

**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI YENİ KİRAL GRUP İHTİVA EDEN VİNİL BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE POLİMERİZASYONU**

Haci BAYKARA

DOKTORA TEZİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

OCAK-2009

KARS

**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI YENİ KİRAL GRUP İHTİVA EDEN VINİL BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE POLİMERİZASYONU**

Haci BAYKARA

DOKTORA TEZİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

OCAK-2009

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Hacı BAYKARA'nın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'ın danışmanlığında doktora tezi olarak hazırladığı “**Bazı Yeni Kiral Grup İhtiva Eden Vinil Bileşiklerinin Sentezi ve Polimerizasyonu**” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy **BİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

16/01/2009

	Adı ve Soyadı	imza
Başkan	: Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Üye	: Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Fikret AKDENİZ
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Zafer OCAK
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/....../2009 gün ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdullah DOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada ikisi literatürde bilinen sekiz tanesi yeni olan on adet optikçe aktif kiral monomer ve bu monomerlerin 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) ile serbest radikal polimerizasyonundan elde edilmiş olan on yeni optikçe aktif kiral polimer sentezlenmiştir. Bu amaçla (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid, (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid, (R)-N-(1,2,3,4-tetrahidro naftalen-1-il)akrilamid, (R)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid, (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid, (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid, N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid, N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid, (R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid ve (R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid monomerleri optikçe aktif kiral (S)-(-)-4-metoksi- α -metilbenzilamin, (R)-(-)-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftilamin, (R)-3,3-dimetil-2-aminobutan, (-)-*cis*-mritanilamin ve (R)-(-)-2-amino-3-metilbütanın akriloil klorür ve metakriloil klorür ile reksiyonu yoluyla elde edildi. Elde edilen monomerler, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, elementel analiz, IR teknikleri polimerler ise $^1\text{H-NMR}$, IR spektroskopik yöntemleri ve Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen monomerlerin teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri Gaussian G03 programı kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışmanın sonunda elde edilen teorik $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri ile deneysel NMR değerleri SigmaPlot programı kullanılarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca deneysel ve teorik NMR değerlerinin regresyon analizi yapılmıştır.

2009, 198 sayfa

Anahtar Kelimeler: Optikçe aktif kiral monomerler, optikçe aktif kiral polimerler, teorik ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$, Gaussian Hesaplamaları

ABSTRACT

In this study we synthesized two known from literature and eight novel totally ten optically active chiral monomers and we obtained ten novel optically active chiral polymers from polymerization of these monomer's free radical polymerization with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. For this purpose (S)-N-(1-(4-methoxyphenyl)ethyl)acrylamide, (S)-N-(1-(4-methoxyphenyl)ethyl) methacrylamide, (R)-N-(1,2,3,4-tetrahydro naphthalen-1-yl) acrylamide, (R)-N-(1,2,3,4-tetrahydro naphthalen-1-yl)methacrylamide, (R)-N-(3,3-dimethylbutan-2-yl)acrylamide, (R)-N-(3,3-dimethylbutan-2-yl)methacrylamide, N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-yl)methyl)acrylamide, N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-yl)methyl)methacrylamide, (R)-N-(3-methylbutan-2-yl)acrylamide and (R)-N-(3-methylbutan-2-yl)methacrylamide monomers have been obtained by the reactions of optically active chiral (S)-(-)-4-methoxy- α -methylbenzylamine, (R)-(-)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthylamine, (R)-3,3-dimethyl-2-aminobutane, (-)-cis-myrtanylamine and (R)-(-)-2-amino-3-methylbutane with acryloyl chloride and methacryloyl chloride. Synthesized monomers were characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, elemental analysis; polymers also were characterized by $^1\text{H-NMR}$, IR, Gel Permeation Chromatography (GPC) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) techniques. In addition, we used Gaussian G03 programme to calculate theoretical ^1H - and $^{13}\text{C-NMR}$ values of some monomers. Last of the study theoretical $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ values were compared with experimental values by SigmaPlot programme. Further regression analysis of experimental and theoretical NMR values have been performed.

2009, 198 pages

Keywords: Optically active chiral monomers, and optically active chiral polymers, theoretical ^1H and $^{13}\text{C-NMR}$, Gaussian computations

ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmamda en büyük emeği geçen, yoğun çalışmalarından bana zaman ayırarak derin bilgilerinden faydalanma fırsatı veren, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum, değerli bilim adamı, Sayın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım esnasında ve tezin hazırlanması sürecinde yine katkılarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Nüket ÖCAL'a ve Sayın Doç. Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a, Spektrumların alınmasını sağlayan ve yardımlarından dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ'a, spektrumların alınması sürecinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ'ye, elementel analizlerin alınmasını sağlayan değerli arkadaşım KTÜ'den Arş. Gör. Ahmet YAŞAR'a, TG-TGA analizlerini yapan değerli arkadaşım KTÜ'den Arş. Gör. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na, IR ve NMR spektrumlarının bir kısmının alınmasını sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Kıvılcım Şendil, Ankara Hıfzıssıhha'dan Ferat ŞAHİN ve Gazi Üniversitesinden Arş. Gör. Serkan YAVUZ'a, Literatür taraması aşamasında yardımlarından dolayı Ioannina Üniversitesi'nde doktora yapan arkadaşım Sayın İbrahim İsmet ÖZTÜRK'e ve desteklerinden dolayı değerli arkadaşım Sevilay İNCE DEMİRCİ'ye, teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi her zaman manevi desteğini yanımda hissettiğim babam, Ahmet BAYKARA'ya ithaf ediyorum.

Kars-2009

.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ.....	xv
TABLolar DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer Türleri ve Polimerizasyon Reaksiyonları.....	1
1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	2
1.1.2. Katılma Polimerizasyonu.....	2
1.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	3
1.1.2.2. Redoks Polimerizasyonu.....	8
a) Peroksitlerle indirgeyici bir ajanın birleşiminden oluşan sistem.....	9
b) Organik-inorganik redoks çiftleri.....	9
1.1.2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	9
1.1.2.4. İyonik Zincir (Katılma) Polimerleşmesi.....	10
1.1.2.4.1. Katyonik Zincir Polimerleşmesi.....	10
1.1.2.4.2. Anyonik Zincir Polimerizasyonu.....	12
a) Nükleofilik başlatıcılar ile anyonik polimerizasyon.....	13
b) Elektron transferi ile anyonik polimerizasyon.....	13
1.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılımı.....	15
1.3. Polimerlerin Erime Noktası (Te) ve Camsı Geçiş Noktası (Tg).....	17
1.4. Polimerlerde Konfigürasyon ve Konformasyon.....	17
1.5. Stereokimya ve Kiral Moleküller.....	18
1.6. GAUSSIAN NMR Hesaplamaları.....	21
1.6.1. Hesaplama Kimyası.....	21
1.6.2. Moleküler Mekanik Metodları.....	22

1.6.3. Elektronik Yapı Metodları.....	22
1.6.4. Yoğunluk Fonksiyonu Metodları (DFT).....	22
1.6.5. Gaussian Programının Kullandığı Metodlar.....	23
1.6.6. Tek Hedefli Enerji Hesaplamaları.....	23
1.6.7. Geometri Optimizasyonları.....	23
1.6.8. Frekans Hesaplamaları.....	23
1.6.9. NMR Özelliklerinin Tahmini.....	24
2. GENEL BİLGİLER.....	25
2.1. Kiral Vinil Polimerlerin Sentezi ve Polimerizasyonu.....	25
2.1.1. Yan Zincir Kiraliteye Sahip Polimerlerin Sentezi.....	25
2.1.2. Ana Zincir Kiraliteye Sahip Polimerlerin Sentezi.....	25
2.1.3. Konformasyonel Kiraliteye Sahip Polimerlerin Sentezi.....	26
3. MATERYAL VE METOT (ANALİZ VE HESAPLAMALAR).....	39
3.1. Çalışmanın Yapıldığı Laboratuvarın İmkanları ve Kullanılan Cihazlar.....	39
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.3. Elde Edilen Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	41
3.4. Yeni Vinil Monomerlerinin Sentezi.....	42
3.4.1. (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid (CH-1).....	42
3.4.2. (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid (MCH-1).....	43
3.4.3. (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid (CH-2).....	43
3.4.4. (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid (MCH-2).....	44
3.4.5. (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid (CH-3).....	45
3.4.6. (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid (MCH-3).....	45
3.4.7. N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid (CH-4).....	46
3.4.8. N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid (MCH-4).....	46
3.4.9. (R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid (CH-6).....	47
3.4.10. (R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid (MCH-6).....	48
3.5. Yan Zincirde Kiral Gruplar İçeren Polimerlerin Sentezi.....	48
3.5.1. Poli((S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid) (CH-1-P).....	48

3.5.2. Poli((S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid) (MCH-1-P).....	49
3.5.3. Poli((S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid) (CH-2-P)..	49
3.5.4. Poli((S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid) (MCH-2-P).....	50
3.5.5. Poli((R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid) (CH-3-P).....	50
3.5.6. Poli((R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid) (MCH-3-P).....	51
3.5.7. Poli(N-(((2R)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid) (CH-4-P).....	52
3.5.8. Poli(N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid) (MCH-4-P).....	52
3.5.9. Poli((R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid) (CH-6-P).....	53
3.5.10. Poli ((R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid) (MCH-6-P).....	53
3.6. Vinil Monomerlerin Teorik ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Değerlerinin Hesaplanması.....	54
4. BULGULAR.....	56
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	77
6. ÖNERİLER.....	96
7. KAYNAKLAR.....	97
8. EKLER.....	105
9. ÖZGEÇMİŞ.....	196

KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	: 2,2'-Azobisisobutironitril
IR	: İnfrared
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
DCC	: Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	: 4-dimetilaminopiridin
PVC	: Polivinil klorür
TGA	: Termogravimetrik Analiz
3D	: Three dimension (üç boyutlu)
UV	: Ultraviyole
HI	: Heterojenlik indeksi
Naylon-66	: Polihekzaetilenadipat
\bar{M}_n	: Molekül ağırlığı sayı-ortalaması
\bar{M}_w	: Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması
\bar{M}_v	: Molekül ağırlığı viskozite-ortalaması
T_e	: Erime noktası
T_g	: Camı Geçiş Noktası
e.n.	: Erime noktası
HF	: Hatree-Fock Teorisi
B3LYP	: Becke-stili-3-Değişken Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
MP2	: 2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori
MP4	: 4. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori
(R-(+)-Me-Np-PhSi*H)	: R-(+)-metil-1-naftil-fenilsilan
HMTETA	: 1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietilenetetramin
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
poli[(S)-MAP]: poli[(S)-3-metakriloiloksi-1-(4-azobenzen)pirolidin]	
ATRA	: Atom transfer radikal katılması (Atom transfer radical addition)
ABIB	: Allil-2-bromoizobutirat
ChOI-OH	: Kolesterol

RAFT	: Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu
NEMOU	: (R)-(-)-1-(1-Naftil)etil(2-metakriloiloksietil)üre
PS-DVB	: Poli(stiren-divinilbenzen)
A-Phe-OMe	: N-akriloil-L-fenilalanin metil ester
MOI	: 2-Metakriloiloksietil izosiyanat
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
MW	: Mikrodalga (Microwave)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
	No
Şekil 4.1. CH-1 Molekülünün Optimize 3D (üç boyutlu) Görünümü.....	71
Şekil 4.2. CH-2 Molekülünün Optimize 3D (üç boyutlu) Görünümü.....	72
Şekil 4.3. CH-3 Molekülünün Optimize 3D (üç bouytlu) Görünümü.....	73
Şekil 4.4. CH-6 Molekülünün Optimize 3D (üç boyutlu) Görünümü.....	74
Şekil 4.5. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ¹³ C kayma değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.6. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ¹ H kayma değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması.....	76
Ek Şekil 1. CH-1 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu.....	106
Ek Şekil 2. CH-1 Kodlu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	107
Ek Şekil 3. CH-1 Kodlu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	108
Ek Şekil 4. CH-1 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları.....	109
Ek Şekil 5. MCH-1 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu.....	110
Ek Şekil 6. MCH-1 Kodlu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	111
Ek Şekil 7. MCH-1 Kodlu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	112
Ek Şekil 8. MCH-1 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları.....	113
Ek Şekil 9. CH-2 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu.....	114
Ek Şekil 10. CH-2 Kodlu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	115
Ek Şekil 11. CH-2 Kodlu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	116
Ek Şekil 12. CH-2 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları.....	117
Ek Şekil 13. MCH-2 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu.....	118
Ek Şekil 14. MCH-2 Kodlu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	119
Ek Şekil 15. MCH-2 Kodlu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	120
Ek Şekil 16. MCH-2 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları.....	121
Ek Şekil 17. CH-3 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu.....	122
Ek Şekil 18. CH-3 Kodlu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	123
Ek Şekil 19. CH-3 Kodlu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	124

Ek Şekil 20. CH-3 Kodlu Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları.....	125
Ek Şekil 21. MCH-3 Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	126
Ek Şekil 22. MCH-3 Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	127
Ek Şekil 23. MCH-3 Kodlu Bileşiğın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	128
Ek Şekil 24. MCH-3 Kodlu Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları.....	129
Ek Şekil 25. CH-4 Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	130
Ek Şekil 26. CH-4 Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	131
Ek Şekil 27. CH-4 Kodlu Bileşiğın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	132
Ek Şekil 28. CH-4 Kodlu Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları.....	133
Ek Şekil 29. MCH-4 Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	134
Ek Şekil 30. MCH-4 Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	135
Ek Şekil 31. MCH-4 Kodlu Bileşiğın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	136
Ek Şekil 32. MCH-4 Kodlu Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları.....	137
Ek Şekil 33. CH-6 Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	138
Ek Şekil 34. CH-6 Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	139
Ek Şekil 35. CH-6 Kodlu Bileşiğın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	140
Ek Şekil 36. CH-6 Kodlu Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları.....	141
Ek Şekil 37. MCH-6 Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	142
Ek Şekil 38. MCH-6 Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	143
Ek Şekil 39. MCH-6 Kodlu Bileşiğın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	144
Ek Şekil 40. MCH-6 Kodlu Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları.....	145
Ek Şekil 41. CH1-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	146
Ek Şekil 42. CH1-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	147
Ek Şekil 43. CH1-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	148
Ek Şekil 44. CH1-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	149
Ek Şekil 45. MCH1-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	150
Ek Şekil 46. MCH1-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	151
Ek Şekil 47. MCH1-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	152
Ek Şekil 48. MCH1-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	153
Ek Şekil 49. CH2-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	154
Ek Şekil 50. CH2-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	155

Ek Şekil 51. CH2-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	156
Ek Şekil 52. CH1-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	157
Ek Şekil 53. MCH2-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	158
Ek Şekil 54. MCH2-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	159
Ek Şekil 55. MCH2-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	160
Ek Şekil 56. MCH2-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	161
Ek Şekil 57. CH3-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	162
Ek Şekil 58. CH3-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	163
Ek Şekil 59. CH3-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	164
Ek Şekil 60. CH3-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	165
Ek Şekil 61. MCH3-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	166
Ek Şekil 62. MCH3-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	167
Ek Şekil 63. MCH3-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	168
Ek Şekil 64. MCH3-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	169
Ek Şekil 65. CH4-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	170
Ek Şekil 66. CH4-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	171
Ek Şekil 67. CH4-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	172
Ek Şekil 68. CH4-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	173
Ek Şekil 69. MCH4-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	174
Ek Şekil 70. MCH4-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	175
Ek Şekil 71. MCH4-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	176
Ek Şekil 72. MCH4-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	177
Ek Şekil 73. CH6-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	178
Ek Şekil 74. CH6-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	179
Ek Şekil 75. CH6-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	180
Ek Şekil 76. CH6-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	181
Ek Şekil 77. MCH6-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu.....	182
Ek Şekil 78. MCH6-P Kodlu Bileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	183
Ek Şekil 79. MCH6-P Kodlu Bileşiğın GPC Sonuçları.....	184
Ek Şekil 80. MCH6-P Kodlu Bileşiğın TG-TGA Analizi.....	185
Ek Şekil 81. CH-1 kodlu bileşiğın polarimetrede ölçülen çevirme açısı.....	186
Ek Şekil 82. CH-2 kodlu bileşiğın polarimetrede ölçülen çevirme açısı.....	186

Ek Şekil 83. CH-3 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.....	187
Ek Şekil 84. CH-4 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.....	187
Ek Şekil 85. CH-6 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.....	188
Ek Şekil 86. MCH-1 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	188
Ek Şekil 87. MCH-2 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	189
Ek Şekil 88. MCH-3 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	189
Ek Şekil 89. MCH-4 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	190
Ek Şekil 90. MCH-6 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	190
Ek Şekil 91. CH-1-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	191
Ek Şekil 92. CH-2-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	191
Ek Şekil 93. CH-3-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	192
Ek Şekil 94. CH-4-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	192
Ek Şekil 95. CH-6-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı....	193
Ek Şekil 96. MCH-1-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.	193
Ek Şekil 97. MCH-2-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.	194
Ek Şekil 98. MCH-3-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.	194
Ek Şekil 99. MCH-4-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.	195
Ek Şekil 100. MCH-6-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı.....	195

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
	No
Resim 3.1. Kullanılan Waters marka GPC cihazı ve sistemi.....	39
Resim 3.2. Kullanılan dijital polarimetre.....	40
Resim 3.3. Teorik çalışmaların yapıldığı sistem (IBM X-225 e-server).....	55

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
	No
Tablo 1.1. Yapı izomerleri ile ilgili birkaç örnek.....	18
Tablo 1.2. Gaussian programında sık kullanılan metodlar, bunların anahtar kelimeleri.....	23
Tablo 4.1. CH-1, MCH-1 ve CH-2 moleküllerinin ¹ H-NMR değerleri	57
Tablo 4.2. MCH-2, CH-3 ve MCH-3, CH-4 bileşiklerinin ¹ H-NMR değerleri	58
Tablo 4.3. MCH-4, CH-6 ve MCH-6 bileşiklerinin ¹ H-NMR değerleri	59
Tablo 4.4. CH-1, MCH-1, CH-2, MCH-2 ve CH-3 kodlu monomerlerin ¹³ C-NMR verileri.....	60
Tablo 4.5. MCH-3, CH-4, MCH-4, CH-6 ve MCH-6 kodlu monomerlerin ¹³ C-NMR verileri.....	61
Tablo 4.6. Elde edilen Polimerlerin ¹ H-NMR verileri (CDCl ₃).....	62
Tablo 4.7. Elde edilen Polimerlerin ¹ H-NMR verileri (CDCl ₃).....	63
Tablo 4.8. Elde edilen monomerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde).....	64
Tablo 4.9. Elde edilen monomerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde).....	65
Tablo 4.10. Elde edilen polimerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde).....	66
Tablo 4.11. Elde edilen polimerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde).....	67
Tablo 4.12. Elde edilen monomerlerin elementel analiz sonuçları	68
Tablo 4.13. Elde edilen monomer ve polimerlerin optikçe çevirme açıları...	69
Tablo 4.14. Elde edilen polimerlerin GPC sonuçları.....	69
Tablo 4.15. Elde edilen polimerlerin TG-TGA sonuçları.....	70
Tablo 4.16. CH-1 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar.....	71

Tablo 4.17. CH-2 kodlu bileşimin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar.....	72
Tablo 4.18. CH-3 kodlu bileşimin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar.....	73
Tablo 4.19. CH-6 kodlu bileşimin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar.....	74
Tablo 4.20. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin SigmaPlot programıyla B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ¹³ C kayma değerlerinin $\delta_{\text{hesaplanan}} = a \delta_{\text{deneysel}} + b$ eşitliğine karşılık gelen değerleri ve regresyon analizi.....	75
Tablo 4.21. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ¹ H kayma değerlerinin $\delta_{\text{hesaplanan}} = a \delta_{\text{deneysel}} + b$ eşitliğine karşılık gelen değerleri ve regresyon analizi.....	76

1. GİRİŞ

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı molekülün kimyasal bağlarla bağlanarak, oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [1-4].

Doğal polimerler, işlenmelerinde zorlukların yanı sıra yetersiz mekaniksel ve fiziksel özellikleri nedeniyle yerlerini yarı sentetik ve giderek sentetik polimerlere bırakmışlardır [1-4].

Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer molekülerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [2].

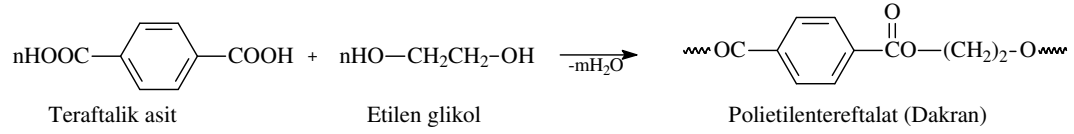
Yaşantımızın hemen her safhasında geniş ölçüde (polimerlere dayalı) plastik malzeme kullanılmaktadır. Poliüretan kauçuk yataktan, polivinil klorür (PVC) yer karolarına ve polistiren diş fırçalarına, akrilik veya polietilen tereftalat (poliester) gömlek ve elbiseye kadar verilebilecek ve sayısı olabildiğince arttırılabilecek bu örnekleri çoğaltmak mümkündür [3].

1.1. Polimer Türleri ve Polimerizasyon Reaksiyonları

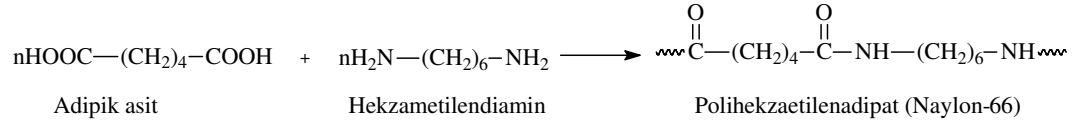
Sentetik polimerik maddeler, kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri denilen iki bölüme ayrılırlar [2]. Esas olarak reaksiyonların türüne göre sınıflandırılan sentetik yüksek molekülü bileşiklerin oluşum yöntemleri zincir polimerizasyonu, halka açılması polimerizasyonu, kademeli polimerizasyon, polikondenzasyon ve önceden birleşme reaksiyonu gerçekleşmiş polikondezasyon şeklinde sınıflandırılmaktadır [4].

1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Polietilentereftalat poliesteri ve polihekzaetilenadipat (Naylon-66)'ın oluşması bu tür reaksiyonlar için iyi bir örnektir:



Şema 1.1. Polietilentereftalat'ın oluşum reaksiyonu.



Şema 1.2. Polihekzaetilenadipat (Naylon-66)'ın oluşum reaksiyonu.

Bu reaksiyonlarda etilen glikol, tereftalik asit ve adipik asit, hekzaetilendiamin monomerleri kondenzasyona uğramıştır. Polimer birimlerini oluşturan ve polimer molekülü içerisinde aynı şekilde tekrarlanan kısımlara yinelenen birim denir. Yinelenen birim bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden farklıdır. Şema 1 ve şema 2 ile gösterilen reaksiyonlar bütün fonksiyonel gruplar tükeninceye kadar sürer.

1.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir.

Kondenzasyon polimerizasyonlar ile zincir polimerizasyonlarının mekanizmaları arasında önemli ayrılıklar yoktur.

Kondenzasyon polimerizasyonlarda,

- a) ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir,
- b) monomer daha reaksiyon başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda %1'den az monomer kalır,
- c) reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- d) yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
- e) reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir reaksiyonlarında ise;

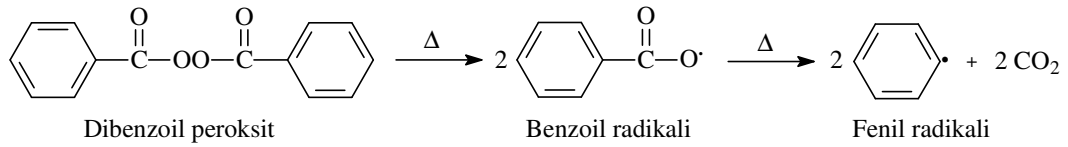
- a) monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar,
- b) monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır,
- c) makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir,
- d) reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez,
- e) reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda büyümekte olan radikal zincirleri bulunur [1].

1.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu: Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir. Aktif merkezlerin meydana gelişi, monomer katarak büyümesi ve sonlanması temel tepkimeleri yanında transfer tepkimeleri de radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır [3, 4].

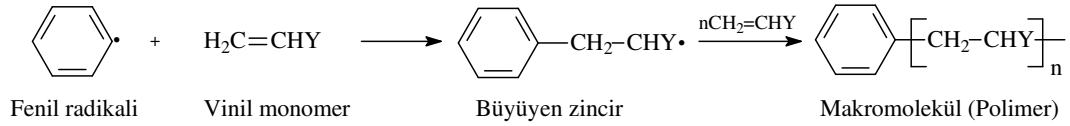
Serbest radikal polimerizasyonunda reaksiyonu başlatan ortaklanmamış tek elektronu bulunan bir radikaldir. Serbest radikaller, genel olarak katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş tek elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki

serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile başlatılan radikal zincir reaksiyonu katılma polimerizasyonlarına örnek verilebilir:

Serbest radikal polimerizasyonunda oluşan radikal miktarını kontrol etmek mümkün olamamakta istenen molekül ağırlığı dağılımına (HI) sahip polimerler elde edilememektedir.



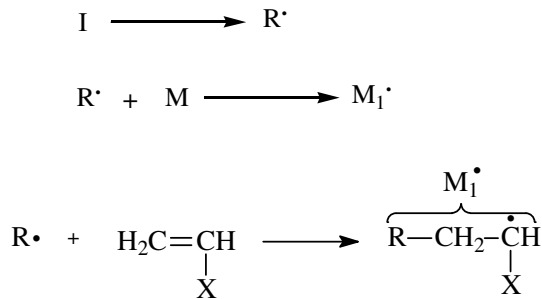
Şema 1.3. Dibenzoil peroksit radikalinin parçalanarak radikal oluşturması.



Şema 1.4. Fenil radikalleriyle vinil monomerin serbest radikal polimerizasyonu

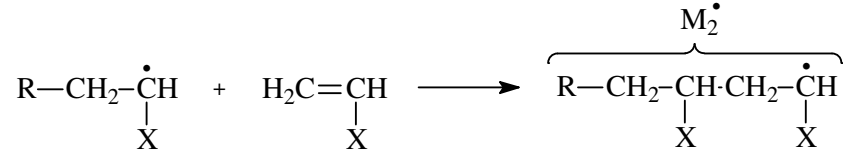
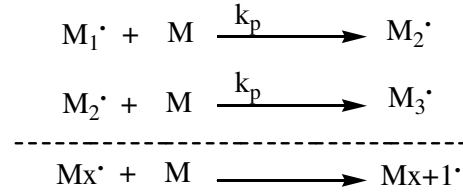
Serbest radikal polimerizasyonunun başlama, çoğalma ve sonlanma mekanizmaları aşağıda gösterildiği gibidir.

Başlama Reaksiyonu: Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan $M_1\cdot$ radikalleri meydana gelir. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama reaksiyonu iki basamaklı bir tepkimedir:



Şema 1.5. Serbest radikal polimerizasyonunda başlama basamağı.

Çoğalma Reaksiyonu: Büyüme basamağı başlama basamağında oluşan iki polimerik $M_1\cdot$ radikalinin monomer katarak zincirin uzamasıdır.

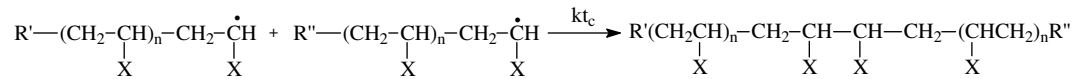


Şema 1.6.

Sonlanma Reaksiyonu: Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar.

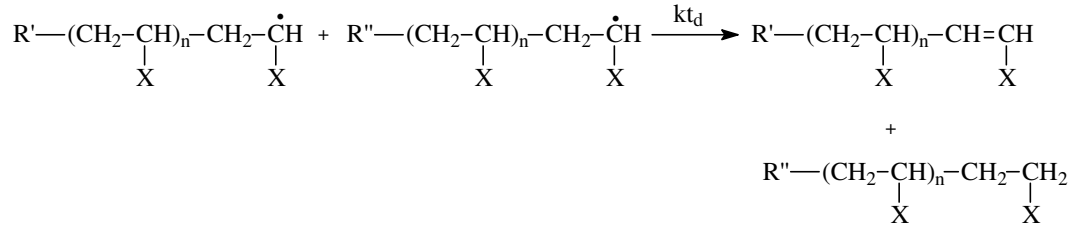
Radikallerin sonlanması, yani iki tek elektronun ortaklanması ya “birleşerek” veya “ayrılarak” olmaktadır.

Birleşerek sonlanma: Büyüyen iki zincir radikali karşılık birleşerek doymuş bir yapı oluşturmakta ve polimerizasyon ortamında monomer katarak radikal kalmamaktadır.



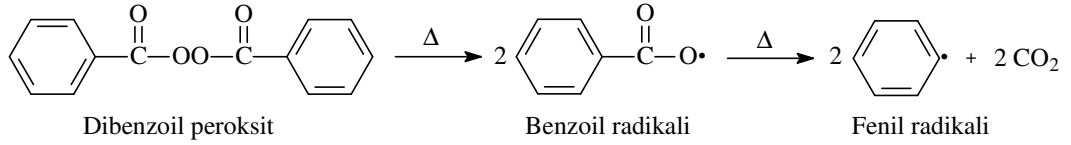
Şema 1.7.

Ayrılarak sonlanma: Eğer bir hidrojen atomu bir radikalın ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına “disproporsiyonla sonlanma” denir. Bu tür sonlanma ile iki polimer molekülü oluşmaktadır.

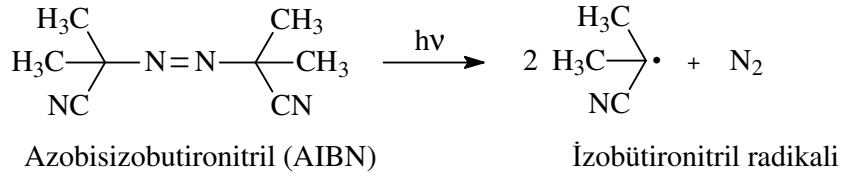


Şema 1.8.

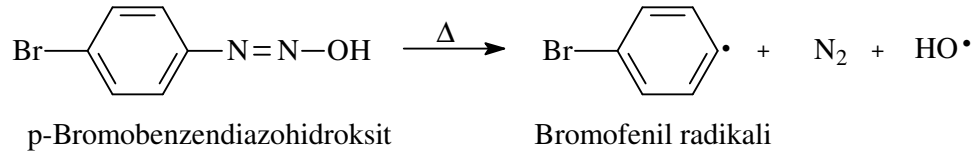
Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlıca Başlatıcılar: Yapıları ve parçalanma şekilleri aşağıda verilmiş olan bu başlatıcılar, ısı veya ultraviyole (UV) ışık altında parçalanarak radikal oluşturmaktadırlar.



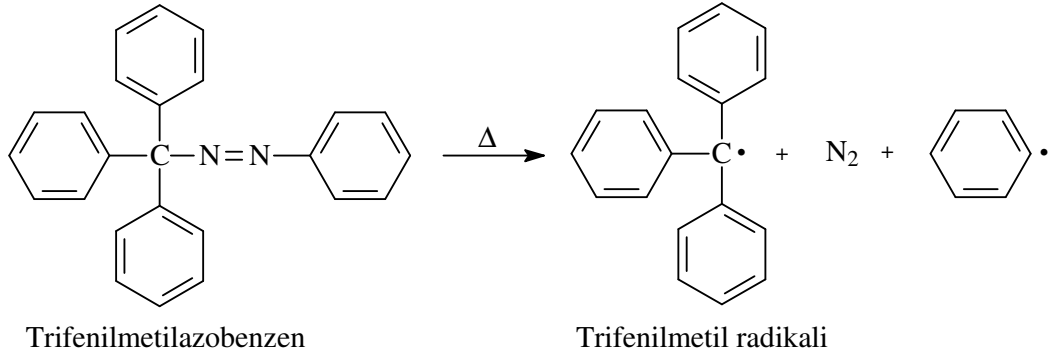
Şema 1.9.



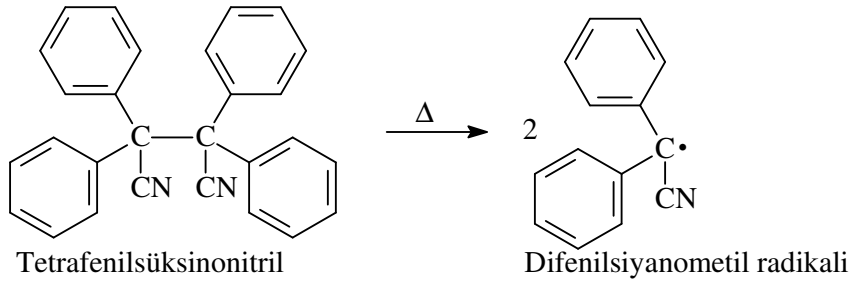
Şema 7.



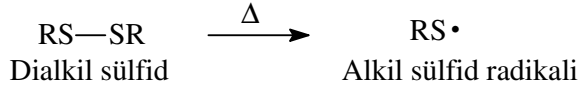
Şema 1.10.



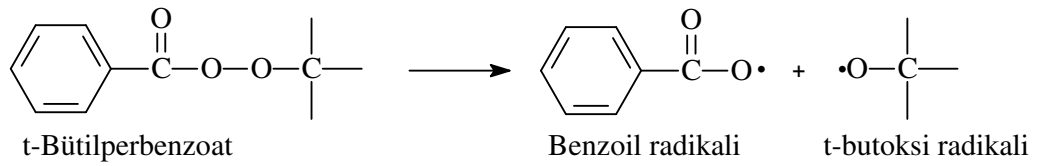
Şema 1.11.



Şema 1.12.



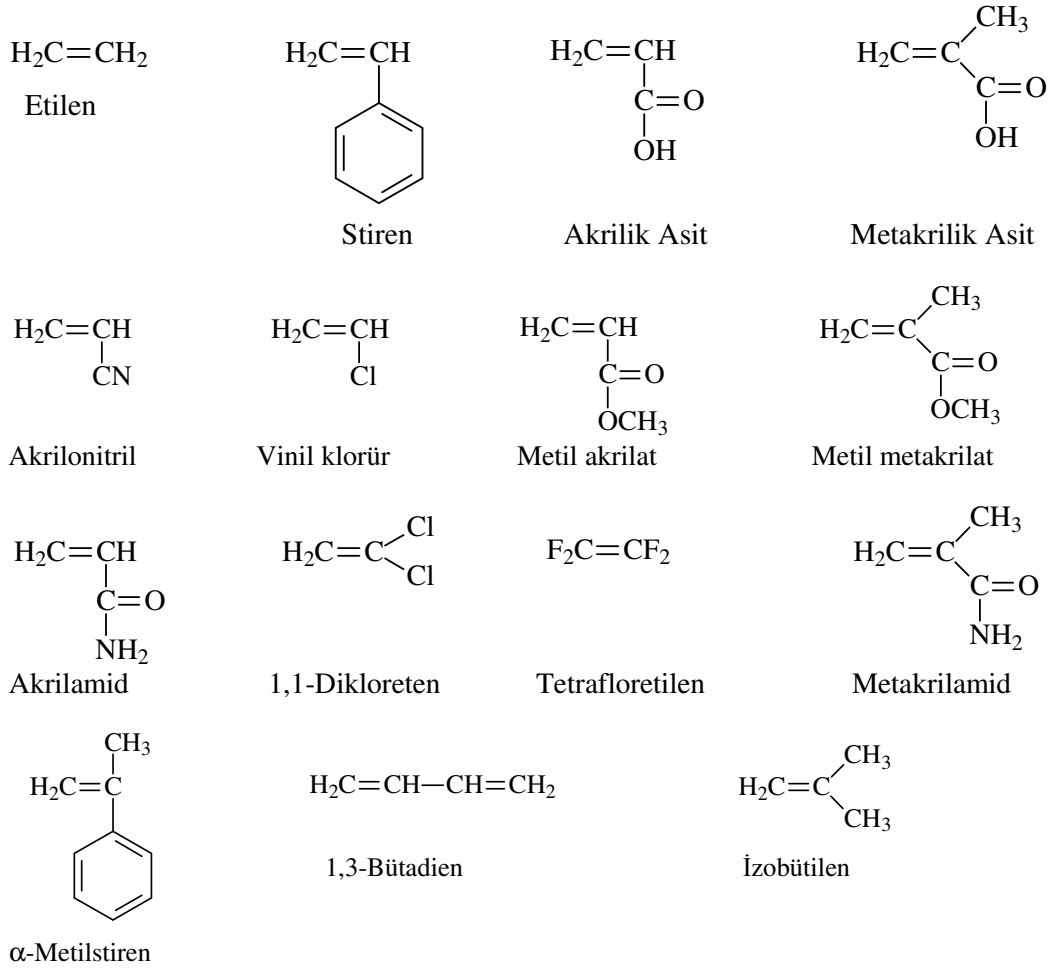
Şema 1.13.



Şema 1.14.

Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlıca Vinil Monomerler:

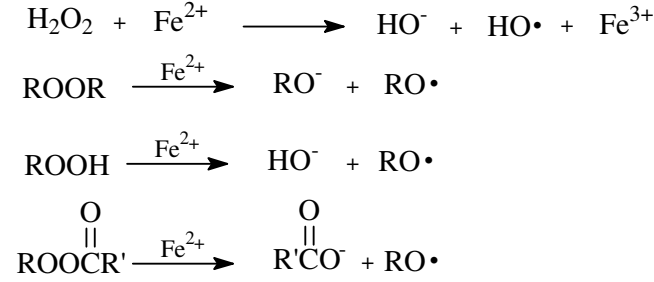
Aşağıda yapıları verilmiş olan monomerler serbest radikal polimerizasyonlarında sık kullanılan monomerlerdir.



Şema 1.15. Radikal polimerizasyonda kullanılan vinil monomerler.

1.1.2.2. Redoks Polimerizasyonu: Birçok yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu polimerizasyonu başlatabilecek radikaller oluşturmaktadır. Bu tip başlamalara, redoks başlaması, redoks katalizi veya redoks aktivasyonu denilmektedir. Redoks başlatımının en önemli avantajı çok geniş bir sıcaklık aralığında radikal üretimi makul değerlerde olmaktadır. Redoks başlatımında düşük sıcaklıklarda (0-50) veya daha düşük sıcaklıklarda başlatmanın mümkün olmasından dolayı polimerizasyon sıcaklığı tercihinde, termal olarak homoliz olan başlatıcılara nazaran redoks başlatıcıları daha büyük bir seçenek sunmaktadır [1, 5]. Redoks başlatıcı sistemlerinden bazıları aşağıda gösterilmiştir.

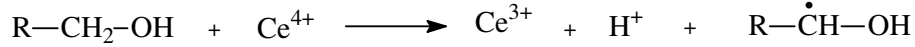
a) Peroksitlerle indirgeyici bir ajanın birleşiminden oluşan sistem: Sık kullanılan bir radikal kaynağıdır buna örnek olarak hidrojen peroksitin Fe^{+2} iyonu ile olan reaksiyonu örnek verilebilir. Fe^{+2} iyonları yapısında organik peroksitlerin çeşitli tiplerini içeren daha birçok bileşiğin bozunmasını sağlar [5].



Şema 1.16. Fe^{2+} /peroksit redoks sistemleri

Fe^{+2} iyonlarının yerine Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , ve Cu^{2+} gibi birçok indirgen kullanılabilir [5].

b) Organik-inorganik redoks çiftleri: Her zaman olmasa da genellikle organik bileşen yükseltgenerek radikal oluşumu sağlar buna örnek olarak bir alkolün Ce^{4+} , V^{5+} , C^{6+} ve Mn^{3+} iyonlarıyla yükseltgenmesi verilebilir.

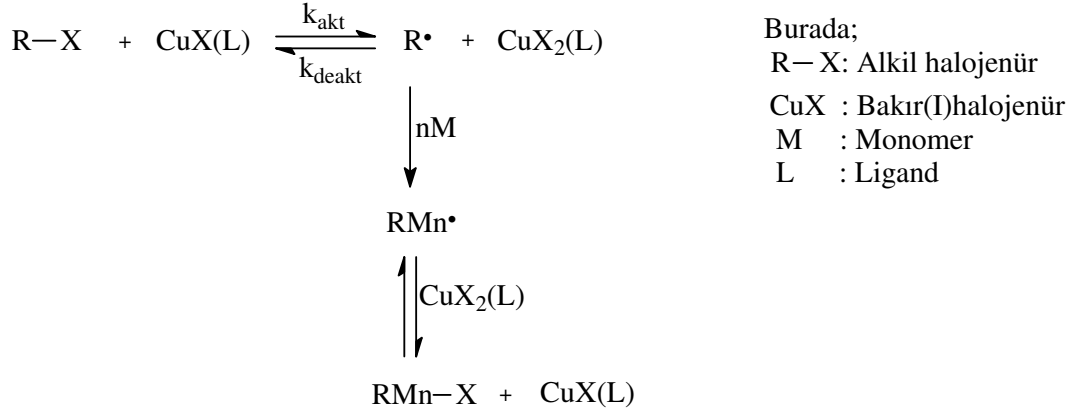


Şema 1.17.

1.1.2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP): Radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri de atom transfer radikal polimerizasyonudur.

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal kataliz yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma (Atom Transfer Radikal Addition-ATRA) reaksiyonları 1950'li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmuştur. Aynı yöntemin polimer kimyasına uygulanması, düşük molekül ağırlığı dağılımında, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır.

1990'lardan bu yana geliştirilen kontrollü serbest radikal polimerizasyon (ATRP), diğer metotlardan daha fazla uygulama alanı bulmuştur [5-7].



Şema 1.18. Bakır(I) esaslı Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması

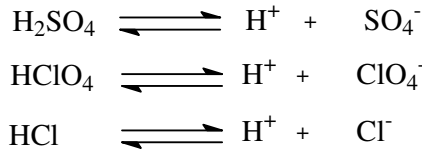
Atom transfer radikal polimerizasyonu, alkil halojenürden Mt^{I} /Amin komplekse halojen transferi ile oluşan radikalın monomere katılması ve halojen atomunun tersinir olarak büyüyen radikale geri transferi ile gerçekleşir. ATRP'nin başarısı aktivasyon ve deaktivasyon reaksiyon hız sabitlerinin arasındaki orana bağlıdır ($K = k_{\text{akt}}/k_{\text{deakt}}$) Genellikle K oldukça küçüktür. Bu durum, polimerizasyon süresince radikal konsantrasyonunun minimum olmasına ve böylece sonlanma reaksiyonlarının en aza indirgenmesine neden olmaktadır [6, 7].

1.1.2.4. İyonik Zincir (Katılma) Polimerleşmesi: Zincir reaksiyonu daha önce belirtilen serbest radikal mekanizmasından başka iyonik mekanizma üzerinden de yürüyebilir. İyonik karakterli zincir polimerleşmesinde, büyüyen zincirin monomer katan ucu katyonik karakterde ise olaya “katyonik polimerleşme”, anyonik karakterde ise “anyonik polimerleşme” denir [3, 4].

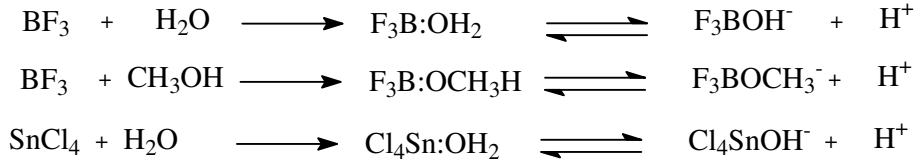
1.1.2.4.1. Katyonik Zincir Polimerleşmesi

Katyonik polimerleşmeye iyon çiftlerinin pozitif ucu katılır. Katyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak protonik asitler ve lewis asitleri kullanılmaktadır. Monomerlerin büyük

çoğunluğu serbest radikal polimerleşmesine uğradığı halde, iyonik polimerleşmeye uğrayan monomerlerin sayısı oldukça sınırlıdır. Katyonik polimerleşmeye “alkoksi, fenil, vinil, 1,1-dialkil” gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler yatkındır. Bunlar; H₂SO₄, HClO₄, HCl gibi kuvvetli asitler ve BF₃, BCl₃, BF₃.Et₂O (kompleksi), AlCl₃, TiCl₄ ve SnCl₄ gibi Lewis asitleridir. Vinil grubuna bağlı elektron salıcı grup içeren vinil monomerleri katyonik polimerizasyona uğramaktadır [3-5]. Katyonik polimerizasyonda başlama basamağı kullanılan başlatıcının türüne göre aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



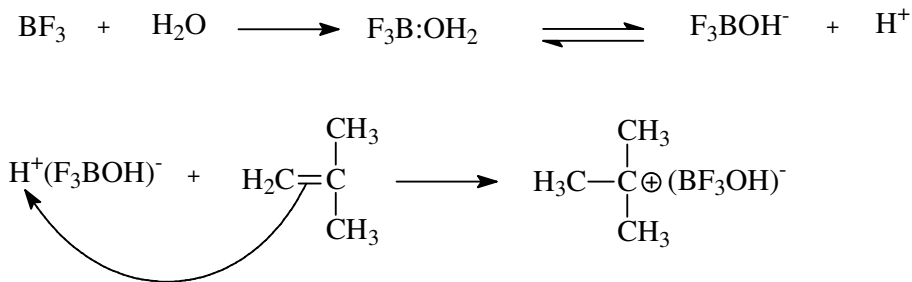
Şema 1.19. Kuvvetli asit kullanılarak gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonda başlama basamağı.



Şema 1.20. Lewis asit kullanılarak sulu ortamda ve metanol ortamında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonda başlama basamağı.

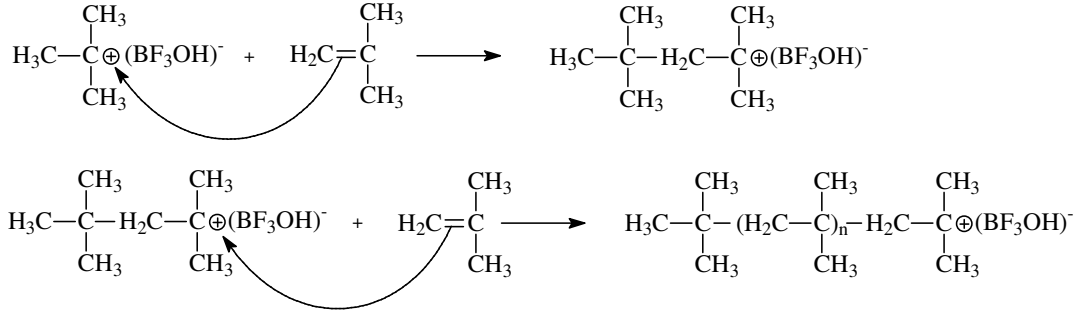
Sulu ortamda BF₃ katalizörlüğünde izobütülenin katyonik polimerizasyonu aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.

Başlama:



Şema 1.21. BF₃ katalizli başlama reaksiyonu

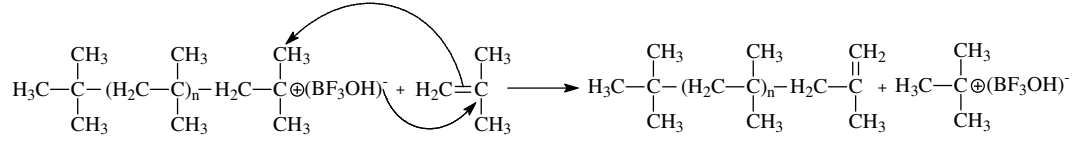
Çoğalma:



Şema 1.22. Katyonik polimerizasyonda çoğalma reaksiyonu

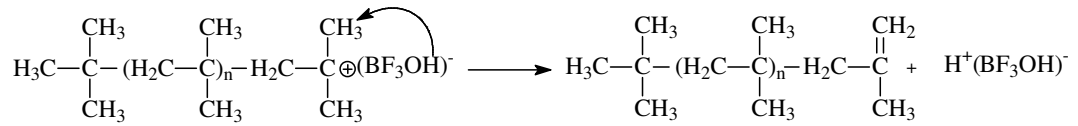
Sonlanma: Katyonik polimerizasyonda sonlanma, monomere zincir transferi ile sonlanma ve kendiliğinden sonlanma olmak üzere 2 şekilde olmaktadır.

Monomere zincir transferi ile sonlama:



Şema 1.23. Katyonik polimerizasyonda monomere zincir transferi ile sonlanma.

Kendiliğinden sonlanma:

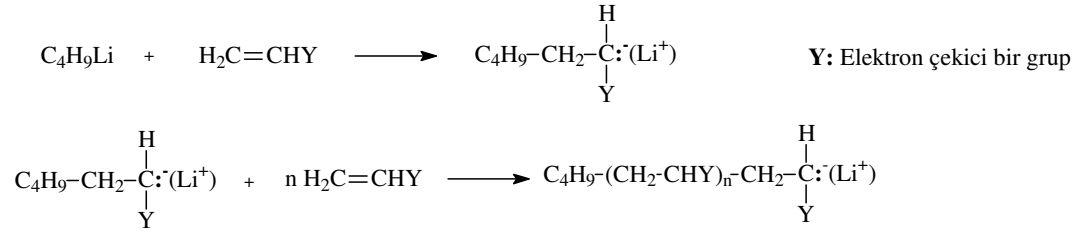


Şema 1.24. Katyonik polimerizasyonda kendiliğinden sonlanma.

1.1.2.4.2. Anyonik Zincir Polimerizasyonu

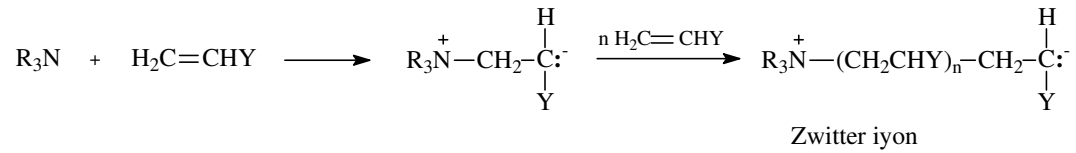
Anyonik polimerleşmeleri başlatmak için çeşitli bazik başlatıcılar kullanılır. Bunlar kovalent veya metal amidler, alkoksitler, alkoller, ariller, hidroksitler, siyanürlerdir. , Anyonik polimerleşmeye “nitril, karboksil, fenil, vinil” gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler daha yatkındır [3, 4].

a) **Nükleofilik başlatıcılar ile anyonik polimerizasyon:** Vinil monomerlerin n-bütillityum katalizörlüğünde anyonik polimerizasyonu aşağıdaki gibidir.



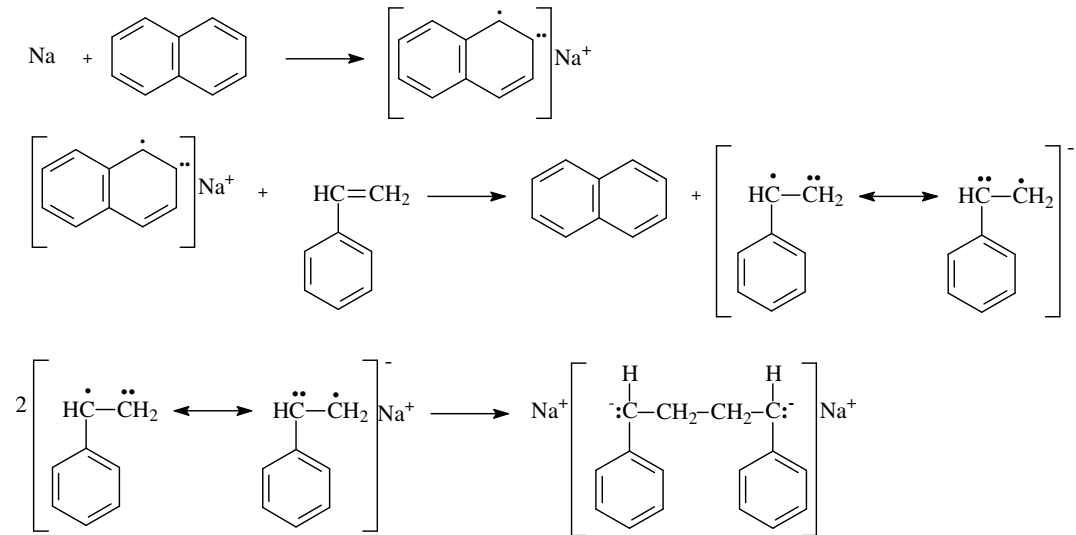
Şema 1.25. N-BuLi başlatımlı anyonik polimerizasyon.

Tersiyer amin ve fosfin gibi nötral nükleofiller başlatılan anyonik polimerizasyonların çoğalma aşamasında oluşan türlerin bir zwitter iyon karakterinde olduğu belirtilmiştir [5].

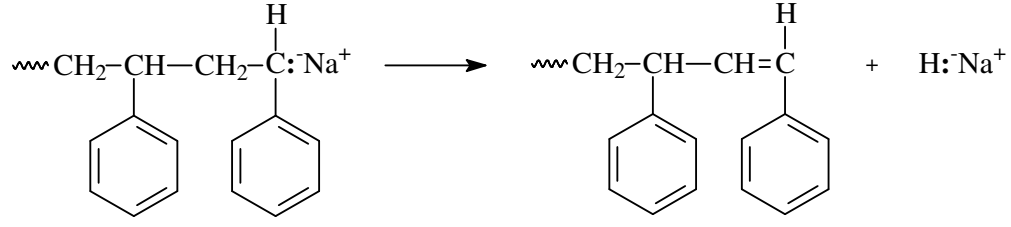


Şema 1.26. Tersiyer aminle başlatılan anyonik polimerizasyonda zwitter iyon oluşumu.

b) **Elektron transferi ile anyonik polimerizasyon:** Sodyum/naftalen gibi aromatik radikal anyonlarla anyonik polimerizasyon gerçekleştirilebilmektedir [5].



Şema 1.27. Sodyum/naftalen sistemiyle gerçekleştirilen anyonik polimerizasyonun başlama basamağı ve radikal anyonun dimerleşerek dikarbanyon oluşturması.



Şema 1.30. Büyüyen zincir anyonunda hidrür eliminasyonu.

Hidrür eliminasyonunu, oluşan allilik hidrojenin büyüyen zincir anyonuna transferi ile reaktif olmayan 1,3-difenilallil anyonu ve polimer oluşumu izlemektedir [5].

1.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılımı

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde veya endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5000-1000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez. Polimerin belirli bir amaçla uygulamasında, optimum yararlı koşulların sağlandığı bir molekül ağırlığı bölgesi bulunabilir. Bu nedenle, pratik uygulamalarda polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının denetlenmesi gereklidir [2, 5].

Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir.

Molekül ağırlığı sayı-ortalaması (\bar{M}_n), donma noktası alçalması(kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. (\bar{M}_n), bir polimer örneğinde bulunan moleküllerin toplam ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur.

Bu tanımlamaya göre, molekül ağırlığı sayı ortalaması,

$$\bar{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} = \frac{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}$$

Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması (\bar{M}_w), ışığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı \bar{M}_w ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{N_1 \cdot M_1^2 + N_2 \cdot M_2^2 + \dots}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots}$$

bağıntıları ile verilir. Burada W_i , M_x ağırlıklı moleküllerin ağırlık kesrini, N_i farklı molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerinin sayı kesrini gösterir.

Molekül ağırlığı viskozite-ortalaması (\bar{M}_v), viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır:

$$\bar{M}_v = \left[\sum W_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}$$

Burada a, bir sabiti gösterir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite-ortalaması, a=1 için eşittir. Genellikle, a=0,5-0,9 arasında değerler aldığından, $\bar{M}_v < \bar{M}_w$ olur.

Molekül ağırlığı sayı-, viskozite-, ağırlık-ortalaması için yukarıda verilen bağıntılar dikkatle incelendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin bu sıraya göre giderek önem kazandığı görülür. Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki farklar büyür.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, M_w/M_n oranı, heterojenlik indisi olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için M_w/M_n oranı birdir. Hemen bütün yapay polimerik maddelerde M_w/M_n birden büyük olup heterojenliğin büyümesi ile gittikçe büyüyen değerler alır.

1.3. Polimerlerin Erime Noktası (T_e) ve Camısı Geçiş Noktası (T_g)

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, öbürü ise camılaşmadır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camısı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir.

T_g sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camısı amorf bir ortamda dağılmış kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur. Amorf kütlelerin kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde, kırılğan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi (T_g ve T_e) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerle ise sadece T_e geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir [2, 5].

1.4. Polimerlerde Konfigürasyon ve Konformasyon

Bir molekülü oluşturan atomların molekül içinde düzenlenme şekline konfigürasyon denir. Etilen molekülü ele alınırsa $H_2C=CH_2$ yapısında karbon-karbon bağı biri σ ve diğeri Π bağı olan bir çifte bağıdır. Bu çifte bağı etilen molekülünün CH_2 gruplarının

dönmesini engelliği için konfigürasyonun düzlemsel olmasını gerektirir. Etilen molekülünün düzlemsel konfigürasyonu yapıdaki π bağı kırılmadan değişmez.

Çifte bağılı bileşiklere nazaran tekli bağı içeren bileşiklerde bağılı olan gruplar σ bağı etrafında dönme hareketi yapabilecekleri için bu bileşiklerde farklı konfigürasyonların meydana gelmektedir. Moleküllerdeki bu tür değişimler konformasyonel değişimler olarak adlandırılmaktadır.

Polimerlerde çok farklı konfigürasyon ve konformasyonlarda bulunabilir. Yapılarında çifte bağı içeren polimerlerde cis-trans izomerleşmesi gözlenir. Sentetik polimerlerde zincir üzerinde grupların hepsi aynı tarafta olduğu stereoizomer “izotaktik”, diğer konfigürasyon ise “sindiotaktik” izomer olarak adlandırılmaktadır. Taksisite terimi polimerlerdeki düzensizliği ifade eder [1-5].

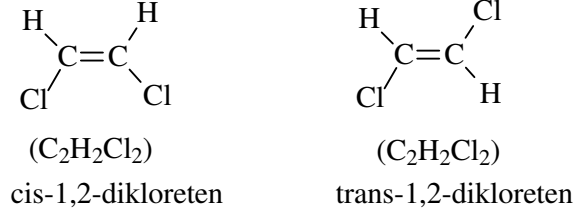
1.5. Stereokimya ve Kiral Moleküller

Aynı molekül formülüne sahip farklı bileşiklere izomer denir. Atomların birbirine farklı bir sıra ile bağlanmaları nedeniyle farklı izomere yapı izomerleri denmektedir. Tablo 1’de yapı izomerleriyle ilgili üç adet örnek verilmiştir [8, 9].

Tablo 1.1. Yapı izomerleri ile ilgili birkaç örnek

Molekül Formülü	Yapı İzomerleri	
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ Bütan	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$ İzobütan
C_3H_7Cl	$CH_3CH_2CH_2Cl$ 1-Kloropropan	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$ 2-Kloropropan
C_2H_6O	CH_3CH_2OH Etil alkol	CH_3OCH_3 Dimetil eter

Yalnızca atomların uzaktaki dizilişleri farklı olan izomerlere stereoizomerler denir. Aklenlerin cis-ve trans izomerleri stereoizomerlerdir. Aşağıda cis-1,2-dikloreten ve trans-1,2-dikloreten moleküllerinin yapısı gösterilmiştir.

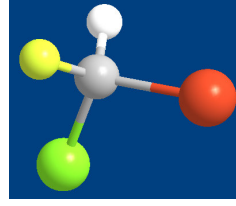
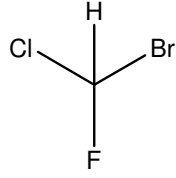


Şema 1.31. cis-1,2-Dikloreten ve trans-1,2-dikloreten moleküllerinin yapısı

cis-1,2-Dikloreten ve trans-1,2,-dikloreten aynı molekül formülüne sahip olmalarına karşın farklı bileşik oldukları için izomerdirler. C=C bağı düzlemsel olduğu için ve bağ etrafında dönme mümkün olmadığı için her iki izomer kolaylıkla birbirine dönüşemez. Her iki bileşikteki atomların bağlanma sırasının aynı olmasından dolayı stereoizomerler yapı izomeri değildirler. Bu iki bileşikte yalnız atomların uzaydaki düzenlenmeleri farklıdır [8, 9].

Stereoizomerler, enantiyomerler ve diastereomerler olarak iki genel sınıfa ayrılabilir. Enantiyomerler, molekülleri birbirinin ayna görüntüsü olan fakat birbiriyle çakışmayan stereoizomerlerdir. Diastereoizomerler ise moleküller birbirinin ayna görüntüsü olmayan stereoizomerlerdir. cis-1,2-Dikloreten ve trans-1,2,-dikloreten molekülleri birbirinin ayna görüntüsü olmayıp bunlardan herhangi biri aynaya karşı tutulursa diğer izomer görünmeyecektir. Bu nedenle cis-1,2-Dikloreten ve trans-1,2,-dikloreten stereoizomer olup birbirlerinin ayna görüntüsü olmadıklarından diastereomerdirler [8, 9].

Enantiyomerler yalnızca kiral olan bileşikler için geçerli bir kavramdır. Kiral bir molekül ayna görüntüsü ile aynı olmayan bir molekül olarak tanımlanır. Kiral molekül ile ayna görüntüsü birbirinin enantiyomeridir. Organik kimyada ise kiralite bir molekülde karbon atomuna dört farklı grup bağlanmışsa meydana gelir [8, 9]. Buna örnek olarak bromokloroflorometan molekülü örnek verilebilir.



Şema 1.32. Bromokloroflorometanın üç boyutlu ve çizgisel molekül formülü.

Bromokloroflorometanın kendisi ve ayna görüntüsü üst üste çakışmadığı için kiraldir [8, 9].

Her kiral molekülün ayna görüntüsü kendisinin enantiyomeridir. Enantiomerler aynı erime ve kaynama noktasına, aynı kırma indisine, aynı çözücülerde aynı çözünürlüğe, aynı infrared spektrumlarına sahip olmalarına karşın düzlem polarize ışığı sağa (+) veya sola (-) çevirmeleri sayesinde farklırlar [8, 9].

Işık bir polarlayıcıdan geçirildiğinde, polarlayıcının elektriksel alanla etkileşimi; polarlayıcıdan çıkan ışığın elektriksel alanı (ve ona dik olan manyetik alan) yalnızca bir düzlemde titreşirler. Bu ışığa düzlem polarize ışık denilmektedir

Bir enantiyomer çözeltisi içinden ışık geçerken, düzlem polarize ışığın çevrilme derecesi karşılaştığı kiral moleküllerin sayısına bağlıdır. Bu çevrilme derecesi tüpün uzunluğuna ve enantiyomerin derişimine bağlıdır. Tespit edilen çevrilmeleri, standart temele dayalı olarak vermek için özgül çevirme $[\alpha]$ aşağıdaki bir eşitlik ile hesaplanmaktadır [8, 9].

$$[\alpha] = \alpha/c.l$$

Burada; $[\alpha]$ = özgül çevirme

α = gözlenen çevirme

c = g/mL cinsinden yoğunluk

l = desimetre cinsinden tüpün uzunluğu (1 dm = 10cm)

1.6. GAUSSIAN NMR Hesaplamaları

Gaussian birçok bilgisayarlı teorik hesap programlarından biridir. Gaussian programının birçok sürümü olmakla beraber bu çalışmada teorik NMR hesaplamalarında *Gaussian 03* sürümü kullanıldı.

Gaussian 03 ile gaz fazda ve çözeltide birçok molekülün reaksiyonları ve aşağıda belirtilen özellikleri tahmin edilebilmektedir [10, 11].

- Moleküler enerjiler ve yapılar (strüktürler)
- Enerjiler ve geçiş hallerinin yapıları (strüktürleri)
- IR ve Raman spektraları
- Bağ ve reaksiyon enerjileri
- Reaksiyon gidiş yolu (pathway)
- Moleküler orbitaller
- Atomik yükler
- Multipole momentler
- NMR özellikleri
- Spin-spin kapling sabitleri
- Optik çevirmeler
- Titreşim dönme kapling
- Elektron ilgisi ve iyonlaşma potansiyelleri
- Termokimyasal özellikler

Hesaplamalar gaz fazı veya çözelti fazı sistemlerinde, temel veya uyarılmış hallerde yapılabilmektedir [10, 11].

1.6.1. Hesaplama Kimyası

Kimyacıların çoğu model kullanmaktadır. Kimya öğrencileri moleküllerin yapılarını anlamak ve görselleştirmek için plastik modellerden yararlanmaktadır. Son yıllarda hem öğrenciler hem de deneyimli araştırmacılar aynı amaçla kimyasal çizim programları kullanmaya başlamışlardır [11].

Hesaplama (computational) kimyasının içinde moleküllerin yapıları ve reaktiviteleri için, moleküler mekanik (molecular mechanics) ve elektronik yapı teorisi (electronic structure theory) olmak üzere iki geniş alan bulunmaktadır. Her ikisi de aynı tip hesaplamaları gerçekleştirmektedir [11, 12].

1.6.2. Moleküler Mekanik Metodları: Moleküler mekanik simülasyonları moleküllerin yapılarını ve özelliklerini tahmin etmek için klasik fizik yasalarını kullanmaktadır. Moleküler mekanik metodları MM3, HyperChem, Quanta, Sybyl gibi çoğu bilgisayar programında bulunmaktadır [11, 12].

1.6.3. Elektronik Yapı Metodları: Elektronik yapı metodları hesaplama temellerinde klasik fizik yasalarından ziyade kuantum mekaniği yasalarını kullanmaktadır. Bir molekülün enerjisi ve bununla ilgili özellikleri gibi kuantum mekanikleri Schrödinger eşitliğinin çözümüyle mümkün olmaktadır. Herhangi bir en küçük sistem için Schrödinger eşitliğinin hesaba dayalı kesin çözümleri pratik değildir. Elektronik yapı metodları çeşitli matematiksel yaklaşımlarla Schrödinger eşitliğinin çözümünü tanımlamaktadır [11, 12]. İki önemli elektronik yapı metodu bulunmaktadır:

- Yarı Denel Metodlar (Semi Empirical Methods): Temel setleri AM1, MINDO/3 ve PM3'tür. Hesaplamaların basitleştirilmesi için deneysel verilerden türetilmiş parametreleri kullanmaktadır [13].
- Başlangıç Metodları (Ab Initio Methods) : Yarı denel metodlar ve moleküler mekanik metodlarının her ikisine de benzememektedir. Hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmamaktadır [13].

1.6.4. Yoğunluk Fonksiyonu Metodları (DFT): DFT metodları, son yıllarda elektronik yapı metodlarının üçüncü bir sınıfı olarak geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu DFT metodları birçok yönden başlangıç metodlarına benzemektedir. DFT hesaplamaları en az başlangıç metodu (ab initio) kadar Hatree-Fock teorisine gereksinim duymaktadır [11, 12].

1.6.5. Gaussian Programının Kullandığı Metodlar: Gaussian programı, farklı yaklaşım metodlarına (çoğunlukla başvurduğu teorinin farklı bir seviyesini içeren) prosedürlerin bir hiyerarşisini içermektedir. [11, 13]. Gaussian metodları bazı hesaplama tiplerinde mükemmel sonuçlar vermektedir [12,14]. Gaussian programında sık kullanılan metodlar, bunların anahtar kelimeleri ve kullanılabilirlikleri verilmiştir:

Tablo 1.2. Gaussian programında sık kullanılan metodlar, bunların anahtar kelimeleri

Anahtar Kelimeler	Metod	Kullanılabilirlik
HF	Hatree-Fock İstikrarlı Alan	2. türev yoluyla
B3LYP	Becke-stili-3-Değişken Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu kullanır.)	2. türev yoluyla
MP2	2. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori	2. türev yoluyla
MP4	4. Derece Møller-Plesset Düzensizlik Teori	Yalnızca enerjiler

1.6.6. Tek Hedefli Enerji Hesaplamaları: Gaussian ile tek hedefli enerji hesaplamaları, ele alınan molekülün belirlenmiş geometrik yapısına ilişkin bir enerji hesabıdır. Bu hesaplama sonuçlarının doğruluğu ele alınan molekülün giriş (input) için kullanılan strüktürlerine bağlıdır. Bulunan enerji değeri Hatree cinsindedir (1 Hatree 627,51 kcal/mol'dür.) [11].

1.6.7. Geometri Optimizasyonları: Bilindiği gibi bir moleküldeki farklı yapısal değişiklikler genellikle enerji ve diğer özelliklerde farklılıklar meydana getirmektedir. Bu nedenle bir molekülün en doğru hesaplamalarının yapılabilmesi için o molekülün uzaydaki en kararlı (optimize) halinin yani en düşük enerjili halinin tespit edilmesi gerekmektedir [11].

1.6.8. Frekans Hesaplamaları: Frekans hesaplamaları bir seri farklı amaçla kullanılmaktadır [11].

- Moleküllerin IR ve Raman spektralarının tahmini,
- Bir geometri optimizasyonu için güç sabitlerinin hesabı,
- Potansiyel enerji yüzeylerinde durağan kısımların doğasının tespit edilmesi.

1.6.9. NMR Özelliklerinin Tahmini: Tek hedefli enerji hesaplamaları bağlamında, NMR anahtar kelimesini içeren teorik ^1H ve ^{13}C NMR hesaplamaları yapılabilmektedir [11].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kiral Vinil Polimerlerin Sentezi ve Polimerizasyonu

Doğal olarak oluşan polimerlerin çoğu optikçe aktiftir. Kiralitelelerinden kaynaklanan fonksiyonları ve özelliklerinden dolayı sentetik optikçe aktif polimerler üzerine çok fazla araştırmalar yapılmaktadır. Son yirmi yıldır, polimerik reaktif ve asimetrik sentezlerde katalizör olarak, kromatografik destekler, kolesterik sıvı kristal polimerlerin hazırlanmasında kiral materyaller olarak, lineer olmayan optik özellikli polimerler ve ferroelektrik polimerlerin sentezi uygulamalarında kiral polimerlerin kullanımı gittikçe artmaktadır [15, 16, 18-20, 39, 40]. Ayrıca sentetik optikçe aktif polimerlerin yaşayan sistemlerde etkili olabilme olasılıklarından dolayı günümüzde oldukça ilgi çekmektedirler [15, 16, 18-20, 39, 40].

Optikçe aktif polimerler, optikçe aktivitenin kaynağına bağlı olarak üç kategoriye ayrılabilir [15, 16, 18-20, 39, 40]:

- Yan zincir kiralite
- Ana zincir kiralite ve
- Konformasyonel kiralite

2.1.1. Yan Zincir Kiraliteye Sahip Polimerlerin Sentezi: Yan zincir kiral polimerler, optikçe aktif monomerlerin polimerizasyonu, kimyasal reaksiyonlar yoluyla optikçe inaktif polimerlerin yapısına optikçe aktif grupların sokulması ve optikçe aktif katalizörler veya başlatıcılar kullanılarak rasemik monomerlerin asimetrik polimerizasyonu yoluyla elde edilebilmektedirler [15, 16, 18-20, 53].

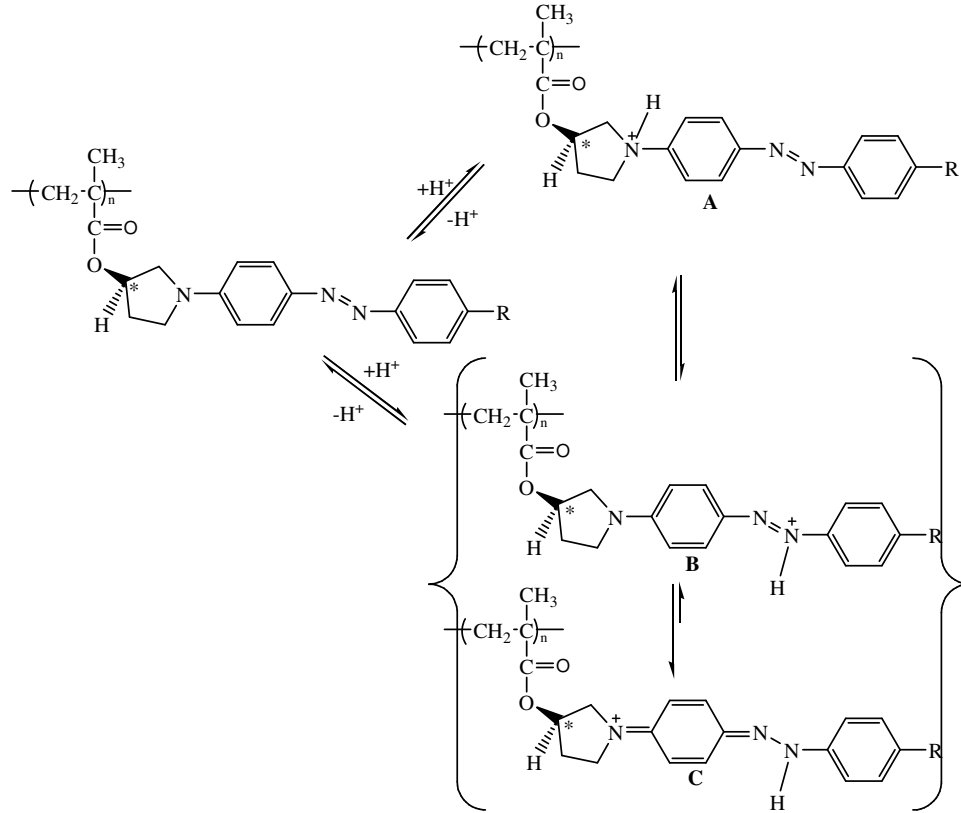
2.1.2. Ana Zincir Kiraliteye Sahip Polimerlerin Sentezi: Ana zincirden kiraliteye sahip optikçe aktif vinil polimerler, optikçe inaktif prokiral monomerlerin asimetrik polimerizasyonu veya prokiral monomerlerin optikçe aktif destekler kullanılarak polimerleştirilmesi yoluyla hazırlanmaktadır [15, 16, 18-20, 39, 52, 53].

2.1.3. Konformasyonel Kiraliteye Sahip Polimerlerin Sentezi: Konformasyonel kiraliteye sahip polimerler, asimetrik heliks-duyarlı-seçici polimerizasyon yoluyla elde edilmektedirler [15, 16, 52, 53].

Optikçe aktif polimerlerin sentezi ya monomer, katalizör, başlatıcı ya da ayırma ortamının optikçe aktif olmasını gerektirmektedir [15, 16, 18-20, 39, 40, 52, 53].

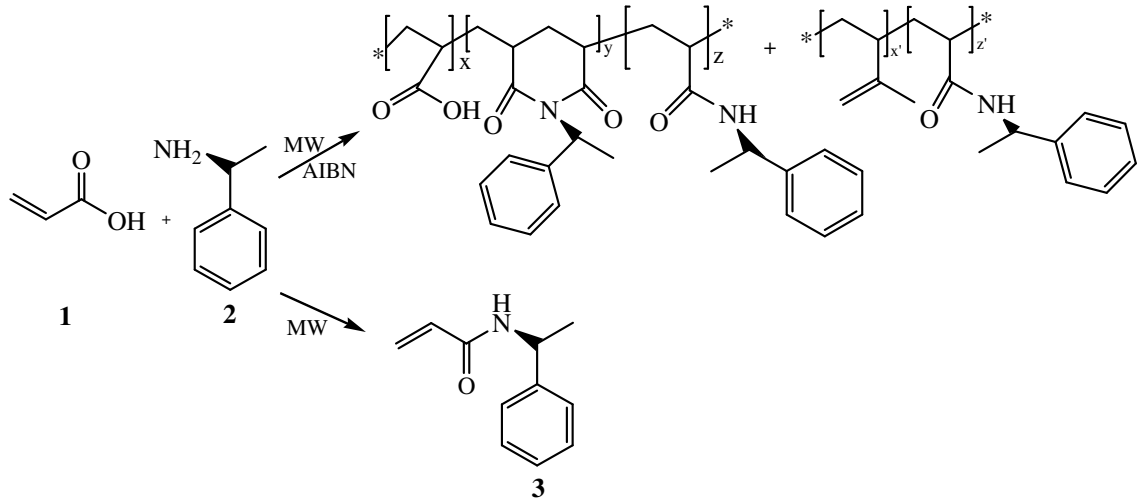
Optikçe aktif polimerler asimetrik elektrosentez, polarizasyon-seçici elektro-optik cihazlarda ve enantiyoseçici ayırmada da kullanılmaktadır [17].

L. Angiolini ve diğerleri yeni bir sınıf kiral azo-polimerlerle protik asitler arasındaki etkileşimi göstermişlerdir. Deneyler spin kaplamayla (spin coating) oluşturulan amorf ince filmler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon şema 2.1.'de gösterilmiştir [18].



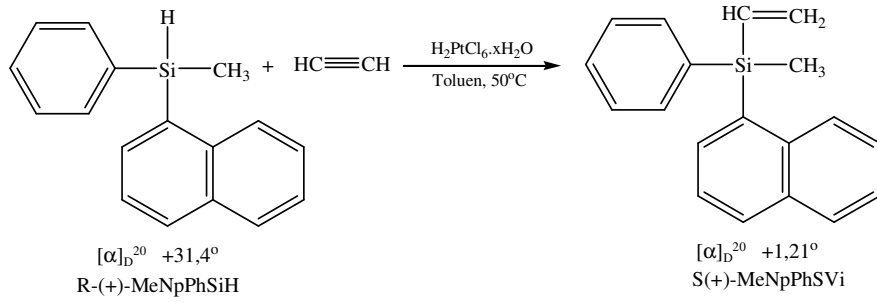
Şema 2.1.

Hem organik kimya hem polimer kimyasında son yıllarda yapılan yayınların artan sayıda bir bölümü mikrodalgaların kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Vinil monomerlerin radikalik olarak mikrodalga aktivasyonu ile polimerleştirilebileceği rapor edilmiştir. Kiral polimerler üzerine yapılan çalışmalar polimer kimyasında etkileyici bir alan oluşturmaktadır. Optikçe aktiflik tercihen kiral bir monomerin polimerizasyonu yoluyla meydana gelmektedir. Kiral (R)-N-(1-feniletıl)-akrilamid, ek bir aktivasyon yapılmadan ve çözücüsüz ortamda mikrodalga ışınlanmasıyla akrilik asit ve (R)-1-feniletılamin'den doğrudan elde edilmiştir [19]. Reaksiyon şema 2.2'de gösterilmiştir.



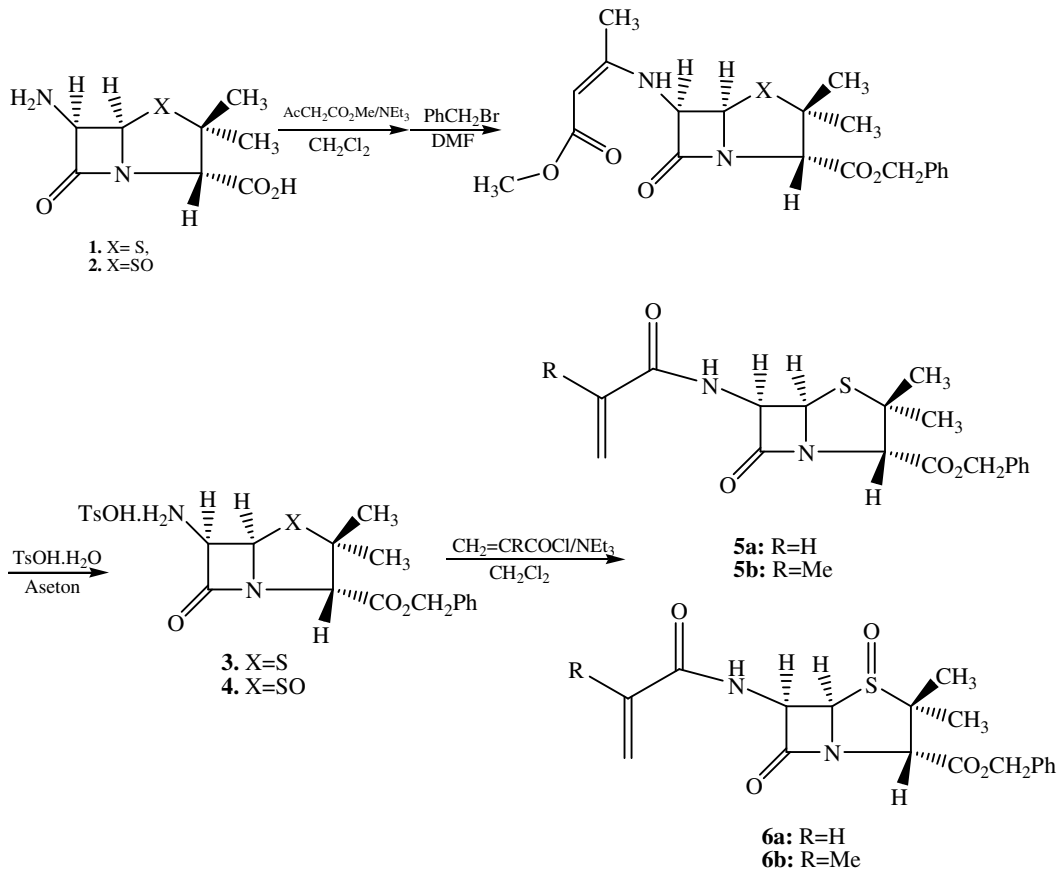
Şema 2.2.

Asetilenin, R-(+)-metil-1-naftıl-fenilsilan (R-(+)-Me-Np-PhSi*H) gibi kiral bir silan ile $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ katalizörlüğünde hidrosililasyonu, konfigurasyon retensiyonu ile asimetrik silikon merkezli bir kiral vinil silan meydana getirmekte veya ılımlı koşullar altında ($50^\circ C$) yüksek verimlerde (85%) yüksek optikçe aktifliğe sahip sililetilen (S-(+)-MeNpPhSi*Vi) meydana getirmektedir. Kiral sililetilen monomerinin bir akiral başlatıcı n-BuLi ile anyonik polimerizasyonu $[\alpha]_D^{20} -28,1^\circ$ 'nin üzerinde olan optikçe aktif polimerler vermektedir. Bu arada rasemik monomerin bir kiral başlatıcı n-BuLi/spartein ile olan polimerizasyonlar $[\alpha]_D^{20} +275^\circ$ 'nin üzerinde çevirme açısına sahip polimerler meydana getirmektedir. Böylece polimerlerin optikçe çevirme değerleri monomer ve katalizörün farklı kombinasyonlarıyla kontrol edilebilmektedir [20]. Reaksiyon şema 2.3'te gösterildiği gibidir.



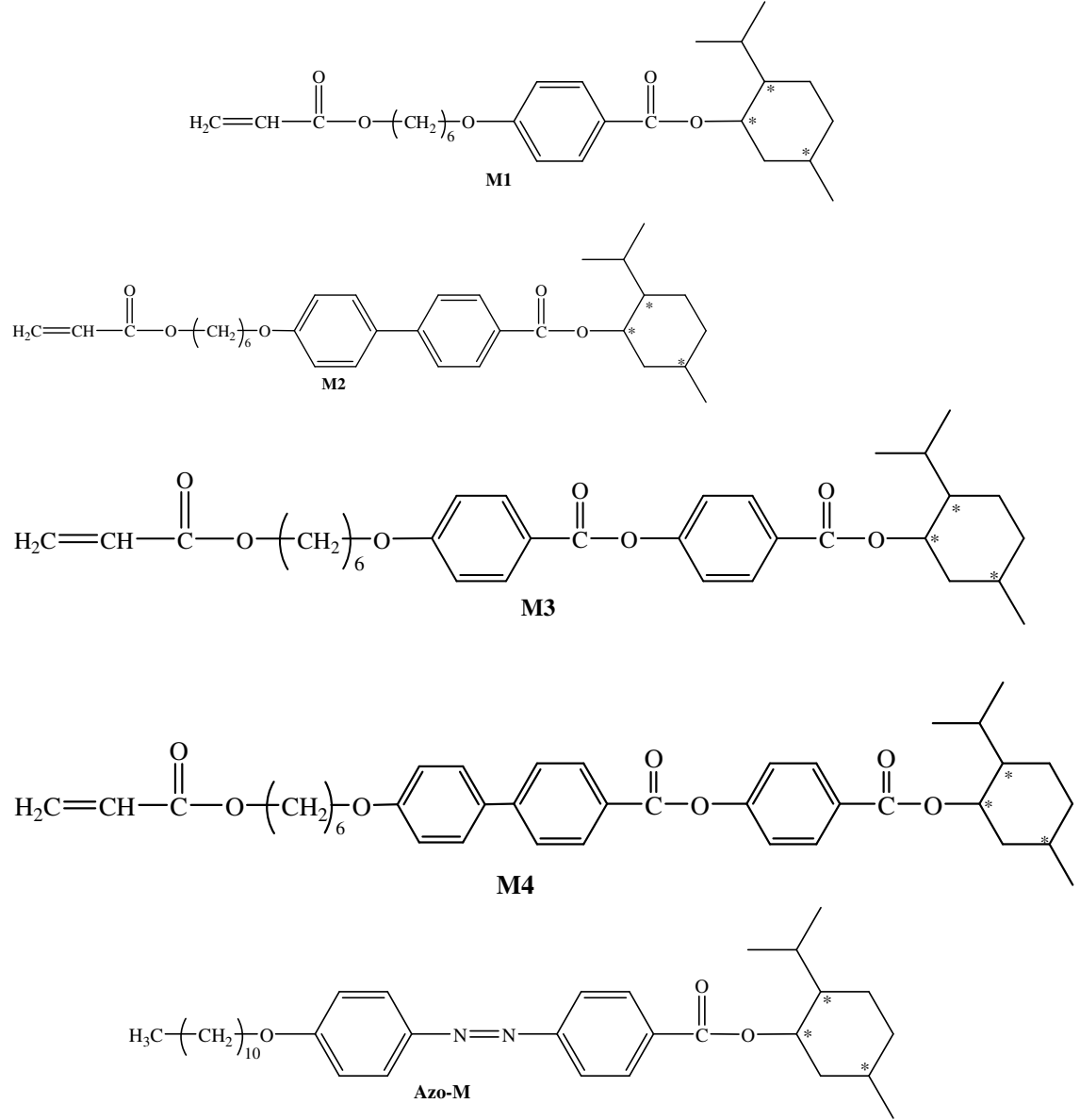
Şema 2.3.

Penisilin grupları içeren optikçe aktif düzlemsel iki halkalı dört yeni vinil monomer sentezi ve bunların polimerizasyon davranışları incelenmiştir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan penisilin ana iskeleti, 6-aminopenisilik asit (1,6-APA, (2R, 5R, 6R)-6-amino-1-aza-3,3-dimetil-7-okso-4-tiyabisiklo[3.2.0] heptan-2-karboksilik asittir. Vinil monomerler şema 2.4'e göre sentezlenmiş ve bu vinil monomerler radikalik olarak polimerleştirilmiştir [21].



Şema 2.4.

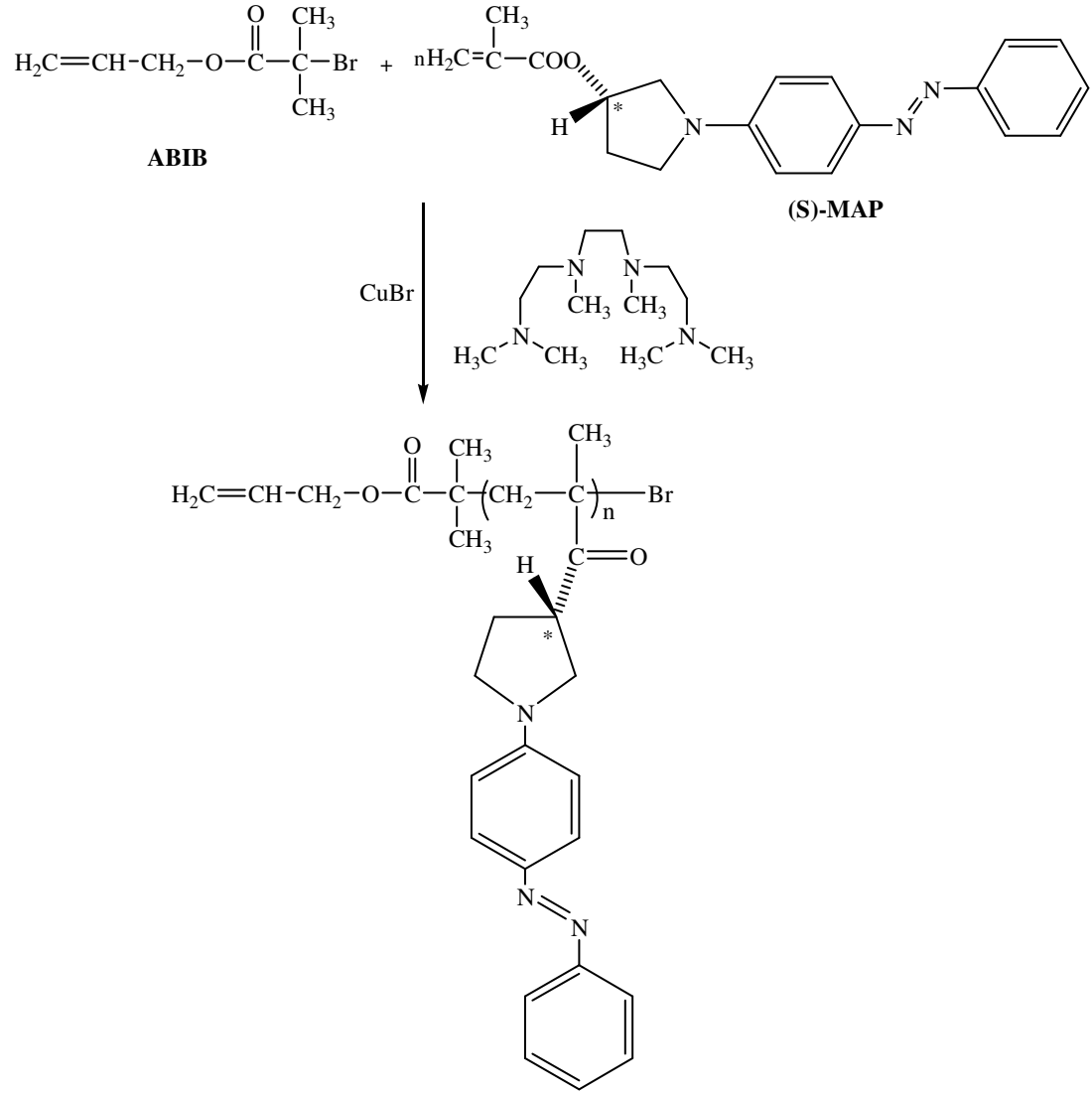
Uç kısımları (-)-mentil grupları olan çeşitli halkalara sahip, fotoizomerize olabilen azobenzen (Azo-M) bileşiği ile monomerik kiral bileşiklerin bir serisi (M1-M4) sentezlenmiştir. Kiral monomerlerin homopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [22]. Reaksiyon şema 2.5'te gösterildiği gibidir.



Şema 2.5.

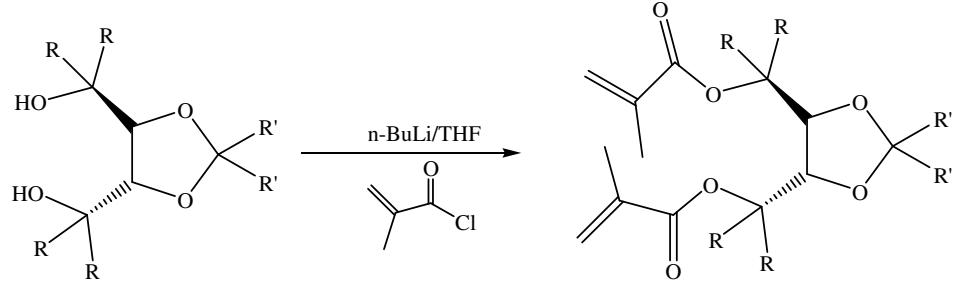
L. Angiolini ve diğerleri yan zincirde azoaromatik gruplar içeren optikçe aktif polimerler sentezlemek için başlatıcı olarak allil-2-bromoizobutirat (ABIB) ve ligand olarak 1,1,4,7,10,10-hekzametiltriütilenotetramin (HMTETA) kullanarak atom transfer

radikal polimerizasyonu (ATRP) üzerine yeni bir yaklaşım rapor etmişlerdir. ATRP tekniği kiral gruplar ihtiva eden bir seri homopolimer olan poli[(S)-3-metakriloiloksi-1-(4-azobenzen)pirolidin] {poli[(S)-MAP]} polimerlerini sentezlemek için başarılı bir şekilde kullanılmıştır [23]. Reaksiyon şema 2.6'da gösterildiği gibidir.



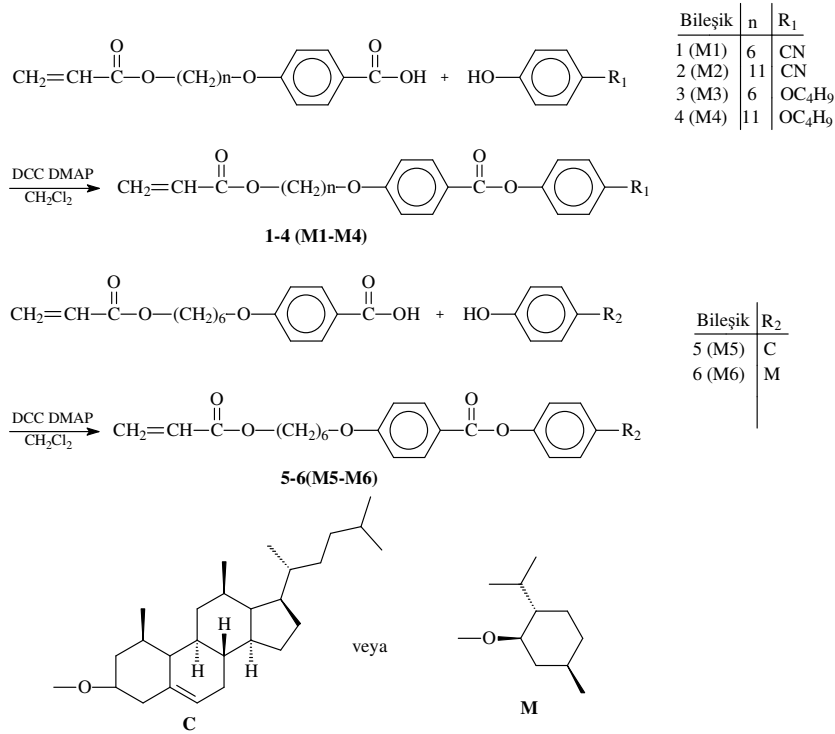
Şema 2.6.

N-metilpirolidon (NMP) veya n-butil lityum varlığında bir seri diol ile metakriloil klorürün reaksiyonundan şema 2.7'de gösterilen bir seri vinil monomer elde edilmiş ve bu monomerler serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmiştir [24].



Şema 2.7.

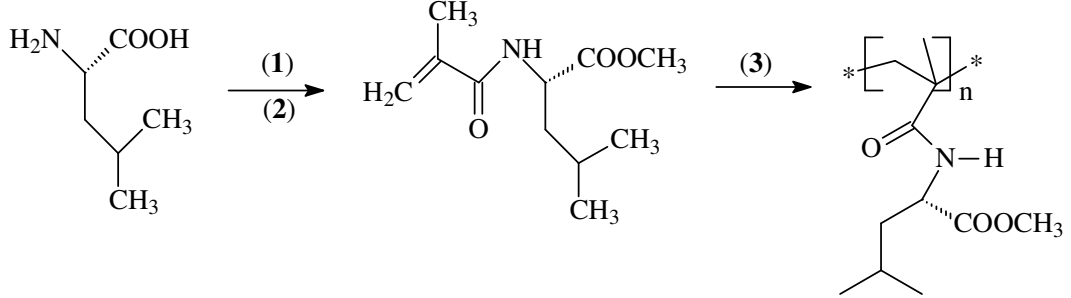
Beş dişli kiral gruplara sahip, yan zincirde sıvı kristalin poliakrilatların bir serisi sentezlenmiştir. Yan zincirde elektron salan $-\text{OC}_4\text{H}_9$ terminal gruplarının varlığının sıvı kristalin fazlar için yararlı olduğu tesbit edilmiştir. Elde edilen monomerlerin kopolimerizasyonu yapılmış ve kopolimerlerin fiziksel özellikleri incelenmiştir [25]. Sentez reaksiyonu şema 2.8’de gösterildiği gibidir.



Şema 2.8. M1-M6 monomerlerinin sentez aşamaları (disikloheksilkarbodiimid (DCC)/4-dimetilaminopiridin (DMAP)).

Aminoasit etkili optikçe aktif gruplar içeren; kontrollü sayıca molekül ağırlığına sahip ve bağıl heterojenlik indeksi düşük poli[N-metakriloil L -Lösin ester] (PMALM)

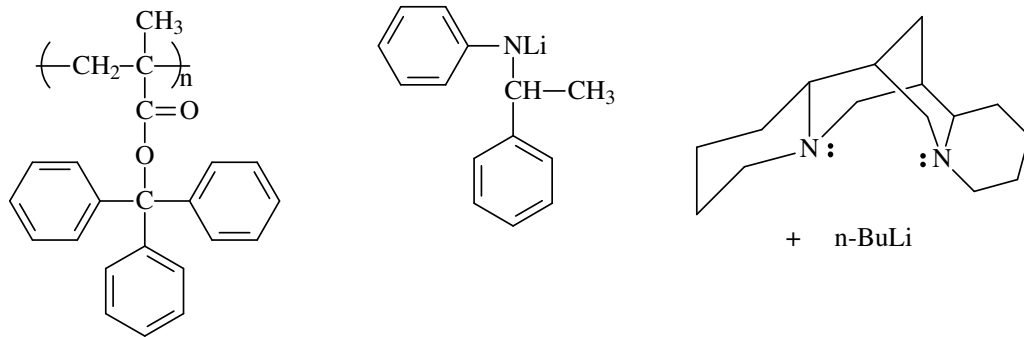
poliakrilamidin senteziyle ilgili bir yöntem rapor edilmiştir [26]. Sentez reaksiyonu aşağıda şema 2.9'da gösterildiği gibidir.



Şema 2.9. ATRP yoluyla amino asit grupları içeren optikçe aktif polimerin sentezi. (1) $\text{SOCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, (2) metakrilolil klorür/EDC.HCl/ $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, (3) $\text{CuBr}/\text{Tris}(2\text{-dimetilaminoetil})\text{amin}$ (Me_6TREN)

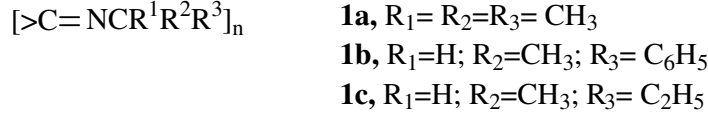
DNA ve proteinler gibi biyolojik makromoleküller, sağdan çift sarmal veya tek a-sarmal gibi eşsiz spesifik yapıya sahiptirler. Kimyacılar biyolojik sarmallardan ilham alarak kontrollü sarmala sahip polimerler sentezlemeye çalışmaktadırlar [27].

Lityum-(R)-N-(1-feniletıl)anilid ve (-)-spartein-n-butillityum kompleksleri kiral katalizörler olarak kullanılarak trifenilmetil metakrilat (TrMA)'ın optikçe aktif polimerleri hazırlanmıştır [28]. Aşağıda elde edilen polimerin ve katalizörlerin yapıları gösterilmiştir.



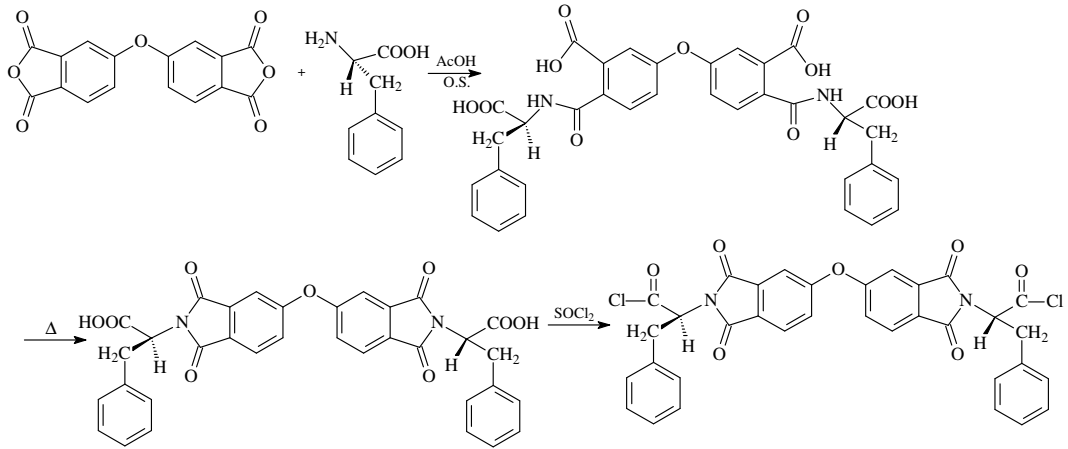
Şema 2.10. Edilen polimerin ve katalizörlerin yapıları.

(+)-Nikel alaninat'ın kiral katalizör olarak kullanılması ile rasemik α -feniletıl izosiyamid'in 25 °C'de metanol içerisinde zayıf bir asimetrik polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda düşük negatif optikçe çevirme açısı gösteren polimer elde edilmiştir ($[\alpha]_{578}^{27} = -0,4^\circ$ (c 2, benzen) [29]. Elde edilen izosiyamid polimerlerinin yapıları şema 2.11'de gösterilmiştir.



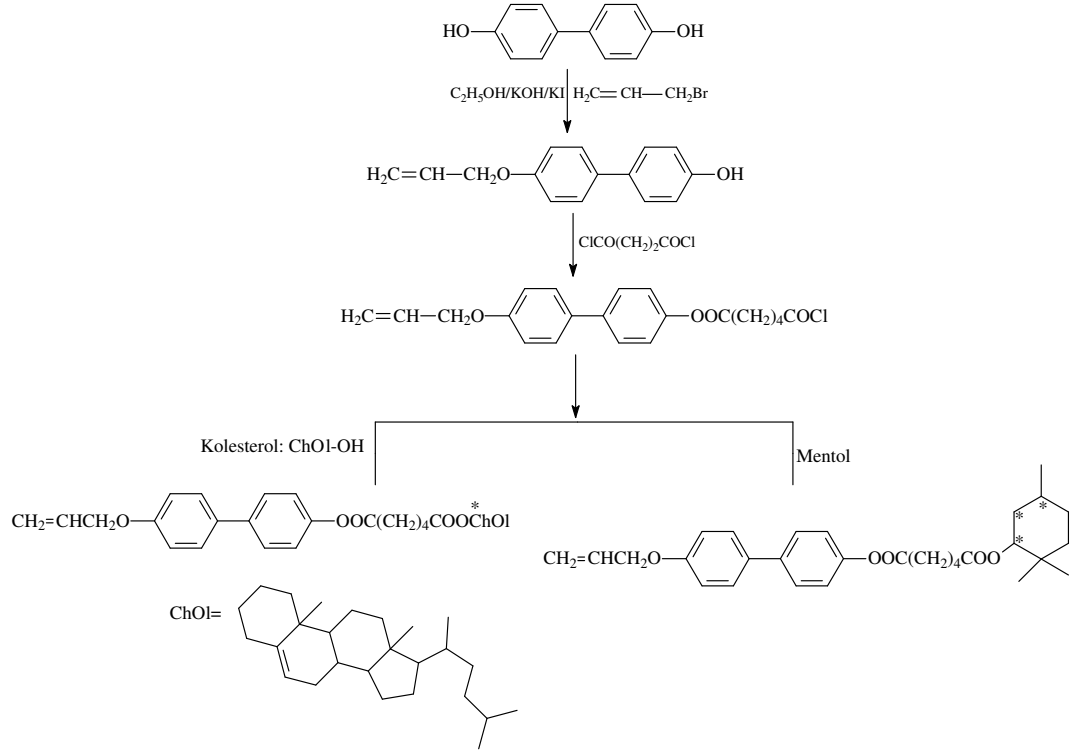
Şema 2.11. İzosiyamid polimerlerinin yapısı.

4,4'-oksidifthalik anhidrit (1) ile L-fenilalanin'in asetik asit içerisindeki reaksiyonundan yüksek verimlerde imid asit elde edilmiştir. Elde edilen imidasitin tiyonil klorürle reaksiyonundan da diasit klorüre çevrilmiştir. Elde edilen bu diasit klorürün çeşitli aromatik diaminlerle polikondenzasyon reaksiyonundan karşın gelen polimerler elde edilmiştir [30]. Reaksiyon gidiş yolu şema 2.12'de gösterilmiştir.



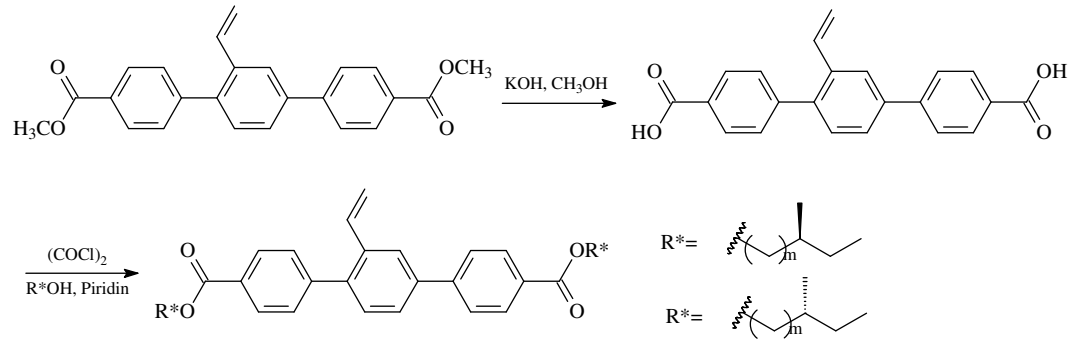
Şema 2.12. Diasit klorür monomerinin sentezi.

1 mol 4,4'-Bifenildiol ile 1 mol 3-bromopropen arasındaki reaksiyondan 4-alliloksi-4'-bifenilol elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu bileşiğin Hekzandioik klorür ile reaksiyonundan karşın gelen ester elde edilmiştir. Bu bileşikle kolesterol mentol arasındaki reaksiyondan optikçe aktif kiral monomerler elde edilmiştir [31]. Monomerin sentezi şema 2.13'te gösterildiği gibidir.



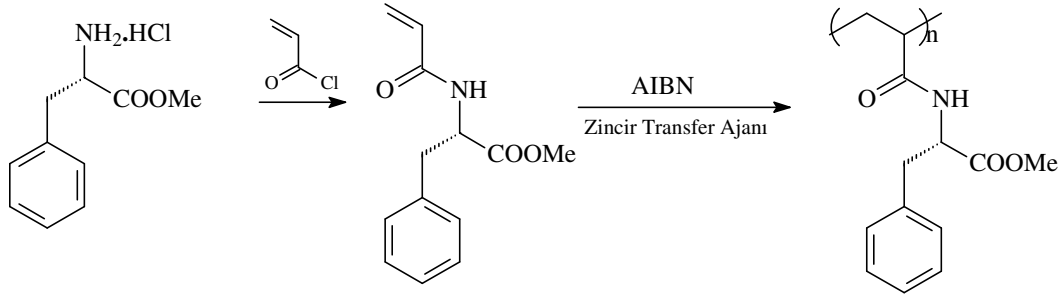
Şema 2.13. Kolesterol (ChOl-OH) ve mentol türevi optikçe aktif kiral monomerlerin sentezi.

2,5-di(4'-Karboksifenil)stiren'in karboksil grupları N,N-dimetilformamid varlığında okzalil klorürle reaksiyonunda karboksil grupları oldukça reaktif olan açıl klorürlere dönüştürülmüş ve elde edilen bu açıl klorürün kiral bir alkolle reaksiyonundan karşın gelen kiral ester monomerleri elde edilmiştir. Elde edilen optikçe aktif kiral monomerler 90°C'de anisol içerisinde başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak polimerleştirilmiştir [32]. Reaksiyon şema 2.14'te gösterildiği gibidir.



Şema 2.14. Optikçe aktif kiral monomerlerin sentezi.

Yan zincirde amino asit grupları içeren, N-akriloil-L-fenilalanin metil ester (A-Phe-OMe) monosüstitüe akrilamid monomeri sentezlenmiş ve Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) yoluyla homopolimerizasyonu yapılmıştır [33].



Şema 2.15. Yan zincirde amino asit grupları içeren monomerin polimerizasyonu

(1S)-(+)-10-kamforsülfonik asit'in NaCNBH₃/NH₄OAc ile indirgeyici aminasyonu ile diastereomerik ekso- ve endo-amino sülfonik asitler elde edilmiş ve bu aminosülfonik asitlerin akriloil klorür ile reaksiyonundan karşın gelen akrilamid monomerler elde edilmiştir. Elde edilen bu kiral monomerlerin AIBN ile serbest radikal polimerizasyonu yoluyla suda çözünebilen optikçe aktif polimerler elde edilmiştir [34].

Amino asit esaslı akriloil klorür türevi polimerlerin kontrollü Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) yoluyla sentezi rapor edilmiştir [35].

2-Metakriloiloksietil izosiyanat (MOI) ve (R)-(+)-1-(1-naftil)etilaminin reaksiyonundan (R)-(-)-1-(1-Naftil)etil(2-metakriloiloksietil)üre (NEMOU) sentezlenmiş ve bu monomerin karşılık gelen kiral homopolimeri radikal polimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir [36].

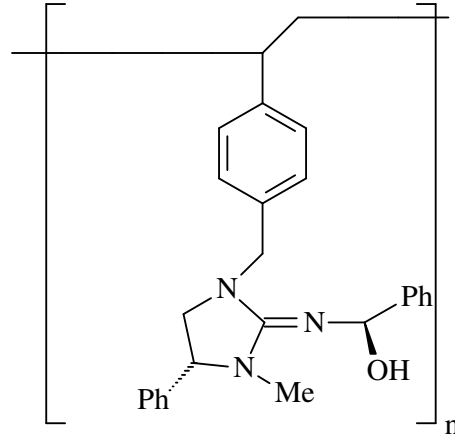
Kamfor türevi akrilamidler polimerleştirilmiş ve elde edilen polimer bir indirgeme-asetilasyon yoluyla poli(allil asetat)'a dönüştürülmüştür [37].

2-Metakriloiloksietil izosiyanat'tan kiral poli[(S)-metilbenzil akrilamid] ve poli(L-fenilalanin etilester akrilamid, poli(akrilamid) makromonomerleri sentezlenmiş ve bu makromonomerlerin radikal homopolimerizasyonları yapılmıştır [38]

Protein ve polisakkaritleri içeren doğal polimerlerin modifikasyonu yoluyla birçok kullanışlı ve fonksiyonel polimer hazırlanabilmektedir [39, 40].

(+)-1(S)-p-nitrofenil-2(S)-amino-propan-1,3-diolün metakrilik anhidrit ile reaksiyonundan elde edilen vinil monomerin optikçe aktif polimerleri rapor edilmiştir [41].

İmidazolidin iskeleti taşıyan kiral guanidin polimerleri asimetric Michael katılmalarında polimerik baz olarak kullanılmışlardır [42].

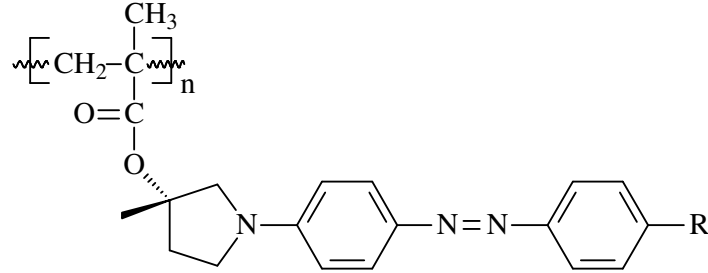


Şema 2.16. Asimetric Michael katılma reaksiyonlarında kullanılan kiral guanidin polimerinin yapısı.

Ligand değişim kromatografisi için yeni bir dolgu malzemesi olarak L-prolin içeren vinil asetat-divilbenzen kopolimer mikroküreleri hazırlanmış ve kullanılmıştır [43].

Terpen sınıfından olan β -(-)-pinenin γ ışınlanmasıyla, β -(-)-pinenin polimerleşmesine neden olmaktadır. Elde edilen bu polimerin polarimetrik ölçümlerinden optikçe aktivite gösterdiği tespit edilmiştir [44].

(S)-3-metakriloiloksi-1-(4-azobenzen)pirolidin ve (S)-3-metakriloiloksi-1-(4'-nitro-4-azobenzen)pirolidin monomerlerinin radikal polimerizasyonları yoluyla optikçe aktif yeni homopolimerik polimetakrilatlar (şema 2.17) sentezlenmiştir [45].



Şema 2.17. Elde edilen homopolimerik polimetakrilatların genel yapısı

1,0 mol.dm⁻³ (+)- veya (-)- kamforsülfonik asit varlığında anilinın elektrodinamik polimerizasyonu yoluyla yüksek verimlerde optikçe aktif polianilin kolloidleri elde edilmiştir [46].

Mahdavian ve Khoee optikçe aktif poli(stiren-divinilbenzen) (PS-DVB) kopolimerlerinin sentezi için yeni ve etkili bir metod geliştirmişlerdir [47].

Polimerik kiral L-prolinol türevleri sentezlenmiş ve asimetric Michael katılmalarında kullanılmıştır [48].

Trans-azoaromatik kromofor gruplar taşıyan yan grup kiraliteye sahip optikçe aktif yeni polimetakrilatlar sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır [49].

Çözücüsüz bir ortamda (R)-1-fenil-etilaminin metakrilik asit ile Mikrodalga ışınlanmasıyla doğrudan reaksiyonundan, karşın gelen kiral (R)-N-(1-fenil-etil)-metakrilamid monomeri sentezlenmiş ve radikalik polimerizasyonla polimerleştirilmiştir [50].

(R)-3,3'-diiodo-2,20-bisbütoksi-1,1'-binaftalen ve (S)-3,3'-diiodo-2,2'-bisbütoksi-1,1'-binaftalenin Pd katalizli Heck kapling reaksiyonu şartları atında 2,5-bis(4-

vinilfenil)-1,3,4-okzadiazol ile polimerizasyonu yoluyla kiral konjuge polimerler sentezlenmiştir [51].

Kiral polimerler, rasemik bileşiklerin ayrılmasında, asimetrik sentezde polimerik katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Asimetrik polimerler, asimetrik Diels Alder, allil silanın bir aldehite asimetrik katılması ve asimetrik Mukaiyama reaksiyonları gibi yollarla da sentezlenebilmektedirler [52-74].

3. MATERYAL VE METOT (ANALİZ VE HESAPLAMALAR)

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

3.1. Çalışmanın Yapıldığı Laboratuvarın İmkanları ve Kullanılan Cihazlar:

1. **Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı (5 Adet)/Heidolph:** Sentez işlemlerinde karıştırma amacıyla ve reflux yapılması gereken işlemlerde kullanıldı.
2. **Ultrasonik Banyo/Bandelin:** Kullanılan çözücülerin içerisinde bulunabilecek gazları uzaklaştırmak için ve çözünmesi zor olan maddeleri çözmek için kullanıldı.
3. **GPC-HPLC/WATERS:** Elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi tayininde kullanıldı (Resim 3.1).



Resim 3.1. Kullanılan Waters marka GPC cihazı ve sistemi.

4. **Analitik Terazî/KERN-ALS 220-4:** Tartım işlemlerinde kullanıldı.
5. **Yüksek Vakum Sistemi/(RETTBERG Vacuum Line/Edwards Turbomolecular pump):** Polimerizasyon işlemlerinde oksijeni uzaklaştırmak

için ve elde edilen monomerlerde kalmış olabilecek eser miktardaki çözücüü tamamen uzaklaştırmak için kullanıldı.

6. **Kontakt Termometreli Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı-2-Adet/IKAMAG:** Polimerizasyon işleminde silikon yağı banyosu hazırlamak için ve istenen sıcaklıklarda reaksiyonları yapabilmek için kullanıldı.
7. **Vakum Etüv/Heraeus :** Elde edilecek polimerlerin vakumda kurutulmasında kullanıldı.
8. **Rotary Evaporatör/Buchi:** Buharlaştırma işlemlerinde kullanıldı.
9. **Analog Polarimetre:** Optikçe aktif monomer ve polimerlerin çevirme açısı ölçümünde kullanıldı.
10. **Dijital Polarimetre/Labart:** Optikçe aktif monomer ve polimerlerin çevirme açısı ölçümünde kullanıldı (Resim 3.2.).



Resim 3.2. Kullanılan dijital polarimetre.

11. **Erime Noktası Tayini Cihazı/Electrothermal:** Elde edilen maddelerin erime noktasını tayin etmek için kullanıldı.

3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler: Çalışmada kullanılan aminler (1-(4-metoksifenil) etilamin, (S)-aminotetralin, R-(-)-3,3-dimetil-2-butilamin, (-)-cis-

Mrytanylamin, (R)-2-amino-3-metil butan) Aldrich ve Fluka marka olup alındığı gibi kullanıldı. Akriloil Merck, metakriloil klorür de Aldrich marka olup alındığı gibi kullanıldı. Na₂SO₄ Merck marka olup 140°C’de etüvde kurutulduktan sonra kullanıldı. Çözücü olarak kullanılan kloroform yerli olup öncelikle içerebileceği etil alkol uzaklaştırmak için su ile ekstraksiyon yapılarak kloroform fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu ve ardından destillenerek kullanıldı. Trietilamin Merck marka olup alındığı gibi kullanıldı. Silikajel (60 A°), Sigma-Aldrich marka olup alındığı gibi kullanıldı. İnce tabaka kromatografisi için kullanılan plakalar (TLC aluminium sheets, silicagel 60 F₂₅₄) Merck marka idi.

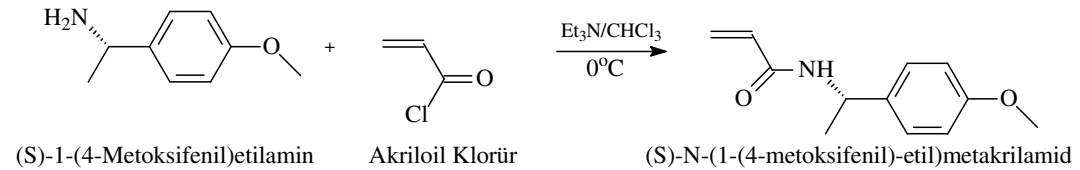
3.3. Elde Edilen Bileşiklerin Karakterizasyonu: Çalışma kapsamında elde edilen monomer ve polimerlerin IR spektrumlarının bir kısmı KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde, Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spektrometresinde KBr diskleri veya bir miktar CHCl₃ içerisinde çözülmüş olan numunenin kuvars cam üzerine yayılması ve CHCl₃ uçurulduktan sonra alınmıştır. IR spektrumlarının bir kısmı da Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde THERMO NICOLET 6700 FT-IR SPECTROMETER marka cihazda alınmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarının bir kısmı KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan 200 MHz’lik Varian Mercury marka NMR cihazında alınmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarının bir kısmı da Hacettepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan 400 MHz’lik Bruker marka NMR cihazında alınmıştır. Çalışmada sentezlenen monomerlerin elementel analizleri KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elementel Analiz Laboratuvarında bulunan ECS Costech Elemental Combustion System CHNS-O marka cihazda alınmıştır. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü GPC Araştırma Laboratuvarında bulunan WATERS/GPC-HPLC marka GPC cihazında alındı. Elde edilen monomer ve polimerlerin optikçe çevirme açıları Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü GPC Laboratuvarında bulunan Labart/WZZ-2S-(2SS)/Digital Polarimeter marka polarimetrede alındı. Elde edilen monomerlerin teorik ¹H ve ¹³C-NMR hesaplamaları Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü GPC Laboratuvarında bulunan IBM X-225 e-server’da Gaussian G03

paket programı kullanılarak yapıldı. Deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR değerlerinin uyumluluğu SigmaPlot program kullanılarak yapıldı.

3.4. Yeni Vinil Monomerlerinin Sentezi

3.4.1. (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid (CH-1)

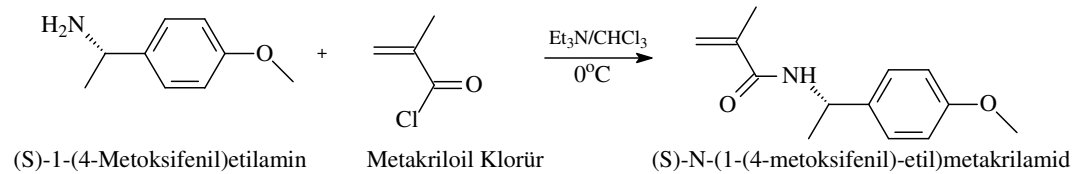
Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 5 g trietil amin (0,049 mol, $d=0,73$ g/ml) varlığında 7,5 g S-1-(4-metoksifenil) etilamin (0,049 mol, $d=1,024$ g/ml) alınıp 40 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 4,49g (0,049 mol, $d=1,117$ g/ml) çözünmesi sağlanan akriloil klorür damla damla ilave edildi. Akriloil klorürün tamamı ilave edildikten sonra balon içeriği 24 saat boyunca buz banyosunda karıştırıldı. Çökmesi beklenen trietilamin hidrojen klorür tuzu da ($\text{Et}_3\text{N.HCl}$) kloroform içerisinde çözüldüğü için bu tuzu uzaklaştırmak için kloform evaporatorde 35°C 'de buharlaştırıldı. Daha sonra $\text{Et}_3\text{N.HCl}$ tuzunun çözünmediği etilasetat çözücü olarak kullanılarak elde etmek istediğimiz (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid'in çözünmesi sağlandı ve filtre edilerek $\text{Et}_3\text{N.HCl}$ tuzu uzaklaştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamında bulunabilecek sudan dolayı oluşma ihtimali olan akrilik asit, NaHCO_3 ile su fazına alınıp kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaporatorde uzaklaştırıldı (Akrilamid sentez yöntemi). Elde edilen madde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ($R_f= 0,60$ (n-hekzan:Etıl asetat= 1:1)). e.n.: 107°C . Verim = 6,2 g (% 60,9). Bu monomer amid başlangıç maddesi olarak kullanılarak kiral butenolaktam elde edilmiştir ancak literatürde [75] var olan bu monomerin polimeri yapılmamıştır. $[\alpha]_D=-10,67$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.1'de gösterildiği gibidir.



Şema 3.1. (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.2. (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid (MCH-1)

Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 2,08 g trietil amin (0,02 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 3,07 g S-1-(4-metoksifenil) etilamin (0,02 mol, d=1,024 g/ml) alınıp 20 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 2,14 g (0,02 mol, d=1,07 g/ml) metakriloil klorür alınıp çözüldü. Daha sonra metakriloil klorür damlatma hunisinde damla damla ilave edildi. Metakriloil klorürün tamamı ilave edildikten sonra balon içeriği 24 saat boyunca buz banyosunda karıştırıldı. Çökmesi beklenen trietilamin hidrogen klorür tuzu da (Et₃N.HCl) kloroform içerisinde çözüldüğü için bu tuzu uzaklaştırmak için kloroform evaporatorde 35°C'de buharlaştırıldı. Daha sonra Et₃N.HCl tuzunun çözünmediği etilasetat çözücü olarak kullanılarak elde etmek istediğimiz (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid'in çözünmesi sağlandı ve filtre edilerek Et₃N.HCl tuzu uzaklaştırıldı. Daha sonra reaksiyon ortamında bulunabilecek sudan dolayı oluşma ihtimali olan akrilik asit, NaHCO₃ ile su fazına alınıp kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatorde uzaklaştırıldı (Metakrilamid sentez yöntemi). Elde edilen madde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildikten sonra kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (R_f= 0,55 (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). e.n.: 126-127 °C (krem rengi katı). Verim = 3,52 g (79 %) [α]_D= -25,79 ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.2'de gösterilmiştir.

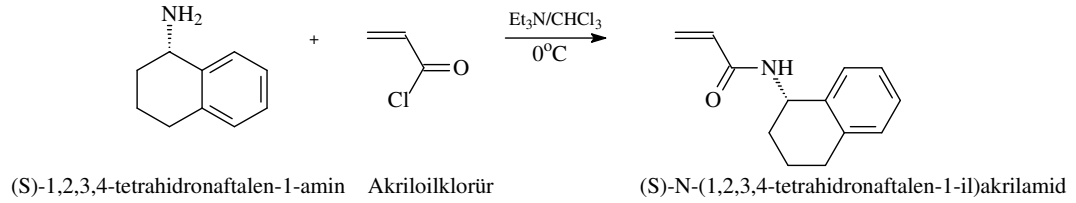


Şema 3.2. (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.3. (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid (CH-2)

Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 5 g trietil amin (0,049 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 7,30 g S-aminotetralin (0,049 mol, d=1,026 g/ml) alınıp 40 ml destile

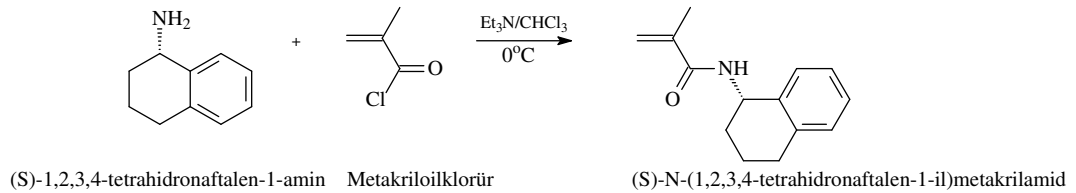
kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 4,49g (0,049 mol, d=1,117g/ml) akriloil klorür alınıp çözüldü. CH-2 kodlu(S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid monomeri “akrilamid sentez yöntemine” göre sentezlendi. Elde edilen monomer ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Rf= 0,91 (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). e.n.: 120 °C (krem rengi katı). Verim = 5,3 g (% 53,1) $[\alpha]_D = -86$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.3’te gösterildiği gibidir.



Şema 3.3. (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.4. (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid (MCH-2)

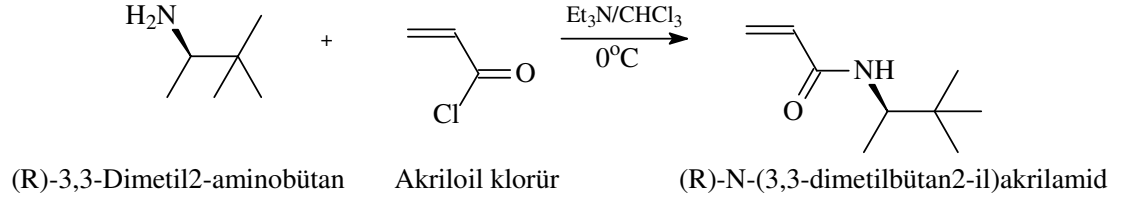
Buz banyosunda 100 ml’lik bir balona 2,08 g trietil amin (0,02 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 2,93 g S-aminotetralin (0,02 mol, d=1,026 g/ml) alınıp 20 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 2,14 g (0,02 mol, d=1,07 g/ml) metakriloil klorür alınıp çözüldü. MCH-2 kodlu, (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid monomeri “metakrilamid sentez yöntemine” göre elde edildi. Elde edilen monomer ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Rf= 0,90 (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). e.n.: 105 °C. Verim = 3,20 g (74 %) $[\alpha]_D = -15,68$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.4’te gösterildiği gibidir.



Şema 3.4. (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.5. (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid (CH-3)

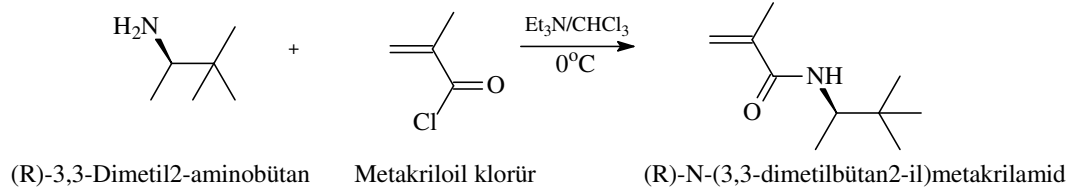
Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 5 g trietil amin (0,049 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 5,0 g R(-)-3,3-dimetil-2-butilamin (0,049 mol, d=0,762 g/ml) alınıp 40 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 4,49g (0,049 mol, d=1,117g/ml) akriloil klorür alınıp çözüldü. CH-3 kodlu, (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid monomeri “akrilamid sentez yöntemine” göre sentezlendi. Elde edilen monomer ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Açık sarı renkli viskoz bir madde elde edildi (Rf= 0,62 (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). **Verim** = 5,3 g (% 69,1) $[\alpha]_D = -7,55$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.5'te gösterildiği gibidir.



Şema 3.5. (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.6. (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid (MCH-3)

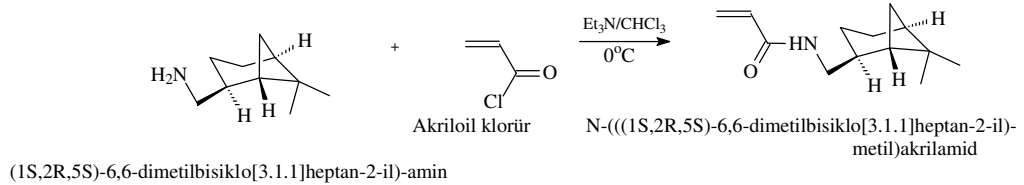
Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 2,08 g trietil amin (0,02 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 2,08 g R(-)-3,3-dimetil-2-butilamin (0,02 mol, d=0,762 g/ml) alınıp 20 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 2,14 g (0,02 mol, d=1,07 g/ml) metakriloil klorür alınıp çözüldü. MCH-3 kodlu, (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid monomeri “metakrilamid sentez yöntemine” göre sentezlendi. Elde edilen monomer ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Açık sarı renkli viskoz bir madde elde edildi (Rf= 0,80 (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). Verim = 2.45 g (70 %) $[\alpha]_D = -9,56$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.6'da gösterilmiştir.



Şema 3.6. (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.7. N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid (CH-4)

Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 5 g trietil amin (0,049 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 7,60 g (-)-cis-Mritanilamin (0,049 mol, d=0,915 g/ml) alınıp 40 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 4,49g (0,049 mol, d=1,117g/ml) akriloil klorür alınıp çözüldü. CH-4 kodlu N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid monomeri "akrilamid sentez yöntemine" göre sentezlendi. Elde edilen madde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (Rf= 0,72 (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). e.n.: 74 °C (beyaz katı). Verim = 5,7g (% 55,4) $[\alpha]_D = -8,86$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.7'de gösterilmiştir.

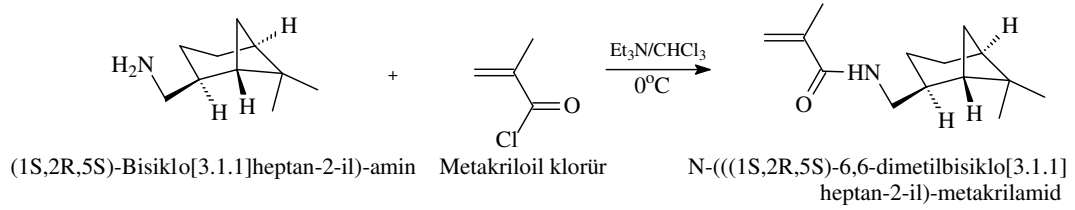


Şema 3.7. N-(((1S, 2R, 5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1] heptan-2-il) metil) akrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.8. N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid (MCH-4)

Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 2,08 g trietil amin (0,02 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 3,11 g (-)-cis-Mrytanylamin (d=0,915 g/ml) alınıp 20 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 2,14 g (0,02 mol, d=1,07 g/ml) metakriloil klorür alınıp çözüldü. MCH-4 kodlu, N-(((1S,2R,5S)-6,6-

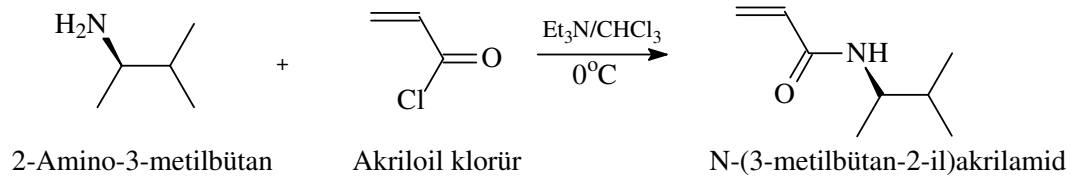
dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid monomeri “metakrilamid sentez yöntemine” göre sentezlendi. Elde edilen madde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Sarımsı viskoz bir madde elde edildi ($R_f = 0,80$ (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). Literatürde [76] var olan bu monomerin polimeri yapılmamıştır. Açık sarı renkli bir madde elde edildi. Verim = 3,30 g (69 %) $[\alpha]_D = -17,03$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.8’da gösterilmiştir.



Şema 3.8. N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.9. (R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid (CH-6)

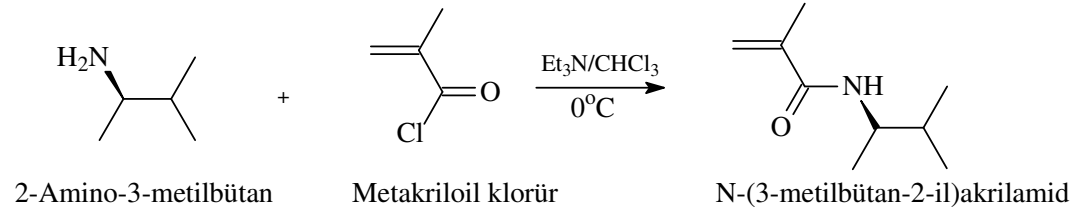
Buz banyosunda 100 ml’lik bir balona 5 g trietil amin (0,049 mol, $d=0,73$ g/ml) varlığında 4,23g (R)-2-amino-3-metil butan (0,049 mol, $d=0,75$ g/ml) alınıp 40 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 4,49g (0,049 mol, $d=1,117$ g/ml)) akriloil klorür alınıp çözüldü. CH-6 kodlu (R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid monomeri “akrilamid sentez yöntemine” göre sentezlendi. Elde edilen madde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ($R_f = 0,62$, (n-hekzan:Etil asetat= 1:1)). e.n.: 39-40 °C (Açık sarı). Verim = 4,68 g (% 68). $[\alpha]_D = -8,3$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.9’da gösterilmiştir.



Şema 3.9. (R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid monomerinin sentez şeması

3.4.10. (R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid (MCH-6)

Buz banyosunda 100 ml'lik bir balona 2,08 g trietil amin (0,02 mol, d=0,73 g/ml) varlığında 1,74 g (R)-2-amino-3-metil butan (d=0,75 g/ml) alınıp 20 ml destile kloroform içerisinde çözüldü. Damlatma hunisine 20 ml destile kloroform içerisinde 2,14 g (0,02 mol, d=1,07 g/ml) metakriloil klorür alınıp çözüldü. MCH-6 kodlu (R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid monomeri “metakrilamid sentez yöntemi” göre sentezlendi. Elde edilen madde ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek safsızlıklar tespit edildi ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Açık sarı renkli viskoz madde elde edildi. (R_f= 0,87 (n-Hekzan:Etil asetat= 1:1)). Verim = 2,65 (85 %) [α]_D= -8,73ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.10'da gösterildiği gibidir.

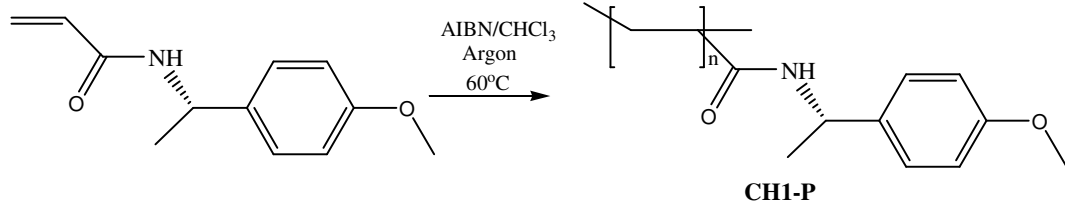


Şema 3.10. (R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid monomerinin sentez şeması

3.5. Yan Zincirde Kiral Gruplar İçeren Polimerlerin Sentezi

3.5.1. Poli((S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid) (CH-1-P)

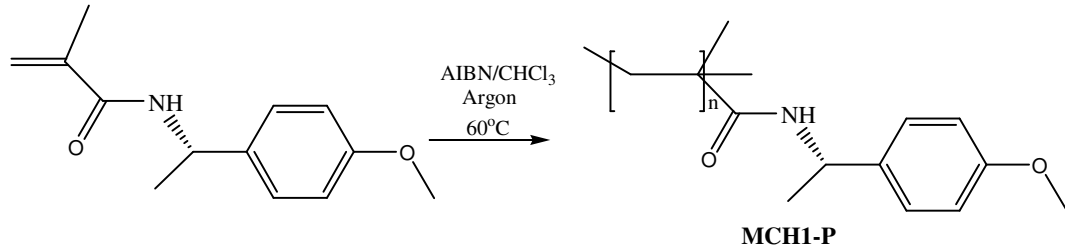
Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2,5 ml destile kloroform içerisine 0,7 g (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid ve 0,02 g 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçirildikten sonra tüp içeriği 60°C'de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (sarı renkli katı). Verim: 0,68g. [α]_D= -52,6 ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.11.'de gösterildiği gibidir.



Şema 3.11. Poli((S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)akrilamid)'in sentez şeması

3.5.2. Poli((S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid) (MCH-1-P)

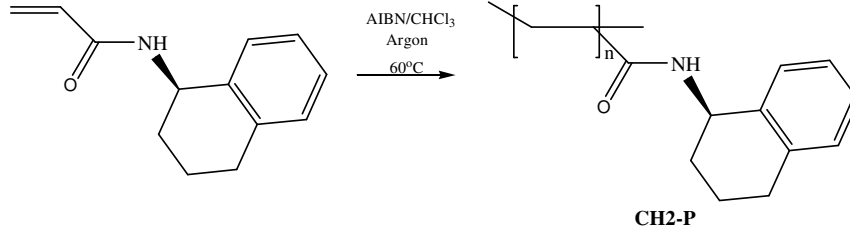
Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2 ml destile kloroform içerisinde 1,09 g (S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid ve 0,01 g 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinde bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60 °C'de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Açık kahve renkli). Verim: 0,90g. $[\alpha]_D = -25,27$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.12'de gösterilmiştir.



Şema 3.12. Poli((S)-N-(1-(4-metoksifenil)etil)metakrilamid)'in sentez şeması

3.5.3. Poli((S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid) (CH-2-P)

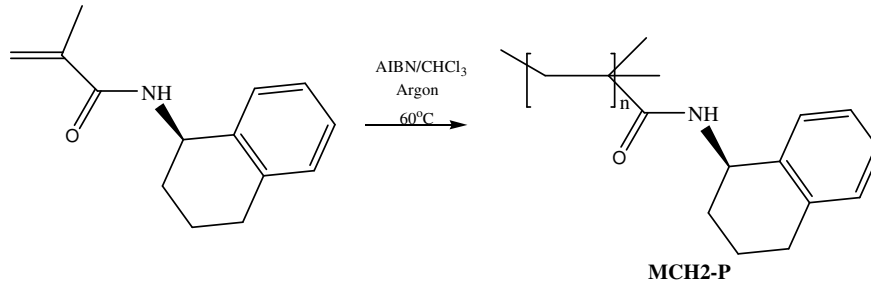
Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2,5 ml destile kloroform içerisinde 1,97 g (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid ve 0,028 g 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinde bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60°C'de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (koyu kahve renkli). Verim: 0,933 g. $[\alpha]_D = -9,2$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.13'te gösterilmiştir.



Şema 3.13. Poli((S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)akrilamid)'in sentez şeması

3.5.4. Poli((S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid) (MCH-2-P)

Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2 ml destile kloroform içerisine 1 g (S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid ve 0,01 g 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60°C'de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Açık kahave renkli). Verim: 0,75g. $[\alpha]_D^{25} = -4,34$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.14'te gösterilmiştir.

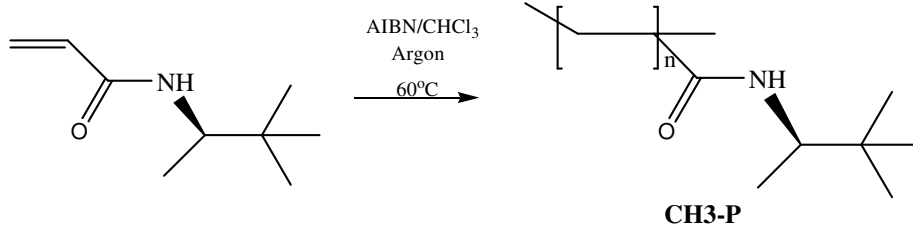


Şema 3.14. Poli((S)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)metakrilamid)'in sentez şeması

3.5.5. Poli((R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid) (CH-3-P)

Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2,5 ml destile kloroform içerisine 2,1g (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid ve 0,028 g 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) alınarak

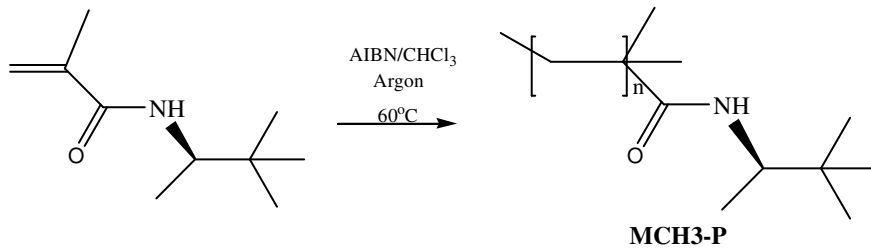
çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60°C’de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Açık kahve renkli). Verim: 1,46 g. $[\alpha]_D = -199,6$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.15’te gösterilmiştir.



Şema 3.15. Poli((R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)akrilamid)’in sentez şeması

3.5.6. Poli((R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid) (MCH-3-P)

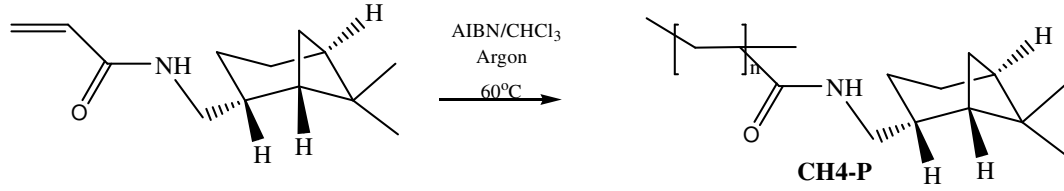
Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2 ml destile kloroform içerisine 1,1g (R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid ve 0,01 g 2,2’-azobisizobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60°C’de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Açık kahve renkli). Verim: 0,95. $[\alpha]_D = -8,17$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.16’da gösterilmiştir.



Şema 3.16. Poli((R)-N-(3,3-dimetilbütan-2-il)metakrilamid)’in sentez şeması

3.5.7. Poli(N-(((2R)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid) (CH-4-P)

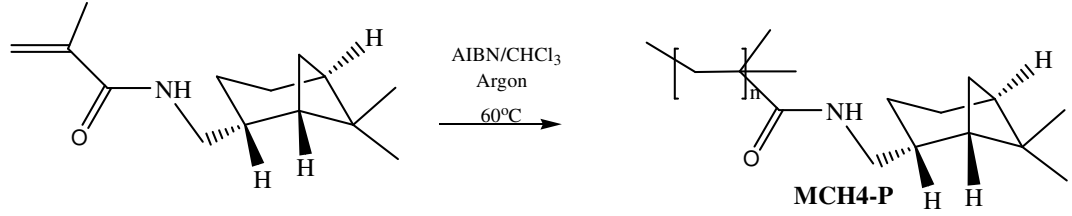
Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2,5 ml destile kloroform içerisine 1,18g N-(((2R)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid ve 0,028 g 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60 °C'de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Beyaz renkli). Verim: 0,92g. $[\alpha]_D = -70$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.17'de gösterilmiştir.



Şema 3.17. Poli(N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)akrilamid)'in sentez şeması

3.5.8. Poli(N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid) (MCH-4-P)

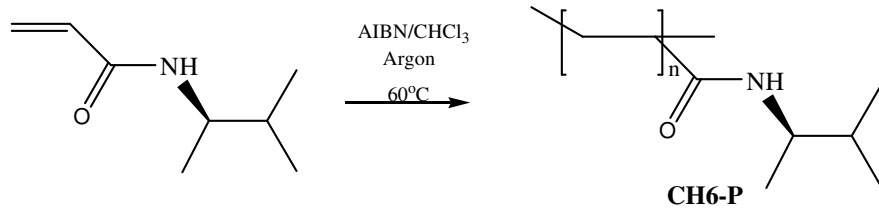
Bir Schlenk tüpü içerisine 2 ml destile kloroform içerisine 1,1 g N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)metil)metakrilamid ve 0,01 g 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana oda sıcaklığında kadar karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60°C'de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Koyu kahve renkli). Verim: 0,96g. $[\alpha]_D = -8,06$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.18'de gösterilmiştir.



Şema 3.18. Poli(N-(((1S,2R,5S)-6,6-dimetilbisiklo [3.1.1]heptan-2-il) metil metakrilamid)'in sentez şeması

3.5.9. Poli((R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid) (CH-6-P)

Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2,5 ml destile kloroform içerisinde 2,0 g (R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid ve 0,028 g 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60°C'de silikon yağı banyosunda 4 gün karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Açık kahve renkli). Verim: 0,68g. $[\alpha]_D = -34,6$ ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.19'da gösterilmiştir.

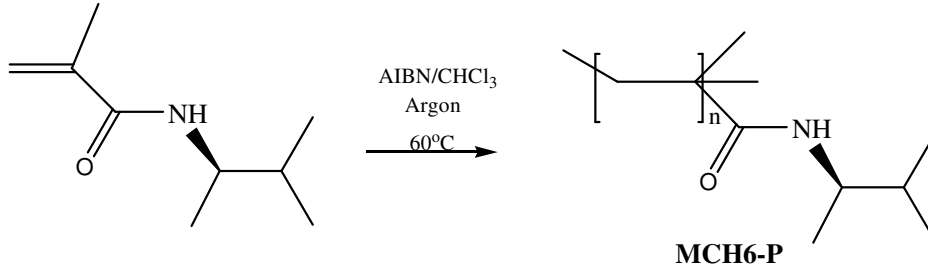


Şema 3.19. Poli((R)-N-(3-metilbütan-2-il)akrilamid)'in sentez şeması

3.5.10. Poli ((R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid) (MCH-6-P)

Bir Schlenk tüpü içerisindeki 2 ml destile kloroform içerisinde 1,0 g (R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid ve 0,01 g 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) alınarak çözünme sağlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra tüpün içerisinden bir süre argon gazı geçmesi sağlandı. Tüp içeriği 60°C'de silikon yağı banyosunda 4 gün

karıştırıldı. Elde edilen polimer dietileterde çöktürüldü (Sarı renkli). Verim: 0,61g.
[α]_D = -3,39 ml/g.dm. Sentez reaksiyonu şema 3.20’de gösterilmiştir.



Şema 3.20. Poli ((R)-N-(3-metilbütan-2-il)metakrilamid)’in sentez şeması

3.6. Vinil Monomerlerin Teorik ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Değerlerinin Hesaplanması

Yaptığımız teorik hesaplamalar için 2048 MB RAM’a sahip IBM X-225 e-server (Resim 3.3.) bilgisayar kullanıldı. Çıkış dosyasından NMR değerlerinin alınabilmesi için GaussView programı kullanıldı. Elde edilen değerler B3LYP/6-311G metoduyla tetrametilsilan (TMS) için bulunan değerlerden çıkarılarak çalışılan bileşiğin teorik NMR değerleri hesaplandı ve lineer regresyon (korelasyon) analizleri için ise SigmaPlot programı kullanıldı.



Resim 3.3. Teorik çalışmaların yapıldığı sistem (IBM X-225 e-server)

4. BULGULAR

Elde ettiğimiz monomerlerin, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve polimerlerin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GPC sonuçları Tablo 4.1-Tablo 4.22 arasındaki tablolarda gösterildiği gibidir.

IR spektrumları, elde edilen monomer ve polimerlerin beklenen spesifik piklerinden yola çıkılarak yapılarının aydınlatılmasında kullanılmıştır.

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları döterokloroformda (CDCl₃) alınmıştır. Standart olarak da tetrametilsilan kullanılmıştır. CDCl₃'ten kaynaklanan pik, 7 ppm civarında çıkmaktadır.

Elde ettiğimiz monomerlerin IR verileri tablo 4.8 ve tablo 4.9'da; ¹H-NMR verileri tablo (4.1-4.3)'te; ¹³C-NMR verileri tablo 4.1 ve tablo 4.2'de ve elementel analiz sonuçları tablo 4.12'de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen polimerlerin IR verileri tablo 4.10 ve tablo 4.11'de; ¹H-NMR verileri tablo 4.6 ve tablo 4.7'de; GPC sonuçları tablo 4.14'te ve TG-TGA analiz sonuçları da tablo 4.15'te gösterilmiştir. Hem polimer hem de monomerlerin optikçe çevirme açıları tablo 4.13'te gösterilmiştir.

Elde ettiğimiz monomer ve polimerlerin optikçe çevirme açıları, bu monomer ve polimerlerin belli miktarlarının kloroform (CHCl₃) içerisinde çözünmesi sağlanarak bu numunelerin 10 ml hacimli ve 10 cm uzunluktaki tüplere alınmasıyla sodyum lambasının 589 nm dalga boyunda alınmıştır. Spesifik çevirme açıları ([α]) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$[\alpha] = \alpha/c.l$$

Burada; [α] = özgül çevirme

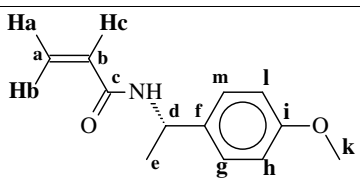
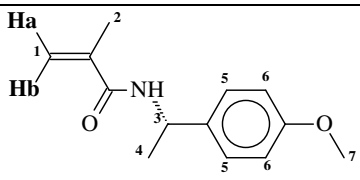
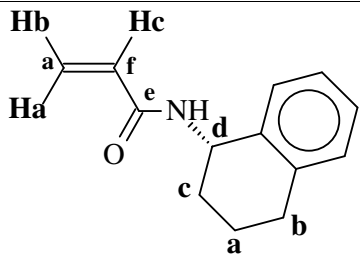
α = gözlenen çevirme

c = g/mL cinsinden yoğunluk

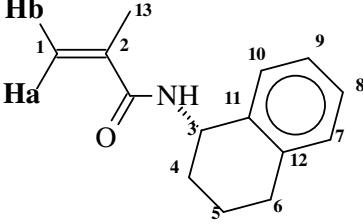
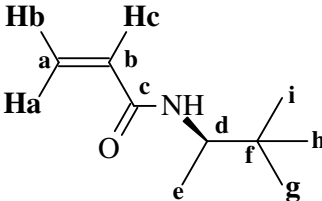
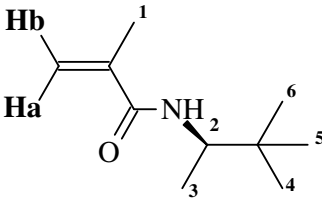
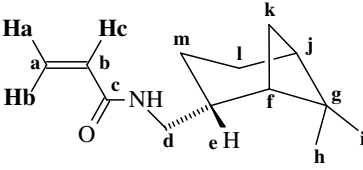
l = desimetre cinsinden tüpün uzunluğu (1 dm = 10cm)

Elde ettiğimiz polimerlerin molekül ağırlığı ortalamaları ve heterojenlik indekslerini hesaplamak için öncelikle farklı molekül ağırlığına sahip standartlar taşıyıcı faz tetrahidrofuran kullanılarak, 0,5 ml/dakika akış hızında GPC cihazına enjekte edilerek kalibrasyon eğrisi çizildi. Daha sonra elde ettiğimiz optikçe aktif kiral polimerler taşıyıcı faz tetrahidrofuran kullanılarak 0,5 ml/dakika akış hızında GPC cihazına enjekte edildi molekül ağırlığı ortalamaları ve heterojenlik indeksleri hesaplandı.

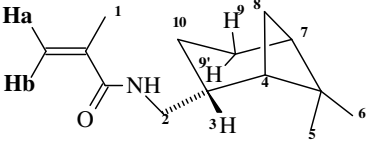
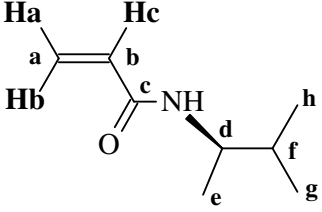
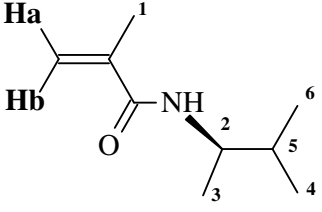
Tablo 4.1. CH-1, MCH-1 ve CH-2 moleküllerinin ¹H-NMR değerleri

Monomerin Yapısı ve Kodu	¹ H-NMR (CDCl ₃) Verileri	Ek Şekil
 <p>CH-1</p>	<p>δ (ppm): 1,4-1,5 (dublet 3H, e, J=6,314); 36,-38(singlet 3H, -OCH₃ (k)); 5,0-5,2 (pentet, 1H, d); 5,586-526 (Ha); 6,0-6,1 (Hc); 6,510-6,478 (Hb); 6,852-6,778 (dublet 2H, Aromatik-H, J= 8,729); 7,258-7,181 (dublet 2H, Aromatik-H, J= 8,728)</p>	2
 <p>MCH-1</p>	<p>δ (ppm): 1,473-1,453 (dublet 3H, H4, J= 8)); 1,90-1,884 (singlet, 3H, H2); 3,762 (singlet, 3H, H7, -OCH₃); 5,1-5,0 (pentet, 1H, H3); 5,243-5,240 (singlet, 1H, Ha); 5,736-5,665 (s, 1H, Hb); 5,830 (singlet, yayvan, -NH); 6,875-6,759 (Ar-H; H5'ler); 7,176-7,080 (Ar-H; H6'lar).</p>	6
 <p>CH-2</p>	<p>δ (ppm): 1,202-1,303 (pentet, a); 1,828-1,826 (c); 2,6-2,8 (b); 3,724-3,702 (d) 5,3-5,2 (Ha); 5,688-5,629 (Hb); 6,378-6,049 (Multiplet; Hc + N-H); 7,286-7,08 (Aromatik-H)</p>	10

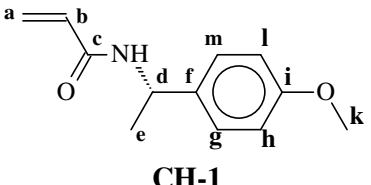
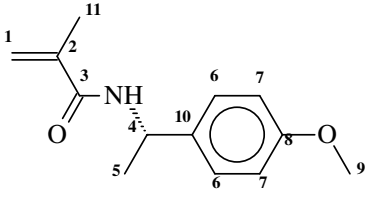
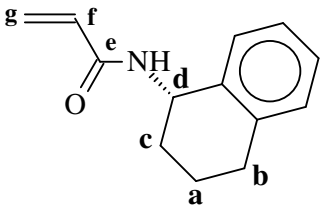
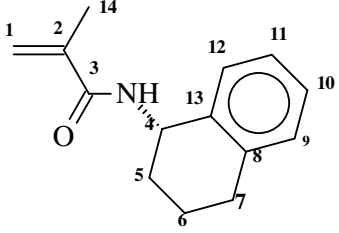
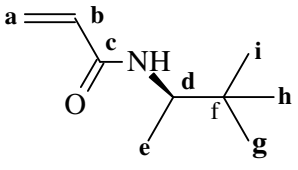
Tablo 4.2. MCH-2, CH-3 ve MCH-3, CH-4 bileşiklerinin ¹H-NMR değerleri

Monomerin Yapısı ve Kodu	¹ H-NMR (CDCl ₃) Verileri	Ek Şekil
 <p style="text-align: center;">MCH-2</p>	<p>δ (ppm): 1,277-1,114 (H4); 2,048-1,720 (H5+H13); 2,790-2,667 (H6); 3,408-3,554 (quartet 1H, H3); 3,571 (singlet, 1H, Hb); 4,199-4,174 (Ha); 5,842 (yayvan singlet, 1H, N-H); 7,030-7,010 (doublet, Ar-H, H8, J=4); 7,136-7,075 (Ar-H, H9+H7); 7,432-7,415 (Ar-H, 1H, doublet, H10, J= 3,4).</p>	14
 <p style="text-align: center;">CH-3</p>	<p>δ (ppm): 0,8-1,3 (i+h+g); 1,937-1,907 (doublet 3H, e, J=6,0); 3,388-3,309 (d); 5,654-5,606 (doublet, Hb, J=9,6); 6,331-6,247 (doublet, Ha, J=16,8); 6,160-6,025 (Hc)</p>	18
 <p style="text-align: center;">MCH-3</p>	<p>δ (ppm): 1,5-1,0 (Multiplet, H4+H5+H6); 1,9-1,8 (Singlet, 3H, H1); 1,490-1,469 (doublet, 3H, J=4,2; H3); 4,073-4,020 (quartet, 1H, H2); 5,233-5,226 (Hb); 5,566-5,539 (doublet, 1H, Ha, J= 5,4); 6,255 (yayvan singlet, 1H, N-H).</p>	22
 <p style="text-align: center;">CH-4</p>	<p>δ (ppm): 0,8-0,6 (m); 1,038 (h + i + k); 1,2-1,1 (j + f); 1,6-1,4 (l); 2,4-2,1 (e); 3,366-3,2844 (d); 5,572-5,631 (doublet, Ha, J=11,8); 6,321-6,307 (Hb); 6,327-6,087 (Hc); 6,423 (NH)</p>	26

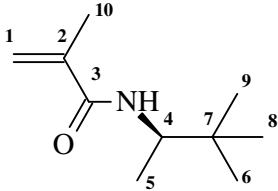
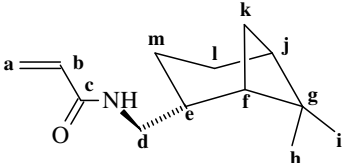
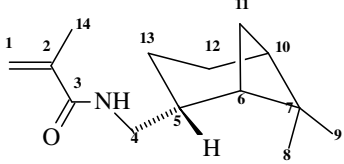
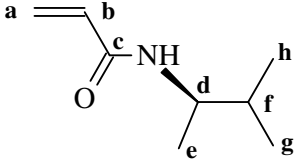
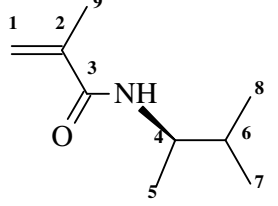
Tablo 4.3. MCH-4, CH-6 ve MCH-6 bileşiklerinin ¹H-NMR değerleri

Monomerin Yapısı ve Kodu	¹ H-NMR (CDCl ₃) Verileri	Ek Şekil
 <p style="text-align: center;">MCH-4</p>	<p>δ (ppm): 0,9-0,8 (quartet, H9); 1,0-0,9 (singlet, H5+H6); 1,6-1,1 (multiplet, H4+H7+H8+H10); 2,3-1,7 (multiplet, H1+H3+H9'); 3,676-3,652 (triplet, H4); 5,230-5,229 (Ha); 5,585 (Hb); 6,385-6,347 (yayvan, N-H);</p>	30
 <p style="text-align: center;">CH-6</p>	<p>δ (ppm): 1,0-0,8 (6H, h + g); 1,8-1,6 (f); 1,137-1,103 (dublet 3H, e, J= 6,8); 4,0-3,8 (multiplet, d); 5,637-5,577 (Ha); 6,302-6,216 (2H, Hc + NH); 6,776-6,735 (dublet, Hb, J= 8,2)</p>	34
 <p style="text-align: center;">MCH-6</p>	<p>δ (ppm): 1,1-0,83 (H4+H6); 1,4-1,3 (H3); 1,65-1,6 (H5); 1,9-1,8 (H1); 3,69-3,64 (pentet, H2); 5,239-5,233 (Ha); 5,574 (Hb); 6,207 (yayvan singlet, N-H);</p>	38

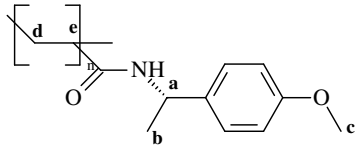
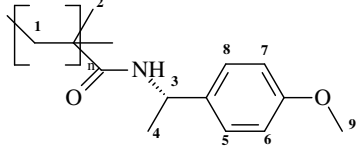
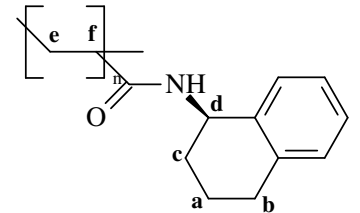
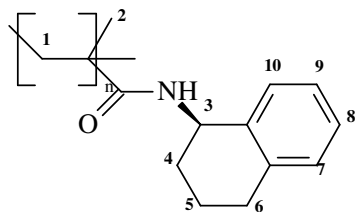
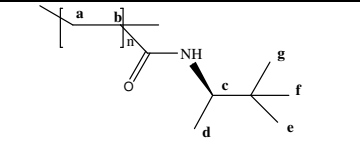
Tablo 4.4. CH-1, MCH-1, CH-2, MCH-2 ve CH-3 kodlu monomerlerin ^{13}C -NMR verileri.

Monomerin Yapısı ve Kodu	^{13}C -NMR (CDCl_3) Verileri	Ek Şekil
 <p>CH-1</p>	<p>δ (ppm): 21,622 (e); 48,198 (d); 55,247 (k); 113,892 (h+l); 126,384 (g+m); 127,472 (f); 131,015 (a); 135,317 (b); 158,714 (i); 164,662 (c, C=O).</p>	3
 <p>MCH-1</p>	<p>δ (ppm): 18,675 (C11); 21,512 (C5); 48,238 (C4); 55,311 (C9); 114,063; 113,911 (Ar-C, C6+C6); 119,288 (C1); 127,418; 127,214 (Ar-C, C7+C7); 135,263 (Ar-C, C10); 140,258 (C2); 158,887 (Ar-C, C8); 167,402 (C3, C=O).</p>	7
 <p>CH-2</p>	<p>δ (ppm): 19,915 (a); 29,216 (c); 30,013 (b); 47,455 (d); 126,266; 126,666; 127,336; 128,845; 129,179; 130,916 (6C- Aromatik Karbonlar); 136,447 (g); 137,608 (f); 164,852 (e, C=O)</p>	11
 <p>MCH2</p>	<p>δ (ppm): 18,894 (C-6); 22,657 (C-14); 29,025 (C-5); 29,700 (C-7); 49,114 (C-4); 126,384 (C10+C11); 127,849 (C9+C12); 128,678 (C1); 129,398 (C-8); 134,691 (C13); 137,317 (C2); 176,811 (C3; C=O).</p>	15
 <p>CH-3</p>	<p>δ (ppm): 16,63 (e); 25,992 (g); 26,174 (h); 27,972 (i); 41,340 (f); 52,743 (d); 130,992 (a); 131,250 (b)</p>	19

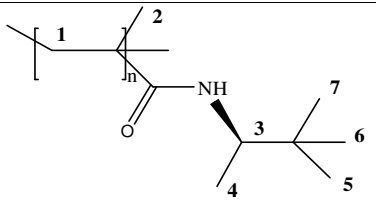
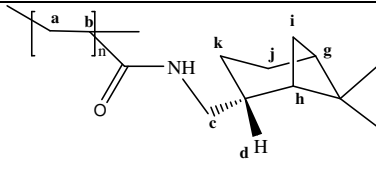
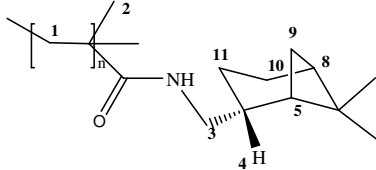
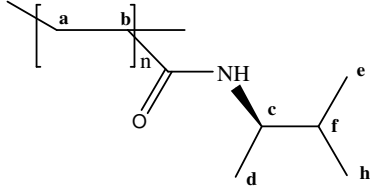
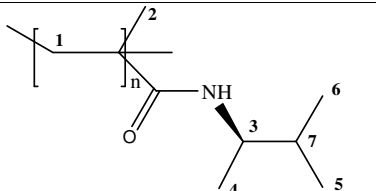
Tablo 4.5. MCH-3, CH-4, MCH-4, CH-6 ve MCH-6 kodlu monomerlerin ^{13}C -NMR verileri.

Monomerin Yapısı ve Kodu	^{13}C -NMR (CDCl_3) Verileri	Ek Şekil
 <p>MCH-3</p>	<p>δ (ppm): 16,170 (C-5); 18,721 (C-10); 26,562-26,304 (C6+C6+C9); 34,305 (C-7); 52,672 (C-4); 122,520 (C-1); 140,712 (C-2); 171,796 (C-3, C=O).</p>	23
 <p>CH-4</p>	<p>δ (ppm): 19,809 (k); 23,153 (i); 25,985 (h); 27,942 (m); 33,230 (l); 38,647 (e); 41,302 (j); 43,768 (g); 45,270 (f); 63,911 (d); 131,129 (b); 125,985 (b); 165,853 (c)</p>	27
 <p>MCH-4</p>	<p>δ (ppm): 18,271 (C14); 18,738 (C13); 19,802 (C9); 23,162 (C8); 25,984 (C12); 27,970 (C11); 33,258 (C5); 38,705 (C4); 41,328 (C7); 43,825 (C10); 45,258 (C6); 119,070 (C1); 140,343 (C2); 168,550 (C3, C=O).</p>	31
 <p>CH-6</p>	<p>δ (ppm): 18,512 (g); 17,412 (e); 18,853 (h); 33,025 (f); 50,209 (d); 125,765 (a); 131,508 (b); 165,277 (c)</p>	35
 <p>MCH-6</p>	<p>δ (ppm): 18,471 (C7); 18,609 (C8); 18,665 (C9); 18,719 (C5); 33,012 (C6); 63,755 (C4); 118,922 (C1); 140,583 (C2); 168,018 (C3, C=O).</p>	39

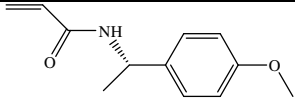
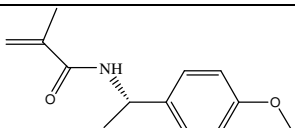
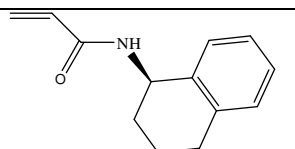
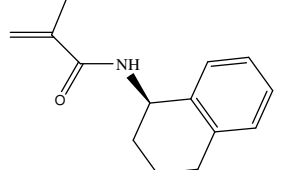
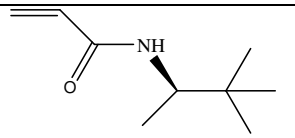
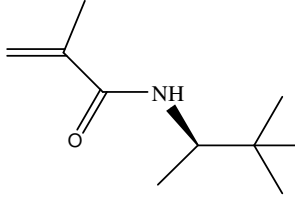
Tablo 4.6. Elde edilen Polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ verileri (CDCl_3)

Polimerin Yapısı ve Kodu	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Verileri	Ek Şekil
 <p>CH-1-P</p>	<p>δ (ppm): 1,6-1,0 (multiplet, b+d+e); 3,2-3,0 (quartet, a); 5,0-4,8 (singlet, 1H, -OCH₃), 7,0-6,6 (4H, Aromatik-H); 3,667-3603 (dublet, NH, J=12,8)</p>	42
 <p>MCH-1-P</p>	<p>δ (ppm): 1,50-1,35 (H1); 1,919-1,899 (dublet, H4; J= 4); 1,684 (singlet, H2); 3,6 (singlet, O-CH₃, H9); 4,984-4,912 (pentet, H3); 6,548 (yayvan singlet, N-H); 6,822-6,753 (quartet, 2H, H5+H8); 7,3-7,0 (H6+H7).</p>	46
 <p>CH-2-P</p>	<p>δ (ppm): 1,2-1,1 (a+e); 2,0-1,5 (c + f); 3,6-3,3 (b); 5,2-4,8 (d); 7,6-6,8 (Aromatik-H)</p>	50
 <p>MCH-2-P</p>	<p>δ (ppm): 1,494-1,434 (quartet, H4); 2,2-1,6 (multiplet, H1+H2+H5); 2,6-2,8 (H6); 5,1-5,0 (H3); 5,926 (yayvan singlet, N-H); 7,4-6,9 (multiplet, Aromatik-H)</p>	54
 <p>CH-3-P</p>	<p>δ (ppm): 1,4-0,6 (multiplet, a+e+f+g); 3,093-3,055 (dublet, d, J=7,722); 4,063-3,644 (quartet, c)</p>	58

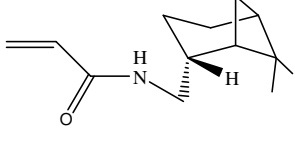
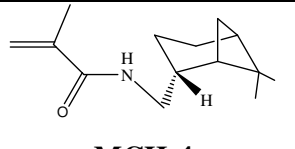
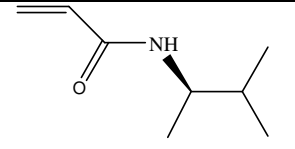
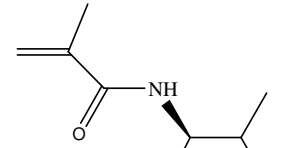
Tablo 4.7. Elde edilen Polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ verileri (CDCl_3)

Polimerin Yapısı ve Kodu	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Verileri	Ek Şekil
 <p>MCH-3-P</p>	<p>δ (ppm): 0,78-1,1 (multiplet, H1+H5+H6+H7); 1,1-1,2 (dublet, H5); 1,42-1,39 (H2); 3,8-3,7 (H3); 6,285-6,261 (yayvan dublet, N-H; J= 4,8)</p>	62
 <p>CH-4-P</p>	<p>δ (ppm): 1,0-0,8 (quartet, k+d); 1,031 (singlet, i); 1,367-1,192 (e+f +a+b); 1,893 (singlet, g+h); 2,4-2,0 (dublet, c); 3,2 (singlet, NH)</p>	66
 <p>MCH-4-P</p>	<p>δ (ppm): 1,9-0,7 (multiplet, H1+H5+H6+H7+H8+H10+H11); 1,5-1,4 (singlet, H2); 2,5-2,0 (H4); 3,1 (H3); 6,454; 8,061; 6,928-6,867 (yayvan dublet); 5,759'daki pikler N-H pikleridir.</p>	70
 <p>CH-6-P</p>	<p>δ (ppm): 1,022-0,862 (dublet, h+e, J=31,893); 1,378-1,146 (multiplet, f); 1,658 (d); 3,682-3,4 (c+NH)</p>	74
 <p>MCH-6-P</p>	<p>δ (ppm): 0,9-0,77 (H5+H6); 1,15-0,98 (H2); 1,203-1,186 (dublet, H4; J= 3,4); 1,355 (singlet, H2); 2,5-2,3 (multiplet, H7); 3,8-3,67 (multiplet, H3); 6,281 (yayvan singlet, N-H);</p>	78

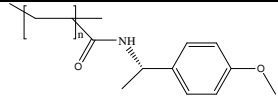
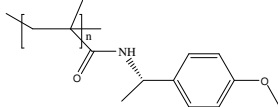
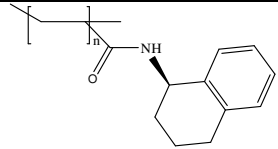
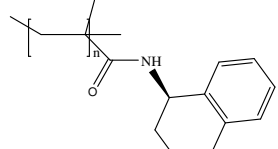
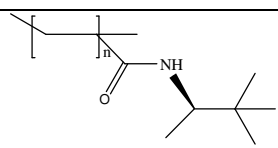
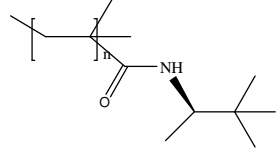
Tablo 4.8. Elde edilen monomerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde)

Monomerin Yapısı ve Kodu	ν N-H (cm^{-1})	ν Alifatik C-H (cm^{-1})	ν Aromatik C-H (cm^{-1})	ν C=O (cm^{-1})	ν C=C (cm^{-1})	Ek Şekil
 CH-1	3250	3000-2800	3100-3000	1650	1600	1
 MCH-1	3328,5	2974,76-2836,19	>3000	1652,5	1615,3	5
 CH-2	3250	2900	~3000	1650	1600	9
 MCH-2	3452,1	2939,56	3010,2	1633,1	1572,0	13
 CH-3	3250	3000-2800	-	1650	1600	17
 MCH-3	3342,8 4- 3432,1 0	2965,76-2872,23	-	1677,3 8	1623,0	21

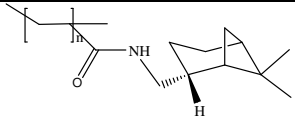
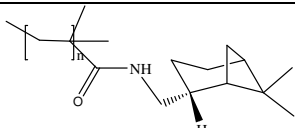
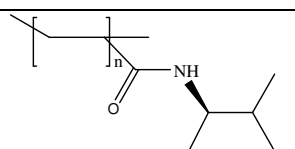
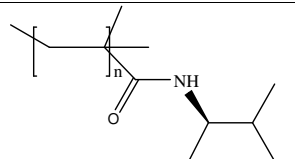
Tablo 4.9. Elde edilen monomerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde)

Monomerin Yapısı ve Kodu	ν N-H (cm^{-1})	ν Alifatik C-H (cm^{-1})	ν Aromatik C-H (cm^{-1})	ν C=O (cm^{-1})	ν C=C (cm^{-1})	Ek Şekil
 CH-4	3250	2900- 2800	-	1650	1600	25
 MCH-4	3428- 3339,7	2981,3- 2922,1	-	1656,3	1621,1	29
 CH-6	3250	2900- 2800	-	1650	1600	33
 MCH-6	3428- 3341,8	2964,6- 2874,4	-	1676,6	1622,6	37

Tablo 4.10. Elde edilen polimerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde)

Polimerin Yapısı ve Kodu	N-H (cm⁻¹)	Alifatik C-H (cm⁻¹)	Aromatik C-H (cm⁻¹)	C=O (cm⁻¹)	C=C (cm⁻¹)	Ek Şekil
 <p>CH-1-P</p>	3300-3200	3000-2800	>3000	1650	-	41
 <p>MCH-1-P</p>	3429-3344,6	2972,7-2837,3	>3000	1674,4	1613,5	45
 <p>CH-2-P</p>	3250	<3000	>3000	1630	-	49
 <p>MCH-2-P</p>	3428-3343,3	2930,7-2861,5	>3000	1674,5	-	53
 <p>CH-3-P</p>	3250	3000-2800	-	1650	-	57
 <p>MCH-3-P</p>	3431-3346,1	2966,2-2873,9	-	1678,6	-	61

Tablo 4.11. Elde edilen polimerlerin IR verileri (KBr, ve Kuvars cam üzerinde)

Polimerin Yapısı ve Kodu	N-H (cm⁻¹)	Alifatik C-H (cm⁻¹)	Aromatik C-H (cm⁻¹)	C=O (cm⁻¹)	C=C (cm⁻¹)	Ek Şekil
 CH-4-P	3300	2900- 2800	-	1650	-	65
 MCH-4-P	3367,9	2922,79	-	1653,9	-	69
 CH-6-P	3250	2950- 2800	-	1650	-	73
 MCH-6-P	3391,0	2966,81- 2875,73	-	1645,8	-	77

Tablo 4.12. Elde edilen monomerlerin elementel analiz sonuçları

Kodu, Formülü		C	H	N	O	Ek Şekil
CH-1 C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	Hesaplanan:	70,22	7,27	6,82	15,59	4
	Bulunan :	70,00	7,34	6,69	15,96	
MCH-1 C ₁₃ H ₁₇ NO ₂	Hesaplanan:	71,21	7,81	6,39	14,59	8
	Bulunan :	71,13	6,14	6,70	16,03	
CH-2 C ₁₃ H ₁₅ NO	Hesaplanan:	77,58	7,51	6,96	7,95	12
	Bulunan :	77,57	7,49	6,99	7,94	
MCH-2 C ₁₄ H ₁₇ NO	Hesaplanan:	78,10	7,96	6,51	7,43	16
	Bulunan :	77,05	7,16	7,78	8,01	
CH-3 C ₉ H ₁₇ NO	Hesaplanan:	69,63	11,04	9,02	10,31	20
	Bulunan :	69,63	11,01	8,99	10,37	
MCH-3 C ₁₀ H ₁₉ NO	Hesaplanan:	70,96	11,31	8,28	9,45	24
	Bulunan :	70,80	11,44	8,51	9,25	
CH-4 C ₁₃ H ₂₁ NO	Hesaplanan:	75,32	10,21	6,76	7,72	28
	Bulunan :	75,38	10,15	6,71	7,75	
MCH-4 C ₁₄ H ₂₃ NO	Hesaplanan:	75,97	10,47	6,33	7,23	32
	Bulunan :	75,70	10,60	6,61	7,09	
CH-6 C ₈ H ₁₅ NO	Hesaplanan:	68,04	10,71	9,92	11,33	36
	Bulunan :	68,58	10,94	9,97	11,02	
MCH-6 C ₉ H ₁₇ NO	Hesaplanan:	69,63	11,04	9,02	10,31	40
	Bulunan :	69,69	11,16	9,27	9,87	

Tablo 4.13. Elde edilen monomer ve polimerlerin optikçe çevirme açıları

Numunenin Kodu	$[\alpha]_D$	m (g)	Çözücü	l(dm)	Ek Şekil
CH-1	-10,67	0,46	CHCl ₃	1	81
CH-1-P	-52,6	0,49	CHCl ₃	1	91
MCH-1	-25,79	1,23	CHCl ₃	1	86
MCH-1-P	-25,27	0,90	CHCl ₃	1	96
CH-2	-86	0,50	CHCl ₃	1	82
CH-2-P	-9,2	0,46	CHCl ₃	1	92
MCH-2	-15,68	0,13	CHCl ₃	1	87
MCH-2-P	-4,34	0,75	CHCl ₃	1	97
CH-3	-7,55	0,61	CHCl ₃	1	83
CH-3-P	-199,6	0,49	CHCl ₃	1	93
MCH-3	-9,56	1,051	CHCl ₃	1	88
MCH-3-P	-8,17	0,355	CHCl ₃	1	98
CH-4	-8,86	0,610	CHCl ₃	1	84
CH-4-P	-70	0,492	CHCl ₃	1	94
MCH-4	-17,03	0,310	CHCl ₃	1	89
MCH-4-P	-8,06	0,96	CHCl ₃	1	99
CH-6	-8,3	0,49	CHCl ₃	1	85
CH-6-P	-34,6	0,52	CHCl ₃	1	95
MCH-6	-8,73	0,93	CHCl ₃	1	90
MCH-6-P	-3,39	0,61	CHCl ₃	1	100

Tablo 4.14. Elde edilen polimerlerin GPC sonuçları

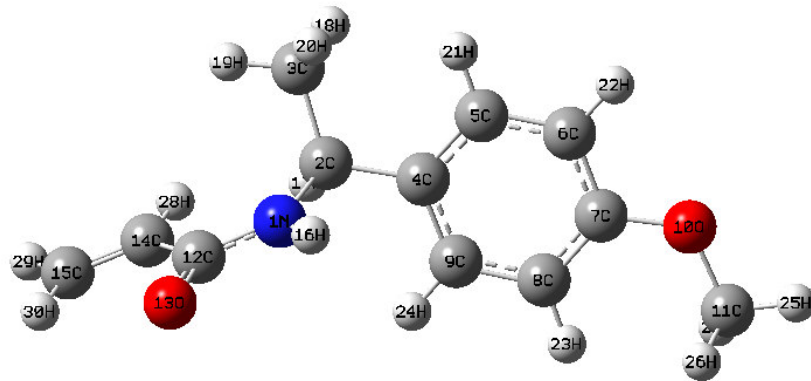
Polimerin Kodu	Monomer (gr)	AIBN (gr)	Çözücü (CHCl ₃)	Süre (gün)	Verim (gr)	Mn	HI	Ek Şekil
CH-1-P	0,7	0,02	2,5 ml	4	0,68	14391	1,139	43
MCH-1-P	1,09	0,01	2 ml	4	0,90	18967	1,079	47
CH-2-P	1,97	0,028	2,5 ml	4	0,933	8922	1,008	51
MCH-2-P	1,0	0,01	2 ml	4	0,75	16877	1,121	55
CH-3-P	2,1	0,028	2,5 ml	4	1,46	14157	1,138	59
MCH-3-P	1,1	0,01	2 ml	4	0,95	16502	1,127	63
CH-4-P	1,18	0,028	2,5 ml	4	0,92	13253	1,138	67
MCH-4-P	1,1	0,01	2 ml	4	0,96	21631	1,037	71
CH-6-P	2	0,028	2,5 ml	4	0,68	15338	1,139	75
MCH-6-P	1	0,01	2 ml	4	0,61	15841	1,134	79

Tablo 4.15. Elde edilen polimerlerin TG-TGA sonuçları

Polimerin Kodu	Tg (°C)	Kütle Kaybı (%)	Kütle Kaybı (%)	Kalan Kütle (%)	Ek Şekil
		<200°C	200-350°C		
CH-1-P	150,3	-	67,4	32,6	44
CH-2-P	140,9	-	47,9	52,1	52
CH-3-P	143,7	11,4	74,3	25,7	60
CH-4-P	145,0	4,6	76,7	23,3	68
CH-6-P	150,0	13,0	65,5	34,5	76
MCH-1-P	121,3	4,80	62,2	37,8	48
MCH-2-P	125,6	-	63,8	36,2	56
MCH-3-P	122,5	10,6	62,2	37,8	64
MCH-4-P	118,7	4,20	58,0	42,0	72
MCH-6-P	118,4	-	78,4	21,6	80

Tablo 4.16. CH-1 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar

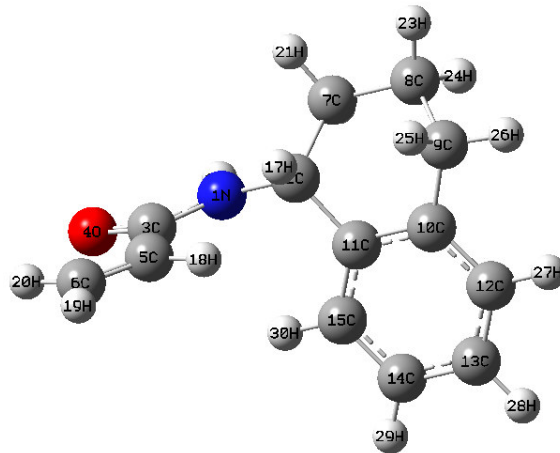
CH-1			
Çekirdek	B3LYP/6-311G	Deneysel	Fark
2 C	54,911	48,198	6,713
3 C	22,307	21,622	0,685
4 C	142,0098	127,472	14,5378
5 C	131,9224	126,364	5,5584
6 C	124,2037	113,892	10,3117
7 C	169,344	158,714	10,63
8 C	115,3002	113,892	1,4082
9 C	138,3984	126,364	12,0344
11 C	57,521	55,247	2,274
12 C	172,9323	164,662	8,2703
14 C	130,512	135,317	-4,805
15 C	137,0816	131,015	6,0666
16 H	4,3474	6,293	-1,9456
17 H	4,7504	5,103	-0,3526
18 H	1,4824	1,465	0,0174
19 H	1,5317	1,465	0,0667
20 H	1,685	1,465	0,22
21 H	7,2102	6,837	0,3732
22 H	7,0113	7,240	-0,2287
23 H	6,4621	7,240	-0,7779
24 H	7,4836	6,837	0,6466
25 H	4,1108	3,741	0,3698
26 H	3,7694	3,741	0,0284
27 H	3,747	3,741	0,006
28 H	6,5146	6,1	0,4146
29 H	6,0089	5,58	0,4289
30 H	7,0353	6,5	0,5353



Şekil 4.1. CH-1 Molekülünün Optimize 3D (üç boyutlu) Görünümü

Tablo 4.17. CH-2 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar

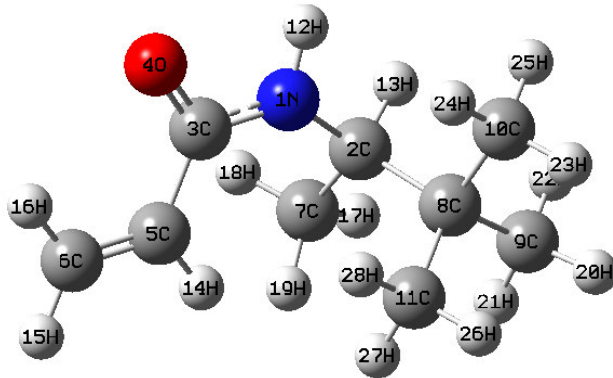
CH-2			
Çekirdek	B3LYP/6-311G	Deneyisel	Fark
2 C	55,222	47,455	7,767
3 C	175,2682	164,852	10,4162
5 C	131,553	137,608	-6,055
6 C	137,3313	136,447	0,8843
7 C	33,786	29,216	4,57
8 C	23,525	19,915	3,61
9 C	32,566	30,013	2,553
10 C	146,187	130,916	15,271
11 C	148,9262	129,179	19,7472
12 C	133,0034	128,845	4,1584
13 C	133,6193	127,336	6,2833
14 C	133,251	126,266	6,985
15 C	130,3789	126,666	3,7129
16 H	4,2625	6,292	-2,0295
17 H	4,2923	5,3	-1,0077
18 H	6,1892	6,183	0,0062
19 H	5,8782	5,688	0,1902
20 H	6,9856	6,378	0,6076
21 H	2,2719	1,828	0,4439
22 H	1,3596	1,828	-0,4684
23 H	2,013	1,303	0,71
24 H	1,686	1,303	0,383
25 H	2,6674	2,020	0,6474
26 H	2,5674	2,020	0,5474
27 H	7,1155	7,251	-0,1355
28 H	7,2622	7,182	0,0802
29 H	7,3159	7,182	0,1339
30 H	7,3175	7,251	0,0665



Şekil 4.2. CH-2 Molekülünün Optimize 3D (üç boyutlu) Görünümü

Tablo 4.18. CH-3 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar

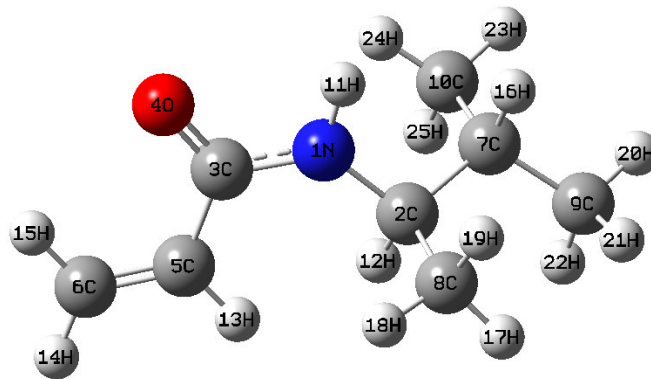
CH-3			
Çekirdek	B3LYP/6-311G	Deneysel	Fark
2 C	66,694	52,743	13,951
3 C	176,6615	Gözlenmedi	-
5 C	135,2571	131,250	4,0071
6 C	135,5056	130,992	4,5136
7 C	19,347	16,137	3,21
8 C	45,612	41,340	4,272
9 C	30,204	26,174	4,03
10 C	31,674	27,972	3,702
11 C	23,28	25,992	-2,712
12 H	5,0103	5,423	-0,4127
13 H	3,0913	3,388	-0,2967
14 H	6,2887	6,160	0,1287
15 H	5,827	5,663	0,164
16 H	6,888	6,331	0,557
17 H	1,4944	1,937	-0,4426
18 H	1,2973	1,937	-0,6397
19 H	1,6091	1,937	-0,3279
20 H	1,0146	0,922	0,0926
21 H	1,2479	0,922	0,3259
22 H	0,8997	0,922	-0,0223
23 H	0,929	1,115	-0,186
24 H	1,7004	1,115	0,5854
25 H	0,874	1,115	-0,241
26 H	0,8404	1,249	-0,4086
27 H	1,1289	1,249	-0,1201
28 H	1,0571	1,249	-0,1919



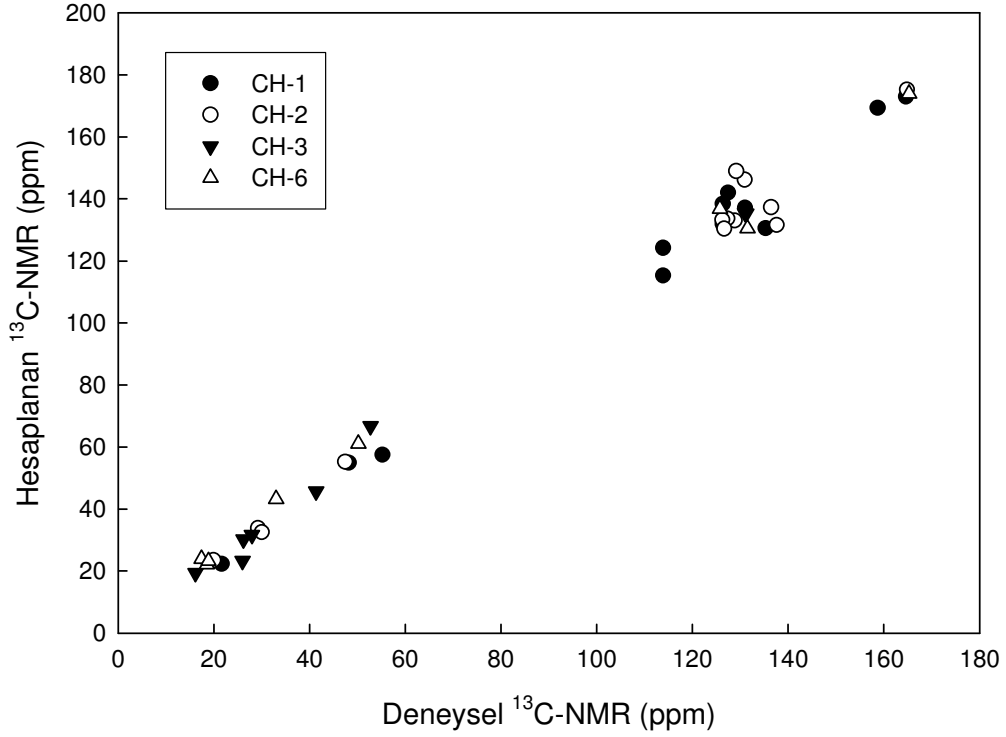
Şekil 4.3. CH-3 Molekülünün Optimize 3D (üç boyutlu görünümü) Görünümü

Tablo 4.19. CH-6 kodlu bileşiğin deneysel ve teorik NMR değerleri ve aralarındaki farklar.

CH-6			
Çekirdek	B3LYP/6-311G	Deneysel	Fark
2 C	61,043	50,209	10,834
3 C	173,9208	165,277	8,6438
5 C	130,5086	131,508	-0,9994
6 C	136,7834	125,765	11,0184
7 C	43,206	33,025	10,181
8 C	23,908	17,412	6,496
9 C	22,081	18,512	3,569
10 C	23,205	18,853	4,352
11 H	4,076	6,302	-2,226
12 H	3,0286	3,944	-0,9154
13 H	6,3334	6,302	0,0314
14 H	5,9236	5,637	0,2866
15 H	6,9654	6,776	0,1894
16 H	1,4566	1,766	-0,3094
17 H	1,4588	0,913	0,5458
18 H	1,2665	0,913	0,3535
19 H	1,0292	0,913	0,1162
20 H	1,1281	1,103	0,0251
21 H	1,3847	1,103	0,2817
22 H	0,7755	1,103	-0,3275
23 H	1,0225	1,137	-0,1145
24 H	1,7393	1,137	0,6023
25 H	0,7597	1,137	-0,3773



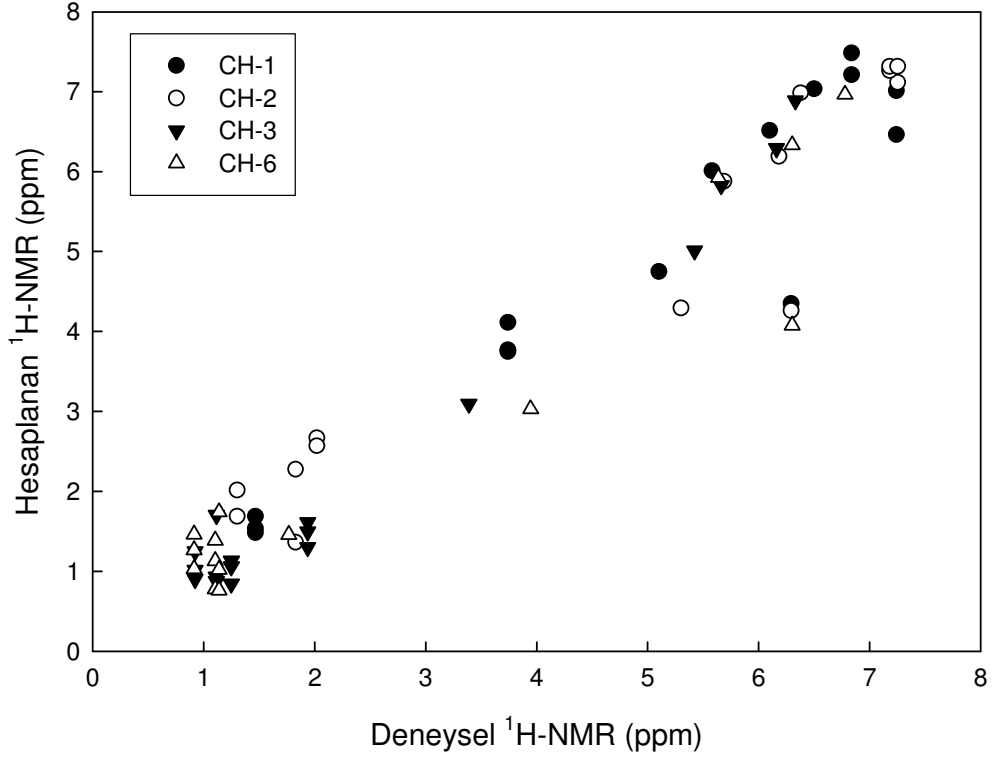
Şekil 4.4. CH-6 Molekülünün Optimize 3D (üç boyutlu) Görünümü



Şekil 4.5. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ¹³C kayma değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması.

Tablo 4.20. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin Sigma Plot programıyla B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ¹³C kayma değerlerinin $\delta_{\text{hesaplanan}} = a \delta_{\text{deneysel}} + b$ eşitliğine karşılık gelen değerleri ve regresyon analizi.

Kod	NMR (¹³ C)	R ²	a	B	Standart Hata
CH-1	√	0,9984	0,9470	0,0288	5,1672
CH-2	√	0,9973	0,9636	-2,1819	6,4301
CH-3	√	0,9967	0,9764	-2,9310	4,7419
CH-6	√	0,9981	0,9938	-6,2878	4,5690



Şekil 4.6. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ^1H kayma değerlerinin deneysel değerlerle karşılaştırılması.

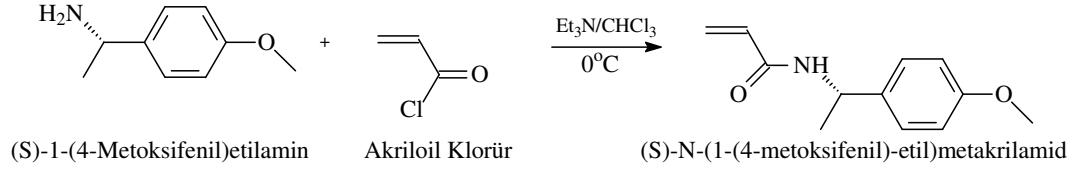
Tablo 4.21. CH-1, CH-2, CH-3, CH-6 Bileşiklerinin B3LYP/6-311G temel serisi esas alınarak hesaplanan ^1H kayma değerlerinin $\delta_{\text{hesaplanan}} = a \delta_{\text{deneysel}} + b$ eşitliğine karşılık gelen değerleri ve regresyon analizi.

Kod	NMR (^1H)	R^2	a	b	Standart Hata
CH-1	√	0,9862	0,9545	0,2352	0,6692
CH-2	√	0,9819	1,0223	-0,1144	0,7510
CH-3	√	0,9902	0,9388	0,2329	0,3364
CH-6	√	0,9631	1,0331	0,0380	0,7260

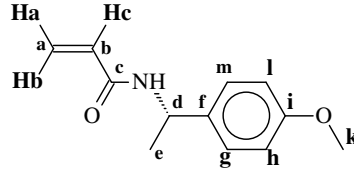
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kiral vinil monomerlerin yapıları IR verileri, $^1\text{H-NMR}$ verileri, $^{13}\text{C-NMR}$ verileri ve elemental analiz verileri kullanılarak karakterize edilmiş olup elde edilen veriler sentezlenen bileşiklerin yapılarını tamamen desteklemekte ve doğrulamaktadır.

CH-1 monomeri (S)-1-(4-metoksifenil)etilamin ile akriloil klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



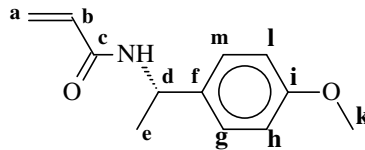
CH-1 monomeri için Tablo 4.1'te verilen $^1\text{H-NMR}$ değerleri aşağıda gibidir. Bu spektrumda;



CH-1

δ (ppm): 1,4-1,5 (dublet 3H, **e**, $J=6,314$); 36,-38(singlet 3H, -OCH₃ (**k**)); 5,0-5,2 (pentet, 1H, **d**); 5,586-526 (**Ha**); 6,0-6,1 (**Hc**); 6,510-6,478 (**Hb**); 6,852-6,778 (dublet 2H, Aromatik-H, $J= 8,729$); 7,258-7,181 (dublet 2H, Aromatik-H, $J= 8,728$) değerleri görülmektedir.

CH-1 molekülü için Tablo 4.4'te gösterilen $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinde,



CH-1

δ (ppm): 21,622 (e); 48,198 (d); 55,247 (k); 113,892 (h+l); 126,384 (g+m); 127,472 (f); 131,015 (a); 135,317 (b); 158,714 (i); 164,662 (c, C=O) değerleri görülmektedir.

CH-1 monomerinin Tablo 4.9'daki IR verileri: 3250(cm^{-1})'de N-H, 3000-2800 (cm^{-1})'de alifatik C-H, 3100-3000 (cm^{-1})'de aromatik C-H, 1650 (cm^{-1})'de C=O ve 1600 (cm^{-1})'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

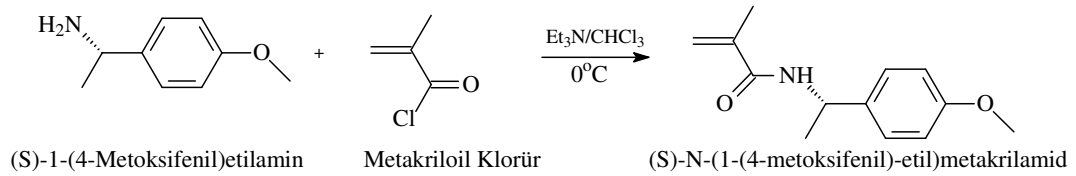
Tablo 4.15'te CH-1 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
CH-1	Hesaplanan:	70,22	7,27	6,82	15,59
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	Bulunan :	70,00	7,34	6,69	15,96

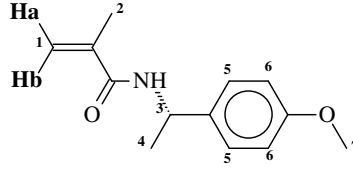
Tablo 4.16'da CH-1 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -10,67$ (0,46g/10 ml CHCl_3)'dir.

CH-1 monomeri için yukarıda verilen IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğunu göstermektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğu görülmektedir.

MCH-1 monomeri, (S)-1-(4-metoksifenil)etilamin ile metakrilol klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



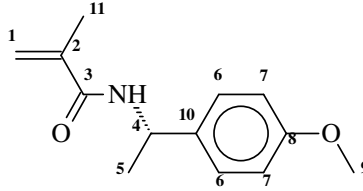
MCH-1 molekülü için Tablo 4.1'te gösterilen ¹H-NMR verilerinde,



MCH-1

δ (ppm):1,473-1,453 (doublet 3H, **H4**, J= 8); 1,90-1,884 (singlet, 3H, **H2**); 3,762 (singlet, 3H, **H7**, -**OCH3**); 5,1-5,0 (pentet, 1H, **H3**); 5,243-5,240 (singlet, 1H, **Ha**); 5,736-5,665 (s, 1H, **Hb**); 5,830 (singlet, yayvan, -**NH**); 6,875-6,759 (**Ar-H**; **H5**'ler); 7,176-7,080 (**Ar-H**; **H6**'lar) değerleri görülmektedir.

MCH-1 molekülü için Tablo 4.4'te gösterilen ¹³C-NMR verilerinde,



MCH-1

δ (ppm): 18,675 (**C11**); 21,512 (**C5**); 48,238 (**C4**); 55,311 (**C9**); 114,063; 113,911 (Ar-C, **C6+C6**); 119,288 (**C1**); 127,418; 127,214 (Ar-C, **C7+C7**); 135,263 (Ar-C, **C10**); 140,258 (**C2**); 158,887 (Ar-C, **C8**); 167,402 (**C3**, C=O) değerleri görülmektedir.

MCH-1 monomerinin Tablo4.9'daki IR verilerinde: 3328,54(cm⁻¹)'de N-H, 2974,76-2836,19 (cm⁻¹)'de alifatik C-H, >3000 (cm⁻¹)'de aromatik C-H, 1652,55 (cm⁻¹)'de C=O ve 1615,3 (cm⁻¹)'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

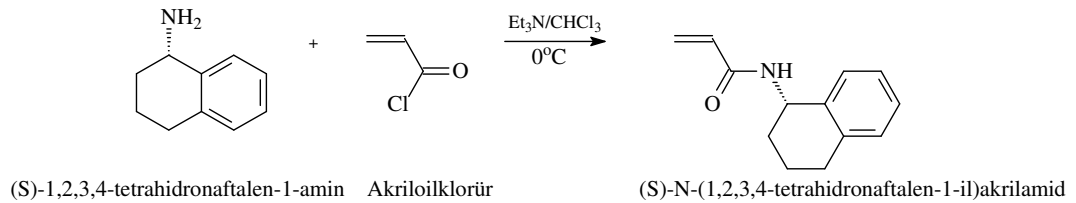
Tablo 4.15'te MCH-1 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
MCH-1	Hesaplanan:	71,21	7,81	6,39	14,59
C ₁₃ H ₁₇ NO ₂	Bulunan :	71,13	6,14	6,70	16,03

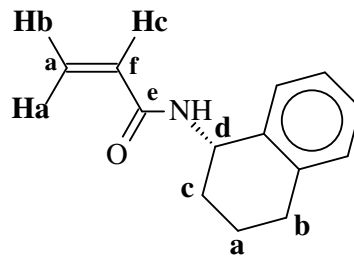
Tablo 4.16'da MCH-1 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -25,79$ (1,23g/10 ml CHCl₃)'dir.

MCH-1 monomeri için yukarıda verilen IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğunu göstermektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğu görülmektedir.

CH-2 monomeri, (S)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-amin ile akriloil klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



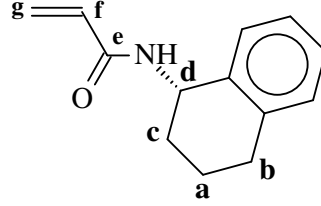
CH-2 molekülü için Tablo 4.2'te gösterilen ¹H-NMR verilerinde,



CH-2

δ (ppm): 1,202-1,303 (pentet, **a**); 1,828-1,826 (**c**); 2,6-2,8 (**b**); 3,724-3,702 (**d**) 5,3-5,2 (**Ha**); 5,688-5,629 (**Hb**); 6,378-6,049 (Multiplet; **Hc + N-H**); 7,286-7,08 (Aromatik-H) değerleri görülmektedir.

CH-2 molekülü için Tablo 4.4'te gösterilen ^{13}C -NMR verilerinde,



CH-2

δ (ppm): 19,915 (**a**); 29,216 (**c**); 30,013 (**b**); 47,455 (**d**); 126,266; 126,666; 127,336; 128,845; 129,179; 130,916 (6C- Aromatik Karbonlar); 136,447 (**g**); 137,608 (**f**); 164,852 (**e**, C=O) değerleri görülmektedir.

CH-2 monomerinin Tablo 4.10'daki IR verilerinde: 3250 (cm^{-1})'de N-H, 2900 (cm^{-1})'de alifatik C-H, >3000 (cm^{-1})'de aromatik C-H, 1650 (cm^{-1})'de C=O ve 1600 (cm^{-1})'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

Tablo 4.15'te CH-2 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

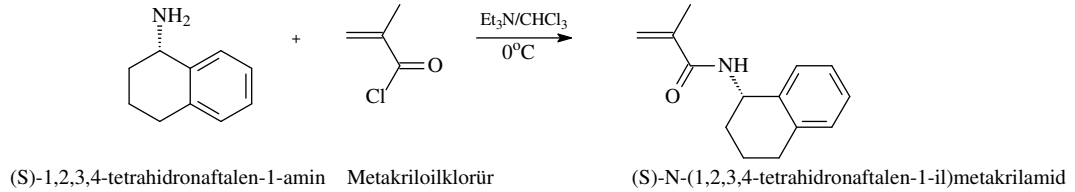
Kodu, Formülü		C	H	N	O
CH-2	Hesaplanan:	77,58	7,51	6,96	7,95
C ₁₃ H ₁₅ NO	Bulunan :	77,57	7,49	6,99	7,94

Tablo 4.16'da CH-2 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -86$ (0,50g/10 ml CHCl₃)'dir.

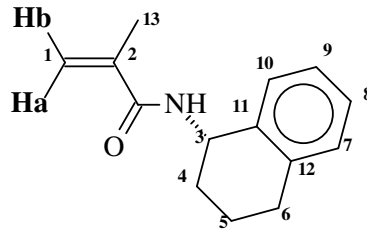
CH-2 monomeri için yukarıda verilen IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf

olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

MCH-2 monomeri, (S)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-amin ile metakriloyl klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde ediliş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



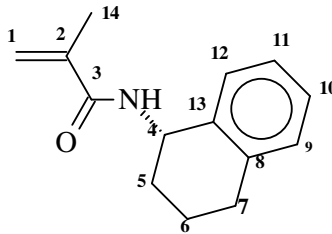
MCH-2 molekülü için Tablo 4.2’te gösterilen $^1\text{H-NMR}$ verilerinde,



MCH-2

δ (ppm): 1,277-1,114 (**H4**); 2,048-1,720 (**H5+H13**); 2,790-2,667 (**H6**); 3,408-3,554 (quartet 1H, **H3**); 3,571 (singlet, 1H, **Hb**); 4,199-4,174 (**Ha**); 5,842 (yayvan singlet, 1H, N-H); 7,030-7,010 (dublet, Ar-H, **H8**, J=4); 7,136-7,075 (Ar-H, **H9+H7**); 7,432-7,415 (Ar-H, 1H, dublet, **H10**, J= 3,4) değerleri görülmektedir.

MCH-2 molekülü için Tablo 4.4’te gösterilen $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinde,



MCH2

δ (ppm): 18,894 (C-6); 22,657 (C-14); 29,025 (C-5); 29,700 (C-7); 49,114 (C-4); 126,384 (C10+C11); 127,849 (C9+C12); 128,678 (C1); 129,398 (C-8); 134,691 (C13); 137,317 (C2); 176,811 (C3; C=O) değerleri görülmektedir.

MCH-2 monomerinin Tablo 4.10'daki IR verilerinde: 3452,15 (cm⁻¹)'de N-H, 2939,56 (cm⁻¹)'de alifatik C-H, 3010,29 (cm⁻¹)'de aromatik C-H, 1633,19 (cm⁻¹)'de C=O ve 1572 (cm⁻¹)'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

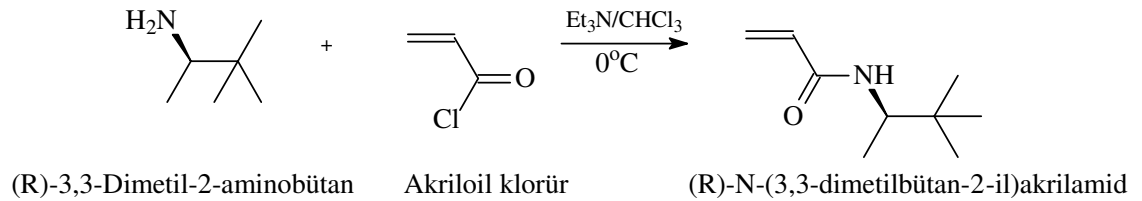
Tablo 4.15'te MCH-2 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
MCH-2	Hesaplanan:	78,10	7,96	6,51	7,43
C14H17NO	Bulunan :	77,05	7,16	7,78	8,01

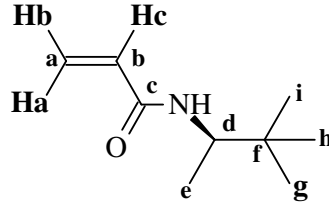
Tablo 4.16'da MCH-2 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -15,68$ (0,13g/10 ml CHCl₃)'dir.

MCH-2 monomeri için yukarıda verilen IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

CH-3 monomeri, (R)-3,3-dimetil-2-aminobütan ile akriloil klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



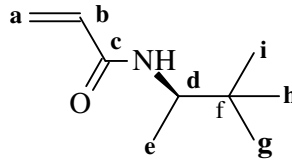
CH-3 molekülü için Tablo 4.2’te gösterilen $^1\text{H-NMR}$ verilerinde,



CH-3

δ (ppm): 0,8-1,3 (**i+h+g**); 1,937-1,907 (dublet 3H, **e**, $J=6,0$); 3,388-3,309 (**d**); 5,654-5,606 (dublet, **Hb**, $J=9,6$); 6,331-6,247 (dublet, **Ha**, $J=16,8$); 6,160-6,025 (**Hc**) değerleri görülmektedir.

CH-3 molekülü için Tablo 4.4’te gösterilen $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinde,



CH-3

δ (ppm): 16,63 (**e**); 25,992 (**g**); 26,174 (**h**); 27,972 (**i**); 41,340 (**f**); 52,743 (**d**); 130,992 (**a**); 131,250 (**b**) değerleri görülmektedir.

CH-3 monomerinin Tablo 4.10’deki IR verilerinde: 3250 (cm^{-1})’de N-H, 3000-2800 (cm^{-1})’de alifatik C-H, 1650 (cm^{-1})’de C=O ve 1600 (cm^{-1})’de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

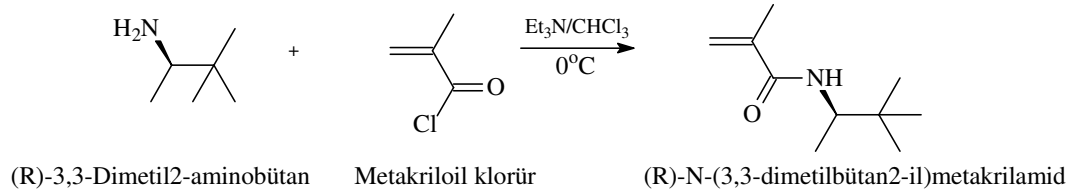
Tablo 4.15’te CH-3 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
CH-3	Hesaplanan:	69,63	11,04	9,02	10,31
C ₉ H ₁₇ NO	Bulunan :	69,63	11,01	8,99	10,37

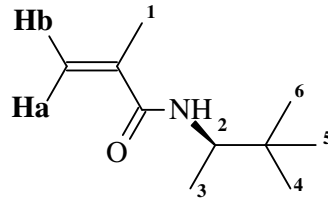
Tablo 4.16’da CH-3 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -7,55$ (0,61g/10 ml CHCl_3)’dir.

CH-3 monomeri için yukarıda verilen IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

MCH-3 monomeri, (R)-3,3-dimetil-2-aminobütan ile metakriloyl klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



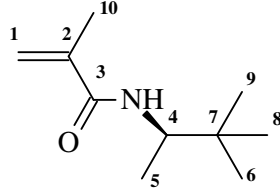
MCH-3 molekülü için Tablo 4.2’te gösterilen $^1\text{H-NMR}$ verilerinde,



MCH-3

δ (ppm): 1,5-1,0 (Multiplet, **H4+H5+H6**); 1,9-1,8 (Singlet, 3H, **H1**); 1,490-1,469 (dublet, 3H, $J=4,2$; **H3**); 4,073-4,020 (quartet, 1H, **H2**); 5,233-5,226 (**Hb**); 5,566-5,539 (dublet, 1H, **Ha**, $J=5,4$); 6,255 (yayvan singlet, 1H, N-H) değerleri görülmektedir.

MCH-3 molekülü için Tablo 4.5'te gösterilen ^{13}C -NMR verilerinde,



MCH-3

δ (ppm): 16,170 (C-5); 18,721 (C-10); 26,562-26,304 (C6+C6+C9); 34,305 (C-7); 52,672 (C-4); 122,520 (C-1); 140,712 (C-2); 171,796 (C-3, C=O) değerleri görülmektedir.

MCH-3 monomerinin Tablo 4.10'daki IR verilerinde: 3342,84-3432,10 (cm^{-1})'de N-H, 2965,76-2872,23 (cm^{-1})'de alifatik C-H, 1677,38 (cm^{-1})'de C=O ve 1623 (cm^{-1})'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

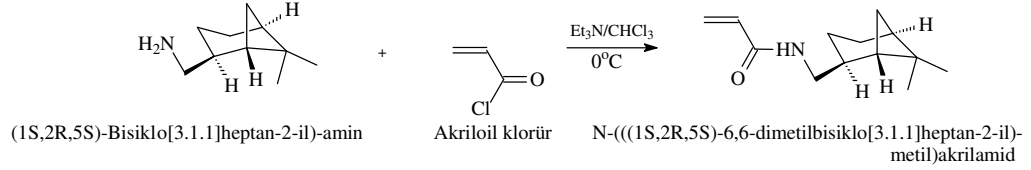
Tablo 4.15'te MCH-3 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
MCH-3	Hesaplanan:	70,96	11,31	8,28	9,45
C ₁₀ H ₁₉ NO	Bulunan :	70,80	11,44	8,51	9,25

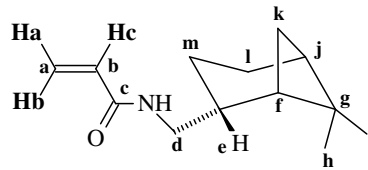
Tablo 4.16'da MCH-3 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -9,56$ (1,051g/10 ml CHCl_3)'dir.

MCH-3 monomeri için yukarıda verilen IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

CH-4 monomeri, (1S,2R,5S)-bisiklo[3.1.1]heptan-2-il)-amin ile akriloil klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



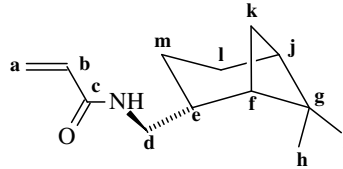
CH-4 molekülü için Tablo 4.3'te gösterilen $^1\text{H-NMR}$ verilerinde,



CH-4

δ (ppm): 0,8-0,6 (m); 1,038 (h + i + k); 1,2-1,1 (j + f); 1,6-1,4 (l); 2,4-2,1 (e); 3,366-3,2844 (d); 5,572-5,631 (dublet, Ha, J=11,8); 6,321-6,307 (Hb); 6,327-6,087 (Hc); 6,423 (NH) değerleri görülmektedir

CH-4 molekülü için Tablo 4.5'te gösterilen $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinde,



CH-4

δ (ppm): 19,809 (k); 23,153 (i); 25,985 (h); 27,942 (m); 33,230 (l); 38,647 (e); 41,302 (j); 43,768 (g); 45,270 (f); 63,911 (d); 131,129 (b); 125,985 (b); 165,853 (c) değerleri görülmektedir.

CH-4 monomerinin Tablo 4.10'daki IR verilerinde: 3250 (cm^{-1})'de N-H, 2900-2800 (cm^{-1})'de alifatik C-H, 1650 (cm^{-1})'de C=O ve 1600 (cm^{-1})'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

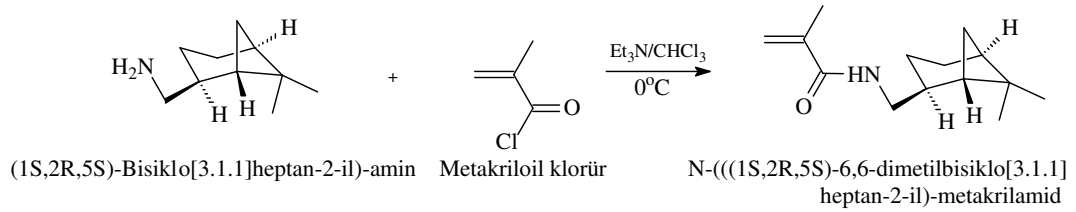
Tablo 4.15'te CH-4 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
CH-4	Hesaplanan:	75,32	10,21	6,76	7,72
C ₁₃ H ₂₁ NO	Bulunan :	75,38	10,15	6,71	7,75

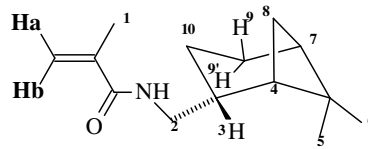
Tablo 4.16'da CH-4 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -8,86$ (0,61 g/10 ml CHCl₃)'dir.

CH-4 monomeri için yukarıda verilen IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

MCH-4 monomeri, (1S,2R,5S)-bisiklo[3.1.1]heptan-2-il)-amin ile metakrilolil klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



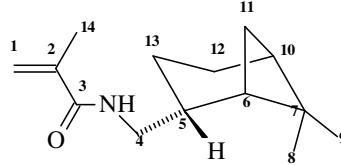
MCH-4 molekülü için Tablo 4.3'te gösterilen ¹H-NMR verilerinde,



MCH-4

δ (ppm): 0,9-0,8 (quartet, **H9**); 1,0-0,9 (singlet, **H5+H6**); 1,6-1,1 (multiplet, **H4+H7+H8+H10**); 2,3-1,7 (multiplet, **H1+H3+H9'**); 3,676-3,652 (triplet, **H4**); 5,230-5,229 (**Ha**); 5,585 (**Hb**); 6,385-6,347 (yayvan, N-H) değerleri görülmektedir.

MCH-4 molekülü için Tablo 4.5'te gösterilen ^{13}C -NMR verilerinde,



MCH-4

δ (ppm): 18,271 (**C14**); 18,738 (**C13**); 19,802 (**C9**); 23,162 (**C8**); 25,984 (**C12**); 27,970 (**C11**); 33,258 (**C5**); 38,705 (**C4**); 41,328 (**C7**); 43,825 (**C10**); 45,258 (**C6**); 119,070 (**C1**); 140,343 (**C2**); 168,550 (**C3, C=O**) değerleri görülmektedir.

MCH-4 monomerinin Tablo 4.11'daki IR verilerinde: 3428,57-3339,76 (cm^{-1})'de N-H, 2981,39-2922,10 (cm^{-1})'de alifatik C-H, 1656,32 (cm^{-1})'de C=O ve 1621,13 (cm^{-1})'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

Tablo 4.15'te MCH-4 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

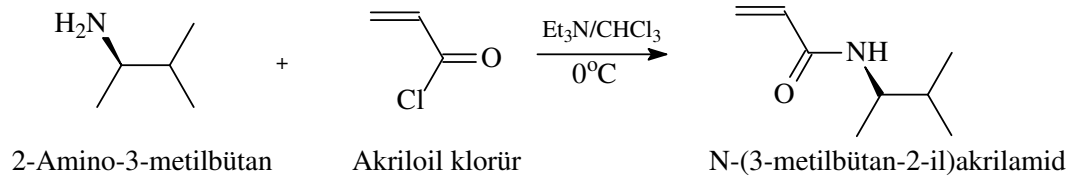
Kodu, Formülü		C	H	N	O
MCH-4	Hesaplanan:	75,97	10,47	6,33	7,23
C ₁₄ H ₂₃ NO	Bulunan :	75,70	10,60	6,61	7,09

Tablo 4.16'da MCH-4 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -17,03$ (0,310 g/10 ml CHCl_3)'dir.

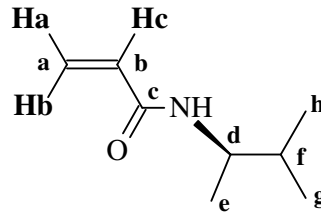
MCH-4 monomeri için yukarıda verilen IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf

olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

CH-6 monomeri, 2-amino-3-metil-bütan ile akriloil klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

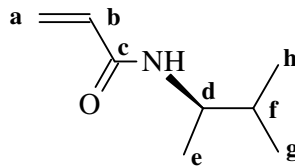


CH-6 molekülü için Tablo 4.3'te gösterilen ¹H-NMR verilerinde,



δ (ppm): 1,0-0,8 (6H, **h + g**); 1,8-1,6 (**f**); 1,137-1,103 (dublet 3H, **e**, J= 6,8); 4,0-3,8 (multiplet, **d**); 5,637-5,577 (**Ha**); 6,302-6,216 (2H, **Hc + NH**); 6,776-6,735 (dublet, **Hb**, J= 8,2) değerleri görülmektedir.

CH-6 molekülü için Tablo 4.5'te gösterilen ¹³C-NMR verilerinde,



δ (ppm): 18,512 (g); 17,412 (e); 18,853 (h); 33,025 (f); 50,209 (d); 125,765 (a); 131,508 (b); 165,277 (c) değerleri görülmektedir.

CH-6 monomerinin Tablo 4.11'deki IR verilerinde: 3250 (cm⁻¹)'de N-H, 2900-2800 (cm⁻¹)'de alifatik C-H, 1650 (cm⁻¹)'de C=O ve 1600 (cm⁻¹)'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

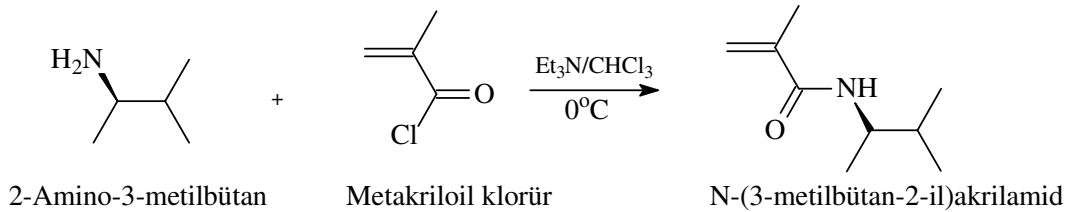
Tablo 4.15'te CH-6 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
CH-6 C ₈ H ₁₅ NO	Hesaplanan:	68,04	10,71	9,92	11,33
	Bulunan :	68,58	10,94	9,97	11,02

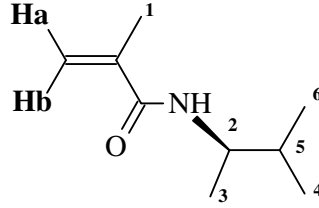
Tablo 4.16'da CH-6 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -8,3$ (0,49 g/10 ml CHCl₃)'dir.

CH-6 monomeri için yukarıda verilen IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

MCH-6 monomeri, 2-amino-3-metil-bütan ile metakriloil klorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. Elde edilmiş reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



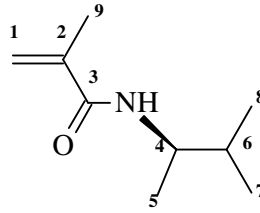
MCH-6 molekülü için Tablo 4.3'te gösterilen $^1\text{H-NMR}$ verilerinde,



MCH-6

δ (ppm): 1,1-0,83 (**H4+H6**); 1,4-1,3 (**H3**); 1,65-1,6 (**H5**); 1,9-1,8 (**H1**); 3,69-3,64 (pentet, **H2**); 5,239-5,233 (**Ha**); 5,574 (**Hb**); 6,207 (yayvan singlet, N-**H**) değerleri görülmektedir.

MCH-6 molekülü için Tablo 4.5'te gösterilen $^{13}\text{C-NMR}$ verilerinde,



MCH-6

δ (ppm): 18,471 (**C7**); 18,609 (**C8**); 18,665 (**C9**); 18,719 (**C5**); 33,012 (**C6**); 63,755 (**C4**); 118,922 (**C1**); 140,583 (**C2**); 168,018 (**C3, C=O**) değerleri görülmektedir.

MCH-6 monomerinin Tablo 4.11'deki IR verilerinde: 3428,57-3341,80 (cm^{-1})'de N-H, 2964,67-2874,42 (cm^{-1})'de alifatik C-H, 1676,63 (cm^{-1})'de C=O ve 1622,62 (cm^{-1})'de C=C gerilme titreşimleri görülmektedir.

Tablo 4.15'te MCH-6 monomerine ait elementel analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kodu, Formülü		C	H	N	O
MCH-6	Hesaplanan:	69,63	11,04	9,02	10,31
C ₉ H ₁₇ NO	Bulunan :	69,69	11,16	9,27	9,87

Tablo 4.16’da MCH-6 monomerinin spesifik çevirme açısı gösterilmiş olup $[\alpha]_D = -8,73$ (0,93 g/10 ml CHCl_3)’dir.

MCH-6 monomeri için yukarıda verilen IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elementel analiz değerlerinin hepsi dikkate alındığında sentezlenen monomerin doğru yapıda ve saf olduğu görülmektedir. Ayrıca polarimetrede optikçe çevirme açısı da vermesi optikçe aktif kiral yapıda olduğunu göstermektedir.

Bu monomerlerin AIBN ile polimerleştirilmesinden elde edilen polimerlerin yapıları IR, $^1\text{H-NMR}$ ve GPC verileri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Elde edilen polimerlerin tablo 4.6, tablo 4.7 ve tablo 4.8 deki veriler yapıları desteklemektedir. GPC verileri de elde edilen maddelerin polimer olduğunu kanıtlamaktadır. Monomerlerin polimerlere dönüştüğü polimerlerin molekül ağırlıklarının yanı sıra, IR piklerindeki 1600 cm^{-1} civarındaki karakteristik $\text{C}=\text{C}$ piklerinin yok olmasından, polimerlerin IR piklerindeki genişlemeden, $^1\text{H-NMR}$ piklerindeki genişlemeden ve elde ettiğimiz polimerlerde vinil monomerlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülen karakteristik piklerin olmamasından da anlaşılmaktadır. Ancak MCH-(1,2,3,4,6)-P kodlu polimerlerde safsızlıklar olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle;

MCH-1-P kodlu polimerin tablo 4.6’deki $^1\text{H-NMR}$ verileri incelendiğinde, 5,820ppm ve 5,593 ppm’deki pikler monomerdeki vinilik protonlara ait karakteristik piklerdir ve tablo 4.12’deki IR verilerinde $1613,54\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimini göstermekte olup ve bu da polimerin içine hapsolmuş ve polimerleşmemiş monomerin olduğunu göstermektedir.

MCH-2-P kodlu polimerin $^1\text{H-NMR}$ verileri incelendiğinde 5,615 ve 5,260’taki pikler monomerdeki vinilik protonlara ait karakteristik pikler olup polimerin içine hapsolmuş ve polimerleşmemiş monomerin olduğunu göstermektedir.

MCH-3-P kodlu polimerin ¹H-NMR verileri incelendiğinde, 5,245 ve 5,575'teki pikler monomerdeki vinilik protonlara ait karakteristik pikler olup polimerin içine hapsolmuş ve polimerleşmemiş monomerin olduğunu göstermektedir.

MCH-4-P kodlu polimerin ¹H-NMR verileri incelendiğinde, 5,583-5,563 (dublet) ve 5,271-5,235 (dublet)'teki pikler monomerdeki vinilik protonlara ait karakteristik pikler olup polimerin içine hapsolmuş veya polimerleşmemiş monomerin olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 8,061; 6,928-6,867 (yayvan dublet); 5,759'daki pikler N-H pikleridir. Bu da zincirdeki N-H grubunun zincirin altında ve üstünde simetrik bir dağılım göstermediğini göstermektedir.

MCH-6-P kodlu polimerin ¹H-NMR verileri incelendiğinde, 1,92'deki singlet pik MCH-6 kodlu monomerdeki karakteristik vinil grubuna bağlı metil grubunu; 5,589 ve 5,249'taki pikler de monomerdeki vinilik protonlara ait karakteristik pikler olup polimerin içine hapsolmuş ve polimerleşmemiş monomerin olduğunu göstermektedir.

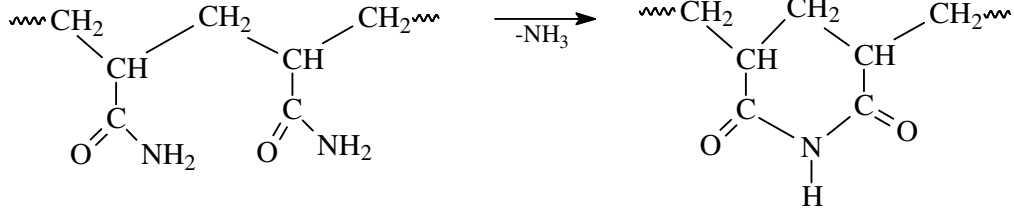
Tablo 4.16'da elde edilen polimerlerin optikçe aktivite gösterdiği görülmektedir.

Tablo 4.17'deki veriler elde edilen optikçe aktif polimerlerin molekül ağırlığı ortalamalarını göstermektedir.

Tablo 4.18'de elde edilen polimerlerin TG-TGA analizleri incelendiğinde ve polimerlerin kalan kütlelerine bakıldığında amid grubunda hidrojenlerin yerine alkil gruplarının girmesi polimerin termal kararlılığını arttırmaktadır.

Poliakrilamid (PAA) 340°C'nin üzerinde sıcaklıklarda yapısında amonyak ayrılmasıyla aşağıda gösterildiği gibi bir imid yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Poliakrilamidlerde hidrojenlerin kademeli olarak alkil gruplarıyla süstitüsüyonu polimerlerin daha yüksek bir bozunma sıcaklığına sahip olmalarını sağlamaktadır. Poliakrilamid (PAA) bozunma

sıcaklığı için bahsedildiği gibi N-alkil süstitüe polimerler, bir amonyak türevinin ayrılmasıyla imid grubunun oluşumu şeklinde bozunmaktadırlar [77].



Şema 5.1. Poliakrilamid molekülünden amonyak molekülünün ayrılmasıyla imid oluşumu.

Diğer yandan yaptığımız diğer bir çalışmada ise 4 adet farklı bileşiğin (CH1, CH2, CH3, CH6) önce B3LYP metoduna göre optimizasyonları yapıldı. Daha sonra Gaussian G03 programında B3LYP/6-311G temel seti kullanılarak GIAO metoduna göre teorik NMR değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu teorik nmr değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılarak SigmaPlot programı yardımıyla regresyon analizleri yapıldı. B3LYP/6-311G metoduyla hesaplanmış olan teorik NMR değerlerinin deneysel değerlerle uyumluluğu karşılaştırılmış ve değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir (Tablo 4.16-4.19)

Hesaplanan ve deneysel ¹H ve ¹³C NMR değerleri arasında uygulanan lineer regresyon analiz sonuçlarına göre teorik ve deneysel değerler arasında bir uyum olduğu gözlenmiştir. ¹³C-NMR değerleri için $\delta_{\text{hesaplanan}} = a \delta_{\text{deneysel}} + b$ eşitliği dikkate alınırsa a değerinin 1 ve b değerinin 0'a yakın olması gerekirdi. Tablo 4.(16-19)'te görüldüğü gibi deneysel ¹³C-NMR değerleri ile hesaplanan ¹³C-NMR değerleri arasında sapma olduğu görülmektedir. Bunun nedeni oksijen, azotun ve çifte bağa bağlı karbon atomlarında meydana gelen büyük farklardır. Bunun böyle olduğu çeşitli literatürlerde de ifade edilmektedir [78-81].

6. ÖNERİLER

Elde edilen kiral akrilamid bileşiklerinin, enantiyometrik aşırılık(ee) değerleri ve verimi üzerine etki eden parametreler incelenenememiştir. Bunun bir nedeni kullanılan kimyasal malzemelerin yüksek meblağ tutması diğeri ise kiral kolon ihtiva eden HPLC cihazının mevcut olmamasıdır. Ancak spektroskopik yöntemler ile elde edilen monomerlerin yapıları doğrulandıktan sonra dijital polarimetre cihazı ile de optikçe aktif ve kiral oldukları gözlenmiştir. Vinil asit klorür ve kiral amin reaksiyonundan elde edilmeye çalışılan optikçe aktif kiral monomerlerin doğrudan bu bileşiklerin karboksilli asitlerinden de elde edilebileceği bu çalışmada göz önüne alınmamıştır. Literatürde akrilik asit ve kiral aminlerden bu tür bileşiklerin sentezlendiği belirtilmektedir. Mikrodalga enerjisiyle bu tür bileşiklerin elde edilmesi kolay olsa da yan ürün oluşma ihtimali çok yüksektir.

Elde edilen vinil monomerler bir çapraz bağlayıcı monomer ile polimerleştirilmek suretiyle elde edilebilecek çapraz bağlı kiral polimer; kiral monomeri elde etmek için kullanılan kiral aminin rasemik karışımının birbirinden ayrılmasında kullanılabilir ve bu şekilde enatiyomerik saf ürünler elde edilebilir.

Elde ettiğimiz CH-(1,2,3,4,6) kodlu vinil monomerlerin yapısında elektron çeken amid grubu olduğundan dolayı bu monomerlerin polimerleştirilmesinde serbest radikal polimerizasyona nazaran anyonik polimerizasyon tercih edilebilir. MCH-(1,2,3,4,6) vinil monomerlerinin yapısında hem elektron salan metil grubunun hem de elektron çeken amid grubunun varlığı hem anyonik hem de katyonik polimerizasyonun tercih edilebileceğini göstermektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] Pişkin, E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, ISBN:87-34-Y-0051-0041, İnkılâp Kitabevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul, 1987.
- [2] Baysal, B., , “Polimer Kimyası”, ODTU Basım İşliği. Ankara, 1994, 442s,
- [3] Akovalı, G., “Temel ve Uygulamalı Polimer (Polimer Yaz Okulu Ders Notları)”, A.Ü.F.F. Basımevi. Ankara, 1984.
- [4] Tsuruta, T., Türkçe Editörü: Prof. Dr. Mehmet Mustafaev, “Polimer Kimyası”, Seç Yayın/Dağıtım, ISBN: 975-7670-31-6, İstanbul, 2001.
- [5] Odian, G., “Principles of Polymerizations”, ISBN: 0-471-27400-3, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [6] Destarac, M., Matyjaszewski, K., Boutevin, B., “Polychloroalkane initiators in copper-catalyzed atom transfer radical polymerization of (meth)acrylates”, *Macromol. Chem. Phys.* 201, 265–272 (2000).
- [7] Patten, E. and Matyjaszewski, K., “Atom transfer radical polymerization and syntesis of polymeric materials”, *Adv. Mater.* 10(12), 901-915 (1998).
- [8] Solomons, G., Fryhle C., “Organik Kimya” Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırım, Y., ISBN: 975-8431-87-0, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 2000.
- [9] Carey, F. A., “Organic Chemistry”, ISBN: 0-07-290501-8, The McGraw-Hill Companies, New Jersey, 2001.
- [10] Frisch, Æ. And Trucks, G. W., “Gaussian 03 User’s Reference”, Gaussian Inc., Wallingford (USA), 1, 2003.
- [11] Foresman, B. J. and Frisch, Æ. “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, Second Edition, Pittsburgh, XXV, 1996.
- [12] Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley&Sons Ltd., Chichester (UK), 53-70, 1999.
- [13] Rogers, D. W., “Computational Chemistry Using the PC”, Third Edition, John Wiley & Sons Inc., Jew Jersey (USA), 263-283, 2003.
Young, C. D., “Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying
- [14] Techniques to Real-World Problems”, Wiley-Interscience-John Wiley & Sons, Inc., New York (USA), p 38, 2001.

- [15] Shiyang, Z., "Control of Stereochemistry in Vinyl Polymers Via Rational Monomer Design: Cycloplimerization of Chiral Bis(Methacrylates), Doctoral Thesis, Cornell University, August, 1997.
- [16] Okamoto, Y., and Nakano, T., "Asymmetric Polymerization", Chem. Rev., 94, 349-372 (1994).
- [17] Guo, H., "Optically Active Polyaniline its Applications for Enantiomeric Separations, Doctoral Thesis, University of California, Los Angeles, 2000.
- Angiolini, L., Benelli T., Giorgini L., Mauriello F., Salatelli E., "Chiroptical and optical thermoplastic acid sensors based on chiral methacrylic polymers containing azoaromatic moieties" Sensors and Actuators B, 126, 56-61 (2007)
- [18] Iannelli, M., Ritter, H., "Microwave-Assisted Direct Synthesis and Polymerization of Chiral Acrylamide", Macromol. Chem. Phys., 206, 349-353 (2005).
- [19] Tang, B.Z., Wan, X.H., Kwok, H.S., "Synthesis and polymerization of silylethylene containing a stereogenic silicon center", European Polymer Journal, 34, 341-345 (1998).
- Saotome, Y. and Miyazawa, T., "Synthesis and Radical Polymerization of Vinyl Monomers Bearing Penicillin Skeleton: New Chiral Polymers and Observation of Complete Polymerization Inhibition", Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, 26, 485-490 (1988).
- [21] Liu, J-H., Yang, P-C., "Synthesis and characterization of novel monomers and polymers containing chiral (-)-menthyl groups", Polymer, 47, 4925-4935 (2006).
- Angiolini, L., Benelli, T., Giorgini, L., Salatelli, E., "Optically active photochromic methacrylic polymers with controlled average molecular weight and defined end-groups by atom transfer radical polymerization", Polymer, 46, 2424-2432 (2005).
- [23] Zheng, S. and Sogah, D.Y., "Highly Isotactic Optically Active Methacrylate Polymers By Free Radical Cyclopolymerization", Tetrahedron, 53, 15469-15485 (1997).
- [24]

- [25] J-H., Liu, Y-K., Wang, C-C., Chen, P-C., Yang, F-M., Hsieh, Y-H., Chiu, “Synthesis and characterization of optically active liquid crystalline polyacrylates containing mesogenic phenylbenzoate groups”, *Polymer*, 1-12 (2008) (in pres).
- Feng, F.B., Zhao, Z.L., Liu, J.P., Sun, J.W., Hu, “Synthesis of optically active
- [26] polymers bearing amino acid moieties by atom transfer radical polymerization”, *Chinese Chemical Letters*, 18, 875-878 (2007).
- Yashima E., Maeda, K., and Furusho, Y., “Single- and Double-Stranded Helical
- [27] Polymers: Synthesis, Structures, and Functions”, *Accounts of Chemical Research*, 41, 1166-1180 (2008).
- Yoshio, O., Koichi, S., Koji, O., Koichi H., Heimei, Y., “Optically Active
- [28] Poly(triphenylmethyl methacrylate) with One-Handed Helical Conformation”, *Journal of the American Chemical Society*, 101:16, 4763-4765 (1979).
- Nolte, R.J.M., van Beijnen, A. J. M, Drenth, W., “Chirality in Polyisocyanides”,
- [29] *Journal of the American Chemical Society*, 96:18, 5932-5933 (1974).
- Mallakpour, S., Kowsari, E., “Synthesis and Properties of Novel Soluble and
- [30] Thermally Stable Optically Active Poly(amide-imide)s from *N,N'*- (4,4'-Oxydipthaloyl)-bis-L-phenylalanine Diacid Chloride and Aromatic Diamines”, *Polymer Bulletin*, 54, 147-155 (2005)
- Wang, Y., Zhang B-Y; He. X-Z., Wang, J-W., “Side-chain cholesteric liquid
- [31] crystalline polymers containing menthol and cholesterol-synthesis and characterization”, *Colloid Polym Sci.*, 285,1077-1084 (2007).
- Zhi, J., Zhiguo Zhu, Liu, A., Cui, J., Wan, X. and Zhou, Q., “Odd-Even Effect in
- [32] Free Radical Polymerization of Optically Active 2,5-Bis[(4-alkoxycarbonyl)-phenyl]styrene”, *Macromolecules*, 41, 1594-1597 (2008).
- [33] Mori, H., Sutoh, K., and Endo, T., “Controlled Radical Polymerization of an Acrylamide Containing L-Phenylalanine Moiety via RAFT”, *Macromolecules* 38, 9055-9065 (2005).
- [34] Ashraf, S.A., Kane-Maguire, L.A.P., Pyne, S.G., and Wallace, G.G., “Synthesis and Polymerization of Chiral Acrylamidosulfonic Acids”, *Macromolecules* 31, 8737-8743 (1998)

- [35] Mori, H., Matsuyama, M., Sutoh, K., and Endo, T., "RAFT Polymerization of Acrylamide Derivatives Containing L-Phenylalanine Moiety", *Macromolecules* 39, 4351-4360 (2006).
- [36] Lee, Y-K., Nakashima, Y., Onimura, K., Tsutsumi H., and Oishi, T., "Free-Radical Polymerization of (R)-(-)-1-(1-Naphthyl)ethyl(2-methacryloyloxyethyl)urea and Chiral Recognition Ability", *Macromolecules* 36, 4735-4742 (2003).
- [37] Wu, W-X., McPhail, A.T, and Porter, N.A., "Polymerization and Telomerization of Chiral Acrylamides", *J. Org. Chem.*, 59, 1302-1308 (1994).
- [38] Oishi T., Lee, Y-K., Nakagawa, A., Kenjiro O., Tsutsumi, H., "Syntheses and Polymerizations of Novel Chiral Poly(acrylamide) Macromonomers and Their Chiral Recognition Abilities", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40, 1726-1741 (2002).
- [39] Kawakami, Y. and Tang, H., "Recent progress in the synthesis of conformationally optically active polymers", *Designed Monomers and Polymers*, 3, 1-16 (2000).
- [40] Okamoto, Y., "Trends in Polymer Science", *Prog. Polym. Sci.*, 25, 159-162 (2000)
- [41] Gorski, U., Günther, W., Maenz, K., Meißner, H., Möllhoff, M. and Stadermann, D., "Polymerizable derivatives of (+)-1(S)-p-nitrophenyl-2(S)-amino-propane-1, 3-diol", *Designed Monomers and Polymers*, 3, 67-76 (2000).
- [42] Wannapon, D., and Ishikawa, T., "Polymer-supported and polymeric chiral guanidines: Preparation and application to the asymmetric Michael reaction of iminoacetate with methyl vinyl ketone" *Molecular Diversity*, 9, 321-331 (2005).
- [43] Chai, Z., Xu, S., Hou, X., "Hydrolyzed Vinyl Acetate-Divinylbenzene Copolymer Microspheres Containing L-Proline for Chiral Separation of Amino Acids", *Chromatographia*, 60, 25-31 (2004).
- [44] Cataldo, F., Robert, J., Brucato and Keheyan, Y., "g -Radiation Induced Polymerization of a Chiral Monomer: A New Way to Produce Chiral Amplification", *Orig Life Evol Biosph*, 36, 477-485 (2006).

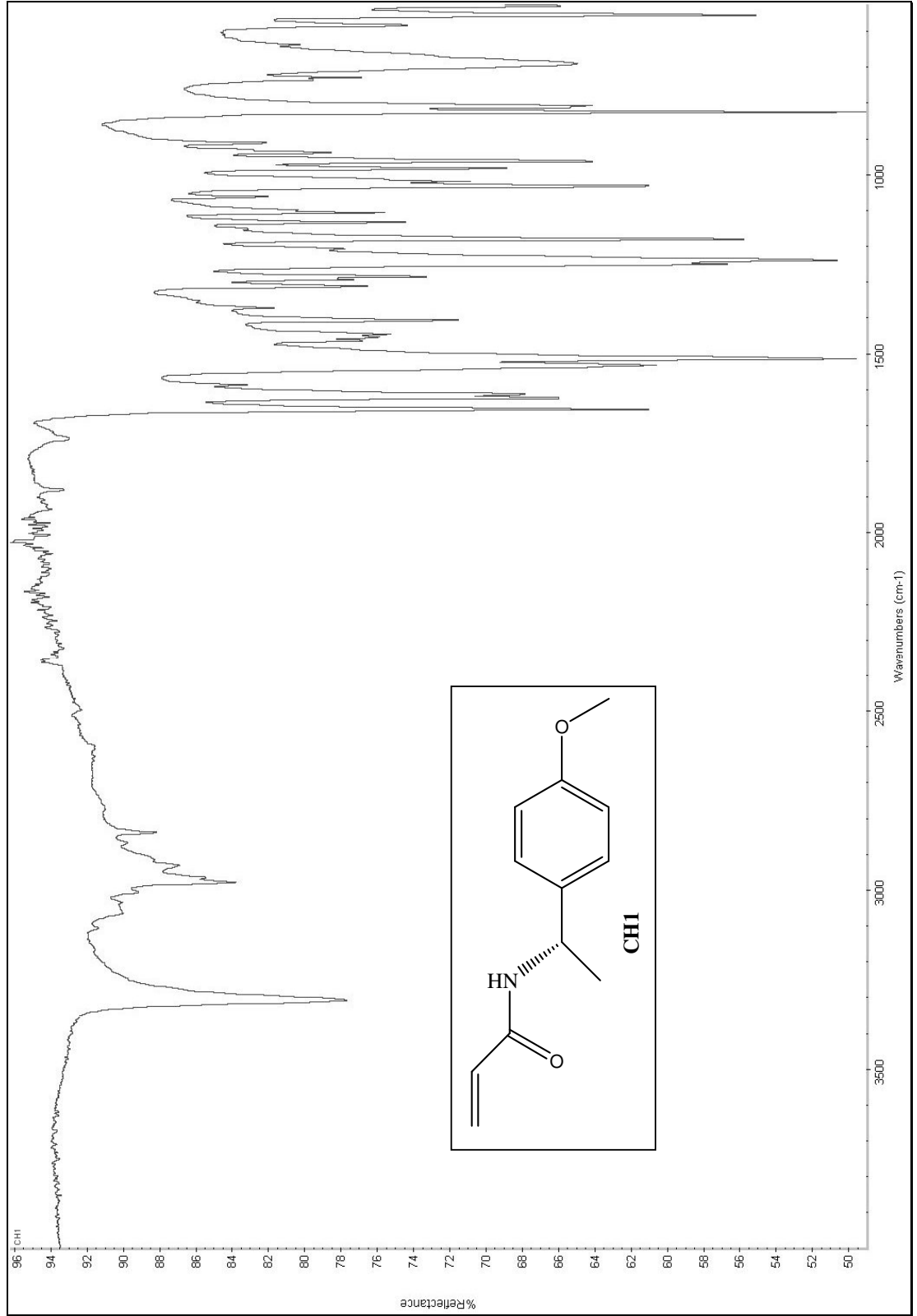
- [45] Angiolini, L., Caretti, D., Giorgini, L., Salatelli, E., "Optically active methacrylic polymers bearing side-chain conjugated azoaromatic chromophores", *Synthetic Metals*, 115, 235-239 (2000).
- [46] Aboutanos, V., Barisci, J.N., Kane-Maguire, L.A.P, Wallace, G.G., "Electrochemical preparation of chiral polyaniline nanocomposites", *Synthetic Metals*, 106, 89-95 (1999).
- [47] Mahdavian, A-R, Khoei, S., "A facile and efficient method for preparation of chiral supported poly(styrene-divinylbenzene) copolymers", *Reactive & Functional Polymers*, 50, 217-223 (2002).
- [48] Huang, J., Li, Y., Ren, J., Zhou, Y., Hou, J., "Synthesis of polymeric chiral L-prolinol derivatives and its applications on the asymmetric Michael addition", *Reactive & Functional Polymers*, 49, 173-178 (2001).
- [49] Angiolini, L., Caretti, D., Giorgini, L., Salatelli, E., "Methacrylic polymers bearing side-chain permanent dipole azobenzene chromophores spaced from the main chain by chiral moieties: synthesis and characterization", *Polymer*, 42, 4005-4016 (2001).
- [50] Iannelli, M., Alupei, V. and Ritter, H., "Selective microwave-accelerated synthesis and polymerization of chiral methacrylamide directly from methacrylic acid and (R)-1-phenyl-ethylamine", *Tetrahedron*, 61, 1509-1515 (2005)
- [51] Song, J., Cheng, Y., Chen, L., Zou, X., Zhiliu, W., "Synthesis and characterization of polybinaphthalene incorporating chiral (R) or (S)-1,10-binaphthalene and oxadiazole units by Heck reaction", *European Polymer Journal*, 42, 663-669 (2006).
- [52] Itsuno, S., "Chiral polymer synthesis by means of repeated asymmetric reaction", *Prog. Polym. Sci.*, 30, 540-558 (2005).
- [53] Wulff, G, Zweering, U., "Optically active, isotactic homopolymers of α -olefins with main-chain chirality and the first preparation of optically active C_3 -symmetrical polymers", *Chem. Eur. J.*, 5, 898-904 (1999).
- [54] Pino, P., "Optically active addition polymers", *Adv. Polym Sci.*, 4, 393-456 (1965)

- [55] Nata, G., Farina, M., Peraldo, M., Bressan, G., "Asymmetric synthesis of optically active di-idotactic polymers from cyclic monomers", *Makromol Chem.*, 43, 68-75 (1961).
- [56] Nozaki, K., Nakano, K., Hiyama, T., "Optically active polycarbonates: asymmetric alternating copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide" *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11008-11009 (1999).
- [57] Kumar, U., Neman, T.X., "Diels–Alder polymerization between bis(cyclopentadienones) and acetylenes. A versatile route to new highly aromatic polymers" *Macromolecules*, 28, 124-130 (1995).
- [58] Smith, J.G., Sun, F., Ottenbrite, R.M., "Preparation of polyimides utilizing the Diels–Alder reaction, 1,4-[N,N0-bis(butadienyl-2-methyl)diamido]-2,3,5,6-tetramethylbenzenes with bismaleimides", *Macromolecules*, 29, 1123-130 (1996).
- [59] Stille J.K., Haris, F.W., Rakutis, R.O., Mukamal, H., "Diels–Alder polymerizations: polymers containing controlled aromatic segments", *J. Polym. Sci, Part B.*, 4, 791-813 (1966).
- [60] Itsuno, S., Tada, S., Ito, K., "Asymmetric Diels–Alder polymerization using a chirally modified Lewis acid catalyst", *Chem. Commun.*, 933-934 (1997).
- [61] Kamahori, K., Tada, S., Ito, K., Itsuno, S., "Optically active polymer synthesis by Diels–Alder polymerization with chirally modified Lewis acid catalyst", *Macromolecules*, 32, 541-547 (1999).
- [62] Aoki, S., Mikami, K., Terada, M., Nakai, T., "Enantio- and diastereoselective catalysis of addition reaction of allylic silanes and stannanes to glyoxylates by binaphthol-derived titanium complex", *Tetrahedron*, 49, 1783-1792 (1993).
- [63] Kumagai, T., Itsuno, S., "Asymmetric allylation polymerization: novel polyaddition of bis(allylsilane) and dialdehyde using chiral (acyloxy)borane catalyst", *Macromolecules*, 33, 4995-4996 (2000).
- [64] Kumagai, T., Itsuno, S., "Asymmetric polymerization of dialdehyde and bis(allylsilane) in the presence of chiral (acyloxy) borane catalyst", *Macromolecules*, 34, 7624-7628 (2001).

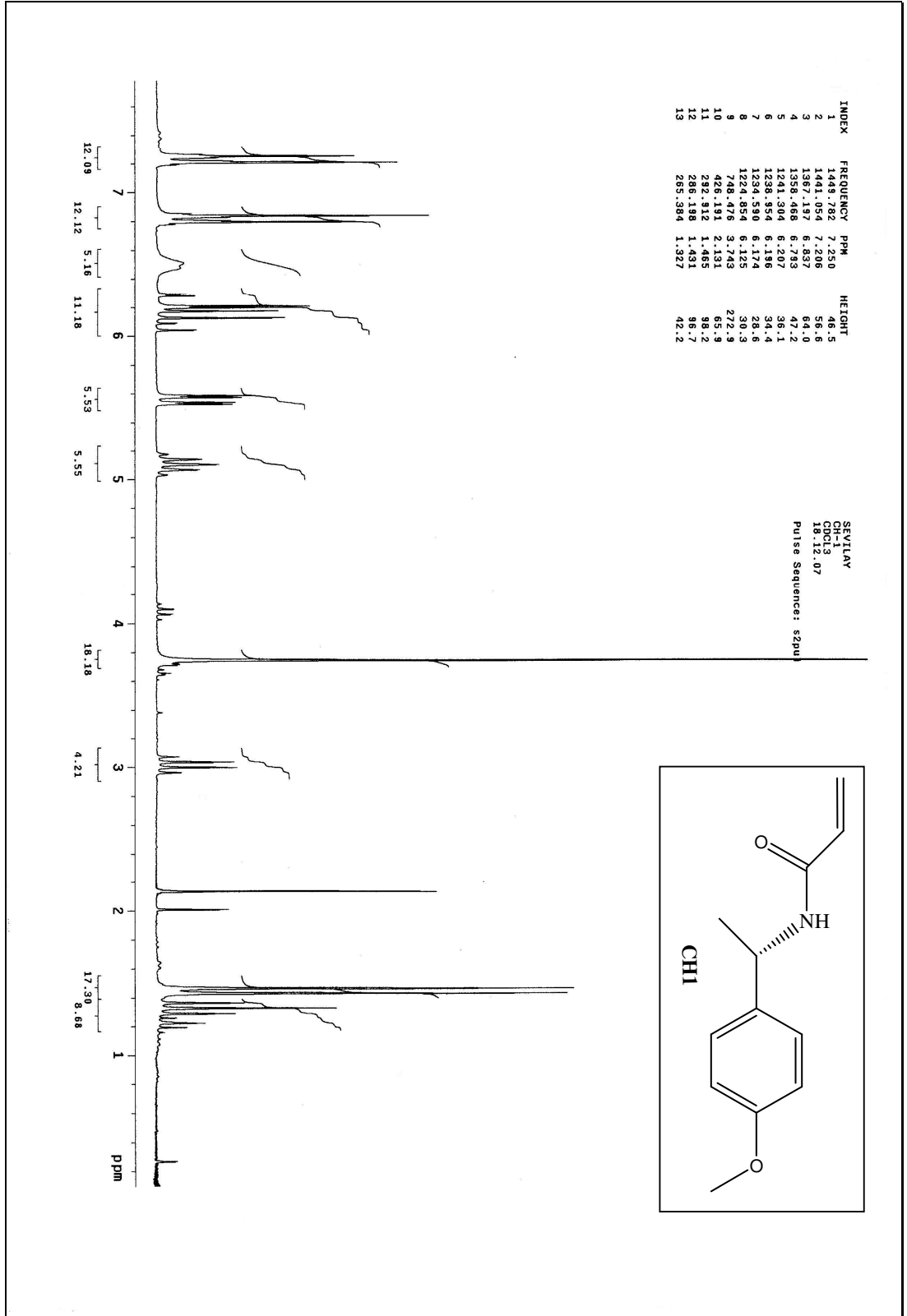
- [65] Itsuno, S., Kumagai, T., "Asymmetric polymer synthesis by repetitive Sakurai-Hosomi allylation reaction of compounds possessing both formyl and allylsilane functions", *Helvetica Chim. Acta.*, 85, 3185-3196 (2002).
- [66] Kumagai, T., Itsuno, S., "Asymmetric allylation polymerization of bis(allylsilane) and dialdehyde containing Si-phenyllinkage", *Tetrahedron Asymmetry*, 12, 2509-2516 (2001).
- [67] Kumagai, T., Itsuno, S., "Asymmetric allylation polymerization of bis(allylsilane) and dialdehyde containing arylsilane structure", *Macromolecules*, 35, 5323-5325 (2002).
- [68] Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Dicker, I.B., DePra, P.A., Butera, J.R., "Catalyzed silicon-mediated living polymerizations. Structure control, catalyst design and mechanisms", *Makromol Chem. Macromol Symp*, 32, 75-86 (1990).
- [69] Itsuno, S., Watanabe, H., "Asymmetric aldol polymerization of bis(triethylsilyl enol ether) and dialdehyde", *Polym. Bull.*, 51, 183-190 (2003).
- [70] Komura, K., Nishitani, N., Itsuno, S., "A novel approach to the synthesis of optically active poly(β -hydroxy carbonyl)s by Aldol polymerization based on Mukaiyama Aldol reaction", *Polym. Journ.*, 31, 1045-1050 (1999).
- [71] Komura, K., Itsuno, S., Ito, K., "Aldol polymerization as a novel polyaddition based on Mukaiyama aldol reaction and its application to the synthesis of optically active polymer", *Chem. Commun.*, 35-36 (1999).
- [72] Itsuno, S., Komura, K., "Highly stereoselective synthesis of chiral aldol polymers using repeated asymmetric Mukaiyama aldol reaction", *Tetrahedron*, 58, 8237-8246 (2002).
- [73] Jiang, Z., Sen, A., "Palladium(II)-catalyzed isospecific alternating copolymerization of aliphatic α -olefins with carbon monoxide and isospecific alternating isomerization cooligomerization of a 1,2-disubstituted olefin with carbon monoxide. Synthesis of novel, optically active, isotactic 1,4- and 1,5-polyketones", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 4455-4467 (1995).
- [74] Komura, K., Itsuno, S., "Asymmetric Aldol polymerization: synthesis of optically active polymers based on asymmetric Mukaiyama Aldol reaction", *Macromol Chem. Phys.*, 203, 931-936 (2002).

- [75] Clayden, J., Turnbull R. and Pinto, I., “Diastereoselective protonation of extended pyrrol-3-en-2-one enolates: an attempted ‘de-epimerisation’”, *Tetrahedron: Asymmetry*, 16, 2235–2241 (2005).
- [76] Tanaka, K., Yoda, H., Isobe, Y., and Kaji, A., “Asymmetric Synthesis of α -Methylene- γ -butyrolactones Using Chiral N-Monosubstituted 2-(Tributylstannyl)methyl]propenamides”, *J. Org. Chem.*, 51, 1856-1866 (1986).
- [77] Silva, M.E.S.R., Dutra, E.R., Mano, V., Machado, J.C., “Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide”. *Polymer Degradation and Stability*, 67, 491-495 (2000).
- [78] Yüksek, H., Gürsoy, Ö., Çakmak, İ., Alkan, M., *Magn. Res. Chem.*, Synthesis and GIAO NMR calculations for some new 4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one derivatives: comparison of theoretical and experimental ^1H and ^{13}C chemical shifts 43, 585-587 (2005).
- Yüksek, H., Cakmak, I., Sadi, S., Alkan, M., and Baykara, H., “Synthesis and
- [79] GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ^1H and ^{13}C - Chemical Shifts”, *Int. J. Mol. Sci.*, 6, 219-229 (2005).
- Yüksek, H., Baykara, H., Çakmak, İ., Alkan, M., Üçüncü, O., Bahçeci, Ş., “Bazı
- [80] 4,5-Dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin GIAO NMR Hesaplamaları: Teorik ve Deneysel ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Değerlerinin Karşılaştırılması”, *Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı, OKP-83, 2006.*
- 81 Cakmak, I., GIAO calculations of chemical shifts in enantiomerically pure 1-trifluoromethyl tetrahydroisoquinoline alkaloids”, *Journal of Mol. Struc.: THEOCHEM*, 716, 143-148 (2005).

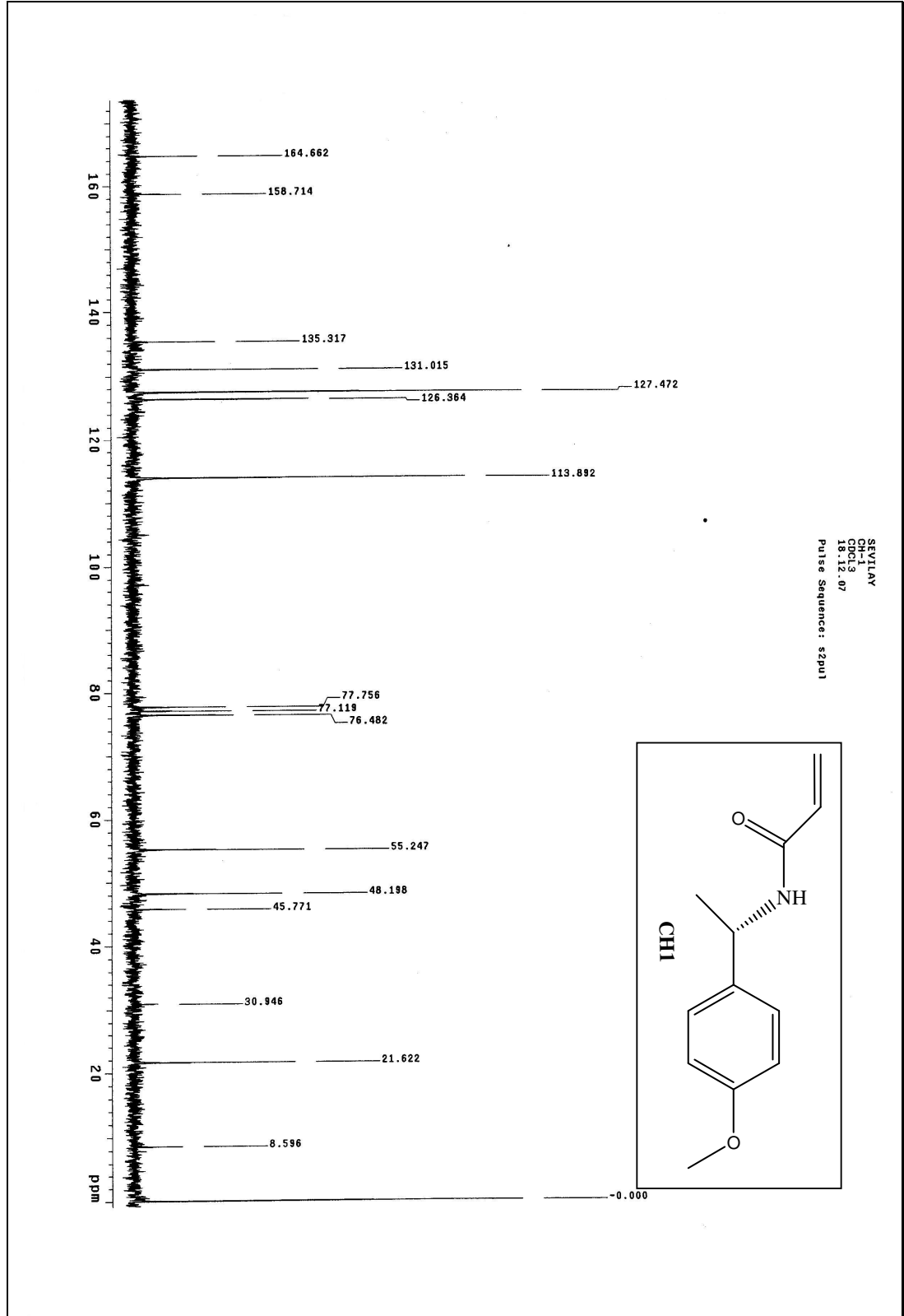
8. EKLER



Ek Şekil 1. CH-1 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 2. CH-1 Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu



Ek Şekil 3. CH-1 Kodlu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

EAS32 Station
Costech 2002
www.costechanalytical.com

Created : 13.03.2008 20:05:14 By : Nuran
Project : WORK1 Style : Chromatogram
Weight : 4.842 mg Chromatogram : C:\EAS32\WORK1\DATA\001
Sample : osman CH-1
Calibration : C:\EAS32\WORK1\CALIB\06-01-08\ahmet-17-01-07

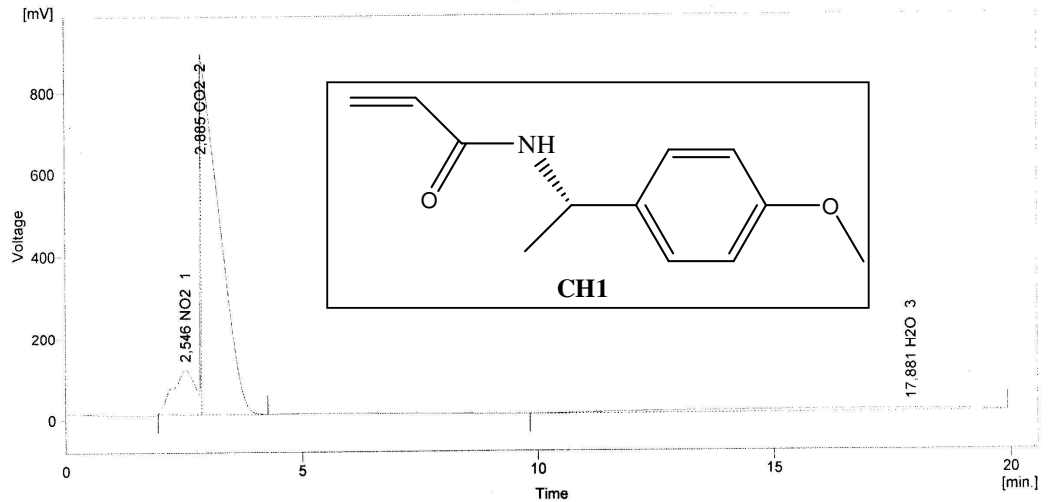
Method : Instrument canan By : Nuran
Description : standart Modified : 13.03.2008 20:05
Created : 08.12.2006 17:20

Column : 3m dolgulu
Flow Rate : 101.01cc/dkl
Detection : L3G
Left Furnace Temp : 1050
Right Furnace Temp : 0000
Oven Temperature : 85
Note :

Range : Bipolar, 1250 mV, 25 Samp. per Sec. Autostop : 20,00, min
Detector : Channel 1 External Start : Down

Peak Width : 0,300 min Threshold : 0,600 mV
Integration Start : 0,00 min

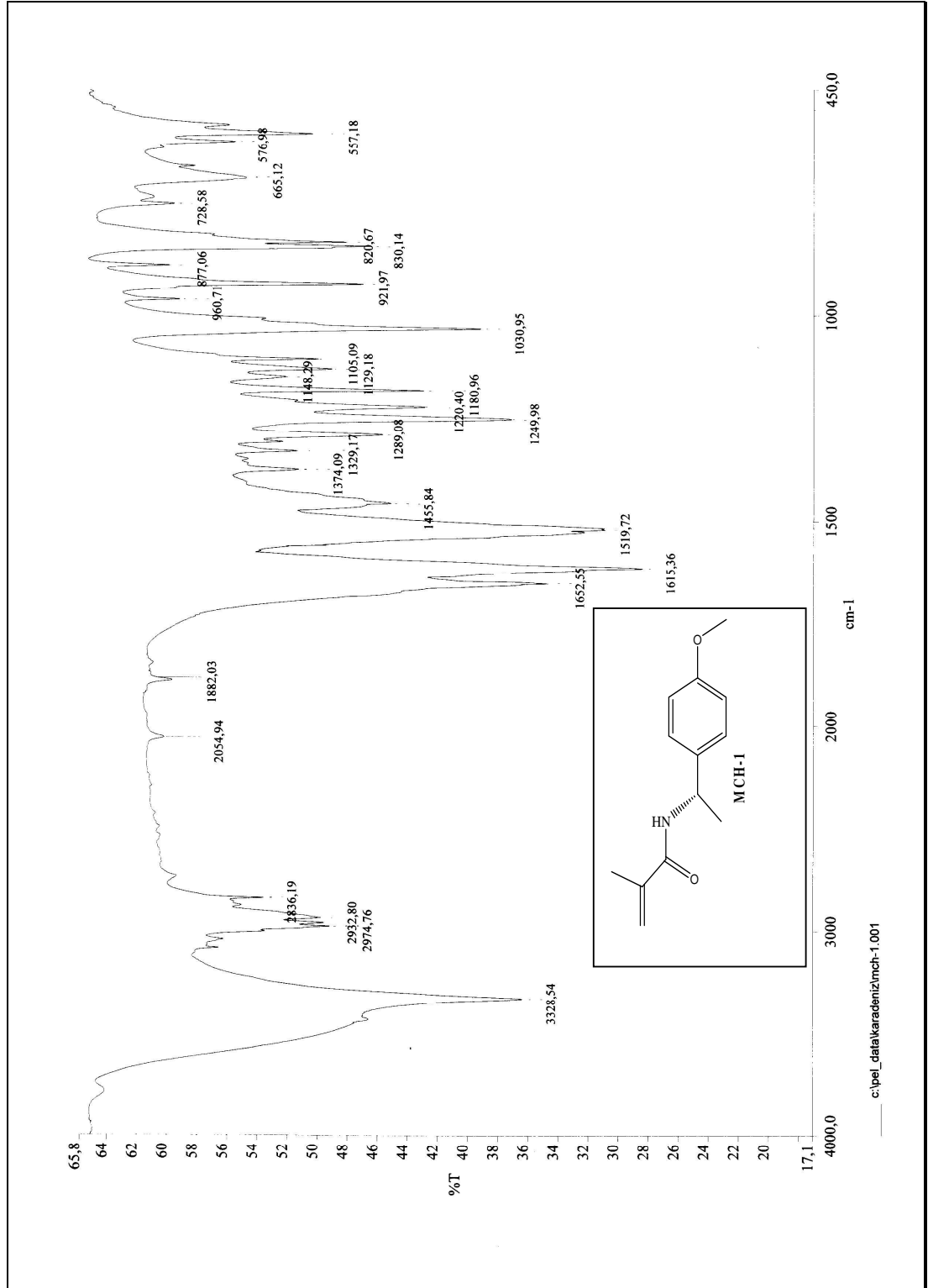
Base : Area Calibration File : ahmet-17-01-07 Calculation : ESTD



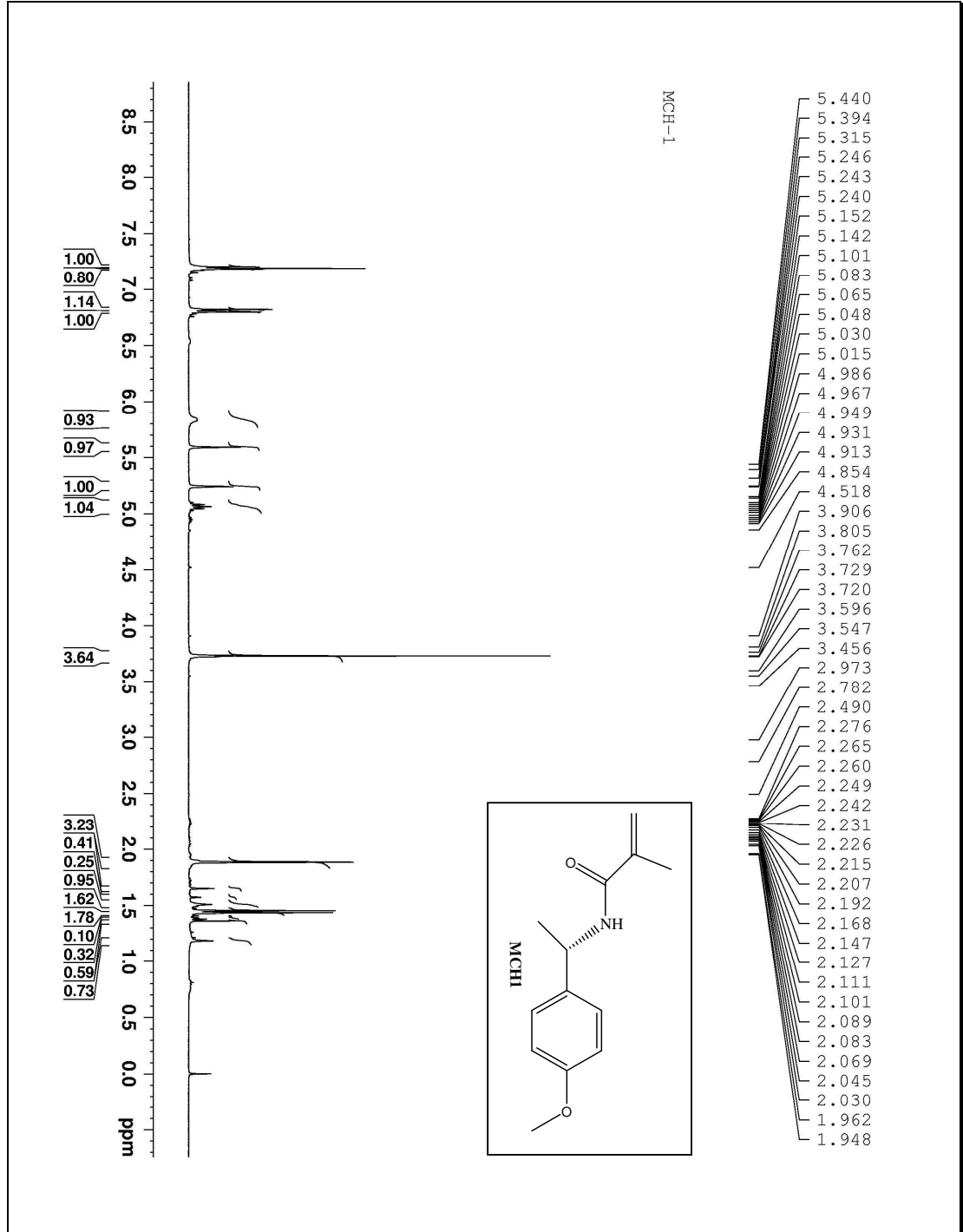
Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Area [%]	Weight [mg]	Weight [%]	Carbon Ratio	Peak Type	Compound Name
2,546	4227,575	13,6	0,324	6,692	???	Ordnr	NO2
2,885	24048,589	77,2	3,389	70,002	???	Ordnr	CO2
17,881	2865,549	9,2	0,356	7,345	???	Free	H2O
Total	31141,713	100,0	4,842	84,038			

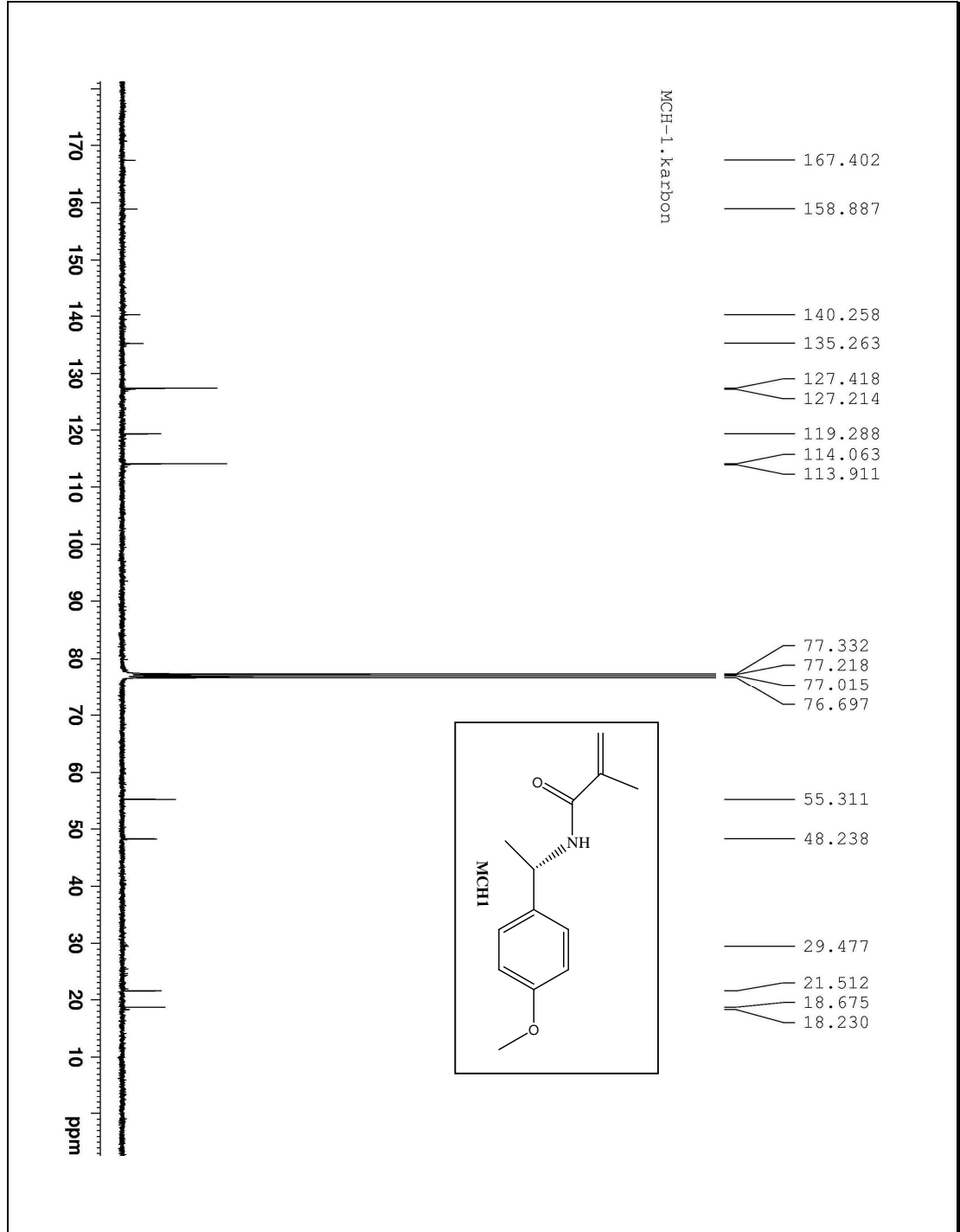
Ek Şekil 4. CH-1 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



Ek Şekil 5. MCH-1 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 6. MCH-1 Kodlu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu



Ek Şekil 7. MCH-1 Kodlu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

EAS32 Station

Costech 2002

www.costechanalytical.com

Created : 06.11.2008 00:00:39
 Project : WORK1
 Weight : 1.283 mg
 Sample : HACL MCH_1
 Calibration : C:\EAS32\WORK1\CALIB\ESKYLER\16-09-08

By : Nuran
 Style : Chromatogram

Chromatogram : C:\EAS32\WORK1\DATA\WB10

Method : Instrument canan
 Description : standart
 Created : 08.12.2006 17:20

By : Nuran
 Modified : 06.11.2008 09:06

Column : 3m dolgulu
 Flow Rate : 99.67cc/dkl
 Detection : L3G
 Left Furnace Temp : 1050
 Right Furnace Temp : 0000
 Oven Temperature : 85
 Note :

Range : Bipolar, 1250 mV, 25 Samp. per Sec.
 Detector : Channel 1

Autostop : 20.00, min
 External Start : Down

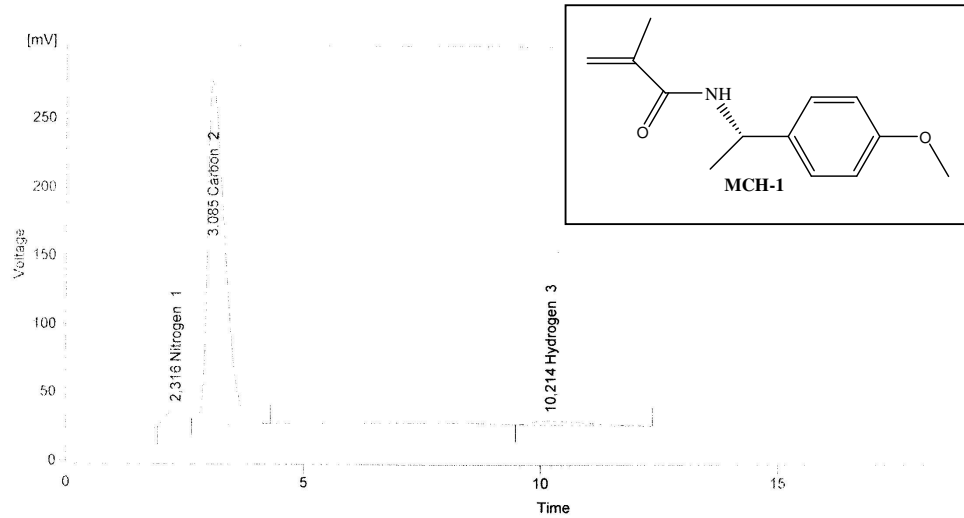
Peak Width : 0,300 min
 Integration Start : 0,00 min

Threshold : 0,010 mV

Base : Area

Calibration File : 16-09-08

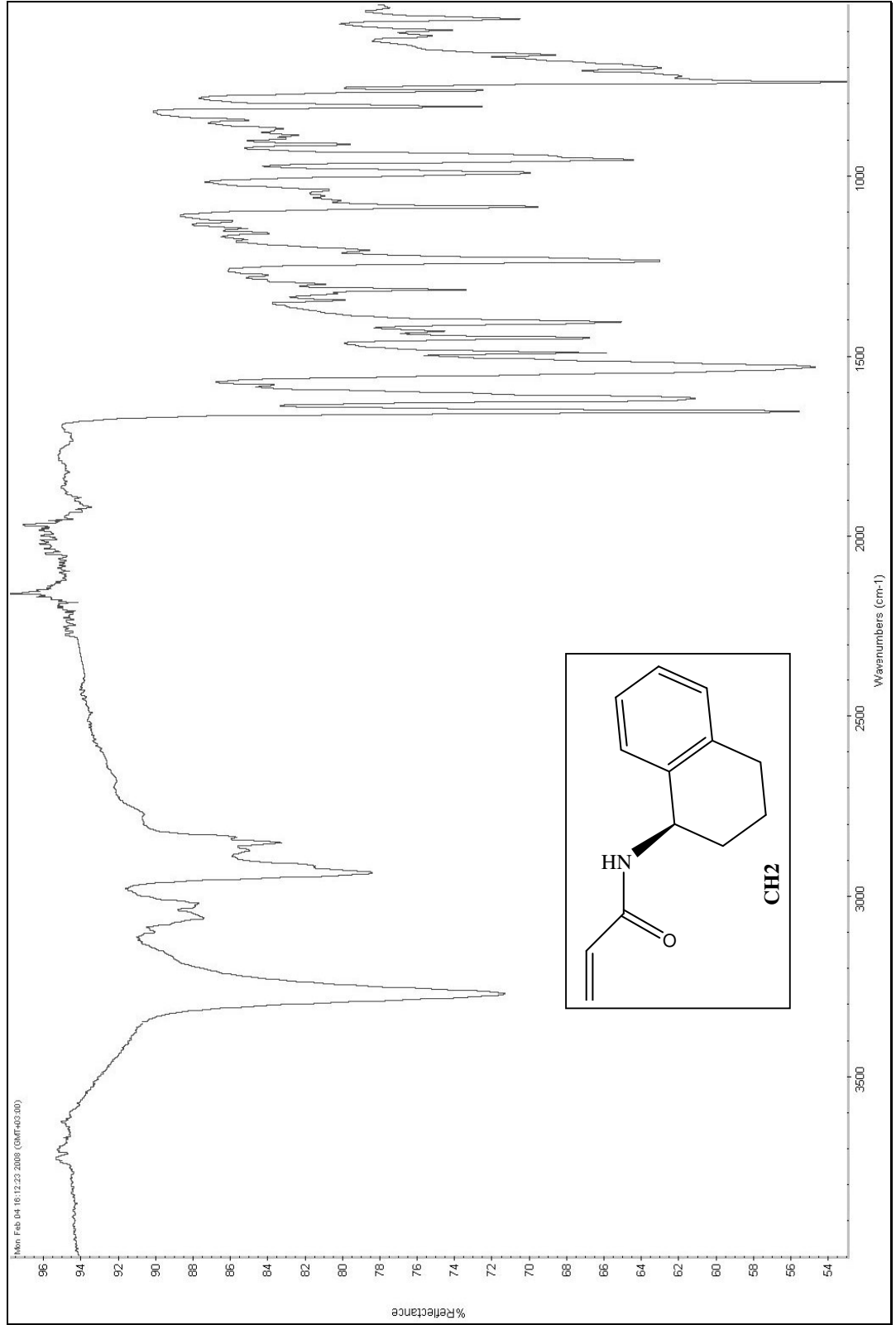
Calculation : ESTD



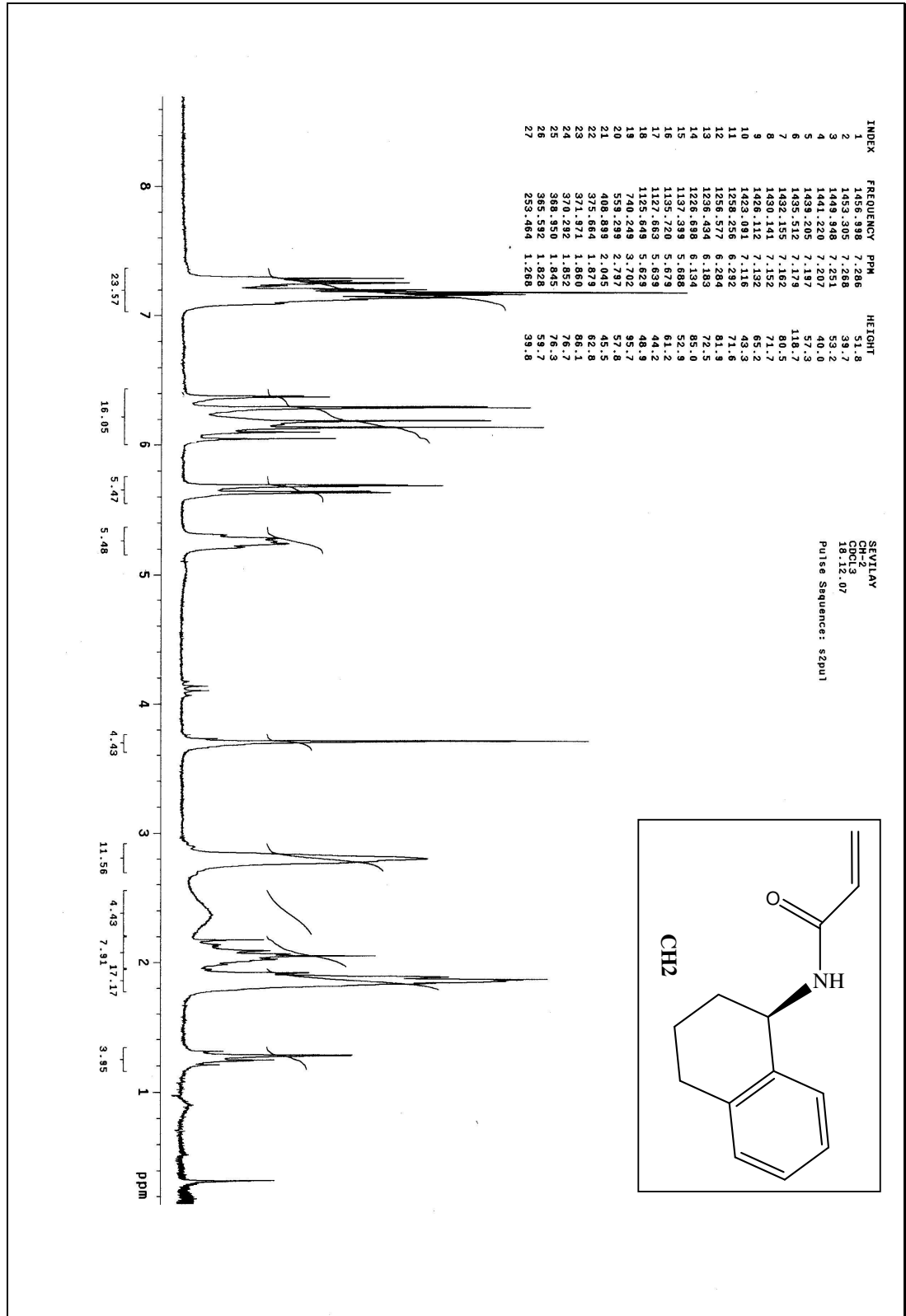
Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time	Area [mV.s]	Area [%]	Weight [mg]	Weight [%]	Carbon Ratio	Peak Type	Compound
2,316	332,469	4,8	0,086	6,702	0,0525	Ordnr	Nitrogen
3,085	6334,180	91,9	0,913	71,129	1,0000	Ordnr	Carbon
10,214	225,116	3,3	0,079	6,142	0,0355	Ordnr	Hydrogen
Total	6891,765	100,0	1,283	83,973			

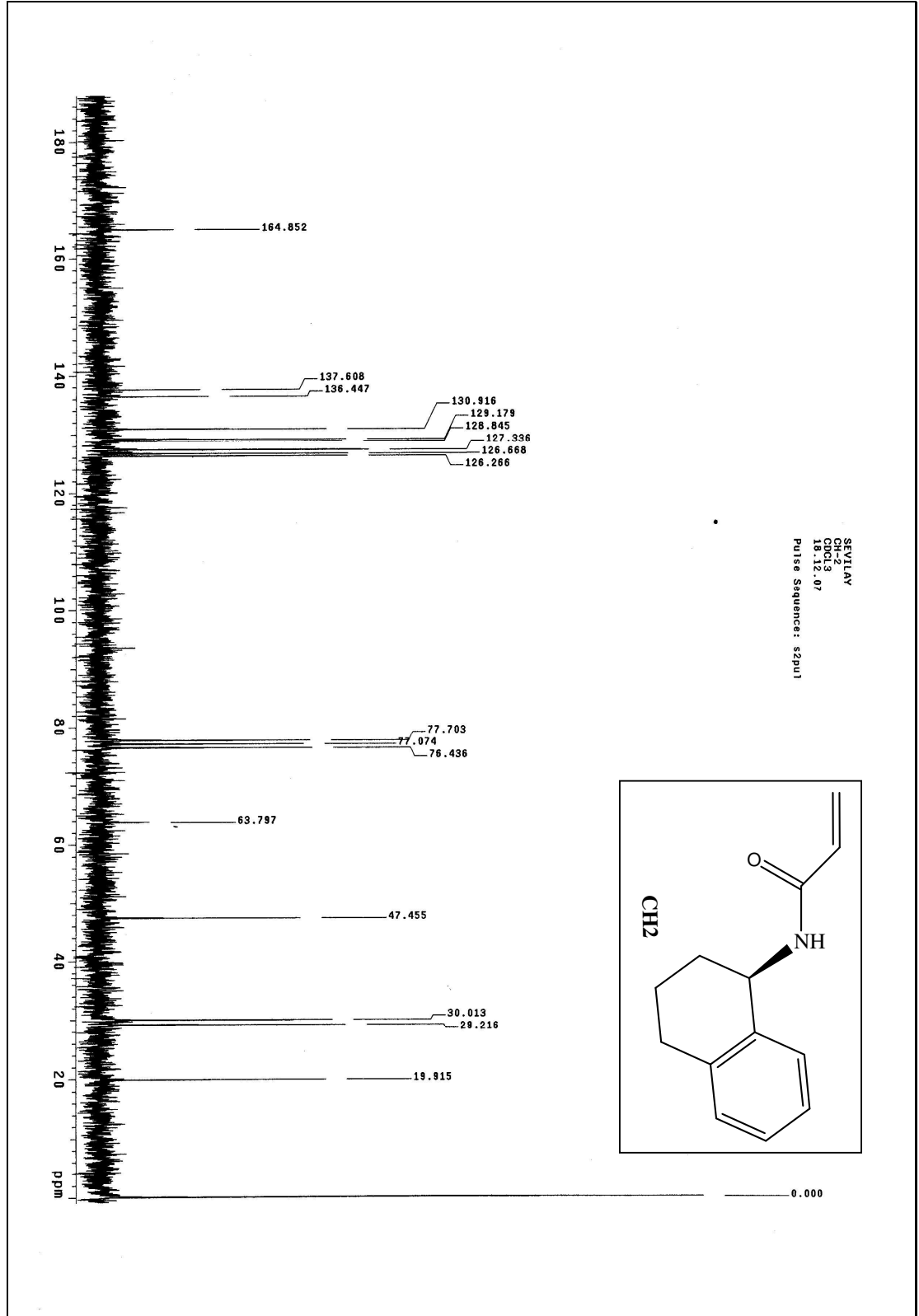
Ek Şekil 8. MCH-1 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



Ek Şekil 9. CH-2 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 10. CH-2 Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu



Ek Şekil 11. CH-2 Kodlu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

EAS32 Station

Costech 2002

www.costechanalytical.com

Created : 13.03.2008 20:25:16 By : Nuran
 Project : WORK1 Style : Chromatogram
 Weight : 3,712 mg Chromatogram : C:\EAS32\WORK1\DATA\002
 Sample : osman CH-2
 Calibration : C:\EAS32\WORK1\CALIB\06-01-08\ahmet-18-01-07

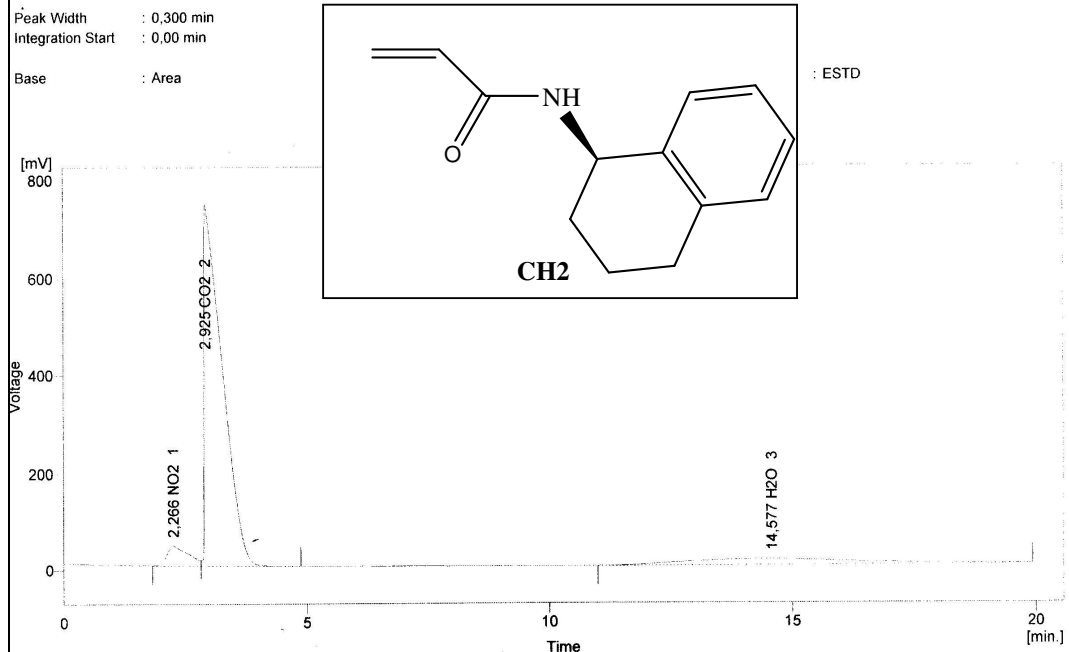
Method : Instrument canan By : Nuran
 Description : standart
 Created : 08.12.2006 17:20 Modified : 13.03.2008 20:25

Column : 3m dolgulu
 Flow Rate : 101.01cc/dkl
 Detection : L3G
 Left Furnace Temp : 1050
 Right Furnace Temp : 0000
 Oven Temperature : 85
 Note :

Range : Bipolar, 1250 mV, 25 Samp. per Sec. Autostop : 20.00, min
 Detector : Channel 1 External Start : Down

Peak Width : 0.300 min
 Integration Start : 0.00 min

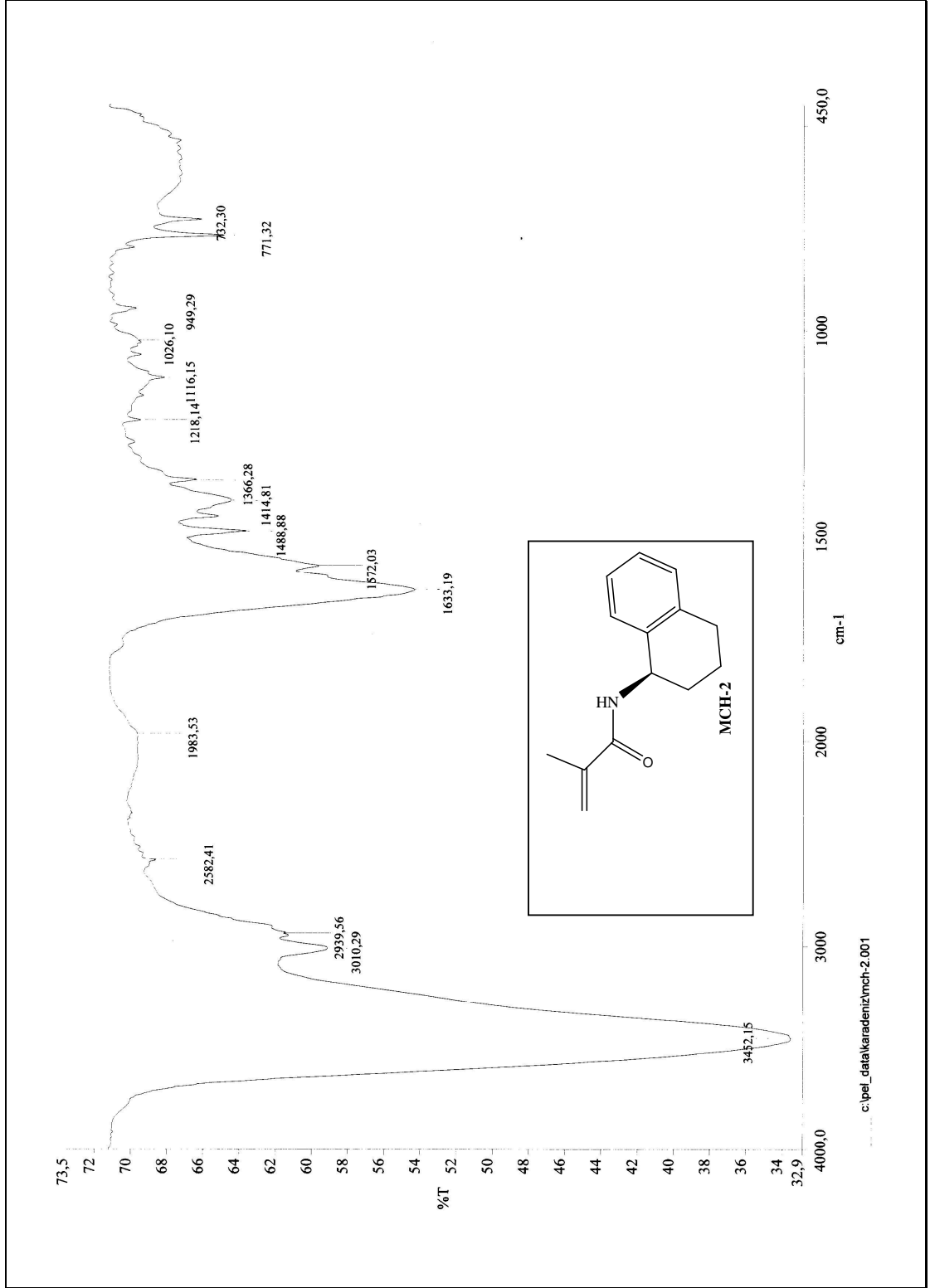
Base : Area



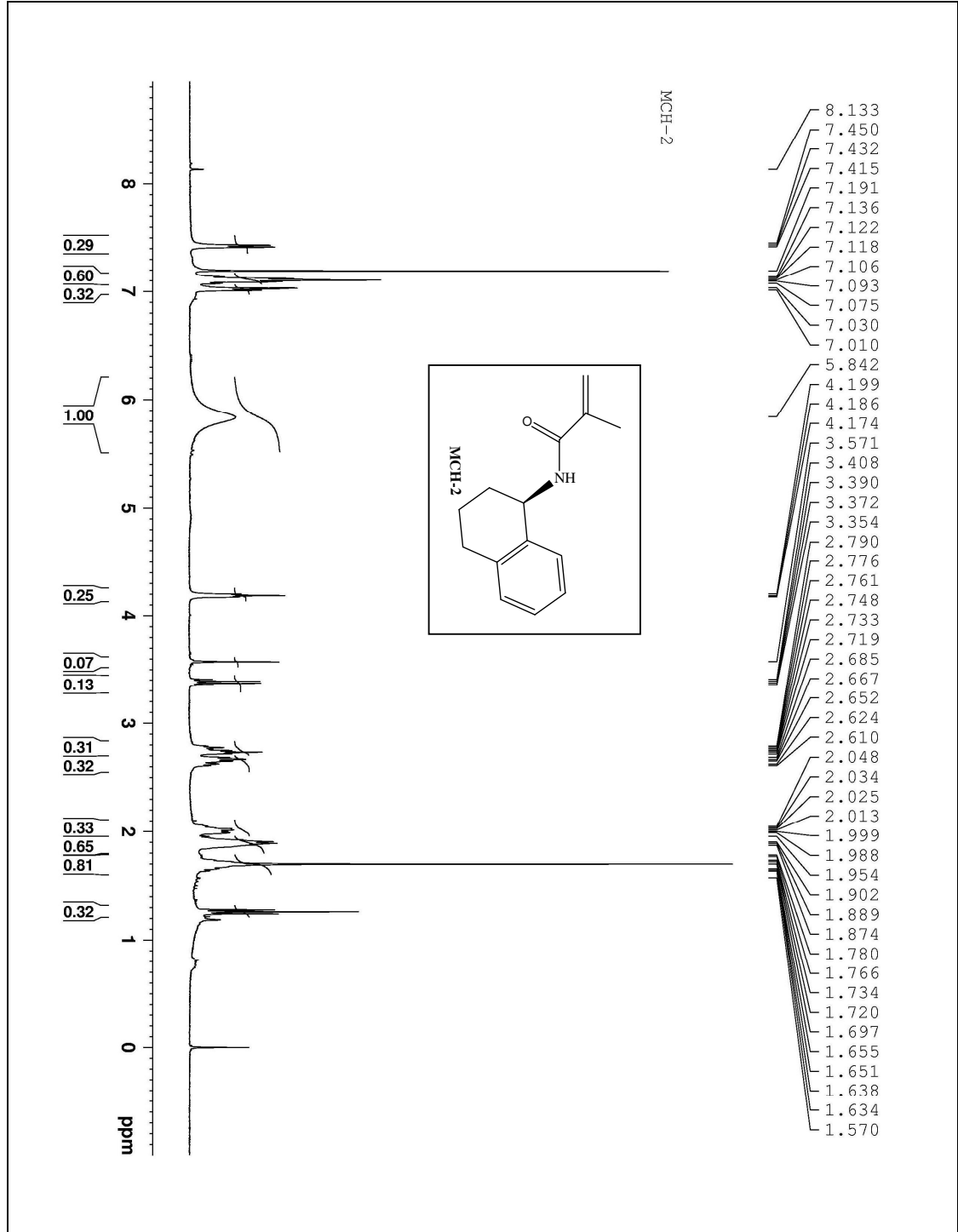
Result Table - Calculation Method ESTD

Reten Time [min]	Area [mV.s]	Area [%]	Weight [mg]	Weight [%]	Carbon Ratio	Peak Type	Compound Name
2,266	1249,060	5,3	0,260	6,993	???	Ordnr	NO2
2,925	19329,994	82,5	2,879	77,572	???	Ordnr	CO2
14,577	2864,719	12,2	0,278	7,497	???	Ordnr	H2O
Total	23443,773	100,0	3,712	92,062			

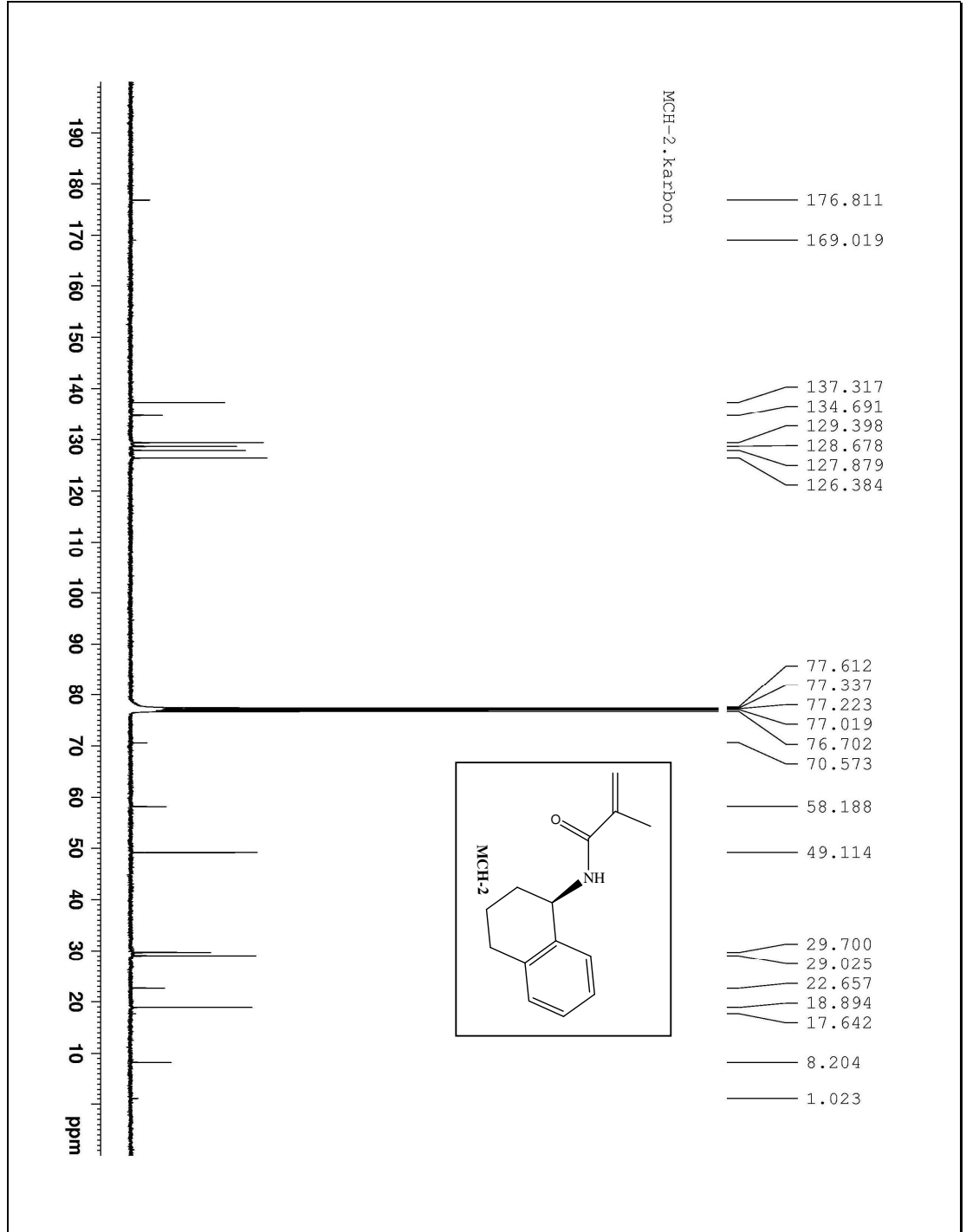
Ek Şekil 12. CH-2 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



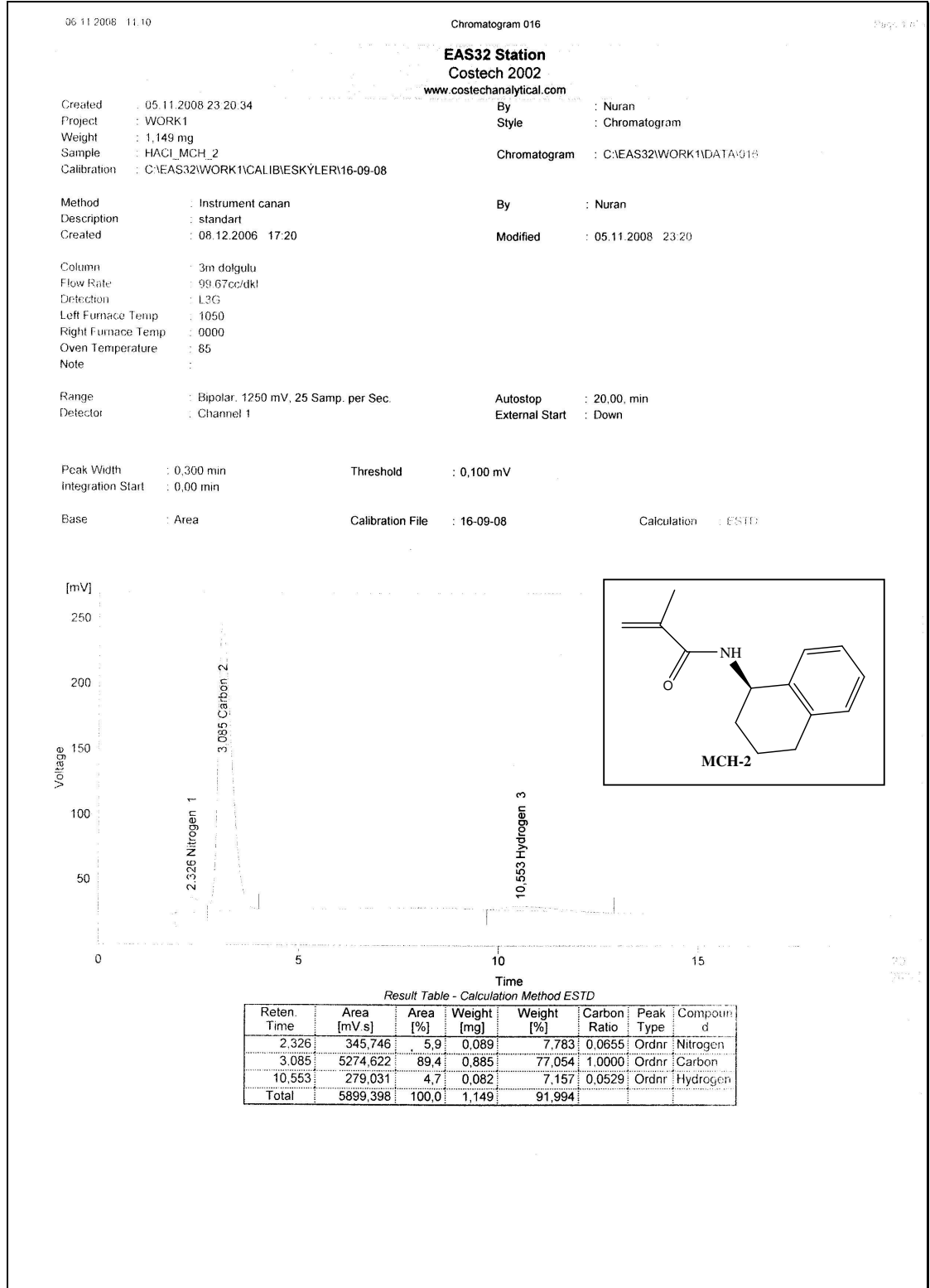
Ek Şekil 13. MCH-2 Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu



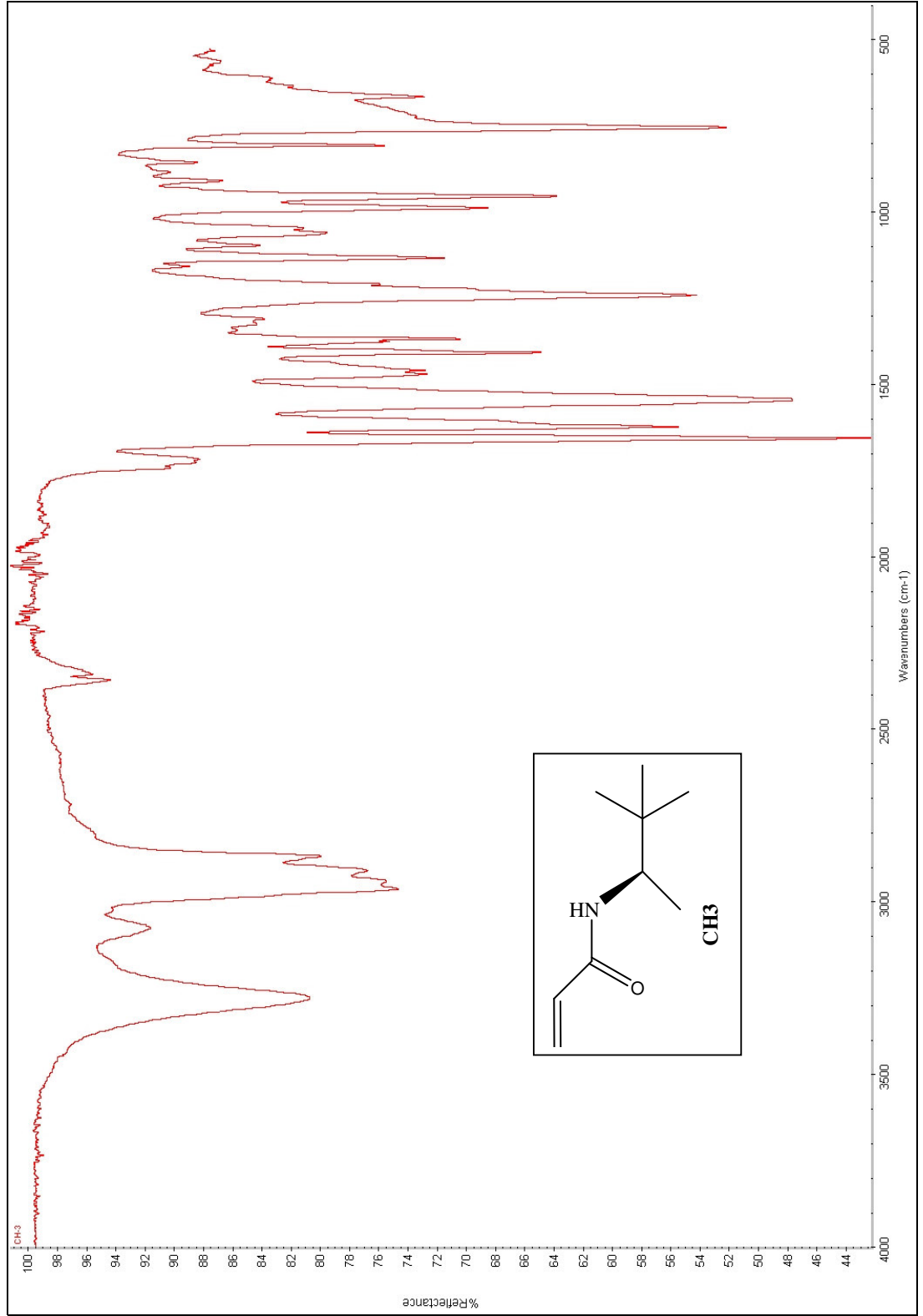
Ek Şekil 14. MCH-2 Kodlu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu



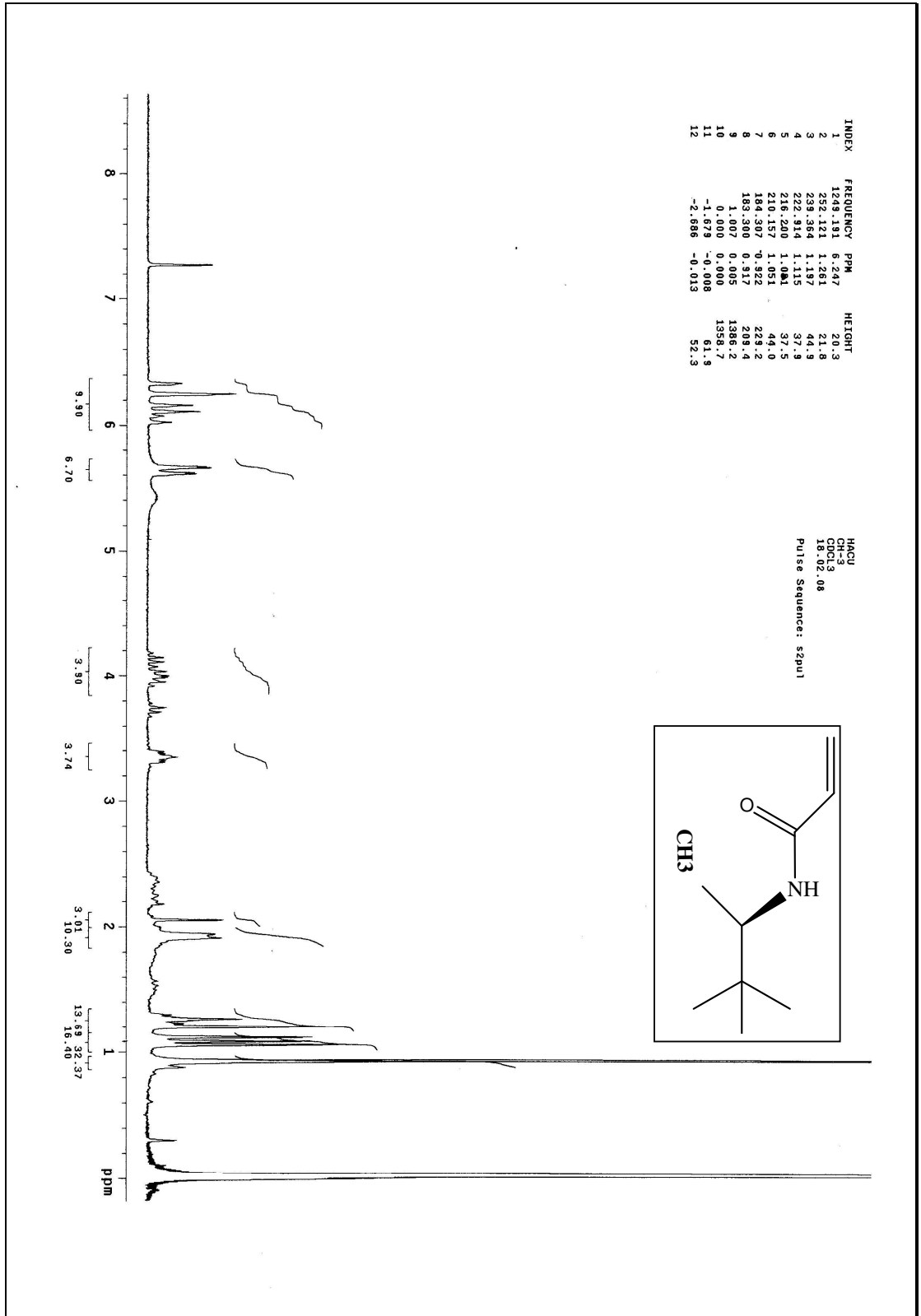
Ek Şekil 15. MCH-2 Kodlu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu



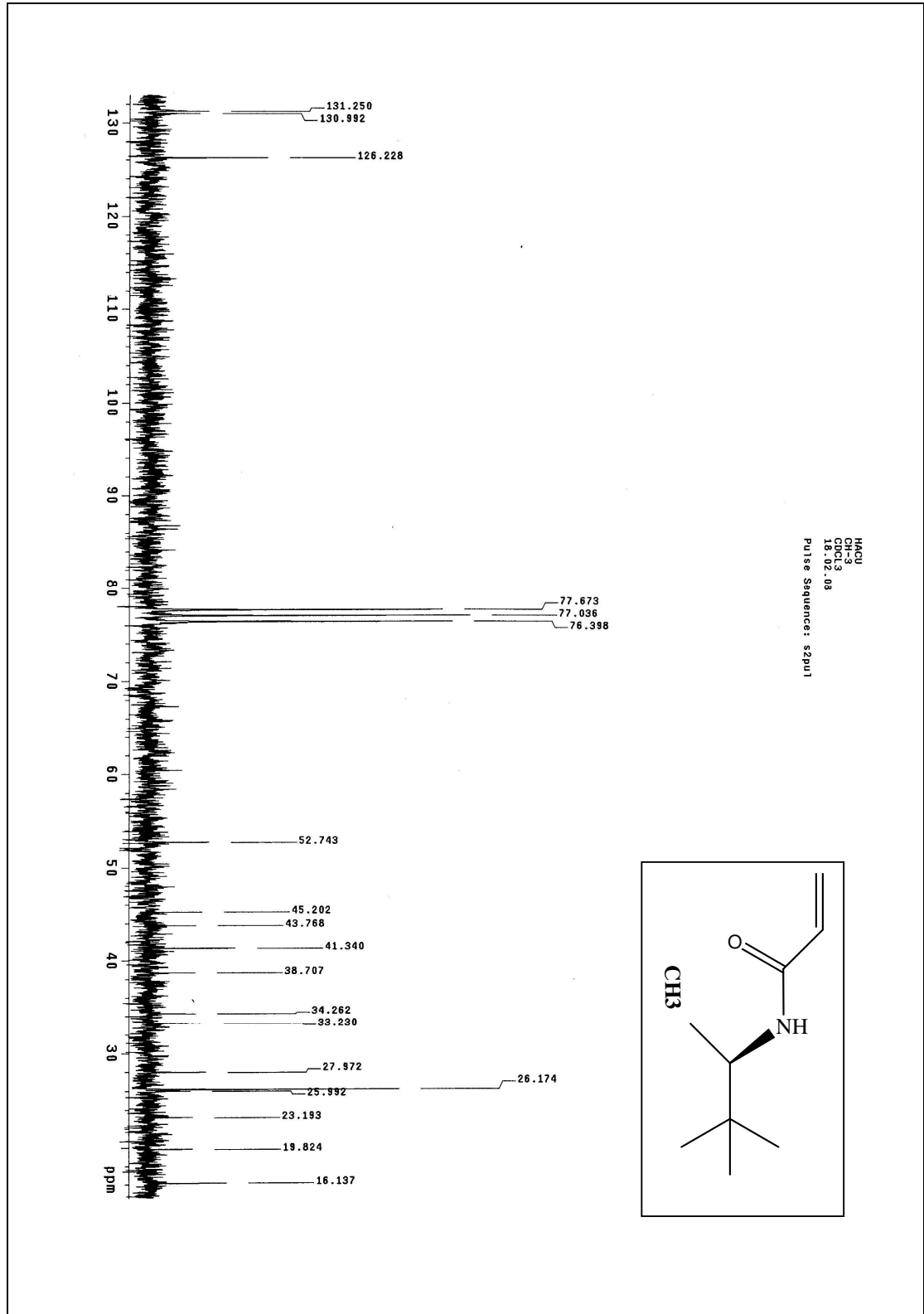
Ek Şekil 16. MCH-2 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



Ek Şekil 17. CH-3 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 18. CH-3 Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu



Ek Şekil 19. CH-3 Kodlu Bileşğin ¹³C-NMR (CDCl₃) Spektrumu

EAS32 Station
Costech 2002

www.costechanalytical.com

Created : 13.03.2008 20:45:18 By : Nuran
 Project : WORK1 Style : Chromatogram
 Weight : 4,061 mg
 Sample : osman CH-3 Chromatogram : C:\EAS32\WORK1\DATA\003
 Calibration : C:\EAS32\WORK1\CALIB\06-01-08\ahmet-18-01-07

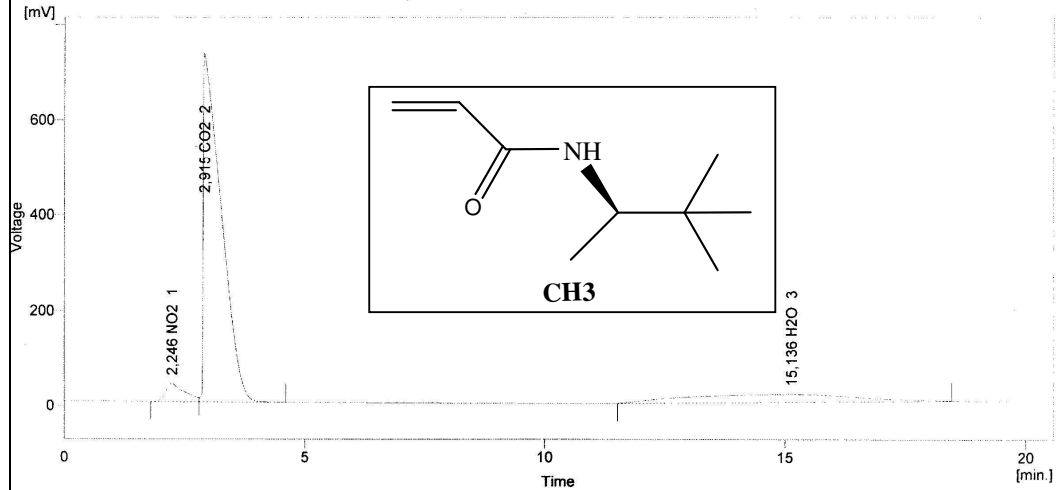
Method : Instrument canan By : Nuran
 Description : standart
 Created : 08.12.2006 17:20 Modified : 13.03.2008 20:45

Column : 3m dolgulu
 Flow Rate : 101.01cc/dkl
 Detection : L3G
 Left Furnace Temp : 1050
 Right Furnace Temp : 0000
 Oven Temperature : 85
 Note :

Range : Bipolar, 1250 mV, 25 Samp. per Sec. Autostop : 20.00, min
 Detector : Channel 1 External Start : Down

Peak Width : 0,300 min Threshold : 2,000 mV
 Integration Start : 0,00 min

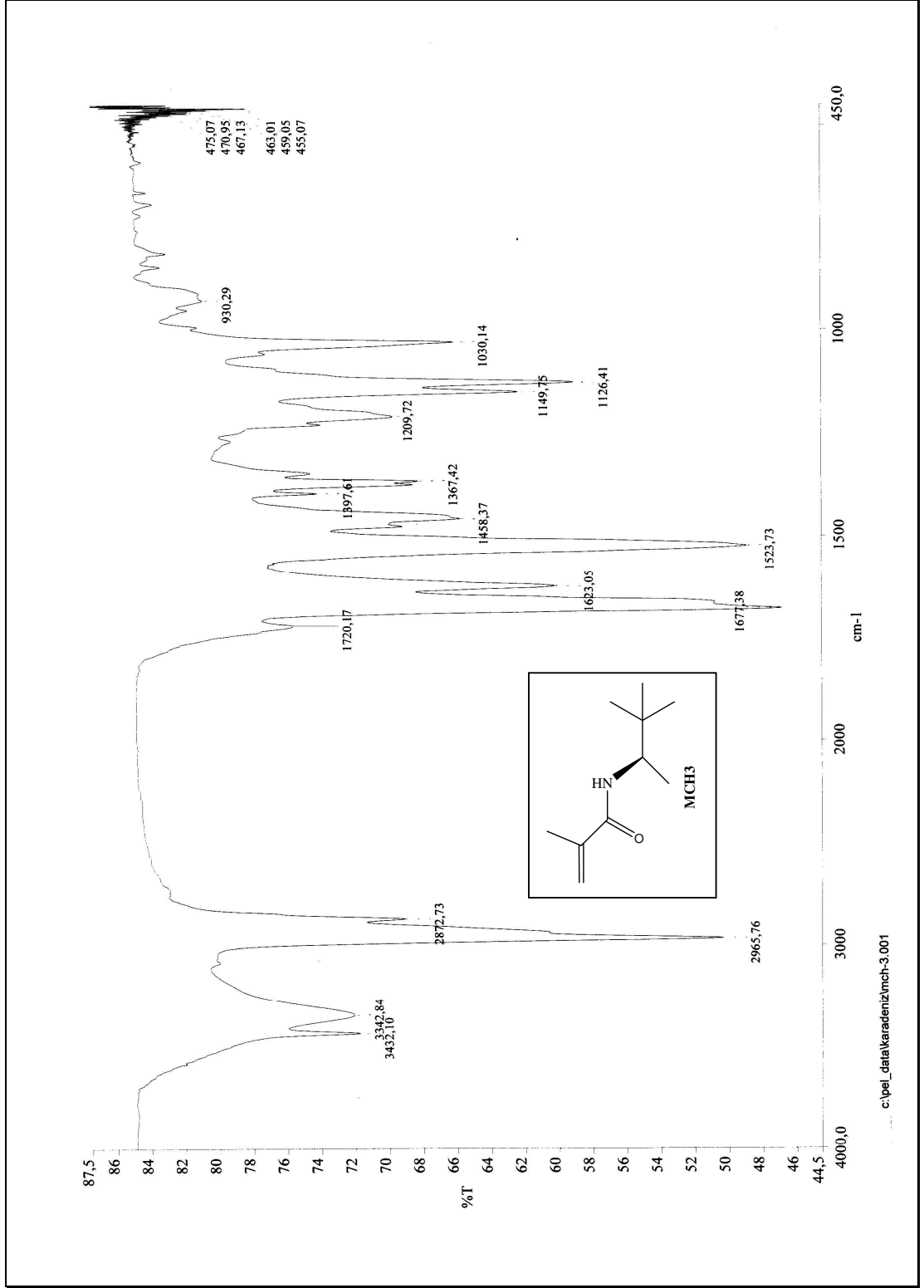
Base : Area Calibration File : ahmet-18-01-07 Calculation : ESTD



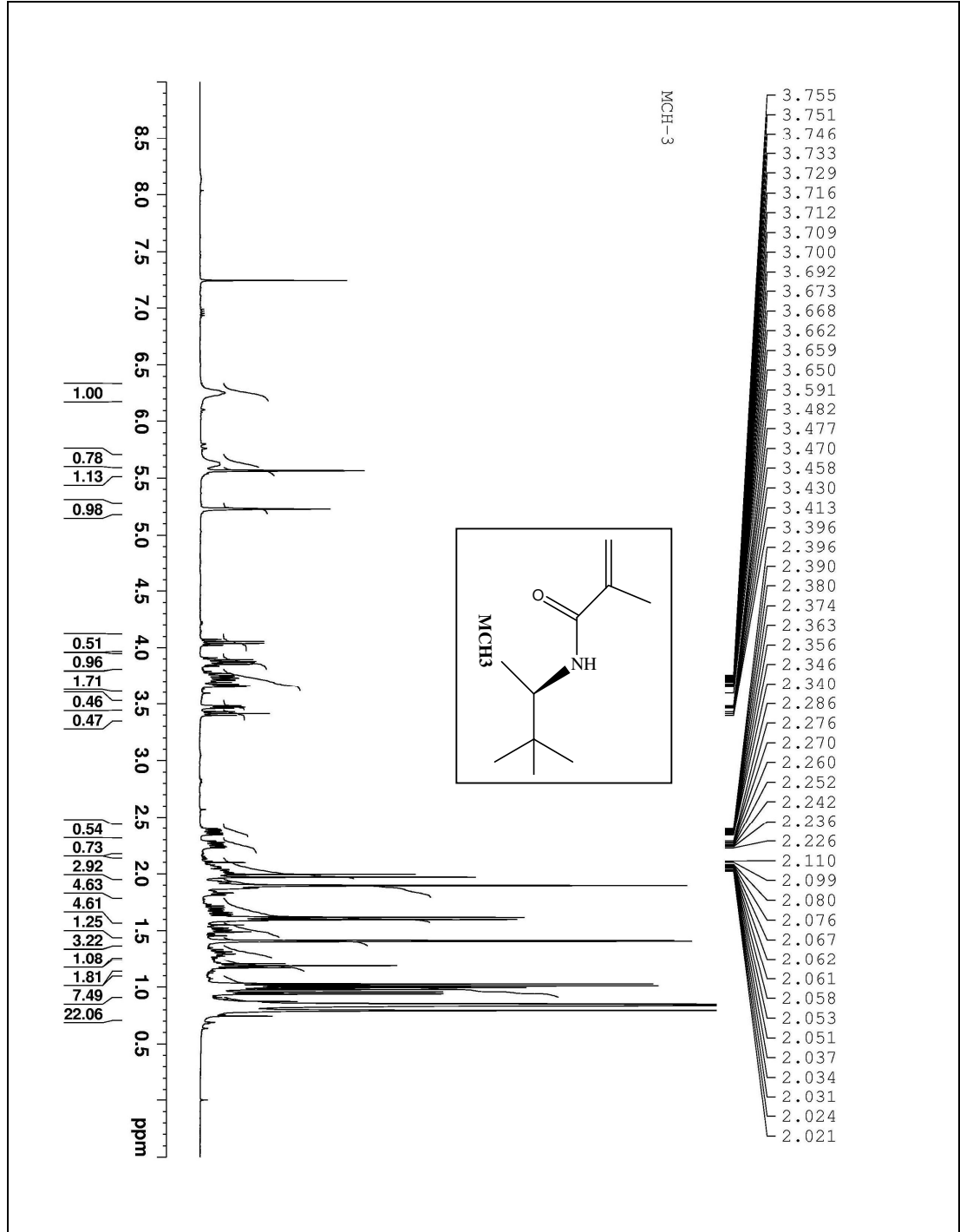
Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Area [%]	Weight [mg]	Weight [%]	Carbon Ratio	Peak Type	Compound Name
2,246	1047,788	4,4	0,365	8,993	???	Ordnr	NO2
2,915	18981,395	79,1	2,828	69,626	???	Ordnr	CO2
15,136	3982,156	16,6	0,447	11,013	???	Ordnr	H2O
Total	24011,339	100,0	4,061	89,633			

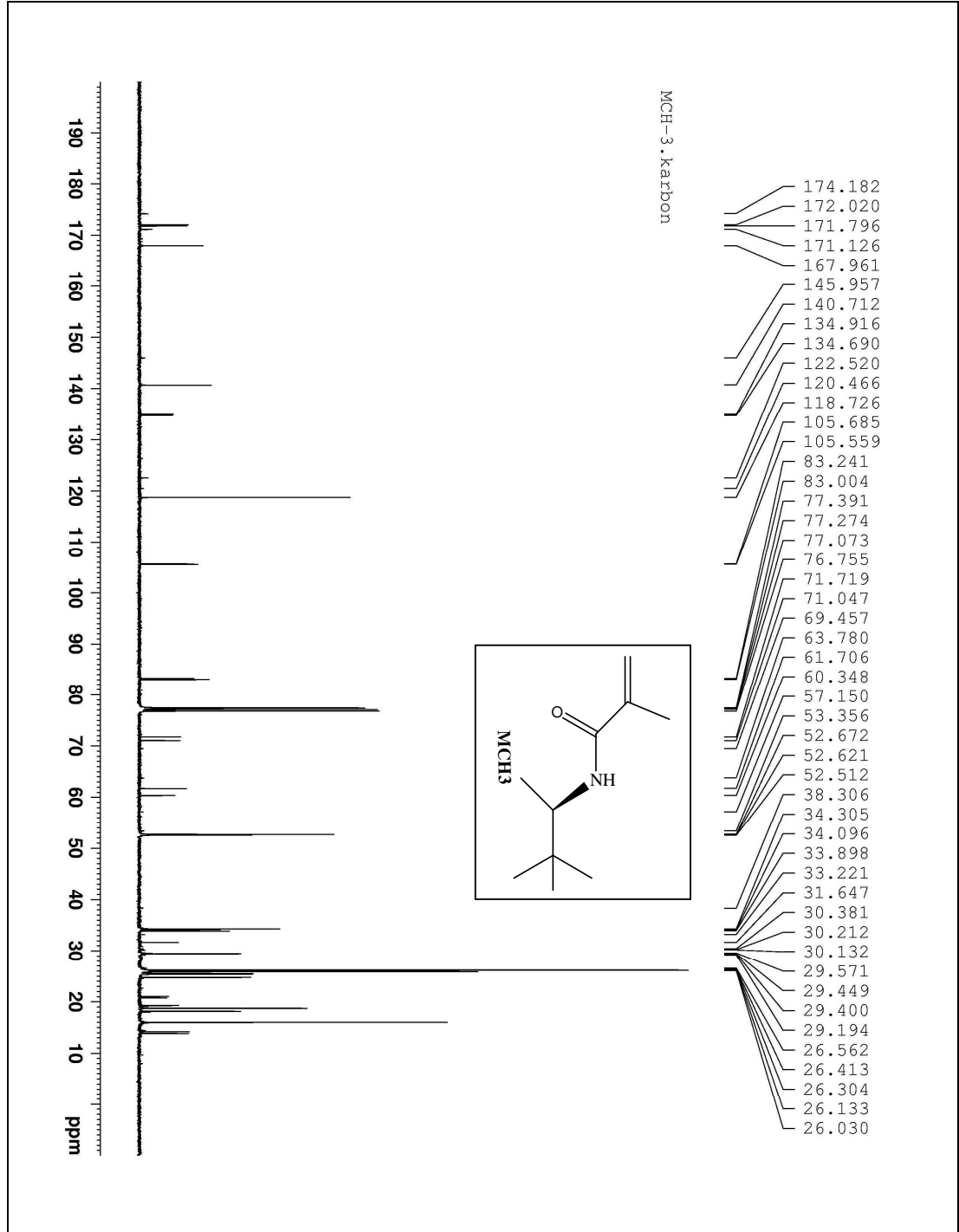
Ek Şekil 20. CH-3 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



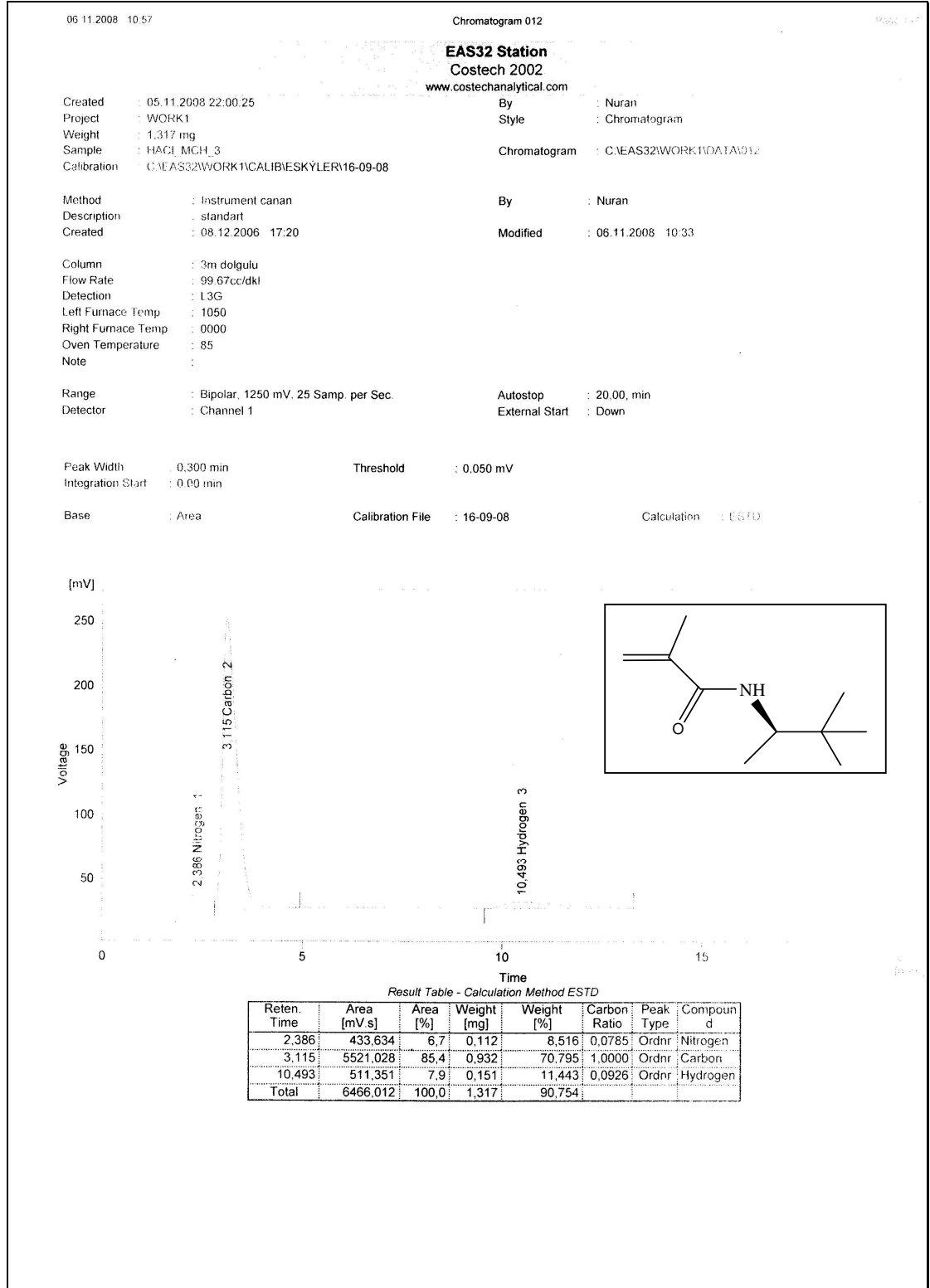
Ek Şekil 21. MCH-3 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



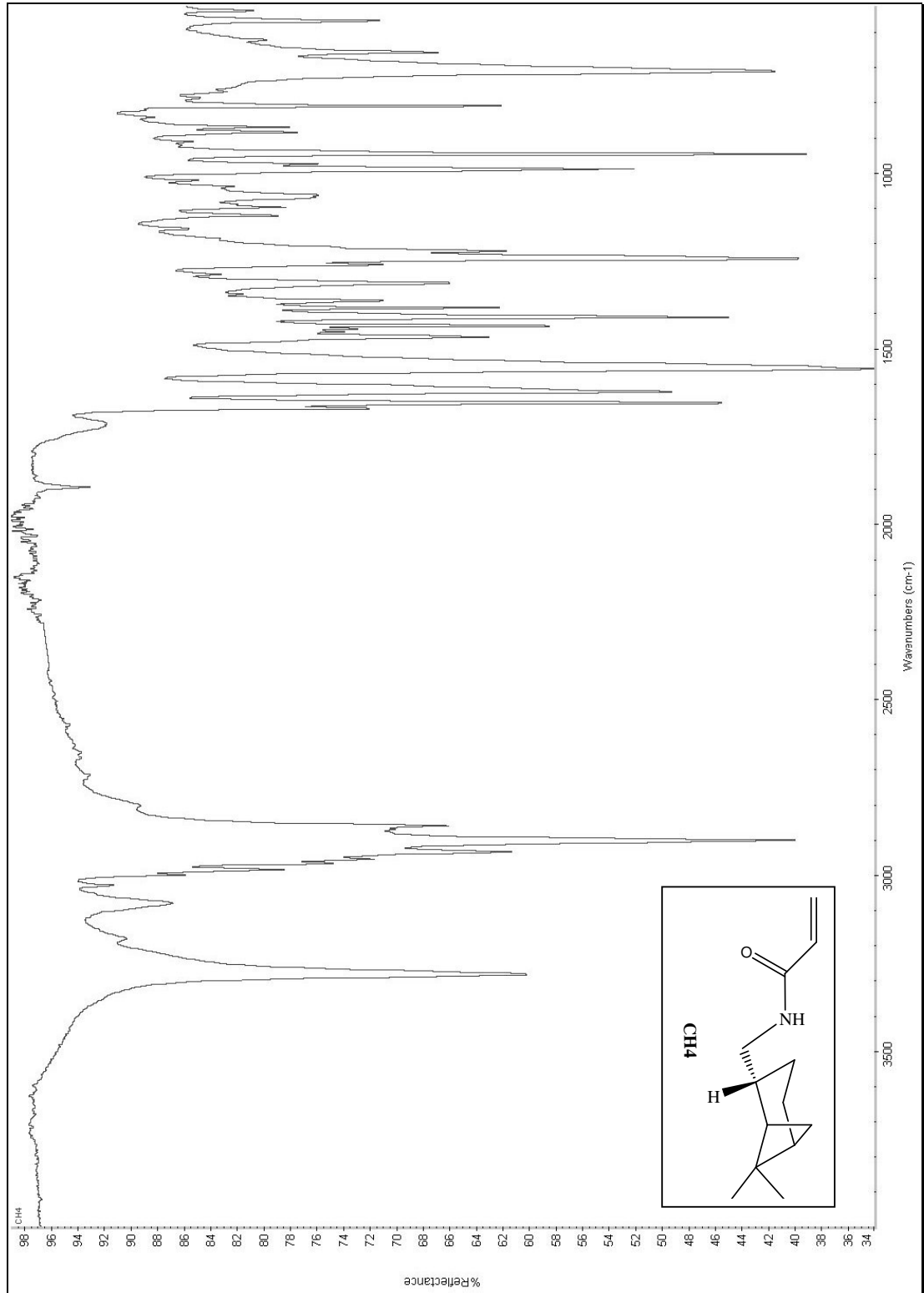
Ek Şekil 22. MCH-3 Kodlu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu



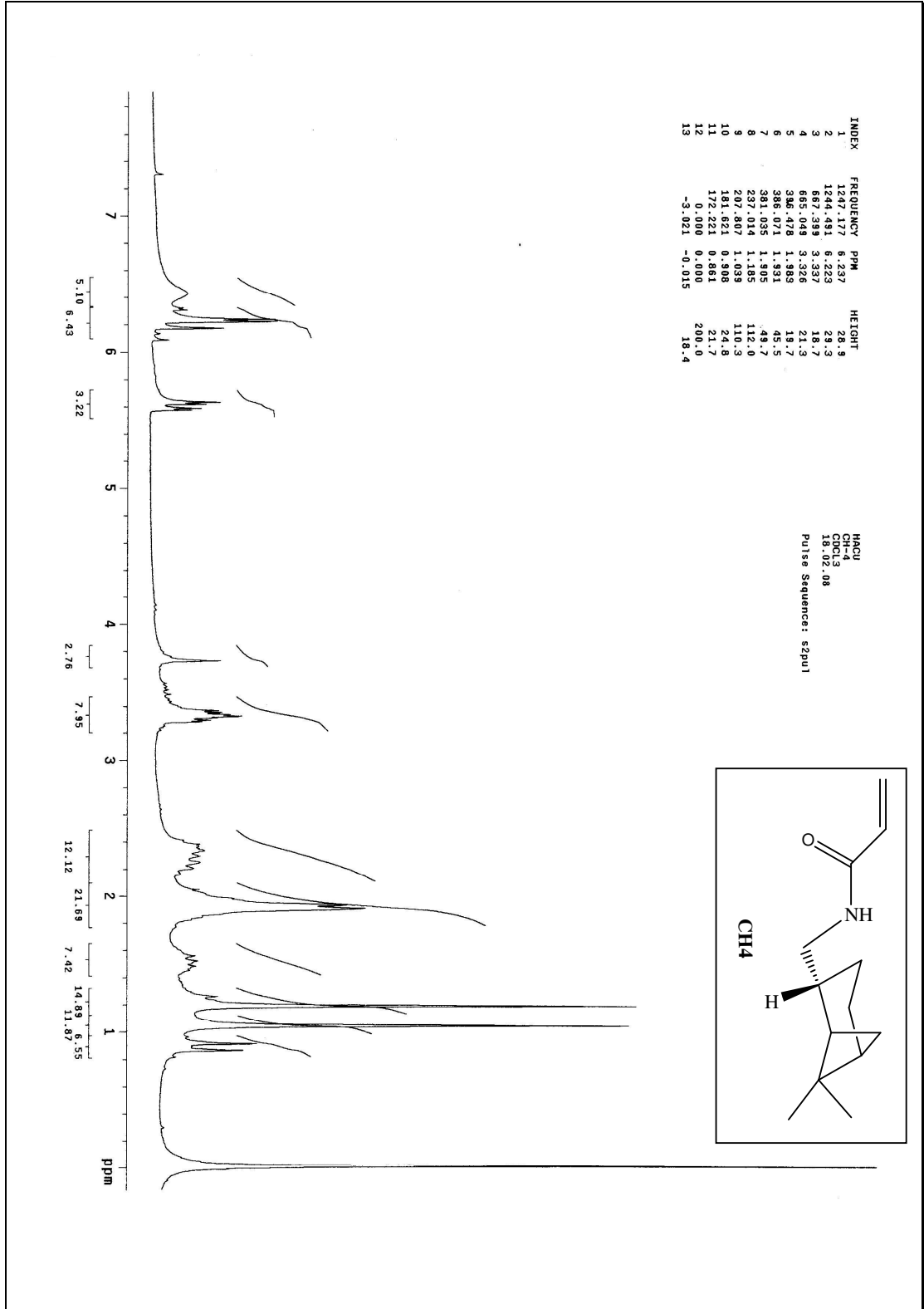
Ek Şekil 23. MCH-3 Kodlu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu



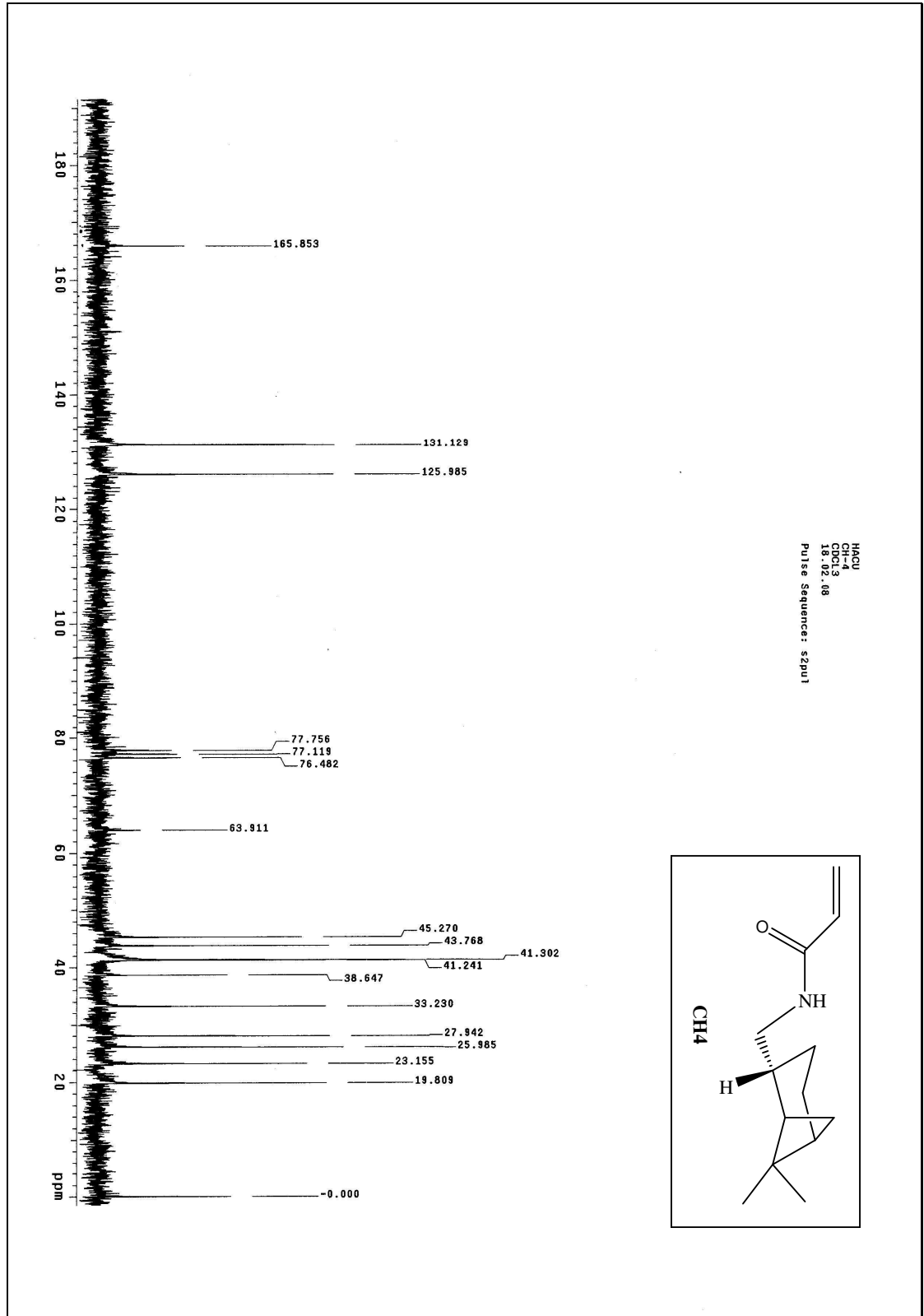
Ek Şekil 24. MCH-3 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



Ek Şekil 25. CH-4 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 26. CH-4 Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu



Ek Şekil 27. CH-4 Kodlu Bileşiğin ¹³C-NMR (CDCl₃) Spektrumu

EAS32 Station
Costech 2002

www.costechanalytical.com

Created : 13.03.2008 20:45:18 By : Nuran
 Project : WORK1 Style : Chromatogram
 Weight : 3,751 mg
 Sample : osman CH-4 Chromatogram : C:\EAS32\WORK1\DATA\003
 Calibration : C:\EAS32\WORK1\CALIB\06-01-08\ahmet-18-01-07

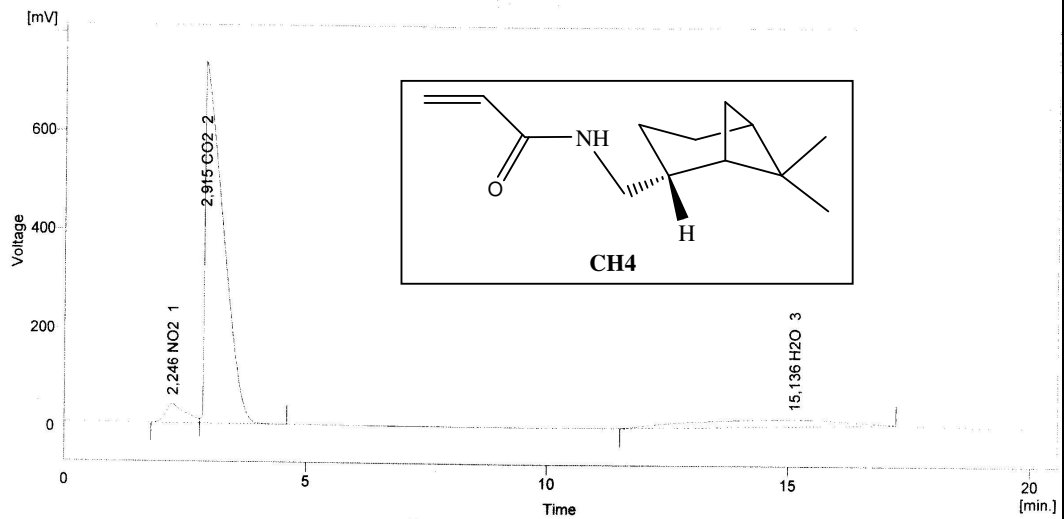
Method : Instrument canan By : Nuran
 Description : standart
 Created : 08.12.2006 17:20 Modified : 13.03.2008 20:45

Column : 3m dolgulu
 Flow Rate : 101.01cc/dkl
 Detection : L3G
 Left Furnace Temp : 1050
 Right Furnace Temp : 0000
 Oven Temperature : 85
 Note :

Range : Bipolar, 1250 mV, 25 Samp. per Sec. Autostop : 20,00, min
 Detector : Channel 1 External Start : Down

Peak Width : 0,300 min Threshold : 2,000 mV
 Integration Start : 0,00 min

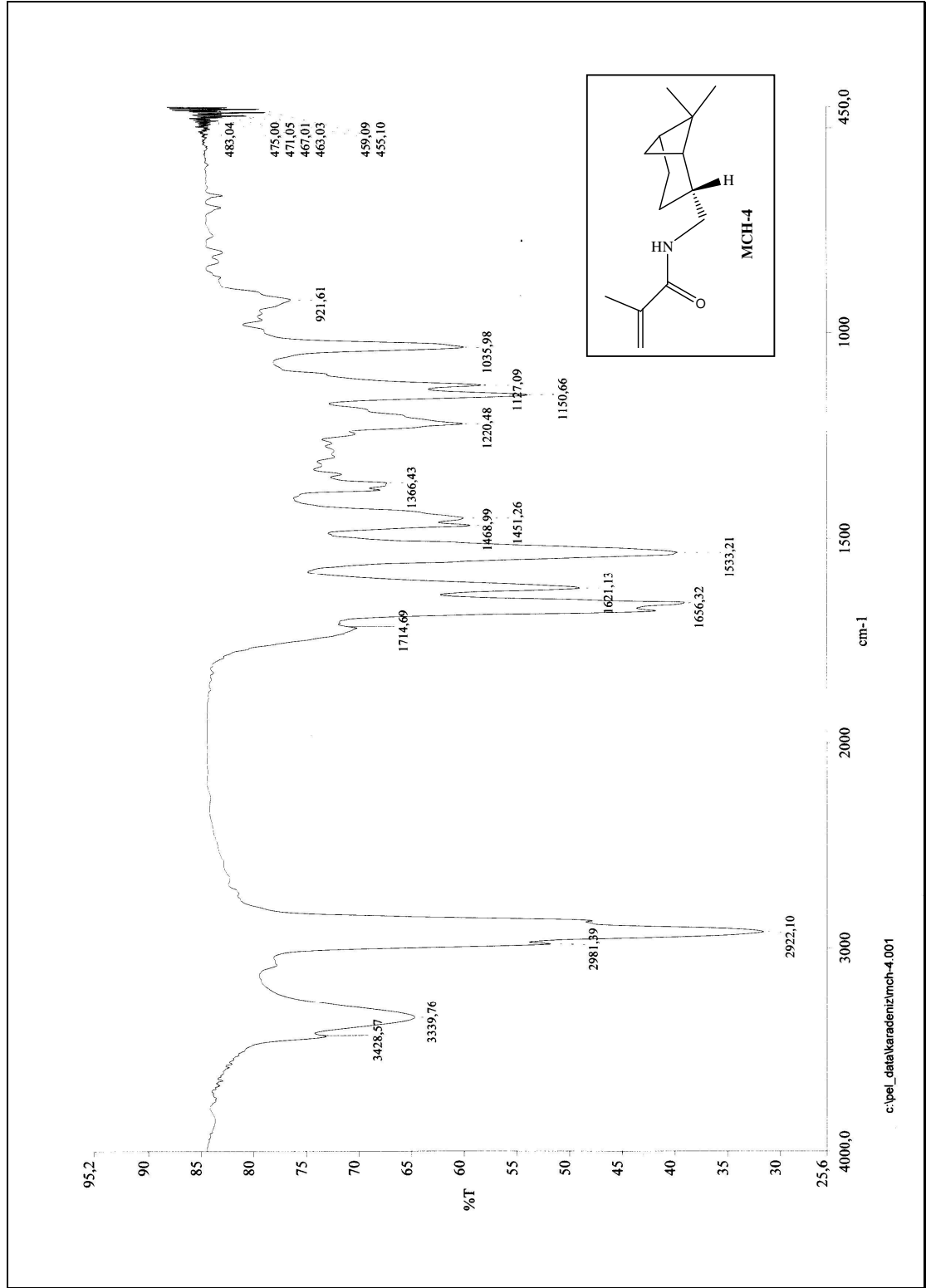
Base : Area Calibration File : ahmet-18-01-07 Calculation : ESTD



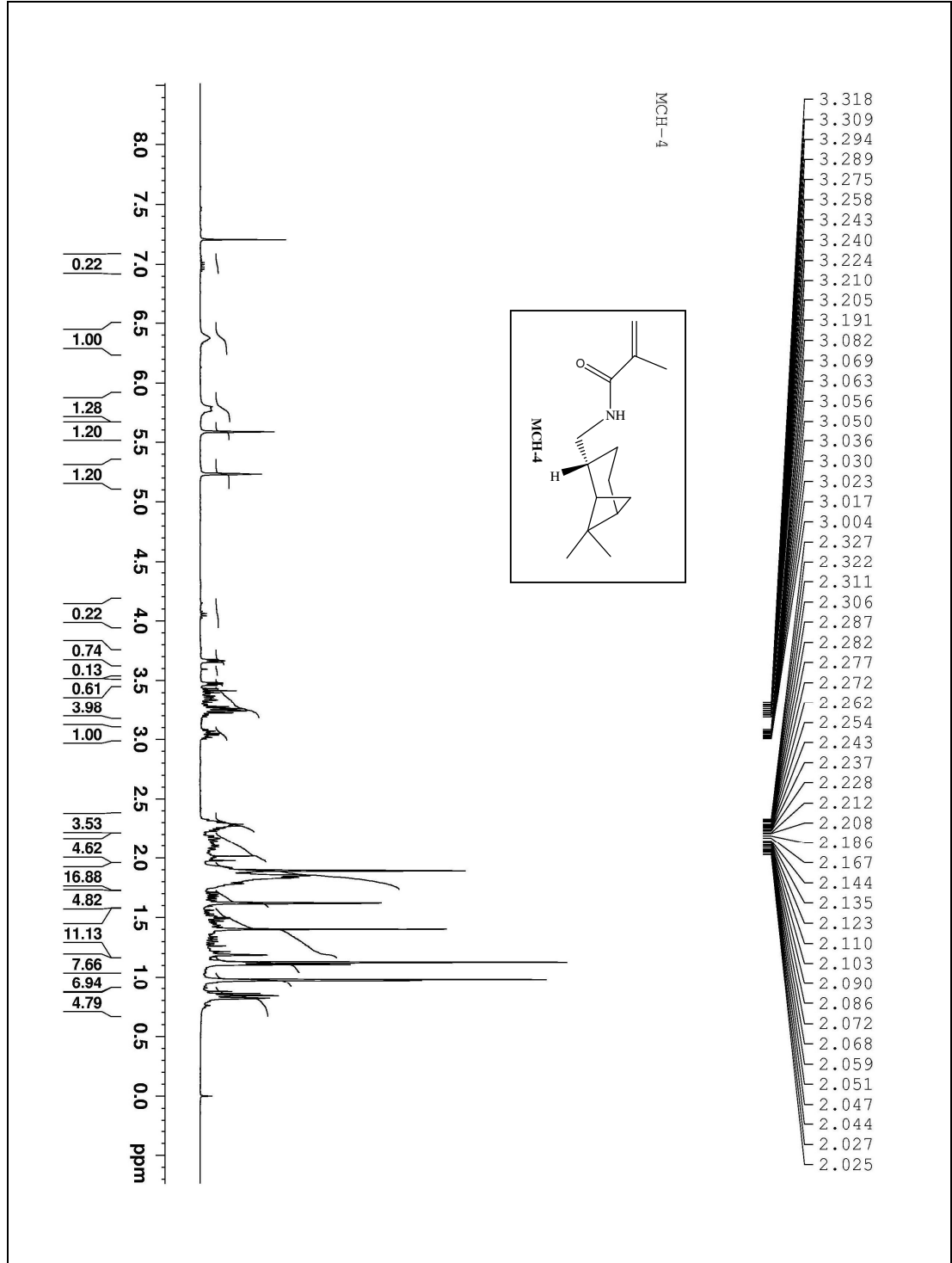
Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Area [%]	Weight [mg]	Weight [%]	Carbon Ratio	Peak Type	Compound Name
2,246	1047,788	4,5	0,252	6,715	???	Ordnr	NO2
2,915	18981,395	82,1	2,828	75,381	???	Ordnr	CO2
15,136	3103,944	13,4	0,381	10,149	???	Ordnr	H2O
Total	23133,128	100,0	3,751	92,244			

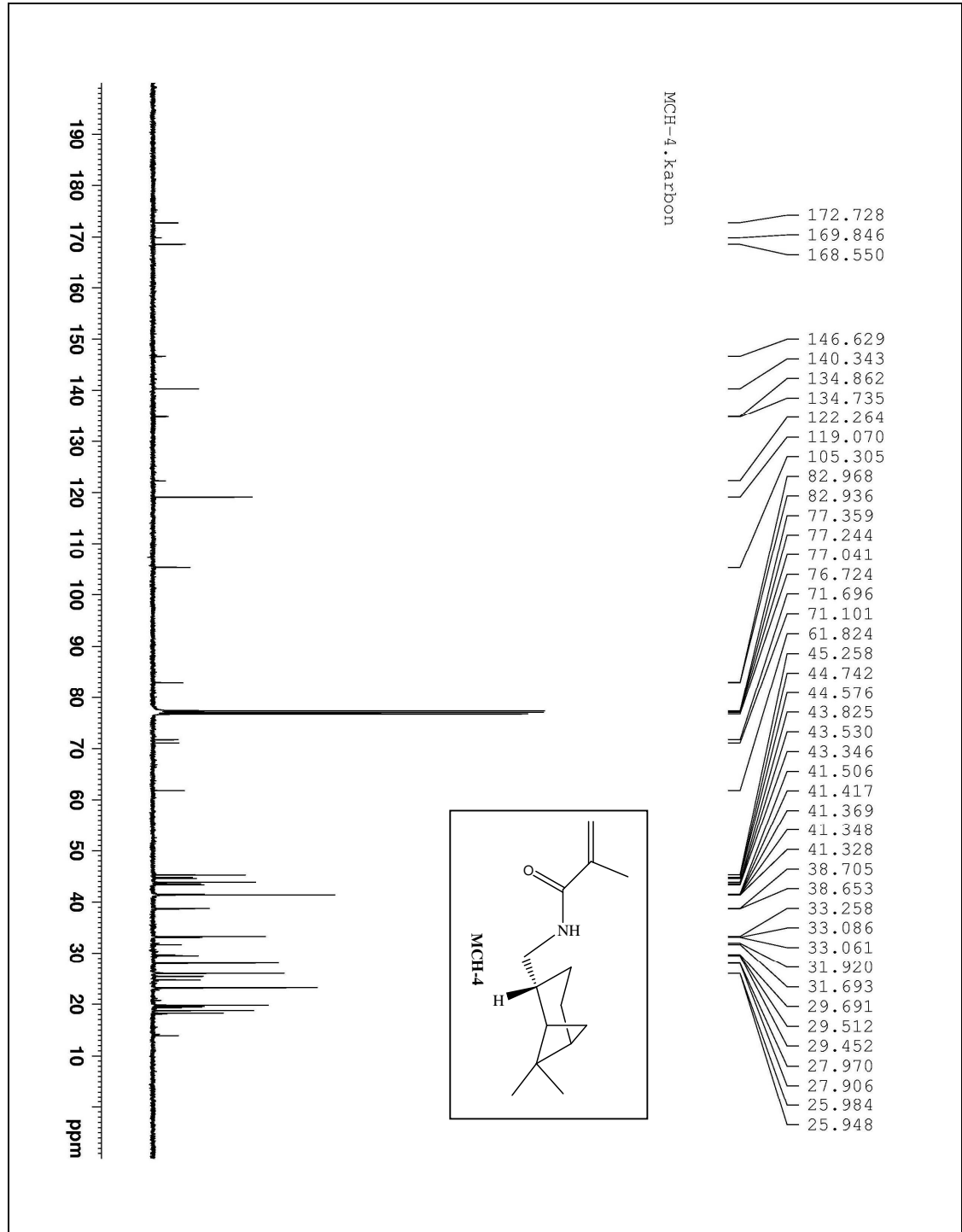
Ek Şekil 28. CH-4 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



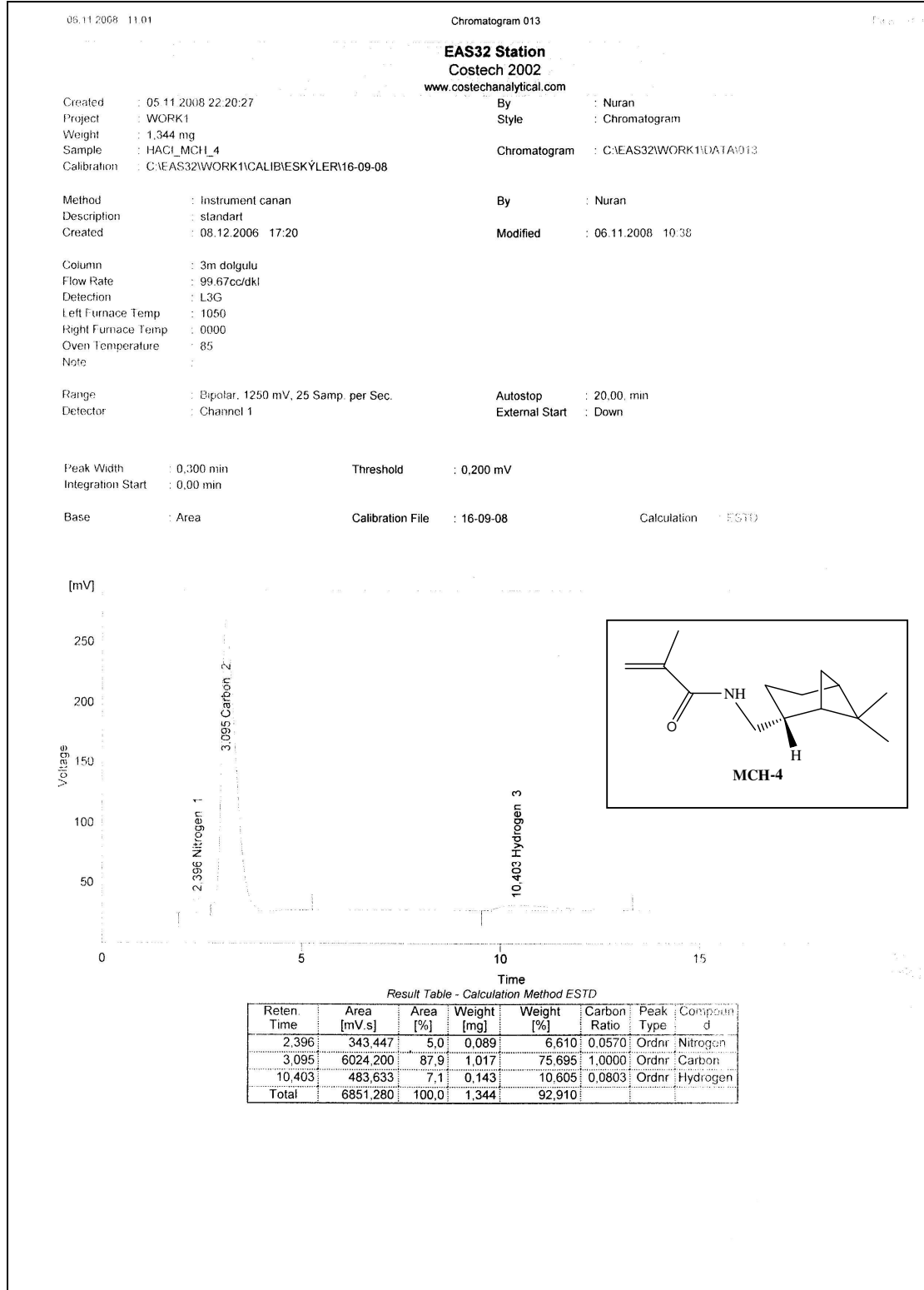
Ek Şekil 29. MCH-4 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



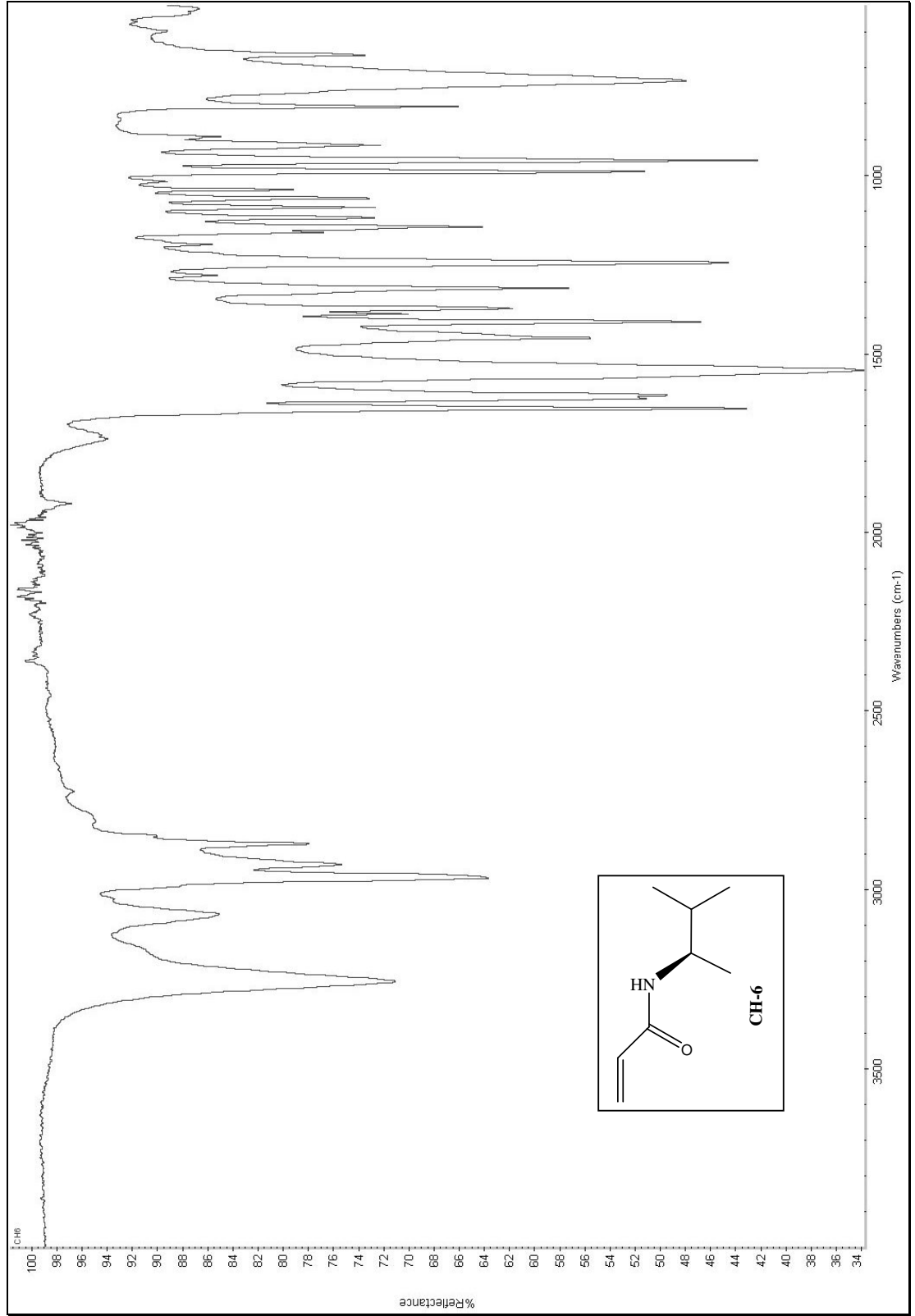
Ek Şekil 30. MCH-4 Kodlu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu



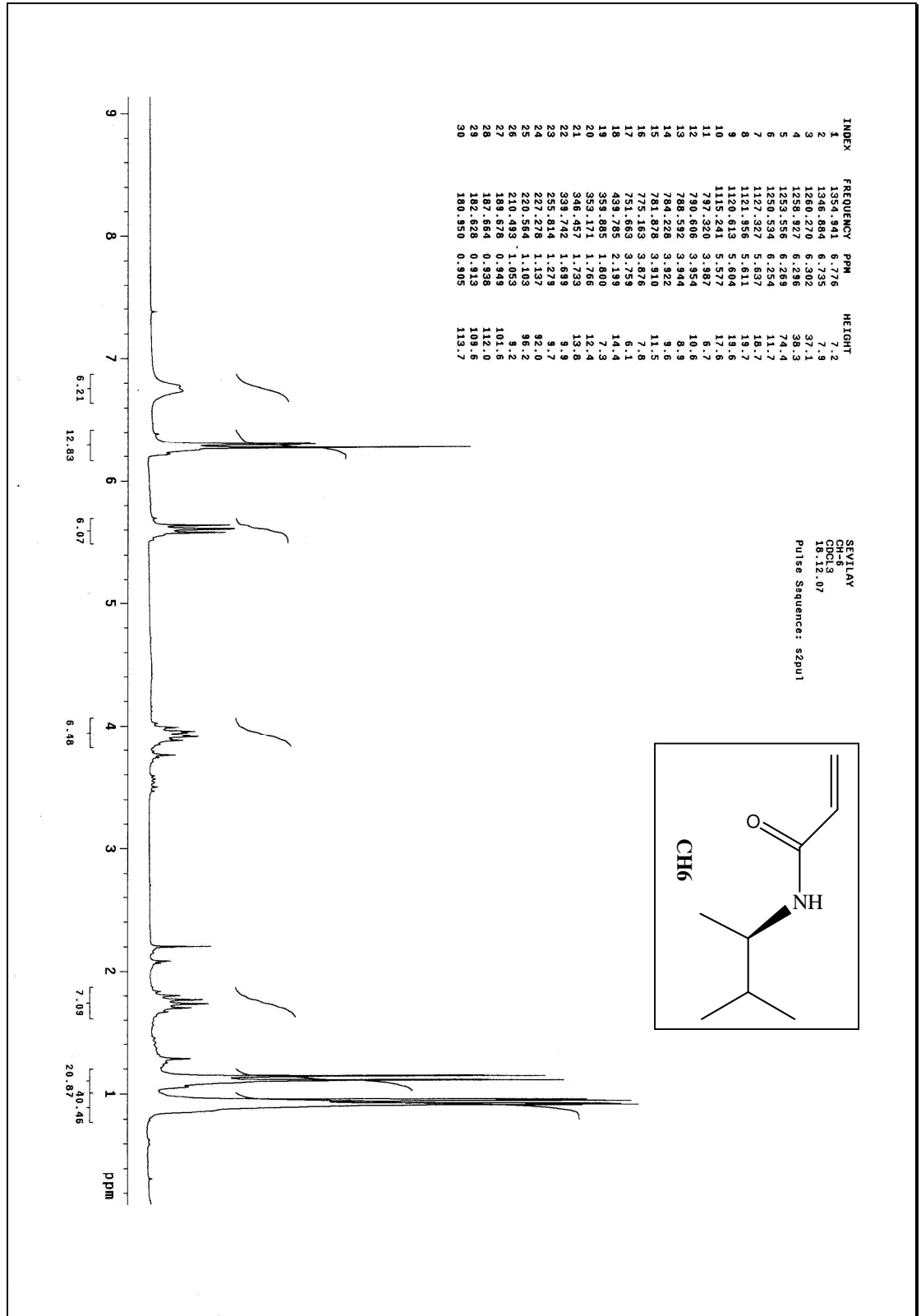
Ek Şekil 31. MCH-4 Kodlu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu



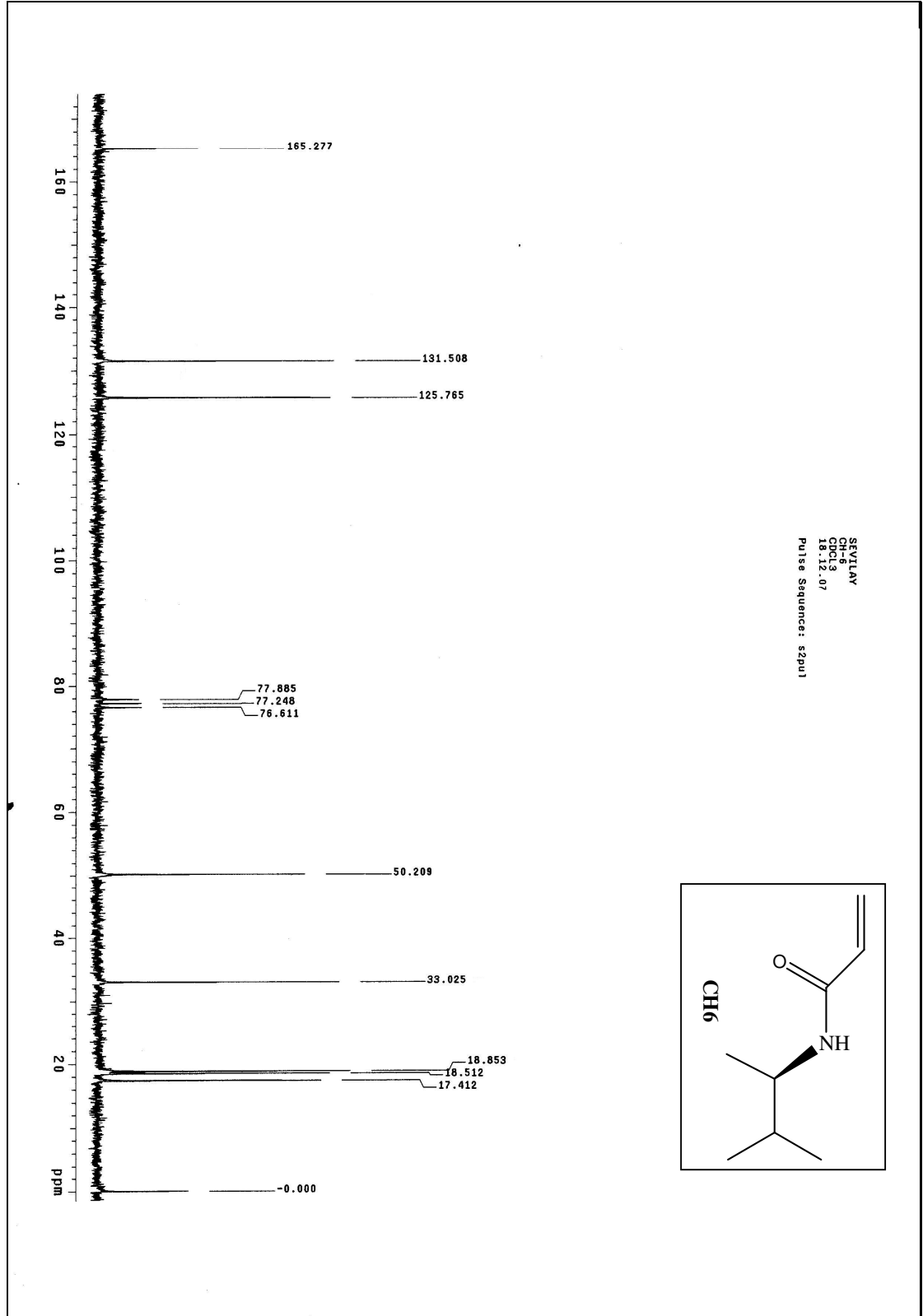
Ek Şekil 32. MCH-4 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



Ek Şekil 33. CH-6 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 34. CH-6 Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu



Ek Şekil 35. CH-6 Kodlu Bileşiğin ¹³C-NMR (CDCl₃) Spektrumu

EAS32 Station

Costech 2002

www.costechanalytical.com

Created : 13.03.2008 21:25:21 By : Nuran
 Project : WORK1 Style : Chromatogram
 Weight : 3.692 mg
 Sample : osman CH-6 Chromatogram : C:\EAS32\WORK1\DATA\005
 Calibration : C:\EAS32\WORK1\CALIB\06-01-08\ahmet-18-01-07

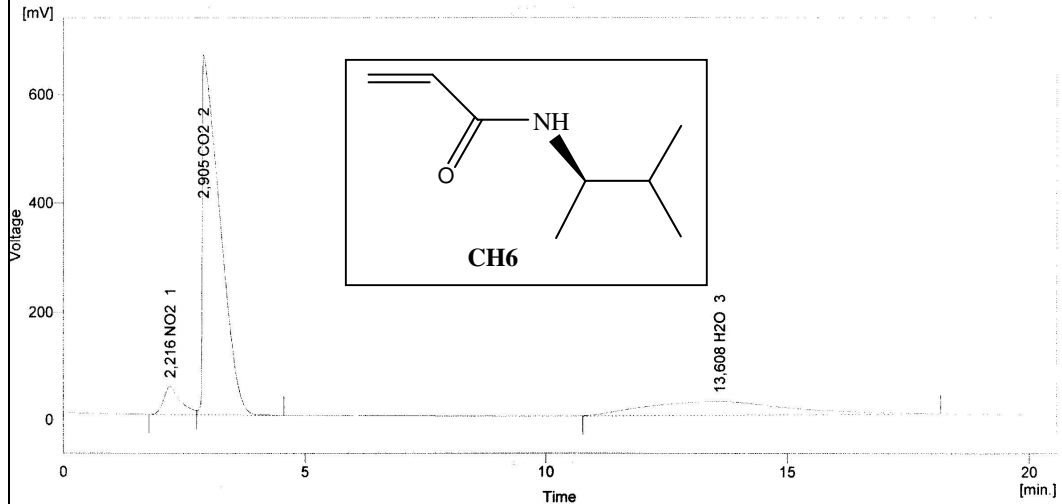
Method : Instrument canan By : Nuran
 Description : standart
 Created : 08.12.2006 17:20 Modified : 13.03.2008 21:25

Column : 3m dolgulu
 Flow Rate : 101.01cc/dkl
 Detection : L3G
 Left Furnace Temp : 1050
 Right Furnace Temp : 0000
 Oven Temperature : 85
 Note :

Range : Bipolar, 1250 mV, 25 Samp. per Sec. Autostop : 20.00, min
 Detector : Channel 1 External Start : Down

Peak Width : 0,300 min Threshold : 2,000 mV
 Integration Start : 0,00 min

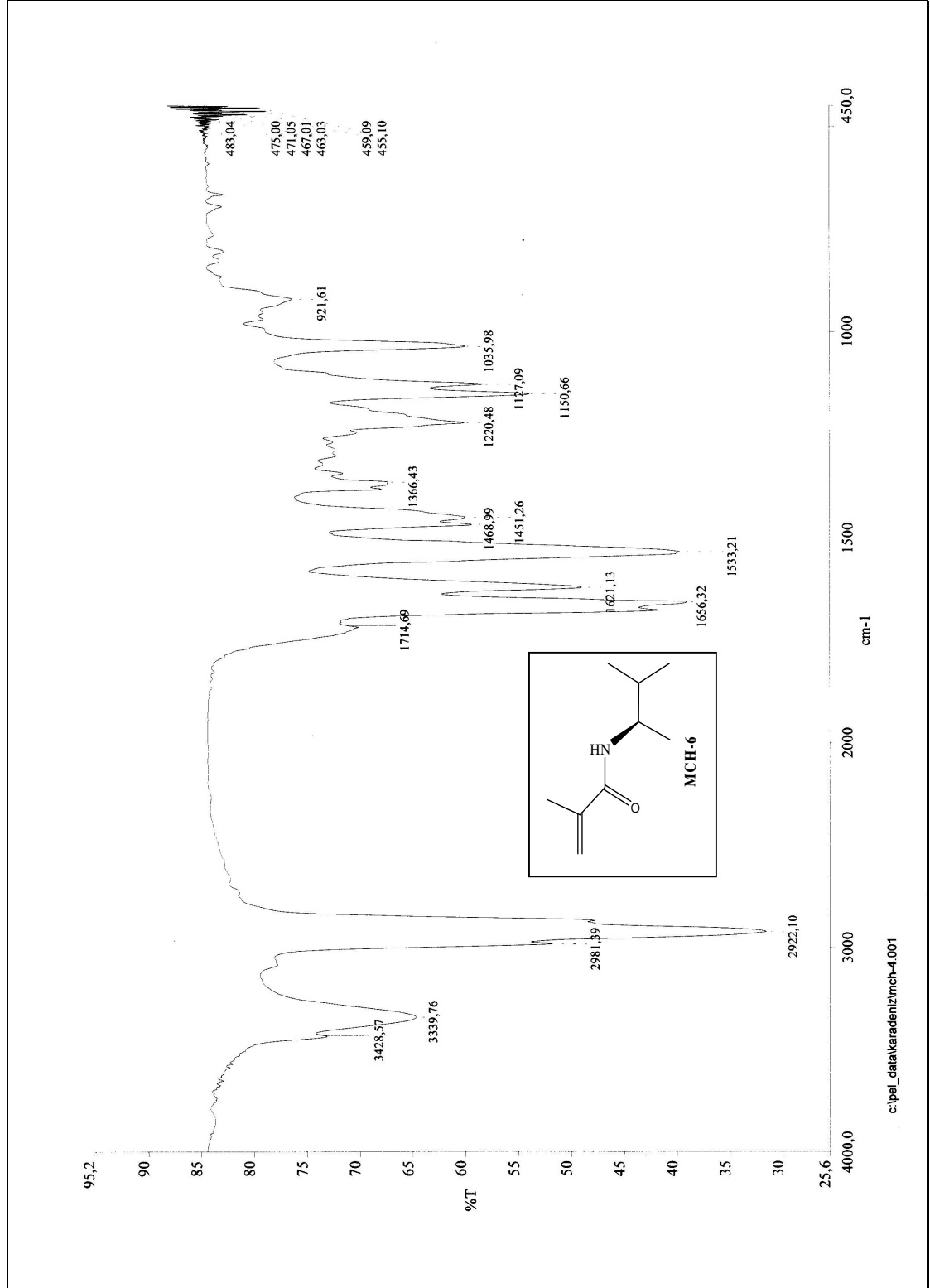
Base : Area Calibration File : ahmet-18-01-07 Calculation : ESTD



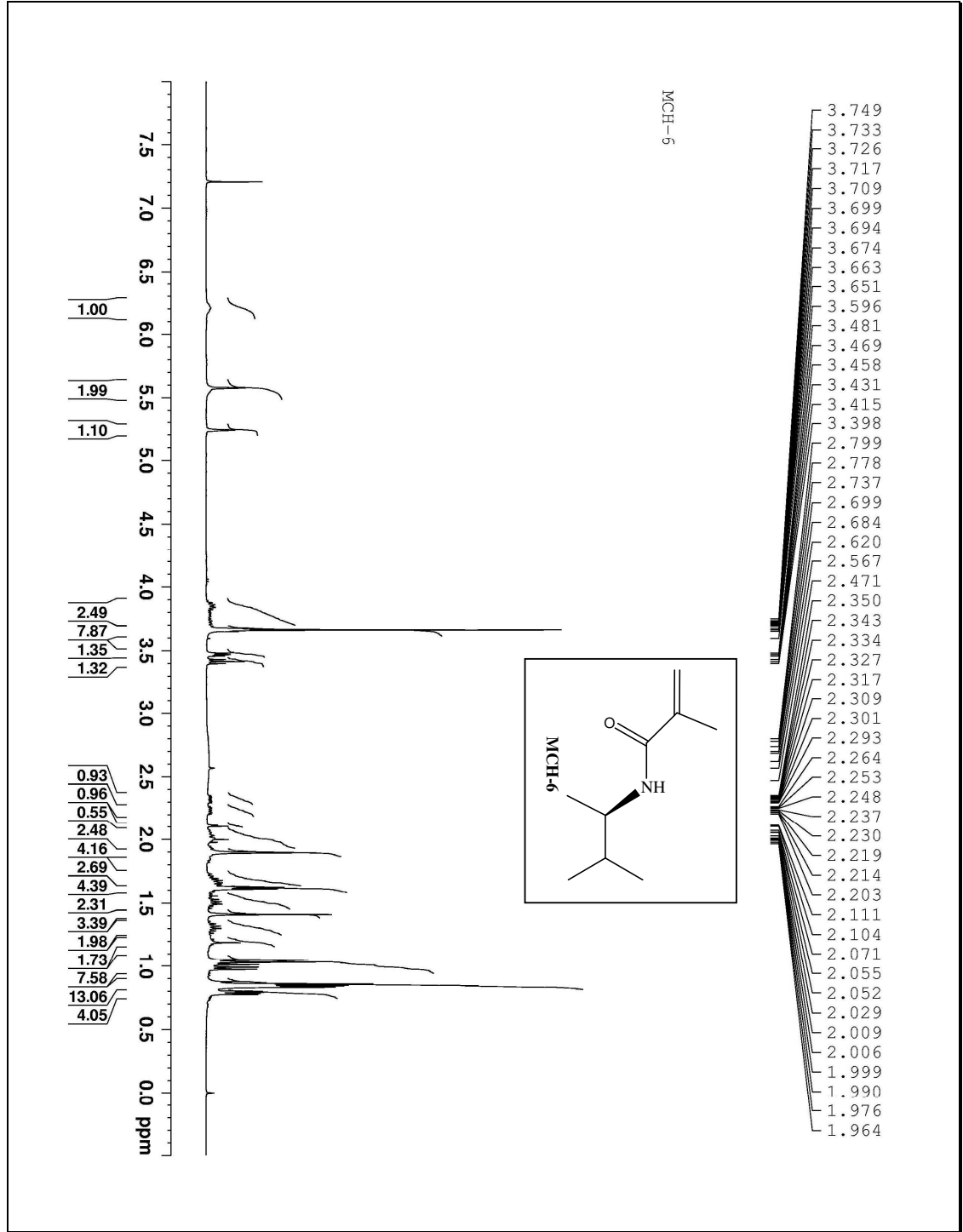
Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Area [%]	Weight [mg]	Weight [%]	Carbon Ratio	Peak Type	Compound Name
2,216	1247,877	5,4	0,368	9,976	???	Ordnr	NO2
2,905	16868,066	72,5	2,513	68,058	???	Ordnr	CO2
13,608	5165,237	22,2	0,404	10,942	???	Ordnr	H2O
Total	23281,179	100,0	3,692	88,977			

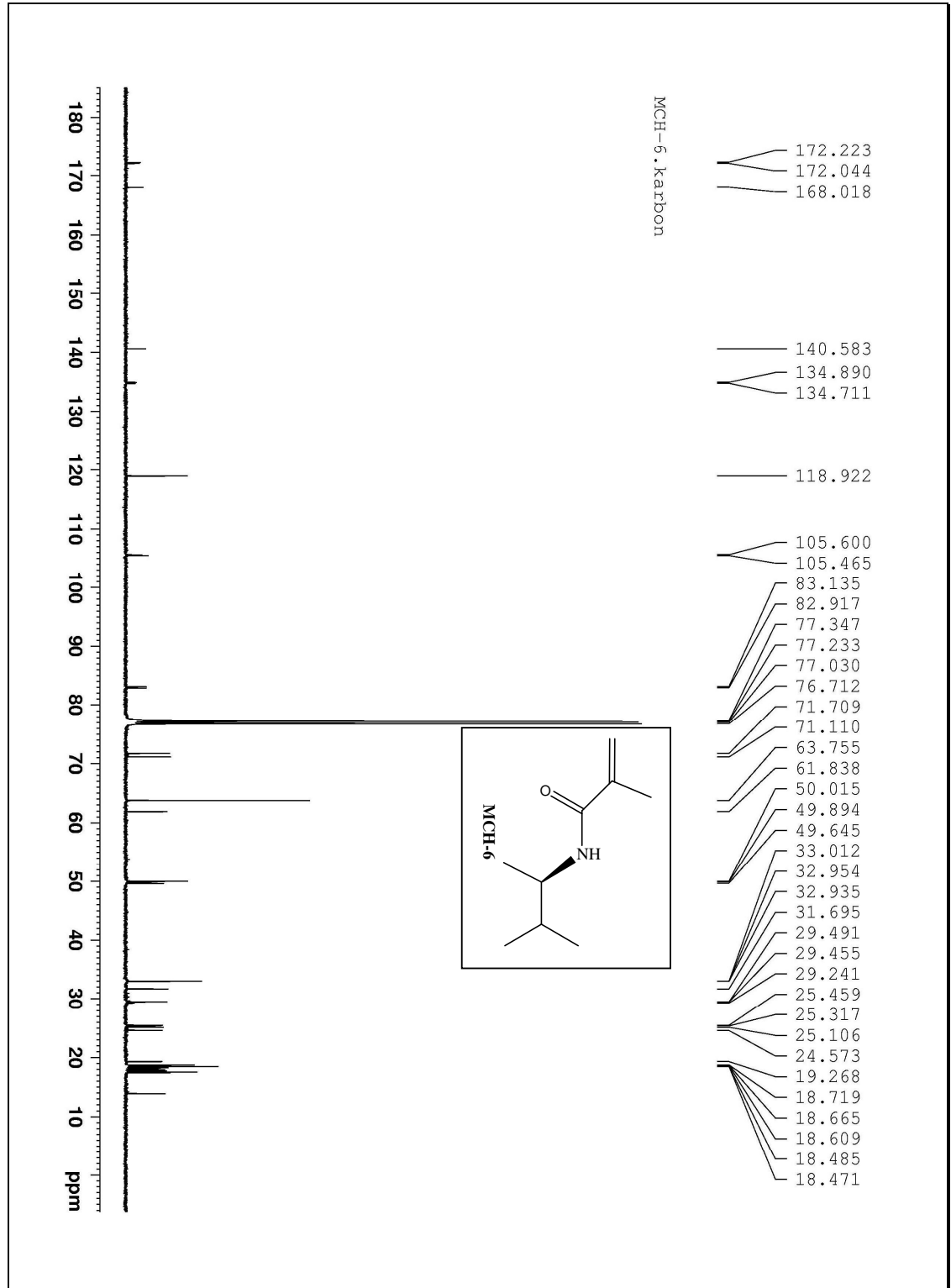
Ek Şekil 36. CH-6 Kodlu Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları



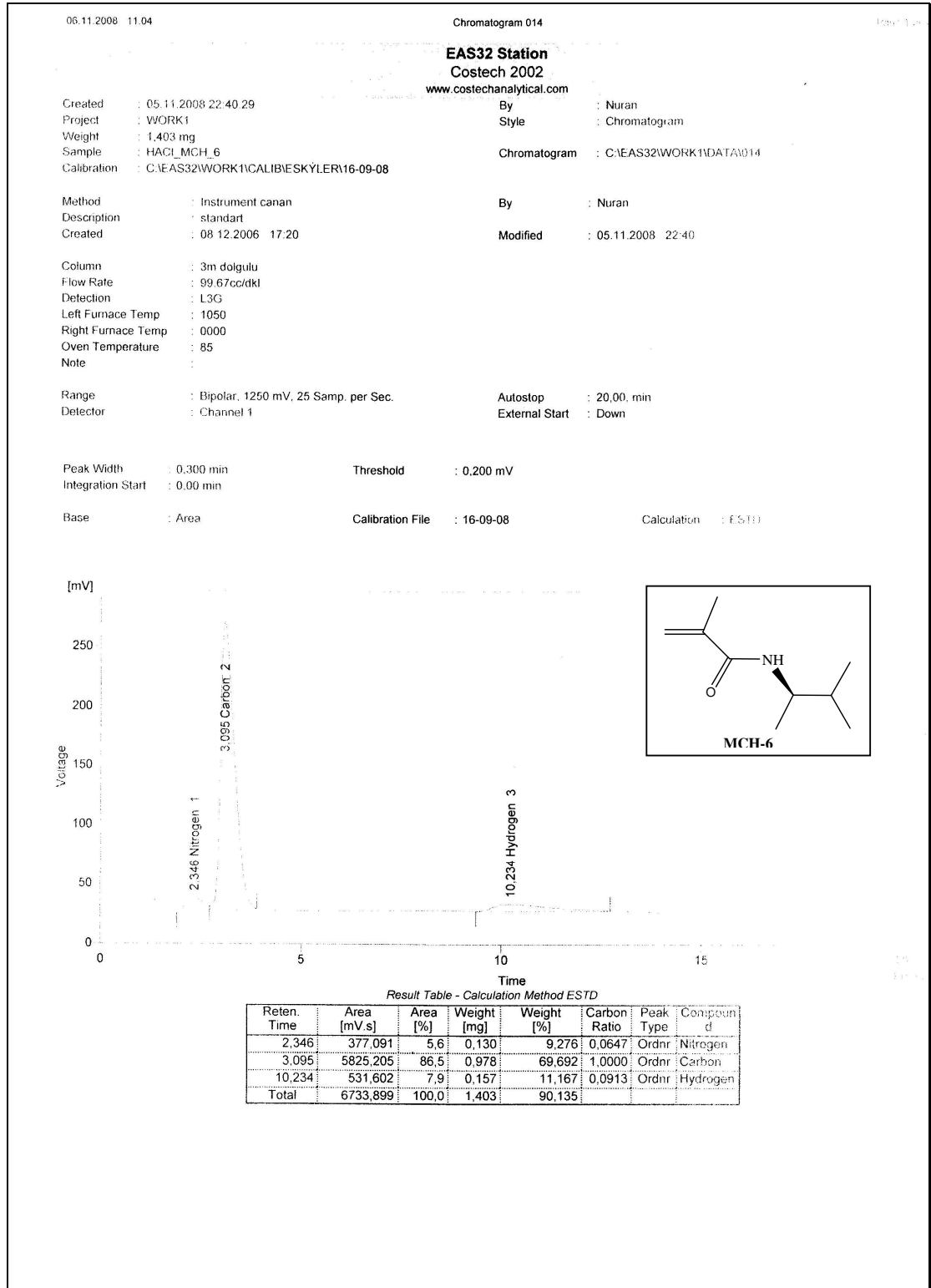
Ek Şekil 37. MCH-6 Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



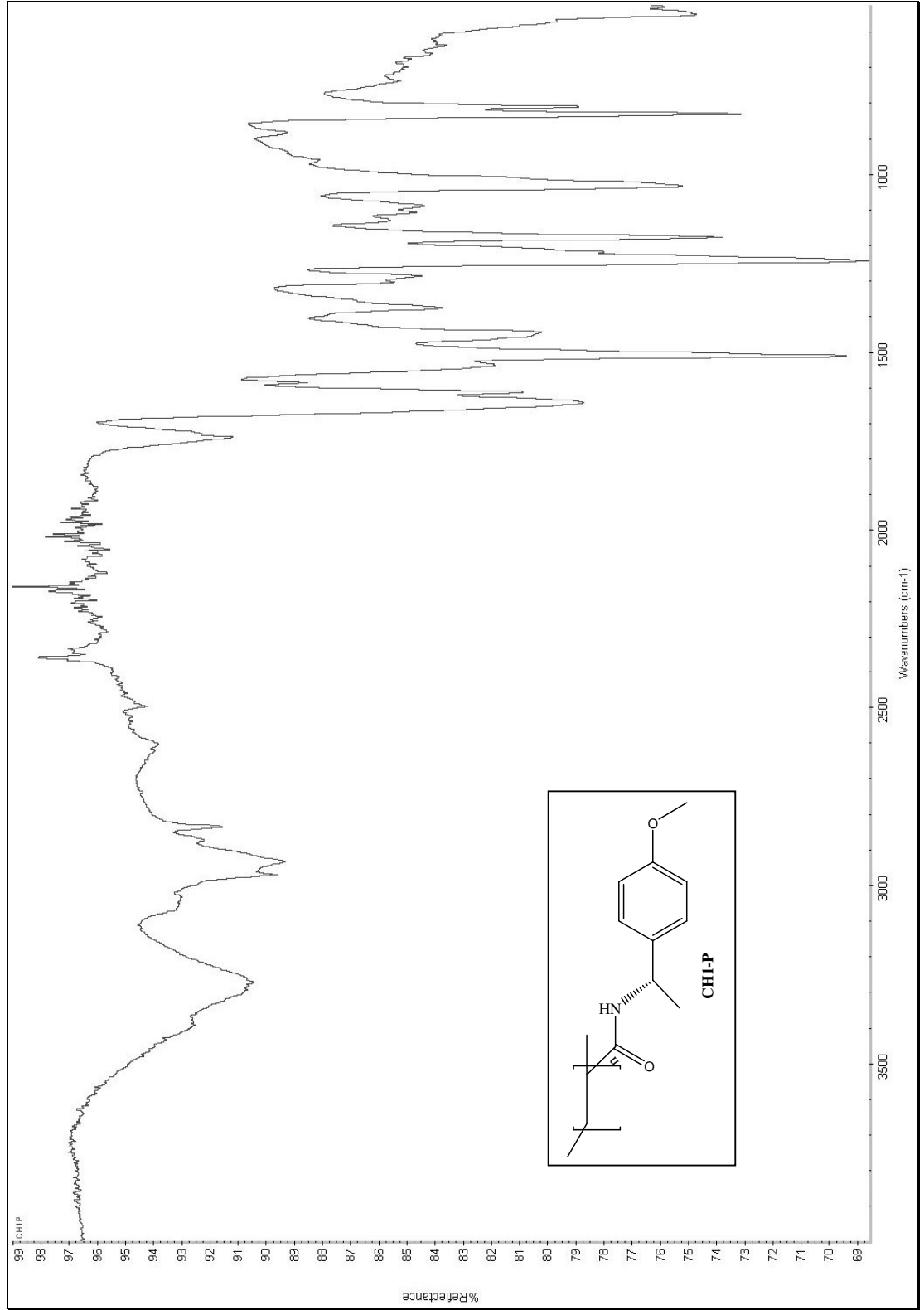
Ek Şekil 38. MCH-6 Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu



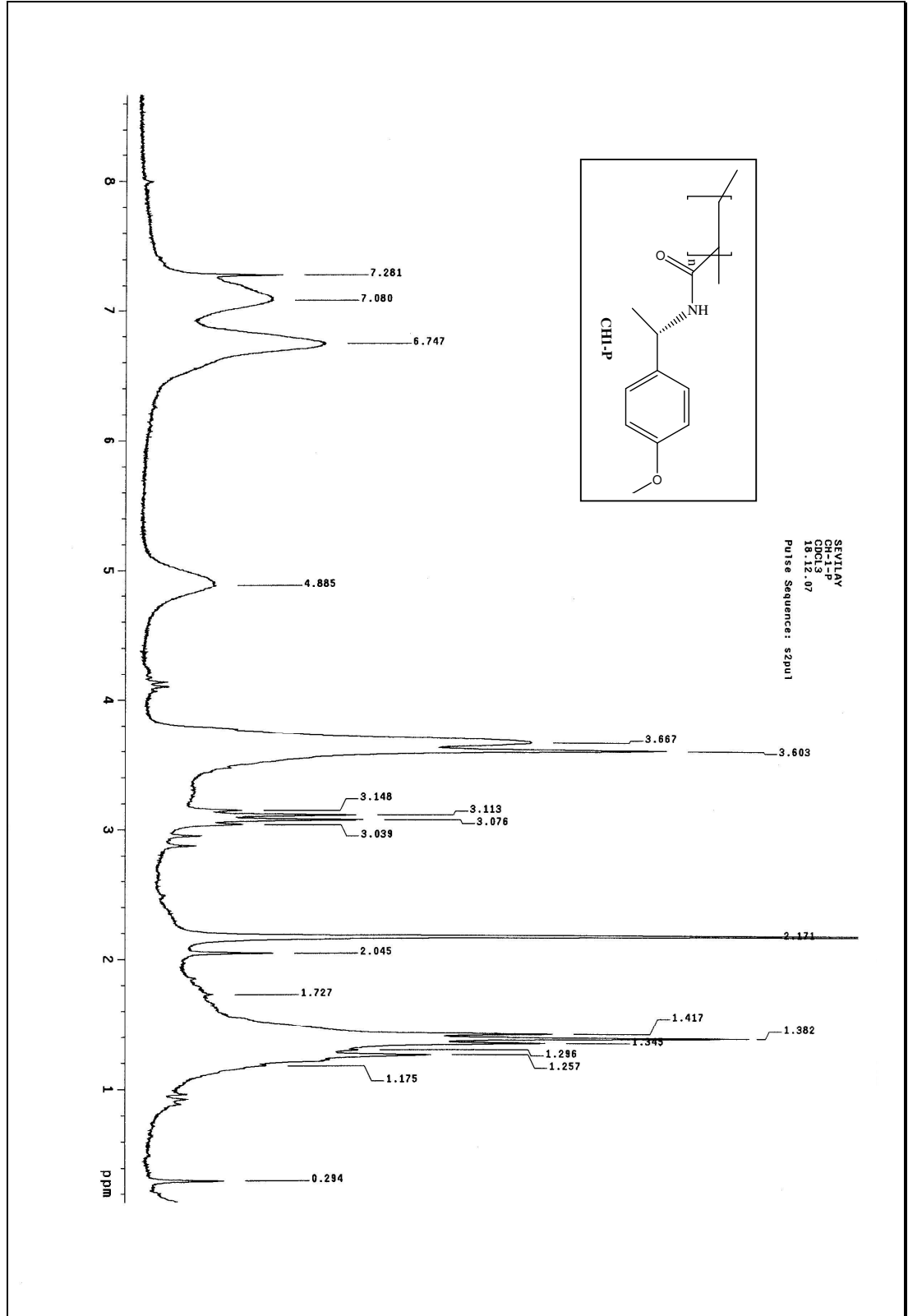
Ek Şekil 39. MCH-6 Kodlu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu



Ek Şekil 40. MCH-6 Kodlu Bileşiğın Elementel Analiz Sonuçları



Ek Şekil 41. CH1-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 42. CH1-P Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu

KAFKAS

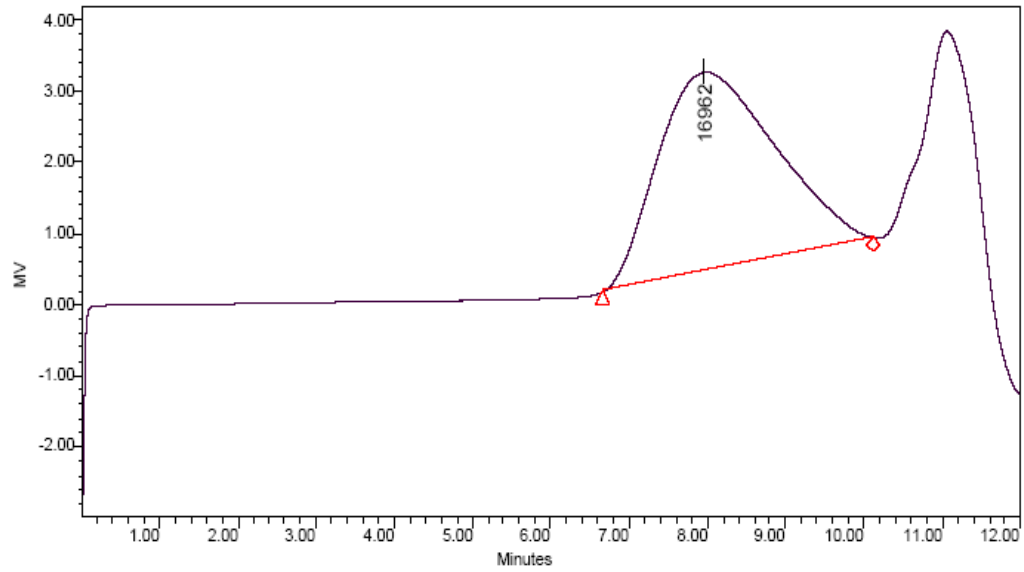
Project Name: lowmolecular
Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	CH-1-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	2/6/2008 11:38:10 AM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	1	Date Processed:	2/6/2008 11:50:48 AM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7.969	7.969	7.969	14391	16399	16962	18481	20362	1.126978

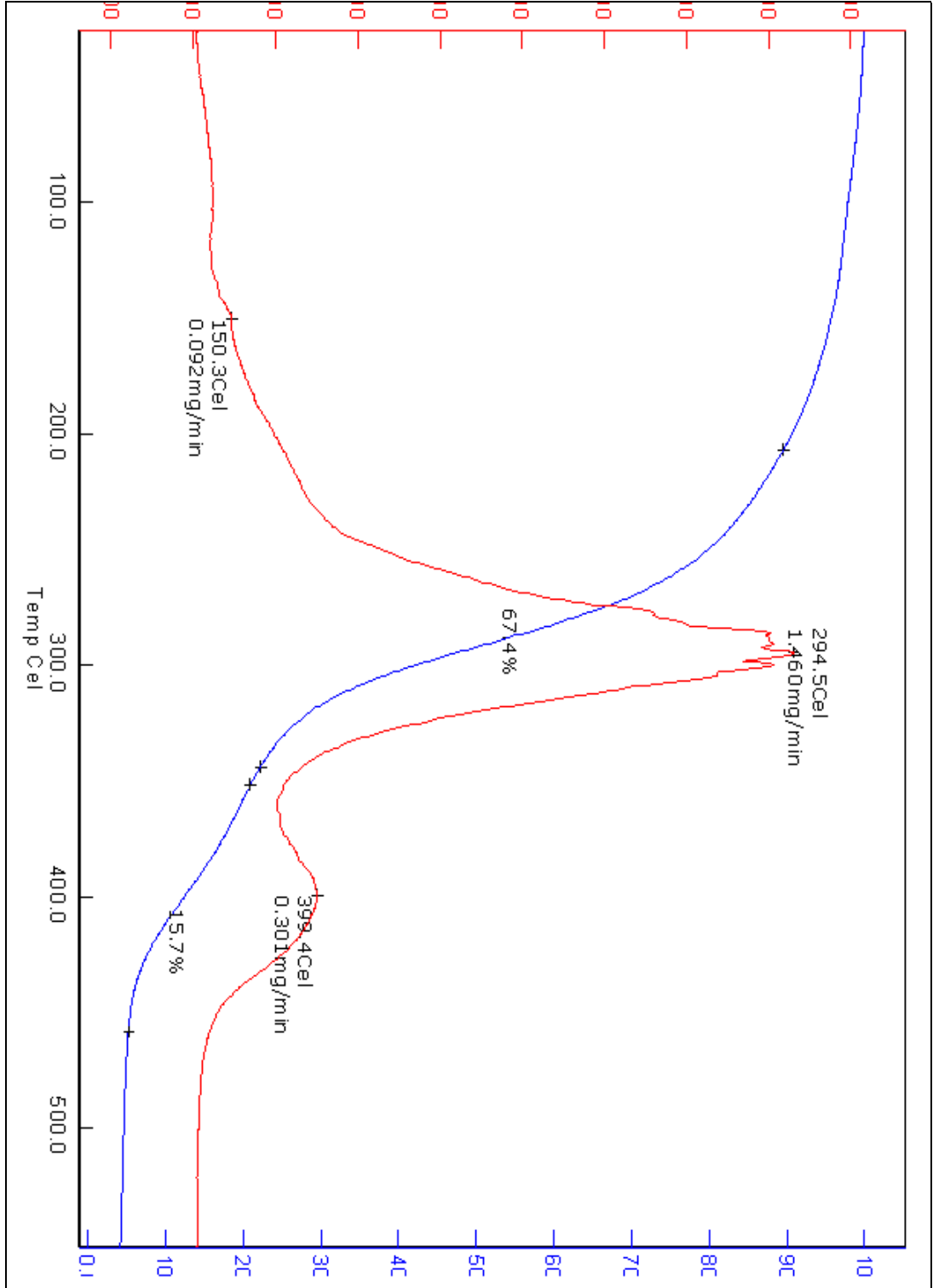
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.241624	288879	100.00	2790	100.00	bV		207	6.667

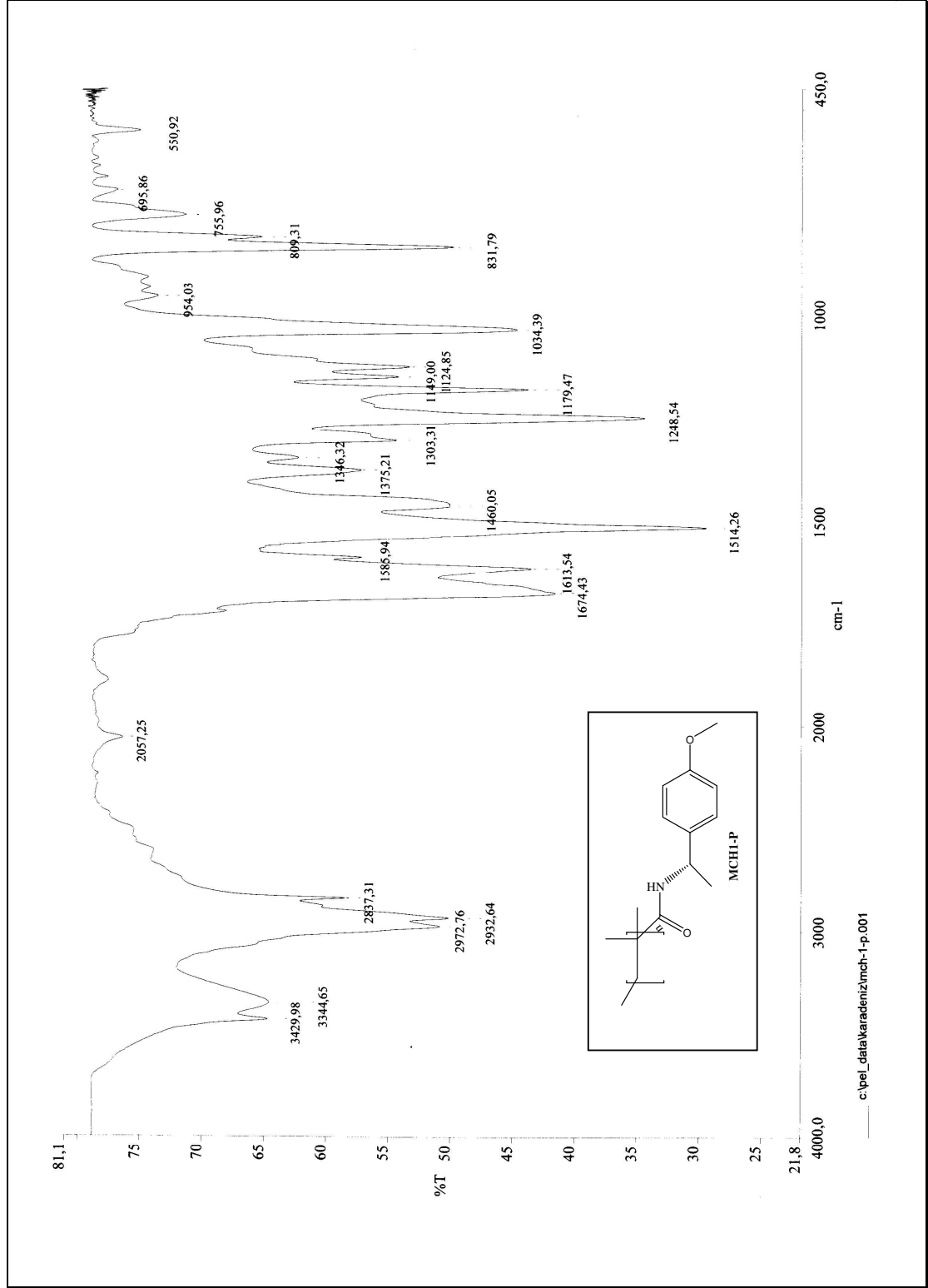
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 10.117	6.667	10.117	2.157262e-001	-1.227536e+000

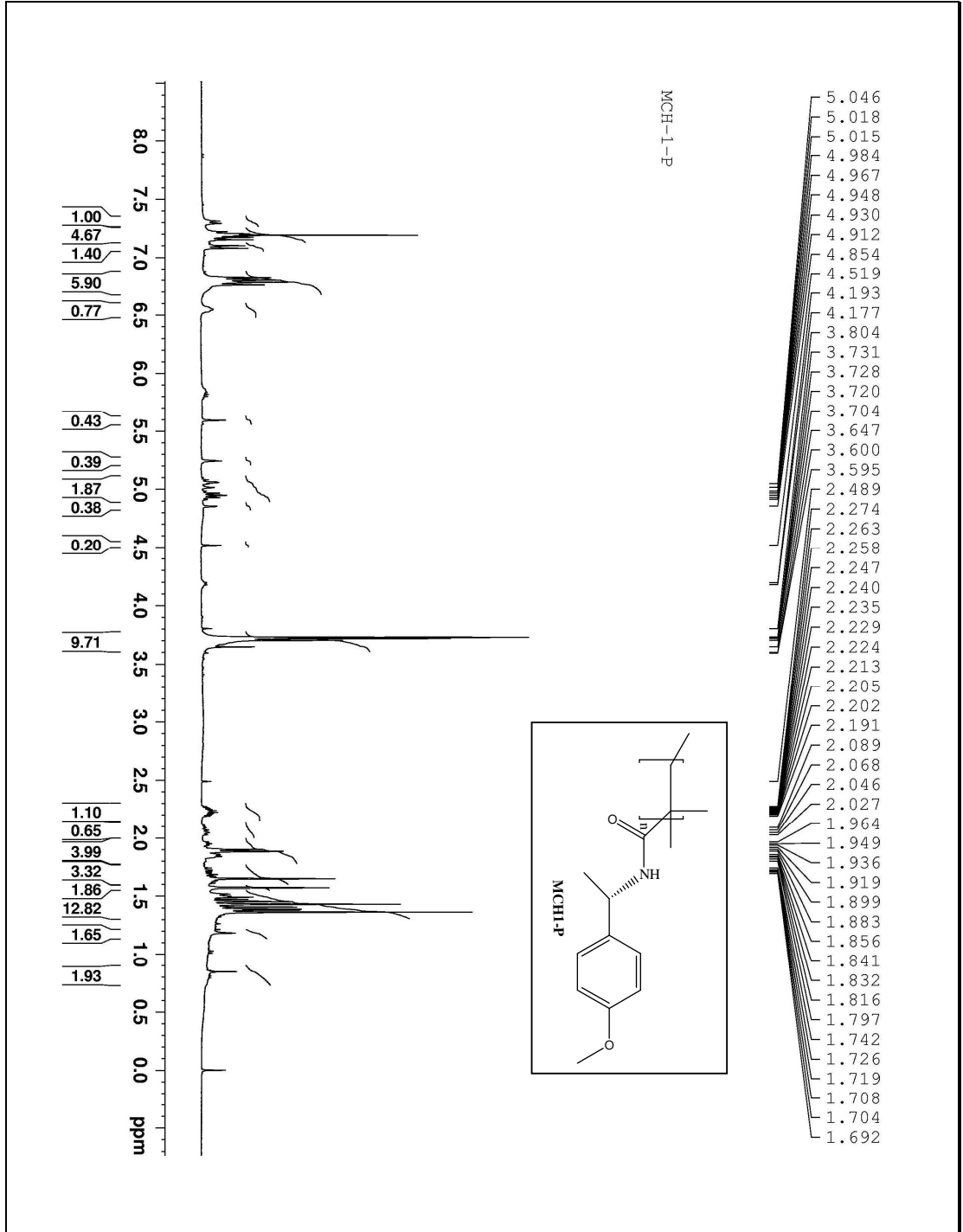
Ek Şekil 43. CH1-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 44. CH1-P Kodlu Bileşğin TG-TGA Analizi.



Ek Şekil 45. MCH1-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu

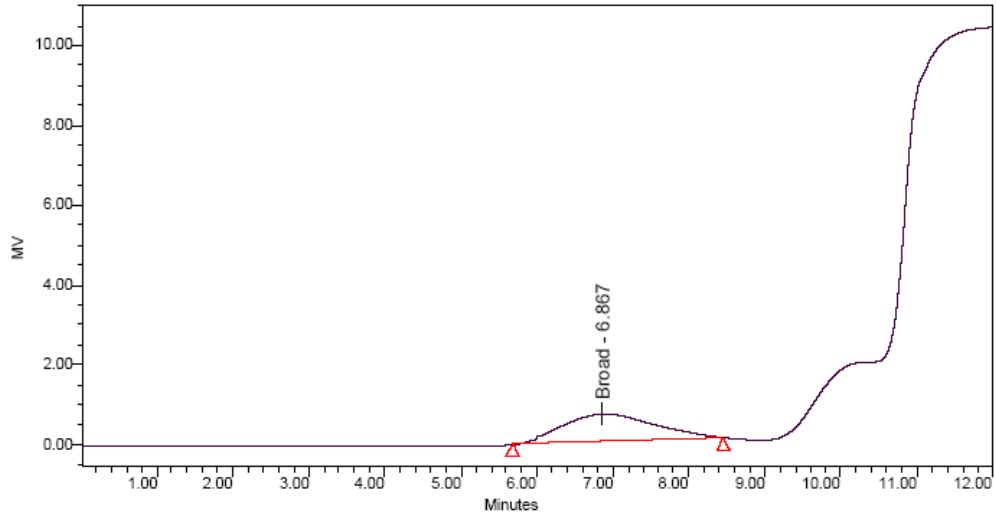


Ek Şekil 46. MCH1-P Kodlu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	MCH-1-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/7/2008 4:33:56 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	1	Date Processed:	5/7/2008 4:46:39 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6.867	6.867	6.867	18967	20484		21806	22896	1.064541

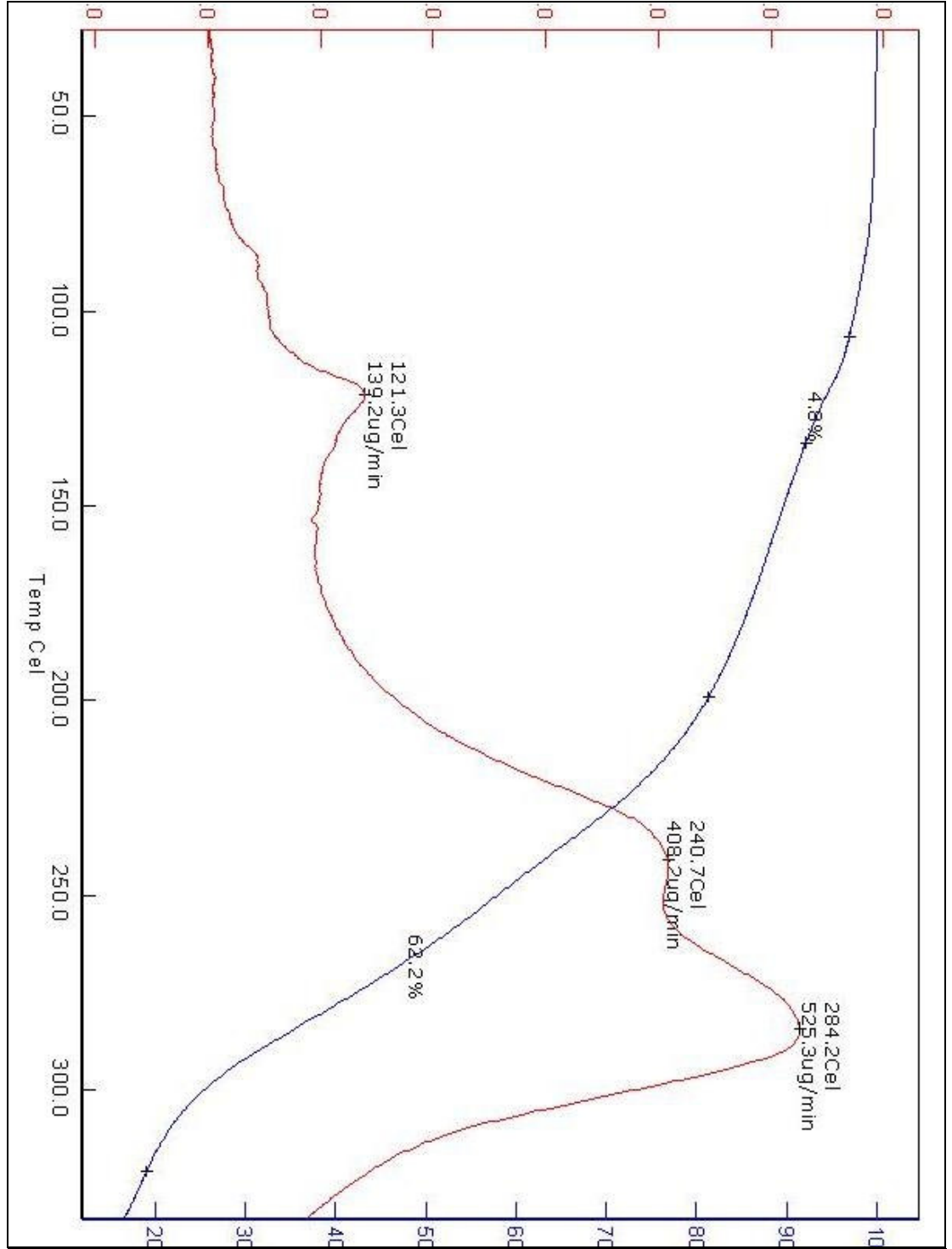
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.117733	58693	100.00	696	100.00	bb	108 G11	166	5.683

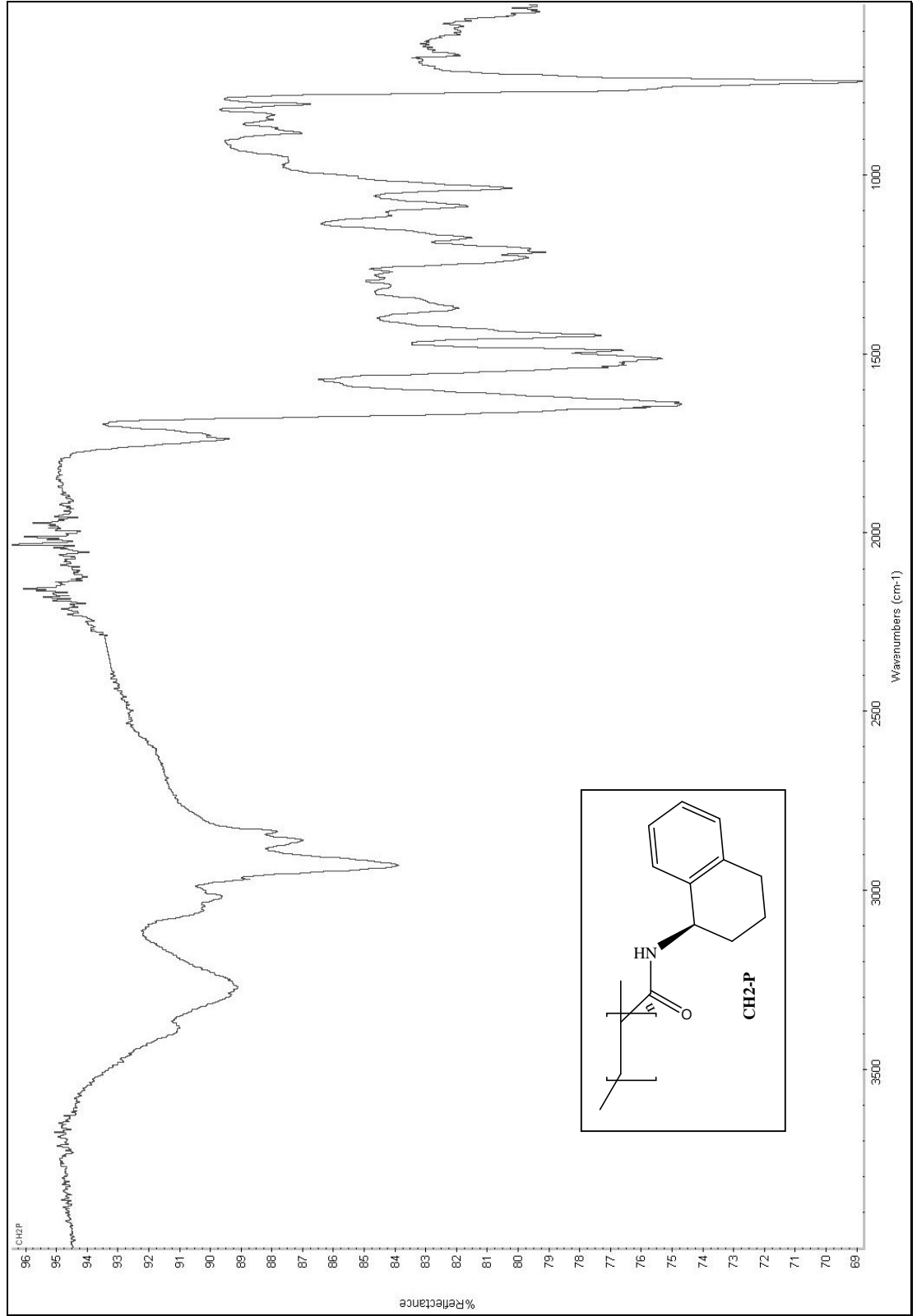
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 8.450	5.683	8.450	6.429121e-002	-3.419841e-001

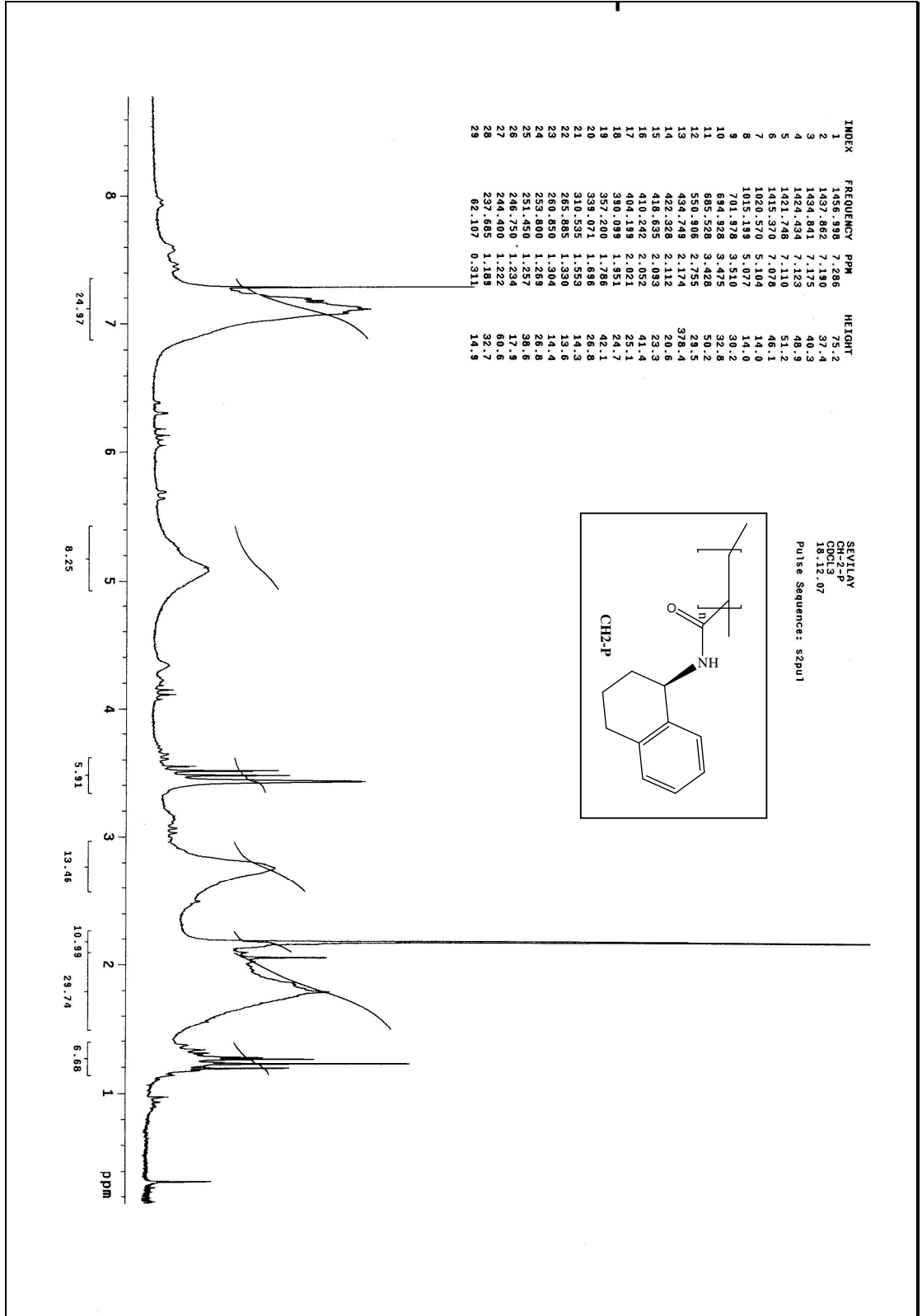
Ek Şekil 47. MCH1-P Kodlu Bileşğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 48. MCH1-P Kodlu Bileşiğin TG-TGA Analizi.



Ek Şekil 49. CH2-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu

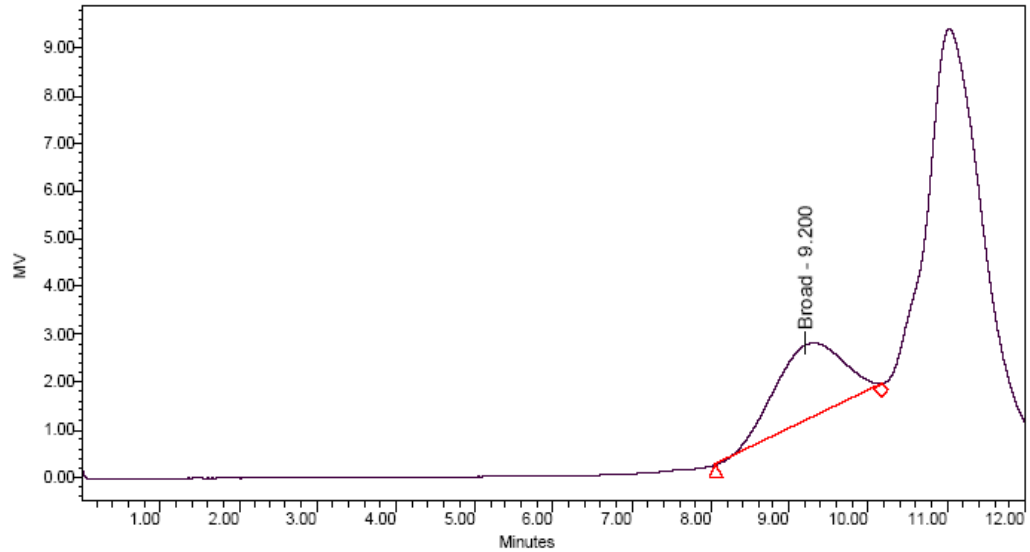


Ek Şekil 50. CH2-P Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	CH-2-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	2/6/2008 11:53:07 AM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	2	Date Processed:	2/6/2008 12:05:50 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9.200	9.200	9.200	8922	9000		9085	9176	1.009403

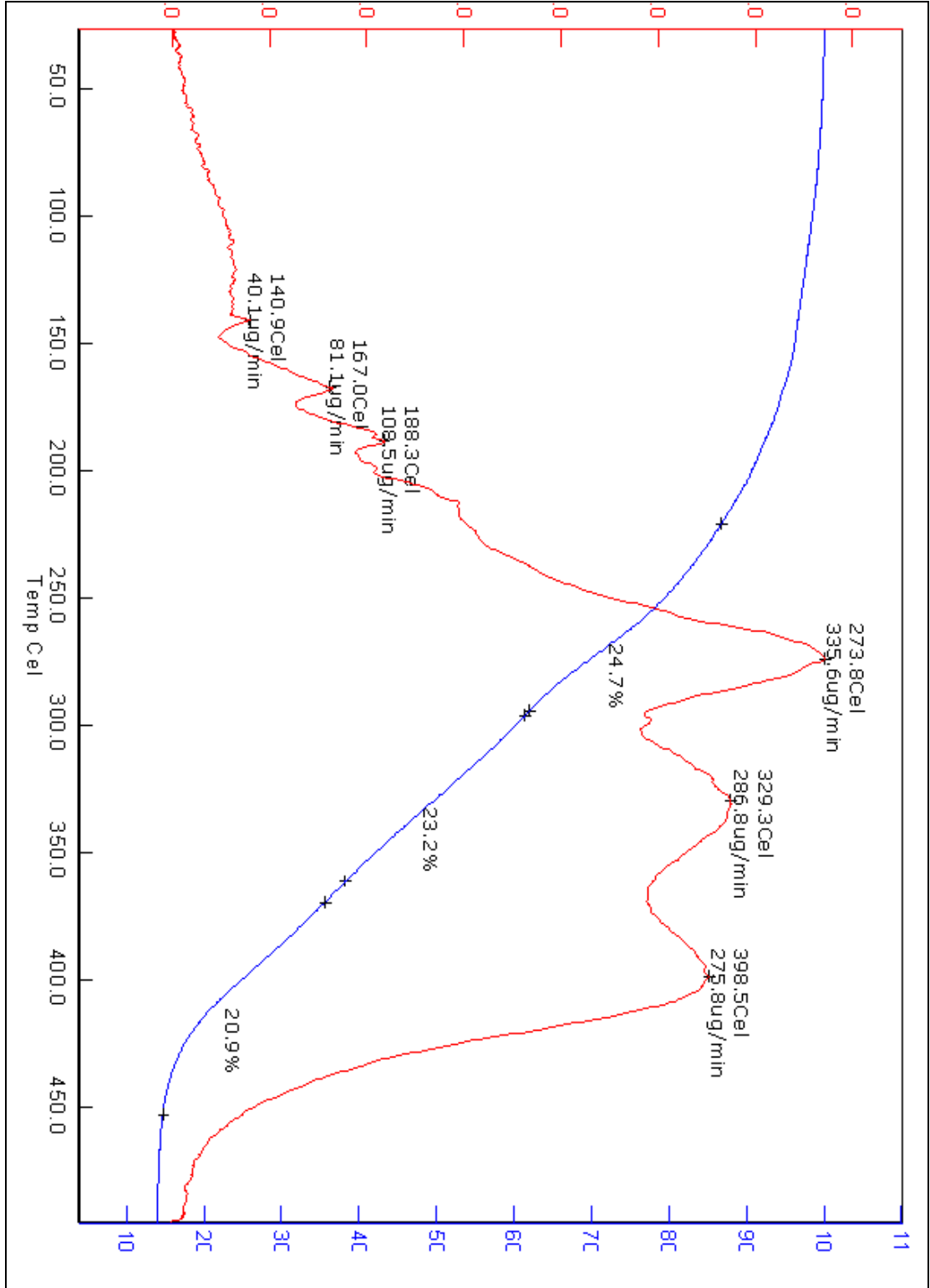
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.019535	94670	100.00	1594	100.00	bV	I08 G11	125	8.067

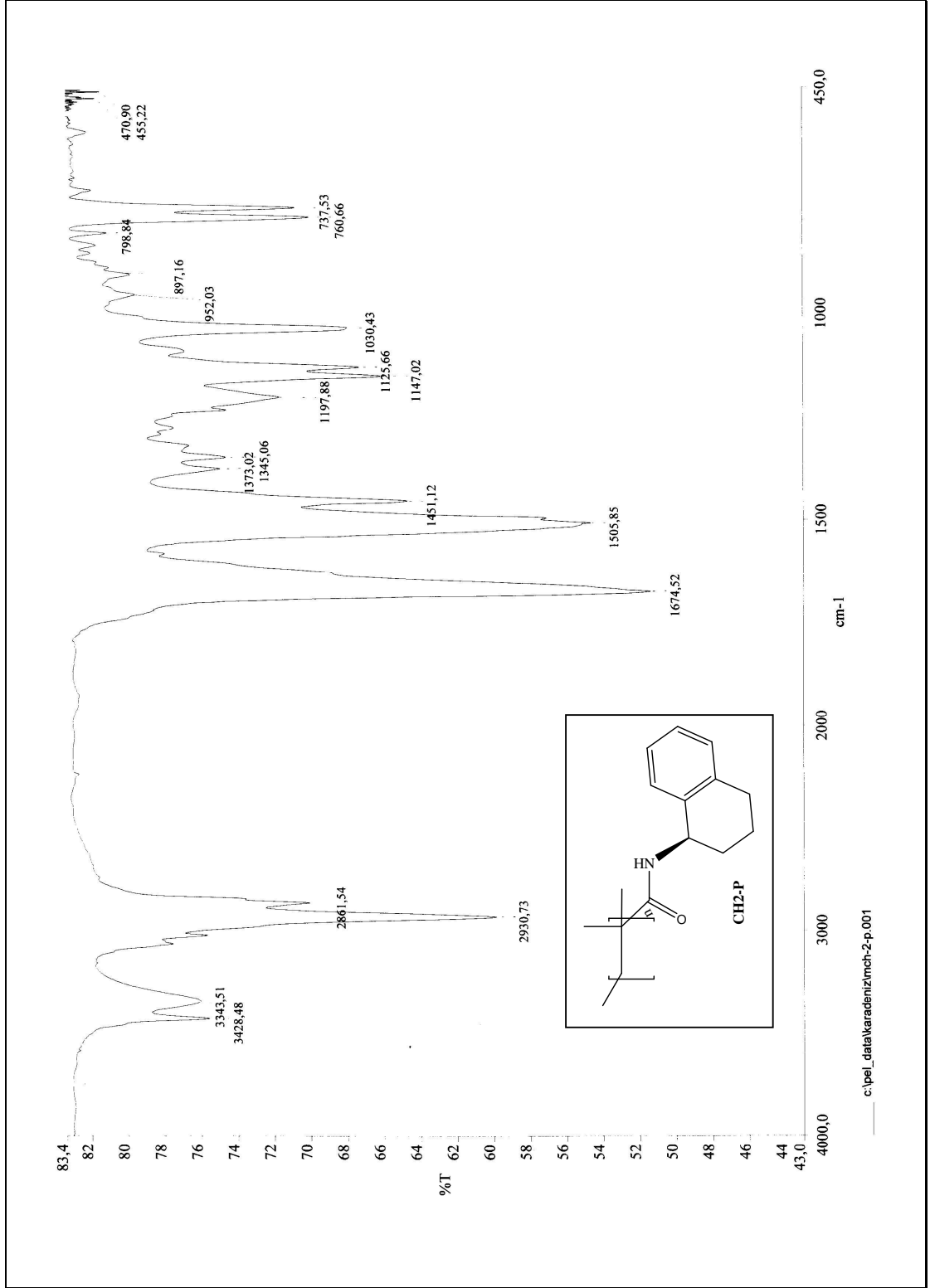
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 10.167	8.067	10.167	8.068896e-001	-6.209335e+000

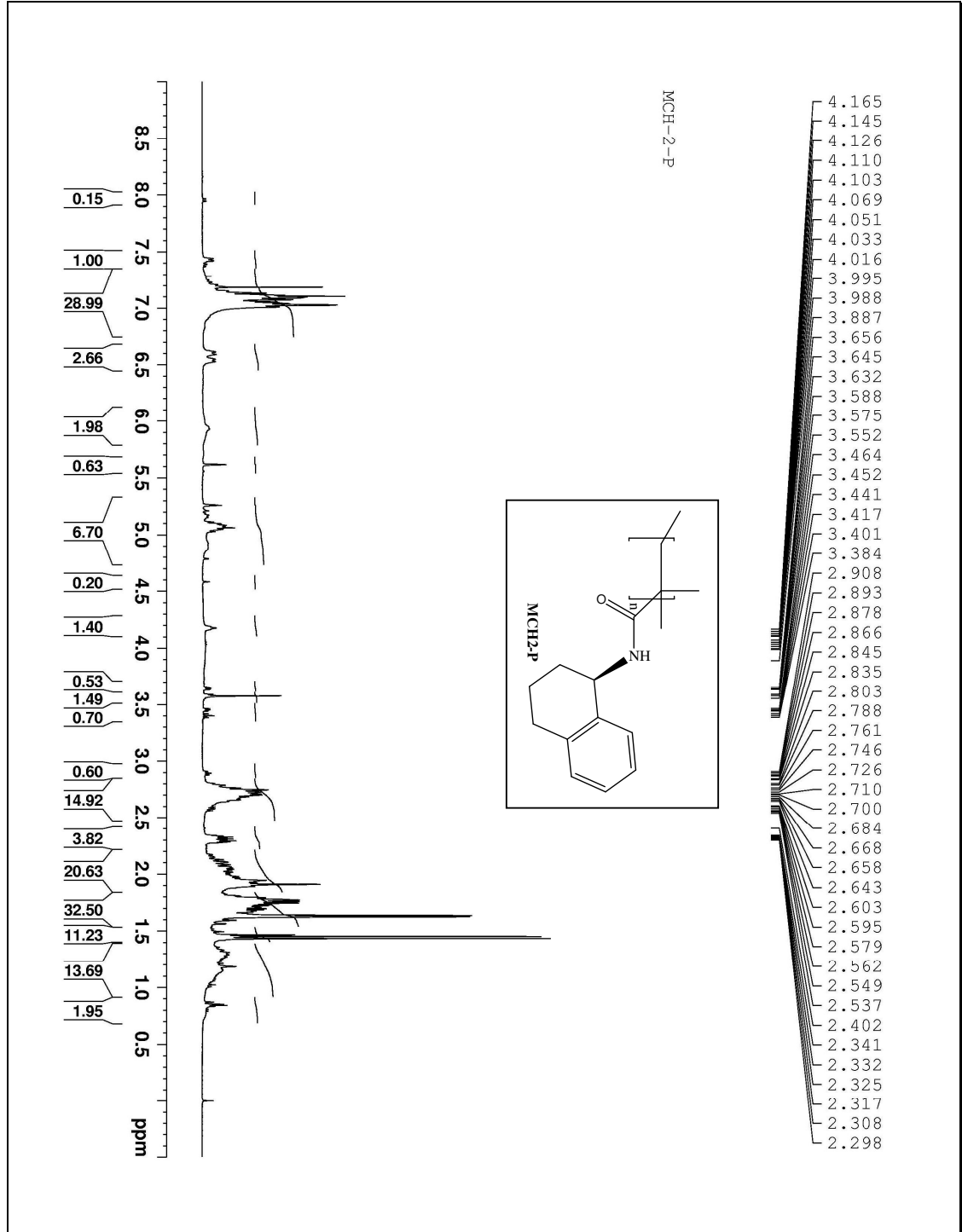
Ek Şekil 51. CH2-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 52. CH1-P Kodlu Bileşiğin TG-TGA Analizi.



Ek Şekil 53. MCH2-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu

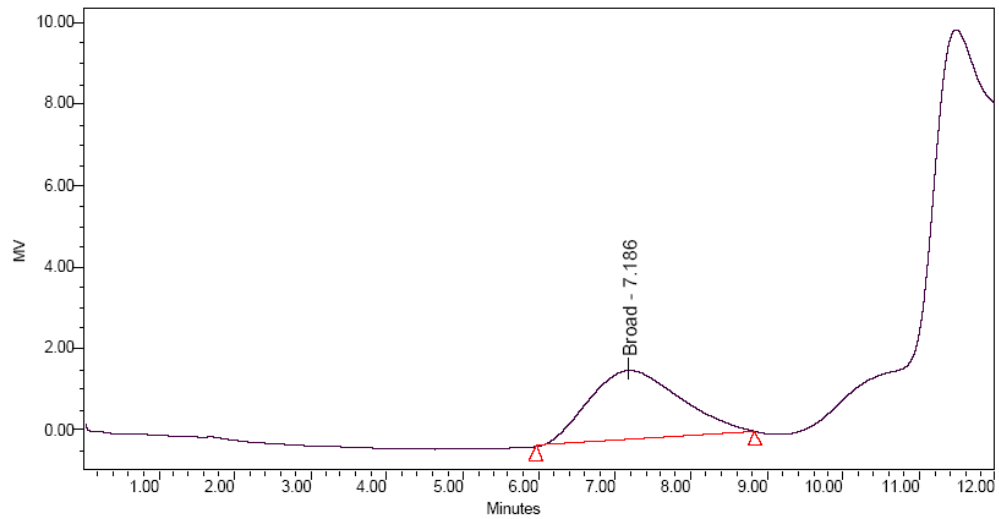


Ek Şekil 54. MCH2-P Kodlu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	MCH-2-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/7/2008 4:52:39 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	2	Date Processed:	5/7/2008 5:05:18 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7.186	7.186	7.186	16877	18922		20729	22182	1.095480

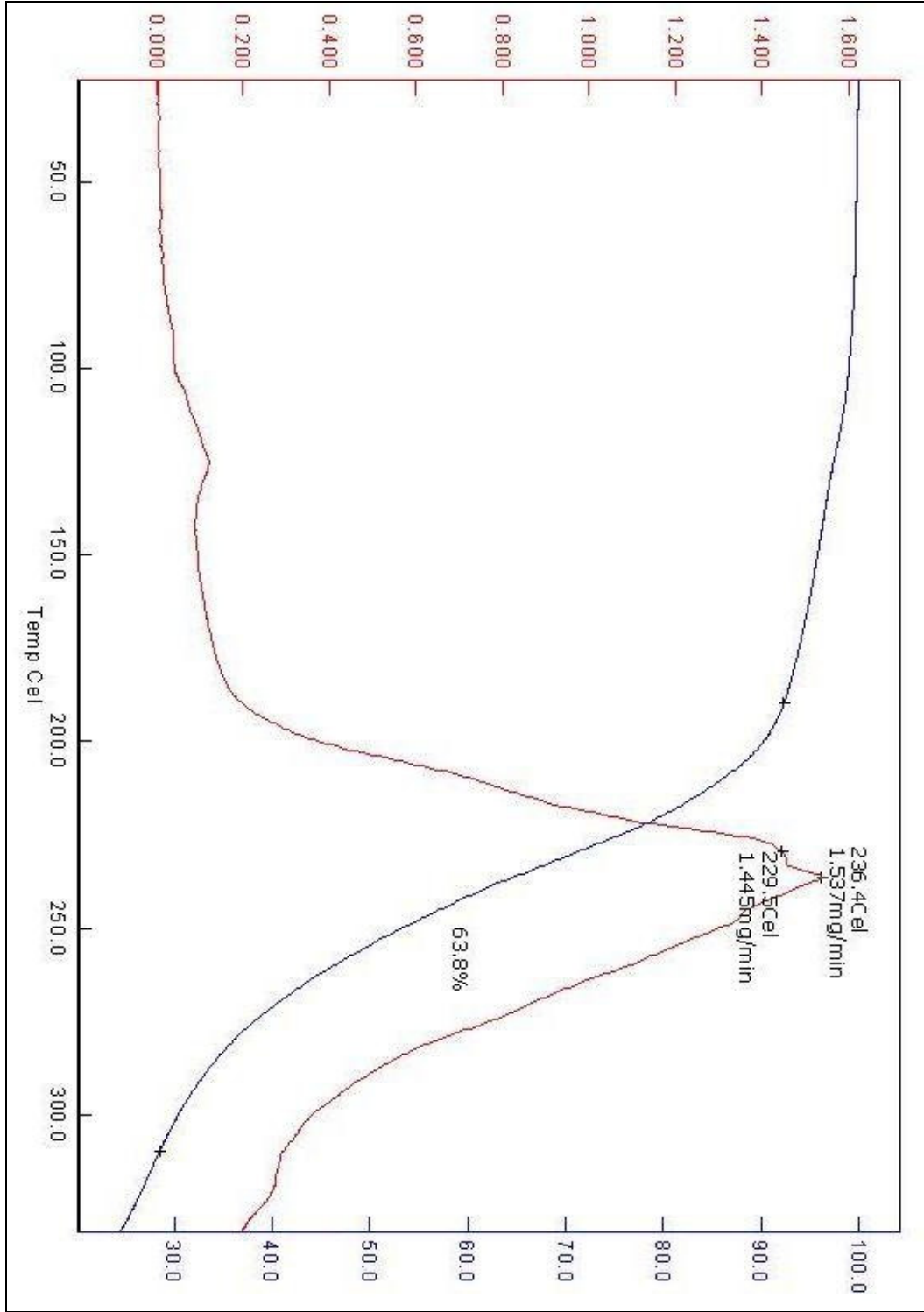
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.172242	143887	100.00	1716	100.00	Bb	G11	172	5.967

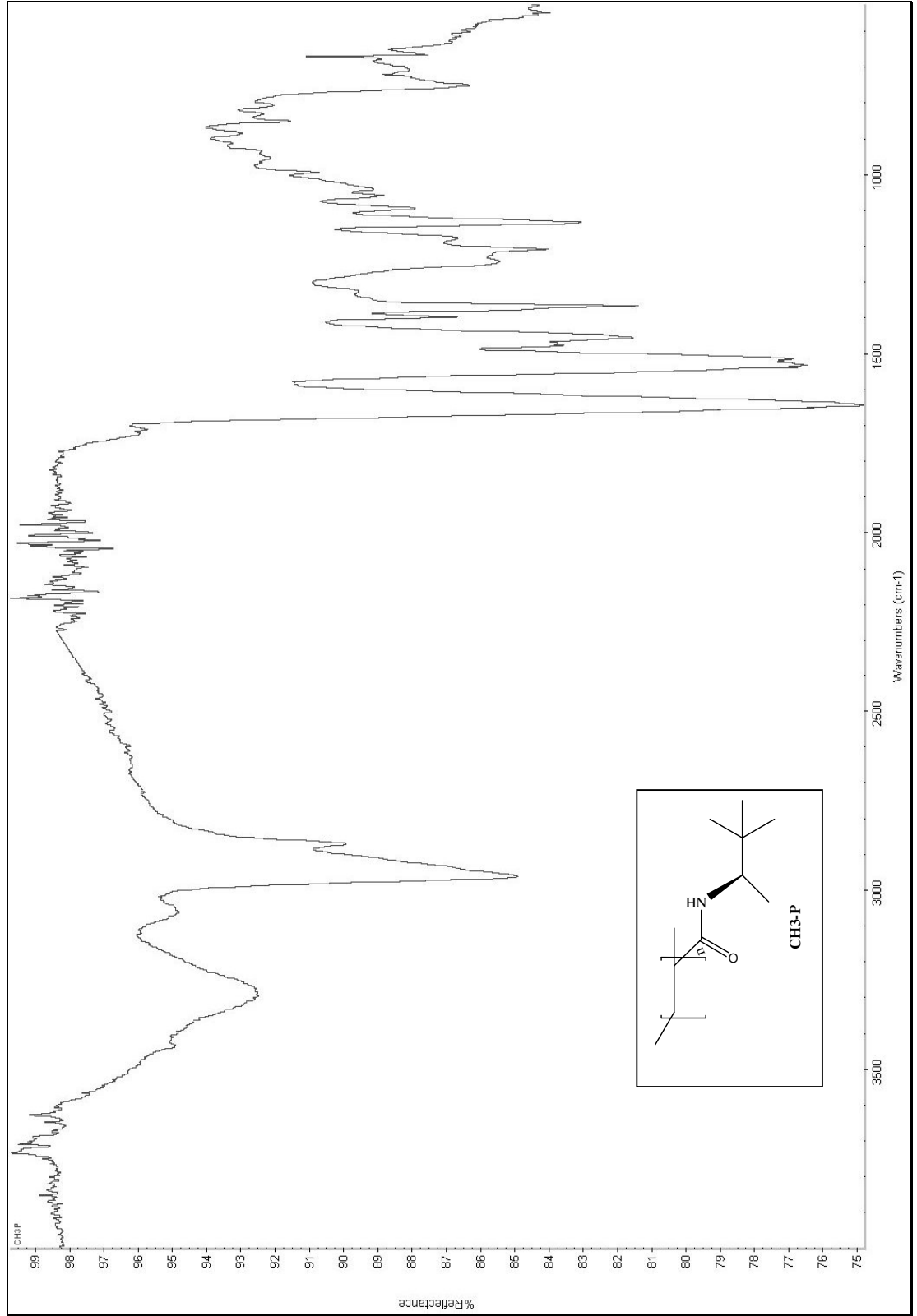
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 8.833	5.967	8.833	1.289955e-001	-1.153503e+000

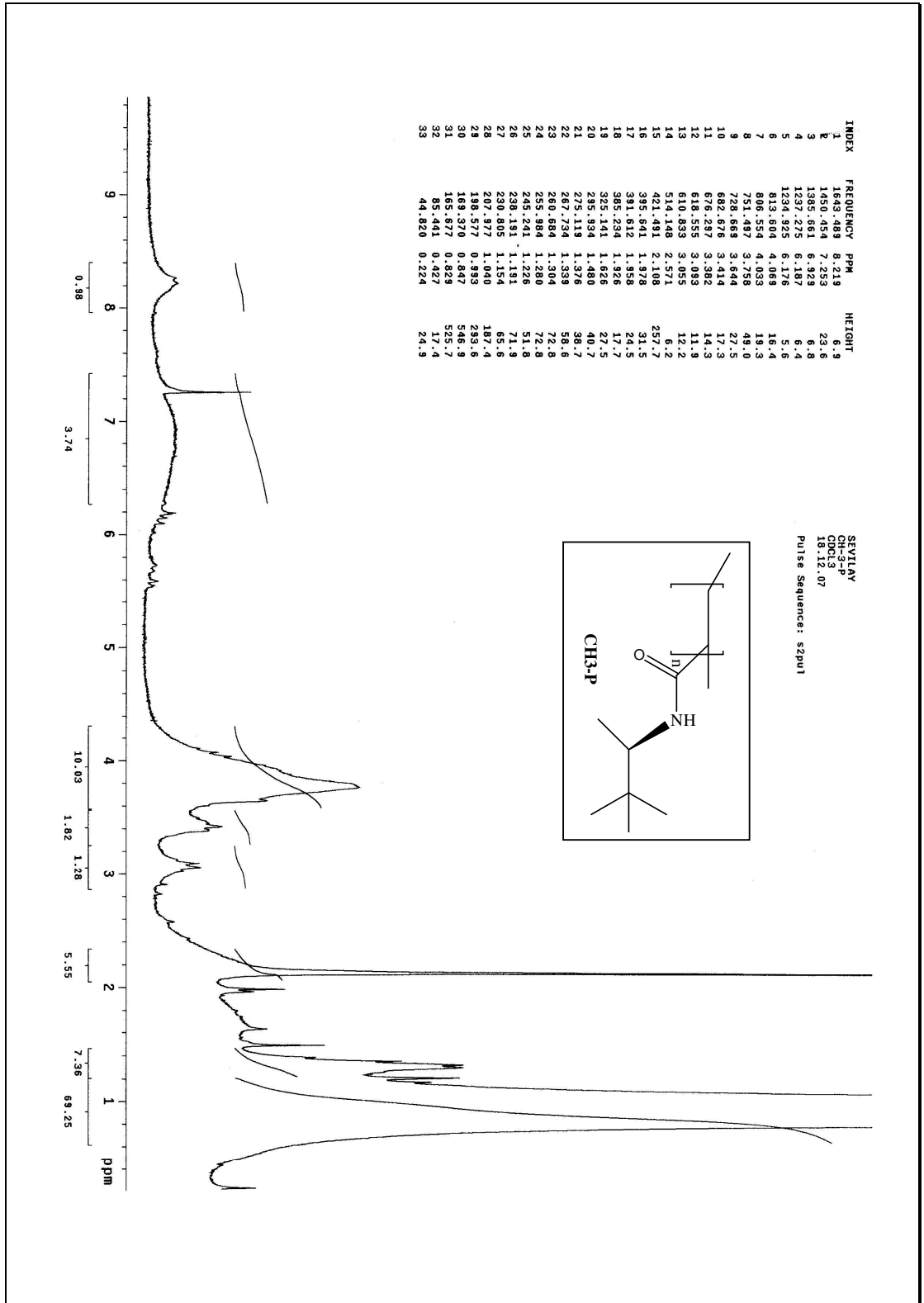
Ek Şekil 55. MCH2-P Kodlu Bileşğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 56. MCH2-P Kodlu Bileşiğin TG-TGA Analizi.



Ek Şekil 57. CH3-P Kodlu Bileşğin IR Spektrumu



Ek Şekil 58. CH₃-P Kodlu Bileşimin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu

KAFKAS

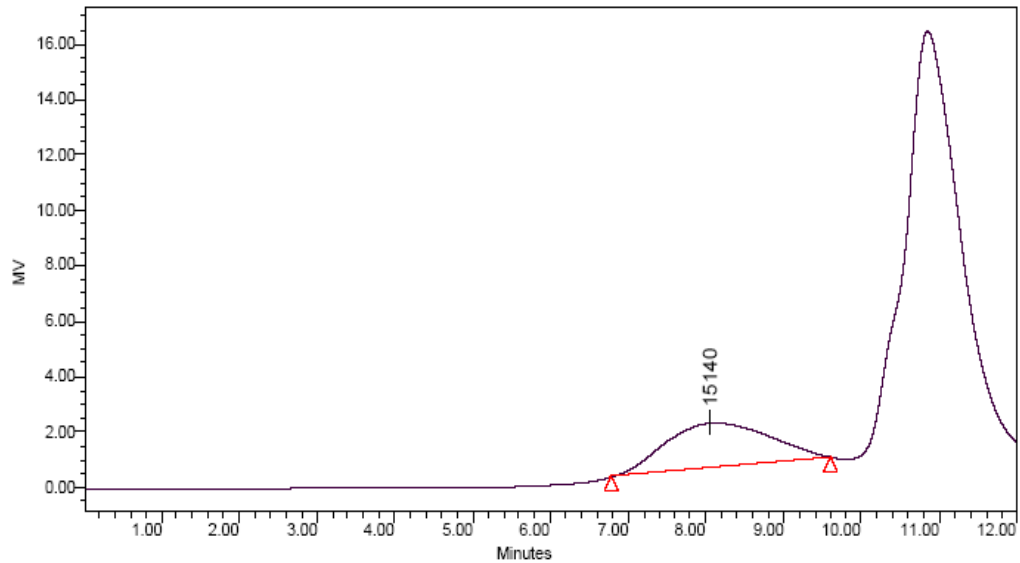
Project Name: lowmolecular
Reported by User: System



SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	CH-3-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	2/6/2008 12:59:57 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	3	Date Processed:	2/6/2008 1:16:01 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8.050	8.050	8.050	14157	16111	15140	18179	20084	1.128351

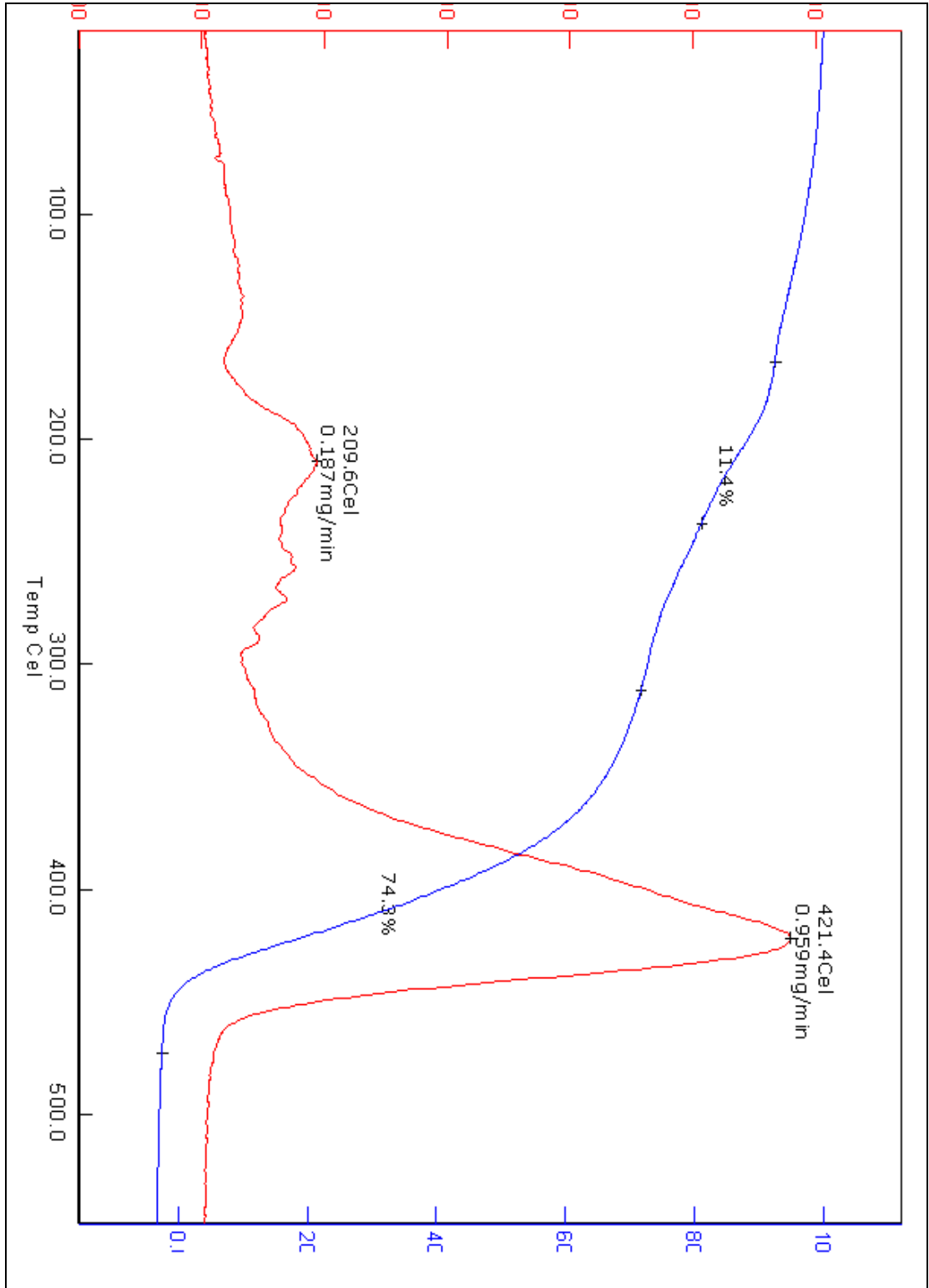
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.246600	151271	100.00	1627	100.00	bb	108	169	6.783

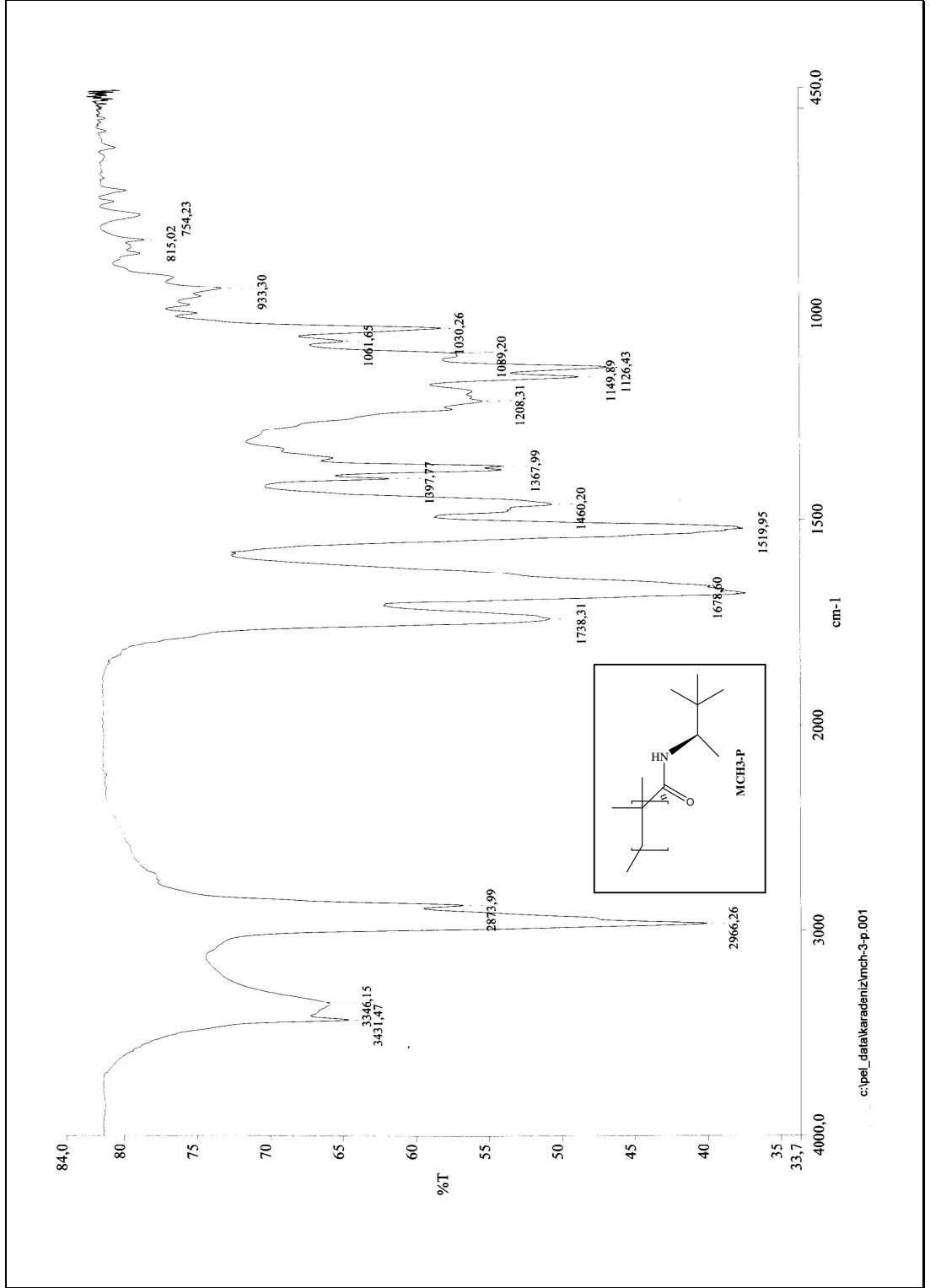
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 9.600	6.783	9.600	2.492761e-001	-1.260285e+000

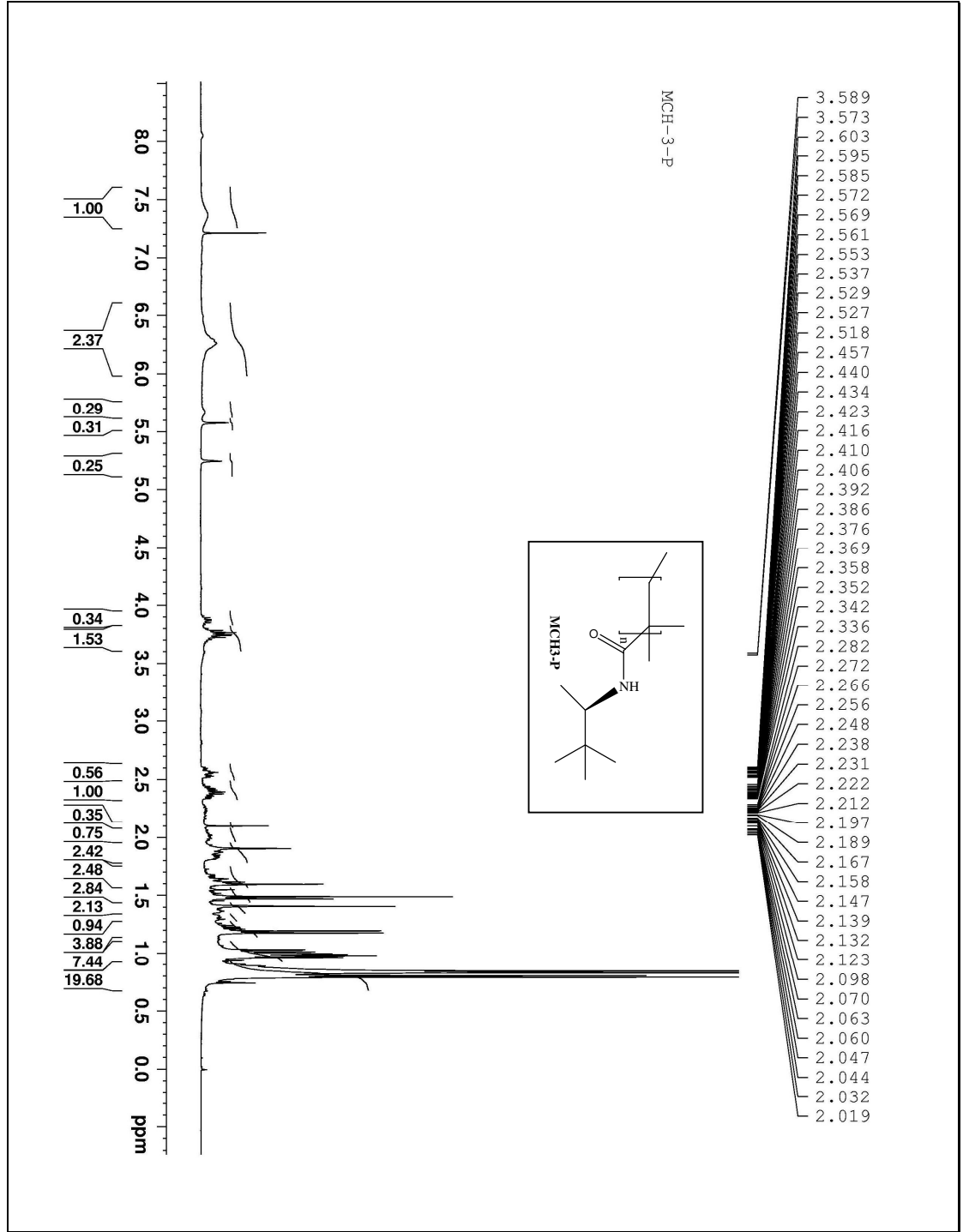
Ek Şekil 59. CH3-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 60. CH3-P Kodlu Bileşiğin TG-TGA Analizi



Ek Şekil 61. MCH3-P Kodlu Bileşiğın IR Spektrumu

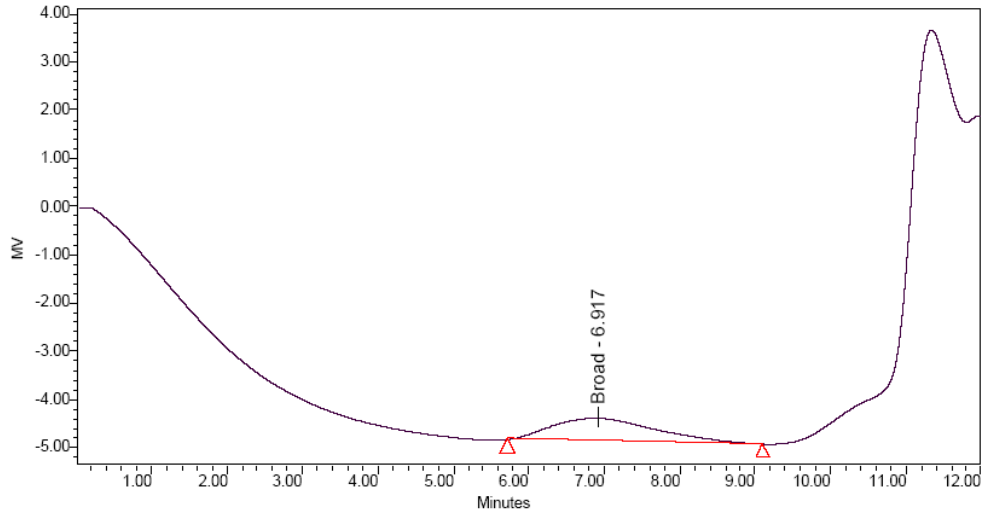


Ek Şekil 62. MCH3-P Kodlu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	MCH-3-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/7/2008 5:08:16 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	3	Date Processed:	5/7/2008 5:21:17 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6.917	6.917	6.917	16502	18611		20503	22032	1.101675

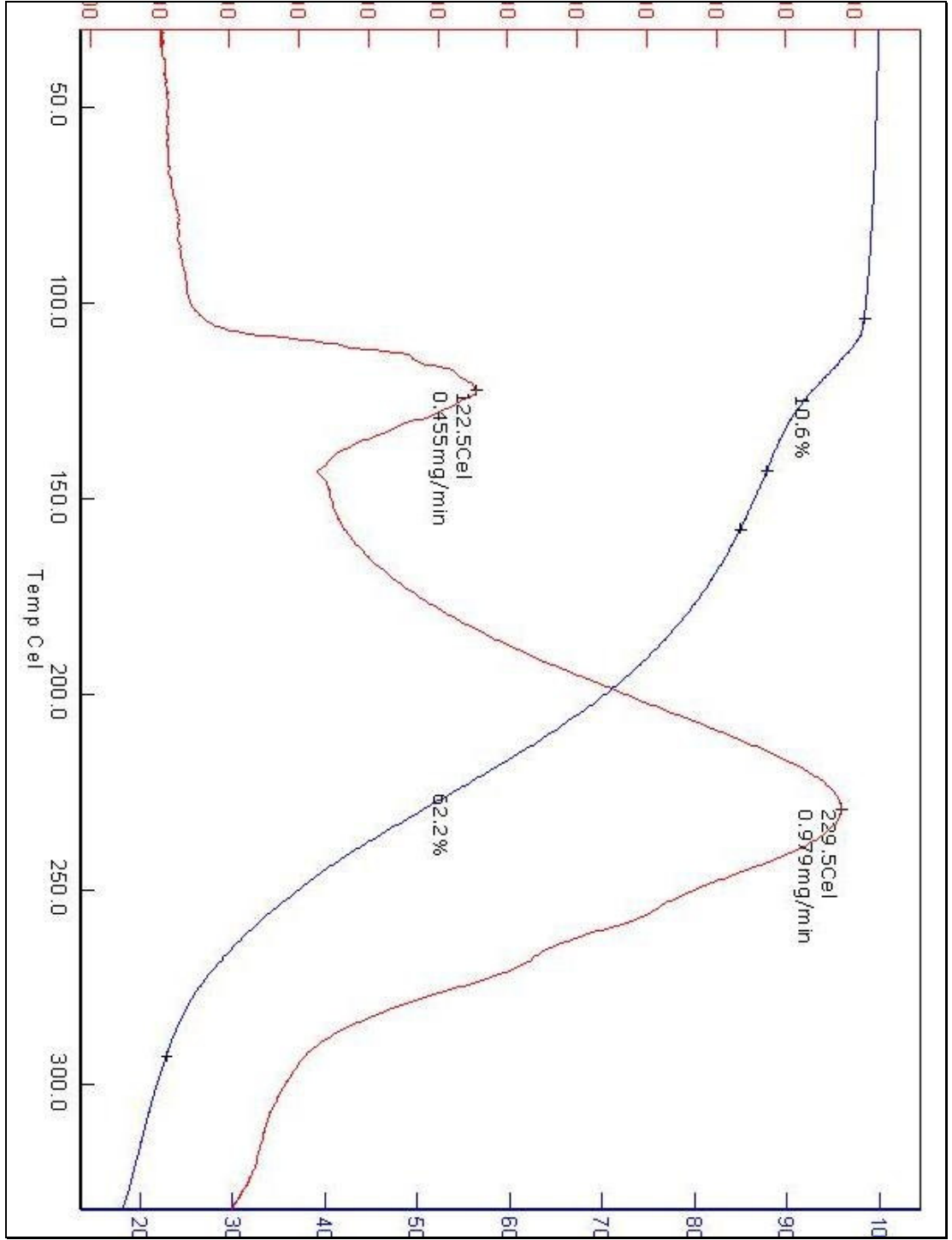
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.183856	46083	100.00	478	100.00	BB	108 G11	203	5.717

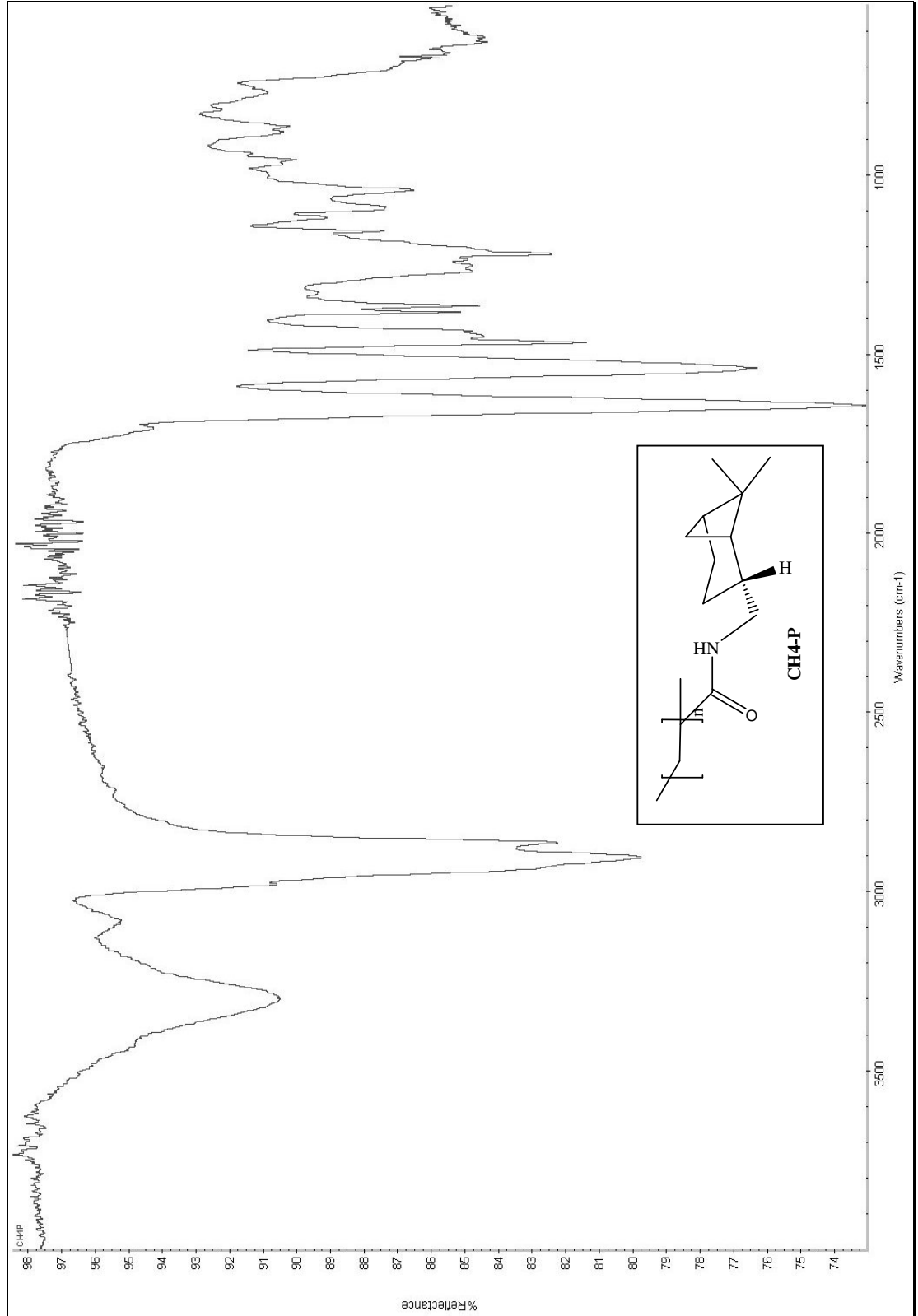
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
9.100	5.717	9.100	-2.767006e-002	-4.653734e+000

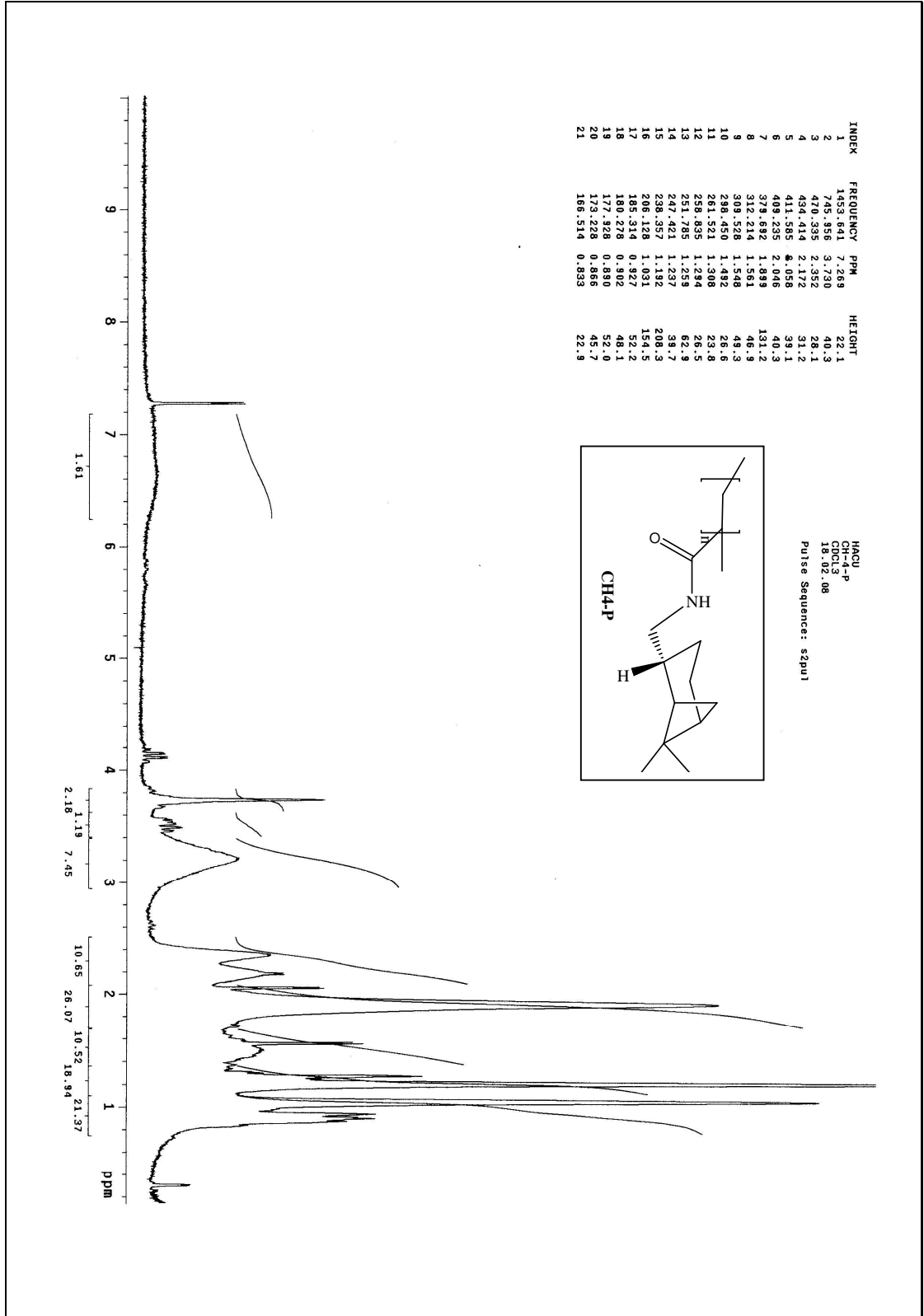
Ek Şekil 63. MCH3-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 64. MCH3-P Kodlu Bileşiğin TG-TGA Analizi



Ek Şekil 65. CH4-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu

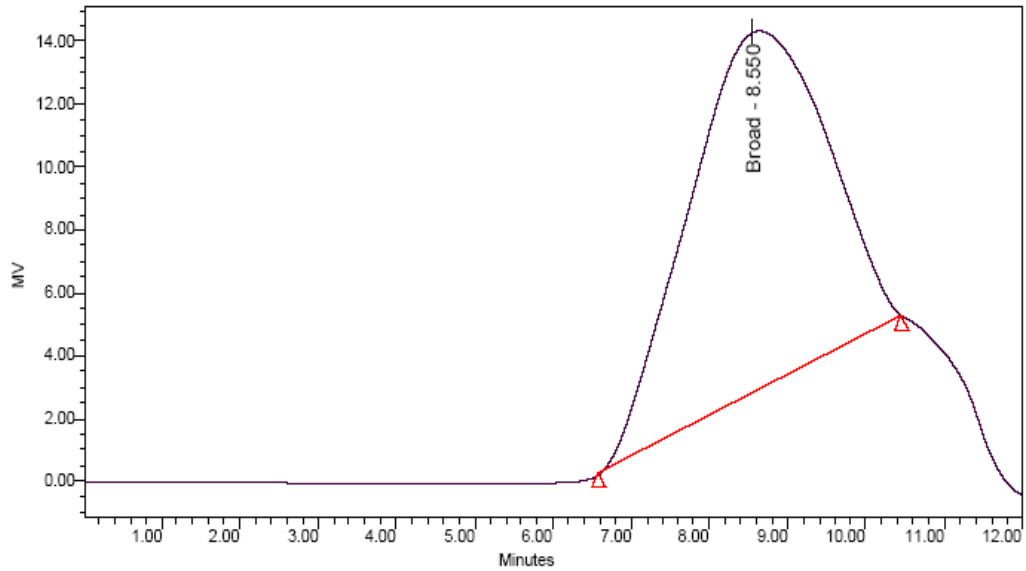


Ek Şekil 66. CH4-P Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	CH-4-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	1/27/2008 5:09:07 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	2	Date Processed:	1/27/2008 5:22:01 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8.550	8.550	8.550	13253	15084		17179	19244	1.138903

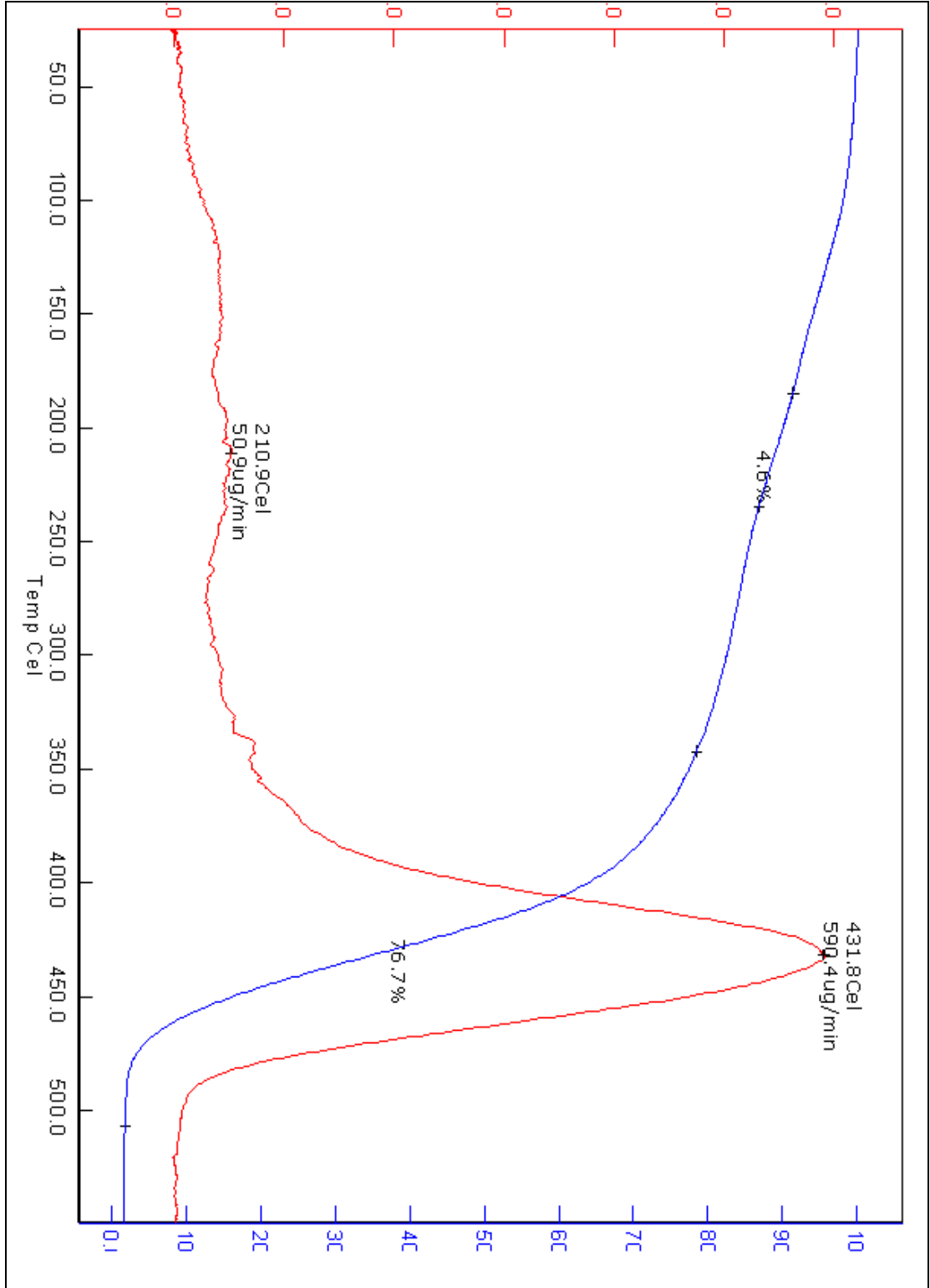
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.275798	1414275	100.00	11493	100.00	bb	I08 G11	232	6.583

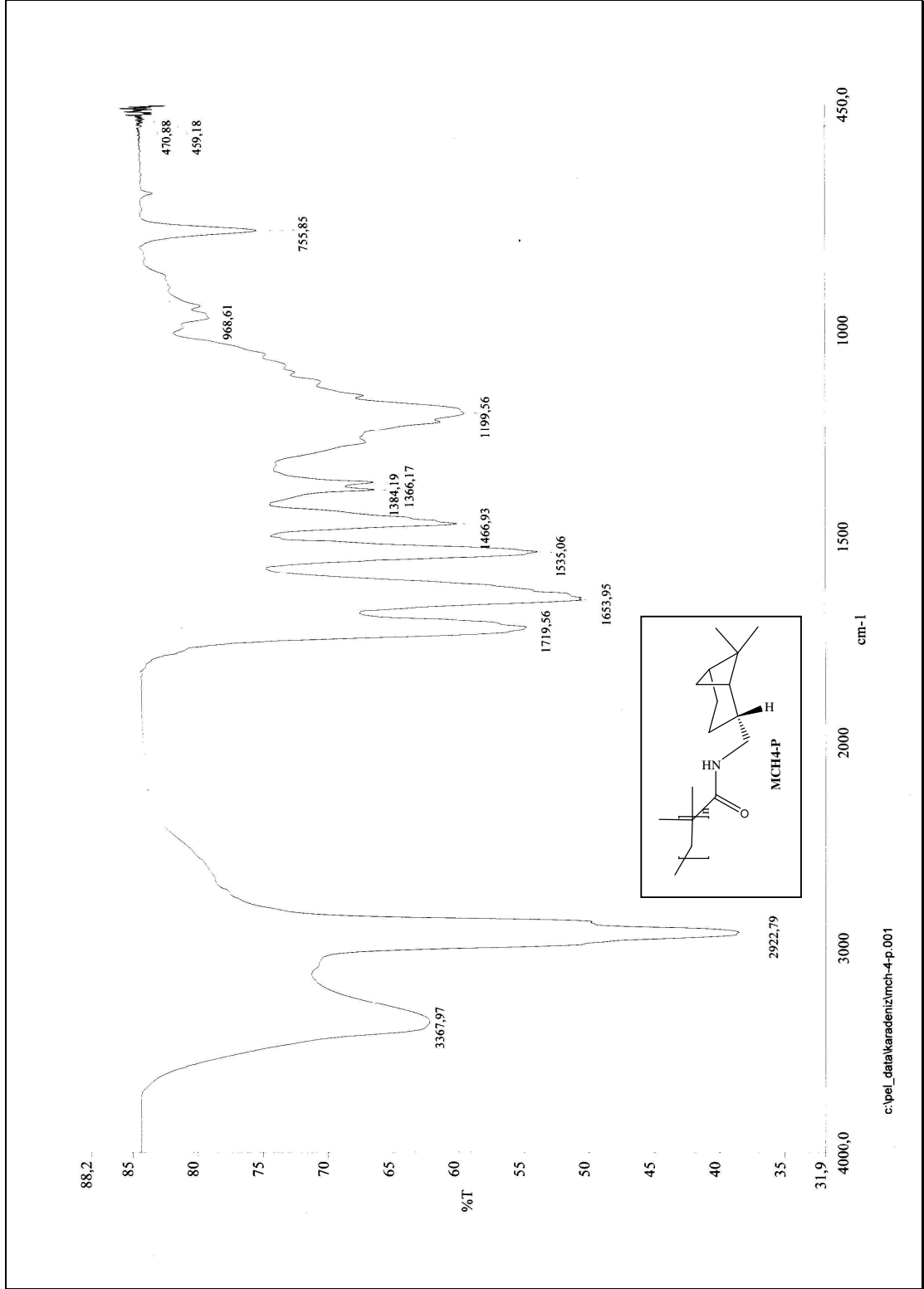
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 10.450	6.583	10.450	1.298936e+000	-8.270479e+000

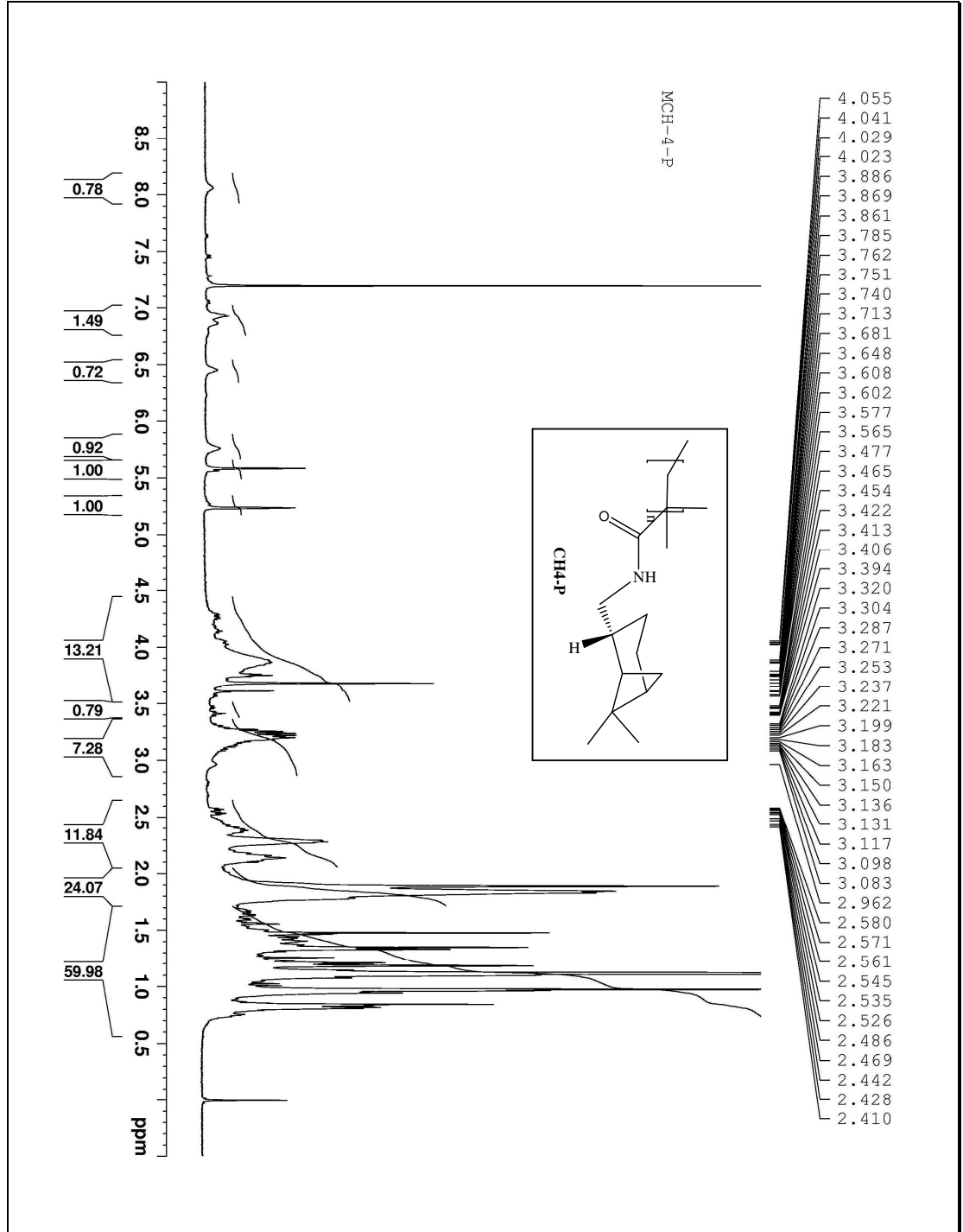
Ek Şekil 67. CH4-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 68. CH4-P Kodlu Bileşğin TG-TGA Analizi



Ek Şekil 69. MCH4-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu

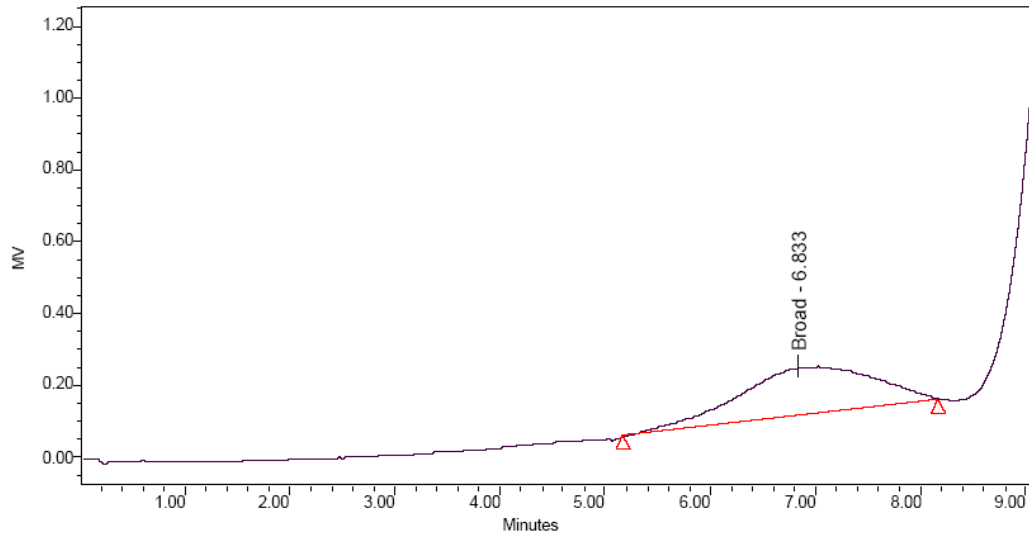


Ek Şekil 70. MCH4-P Kodlu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	MCH-4-P (08.05.2008)	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/8/2008 6:44:24 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	8	Date Processed:	11/8/2008 2:22:45 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	11.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6.833	6.833	6.833	21631	22445		23187	23843	1.033060

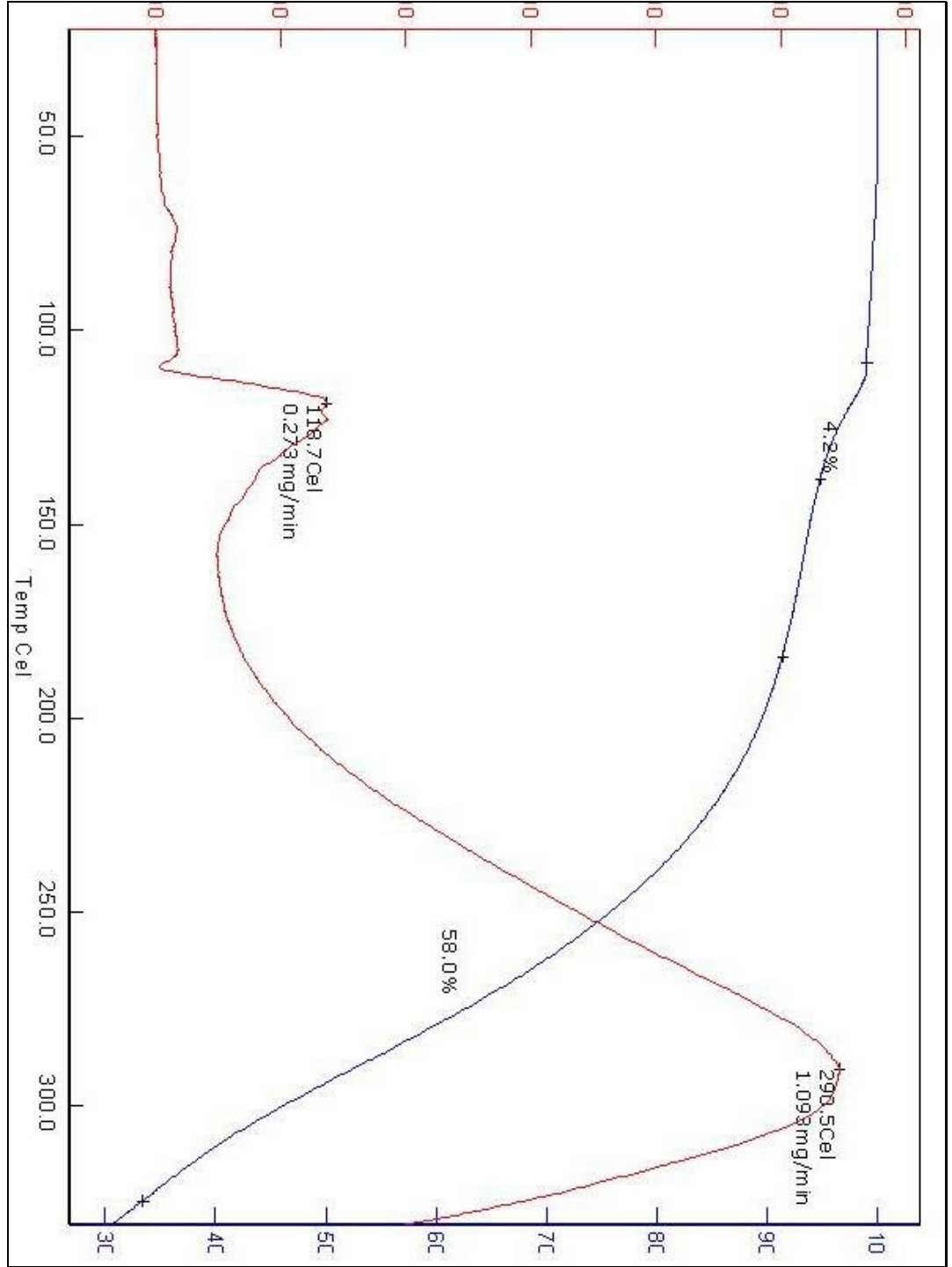
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.062302	12132	100.00	135	100.00	bb	108 G11	180	5.167

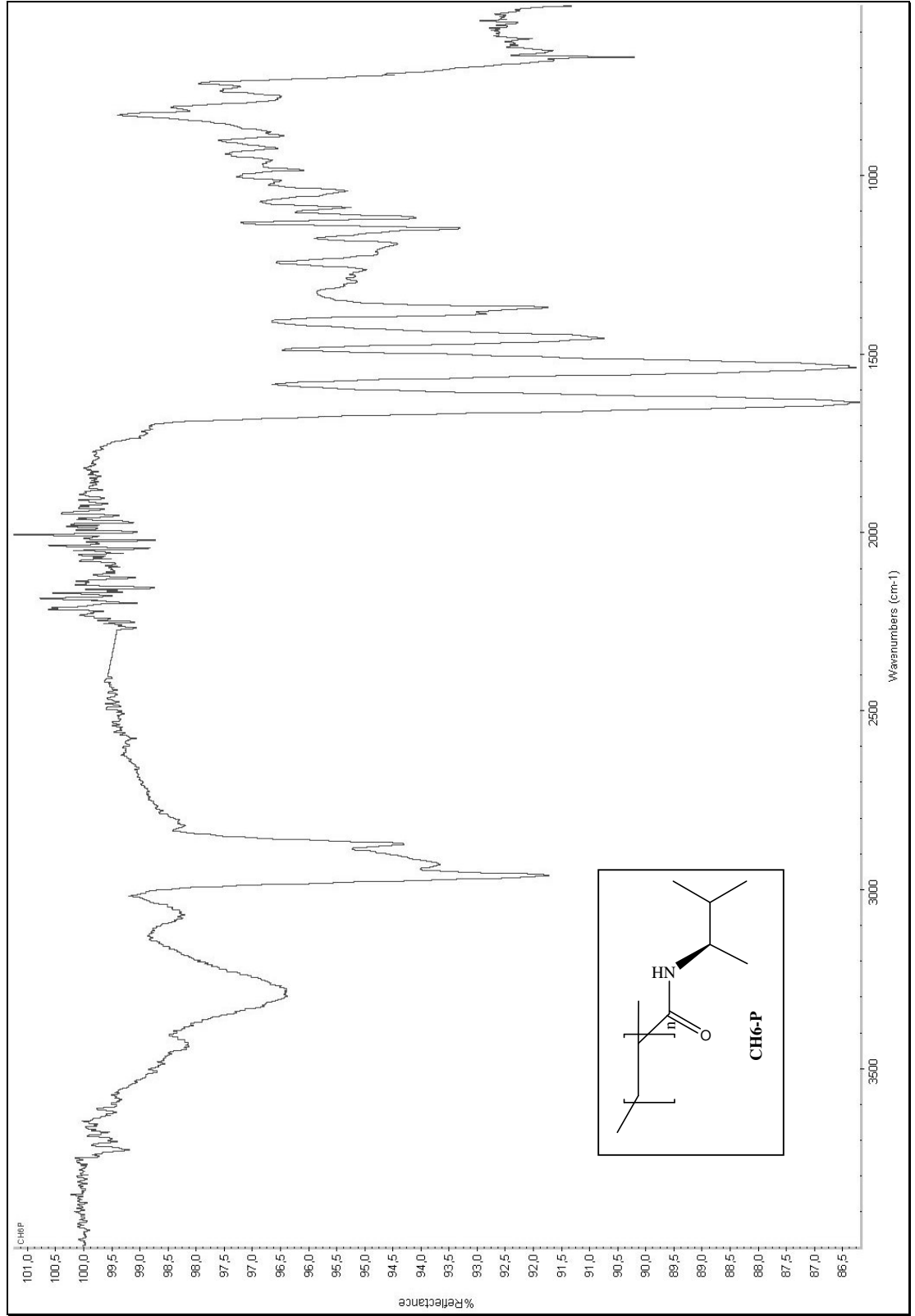
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1 8.167	5.167	8.167	3.432624e-002	-1.165012e-001

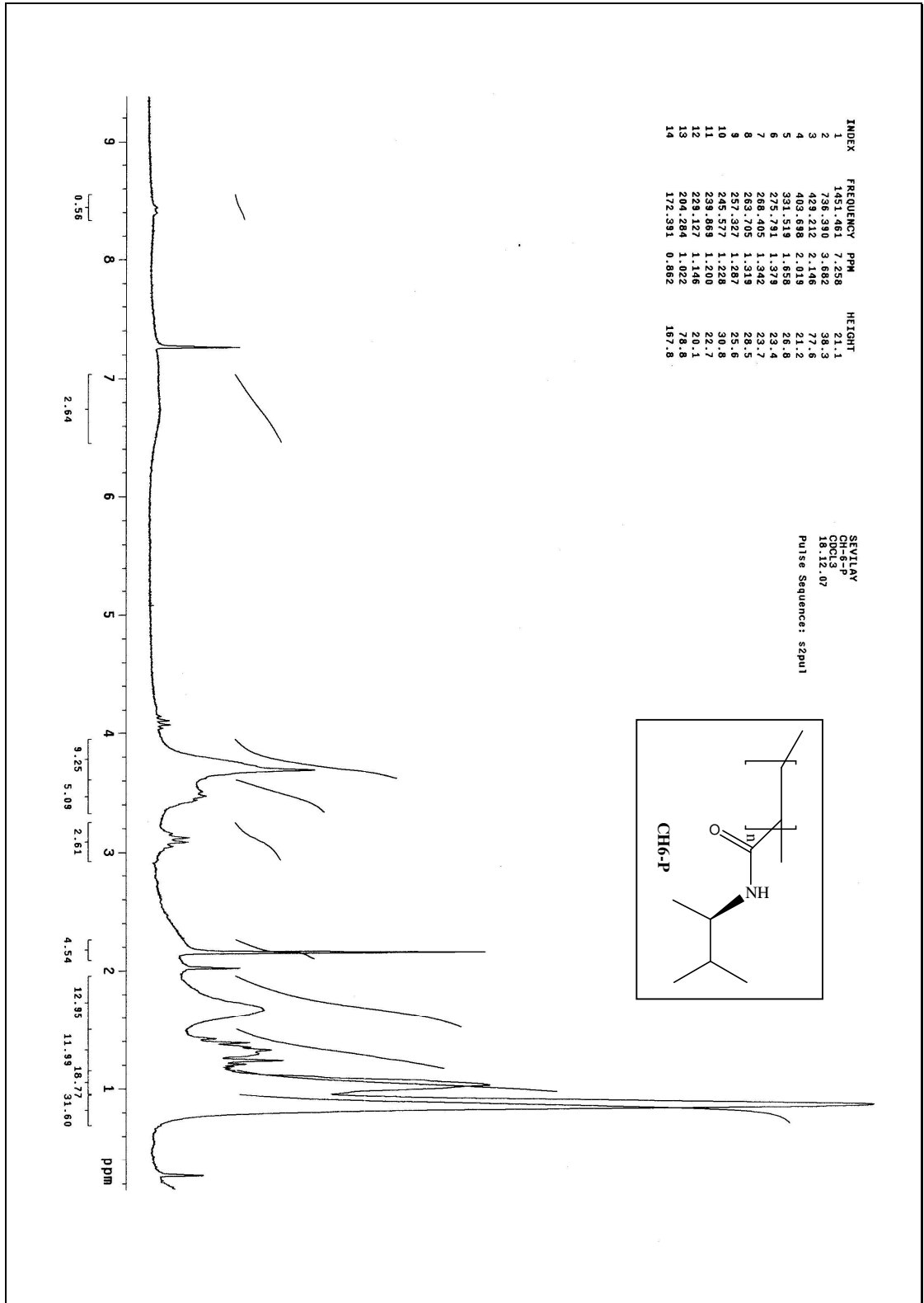
Ek Şekil 71. MCH4-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 72. MCH4-P Kodlu Bileşğin TG-TGA Analizi



Ek Şekil 73. CH6-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu

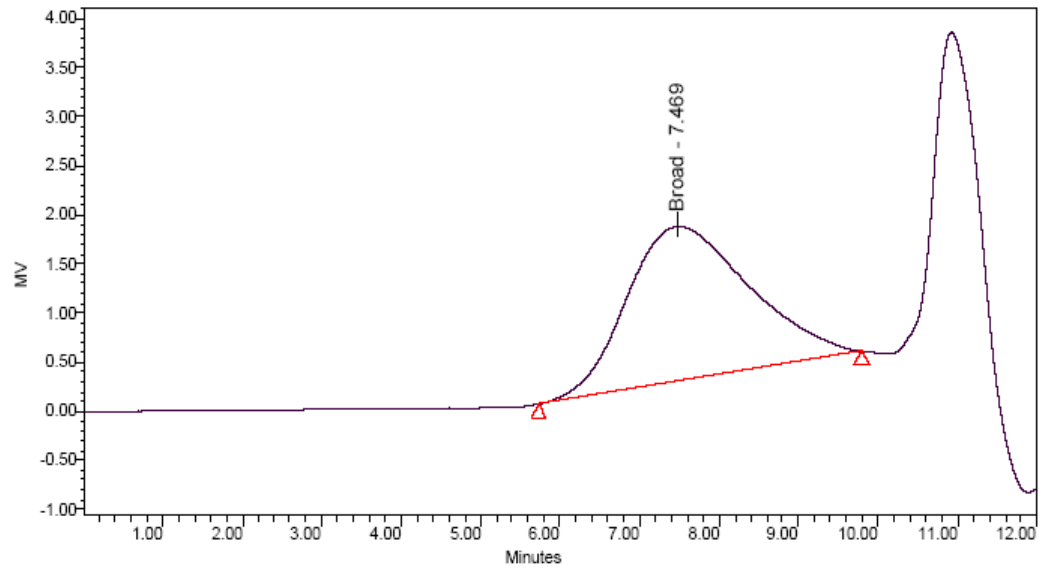


Ek Şekil 74. CH6-P Kodlu Bileşğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	CH-6-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	2/6/2008 1:42:20 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	5	Date Processed:	2/6/2008 2:02:36 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7.469	7.469	7.469	15338	17472		19528	21270	1.117716

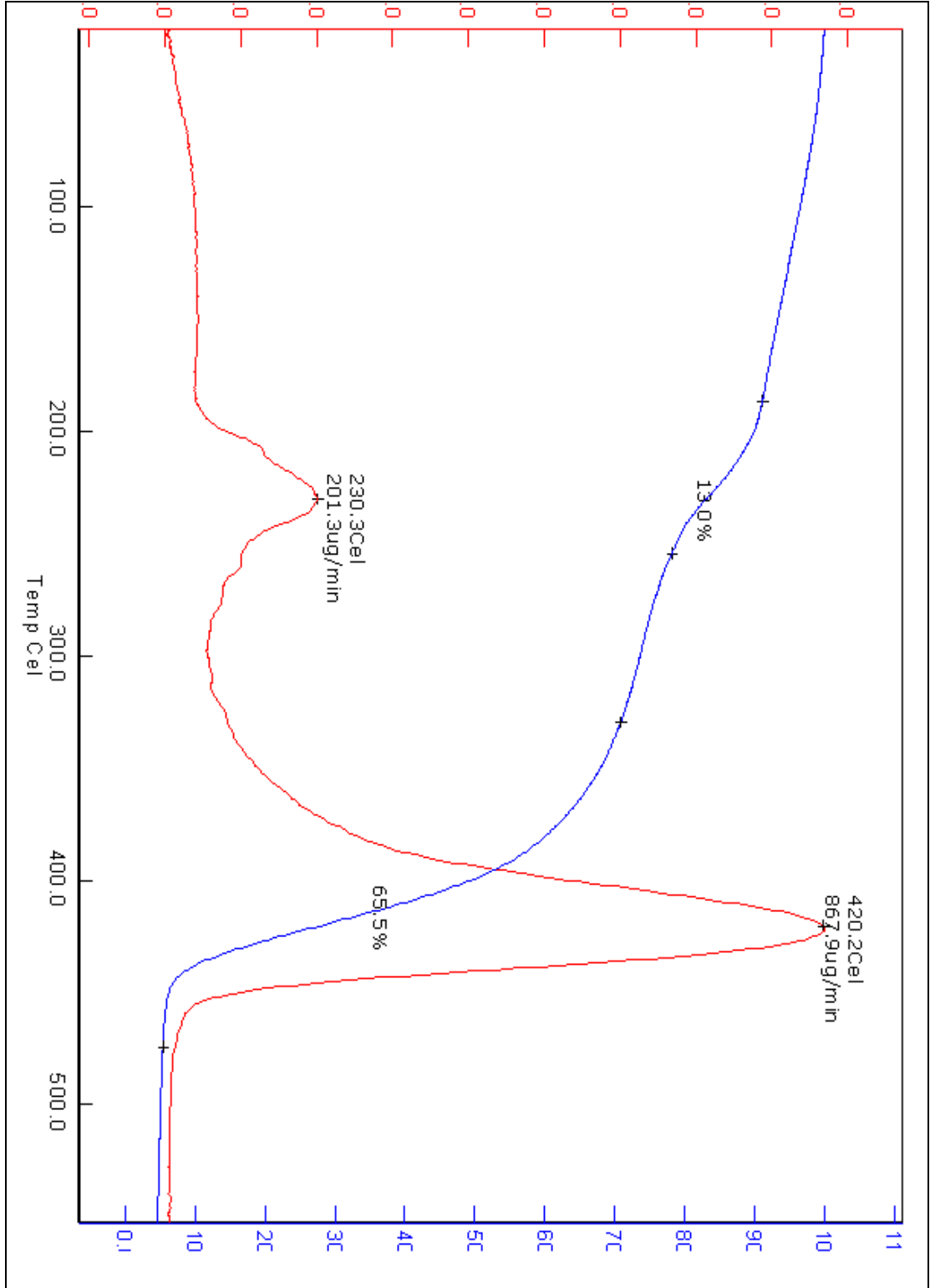
GPC Results

	Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1	1.217413	168726	100.00	1580	100.00	bb	I08 G11	244	5.733

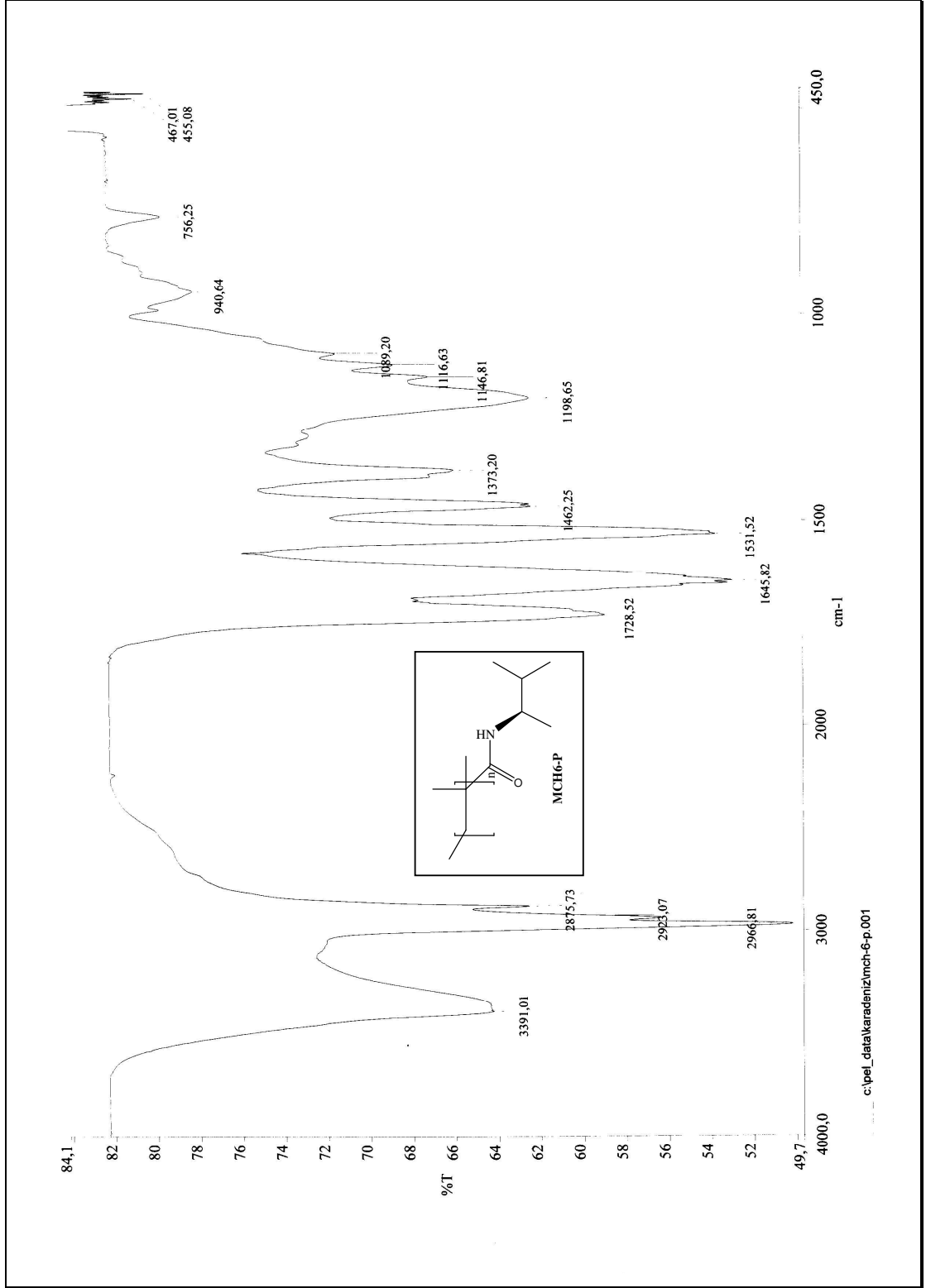
GPC Results

	End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
1	9.800	5.733	9.800	1.312173e-001	-6.633763e-001

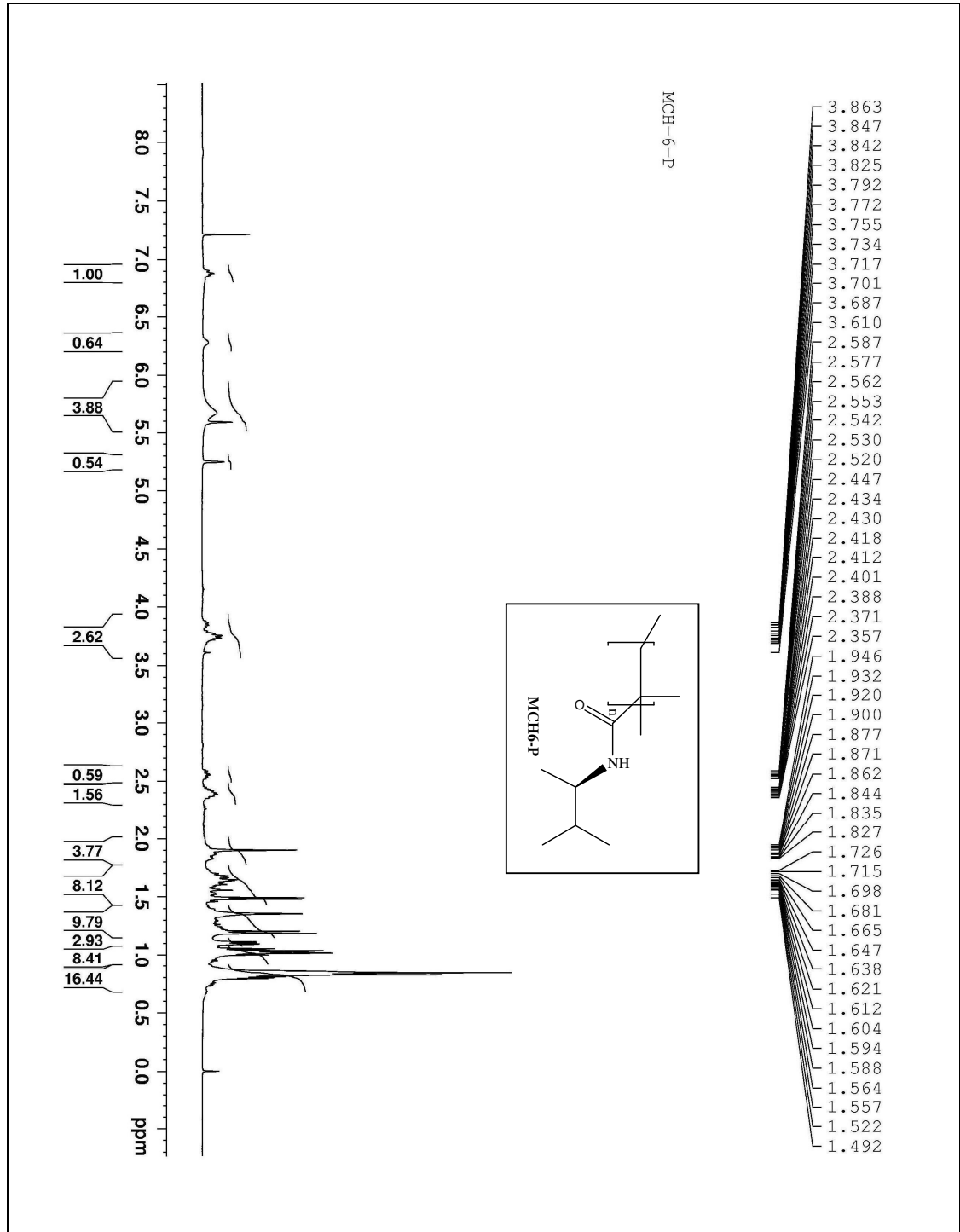
Ek Şekil 75. CH6-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



Ek Şekil 76. CH6-P Kodlu Bileşiğin TG-TGA Analizi.



Ek Şekil 77. MCH6-P Kodlu Bileşiğin IR Spektrumu

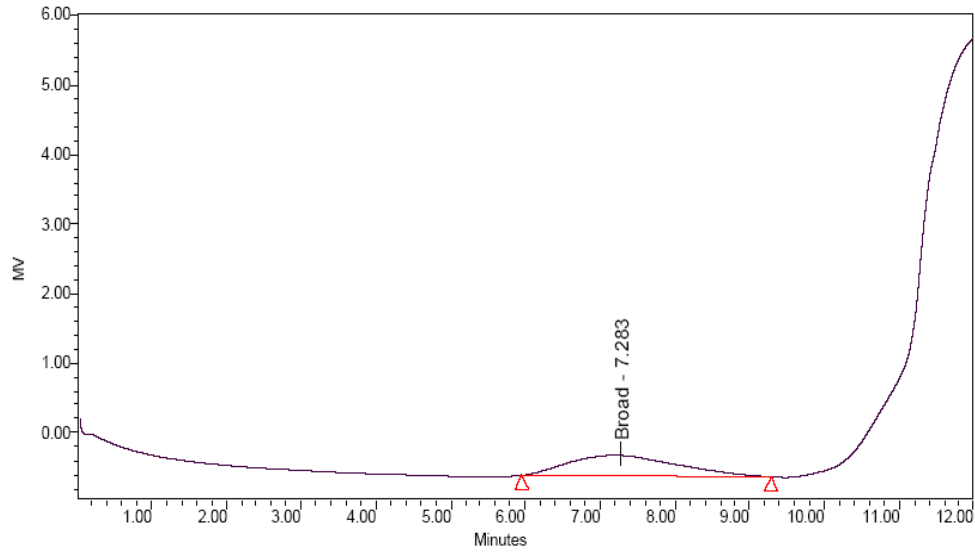


Ek Şekil 78. MCH6-P Kodlu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	MCH-6-P	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	5/7/2008 5:40:26 PM
Vial:	4	Acq. Method:	cakmaklowmolecular
Injection #:	5	Date Processed:	5/7/2008 5:53:03 PM
Injection Volume:	10.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	12.00 Minutes	Sample Set Name:	

Autoscaled Chromatogram



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7.283	7.283	7.283	15841	17978		19973	21625	1.110966

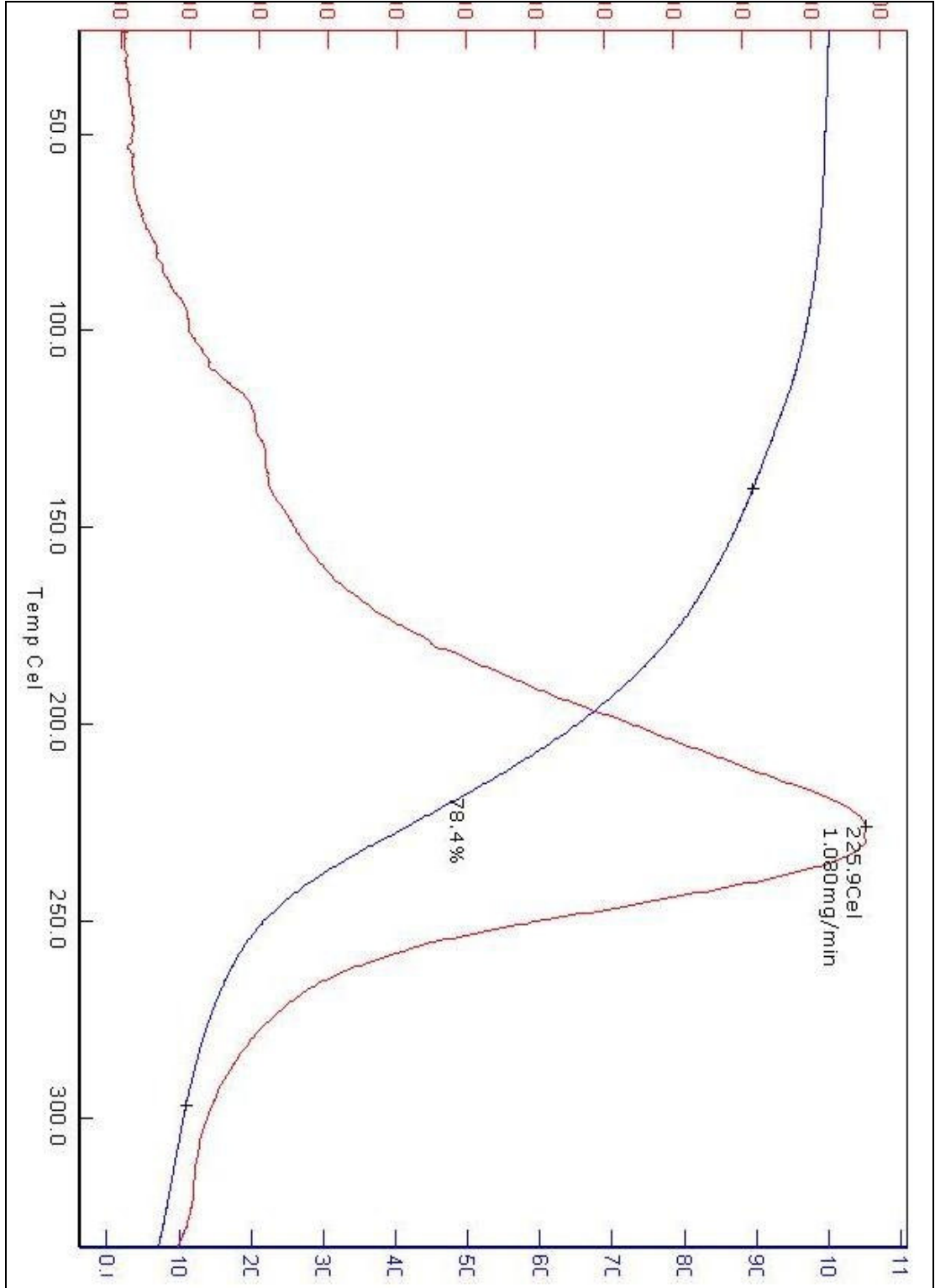
GPC Results

Mz+1/Mw	Area (V*sec)	% Area	Height (V)	% Height	Integration Type	Peak Codes	Points Across Peak	Start Time (min)
1.202855	29975	100.00	297	100.00	bB	108 G11	199	5.950

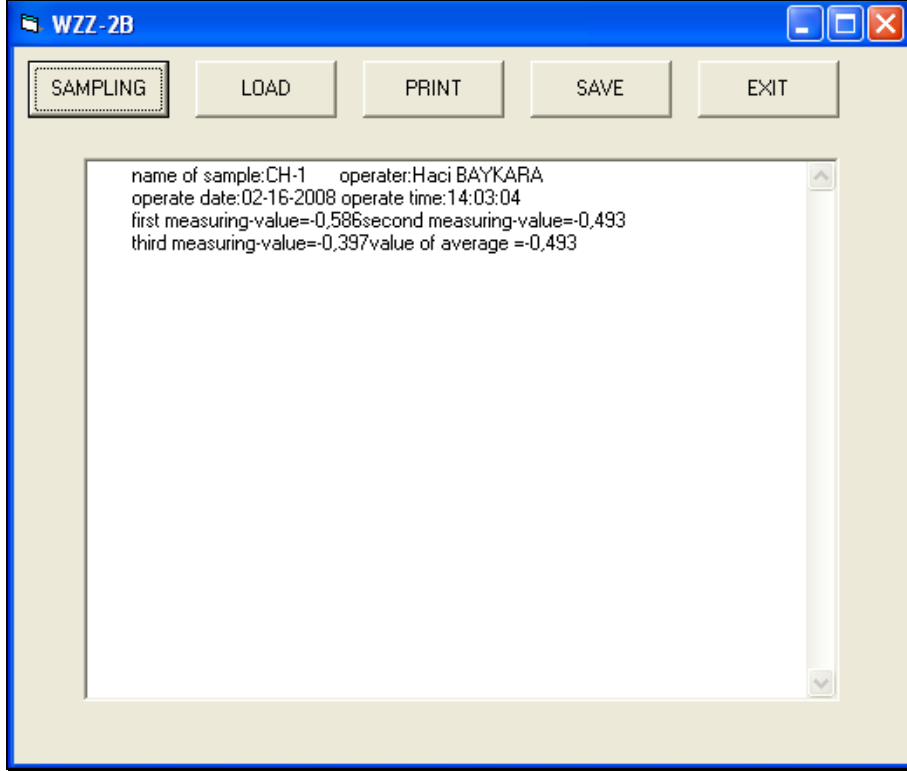
GPC Results

End Time (min)	Baseline Start (min)	Baseline End (min)	Slope (V/sec)	Offset (V)
9.283	5.950	9.283	-8.425532e-003	-5.443362e-001

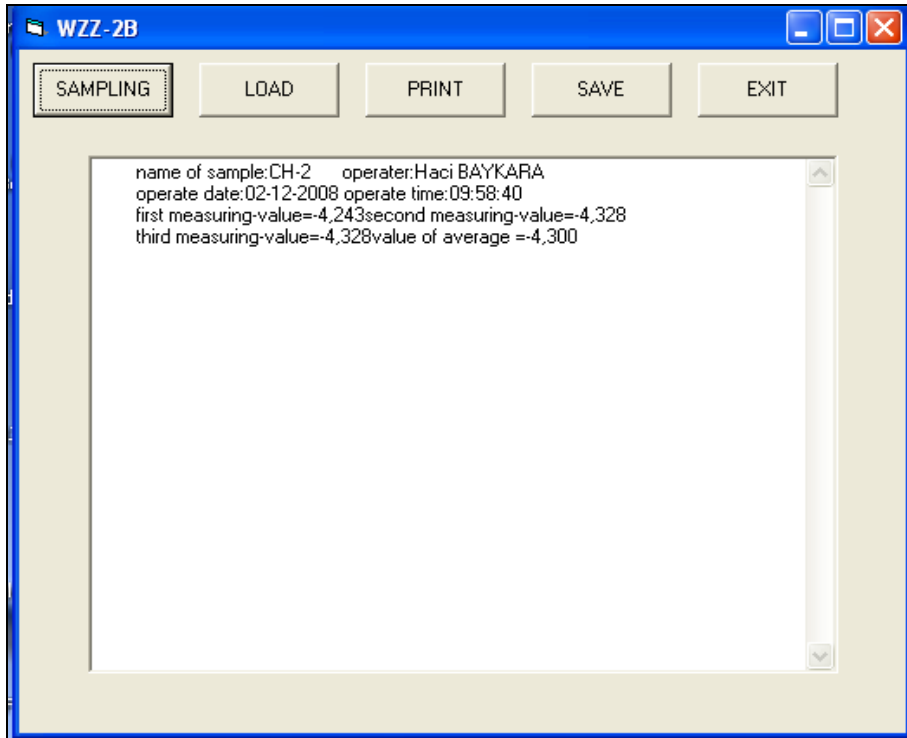
Ek Şekil 79. MCH6-P Kodlu Bileşiğin GPC Sonuçları



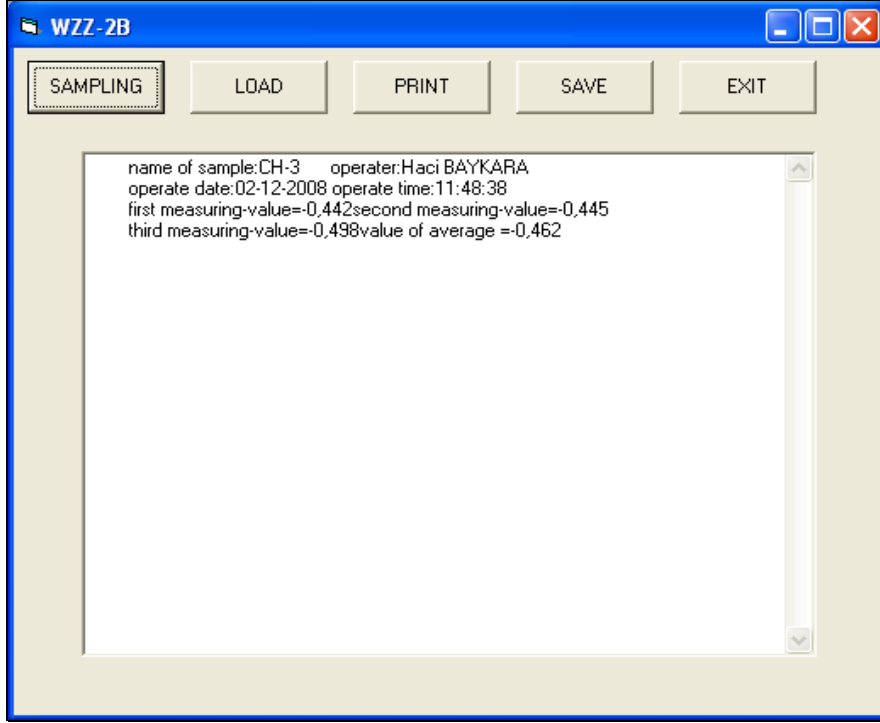
Ek Şekil 80. MCH6-P Kodlu Bileşiğin TG-TGA Analizi.



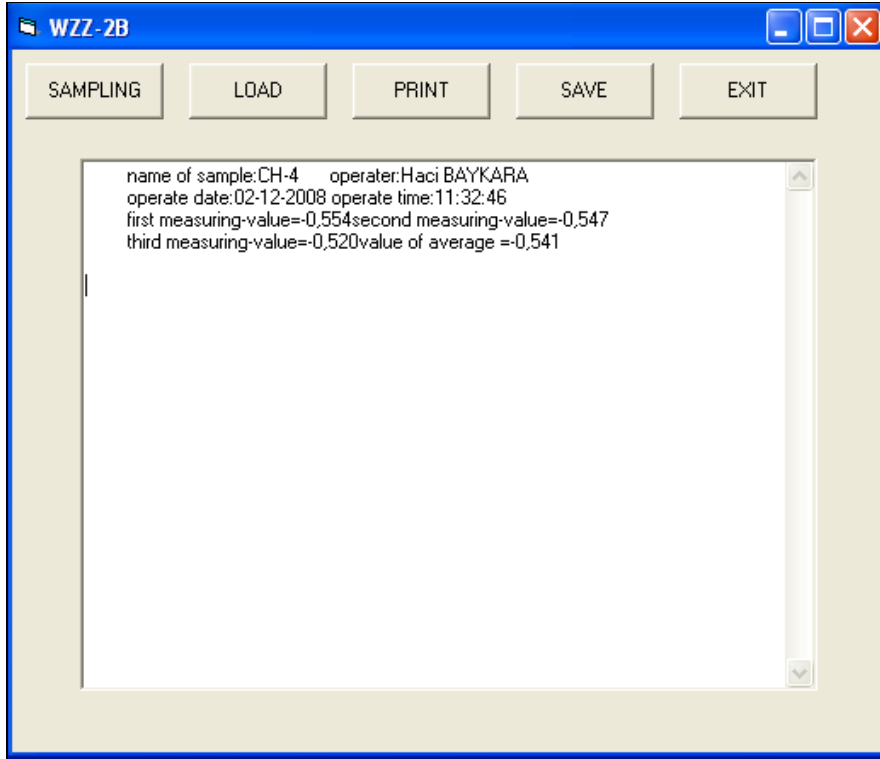
Ek Şekil 81. CH-1 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



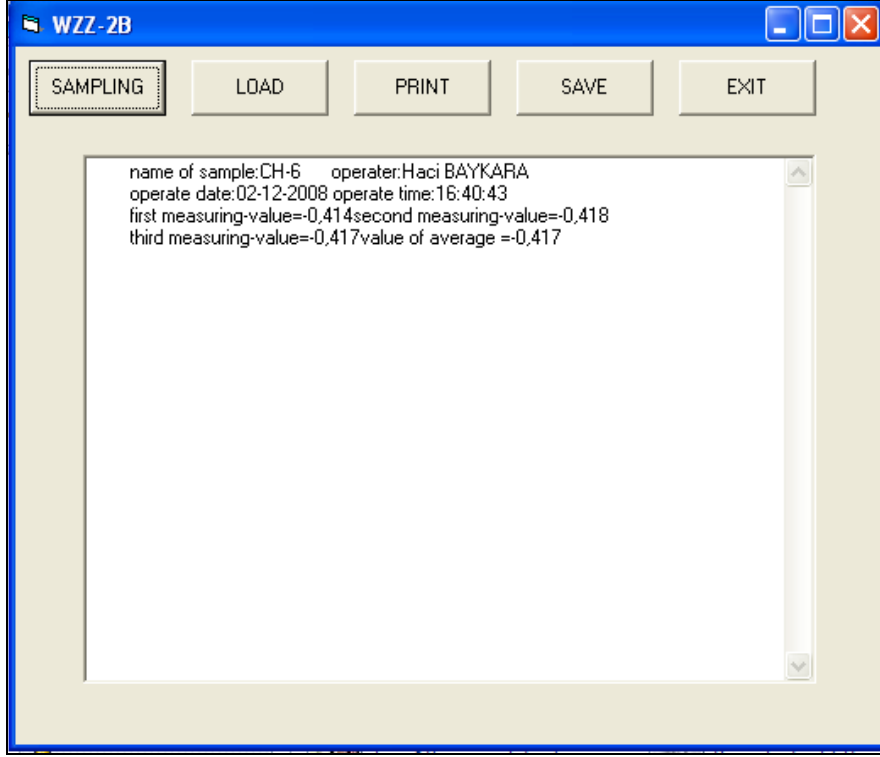
Ek Şekil 82. CH-2 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



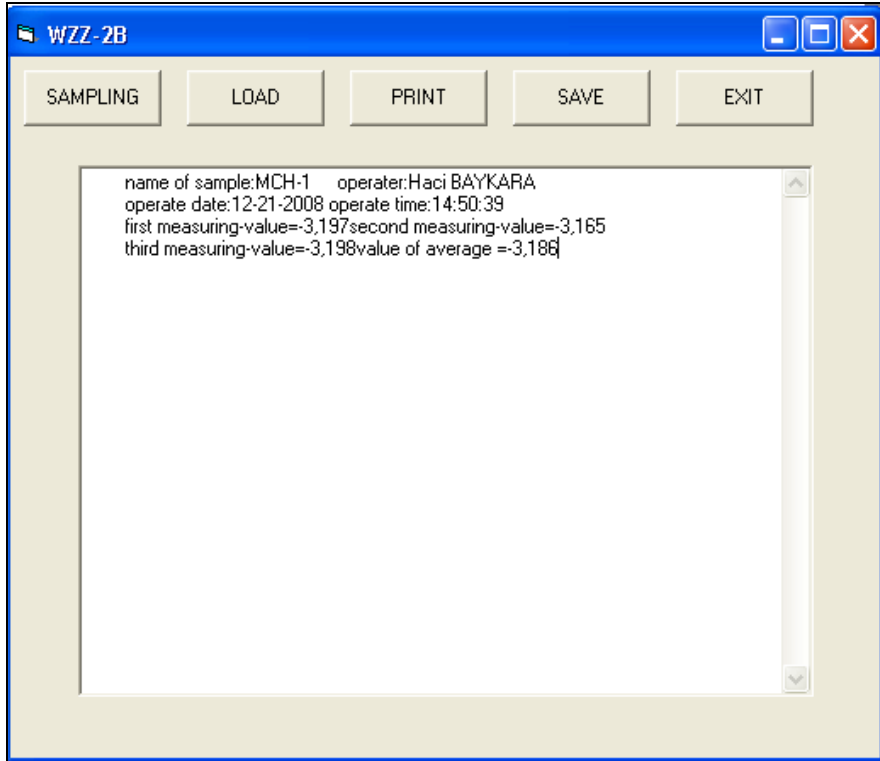
Ek Şekil 83. CH-3 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



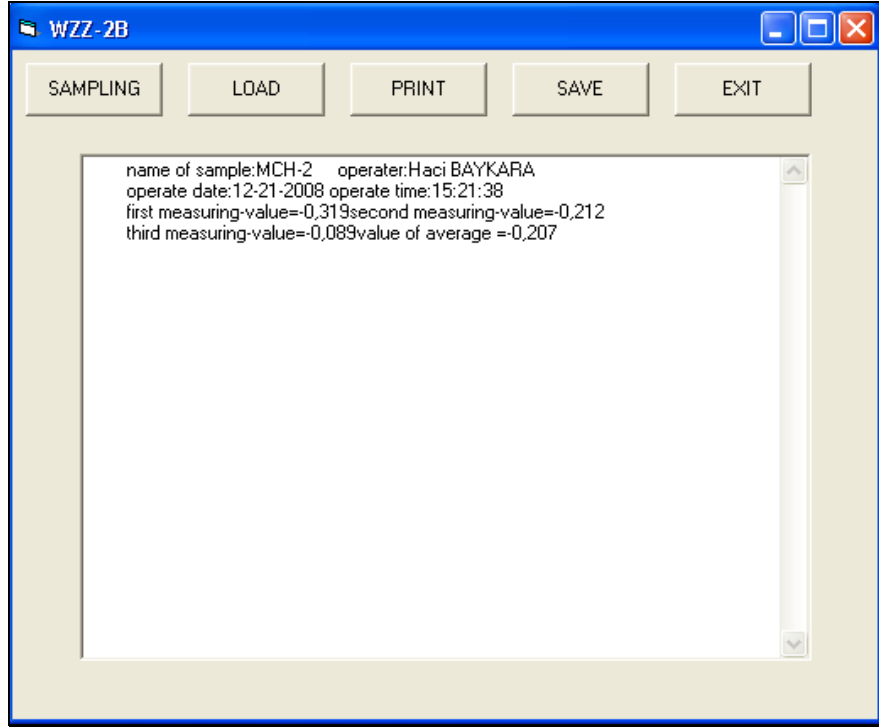
Ek Şekil 84. CH-4 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



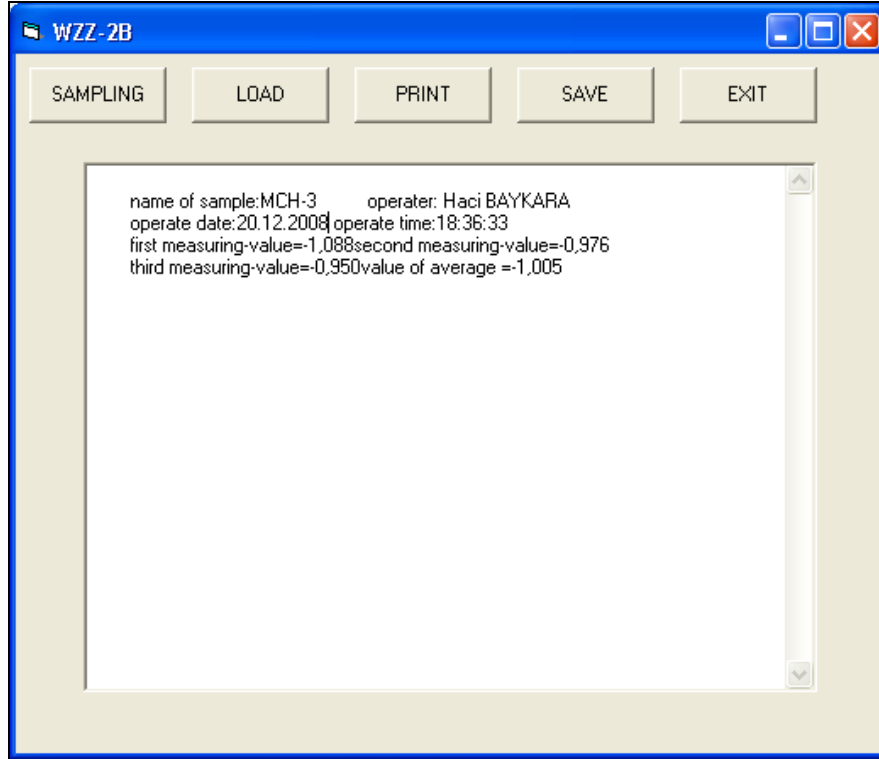
Ek Şekil 85. CH-6 kodlu bileşğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



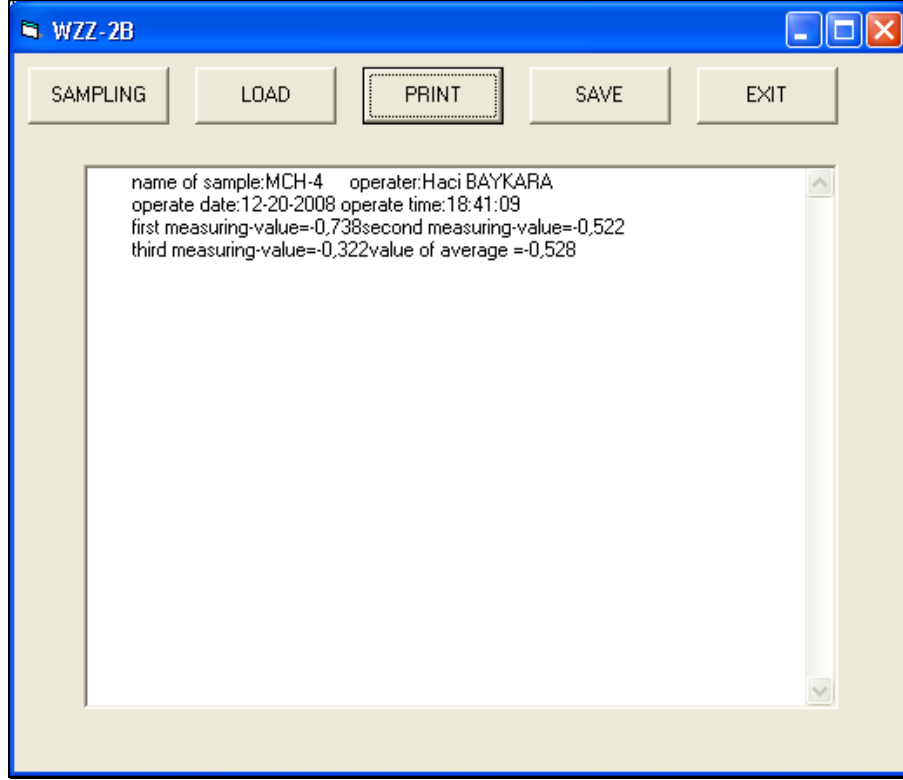
Ek Şekil 86. MCH-1 kodlu bileşğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



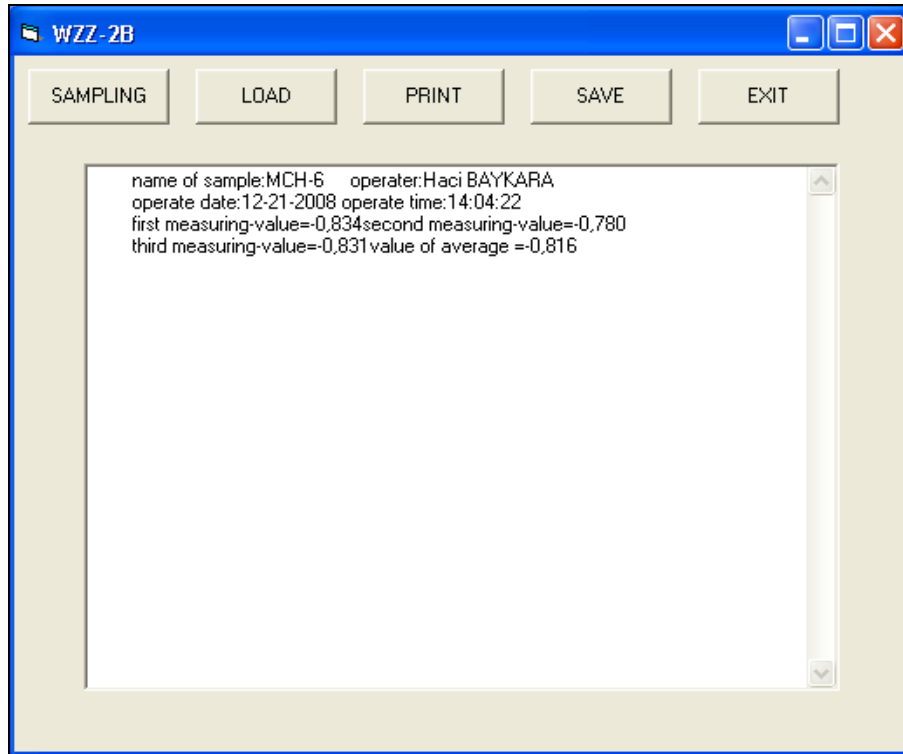
Ek Şekil 87. MCH-2 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



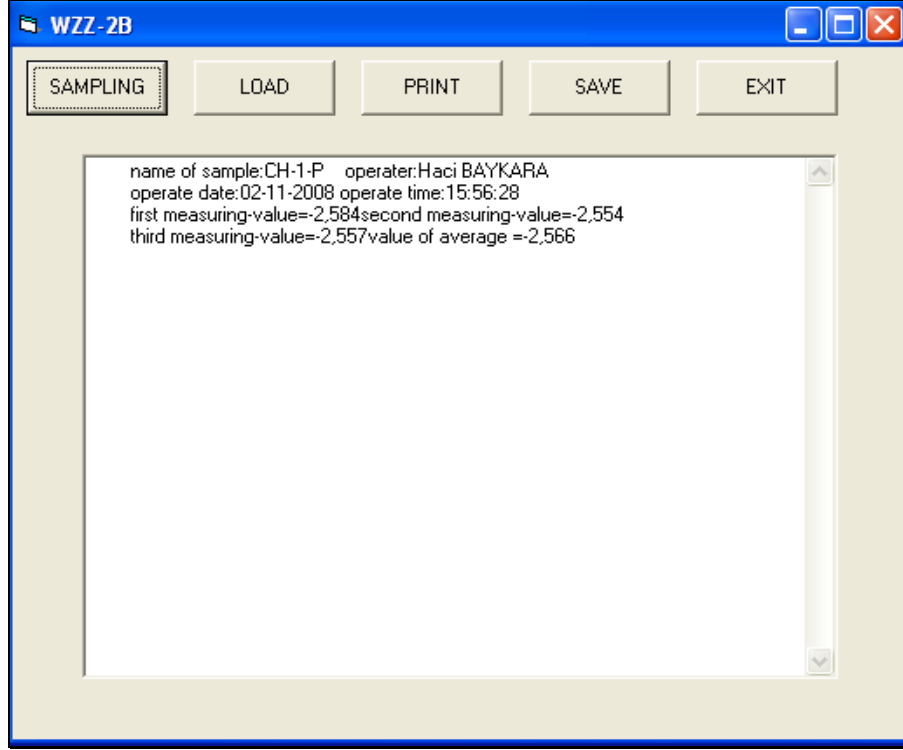
Ek Şekil 88. MCH-3 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



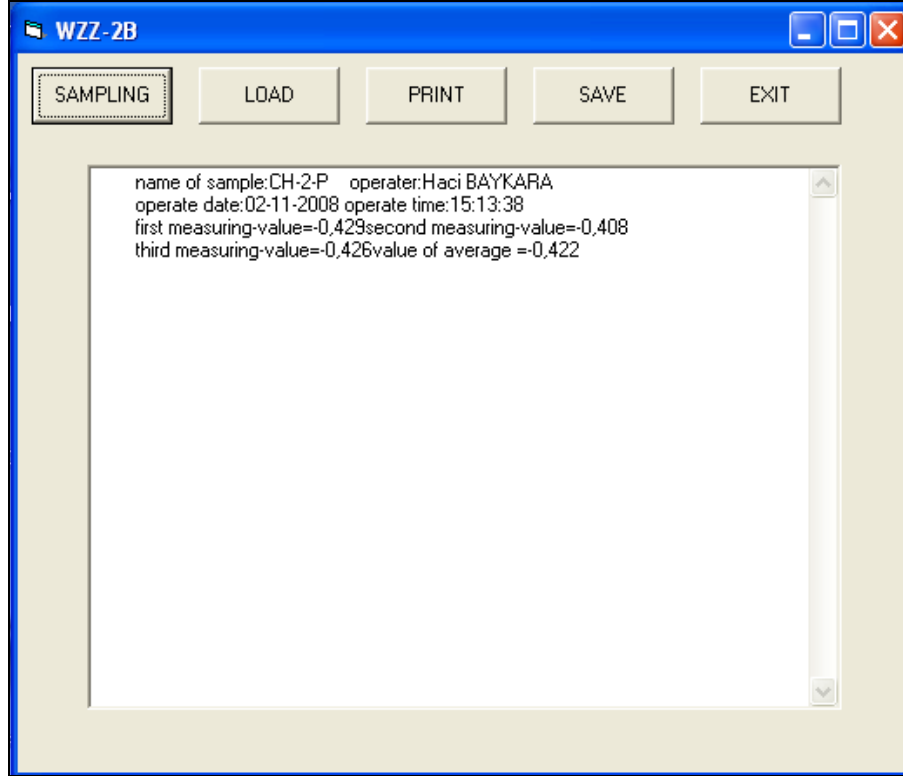
Ek Şekil 89. MCH-4 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



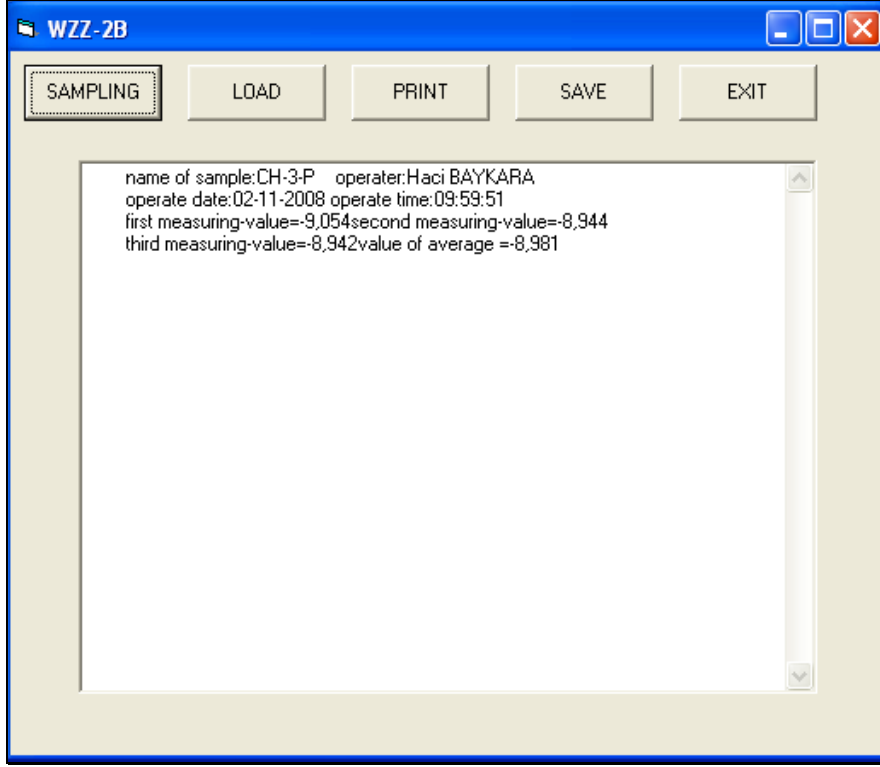
Ek Şekil 90. MCH-6 kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



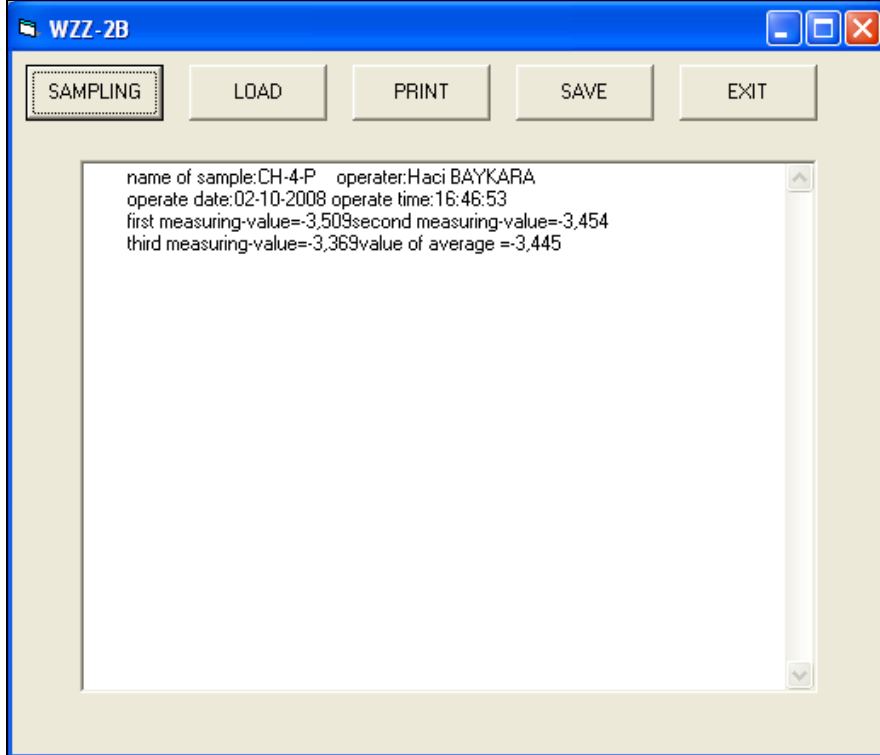
Ek Şekil 91. CH-1-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



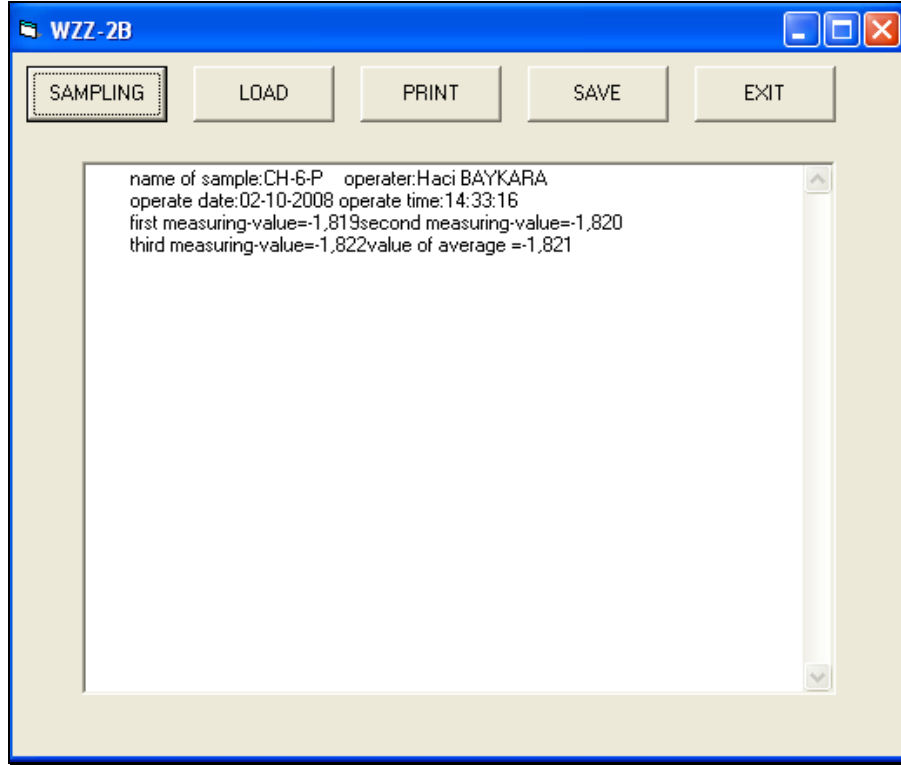
Ek Şekil 92. CH-2-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



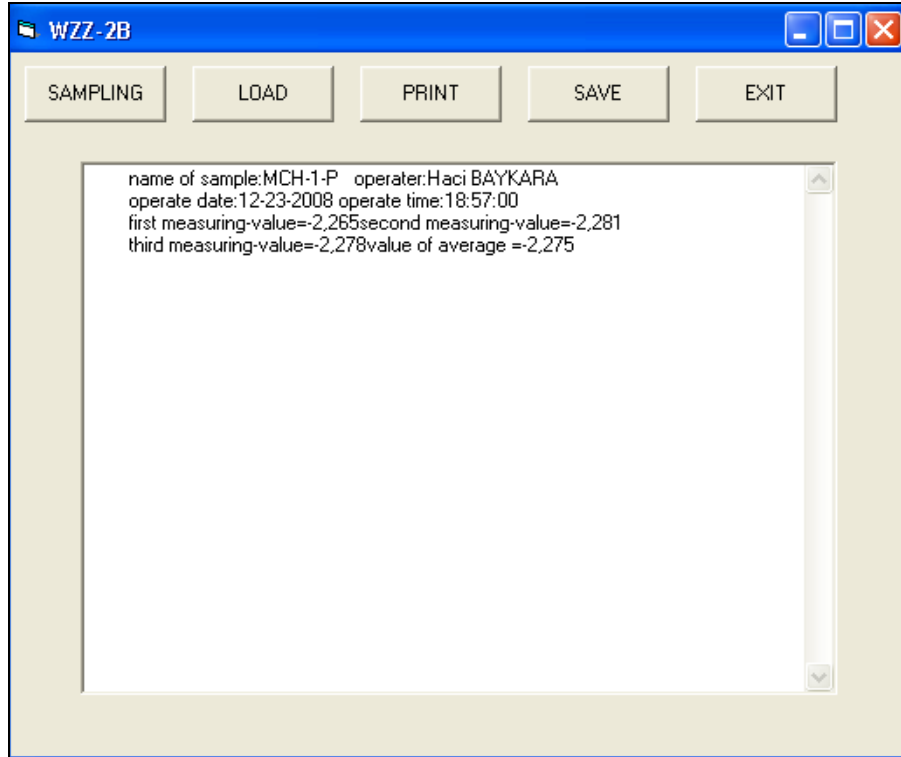
Ek Şekil 93. CH-3-P kodlu bileşğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



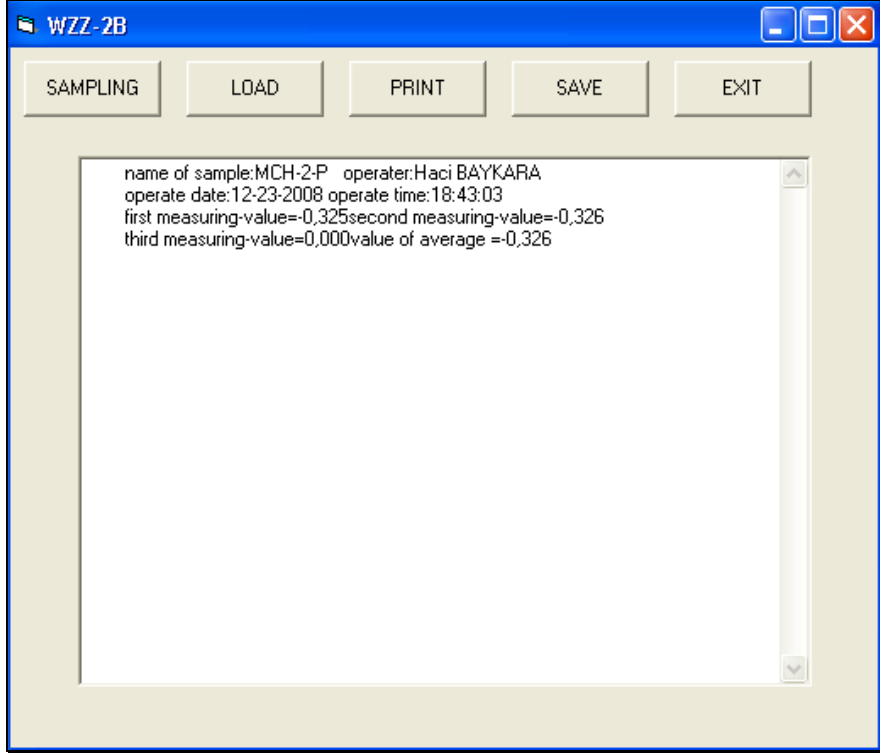
Ek Şekil 94. CH-4-P kodlu bileşğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



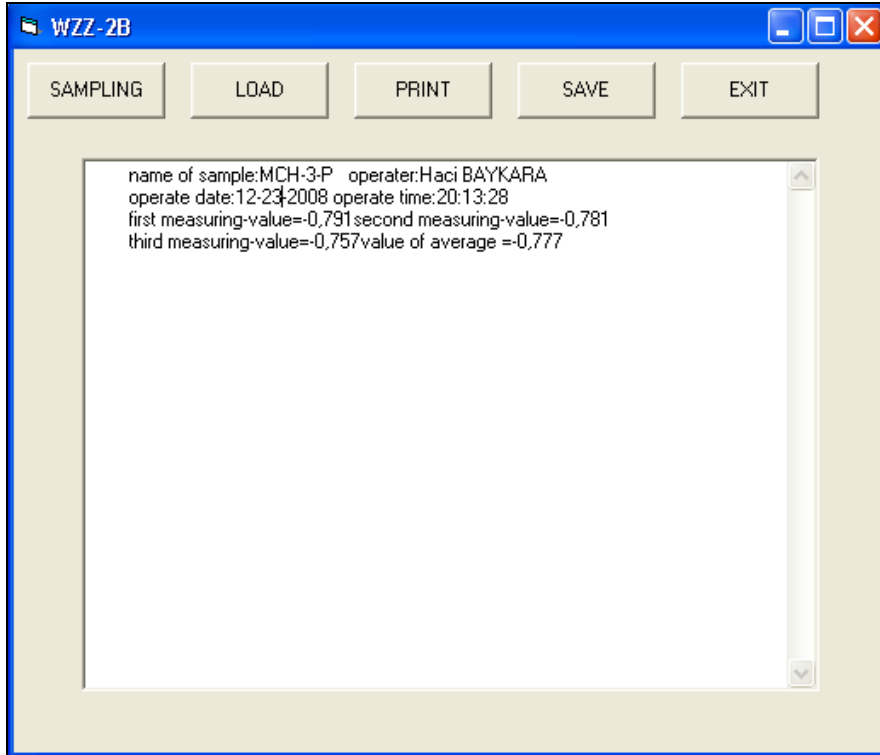
Ek Şekil 95. CH-6-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



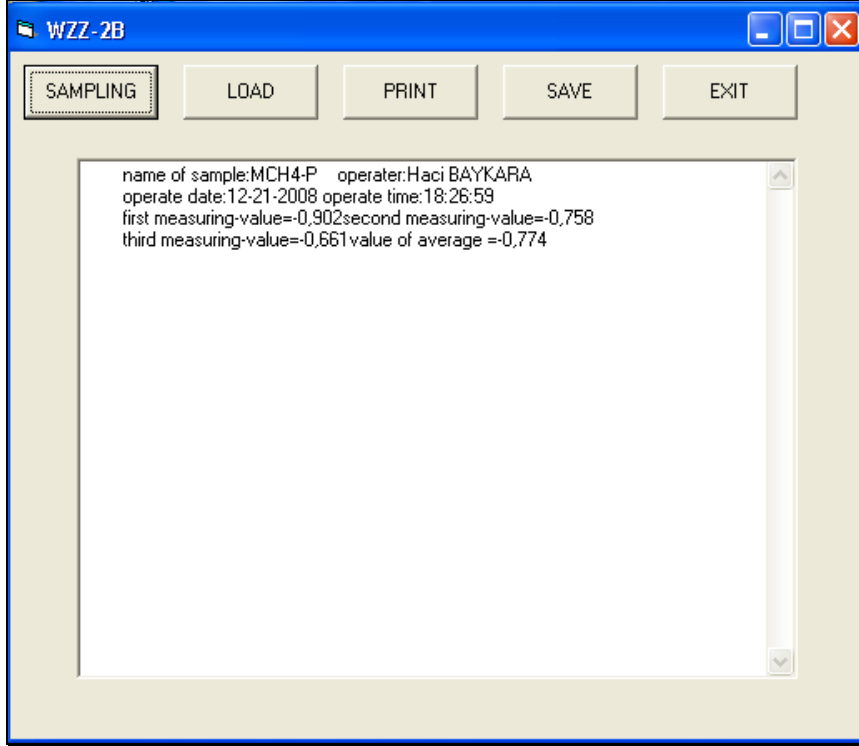
Ek Şekil 96. MCH-1-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



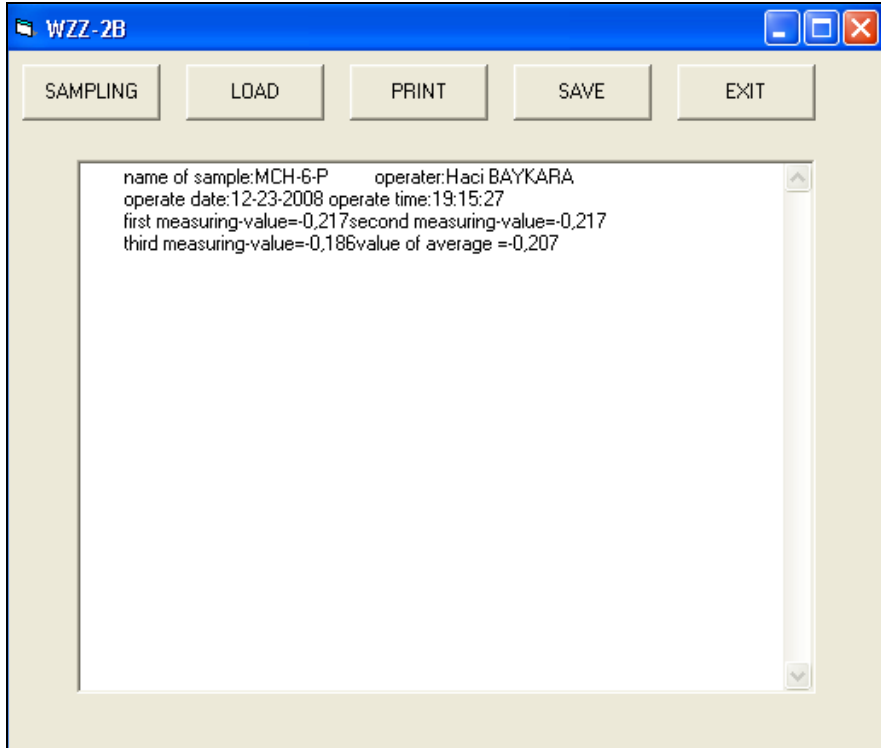
Ek Şekil 97. MCH-2-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



Ek Şekil 98. MCH-3-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



Ek Şekil 99. MCH-4-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı



Ek Şekil 100. MCH-6-P kodlu bileşiğin polarimetrede ölçülen çevirme açısı

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hacı BAYKARA

Doğum Yeri : Erüh/Siirt

Doğum Tarihi: 10.12.1979

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Siirt Lisesi/1998

Lisans : Kafkas Üniversitesi/2002

Yüksek Lisans : Kafkas Üniversitesi/2005

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Kafkas Üniversitesi/2004-

Yayımları (SCI ve diğer)

1. Cakmak I., Baykara H. and Set B., "Synthesis of Poly(epichlorohydrin-g-methyl methacrylate) and Poly(epichlorohydrin-g-styrene) Graft Copolymers by a Combination of Cationic and Photopolymerization Methods", Journal of Applied Polymer Science, 107, 1604-1608, 2008.
2. Yüksek H., Alkan M., Bahçeci Ş., Cakmak I., Ocak Z., Baykara H., Aktaş O. and Ağyel E., "Synthesis, determination of pK_a values and GIAO NMR calculations of some new 3-alkyl-4-(p-methoxybenzoylamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones", Journal of Molecular Structure, 873, 142-148, 2008.
3. Yüksek H., Gürsoy Ö., Cakmak I., Baykara H., Alkan M., "Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 1-acetyl-4-arylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: comparison of theoretical and experimental ¹H and ¹³C chemical shifts", Asian Journal of Spectroscopy, 11, 43-50, 2007.
4. Cakmak I., Baykara H., "Synthesis of poly(epichlorohydrin-g-methyl methacrylate) graft copolymers by the combination of cationic and atom transfer

radical polymerization”, Journal of Applied Polymer Science 102 (3): 2725-2729, 2006.

5. Yüksek H., Cakmak I., Sadi S., Alkan M., Baykara H., “Title: Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 4-heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: Comparison of theoretical and experimental H-1- and C-13-chemical shifts”, International Journal of Molecular Sciences 6 (6-8): 219-229, 2005.

Ulusal Kongrelerde Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

1. Ocak, Z., Gürsoy, Ö., Yüksek, H., Alkan, M. ve Baykara, H., “Dielektrik Sabitinin Asitlik Üzerine Etkisinin İncelenmesi,” II. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Malatya, Bildiri Özetleri Kitabı, 94, 2004.
2. Yüksek, H., İnce, S., Alkan, M., Ocak, Z. ve Baykara, H., “Bazı Yeni Triazol Türevlerinin Asitlik Sabitlerine su Etkisinin İncelenmesi,” II. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Malatya, Bildiri Özetleri Kitabı, 96, 2004.
3. Yüksek, H., Alkan, M., Gürsoy, Ö., İnce, S., Baykara, H. ve Aras, N.K., “Ulusal Kimya Kongreleri ve Bilimsel Etkileri”, Kimya 2005, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir, Çağrılı Bildiri, Bildiri Özetleri Kitabı Ç13, 51, 2005.
4. Yüksek, H., Ocak, Z., Aktaş, Ö., Akkuştur, S., Baykara, H., “Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Potansiyometrik Yöntemle Asitlik Sabitlerinin Tayini” III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Çanakkale, Bildiri Özetleri Kitabı, 75, 2006.
5. Yüksek, H., Baykara, H., Çakmak, İ., Bahçeci, Ş., “Bazı 4-Aroilamino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin GIAO NMR Hesaplamaları: Teorik ve Deneysel 1H-NMR ve 13C-NMR Değerlerinin Karşılaştırılması”, Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı, OKP-124, 2006.
6. Yüksek, H., Çakmak, İ., Baykara, H., Demirci, S.İ., “Bazı 1-Asetil-3-alkil(aril)-4-(2-asetoksi-5-bromobenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin NMR Spektrumlarının Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”,

Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı, FKP-77, 2006.

7. Yüksek, H., Baykara, H., Çakmak, İ., Alkan, M., Üçüncü, O., Bahçeci, Ş., “Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin GIAO NMR Hesaplamaları: Teorik ve Deneysel 1H-NMR ve 13C-NMR Değerlerinin Karşılaştırılması”, Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı, OKP-83, 2006.
8. Yüksek, H., Cüce, Y., Baykara, H., “2-Amino-5-metiltiyazol’ün Bazı Reaksiyonlarının İncelenmesi”, Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı, OKP-133, 2006.
9. Baykara H, Çakmak İ., “Katyonik ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Poli(Epiklorhidrin-graft-metilmetakrilat) Kopolimerlerinin Sentezi”, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, İzmir, Bildiri Özetleri Kitabı, FKP29, 2005.
10. Yüksek, H., Kemer, G., Baykara, H., “Bazı Potansiyel Biyolojik Aktif Tiyadiazol Türevlerinin Sentezi”, Kimya 2006, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, Bildiri Özetleri Kitabı, OKP-134, 2006.