

**Kalkon İçerikli Çapraz Bağlı Polimer Sentezi ve Asidik Hidrolizi****Demet Coşkun<sup>1</sup>, Mehmet Fatih Coşkun<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Elazığ.

Eposta: dcoskun@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 14.11.2016 ; Kabul Tarihi: 15.03.2017

**Özet****Anahtar kelimeler**

Kalkon, Çapraz bağlı polimer, Hidroliz.

Bu çalışmada, salisil aldehit ve monoklorasetonun reaksiyonundan 1-(1-Benzofuran-2-il) etanon bileşiği sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşik ile 4-hidroksi benzaldehitin reaksiyonu sonucu (2E)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen kalkon bileşiği metakriloil klorür ile esterleştirilerek kalkon yan gruplu metakrilat monomeri sentezlenmiştir. Sentezlenen kalkon içerikli metakrilat monomeri ile divinil benzen ve trimetilsilil metakrilat monomerleri serbest radikalik yolla polimerleştirilerek çapraz bağlı polimerler elde edilmiştir. Yapı karakterizasyonunda FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri kullanılmıştır. Sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin asidik ortamdaki hidrolizi ile polimerlerdeki kalkon grupları uzaklaştırılmıştır. Böylece çapraz bağlı polimerlerde kalkon bileşiğine uygun kovuklar oluşturulmuştur.

**Synthesis and Acidic Hydrolysis of Crosslinked Polymer Containing Chalcone****Abstract****Key words**

Chalcone, Cross-linked polymer, Hydrolysis.

In this study, 1-(1-Benzofuran-2-yl) ethenone compound was synthesized from the reaction of salicyl aldehyde and monochloracetone, and as a result of the reaction between this synthesized compound and 4-hydroxybenzaldehyde, (2E)-1-(1-benzofuran-2-yl)-3-(4-hydroxyphenyl)-2-propen-1-one compound was obtained. Chalcone compound obtained was esterified with methacryloyl chloride and chalcone side group methacrylate monomer was synthesized. Synthesized chalcone-containing methacrylate monomer were polymerized with divinyl benzene and trimethylsilyl methacrylate monomers through free radical polymerization and cross-linked polymers were obtained. FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR techniques were used for the structural characterization. The chalcone groups in the polymers were removed by hydrolysis of the synthesized cross-linked polymers in acidic medium. Thus, cavities appropriate for the chalcone compound were created.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

**1. Giriş**

Yapısında heteroatom ihtiva eden halkalı bileşikler ve bunların türevleri, ziraat ve tıp alanında kullanılmaktadır. Bu bileşiklerden birisi de benzofurandır. Benzofuran, kaynama noktası 170 °C olan kolay polimerleşebilen kararsız bir sıvıdır.

Fonksiyonel gruplu polimerler, hem akademik hem de endüstriyel açıdan önemli bir yere sahiptir. Bu fonksiyonel gruplu polimerler, modifikasyona uygundur. Fotopolimerler, makromoleküler ve fotoduyarlı grubun özellikleri dikkate alınarak kullanılır. Bu gruplardan özellikle kalkon, timin veya kumarin gibi fotokrosslink olabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler, fotolitografi (Jeong ve ark. 2005), non-lineer optik materyal (Zhang ve ark. 1999), ileri mikroelektronik (Mizoguchi ve

Hasegawa 1996), likit kristal materyaller (Song ve ark. 2002) ve elektrofotografik kaplamalar (Allen ve ark. 1998) alanındaki önemlerinden dolayı polimer alanında oldukça önemli bir araştırma alanını içermektedir. Kalkon ve kalkon türevleri de bu özelliklerinden dolayı organik kimya, polimer kimyası ve tıp alanlarında büyük ölçüde dikkat çekmiştir. Kalkon halkası ihtiva eden çok sayıda doğal ve yapay bileşiğin önemli derecede biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (Trenor ve ark. 2004).

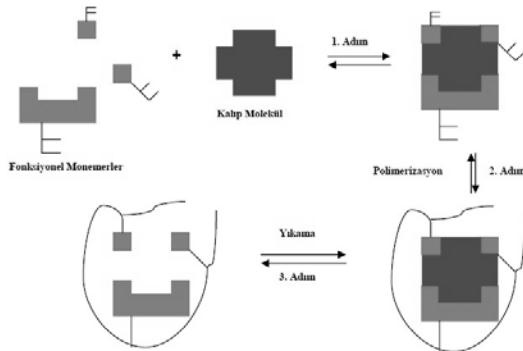
Moleküler baskılama (bellekleme) yöntemi, farklı yapılardan iyonların ve organik moleküllerin ayrılarak fonksiyonel ve akıllı polimer eldesi ve elde edilen polimerlerin çeşitli uygulamalarda

kullanılmasını hedefleyen yeni ve modern bir malzeme geliştirme yöntemidir.

Bu yöntemde, yapı, çevresi ile etkileşim kuran bir kalıp gibi davranır. Çapraz bağlanacak monomerler, yapı ile birlikte polimerleşir. Basit olarak monomerler, yuva molekülle bir kompleks oluşturur. Polimerizasyon gerçekleşikten sonra yuva molekülü uzaklaştırılır. Böylece çapraz bağlı polimer içerisinde yuva molekülünü tekrar bağlayabilecek bir boşluk oluşur (Diltemiz 2006). Baskı polimer hazırlama aşamaları Şekil 1.1 de özetlenmiştir.

Moleküler baskı polimerlerinin hazırlanması genellikle üç basamaklıdır. (Wulff ve ark. 1977; Mosbach ve Arshady 1981):

- Monomer ile kalıp molekülü arasında bir bağ oluşturulur.
- Çapraz bağlanmayı sağlayıcı kimyasal ile oluşturulan monomer – kalıp molekülü polimerleştirilir.
- Uygun bir yıkayıcı ile kalıp molekülü polimerden uzaklaştırılır.



Şekil 1.1. Moleküler baskılı polimer hazırlama aşamaları

## 2. Materyal ve Metot

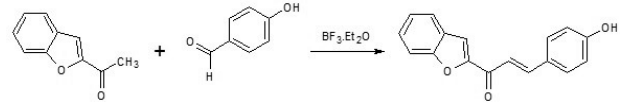
### 2.1. 1-(1-Benzofuran-2-il) Etanon'un Sentezi (BF)

1-(1-Benzofuran-2-il) etanon bileşiği literatüre göre sentezlendi (Coşkun 2008).

### 2.2. (2E)-1-(1-benzofuran-2-il)-3-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on'un Sentezi (BFH)

3 boyunlu 100 mL'lik reaksiyon balonuna (1-(1-benzofuran-2-yl)ethanone) dan 4 g (0,025 mol) ve

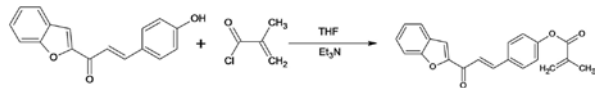
4-Hidroksi benzaldehitten 3,05 g (0,025 mol) ilave edildi. Bu karışımın içerisine 10 mL kuru 1,4-dioksan ilave edildi ve oda sıcaklığında bir süre karıştırıldı. Elde edilen karışıma 1,77 g (1,56 mL, 0,0125 mol) BF<sub>3</sub>.Et<sub>2</sub>O yavaş yavaş ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda 250 mL saf suda çöktürüldü. Çöken kısım süzüldü ve kurutuldu. Eterle yıkandı. % Verim: 40. E.n: 254 °C (Coşkun 2008).



Şekil 2.1. BFH'nin sentez reaksiyonu

### 2.3. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenil metakrilat'ın Sentezi (BFFM)

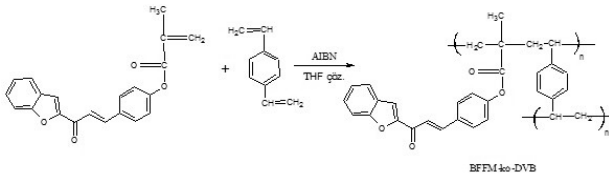
3 boyunlu 100 mL'lik bir reaksiyon balonuna BFH bileşiğinden (0,6 g, 0,00227 mol), trietilen aminden 0,25 g (0,35 mL, 0,0045 mol) ve 10 mL THF ilave edildi. Daha sonra 0°C'ye soğutulan reaksiyon karışımına damla damla 0,26 g (0,24 mL 0,0025 mol) Metakriloilchlorür ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışım suda çöktürüldü ve süzüldü. Kurutulduktan sonra etanolde kristallendirildi. Verim: % 40 (Coşkun 2008).



Şekil 2.2. BFFM'nin sentez reaksiyonu

### 2.4. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il]fenilmetakrilat-divinilbenzen Çapraz Bağlı Kopolimerin Sentezi [P (BFFM-ko-DVB%90)]

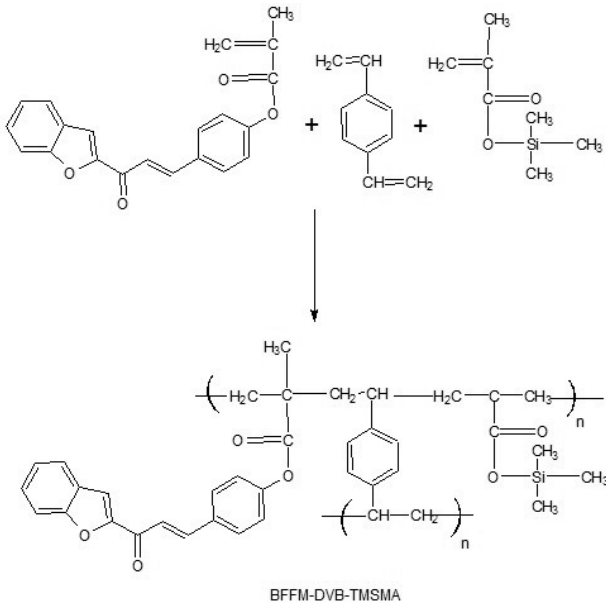
Kauçuk kapaklı polimerizasyon tüpüne 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-il)-3-oxoprop-1-en-1-il] fenil metakrilat'dan 0.05 g (0.16 mmol) 0.21 g (1.6 mmol) divinilbenzen ve çözücü olarak THF (3 mL) konuldu. Daha sonra başlatıcı olarak 0.004 g (0.20 mmol) AIBN ilave edildi. Elde edilen karışım, 60 °C'ye ayarlı yağ banyosuna konuldu ve 5 saat beklenildi. Oluşan kross-link polimer, polimer tüpünden çıkarılarak süzgeç kağıdı üzerinde oda sıcaklığında çözücünün uçması beklenildi. Polimerin yapısı FT-IR ile karakterize edildi. Kopolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. P(BFFM-ko-DVB%90)'nın Sentez Reaksiyonu

## 2.5. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]fenilmetakrilat-divinilbenzen-trimetil silil metakrilat Çapraz Bağlı Terpolimer Sentezi [P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)]

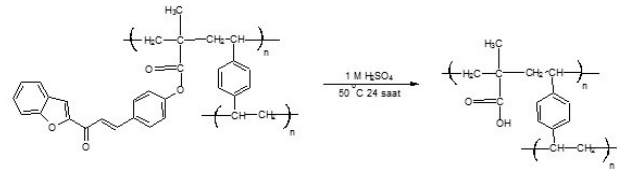
4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]fenilmetakrilat-divinil benzen-trimetilsilil metakrilat Sentezi 2.4'deki prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Terpolimerin oluşum reaksiyonu Şekil 2.4'de verilmiştir. Polimerin yapısı FT-IR ile karakterize edildi.



Şekil 2.4. P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) Sentez Reaksiyonu

## 2.6. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]fenilmetakrilat-divinilbenzen Polimerinin Asidik Hidrolizi

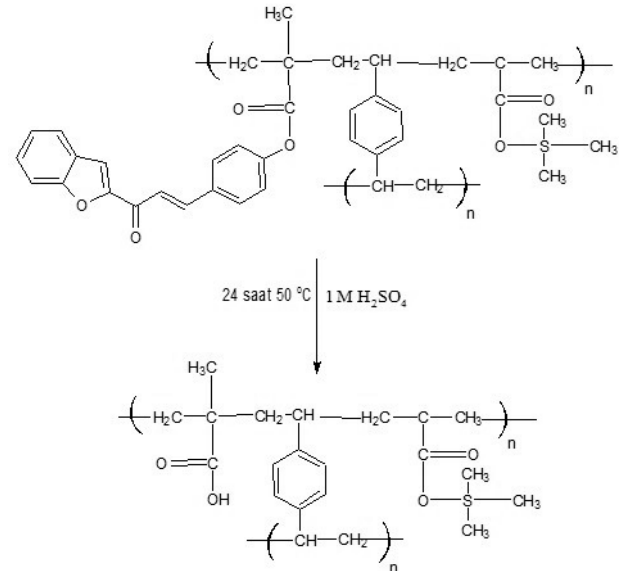
Sentezlenen polimer, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 24 saat boyunca 50 °C'de hidroliz edildi. Hidroliz sonrası elde edilen polimer süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan polimer saf su ve THF ile yıkanıp kurutulmaya bırakıldı. Hidrolizin olup olmadığı renk değişimi ve kütle kaybı ile gözlemlendi. FT-IR ile karakterize edildi. Asidik hidroliz sonrası oluşan reaksiyon Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. P(BFFM-ko-DVB%90) asidik hidrolizi sonrası oluşan reaksiyon.

## 2.7. 4-[(1E)-3-(1-benzofuran-2-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl]fenilmetakrilat-divinilbenzen-trimetil silil metakrilat Polimerinin Asidik Hidrolizi

Sentezlenen polimerin hidrolizi 2.6'daki prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Asidik hidroliz sonrası oluşan reaksiyon Şekil 2.6' da gösterilmiştir.

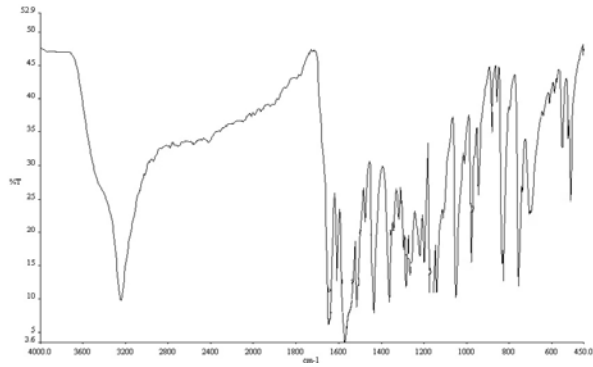


Şekil 2.6. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) asidik hidrolizi sonrası oluşan reaksiyon.

## 3. Bulgular

### 3.1. BFH'ın Karakterizasyonu

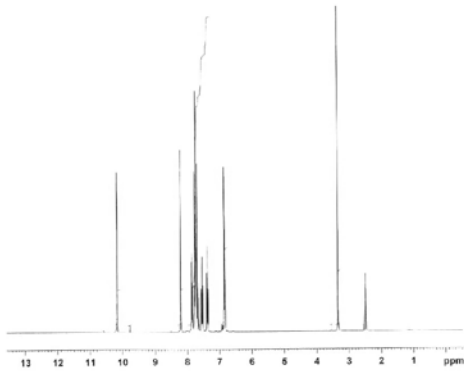
Sentezlenen kalkonun FT-IR spektrumu Şekil 3.1., değerlendirmesi Tablo 3.1., <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 3.2. ve değerlendirmesi Tablo 3.2'de verildi.



Şekil 3.1 BFH'in FT-IR Spektrumu

Tablo 3.1. BFH'in FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3246	OH gerilme
3100-3000	=CH gerilme(Aromatik)
1645	C=O gerilme
1609	Aromatik C=C gerilme
1575-1547	Alifatik C=C gerilme
1164	C-O-C asimtrik gerilme



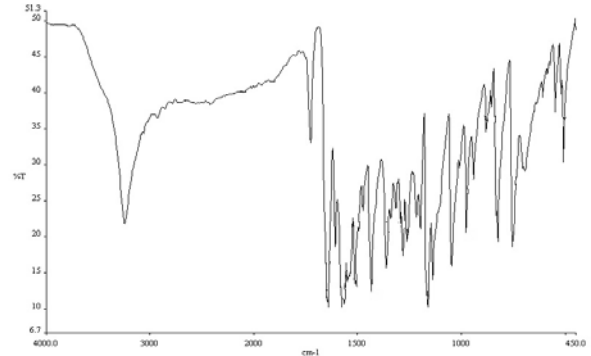
Şekil 3.2. BFH Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz)

Tablo 3.2. BFH'in ¹H-NMR sonuçları

Kimyasal Kayma(ppm)	Sinyal Türü
10,17	-OH
8,21-6,89	Aromatik halka protonları

### 3.2. BFFM'nin Karakterizasyonu

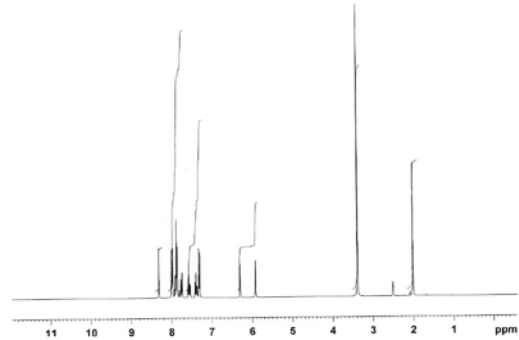
BFFM'in FT-IR spektrumu Şekil 3.3., değerlendirmesi Tablo 3.3., ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.4., değerlendirmesi Tablo 3.4'de verildi.



Şekil 3.3 BFFM'nin IR spektrumu

Tablo 3.3. BFFM'in FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3119-3000	=C-H gerilme(Aromatik)
1727	C=O gerilme
1646	C=O gerilme (C=C-C=O)
1609	Aromatik C=C gerilme
1580	Alifatik C=C gerilme
1164	C-O-C asimtrik gerilme



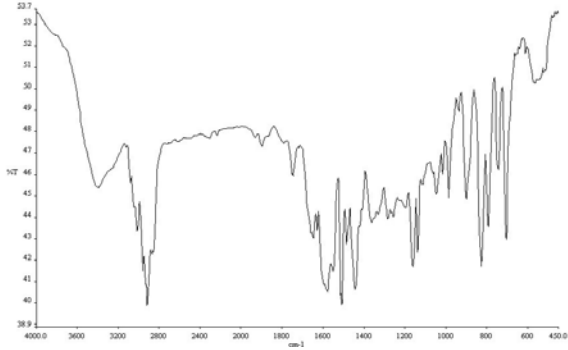
Şekil 3.4. BFFM Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz)

Tablo 3.4. BFFM'in ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
7.93- 7,15	Aromatik halka protonları
6.38	-CH <sub>2</sub> =C protonları (C=O'ye göre cis hidrojen)
5.78	-CH <sub>2</sub> =C protonları (C=O'ye göre trans hidrojen)
2,03	CH <sub>3</sub> protonları

### 3.3. P(BFFM-DVB%90)'in Karakterizasyonu

Kopolimerin FT-IR spektrumu Şekil 3.5, değerlendirmesi Tablo 3.5'de verilmiştir.



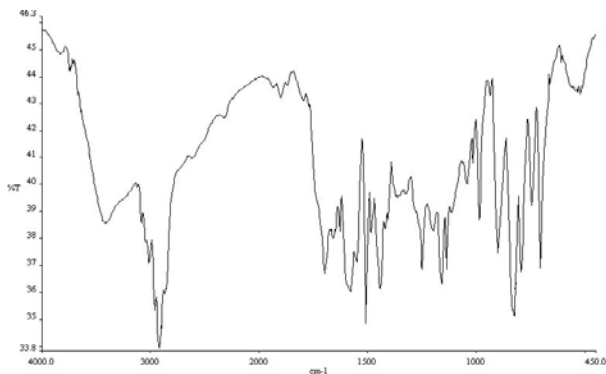
Şekil 3.5. P(BFFM-DVB%90)'nın FT-IR spektrumu

Tablo 3.5. Kopolimerin FT-IR sonuçları

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
2923	Alifatik C-H gerilme
1747	-O-C=O gerilme
1648	C=C gerilme (aromatik)
1166	C-O-C asimetrik gerilme

### 3.4. P(BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'in Karakterizasyonu

Terpolimerin FT-IR spektrumu Şekil 3.6, değerlendirmesi Tablo 3.6. verilmiştir.



Şekil 3.6. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'in FT-IR spektrumu.

Tablo 3.6. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5)'in IR spektrum değerlendirilmesi

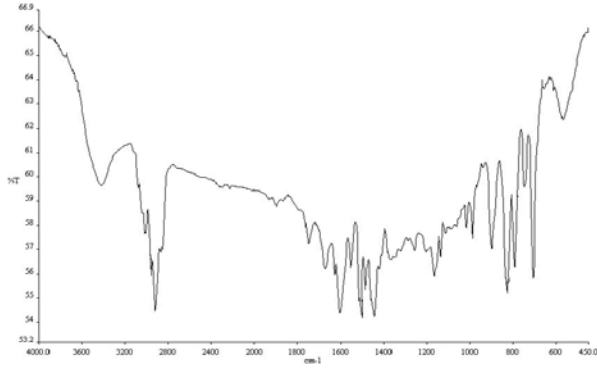
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3010-2921	=C-H gerilme (Aromatik)
1698	C=O gerilme
1252	Si-CH <sub>3</sub>
1158	C-O-C asimetrik gerilme

### 4. Tartışma ve Sonuç

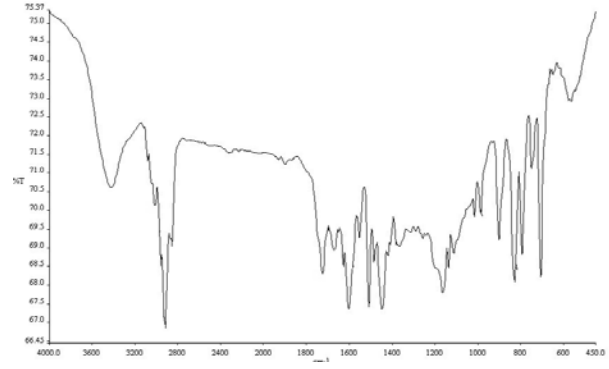
Bu çalışmada, ilk önce literatür ışığında asetil benzofuran sentezlenmiştir. Daha sonra kalkon bileşiği ve kalkon yan grubu monomer sentezlenmiştir. Serbest radikalik metotla (BFFM-DVB %90) çapraz bağlı kopolimer ve (BFFM-DVB %83-TMSMA %8,5) çapraz bağlı terpolimer sentezlenmiştir. Sentezlenen kalkon bileşiği ve monomerin karakterizasyonunda FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri kullanıldı. Polimerlerin karakterizasyonu ise çapraz bağlı polimerler olduğundan dolayı sadece FT-IR tekniğiyle yapılmıştır.

Polimerlerin hidrolizi asidik ortamda çalışıldı. Bunun için 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlandı. Kopolimer ve terpolimer, asidik ortamda 24 saat boyunca 50 °C'de karıştırıldı. Daha sonra süzüldü ve kurutuldu. Başlangıçta renksiz olan çözeltiler hidroliz sonrası açık sarı renk kazanmıştır. Hidroliz sonrası polimerlerdeki kalkon grupları ayrılarak karboksilli aside dönüşmüştür. Hidroliz sonrası kalkon gruplarının ayrılması sonucu boşluklar oluşmuştur.

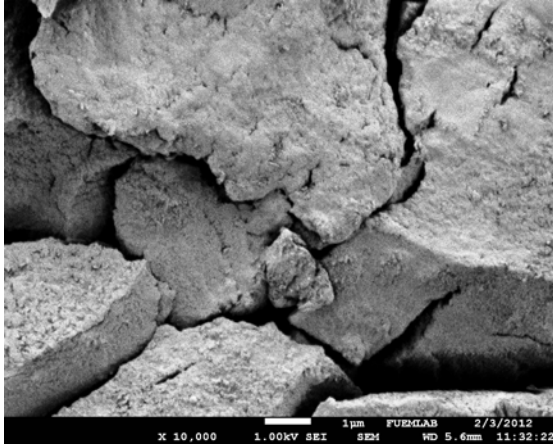
P(DVB % 90 - BFFM) kopolimerinde hidroliz sonrası % 44,4 kütle kaybı olmuştur. Hidroliz sonrası kopolimerin FT-IR spektrumu Şekil 4.1 de verilmiştir. FT-IR spektrumundaki en karakteristik pikler ise 1747 cm<sup>-1</sup> civarında asit C=O gerilmesi 1447 cm<sup>-1</sup> civarında C-H gerilmesi ve 1250 cm<sup>-1</sup> civarında da ester C-O gerilmesini göstermektedir. Hidroliz öncesi ve sonrasında kopolimerin SEM görüntüsü Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 te gösterilmiştir.



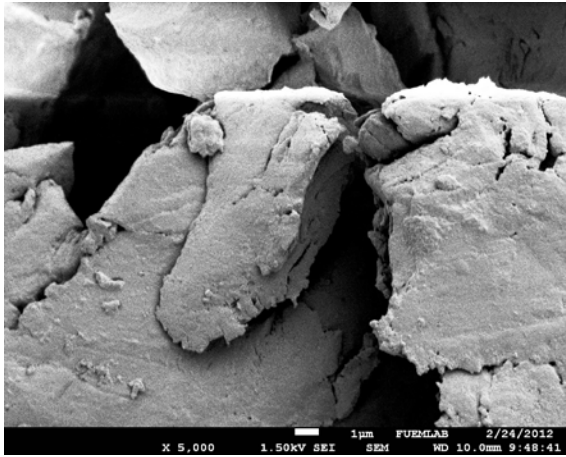
Şekil 4.1. P(BFFM-DVB%90) hidroliz sonrası FT-IR spektrumu



Şekil 4.4. (BFFM-DVB%83-TMSMA%8,5) hidroliz sonrası FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. Kopolimerin hidroliz öncesi SEM görüntüsü



Şekil 4.3. Kopolimerin hidroliz sonrası SEM görüntüsü

P(DVB%83-TMSMA%8,5-BFFM) terpolimerinde hidrolizi sonrası % 46,4 kütle kaybı olmuştur. Hidroliz sonrası kopolimerin FT-IR spektrumu Şekil 4.4 de verilmiştir. FT-IR spektrumdaki en karakteristik pikleri  $1736 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki asit C=O gerilmesi ve  $1166 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki ester C-O gerilmesidir.

## References

- Jeong, J.W., Kwon, Y., Han, Y.S., Park, L.S., 2005. Electroluminescent property and photolithographic process of photosensitive random copolymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **443**, 59-68.
- Zhang, L.Z., Li, Y., Liang, Z.X., Yu, Q.S., Cai, Z.G., 1999. New crosslinked polymer systems with high and stable optical nonlinearity. *Reactive and Functional Polymer*, **40**, 255-262.
- Mizoguchi, K., Hasegawa, E., 1996. Photoactive polymers applied to advanced microelectronic devices. *Polymers for Advanced Technologies*, **7**, 471-477.
- Song, D.M., Jung, K.H., Moon, J.H., Shin, D.M., 2002. Photochemistry of chalcone and the application of chalcone-derivatives in photoalignment layer of liquid crystal display. *Optical Materials*, **21**, 667-671.
- Allen, N.S., Khan, L., Edge, M., Billings, M., Verca, J., 1998. Studies on UV and thermally radical induced cross-linked polymer networks as charge-transport layers in electrophotographic coating applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **116**, 235-244.
- Trenor, S.R., Shultz, A.R., Love, B.J., Long, T.E., 2004. Coumarins in polymers: from light harvesting to photo-cross-linkable tissue scaffolds. *Chemical Reviews*, **104**, 3059-3077.
- Diltemiz, S.E., 2006. Dna'yı Tanıma Bölgelerine Sahip Moleküler Baskılanmış Polimer Tekniğine Dayalı Biyosensör Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 141.
- Coşkun, D., 2008, Benzofuran Sübstitüe  $\alpha,\beta$ -doymamış Ketonlar ve Türevlerinin Sentezi,

Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 131.

- Wulff, G., Grobe-Einsler, R., Vesper, W. ve Sahran, A., 1977. Enzyme-analogue built polymers, 5. On the specificity distribution of chiral cavities prepared in synthetic polymers. *Makromolekular Chemistry and Physics*, **178**, 2817-2825.
- Mosbach, K., Arshady, R., 1981, Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization. *Makromolekular Chemistry and Physics*, **182**, 687-692.