

**T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İZOKUMARİN TÜREVLİ POLİMER SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

HALİL İBRAHİM AVCI

KİMYA ANABİLİM DALI

2017

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İZOKUMARİN TÜREVLİ POLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Halil İbrahim AVCI

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez 24/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Adnan KURT
BAŞKAN (DANIŞMAN)

.....
Prof. Dr. Erol ASİLTÜRK
Üye

.....
Doç. Dr. Gamze BARIM
Üye

Prof. Dr. Ramazan GÜRBÜZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No:FEFYL/2016-0003

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirislerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İZOKUMARİN TÜREVLİ POLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Halil İbrahim AVCI

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Adnan KURT

Yıl:2017,Sayfa Sayısı: 53

Jüri : Doç. Dr. Adnan KURT

: Prof. Dr. Erol ASİLTÜRK

: Doç. Dr. Gamze BARIM

Mevcut çalışmada, ilk olarak, 2-karboksibenzaldehit ve mono-klorasetonun TEA varlığında çözücüsüz ortamdaki tepkimesinden 3-asetil izokumarin bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. Bu bileşik, glasiyal asetik asit varlığında bromlanarak 3-(2-brom asetil) izokumarin bileşiğine dönüştürüldü ve sonrasında sodyum metakrilat ile uygun koşullardaki tepkimesi sonucu yeni izokumarin türevli bir monomer olan 2-(isokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat monomeri sentezlendi. Spektral karakterizasyonlar FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile başarıldı. Sonra, sentezlenen monomerin serbest radikalik polimerizasyon metoduyla homopolimerizasyonu gerçekleştirilerek poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) polimeri sentezlendi. Polimerin yumuşama sıcaklığı DSC tekniği ile 161.69°C olarak ölçüldü. TGA metoduyla izokumarin türevli polimerin termal davranışları ve bozunma mekanizması detaylıca araştırıldı. Polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre sırasıyla 136.12 kJ/mol ve 134.83 kJ/mol olarak hesaplandı. Termal bozunma mekanizması ise D₁ tek boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizması üzerinden 5 °C/dak optimum ısıtma hızında ilerlediği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: İzokumarin türevli polimer, sentez, karakterizasyon, termal özellikler, aktivasyon enerjisi.

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ISOCOUMARIN DERIVATIVE POLYMER

Halil İbrahim AVCI

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Adnan KURT

Year: 2017, Number of Pages: 53

Jury : Doç. Dr. Adnan KURT

Prof. Dr. Erol ASILTÜRK

Doç. Dr. Gamze BARIM

In current study, 3-acetyl isocoumarin compound was synthesized by the solvent-free reaction of 2-carboxybenzaldehyde and mono-chloroacetone in the presence of TEA. This compound was converted to 3-(2-bromo acetyl) isocoumarin compound via its bromination in the presence of glacial acetic acid. Then, a new isocoumarin derived monomer 2-(isocoumarin-3-yl)-2-oxoethyl methacrylate monomer was synthesized by the reaction of that compound with sodium methacrylate under the appropriate conditions. Spectral characterizations were accomplished with FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. By the free radical polymerization of monomer, poly(2-(isocoumarin-3-yl)-2-oxoethyl methacrylate) polymer was synthesized. The glass transition temperature of polymer was found to be 161.69 °C by DSC technique. Thermal behaviors and decomposition mechanism of isocoumarin derived polymer was investigated by TGA method in detail. Thermal degradation activation energy of polymer was calculated as 136.12 kJ/mol and 134.83 kJ/mol by Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger methods, respectively. Thermal degradation mechanism of polymer was followed with a deceleration type one dimensional diffusion mechanism (D₁) at the optimum heating rate of 5 °C/min.

Key words: Isocoumarin derived polymer, synthesis, characterization, thermal properties, activation energy.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın hazırlanmasında bana yardımlarını esirgemeyen ve bilgilerini paylaşan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Adnan KURT'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmamda ikinci danışman olarak görev alan Sayın Prof. Dr. Murat KOCA'ya ve çalışma arkadaşım Ahmet Faruk AYHAN'a teşekkür ederim. Ayrıca tüm Kimya Bölüm hocalarına da sonsuz teşekkür ederim.

Tüm yüksek lisans eğitimi ve proje hazırlama süreçleri boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen annem, babam, eşim Songül ile çocuklarım Deniz ve Toprak'a teşekkür ederim.

Halil İbrahim AVCI

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. İzokumarin Türevlerinin Sentezi ve Doğada Bulunuşu	1
1.2. Doğada Bulunan İzokumarin Bileşikleri.....	2
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. İzokumarinlerin Farmakolojik Önemi	5
2.2. İzokumarin Sentez Yöntemleri	7
2.2.1. Mineral asit ortamlı halkalaşma ile izokumarin sentezi.....	8
2.2.2. İzobenzo pirilyum tuzlarıyla izokumarin sentezi.....	9
2.2.3. Palladyum ortamlı halkalaşma ile izokumarin sentezi.....	9
2.2.4. Gümüş katalizlihetero halkalaşma ile izokumarin sentezi	10
2.2.5. Civa (Hg) varlığında halkalaşma ile izokumarin sentezi	12
2.2.6. Bakır (Cu) ortamlı izokumarin sentezi.....	14
2.2.7. Rutenyum ortamlı halkalaşma ile izokumarin sentezi	15
2.3. Termal Bozunma Kinetiği.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.2. Kullanılan Cihazlar	21
3.3. 3-Asetil İzokumarin Sentezi.....	22
3.4. 3-(2-Bromo Asetil) İzokumarin Sentezi.....	22
3.5. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) Monomer Sentezi	22
3.6. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Homopolimerinin Sentezi	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	24
4.1. 3-Asetil İzokumarin Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	24
4.2. 3-(2-Bromo Asetil) İzokumarin Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	26

4.3. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) Monomerinin	
Karakterizasyonu	28
4.4. Poli(2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Homopolimerinin	
Karakterizasyonu.....	32
4.5. İzokumarin Türevli Poli(İKEMA) Homopolimerinin DSC Ölçümü	34
4.6. İzokumarin Türevli Poli(İKEMA) Homopolimerinin Termal Bozunma Kinetiği	
.....	34
4.6.1. Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu.....	35
4.6.2. Kissinger kinetik metodu	37
4.6.3. Coats-Redfern metodu	37
4.6.4. Tang metodu.....	38
4.6.5. Madhusudanan metodu	39
4.6.6. Van Krevelen metodu	40
4.6.7. Horowitz Metzger metodu	41
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	43
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

Çizelge 2.1. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları	20
Çizelge 4.1. 3-asetil izokumarin bileşiğinin FTIR spektrumu değerlendirmesi	24
Çizelge 4.2. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi	25
Çizelge 4.3. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi	26
Çizelge 4.4. 3-(2-bromo asetil) izokumarin FTIR spektrumu değerlendirmesi.....	27
Çizelge 4.5. 3-(2-bromo asetil) izokumarin ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi.....	28
Çizelge 4.6. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) FTIR spektrumu değerlendirmesi	29
Çizelge 4.7. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi	30
Çizelge 4.8. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi	31
Çizelge 4.9. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Poli(İKEMA)'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi	32
Çizelge 4.10. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) poli(İKEMA)'ın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi	33
Çizelge 4.11. Poli(İKEMA) homopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal	35
Çizelge 4.12. Poli(İKEMA) homopolimeri için Flynn-Wall-Ozawa metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjileri	36
Çizelge 4.13. Coats-Redfern Metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	38
Çizelge 4.14. Tang Metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	39
Çizelge 4.15. Madhusudanan Metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	40
Çizelge 4.16. Van Krevelen Metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	41
Çizelge 4.17. Horowitz Metzger Metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Piranon ve benzopiranon (izokumarin) yapısı ve kullanım alanları	2
Şekil 2.1. İzokumarin genel sentez şeması.....	7
Şekil 2.2. Mineral asit ortamı halkalaşma şeması (2-(-1-alkinil) benzoik ester sentezi .	8
Şekil 2.3. 2- Metil 2- heptinil benzoatın sabunlaşma/asitleşme şeması.....	8
Şekil 2.4. İzobenzopirilyum tuzlarından izokumarin türevlerinin sentezi şeması	9
Şekil 2.5. Palladyum ortamı halkalaşma tepkimesi ile izokumarin sentezi	10
Şekil 2.6. Gümüş ortamı halkalaşma tepkimesi ile izokumarin sentezi	11
Şekil 2.7. Civa ortamı halkalaşma tepkime ile izokumarin sentezi	12
Şekil 2.8. Süstitüe olmayan izokumarin sentezi.....	13
Şekil 2.9. Amit halkalaşması ile izokumarin eldesi	13
Şekil 2.10.Civa ortamı karboksilik asit halkalaşma ile izokumarin sentezi.....	14
Şekil 2.11.o-iyodobenzoikasitin bakır reajanlarla tepkimesi sonucu izokumarin eldesi	15
Şekil 2.12.Ru- Ortamı izokumarin Sentezi	16
Şekil 3.1. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Homopolimerinin Sentezi .	23
Şekil 4.1. 3-Asetil izokumarin bileşiğinin FTIR spektrumu	24
Şekil 4.2. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	25
Şekil 4.3. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.4. 3-(2-bromo asetil) izokumarin FTIR spektrumu.....	27
Şekil 4.5. 3-(2-bromo asetil) izokumarin ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.6. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) FTIR spektrumu	29
Şekil 4.7. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ¹ H-NMR spektrumu .	30
Şekil 4.8. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ¹³ C-NMR spektrumu	31
Şekil 4.9. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat)'ın FTIR spektrumu	32
Şekil 4.10.Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) poli(İKEMA)'ın ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 4.11.Poli(İKEMA) homopolimerinin DSC termogramı	34
Şekil 4.12.Poli(İKEMA) homopolimeri için kaydedilen TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak	35
Şekil 4.13.Poli(İKEMA) homopolimeri için Flynn-Wall-Ozawa doğruları	36
Şekil 4.14.Poli(İKEMA) homopolimerine ait Kissinger grafiği	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

AIBN	: Azobisisobütironitril
^{13}C -NMR	: ^{13}C - Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DMF	: N.N-dimetilformamit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
FTIR	: Fouriertransforminfrared spektrometresi
^1H -NMR	: ^1H - Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TEA	: Trietilamin
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

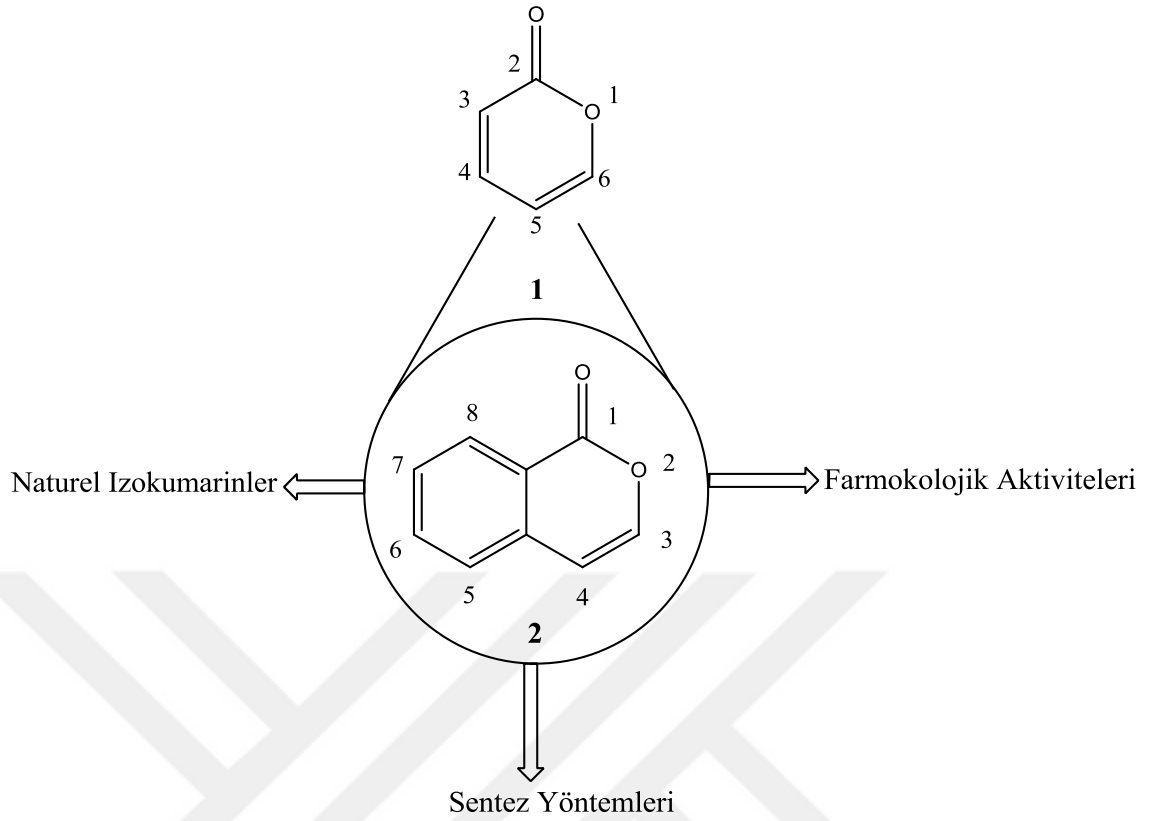
1.1. İzokumarin Türevlerinin Sentezi ve Doğada Bulunuşu

Birçok doğal bileşikte mevcut olan özellikle biyolojik ve optik özellik gösteren izokumarinler ve izokumarin türevleri tıbbi kimya (ilaç kimyası) başta olmak üzere birçok bilimsel ve teknolojik alanda kullanılmaktadır. Doğal ortamda yaygın bulunan bu bileşik türevlerinin laboratuvar ortamındaki sentetik sentezi ve doğada bulunmayan yeni türevlerinin eldesi son yıllarda önem kazanmıştır. Özellikle sahip olduğu benzersiz ve özel kimyasal yapısı sayesinde geniş bir yelpazede potansiyel bileşikler olarak kullanılmaları söz konusudur.

Bu bileşiklerin sentezine yönelik geleneksel metodların haricinde geçiş metal katalizli reaksiyonlarda son zamanlarda denenmiştir [1]. Özellikle Cu, Pd, Ag, Ru, Rh ve Ir gibi geçiş metallerin tuzları veya bu metallerin komplekslerinin kullanıldığı izokumarin türevlerinin sentezine yönelik geçiş metal katalizli tepkimeler kayda değerdir. Diğer yöntemler arasında en parlak proses olarak halo-laktonlaşma tepkimeleri kullanılmaktadır. Doğada mevcut olan ve biyoaktif izokumarinlerin sentezinin geleneksel yöntemlerden farklı olarak son derece ileri teknolojilerin kullanıldığı sentez yöntemleride söz konusudur [1].

Altı üyeli bir oksijen heterosiklik bileşik olan α -piranon (2H-piran-2-on) bileşiği doymamış lakton halkasını içeren doğal bileşiklerin önemli bir üyesidir. α -piranon halkasına benzo grubunun bağlanmasıyla (kaynaşmasıyla) izokumarin olarak adlandırılan yeni bir heterosiklik bileşik sınıfı olan izokumarinler elde edilmektedir [2,3].

İzokumarinlerin genel yapısı ve kullanım alanları ile ilgili şematik gösterim Şekil 1.1' de gösterilmiştir. İzokumarinler doğada yaygın bulunan ve kumarin olarak tanımlanan lakton türevli bileşikler ile yapısal benzerlikleri oldukça yüksek olup bu bileşik sınıfı ile yapısal izomerlik gösterirler. Kumarinlere benzer olarak aromatik lakton halkalı izokumarinlerinde doğada bulunma bollukları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bir çok özellikleri sayesinde önemli bir ilgi görmektedir [2-4].



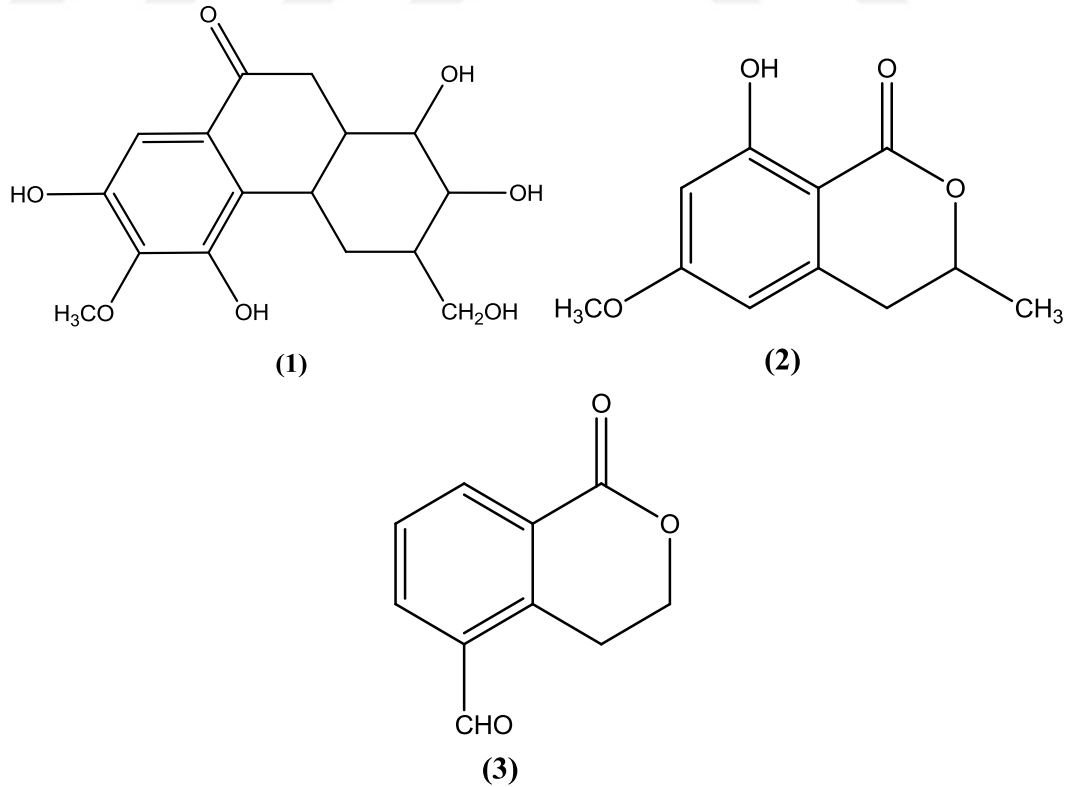
Şekil 1.1. Piranon ve benzopiranon (izokumarin) yapısı ve kullanım alanları

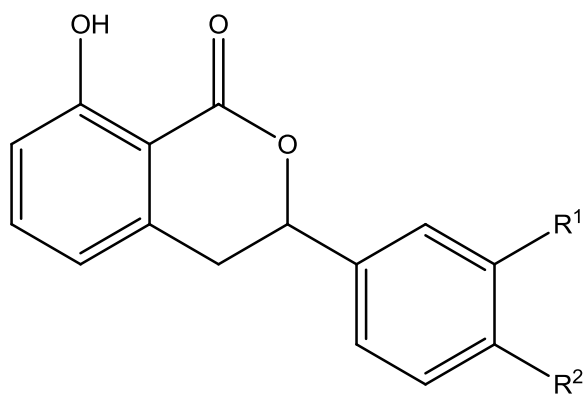
İzokumarinler; antifungal [5], antiinflamatuar [6], antimikrobial [7], fitotoksik [8], sitotoksik [9] ve diğer bazı özellikler olmak üzere geniş çaplı bir farmokolojik aktiviteye sahiptirler. Bunların günlük hayatta kullanıldığı birçok ilaç ve geleneksel tedavi yöntemi mevcuttur [1]. Ayrıca izokumarinler farklı aromatik bileşikler olan izokarbostiriller, izokinolinler, izokromenleride kapsayan birçok önemli hetero ve karboksilik bileşiğin sentezinde reaktif madde olarakta kullanılmaktadır [2]. Takip eden kısımlarda doğal olarak bulunan bazı izokumarinlerin yapıları, biyolojik aktiviteleri, farklı uygulama alanları ve bazı geçiş metal katalizli organik tepkimelerine kısaca değinilmiştir.

1.2. Doğada Bulunan İzokumarin Bileşikleri

Doğal olarak bulunan izokumarinlerin ve bu bileşik türevlerinin bazı örnekleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir [2]. Bir polifenol türevi olan Bergenin (1 nolu bileşik) latince adı ShoreaLeprosula ve Caesalpinia bitkilerinden izole edilmiştir.

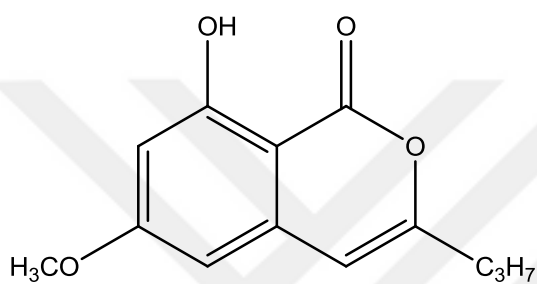
Bergenin yapısı farklı yöntemlerle elde edilen parçalanma ürünlerinin analiz sonuçlarından yola çıkılarak bu bileşiğin yapısı aydınlatılmış ve laboratuvar ortamındaki sentezi gerçekleştirilmiştir. Bergenin'in 0.01-10 gr/ml'lik konsantrasyonlarında elektrot tabakalarının (yüzeylerinin) parlaklığının artırılmasında faydalı olduğu bulunmuştur. 3-Metil-6-metoksi-8-hidroksi-3,4-dihidro izokumarin bileşiğinin (2 nolu bileşik) havuçlarda belirli bir zaman periyodunda bulunduğu tespit edilmiştir. Bu izokumarinin havuçlarda çimlenmeyi inhibe (durdurma) etkisi gösterdiği rapor edilmiştir. Eritrosentaurin veya 5-formil-3,4-dihidro izokumarin (3 nolu bileşik), Swertiajaponica'dan izole edilen ve acımsı bir bileşik olan Swetiamarinin hidrolizi ile elde edilebilmektedir. Hidronjenol veya 3-(4-hidroksi fenil)-8-hidroksi-3,4-dihidroksi izokumarin (4a nolu bileşik) ve filodusinol veya 3-(3-hidroksi-4-metoksi fenil)-8-hidroksi-3,4-dihidro izokumarin (4b nolu bileşik) Hydrangea Nacrofila'nın tatlı özüdür. Özel ismi Glomellin olarak bilinen 3-propil-6-metoksi-8-hidroksi izokumarin (5 nolu bileşik) bileşiği, Glomellifera bitkisinin alkali (bazik) bozunma ürünüdür. Qadrisseptata ve Chiversii bitkilerinin katı agar kültürlerinin ve Sonoran çölü bitkilerinde bulunan iki mantar türünden farklı izokumarin türevleri izole edilmiştir [4].





(4)

(a; $R^1 = H$, $R^2 = OH$) (Hidrojenol)
 (b; $R^1 = OH$, $R^2 = OMe$) (Filodusinol)

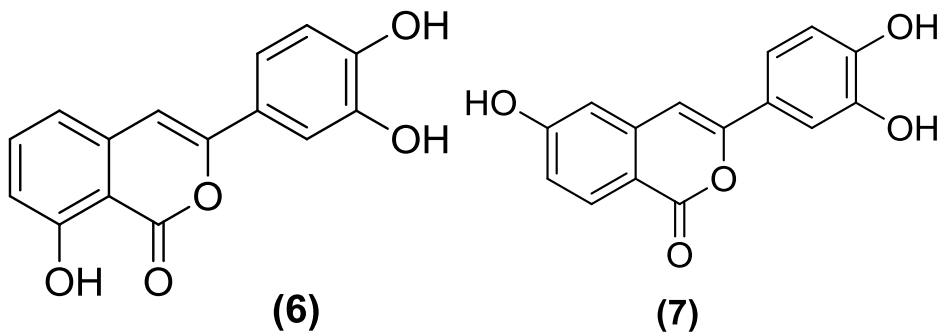


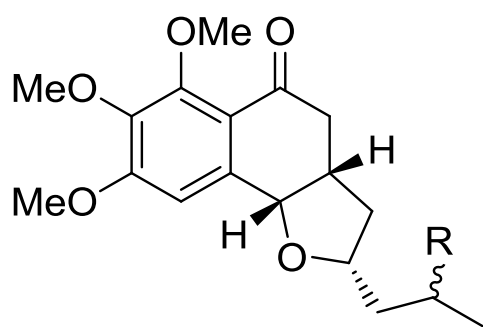
(5)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

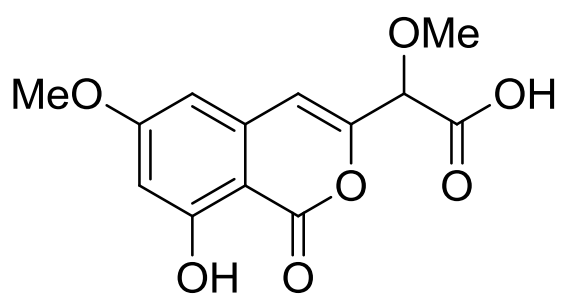
2.1. İzokumarinlerin Farmokolojik Önemi

Doğal olarak bulunan izokumarinlerden farklı olarak fonksiyonlu izokumarin türevleri değişik farmokolojik aktivite göstermişlerdir. Örnek olarak 6 nolu ve 7 nolu bileşik olarak gösterilen tümberginal izokumarinler önemli antidiabetik özellikler göstermiştir [11]. 8 Nolu bileşik olarak simgelenen izokumarin türevi olan ve planifalin ismi ile bilinen bir naftopiranondimeri, mevcut mutajenik özelliklerinin yanısıra stotoksik özelliklerde göstermişlerdir [12]. Son zamanlarda 9 ve 10 nolu bileşik olarak simgelenen yeni izokumarinler farklı bakterilere karşı önemli derecede antifungal, antibakteriyel ve antialgal aktiviteye sahip olduğu tesbit edilmiştir [13]. NM-3 (9 Nolu bileşik) olarak gösterilen izokumarin Stogen'in doğal bir analogudur ve önemli derecede antitümör aktivite gösterir [10]. Doğada bromlu bileşiklerin fazla miktarda bulunmasından dolayı, brom türevli izokumarinler (10 ve 11 nolu bileşikler) ile 3,4-dihidro izokumarinler (12 ve 13 nolu bileşikler) önemli derecede ilgi çekmişlerdir [7]. Bütün bu bileşikler arasında dihidro izokumarinler antibakteriyel ve antifungal aktiviteye karşı test edildiğinde önemli aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir. Piranon izokumarin halkasına yapışık beşli veya altı halkalı heterosiklik bileşikli izokumarinler doğada az bulunurlar. Örneğin; 14 nolu bileşik olarak simgelenen bileşik tieno [2,3-c] piranonlar ve bunların bazıları parazitleri yok etme özelliği gösterdiği tesbit edilmiştir [14].

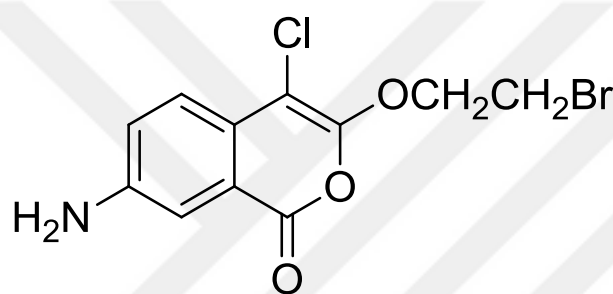




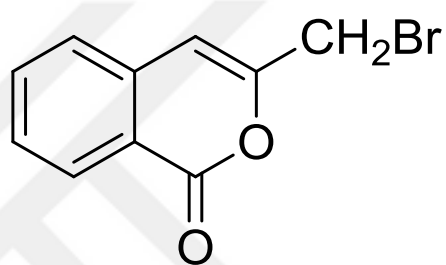
(8)



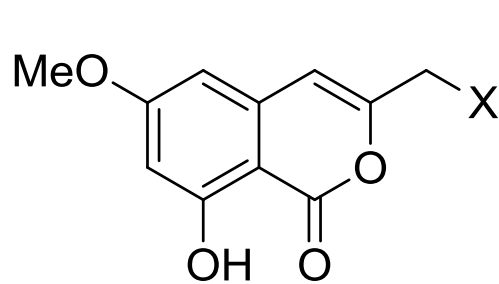
(9)



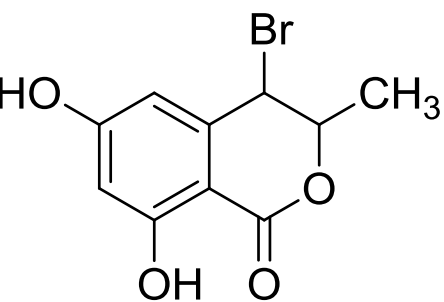
(10)



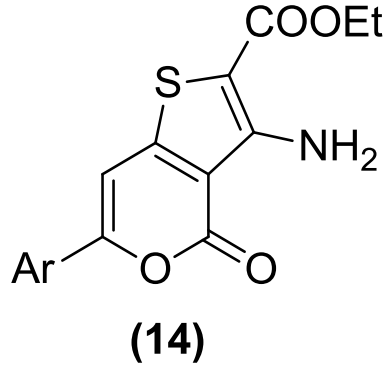
(11)



(12)

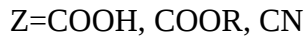
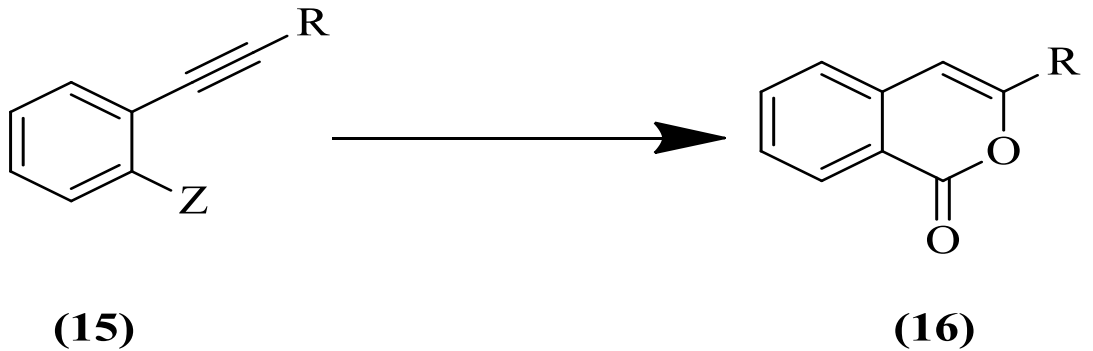


(13)



2.2. İzokumarin Sentez Yöntemleri

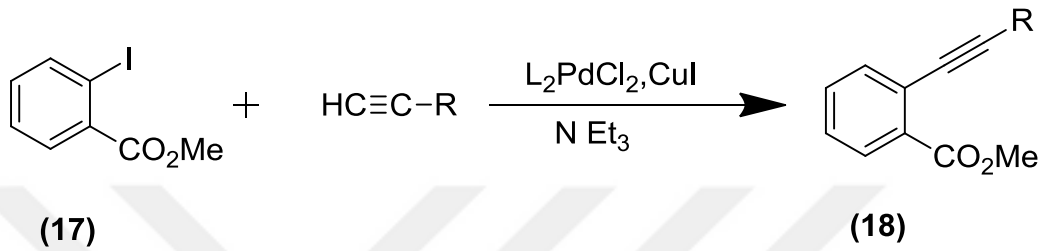
Geleneksel veya geçiş metal katalizli reaksiyonlar yardımı ile izokumarinlerin sentezine yönelik önemli çabalar sarfedilmiş ve yeni yeni metodlar geliştirilmiştir (Şekil 1.1). Bu yöntemler arasında önemli bir yere sahip olanı Sonogashira tip eşleşme tepkimesidir. Bu yöntemde, bir karboksilat veya üçlü bağa sahip bir ekovalent gruba sahip alkinlerin elektrofilik veya geçiş metal ortamı halkalaşması söz konusudur. Ve bu yöntem izokumarin halkasının sentezinde en çok tercih edilen yöntemdir denilebilir [15-16]. Böylece mineral asitleri, geçiş metal katalizörleri veya halojenleri gibi çok sayıda reaktif ajan varlığında 2-(1-alkinil) benzoik asitler / esterler veya amitlerin halkalaşma tepkimeleri neticesinde çok sayıda farklı izokumarin türevi sentezlenebilir. Bu sentezlerle ilgili genel bir şema, Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Tüm bu metodların ayrı ayrı açıklamaları aşağıdaki kısımlarda detaylıca tartışılmıştır.



Şekil 2.1. İzokumarin genel sentez şeması

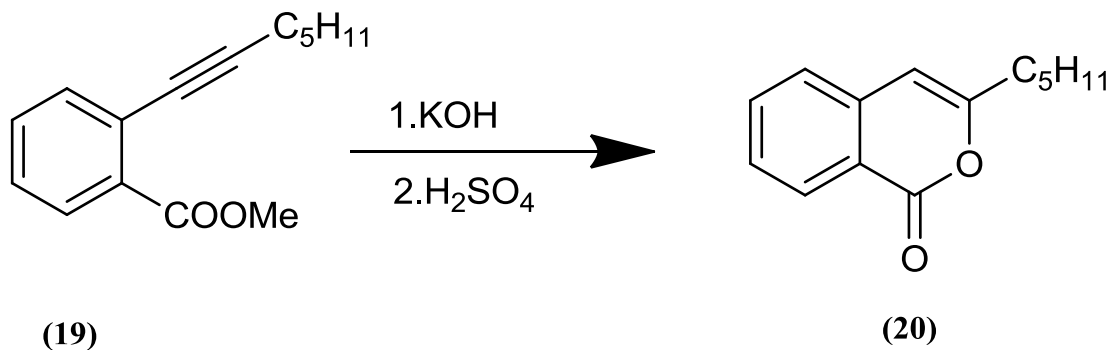
2.2.1. Mineral asit ortamalı halkalaşma ile izokumarin sentezi

İzokumarinin iki basamaklı sentezi burada rapor edilmiştir. Şekil 1.2’de gösterildiği gibi ilk basamak orto- iyodobenzoik ester (17 nolu bileşik) ve bir terminal (uç) alkin kullanılarak palladyum tuzu ve bakır katalist varlığındaki tepkimesidir. Bu tepkime neticesinde 2- alkinil benzoik ester (18 nolu bileşik) Sonogashira şartları altında oda sıcaklığında ve şartlarındaki sentezi aşağıdaki gibigerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2. Mineral asit ortamalı halkalaşma şeması (2-(-1-alkinil) benzoik ester sentezi

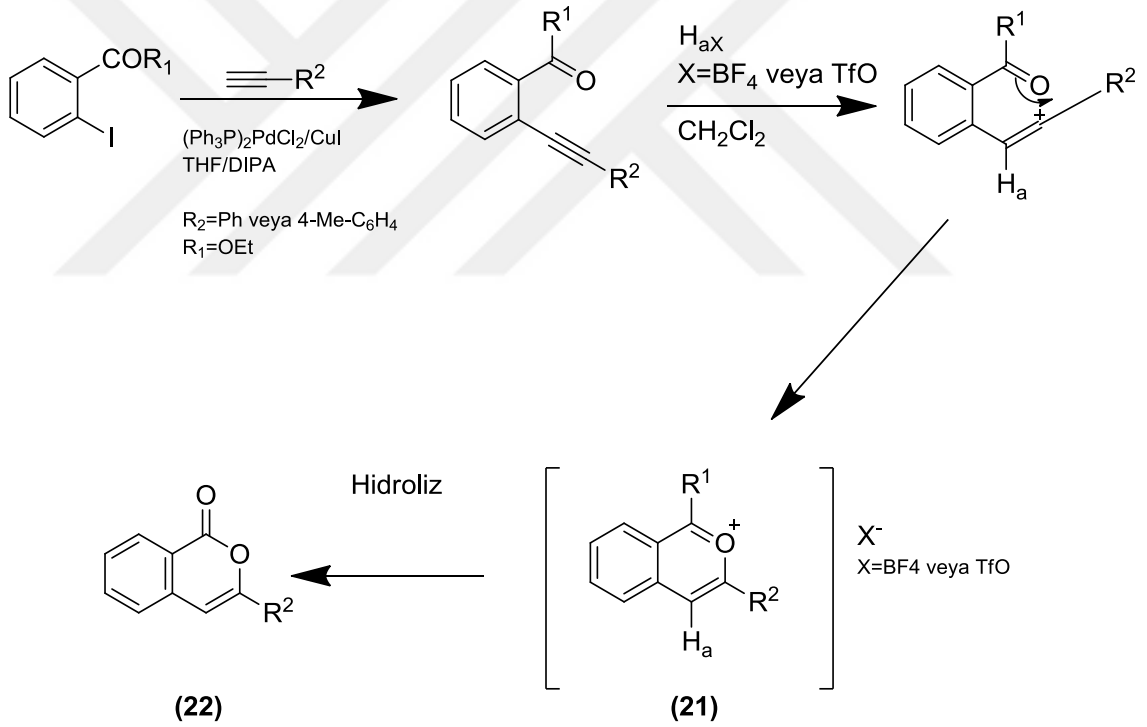
Mineral asit tarafından polarize edilmiş karboksilat grubunun alkin grubuna regioselektif bağlanmasıyla molekül için halkalaşma ile tek bir ürün halinde ayrılmasına neden olan Metil 2- heptinilbenzoat (19 nolu bileşik) bileşiğinin sabunlaşma tepkimesiyle izokumarin (20 nolu bileşik) bileşiği sentezlenmiştir. Buna yönelik mekanizma Şekil 2.3’de gösterilmiştir [17]. Bir ftalit türevine neden olan beş üyeli halkanın oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum izokumarin sentezindeki Sonogashira reaksiyonunun uygulamasındaki ilk örneklerden biridir [18]. Bu eşleşme-halkalaşma stratejisine bağlı olarak çok sayıda izokumarin türevlerinin sentezine yönelik metodlar sonradan geliştirilmiştir.



Şekil 2.3. 2- Metil 2- heptinil benzoatın sabunlaşma/asitleşme şeması

2.2.2. İzobenzo pirilyum tuzlarıyla izokumarin sentezi

Kompleks heterosiklik iskelet yapısına sahip bileşiklerin sentezi için uygun genetik ve ara ortamlar sağlayarak organik sentezlerde kullanılan pirilyum tuzları izokumarin ve türevlerinin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ortoiyodobenzoik esterlerde Sonogashira metoduyla izobenzopirilyum tuzu için uygun bir alkin Şekil 2.4 olarak gösterilen şemada sentezlenmiştir. Floroborik asit (HBF_4) ve trifilik asit (TpOH) gibi güçlü asitler kullanılarak halka kapanmasıyla (21 nolu bileşik) olarak gösterilen tuz sentezlenmiştir. Ilıman şartlarda tetrafloroborat tuzlarının yavaş hidrolizi ile ilgili izokumarin türevi (22 nolu bileşik) bir kaç saat içerisinde sentezlenmiştir [19]. Kararsız tetrafloroborat tuzlarının kullanıldığı bu çok basamaklı sentez yöntemi 3-süstitüe izokumarinlerin sentezinde etkili bir yöntem olmuştur.

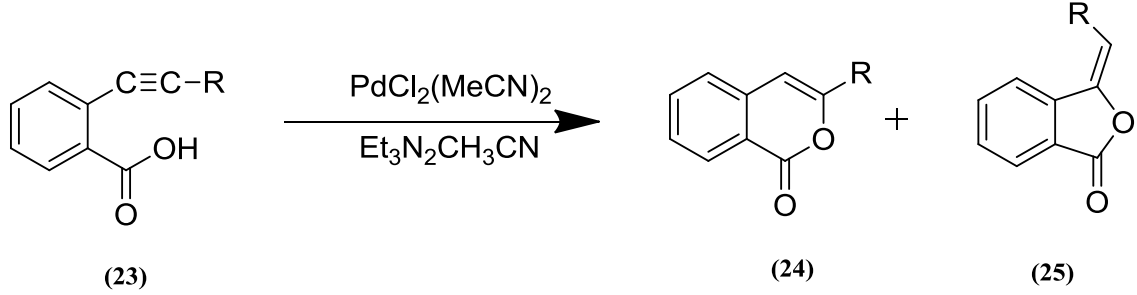


Şekil 2.4. İzobenzo pirilyum tuzlarından izokumarin türevlerinin sentezi şeması

2.2.3. Palladyum ortamı halkalaşma ile izokumarin sentezi

2-(1-Alkinil) benzoik asitin trietilamin ve Pd(II) katalitik ortamındaki halkalaşması sonucu çoğunluk ürün halinde 3-süstitüe izokumarin türevlerinin sentezi gerçekleşmiştir (Şekil 2.5). Bu tepkime mekanizmasında çok sayıda palladyum

katalizörü kullanılmış ancak $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gibi katalistler daha az aktivite gösterirken $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ gibi katalistler de iyi derecede sonuç göstermiştir.



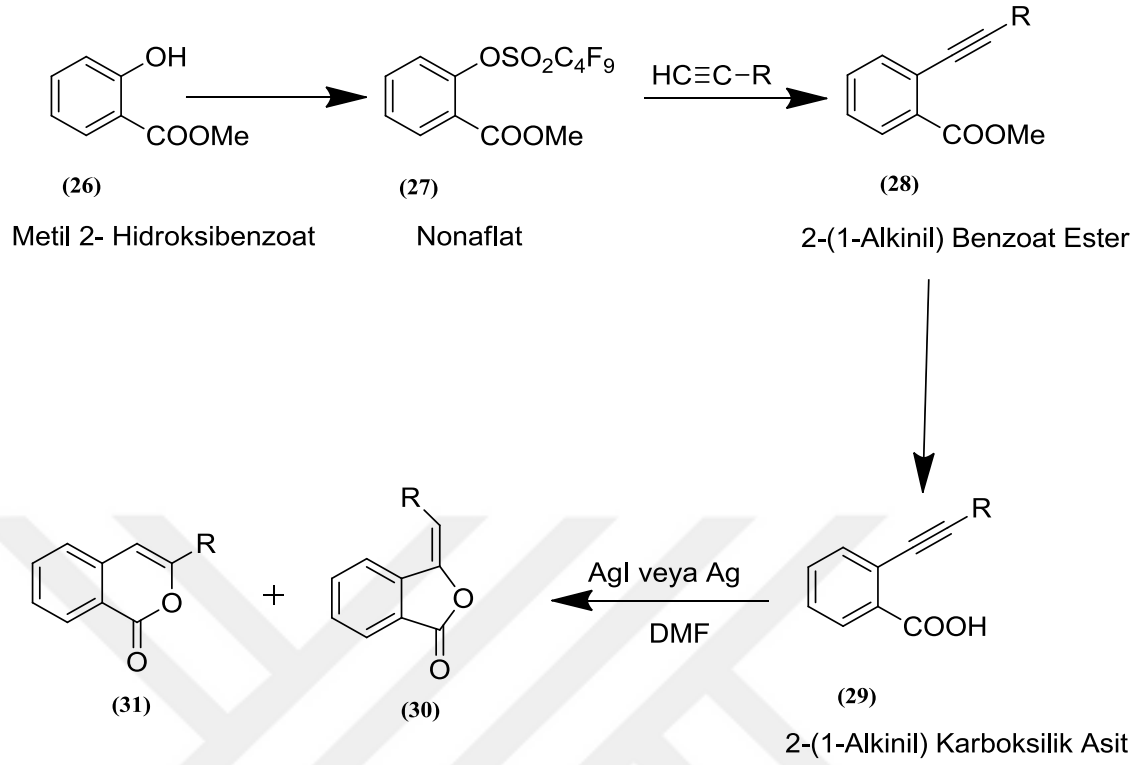
	(24)	(25)
R=Me	81%	----
R=Bu	73%	----
R=t-Bu	48%	38%
R=Ph	56%	23%
R=Ph	64%	----

Şekil 2.5. Palladyum ortamı halkalaşma tepkimesi ile izokumarin sentezi

Yapılan çalışmada çözücülerin ve bazların da etkileri araştırılmıştır. Asetonitril bileşiğinin en uygun çözücü olduğu ve bu ortamda eklenen bir baz ile halkalaşma tepkimesinin kolaylıkla gerçekleştiği belirtilmiştir [14]. Regio seçicilik, sterik engel gibi etkenlerden dolayı (24 nolu bileşik) izokumarin bileşiğinin temel ürün olduğu ftalit türevlerinin (25 nolu bileşik) ise azınlık ürün olduğu gözlemlenmiştir.

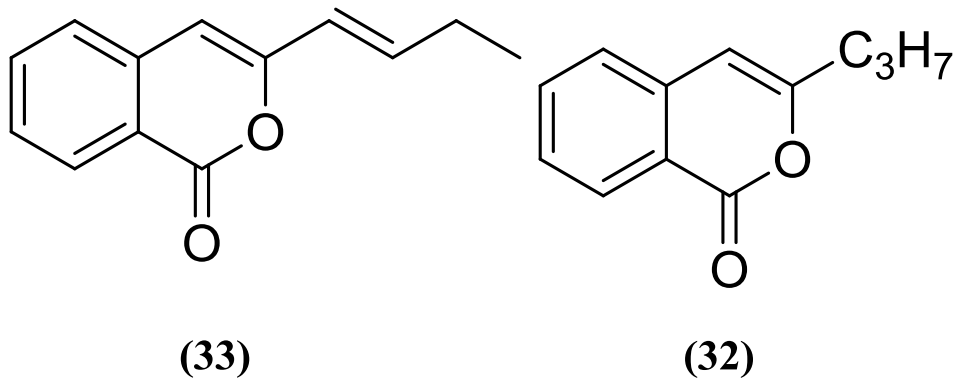
2.2.4. Gümüş katalizli hetero halkalaşma ile izokumarin sentezi

Dört basamaklı izokumarin türevlerinin sentezinde anahtar basamak 2-(1-alkinil) benzoik asitin gümüş ortamı molekül içi halkalaşma tepkimesidir ve bu tepkime Şekil 2.6' da gösterilmiştir. Bu sentez aşağıdaki temel basamakları içermektedir. Bunlardan birincisi ticari olarak elde edilebilen metil 2- hidroksibenzoatların (26 nolu bileşik) nonaflatlara (27 nolu bileşik) dönüşümü, ikincisi nonaflat bileşiğinin Pd katalizli alkinasyonu, üçüncüsü 2-(1-alkinil) benzoat esterlerinin (28 nolu bileşik) karboksilik asite (29 nolu bileşik) dönüşümü ve son durak olarak gümüş veya gümüş tuzu katalitik ortamında bu karboksilik asitlerin nihai ürün olan izokumarine yani palladyum katalizli izokumarin eldesindeki (30 nolu bileşik) ve (31 nolu bileşik) ftalit bileşiklerine dönüşüm tepkimesidir [20,21].



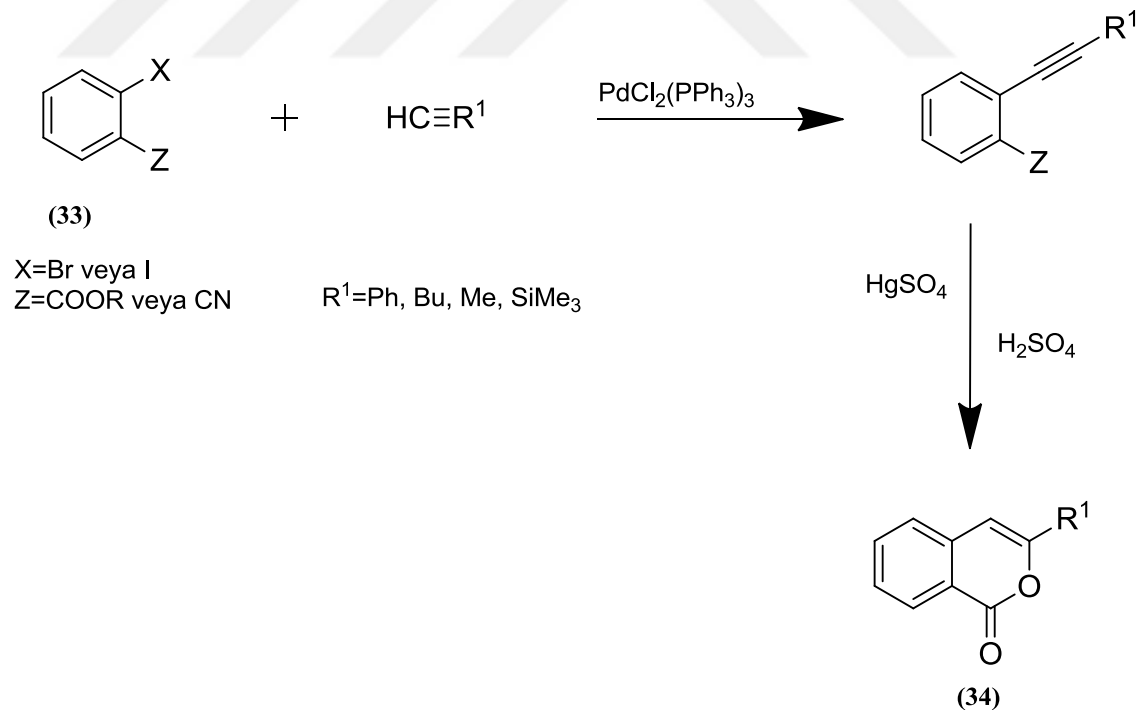
Şekil 2.6.Gümüş ortamalı halkalaşma tepkimesi ile izokumarin sentezi

Bu yöntem izokumarin türevlerinin sentezi için uygun olmasına rağmen molekül içi halkalaşmadan dolayı yan ürün olarak ftalit (30 nolu bileşik) bileşikleride oluşabilmektedir. Fakat yinede doğal olarak bulunan 3-propinil izokumarin (32 nolu bileşik) ve artemidin (33 nolu bileşik) gibi bazı izokumarin türevleri bu metod kullanılarak sentezlenmiştir.

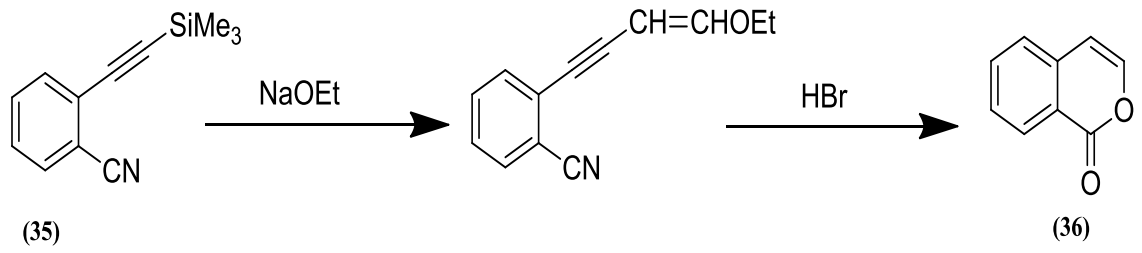


2.2.5. Civa (Hg) varlığında halkalaşma ile izokumarin sentezi

2-(1-Alkinil) benzoik asit esterinin (33 nolu bileşik) veya 2-(1-alkinil) benzonitril yada 2-(1-alkinil) benzamitin sülfürik asit içerisinde çözünmüş civa tuzlarının varlığındaki halkalaşması ile Şekil 2.7 olarak gösterilen 3- süstitüe izokumarin (34 nolu bileşik) türevlerinin eldesi başarılmıştır [22,23]. Şekil 2.7 olarak gösterilen, alkin çıkış maddesi halojenür ve bir terminal (uç) alkin arasındaki geleneksel Sonogashira eşleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Seyreltik sülfürik asit içerisinde sentezlenen alkin çıkış maddesi civa sülfat içerisinde ısıtıldığı zaman Şekil 2.7 olarak gösterilen 3-süstitüe izokumarin türevi olan bileşik elde edilmiştir. Aynı şartlar altında ortohalobenzonitrillerden elde edilen alkinler kullanılarak izokumarin türevleri elde edilmelerine rağmen bu bileşiklerin verimleri düşük seviyededir. Öte yandan 2-(1-alkinin) benzonitril (35 nolu bileşik) çıkış maddesi olarak kullanıldığında süstitüe olmayan izokumarin (36 nolu bileşik) türevi Şekil 2.8 olarak gösterilen tepkime şeklinde sentezlenebilmektedir.

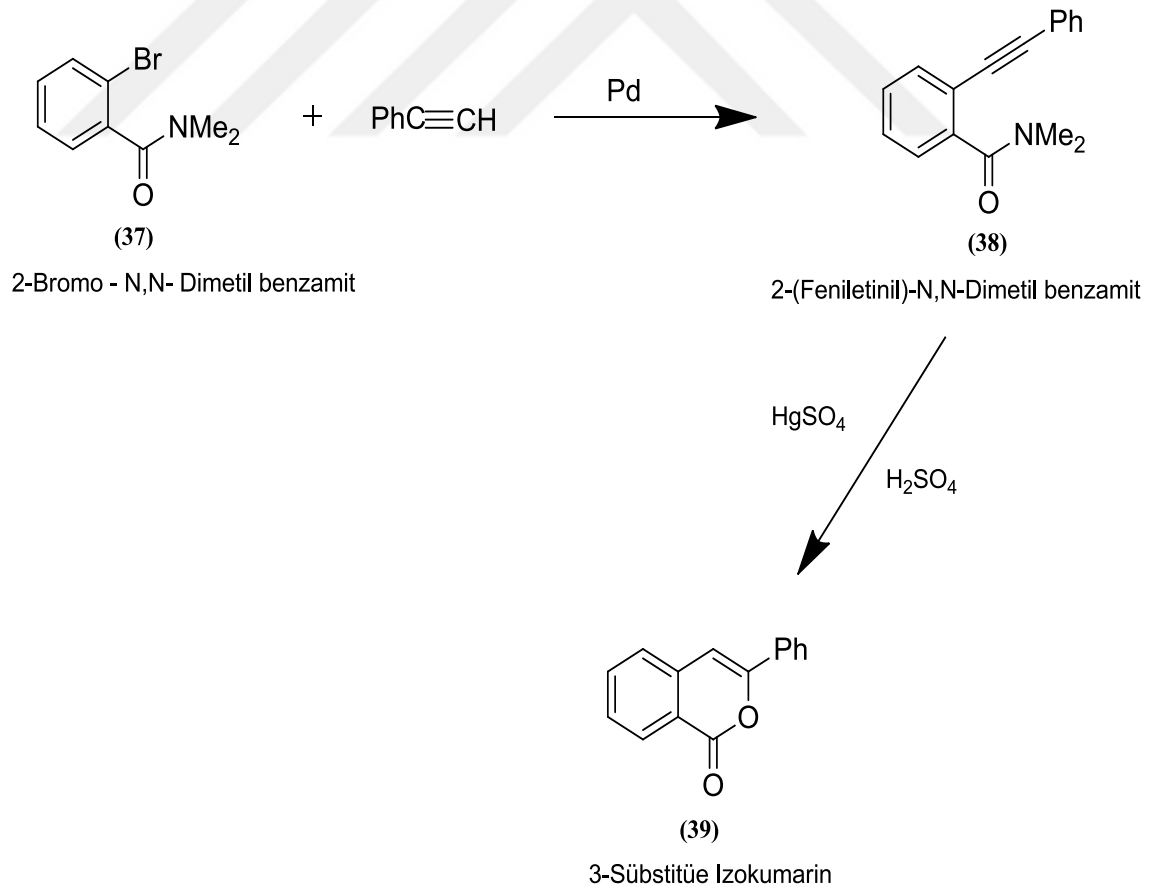


Şekil 2.7. Civa ortamı halkalaşma tepkime ile izokumarin sentezi

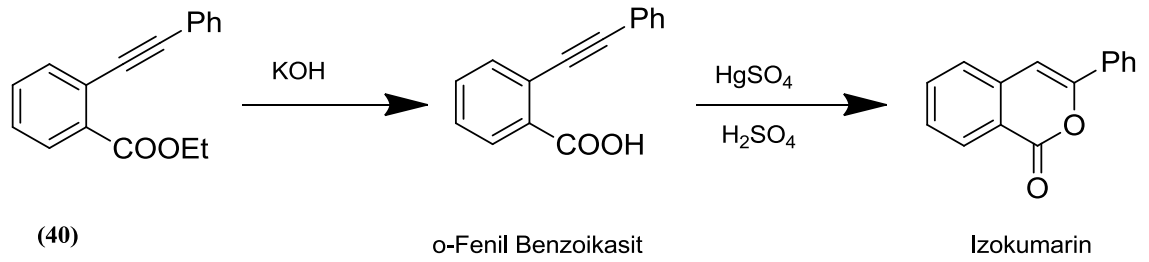


Şekil 2.8. Sübstitüe olmayan izokumarin sentezi

2-Bromo - N,N- dimetil benzamit (37 nolu bileşik) fenil asetilen ile eşleşme reaksiyonu sonucu 2-(feniletinil)-N,N-dimetilbenzamid (38 nolu bileşik) sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşiğin seyreltik sülfürik asit içerisinde civa sülfat ile etkileştirilmesinden Şekil 2.9 olarak gösterilen 3-sübstitüe izokumarin (39 nolu bileşik) elde edilmiştir. Ancak orto-feniletinilbenzoik (40 nolu bileşik) asit gibi karboksilliasitin benzer şartlarda kullanılması ile Şekil 2.10 olarak simgelenen izokumarin türevinin %18 gibi düşük bir verimle sentezlendiği görülmüştür. Buradan karboksilik asit kullanımının daha az etkili olduğu bildirilmiştir.



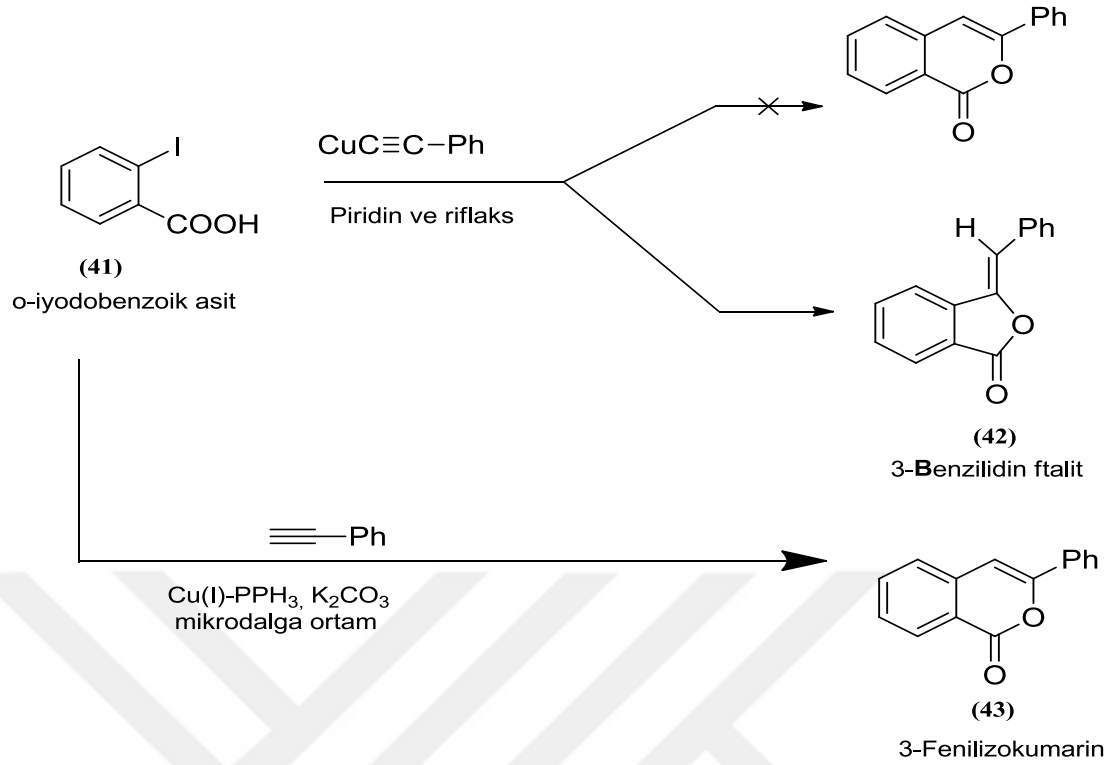
Şekil 2.9. Amit halkalaşması ile izokumarin eldesi



Şekil 2.10. Civa ortamlı karboksilik asit halkalaşma ile izokumarin sentezi

2.2.6.Bakır (Cu) ortamlı izokumarin sentezi

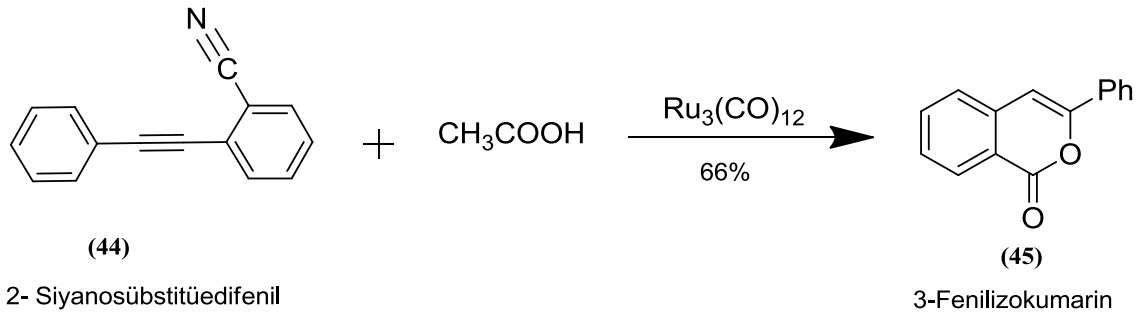
1963 senesinde Castro ve arkadaşları orto- iyodobenzoikasitin (41 nolu bileşik) terminal alkinlerden üretilen bakır asetitler ile reaksiyonunu incelemişler ve elde edilen ürünlerin izokumarin türevleri olduklarını iddaa etmişlerdir [24]. Şekil 2.11 gösterilen şema bu tepkimeye aittir. Buna rağmen sonraki yaptıkları çalışmada önceki bildirdikleri 3-fenil izokumarin bileşiğinin (42 nolu bileşik) yapısını 3-benzilidin ftalit olarak düzeltmişlerdir [25]. Bu şartlar altında izokumarin türevlerinin hazırlanması başarılı olmamasına rağmen buna benzer bir strateji daha sonraları izokumarin türevlerini de içerisinde barındıran altılı halkalı ürünlerin eldesinde kullanılmıştır [26,27]. Ayrıca 3- fenilizokumarin sentezi (43 nolu bileşik) orto-iyodobenzoik asitin fenil asetilen ile Cu(I)-PPh₃ ve K₂CO₃ katalist sisteminin varlığında mikrodalga altındaki reaksiyonu ile sentezi başarılmıştır [28,29]. Son olarak 3-aril-5-nitro izokumarin türevleri, 2-iyodo-3-nitro benzoikasitin aril alkinil Cu(I) reaktifi ile reaksiyonundan hazırlandığı rapor edilmiştir [30]. Reaksiyon Cu- katalizli halka kapanması tepkimesini takip eden Castro - Stephens eşleşme tepkimesi üzerinden yürümüştür. HgSO₄-PhSeCl ve ICI gibi geniş bir reaktif ajan varlığında 2- alkinil -3-nitrobenzoat esterlerinin halkalaşma çalışmaları altı üyeli halkalı ürünlerin eldesinde elektrofilik özelliğinden dolayı nitro grubunun temel rol oynadığını göstermiştir.



Şekil 2.11. o-iyodobenzoikasitin bakır re ajanlarla tepkimesi sonucu izokumarin eldesi

2.2.7. Rutenyum ortamlı halkalaşma ile izokumarin sentezi

2- Siyanosübtüedifenil (44 nolu bileşik) ile asetilen Ru- katalizör sistemi varlığında 3-sübtitüe izokumarin türevinin (45 nolu bileşik) sentezinde molekül içi halkalaşmayla elde edilmiştir. Şekil 2.12 olarak gösterilen şema Ru- katalizör varlığında 2-siyano sübtitüedifenil asetilenin asetik asit veya formik asit içerisinde riflaks edilmesi ile 3-fenilizokumarin elde edilmiştir [31]. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ katalizörünün rol aldığı diğer bir detaylı çalışmada katalist sisteminin önemi vurgulanmış ve katalizörün kullanılmadığı reaksiyonun gerçekleşmediği bildirilmiştir. Her ne kadar tepkime gerçekleşse de reaksiyon mekanizmasının nasıl işlediği tam olarak anlaşılamamış, su varlığında tepkime gerçekleşmezken, izokumarin halkasındaki oksijenin asetik asitten kaynaklandığı önerilmiştir.



Şekil 2.12.Ru- ortamlı izokumarin Sentezi

2.3.Termal Bozunma Kinetiği

Termogravimetrik bulgulardan yola çıkarak aktivasyon enerjisi ve eksponansiyel faktör gibi önemli kabul edilebilecek bilgileri kabul etmek için pek çok analiz metodu önerilmiştir. Tüm kinetik bilgiler farklı metotlar kullanılarak deneylerden elde edilebilir. Tüm kinetik çalışmalar izotermal dönüşüm hızının, $d\alpha/dt$, sıcaklığa bağlı hız sabiti (k) ve sıcaklıktan bağımsız olan dönüşüm fonksiyonuna (α) doğrusal olarak bağlı olduğunu kabul eder. Yani;

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

bağıntısı elde edilir. Bu ifade, dönüşüm hızının sabit sıcaklıkta reaktantkonsantrasyondaki azalmanın ve hız sabitinin fonksiyonu olarak açıklar. Arrhenius eşitliğine göre:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Burada, A sıcaklıktan bağımsız olduğu farz edilen eksponansiyel faktör, E aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık ve R gaz sabitidir. Yukarıdaki bağıntılar birleştirildiğinde

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

bağıntısı bulunur. Eğer örnek sıcaklığı kontrollü ve sabit ısıtma hızı ile değişirse, $\beta=dT/dt$, dönüşüm derecesindeki değişim sıcaklığın fonksiyonu olarak analiz edilebilir. Bu sıcaklık ısıtma süresine bağlıdır. Bu nedenle dönüşüm hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$$

ve üstteki eşitlik ile birleştirildiğinde:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin başlangıç sıcaklığından (T_0) ve bozunmaya karşılık gelen sıcaklığa (T_p) integrali alındığında, ve eğer T_0 düşük bir değere sahipse $\alpha = 0$ olarak kabul edilirse, aşağıdaki integral denklemi elde edilir.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Burada $g(\alpha)$ dönüşümün integral fonksiyonudur. Polimerlerin olması durumunda, bozunmaprosesi ya bir sigmodial fonksiyon ya da azalan bir fonksiyon üzerinde ilerler. Bu fonksiyonlar bilinen kinetik metotlarda uygulanarak dinamik TGA eğrilerinden reaksiyon mekanizmalarının tahmininde kullanılır. Bu fonksiyonlar katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için ilerde tablo halinde verilecektir.

Bu tez çalışmasında izokumarin türevli yeni bir polimer olan poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) polimerinin kinetiğinin değerlendirilmesi için Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz-Metzger kinetik metotları kullanıldı. Bu metotların tamamı üstteki integral denkleminin farklı yaklaşık çözümlerinden elde edilmiştir.

Flynn-Wall-Ozawa metodu reaksiyon mertebesini bilmeye gerek kalmadan aktivasyon enerjisini belirlemeye yarayan integral metotlarından biridir [32, 33]. Verilen dönüşüm değerleri aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılır. Flynn-Wall-Ozawa metodunda aşağıda verilen eşitlik kullanılır:

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E}{RT}$$

burada β ısıtma hızıdır ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$). Bu denkleme göre aktivasyon enerjisi $\log \beta - (1000/T)$ grafiğindeki eğimden hesaplanır. Eğim, $(-0.457 E/R)$ değerine eşittir. Bu metotta $\log \beta$

ve (1000/T) arasında bir linerlik mevcut olduğundan bütün yüzde dönüşümler için eğriler birbirine paraleldir.

Diğer kinetik metodu Kissinger metodudur. Bu metodun eşitliği aşağıdaki gibidir [34]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E} + \ln [n(1 - \alpha_{\max})^{n-1}] \right\} - \frac{E}{RT_{\max}}$$

Burada; T_{max}, bozunmanın maksimum hızda gerçekleştiği sıcaklığına karşılık gelir ve dTG'den belirlenir. $\alpha_{\max}$ maksimum dönüşüm, n reaksiyon derecesi olarak tanımlanır. Aktivasyon enerjisi, $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 'ya karşı 1000/T_{max} grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Mevcut çalışmada, poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) polimerinin termal bozunma mekanizmasını belirlemek için Coats-Redfern metodu kullanıldı. Bu metot, aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır.

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$

Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan g(α) fonksiyonları (Çizelge 2.1) herbir g(α) fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 'e karşı 1000/T grafiğinin eğiminden kolaylıkla hesaplanabilir. Herbir grafik doğrusal bir eğri verir [35].

Diğer integral metodlarından biri olan Tang metodunun eşitliği şu eşitlikle hesaplanır:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.89466100}} \right] = \left[\ln \frac{AE}{\beta R} + 3.63504095 - 1.89466100 \ln E \right] - 1.00145033 \frac{E}{RT}$$

$\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ e karşı 1000/T grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanabilir [36]. Bir diğer yöntem olan Madhusudanan metodunda ise aktivasyon enerjisinin ve katı hal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir [37]:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}} \right] = \left[\ln \frac{AE}{\beta R} + 3.772050 - 1.921503 \ln E \right] - 1.000955716 \frac{E}{RT}$$

$\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$ grafiğinden elde edilen eğim, $-1.000955716E/R$ değerine eşittir. Ve bu değer ile her bir $g(\alpha)$ fonksiyonu için aktivasyon enerjisi bulunur.

Katı hal bozunma mekanizmalarının ve aktivasyon enerjilerinin doğruluğunu tespit etmek için, bulunan değerler, Van Krevelen ve Horowitz-Metzger kinetik metotları ile karşılaştırıldı. Van Krevelen metodu eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$\log g(\alpha) = \log B + \left(\frac{E}{RT_r} + 1 \right) \log T$$

T_r referans sıcaklıktır. Bu sıcaklık, termogravimetrik bozunmadan hesaplanan maksimum bozunma hızına karşılık gelen T_{max} sıcaklığı olarak alındı. Her $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, $\log g(\alpha)$ ' ya karşı $\log T$ grafiğinin eğiminden belirlenir [38]. Bu metoda benzer olarak Horowitz-Metzger metodu da yaklaşık integral denklem çözümü kullanmaktadır. Burada karakteristik bir sıcaklık olan θ sıcaklığı kullanılmaktadır. $\theta = T - T_r$ değerine eşittir. En son olarak Horowitz-Metzger metodunda aşağıdaki eşitlik elde edilir [39].

$$\ln g(\alpha) = \frac{E\theta}{RT_r^2}$$

$\ln g(\alpha) - T$ grafiğinden elde edilen eğim, E/RT_r^2 değerine eşittir. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonlarına göre her bir $g(\alpha)$ fonksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanır [40].

Çizelge 2.1. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları

Sembol	$g(\alpha)$	Katı hal mekanizması
Sigmoidal eğriler		
A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 1)
A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 2)
A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Çekirdekleşme ve büyüme (Avrami eşitliği 3)

Yavaşlama Eğrileri		
R ₁	α	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Tek boyutlu hareket)
R ₂	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Alan daralması)
R ₃	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Faz sınırı kontrollü reaksiyon (Hacim daralması)
D ₁	α^2	Tek boyutlu yayılma
D ₂	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Çift boyutlu yayılma
D ₃	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Üç boyutlu yayılma (Jander eşitliği)
D ₄	$(1-\frac{2}{3}\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$	Üç boyutlu yayılma (Ginstling-Brounshtein eşitliği)
F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	Partikül üzerinde tek çekirdekli rasgele çekirdekleşme
F ₂	$1/(1-\alpha)$	Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme
F ₃	$1/(1-\alpha)^2$	Partikül üzerinde iki çekirdekli rasgele çekirdekleşme

Çizelge 2.1. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları (devamı) şeklinde olup bu tez hazırlanırken bu fonksiyonlardan faydalanılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- ✓ 2-Karboksibenzaldehit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Monokloraseton (Sigma-Aldrich)
- ✓ Sıvı brom (Sigma-Aldrich)
- ✓ Sodyum metakrilat (Sigma-Aldrich)
- ✓ Glasial asetik asit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Trietil amin (Sigma-Aldrich)
- ✓ Azobisisobütironitril (AIBN) (Merck, 75%)
- ✓ Magnezyum sülfat, sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Tetrahidrofuran, kloroform, N,N-dimetil formamit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Etanol, metanol
- ✓ Azot gazı

3.2. Kullanılan Cihazlar

- ✓ FT-IR Cihazı/ Perkin Elmer Spectrum 100
- ✓ NMR Cihazı/Bruker 300 MHZ NMR spectrometer
- ✓ SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA Sistemi
- ✓ Perkin Elmer DSC 8000
- ✓ Hassas Terazı/Precisa –B220A
- ✓ Evapratör/BUCHI-Rotavapor R-210
- ✓ Vakumlu Etüv/ Nüve EV018
- ✓ Termostatlı yağ banyosu/Wisebath
- ✓ Isıtıcı manyetik karıştırıcı/VELP-ARE
- ✓ Cam malzemeler; polimerizasyon tüpleri, termometre, huni, beher, baget, damlalık, pipet, süzgeç kâğıdı, numune şişeleri

3.3. 3-Asetil İzokumarin Sentezi

Üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içerisine 2-karboksibenzaldehit (2,33 g, 1,53 mmol), monokloraseton (0,14 g, 1,53 mmol) ve TEA (0,15 g, 1,53 mmol) konuldu. Ortam sıcaklığı 130 °C'ye ayarlandıktan sonra tepkime çözücüsüz ortamda 3 saat sürede gerçekleştirildi. Elde edilen ham ürün saf suda sırasıyla çöktürülerek ve sonrasında kurutularak 3-asetil izokumarin bileşiğinin saf olarak ayrılması sağlandı. Elde edilen saf ürün etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı [41,42]. Sentez şeması Şekil 3.1'de gösterildi.

3.4. 3-(2-Bromo Asetil) İzokumarin Sentezi

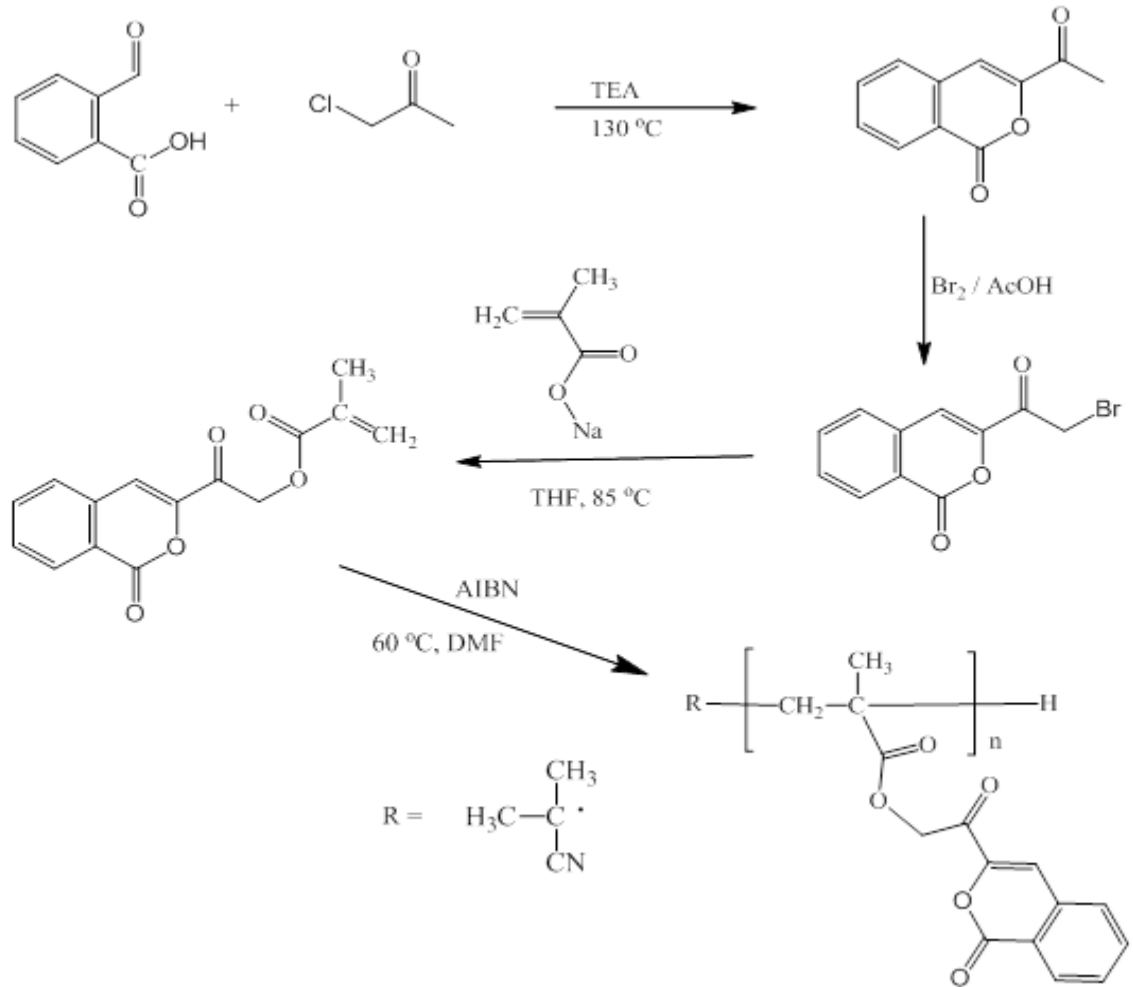
3-Asetil izokumarin (0,5 g, 1,87 mmol) bileşiği ve glasiyal asetik asit (50 mL) üç boyunlu bir reaksiyon balonuna eklenerek izokumarin bileşiğinin çözünmesi sağlandı ve akabinde reaksiyon ortam sıcaklığı 5 °C'ye ayarlandı. Öte yandan, sıvı brom (Br₂, 0,3 g, 1,87 mmol) 20 mL glasiyal asetik asit çözünerek 3-asetil izokumarin çözeltisine damla damla ilave edildi. Sıvı brom ekleme işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı saf suda çöktürüldü. Elde edilen ürün asetik asitte kristallendirilerek 3-(2-bromo asetil) izokumarin bileşiği sentezlendi [41]. Buna yönelik sentez şeması Şekil 3.1'de gösterildi.

3.5. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) Monomer Sentezi

Üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içine 3-(2-bromo asetil) izokumarin (0,5 g, 1,87 mmol), sodyum metakrilat (0,205 g, 1,90 mmol) ve THF (50 mL) eklenerek bir ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerinde 24 saat boyunca reflux edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve THF vakum altında uzaklaştırıldı. Sonrasında ham ürün saf su içinde çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen 2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) monomeri oda sıcaklığında kurutuldu. Monomerin sentezine yönelik sentez Şekil 3.1'de gösterildi.

3.6. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Homopolimerinin Sentezi

Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanarak 2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat monomerinin homopolimerizasyonu başarıldı. Bu amaçla, bir polimerizasyon tüpüne sırasıyla 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomeri (0,4 g), AIBN başlatıcısı (0,040 g, monomerin kütlece %10'nu) ve DMF çözücüsü (2 mL) eklendi. Reaktifler çözüldükten sonra çözelti 10 dakika süreyle Azot gazından geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve 48 saat süreyle polimerizasyon gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Polimer çözeltisi etanol içinde çöktürülerek poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat), poli(İKEMA), homopolimeri elde edildi. Polimer süzöldükten sonra 40 °C'de etüvde kurutuldu.

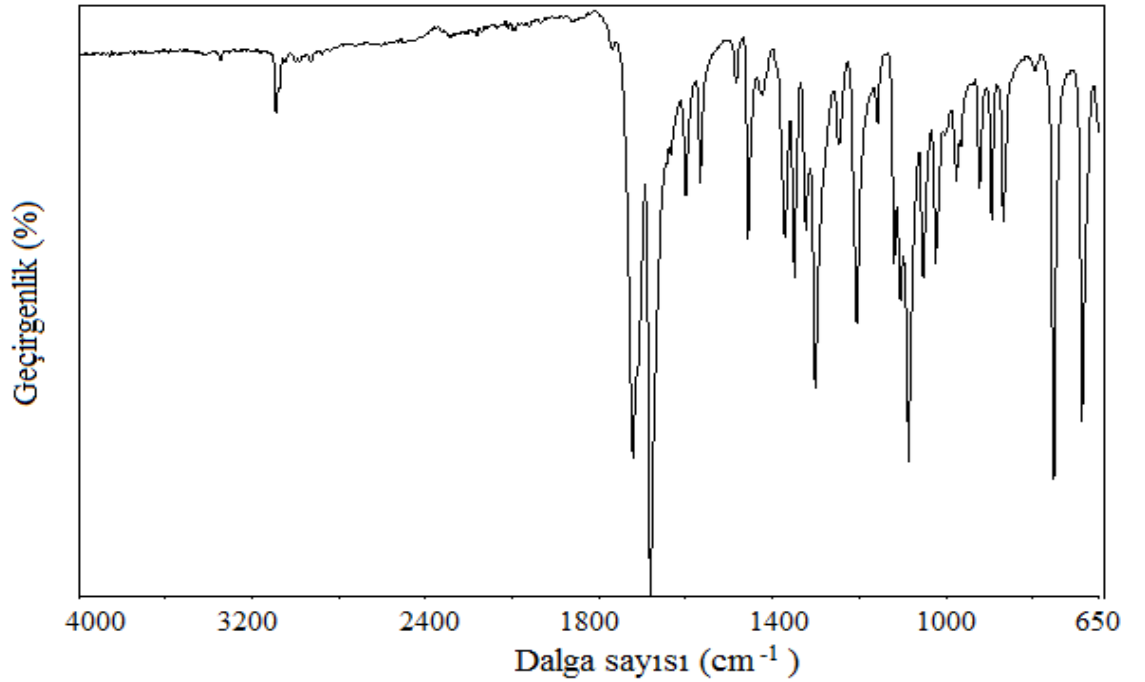


Şekil 3.1. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Homopolimerinin Sentezi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. 3-Asetil İzokumarin Bileşiğinin Karakterizasyonu

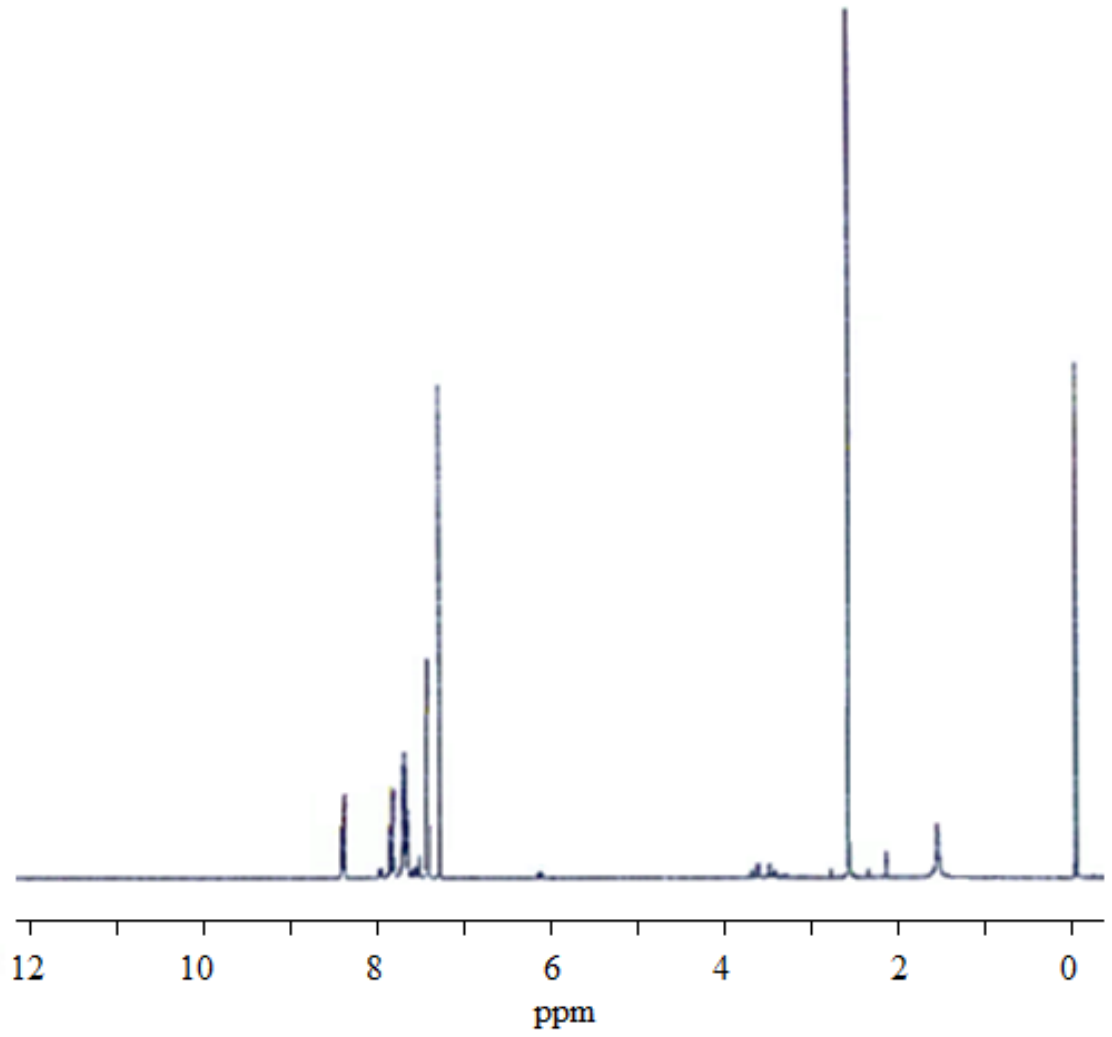
FTIR ve ^1H -NMR teknikleri kullanılarak 3-asetil izokumarin bileşiğinin karakterizasyonu yapıldı. Bileşiğin FTIR spektrumu Şekil 4.1’de, ^1H -NMR spektrumu ise Şekil 4.2’de verildi. Spektrum değerlendirmeleri sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’ de özetlendi.



Şekil 4.1. 3-Asetil izokumarin bileşiğinin FTIR spektrumu

Çizelge 4.1. 3-asetil izokumarin bileşiğinin FTIR spektrumu değerlendirmesi

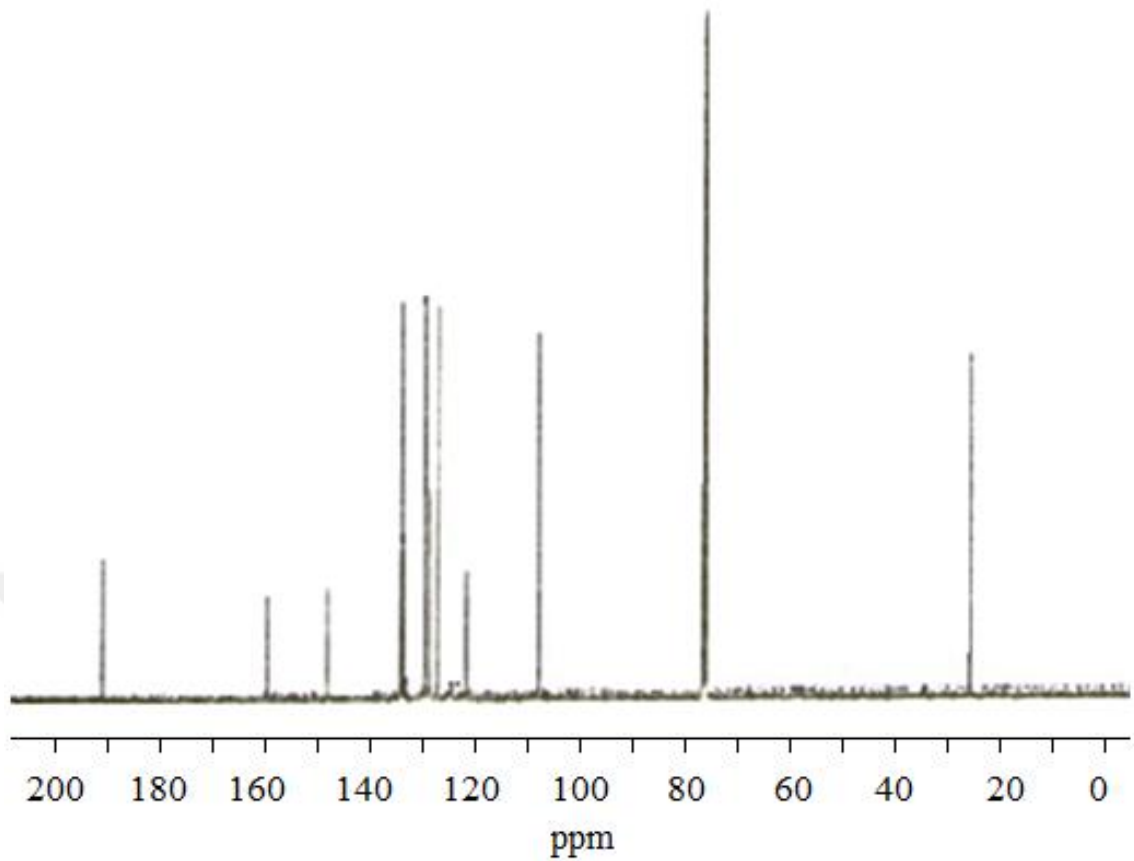
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3088-3048	Aromatik C-H gerilme titreşimi
3003-2881	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1721	İzokumarin halkasındaki keton C=O gerilme titreşimi
1678	İzokumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi
1643	İzokumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi
1600	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1086	C-O-C gerilme titreşimi



Şekil 4.2. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4.2. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8,39 (1H)	İzokumarin halkasındaki =CH- protonu
7.86 – 7.42 (4H)	İzokumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
2.61 (3H)	Asetil grubundaki –CH ₃ protonları
7.29	CDCl ₃ çözücü protonları



Şekil 4.3. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

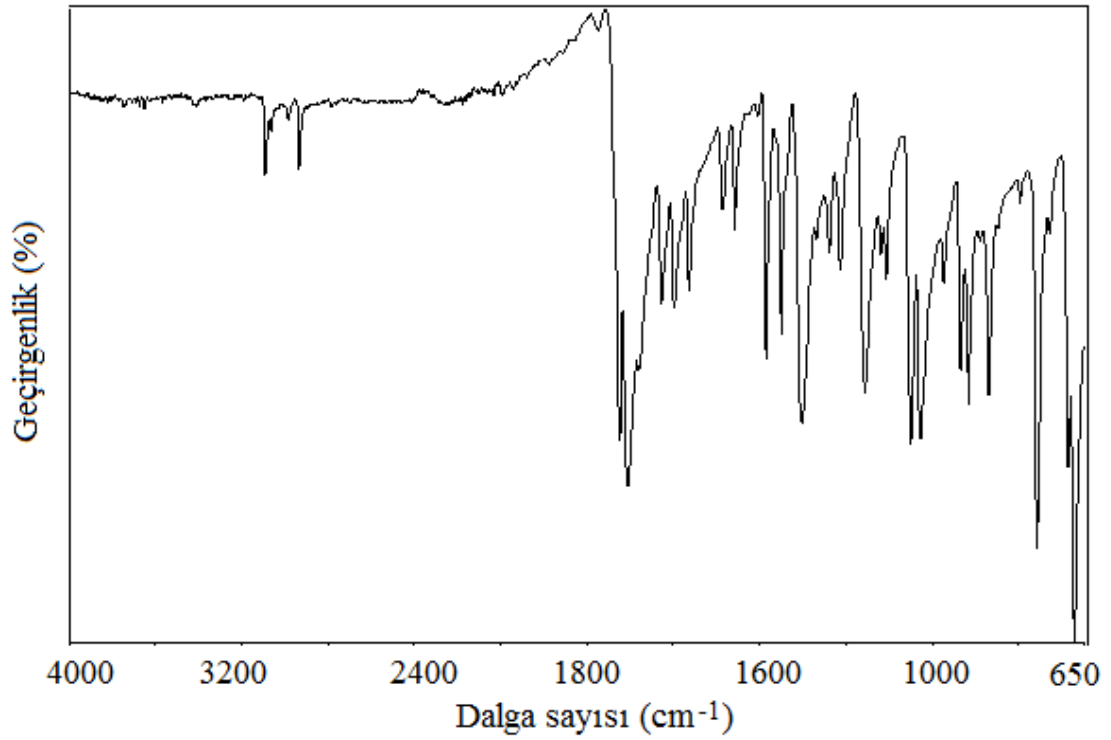
Çizelge 4.3. 3-asetil izokumarin bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
192.21 (1C)	Asetil grubundaki keton karbonil karbonu
160.93 (1C)	İzokumarin halkasındaki karbonil karbonu
149.39 (1C)	Asetil grubuna komşu izokumarin halkasındaki ipso karbonu
135.31-109.02 (7C)	İzokumarin halkasındaki alifatik ve aromatik C=C karbonları
26.18 (1C)	Vinil grubuna komşu $-\text{CH}_3$ karbonu
77.29	CDCl_3 çözücü piki

4.2. 3-(2-Bromo Asetil) İzokumarin Bileşiğinin Karakterizasyonu

İzokumarin yan dallı 3-(2-bromo asetil) izokumarin bileşiği belirtilen koşullarda sentezlendi. Sentezlenen bileşiğin FTIR ve ^1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4 ve

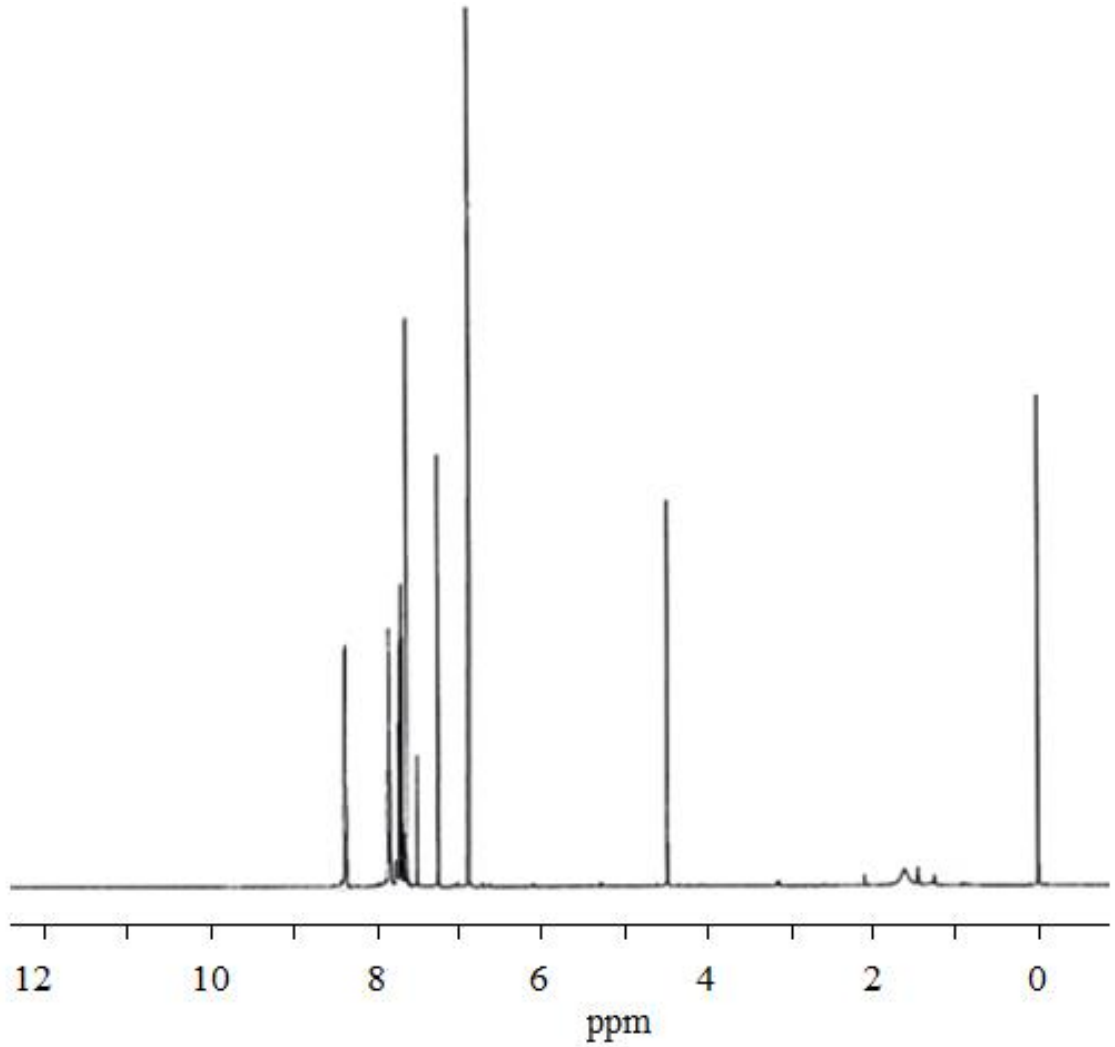
Şekil 4.5’de verildi. Spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5’ de özetlendi.



Şekil 4.4. 3-(2-bromo asetil) izokumarin FTIR spektrumu

Çizelge 4.4. 3-(2-bromo asetil) izokumarin FTIR spektrumu değerlendirmesi

3118-3031	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2986-2888	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1724	İzokumarin halkasındaki keton C=O gerilme titreşimi
1705	İzokumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi
1680	İzokumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi
1598	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1050	C-O-C gerilme titreşimi



Şekil 4.5. 3-(2-bromo asetil) izokumarin ^1H -NMR spektrumu

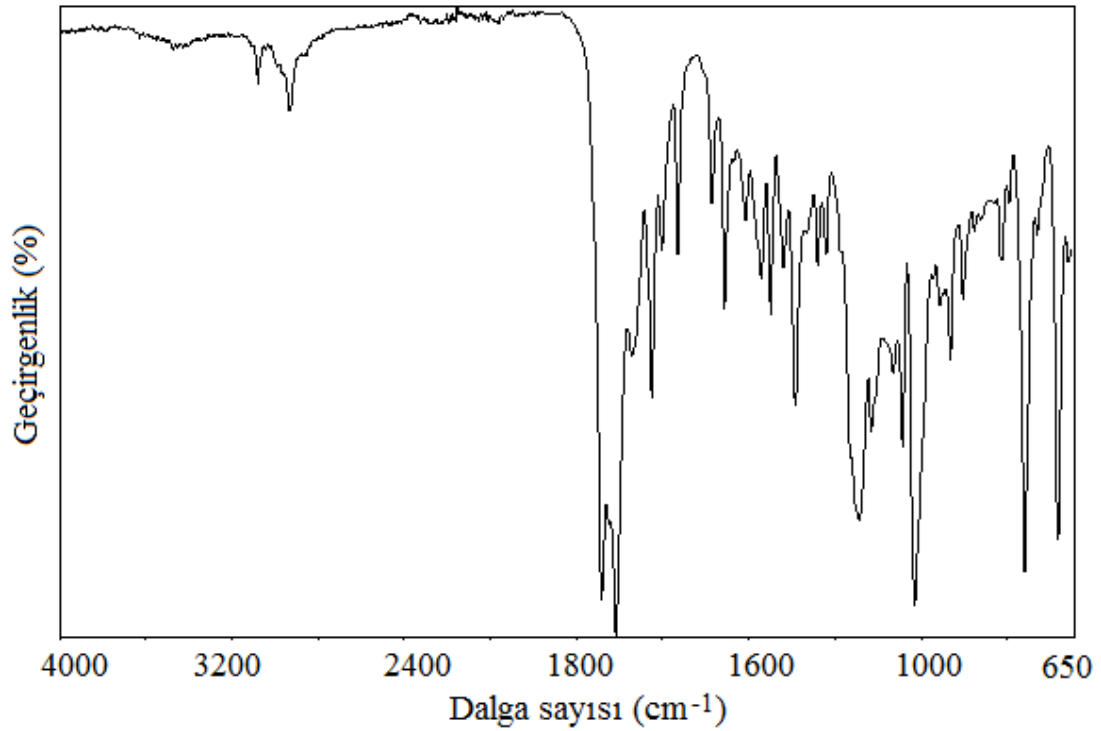
Çizelge 4.5. 3-(2-bromo asetil) izokumarin ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.40 (1H)	İzokumarin halkasındaki =CH- protonu
7.87 – 6.88 (4H)	İzokumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
4.50 (2H)	Asetil grubundaki –CH ₂ Br protonları
7.27	CDCl ₃ çözücü protonları

4.3. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) Monomerinin Karakterizasyonu

İzokumarin yan dallı 2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) monomeri belirtilen koşullarda sentezlendi. Sentezlenen monomerin FTIR, ^1H -NMR ve

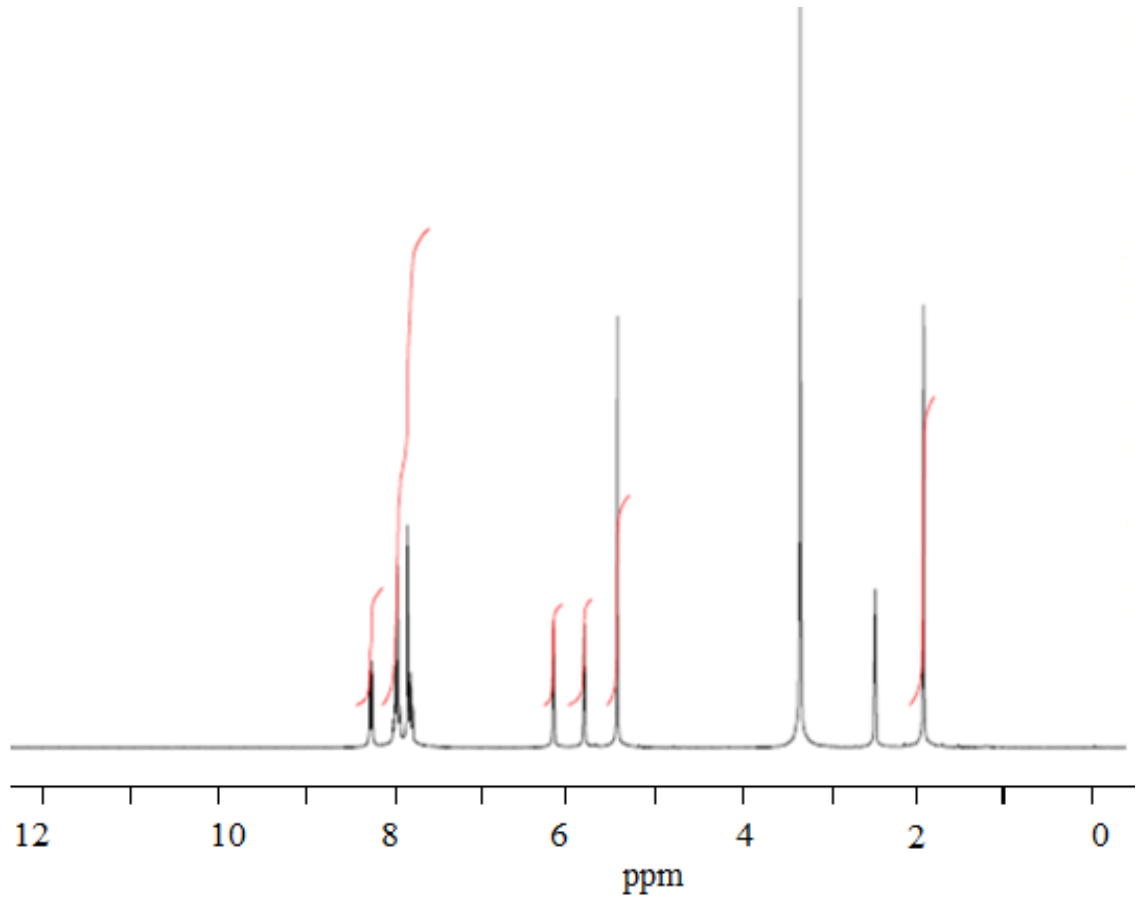
^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verildi. Spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.6, Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’ de özetlendi.



Şekil 4.6. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) FTIR spektrumu

Çizelge 4.6. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) FTIR spektrumu değerlendirmesi

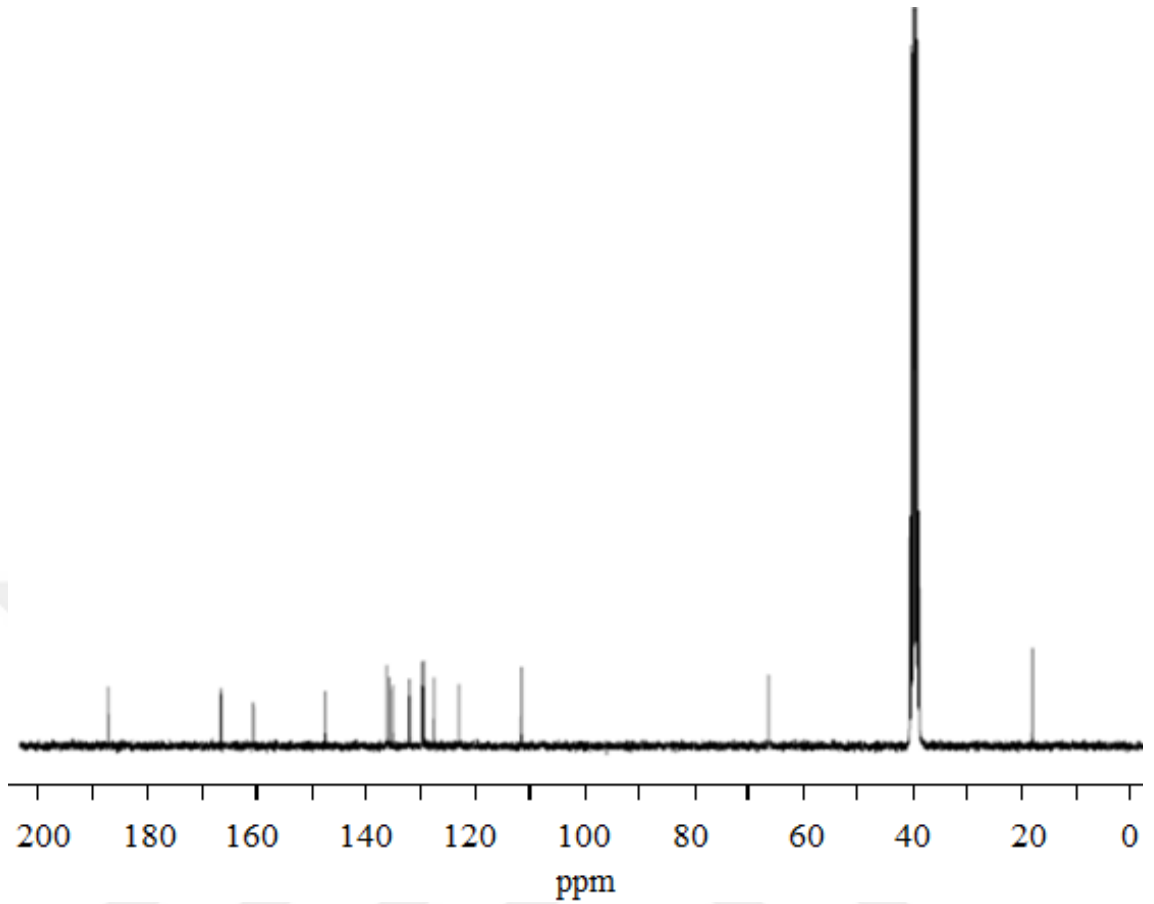
3111-3041	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2993-2853	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1741	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1722	İzokumarin halkasındaki keton C=O gerilme titreşimi
1708	İzokumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi
1672	İzokumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi
1634	Vinilik C=C gerilme titreşimi
1601	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1138	C-O-C gerilme titreşimi



Şekil 4.7. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4.7. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.27 (1H)	İzokumarin halkasındaki =CH- protonu
8.01 – 7.78 (4H)	İzokumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
6.17 ve 5.82 (2H)	Vinilik =CH ₂ protonları
5.45 (2H)	Metakrilat esterine komşu –OCH ₂ protonları
1.95 (3H)	Vinil grubuna komşu -CH ₃ protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları



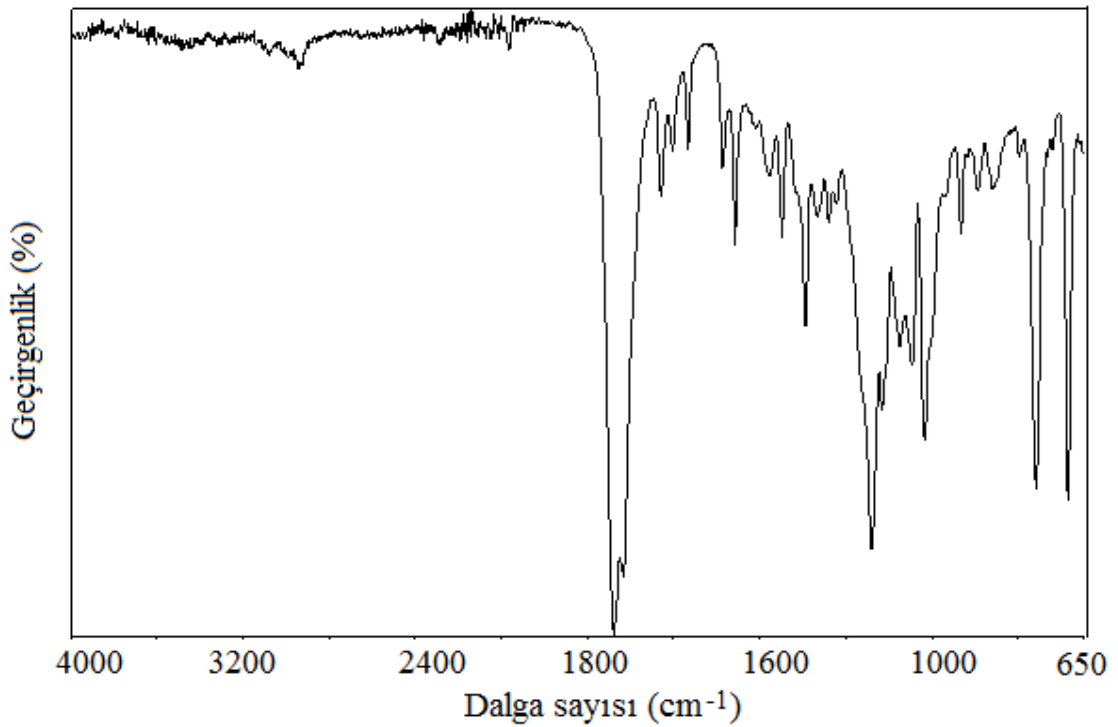
Şekil 4.8. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.8. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
186.42 (1C)	İzokumarin grubuna komşu keton karbonil karbonu
165.86 (1C)	Metakrilat grubundaki ester karbonil karbonu
159.89 (1C)	İzokumarin halkasındaki karbonil karbonu
146.91 (1C)	İzokumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu
135.66 – 111.10 (10C)	Aromatik ve alifatik C=C karbonları
66.00 (1C)	Metakrilat grubundaki ester grubuna komşu $-\text{OCH}_2$ karbonu
17.96 (1C)	Vinil grubuna komşu $-\text{CH}_3$ karbonu
39.46	DMSO çözücü piki

4.4. Poli(2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Homopolimerinin Karakterizasyonu

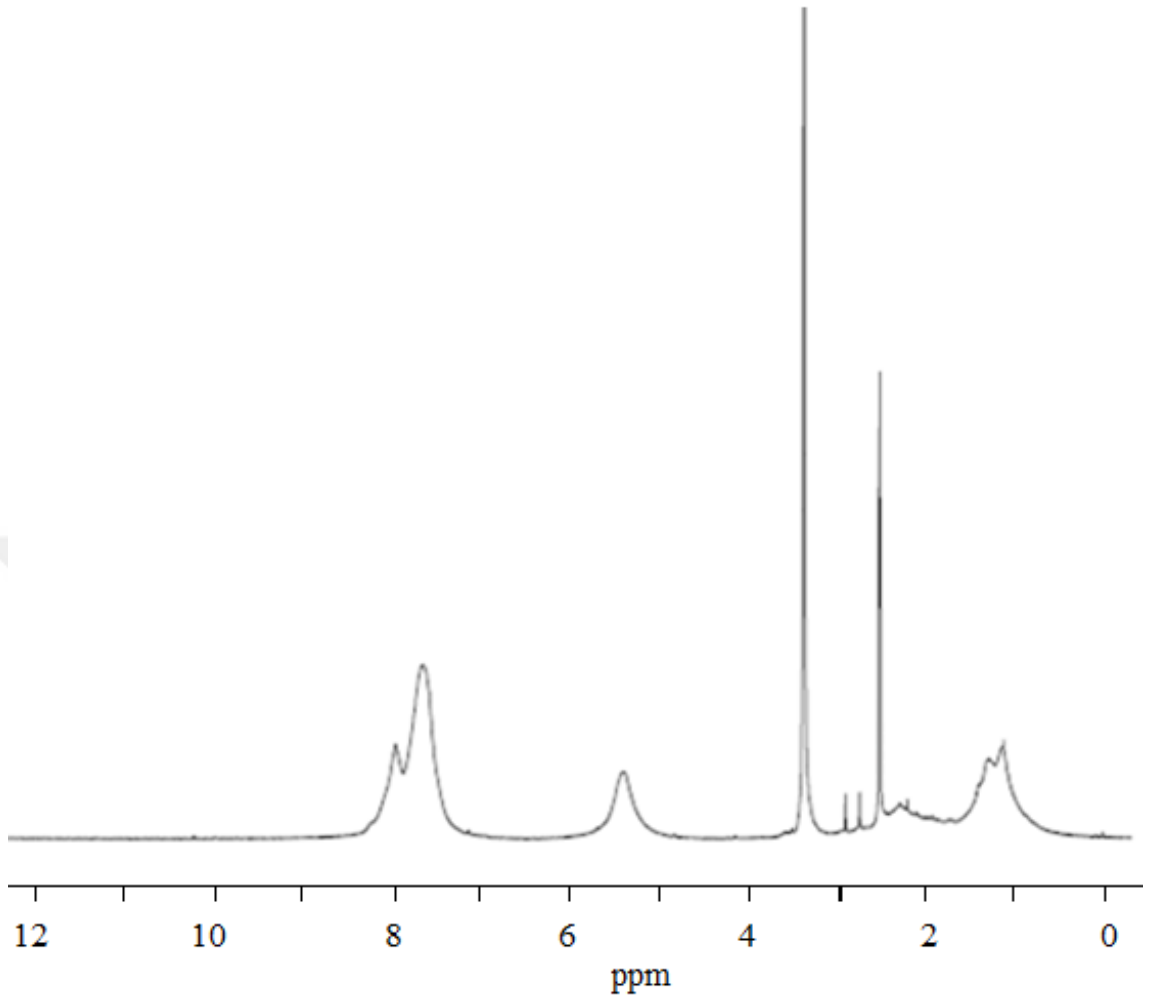
AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü varlığında 48 saatlik polimerizasyon süresi sonunda elde edilen poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Poli(İKEMA)'nın karakterizasyonunda FTIR ve ^1H -NMR teknikleri kullanıldı. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10'da; spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.9, Çizelge 4.10' de özetlendi.



Şekil 4.9. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat)'ın FTIR spektrumu

Çizelge 4.9. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) Poli(İKEMA)'nın FTIR spektrumu değerlendirmesi

3132-3020	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2996-2898	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1739	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1722	İzokumarin halkasındaki keton C=O gerilme titreşimi
1715	İzokumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi
1671	İzokumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi
1601	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1140	C-O-C gerilme titreşimi



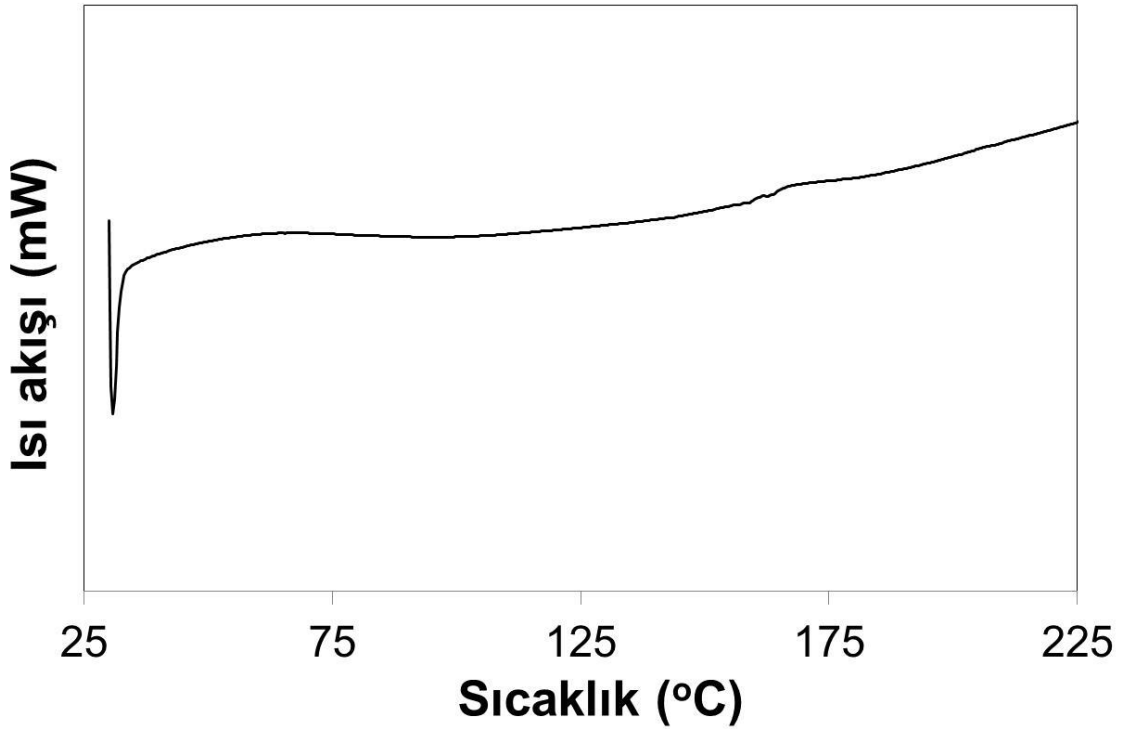
Şekil 4.10. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) poli(İKEMA)'ın ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4.10. Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) poli(İKEMA)'ın ^1H -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.26 (1H)	İzokumarin halkasındaki =CH- protonu
7.95-6.64 (4H)	İzokumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
5.39 (2H)	Metakrilat esterine komşu $-\text{OCH}_2$ protonları
2.27 (2H)	Polimer anazincirindeki metilen protonları
1.28 (3H)	Polimer anazincirindeki metil protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları

4.5. İzokumarin Türevli Poli(İKEMA) Homopolimerinin DSC Ölçümü

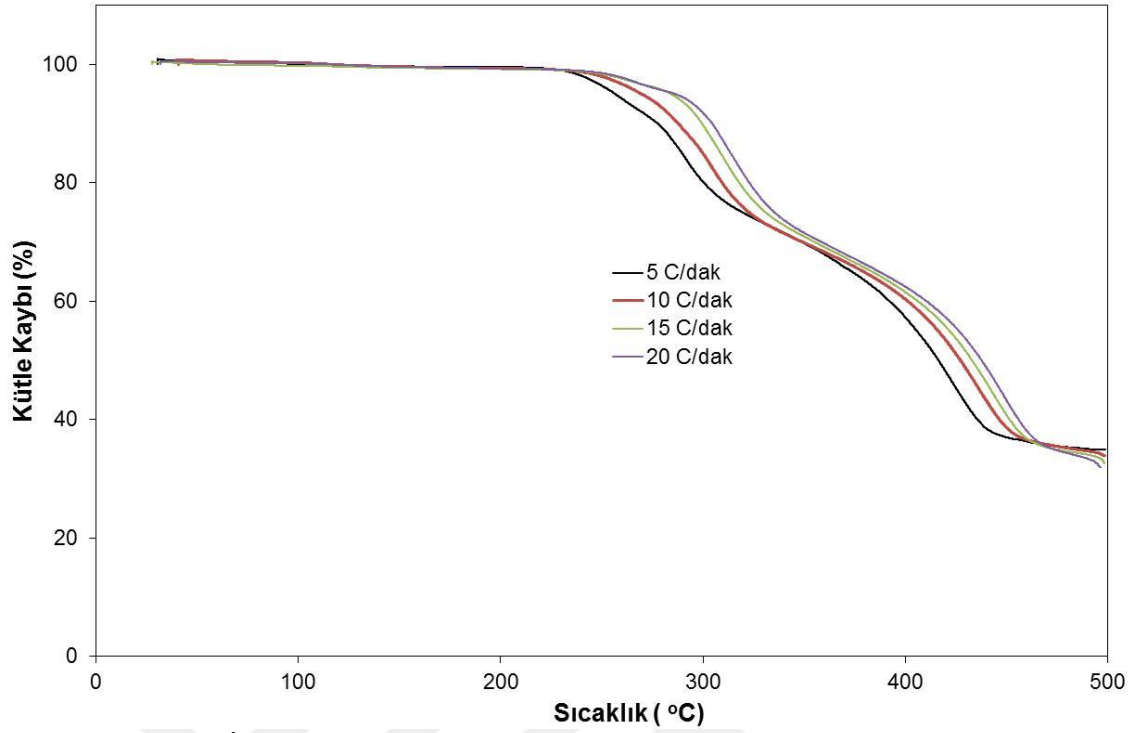
İzokumarin türevli yeni polimer olan poli(İKEMA) homopolimerinin camı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği kullanılarak belirlendi. Bu amaçla belli oranlarda homopolimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dak ısıtma hızında 250 °C'ye kadar ısıtılarak DSC analizleri yapıldı. Poli(İKEMA) homopolimerinin DSC termogramı Şekil 4.11'de verildi.



Şekil 4.11. Poli(İKEMA) homopolimerinin DSC termogramı

4.6. İzokumarin Türevli Poli(İKEMA) Homopolimerinin Termal Bozunma Kinetiği

Termogravimetrik analiz metodu kullanılarak, poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma kinetiği incelendi. Bu amaçla, polimer örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar azot gazı atmosferinde ısıtıldı. Homopolimer için kaydedilen termogramlar sırasıyla Şekil 4.12'de gösterildi. Aynı polimer için elde edilen termal veriler ise Çizelge 4.9'da karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil 4.12. Poli(İKEMA) homopolimeri için kaydedilen TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak

Çizelge 4.11. Poli(İKEMA) homopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

Isıtma Hızı (°C/dak)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
5	256.59	416.90	19.82	42.70	65.06
10	269.61	427.26	15.09	39.64	66.06
15	285.36	433.18	10.25	38.46	67.39
20	286.10	437.71	8.22	37.54	67.99
T _a ve T _b : Sırasıyla %5 ve %50 ağırlık kayıplarındaki bozunma sıcaklıkları					

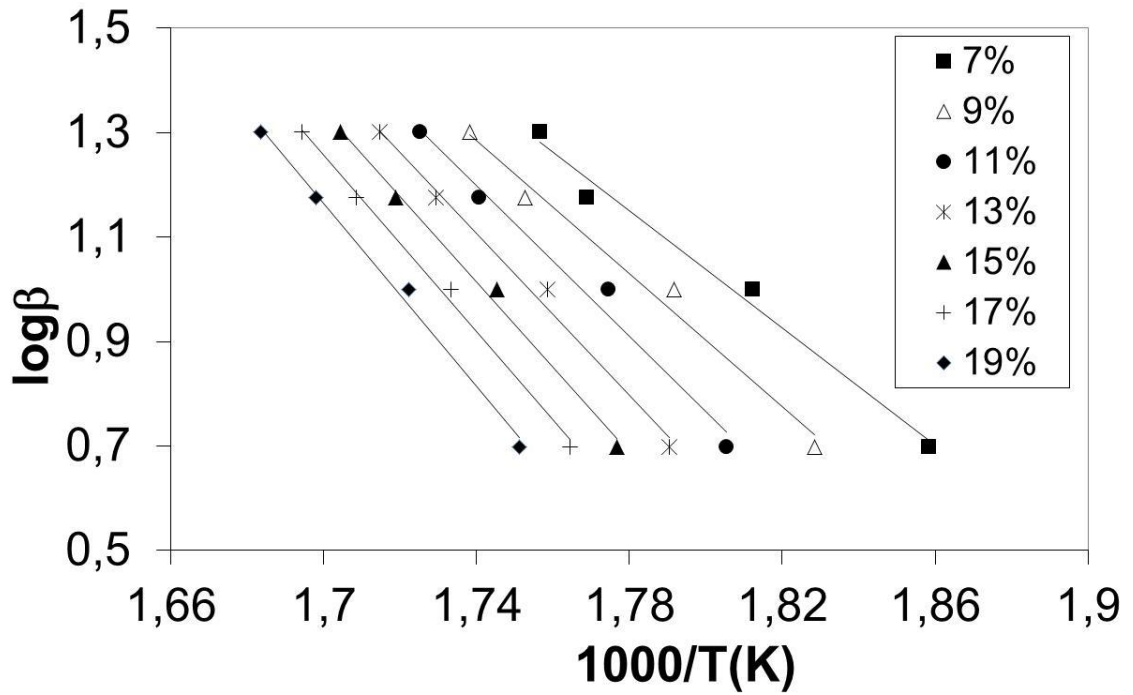
4.6.1. Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu

Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılan poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu kullanıldı [32,33]. Bu

metoda göre homopolimerin farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla Çizelge 4.12’de, aynı polimer için çizilen $\log\beta - 1000/T$ doğruları ise sırasıyla Şekil 4.13’de verildi.

Çizelge 4. 12. Poli(İKEMA) homopolimeri için Flynn-Wall-Ozawa metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjileri

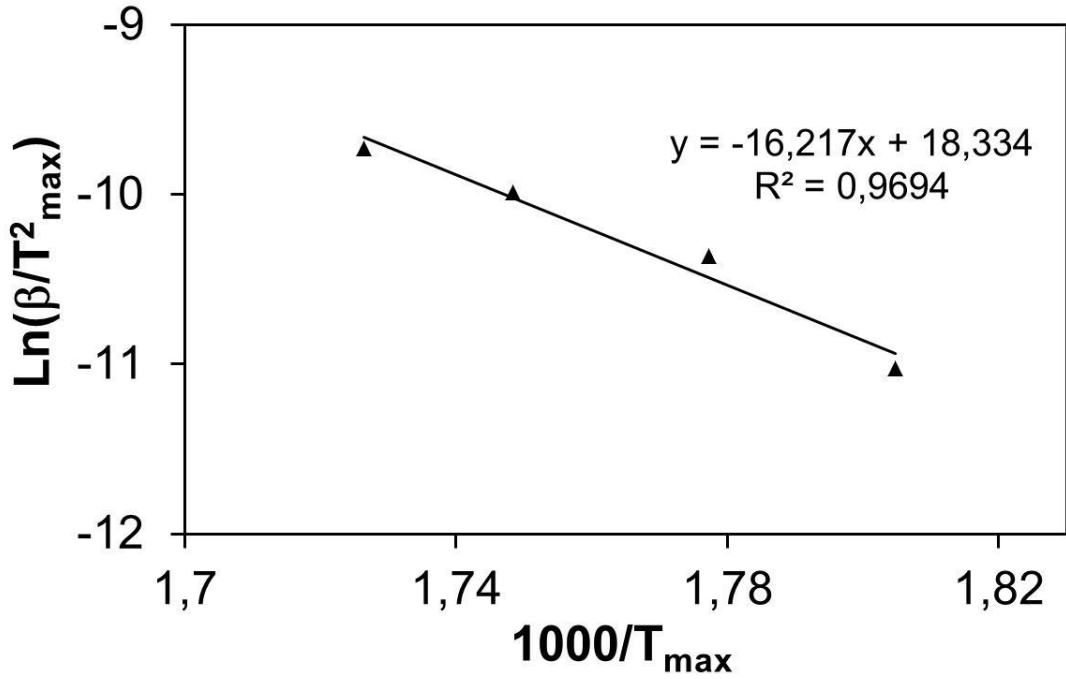
α (%)	E (kJ/mol)	R
7	102,06	0,986
9	115,98	0,984
11	131,51	0,981
13	141,12	0,991
15	148,60	0,994
17	153,80	0,995
19	159,80	0,993
Ortalama	136,12	



Şekil 4.13. Poli(İKEMA) homopolimeri için Flynn-Wall-Ozawa doğruları

4.6.2. Kissinger kinetik metodu

İzokumarin türevli yeni bir polimer olan poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek amacıyla Flynn-Wall-Ozawa metoduna ek olarak, diğer bir metot olan Kissinger metodu kullanıldı [34]. Bu metoda göre farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtılan poli(İKEMA) homopolimeri için elde edilen $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$ grafiğinin eğiminden termal bozunma aktivasyon enerji değeri hesaplandı. Kissinger metoduna göre çizilen grafik Şekil 4.14'de gösterildi.



Şekil 4.14. Poli(İKEMA) homopolimerine ait Kissinger grafiği

4.6.3. Coats-Redfern metodu

Poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Coats-Redfern metodu kullanıldı [35]. Bu metotta homopolimer için Çizelge 2.1'de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 'e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Homopolimerin farklı ısıtma hızlarında

ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.13’de özetlendi.

Çizelge 4.13.Coats-Redfern Metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	32,93	0,9951	39,60	0,998	53,52	0,994	52,44	0,996
A ₃	18,87	0,993	23,26	0,998	32,48	0,992	31,74	0,995
A ₄	11,84	0,991	15,09	0,998	21,96	0,991	21,38	0,994
R ₁	69,78	0,997	82,40	0,998	108,58	0,993	106,66	0,996
R ₂	72,39	0,996	85,47	0,998	112,57	0,994	110,57	0,996
R ₃	73,27	0,996	86,46	0,999	113,90	0,994	111,82	0,996
D ₁	148,73	0,997	174,17	0,998	226,80	0,994	222,98	0,996
D ₂	152,14	0,997	178,25	0,998	232,04	0,994	228,13	0,996
D ₃	155,72	0,996	182,41	0,999	237,44	0,995	233,45	0,997
D ₄	153,40	0,997	179,66	0,999	233,78	0,994	229,88	0,996
F ₁	75,06	0,996	88,54	0,999	116,64	0,995	144,56	0,997
F ₂	1,58	0,370	3,28	0,809	6,85	0,954	6,44	0,916
F ₃	12,39	0,895	15,98	0,960	23,29	0,983	22,56	0,970

4.6.4. Tang metodu

Tang metodu kullanılarak poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma mekanizması ayrıca belirlendi [36]. Bu metotta homopolimer için katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları (Çizelge 2.1) ile verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjilerinin $[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ ’e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Homopolimer için farklı ısıtma hızlarında

ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.14’de özetlendi.

Çizelge 4.14.Tang metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	33,36	0,9952	40,04	0,999	53,95	0,994	52,88	0,996
A ₃	19,33	0,9939	23,72	0,998	32,94	0,993	32,20	0,995
A ₄	12,32	0,9918	15,56	0,998	22,44	0,991	21,86	0,994
R ₁	70,16	0,997	82,79	0,998	108,92	0,993	107,01	0,996
R ₂	72,77	0,996	85,84	0,998	112,90	0,994	110,91	0,996
R ₃	73,66	0,996	86,83	0,999	114,23	0,994	112,24	0,996
D ₁	149,02	0,997	174,42	0,998	226,97	0,994	223,23	0,996
D ₂	152,42	0,997	178,49	0,998	232,20	0,994	228,30	0,996
D ₃	155,99	0,996	182,64	0,999	237,60	0,995	233,61	0,991
D ₄	153,66	0,997	179,90	0,999	234,03	0,994	230,13	0,996
F ₁	75,44	0,996	88,91	0,999	116,97	0,995	114,89	0,997
F ₂	2,07	0,499	3,76	0,848	7,34	0,96	6,94	0,926
F ₃	12,86	0,902	16,45	0,962	23,76	0,983	23,04	0,971

4.6.5. Madhusudanan metodu

Poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Madhusudanan metodu kullanıldı [37]. Bu metotta homopolimer için katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları (Çizelge 2.1) ile verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri, $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Homopolimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.15’de özetlendi.

Çizelge 4.15. Madhusudanan metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	33,23	0,995	39,93	0,999	53,85	0,994	52,77	0,996
A ₃	19,22	0,993	23,61	0,998	32,83	0,993	32,09	0,995
A ₄	12,20	0,991	15,44	0,998	22,31	0,991	21,74	0,994
R ₁	70,08	0,997	82,71	0,998	108,89	0,993	106,98	0,996
R ₂	72,68	0,996	85,71	0,998	112,79	0,994	110,80	0,996
R ₃	73,57	0,996	86,79	0,999	114,20	0,994	112,13	0,996
D ₁	149,01	0,997	174,42	0,998	227,00	0,994	223,18	0,996
D ₂	152,41	0,997	178,49	0,998	232,23	0,994	228,33	0,996
D ₃	155,98	0,996	182,65	0,999	237,63	0,995	233,64	0,997
D ₄	153,58	0,997	179,82	0,999	233,98	0,994	230,07	0,996
F ₁	75,36	0,996	88,87	0,999	116,86	0,995	114,79	0,997
F ₂	1,95	0,469	3,64	0,839	7,21	0,958	6,82	0,924
F ₃	12,75	0,900	16,33	0,961	23,65	0,983	22,92	0,971

4.6.6. Van Krevelen metodu

Diğer kinetik metotlardan elde edilen sonuçların doğrulanması amacıyla poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde Van Krevelen metoduna göre de hesaplamalar yapıldı [38]. Bu metotta homopolimer için katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının (Çizelge 2.1) aktivasyon enerjileri, $\log g(\alpha)$ ya karşı $\log T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Homopolimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.16’de özetlendi.

Çizelge 4.16. Van Krevelen Metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	37,53	0,9976	44,01	0,999	57,77	0,995	57,02	0,997
A ₃	23,48	0,997	27,79	0,999	36,94	0,995	36,42	0,997
A ₄	16,46	0,997	19,675	0,999	26,51	0,995	26,11	0,997
R ₁	73,35	0,998	86,54	0,998	112,36	0,993	111,05	0,996
R ₂	76,97	0,997	89,58	0,998	116,26	0,994	114,907	0,996
R ₃	77,85	0,997	90,61	0,998	117,60	0,994	116,207	0,996
D ₁	153,35	0,993	177,80	0,998	229,49	0,993	226,92	0,996
D ₂	156,80	0,997	181,82	0,998	234,67	0,994	232,03	0,996
D ₃	160,35	0,997	185,94	0,998	240,00	0,994	237,27	0,996
D ₄	158,002	0,997	183,18	0,998	236,43	0,994	233,76	0,996
F ₁	79,64	0,997	92,71	0,999	120,31	0,995	118,90	0,997
F ₂	6,21	0,964	7,95	0,985	11,55	0,992	11,25	0,986
F ₃	17,04	0,964	20,58	0,985	27,86	0,992	26,84	0,986

4.6.7. Horowitz Metzger metodu

Horowitz Metzger metodu kullanılarak polimerlerin termal bozunma mekanizmaları aydınlatılmaya çalışıldı [39]. Bu amaçla homopolimer için katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının (Çizelge 2.1) aktivasyon enerjilerinin $g(\alpha)$ -T grafiğinin eğiminden hesaplandı. Homopolimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.15’de özetlendi.

Çizelge 4.17.Horowitz-Metzger metoduna göre poli(İKEMA) homopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizm a	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E(kJ/mol)	R	E(kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	46,99	0,9981	53,51	0,998	67,38	0,994	66,80	0,996
A ₃	31,32	0,998	35,70	0,998	44,93	0,994	44,54	0,996
A ₄	23,49	0,998	26,76	0,998	33,70	0,994	33,40	0,996
R ₁	88,95	0,998	101,18	0,997	127,10	0,992	126,08	0,995
R ₂	94,62	0,998	107,35	0,998	134,19	0,993	133,16	0,996
R ₃	97,33	0,998	110,21	0,998	137,43	0,993	136,33	0,996
D ₁	177,95	0,998	202,41	0,997	254,26	0,992	252,21	0,995
D ₂	184,40	0,998	209,47	0,997	262,54	0,993	260,44	0,995
D ₃	194,67	0,998	220,47	0,998	274,86	0,993	272,72	0,996
D ₄	192,46	0,998	217,80	0,998	271,43	0,993	269,35	0,995
F ₁	93,97	0,998	107,07	0,998	134,76	0,994	133,64	0,996
F ₂	10,24	0,968	12,01	0,986	15,67	0,993	15,43	0,987
F ₃	20,48	0,968	24,03	0,986	31,34	0,993	30,86	0,987

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

İzokumarin ve türevleri doğal olarak birçok kaynaktan özütlenerek kullanılabildiği gibi, sentetik olarak çok sayıda farklı metot kullanılarak da bu tür bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir. İzokumarinler, doğal laktam halkalı bileşik sınıfının önemli bir parçası olup antifungal, antitümör, antialerjik, antimikrobial, antidiabetik, antiinflamatuvar, fitotoksik ve antikanser gibi çeşitli biyolojik aktivite gösteren önemli bir bileşik sınıfıdır. Bu açıdan başta tıp ve eczacılık olmak üzere çok sayıda bilime kaynaklık etmiştir. Ayrıca, yapısındaki π -konjuge çift bağ sisteminden dolayı izokumarin ve türevleri, önemli elektrik-optik özellik davranışı gösterir. Bu özellikleri sayesinde izokumarin türevleri, son yıllarda önem kazanmış ve güncel çalışma alanlarında önemli bir yer edinmiştir. İzokumarinler ile ilgili yapılan çalışmaların neredeyse tamamı organik sentez ile küçük moleküllerin eldesine yöneliktir. Bu bileşik sınıfından türetilmiş polimerlerin sentezine rastlanılmamaktadır. Bu literatür eksikliğini gidermek amacıyla, mevcut tez; izokumarin türevli polimer sentezi ve karakterizasyonu ve bazı fiziksel özelliklerini araştırmaktadır.

Bu hedef doğrultusunda, mevcut çalışmada ilk olarak 2-karboksibenzaldehit ve monoklorasetonun TEA varlığında çözücüsüz ortamdaki tepkimesinden 3-asetil izokumarin bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri kullanılarak 3-asetil izokumarin bileşiğinin karakterizasyonu yapıldı. Bileşiğin FTIR spektrumunda (Şekil 4.1) gözlenen en karakteristik bandlar $3088\text{-}3048\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme titreşimi, $3003\text{-}2881\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilme titreşimi, 1721 cm^{-1} izokumarin halkasındaki keton C=O gerilme titreşimi, 1678 cm^{-1} izokumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi, 1643 cm^{-1} izokumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi, 1600 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimi ve 1086 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi için kaydedilmiştir. 3-asetil izokumarin bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.2’de, spektrum değerlendirmesi ise Çizelge 4.2’ de gösterildi. Bu spektrumda görülen 8.39 ppm’deki singlet izokumarin halkasındaki =CH- protonuna, 7.86 – 7.42 ppm aralığında çıkan sinyaller izokumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına, 2.61 ppm’de görülen singlet asetil grubundaki $-\text{CH}_3$ protonlarına atfedilmiştir. 7.29 ppm kimyasal kaymadaki sinyal ise CDCl_3 çözücü protonları için karakteristiktir.

Sentez basamaklarının ikincisinde 3-asetil izokumarin bileşiğinin glacial asetik asit ortamında sıvı brom ile etkileştirilmesi neticesinde 3-(2-bromo asetil) izokumarin bileşiği sentezlendi. Buna yönelik sentez şeması Şekil 3.1’de gösterildi. Sentezlenen bileşiğin FTIR spektrumu Şekil 4.4’de verildi. Bu spektrumdan görüldüğü gibi 3-(2-bromo asetil) izokumarin bileşiği için kaydedilen en karakteristik soğurum bandları $3118-3031\text{ cm}^{-1}$ bandı aromatik C-H gerilme titreşimine, $2986-2888\text{ cm}^{-1}$ bandı alifatik C-H gerilme titreşimine, 1724 cm^{-1} bandı izokumarin halkasındaki keton C=O gerilme titreşimine, 1705 cm^{-1} bandı izokumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimine, 1680 cm^{-1} bandı izokumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimine, 1598 cm^{-1} bandı aromatik C=C gerilme titreşimine, 1050 cm^{-1} bandı ise C-O-C gerilme titreşimine atfedilmiştir. 3-(2-bromo asetil) izokumarin bileşiği için kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.5), izokumarin halkasındaki =CH- protonu 8.40 ppm’de, izokumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları 7.87 – 6.88 ppm kimyasal kayma aralığında, asetil grubundaki $-\text{CH}_2\text{Br}$ protonları 4.50 ppm’de ve CDCl_3 çözücü protonları ise 7.27 ppm’de rezonansa uğramıştır.

2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat (İKEMA) monomerinin sentezi, 3-(2-bromo asetil) izokumarin bileşiğinin sodyum metakrilat ile THF çözücü varlığında 24 saat süreyle reflaks edilmesi neticesinde başarıldı. Monomerin sentezine yönelik sentez şeması Şekil 3.1’de gösterildi. Sentezlenen monomerin karakterizasyonunda FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanıldı. 2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat için Şekil 4.6’da gösterilen FTIR spektrumunda $3111-3041\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme titreşimi, $2993-2853\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilme titreşimi, 1741 cm^{-1} metakrilat C=O gerilme titreşimi, 1722 cm^{-1} izokumarin halkasındaki keton C=O gerilme titreşimi, 1708 cm^{-1} izokumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi, 1672 cm^{-1} izokumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi, 1634 cm^{-1} vinilik C=C gerilme titreşimi, 1601 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimi ve 1138 cm^{-1} absorpsiyonu C-O-C gerilme titreşimi için karakteristiktir. 2-(İzokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 4.7) gözlenen kimyasal kaymalar 8.27 ppm izokumarin halkasındaki =CH- protonuna, 8.01 – 7.78 ppm kimyasal kayma aralığındaki rezonanslar izokumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına, 6.17 ve 5.82 ppm’de çıkan sinyaller vinilik =CH₂ protonlarına, 5.45 ppm’de görülen singlet metakrilat esterine komşu $-\text{OCH}_2$ protonlarına, 1.95 ppm singlet türü kimyasal kayma vinil

grubuna komşu $-CH_3$ protonlarına, 3.35 ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü protonlarına atfedilmiştir. 2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.8’de gösterildi. Bu spektrumda görülen kimyasal kaymalar; 186.42 ppm izokumarin grubuna komşu keton karbonil karbonu, 165.86 metakrilat grubundaki ester karbonil karbonu, 159.89 izokumarin halkasındaki karbonil karbonu, 146.91 (^{13}C) izokumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu, 135.66 – 111.10 aralığındaki karbon sinyalleri aromatik ve alifatik $C=C$ karbonları, 66.00 ppm metakrilat grubundaki ester grubuna komşu $-OCH_2$ karbonu, 17.96 ppm vinil grubuna komşu $-CH_3$ karbonu ve 39.46 ppm DMSO çözücü piki için yorumlanmıştır.

Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanarak 2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat monomerinin homopolimerizasyonu AIBN başlatıcısı ve DMF ortamında 60 °C’de 48 saat sürede gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Sentezlenen poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat), poli(İKEMA)’ın karakterizasyonunda FTIR ve 1H -NMR teknikleri kullanıldı. Polimer için kaydedilen FTIR spektrumu Şekil 4.9’da gösterildi. Bu spektrumdan görülebileceği gibi 3132-3020 cm^{-1} bandı aromatik C-H gerilme titreşimine, 2996-2898 cm^{-1} bandı alifatik C-H gerilme titreşimine, 1739 cm^{-1} bandı bandı metakrilat $C=O$ gerilme titreşimine, 1722 cm^{-1} bandı izokumarin halkasındaki keton $C=O$ gerilme titreşimine, 1715 cm^{-1} bandı izokumarin halkasındaki lakton $C=O$ gerilme titreşimine, 1671 cm^{-1} bandı izokumarin halkasındaki lakton $C=C$ gerilme titreşimine, 1601 cm^{-1} bandı aromatik $C=C$ gerilme titreşimine, 1140 cm^{-1} bandı C-O-C gerilme titreşimine atfedilmiştir. Poli(İKEMA) için kaydedilen 1H -NMR spektrumunda (Şekil 4.10), 8.26 ppm soğurumu izokumarin halkasındaki $=CH$ -protonuna, 7.95-6.64 ppm aralığındaki soğurumlar izokumarin halkasındaki aromatik $=CH$ -protonlarına, 5.39 ppm soğurumu metakrilat esterine komşu $-OCH_2$ protonlarına, 2.27 ppm soğurumu polimer anazincirindeki metilen protonlarına, 1.28 ppm soğurumu polimer anazincirindeki metil protonlarına, 3.35 ve 2.50 ppm soğurumları ise DMSO çözücü protonlarına atfedilmiştir.

İzokumarin türevli yeni polimer olan poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği (DSC) kullanılarak belirlendi. Bu amaçla belli bir oranda alınan polimer örneği azot gazı atmosferinde 20 °C/dak ısıtma hızında 250 °C’ye kadar ısıtılarak DSC

analizleri yapıldı. Poli(İKEMA) homopolimerinin DSC termogramı Şekil 4.11’de verildi. İlgili termogramdan görüldüğü gibi poli(İKEMA) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı 161.69°C olarak ölçüldü. Polimerin yan dalında mevcut hacimli izokumarin gruplarının varlığı mevcut poli(İKEMA) homopolimer zincirlerinin segmental hareketlerini kısıtlayıcı etki oluşturmuştur. Dolayısıyla ticari metakrilat türevli polimerlere göre nispeten yüksek değerde bir camsı geçiş göstermiştir.

Termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) homopolimerinin termal davranışı detaylıca araştırıldı. Bu amaçla belirli oranlarda alınan poli(İKEMA) homopolimer örnekleri azot gazı atmosferinde 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika gibi farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar ısıtılarak TGA analizi yapıldı. Poli(İKEMA) homopolimeri için farklı ısıtma hızlarında kaydedilen TGA termogramları Şekil 4.12’de karşılaştırmalı olarak gösterildi. Homopolimer için elde edilen termal veriler ise Çizelge 4.11’de özetlendi. TGA verilerinden görülebileceği gibi poli(İKEMA) homopolimerinin oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar ki bozunma aralığında genel olarak iki kademedede bir bozunma gösterdiği görülmektedir. İlk bozunma bölgesi yaklaşık olarak 250 °C - 350 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %30’luk bir bozunmaya karşılık geldiği, ikinci bozunma bölgesi olan yaklaşık 350 °C - 450 °C sıcaklık bölgesindeki bozunmanın ise %65 kütle kaybı dolaylarında olduğu bölgeye denk geldiği görülmektedir. Poli(İKEMA) için 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 256.59 °C, 269.61 °C, 285.36 °C ve 286.10 °C olarak ölçülmüştür. Isıtma hızının artmasıyla TGA termogramlarında ve eğri sıcaklıklarında pozitif yönde bir değişim görülmektedir. Bu durum pek çok polimerin termal bozunmasında gözlenen bir davranıştır.

Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) homopolimerinin termal bozunma kinetiğinin değerlendirilmesinde termogravimetrik analiz metodu kullanılarak polimer örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar ısıtıldı. Bozunma eğrilerinden elde edilen verilerden yararlanılarak poli(İKEMA) homopolimerinin termal bozunma aktivasyon eenerjileri Flynn-Wall-Ozawa [32,33] ve Kissinger [34] metotlarına göre ayrı ayrı belirlendi. Bu iki metodun kullanılmasının temel amacı, her iki metodun reaksiyon mertebesini ve bozunma mekanizmasının bilinmesine gerek duyulmaksızın aktivasyon enerjilerini belirlemeye yarayan integral metodlar olmasıdır. Flynn-Wall-Ozawa metodu için %7, %9, %11,

%13, %15, %17 ve %19 dönüşüm değerlerinde ölçümler alındı. Farklı dönüşümlerde tespit edilen $\log\beta$ değerlerine karşı $1000/T$ sıcaklık değerleri Şekil 4.13’de grafiğe geçirildi. Elde edilen bir seri doğrunun eğiminden, her bir dönüşüm yüzdesine karşılık gelen aktivasyon enerji değeri ayrı ayrı hesaplandı ve Çizelge 4.12’de verildi. Bu değerler arasında poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) homopolimeri için ortalama aktivasyon enerji değeri 136.12 kJ/mol olarak hesaplandı. Hesaplanan ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın değer 131,51 kJ/mol değeri ile %11’lik bozunma yüzdesinde elde edilmiştir.

Reaksiyon mertebesinde bağımsız diğer bir metot olan Kissinger metodu için farklı ısıtma hızlarında elde edilen $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$ eğrisi Şekil 4.14’de gösterildi. Bu metota göre aktivasyon enerji değerinin hesaplanabilmesi için gerek duyulan maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklıklar (T_{max}) 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında sırasıyla 280.91 °C, 289.49 °C, 298.81 °C ve 306.10 °C olarak ölçüldü. Şekil 4.14’de gösterilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 134.83 kJ/mol olarak hesaplandı. Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre hesaplanan ortalama termal bozunma aktivasyon enerji değeri ile Kissinger metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri arasında 1.29 kJ/mol kadarlık bir enerji farkı vardır. Bu sonuç her iki metottan elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirleri ile oldukça uyum halinde olduğunu göstermektedir.

Poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) homopolimerinin termal bozunma mekanizmasını tespit etmek amacıyla Coats-Redfern [35], Tang [36], Madhusudanan [37], Van Krevelen [38] ve Horowitz Metzger [39] kinetik metotlarından hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarından elde edilen aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldı. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan her bir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, Coats-Redfern metoduna göre, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ ’e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden, Tang metoduna göre, $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ ’e karşı $1000/T$ grafiğinden elde edilen grafiğin eğiminden, Madhusudanan metoduna göre $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$ grafiğinden elde edilen eğimden; Van Krevelen metoduna göre $\log g(\alpha)$ ’ya karşı $\log T$ grafiğinin eğiminden ve Horowitz Metzger metoduna göre $\ln g(\alpha) - T$ grafiğinden elde edilen eğimden hesaplandı. Bütün bu metotlara göre 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında, her bir $g(\alpha)$ fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve lineer

regresyon (R) değerleri Coats-Redfern metodu için izelge 4.13’de, Tang metodu için izelge 4.14’de, Madhusudanan metodu için izelge 4.15’de, Van Krevelen metodu için izelge 4.16’da ve Horowitz-Metzger metodu için izelge 4.17’de özetlendi.

Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan her bir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi analiz edildiğinde, bütün metotlar için D_n yayılma tipi yavaşlama mekanizmaları için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa ($E = 136,12$ kJ/mol) ve Kissinger ($E = 134,83$ kJ/mol) metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjilerine en yakın değerlerdir. D_n difüzyon tip yavaşlama mekanizmaları arasında 5 °C/dak ısıtma hızında, D_1 tek boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizması dikkat çekicidir. 5 °C/dak ısıtma hızında bu mekanizma için belirlenen aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri Coats-Redfern metodu için $E = 148,73$ kJ/mol ($R = 0.997$), Tang metodu için $E = 149,02$ kJ/mol ($R = 0.997$), Madhusudanan metodu için $E = 149,01$ kJ/mol ($R = 0.997$), Van Krevelen metodu için $E = 153,35$ kJ/mol ($R = 0.997$) şeklindedir. Ancak, Horowitz Metzger metodu için yavaşlama mekanizmaları arasında yer alan R_3 tipi faz sınırı kontrollü reaksiyon mekanizması $E = 136,33$ kJ/mol ($R = 0.996$) değeri daha yakın değerdedir. Ancak diğer kinetik metotlar da dikkate alındığında, bütün kinetik metotları ve ısıtma hızları arasında Flynn-Wall-Ozawa ($E = 136.12$ kJ/mol) ve Kissinger ($E = 134.83$ kJ/mol) metotları ile en iyi uyum, 5 °C/dak ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre ($E = 148.73$ kJ/mol, $R = 0.997$) elde edildi. Bu sonuçlardan, izokumarin türevli yeni bir polimer olan poli(2-(izokumarin-3-il)-2-okso-etil metakrilat) homopolimerinin termal bozunma mekanizması D_1 tek boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizması üzerinden 5 °C/dak optimum ısıtma hızında ilerlemektedir.

KAYNAKLAR

1. Pal, S., Chatare, V., Pal, M., (2011). Isocoumarin and Its Derivatives: An Overview on Their Synthesis and Applications. *Current Organic Chemistry*, 15, 782-800
2. Barry, R.D., (1964). Isocoumarins. Development since 1950. *Chem. Rev.*, 64, 229-260.
3. Napolitano, E., (1997). Synthesis of isocoumarins over the last decade: A review. *Org. Prepn. Procedures Intl.*, 29, 631-664.
4. Wijeratne, E.M.K., Paranagama, P.A., Gunatilaka, A.A.L., (2006). Five new isocoumarins from Sonoran desert plant-associated fungal strains *Paraphaeosphaeria quadrisepata* and *Chaetomium chiversii*. *Tetrahedron*, 62, 8439-8446.
5. Nozawa, K., Yamada, M., Tsuda, Y.; Kawai, K., Nakajima, (1981). S. Synthesis of antifungal isocoumarins. II. Synthesis and antifungal activity of 3-substituted isocoumarins. *Chem. Pharm. Bull.*, 29, 2491-2495.
6. Furuta, T., Fukuyama, Y., Asakawa, Y., (1986). Polygonolide an Isocoumarin from *Polygonum-Hydropiper* Possessing Anti-Inflammatory Activity. *Phytochemistry*, 25, 517-520
7. Matsuda, H., Shimoda, H., Yoshikawa, M., (1999). Structure-Requirements of Isocoumarins, Phthalides, and Stilbenes from *Hydrangeae Dulcis Folium* for Inhibitory Activity on Histamine Release from Rat Peritoneal Mast Cells. *Bioorg. Med. Chem.*, 7, 1445-1450.
8. Sato, H., Konomi, K., Sakamura, S., (1981). Three new phytotoxins produced by *Pyrenochaeta terrestris*: pyrenochaetic acids A, B and C. *Agric. Biol. Chem.*, 45, 1675-1679.
9. Whyte, A.C., Glober, J.B., Scott, J.A., Mallock, D., (1996). Cercophorins A-C: Novel antifungal and cytotoxic metabolites from the coprophilous fungus *cercophora areolata*. *J. Nat. Prod.*, 59, 765-769.
10. Oikawa, T., Sasaki, M., Inose, M., Shimamura, M., Kuboki, H., Hirano, S., Kumagai, H., Ishizuka, M., Takeuchi, T., (1997). Effects of cytogenin, a novel microbial product, on embryonic and tumor cell-induced angiogenic responses in vivo. *Anticancer Res.*, 17, 1881-1886.

11. Zhang, H., Matsuda, H., Kumahara, A., Ito, Y., Nakamura, S., Yoshikawa, M., (2007). New type of anti-diabetic compounds from the processed leaves of *Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii* (*Hydrangeae Dulcis Folium*). *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 4972-4976.
12. Varanda, E.A., Varella, S.D., Rampazo, R.A., Kitagawa, R.R., Raddi, M.S.G., Vilegas, W., (2006). dos Santos, L.C. Mutagenic and cytotoxic effect of planifolin: A naphthopyranone dimer isolated from *Paepalanthus planifolius*. *Toxicology in Vitro*, 20, 664-668.
13. Zhang, W., Krohn, K., Draeger, S., Schulz, B., (2008). Bioactive Isocoumarins Isolated from the Endophytic Fungus *Microdochium bolleyi* *J. Nat. Prod.*, 71, 1078-1081.
14. Peters, W., Trotter, E.R., Robinson, B.L., (1980). The experimental chemotherapy of leishmaniasis. V. The activity of potential leishmanicides against 'L. infantum LV9' in NMRI mice. *Annals Trop. Med. Parasitol.*, 74, 289-298.
15. Sashida, H., Kawamukai, A., (1999). Palladium-Catalyzed Intramolecular Cyclization of o-Ethynylbenzoic Acids and o-Ethynylbenzamides: Preparation of Isocoumarins and Isoquinolin-1-ones. *Synthesis*, 1145-1148.
16. Biagetti, M., Bellina, F., Carpita, A., Stabile, P., Rossi, R., (2002). New procedures for the selective synthesis of 2(2H)-pyranone derivatives and 3-aryl-4-iodoisocoumarins. *Tetrahedron*, 58, 5023-5038.
17. Villemain, D., Goussu, D., (1989). Palladium Homogeneous and Supported Catalysis: Synthesis of Functional Acetylenics and Cyclisation to Heterocycles. *Heterocycles*, 29, 1255-1261.
18. Sakamoto, T., Kondo, Y., Yamanaka, H., (1988). Synthesis of condensed heteroaromatic compounds using palladium-catalyzed reaction. *Heterocycles*, 27, 2225-2249.
19. Tovar, J.D., Swager, T.M., (1999). Pyrylium Salts via Electrophilic Cyclization: Applications for Novel 3-Arylisoquinoline Syntheses. *J. Org. Chem.*, 64, 6499-6504.
20. Bellina, F., Ciucci, D., Vergamini, P., Rossi, R., (2000). Regioselective Synthesis of Natural and Unnatural (Z)-3-(1-Alkylidene)phthalides and 3-Substituted

Isocoumarins Starting from Methyl 2-Hydroxybenzoates. *Tetrahedron*, 56, 2533-2545

21. Ogawa, Y., Maruno, M., Wakamatsu, T., (1995). Silver-catalyzed cyclization of alkynoic acids: efficient synthesis of 3-alkylidenephthalides, gamma-alkylidenebutenolides, and alpha-alkylidenebutyrolactones. *Heterocycles*, 41, 2587-2599
22. Sakamoto, T., An-naka, M., Kondo, Y., Yamanaka, H., (1986). Condensed heteroaromatic ring systems VIII. Synthesis of 3-substituted isocoumarins from o-halobenzoic acid derivatives. *Chem. Pharm. Bull.*, 34, 2754-2759.
23. Nagarajan, A., Balasubramanian, T. R., (1987). *Indian J. Chem. Sect. B*, 26, 917-919.
24. Castro, C.E., Stephens, R.D., (1963). The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics. *J. Org. Chem.*, 28, 3313-3315.
25. Castro, C.E., Gaughan, E.J., Owsley, D.C., (1966). Indoles, Benzofurans, Phthalides, and Tolanes via Copper(I) Acetylides. *J. Org. Chem.*, 31, 4071-4078.
26. Batu, G., Stevenson, R., (1980). Synthesis of Natural Isocoumarins, Artemidin and 3-Propylisocoumarin. *J. Org. Chem.*, 45, 1532-1534.
27. Okuro, K., Furuune, M., Enna, M., Miura, M., Nomura, M., (1993). Synthesis of aryl- and vinylacetylene derivatives by copper-catalyzed reaction of aryl and vinyl iodides with terminal alkynes. *J. Org. Chem.*, 58, 4716-4721.
28. Wang, J. X., Liu, Z., Hu, Y., Wei, B., (2000). Copper-catalysed cross coupling reaction under microwave irradiation conditions. *J. Chem. Res. Synop.*, 11, 536-537.
29. Wang, J.X., Liu, Z., Hu, Y., Wei, B., Kang, L., (2002). Microwave assisted copper catalyzed coupling reaction of aryl halides with terminal alkynes. *Synth. Commun.*, 32, 1937-1946.
30. Woon, E.C.Y., Dhimi, A., Mahon, M.F., Threadgill, M.D., (2006). 5-Nitroisocoumarins from tandem Castro-Stephens coupling—6-endo-dig cyclisation of 2-iodo-3-nitrobenzoic acid and arylethynes and ring-closure of methyl 2-alkynyl-3-nitrobenzoates with electrophiles. *Tetrahedron*, 62, 4829-4837.
31. Menashe, N.; Shvo, Y., (1993). Formation of oxygen heterocycles from alkynes catalyzed by Ru₃(CO)₁₂. *Heterocycles*, 35, 611-613.

32. Flynn J.H., Wall L.A., 2003. Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 5, 191-196.
33. Ozawa T., Applicability of Friedman plot. *Journal of Thermal Analysis*, 31, 547-551, (1986).
34. Kissinger H.E.:Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem*, 29, 1702-1706, (1957).
35. Coats A.W., Redfern J.P., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68-69.
36. Tang, W.; Liu, Y.; Zhang, H.; Wang, C.2003. *Thermochim Acta*, 408, 39.
37. Madhusudanan, P. M.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. *Thermochim Acta* 1993. 221,13.
38. VanKrevelenD.W.,VanHerrdenC., Hutjens, F.J.:Kinetics study by thermogravimetry. *Fuel*, 30, 253-258, (1951)
39. HorowitzH.H.,Metzger, G.:A new analysis of thermogravimetric traces. *Anal Chem*, 35, 1464-1468, (1963).
40. Ayaz, H., (2011). Pirazabol merkezli iki kollu polimetilmetakrilat'ın hazırlanması ve termal davranışının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman.
41. Umaz, A., (2014).Mikrodalgadestekli sübstitüe izokumarin ve türevlerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman.
42. Koca, M., Ertürk, E.S., Umaz, A., (2015). Microwave-assisted intermolecular aldol condensation: Efficient one-step synthesis of 3-acetyl isocoumarin and optimization of different reaction conditions, *Arabian Journal of Chemistry*, DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.11.013.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Halil İbrahim AVCI
Dogum Yeri ve Tarihi : Gölbaşı – 29/04/1980
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

EĞİTİM

Lise : Adıyaman Gölbaşı Lisesi 1992-1995
Lisans : Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi 1997-2001
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya 2014-2017

MESLEKİ DENEYİM

2002 – 2002 : MEB, Yeşiltaş Köyü İlköğretim Okulu,
Yüksekova,Hakkari
2002 – 2003 :MEB,75.Yıl Yatılı İlköğretim Okulu, Yüksekova,Hakkari
2004-2007 :MEB, Şemsettin Onay Lisesi, Yüksekova,Hakkari
2007-2010 :MEB, Suvarlı Lisesi, Besni, Adıyaman
2010- :MEB, Gölbaşı Anadolu Lisesi, Gölbaşı, Adıyaman