

**N-1,3-TİYAZOL METAKRİLAMİT MONOMERİNİN
SENTEZİ VE GLİSİDİL METAKRİLATLA
KOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bayram POYRAZ

Danışman

Doç. Dr. İbrahimEROL

KİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL 2006

T.C.
AFYONKARAHİSAR KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-1,3-TİYAZOL METAKRİLAMİT MONOMERİNİN SENTEZİ VE
GLİSİDİL METAKRİLATLA KOPOLİMERİZASYONU

Bayram POYRAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman

Doç. Dr. İbrahimEROL

AFYONKARAHİSAR

AĞUSTOS 2006

Bayram POYRAZ'ın yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “N-1,3- Tiyazol Metakrilamit Monomerinin Sentezi ve Glisidil Metakrilatla Kopolimerizasyonu” başlıklı bu çalışma lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

... / ... /

Jüri Üyesi :
(Başkan)

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nunGün
vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
N-1,3-TİYAZOL METAKRİLAMİT MONOMERİNİN SENTEZİ VE GLİSİDİL
METAKRİLATLA KOPOLİMERİZASYONU

Bayram POYRAZ

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilimdalı

Danışman: Doç. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmada 2-amino tiyazol bileşiği potasyum karbonat varlığında diklorometan çözücüsünde ve 0 °C'de metakriloil klorürle etkileştirilerek N-1,3 amino tiyazol metakrilamit (TMA) monomeri sentezlendi. Daha sonra TMA monomerinin 1,4 dioksan çözücüsünde, AIBN başlatıcısıyla, 60°C'de radikalik çözelti polimerizasyonu ile homopolimeri sentezlendi. Bunun ardından TMA monomerinin glisidil metakrilatla değişik oranlarda farklı kopolimerleri yine radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla 1,4 dioksan çözücüsünde, AIBN başlatıcısıyla 65 °C'de sentezlendi. Monomer, homopolimer ve kopolimerlerin yapıları IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi elementel analiz ile belirlendi. Homopolimerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanılarak belirlendi. Daha sonra TMA monomerinin ve homopolimerinin biyolojik aktivitesi disk difüzyon yöntemiyle belirlendi. Kopolimersazyondaki monomerlerin reaktivite oranları Kelen-Tüdos(K-T) ve Fineman-Ross(F-R) metotları kullanılarak belirlendi.

2006, 70 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: 2-aminotiyazol, metakrilamit, biyolojik aktivite, monomer reaktivite oranları, glisidil metakrilat

ABSTRACT

Ms.Sc.

SYNTHESIS OF N-1,3-THIAZOLE METHACRYLAMID MONOMER AND ITS COPOLYMERIZATION WITH GLYCIDYL METHACRYLATE

Bayram POYRAZ

University of Afyonkarahisar Kocatepe

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. İbrahim EROL

In this study, 2-amino thiazole methacrylamid monomer was prepared by reaction of 2-amino thiazole and methacryloyl chlorid with the presence of potassium carbonate at 0 °C in dichloro methane solvent. The homopolymerization of TMA were carried out under nitrogen atmosphere in 1,4-dioxane solution at 65 °C with by using AIBN as an initiator. The free radical copolymerizations of TMA with glycidyl methacrylate (GMA) were carried out in the 1,4-dioxane solvent with AIBN as initiator. The monomers, homopolymers and copolymers were characterized by Infrared(IR), ¹³C-NMR and ¹H-NMR techniques. The copolymer compounds were determined by elemental analysis. Thermal properties of the polymer were also studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The monomer reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös(K-T) and Fineman-Ross(F-R) linearization methods. Also, in order to determine biological activities of polymer were obtained by the disc diffusion method

2006, 70 pages

KEY WORDS: 2-aminothiazol, methacrylamid, biological activity, monomer reactivity ratios, glycidyl methacrylate

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.Polimerler.....	3
2.1.1. Polimerizasyon prosesleri.....	3
2.1.2. 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 oranlarının hesaplanması yöntemleri.....	15
2.5.1. Kelen-Tüdos(K-T) yöntemi.....	15
2.5.2. Fineman-Ross(F-R) yöntemi.....	16
2.6. Polimerlerin termal özelliklerinin incelenmesi.....	16
2.6.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC).....	17

2.6.2. Termogravimetrik metod(TGA).....	17
2.6.3. Diferansiyel termal analiz(DTA).....	18
3. AMİTLER VE POLİAMİTLER.....	19
3.1.Amitler.....	19
3.1.1. Amitlerin adlandırılması.....	21
3.1.2. Amitlerin fiziksel özellikleri.....	22
3.1.3. Amitlerin sentezi.....	24
3.1.3.1. Açıl klorürlerden.....	24
3.1.3.2. Anhidritlerden.....	25
3.1.3.3. Esterlerden.....	26
3.1.3.4. Karboksilli asit ve tuzlarından.....	26
3.1.4.Amitlerin spektroskopik özellikleri	26
3.1.5. Amitlerin reaksiyonları.....	27
3.1.5.1. Asidik ortamda hidrolizi.....	27
3.1.5.2.Bazik ortamda hidrolizi.....	28
3.1.5.3. İndirgenmesi.....	28
3.1.5.4. Dehidrasyonu.....	29
3.2. Amaç.....	30
4.MATERYAL VE METOD.....	30
4.1. Materyal.....	30
4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	30
4.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	31
4.1.3. Kullanılan cihazlar ve suşlar	32
4.2. Yöntem.....	32
4.3. Sentez.....	33
4.3.1. 2-Amino tiyazol metakrilat (TMA) monomerinin sentezi.....	33
4.3.2. Poli(TMA)homopolimerinin sentezi.....	33
4.3.3. (TMA-co-GMA) kopolimerlerinin sentezi.....	34
4.4. Monomer ve Polimerlerin Biyolojik AktivitesininBelirlenmesi.....	35
4.4.1. Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması.....	36

4.4.2. Monomer ve polimerlerin inhibisyonu.....	36
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
5.1. Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle.....	37
karakterizasyonu	
5.1.1.TMA monomerinin karakterizasyonu.....	37
5.1.2 Poli(TMA) homopolimerin karakterizasyonu	39
5.1.3.Poli(TMA-co-GMA) kopolimerinin karakterizasyonu	42
5.1.4.Polimerin termal karakterizasyonu	44
5.1.5.Kopolimerin termal karakterizasyonu.....	45
5.2..Monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi.....	46
5.2.1. Poli(TMA-co-GMA) kopolimerlerinin bileşiminin belirlenmesi ve monomer reaktivite oranlarının hesaplanması.....	46
5.3 .Monomerin ve homopolimerin biyolojik aktivitesinin belirlenmesi.....	51
6. KAYNAKLAR.....	53
7. TEŞEKKÜR.....	55
8. ÖZGEÇMİŞ.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekiller

2.1 Polivinil klorür(PVC) homopolimeri.....	3
2.2 Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri.....	4
2.3 Benzoil peroksit ve Bisfenilasetilperoksit başlatıcıları.....	5
2.4 Benzoil peroksit başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	5
2.5 AIBN başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	6
2.6 Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	6
2.7 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu.....	9
2.8 Orantısız sonlanma reaksiyonu.....	9
2.9 Radikalik sonlanma reaksiyonu.....	9
3.1 Bir amitin genel yapısı.....	19
3.2 Pentanamit.....	19
3.3 Benzamit.....	19
3.4 N,N dimetil formamit.....	19
3.5 Kafein.....	20
3.6 Asetamit.....	20
3.7 Para-amit kevlar.....	20
3.8 Üre.....	20
3.9 Guanidin.....	20
3.10 Mepromat.....	21
3.11 İnsan vücudundaki proteinlerden biri.....	21
3.12 Asetamit(Etanamit).....	22
3.13 N,N-dimetil asetamit.....	22
3.14 N-fenil-N-propilasetamit.....	22
3.15 İki amit arasındaki hidrojen bağı.....	22
3.16 Amitin yapısındaki rezonanslık.....	23
3.17 Etilamin ve asetamitin elektriksel potansiyel haritası.....	23
3.18 Açıl klorürlerin amit sentezi reaksiyonu.....	24

3.19	Açıl klorürlerin amit sentezinin mekanizması.....	25
3.20	Anhidritlerden amit sentezi reaksiyonu ve mekanizması.....	25
3.21	Esterlerden amit sentezi.....	25
3.22	Karboksilli asit ve tuzlarından amit sentezi.....	26
3.23	Amitlerin asidik ortamda hidrolizi.....	27
3.24	Amitlerin asidik ortamda hidrolizinin mekanizması.....	27
3.25	Amitlerin bazik ortamda hidrolizi.....	28
3.26	Amitlerin indirgenmesi.....	28
3.27	Amitlerin indirgenme reaksiyonunun mekanizması.....	29
3.28	Amitlerin dehidrasyon reaksiyonu.....	29
4.1	Tiyazol metakrilat monomerinin(TMA) sentezi.....	33
4.2	Poli(TMA)sentezi (Homopolimer).....	34
4.3	Poli(TMA-co-GMA)Kopolimer sentezi.....	35
5.1	TMA monomerinin FTIR spektrumu.....	37
5.2	TMA monomerinin ¹ H NMR spektrum.....	38
5.3	TMA monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	39
5.4	PTMA' nın FTIR spektrumu.....	39
5.5	PTMA' nın ¹ H NMR spektrumu.....	40
5.6	PTMA' nın ¹³ C NMR spektrumu.....	41
5.7	Poli(TMA-co-GMA) kopolimerinin IR spektrumu.....	42
5.8	Poli(TMA-co-GMA) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	43
5.9	Poli(TMA-co-GMA) kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	43
5.10	Polimerin Tg grafiği.....	44
5.11	Kopolimerin Tg grafiği.....	45
5.12	Başlangıç TMA (M ₁) monomer bileşimine..... karşı kopolimerdeki GMA (m ₁) monomer bileşimi	48
5.13	Poli(TMA-co-GMA) kopolimer sistemi için..... (K-T) parametrelerinden (η- ε) grafiği	50
5.14	Poli(TMA-co-GMA) sistemi için (K-T)..... parametrelerinden (G-H) grafiği	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelgeler

3.1	Bazı amitlerin erime ve kaynama noktaları.....	22
4.1	Sentezlenen poli(TMA-co-GMA) kopolimerlerinin..... başlangıç monomer başlatıcı ve çözücü bileşimleri	35
5.1	Bazı kopolimelere ait termal özellikler.....	46
6.1	Poli(TMA-co-GMA) kopolimerlerindeki N elementel analiz..... sonuçlar	47
6.2	Kopolimerdeki TMA ve GMA birimlerinin yüzde bileşimleri ve..... dönüşümleri	48
6.3	Poli(TMA-co-GMA) sistemi için Finemann-Ross ve..... Kelen-Tüdos parametreleri	49
6.4	TMA ve PTMA bileşiklerinin antimikrobiyal etkisi..... (inhibisyon zonları mm) Konsantrasyon: 50 µg/disk	51
6.5	TMA ve PTMA bileşiklerinin antimikrobiyal etkisi..... (inhibisyon zonları mm) Konsantrasyon: 100 µg/disk	52

SİMGELER ve KISALTMA

Simge ve kısaltma	Açıklama
AIBN	Azobisisobütironitril
BPO	Benzoil peroksit
¹³ C-NMR	C 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
F-R	Fineman_Ross Yöntemi
FTIR	Infrared Spektroskopisi
GMA	Glisidil metakrilat
I ₂	Başlatıcı
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
M _n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
¹ H-NMR	H 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
PTMA	Poli tiyazol metakrilamit
r _{TMA}	TMA Monomerinin Reaktivite Oranı
r _{GMA}	GMA Monomerinin Reaktivite Oranı
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMA	Tiyazolmetakrilamit

GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokuma 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 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 kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan daha iyi olan polimetil metakrilat' tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yüzyılın 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 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, 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. Polimerler

2.1.1. Polimerizasyon prosesleri

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

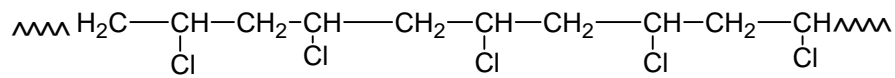
1. Çözelti polimerizasyonu.
2. Kütle (Yığın veya Blok) polimerizasyonu.
3. Süspansiyon polimerizasyonu.
4. Emülsiyon polimerizasyonu.

2.1.2. Çözelti polimerizasyonu

Ortama bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücünde 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.

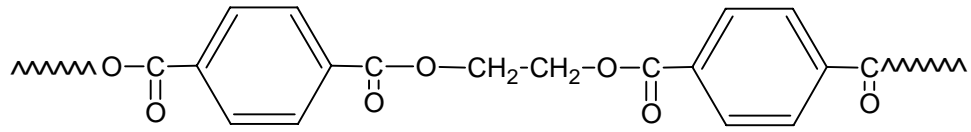
2.2. Homopolimer ve Kopolimer

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



Şekil 2.1. Polivinilklorur(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(etilenglikol tereftalat) 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

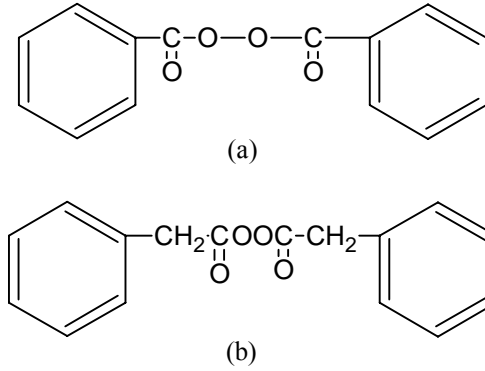
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden, 2001). 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

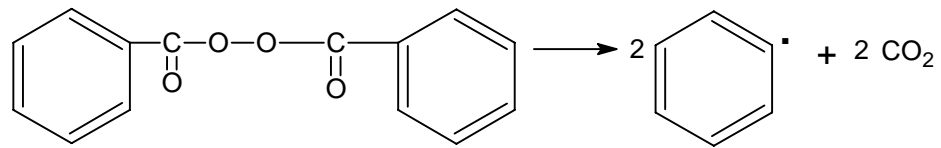
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

A) 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.



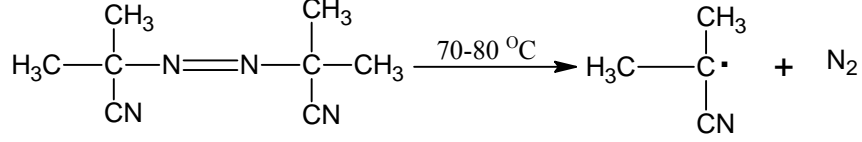
Şekil 2.3 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları

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.

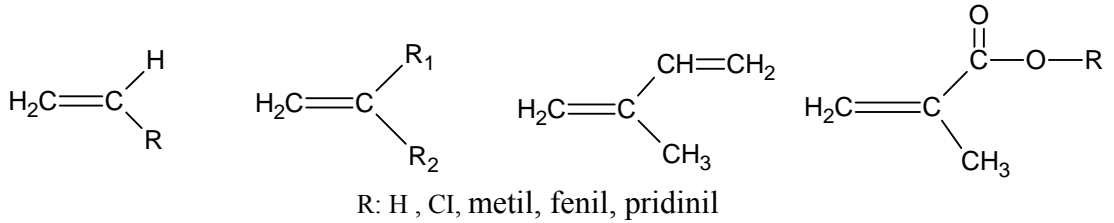


Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

- C) 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.



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, 2001). 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.

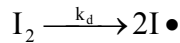
2.3.2. Radikalik polimerizasyon kinetiği

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 bağdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken, diğer elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir.

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



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

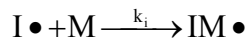
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f : Başlatıcının etkinlik faktörü.

$[I_2]$: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

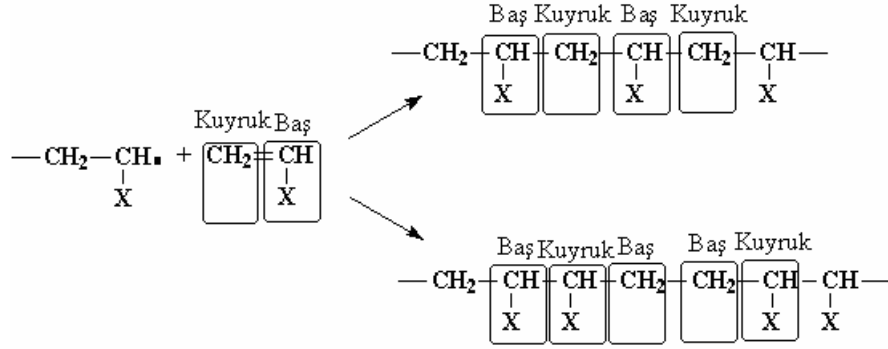
$$r_i = k_i \cdot [I\bullet][M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısında dikkate alacak olursa,

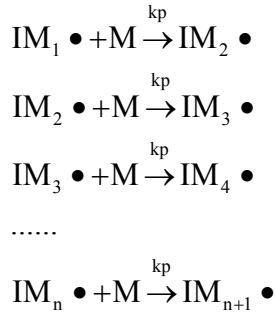
$$r_i = r_d = 2k_d f[I_2] + r_{i, \text{Termal}} \quad (2.3)$$

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.



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;

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

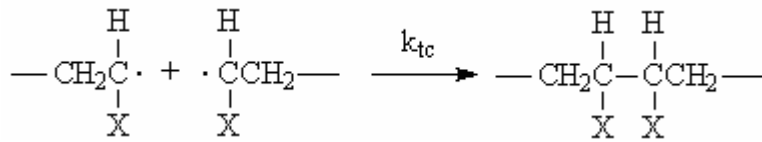
Buradaki $[R\bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur.

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

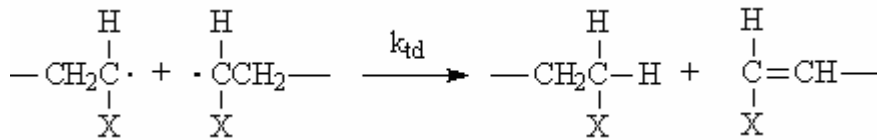
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.7 Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

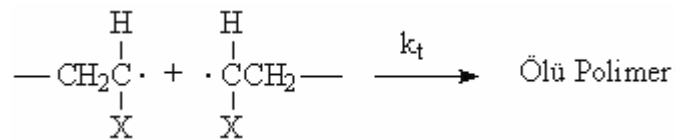
b) Orantısız sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.8 Orantısız sonlanma reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.9 Radikalik sonlama reaksiyonu

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

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

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

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

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

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

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

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

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

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

Polimerizasyon hız sabiti K;

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

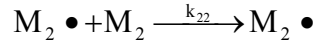
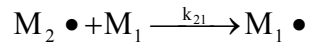
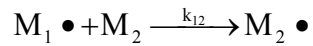
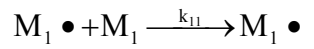
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

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

2.4. Kopolimerizasyon

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

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

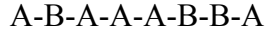


$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

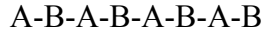
Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerler reaktivlikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktivlik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize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



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



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



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



2.4.1. Kopolimerizasyon çeşitleri

2.4.1.1. İdeal kopolimerizasyon

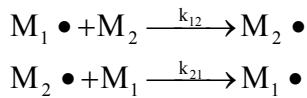
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan $M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada

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

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 olarak 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

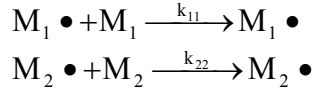
Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivlik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktivlik parametreleri $0 < r_1.r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1.r_2$ çarpımı sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1.r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin 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 $k_{12} > k_{11}$, $k_{21} > k_{22}$ 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 ($r_1=0.30$, $r_2=0.07$ ve $r_1.r_2=0.021$).

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 $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ 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 (Ultraviole), FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) ve NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) 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 reaktivlik oranları Kelen-Tüdös yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

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

Bu formüller yardımıyla η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse (1.16) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

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

Bu doğrunun eğimi $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)$ 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-Tüdös parametreleri için hesaplanan G ve H değerlerinin grafiğe geçirilirse (1.17) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 , koordinat eksenleri kesen nokta ise r_2 'yi verir.

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

2.6. 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 Taramalı Kalorimetre (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.6.1. 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.

2.6.2. Termogravimetrik metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA 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.

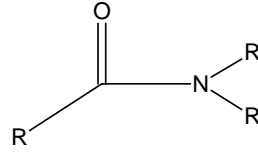
2.6 .3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

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. AMİTLER VE POLİAMİTLER

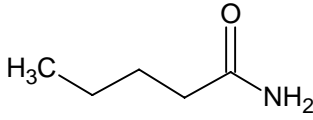
3.1. Amitler

Amitler karbonil grubunda üç değerli azot taşıyan, zayıf baz özelliği gösteren ve yapısında oluşturabildiği hidrojen bağlarından dolayı yüksek erime, kaynama noktasına sahip olan ve genel formülü

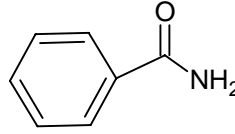


Şekil 3.1. Bir amitin genel yapısı

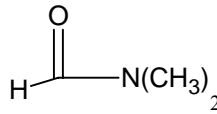
şeklinde olan bileşiklerdir. (Solomons G. ve Fryhle C., 2002)



Şekil 3.2 Pentanamit

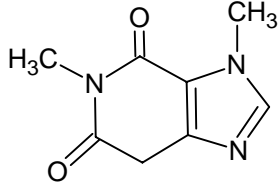


Şekil 3.3 Benzamit

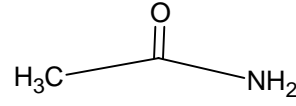


Şekil 3.4 N,N Dimetil Formamit

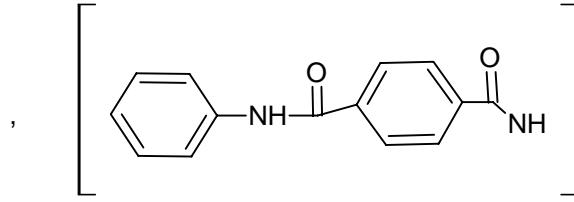
Yukarıdaki bileşikler amitlere örnek olarak verilebilir. Amitler ve poliamitler günlük hayatımızda ilaç sanayi, gıda sanayi, savunma sanayide, çözücü olarak ve tabiki en önemlisi vücudumuzun yapı maddelerinden olan proteinler vasıtasıyla karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.5. Kafein
(Kahve ve kola benzeri
gıdalarda bulunan kafein)

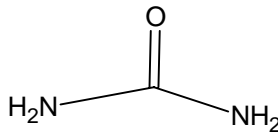


Şekil 3.6. Asetamit
(Çözücü olarak kullanılır)

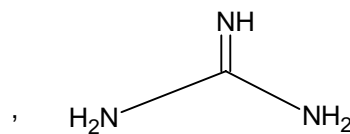


Şekil 3.7. Para-amit kevlar
(Dayanıklılığından dolayı yelek ve miğfer yapımında kullanılır)

Yukarıdaki bileşikler yaygın olarak kullanılan amidlere örnektirler. Yine protein metabolizmasının son safhasında ortaya çıkan üre, guanidin gibi yapılar birer amit ve amin yapılı bileşiklerdir. Ayrıca üre renksiz suda çözünen kristal yapılı ve içeriğinin % 40 ı azot olan bir amittir (Solomons G. ve Frhyle C., 2002)

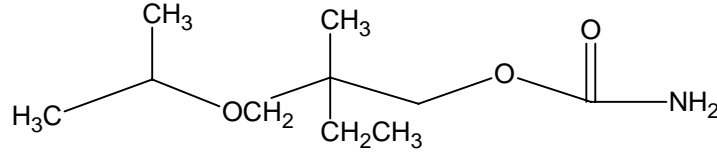


Şekil 3.8 Üre



Şekil 3.9 Guanidin

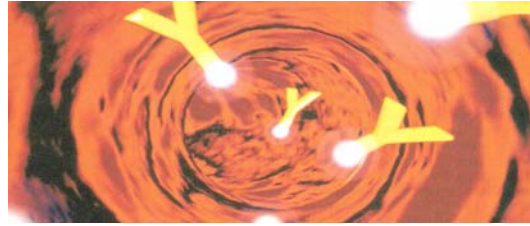
Amit türevlerinden olan karbomat yada üretan adı verilen yapılarla da günlük hayatta karşılaşmaktayız.



Şekil 3.10. Mepromat

(Sakinleştirici olarak kullanılan bir dikarbomat)

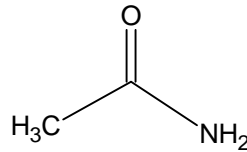
Poliamitler önemli kondenzasyon polimerlerinden biridir. Proteinlerde tekrar edilen birimlerin α -amino asitlerden geldiğini ve amino asitlerinde tekrar eden polimer zinciri ihtiva ettiğinden, en önemli proteinlerin poliamitler olduğunu anlayabiliriz. Ayrıca ipek ve yün de doğal olarak bulunan önemli polimerdir ve insanoğlu yüzyıllarca bunları elbise yapımında kullanmıştır. Sentetik maddeler üzerinde yapılan araştırmalarda ipek özelliklerini gösteren ve naylonlar olarak adlandırılan yapılar tespit edilmiştir. En önemli naylon altı karbonlu dikarboksilik asit ve 6 karbonlu diaminden elde edilen naylon 6.6 dır. Bu iki madde arasında oluşan tuzun 270 °C de 250 psi basınç altında ısıtılmasıyla polimerleşme gerçekleşebilir. (Solomons C. ve Frhyle G., 2002)



3.11 İnsan vücudundaki proteinlerden biri (Solomons C. ve Frhyle G., 2002)

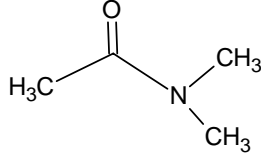
3.1.1. Amitlerin adlandırılması

Amitlerin adlandırılmasında azot üzerinde R grubunun bulunup bulunmadığı esas alınır. Eğer süstitüte dediğimiz R grubu yoksa, oluştuğu karboksilli asitin –oik asit veya –ik asit ek sözcüğünün yerine –amit soneki getirilerek adlandırılır. (Fessenden ve Fessenden, 2001)

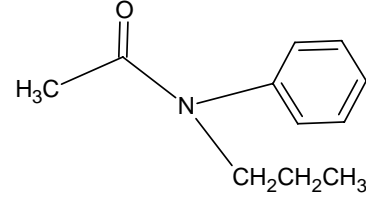


Şekil 3.12. Asetamit(Etanamit)

Azot atomu üzerinde alkil grupları taşıyan amitler adlandırılırken ise alkil gruplarının yeri N-alkil şeklinde belirtilir.



Şekil 3.13 N,N dimetil asetamit

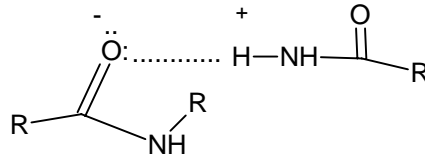


Şekil 3.14 N-fenil-N-propil asetamit

bileşiklerini örnek olarak verebiliriz.

3.1.2. Amitlerin fiziksel özellikleri

Amitlerin molekül ağırlıklarına göre kaynama noktaları düşünüldüğünde beklenenden çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun sebebi N atomuna bağlı bir R grubu olan yada olmayan amit moleküllerinin birbiriyle kuvvetli hidrojen bağı yapabiliyor olmalarıdır. Ama azota bağlı alkil grupları arttıkça hidrojen bağı yapma kabiliyeti azalacağından erime ve kaynama noktası azalır. (Solomon C. ve Frhyle G., 2002).

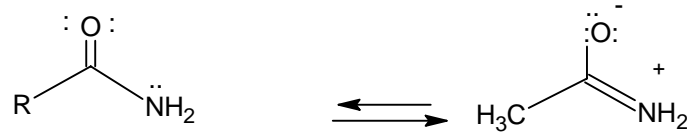


Şekil 3.15. İki amit arasındaki hidrojen bağı

Çizelge 3.1 Bazı amitlerin erime ve kaynama noktaları

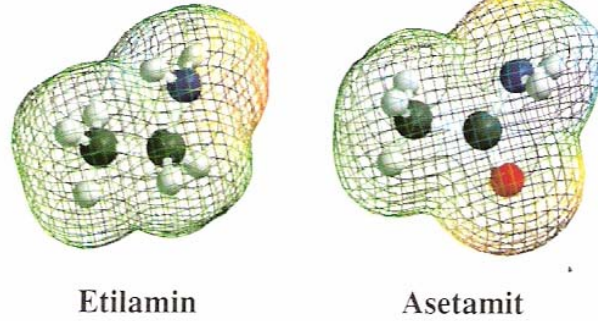
Madde	E.N ⁰ C	K.N ⁰ C
Formamit	2,5	210
Asetamit	82	221
N-fenil-N-propil	49	266
N,N dimetil asetamit	-20	166
Benzamit	130	290

Amitlerin ilk 6 üyesi suda çözünebilen bileşiklerdir. (İkizler A. 1993) Bununla birlikte amitler azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron çifti taşıdıklarından asitlerle tepkime vermeleri beklenir. Ama gerçekte böyle bir tepkime vermezler. Amitler Pk_b si 15-16 civarında değişen çok zayıf bazlardır. Ama aminler kuvvetli bazlardır. Amitlerin zayıf baz olmaları rezonans ve indüktif etkiyle açıklanır. Azot üzerinde bulunan bağ yapmamış e çifti rezonansa girer ve amidi kararlı kılar ama azot üzerinden protonlanan bir amit böyle bir rezonansa giremez.(Fessenden ve Fessenden, 2001)



Şekil 3.16 Amitin yapısındaki rezonans

Ayrıca Pk_b yi artıran faktörlerden biride karbonil grubunun şiddetle e⁻ çekmesidir. Bu etkiyi etilamin ve asetamitin elektriksel potansiyel haritasıyla görebiliriz.



Şekil 3.17 Etilamin ve asetamitin elektriksel potansiyel haritası (Solomons ve Frhyle 2001)

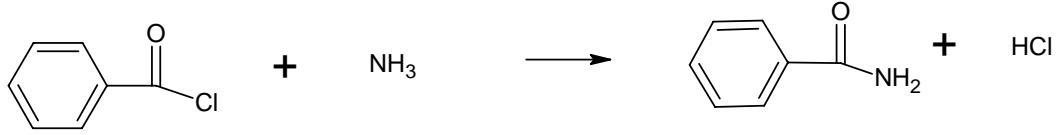
Etilaminde bağ yapmamış e çiftinin bulunduğu yerde önemli ölçüde negatif yük birimi görüldüğü halde asetamitin azot atomu yakınlarında e⁻ yoğunluğu amininkinden daha azdır. Ayrıca amitlerdeki azot atomlarının bazlığı o kadar zayıftırki gelen proton azota değil oksijene bağlanır. (Solomons ve Frhyle 2001)

3.1.3. Amitlerin sentezi

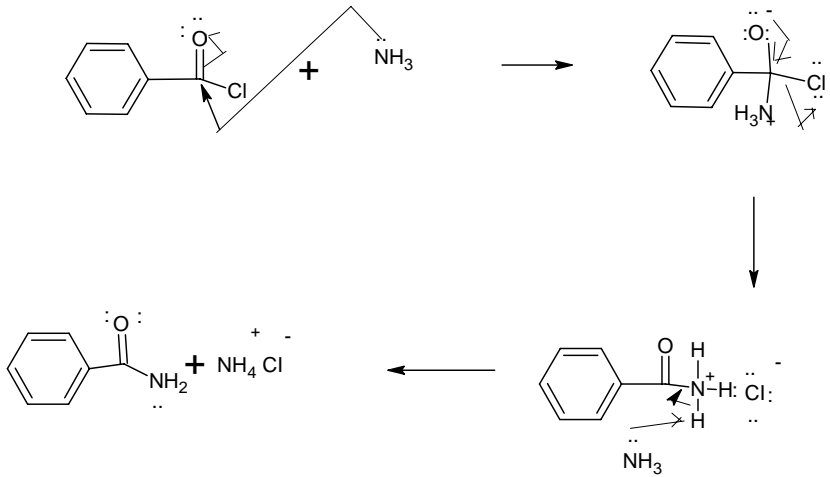
Amitler çeşitli yöntemlerle açıl klorürlerden, açıl anhidritlerden, esterlerden, karboksilli asitlerinden ve tuzlarından elde edilirler.(Fessenden ve Fessenden, 2001) Bu yöntemlerin hepsinde açıl karbonunda amonyak veya aminin yer aldığı yer değiştirme tepkimesi içerir.

3.1.3.1. Açıl klorürlerden

Birincil aminler, ikincil aminler ve amonyak, açıl klorürlerle hızlı tepkimeler verecek amitleri oluştururlar.



Şekil 3.18 Açıl klorürlerden amit sentezi

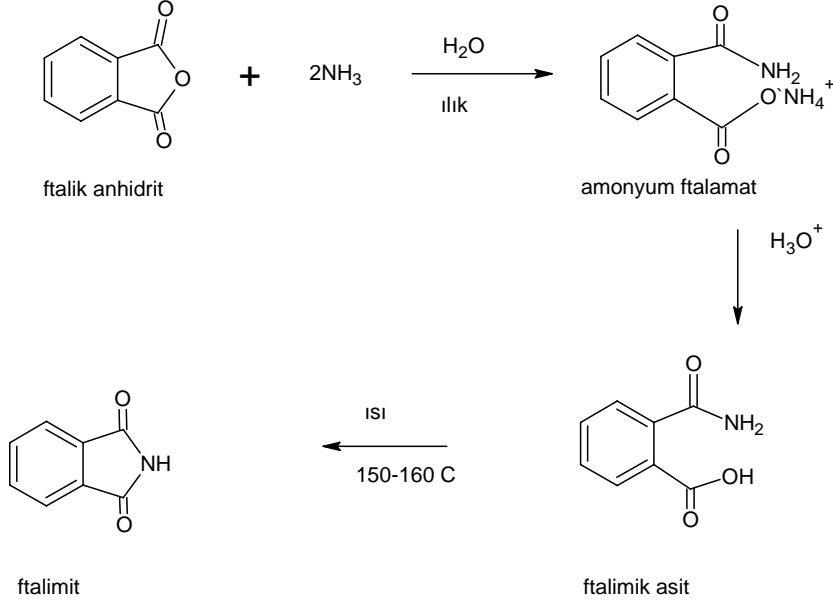


Şekil 3.19 Açıl klorürden amit sentezinin mekanizması

Açıl klorür ve amin arasındaki tepkime genellikle oda sıcaklığında oluşur ve yüksek verimle amit elde edilir.

3.1.3.2. Anhidritlerden:

Asit anhidritler açıl klorürlerin reaksiyona girdiği 1° amin, 2° amin ve açıl klorürlerle benzer şekilde reaksiyona girerek amitleri oluştururlar.



Şekil 3.20 Anhidritlerden amit sentezi ve mekanizması

3.1.3.3. Esterlerden:

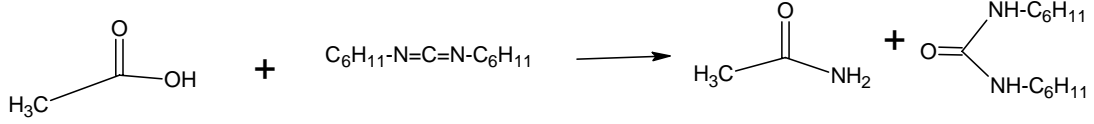
Esterler açıl karbon atomları üzerinden amonyak ile veya birincil ve ikincil aminlerle nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri verirler. Esterlerden amit sentezi açıl klorür ve anhidritlere göre daha yavaş fakat sentetik olarak oldukça yararlıdır.



Şekil 3.21 Esterlerden amit sentezi

3.1.3.4. Karboksilli asit ve tuzlarından

Karboksilli asitler sulu amonyakla veya uygun bir reaktifle reaksiyona girerek amitleri ve amonyum tuzlarını oluştururlar



Şekil 3.22 Karboksilli asit ve tuzlarından amit sentezi

Bu yöntem amit eldesinde iyi bir yöntem değildir.

3.1.4. Amitlerin spektroskopik özellikleri

Amitlerin IR bantları 1630-1700 cm⁻¹ aralığında ¹H-NMR pikleri ise 5-7 η m civarında gözlenebilir. Bir amit karbonilinin soğurma bölgesi moleküller arasındaki hidrojen bağlarının çokluğuna bağlı olarak değişir. Amidin en fazla hidrojen bağı taşıdığı sıvı durumundaki karbonil pikine amit I bandı denir ve 1650 cm⁻¹ dolayında çıkar.(Fessenden ve Fessenden, 2001)

Amit hidrojen bağı yapamayan çözücüyle seyreltilirse hidrojen bağının sayısı azalır ve C=O bağının piki daha yüksek frekansa kayar (1700cm⁻¹)

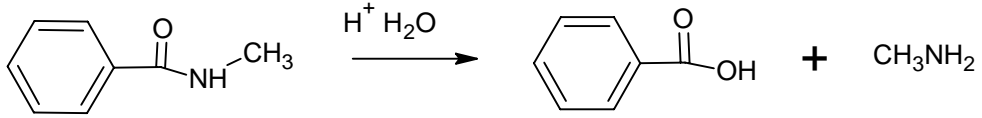
Amit II bandı C=O bandının hemen sağında 1515-1670cm⁻¹ (6-6.6 η m) arasında görülür. Bu soğurma N-H bükülmesinden ileri gelir bu nedenle disübstitüe yada üçüncül amitler amit II bandını vermezler.

Amitlerin NH gerilme titreşimleri alifatik CH soğurma bölgesinin solunda 3125-3570 cm⁻¹(2.8-3.2 η m) arasında soğurma verir. Birincil amitler bu bölgede ikili pik ve ikincil amitler tekli pik verirler üçüncül amitlerin NH grubu olmadığından bu bölgede hiçbir pik gözlenmez.(Fessenden ve Fessenden, 2001)

3.1.5. Amitlerin reaksiyonları

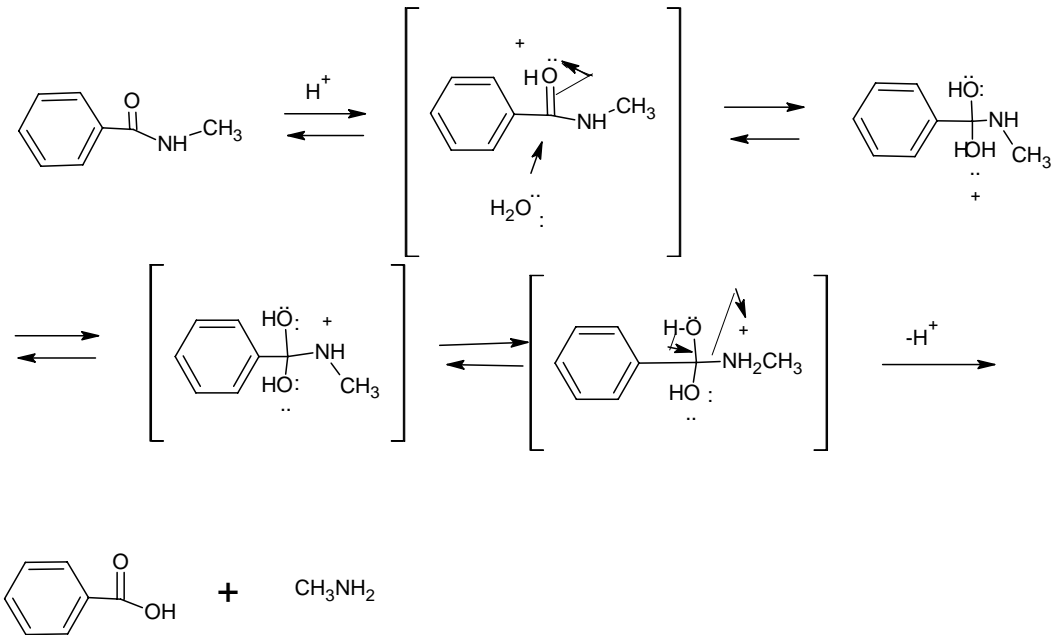
3.1.5.1. Asidik ortamda hidrolizi

Amitler sulu asit veya sulu baz içerisinde ısıtıldığında hidroliz olurlar



Şekil 3.23 Amitlerin asidik ortamda hidrolizi

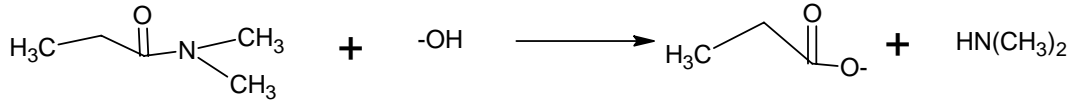
Amidin asidik çözeltide hidrolizi esterinkine benzer önce karbonil oksijeni protonlanır ardından pozitifleşmiş karbonil karbonuna H₂O saldırır ve bir proton göçü meydana gelir. Bunun sonucunda bir amin açığa çıkar.



Şekil 3.24 Amitlerin asidik ortamda hidrolizinin mekanizması

3.1.5.2. Bazik ortamda hidrolizi

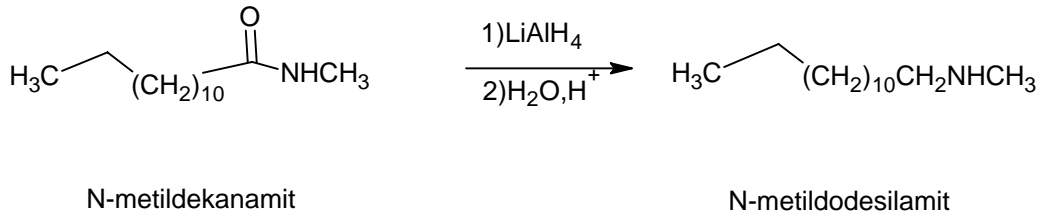
Amitlerin bazik ortamdaki davranışı aşağıdaki şekildedir



Şekil 3.25 Amitlerin bazik ortamda hidrolizi

3.1.5.3. İndirgenmesi:

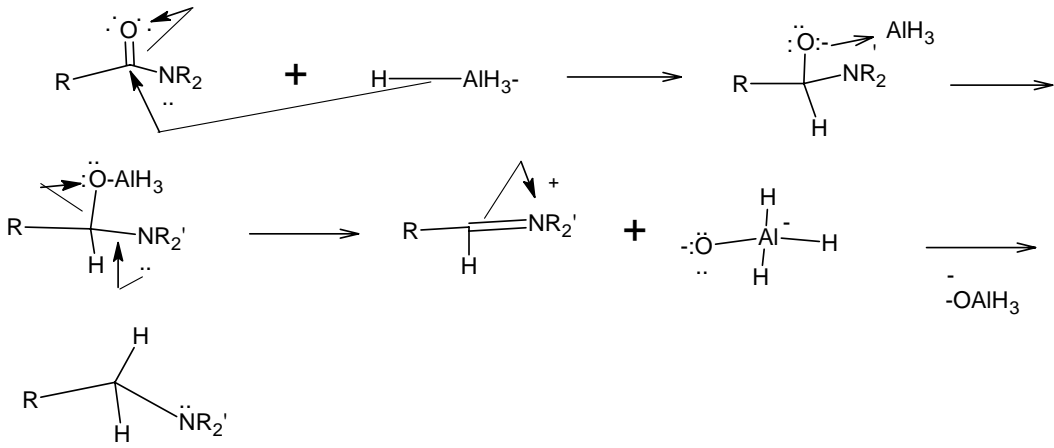
Amitlerin indirgenmesi sonucu aminler ortaya çıkar.



Şekil 3.26 Amitlerin indirgenme reaksiyonu

Amitler NaBH_4 ile indirgenmezken LiAlH_4 ile indirgenir ve sonucunda bir amin bileşiği oluşur.

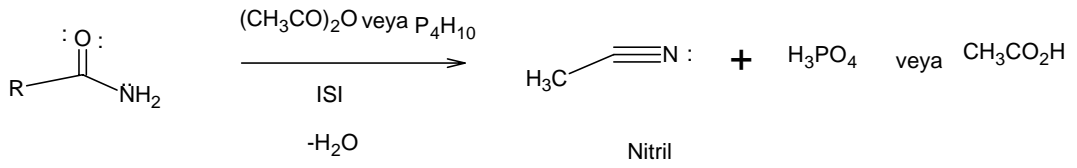
İndirgenmenin 1. basamağı, karbonil grubuna H^- katılmasıdır, ardından alüminyum hidrür, oksijeni koparır ve bir imin yada iminyum iyonu oluşmasını sağlar. Sonra bileşik bir hidrür iyonu daha alır ve amine dönüşür.



Şekil 3.27 Amitlerin indirgenme reaksiyonunun mekanizması

3.1.5.4. Dehidrasyonu:

Amitler P₄H₁₀ veya anhidritlerle ısı ortamında dehidrasyona uğrayarak nitrillere dönüşürler.



Şekil 3.28 Amitlerin dehidrasyon reaksiyonu

Bu yöntem alkil halojenürlerle siyanür arasındaki nükleofilik yer değiştirme tepkimesini gerçekleştiremeyen nitrillerin sentezinde yararlı bir yöntemdir.

3.2. AMAÇ

Bu çalışmada amaç yan dalda tiyazol halkası taşıyan bir metakrilamit monomeri sentezlemektir. Yapılan literatür araştırmasında, yapısında tiyazol halkası taşıyan bileşiklerin biyolojik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.(Haginoya Y. vd., 2004) Ayrıca metakrilamit polimerleri sanayide yaygın olarak kullanılan ve suda çözünebilen önemli ticari polimerlerden birisidir. (Kawahara Y. and Shiova M., 1997) Son yıllarda yapılan çalışmalarda akrilamit monomerinin önemsiz miktarda kansorejen etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Glisidil metakrilat polimeri ve kopolimerleri gergin epoksit halkası taşımalarından dolayı ticari öneme sahip polimerlerdir. Ayrıca glisidil metakrilat polimerlerinin biyolojik aktivite gösterdikleri bilinmektedir. Bu çalışmada öncelikle 2-aminotiyazol halkası taşıyan metakrilamit monomeri sentezlenmiş daha sonra ise glisidil metakrilatla kopolimerleri oluşturularak polimerlerin biyolojik aktiviteleri tesbit edilmiştir.

4. MATERYAL ve METOD

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, büretler, 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, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.

4.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **2-amino tiyazol:** Aldrich firmasından temin edildi. Monomer sentezinde kullanıldı.
- **Metakriloil klorür:** Monomer sentezinde kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Dikloro metan:** TMA monomerinin sentezinde kullanılan çözücü Merck firmasından temin edildi..
- **1,4-dioksan:** Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Potasyum Karbonat:** Açıl bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde Aldrich firmasından temin edildi.
- **Dimetil sülfoksit:** Monomerlerin hazırlanmasında ve biyolojik aktivitenin belirlenmesinde çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Magnezyum sülfat:** TMA monomerinin saflaştırılmasında kurutucu olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Azobisisobütironitril(AIBN):** Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Etil alkol:** Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerinin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).
- **n-hekzan:** Polimerlerin çöktürülmesinde kullanıldı (yerli).
- **Diklormetan:** Polimerlerin saflaştırılmasında çözücü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Dietil eter:** monomerinin saflaştırma işleminde çözücü olarak kullanılan madde, Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **Azot Gazı:** Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

4.1.3. Kullanılan cihazlar ve suşlar

- **$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$:** BRUKER GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre TÜBİTAK Laboratuvarı (Ankara).
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum BXI FT-IR spektrometre Afyon Kocatepe Üniversitesi
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı (Ankara).
- **TGA-DSC:** Seteram marka cihaz kullanılmıştır.
- **Çalışmada kullanılan mikroorganizma suşları :** Afyon Kocatepe Üniversitesi mikrobiyoloji laboratuvarı koleksiyonundan alınmıştır. Araştırmada *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 bakteri türleri ile *Candida albicans* CCM 31 mayası kullanılmıştır

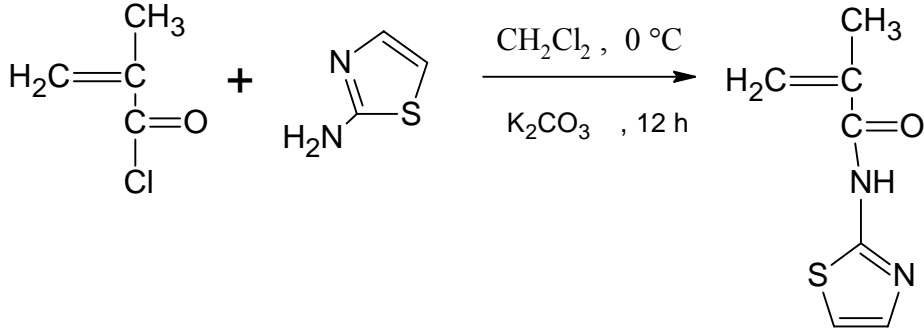
4.2. Yöntem

Karboksilli asit türevlerinden olan açıl klorürlerin amonyak ve türevleriyle uygun katalizör ortamında yerdeğiştirme tepkimeleri sonucunda amit bileşikleri elde edilir. (Solomons ve Fryhle, 2001) Monomer sentezinin birinci basamağında bir açıl klorür olan metakriloil klorür bileşiği birincil amin olan 2-amino tiyazol bileşiğiyle tepkimeye sokularak bir amit bileşiği olan N-1,3 tiyazol metakrilamit monomeri elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen monomer AIBN başlatıcısı ve radikalik çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilerek homopolimeri sentezlenmiştir. Ardından elde edilen monomerin glisidil metakrilat monomeriyle değişik oranlarda kopolimerleri, radikalik çözelti polimerizasyonu ile sentezlenmiştir.

4.3. Sentez

4.3.1. N-1,3-tiyazol metakrilamit (TMA) monomerinin sentezi

250 ml'lik bir reaksiyon balonuna 5,1 g, (0.051 mol) 2-amino tiyazol, 7.1 g (0.051 mol) K_2CO_3 ve 75 ml CH_2Cl_2 çözücüsü eklendi. Reaksiyon balonuna bağlı damlalığa (5.6 mL, 0.051 mol) metakriloil klorür bırakıldı. Reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğundan sıcaklık kontrolü sağlamak için bu çalışma $0^\circ C$ 'deki buz-su banyosunda yapıldı. Reaksiyon düzeneği bu haldeyken reaksiyon balonuna metakriloil klorür 15 dakika süreyle damlatıldı. Reaksiyon oda koşullarında ($25^\circ C$) devam etti ve 12 saat içinde tamamlandı. Çöken tuz süzülerek ayrıldı. Çözeltide bulunan CH_2Cl_2 çözücüsü $40^\circ C$ 'da rotaride uzaklaştırıldı. Elde edilen katı ürün sıcak su ile yıkanarak etil alkolden kristallendirildi. Verim: %72.

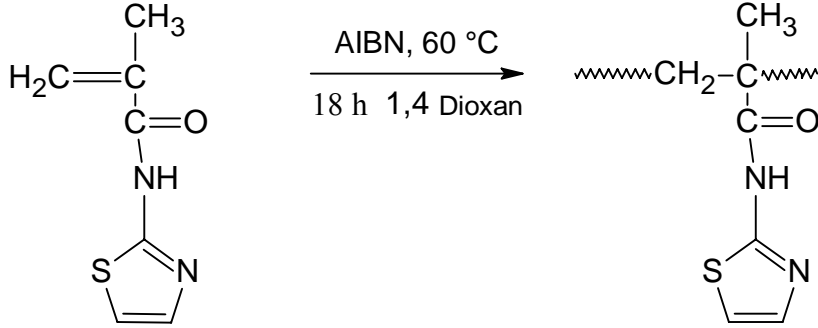


Şekil 4.1 Tiyazol metakrilat monomerinin(TMA) sentezi

4.3.2. Poli(TMA) homopolimerinin sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne 1.5 g. TMA monomeri, 5 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 0.2 oranında 0.003 g. Azobisisobütironitril başlatıcısı kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki çözeltiliye 15 dakika süreyle azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan $65 \pm 1^\circ C$ 'deki yağ banyosunda 18 saat süreyle polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sırasında ortamın vizkozitesinin arttığı gözlemlendi. Bu süre sonunda oluşan polimer n-hekzanda

çöktürüldü ve süzme işlemi yapıldı. Polimer 24 saat süreyle, 45 °C’de vakumlu etüvde kurutuldu. Verim % 90

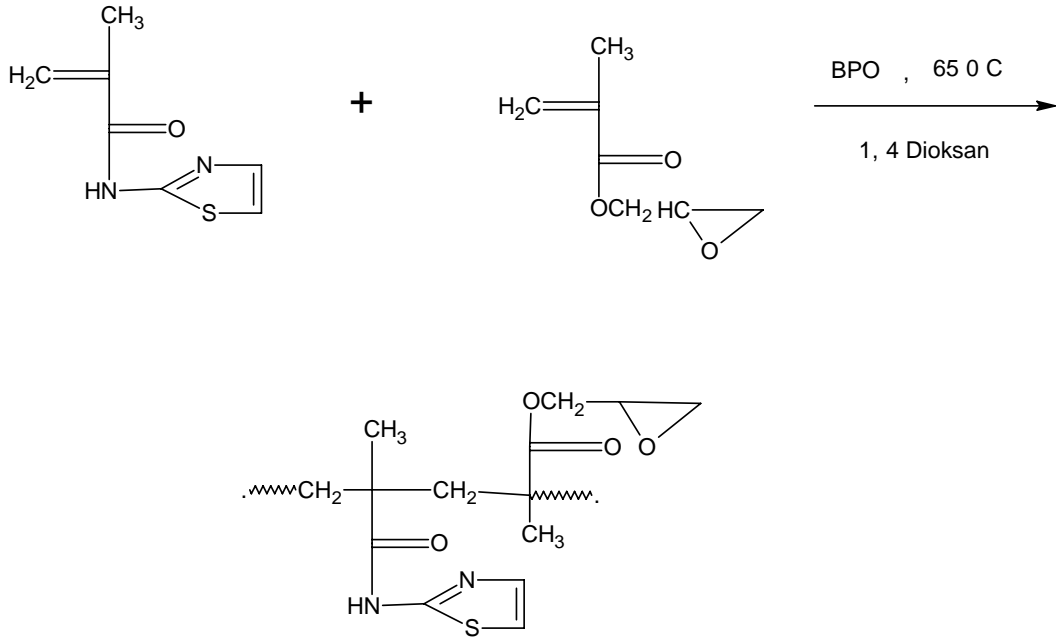


Şekil 4.2 Homopolimer sentezi

4.3.3. (TMA-GMA) kopolimerlerinin Sentezi:

Elde edilen N-1,3-tiyazol metakrilamit monomerinin, glisidil metakrilatla değişik oranlarda farklı kopolimerleri, radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla sentezlendi.

N-1,3-tiyazol metakrilamit ve glisidil metakrilat monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. N-1,3-tiyazol metakrilamit ve glisidil metakrilat monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının molce % 2 si kadar BPO başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 10 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Glisidil Metakrilat miktarı arttıkça reaksiyon süresi uzatıldı. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi n-Hekzan’ da çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar n-Hekzan’ da çöktürüldü. Açık havada kurutulduktan sonra vakumlu etüvde 45 °C’ de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kopolimer karışım ve başlatıcı miktarları oranı çizelge 4.1 ‘de görülmektedir.



Şekil 4.3 Poli(TMA-co-GMA) sentezi

Çizelge 4.1 Sentezlenen poli(TMA-co-GMA)'nın başlangıç monomer, başlatıcı ve çözücü bileşimleri

Örnek	TMA(%) Mol	GMA(%) mol	TMA(gr)	GMA(ml)	AIBN(mg)	1,4 Dioksan
1	10	90	0.15	1.10	25.0	0.27
2	20	80	0.25	0.82	12.5	0.23
3	35	65	0.35	0.50	12.5	0.20
4	50	50	0.50	0.41	12.5	0.18
5	65	35	0.35	0.40	12.5	0.09
6	80	20	0.50	0.1	12.5	0.01

4.4. Monomer ve polimerlerin biyolojik aktivitesinin belirlenmesi

Monomer ve polimerin 50 ve 100 µg miktarını içeren DMSO çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler bir mikropipet yardımıyla boş steril antibiyotik disklerle emdirilmiştir. Kontrol olarak da DMSO emdirilmiş diskler kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla kullanılan standart antibiyotik diskler (Penicilin G, Teicoplanin) Afyon Kocatepe Üniversitesi Tıp Fakültesi mikrobiyoloji anabilim dalından temin edilmiştir. Daha sonra aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

4.4.1. Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması

24 saat süre ile inkübe edilen maya ve bakteri suşları erlenmayer kaplarda sterilize edilen ve 45-50 °C ye kadar soğutulan nutrient agar ile % 1 oranında aşılansarak iyice çalkalandıktan sonra 9 cm çapındaki steril petri kutularına 15 ml dağıtılmış ve besiyerinin homojen bir şekilde petri kutusu içine dağılması sağlanmıştır.

4.4.2. Monomer ve polimerlerin inhibisyonu

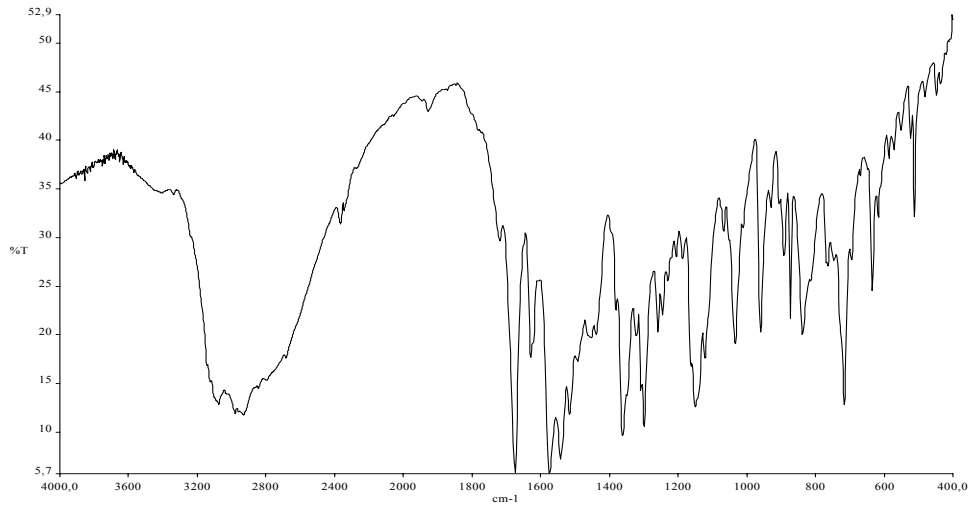
Katılaşılan agar üzerine TMA ve PTMA emdirilmiş diskler hafifçe bastırılarak yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan petri kutuları 35 °C de 2 gün bekletilmiştir. Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşan inhibisyon zonlarının çapları mm olarak ölçülmüştür.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen monomer, homopolimer ve kopolimerlerin(Bileşiklerin) spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu

5.1.1. 2–Aminotiyazol metakrilamit(TMA)monomerinin karakterizasyonu

TMA monomerinin FTIR spektrumu ve değerlendirmesi Şekil 5.1 de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 TMA monomerinin FTIR spektrumu

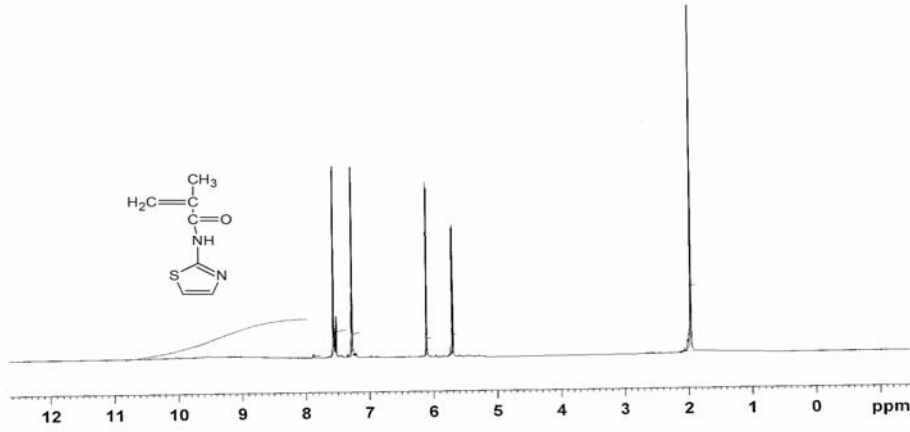
Karakteristik pikler:

- 1675 cm^{-1} amit karbonil gerilme titreşimi
- 1628 cm^{-1} -C=C- gerilme titreşim bandı
- 3074 cm^{-1} N-H gerilme titreşimi
- 1540 cm^{-1} N-H gerilme titreşimi (2. amit bandı)

TMA monomerinin FTIR spektrumunda 1675 cm^{-1} de görülen amit karboniline ait pik ve 1628 cm^{-1} de görülen -C=C- gerilme titreşim bandları monomerin sentezlendiğini gösteren en önemli FTIR pikleridir.

^1H -NMR spektrumunda amit yapısına ait olan -N-H yapısındaki proton değerine ait sinyal 10.5 ppm de gözlenmiştir. Bu bulgu monomerin sentezlendiğine dair bir diğer önemli bulgudur.

TMA monomerini ^1H -NMR spektrumu ve pik değerlendirmesi Şekil 5.2 de verilmiştir.



Şekil 5.2 TMA monomerinin ^1H NMR spektrum

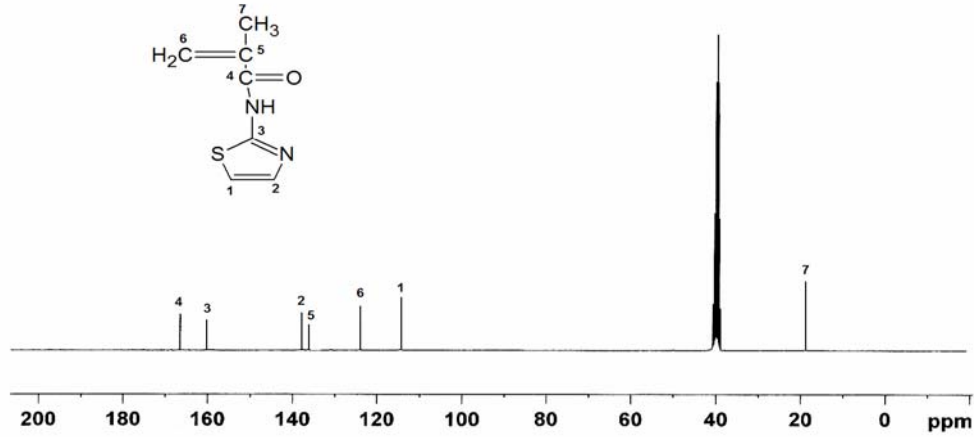
Karakteristik pikler:

- 5.6 ppm $\text{CH}_2=\text{C}-$
- 6.2 ppm $\text{CH}_2=\text{C}-$
- 7.2 ppm Tiyazol halkasındaki H (-S-CH)
- 7.5 ppm Tiyazol halkasındaki H (=N-CH)
- 1.9 ppm $-\text{CH}_3$ protonları
- 10.5 ppm -N-H protonları

^1H -NMR spektrumunda monomerin oluştuğuna dair en önemli veri olefenik protonlara ait 5.6 ve 6.2 ppm de çıkan sinyallerdir. ^1H -NMR spektrumunda amit

yapısına ait olan -N-H yapısındaki proton değerine ait sinyal 10.5 ppm de gözlenmiştir. Bu bulgu monomerin sentezlendiğine dair bir diğer önemli bulgudur.

Monomerin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.3 de verilmiş olup pik değerlendirmesi spektrum üzerinde görülmektedir.

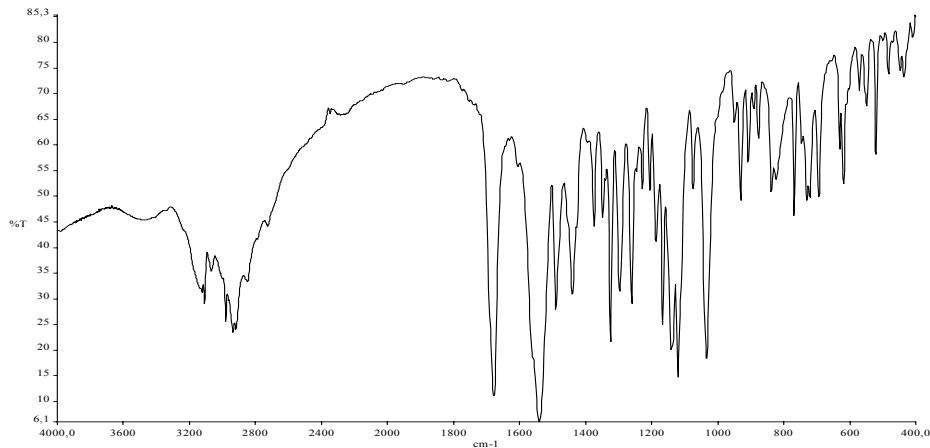


Şekil 5.3 TMA monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda en önemli spektroskopik veriler amit karboniline ait 170 ppm de çıkan pik ve çift bağ karbonlarına ait 125 ve 138 ppm deki piklerdir

5.1.2. TMA homopolimerinin karakterizasyonu

Homopolimerin FTIR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış olup FTIR spektrumu ve değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.



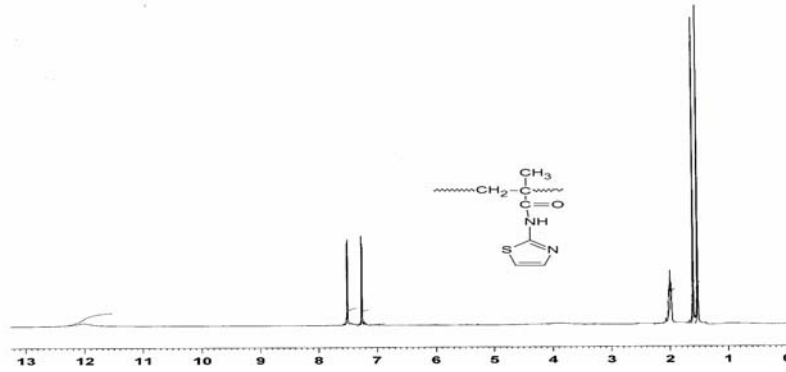
Şekil 5.4 PTMA'nın FTIR spektrumu

Karakteristik pikler:

- 1677 cm⁻¹ amit karbonil (C=O) gerilme titreşimi
- 1541 cm⁻¹ -N-H gerilme titreşim bandı (2.amit bandı)
- 3100 cm⁻¹ N-H gerilme titreşimi

FTIR de monomere ait 1628 cm⁻¹ de görülen -C=C- gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir.

TMA monomerinin ¹H-NMR spektrumu, DMSO-d₆ çözücüsünde alınmış olup spektrum Şekil 5.5 de değerlendirilmeside altında verilmiştir.



Şekil 5.5 PTMA'nın ¹H-NMR spektrumu

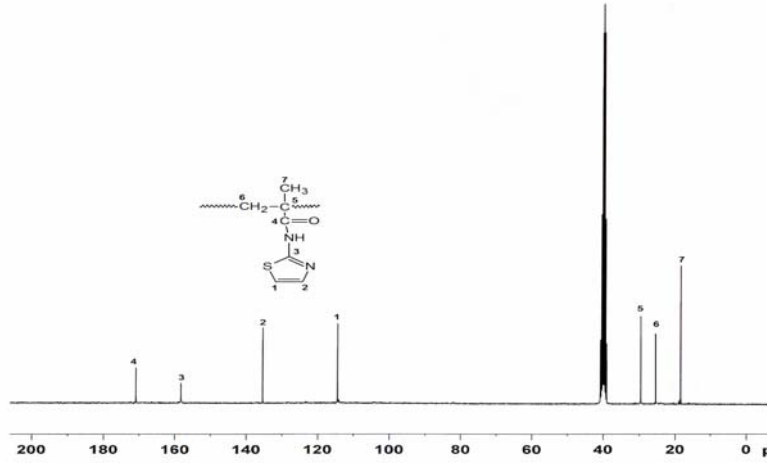
¹H-NMR Değerlendirmesi şöyledir.

Karakteristik pikler:

- 7.2 ppm Tiyazol halkasındaki H (-S-CH)
- 7.5 ppm Tiyazol halkasındaki H (=N-CH)
- 1.9 ppm -CH₃ protonları
- 10.5 ppm -N-H protonları
- 2.2 ppm ana zincirdeki -CH₂ protonları

Polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5.6 ppm ve 6.2 ppm'deki çift bağlara ait piklerinin, polimerleşmeyle birlikte ortadan kalktığını görmekteyiz. Bu pikler 1.6 ppm civarında ortaya çıkmıştır. Bu bulgu polimerin oluştuğunu göstermektedir.

Homopolimerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Pik değerlendirmesinde spektrum üzerinde görülmektedir.

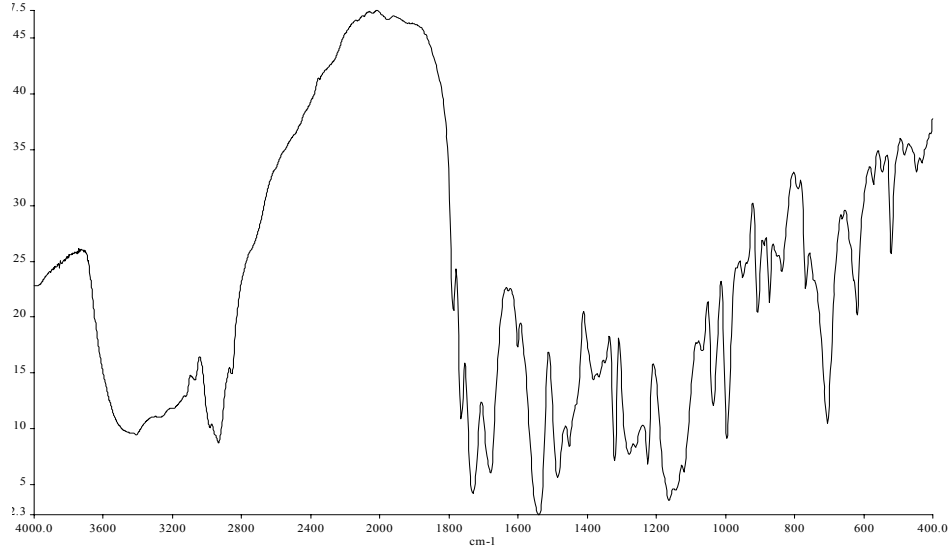


Şekil 5.6 PTMA'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Polimere ait ^{13}C NMR spektrumunda çift bağ bölgesindeki piklerdeki azalmalar polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

5.1.3 Poli(TMA-co-GMA)'nın karakterizasyonu

Kopolimerlerin FTIR spektrumu KBr tabletleri ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 5.7 de verilmiştir .



Şekil 5.7 Poli(TMA-co-GMA) nın FTIR spektrumu

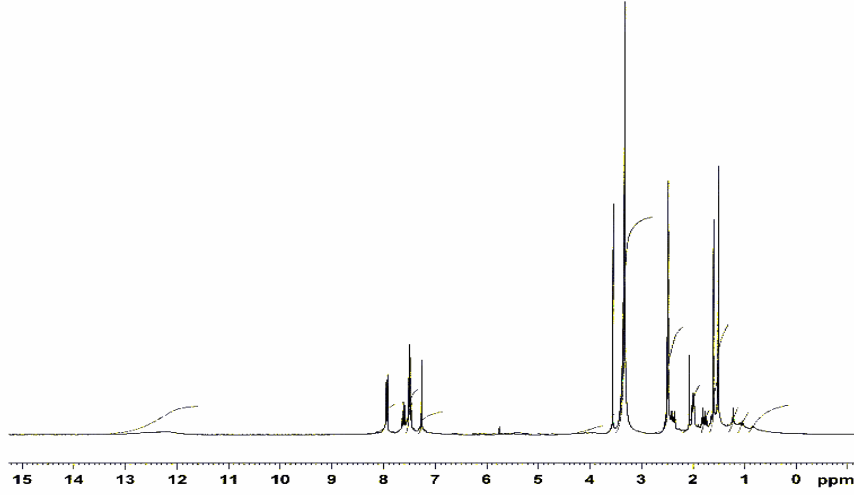
Spektruma ait değerlendirme şöyledir:

Karakteristik Bandlar:

- 1680 cm⁻¹ Amid karbonili (C=O) bandı
- 1728 cm⁻¹ GMA 'daki karbonil (C=O) bandı
- 3064 cm⁻¹ 1. Amid bandı (N-H gerilme titreşimi)
- 1538 cm⁻¹ 2. Amid bandı
- 1225 cm⁻¹ GMA 'daki Epoksit halkası gerilme titreşim bandı

FTIR spektrumunda özellikle GMA birimine ait 1728 cm⁻¹ deki karbonil bandı ve 1255 cm⁻¹ deki epoksit halkasına ait pikler kopolimerin oluştuğunu göstermektedir.

Kopolimere ait ¹H-NMR spektrumu, DMSO-d₆ çözücüsünde alınmış olup spektrum aşağıda verilmiştir.



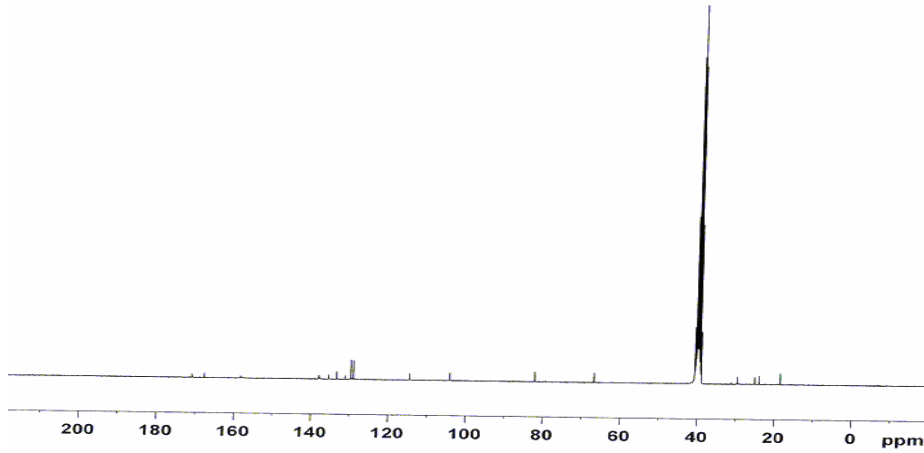
Şekil 5.8 Poli(TMA-co-GMA)' nın ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi aşağıdaki gibidir:

- 3.6 ppm ; Epoksit halkasındaki protonlara ait sinyaller
- 1 – 2.5 ppm arası sinyaller; Ana zincirdeki CH₂ ve CH₃ protonlarına ait sinyaller

¹H-NMR spektrumunda 3.6 ppm de görülen pikler epoksit halka protonları kopolimeri karakterize etmektedir. Ayrıca 12.5 ppm de gözlenen NH protonları TMA birimlerini karakterize etmektedir.

Kopolimere ait ¹³C-NMR spektrumu aşağıdadır. Pik değerlendirmesi aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.9 Poli(TMA-co-GMA) nın ¹³C-NMR spektrumu

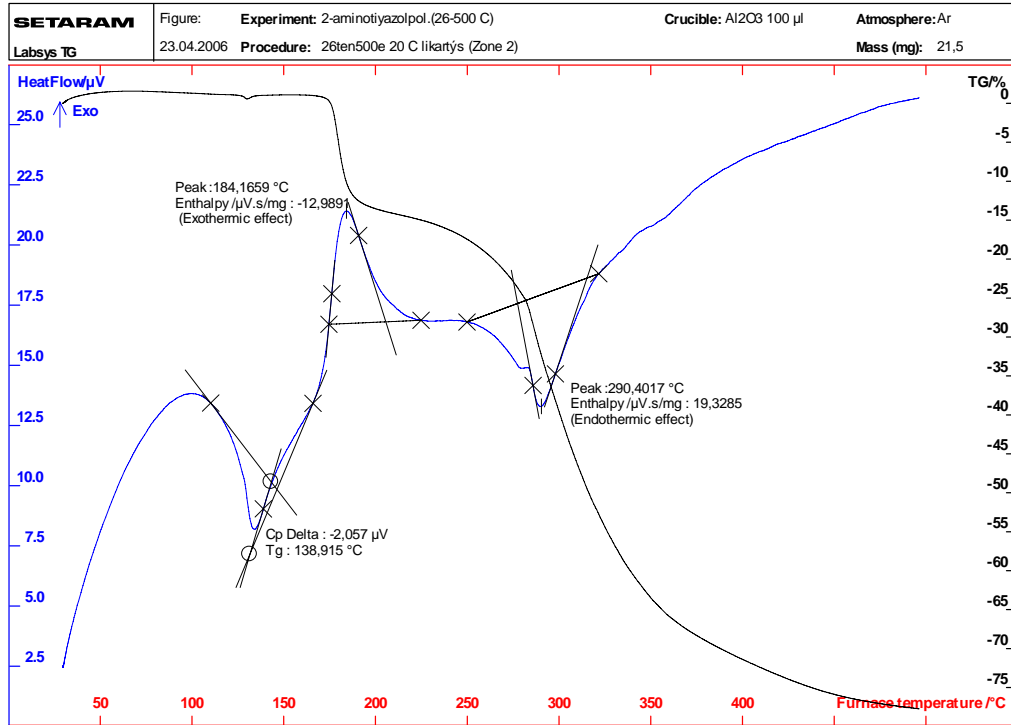
Karakteristik pikler:

- 172 ppm : Metakrilat karbonili karbonuna ait pik.
- 168 ppm : Amid karboniline ait olan pik
- 128 ppm-138 ppm arası : aromatik karbon atomlarına ait olan pikler.
- 80-120 ppm arası epeoksit halka karbonları
- 20-40 ppm arası : alifatik karbon atomlarına ait olan pikler.

^{13}C -NMR da 170-180 ppm de çıkan pikler kopolimerdeki karbonil gruplarına ait piklerdir. Ayrıca 80-120 ppm deki epoksit halka karbonları kopolimeri karakterize etmektedir.

5.1.4. Polimerin termal karakterizasyonu

PTMA'nın TGA grafiği aşağıdadır. (örnek miktarı 21.5 mg., ısıtma hızı 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$)



Şekil 5.10 PTMA' ya ait TGA grafiği

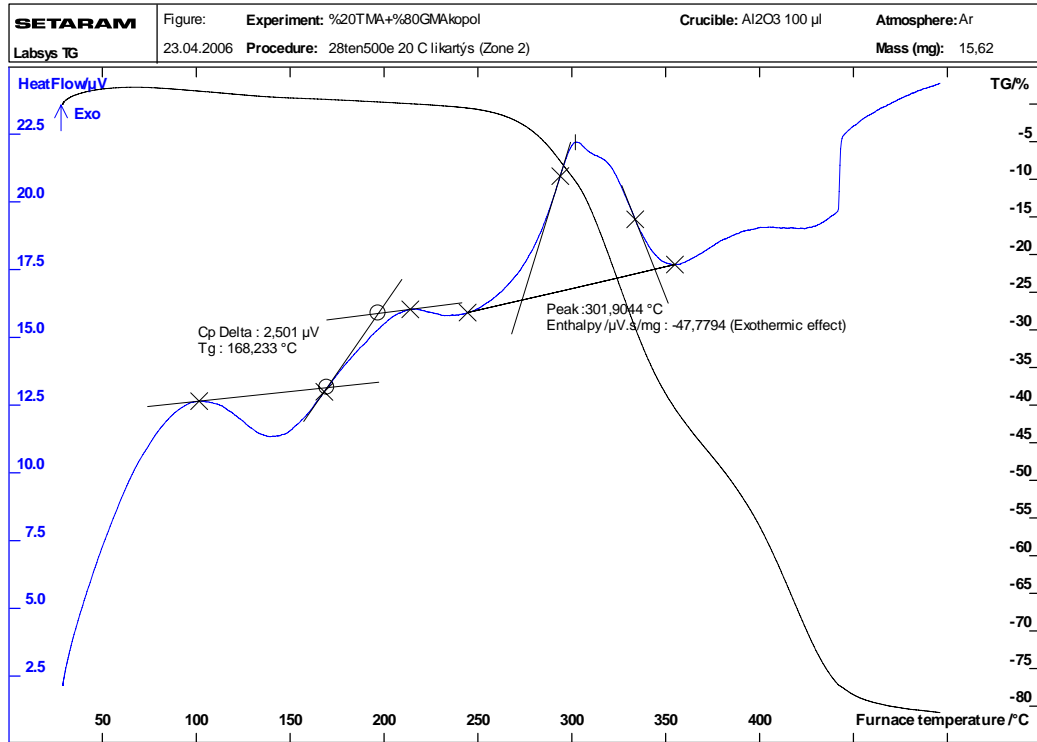
Homopolimerin bazı termal özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Başlangıç bozunma sıcaklığı: 188 °C.
- % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık: 298 °C.
- 500 °C deki artık miktarı: % 12.
- Yumuşama sıcaklığı: 139 °C olarak bulunmuştur.

Polimerin 188 °C civarında bozunmaya başlaması iyi bir termal karalılığa sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca polimer molekülleri arasındaki hidrojen bağı polimerin yumuşama sıcaklığının artmasına neden olmuştur.

5.1.5. Kopolimerlerin termal karakterizasyonu

Kopolimerlerin yumuşama sıcaklıkları simultane termogavimetrik sistem yardımı ile belirlenmiştir. Kopolimerlere ait TGA grafiği şekil 5.11 verilmiştir.



Şekil 5.11 Kopolimerin (%20 TMA+%80 GMA) TGA grafiği

Kopolimere ait bazı termal özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Başlangıç bozunma sıcaklığı: 270 °C.
- % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık: 370 °C.
- 500 °C deki artık miktarı: % 12.
- Kopolimerin yumuşama sıcaklığı 168 °C olarak bulunmuştur.

Kopolimerin termal kararlılığı TMA polimerinden oldukça yüksektir. Bunun nedeni epoksit halka oksijeni ile PTMA birimlerindeki NH grupları arasındaki hidrojen bağından olabilir. T_g değerindeki düşüş ise kopolimer birimlerindeki esnek epoksit halkasından kaynaklanmaktadır. Diğer bazı kopolimerlere ait termal özellikler Çizelge 5.1 de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Bazı kopolimelere ait termal özellikler

Kopolimer	BBS °C	Yumuşama sıcaklığı	%50 kütle kaybının olduğu sıcaklık	500 °C deki artık miktarı (%)
(TMA-co-GMA) (50-50)	170 °C	167 °C	350 °C	12
(TMA-co-GMA) (80-20)	260 °C	170 °C	398 °C	12

5.2. Monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi

5.2.1. Poli(TMA-co-GMA) bileşiminin belirlenmesi ve monomer reaktivite oranlarının hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analizleri AKÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü araştırma laboratuvarında yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Poli(TMA-co-GMA) kopolimerlerindeki N elementel analiz sonuçları

Örnek no	TMA	GMA	% N
1	0.10	0.90	4.45
2	0.20	0.80	6.25
3	0.35	0.65	7.81
4	0.50	0.50	8.45
5	0.65	0.35	9.83
6	0.80	0.20	12.25

Elementel analiz sonuçlarındaki azot yüzdelerinden faydalanarak kopolimer bileşimindeki TMA ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Azot sadece TMA monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki azot miktarı belirlenerek TMA monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunmuştur. Birinci kopolimer örneği için örnek hesaplama şu şekildedir.

$$\%N = 4.45 \text{ gr (1 tane TMA monomerinde 2 tane Azot atomu olduğundan.)}$$
$$4.45/2 = 2.225 \text{ gr N vardır}$$

$$2.225 \text{ gr N} * (1 \text{ atom-gr N} / 14 \text{ gr N}) * (1 \text{ mmol TMA} / 1 \text{ atom gr N}) = 0.159$$

$$\text{TMA monomerin gram miktarı} = 0.159 * 168 = 26.712 \text{ g.}$$

$$\text{GMA monomerinin gram miktarı} = 100 - 26.722 = 73.288 \text{ g.}$$

$$\text{GMA mol sayısı} = 73.288 / 142 = 0.516 \text{ mol.}$$

$$\% \text{ TMA monomeri} = (0.159 / 0.675) * 100 = 23.50$$

$$\% \text{ GMA monomeri} = (0.328 / 0.452) * 100 = 76.50$$

Diğer kopolimer örnekleri içinde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki TMA ve GMA birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Kopolimerdeki TMA ve GMA birimlerinin yüzde bileşim dönüşümleri

Örnek no.	TMA (M_1)	GMA (M_2)	Dönüşüm (%)	Element Analizi %N	TMA (m_1)	GMA (m_2)
1	0.100	0.900	8.500	4.450	0.235	0.765
2	0.200	0.800	6.800	6.250	0.336	0.663
3	0.350	0.650	7.420	7.810	0.427	0.573
4	0.500	0.500	9.600	8.450	0.466	0.534
5	0.650	0.350	7.690	9.830	0.548	0.451
6	0.800	0.200	7.500	12.250	0.701	0.299

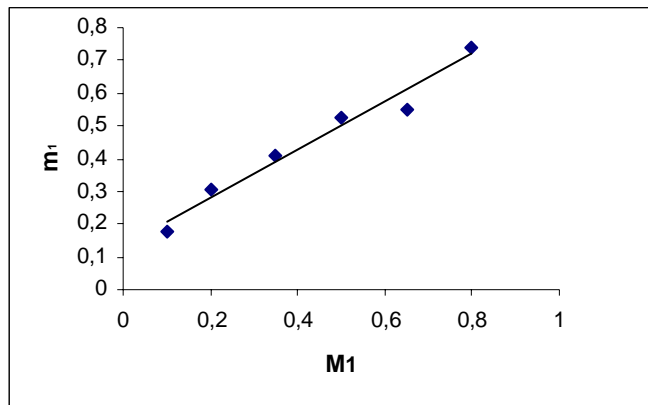
M_1 : Başlangıç monomer karışımındaki TMA monomerinin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımındaki GMA'nın mol sayısı.

m_1 : Kopolimerdeki TMA birimlerinin mol sayısıdır.

m_2 : Kopolimerdeki GMA birimlerinin mol sayısıdır.

Başlangıç TMA monomer bileşimine (M_1) karşı Poli(TMA-co-GMA) deki TMA monomer bileşimi (m_1) grafiği Şekil 5.12 de verilmiştir.



Şekil 5.12 Başlangıç TMA (M_1) monomer bileşimine karşı kopolimerdeki TMA (m_1) monomer bileşimi

Poli(TMA-co-GMA) örneği için Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri aşağıda verilen formullerle şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 0.524$$

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

$$f = \frac{m_1}{m_2} = 0.307$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = -0.2505$$

$$H = \frac{F^2}{f} = 0.04$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} = -0.444$$

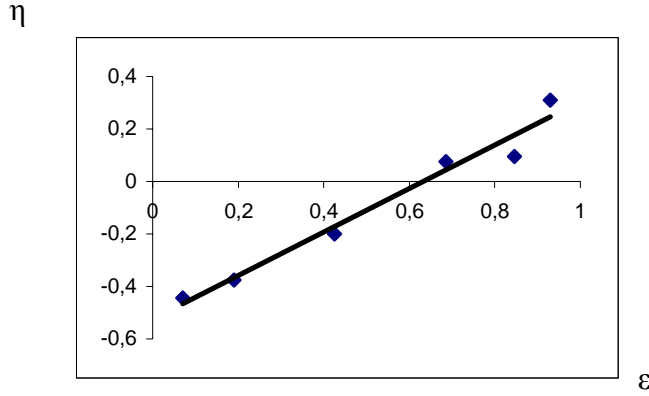
$$\varepsilon = \frac{H}{(\alpha + H)} = 0.0709$$

Diğer Poli(TMA-co-GMA) örnekleri için de aynı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Poli(TMA-co-GMA) 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	η=G/(α+H)	ε=H/(α+H)
1	0.1110	0.3070	-0.2505	0.0400	-0.4440	0.0709
2	0.2500	0.5071	-0.2429	0.1232	-0.3750	0.1900
3	0.5380	0.7452	-0.1840	0.3880	-0.2000	0.4250
4	1.0000	0.8719	0.1280	1.1469	0.0760	0.6863
5	1.8570	1.2100	0.3220	2.8590	0.0951	0.8451
6	4.0000	2.3300	2.2830	6.8670	0.3088	0.9290
Poli(MMOMA-co-ST) sistemi için α = 0.5240						

Bu verilerden yararlanarak (ϵ - η) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 5.13 de verilmiştir

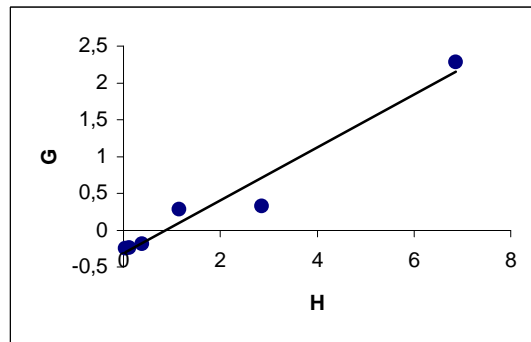


Şekil 5.13 Poli(TMA-co-GMA) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (ϵ - η) grafiği

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

Kelen-Tüdos yöntemi ile hesaplanan monomer reaktiflik oranları; TMA monomeri için $r_{TMA}=0.359$, GMA monomeri için $r_{GMA}=0.316$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross(F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktiflik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 5.14 da verilmiştir.



Şekil 5.14 Poli(TMA-co-GMA) sistemi için (G-H) grafiği

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde $G=Hr_1-r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminden yararlanarak r_{TMA} ve

r_{GMA} hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan TMA monomerinin reaktiflik oranı $r_{TMA}=0.306$, GMA monomeri için $r_{GMA}=0.275$ olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemlede hesaplanan $r_1.r_2$ değerleri (0.11 ve 0.084) sıfıra yakındır. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. TMA monomeri daha aktiftir. Bu yüzden kopolimer TMA bakımından daha zengindir.

5.3. Monomer ve polimerlerin biyolojik aktivitesinin değerlendirilmesi

Monomer ve polimerlerin oluşturduğu inhibisyon zonları mm olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5 de verilmiştir

Çizelge 6.4 TMA ve PTMA bileşiklerinin antimikrobiyal etkisi (inhibisyon zonları mm)

Konsantrasyon: 50 µg/disk

Bileşikler	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
TMA	7	7	-	7
PTMA	7	10	8	-
Penicilin G	-	6	-	35
Teicoplanin	-	6	12	15
DMSO	-	-	-	-

Çizelge 6.5 TMA ve PTMA bileşiklerinin antimikrobiyal etkisi (inhibisyon zonları mm)

Konsantrasyon: 100 µg/disk

Bileşikler	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
TMA	9	9	-	8
PTMA	10	10	8	9
Penicilin G	-	6	-	35
Teicoplanin	-	6	12	15
DMSO	-	-	-	-

TMA ve PTMA miktarı arttıkça biyolojik aktivitenin daha çok arttığını görüyoruz. Ayrıca her iki bileşikte *Escherichia coli* üzerinde daha etkili olmuştur.

Bileşiklerin biyolojik aktivite göstermelerindeki temel sebep, sahip oldukları elektron donör özellikteki amit ve ester gruplarıdır. Bu gruplar enzimlerle hidrojen bağı yaparak bakterileri inhibe etmektedirler.

KAYNAKLAR

Akar A. , 1981 “ Polimer kimyasına giriş ” İ.T.Ü Fen – Edebiyat Fakültesi yayımları , 400s, İstanbul

Akovalı G. , 1993 “ Polimer ders notları ” Ankara

Baysal B. , 1994 “ Polimer kimyası ” ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi yayımları, 442s, Ankara

Dearfield K.L., Douglas G.R., Ehling U.H., Moore M.M., Sega, G.A., Brusick, D.J., 1995 “ Dietary acrylamide and cancer risk in humans ” Mutat. Res. , vol 330 , pp 71-99

Erol İ. , 1997 “ Siklobütan halkası ve Metil içeren 2-hidroksi etilen Metakrilat monomeri ile bunun polimer ve kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu ” Fırat üniversitesi Fen bilimleri entstitüsü, yüksek lisans tezi, Elazığ, 47s

Fessenden and Fessenden, 2001 “ Organik Kimya ” Çev. Tahsin Uyar, Güneş kitapevi, 1. Basım, 1226s, Ankara

Fineman M. and Ross , 1950 “ S. J Polym Sci ” 2, 259

Haginoya Y., Kobayashi, S., Komoriya, S., Yoshino, T., Yumiko N.H., Nagahara T., 2004” Design, synthesis, and biological activity of non-amidine factor Xa inhibitors pyridine *N*-oxide and 2-carbamoylthiazole units” Bioorganic & Medicinal Chemistry, vol. 12(21), pp 5579-5586

İkizler A. , 1993 “ Organik Kimya ” 1995 s

Kawahara Y. and Shiova M. ,1997 “ Mechanical properties of tussah silk fibers treated with methacrylamide ” J. Appl. Polym Sci., vol 65(12), pp. 2051-2057

Kelen I. and Tüdos F. J., 1975 “ Macromol Sci Chem ” A9, 1.

IARC ,1994 “ Monographs in the Evaluation of Carciogenic Risks to Humans ”
International Agency for Research on Cancer, vol. 60, Lyon

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

Solomons and Frhyle , 2002 “ Organik Kimya ” Çev. Gral Okay ve Yılmaz
Yıldırım, Literatür yayınları, 7. Baskı , 1258s, İstanbul

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 Kimya Bölüm Başkanı Doç.Dr. İbrahim EROL' a sonsuz sayđı ve Őükranlarımı sunarım.

Tez çalıŐmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kütahyada doğdum. İlk öğrenimimi Fuat Paşa İlkokulunda, Orta ve Lise öğrenimimi Kütahya Kılıçarslan Lisesinde tamamladıktan sonra . 1999 yılında başladığım Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki öğrenimimi 2003 yılında tamamladım. Kütahya Final Dergisi Dershanesinde 2 yıl süreyle Kimya öğretmenliği yaptıktan sonra 2005 yılında Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı' nın açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını kazanarak Yüksek Lisans eğitimine başladım. Halen Yıltaş Petrokimya Fabrikasında Kimyager olarak çalışma hayatıma devam etmekteyim.