

**2-[4-ASETİLFENOKSİ]-2-OKSO ETİL  
METAKRİLAT MONOMERİNİN VE  
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Muhammet UYGUN**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. İbrahim EROL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**OCAK 2007**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2-[4-ASETİLFENOKSİ]-2-OKSO ETİL METAKRİLAT  
MONOMERİNİN VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**Muhammet UYGUN**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. İbrahim EROL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**OCAK 2007**

## ONAY SAYFASI

Doç. Dr. İbrahim EROL danışmanlığında,  
Muhammet UYGUN tarafından hazırlanan  
“2-[4-Asetilfenoksi]-2-Okso Etil Metakrilat Monomerinin ve Polimerlerinin  
Sentezi ve Karakterizasyonu ”  
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri  
uyarınca  
11/01/2007  
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Kimya Anabilim Dalında  
yüksek lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. İbrahim EROL	
Üye	Yrd. Doç.Dr. Cemal ÇİFTÇİ	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Mehmet KARABACAK	

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Süleyman TAŞGETİREN  
Enstitü Müdürü

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
<b>ÖZET</b>	iii
<b>ABSTRACT</b>	iv
<b>TEŞEKKÜR</b>	v
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	vi
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	vii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	ix
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	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 Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	11
2.5 Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	12
2.5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	13
2.5.2 Termogravimetrik Metod (TGA)	13
2.5.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	14
2.6 Açıl Klorürler ve Esterler	14
2.6.1 Açıl Klorürlerin Sentezleri	14
2.6.1.1 Açıl Klorürlerin Tepkimeleri	15
2.6.2 Esterler	16

2.6.2.1 Esterlerin Sentezleri ve Esterleşme	16
2.6.2.2 Asit- Katalizli Ester Hidrolizi	17
2.6.2.3 Açıl Klorürlerden Esterler	18
2.6.2.4 Karboksilik Asit Anhidritlerinden Esterler	18
2.7 Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	20
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b>	<b>26</b>
3.1 Materyal	26
3.1.1 Kullanılan Araç ve Gereçler	26
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar	26
3.1.3 Kullanılan Cihazlar	27
3.2 Yöntem	27
3.3 Sentez	28
3.3.1 2-[4-Asetilfenoksi]-2-Okso Etil Metakrilat Monomerinin Sentezi	28
3.3.2 Poli(AFEMA)' nın Sentezi	29
3.3.3 Poli(AFEMA)' nın Tiyosemi Karbazon Türevinin Hazırlanması	30
3.3.4 Poli(AFEMA)' nın Oksim Türevinin Sentezi	31
<b>4. BULGULAR</b>	<b>32</b>
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu	32
4.1.1 2-[4-Asetilfenoksi]-2-Okso Etil Metakrilat(AFEMA) Monomerinin Karakterizasyonu	32
4.1.2 Poli(AFEMA) nın Karakterizasyonu	33
4.1.3 Poli(AFEMA) nın Oksim Türevinin Karakterizasyonu	35
4.1.4 Poli(AFEMA) nın Tiyosemikarbazon Türevinin Karakterizasyonu	35
4.2 Homopolimer ve Türevlerinin Termal Özellikleri	36
4.2.1 Poli(AFEMA) ve türevlerinin termogramları	36
4.3 AFEMA Monomerinin ve Homopolimeri ile Türevlerinin Mikrobiyal Etkileri	37
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ</b>	<b>39</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b>	<b>42</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>44</b>

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 2-[4-ASETİLFENOKSİ]-2-OKSO ETİL METAKRİLAT MONOMERİNİN ve POLİMERLERİNİN SENTEZİ

VE KARAKTERİZASYONU

Muhammet UYGUN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmada 4-hidroksiasetofenon bileşiği potasyum karbonat varlığında diklorometan çözücüsünde ve 0 °C'de kloroasetil klorürle etkileştirilerek 4-Asetilfenil kloraasetat bileşiği (AFKA) sentezlendi. Daha sonra AFKA bileşiği sodyum metakrilatla asetonitril içerisinde etkileştirilerek, 2- [ 4-Asetilfenoksi] -2-okso etil metakrilat (AFEMA) monomeri sentezlendi. AFEMA monomeri AIBN başlatıcısıyla 1,4-dioksan çözücüsü içinde 60°C'de radikalik çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirildi. Daha sonra Poli(AFEMA) hidroksilaminhidroklorür ve tiyosemikarbazonla etkileştirilerek oksim ve tiyosemikarbazon polimerleri elde edildi. Monomer, ve homopolimerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Poli(AFEMA) ile oksim ve tiyosemikarbazon türevlerinin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak belirlendi. Daha sonra AFEMA monomeri ve polimerinin biyolojik aktivitesi disk difüzyon yöntemiyle belirlendi.

2007, 53 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** 4-hidroksi asetofenon, metakrilat, Biyolojik aktivite, oksim, tiyosemikarbazon.

## **ABSTRACT**

M. Sc. Thesis

### **SYNTHESIS OF 2- [ 4-ACETYLPHENOXY] -2-OXOETHYL METHACRYLATE MONOMER and ITS POLYMER**

Muhammet UYGUN

**Afyon Kocatepe University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**Chemistry**

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

In this study, 4-acetyl chloro acetat (AFKA) was prepared by reaction of 4-hydroxy acetophenon and chloroacetyl chlorid in the presence of potassium carbonate at the 0 °C in dicholoro methane solvent. 2- [ 4-Acetylphenoxy] -2-oxoethyl methacrylate monomer (AFEMA) was synthesized by reacting AFKA with sodium methacrylate in acetonitrile as solvent. The homopolymerization of AFEMA were carried out under nitrogen atmosphere in 1,4-dioksane solution at 60 °C with by using AIBN as an initiator. The oxime and thiosemicarbazone derivatives of AFEMA were prepared with hydroxylamine hydrochloride and thiosemicarbazide hydrochloride, respectively. The monomer, and its homopolymer was characterized by Infrared(IR), <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR techniques. Thermal properties of the poly(AFEMA) and its oxime and thiosemicarbazone derivatives were also studied by thermo gravimetricanalysis (TGA). Also, in order to determinate biological activities of polymer were obtained by the disc diffusions method

**2007, 53 pages**

**Keywords:** 4-hydroxy acetophenon, Methacrylate, biological activity, oxime and thiosemicarbazon.

## TEŞEKKÜR

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

Yüksek lisans çalıŐmamın seçimi, planlanması ve yürütölmesi sırasında ilgi ve alakasını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Kimya Bölüm Başkanı 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.

Muhammet UYGUN



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

f	Başlatıcının etkinlik faktörü
$k_d$	Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti
M	Monomer
$M\bullet$	Monomer radikali
$\overline{M}_n$	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
$\overline{M}_w$	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$\overline{M}_v$	Viskozite ortalama molekül ağırlığı
$[R\bullet]$	Ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonu
Tg	Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları
Tm	Kristal erime sıcaklıkları
$[I_2]$	Başlatıcı konsantrasyonu

### 2. Kısaltmalar

AFKA	4-Asetilfenil kloraasetat bileşiği
AFEMA	2- [ 4-Asetilfenoksi ] -2-oksoetil metakrilat
AIBN	Azobisisobütironitril
AN	Akrilonitril
BBS	Başlangıç bozunma sıcaklığı
BPO	Benzoilperoksit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
DTA	Diferansiyel termal analiz
MSOEMA	2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütil)-2-oksoetil metakrilat
PVC	Polivinilklorur
ST	Stiren
TGA	Termogravimetrik analiz
TSHEMA	2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-hidroksi etil metakrilat
TSOEMA	2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-okso etil metakrilat
TSK	Tiyosemikarbazon

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No	
Şekil 2.1	Polivinil klorür (PVC) homopolimeri	4
Şekil 2.2	Poli(etilenglikotereftalat) kopolimeri	4
Şekil 2.3	Benzoilperoksit (a) ve Bisfenilasetilperoksit (b) başlatıcıları	5
Şekil 2.4	Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	6
Şekil 2.5	Azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	6
Şekil 2.6	Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	6
Şekil 2.7	Radikallerin monomere katılma reaksiyonu	8
Şekil 2.8	Birleşme ile sonlanma reaksiyonu	9
Şekil 2.9	Orantısız sonlanma reaksiyonu	10
Şekil 2.10	Radikalik sonlanma reaksiyonu	10
Şekil 2.11	Açıl klorürlerin sentezi	14
Şekil 2.12	Açıl klorürlerin hazırlanması ve açıl klorürlerin tepkimeleri	15
Şekil 2.13	Açıl klorürlerin su ve sulu baz ile tepkimeleri	16
Şekil 2.14	Esterleşme tepkimesi	16
Şekil 2.15	Etil asetat ve metil benzoatın esterleşme tepkimeleri	16
Şekil 2.16	Esterleşmenin meydana geldiği tepkime	17
Şekil 2.17	Asit- katalizli ester hidrolizi	17
Şekil 2.18	Açıl klorürlerle alkollerin tepkimesiyle ester sentezi	18
Şekil 2.19	Karboksilik asit anhidritleri alkollerle ester oluşum tepkimesi	19
Şekil 2.20	Sek-Bütül hidrojen ftalatın oluşum tepkimesi	19
Şekil 2.21	Esterlerin transesterleşmeyle sentezlenmeleri	19
Şekil 2.22	Metil akrilat ve bütül alkolden bütül akrilat oluşumu	20
Şekil 2.23	2-hidroksi etil metakrilat monomerinin sentezi	20
Şekil 2.24	2-hidroksi etil metakrilatın stirenle kopolimerleşme reaksiyonu	21
Şekil 2.25	3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerinin sentezi	21
Şekil 2.26	3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın metil metakrilat ile kopolimerleşme reaksiyonu	22
Şekil 2.27	3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın bakır ve nikel metalleri ile reaksiyonu	22

Şekil 2.28	2-[3-(6-tatralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA) monomerinin sentezi	23
Şekil 2.29	2-[3-(6-tatralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) monomerinin sentezi	23
Şekil 2.30	2-[3-(6-tatralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu	24
Şekil 2.31	[2-okso-2-(4 metil) fenil amino] etil metakrilat (PEMA) monomerinin sentezi	24
Şekil 2.32	[2-okso-2-t-bütül amino] etilen metakrilat (TBAMA) monomerinin sentezi	25
Şekil 3.1	4-Asetilfenil klorasetat bileşiğinin sentezi	28
Şekil 3.2	2- [ 4-Asetilfenoksi] -2-oksoetil metakrilat (AFEMA) monomerinin sentezi	29
Şekil 3.3	Poli(AFEMA)' nın sentezi	30
Şekil 3.4	Poli(AFEMA)' nın Tiyosemi Karbazon Türevi	31
Şekil 3.5	Poli(AFEMA)' nın Oksim Türevi	31
Şekil 4.1	2- [ 4-Asetilfenoksi] -2-oksoetil metakrilat (AFEMA) monomerinin KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu	32
Şekil 4.2	Poli(AFEMA)' nın KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu	33
Şekil 4.3	Poli(AFEMA)' nın <sup>1</sup> H NMR spektrumu	34
Şekil 4.4	Poli(AFEMA) ya ait <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	34
Şekil 4.5	Poli(AFEMA) homopolimerinin oksim türevinin KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.6	Poli(AFEMA) nın tiyosemikarbazon türevinin KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.7	Poli(AFEMA) ya ait TGA grafiği	37

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1 Poli (AFEMA) ve türevlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) termal davranışları	36
Çizelge 4.2 Homopolimer ve Türevlerinin Antibakteriyal etkileri	38

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

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

Polimerler, monomer denem maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı  $10^2-10^6$  civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (Küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu 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 vb. polimerleri kapsar.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu 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. GENEL BİLGİLER**

### **2.1 Polimerizasyon Prosesleri**

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

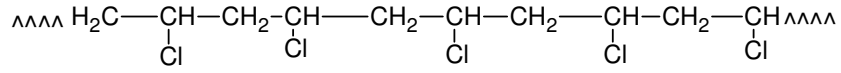
1. Çözelti polimerizasyonu.
2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu.
3. Süspansiyon polimerizasyonu.
4. Emülsiyon polimerizasyonu.

#### **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. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Akrlonitril, vinilasetat, etilen, vb. bu metoda göre polimerleştirilebilir.

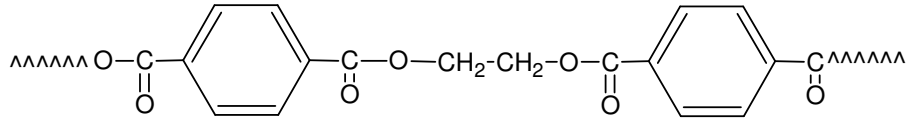
### **2.2 Homopolimer ve Kopolimer**

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



Şekil 2.1. Polivinilklorür(PVC) homopolimeri

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



Şekil 2.2. Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri

### 2.3 Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

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

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

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

#### 2.3.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron

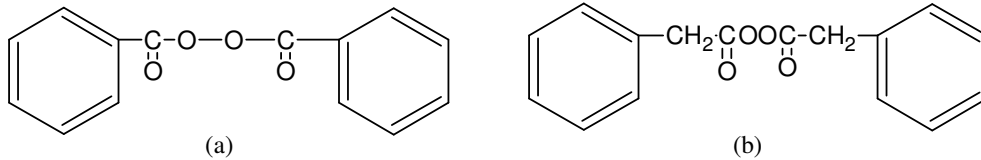


içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden 1992). Bu prosesde 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

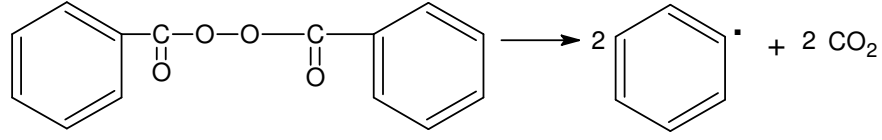
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

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



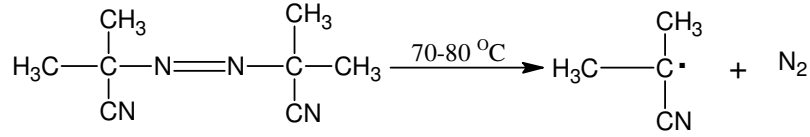
Şekil 2.3. Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları

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



Şekil 2.4. Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

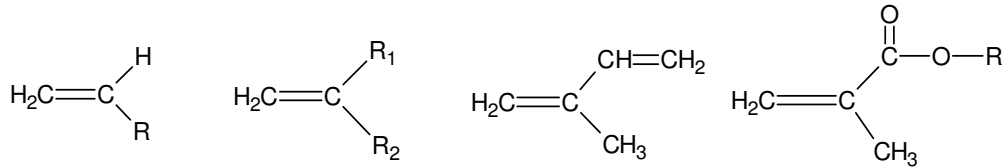


Şekil 2.5. Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

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

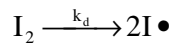
## 2.3.2 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

### 2.3.2.1 Başlama Basamağı

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

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

I<sub>2</sub> şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r<sub>d</sub>);

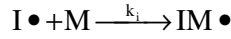
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

$k_d$ : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

$f$ : Başlatıcının etkinlik faktörü.

$[I_2]$ : Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına ( $r_i$ ) ait kinetik eşitlik;

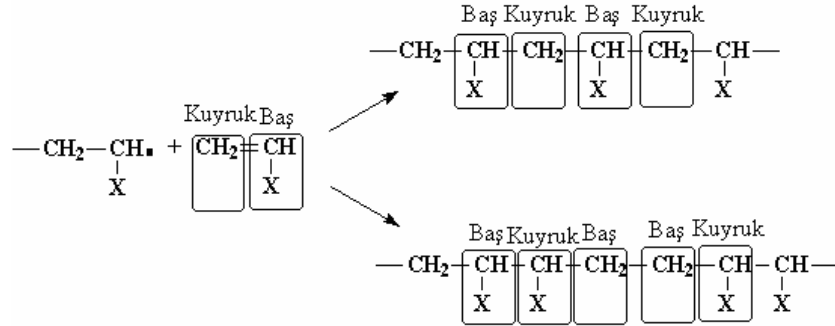
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısında dikkate alacak olursa,

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

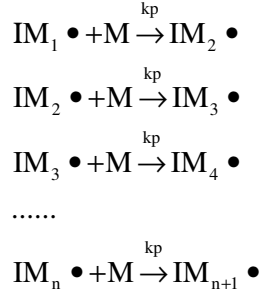
### 2.3.2.2 Çoğalma Basamağı

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



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

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

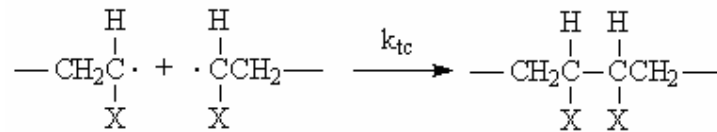
Buradaki  $[R\bullet]$  terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur.

### 2.3.2.3 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

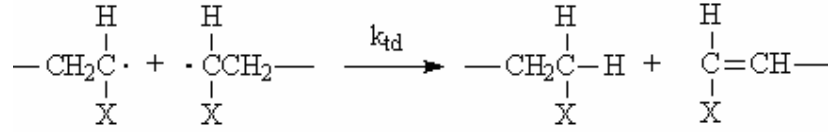
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

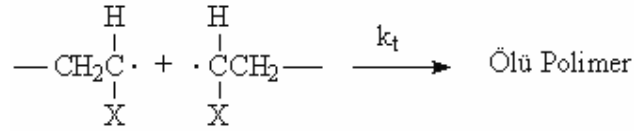
## b) Orantısız Sonlanma

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;

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

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

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

Polimerizasyon hız sabiti K;

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

Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

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

## 2.4 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 polimerleştiğinde 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,  $M_x$ ; her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x} \quad (2.14)$$

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:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x} \quad (2.15)$$

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:

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum N_x \cdot M_x} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.16)$$

## 2.5 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.

### **2.5.1 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, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

### **2.5.2 Termogravimetrik Metod (TGA)**

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

### 2.5.3 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

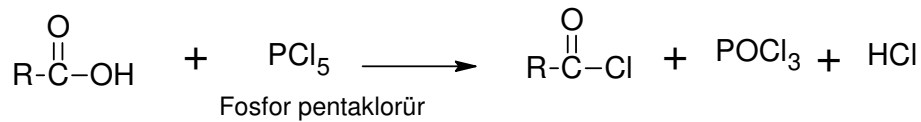
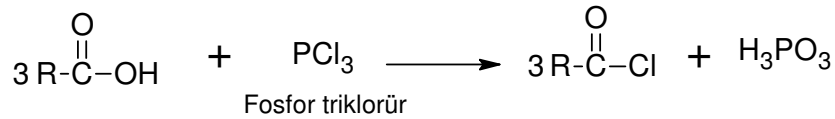
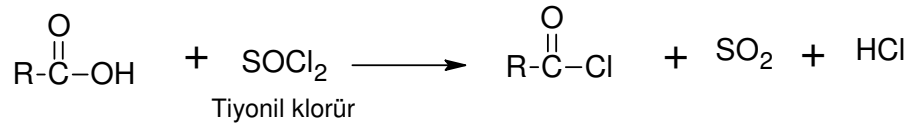
Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cerayan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters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

## 2.6 Açıl Klorürler ve Esterler

### 2.6.1 Açıl Klorürlerin Sentezleri

Açıl klorürlerin, asit türevleri içerisinde en etkin türevler olması nedeniyle bu bileşiklerin sentezinde özel reaktifler kullanılır. Bu amaçla inorganik asitlerin asit klorürleri; örneğin,  $\text{PCl}_5$  (fosforik asitin asit klorürü),  $\text{PCl}_3$  (fosforöz asitin asit klorürü),  $\text{SOCl}_2$  (sülfüröz asitin asit klorürü) kullanılır.

Bu reaktiflerin hepsi karboksilik asitlerle tepkimeye girerek iyi verimle açıl klorürleri oluştururlar. Genel tepkimeleri şekil 2.11 de gösterilmiştir.

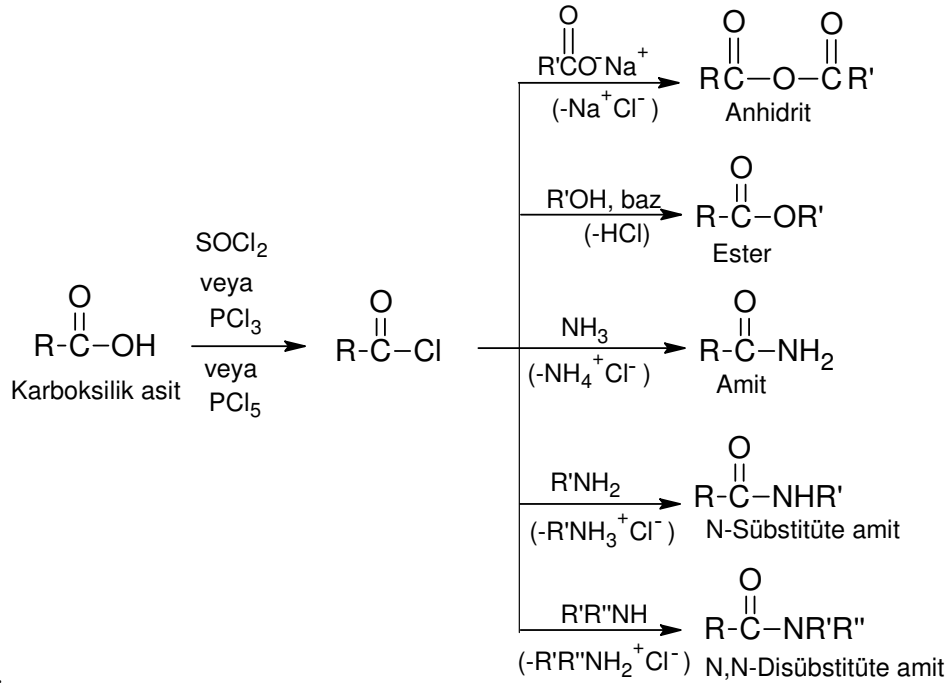


Şekil 2.11 Açıl klorürlerin sentezi

Bu tepkimelerin tümü klorür iyonunun yer aldığı nükleofilik katılma-ayırılma tepkimesini içerirler. Tepkime, protonlanmış açıl klorosülfit, protonlanmış açıl klorofosfit veya protonlanmış klorofosfat gibi çok etkin ara ürünler üzerinden geçerek meydana gelir. (Solomons ve Fryhle 2002).

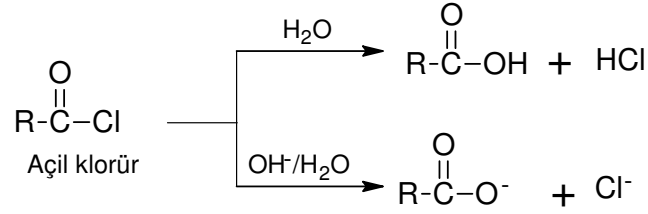
### 2.6.1.1 Açıl Klorürlerin Tepkimeleri

Açıl klorürler, açıl türevleri içerisinde en etkin olanlarıdır. Bundan dolayı daha az etkin olan türevlere kolayca dönüştürülürler. Çoğu zaman anhidrit, ester veya aminler, asitlerden başlanarak önce açıl klorürlerin elde edilmesi ve elde edilen açıl klorürlerin istenilen asit türevine dönüştürülmesi yoluyla sentezlenirler. İlgili tepkimeler şekil 2.12 de görülmektedir.



Şekil 2.12 Açıl klorürlerin hazırlanması ve açıl klorürlerin tepkimeleri

Açıl klorürler su ve sulu baz ile de tepkime verirler fakat bu tür tepkimeler genelde istenmez. Çünkü bu tepkimeler sonucu yararlı açıl bileşikleri karboksilik asit veya tuzlarına geri dönüşür (şekil 2.13). (Solomons ve Fryhle 2002).



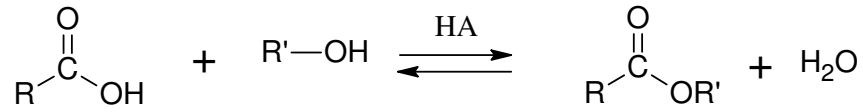
Şekil 2.13 Açıl klorürlerin su ve sulu baz ile tepkimeleri

## 2.6.2 Esterler

### 2.6.2.1 Esterlerin Sentezleri ve Esterleşme

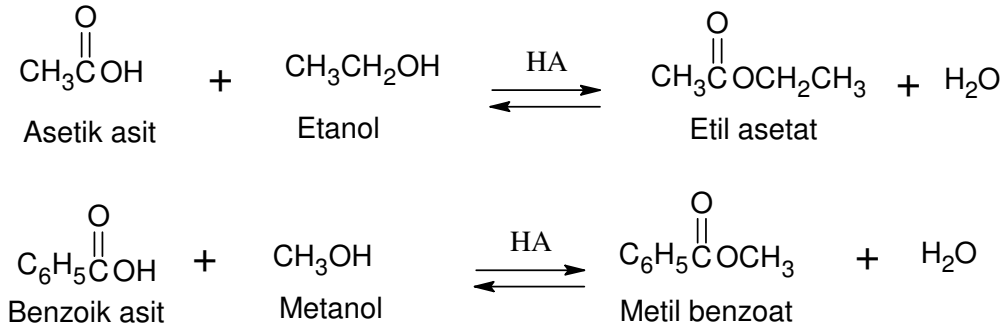
Karboksilik asitler alkollerle tepkimeye girerek, esterleşme olarak bilinen bir kondensasyon tepkimesi üzerinden esterleri verirler.

Genel tepkime



Şekil 2.14 Esterleşme tepkimesi

Özel Örnekler

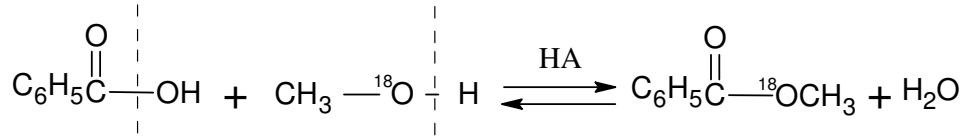


Şekil 2.15 Etil asetat ve metil benzoatın esterleşme tepkimeleri

Esterleşme tepkimeleri asit katalizlidir. Bu süreç kuvvetli asitlerin yokluğunda oldukça yavaş gerçekleşir, fakat bir asit ve bir alkol az miktarda derişik sülfirik asit veya

hidrojen klorür varlığında geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde dengeye ulaşır. Oluşan esterlerin miktarı dengenin yönüne bağlıdır. Bu bakımdan karboksilik asit veya alkolün daha fazlasını kullanmak ürünün verimini artırır. Hangi reaktantın daha fazla kullanılacağı onların bulunabilirliğine ve fiyatına bağlıdır. Esterleşme tepkimesinin verimi tepkime ortamında oluşan suyun uzaklaştırılması ile de artırılabilir.

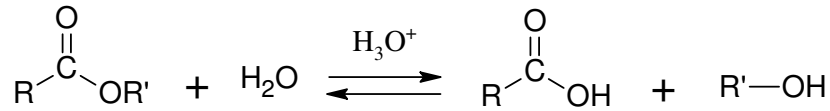
Benzoik asit  $^{18}\text{O}$  ile etiketlenmiş metanolla tepkimeye girdiğinde etiketlenmiş oksijenin ester oksijeninde olduğu görülür. Bu sonuç esterleşme tepkimesinde hangi bağın kırıldığını gösterir.



Şekil 2.16 Esterleşmenin meydana geldiği tepkime

Bu mekanizmada sağa doğru olan tepkime, bir asidin asit katalizli esterleşme tepkimesinin mekanizmasını; sola doğru olan tepkime ise bir esterin asit katalizli hidrolizinin mekanizmasını gösterir. (Solomons ve Fryhle 2002).

### 2.6.2.2 Asit- Katalizli Ester Hidrolizi



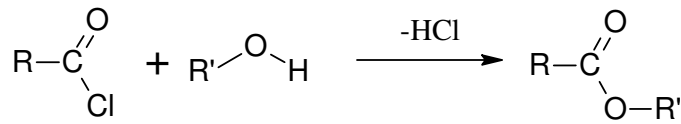
Şekil 2.17 Asit- katalizli ester hidrolizi

Hangi sonucun olacağı seçilen deneysel şartlara bağlı olacaktır. Bir asidi esterleştirmek istediğimizde alkolün fazlasını kullanmalıyız ve oluşan suyu mümkünse uzaklaştırmalıyız. Eğer esteri hidroliz etmek istersek suyun fazlasını kullanmalıyız, yani esteri seyreltik sulu HCl veya seyreltik sulu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile geri soğutucu altında kaynatmalıyız.

Sterik etkiler esterlerin asit katalizli hidroliz tepkimesinin hızını kuvvetli bir şekilde etkiler. Alkol veya asitlerdeki tepkime merkezine yakın bölgelerdeki büyük gruplar tepkime hızını oldukça yavaşlatırlar. Örneğin üçüncül alkoller asit katalizli esterleşmede oldukça yavaş tepkime verirler, bu nedenle genellikle yer değiştirme yerine ayrılma tepkimeleri gerçekleşir. Ancak alkoller, aşağıda verildiği gibi açıl klorür ve anhidritlerin kullanımı sonucu güvenli bir şekilde estere dönüştürülebilirler. (Solomons ve Fryhle 2002).

### 2.6.2.3 Açıl Klorürlerden Esterler

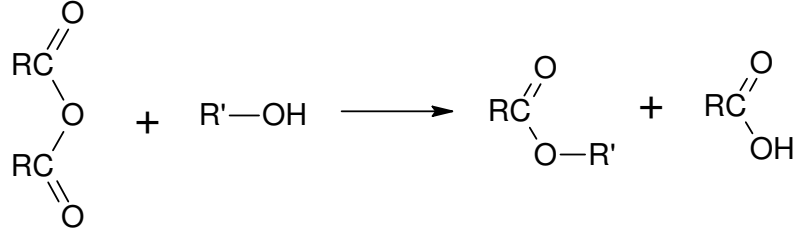
Esterler aynı zamanda açıl klorürlerle alkollerin tepkimeleriyle de sentezlenebilirler. Çünkü açıl klorürler nükleofilik katılma-ayrılma tepkimelerinde karboksilik asitlerden daha etkindirler. Açıl klorürlerin alkollerle tepkimesi hızlı bir şekilde oluşur ve asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Genellikle tepkime ortamına piridin ilave edilerek oluşan HCl ile tuz oluşturması sağlanır. (Piridin aynı zamanda açıl klorürle tepkimeye girerek açilpridinyum iyonunu oluşturabilir, ancak oluşan ara ürün nükleofillere karşı açıl klorürlerden bile daha etkindir. ) Genel tepkime şekil 2.18 deki gibidir. (Solomons ve Fryhle 2002).



Şekil 2.18 Açıl klorürlerle alkollerin tepkimesiyle ester sentezi.

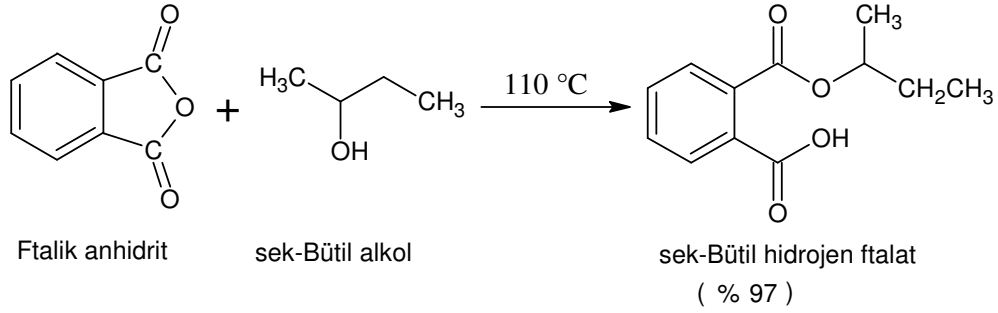
### 2.6.2.4 Karboksilik Asit Anhidritlerinden Esterler

Karboksilik asit anhidritleri bir asit katalizör olmadan alkollerle tepkimeye girerek esterleri verirler. Genel tepkime şekil 2.19 da görülmektedir.



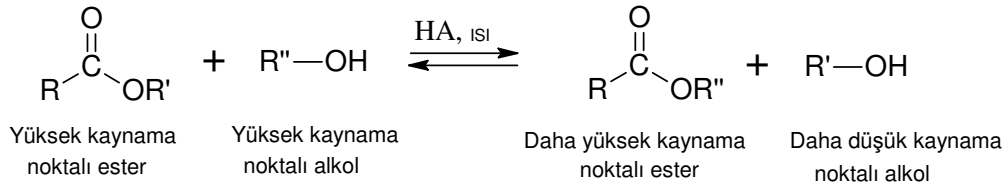
Şekil 2.19 Karboksilik asit anhidritleri alkollerle ester oluşum tepkimesi.

Alkollerin bir anhidrit veya bir açıl klorürle tepkimesi ester sentezinde en önemli yöntemlerden biridir. Halkalı anhidritler bir eşdeğer mol alkolle tepkimeye girerek hem ester hem de asit olan bileşikler oluştururlar (şekil 2.20).



Şekil 2.20 Sek-Bütil hidrojen ftalatın oluşum tepkimesi.

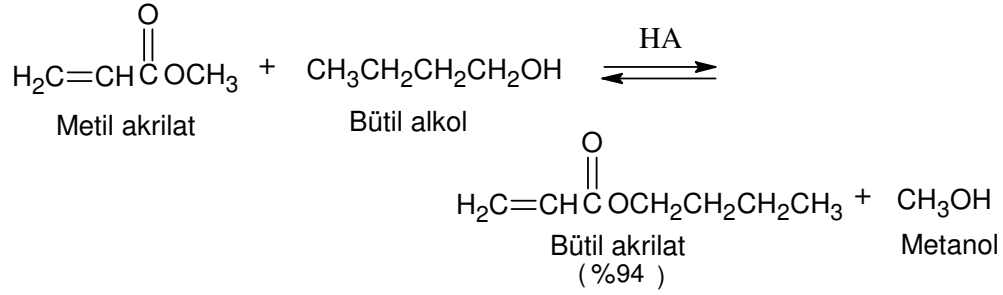
Esterler transesterleşmeyle de sentezlenebilirler. Bu tür bir sentez şekil 2.21 gösterilmiştir.



Şekil 2.21 Esterlerin transesterleşmeyle sentezlenmeleri.

Bu yöntemde, dengenin yönü, düşük kaynama noktalı alkollerin tepkime karışımından damıtılarak uzaklaştırılmasıyla sağa kaydırılır. Transesterleşme tepkimesinin mekanizması asit-katalizli esterleşme (veya asit katalizli ester hidrolizi) tepkimesine

benzer. Metil akrilatla bütül alkol arasındaki esterleşme tepkimesi şekil 2.22 gösterilmiştir. (Solomons ve Fryhle 2002).

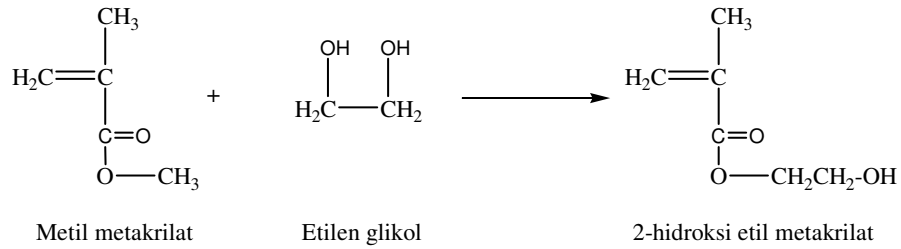


Şekil 2.22 Metil akrilat ve bütül alkolden bütül akrilat oluşumu.

## 2.7 Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

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.

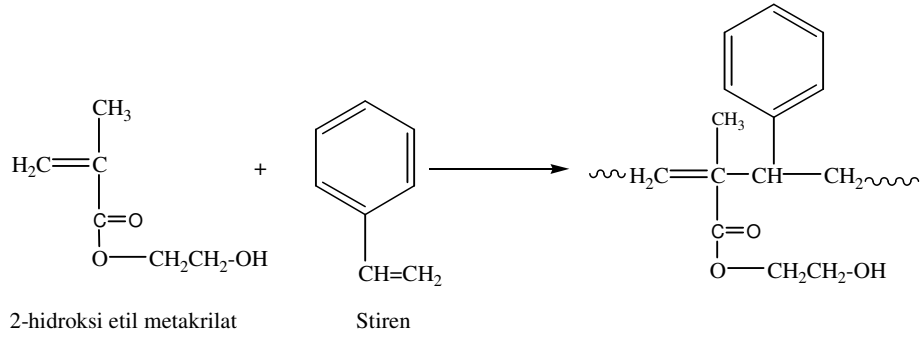
1936 yılında bir araştırma grubu metil metakrilat ile etilen glikölü etkileştirerek 2-hidroksi etil metakrilatı sentezlediler. Aynı yıl 2-hidroksi etil metakrilat ile bilinen monomerlerin kopolimerleri elde edildi.



Şekil 2.23 2-hidroksi etil metakrilat monomerinin sentezi

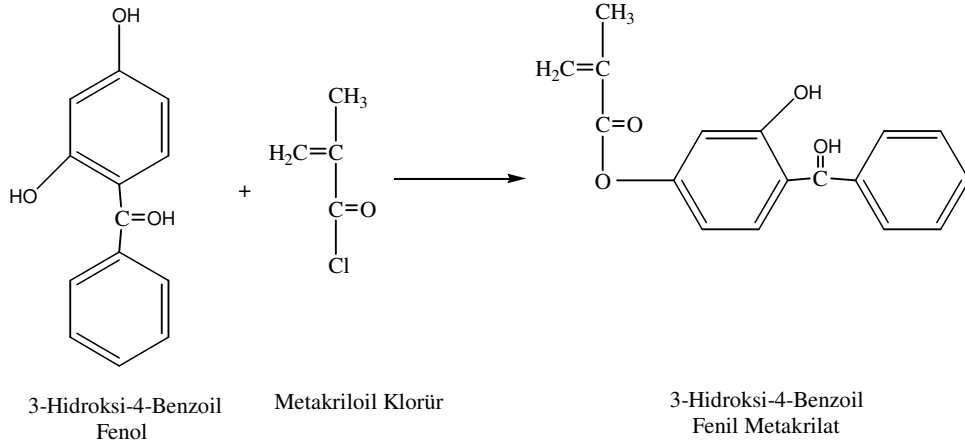
1964 yılında polimer kimyasında özellikle kopolimerler üzerine yoğun çalışmalar devam etmiştir. Özellikle metakrilatların stiren ve akrilonitril ile kopolimerlerinin değişik yöntemlerle sentezi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır.



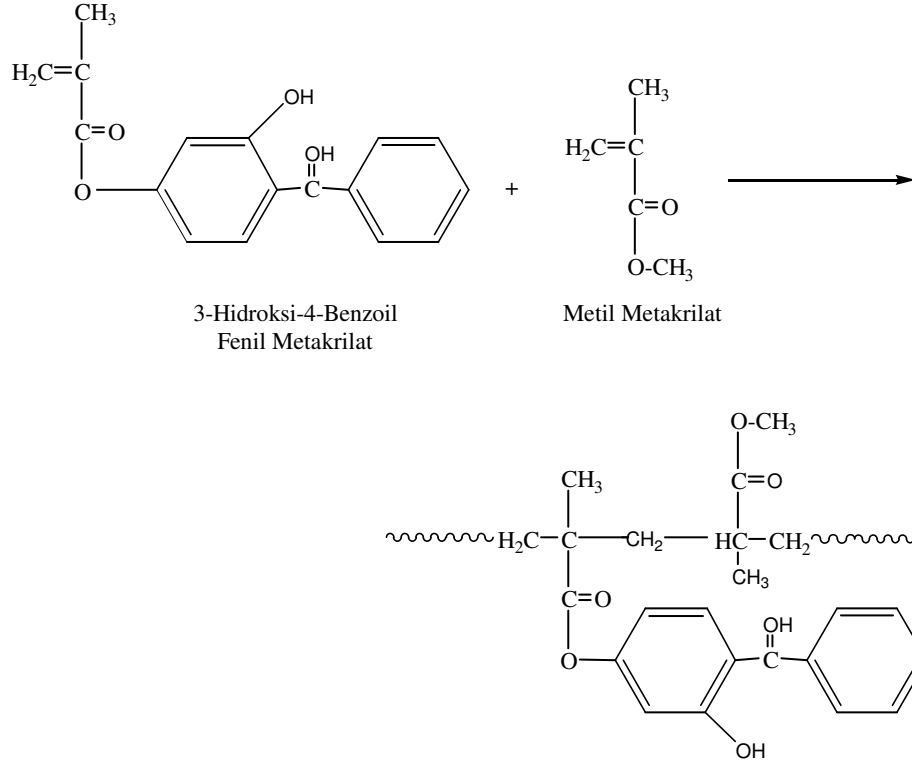


Şekil 2.24 2-hidroksi etil metakrilatın stirenle kopolimerleşme reaksiyonu

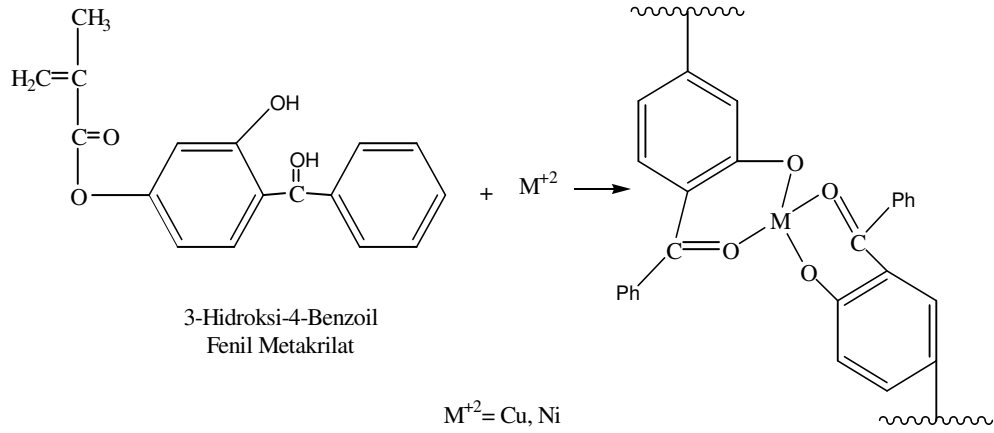
Reddy ve arkadaşları(1999) 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla 3-hidroksi-4-benzoilfenol ile metakriloyl klorürü trietil amin beraberinde etkileştirmişlerdir. Oluşan monomerin metil metakrilatla kopolimerinide elde etmişlerdir. Ayrıca bu monomer yan dalda kompleks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



Şekil 2.25 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerinin sentezi



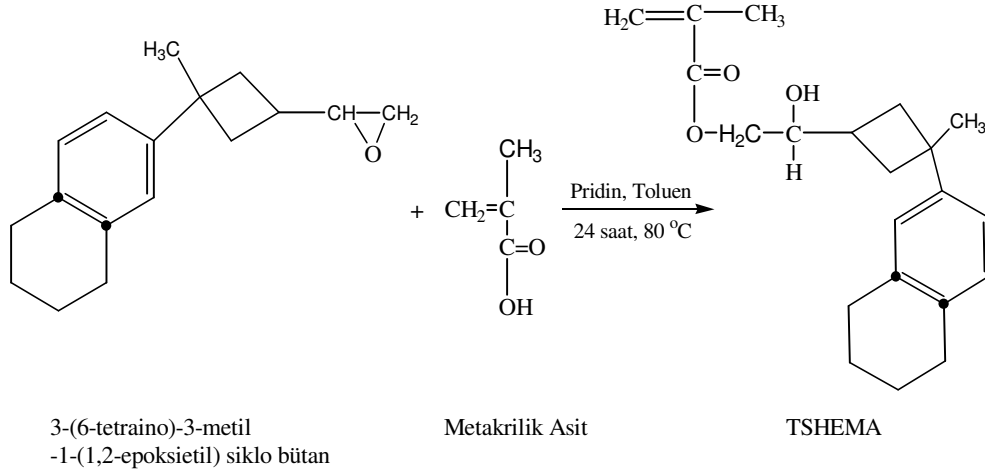
Şekil 2.26 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın metil metakrilat ile kopolimerleşme reaksiyonu



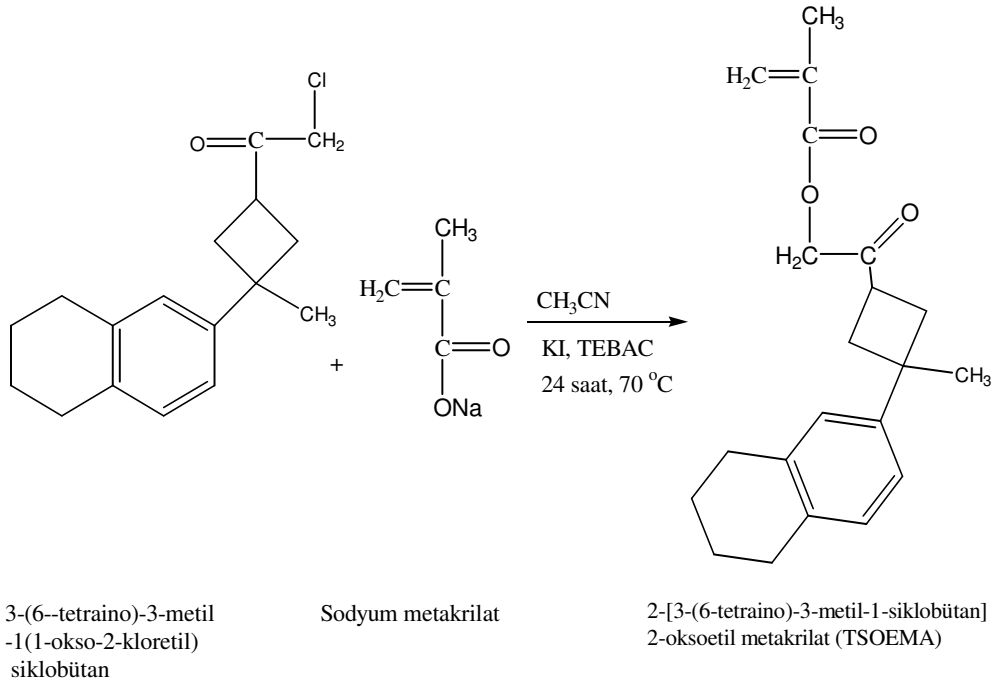
Şekil 2.27 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın bakır ve nikel metalleri ile reaksiyonu

Erol(2002) tarafından 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütül)-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA), 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütül)-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) ve 2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütül)-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 reaktivite oranlarını hesaplamıştır.  $r_{ST}=1.11$  ve  $r_{TSOEMA}= 0.24$  değerini bulmuştur. TSOEMA ve TSHEMA homopolimerinin yumuşama sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 86 °C, 110 °C olarak bulunmuştur.

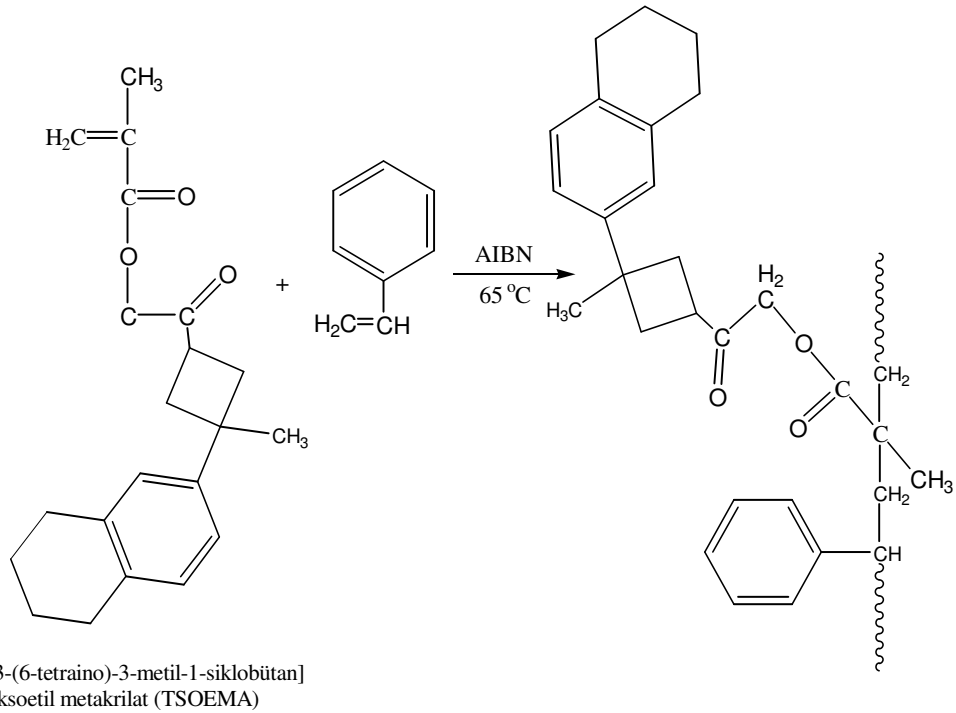


Şekil 2.28 2-[3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA) monomerinin sentezi



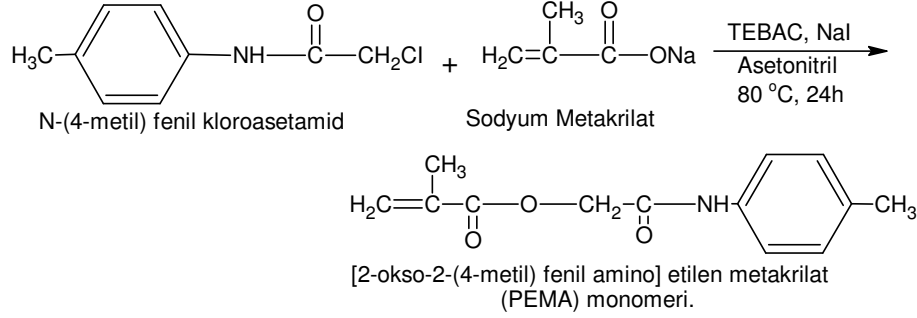
Şekil 2.29 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA)

monomerinin sentezi

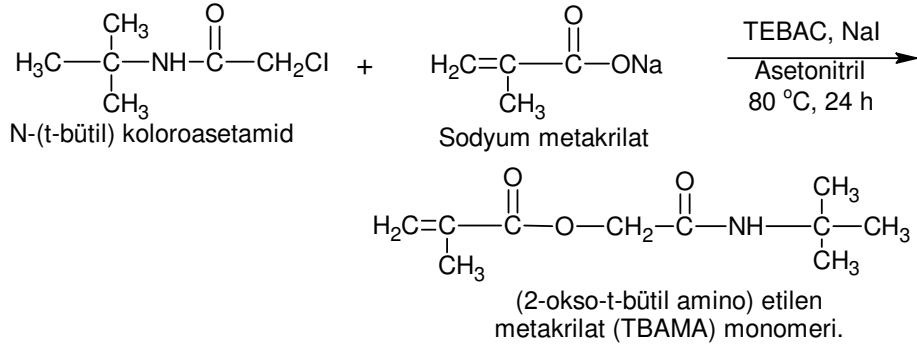


Şekil 2.30 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA)

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 2.31 [2-okso-2-(4 metil) fenil amino] etil metakrilat(PEMA) monomerinin sentezi



Şekil 2.32 [2-okso-2-t-bütül amino] etilen metakrilat(TBAMA) monomerinin sentezi

Yapmış olduğumuz çalışmada asıl amaç yan dalda keton grubu taşıyan yeni metakrilat esteri ve onun polimerlerinin sentezlenmesidir. Keton ve ester grubu ihtiva eden polimerler UV ışığa karşı oldukça hassas bileşiklerdir. Bu tür bir yapının polimerik bir molekülde olması UV ışığa altında parçalanarak çapraz bağlar oluşturabileceği anlamına gelmektedir. Polimerik yapıda bulunan keton gruplarının oksim ve tiyosemikarbazon gibi bir takım fonksiyonel gruplara dönüşümünde mümkün olmaktadır. Bu tür gruplarda bulunan hidrojen bağları polimerik malzemeye ilave bir termal kararlılık kazandırmaktadır. Ayrıca tiyosemi karbazon ve oksim ihtiva eden moleküllerin iyi biyolojik aktivite gösterdikleri bilinmektedir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

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

##### 3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- **Sodyum metakrilat:** 2- [ 4-Asetilfenoksi] -2-oksoetil matakrlat(AFEMA) monomerinin sentezinde kullanılan madde, Aldrich firmasında temin edildi.
- **4-Hidroksi asetofenon:** 2- [ 4-Asetilfenoksi] -2-oksoetil matakrlat (AFEMA) monomerinin sentezinde kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Kloroasetil klorür:** AFEMA monomerinin hazırlanmasında kullanılan madde, Merck firmasından temin edilmiştir.
- **1,4-dioksan:** Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Potasyum Karbonat(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):** Açıl bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde, Aldrich firmasından temin edildi.
- **Asetonitril(CH<sub>3</sub>CN):** Monomerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Azobisizobütironitril(AIBN):** Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.

- **Hidroksilamin hidroklorür:** Hidrazon polimeri sentezinde kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Tiyosemi karbazit:** Poli(AFEMA)'nın Tiyosemi Karbazit türevinin hazırlanmasında kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Etil alkol:** Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerinin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).
- **n-hekzan:** Polimerlerin çöktürülmesinde kullanıldı (yerli).
- **Diklormetan:** . 4-Asetilfenil kloraasetat bileşiğinin sentezi çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Azot Gazı:** Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

### 3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- **<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR:** BRUKER GmbH DPX-200, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarı (Ankara).
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (Afyonkarahisar).
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı (Ankara).
- **TGA-DSC:** PERKİN EMLER PYRİS Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (Eskişehir).

## 3.2. Yöntem

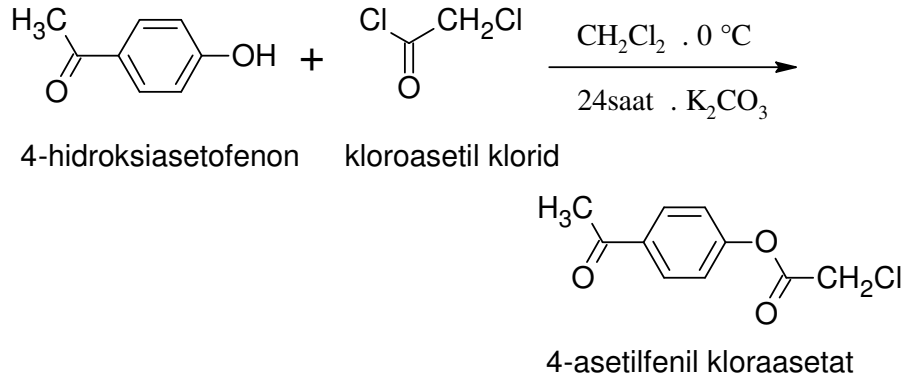
Karboksilli asit ve açıl türevlerinin alkollerle tepkimeleri sonucunda esterler elde edilir(Solomons ve Fryhle 2002). Aktif halojen taşıyan  $\alpha$ -klor ester bileşikleri karboksilli asit tuzları gibi zayıf nükleofillerle bile tepkimeye girerek ester bileşiklerine dönüşürler. Monomer sentezinin birinci basamağında bir açıl klorür bileşiği olan kloro

asetil klorür 4-hidroksi asetofenon ile tepkimeye girerek aktif halojenli bir ester bileşiğine dönüştürülmüştür. Oluşan esterdeki aktif klor sonraki basamakta bir asit tuzu olan sodyum metakrilatla bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vererek yeni metakrilat monomerini oluşturmuştur. Yukarıdaki iki basamaklı sentez sonucunda yeni metakrilat esteri elde edilmiştir.

### 3.3 Sentez

#### 3.3.1 2-[4-asetilfenoksi]-2-okso etil metakrilat(AFEMA) monomerinin sentezi

Bu amaçla önce 250 ml' lik bir reaksiyon balonuna (0,074 mol, 10 gr) 4-hidroksiasetofenon, potasyumkarbonat (0.074 mol, 10,2 gr), ve 60 ml dikloro metan çözücüsü ilave edildi. Bu reaksiyon 0°C de buz-su banyosunda yapıldı. Reaksiyon sıcaklığı 0°C ye gelince bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla kloro asetil klorid bileşiği (0,081mol, 6,45ml) ilave edildi. Sonra buz-su banyosu kaldırıldı ve reaksiyon 24 saat süre ile oda koşullarında (25°C) devam etti. Çöken tuz süzme ile ayrıldı ve çözücü evaporatörde 50 °C'de buharlaştırılarak üründen ayrıldı. Ürün kütlesi: 14,55 gr, verim: % 93,1.

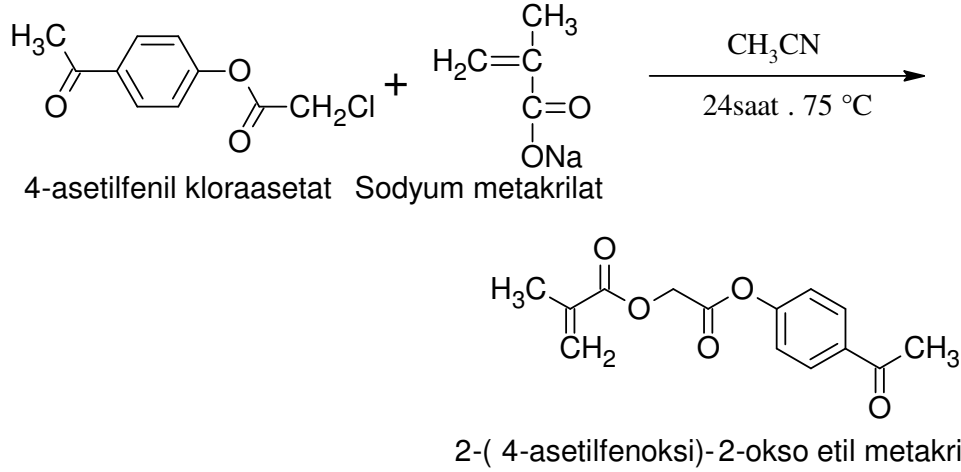


Şekil 3.1 4-Asetilfenil kloraasetat bileşiğinin sentezi

Daha sonra 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna (0.0685 mol, 14,55 gr) 4-asetilfenil kloraasetat ve sodyum metakrilat(0.082 mol, 8,88 gr) ve 100 ml asetonitril çözücüsü ekleyerek 70–75 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 24 saat süre ile reaksiyon



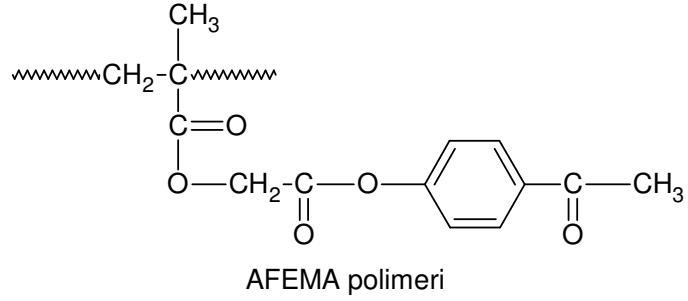
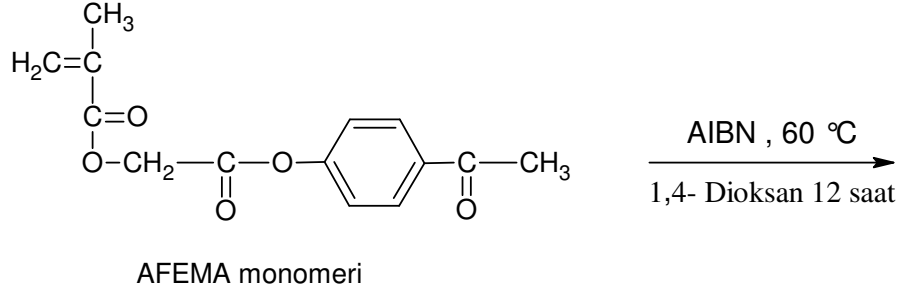
gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında yan ürün olan sodyum klorür tuzunun çöktüğü gözlemlendi. Reaksiyon bitiminde sodyum klorür tuzu süzülerek alındı. Asetonitril çözücüsü 75°C’ de evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün kütlesi: 12,47 gr, verim: % 69,48.



Şekil 3.2 2- [ 4-Asetilfenoksi] -2-oksoetil matakrlat (AFEMA) monomerinin sentezi

### 3.3.2 Poli(AFEMA)’ nın Sentezi

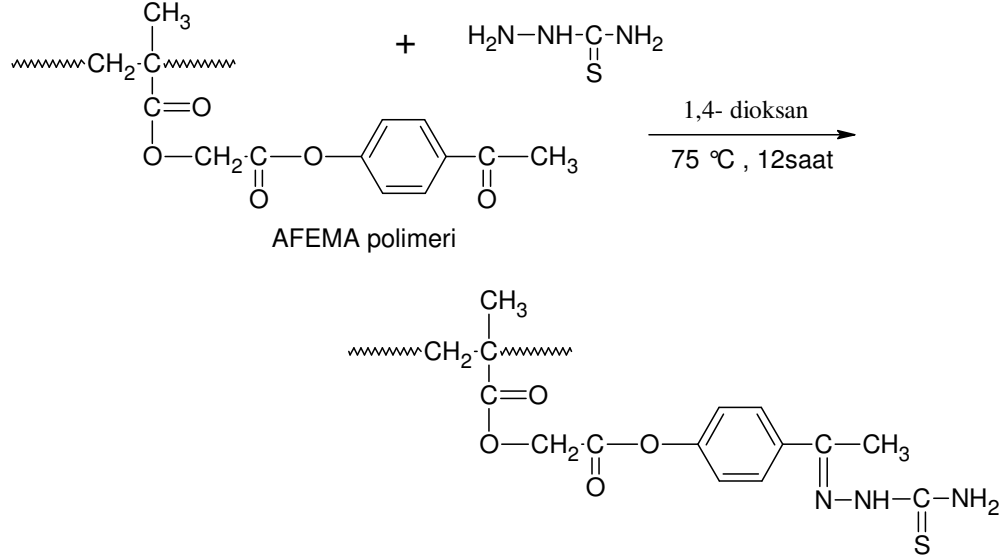
Bir polimerizasyon tüpüne (4.28 gr, 0.016 mol) AFEMA monomeri, 9 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılan monomerin % 1’ i oranında 0.042 gr azobisizobütironitril(AIBN) başlatıcısı kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiliye 15 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 60±1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 12 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çözeltilinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan ürün etil alkolde çöktürüldü ve süzme işlemi ile etil alkolden ayrıldı. Ürün 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu. Ürün kütlesi:3.04 gr, verim: % 71,02.



Şekil 3.3. Poli(AFEMA)' nin sentezi

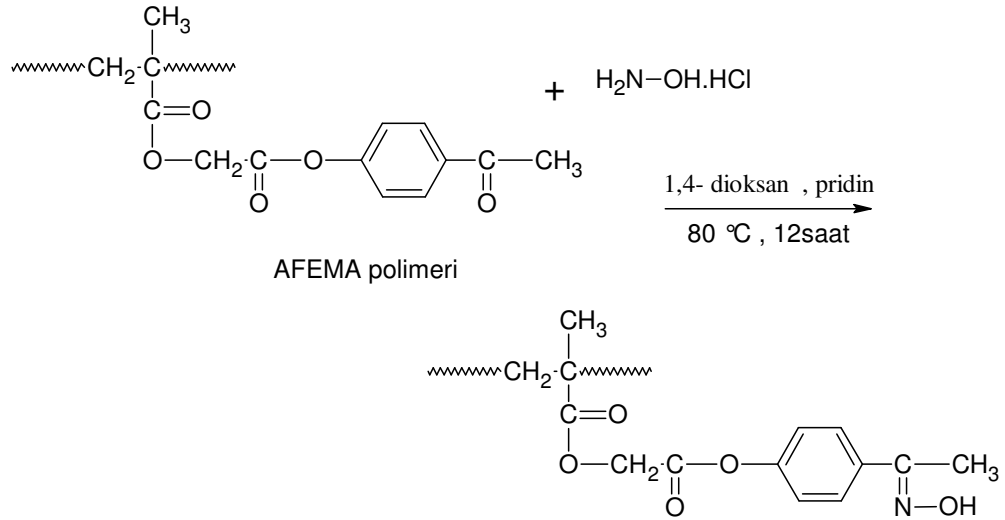
### 3.3.3. Poli(AFEMA)' nin Tiyosemikarbazon Türevinin Hazırlanması

100 ml' lik bir reaksiyon balonunda 0,4 gr. AFEMA polimeri 10 ml 1,4- dioksan da çözüldü. Bunun üzerine 10 ml etil alkolde çözülmüş 0.43 gr tiyosemi karbazit çözeltisi damla damla ilave edildi. 75 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 12 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirildi. Oluşan ürün heksanda çöktürüldü ve süzme işlemi ile heksandan ayrıldı. Oluşan ürün sıcak su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen tiyosemi karbazit ortamdan uzaklaştırıldı. Ürün kütlesi:0.32 gr, verim: % 80,1.



### 3.3.4. Poli(AFEMA)' nın Oksim Türevinin Sentezi

250 ml' lik bir reaksiyon balonuna 0,3 gr (AFEMA) polimeri ve 0,2 gr hidroksilamin hidroklorür 3ml pridin, 50 ml 1,4-dioksan ilave edildi. 80 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 12 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirildi. Oluşan ürün önce H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile nötrleştirildi. Daha sonra soğuk suda çökmesi sağlandı. Ürün kütlesi:0.26 gr, verim: % 85

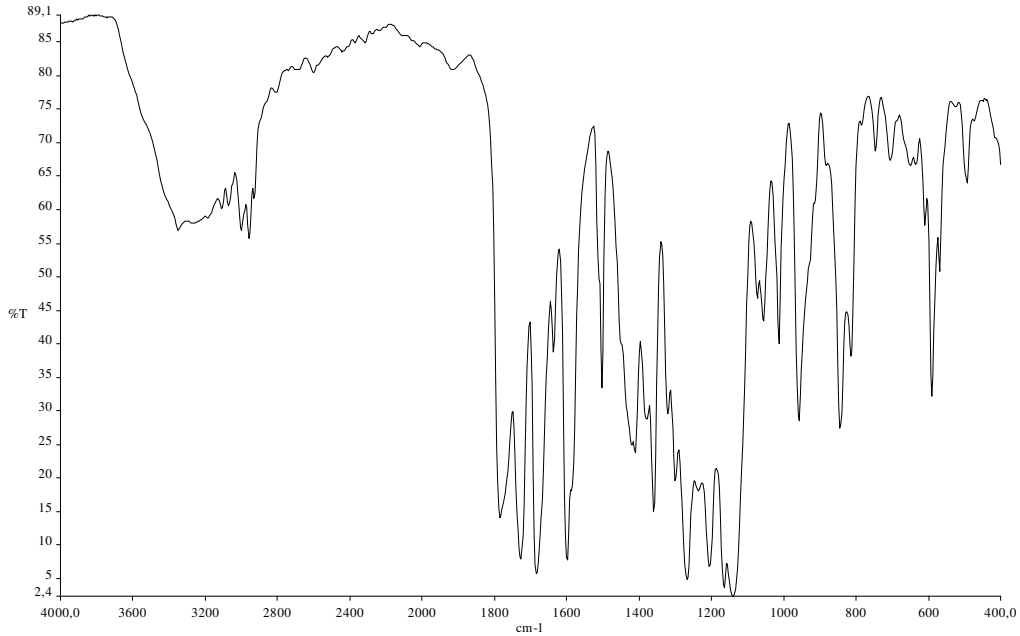


## 4. BULGULAR

### 4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

#### 4.1.1 2-[4-asetilfenoksi]-2-okso etil metakrilat(AFEMA) Monomerinin Karakterizasyonu

Bu bileşiğin FT-IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FT-IR sepkrumu şekil 4.1.'de verilmiştir. AFEMA monomerinin FT-IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi şöyledir: 1780  $\text{cm}^{-1}$  ve 1724  $\text{cm}^{-1}$  (ester karbonili C=O, ve metakrilik C=O gerilme titreşimi), 1680  $\text{cm}^{-1}$  (fenolik C=O gerilme titreşimi), 1633  $\text{cm}^{-1}$  (C=C gerilme titreşimi), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=CH gerilme titreşimi).



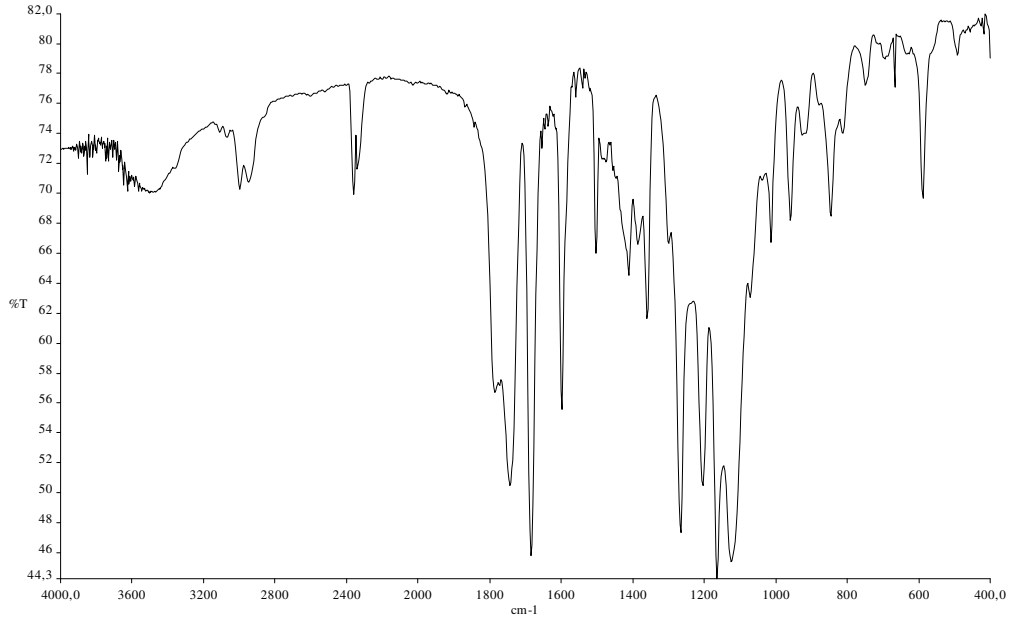
Şekil 4.1. 2- [ 4-Asetilfenoksi] -2-oksoetil matakrlat (AFEMA) monomerinin KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumunda monomer oluşumuna ait en önemli pik 1633  $\text{cm}^{-1}$  deki olefenik bağlara ait gerilme titreşim pikleridir. Ayrıca metakrilat karboniline ait 1724  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pikte monomeri karakterize etmektedir. Monomerde bulunan üç karbonil

grubuna ait gerilme titreşim bandları farklı bölgelerde çıkmış olup yapıyla uyumluluk göstermektedir.

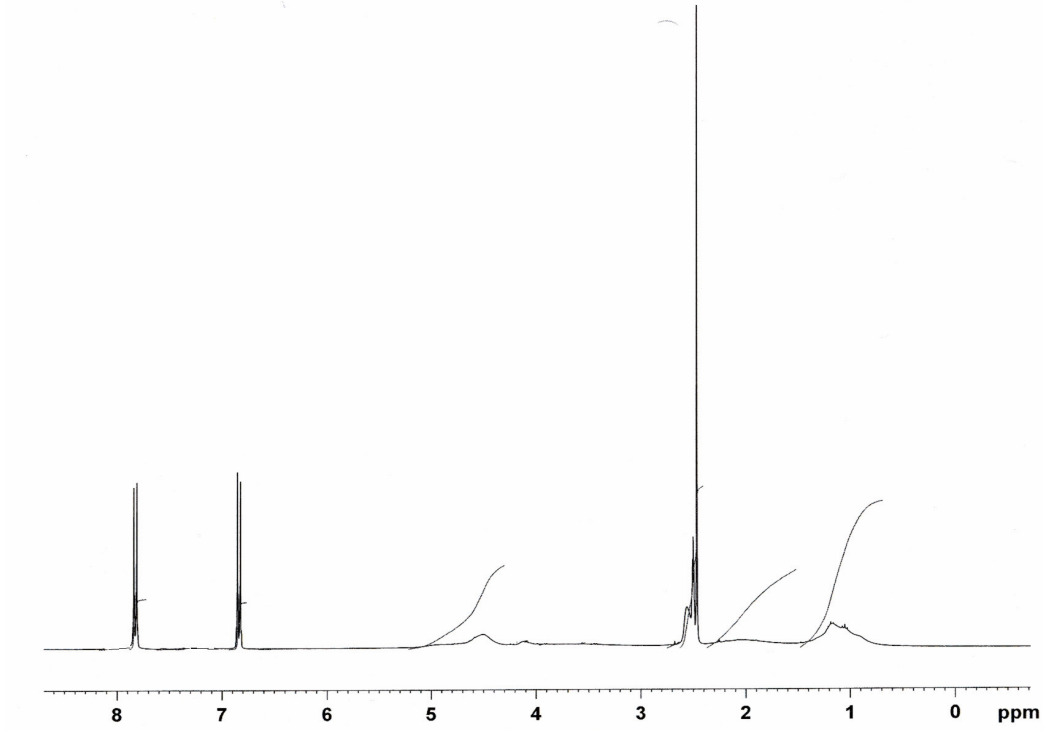
#### 4.1.2. Poli(AFEMA) nın karakterizasyonu

Bu bileşiğin FT-IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup sepkrumu şekil 4.2.'de verilmiştir.



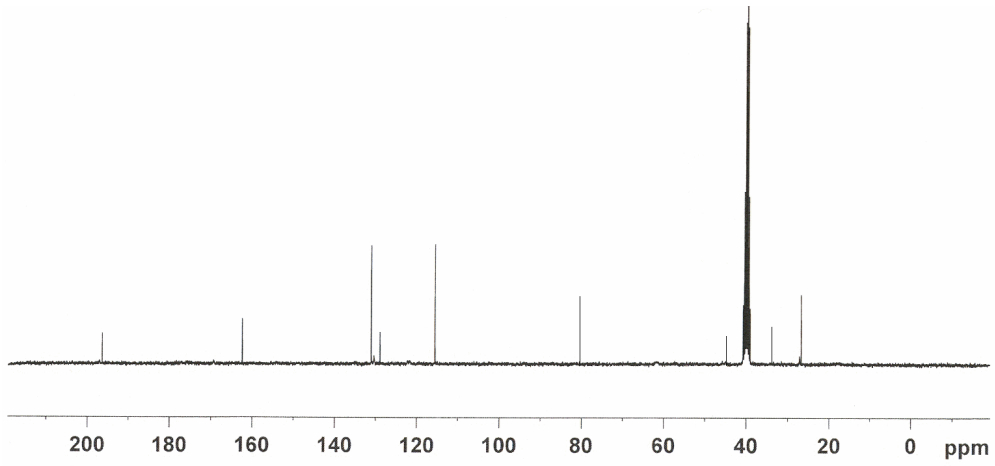
Şekil 4.2. Poli(AFEMA)' nın KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu

Poli (AFEMA)' nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde 200 Mhz NMR spektrometresinde şekil 4.3 de görülmektedir.



Şekil 4.3. Poli(AFEMA)' nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

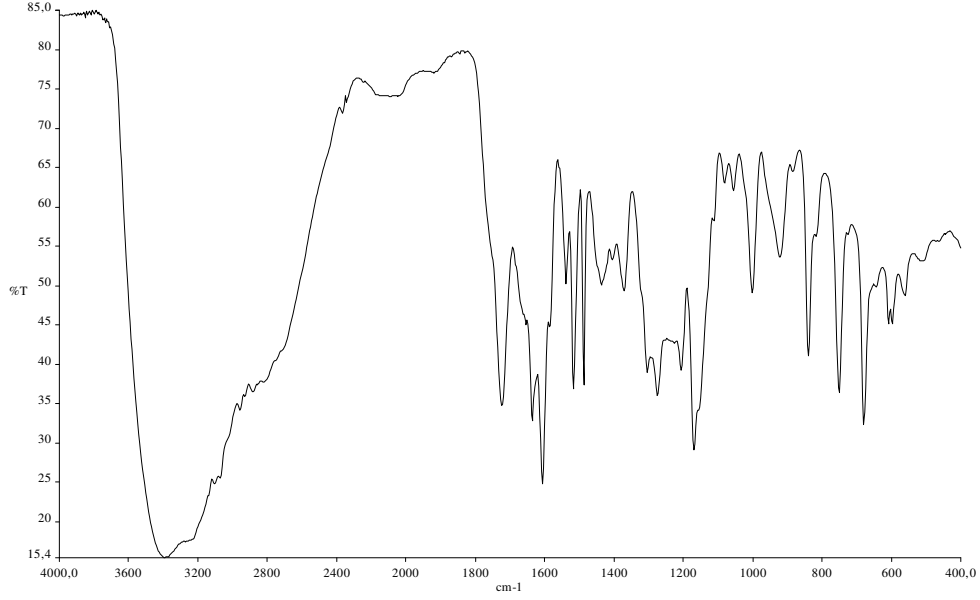
Poli(AFEMA)' nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu  $\text{CDCl}_3$  çözücüsünde 200 MHz NMR spektrometresinde alınmıştır.(şekil 4.4)



Şekil 4.4 Poli(AFEMA) ya ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

#### 4.1.3. Poli(AFEMA) nın Oksim Türevinin Karakterizasyonu

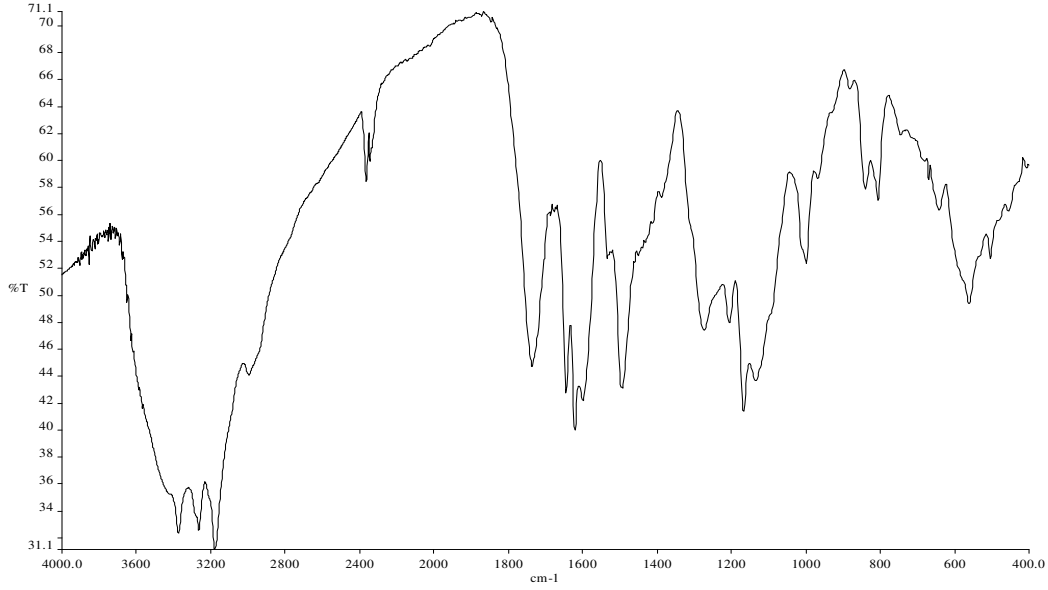
Bu bileşiğin FT-IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FT-IR sepkrumu şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5. Poli(AFEMA) homopolimerinin oksim türevinin KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu

#### 4.1.4. Poli(AFEMA) nın Tiyosemikarbazon Türevinin Karakterizasyonu

Tiyosemikarbazon türevinin FT-IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup şekil 4.6’ de verilmiştir.



Şekil 4.6 Poli(AFEMA) nın tiyosemikarbazon türevinin KBr disk ile hazırlanmış FT-IR spektrumu

## 4.2. Homopolimer ve Türevlerinin Termal Özellikleri

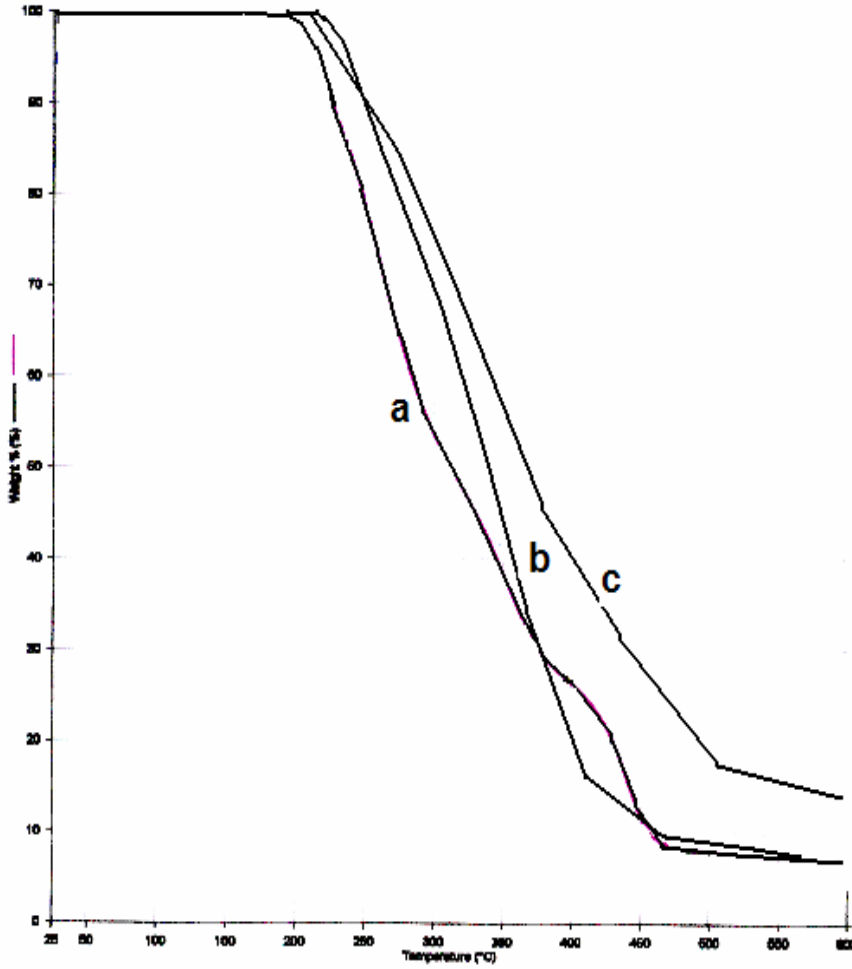
### 4.2.1. Poli(AFEMA) ve Türevlerinin Termogramları

Poli(AFEMA) ve oksim ve TSK türevlerinin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Homopolimerlerin ve türevlerinin Şekil 4.7 de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Poli (AFEMA) türevlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) termal davranışları

Polimerler	Farklı Sıcaklıklarda(°C) Kütle Kayıpları(%)				450 °C de Artık Kütle Mik.(%)
	BBS(°C)	20	50	70	
Poli(AFEMA)	195	248	280	380	7
Oksim polimeri	215	280	350	410	5
TSK polimeri	220	273	325	382	15





Şekil 4.7 Poli(AFEMA) (a), TSK(b) ve Oksim(c) Polimerlerinin TGA grafiği

#### 4.3 AFEMA Monomerinin ve Homopolimeri ile Türevlerinin Mikrobiyal Etkileri

Monomer, homopolimer ve türevlerinin mikrobiyal aktiviteleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Biyoteknoloji laboratuvarlarında farklı organizmalar kullanılarak araştırılmıştır. Örnek konsantrasyonu 100 µgr olacak şekilde, DMSO çözücüsü kullanılarak incelenmiş, standart olarak çeşitli antibiyotiklerle karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2. da verilmiştir

Çizelge 4.2. Homopolimer ve türevlerinin antibakteriyal etkileri

Bileşikler	Pseudomonas aeruginosa	Escherichia coli	Candida albicans	Staphylococcus aureus
AFEMA	11	12	-	14
Poli(AFEMA)	7	10	8	8
Oksim Türevi	11	11	-	-
TSK türevi	16	17	15	19

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

AFEMA monomerinin FT-IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi şöyledir:  $1780\text{ cm}^{-1}$  ve  $1724\text{ cm}^{-1}$  (ester C=O, ve metakrilik C=O gerilme titreşimi),  $1680\text{ cm}^{-1}$  (C=O, fenolik gerilme titreşimi),  $1633\text{ cm}^{-1}$  (C=C gerilme titreşimi),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C aromatik gerilme titreşimi).

FT-IR spektrumunda monomer oluşumuna ait en önemli pik  $1633\text{ cm}^{-1}$  deki olefenik bağlara ait gerilme titreşim pikleridir. Ayrıca metakrilat karboniline ait  $1724\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pikte monomeri karakterize etmektedir. Monomerde bulunan üç karbonil grubuna ait gerilme titreşim bandları farklı bölgelerde çıkmış olup yapıyla uyumluluk göstermektedir.

Poli(AFEMA) nın FT-IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup sepkrumu şekil 4.2.'de verilmiştir. AFEMA homopolimerinin FT-IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi;  $1781\text{ cm}^{-1}$  (C=O, ester karbonili gerilme titreşimi),  $1741\text{ cm}^{-1}$  (C=O, metakrilik ester karbonili gerilme titreşimi),  $1680\text{ cm}^{-1}$  (C=O, fenolik gerilme titreşimi),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (aromatik C=C gerilme titreşimi).

AFEMA monomeri 1,4-dioksan çözücüsünde,  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta, AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saat süre ile polimerleştirilmiştir. AFEMA homopolimerinin FT-IR spektrumunda konjugasyonun kalkmasından dolayı ester pikleri  $1741\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmıştır. Çift bağlara ait  $1633\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bandlarda ortadan kaybolmuştur.

Poli (AFEMA)' nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (şekil 4.3) çift bağlara ait sinyaller kaybolmuştur. Polimerleşmeyle birlikte çift bağlara ait sinyallerin ortadan kaybolması polimerin oluştuğunu göstermektedir. Polimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu yapıda bulunan hidrojenleri tanımlamaktadır. 7-7.8 ppm de çıkan sinyaller yapıda bulunan dört aromatik protonu, 4.8 ppm de çıkan pikler  $\text{OCH}_2$  hidrojenlerini, 1-2.5 ppm deki sinyaller ise alifatik  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , hidrojenlerini tanımlamaktadır. Poli(AFEMA) nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuda (şekil 4.4) yapıyla uyum halindedir. Yapıda bulunan karbonil karbonları üç farklı bölgede çıkmıştır. Özellikle fenolik ketona ait sinyal 200 ppm de

gözlenmektedir. Diğer iki ester karbonilinden metakrilat grubuna ait olan 135 ppm de diğer ester karboniline ait sinyal ise 170 ppm de gözlenmektedir. Aromatik karbonlara ait sinyaller ise 120–130 ppm arasında görülmektedir. OCH<sub>2</sub> karbonuna ait sinyal ise 80 ppm de gözlenmektedir.

Poli(AFEMA) nın Oksim Türevinin FT-IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FT-IR sepkrumu şekil 4.5’de verilmiştir. Oksim türevinin FT-IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi; 1781 cm<sup>-1</sup> (C=O, ester karbonili gerilme titreşimi), 1741 cm<sup>-1</sup> (C=O, metakrilik ester karbonili gerilme titreşimi), 3500 cm<sup>-1</sup> (OH gerilme titreşim bandı), 1581 cm<sup>-1</sup> (aromatik C=N gerilme titreşimi), 1565 cm<sup>-1</sup>, 923 cm<sup>-1</sup> (C-H gerilme titreşimi). Oksim bileşiğinin oluştuğu 1680 cm<sup>-1</sup> de çıkan fenolik keton pikinin ortadan kaybolmasıyla anlaşılmıştır. Ayrıca 3500 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkan OH gerilme titreşim bandlarında oksim bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Poli (AFEMA) nın Tiyosemikarbazon türevinin FT-IR spektrumu şekil 4.6’de verilmiştir. FT-IR spektrumunda görülen başlıca bandlar: 1780 cm<sup>-1</sup> (ester karbonili gerilme titreşimi), 1740 cm<sup>-1</sup> (metakrilik ester karbonili gerilme titreşimi), 1590 cm<sup>-1</sup> ’de (-C=N gerilme titreşimi), 3100-3300 ve 1608 cm<sup>-1</sup> aromatik halkalardaki C-H ve C=C bağlarına ait pikler, 3200-3250 cm<sup>-1</sup> de ise -NH ve NH<sub>2</sub> gerilme titreşim bandları gözlenmiştir. Tiyosemikarbazon türevinin oluştuğu özellikle 1680 cm<sup>-1</sup> deki keton grubuna ait bandların kaybolması ayrıca NH ve NH<sub>2</sub> gruplarına ait bandların ortaya çıkışıyla anlaşılmıştır.

Poli(AFEMA) ve oksim ve TSK türevlerinin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir.. Poli(AFEMA) homopolimerinin termal bozunma sıcaklığı 195 °C olarak tespit edilmiştir. Poli(AFEMA) homopolimerinin üç basamakta bozunduğunu görüyoruz. Birinci bozunma 195–300 °C de, ikinci bozunma 310–395 °C üçüncü bozunma basamağı ise 405–500 °C de ortaya çıkmaktadır. % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık ise 313 °C dir. Oksim polimeri ise daha yüksek bir sıcaklıkta bozunmaya başlamıştır. Tiyosemikarbazon türevide aynı şekilde poli(AFEMA) dan daha yüksek bir sıcaklıkta bozunmaya başlamıştır. Bunun nedeni muhtemelen oksim ve tiyosemikarbazon polimerlerindeki hidrojen bağlarıdır.

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi 3 tane bakteri ve 1 tane maya hücresi üzerinde polimerlerin antibakteriyel ve antifungal etkileri araştırılmıştır. Enzimlerin serbest hidroksil grupları ile polimerlerin yapısında bulunan N, O gibi donör atomların eşleşmemiş elektronlarının etkileşimi bu tür etkiye sebep olmaktadır. Özellikle bazı türevlerinin escherichia coli üzerinde daha etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca tiyosemikarbazon türevi en etkin polimer olarak görülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Akar, A., 1981. Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 400s, İstanbul.
- Athawale, V., Manjrekar, N., Athawale, M., 2002. Lipase-catalyzed synthesis of geranyl methacrylate by transesterification: study of reaction parameters. Tetrahedron Letters 43(2002) 4797-4800.
- Balasubramanian, S., and 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.
- Coşkun, M., and Demireli, K., 1997. Thermal Degradation of Poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl] methacrylate. Polymer Degradation and Stability, 58(1):187-192.
- Coşkun, M., Demireli, K., Erol, İ., and Ahmedzade, M., 1997. Thermal Degradation of Poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl] methacrylate. Polymer Degradation and Stability, 61(3):493-497.
- Değirmenci, M., 1998. Yan Dalda Keton içeren 2-(3-tolil-3-metil siklobütül)-2-oksietil Metakrilat Monomeri ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 85s.
- Erol, İ., 2002. 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3,3-Trisüstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu. Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 102s.

- Erol, İ., 1997. Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrila Monomeri ile Bunun Plomopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 47s.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. 1992. Organik Kimya, Çev.Tahsin Uyar, Güneş Kitap evi, I. Baskı, 1226s, Ankara.
- 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, 35(5): 965-971.
- Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi Yayınları, 524s, Ankara.
- Solomons, T.W.G. and Fryhle, C.B. 2002. Organik Kimya, Çev.Gürol Okay – Yılmaz Yıldırım, Literatür Yayıncılık, 7. Baskı, 1258s, İstanbul.
- Soykan, C, Coşkun, M., and Ahmedzade, M., 2000. Synthesis and Characterization of Phenacyl Methacrylate-acrylonitrile Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios. Polymer International. 49: 479-484.
- Yavuz, F., Yan Dalda T-Bütıl Amin ve P-Toluidin Tabanlı Amid Grubu Taşıyan Yeni Metakrilat Monomerleri ve Polimerlerinin Sentezi ve Stirenle Kopolimerizasyonu, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 2005, 73s.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Muhammet UYGUN
Doğum Yeri	Turgut
Doğum Tarihi	22.01.1970
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dili	İngilizce
	Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise	Akşehir Lisesi 1984–1987
Lisans	Dicle Ü. Eğt. Fak. Kimya 1987–1991
Yüksek Lisans	AKÜ Kimya Anabilim Dalı 2005 – 2007 Ocak
	Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl aralığı
Hadim Lisesi	1991–1994
Akşehir Anadolu Lisesi	1994–1995
AKÜ Emirdağ MYO	1995–2000
AKÜ Dinar MYO	2000–2003
AKÜ Çay MYO	2003-
	Yayımları (SCI ve diğer)

Diğer konular