

**TERSİYER AMİN GRUBU İÇEREN METAKRİLAT  
MONOMER VE POLİMERLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS  
Ramazan ÖZÇAKIR

DANIŞMAN  
Prof.Dr. İbrahim EROL  
KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN,2014

Bu tez çalışması 11-FENBİL-02 numaralı proje ile BİLİMSEL ARAŞTIRMA  
KOORDİNASYON BİRİMİ tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS**

**TERSİYER AMİN GRUBU İÇEREN METAKRİLAT MONOMER VE  
POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Ramazan ÖZÇAKIR**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. İbrahim EROL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN,2014**

## TEZ ONAY SAYFASI

Ramazan ÖZÇAKIR tarafından hazırlanan “**Tersiyer Amin Grubu İçeren Metakrilat Monomer ve Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 27/06 /2014 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** : Prof.Dr. İbrahim Erol  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

**Üye** : Doç.Dr. Mehmet Karabacak  
Celal Bayar Üniversitesi Teknoloji Fakültesi,

**Üye** : Yrd. Doç.Dr.Cemal Çiftçi  
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

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

.....  
Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN  
Enstitü Müdürü

## BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

### Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

- 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.**

**27/06/2014**

**Ramazan ÖZÇAKIR**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TERSİYER AMİN GRUBU İÇEREN METAKRİLAT MONOMER VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ramazan ÖZÇAKIR

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof .Dr. İbrahim EROL

Bu tez çalışmasında öncelikle iki yeni metakrilat monomeri elde edilmiştir. Bunlardan birincisi 2-{{4-(dimetillamino)fenil}amino}-2-oxoetil-2 metakrilat (DMPAMA) monomeri ikincisi ise 1-{{4-(prop-2-in-1-iloxy)fenil}etanone-O metakrilokisime metakrilat(POEMO) dır. Daha sonra her iki monomer cam ampullerde, azot atmosferi altında azobisizobütironitril(AIBN) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C sıcaklıkta polimerleştirildi. . DMPAMA monomerinin AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C sıcaklıkta POEMO monomeri ile kopolimerleri sentezlendi. Monomerlerin, homopolimerin ve kopolimerin yapıları, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi elementel analiz ile belirlendi. Kopolimersazyondaki monomerlerin reaktivite oranları Kelen-Tüdos(K-T) ve Fineman-Ross(F-R) metotları kullanılarak hesaplandı.

2014, x+64 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Monomer reaktivite oranları, radikal polimerizasyon, metakrilat, TGA, DSC

## ABSTRACT

M.Sc Thesis

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW METHACRYLATE MONOMER AND THEIR COPOLYMERS WITH SIDE CHAIN TERTIARY AMINE

Ramazan ÖZÇAKIR

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

**Supervisor:** Prof. Dr. İbrahim EROL

In this research, two new methacrylate monomers were synthesized first time. One of them was DMPAMA monomer and the other one was POEMO monomer. After that, each monomers were carried out in 1,4 dioxane solution at  $65\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1$  using 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator at  $\text{N}_2$  gas atmosphere and polymerization was completed. The free radical copolymerization of DMPAMA with POEMO has been carried out in 1,4-dioxane solution at  $65\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1$  using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator with different monomer-to-monomer ratios in the feed. The monomers and copolymers were characterized by FTIR,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral studies.  $^1\text{H}$ -NMR was used to determine the molar fractions of DMPAMA and POEMO in the copolymers. The monomer reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös and Finemann-Ross linearization methods.

**2014, x+ 64 pages**

**Key Words:** monomer reactivity ratios, radical polymerization, methacrylate, TGA, DSC

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İbrahim EROL, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma, arkadaşlarıma ve Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimine teze vermiş olduğu maddi destekten dolayı teşekkür ederim. Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Ramazan zakır  
AFYONKARAHİSAR, 2014

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2.LİTERATÜR BİLGİLERİ.....	3
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler ve Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2 Polimerizasyon Prosesleri.....	3
2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu.....	3
2.2.2 Kütle(Yığın veya Blok) Polimerizasyonu .....	4
2.2.3.Süspansiyon(Boncuk) Polimerizasyonu.....	4
2.2.4.Emülsiyon Polimerizasyonu.....	5
2.3.Homopolimer ve Kopolimer.....	5
2.4 Polimerleşme Reaksiyonları.....	6
2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	7
2.4.2 Katılma Polimerizasyonu.....	7
2.4.3SerbestRadikalPolimerizasyonu.....	7
2.4.3.1 Başlatıcılar.....	8
2.4.3.2 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.....	10
2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği.....	10
2.4.4.1 Başlama Basamağı.....	10
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı.....	11
2.4.4.3 Sonlanma Basamağı.....	12
2.5 Kopolimerizasyon.....	14
2.5.1 Kopolimerzasyon Çeşitleri.....	16
2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon.....	16
2.5.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon.....	16



2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyonu.....	17
2.6 Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri.....	18
2.6.1 Kelen–Tüdos (K-T) Yöntemi.....	19
2.6.2 Fineman-Ross(F-R) Yöntemi.....	20
2.6.3 Inverted Fineman-Ross Yöntemi.....	20
2.7 Oksimler Hakkında Genel Bilgi.....	20
2.7.1 Oksimlerin İsimlendirilmesi.....	21
2.7.2.Oksimlerin Sentezleri.....	22
2.7.2.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	22
2.7.2.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan.....	23
2.7.3 Oksimlerin Reaksiyonları.....	23
2.7.3.1 Oksimlere Isı ve Işık Etkisi.....	23
2.7.3.2 Oksimlere Asitlerin Etkisi.....	23
2.7.4. Oksimlerin Kullanım Yerleri.....	24
2.8 Aminler.....	25
2.8.1 Tersiyer Amin Metakrilat Polimerler.....	26
2.9 Alkinler.....	27
2.9.1 Alkinlerin Tepkimeleri.....	28
2.9.1.1 Yükseltgen Alkin Dimerleşmesi.....	28
2.9.1.2 Alkinlerin Dimerleşmesi.....	29
2.9.2 Alkinlerin Karbonil Bileşikleri ile Olan Tepkimeleri.....	29
2.10 Stereomerkezlere Sahip Alkinlerin Önemi.....	30
2.11 Metakrilat İle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar ve Tezin Önemi.....	31
2.12 Tezin Önemi.....	34
3. MATERYALve YÖNTEM.....	35
3.1 Materyal.....	35
3.1.1 Kullanılan araç ve gereçler.....	35
3.1.2 Kullanılan kimyasallar.....	35
3.1.3 Kullanılan cihazlar.....	36
3.2 Yöntem.....	36
3.3 Sentezler.....	37
3.3.1. 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon bileşiğinin sentezi.....	37

3.3.2	1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon oksim sentezi.....	37
3.3.3	POEMO monomerinin sentezi.....	38
3.3.4	Poli(POEMO) eldesi.....	38
3.4	DMPAMA monomerinin sentezi.....	39
3.4.1	2-kloro- <i>N</i> -[4-(dimetilamino)fenil] asetamid sentezi.....	39
3.4.2	DMPAMA' nın Sentezi.....	40
3.4.3	Poli(DMPAMA) Sentezi.....	40
3.5	Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Kopolimerinin Sentezi.....	41
4.	BULGULAR, TARTIŞMALAR.....	43
4.1	Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu .....	43
4.1.1	POEMO Monomerinin Karakterizasyonu.....	43
4.1.2	POEMO Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	46
4.1.3	DMPAMA Monomerinin Karakterizasyonu.....	48
4.1.4	DMPAMA Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	51
4.1.5	Kopolimerin Karakterizasyonu.....	54
4.2	Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi.....	55
5.	SONUÇ.....	60
6.	KAYNAKLAR.....	61
6.1	İnternet Kaynakları.....	63
	ÖZGEÇMİŞ.....	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 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 radikalın konsantrasyonu
Tg	Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları
Tk :	Kristallenme sıcaklığı
Tm	Kristal erime sıcaklıkları
[I <sub>2</sub> ]	Başlatıcı konsantrasyonu
R <sub>POEMO</sub>	POEMO Monomerinin Reaktivite Oranı
R <sub>DMPAMA</sub>	DMPAMA Monomerinin Reaktivite Oranı
k	Reaksiyon Hız Sabiti

### Kısaltmalar

---

AIBN	Azobisisobütironitril
BBS	Başlangıç bozunma sıcaklığı
BPO	Benzoilperoksit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
PVC	Polivinilklorür
TGA	Termogravimetrik analiz
POEMO oksim	1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon-O-metakriloil
DMPAMA metakrilat	2-{[4-(dimetilamino)fenil]amino}-2-oksoetil-2-
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
F-R	Fineman- Ross Yöntemi
K-T	Kelen- Tüdos Yöntemi
FTIR	Infrared Spektroskopisi
UV	Ultraviyole
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlıkça Ortalama molekül Ağırlığı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) Homopolimeri.....	5
Şekil 2.2 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) Başlatıcıları.....	8
Şekil 2.3 (BPO) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu .....	8
Şekil 2.4 Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu.....	9
Şekil 2.5 p-Bromobenzendiazohidroksit Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu.....	9
Şekil 2.6 Trifrenilmetilazobenzen Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu.....	9
Şekil 2.7 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler .....	10
Şekil 2.8 Radikallerin Monomere Katılma Reaksiyonu.....	12
Şekil 2.9 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu.....	13
Şekil 2.10 Orantısız Sonlanma Reaksiyonu.....	13
Şekil 2.11 Radikalik Sonlama Reaksiyonu .....	13
Şekil 2.12 Bazı Oksim Bileşiklerinin Adlandırılması.....	21
Şekil 2.13 Syn-benzaldoksim ve Anti-benzaldoksim şekilleri.....	22
Şekil 2.14 Hidroksil Amin Hidroklorürle Oksim Eldesi.....	22
Şekil 2.15 Ketiminlerden Hidroksilaminhidroklorür İle Oksim Eldesi.....	23
Şekil 2.16 Oksimlerin Isı İle Bozunma Reaksiyonu.....	23
Şekil 2.17 Oksimlerin Asit İle Bozunma Reaksiyonu.....	24
Şekil 2.18 Bazı Heterosiklik Aminlerin Formülleri.....	25
Şekil 2.19 Amonyanın Alkil Halojenürle Tepkimesi Sonucu Aminlerin Oluşumu.....	26
Şekil 2.20 DMA ya Dayalı Tersiyer Amin Metakrilat BlokKopolimerlerin Kimyasal Yapıları.....	27
Şekil 2.21 Kapilin,Daktilin Ve Etinil Estradiol'un Yapıları.....	29
Şekil 2.22 Fenilasetilenin Palladyum Asetat Katalizörlüğünde 1-İyodoheks-1-in İle Tepkimesi.....	29
Şekil 2.23 Alkinlerin RuCl <sub>3</sub> Ve In(Oac) <sub>3</sub> Katalizörlüğünde Aldehitlere Katılması.....	30
Şekil 2.24 Petrosinol Bileşiğinin Moleküler Yapısı.....	30
Şekil 2.25 Solketal Metakrilatın Polimerizasyon Ve Sentezinin Reaksiyon Şeması.....	31
Şekil 2.26 Asetil Benzofuran Türevinin Bromlanması Ve Sodyum Metakrilat İle Reaksiyon Sonucu Yeni Metakrilat Türevlerinin Sentezlenmesi.....	32

<b>Şekil 2.27</b>	2-HidroksiEtilMetakrilatın Stiren İle Blok Kopolimeri Sentezlenmesi.....	32
<b>Şekil 2.28</b>	P-Metoksifenilasetilmetakrilat (MPMA) Piridin Katalizörlüğünde Hidroksilami Hidroklorürle Reaksiyonundan Oksim Polimeri Sentezi.....	33
<b>Şekil 3.1</b>	1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon Bileşiğinin Sentezi.....	37
<b>Şekil 3.2</b>	1-[4-(prop-2-in-1-iyloksi)fenil]etanon Oksim Sentezi Reaksiyonu.....	38
<b>Şekil 3.3</b>	POEMO Monomeri Sentezi.....	38
<b>Şekil 3.4</b>	Poli(POEMO) Eldesi.....	39
<b>Şekil 3.5</b>	2-kloro- <i>N</i> -[4-(dimetilamino)fenil] asetamid Sentezi.....	40
<b>Şekil 3.6</b>	DMPAMA MonomeriSentezi.....	40
<b>Şekil 3.7</b>	Poli(DMPAMA )Sentezi.....	41
<b>Şekil 3.8</b>	Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Sentezi.....	42
<b>Şekil 4.1</b>	POEMO Monomerinin FTIR Spektrumu.....	43
<b>Şekil 4.2</b>	POEMO Monomerine ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	44
<b>Şekil 4.3</b>	POEMO Monomerine ait <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	45
<b>Şekil 4.4</b>	POEMO Homopolimerinin FTIR Spektrumu.....	46
<b>Şekil 4.5</b>	POEMO Homopolimerine <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	47
<b>Şekil 4.6</b>	DMPAMA Monomerinin FTIR Spektrumu.....	48
<b>Şekil 4.7</b>	DMPAMA monomerine ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	49
<b>Şekil 4.8</b>	DMPAMA Monomerine ait <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	50
<b>Şekil 4.9</b>	DMPAMA homopolimerine ait FTIR Spektrumu.....	51
<b>Şekil 4.10</b>	Poli(DMPAMA)' ya ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	52
<b>Şekil 4.11</b>	Poli(DMPAMA)' ya ait <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	53
<b>Şekil 4.12</b>	Poli(DMPAMAkoPOEMO)(0.53:0.47)KopolimerininFTIRSpektrumu.....	54
<b>Şekil 4.13</b>	Poli(DMPAMA-ko-POEMO)- (0.53:0.47) Kopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	55
<b>Şekil 4.14</b>	Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Kopolimer Sistemi İçin (ε -η) Grafiği.....	57
<b>Şekil 4.15</b>	Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Sistemi İçin (G-H) Grafiği.....	58

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 3.1</b> Sentezlenen Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Kopolimerlerinin Başlangıç Monomer, Başlatıcı, Çözücü Bileşimleri.....	42
<b>Çizelge 4.1</b> Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları .....	56
<b>Çizelge 4.2</b> Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös Parametreleri .....	57
<b>Çizelge 4.3</b> DMPAMA ile POEMO' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları.....	59

## 1.GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonraları ‘plastik poşet’, ‘plastik tabak’, ‘sentetik kumaş’, ‘suni deri’ türü adlandırmaların yapıldığı bazı ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen yollarla elde edilen polimerlerden yapılıdır. Yün, pamuk, jüt, keten türü doğal lifler ve doğal kauçuğun temel yapısı da polimerdir. Polimerler, iri molekülü kimyasallardır. Bazı maddelerin (polimerlerin) moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Staudinger’in bu önerisi 10 yıl sonra 1930 da kabul edilmiş ve polimer kelimesi de 1930 lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır (Saçak 2004).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmemektedir (Saçak 2004).

Reaktif (reaksiyona giren) polimer ve oligomerlerin sentezi ve kullanımı, polimer kimyasının gelişmesinin en önemli nedenlerinden biridir. Son yıllarda, konjuge bağ ve aktif hidroksil grupları (-OH) içeren schiff bazı polimerler üzerine yapılan çalışmaların sayısı oldukça fazladır (El-Shekeil et al.1997). Bu tip polimerler paramagnetizm, yarı-iletkenlik, elektrokimyasal hücreler ve yüksek enerji etkilerinde kararlılık gibi kullanışlı özelliklere sahiptir (Suh and Shim 2000).

Bu özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıkta yüksek kararlılığa sahip kompozitlerin

hazırlanmasında, grafit materyallerde, fotorezistlerde, termostabilizözlerde, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerde, antiasitik ve alev dayanıklı malzemelerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Grigoras and Catanescu 2004).

Bu polimerlere başka fonksiyonel gruplarında katılmasıyla, yeni kullanışlı birçok özellikler kazandırılabilir. Bu tür polimerlerden biri olan poli ve oligofenoller ile onların Schiff bazı sübstitüentli ürünleri birçok sanayi ve teknik alanlarda geniş çaplı olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı polimerler çeşitli bakteri, maya ve mantarlara karşı anti-mikrobiyal aktivite göstermiştir (Kaya *et al.* 2002 a,b).

Polifenoller başlıca uçak ve uzay sanayinde, makine yapımı ve roket tekniklerinde, elektroteknik, radyoteknik ve elektroniğin gelişmesi alanlarında kullanıldığı gibi, bağlayıcı, tutkal, boya, cam, grafit kullanımları da mümkündür. Polifenoller ayrıca, endüstriyel atık suların içerdiği zehirli ağır metallerin temizlenmesi işleminde de kullanılabilir. Bu nedenle polimer-metal komplekslerinin sentezi, analitik ve çevre kimyası açısından da önemlidir. Bu avantajlar göz önüne alınarak polimer yapılı ligandlar hazırlanmış ve geçiş metallerinin birçoğu ile kompleks formları denenmiştir. Böylece büyük oranda uygulama alanına sahip olmuştur (Kaya ve Gül 2004). Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak 2002).



## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler ve 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

Bu polimerizasyon seyreltici faz veya uygun bir çözücü içinde yürütülür. Çözelti polimerizasyonunda çözücü öyle seçilmeli ki hem monomer hem de oluşmuş polimer iyice çözünebilsin. Çözelti polimerleşmesinde çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi kolaydır ve polimerleşme ısı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Fakat kullanılan çözücü, polimerik radikal ile transfere giriyorsa,

ortalama molekül ağırlığı küçüleceğinden bu yönden bir sakınca ortaya çıkar. O halde çözücüyü seçerken transfer sabitinin küçük olmasına özellikle dikkat edilmesi gerekir (Sroog 1991).

### **2.2.2 Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda monomer içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma vb. gibi prosesleri gerektirmez doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca diğer proseslere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılmayıp, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır (Saçak 2002).

### **2.2.3. Süspansiyon (Boncuk) Polimerizasyonu**

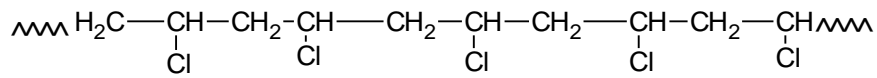
Süspansiyon polimerleşmesinde önce başlatıcı monomerde çözülür sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Oluşan damlalar 0.01-0.5 cm çapındadır. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak monomerde çözülen başlatıcılar (benzoil peroksit, Azobisisobutüronitrile (AIBN)) kullanılır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen (karboksimetil/selüloz, toz halinde potasyum karbonat, polivinil alkol gibi) stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerleşme metotlarından üstünlük gösterir ve sanayide yaygın olarak kullanılır. Stiren, vinilklorür, vinil asetat, metal metakrilat bu işlemle polimerleştirilebilir (İnt. Kyn. 1).

#### 2.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Bazı bitkilerin, özellikle kauçuk bitkilerinin öz suyu (lateks) doğal bir emülsiyon sistemine örnektir. Kauçuk öz suyunda, poliizopren tanecikleri, su içinde süt gibi kolloidal bir dispersiyon halinde dağılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak, genellikle, su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağılır. Başlatıcısı olarak suda çözünen bir madde kullanılır. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Örneğin polimerin molekül ağırlığını denetlemek için zincir transferci olarak hidroperoksit-demir (II) iyonlarının redoks sisteminden yararlanılabilir. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı, misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanır. Küçük bir kesri ise suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda ama çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur (İnt. Kyn.1).

#### 2.3 Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür gibi polimerler homopolimerlerdir.



Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) Homopolimeri

Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten olan monomerlerin beraberce polimerleşmesinden oluşan polimerlerdir (Sroog 1991). Bunlar, monomerlerin diziliş sırasına göre dörde ayrılırlar.

Örneğin, A ve B iki aynı cins monomer olmak üzere;

1. iki aynı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer:

A-B-A-A-A-B-B-B-A-A

2. A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca ardarda düzenlenerek oluşturduğu polimerler:

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

3. Blok kopolimerler, yani A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B

4. Blokkopolimerleşmenin özel bir şeklide Aşırı Kopolimerizasyonudur. A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıdır. Böylece “dallı kopolimer” meydana gelir.

B-B

|

B-B B-B B-B-B

|||

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A

||

B-B-B B

|

B-B-B

## 2.4 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 (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, NH<sub>2</sub> 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 (İnt. Kyn.2).

#### **2.4.2 Katılma Polimerizasyonu**

Katılma polimerizasyonun da monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirini büyütürler. Polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü çok değişmez. Zincir reaksiyonları ile monomerler doğrudan doğruya polimer moleküllerine girerler (Saçak 2005, 2008).

Katılma polimerizasyonunun iki çeşit başlatma yöntemi vardır. Bunlar;

- a) Radikalik katılma polimerizasyonu
- b) İyonik katılma polimerizasyonu

#### **2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu**

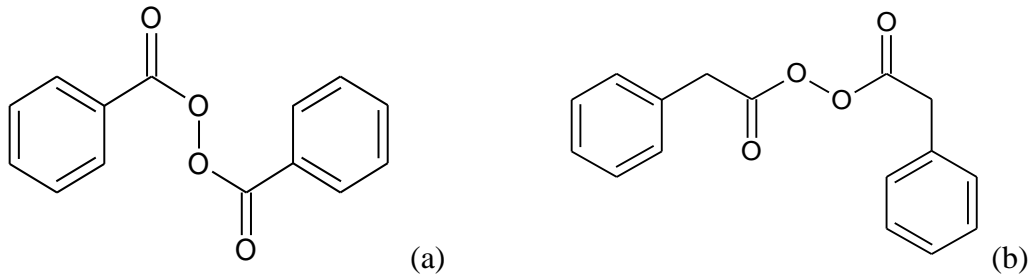
Serbest radikal ya da radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron ihtiva eden atom yada atom gruplarına denir. Radikaller pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetden dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden 1992). Radikal katılma

polimerizasyonu başlama, gelişme (büyüme) ve sonlanma adımlarını ihtiva eden bir zincir reaksiyonudur. Reaksiyon bir radikal başlatıcı yardımıyla yapılır (Fessenden ve Fessenden 1992).

### 2.4.3.1 Başlatıcılar

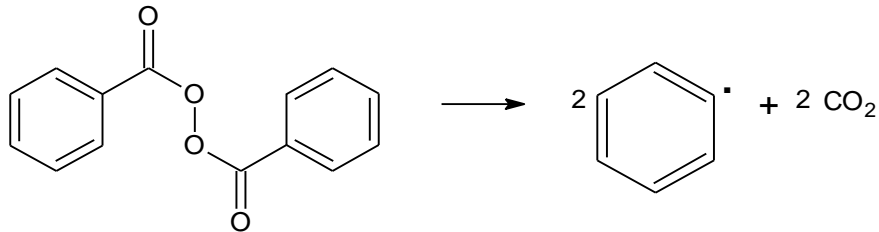
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

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. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0 °C de parçalanırken, benzoilperoksit 70 °C de parçalanır.



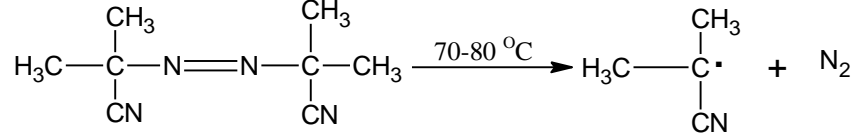
Şekil 2.2 Benzoilperoksit (a) ve Bisfenilasetilperoksit (b) Başlatıcıları

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



Şekil 2.3 (BPO) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

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

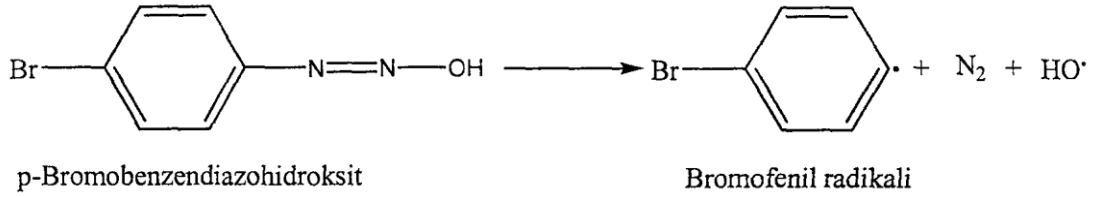


Şekil 2.4 Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

C) Dikümil peroksit.

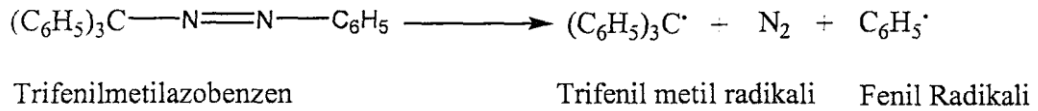
D) N – Nitrosoakrilanilit.

E) p-Brombenzen diazo hidroksit.



Şekil 2.5 p-Bromobenzendiazohidroksit Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

F) Trifenilmetil azobenzen.



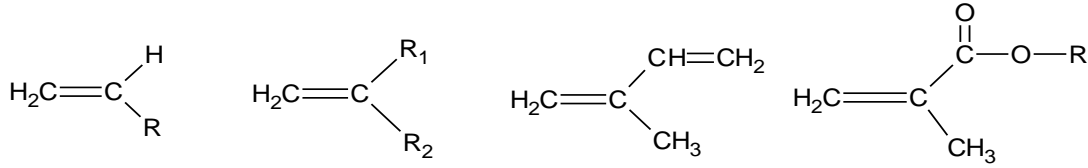
Şekil 2.6 Trifenilmetilazobenzen Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

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.



Şekil 2.7 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

R: H, Cl, metil, fenil, pridinil, v.b.

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 bağın 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.

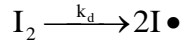
### 2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

#### 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 bağdaki 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 ( $r_d$ );

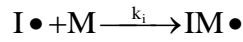
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

$k_d$ : 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;

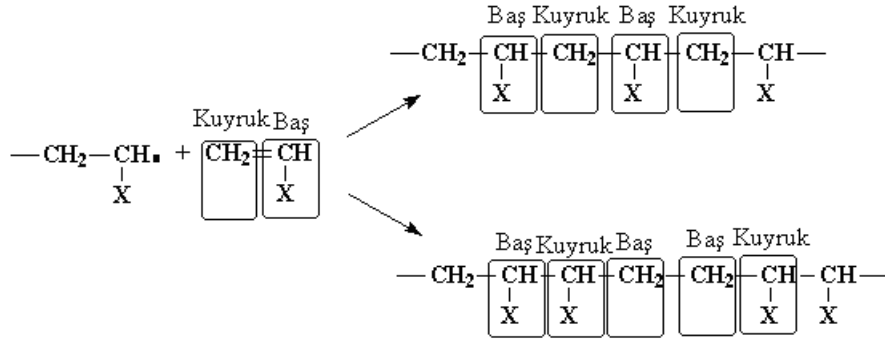
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursa,

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

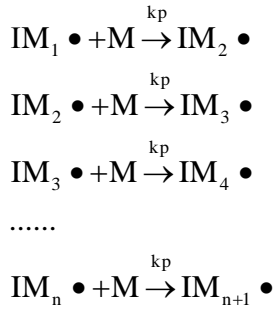
#### 2.4.4.2 Çoğalma Basamağı

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 2.8** 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;

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

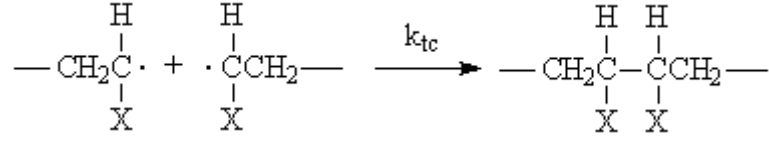
Buradaki  $[R\bullet]$  terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur.

#### 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

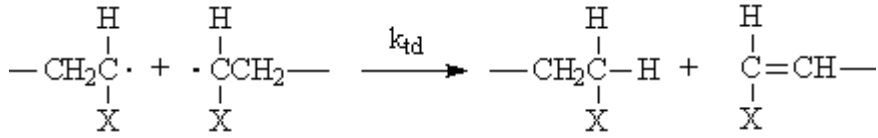
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.9 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu

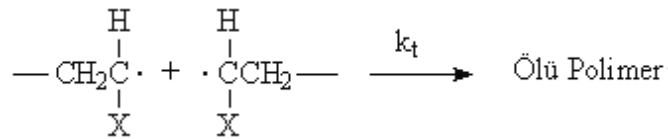
### b) Orantısız sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.10 Orantısız Sonlanma Reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.11 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 mol tartısı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır. Kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceğinden.

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

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

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;

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

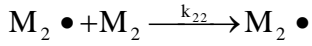
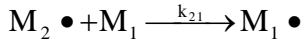
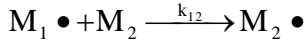
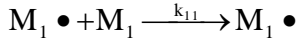
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

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

## 2.5 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 reaktivliklerinin monomerden monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır.  $M_1 \bullet$  ve  $M_2 \bullet$  radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



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

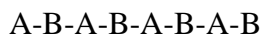
Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerler reaktivlikleri farklıdır.  $r_1$  ve  $r_2$  terimleri monomer reaktivlik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer  $r_1 > 1$  ise 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



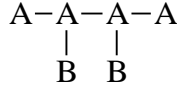
2) A ve B monomerlerin, polimer zinciri boyunca ardı ardına sıralanarak oluşturduğu polimerler:



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 aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler denir (Saçak 2004).



## 2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri

### 2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon

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

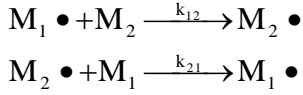
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

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 olmak üzere 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  $0 < r_1.r_2 < 1$  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

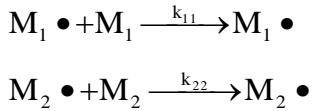
kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe 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  $r_2=0.07$ ,  $r_1.r_2 = 0.021$ ).

### 2.5.1.3 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 gelişi güzel 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 artarda 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.

## 2.6 Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlü 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 tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

### 2.6.1. Kelen–Tüdös (K-T) Yöntemi

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

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

$\eta$  değerine karşı  $\varepsilon$  değeri grafiğe geçirilirse (2.16) 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  $(r_1 + \frac{r_2}{\alpha})$  ve koordinat eksenleri kesen nokta  $(-\frac{r_2}{\alpha})$  verecektir. Bu veriler kullanılarak  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri hesaplanır.

### 2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi

Kelen-Tüdos parametreleri için hesaplanan G ve H değerleri 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.

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

### 2.6.3 Inverted Fineman-Ross Yöntemi

Kelen-Tüdos 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).

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

## 2.7. Oksimler Hakkında Genel Bilgi

Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilamin ile verdikleri kondensasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Genel formülleri  $RCH=NOH$  veya  $R_1R_2C=NOH$  olarak gösterilirler. Oksim kelimesi *oksi-imin* kelimelerinden gelmektedir. Oksimler türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına, oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetaldoksim, benzofenonoksim), ana grup keton ve aldehit olmak şartıyla *hidroksimino* eki ile de isimlendirilmektedir. Bir molekülde bir tane oksim grubu (C=N-OH) olabildiği gibi, birden fazla da olabilir. İki oksim grubu içeren bu bileşiklere dioksimler (glioksimler) denir ve 1,2-, -, *vic*- ön ekleri ile belirtilir.

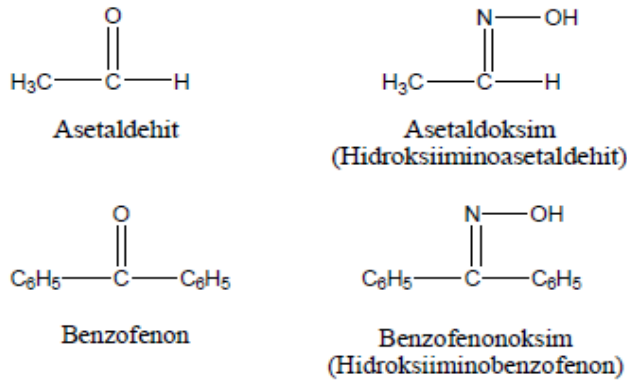
Oksimler; genellikle renksiz, orta derece sıcaklıkta eriyen, suda az çözünen ve sadece molekül kütlesi küçük olanlar dikkate değer derecede uçucu olan, azometin (C=N)

grubundan dolayı zayıf bazik, hidroksil grubundan dolayı da zayıf asidik özellik gösteren amfoter maddelerdir (Chakravorty 1974).

Oksimler yapılarındaki N ve O atomlarından dolayı iyi hidrojen bağı yapabilme özelliğine sahiptirler. Oksimler yapılarındaki hidroksil grubu (–OH) varlığından ve azot atomundan dolayı hidrojen bağı oluşumunda hem hidrojen alıcısı hem hidrojen donörü olarak davranabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı dimer, trimer ya da tetramer olarak bulunabilirler (Constantinos et al. 2005).

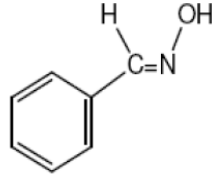
### 2.7.1 Oksimlerin isimlendirilmesi

Aldehitler ve ketonlardan meydana gelen oksimler isimlendirilirken; aldehitlerin ve ketonların adlarının sonuna oksim kelimesi eklenir. Asetaldoksim ve benzaldoksim örnek olarak verilebilir (Şekil 2.12). (Günümüzde ana grup keton veya aldehit olmak koşulu ile oksimler “hidroksiimino” eki ile de adlandırılmaktadır (Chakravorty 1974).

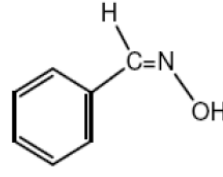


Şekil 2.12 Bazı oksim bileşiklerinin adlandırılması

Basit oksimlerin geometrik izomerleri syn- ve anti- örnekleri ile gösterilir (Smith 1966). Benzaldoksimde olduğu gibi syn- eki, aldoksimlerde, hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, anti- eki ise hidrojen ve hidroksilin ters tarafta olması durumunda kullanılır. Keton türevleri ile ketoksim grupları bulunan maddelerde ise, bu ekler referans olarak alınan grubun yerine göre seçilir.



Şekil 3. Syn-benzaldoksim



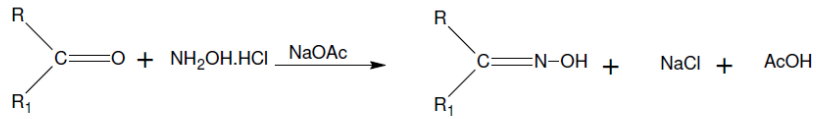
Şekil 4. Anti-benzaldoksim

Şekil 2.13 Syn-benzaldoksim ve Anti-benzaldoksim şekilleri

## 2.7.2 Oksimlerin Sentezleri

### 2.7.2.1 Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

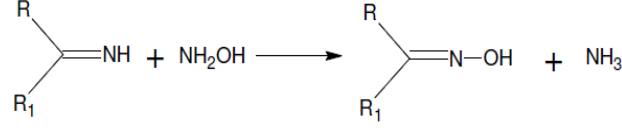
Oksimler genel olarak aldehit ya da ketonların uygun koşullarda hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda ya da uygun mikrodalga altında gerçekleştirilir (Murari et al. 2004). Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır (Nakamura et al. 1979).



Şekil 2.14 Hidroksil Amin Hidroklorürle Oksim Eldesi

### 2.7.2.2 Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler.

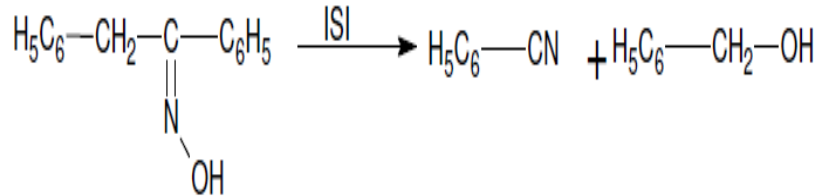


Şekil 2.15 Ketiminlerden Hidroksilaminhidroklorür İle Oksim Eldesi

### 2.7.3 Oksimlerin Reaksiyonları

#### 2.7.3.1 Oksimlere Isı ve Işık Etkisi

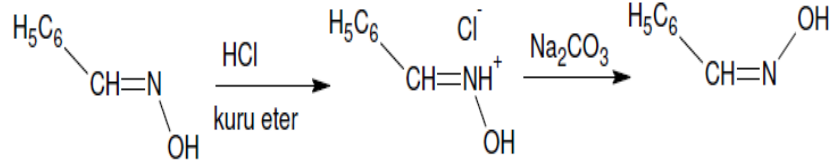
Oksimler oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ısı ve havaya maruz kaldıkları zaman bazı bozunmalar sonucunda ana karbonil bileşiği ve azotlu anorganik karışım maddeleri meydana gelebilir. Yüksek ısıda bozunmalara sebep olur. Benzofenonoksim ısı tesiriyle bozunduğunda; azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith 1966). Hidrojenler varlığında bozunma alkol ve nitrile ayrılma şeklinde olur.



Şekil 2.16 Oksimlerin Isı İle Bozunma Reaksiyonu

#### 2.7.3.2 Oksimlere Asitlerin Etkisi

Oksimler, kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve farklı geometrik izomerizasyon tuz oluşumunu takip eder. Syn- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti izomerlerini oluşturur.



**Şekil 2.17** Oksimlerin Asit İle Bozunma Reaksiyonu

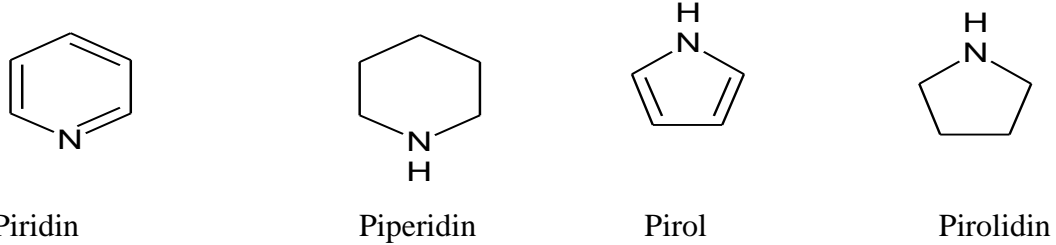
#### 2.7.4 Oksimlerin Kullanım Yerleri

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; antioksidant 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 yapılarıdaki 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. Laboratuvarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır (Fessenden and Fessenden 2001).

## 2.8 Aminler

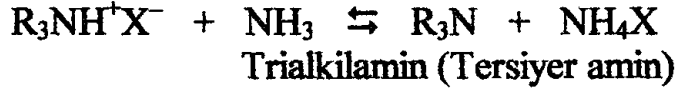
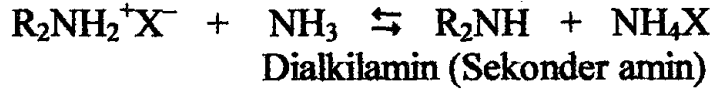
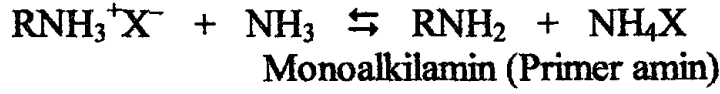
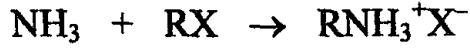
Aminler ,amonyakta halojenler yerine alkil veya aril grupları geçmesiyle türeyen bileşikler olarak gözönüne alınabilir.Bir ,iki veya üç hidrojenin yerine alkil veya aril gruplarının geçmesiyle mono, di veya tri aminler oluşur (Ouellette and Rawn1996).

Şekil 2-18 de bazı heterosiklik aminlerin formülleri verilmiştir. Heterosiklik aminler alkaloidlerin temel yapısını oluşturur. Alkaloidler bitkilerde bulunan karışık yapıli azotlu bileşiklerdir.Mesela nikotin,kodein, morfin



Şekil 2.18 Bazı Heterosiklik Aminlerin Formülleri

Aminler amonyanın alkillenmesi ile elde edilir. Aminler , alkil halojenürlerle nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi verir, çünkü azot üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunduğundan bir nükleofil (nötral nükleofil) olarak davranır. Fakat oluşan aminlerde aynı nedenle nükleofilik özellikte olacağından tepkime,amonyaktan tetraalkil amonyum halojenür elde edilmesine kadar devam eder ve sentetik nemi fazla değildir (Ouellette and Rawn 1996).



**Şekil 2.19** Amonyagın Alkil Halojenürle Tepkimesi Sonucu Aminlerin Oluşumu

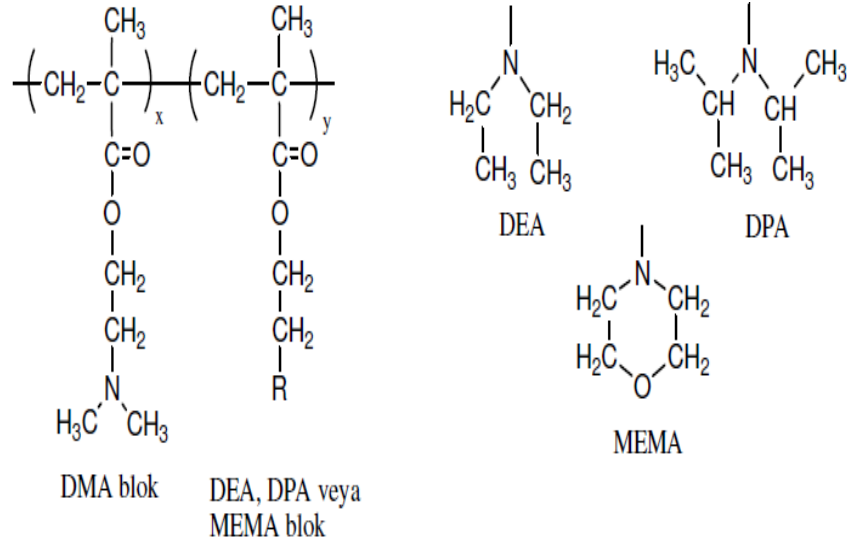
### **2.8.1 Tersiyer Amin içeren Metakrilat Polimerleri**

1990'lerden beri hidrofilik kopolimerlerin sentezi, türevlerinin eldesi, karakterizasyonu ve sulu çözelti davranışlarının incelenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Suda çözünebilir polimerlerin bir sınıfını oluşturan tersiyer amin metakrilat bazlı zayıf bazik karakterli kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu V. Bütün ve çalışma arkadaşlarınca son 15 yıldır yoğun olarak çalışılmaktadır (Alemdar et al.2004). Özellikle grup transfer polimerizasyonu, oksianyonik polimerizasyon ve sulu ortam atom transfer radikal polimerizasyonu sentez yöntemleri ile tersiyer amin metakrilatlara dayalı yeni tipte homopolimer ve blok kopolimerlerin pek çok serileri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

GTP tekniği ile suda tamamen moleküler olarak çözünebilir tersiyer amin metakrilatlara dayalı diblok kopolimerler sentezlenebilmektedirler (Styrkas et al. 2000).



Asidik ortamda hidrofilik - hidrofobik davranış gösteren, zayıf dibazik karakterli tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin çözelti pH'ının, sıcaklığının ve tuz konsantrasyonunun değiştirilmesi ile bloklardan birinin dehidratasyonuna dayanan ayrıntılı çalışmalar vardır. Yapılan bu çalışmalarda, polimer çözeltisinin yüzey aktivitesinin, çözelti pH'ına, polimer konsantrasyonuna ve komonomer oranına bağlılığı da araştırılmıştır. Ayrıca bu blok kopolimerlerin sulu çözeltilerinde kritik misel oluşum konsantrasyonu, kritik misel oluşum pH'ı, kritik misel oluşum sıcaklığı ve tuz konsantrasyonunun, polimerin hem komonomer konsantrasyonuna hem de polimerin molekül ağırlığına olan bağımlılığı ortaya konulmaya çalışılmıştır.



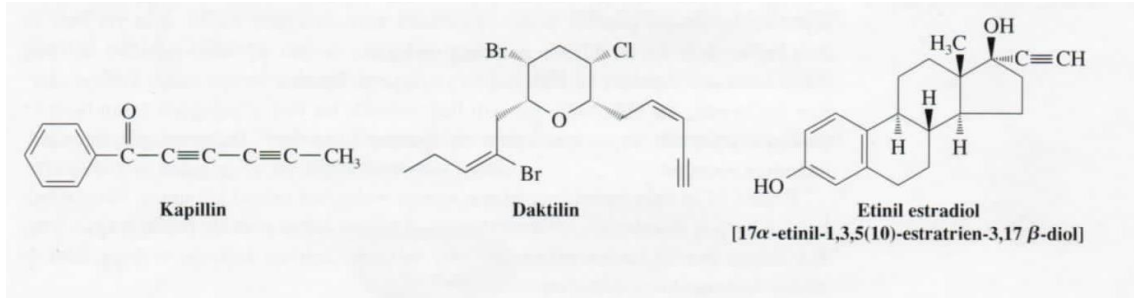
**Şekil 2.20** DMA ya Dayalı Tersiyer Amin Metakrilat Blok Kopolimerlerin Kimyasal Yapıları

## 2.9 Alkinler

En basit alkin etindir (asetilen de denir). Alkinler doğada bulunur ve laboratuvarında sentezlenebilirler. Friedrich Wöhler kalsiyum karbürle suyun tepkimesiyle 1862'de etini sentezlemiştir. Bu yolla elde edilen etin eskiden madencilerin kask lambalarında kullanıldıkları gibi, karpit lambalarında yakıt olarak kullanılır. Etin yüksek sıcaklıkta yandığı için kaynak alevlerinde kullanılır. Çoklu üçlü bağları olan alkinler güneş sistemimizin dış uydularının atmosferinde bulunmaktadır. H.W. Kroto (Sussex Üniversitesi, İngiltere) siyanopoliinler denilen fullereneri bulması nedeniyle 1996

Nobel kimya Ödülü'nü paylaşmıştır.

Büyosentez kökenli binlerce alkin arasında iki alkin örneği bir antifungal(mantarlara karşı etkili)bileşik olan kapilin ve pentobarbital metabolizmasının inhibitörü olan bir doğal deniz ürünü daktilindir.Etinil estradiol,ağızdan alınan gebelik önleyicilerde estrogen benzeri özellikleri nedeniyle kullanılan sentetik bir alkindir ( Solomons and Fryhle 2002).



Şekil 2.21 Kapilin,Daktilin Ve Etinil Estradiol'un Yapıları

Monosüstitüe asetilenlere veya 1-alkinlere uç alkinler denir ve üçlü bağ karbonuna bağlı hidrojen asetilenik hidrojen olarak adlandırılır.

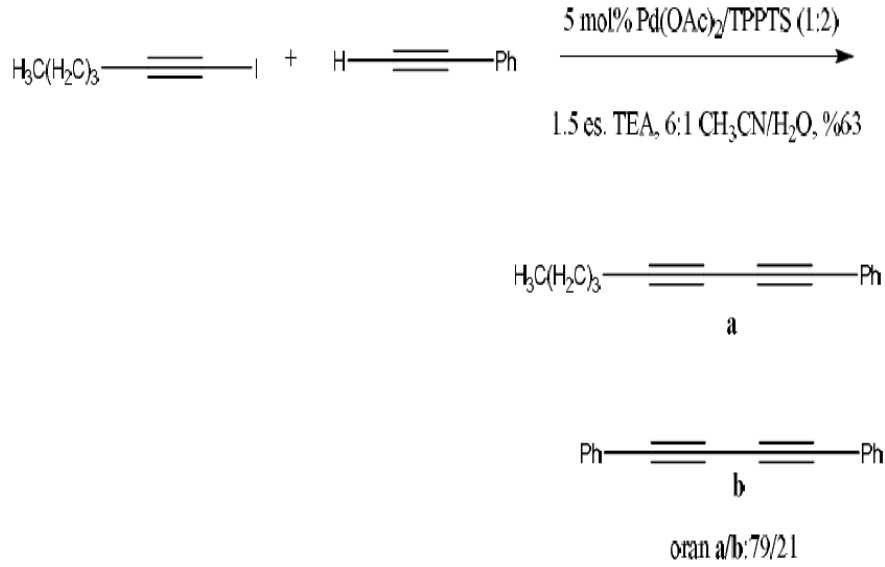
## 2.9.1 Alkinlerin Tepkimeleri

Alkinlerin karbon-karbon bağı oluşum tepkimeleri iki kategoride sınıflandırılabilir: Bunlar uç C-H bağının tepkimeleri ve karbon-karbon üçlü bağının tepkimeleridir.

### 2.9.1.1 Yükseltgen Alkin Dimerleşmesi

Uç alkinlerin dimerleşmeleri organik sentezdeki temel dönüşümlerden biridir. Bu tepkime genellikle karmaşık organik moleküllerin sentezinde kullanışlıdır (Anderson and ark. 1996). Örneğin suda çözünebilen konjuge [3]-rotaksanlar ve moleküler “halter” benzeri bileşikler rotaksan oluşumuna yönlendirici sudaki hidrofobik etkileşimler kullanılarak sentezlenmekteydi (Cadiot and Chodkiewicz 1969). Bu gibi eşleşme

tepkimelerinde çoğunlukla bakır kullanılmasına rağmen bazı geçiş metali katalizörleri de bu eşleşmelerde etkinlik göstermektedir. Örnekler suda çözülebilir Pd/TPPTS ile katalizlenmiş yüksek verimli diin bileşikleri sağlayan eşleşme tepkimesini de içermektedir (Şekil 2.22) .



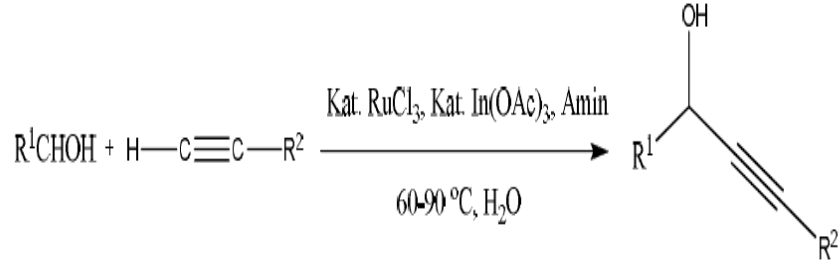
Şekil 2.22 Fenilasetilenin Palladyum Asetat Katalizörlüğünde 1-İyodohekz-1-in İle Tepkimesi

### 2.9.1.2 Alkinlerin Dimerleşmesi

Uç alkinlerin bakır ile katalizlenen eşleşme tepkimeleri Strauss eşleşmesi olarak bilinen klasik bir tepkimedir. Klasik koşullar altında regio-izomerlerin bir karışımı elde edilmektedir (Strauss1905).Son zamanlarda alkinlerin rodyum katalizli homopolimerleşmesi ve dimerleşmesi literatürde yer almıştır (Baidossi et al.1993). Trost, dikloroetan içinde katalitik miktarda Pd(OAc)<sub>2</sub> ve trifenilfosfin kullanılmasının uç alkinlerin yüksek verimle homoeşleşme tepkimesi ile sonuçlandığını bulmuştur (Trost et al.1987).

### 2.9.2 Alkinlerin Karbonil Bileşikleri ile Olan Tepkimeleri

Li ve arkadaşları uç alkinlerin rutenyum-indiyum çift katalizör sistemi kullanarak su ortamında aldehitlere doğrudan katıldıkları doğrudan bir katılma tepkimesi geliştirmiştir (Wei and Li 2002).

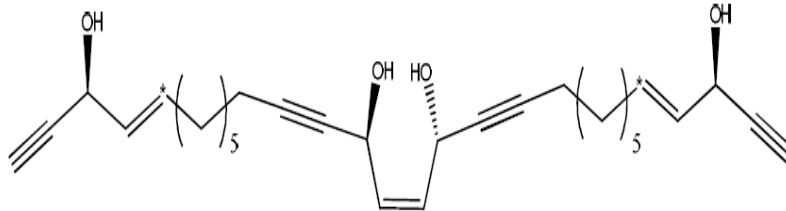


**Şekil 2.23** Alkinlerin RuCl<sub>3</sub> Ve In(Oac)<sub>3</sub> Katalizörlüğünde Aldehitlere Katılması

Asimetrik karbon-karbon bağ oluşumu organik kimyada önemli bir araştırma alanıdır. Asimetrik karbon-karbon bağlarının oluşturulması için en çok kullanılan yöntemlerden birisi organometalik reaktiflerin aldehitlere veya ketonlara asimetrik katalitik katılmasıdır. Son yıllarda terminal alkinlerin aldehitlere asimetrik katalitik katılma tepkimelerine büyük bir ilgi oluşmuştur. Terminal alkinil protonunun asitliği, iyi bir işlevsel karbon nükleofili olarak alkin-metal reaktifleri hazırlamayı kolaylaştırmaktadır ki oluşan kiral propargil alkoller pek çok kiral organik bileşik için önemli öncüllerdir (Zhaoing et al. 2006).

## 2.10 Stereomerkeze Sahip Alkinlerin Önemi

Enantiyo zenginleştirilmiş propargilik alkoller asimetrik sentezde kullanışlı ve çok yönlü yapı taşıdırlar. Birçok doğal maddenin yapısında bulunurlar. Doğal bir madde olan petrosinol bir HIV geri transkriptaz inhibitörüdür ve bu madde deniz süngeri Petrosia'dan izole edilir, dört adet propargilik alkol birimi taşımaktadır

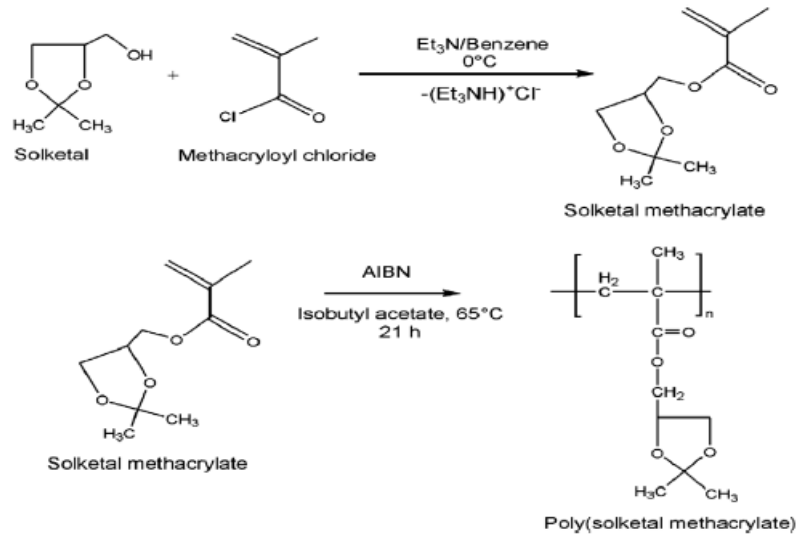


**Şekil 2.24** Petrosinol Bileşinin Moleküler Yapısı

Optikçe aktif alkinoller geniş bir kiral materyal serisi için öncü madde olarak kullanılabilirler; alkol ve alkin gruplarının her ikisi de ileri dönüşümlerde görev alırlar.

## 2.11 Metakrilat Polimerleri İle İlgili Yapılan Bazı Çalışmalar ve Tezin Önemi

Kyeremateng vd . (2007) tarafından yapılan çalışmada Poli[(2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il)metil metakrilat)][poli(solketal metakrilat)(PSMA)] serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. SMA'nın asetil grubunun kısmi hidrolizi ile SMA 2,3-dihidroksipropil metakrilat polimeri sentezlenmiştir.

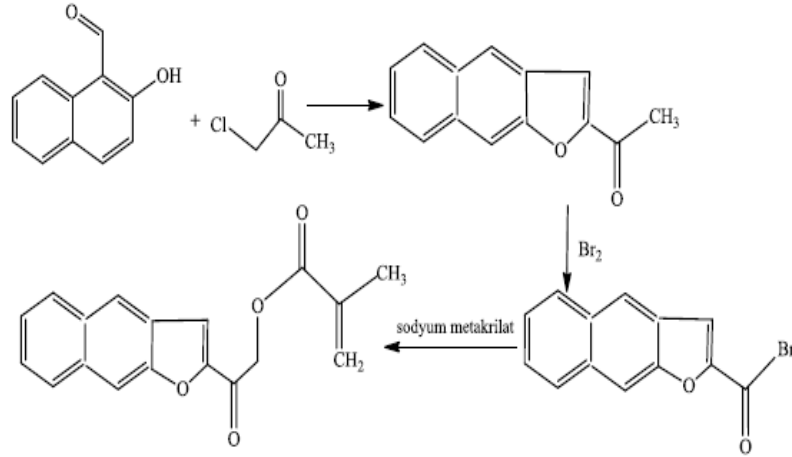


Şekil 2.25 Solketal Metakrilatın Polimerizasyon Ve Sentezinin Reaksiyon Şeması

2004 Yılında yapılan bir çalışmada Banhashemi ve arkadaşları Benzofuro-2,3,8,9-tetrakarboksilik dianhidrit (BBTDA) monomeri kullanılarak yüksek termal kararlılığa sahip polimerler sentezlemişlerdir (Banhashemi et al. 2004).

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamid, metakrilamid ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP ile polimerleştirilebilmektedir (Angot et al. 1998).

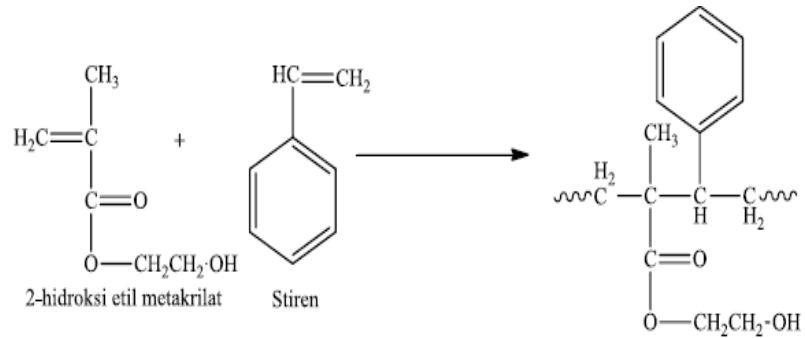
Değişik aldehytlar (salisilaldehit, 2-hidroksi naftilaldehit gibi) ile klorasetonun reaksiyonu sonucu oluşan asetil benzofuran türevinin bromlanması ve sodyum metakrilat ile reaksiyon sonucu yeni metakrilat türevleri sentezlenebilmektedir (Şenkal et al. 2007).



**Şekil 2.26** Asetil Benzofuran Türevinin Bromlanması Ve Sodyum Metakrilat İle Reaksiyon Sonucu Yeni Metakrilat Türevlerinin Sentezlenmesi

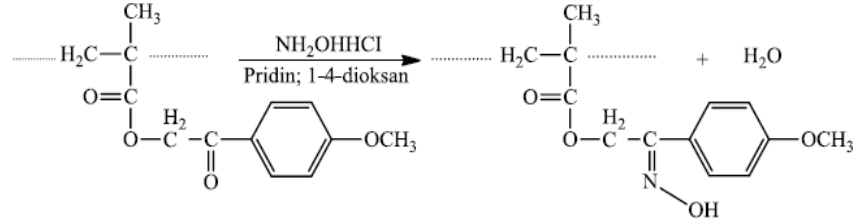
Akrilik ve metakrilik polimerler optik özellikleriyle bilinirler. Endüstride saydam levha, çubuk boru gibi materyallerin yapımında ve tıpta geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Son yıllarda da biyolojik aktif madde olarak kullanılabilen metakrilik polimerler de sentezlenmiştir (Hob et al. 1992).

2-hidroksi etil metakrilatın stiren ile blok kopolimeri sentezlenerek bu polimerin proteinleri adsorbe etme özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir (Shimado 1983). Aynı zamanda bu kopolimer kontak lens yapımında ve optik mercek yapımında da kullanılmıştır (Monthead 1992).



**Şekil 2.27** 2-Hidroksi Etil Metakrilatın Stiren İle Blok Kopolimeri Sentezlenmesi

Bir diğ er ç alışma p-metoksifenilasetilmetakrilat (MPMA) piridin katalizörlüğünde hidroksilamin hidroklorürle reaksiyonundan oksim polimeri sentezidir (Soykan et al. 2000).



**Şekil 2.28** P-Metoksifenilasetilmetakrilat (MPMA) Piridin Katalizörlüğünde Hidroksilamin Hidroklorürle Reaksiyonundan Oksim Polimeri Sentezi

Metakrilat monomeri 2,4-diklorfenil metakrilat( 2,4-DMA); 2,4-diklorfenil ( 2,4-DP) ve metakriloil klorür'den etanol ortamında sentezlenmiş. Daha sonra serbest radikalik polimerizasyon tekniğ iyle 2,4-DMA ve metil akrilat monomerlerinden toluen ç özücü ortamında AIBN katalizörlüğünde 70 C<sup>0</sup>'lik sıcaklıkta kopolimerleri sentezlenmiştir. 2,4-DMA monomerinin yapı aydınlatılmasında FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kullanılmış. Kopolimerlerin yapı aydınlatılmasında FT-IR ve UV spektrumlarına bakılmıştır. Kopolimerlerin reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös lineer metotları ile belirlenmiştir. Polimerlerin moleköl ağırlıkları Jel geç irgenlik kromotoğ rafisi (GPC) yöntemiyle belirlenmiş. Polimerlerin termal kararlılıkları ve bozunma hızları gravimetrik olarak ç alışılmıştır. Homo ve kopolimerlerin ç eşitli bakteri, mantar ve fungilere kargı antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir ( Patel et al. 2005).

4-izoprofpilfenil oksikarbonil metil metakrilat ile Akrilonitril ve metil metakrilatın değ iř ik oranlardaki kopolimerleri 1,4-dioksan ç özeltisinde AIBN nin baş latıcı olarak kullanılmasıyla 70 <sup>0</sup>C de hazırlanmıştır. Kopolimer bileşimleri element analiz ve <sup>1</sup>H-NMR yöntemleriyle belirlenerek monomer reaktivite oranları Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle hesaplanmıştır. Kopolimerlerin termal özellikleri, ç özünürlük parametreleri ve viskoziteleri incelenmiştir(Soykan ve Erol 2003).

## 2.12 Tezin Önemi

Literatür bilgilerinden de anlaşılacağı üzere yan dalda tersiyer amit grubu içeren tek bir ticari monomer (dimetilaminoetil metakrilat) vardır. Tersiyer amit grupları çok kolay quaternize olduklarından bir molekülde fonksiyonelliği artırabilmektedir. Özellikle pozitif yük yoğunluğunun artması bir moleküle önemli derecede biyolojik etkinlik katmaktadır. Bakteri yüzeyleri negatif yüklü olduğu için bu tür moleküllerle kolayca etkileşebilmektedirler. Yine alkin grupları içeren bazı moleküller önemli biyolojik aktiviteye sahiptir. Bunlara örnek olarak daktilin ve (3E)-Lauratin verilebilir. Her iki molekülde belirli tümör tiplerine karşı klinik öncesinde bir sitotoksik madde olarak etki etmektedirler. Yine uç alkin içeren bileşikler son yıllarda klik kimyasında zorunlu çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda proparjil metakrilat dışında herhangi bir monomerik yapıda alkin içeren yapıya rastlanmamıştır. Tezdeki temel amaç öncelikle hem tersiyer amin hemde alkin içeren yeni molekülleri sentezlemek olmuştur. Daha sonra bu yapılar polimerleştirilip karakterize edilmiştir. Daha sonra her iki grubu ihtiva eden metakrilat tabanlı iki monomerin kopolimerleri elde edilmiştir. Yine literatürde her iki fonksiyonel grubu içeren polimerik yapılar mevcut değildir. Kopolimerizasyonda yan grupların farklılığı kopolimer çeşidini ve özelliklerini etkileyebilmektedir. Bizde bu çalışmada yan dalda tersiyer amin ve alkin gibi fonksiyon grupları içeren fonksiyonel metakrilat monomerlerinin kopolimerizasyon davranışlarını öncelikli olarak inceledik. Daha sonraki çalışmalarda bu kopolimerlerin termal özellikleri ve biyolojik aktiviteleri üzerine de detaylı çalışmalar planlanmaktadır.



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan araç ve gereçler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, geri soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, erlen mayerler, 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, kısıkaç.
- Süzgeç kâğıdı

##### 3.1.2 Kullanılan kimyasallar

- 1,4-dioksan: Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- Asetonitril: Monomerlerin sentezinde kullanılan çözücüdür. Merck firmasından temin edildi.
- Azobisisobütironitril(AIBN):Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- Azot gazı: Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.
- Dikloro metan( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): Monomer oluşumunda kullanılan çözücüdür. Aldrich firmasından temin edildi.

- Dimetilsülfoksit(DMSO): Polimer sentezinde kullanılan çözücüdür. Aldrich firmasından temin edildi.
- Etil alkol: Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı.(yerli)
- Kloroasetil klorür:POEMO monomerinin eldesinde kullanıldı.
- Potasyum karbonat(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>): Proparjil bileşiğinin ve monomerin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edildi.
- Sodyum metakrilat: DMPAMA monomerinin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edildi.
- Hidroksilamin hidroklorid: POEMO monomerinin sentezinde kullanıldı, Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

### 3.1.3 Kullanılan cihazlar

- <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR: Bruker GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT- NMR spektrometre kullanılmıştır. Gazi Osman Paşa Üniversitesi (Tokat).  
DSC: Shimadzu DSC-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.(Çözücü d<sub>6</sub>-DMSO)
- FTIR: Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- TGA: Shimadzu DTG-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

### 3.2 Yöntem

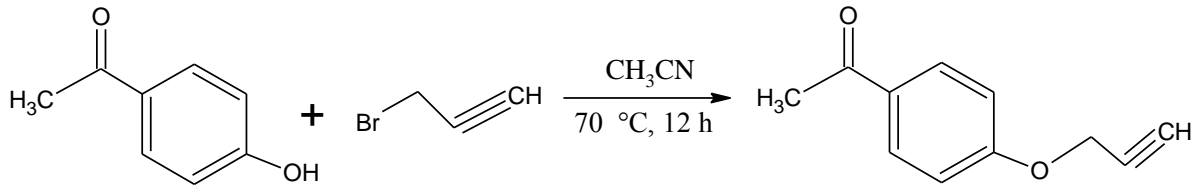
Monomerler ve ara reaktiflerin sentezinde genellikle yer değiştirme tepkimeleri kullanılmıştır. Metakrilat monomerinin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 4-hidroksi asetofenon bileşiği ile proparjil bromid arasındaki tepkime yer değiştirme tepkimesi olup, elde edilen bileşik  $\alpha$ -kloro ester bileşiğidir. İkinci aşamada ise sodyum metakrilatla olan tepkime bir asit tuzuyla halojen bileşiği arasındaki nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesidir. Elde edilen diğer metakrilat monomeride benzer yöntemlerle elde edilmiştir. Elde edilen her iki monomerde radikalik çözelti

polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimerleri sentezlenmiştir. Burada başlatıcı olarak azobisisobüronitril(AIBN) ve çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır.

### 3.3 Sentezler

#### 3.3.1 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon bileşiğinin sentezi

250 mL' lik bir çift boyunlu reaksiyon balonuna(0.036 mol, 5 g) 4-hidroksi asetofenon bileşiği ile potasyum karbonat(0.036 mol, 4.96 g) ve 60 mL asetonitril çözücüsü kondu. Daha sonra kaynama sıcaklığında proparjil bromid(5,14 g, 0.043 mol )damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon kaynama sıcaklığında de 12 saat süreyle devam etti. Reaksiyon sonunda karışım süzülerek inorganik maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Süzüntüden çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Beyaz renkli bir katı olan madde IR ile teşhis edildi. Tepkimeye ait denklem aşağıda görülmektedir.

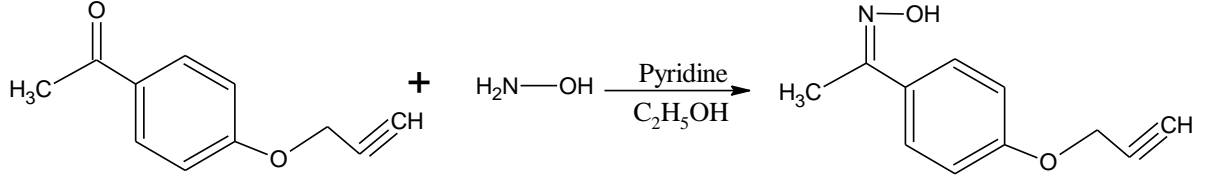


Şekil 3.1 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon bileşiğinin Sentezi

#### 3.3.2 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon oksim sentezi

250 ml' lik bir çift boyunlu reaksiyon balonuna(0.03 mol, 5,46 g) 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon bileşiği ile hidroksilaminhidroklorid(0.034 mol, 2,39 g) ve 50 mL etanol çözücüsü kondu. Ayrıca ortamı nötürleştirmek için pridin(2,74 mL, 0.034 mol ) karışıma ilave edildi. Reaksiyon kaynama sıcaklığında de 12 saat süreyle devam etti. Reaksiyon sonunda madde buzlu suya döküldü.Beyaz bir madde oluştu.Süzüldü ve kurutuldu. Beyaz renkli bir katı olan madde IR ile teşhis edildi.

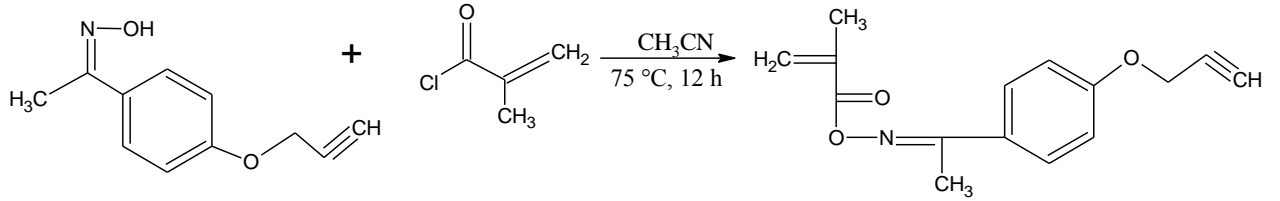
Tepkimeye ait denklem aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.2 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon Oksim Sentezi Reaksiyonu

### 3.3.3 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanone-*O*-metakrilokisime(POEMO) monomerinin sentezi

250 ml' lik bir çift boyunlu reaksiyon balonuna 1-[4-(prop-2-in-1-iloksi)fenil]etanon oksim bileşiği (0.028 mol, 5,4 g) ile potasyum karbonat(0.028 mol, 3,86 g) ve 50 mL asetonitril çözücüsü kondu. Daha sonra 0 °C' de metakriloil klorür(3,28g,0.03mol)damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon normal sıcaklıkta 12 saat süreyle devam etti. Reaksiyon sonunda madde süzülerek inorganik maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Süzüntüden çözücü rotari yardımıyla uzaklaştırıldı. Safsızlıkları uzaklaştırmak için Etil alkolde yıkanarak süzüldü. Tepkimeye ait denklem aşağıda görülmektedir.

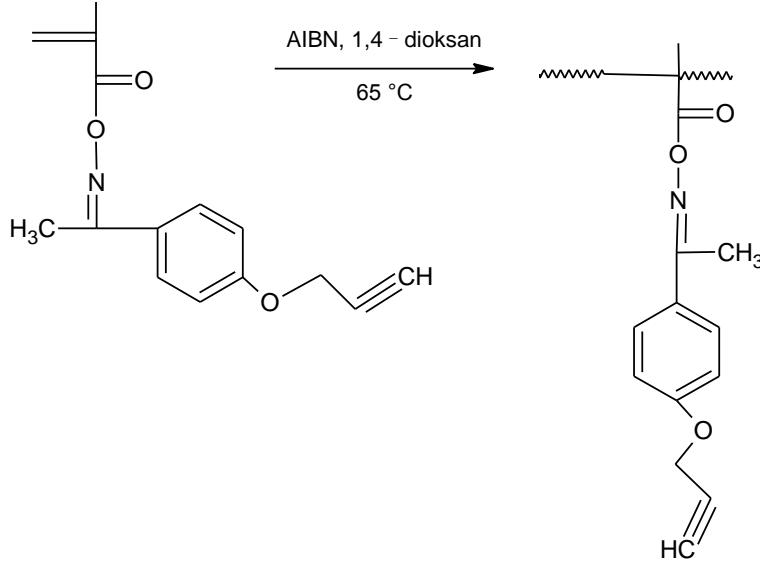


Şekil 3.3 POEMO Monomeri Sentezi

### 3.3.4 Poli(POEMO) eldesi

Bir polimerizasyon tüpüne (0,5g, 0.0018 mol) POEM monomeri, 1,5 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 1'i oranında 0.005 g azobisisobütironitril(AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiye 5 dk

süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan  $65\pm 1$  °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Diklormetan da çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Polimer 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu.



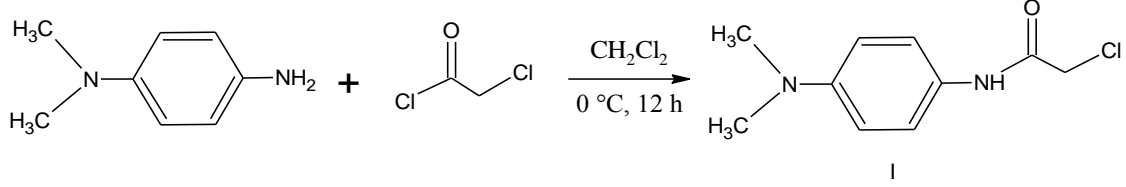
Şekil 3.4 Poli(POEMO) Eldesi

### 3.4 DMPAMA monomerinin sentezi

#### 3.4.1 2-kloro-N-[4-(dimetilamino)fenil] asetamid sentezi

250ml'lik bir çift boyunlu reaksiyon balonuna N,N- dimetilmetil-p-fenilen diamin bileşiği(0.04 mol, 6 g) ile potasyum karbonat(0.045 mol, 5,5 g) ve 50 ml diklorometan çözücüsü kondu. Daha sonra 0 °C' de kloroasetil klorid(5g, 0.045mol ) damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat süreyle devam etti. Reaksiyon sonunda madde süzülerek inorganik maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Süzgeç kağıdında kalan kısım suda yıkandı ve süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan siyah renkli bir katı madde kurutularak etilalkolden kristallendirildi.

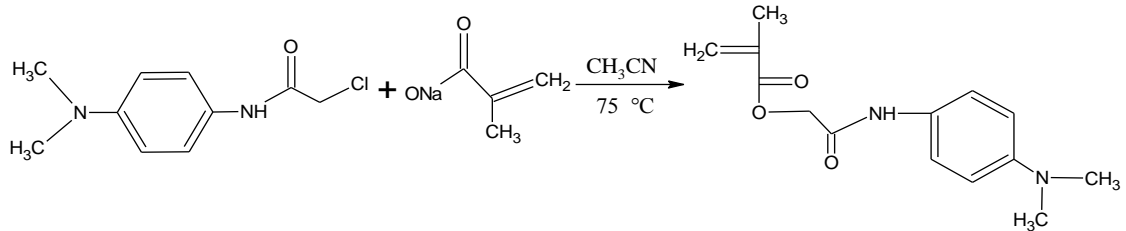
Tepkimeye ait denklem aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.5 2-kloro-N-[4-(dimetilamino)fenil] asetamid Sentezi

### 3.4.2 2-[4-(dimetilamino)fenil]amino}-2-oksietil-2 metakrilat (DMPAMA) Sentezi

250ml'lik bir reaksiyon balonuna 2-kloro-N-[4-(dimetilamino)fenil] asetamid bileşiği (0.035 mol, 7,6 g) ile sodyum metakrilat (0.038 mol, 4,19 g) ve 50 ml asetonitril çözücüsü kondu. Reaksiyon kaynama sıcaklığında 12 saat süreyle devam etti. Reaksiyon sonunda madde süzülerek inorganik maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Süzgeç kağıdında kalan kısım suda yıkandı ve süzüldü. Süzüntüden çözücü rotari yardımı ile uzaklaştırıldı. Geriye kalan siyah renkli bir katı etanolden kristallendirildi. Tepkimeye ait denklem aşağıda görülmektedir.

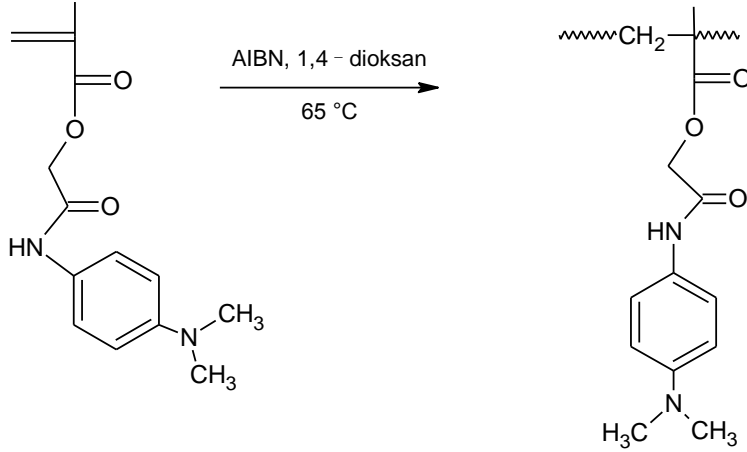


Şekil 3.6 DMPAMA Monomerinin Sentezi

### 3.4.3 Poli(DMPAMA) Eldesi

Bir polimerizasyon tüpüne (0,5g, 0.0019 mol) DMPAMA monomeri, 1,5 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 1'i oranında 0.005 gr azobisisobütironitril(AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiliye 5 dk. süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65±1 °C

sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin viskozitesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Saflaştırmak amacıyla diklormetan da çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Polimer 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu.

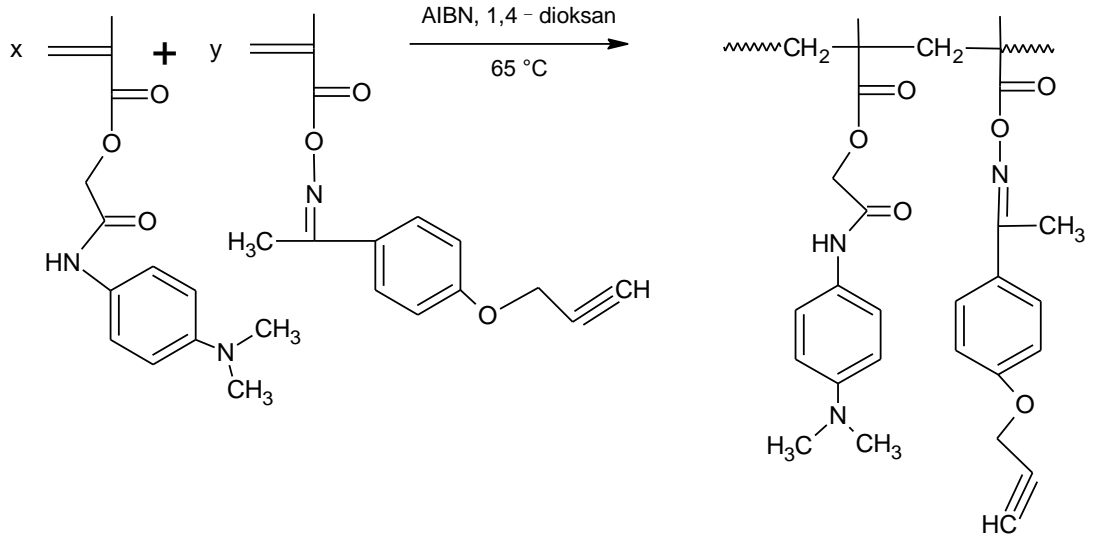


Şekil 3.7 Poli(DMPAMA) Sentezi

### 3.5 Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Kopolimerinin Sentezi

POEMO ve DMPAMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 3.1’ de verilmiştir. Çizelge 3.1’ de verilen miktarlar kullanılarak yedi değişik kopolimer hazırlandı. POEMO ve DMPAMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının kütlece %2’i 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. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Daha sonra vakumlu etüvde 12 saat kurutuldu.

Kopolimer sentezi şekil 3.8 de görülmektedir.



Şekil 3.8 Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Sentezi

Çizelge 3.1 Sentezlenen Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Kopolimerlerinin Başlangıç Monomer, Başlatıcı, Çözücü Bileşimleri

Örnek	POEMO (%) mol	DMPAMA (%) mol	POEMO (g)	DMPAMA (g)	AIBN (mg)	1,4- dioksan (mL)
1	25	75	0,25	0.70	0.019	2,8
2	40	60	0.37	0.52	0.017	2,67
3	50	50	0,27	0,30	0,005	1,62
4	60	40	0.5	0.31	0.016	2,43
5	65	35	0.8	0.39	0.011	3,5
6	75	25	0.5	0.15	0.013	1.95
7	80	20	0.41	0.1	0.01	1,5

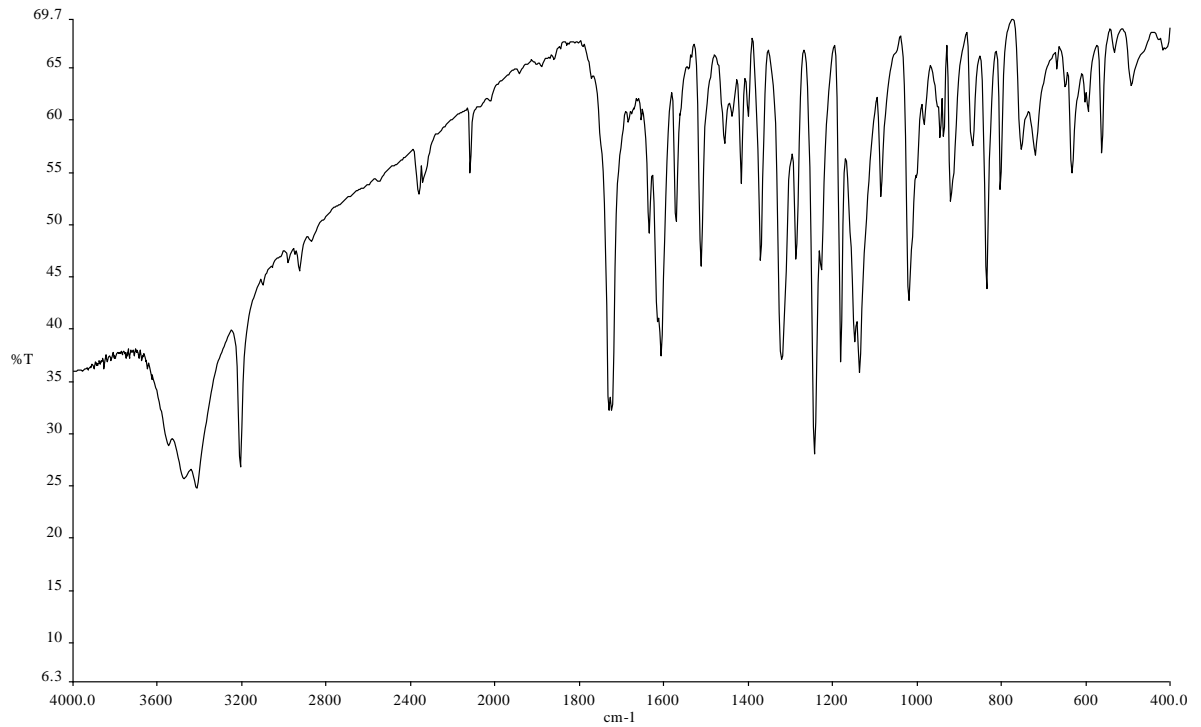


## 4. BULGULAR, TARTIŞMALAR

### 4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

#### 4.1.1 POEMO Monomerinin Karakterizasyonu

POEMO monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 4.1’de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.



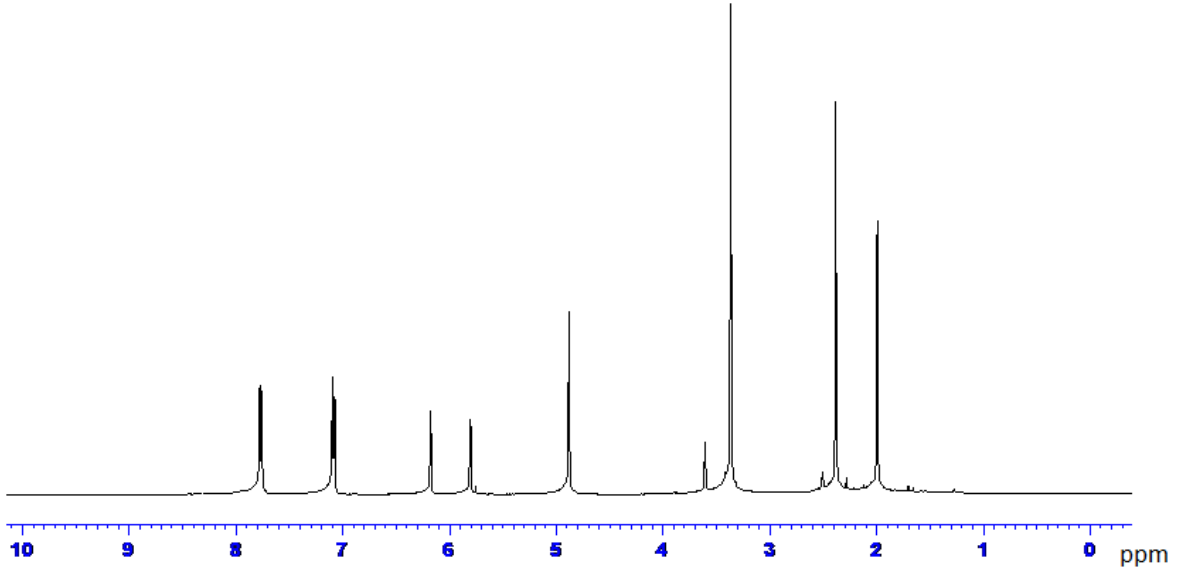
Şekil 4.1 POEMO Monomerinin FTIR Spektrumu

Yukarıdaki POEMO monomerinin FTIR Spektrumunun değerlendirilmesi şöyledir;

#### Karakteristik pikler:

- 1742  $\text{cm}^{-1}$  Ester karbonil.(OC=O) gerilme titreşimleri
- 1633  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ ) gerilme titreşim bandı
- 2992  $\text{cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 2121  $\text{cm}^{-1}$  uç alkin gerilme titreşimi

1633  $\text{cm}^{-1}$  de görülen  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme titreşim bandları monomerdeki en karakteristik pik olup monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli piktir. Aşağıda POEMO monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu görülmektedir (Şekil 4.2).



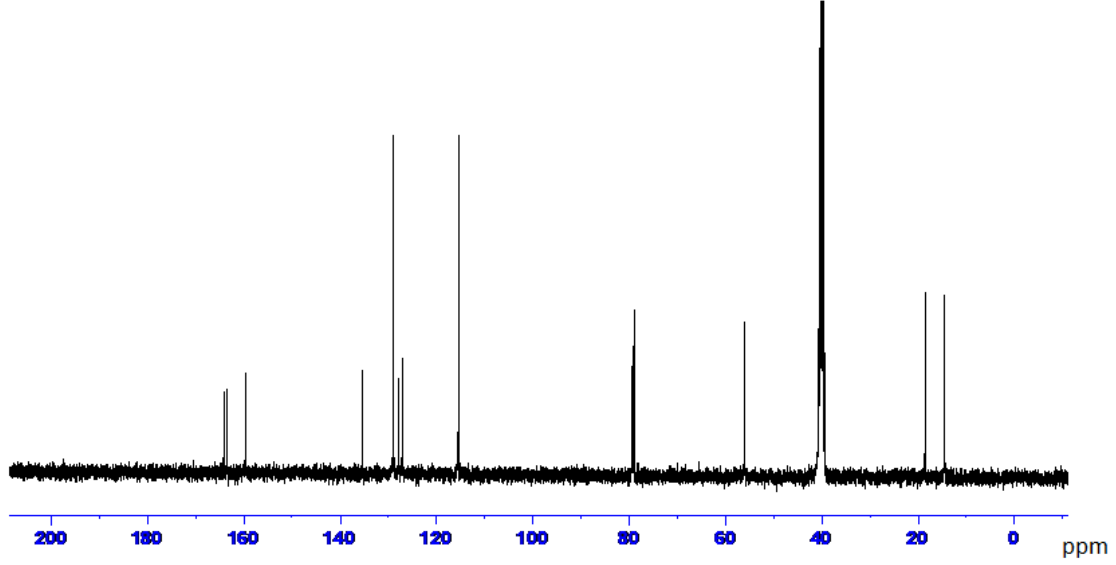
Şekil 4.2 POEMO Monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

#### $^1\text{H-NMR}$ değerlendirilmesi;

- 5.6 ve 6.2 ppm olefenik ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ) hidrojenler
- 4.8 ppm metilenoksi ( $\text{OCH}_2$ ) hidrojenleri
- 1.9 ppm metil hidrojenleri(metakrilat üzerinde)
- 2.2 ppm  $\text{N}=\text{CCH}_3$  hidrojenler
- 3.4 ppm asetilenik hidrojenler

Monomerin oluştuğuna dair en önemli pik 5.6 ve 6.2 ppm de çıkan olefenik karbonlara ait piklerdir.

POEMO monomerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Şekil 4.3)'de görülmektedir.



Şekil 4.3 POEMO Monomerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

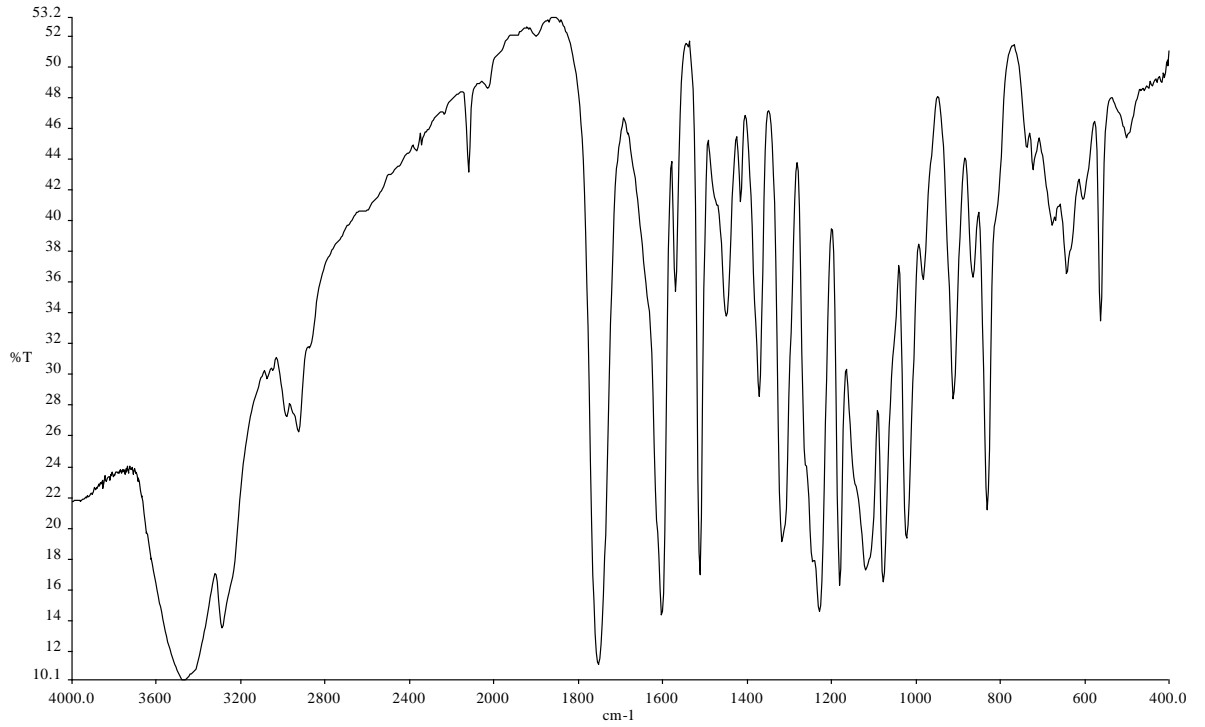
#### $^{13}\text{C}$ NMR değerlendirme;

- 18 ppm  $\text{CH}_3$  karbonları
- 129 ve 138 ppm  $\text{C}=\text{C}$  karbonları
- 170 ppm ester karbonu
- 114-159 ppm aromatik karbonlar
- 78 ve 79 ppm alkin karbonları
- 58 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) karbonları
- 16 ve 18 ppm metil karbonları

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunun en karakteristik piki 170 ve 171 ppm' de çıkan ester karbonlarına ait piklerdir.

#### 4.1.2 POEMO Homopolimerinin Karakterizasyonu

POEMO homopolimerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 4.4'de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.



Şekil 4.4 POEMO Homopolimerinin FTIR Spektrumu

Yukarıdaki POEMO homopolimerinin FTIR Spektrumunun değerlendirilmesi şöyledir;

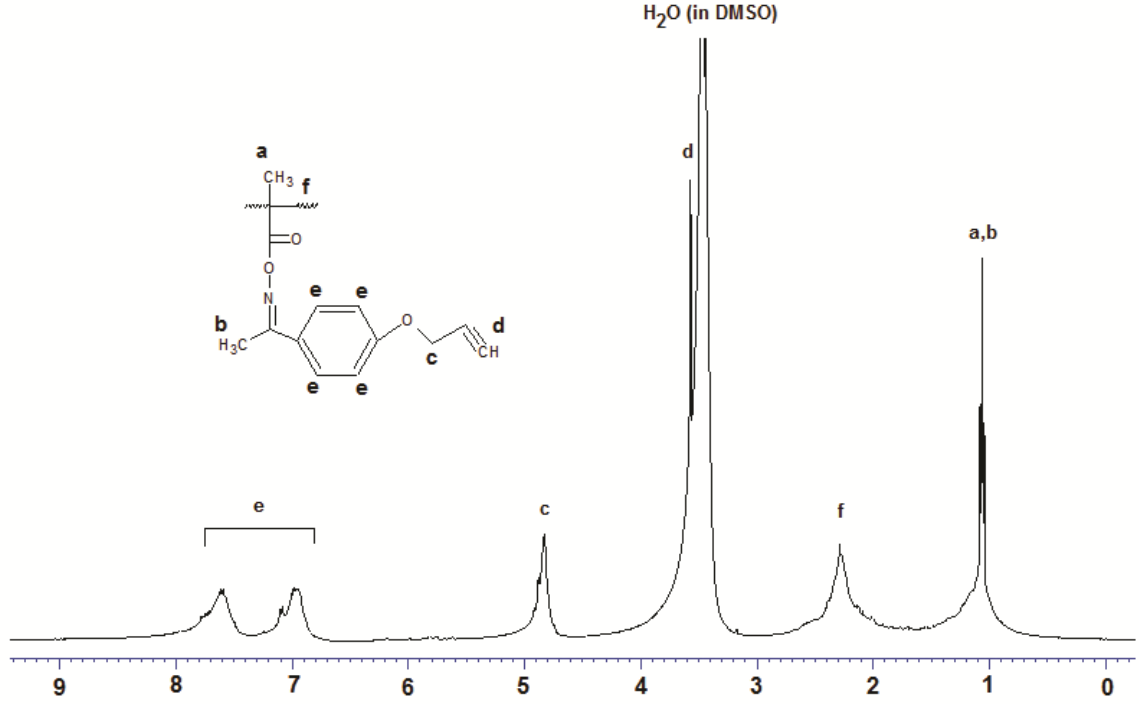
##### **Karakteristik pikler:**

- 1740  $\text{cm}^{-1}$  ester gerilme titreşim bandları
- 2990  $\text{cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100  $\text{cm}^{-1}$  Aromatik CH gerilim titreşim bandı
- 2120  $\text{cm}^{-1}$  Uç alkin gerilme titreşimleri

FTIR' de monomere ait 1634  $\text{cm}^{-1}$  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 ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ) kaymasıdır.

Aşağıda POEMO homopolimerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu görülmektedir (Şekil 4.5) .



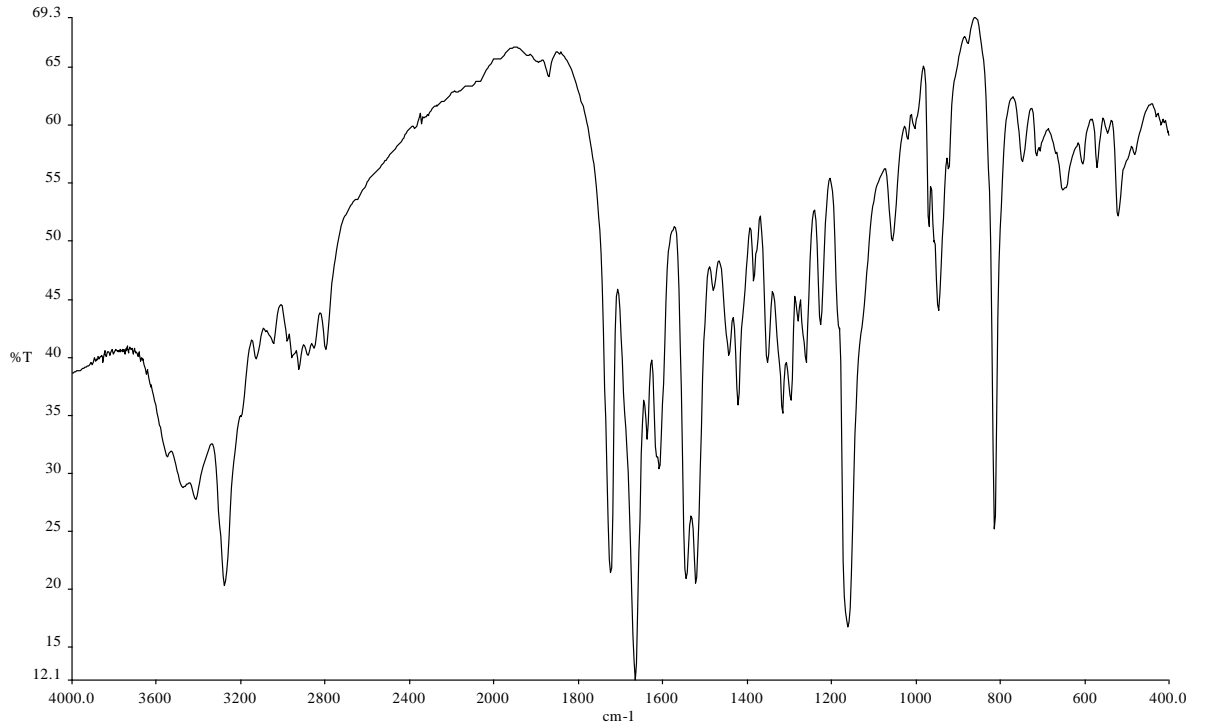
Şekil 4.5 POEMO Homopolimerine  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$  değerlendirmesi şekil üzerinde gösterildiği gibidir.

Spektrumda olefinik hidrojenlere ait piklerin kaybolması polimerin oluştuğunun en önemli kanıtıdır.

### 4.1.3 DMPAMA Monomerinin Karakterizasyonu

DMPAMA monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 4.6'de gösterilmiş ve değerlendirmesi yapılmıştır.

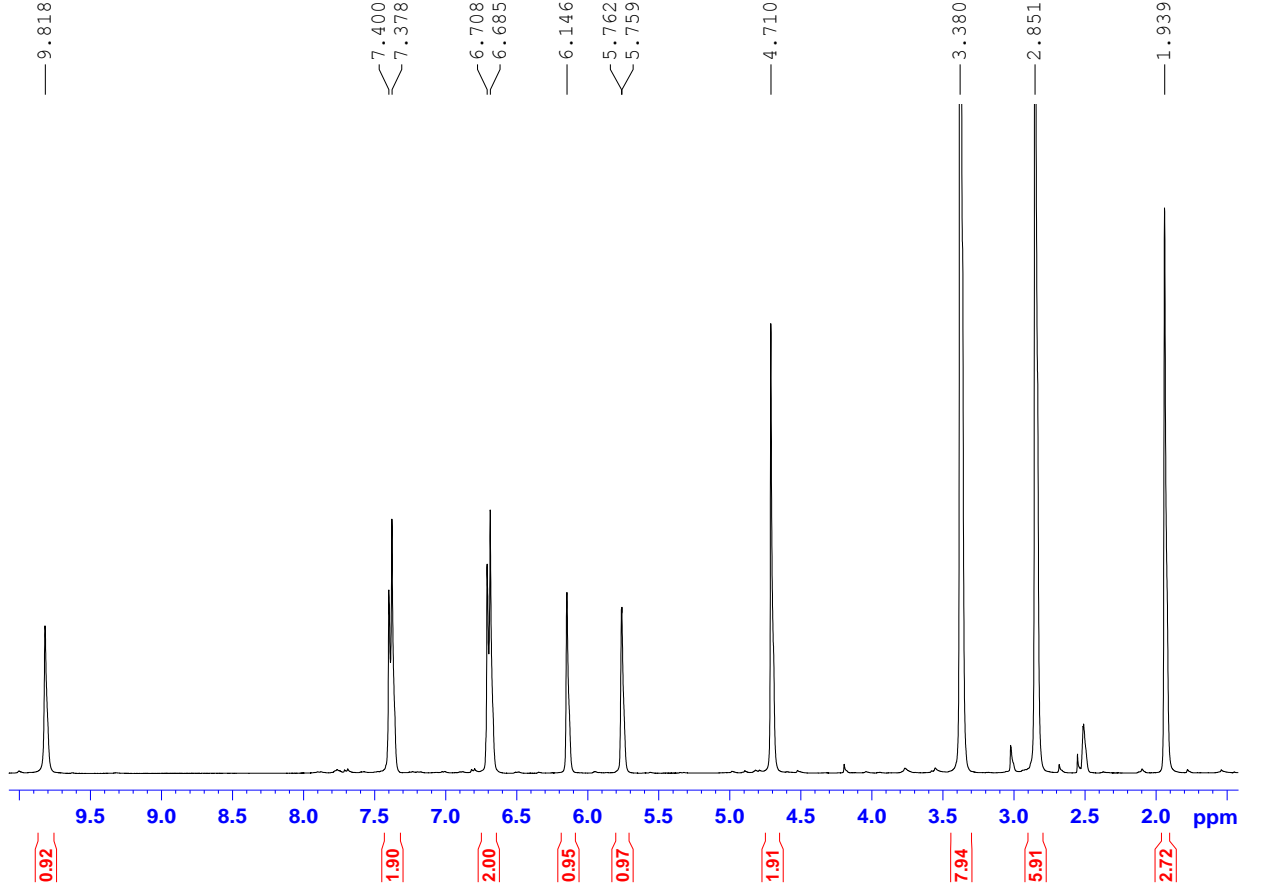


Şekil 4.6 DMPAMA Monomerinin FTIR Spektrumu

**DMPAMA monomerinin FTIR Spektrumunun değerlendirilmesi şöyledir;**

- 1630  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CH}_2=\text{CH}$  gerilme titreşimleri
- 1725 ve 1680  $\text{cm}^{-1}$  ester ve amit gerilme titreşimleri
- 2990  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilme titreşimleri
- 3100  $\text{cm}^{-1}$  NH gerilme titreşimleri

Aşağıda DMPAMA monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu görülmektedir (Şekil 4.7).

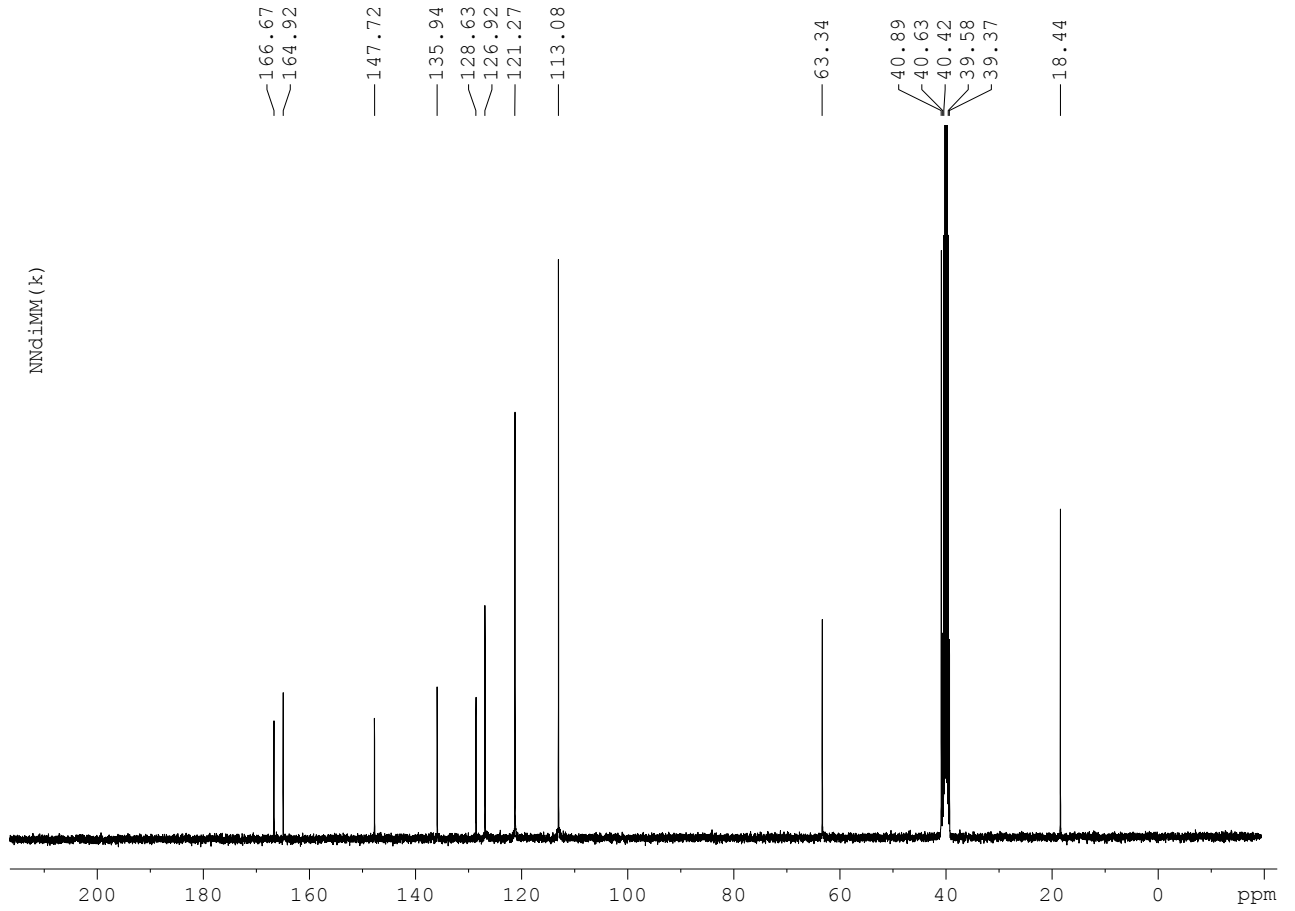


Şekil 4. 7 DMPAMA monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

#### $^1\text{H-NMR}$ değerlendirilmesi;

- 5.6 ve 6.25 ( $\text{CH}_2=$ , 2H) protonları
- 6.8 ve 7.5 ppm (Ar-H) protonları
- 9.8 ppm NH protonları
- 1.9 ppm  $\text{CH}_3$  protonları
- 4.8 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) protonları
- 2.8 ppm  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  prptonları

Aşağıda DMPAMA monomerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Şekil 4.8)'da görülmektedir.



Şekil 4.8 DMPAMA Monomerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

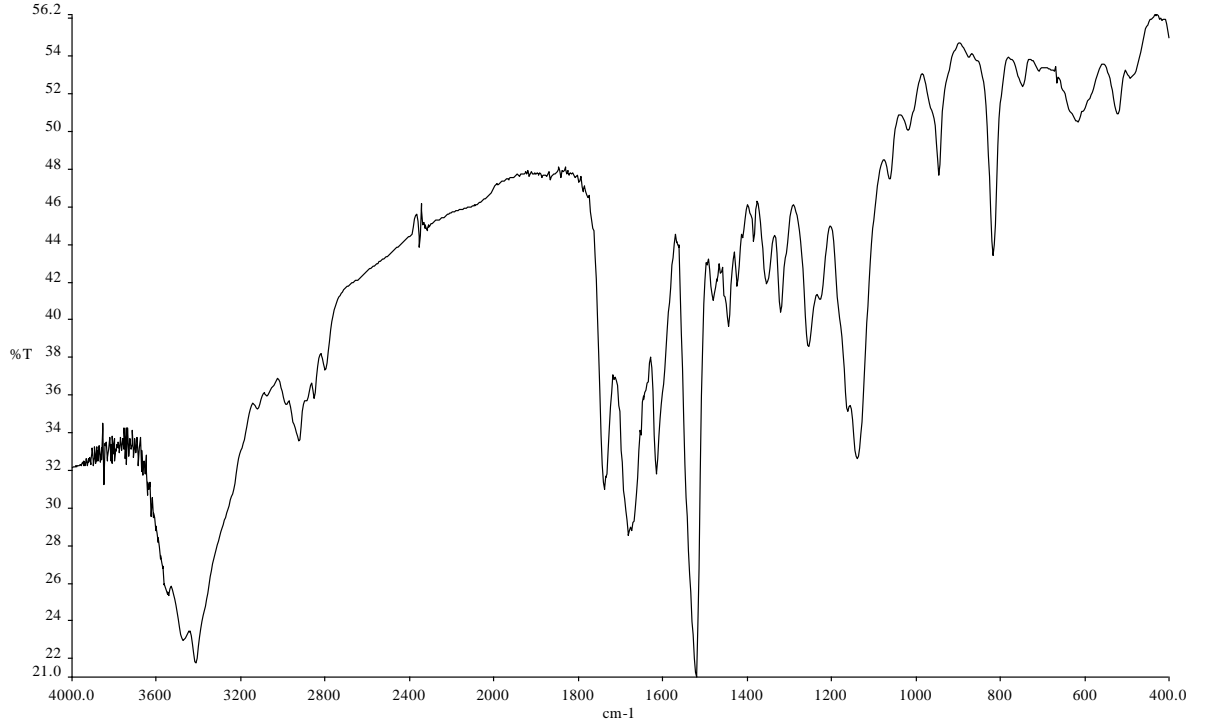
$^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerlendirmesi aşağıdaki gibidir;

- 169-167 ppm amit ve ester karbonil karbonlarına ait pikler
- 135 ve 126 ppm ( $\text{HC}=\text{}$ ) ve ( $\text{CH}_2=\text{}$ ) karbonları
- 66 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) karbonları
- 42 ppm  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  karbonları
- 117-148 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 19 ppm metil karbonları



#### 4.1.4 DMPAMA Homopolimerinin Karakterizasyonu

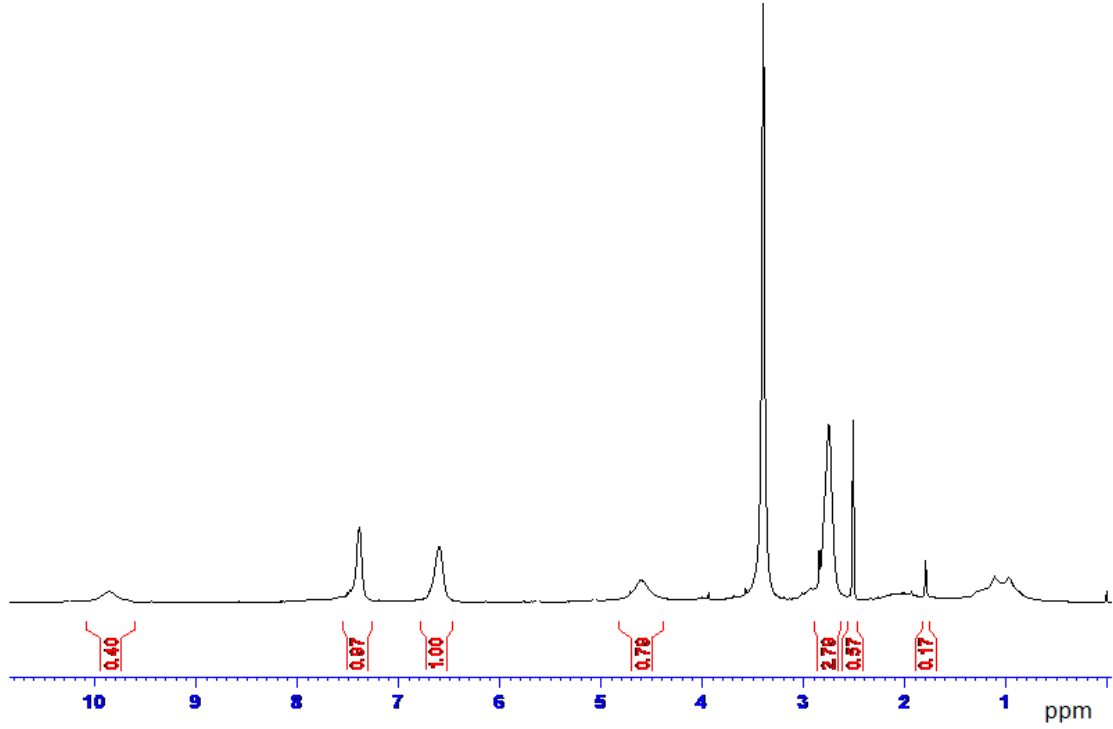
DMPAMA homopolimerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup şekil 4.9’de gösterilmiştir.



Şekil 4.9 DMPAMA homopolimerine ait FTIR Spektrumu

- 1630  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CH}_2=\text{CH}$  gerilme titreşimleri
- 1725 ve 1680  $\text{cm}^{-1}$  ester ve amit gerilme titreşimleri
- 2990  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilme titreşimleri
- 3100  $\text{cm}^{-1}$  NH gerilme titreşimleri

Poli(DMPAMA)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.10' de görülmektedir.

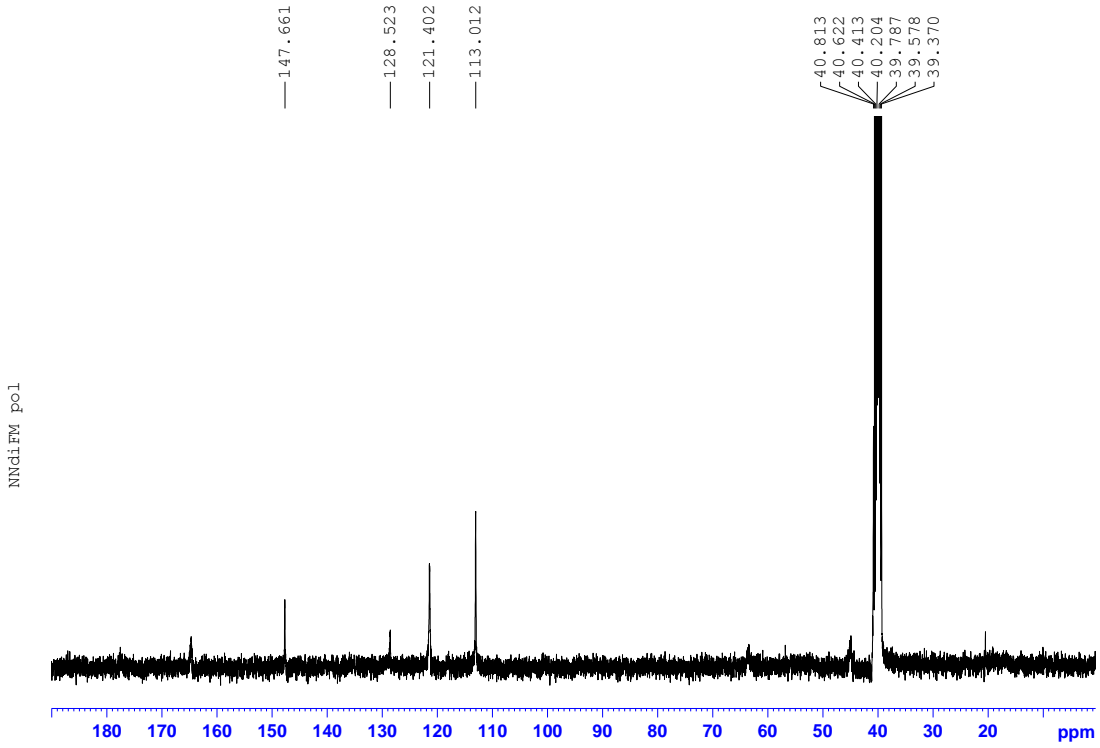


Şekil 4.10 Poli(DMPAMA)'ya ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Pik değerlendirmesi aşağıdaki gibidir.

- 6.8 ve 7.5 ppm (Ar-H) protonları
- 9.8 ppm NH protonları
- 1.9 ppm  $\text{CH}_3$  protonları
- 2.5 ppm ana zincirdeki  $\text{CH}_2$  protonları
- 4.8 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) protonları
- 2.8 ppm  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  prptonları

Aşağıda Poli(DMPAMA)'a ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Şekil 4.11)'de görülmektedir.  
 $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum değerlendirmesi aşağıdaki gibidir;

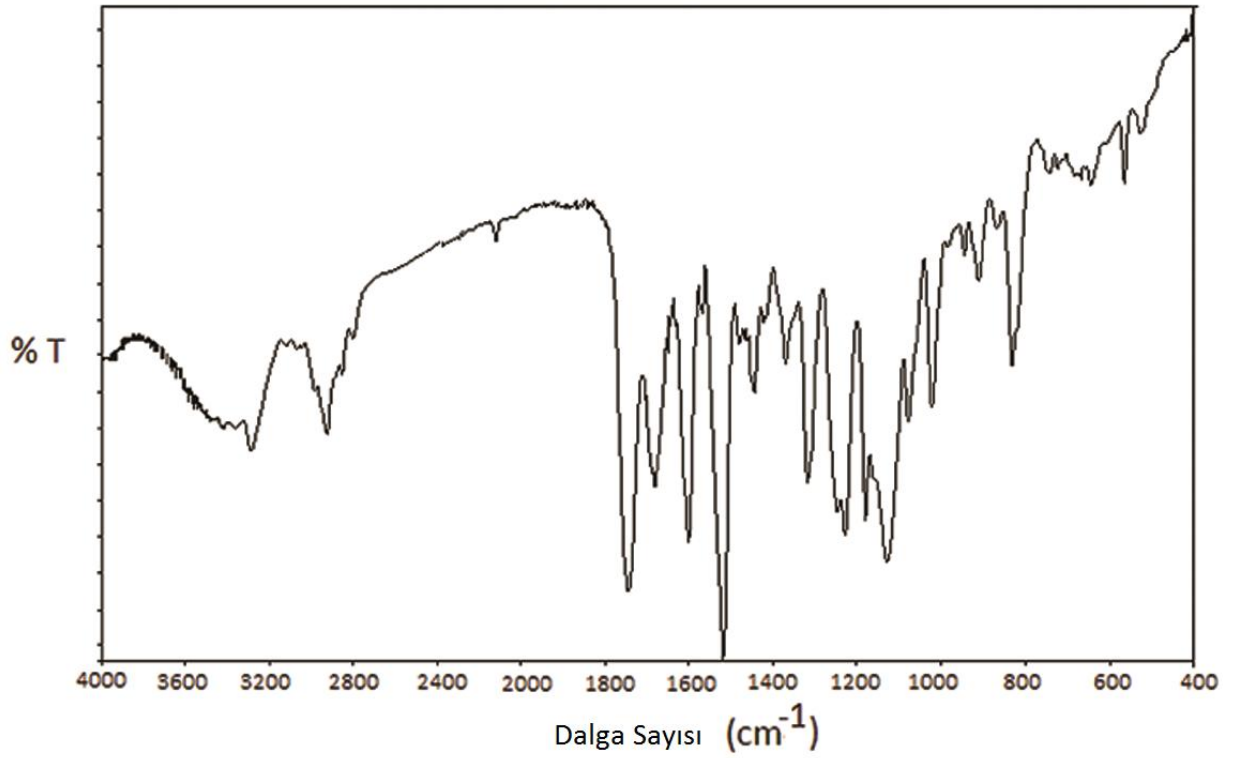


Şekil 4.11 Poli(DMPAMA)'ya ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

- 169-167 ppm amit ve ester karbonil karbonlarına ait pikleri
- 66 ppm metilenoksi( $\text{OCH}_2$ ) karbonları
- 42 ppm  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  karbonları
- 115-148 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 19 ppm metil karbonları

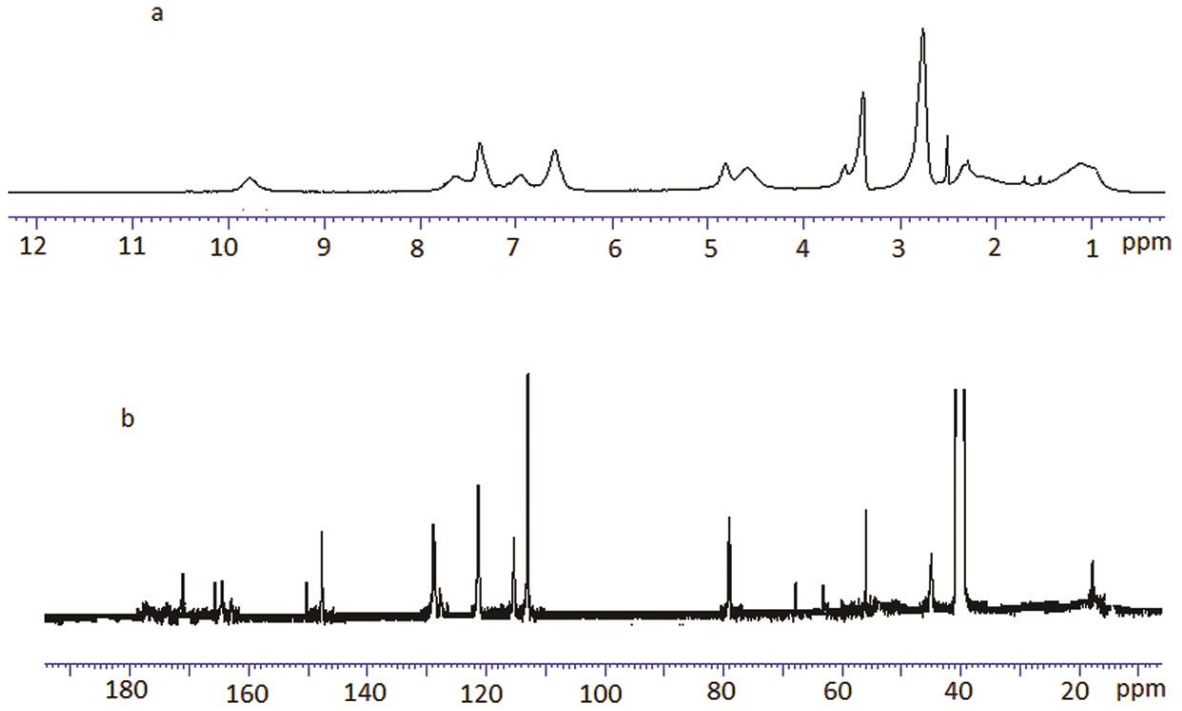
#### 4.1.5 Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 6.12’de Poli(DMPAMA-ko-POEMO) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda  $1742\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen pikler ester ve amit karbonil titreşimlerini,  $3090\text{ cm}^{-1}$  deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini,  $2900\text{ cm}^{-1}$  deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca  $2100\text{ cm}^{-1}$  de görülen pik asetilenik yapıyı,  $3200\text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler ise NH gerilme titreşimlerini ifade etmektedir.



Şekil 4.12 Poli(DMPAMA-ko-POEMO) (0.53:0.47) Kopolimerinin FTIR Spektrumu.

Şekil 4.13' de Poli(DMPAMA-ko-POEMO) (0.53:0.47) kopolimerine ait  $^1\text{H}$ (a)ve  $^{13}\text{C}$ (b)-NMR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.13 Poli(DMPAMA-ko-POEMO)- (0.53:0.47) Kopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

## 4.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

### 4.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarından yararlanılarak bileşimler belirlendi. POEMO' in ve DMPAMA' in yapısında bulunan metil protonlar ve aromatik protonlara ait integral değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimindeki POEMO ve DMPAMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Kopolimerdeki monomer bileşimleri aşağıdaki bağıntı ile belirlenmiştir.

$m_1$ : Kopolimerdeki DMPAMA birimlerinin mol sayısıdır.

$m_2$ : Kopolimerdeki POEMO birimlerinin mol sayısıdır

DMPAMA	POEMO
6 tane alifatik proton	3 tane alifatik proton
4 tane aromatik proton	4 tane aromatik proton

$$\frac{\text{Metil protonlarının yoğunluğu}}{\text{Aromatik protonların yoğunluğu}} = \frac{6m_1+3m_2}{4m_1+4m_2} = C \quad (4.1)$$

$$m_1+m_2=1$$

$$m_1=1-m_2$$

$$m_1 = \frac{4C-3}{3} \quad (4.2)$$

eşitliği ile kopolimerdeki DMPAMA ve POEMO bileşimi belirlendi. Başlangıç ve bileşim oranları ile C değerleri tablo 4. 1' de görülmektedir.

**Çizelge 4. 1.** Kopolimerde monomerlerin karışım ve bileşim oranları

No	karışım (mol oranı)		Dön. (%)	C	bileşim (mol oranı)	
	DMPAMA (M <sub>1</sub> )	POEMO (M <sub>2</sub> )			DMPAM A (m <sub>1</sub> )	POEMO (m <sub>2</sub> )
1	0,75	0,25	9.50	1.26	0,68	0,32
2	0,60	0,40	8.50	1.14	0,52	0,48
3	0,50	0,50	9.90	1.08	0,44	0,56
4	0,40	0,60	9.30	1.04	0,39	0,61
5	0,35	0,65	9.25	1.03	0,38	0,62
6	0,25	0,75	8.90	0.98	0,30	0,70
7	0,20	0,80	9.60	0.94	0,25	0,75

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Poli(DMPAMA-ko-POEMO) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle şu şekilde hesaplanmıştır:

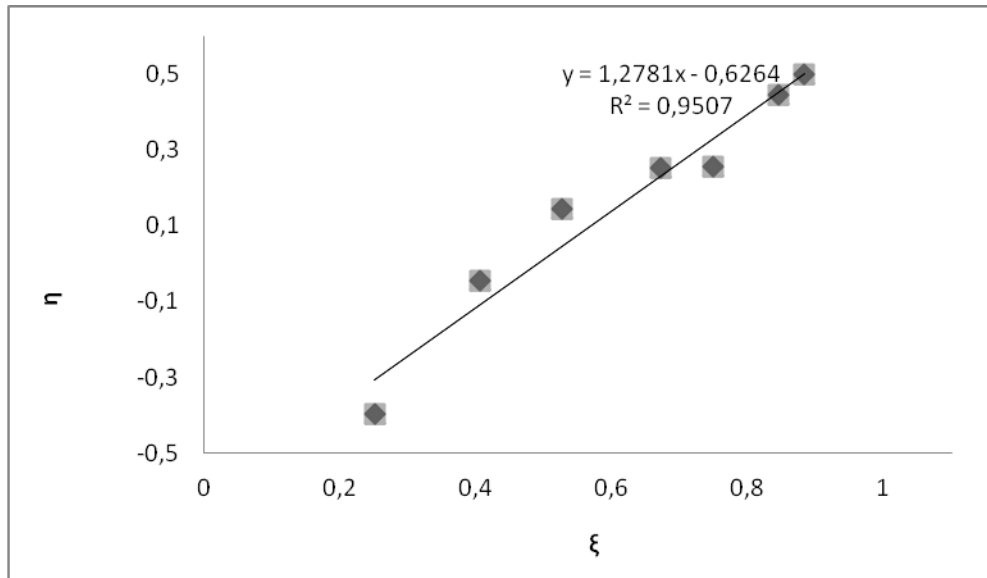
$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

**Çizelge 4.2** Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös Parametreleri

	<b>F</b>	<b>f</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>η</b>	<b>ε</b>
1	0,3333	0,4706	-0,375	0,2361	-0,398	0,2505
2	0,6667	0,9231	-0,056	0,4815	-0,047	0,4053
3	1	1,2727	0,2143	0,7857	0,1436	0,5265
4	1,5	1,5641	0,541	1,4385	0,2522	0,6706
5	1,8571	1,6316	0,7189	2,1139	0,2549	0,7495
6	3	2,3333	1,7143	3,8571	0,4444	0,8452
7	4	3	2,6667	5,3333	0,5	0,883

$$\alpha = (H_{max} \cdot H_{min})^{1/2} = 0.7065$$

Bu verilerden yararlanarak ( $\varepsilon$  -  $\eta$ ) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 4.14' de verilmiştir.



**Şekil 4.14** Poli(DMPAMA-ko-POEMO) Kopolimer Sistemi İçin ( $\varepsilon$  -  $\eta$ ) Grafiği

Kelen-Tüdös parametrelerinden ( $\eta$ )'ye karşılık ( $\varepsilon$ ) grafiği çizildiğinde

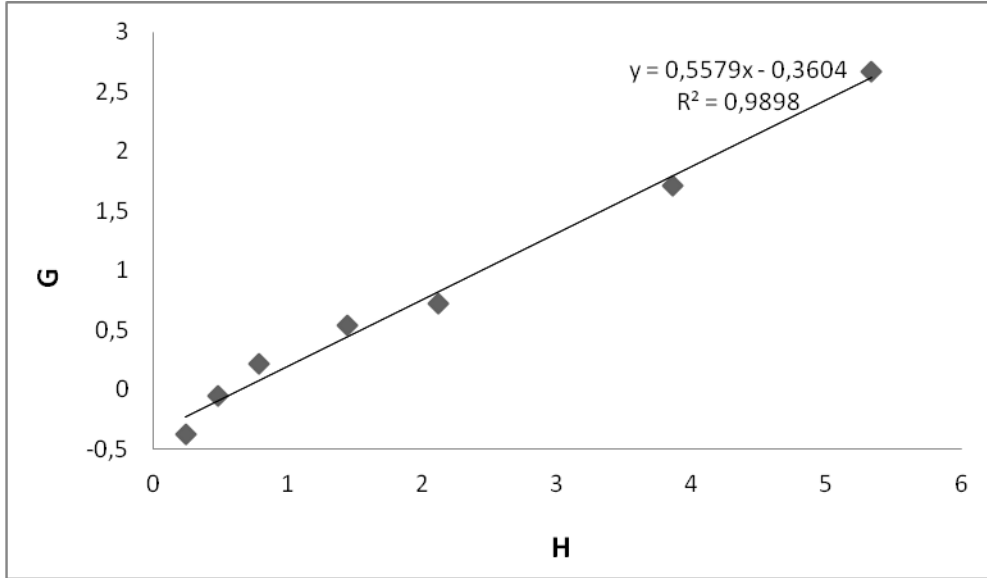
$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$$

denkleminde yararlanılarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı. Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları;

DMPAMA monomeri için  $r_{DMPAMA}=0,78$

POEMO monomeri için  $r_{POEMO}=0,45$  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 4.15' de verilmiştir.



Şekil 4.15 Poli(DMPAMA-ko-POEMO) 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  $r_{POEMO}$  ve  $r_{DMPAMA}$  hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan reaktivlik oranı;

DMPAMA monomeri için  $r_{DMPAMA}=0,56$

POEMO monomeri için  $r_{POEMO}= 0,36$  olarak bulunmuştur.



Her iki yöntemle hesaplanan  $r_1.r_2$  değerleri 0.20 ve 0.35' 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. DMPAMA' in reaktiflik oranı ortalama ( $r_{1ort.}=0.67$ ) ve POEMO' in reaktiflik oranı ortalama ( $r_{2ort.}=0.41$ )' dir. Buradan DMPAMA monomerinin daha aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, DMPAMA bakımından daha zengindir. Bu durum hacimli sodyum metakrilat grubunun DMPAMA monomerinin POEMO uçlu radikallere katılmasını engellediği şeklinde yorumlanabilir. Reaktiflik oranlarıyla ilgili bilgiler tablo 4.3 de görülmektedir.

**Çizelge 4.3** DMPAMA ile POEMO' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları

Metod	$r_1^a$	$r_2$	$r_1r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
<i>F-R</i>	0.56	0.36	0.20	1.79	2.78
<i>K-T</i>	0.78	0.45	0.35	1.28	2.22
ortalama	0.67	0.41	0.17	1.53	2.50

<sup>a</sup>  $r_1$  DMPAMA monomerinin reaktiflik oranı

## 5.SONUÇ

Heri iki monomerinde sentezinde açılme ajanı olarak kloroasetil klorür bileşigi kullanılmıştır. POEMO için oksim hidroksili DMPAMA için de aril amin türevi kullanılmıştır. Ester ve amit bileşiklerinin oluştuğu IR de 1734 ve 1680  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında çıkan . (C=O) gerilme titreşim piklerinden anlaşılmıştır. Elde edilen bu bileşikler ile sodyum metakrilat etkileştirilerek yan dalda alkin ve tersiyer amin içeren yeni metakrilat monomerleri olan POEMO ve DMPAMA sentezlendi. Her iki monomerde radikalik çözeltili polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Monomer ve polimerlerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metodlarla karakterize edildi. Çeşitli bileşimlerde POEMO monomeri ile DMPAMA monomeri 65  $^{\circ}\text{C}$ ' de 1,4-dioksan da serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimer bileşimi  $^1\text{H}$ -NMR yardımıyla belirlendi. Kopolimerin reaktivite oranları FR ve KT metodları ile tayin edildi. DMPAMA monomeri nin daha reaktif olduğu bu yüzden kopolimerlerin DMPAMA yönünden zengin olduğu sonucuna varıldı. POEMO monomerinin  $1/r_2$  değerine bakıldığına daha çok diğer monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir. Metakrilat türevlerinin reaktivite oranları genellikle birbirine yakın olmaktadır. Ancak yan dalda bulunan grupların sterik etkisi aktifliği etkileyebilmektedir.  $r_1.r_2$  değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Alemdar, A. Bütün, V. and Güngör, N.(2004). Key Engineering Materials, 264, 1447.
- Anderson, S., Anderson, H.L.(1996) Synthesis of a Water-Soluble Conjugated [3]Rotaxane. *Angewandte Chemie International Edition* **35**:1956-1959.
- Angot, S. Murthy, K.S. Taton, D. et al.(1998). Atom Transfer Radikal Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined polystyrene stars. *Macromolecules*, **31**(21), 7218-7225.
- Baidossi,W.Goren,N., Blum,J., Schumann, H., Hemling, H. (1993).Homogeneous and biphasic oligomerization of terminal alkynes by some water soluble rhodium catalyts. *Journal of Molecular Catalysis*. **85**:153-162.
- Banihashemi, A. Abdolmaleki, A. (2004) *Europen Polymer Journal*. **40**:1629-1635.
- Cadiot, P.and Chodkiewicz, W. (1969). Cross-Coupling Between 1-Alkynes and 1-Bromoalkynes In Chemistry of Acetylenes. Viehe, H. G.,Ed.p **59**.
- Chakravorty, A. (1974). Structure Chemistry of Transition Metal Complex of Oximes *Coordination Chemistry Reviews*. **13**: 1-46,
- Constantinos, J.M. Stamatatos, T.C.and Perlepes,S.P.(2005).The Coordination Chemistry of Pyridyl Oximes. *Polyhedron*. **25**: 134–194.
- C.E. Sroog, (1991). Polyimides. *Progress in Polymer Science*,**16**:561e69
- El-Shekeil, A.G., Al-Yusufy, F.A. and Saknidy,S.(1997). Synthesis and Characterization Of Some Soluble Conducting Polyazomethine Polymers. *Polymer International*.**42**, 39.
- Erol, İ. (2002). 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitylen Halkaları içeren 1,3 Trisüstitüe SiklobütanKetoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. (1992). Organik Kimya, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1.Baskı, Ankara, 1170 s.
- Fessenden, R.J. and Fessenden J.S. (2001). “Organik Kimya”, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1. Basım, Ankara. 1226 s,
- Fried, J.R.( 1995). Polymer Science and Technology. Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Solomons G. and Fryhle C.B.(2002). Organik Kimya Kitabı 7.Baskıdan Çeviri-Literatür Yayıncılık

- Grigoras, M. and Catanescu, C.O. (2004). Imine Oligomers and Polymers. *Journal Macromolecular Science*. **44**:131–173.
- Hatakeyama, T. ve Quinn, F. X.(1999). Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, Second Edition, John Wiley & Sons, England.
- Hob,C. Lee,Y.D. and Chin,W.K. J. (1992).Poly PartA:Poym.Chem., **30**:2389.
- Kaya, İ., Demir, H.Ö. and Vilayetoğlu, A.R. (2002). The synthesis and characterisati of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetics Metals*. **126** : 183- 191.
- Kaya, İ. and Gül, M. 2004. Synthesis, characterisation and thermal degradation of oligo 2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal*. **40**: 2025-2032.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R. and Topak, H. 2002b. Synthesis of Oligo-orthoazomethinephenol and its Oligomer–Metal Complexes:Characterization and Application as Anti-microbial Agents. *Journal of Applied Polymer Science* **85**: 2004–2013.
- Milan V.Patel, Mitul B.Dolia, Jatin N.Patel, Rajni M. Patel(2005). *Reactive&Functional Polymers* **65**: 195-204
- Montheand, J.P. Catzopoulos, M. (1992). Chappard, 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA).Chemical properties and applications in Biomedical Fields.*Macromolecular Chemistry and Physics*, **32**: 1-34.
- Murari, S.K. Sriharsha, S.N. Shashikanthb, S. ve Vishwanatha, B.S.(2004). Synthesis of Benzophenone Oxime Analogues as Inhibitor of Secretory Phospholipase A2 withAnti-inflammatory Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **14**: 2423–2425.
- Ouellette, R.J.and Rawn, J.D.(1996) Organic Chemistry ,Elsevier Inc,New Jersey pp.952-999
- Painter, P. C. ve Coleman, M. M. (1997). Fundamentals of Polymer Science, Second Edition, Technomic, Pennsylvania, Polymer International, 43 (2), 126-128.
- Prushan, M.J. (2001). Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II), Doktora Tezi, Drexel University, Philadelphia, London.
- Saçak, M. (2002) Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi , s. 525, Ankara
- Saçak, M.(200) Polimer Teknolojisi. Gazi Kitabevi,2.Baskı,Ankara
- Saçak M. (2008).Polimer Kimyası, 4. Baskı, Gazi Kitabevi ,Ankara

- Soykan, C., Coşkun, M. and M. Ahmedzade, M. (2000). Synthesis and Characterization of Phenacyl Methacrylate-acrylonitrile Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Polymer International*, **49**: 479-484.
- Soykan C.,Erol.,Free Radical Copolymerization of [(4-Isopropyl phenyl)Oxycarbonyl] Methyl Methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science* , **88**(9),2331-2338.
- Strauss, F. (1905). *Annalen*, 342:201.
- Suh, S.C. and Shim, S.C. (2000). Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*, **114** : 91-95.
- Şenkal, B.F., İltter, Z., Coşkun, M.F, Demirelli, K., Çakmak, İ. (2007). *Macromolecules an Indian journal*, **Vol. 3**: Issue 3.
- Smith, P.A.S. (1966). *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, **2**: NewYork, Benjamin, 29-68.
- Styrkas, D.A., Bütün, V., Lu, J.R., Keddie, J.L. and Armes, S.P. (2000). *Langmuir*, **16**: 5980.
- Trost, B., M, Chan., C., Ruhter, G., (1987). Metal-mediated approach to enynes. *Journal of the American Chemistry Society*, **109**:3486-3487.
- Wei, C. and LI, C.(2002). Grignard type reaction via C-H bond activation in water. *Green Chemistry*, **4**:39-41.
- Xu, Z.X., Lin, L., Xu, J., Yan, W., Wang, R., (2006). Asymmetric Addition of Phenylacetylene to Aldehydes Catalyzed by b-Sulfonamide Alcohol-Titanium Complex. *Advanced Synthesis Catalysis*, **348**:506-514.

### **6.1 İnternet Kaynakları**

### **Erişim Tarihi**

<http://www.phytochemicals.info>.

10.05.2015

[http://www.bilgisayarkurdu.com/forum/konu/polimer-maddelerin\\_ozellikleri.49634/](http://www.bilgisayarkurdu.com/forum/konu/polimer-maddelerin_ozellikleri.49634/)

18.05.2014

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ramazan Özçakır  
Doğum Yeri ve Tarihi : Muğla-12.12.1987  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim ( Telefon/e-posta) : ramazan-ozcakir87@hotmail.com  
Eğitim Durumu ( Kurum ve Yıl)  
Lise : Köyceğiz Anadolu Lise 2001-2005  
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi 2005-2011  
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe üniversitesi 2012-2014  
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:  
Yayımları ( SCI ve Diğer) :