

**YAN DALDA OKSİM ESTERİ ve ETER
TAŞIYAN YENİ METAKRİLAT MONOMERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
ve METİL METAKRİLATLA
KOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sait KOLU

**DANIŞMAN
Doç. Dr. İbrahim EROL**

**KİMYA ANABİLİM DALI
HAZİRAN 2009**

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAN DALDA OKSİM ESTERİ ve ETER TAŞIYAN
YENİ METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve METİL METAKRİLATLA
KOPOLİMERİZASYONU**

Sait KOLU

DANIŞMAN

Doç. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2009

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. İbrahim EROL danışmanlığında

Sait KOLU tarafından hazırlanan

**“Yan dalda oksim esteri ve eter taşıyan yeni metakrilat monomerinin sentezi,
karakterizasyonu ve metil metakrilatla kopolimerizasyonu”**

başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

11 / 06 / 2009

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek lisans tezi olarak

Oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan Doç.Dr.Mustafa CEMEK

Üye Doç.Dr.İbrahim EROL

Üye Yard.Doç.Dr.Mehmet KARABACAK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Doç.Dr.Zehra BOZKURT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YAN DALDA OKSİM ESTERİ ve ETER TAŞIYAN YENİ METAKRİLAT MONOMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve METİL METAKRİLATLA KOPOLİMERİZASYONU

Sait KOLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmada öncelikle 2-metil-1-[[1-(4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil)etilidene) amino]oksi]prop-2-en-1-on (NBOEMA) monomeri sentezlendi ve monomerin karakterizasyonu yapıldı. Daha sonra NBOEMA'nın, radikalik kopolimerizasyon yöntemi ile 1,4-dioksan çözücüsünde 60 ± 1 °C sıcaklıkta AIBN başlatıcısı kullanılarak metil metakrilat(MMA) monomeri ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimerin yapıları, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi elementel analiz ile belirlendi. Kopolimersazyondaki monomerlerin reaktiflik oranları Kelen-Tüdos(K-T) ve Fineman-Ross(F-R) metotları kullanılarak hesaplandı. Kopolimerlerin termal davranışları, termogravimetrik analiz(TGA) yöntemi kullanılarak belirlendi.

2009, 75 sayfa

Anahtar Kelimeler:2-metil-1-[[1-(4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil)etilidene) amino]oksi]prop-2-en-1-on(NBOEMA), Metil metakrilat, Monomer reaktivite oranları

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and COPOLYMERIZATION with METHYL METHACRYLATE of NEW METHACRYLATE MONOMER with SIDE CHAIN OXIME ESTER and ETHER GROUP

Sait KOLU

Afyon Kocatepe University

Institute for the Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. İbrahim EROL

In the this thesis, firstly 2-metil-1-{{(1-{{4-{{(4-nitrobenzil)oksi}fenil}etilidene) amino}oksi}prop-2-en-1-on (NBOEMA) monomer monomer was prepared and characterized. The free radical copolymerization of this monomer with Methylmethacrylate (MMA) was carry out in 1,4 dioxane solvent by using AIBN initiator at 60 ± 1 °C. The copolymers were charecterized by IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ techniques. Elemental analysis was used to determine the molar fraction of NBOEMA and MMA in the copolymers. The monomer- reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen –Tüdös (K-T) and Fineman-Ross (F-R) linearization methods. The thermal behaviours of copolymers with various compositions were investigated by thermogravimetric analysis (TGA).

2009, 75 Pages

Key Words: 2-methyl-1-{{(1-{{4-{{(4-nitrobenzyl)oxi}phenil}ethylidene) amino}oxy} prop-2-en-1-on(NBOEMA), Methylmethacrylate, Monomer reactivity ratios.

TEŞEKKÜR

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

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

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

Sait KOLU

AFYONKARAHİSAR, Mayıs 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	3
2.1 Polimerizasyon Prosesleri	3
2.1.1 Çözelti Polimerizasyonu	3
2.2 Homopolimer ve Kopolimer	3
2.3 Polimerleşme Reaksiyonları	4
2.3.1 Serbest radikal polimerizasyonu	4
2.3.1.1 Başlatıcılar	5
2.3.1.2 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	6
2.3.2 Radikalik polimerizasyon kinetiği	7
2.3.2.1 Başlama basamağı	7
2.3.2.2 Çoğalma basamağı	8
2.3.2.3 Sonlanma basamağı	9
2.4 Kopolimerizasyon	11
2.4.1 Kopolimerizasyon çeşitleri	12
2.4.1.1 İdeal kopolimerizasyon	12
2.4.1.2 Seçenekli kopolimerizasyon	13
2.4.1.3 Blok kopolimerizasyon	14
2.5 Monomer Reaktivlik Oranlarını Hesaplama Yöntemleri	15
2.5.1 Kelen-Tüdos(K-T) yöntemi	15
2.5.2 Fineman-Ross(F-R) yöntemi	16
2.5.3 İverted Fineman-Ross yöntemi	16
2.6 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	17

2.7	Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	18
2.7.1	Diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC)	18
2.7.2	Termogravimetrik metod(TGA)	18
2.7.3	Diferansiyel termal analiz(DTA)	19
3.	OKSİM ESTERLERİ VE METAKRİLAT POLİMERLERİ	20
3.1	Oksimler	20
3.1.1	Oksimlerin Adlandırılması	22
3.1.2	Oksimlerin Geometrik İzomerleri	24
3.1.3	Oksimlerin Özellikleri	25
3.1.4	Oksimlerin Eldesi	26
3.1.4.1	Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	26
3.1.4.2	Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	27
3.1.4.3	Nitrolama Yöntemiyle	27
3.1.4.4	Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden	28
3.1.4.5	Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla	28
3.1.5	Oksimlerin Kullanım Yerleri	29
3.1.6	Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	30
3.1.7	Oksimlerin Reaksiyonları	32
3.1.7.1	Oksimlerin mineral asitlerle reaksiyonları	33
3.1.7.2	Oksimlerin klorlanma reaksiyonları	33
3.1.7.3	Oksimlerin farklı reaktiflerle amin, daimin ve ketimlere dönüşü	33
3.1.7.4	Oksimlerin oksitlenme reaksiyonları	34
3.1.8	Oksim bileşikleri üzerine yapılmış bazı çalışmalar	34
3.2	Metakrilat Polimerleri	37
3.2.1	Sodyum Metakrilat ve Oksoetil Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	37
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	44
4.1	Materyal	44
4.1.1	Kullanılan araç ve gereçler	44
4.1.2	Kullanılan kimyasallar	44

4.1.3 Kullanılan cihazlar	45
4.2 Yöntem	45
4.3 Sentez	48
4.3.1 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanon bileşiminin sentezi	48
4.3.2 N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanimine bileşiminin sentezi	49
4.3.3 2-metil-1-{{1-4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etilidene) amino}oksi} prop-2-en-1-on (NBOEMA) monomerinin sentezi	49
4.3.4 Poli(NBOEMA) homopolimerinin sentezi	50
4.3.5 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerinin sentezi	51
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	53
5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle karakterizasyonu	53
5.1.1 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanon bileşiminin karakterizasyonu	53
5.1.2 N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanimine bileşiminin karakterizasyonu	54
5.1.3 NBOEMA monomerinin karakterizasyonu	55
5.1.4 Poli(NBOEMA) homopolimerinin karakterizasyonu	57
5.1.5 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerinin karakterizasyonu	60
5.2 Homopolimerlerin ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri	63
5.2.1 Poli(NBOEMA) polimerinin ve Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerinin termogramları	63
5.3 Kopolimerdeki Monomer Bileşimlerinin belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması	66
5.3.1 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerinin bileşiminin belirlenmesi ve monomer reaktivite oranlarının hesaplanması	66
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
7. KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	xii

SİMGELER ve KISALTMALAR

1. Simgeler

M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
I ₂	Başlatıcı
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
r _{MMA}	MMA Monomerinin Reaktivite Oranı
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
r _{NBOEMA}	NBOEMA Monomerinin Reaktivite Oranı
k	Reaksiyon Hız Sabiti
M _n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

2. Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
F-R	Fineman-Ross Yöntemi
K-T	Kelen-Tüdös Yöntemi
MMA	Metil metakrilat
NBOEMA	2-metil-1-[[[1-(4-[(4nitrobenzil)oksi]fenil)etilidine)amino]oksi] prop-2-en-1-on
Poli(NBOEMA-co-MMA)	NBOEMA ve MMA Monomerlerinden Oluşan Kopolimerler
TGA	Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Polivinil klorür(PVC) homopolimeri	3
Şekil 2.2	Poli(etilenglikotereftalat) kopolimeri	4
Şekil 2.3	Benzoil peroksit ve AIBN(Azobisizobütironitril) başlatıcıları	5
Şekil 2.4	Benzoil peroksit başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	5
Şekil 2.5	AIBN başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	6
Şekil 2.6	Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	6
Şekil 2.7	Radikallerin monomere katılma katılma reaksiyonu	8
Şekil 2.8	Birleşme ile sonlanma reaksiyonu	9
Şekil 2.9	Orantsız sonlanma reaksiyonu	9
Şekil 2.10	Radikalik sonlanma reaksiyonu	10
Şekil 3.1	n-bütildoksim	22
Şekil 3.2	<i>Syn</i> -benzaldoksimin yapısı	23
Şekil 3.3	<i>Anti</i> -benzaldoksimin yapısı	23
Şekil 3.4	<i>syn</i> -p-tolilfenil ketoksim veya <i>anti</i> -fenil-p-tolil ketoksimin yapısı	23
Şekil 3.5	<i>Syn</i> - α -dioksimlerin yapısı	23
Şekil 3.6	<i>Amphi</i> - α -dioksimlerin yapısı	23
Şekil 3.7	<i>Anti</i> - α -dioksimlerin yapısı	23
Şekil 3.8	Benzildioksimin Stereoizomerleri	24
Şekil 3.9	Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu	25
Şekil 3.10	Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonları	27
Şekil 3.11	Ketiminlerden Oksim Eldesi	27
Şekil 3.12	Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi	27
Şekil 3.13	Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi	28
Şekil 3.14	Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi	29
Şekil.3.15	Oksimlerin kuvvetli asitlerle tuzlarına dönüşüm reaksiyonu	33
Şekil 3.16	Oksimlerin klorlanma reaksiyonu	33
Şekil 3.17	Oksimlerin primer amine dönüş reaksiyonu	33
Şekil 3.18	Dioksimlerin diaminlere dönüşüm reaksiyonu	33
Şekil 3.19	Ketoksimlerin ketiminlere dönüşüm reaksiyonu	34
Şekil 3.20	Aldoksimlerin nitriloksitlere dönüşüm reaksiyonu	34
Şekil 3.21	<i>Vic</i> -dioksimlerin oksitlenme reaksiyonu	34
Şekil 3.22	Geranil ve Neril Metakrilatın sentezinde Oksim esterlerinin açıl	

transfer maddesi olarak kullanılması	36
Şekil 3.23 <i>p</i> -siyanobenzoil oksim antraquinon bileşiğinin Uv ışığı altında parçalanma reaksiyonu	37
Şekil 3.24 2-hidroksi etil metakrilat monomerinin sentezi	38
Şekil 3.25 2-hidroksi etil metakrilatın stirenle kopolimerleşme reaksiyonu	38
Şekil 3.26 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerinin sentezi	39
Şekil 3.27 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın metil metakrilat ile kopolimerleşme reaksiyonu	39
Şekil 3.28 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın bakır ve nikel metalleri ile reaksiyonu	40
Şekil 3.29 2-[3-(6-tatralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksi etil metakrilat(TSHEMA) monomerinin sentezi	41
Şekil 3.30 2-[3-(6-tatralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) monomerinin sentezi	41
Şekil 3.31 2-[3-(6-tatralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu	42
Şekil 3.32 [2-okso-2-(4 metil) fenil amino] etil metakrilat(PEMA) monomerinin sentezi	42
Şekil 3.33 [2-okso-2-t-bütül amino] etilen metakrilat(TBAMA) monomerinin sentezi	43
Şekil 4.1 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanon sentezi	46
Şekil 4.2 Oksim sentezi	46
Şekil 4.3 NBOEMA monomeri sentezi	47
Şekil 4.4 Homopolimer sentezi	47
Şekil 4.5 Kopolimer sentezi	48
Şekil 4.6 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanon sentezi	48
Şekil 4.7 N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanimine bileşiğinin sentezi	49
Şekil 4.8 2-metil-1-{{(1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etilidene)amino}oksi} prop-2-en-1-on monomeri (NBOEMA) sentezi	50
Şekil 4.9 Poli(NBOEMA) homopolimerinin sentezi	51
Şekil 4.10 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerinin Sentezi	52
Şekil 5.1 1-{4-[(4- nitro benzil) oksil] fenil} etanon bileşiğinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	53

Şekil 5.2	N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanimine bileşiğinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	54
Şekil 5.3	NBOEMA monomerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	55
Şekil 5.4	NBOEMA monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 5.5	NBOEMA monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	57
Şekil 5.6	Poli(NBOEMA) homopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	58
Şekil 5.7	Poli(NBOEMA) homopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	59
Şekil 5.8	Poli(NBOEMA) homopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	60
Şekil 5.9	Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu	61
Şekil 5.10	Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 5.11	Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	63
Şekil 5.12	Poli(NBOEMA) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	64
Şekil 5.13	Poli(NBOEMA-co-MMA) (%6.8 / %93.2) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	65
Şekil 5.14	Poli(NBOEMA-co-MMA) (%23.2 / %76.8) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	65
Şekil 5.15	Poli(NBOEMA-co-MMA) (%46.4 / %43.6) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	66
Şekil 5.16	Başlangıç NBOEMA (M ₁) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki NBOEMA (m ₁) monomer bileşimi	68
Şekil 5.17	Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (η- ε) grafiği	69
Şekil 5.18	Poli(NBOEMA-co-MMA) sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği	70
Şekil 6.1	Monomerlerin genel yapısı	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1	Sentezlenen poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerin başlangıç monomer, başlatıcı, çözücü bileşimleri	52
Çizelge 5.1	Poli(NBOEMA) ve Poli(NBOEMA-co-MMA) polimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları(DSC) ve termal davranışları	63
Çizelge 5.2	Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerindeki N elementel analiz sonuçları	66
Çizelge 5.3	Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerindeki NBOEMA-MMA birimlerinin yüzde bileşimi ve yüzde dönüşümler	67
Çizelge 5.4	Poli(NBOEMA-co-MMA) sistemi için F-R ve K-T parametreleri	69

1. GİRİŞ

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

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

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

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yy'ın ortalarına rastlar. Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patenti alındı. 1910 yılında Belçika'lı Baekeland, bakalit diye bilinen bileşiği keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğin doğal kauçuğun, iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu. 1920-30 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. Son 35 yıl içinde ise çok büyük gelişmeler oldu. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı. 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon ton civarında olmuştur.(İnt.Kyn.1)

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

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

2. POLİMERLER

2.1. Polimerizasyon Prosesleri

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

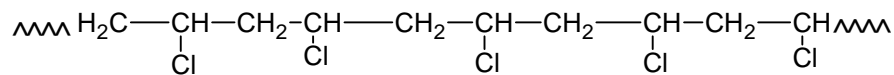
1. Çözelti polimerizasyonu.
2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu.
3. Süspansiyon polimerizasyonu.
4. Emülsiyon polimerizasyonu.

2.1.1. Çözelti polimerizasyonu

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

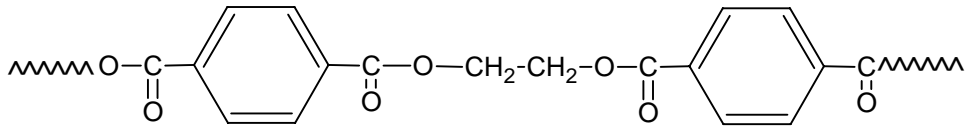
2.2. Homopolimer ve Kopolimer

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



Şekil 2.1 Polivinil klorür(PVC) homopolimeri

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



Şekil 2.2 Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri

2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

- 1- Kondenzasyon polimerizasyonu.
- 2- Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

- A) Serbest radikal polimerizasyonu.
- B) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu (Erol 2002).

2.3.1. Serbest radikal polimerizasyonu

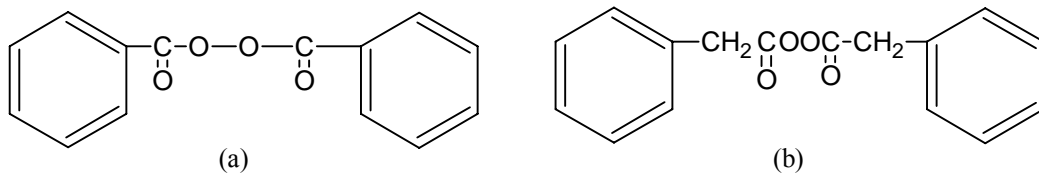
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden 1992). Bu prosede her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer

molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal 1994).

2.3.1.1. Başlatıcılar

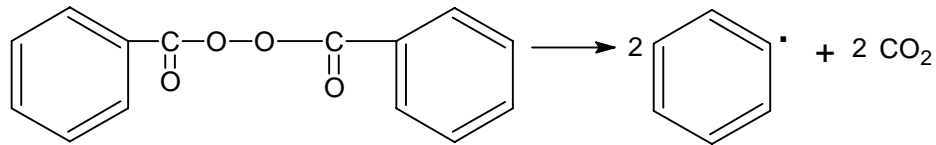
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

A) 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.



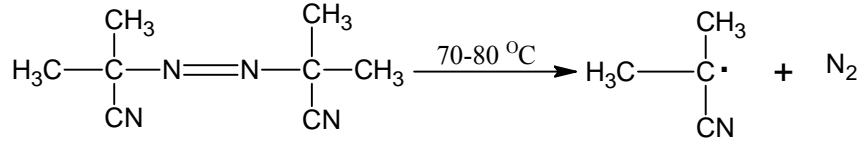
Şekil 2.3 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları

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



Şekil 2.4 Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

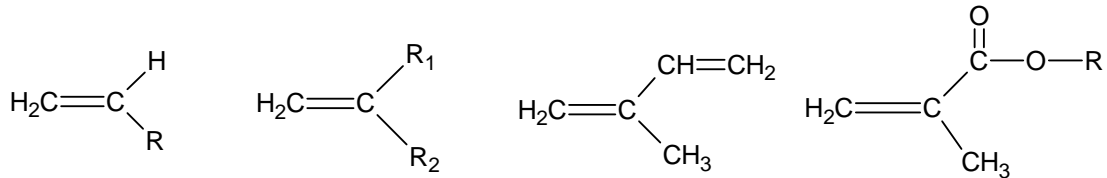


Şekil 2.5 Azobisisizobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

2.3.1.2. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

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



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

Şekil 2.6 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

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

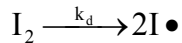
2.3.2. Radikalik polimerizasyon kinetiği

2.3.2.1. Başlama basamağı

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

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

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



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

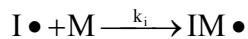
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d: Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f: Başlatıcının etkinlik faktörü.

[I₂]: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

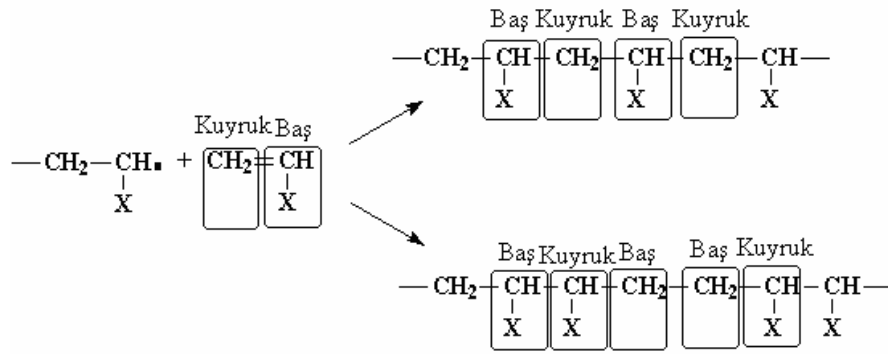
$$r_i = k_i \cdot [I\bullet][M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısında dikkate alacak olursa,

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

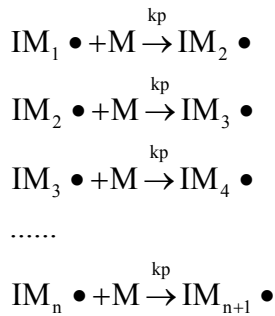
2.3.2.2. Çoğalma basamağı

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



Şekil 2.7 Radikallerin monomere katılma reaksiyonu

Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır.



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

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

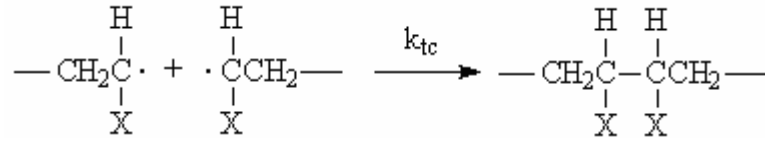
Buradaki $[R\bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur.

2.3.2.3. Sonlanma basamağı

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

a) Birleşme ile sonlanma

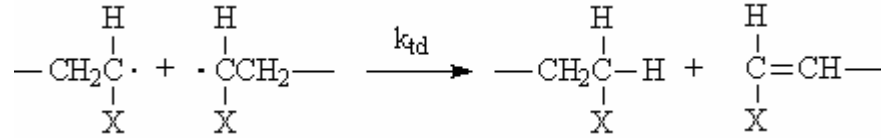
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

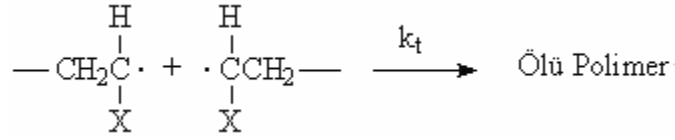
b) Orantısız sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.9 Orantısız sonlanma reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.10 Radikalik sonlama reaksiyonu

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

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

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

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

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

$$r_d = 2k_d f[\text{I}_2] \quad (2.8)$$

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[\text{R}\cdot] = \sqrt{\frac{2k_d f[\text{I}_2]}{2k_t}} \quad (2.9)$$

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

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} [\text{I}_2]^{1/2} [\text{M}] \quad (2.11)$$

Polimerizasyon hız sabiti K;

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

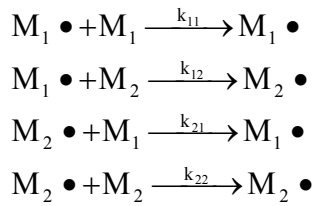
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

$$r_p = K[I_2]^2[M] \quad (2.13)$$

2.4. Kopolimerizasyon

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{array}{c} A-A-A-A \\ | \quad | \\ B \quad B \end{array} \quad \text{denir (Saçak 2004).}$$

2.4.1. Kopolimerizasyon çeşitleri

2.4.1.1. İdeal kopolimerizasyon

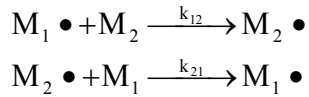
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan $M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada

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

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-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0.35$ ve $r_2=3.10$, $r_1.r_2=1.09$).

2.4.1.2. Seçenekli kopolimerizasyon

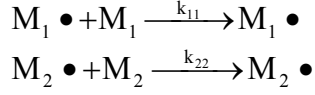
Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivlik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu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



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$ ilişkisi vardır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0.30$ ve $r_2=0.07$, $r_1.r_2 = 0.021$).

2.4.1.3. Blok kopolimerizasyonu

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



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

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

1) $r_1 = r_2$ hali

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5. Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

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

Reaktiflik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğrattılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçmeler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tesbit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

2.5.1. 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-Tüdos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

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

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse (2.16) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

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

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

2.5.2. Fineman-Ross(F-R) yöntemi

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

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

2.5.3. 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).

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

2.6. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

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

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

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

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

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

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

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

2.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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

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

2.7.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

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

2.7.2. Termogravimetrik metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal

termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.7.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

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

3. OKSİM ESTERLERİ VE METARİLAT POLİMERLERİ

3.1. Oksimler

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

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

Vic-dioksimler ve bunların türevlerinin meydana getirdiği ligandlar çok önemli bir sınıf olup, geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bazı oksimlerden organik, analitik, inorganik, biyokimya ve endüstri kimyasında değişik amaçlar için genişçe yararlanılmaktadır. Geçiş metaller ile oksimlerin meydana getirmiş olduğu bileşikler ilk olarak Tschugaev tarafından 1907 yılında hazırlanmış olup, günümüze kadar bir çok bileşik yapılmıştır.

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

Vic-dioksimlerle günümüze kadar simetrik iki substitentli ve tek substitentli glioksimler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle tek substitentli glioksimler üzerinde bir çok çalışma başarıyla gerçekleşmiştir. Vic-dioksimlerin bu yer değiştirme şekli bileşiklerin ve onların komplekslerinin znrlğn, yapısını ve kararlılığını etkiler.

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

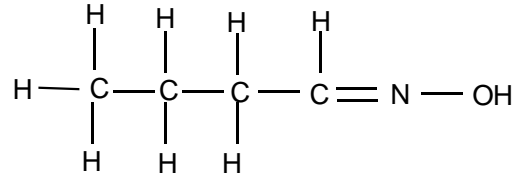
Oksim liganlarının değişik geometrileri ve substitentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç görevi ile birlikte, kimyasal işlemlerde de katalizör olarak da kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar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

Visinal dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır. O zamandan günümüze bir çok makrosiklik ve BF₂⁺-köprü oksimler sentezlenmiştir. Son zamanlarda metal içeren oksim kompleksleri tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknesyum(V) ve

Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılır.

3.1.1. Oksimlerin Adlandırılması

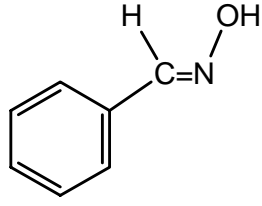
“Oksim” ismi, oksimin isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna “oksım” kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Örneğin n-bütüldoksım Şekil 3.1 'de gösterilmektedir.



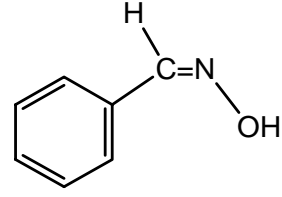
Şekil 3.1 n-bütüldoksım

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

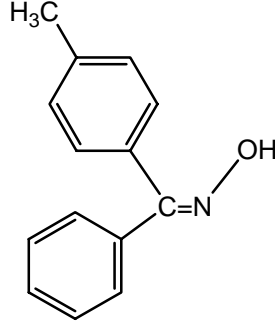
Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğu konfigurasyon *anti* formundadır. Şekil 3.2'de *syn*-, Şekil 3.3'de *anti*-benzaldoksım gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksım grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstitüentlerin yerine göre seçilir. Şekil 3.4'de *syn*-p-tolilfenil ketoksım veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksımı belirtmektedir.



Şekil 3.2 *Syn*-benzaldoksim

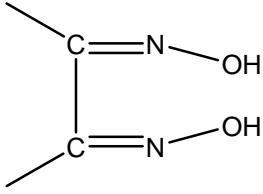


Şekil 3.3 *Anti*-benzaldoksim

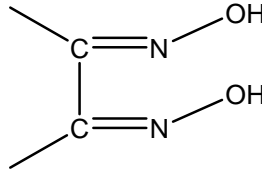


Şekil 3.4 *syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksim

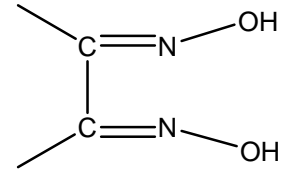
α -dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7).



Şekil 3.5. *Syn*-



Şekil 3.6. *Amphi*-



Şekil 3.7. *Anti*-

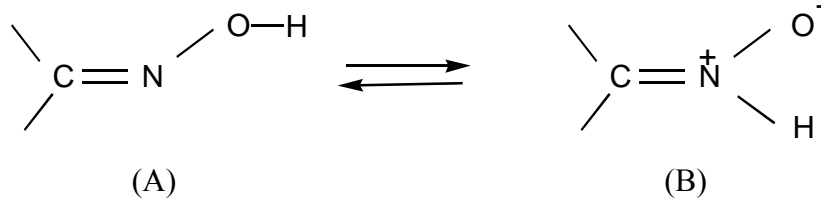
Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amfi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *Amphi*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

Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir. *Anti*-formlarda erime noktaları, *amphi*- ve *syn*- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde *anti*-benzildioksim için 273 °C, *syn*-benzildioksim için 206 °C ve *amphi*-

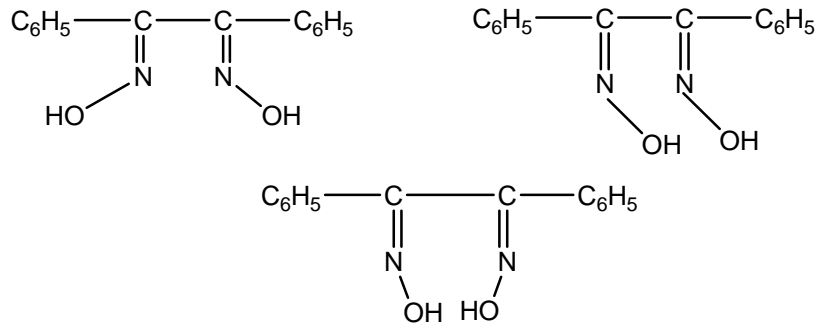
benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetric grubların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir.

3.1.2. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

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



O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması Şekil B'nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Benzildioksimin Stereoizomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların

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

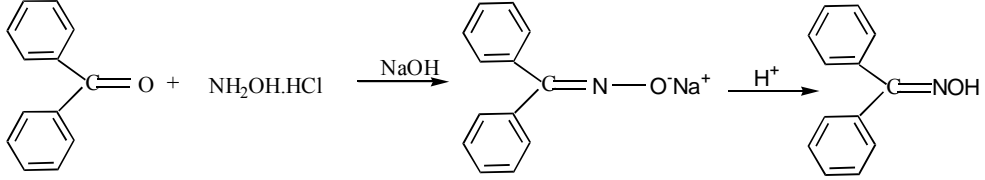
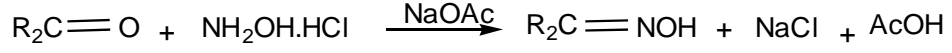
Dimetilgliksimin B₁₂ vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabilceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co(III) kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaev tarafından izole edilmiş, daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekslerin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

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

3.1.4. Oksimlerin Eldesi

3.1.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

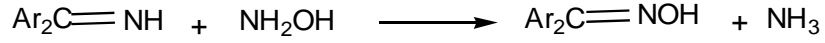
Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH'larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözültü pH'ına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 3.10 Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonları

3.1.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

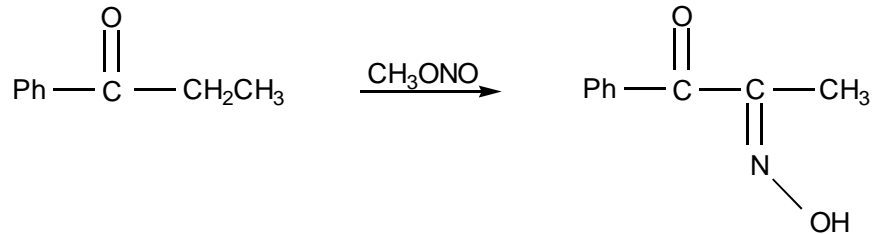
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler.



Şekil 3.11 Ketiminlerden Oksim Eldesi

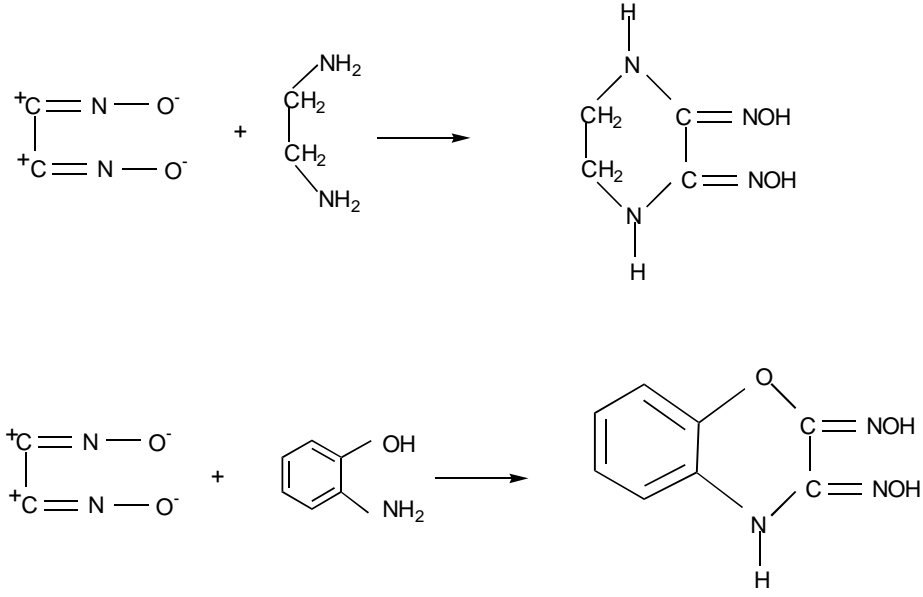
3.1.4.3. Nitrolama Yöntemiyle

Şekil 3.12'de gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksim'lerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 3.12 Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi

3.1.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden



Şekil 3.14 Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

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

3.1.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri

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

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; 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 yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksil alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.

3.1.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

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

Aldoksimler ve ketoksimler için IR spektroskopisindeki karakteristik bandlar $3300-3130\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{OH})$, $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{C=N})$, $1000-930\text{ cm}^{-1}$ de $\nu(\text{N-O})$ titreşimlerine aittir. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında oksimin (O-H) grubuna ait gerilme titreşimleri O-H grubunun serbest olması sebebiyle $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. Vic-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 3.5, 3.6, 3.7). Örneğin; *anti*-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönelmişlerdir ve *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadırlar.

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

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

Vic-dioksimlerde $\nu(\text{N}-\text{O})$ bandı $970-925 \text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir.⁷⁴ N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilgliksimlerde 952 cm^{-1} , *anti*-klorgliksimlerde 978 cm^{-1} , *anti*-diklorgliksimlerde 1000 cm^{-1} dir.

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

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

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

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

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

3.1.7. Oksimlerin Reaksiyonları

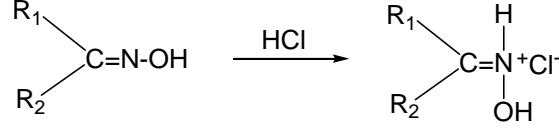
Oksimler, kararlı maddeler olmalarına rağmen ısı ve ışıkta bekletildiklerinde bozunurlar. Işık ve havadan korunsalar bile bozunmalar sonucunda esas karbonil bileşiği ve azotlu inorganik karışım maddeleri meydana gelir.

Oksimlerin en bilinen reaksiyonlarından biri Beckman dönüşümüdür. Burada ketoksimler asitler ile etkileştirilerek amide dönüşürler. Beckman çevrilmesinde en çok sülfürik asit, polifosforik asit ve fosfor pentaklorür gibi maddeler reaktif olarak kullanılırlar.

Oksimlerin diğer önemli reaksiyonları ketonlara hidroliz olabilmeleri, amin ve hidroksilamin türevlerine indirgenebilmeleri ile nitro bileşiklerine yükseltgenebilmeleridir. Oksimler çoğu kez heterosiklik bileşiklerin sentezi için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar ve burada oluşan reaksiyonlar doğrudan doğruya çift bağa katılma reaksiyonlarıdır. Oksimlerin diğer bir ilginç reaksiyonu da aminlerle kondenzasyona girerek hidroksilamin eliminasyonu ile bir Schiff bazı oluşturmalarıdır. Bu reaksiyon özellikle aynı molekül üzerinde bulunan bir oksim ve bir amin arasında meydana geldiğinde yeni halka yapıları ortaya çıkmaktadır. Kuvvetli mineral asitlerle tuz oluştururlar ve bunun sonucunda farklı geometrik izomerleşme gösterirler. Oksimlerin birçok reaksiyonları vardır. Önemli reaksiyonları:

3.1.7.1. Oksimlerin mineral asitlerle reaksiyonları

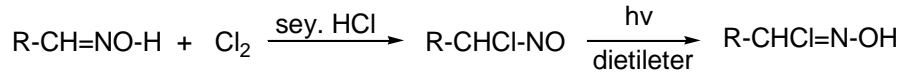
Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar, *syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile *anti*- izomerlerine dönüşür.



Şekil.3.15 Oksimlerin kuvvetli asitlerle tuzlarına dönüşüm reaksiyonu

3.1.7.2. Oksimlerin klorlanma reaksiyonları

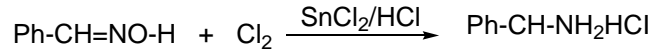
Aldoksimlerin normal klorlanmasından kloronitrozo bileşiği⁷⁸ üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit türevleri elde edilir.



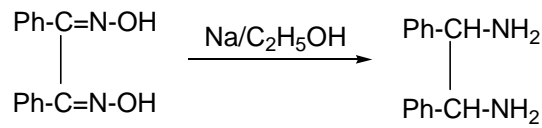
Şekil.3.16 Oksimlerin klorlanma reaksiyonu

3.1.7.3. Oksimlerin farklı reaktiflerle amin, daimin ve ketiminlere dönüşü

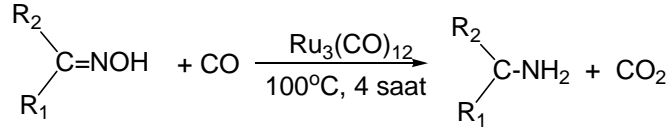
Oksimler, çeşitli reaktiflerle, imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *Vic*-dioksimlerde kolayca diaminlere indirgenebilir. Ayrıca Rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde ketoksim, ketiminlere indirgenir.



Şekil 3.17 Oksimlerin primer amine dönüş reaksiyonu



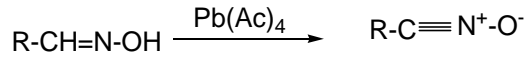
Şekil 3.18 Dioksimlerin diaminlere dönüşüm reaksiyonu



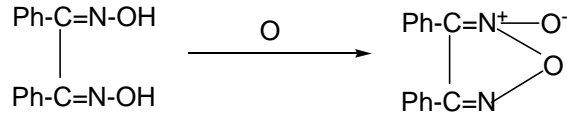
Şekil 3.19 Ketoksimlerin ketiminlere dönüşüm reaksiyonu

3.1.7.4. Oksimlerin oksitlenme reaksiyonları

Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı, değişik ürünler oluşur. Aldoksimler $-78^\circ C$ 'de oksitlendiğinde nitril oksitleri verir. *Vic*-dioksimler ise oksitlendiklerinde furoksanları verirler.



Şekil 3.20 Aldoksimlerin nitriloksitlere dönüşüm reaksiyonu



Şekil 3.21 *Vic*-dioksimlerin oksitlenme reaksiyonu

3.1.8. Oksim Bileşikleri üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar

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

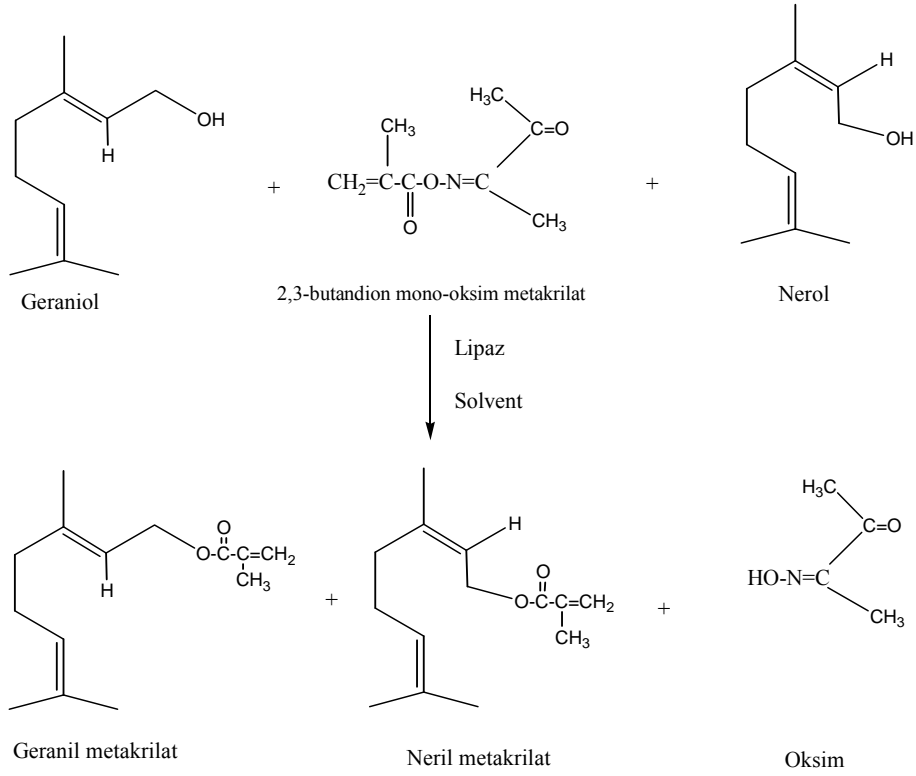
Lees ve arkadaşları, Ni(II) ile mono oksimler olarak koordine olan kinolin-2-aldoksim ve izo-kinolin-3-aldoksimin sentezini ve kompleksleşme karakteristiğini açıklamışlardır. Onlar Infrared (IR) ve yansıma spektra yoluyla bu bileşikleri

incelemişlerdir. Mohan ve arkadaşları, bazı başka Ni(II) tuzları ile mono oksim kompleksleri üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu kompleksleri karakterize etmişler. Bouet, üç yeni β -furfuraldoksimler ve bunların Cd(II) ile olan kompleksleri hazırlamış ve bunları da IR ve NMR cihazları ile incelemiştir.

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

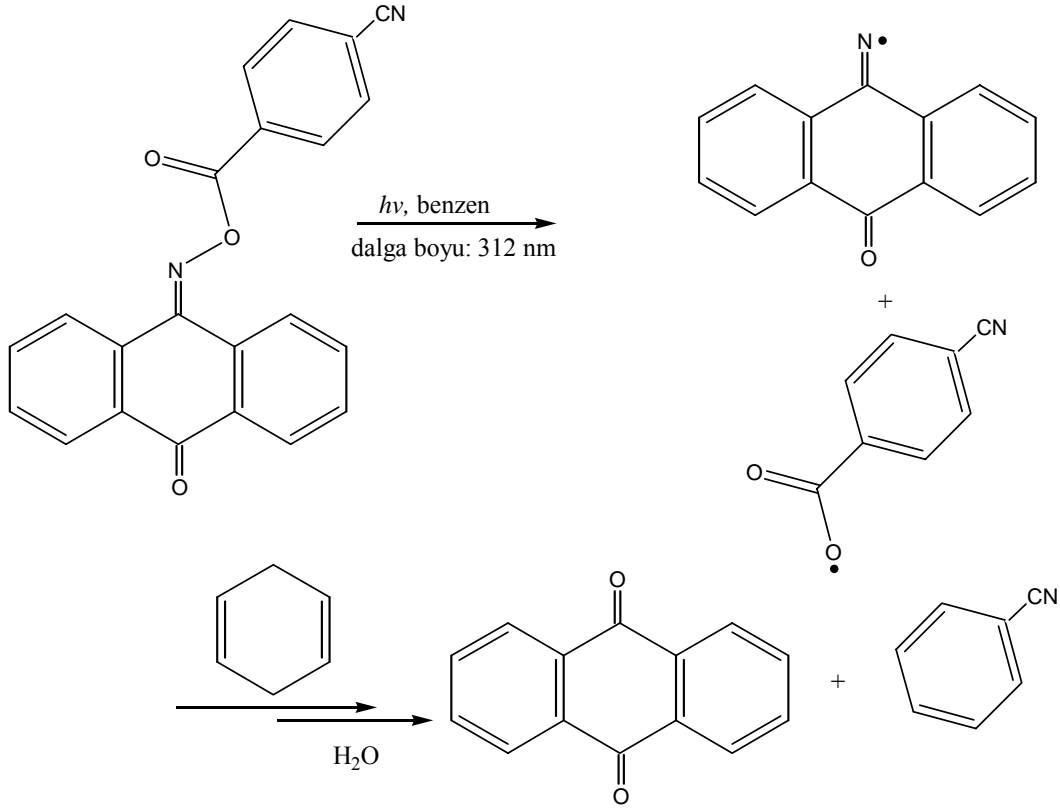
Dioksim ligandları, bir oksim protununun ayrılması yoluyla nötral dioksimler yada mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Rutenyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır.

Athawale ve çalışma grubu(2002), oksim ester grubu taşıyan bileşiklerin açıl transfer maddesi olarak kullanılabilirliğini raporlamışlardır. Athawale ve Manjrekar açıl transfer ajanı olarak 2,3-butandion mono-oksım metakrilat bileşiğini kullanarak geranil metakrilat ve neril metakrilat maddelerini sentezlemişlerdir.



Şekil 3.22 Geranil ve Neril Metakrilatın sentezinde Oksim esterlerinin açıl transfer maddesi olarak kullanılması

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



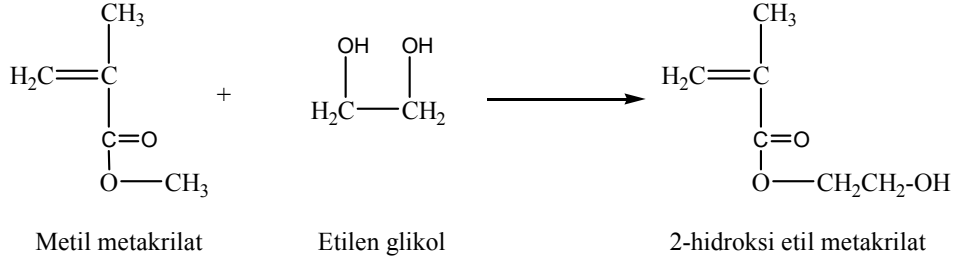
Şekil 3.23 *p*-siyanobenzoil oksim antraquinon bileşiğinin Uv ışığı altında parçalanma reaksiyonu

3.2. Metakrilat Polimerleri

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

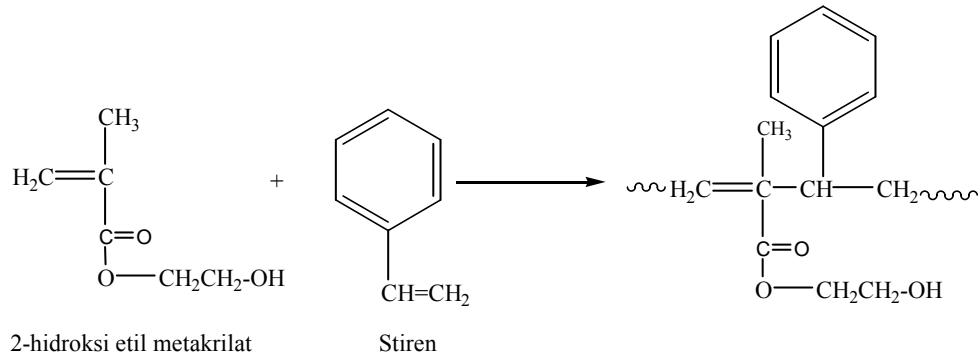
3.2.1. Sodyum Metakrilat ve Oksoetil Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

1936 yılında bir araştırma grubu metil metakrilat ile etilen glikolü etkileştirerek 2-hidroksi etil metakrilatı sentezlediler. Aynı yıl 2-hidroksi etil metakrilat ile bilinen monomerlerin kopolimerleri elde edildi.



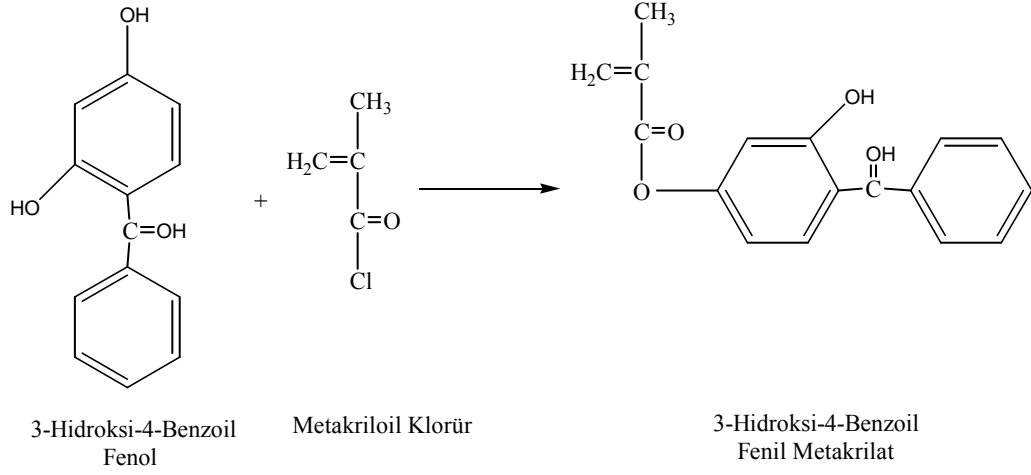
Şekil 3.24 2-hidroksi etil metakrilat monomerinin sentezi

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

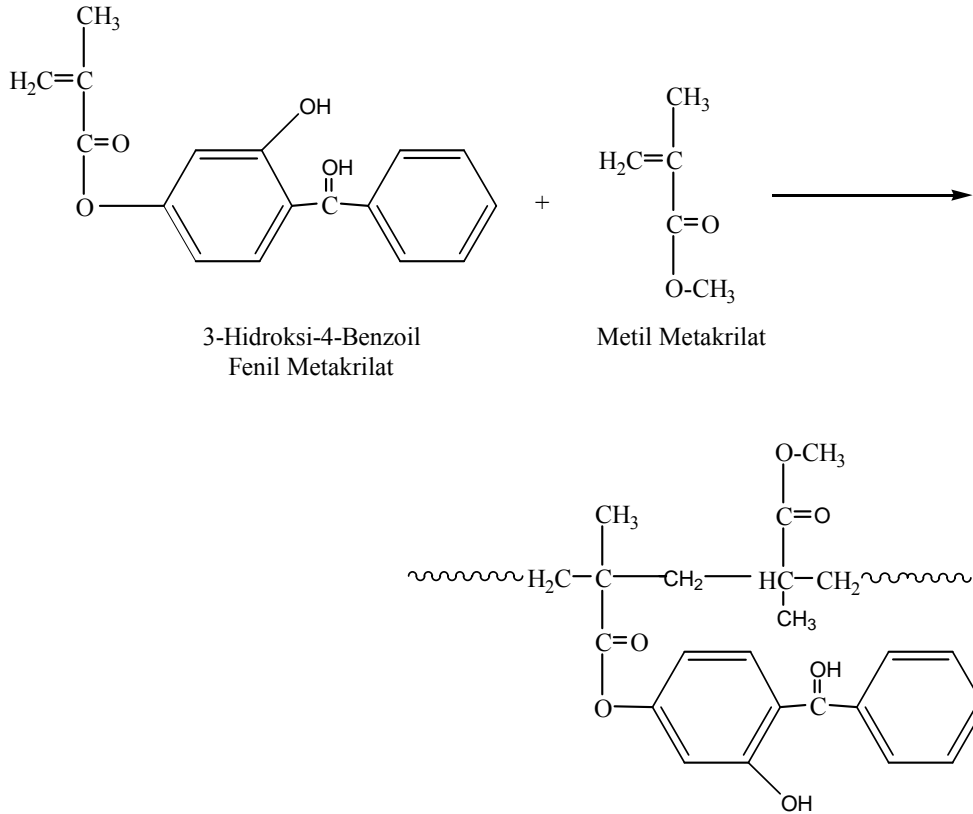


Şekil 3.25 2-hidroksi etil metakrilatın stirenle kopolimerleşme reaksiyonu

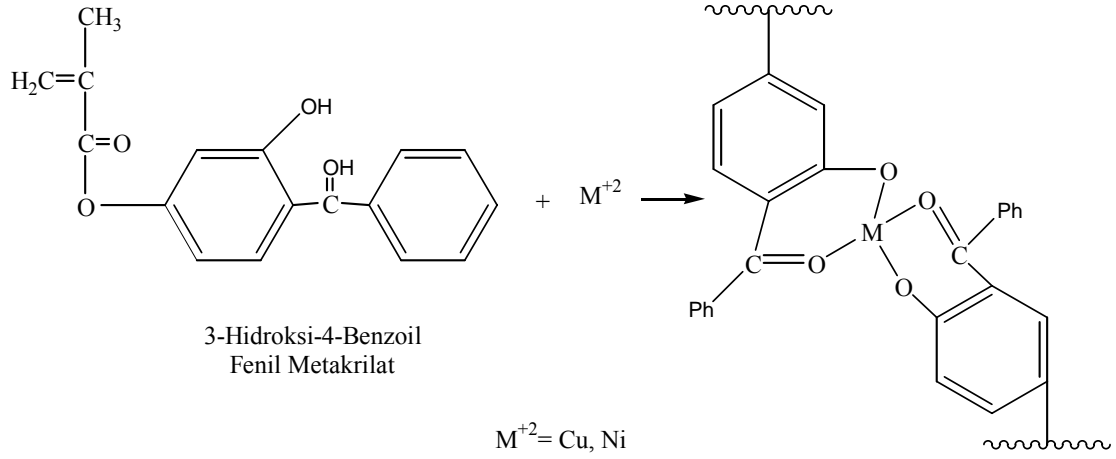
Reddy ve arkadaşları(1999) 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla 3-hidroksi-4-benzoilfenol ile metakriloil klorürü trietil amin beraberinde etkileştirmişlerdir. Oluşan monomerin metil metakrilatla kopolimerinide elde etmişlerdir. Ayrıca bu monomer yan dalda kompleks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



Şekil 3.26 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerinin sentezi



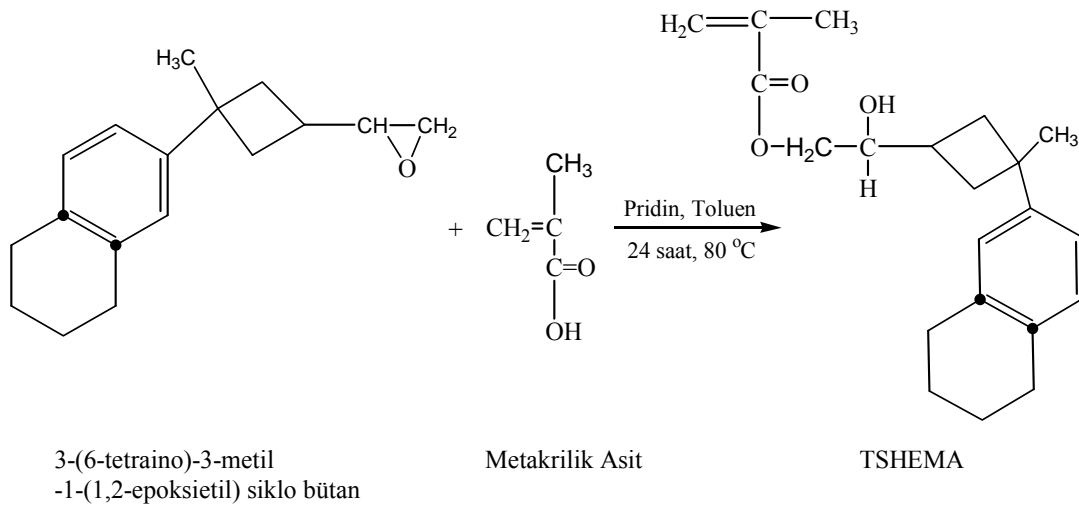
Şekil 3.27 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın metil metakrilat ile kopolimerleşme reaksiyonu



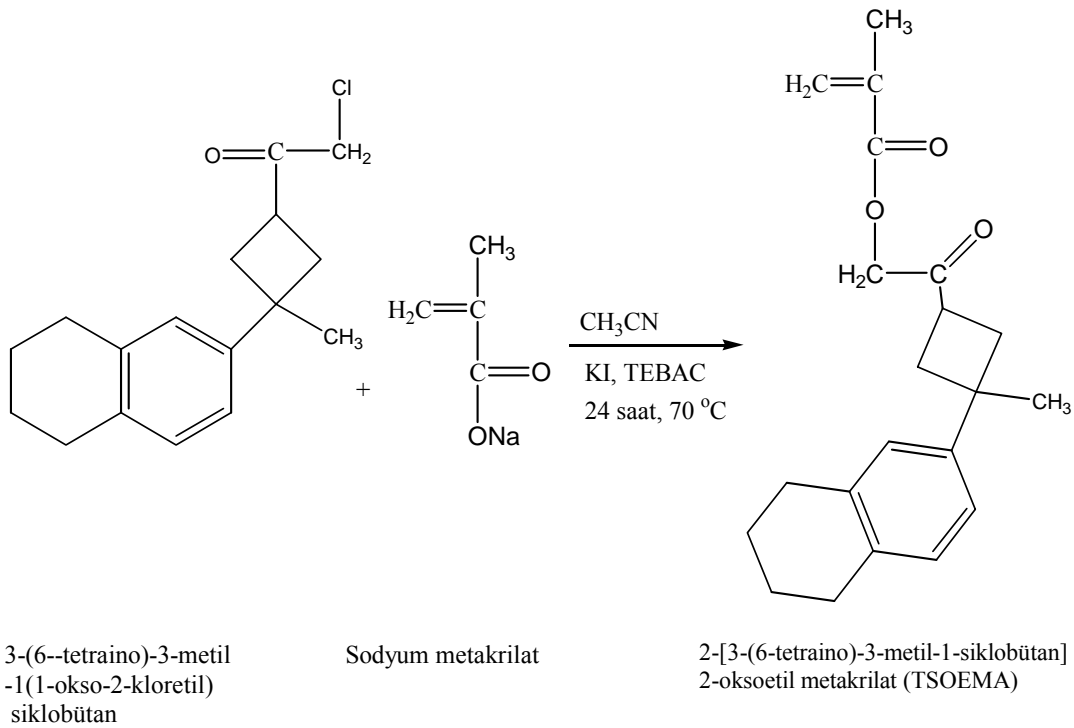
Şekil 3.28 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın
bakır ve nikel metalleri ile reaksiyonu

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

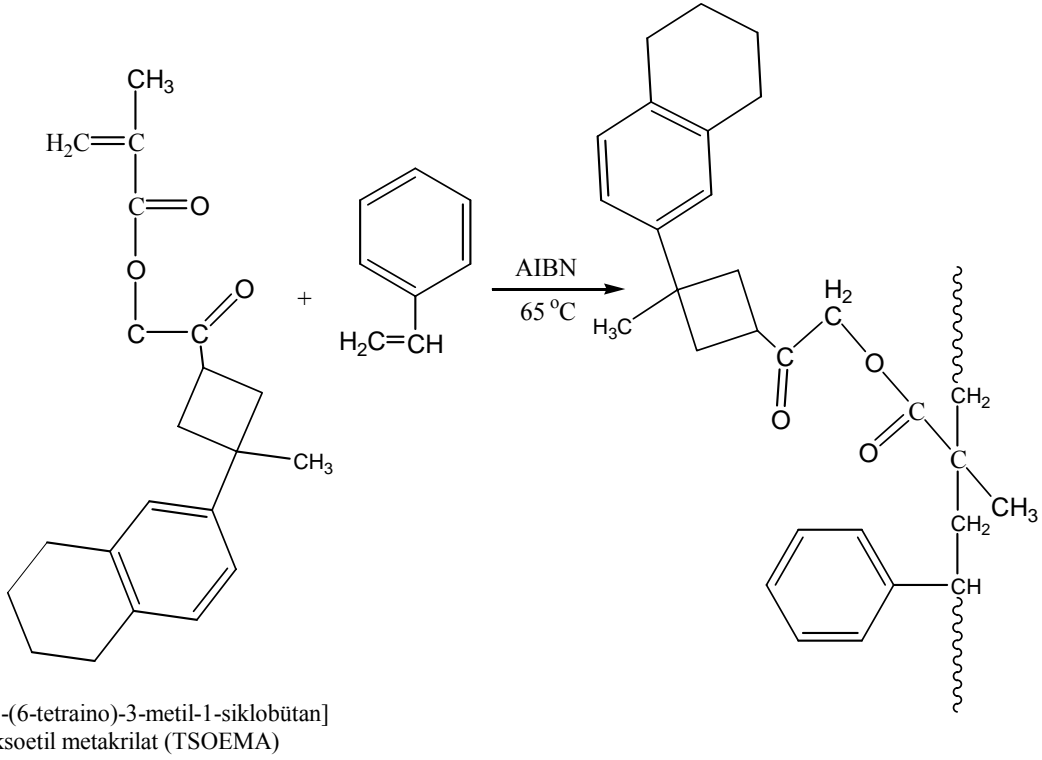
Poli(TSOEMA-co-ST) kopolimer sistemi için monomer raktivite oranlarını hesaplamıştır. $r_{ST}=1.11$ ve $r_{TSOEMA}= 0.24$ değerini bulmuştur. TSOEMA ve TSHEMA homopolimerinin yumuşama sıcaklıkları (Tg) sırasıyla 86 °C, 110 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 3.29 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksi etil metakrilat(TSHEMA) monomerinin sentezi

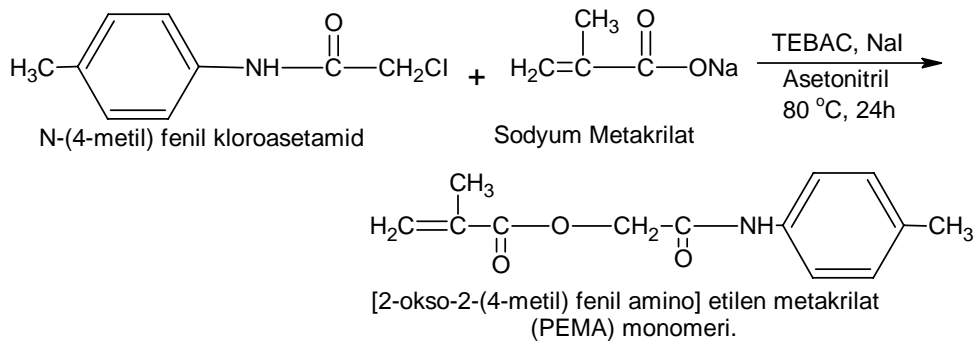


Şekil 3.30 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat(TSOEMA) monomerinin sentezi

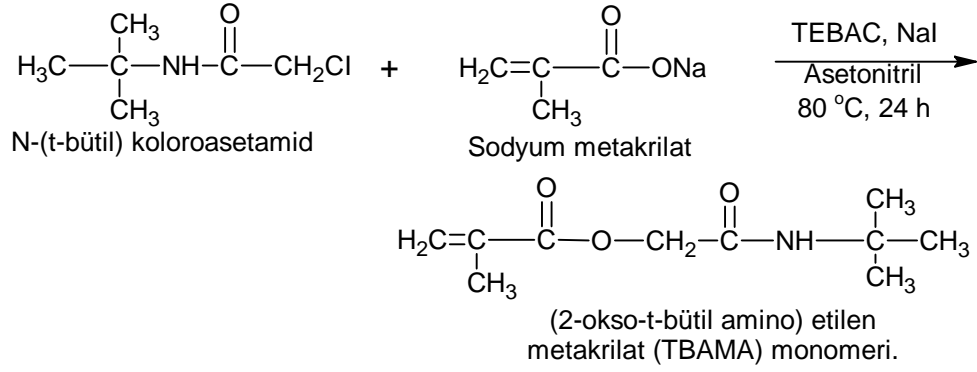


Şekil 3.31 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan)]-2-okso etil metakrilat(TSOEMA) monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu

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



Şekil 3.32 [2-okso-2-(4 metil) fenil amino] etil metakrilat(PEMA) monomerinin sentezi



Şekil 3.33 [2-okso-2-t-bütül amino] etilen metakrilat(TBAMA) monomerinin sentezi

Bu tez çalışmasında sentezlenen monomerler birer metakrilat türevidir. Literatürde metakrilat monomerlerinin modifikasyonu üzerine birçok çalışma mevcuttur. Erol tarafından bu anlamda yapılan çalışmalarda yan dalda ester ve amit ve oksim esteri taşıyan yeni metakrilatlar sentezlenmiş ve yayınlanmıştır. Bu tez çalışmasında ise yan dalda oksim esteri ve eter gibi iki önemli fonksiyonel grubu bir arada taşıyan yeni bir metakrilat monomeri sentezlenmiş ve metil metakrilatla gibi ticari bir monomerle kopolimerleri hazırlanmıştır.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

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

4.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **Metil metakrilat:** Kopolimer sentezinde kullanılan madde, Aldrich firmasında temin edildi.
- **4-HidroksiAsetofenon:** 2-metil-1-{{(1-{{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}} etilidene)amino]oksi}}prop-2-en-1-on(NBOEMA) monomerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **4-Nitro benzil bromür:** 2-metil-1-{{(1-{{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}} etilidene)amino]oksi}}prop-2-en-1-on (NBOEMA) monomerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **Pridin:** Oksim bileşiğinin oluşumunda kullanılan madde
- **Metakriloil klorür:** Monomer oluşumunda kullanılan madde
- **Di klor metan(CH₂Cl₂):** Monomer oluşumunda kullanılan çözücü
- **Hidroksilamin hidroklorür(NH₂OH.HCl):** Oksim bileşiğinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **Sodyum Hidroksit(NaOH):** Ticari metil metakrilatın saflaştırılmasında kullanılan madde
- **Di etil eter:** Ticari metil metakrilatın saflaştırılmasında kullanılan madde

- **Magnezyum sülfat(MgSO₄):** Ticari metil metakrilatın saflaştırılması işleminde su tutucu olarak kullanılan madde
- **1,4-dioksan:** Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Potasyum Karbonat(K₂CO₃):** Açıl bileşiğinin ve monomerin sentezinde kullanılan madde Aldrich firmasından temin edildi.
- **Asetonitril(CH₃CN):** Monomerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Azobisizobütironitril(AIBN):** Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Etil alkol:** Polimerlerin çöktürülmesinde, oksim bileşiğinin eldesinde ve cam malzemelerinin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).
- **Azot Gazı:** Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

4.1.3. Kullanılan cihazlar

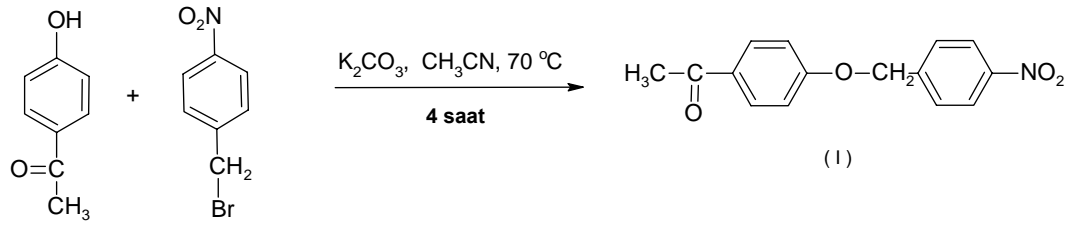
- **¹H-NMR ve ¹³C-NMR:** BRUKER GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre Anadolu Üniversitesi (Eskişehir).
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre Kocatepe Üniversitesi (Afyonkarahisar).
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı (Ankara).
- **TGA-DSC:** SHIMADZU TGA-60 ve DSC-60 Termal analiz sistemi Kocatepe Üniversitesi (Afyonkarahisar)

4.2. Yöntem

Monomer sentezinin birinci basamağında 4-hidroksi asetofenon bileşiği, 4-nitro benzilbromür ile asetonitril(CH₃CN) çözücüsü içerisinde potasyum karbonat varlığında tepkimeye girmiştir. Oluşan bileşik Piridin katalizörlüğünde etil alkol çözücüsü içerisinde Hidroksiamin hidroklorid ile etkileştirilmiştir. Meydana gelen oksim bileşiği

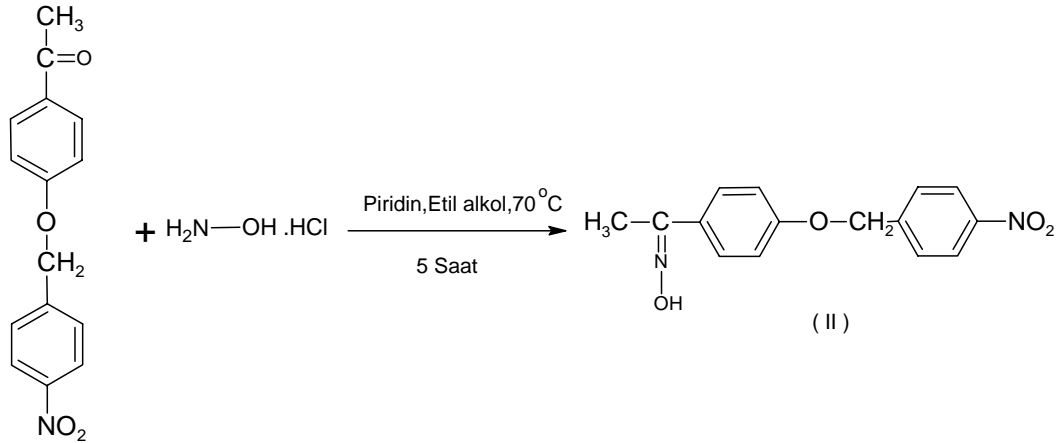
bir sonraki basamakta metakriloil klorür ile potasyum karbonat varlığında diklor metan çözücüsünde tepkimeye girerek yeni metakrilat monomerini meydana getirmiştir.

Birinci aşamada 4-hidroksi asetofenon bileşiği 4-nitro benzil bromür ile etkileştirilerek yerdeğiştirme tepkimesi yardımıyla 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanon bileşiği (I) sentezlendi.



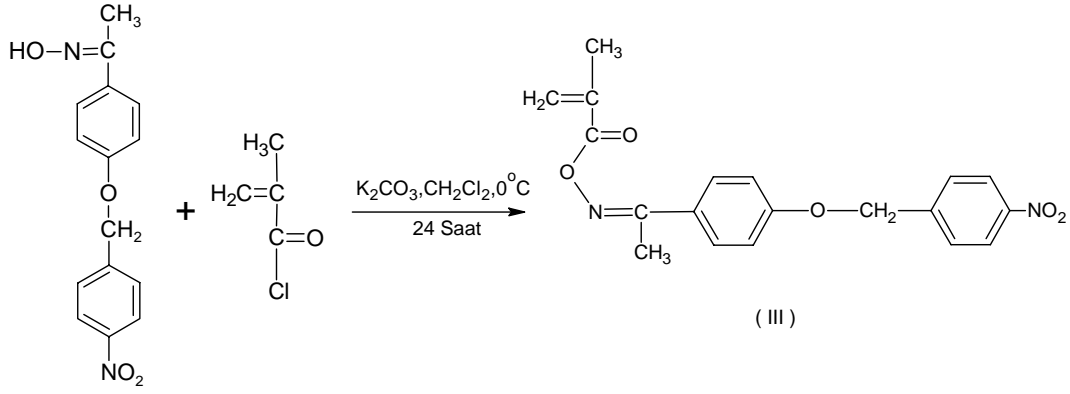
Şekil 4.1 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanon sentezi

Daha sonra ki aşamada (I) bileşiği, hidroksiamin hidroklorid ile piridin katalizörlüğünde etil alkol çözücüsünde etkileştirilerek katılma-ayrılma tepkimesi yardımıyla N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanimine bileşiği (II) sentezlendi.



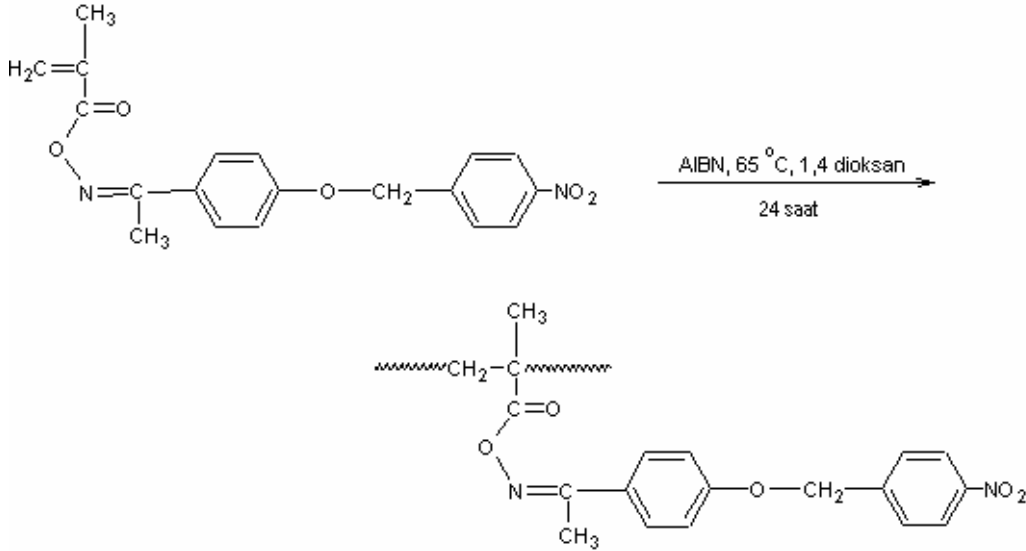
Şekil 4.2 Oksim sentezi

Üçüncü ve son basamakta, (II) bileşiği diklor metan çözücüsü içerisinde metakriloil klorür ile etkileştirilerek 2-metil-1-[(1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}etilidene)amino]oksi}prop-2-en-1-on monomeri (NBOEMA) monomeri (III) elde edilmiştir.



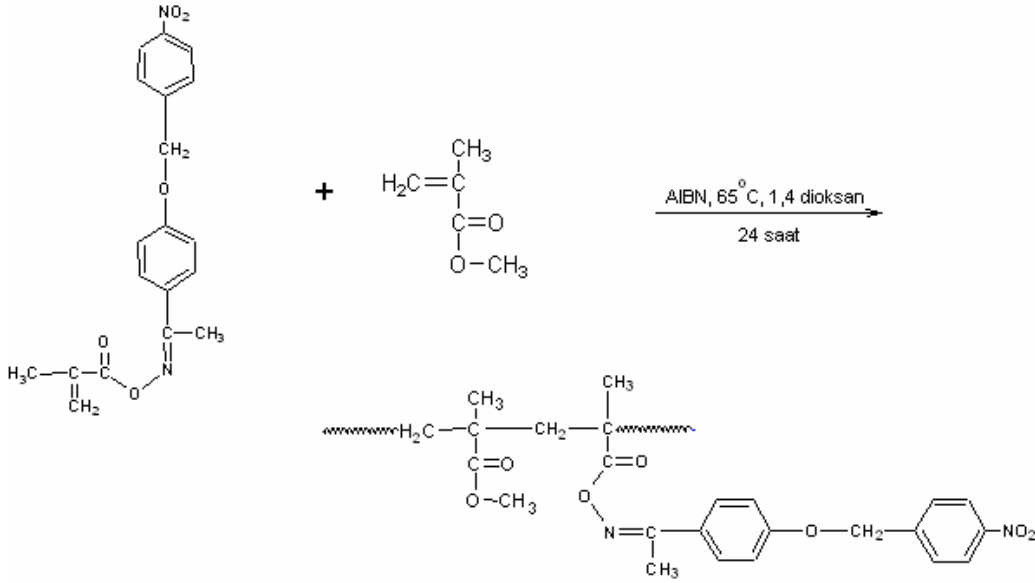
Şekil 4.3 NBOEMA monomeri sentezi

Daha sonra elde edilen monomer, radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimerleri sentezlenmiştir. Burada başlatıcı olarak azobisisobütironitril(AIBN) ve çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır.



Şekil 4.4 Homopolimer Sentezi

Oluşan polimer etil alkolde çöktürülüp, daha sonra diklormetanda çözülüp tekrar çöktürülmek suretiyle saflaştırma işlemi yapılmıştır. Ayrıca elde edilen monomerin (III) metil metakrilat ile değişik oranlarda farklı kopolimerleri, radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir.

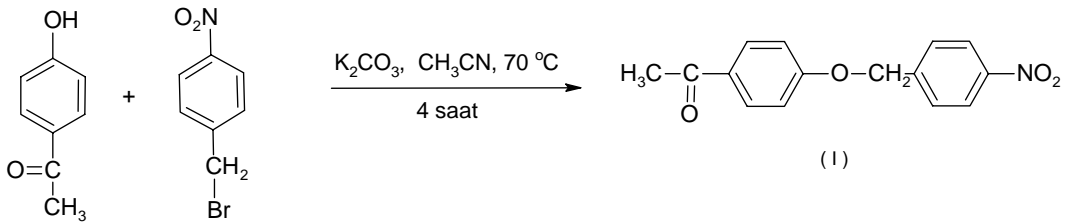


Şekil 4.5 Kopolimer Sentezi

4.3. Sentez

4.3.1. 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}etanon bileşiğinin sentezi

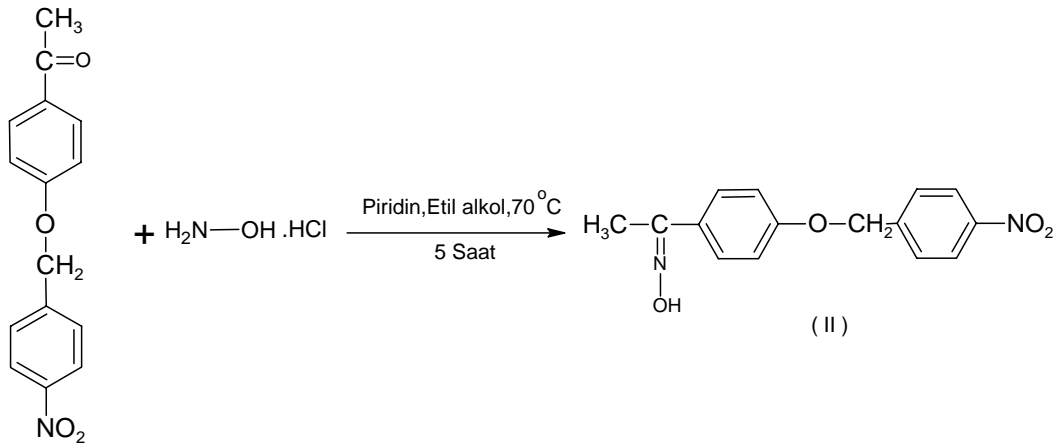
250 ml' lik bir reaksiyon balonuna(0,0367 mol, 5 gr) 4-hidroksi aseto fenon, 4-nitro benzil bromür (0.0367 mol, 7.929 gr), 100 ml asetonitril çözücüsü ilave edildi. Daha sonra potasyum karbonat(0.0367 mol, 5.07 gr) ilave edildi. Karışım 70 °C' de 4 saat süre ile kaynatıldı. Kaynama ile birlikte karışımın sarı olan renginin beyaza döndüğü gözlemlendi. Kaynaması sonlanan karışımdan çökelti süzme işlemi ile ayrıldı ve karışımdaki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen katı etil alkolde kristallendirildi. Verim %84



Şekil 4.6 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}etanon sentezi

4.3.2. N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}etanimine bileşiğinin sentezi

250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanon (0.0220 mol, 5 gr) ve hidroksiamin hidroklorid(0.0264 mol, 1.835 gr), ve 100 ml etil alkol çözücüsü bırakıldı. Daha sonra 70 °C de ısıtılan karışıma damlatma hunisi ile piridin(11.09 ml) damla damla ilave edildi. Karışım 5 saat ısıtılarak karıştırıldı. Isıtma işlemi bittikten sonra karışım soğumaya bırakıldı.Daha sonra karışım soğuk su banyosuna döküldü. Beyaz bir çökelek meydana geldi. Meydana gelen beyaz çökelek süzülerek ayrıldı. Kurutulan madde etil alkolde kristallendirildi. Verim % 86

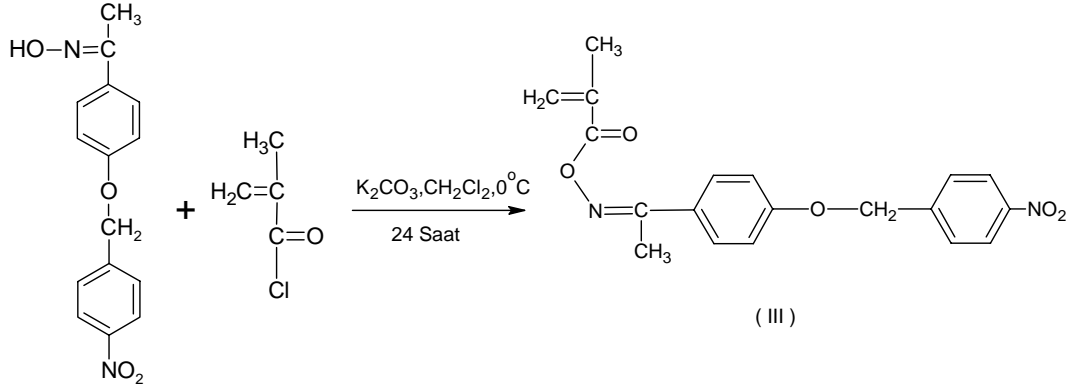


Şekil 4.7 N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}etanimine bileşiğinin sentezi

4.3.3. 2-metil-1-1-[(1-{4-[(4nitrobenzil)oksi]fenil}etilidine)amino]oksi]prop-2 -en-1-on (NBOEMA) monomerinin sentezi

NBOEMA monomerinin sentezinde kullanılacak N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}ethanimine bileşiği(0.0033 mol, 0.8 gr), potasyum karbonat (0.0033 mol, 0.4561 gr) ve 100 ml diklor metan çözücüsü 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ekzotermik olduğu için buz banyosu hazırlandı. Buz banyosundaki karışımın sıcaklığı 1 °C ye gelinceye kadar karıştırıldı. Damlatma hunisine konulan metakriloil klorür(0.0036 mol, 0,35 ml) az bir miktar diklor metan ile seyrelterek damla damla karışıma ilave edildi. Karışımın başlangıçta açık sarı olan rengi işlem sonlandığında beyaz olarak gözlemlendi. Karışma işlemi sonlandıktan sonra çökelti süzülerek ayrıldı.

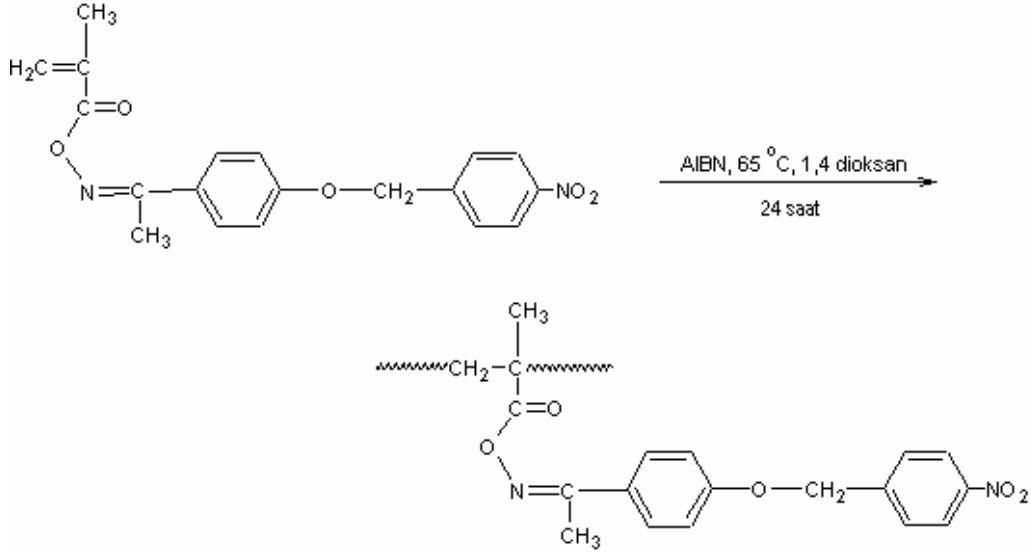
Süzüntüdeki çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Beyaz renkli bir katı elde edildi. Verim %82



Şekil 4.8 2-metil-1-{{(1-{{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}etilidene)amino}oksi} prop-2-en-1-on monomeri (NBOEMA) sentezi

4.3.4. Poli(NBOEMA) homopolimerinin sentezi

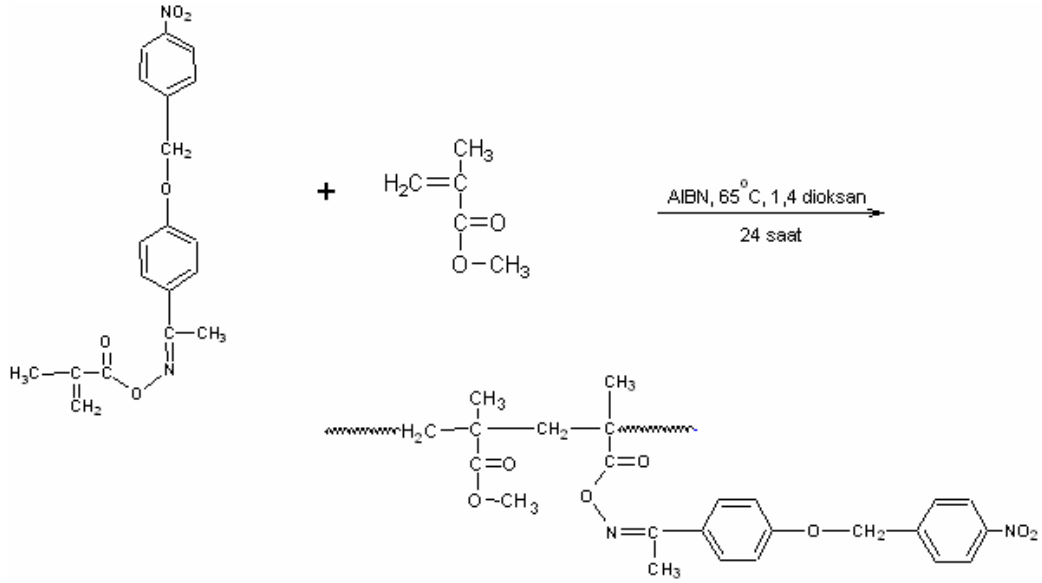
Bir polimerizasyon tüpüne (1 gr, 0.0028 mol) NBOEMA monomeri, 3 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 1'i oranında 0.01 gr azobisisobütironitril(AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiye 5 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65±1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Diklor metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Polimer 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 4.9 Poli(NBOEMA) homopolimerinin sentezi

4.3.5. Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerinin sentezi

NBOEMA ve MMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 4.1.' de verilmiştir. Çizelge 4.1' de verilen miktarlar kullanılarak 5 değişik kopolimer hazırlandı. NBOEMA ve MMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının kütlece % 1 si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 5 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. NBOEMA miktarı arttıkça reaksiyon süresi uzatıldı. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Açık havada kurutulduktan sonra vakumlu etüvde 45 °C' de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu.



Şekil 4.10 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerinin Sentezi

Çizelge 4.1 Sentezlenen poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı, çözücü bileşimleri

Örnek	NBOEMA(%) (mol)	MMA(%) (mol)	NBOEMA (gr)	MMA (ml)	AIBN (mg)	1,4- dioksan (ml)
1	10	90	0,59	1,60	21,60	4,80
2	30	70	1,21	0,85	20,60	4,55
3	40	60	1,42	0,64	20,60	4,65
4	50	50	1,77	0,53	23,00	5,50
5	70	30	1,16	0,15	13,10	3,90

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

5.1.1 1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil}etanon bileşiğinin karakterizasyonu

Bu bileşiğin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış ve IR spektrumu şekil 5.1’de verilmiştir. IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

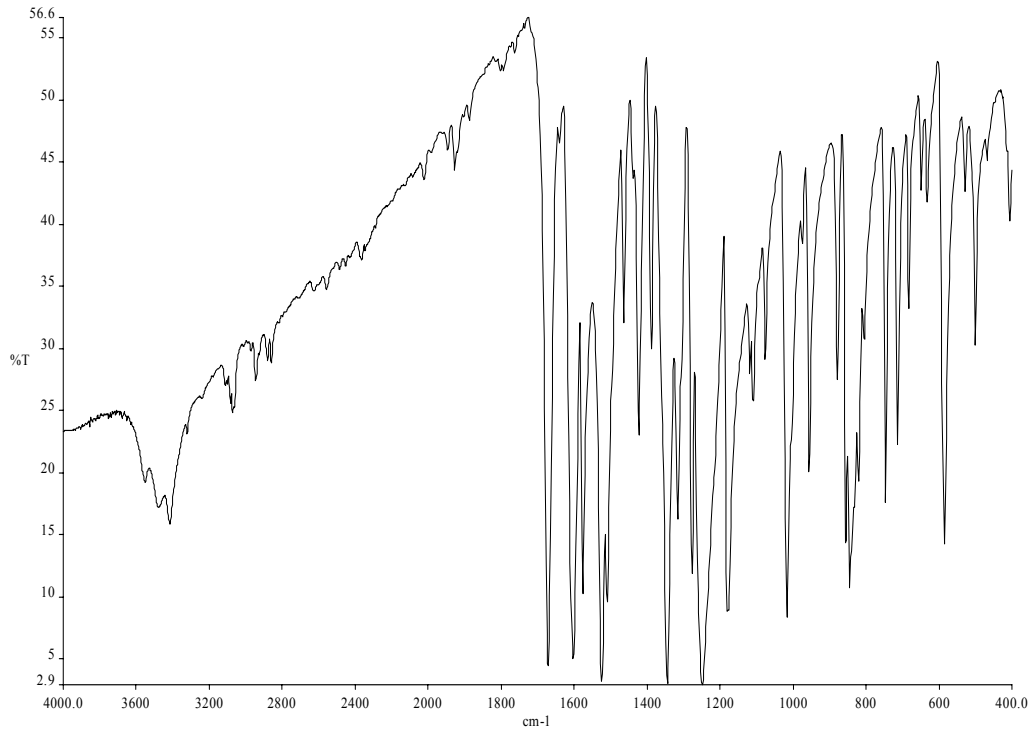
1700 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi

1250 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi

3100 cm^{-1} C-H gerilme titreşimi (Aromatik)

1600 cm^{-1} C=C gerilme titreşimi (Aromatik)

1100 cm^{-1} C-H alifatik gerilme titreşimi



Şekil 5.1 1-{4-[(4- nitro benzil) oksij] fenil} etanon bileşiğinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

5.1.2 N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanimine bileşiminin karakterizasyonu

Bu bileşimin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış ve IR spektrumu şekil 5.2’de verilmiştir. IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

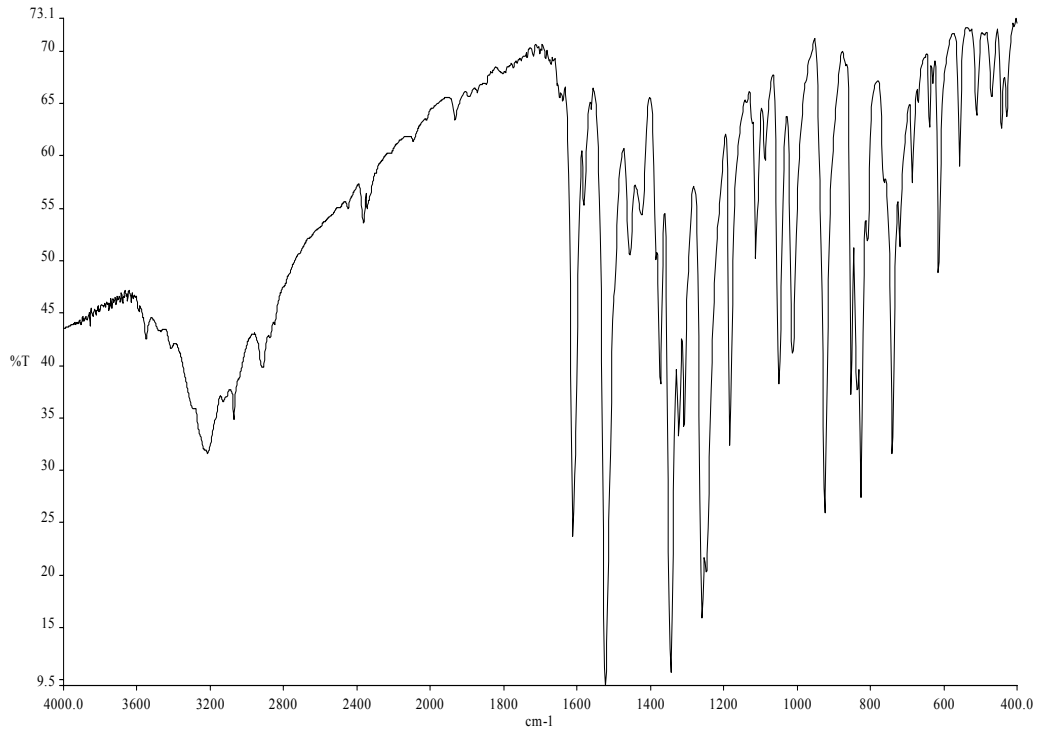
3300-3400 cm^{-1} O-H gerilme titreşim bandı

1500 cm^{-1} C=N gerilme titreşim bandı

3100 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi

2900 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimleri

1250 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi



Şekil 5.2 N-hidroksi-1-{4-[(4-nitrobenzil)oksi]fenil} etanimine bileşiminin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

5.1.3 2-metil-1-{{(1-{{4-{{(4nitrobenzil)oksi}fenil}etilidien)amino} oksî} prop-2-en-1-on (NBOEMA) monomerinin karakterizasyonu

NBOEMA monomerinin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış ve IR sepkrumu şekil 5.3’de verilmiştir. NBOEMA monomerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

1635 cm^{-1} C=C gerilme titreşim bandı

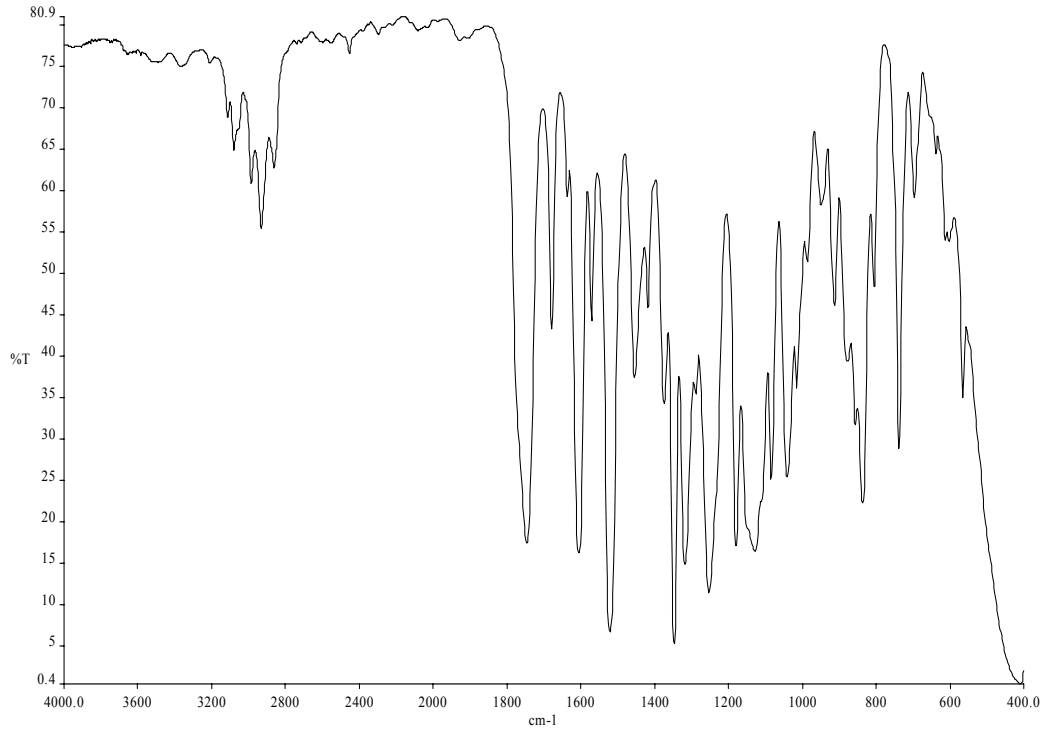
1775 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi(oksim esteri)

1254 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşim bandı

1500 cm^{-1} C=N gerilme titreşimi

3100 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi

2900 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimleri



Şekil 5.3 NBOEMA monomerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

NBOEMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 5.4.'de verilmiştir. Spektruma ait değerlendirme aşağıdaki gibidir.

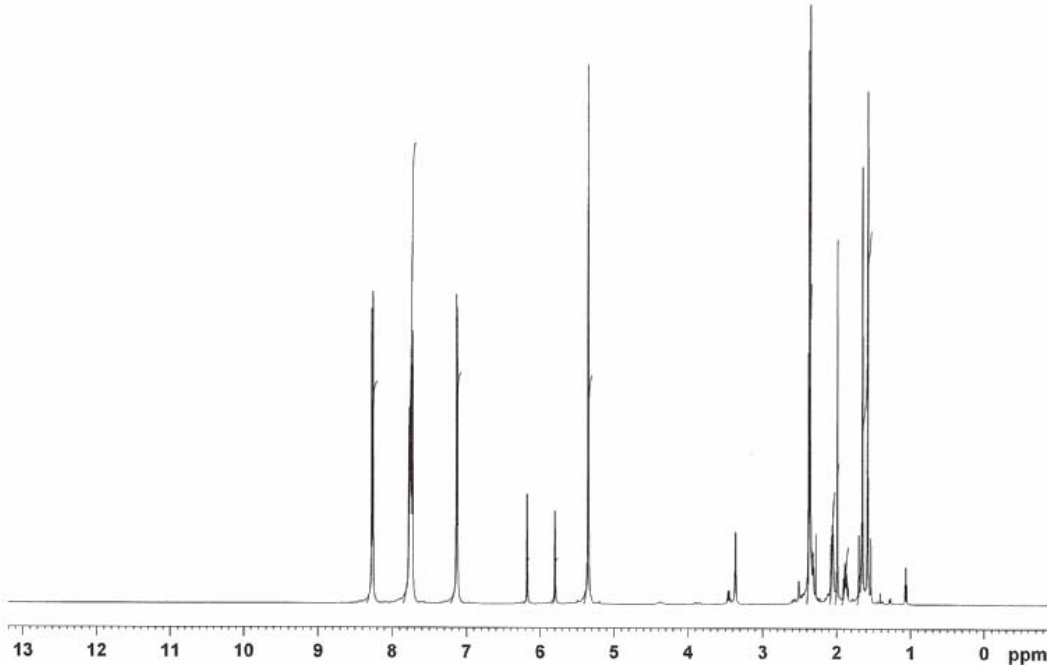
5.6-6.2 ppm C=CH_2 protonları

7-8.3 ppm Ar-H protonları

5.3 ppm OCH_2 protonları

2.3 ppm N=CCH_3 protonları

1.9 ppm CH_3 protonları



Şekil 5.4 NBOEMA monomerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

NBOEMA monomerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 5.5.'de verilmiştir. Spektrumdaki pikler ve değerlendirmeleri:

172 ppm ester karbonili

135-115 ppm aromatik karbonlar

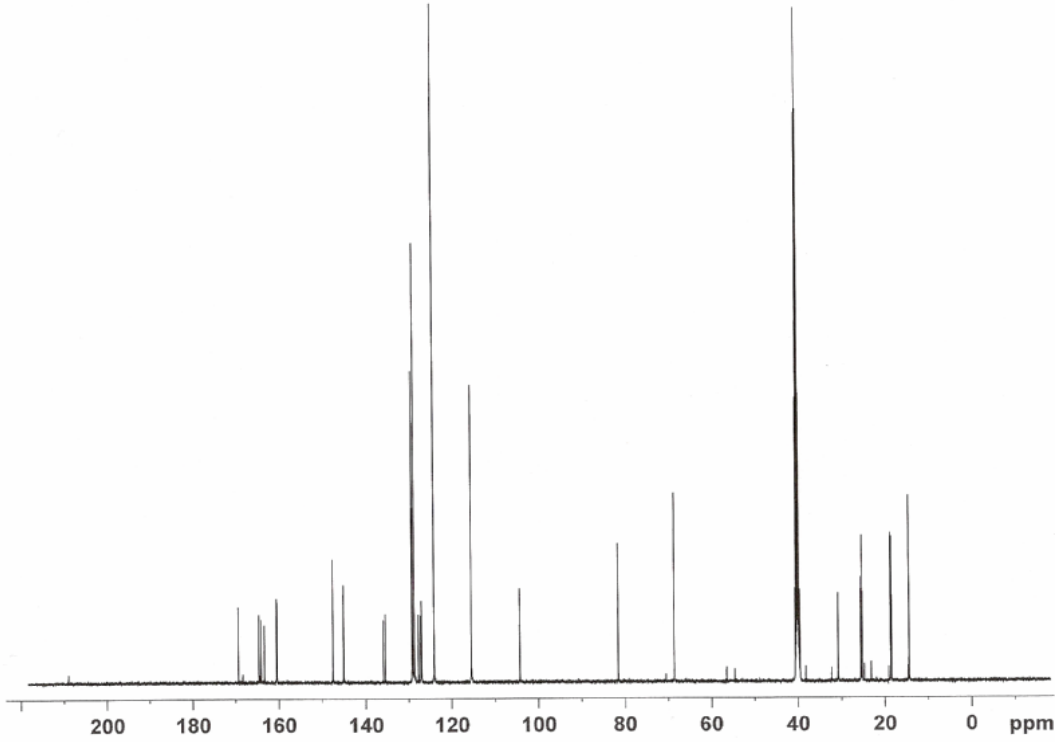
140 ppm'de ($=\text{C}$) karbonu

126 ppm'de ($\text{CH}_2=$) karbonu

80 ppm OCH_2 karbonu

68 ppm N=CCH_3 karbonu

20 ppm N=CCH₃ karbonu



Şekil 5.5 NBOEMA monomerinin DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu

5.1.4 Poli(NBOEMA) homopolimerinin karakterizasyonu

Bu bileşiğin IR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış ve IR spektrumu şekil 5.6'da verilmiştir. NBOEMA homopolimerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;

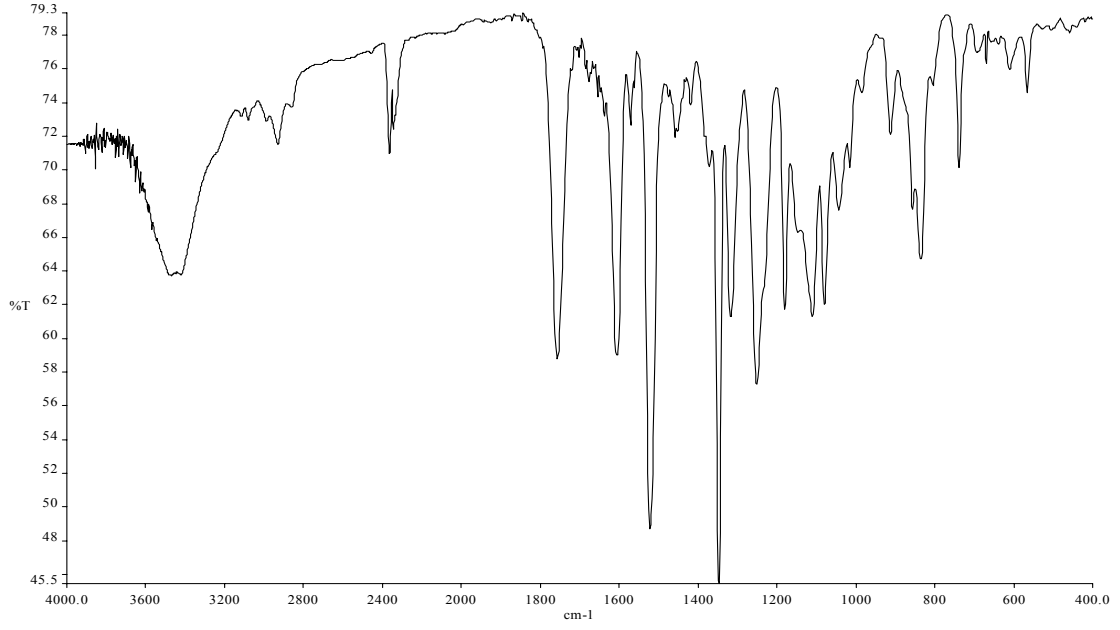
1775 cm⁻¹ C=O gerilme titreşimi(oksim esteri)

1252 cm⁻¹ C-O-C gerilme titreşim bandı

1505 cm⁻¹ C=N gerilme titreşimi

3105 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimi

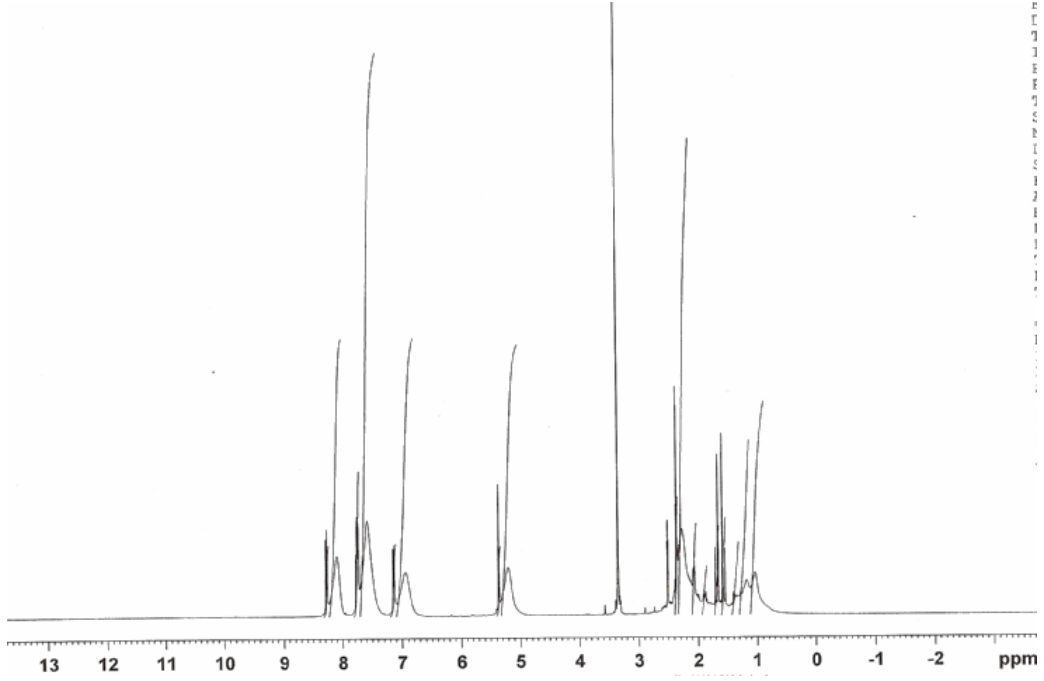
2920 cm⁻¹ alifatik C-H gerilme titreşimleri



Şekil 5.6 Poli(NBOEMA) homopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

Poli(NBOEMA) homopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Spektrumun değerlendirmesi aşağıdaki gibidir.

- 7-8.2 ppm Ar-H protonları
- 5.3 ppm OCH_2 protonları
- 2.3 ppm N=CCH_3 protonları
- 1.9 ppm CH_3 protonları



Şekil 5.7 Poli(NBOEMA) homopolimerinin DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu

Poli(NBOEMA) homopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu, DMSO-d₆ çözücüsünde alındı ve Şekil 5.8’de verilmiştir. Spektrum değerlendirmesi aşağıdaki gibidir:

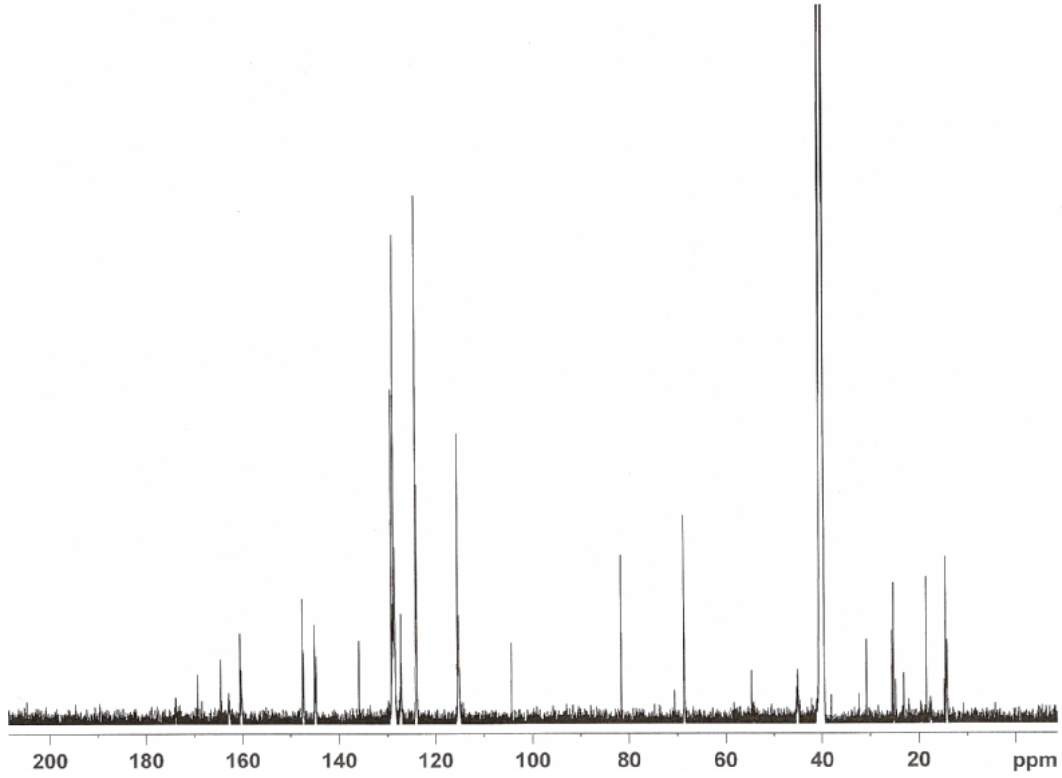
172 ppm ester karbonili

135-115 ppm aromatik karbonlar

80 ppm OCH₂ karbonu

68 ppm N=CCH₃ karbonu

20 ppm N=CCH₃ karbonu



Şekil 5.8 Poli(NBOEMA) homopolimerinin DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu

5.1.5. Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerinin karakterizasyonu

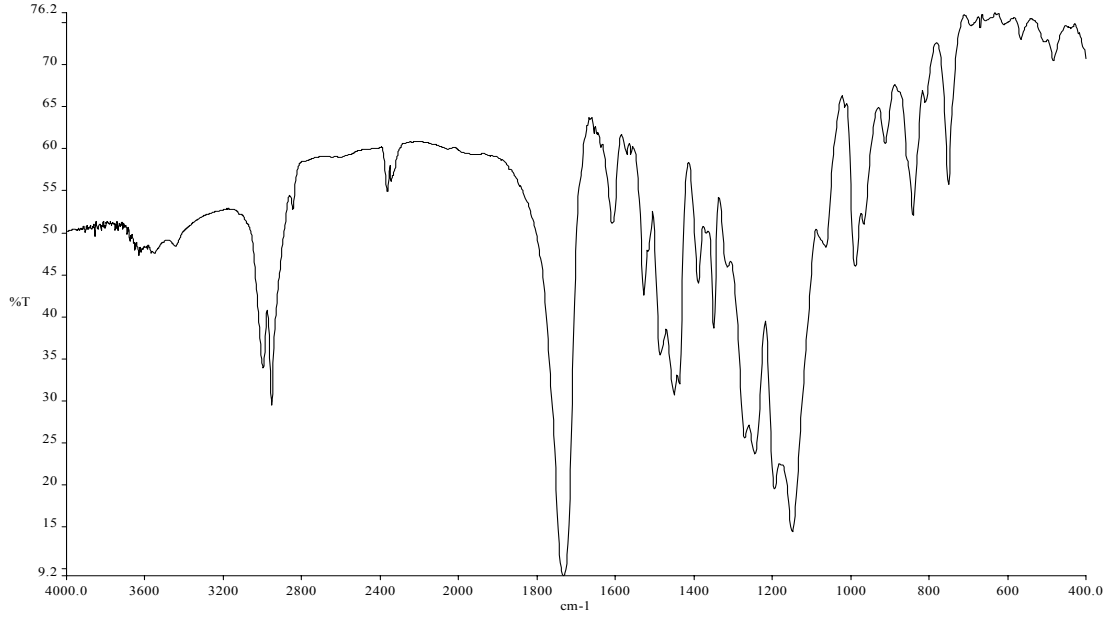
Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin IR spektrumu şekil 5.9' de verilmiştir. Piklerin değerlendirilmesi aşağıdadır:

1770-1780 cm⁻¹ C=O gerilme titreşimleri (NBOEMA ve MMA ait)

1600 cm⁻¹ C=N gerilme titreşimi

3100 cm⁻¹ C-H gerilme (Aromatik)

2900 cm⁻¹ C-H gerilme (Alifatik)



Şekil 5.9 Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin KBr tabletleri ile hazırlanmış IR spektrumu

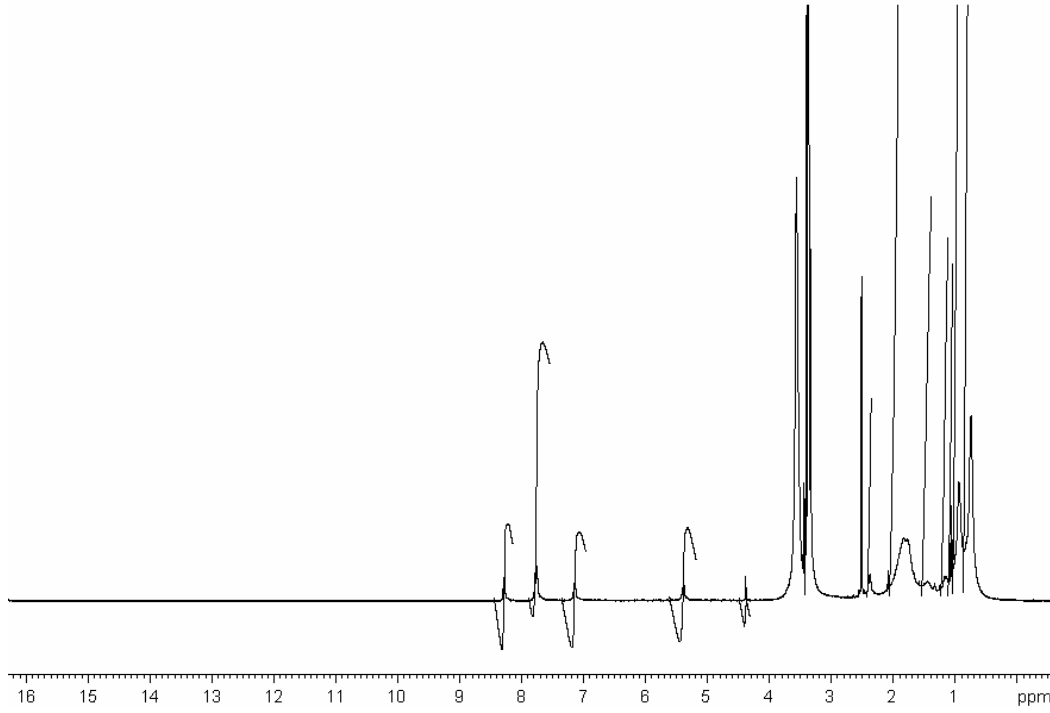
Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%50 MMA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 5.10'da verilmiştir. Kopolimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi;

7-8 ppm Ar-H protonları

5.2 ppm OCH_2 protonları

3.2 ppm CH_3 protonları

1.1-1.9 ppm ana zincirdeki alifatik C-H



Şekil 5.10. Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu

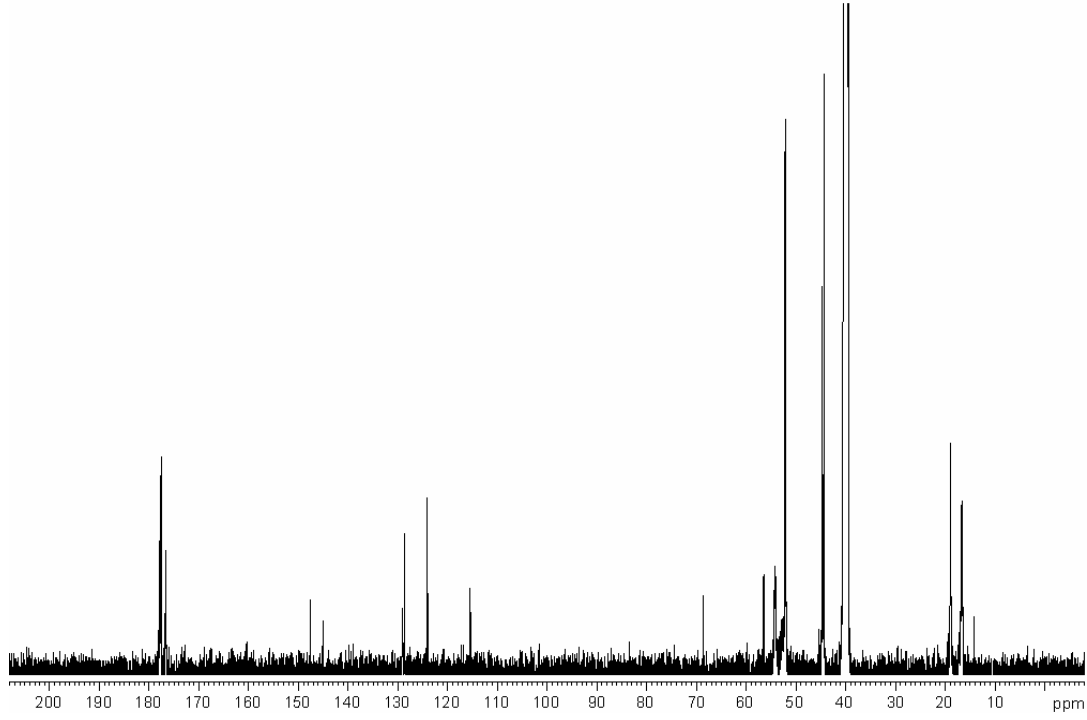
Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu şekil 5.11' de verilmiştir. Görülen piklerin Kimyasal kayma değerleri;

170-178 ppm C=O karbonil karbonları

115-145 ppm aromatik C' lar

70 ppm OCH₂ karbonu

15-50 ppm ana zincirdeki C, CH ve CH₂ karbonları



Şekil 5.11 Poli(NBOEMA-co-MMA) (%10 NBOEMA-co-%90 MMA) kopolimerinin DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu

5.2 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

5.2.1 Poli(NBOEMA) polimerinin ve Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerinin termogramları

Poli(NBOEMA) ve poli(NBOEMA-co-MMA) polimerlerinin termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin Şekil 5.12, 5.13’de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları çizelge 5.1’de verilmiştir.

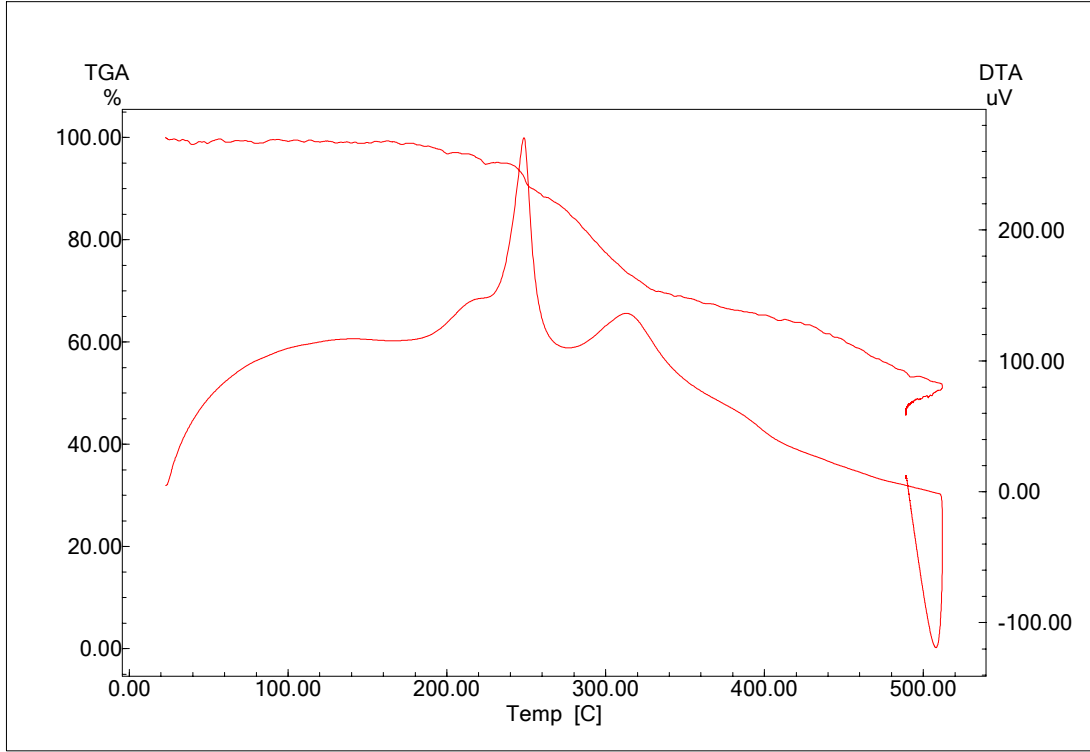
Çizelge 5.1 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları(BBS) termal davranışları

Polimerler	Farklı Sıcaklıklarda(°C) Kütle Kayıpları(%)				450 °C’deki Artık Kütle Mik.(%)
	BBS(°C)	20	50	70	
Poli(NBOEMA)	250	300	370	450	50
Poli(MMA)	220	280	345	460	7

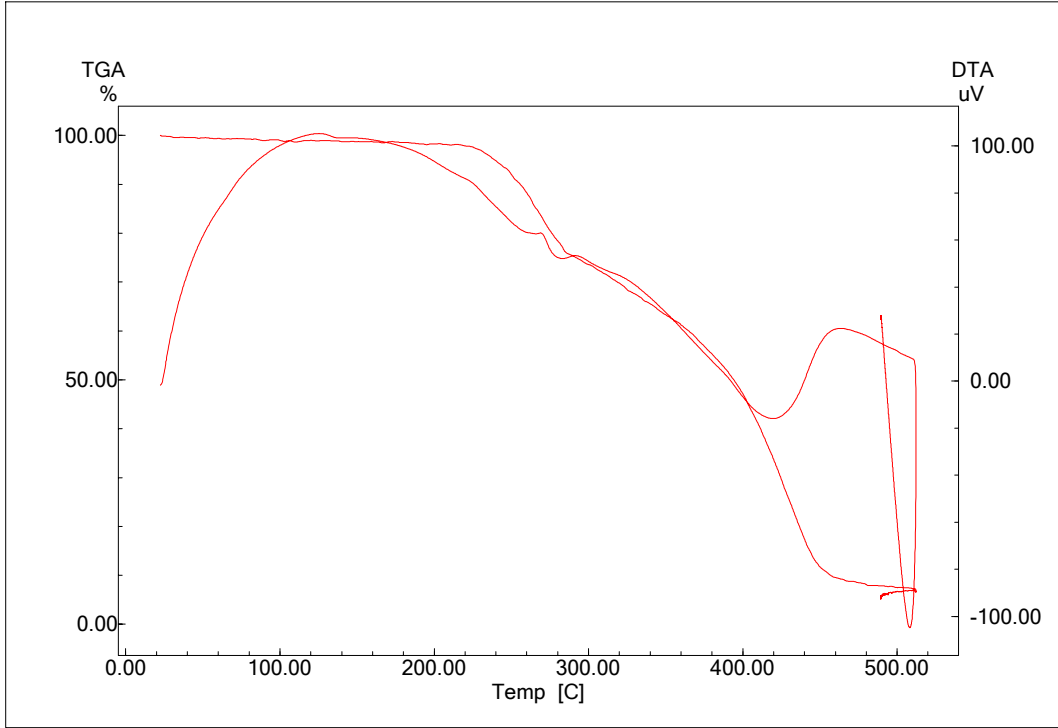
Poli(NBOEMA-co-MMA)					
6,8/93,2	230	300	380	445	39
23,2/76,8	241	230	379	450	28
46,4/53,6	246	310	385	460	16

Poli(NBOEMA) homopolimerinin termal bozunma sıcaklığı 250 °C olarak tespit edilmiştir. Çizelge 5.1’de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde NBOEMA miktarı artış gösterdikçe kopolimerin başlangıç termal bozunma sıcaklığı artma eğilimi göstermektedir.

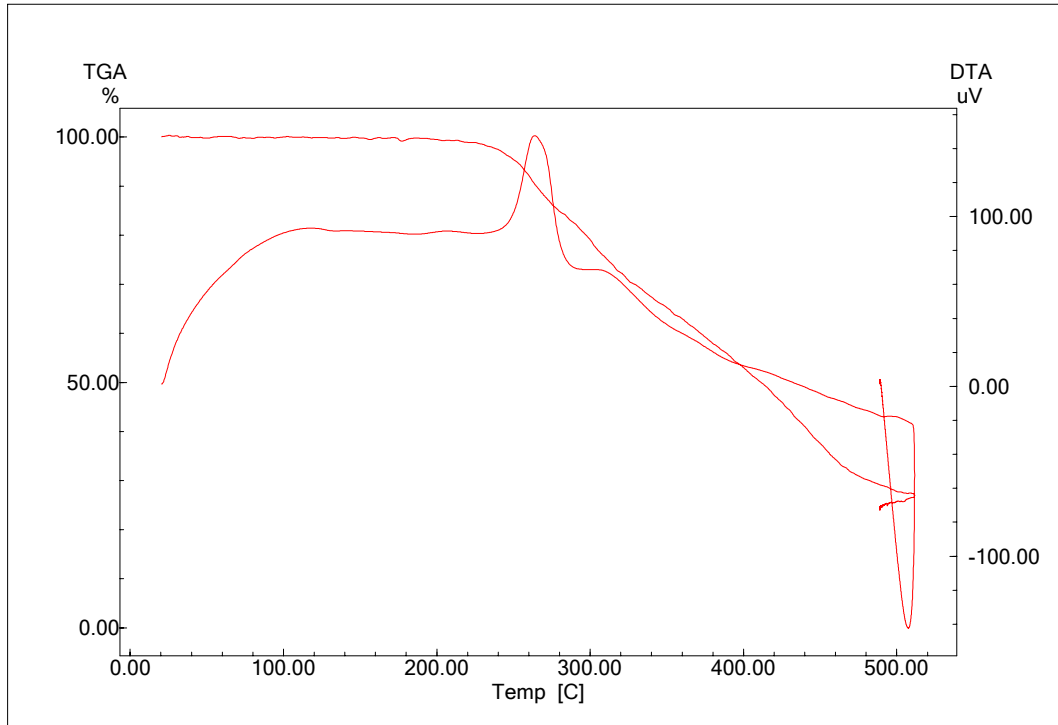
Poli(NBOEMA) homopolimeri ve poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri Şekil 5.12, 5.13, 5.14, 5.15’de verilmiştir.



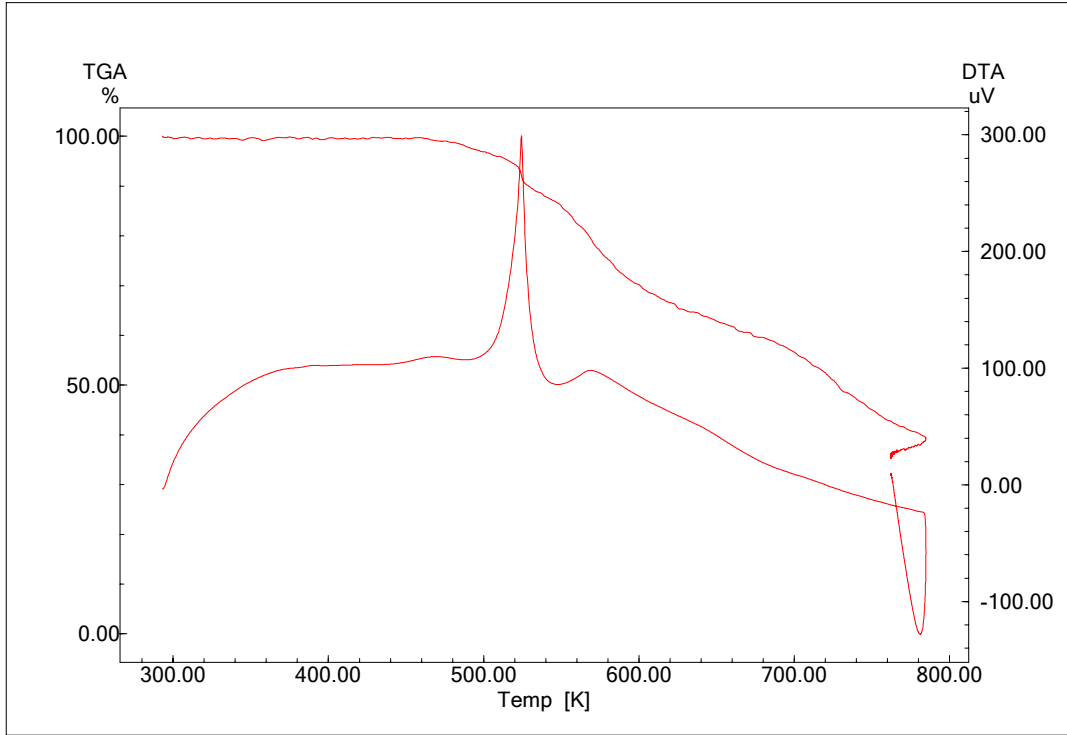
Şekil 5.12 Poli(NBOEMA) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi



Şekil 5.13 Poli(NBOEMA-co-MMA) (%6,8 / %93,2) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi



Şekil 5.14 Poli(NBOEMA-co-MMA) (%23,2 / %76,8) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi



Şekil 5.15 Poli(NBOEMA-co-MMA) (%46,4 / %43,6) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi

5.3 Kopolimerlerdeki Monomer Bileşimlerinin ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

5.3.1 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerinin bileşiminin belirlenmesi ve monomer reaktiflik oranlarının hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analizleri Anadolu Üniversitesi'nde (ESKİŞEHİR) yapıldı. Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerlerindeki N elementel analiz sonuçları

Örnek no.	NBOEMA (M ₁)	MMA (M ₂)	%N
1	0,10	0,90	1,63
2	0,30	0,70	4,10

3	0,40	0,60	5,50
4	0,50	0,50	5,95
5	0,70	0,30	6,70

Elementel analiz sonuçlarındaki azot yüzdelerinden faydalanarak kopolimer bileşimindeki NBOEMA ve MMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Azot sadece NBOEMA monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki azot miktarı ölçülerek NBOEMA monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunabilir. Bu değerler çizelge 5.2'deki birinci kopolimer örneği için aşağıda görüldüğü gibi hesaplandı.

$$\%N=1,63$$

1 tane NBOEMA molekülünde 2 tane azot atomu vardır.

$$\text{NBOEMA'nın molü} = n_1 = 1,63/28 = 0,058 \text{ mol}$$

$$\text{NBOEMA monomerin gram miktarı} = 0,058 \times 354 = 20,532 \text{ g.}$$

$$\text{MMA monomerinin gram miktarı} = 100 - 20,532 = 79,468 \text{ g.}$$

$$\text{MMA monomerinin mol sayısı} = n_2 = 79,468/100 = 0,795 \text{ mol.}$$

$$\%NBOEMA \text{ monomeri} = (0,058/0,853) \times 100 = 6,80$$

$$\%MMA \text{ monomeri} = (0,795/0,853) \times 100 = 93,20$$

Diğer kopolimer örnekleri içinde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki NBOEMA ve MMA birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerindeki NBOEMA-MMA birimlerinin yüzde bileşimi ve yüzde dönüşümleri

Örnek no.	NBOEMA (M ₁)	MMA (M ₂)	Dönüşüm (%)	Element Analizi %N	NBOEMA (m ₁)	MMA (m ₂)
1	0,100	0,900	10	1,63	0,068	0,932
2	0,300	0,700	8	4,10	0,232	0,768
3	0,400	0,600	8	5,20	0,352	0,648
4	0,500	0,500	9	5,95	0,464	0,536
5	0,700	0,300	7	6,70	0,615	0,385

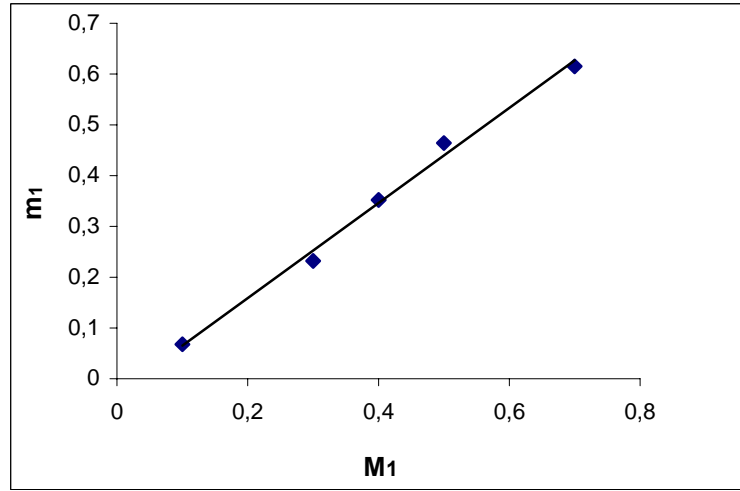
M_1 : Başlangıç monomer karışımındaki NBOEMA monomerinin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımındaki MMA monomerinin mol sayısı.

m_1 : Kopolimerdeki NBOEMA birimlerinin mol sayısıdır.

m_2 : Kopolimerdeki MMA birimlerinin mol sayısıdır.

Başlangıç NBOEMA monomer bileşimine (M_1) karşı Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimerdeki NBOEMA monomer bileşimi (m_1) grafiği Şekil 5.16 da verilmiştir.



Şekil 5.16 Başlangıç NBOEMA (M_1) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki NBOEMA (m_1) monomer bileşimi

Çizelge 5.4'deki 1 nolu Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimer örneği için Kelen-Tüdös parametreleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 0.758$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = 0.111$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = 0.073$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = -1.410$$

$$H = \frac{F^2}{f} = 0.169$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = -1.521$$

$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} = 0.182$$

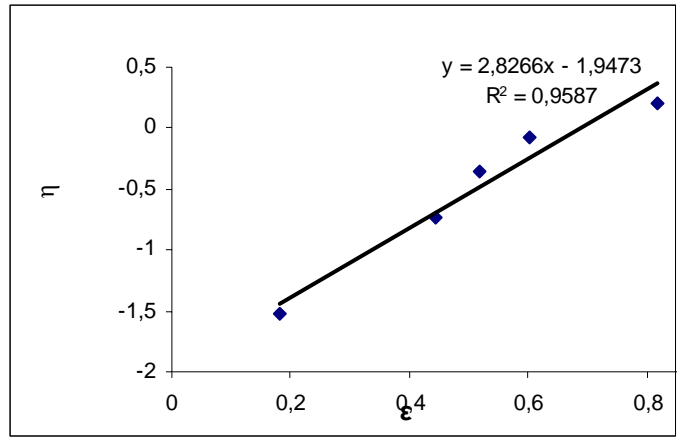
Diğer Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimer örnekleri için aynı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Poli(NBOEMA-co-MMA) sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdos parametreleri

Örnek no.	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\varepsilon=H/(\alpha+H)$
1	0,111	0,073	-1,410	0,169	-1,521	0,182
2	0,429	0,302	-0,952	0,609	-0,726	0,446
3	0,667	0,542	-0,564	0,821	-0,357	0,520
4	1,000	0,866	-0,155	1,155	-0,081	0,603
5	2,330	1,598	0,872	3,397	0,210	0,818

Poli(NBOEMA-co-MMA) sistemi için $\alpha = 0,758$

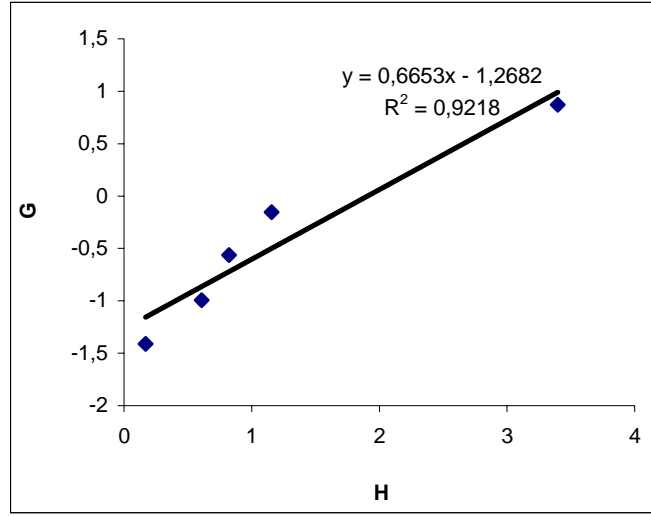
Kelen-Tüdos parametrelerinden (η)'ye karşılık (ε) grafiği çizildiğinde eşitlik (2.16)'ye göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminde yararlanarak monomer reaktiflik oranları hesaplandı.



Şekil 5.17 Poli(NBOEMA-co-MMA) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (η - ε) grafiği

Kelen-Tüdos yöntemi ile hesaplanan monomer reaktiflik oranları; NBOEMA monomeri için $r_{NBOEMA} = 0,879$ metil metakrilat monomeri için $r_{MMA} = 1,476$ olarak bulunmuştur.

Kelen-Tüdos parametrelerinden (G) değerine karşı (H) değerleri grafiği çizildiğinde, Finemann-Ross(F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktiflik oranları hesaplandı. Kelen-Tüdos parametrelerinden G-H grafiği şekil 5.18'de verilmiştir.

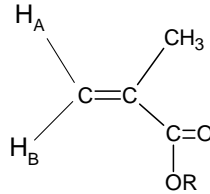


Şekil 5.18 Poli(NBOEMA-co-MMA) sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği

Kelen-Tüdös parametrelerinden hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirilirse $G=Hr_1-r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edilir. Bu doğru denkleminde yararlanarak r_{NBOEMA} ve r_{MMA} hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan NBOEMA monomerinin reaktivlik oranı $r_{NBOEMA}=0,665$ metil metakrilat monomeri için $r_{MMA}=1,268$ olarak bulunmuştur.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Monomer sentezinde öncelikle 4-brom benzil bromür bileşiği 4-hidroksi asetofenon ile ekileştirilerek williamson yöntemine göre bir eter elde edilmiştir. Eterin oluştuğu IR de OH pikinin kaybolmasıyla anlaşılmıştır. Elde edilen eter bileşğinin yapısında bulunan keton grubu daha sonra hidroksil amin hidroklorürle etkileştirilerek bir oksim bileşiği elde edilmiştir. Oksimin oluştuğu IR deki 1700 cm^{-1} de çıkan keton pikinin kaybolması ve 3500 cm^{-1} de ortaya çıkan OH pikiyle anlaşılmıştır. Oksimlerin asitlik özelliğinden yararlanarak bir açil bileşiği olan metakrioloil klorürle etkileştirilerek açil yerdeğıştirme epkimeleri üzerinden yeni metakrilat monomeri sentezlenmiştir. Monomerin oluştuğu IR de 1780 cm^{-1} civarında görülen oksim açil-keton pikiyle anlaşılmıştır. Yine bir diğerk değışiklikte 3500 cm^{-1} de görülen oksim OH pikinin kaybolmasıdır. Ayrıca monomerdeki çift bağlara ait 1630 cm^{-1} de çıkan pikte monomerin oluştuğunun en önemli delilleri gösterilebilir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında çift bağlara ait olan sinyaller (5.6- 6.2)ppm gibi iki farklı bölgede ortaya çıkmıştır. Burada düşük alanda çıkan sinyaller ester grubu ile aynı yönde olan protona ait olan sinyallerdir. Bunun haricinde 7.2-7.7 ppm bölgesinde aromatik protonlara ait olan sinyaller kendini göstermiştir.



Şekil 6.1. Monomerlerin genel yapısı

Burada pozitif yüklü ester karbonili indüktif olarak kendisi ile cis konumda olan H_B protonu üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakta ve düşük alana kaydırmaktadır. H_A protonu ise geometrik olarak kendisine uzak kalmakta ve H_B protonu kadar etkileyememektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında ise 172 ppm ' de (C=O) ester grubuna ait olan pikler gözlenmiştir. 112.1 ppm ve 137.8 ppm ' de ise aromatik karbonlara ait olan sinyaller kendini göstermiştir. Ayrıca monomerlerin oluştuğunu gösteren (CH₂=) metakrilattan gelen karbon-karbon arası çift bağ sinyali 125 ppm civarında de kendini göstermiştir.

NBOEMA monomeri 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde 65 °C sıcaklıkta AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saatte polimerleştirilmiştir. Poli(NBOEMA)'nın IR ve NMR spektrumlarında çift bağlara ait olan sinyaller kaybolmuştur. Yani IR' de (C=C) çift bağlarına ait olan 1635 cm⁻¹ civarındaki sinyaller ve ¹H-NMR spektrumlarındaki 5.6-6.2 ppm sinyalleri ortadan kaybolmuştur.

Poli(NBOEMA)'nın termal bozunma sıcaklığı 250 °C iken bu değer poli(MMA) için 220 °C olarak tespit edilmiştir. Bu değerler literatürde yer alan metakrilat polimerleri için verilen termal bozunma sıcaklığı değerlerine yakın değerlerdir. Kopolimer sistemlerine bakıldığında monomer bileşiminde NBOEMA miktarı arttıkça polimerlerin termal dayanıklılıkları artmaktadır.

NBOEMA monomerinin MMA ile yapmış olduğu kopolimerlerde F-R ve K-T yöntemlerine göre hesaplanan monomer reaktivite oranları $r_{NBOEMA}=0,879$, $r_{MMA}=1,476$ (Kelen-Tüdös); $r_{NBOEMA}=0,665$, $r_{MMA}=1,268$ (Fineman-Ross) olarak bulunmuştur. Monomerlerden MMA daha aktif gözükmektedir. Bunun nedeni muhtemelen büyük hacimli gruplara sahip NBOEMA'nın kendi monomerini katmada sterik olarak zorlandığı ve diğer monomeri(MMA) katma eğiliminde olduğu şeklinde yorumlanabilir. Kopolimer $r_1.r_2$ değeri bire yakın olduğu için ideal kopolimer eğilimi daha ağır basmaktadır. Kopolimer MMA bakımından daha zengindir.

7. KAYNAKLAR

- Akar, A., 1981, "Polimer Kimyasına Giriş", İ.T.Ü, Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, 400s, İstanbul
- Akoyalı, G., 1993, "Polimer Ders Notları", Ankara.
- Athawale, V., Manjrekar, N., Athawale, M., 2002, "Lipase-catalyzed synthesis of geranyl methacrylate by transesterification: study of reaction parameters" Tetrahedron Letters, Vol 43, pp. 4797-4800.
- Balasubramanian, S., Reddy, S. R., 1995, "5-indanyl Acrylate Monomer; Synthesis, Characterization and Copolymerization with Glycidyl Methacrylate", European Polymer Journal, 32(9), 1073-1077.
- Baysal, B., 1994, "Polimer kimyası", ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları, 442s, Ankara.
- Bengough, W. I., Henderson, N. K., Patsavoudis, D., 1996, "Polymerization of Methylmethacrylate, Styrene, Vinyl Chloride and Vinylacetate, Initiated by Bromobenzene", European Polymer Journal, Vol.5(4), pp.463-470
- Coşkun, M., Demirelli, K., 1997, "Thermal Degradation of Poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl] methacrylate", Polymer Degradation on Stability, Vol.58, pp.187-192
- Coşkun, M., Demireli, K., Erol, İ., Ahmedzade, M., 1997, "Thermal Dagradaation of Poly[2-(3-cloryl-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl methacrylate", Polymer Degradation on Stability, Vol.61(3), pp.493-497

- Değirmenci, M., 1998, “Yan Dalda Keton içeren 2-(3-tolil-3-metil siklobütül)-2-oksietil Metakrilat Monomeri ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Erol, İ., 2002, “1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3,3 Trisübstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Erol, İ., 1997, “Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Plomopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Fessenden, R.J. and Fessenden J.S., 2001, “Organik Kimya”, Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, 1. Basım, 1226 s, Ankara.
- Hill, D.J.T., Moss, N.G., Pomery, P. J., Whitaker, A. K., 2000, “Copolymer Hydrates of 2-hydroxyethyl methacrylate; Synthesis, Characterization and Uptake of water”, Polymer, Vol.4, pp.1287-1296.
- Hwu, J.R., Tsay, S., Hong, S.C., Leu, Y., Liu, C., Chou, P., 2003, ”Oxime esters of anthraquinone as photo-induced DNA-cleaving agents for single- and double-strand scissions”, Tetrahedron Letters, Vol 44, pp.2957-2960.
- Mcneill, I.C., Guyot, A., Bert, M., Michel, A., Neil, D., 1971, “Thermal Degradation of Graft Copolymers of PVC Prepared by Mastication with Styrene and Methyl Methacrylate, and of Further PVC Mixtures and vinyl Chloride Copolymers”, European Polymer Journal, Vol 7(5), pp. 453-469.
- Reddy, R.V.A., Reddy, S.P., Reddy, G.H., 1999, “Synthesis and Characterization of Copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl

Methylmethacrylate with Methyl Methacrylate and Their Metal Chelate”,
European Polymer Journal, Vol.35(5), pp. 965-971.

Saçak, M., 2004, “ Polimer Kimyası”, Gazi kitabevi yayımları, 2. Baskı, 524s, Ankara.

Soykan, C., Coşkun, M., Ahmedzade, M., 2000, “Synthesis and Characterization of
Phenacyl Methacrylate-acrylonitrile Copolymers and Determination of Monomer
Reactivity Ratios”, Polymer International, Vol.49, pp. 479-484.

Taş, E.,1997, “Aminooksim Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle
Komplekslerinin İncelenmesi”,Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Elazığ.

Yavuz, F., 2005, “Yan Dalda T-Bütil Amin ve P-Toluidin Tabanlı Amid Grubu Taşıyan
Yeni Metakrilat Monomerleri ve Polimerlerinin Sentezi ve Stirenle
Kopolimerizasyonu”,Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Şanlıurfa.

İnternet Kaynakları

1- http://www.taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/ 12.03.2009

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sait KOLU
Doğum Yeri : İstanbul
Doğum Tarihi : 31.08.1978
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İstanbul Atışalanı Lisesi (1992-1995)
Lisans : Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Kimya
Öğretmenliği Bölümü (1996-2000)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2007-2009)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Özel Zafer Lisesi (2000-2008)

Özel Zafer Fen Lisesi (2008-2009)