

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KUMARİN TÜREVLİ KOPOLİMER SİSTEMLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

AHMET FARUK AYHAN

KİMYA ANABİLİM DALI

2017

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUMARİN TÜREVLİ KOPOLİMER SİSTEMLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

Ahmet Faruk AYHAN
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/2016-0004

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

KUMARİN TÜREVLİ KOPOLİMER SİSTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Ahmet Faruk AYHAN

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Adnan KURT

Yıl:2017, Sayfa Sayısı:64

Jüri : Doç. Dr. Adnan KURT
Prof. Dr. Erol ASİLTÜRK
Doç. Dr. Gamze BARIM

Mevcut çalışmada, kumarin türevli yeni bir monomer olan 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri sentezlendi. Bileşiklerin karakterizasyonlarında FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak BKMA monomerinin metil metakrilat (MMA) ile farklı bileşimlerdeki bir seri kopolimeri hazırlandı. Kopolimer sistemlerinin bileşimleri ^1H -NMR spektrumlarından belirlendi. DSC analizinden kopolimer bileşimindeki BKMA oranı %23 seviyesine düştüğünde camsı geçiş sıcaklığında 179 °C'den 165 °C'ye bir azalış görüldü. BKMA oranı %54 olan kopolimer sisteminin termal degradasyon kinetiği detaylıca araştırıldı. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarında TGA analizi yapıldı. Referans kopolimerin Flynn-Wall-Ozawa ($E = 210.30 \text{ kJ/mol}$) ve Kissinger ($E = 212.28 \text{ kJ/mol}$) metotlarına göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerji değerleri arasında oldukça iyi düzeyde bir uyum tespit edildi. Kopolimerin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen ve Horowitz Metzger kinetik metotları kullanıldı. Van Krevelen metoduyla ($E = 213.68 \text{ kJ/mol}$, $R = 0.9979$) en iyi uyum görüldü. Bu sonuçlardan, kopolimerin 20 °C/dak optimum ısıtma hızında D_3 üç boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Kumarin türevli kopolimer, sentez, karakterizasyon, termal degradasyon kinetiği, aktivasyon enerjisi.

ABSTRACT

MSc THESIS

IMPROVEMENT OF COUMARIN DERIVED COPOLYMER SYSTEMS

Ahmet Faruk AYHAN

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

Supervisor : Doç. Dr. Adnan KURT
Year: 2017, Number of Pages:64
Jury : Doç. Dr. Adnan KURT
Prof. Dr. Erol ASILTÜRK
Doç. Dr. Gamze BARIM

In this study, a new coumarin derived monomer 3-benzoyl coumarin-7-yl-methacrylate (BKMA) was synthesized. At the characterization of compounds, FTIR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR techniques were used. A copolymer series of BKMA monomer with methyl methacrylate (MMA) at different compositions was prepared by free radical polymerization method. Copolymer compositions were determined with ^1H -NMR spectra. From DSC analysis, the glass transition temperature of copolymers was decreased from 179 °C to 165 °C when the level of BKMA ratio decreased to 23% level. Thermal degradation kinetics of the copolymer system with 54% BKMA ratio was investigated in detail. For this purpose, TGA analysis at different heating rates was performed. A good agreement was found between the thermal decomposition activation energies of the that copolymer according to Flynn-Wall-Ozawa ($E = 210.30 \text{ kJ/mol}$) and Kissinger ($E = 212.28 \text{ kJ/mol}$) methods. The kinetic methods of Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van Krevelen and Horowitz Metzger were used to determine the thermal decomposition mechanism of copolymer. The best agreement was obtained for the Van Krevelen methods ($E = 213.68 \text{ kJ/mol}$, $R = 0.9979$). From these results, it was determined that the copolymer proceeded through a D_3 three-dimensional diffusion type deceleration mechanism at the optimum heating rate of 20 °C/min.

Key words: Coumarin derived copolymer, synthesis, characterization, thermal degradation kinetics, 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 Sayın Halil İbrahim AVCI'ya 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 sevgili eşim Fatma Büşra AYHAN'a ve oğlum Arif Alihan'a sonsuz teşekkürler ediyorum...

Ahmet Faruk AYHAN

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kumarinlerin Anti-inflamauar Aktivitesi.....	4
1.2. Kumarinlerin Anti-koagulant Aktivitesi	4
1.3. Kumarinlerin Anti-bakteriyel Aktivitesi	5
1.4. Kumarinlerin Anti-fungal Aktivitesi	6
1.5. Kumarinlerin Anti-viral Aktivitesi.....	6
1.6. Kumarinlerin Anti-hipertensiv Aktivitesi	7
1.7. Kumarinlerin Anti-tüberküler Aktivitesi.....	8
1.8. Kumarinlerin Anti-oksidant Aktivitesi.....	9
1.9. Kumarinlerin Analiz Metotları	10
2. KAYNAK ÖZETLERİ	11
2.1. Termal Bozunma Kinetiği	17
3. METERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	22
3.3. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin Sentezi.....	23
3.4. 3-Benzoil Kumarin-7-il-metakrilat Monomer Sentezi	23
3.5. Poli(3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) Homopolimerinin Sentezi.....	23
3.6. Kumarin Türevli Kopolimerlerin Sentezi.....	25
4. BULGULAR.....	27
4.1. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin'in Karakterizasyonu.....	27
4.2. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin (BKMA) Karakterizasyonu ...	30
4.3. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) Homopolimerinin Karakterizasyonu ...	33

4.4. Poli(BKMA-ko-MMA) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	35
4.5. Kopolimer Sistemlerinin DSC Ölçümleri	39
4.6. Kopolimer Sistemlerinin TGA Ölçümleri	40
4.7. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri	41
4.8. Flynn-Wall-Ozawa Kinetik Metodu	43
4.9. Kissinger kinetik Metodu	44
4.10. Coats-Redfern Metodu	45
4.11. Tang Metodu	46
4.12. Madhusudanan Metodu	47
4.13. Van Krevelen Metodu	48
4.14. Horowitz Metzger Metodu	49
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	51
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

Çizelge 1.1. Farklı kumarin türleri ve bazı özellikleri	3
Çizelge 2.1. Katı hal bozunma tepkimelerinin mekanizmaları için en çok kullanılan $g(\alpha)$ fonksiyonları	21
Çizelge 3.1. Kopolimer Sistemleri için kullanılan reaktiflerin miktarı	26
Çizelge 4.1. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in FTIR spektrumu değerlendirmesi	27
Çizelge 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirmesi	28
Çizelge 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu değerlendirmesi ..	29
Çizelge 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi ..	30
Çizelge 4.5. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirmesi	31
Çizelge 4.6. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu değerlendirmesi	32
Çizelge 4.7. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu değerlendirmesi	34
Çizelge 4.8. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirmesi	35
Çizelge 4.9. Kopolimer sistemlerinin FTIR spektrum değerlendirmesi	36
Çizelge 4.10. Kopolimer sistemlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerlendirmesi	38
Çizelge 4.11. Polimerlerin termal davranışları	41
Çizelge 4.12. Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları	42
Çizelge 4.13. Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için Flynn-Wall-Ozawa metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjileri	43
Çizelge 4.14. Coats-Redfern Metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	46
Çizelge 4.15. Tang Metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	47
Çizelge 4.16. Madhusudanan Metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	48
Çizelge 4.17. Van Krevelen Metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	49

Çizelge 4.18.Horowitz Metzger Metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için hesaplanan aktivasyon enerjileri	50
--	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 3.1. Poli (3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) Homopolimerinin Sentezi	24
Şekil 3.2. Kumarin türevli kopolimer sentezi	25
Şekil 4.1. 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu.....	27
Şekil 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın FTIR spektrumu	30
Şekil 4.5. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹ H-NMR spektrumu	31
Şekil 4.6. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.7. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu.....	33
Şekil 4.8. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	34
Şekil 4.9. Kopolimer sistemlerinin FTIR spektrumları a) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA), b) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA),.....	35
Şekil 4.10.Kopolimer sistemlerinin 1H-NMR spektrumları a) Poli(BKMA:0,77-ko- MMA), b) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA)	37
Şekil 4.11.Kopolimer sistemlerinin DSC termogramları a) Poli(BKMA), b) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), d) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA).....	39
Şekil 4.12.Kopolimer sistemlerinin TGA eğrileri: a) Poli(BKMA), b) Poli(BKMA:0,54- ko-MMA)	40
Şekil 4.13.Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için kaydedilen TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak	42
Şekil 4.14.Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için Flynn Wall Ozawa doğruları .	44
Şekil 4.15.Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için Kissinger grafiği	45

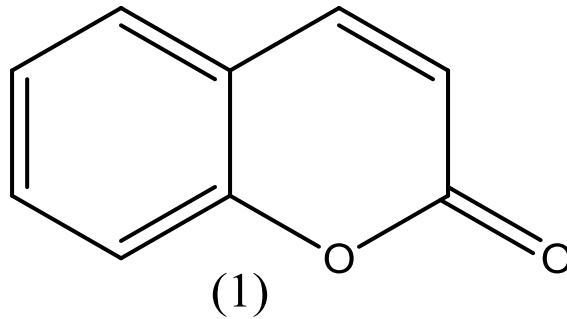
SİMGELER VE KISALTMALAR

^{13}C -NMR	: ^{13}C - Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
^1H -NMR	: ^1H - Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
AIBN	: Azobisisobütironitril
BKMA	: 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat
DMF	: N.N-dimetil formamit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
FTIR	: Fourier transform infrared spektrometresi
MMA	: Metil metakarilat
TEA	: Trietil amin
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

Kumarinler (2H-1-benzopiran-on) bitki türevli doğal bileşikler arasında yer almaktadır. Çok sayıda farmakolojik özellikleri, biyokimyasal özellikleri, elektrooptik özellikleri sayesinde başta tıp ve eczacılık olmak üzere birçok bilim ve teknolojik alanda kullanılmaktadır. Özellikle anti-inflamatuer, anti-kuagulant, anti-bakteriyel, anti-fungal, anti-kanser, anti-hipertensiv, anti-tüberküler, anti-oksidan ve nöroprotektif özellikler gibi farmakolojik özellikleri ön plandadır. Bu bileşikler sebzelerde, meyvelerde, tohumlarda, kuruyemişlerde, kahve ve çay gibi bitkilerde yaygın bulunduğundan önemli diyet kaynakları arasındadır. Düşük toksitesi, nisbeten ucuzluğu, diyet menülerinde yer alması, bitkisel kaynaklı ilaçlarda (doğal ilaçlarda) bulunması bu bileşiklerin gelecekteki özelliklerinin ve de uygulamalarının daha da artacağına yönelik fikirler sunmaktadır [1].

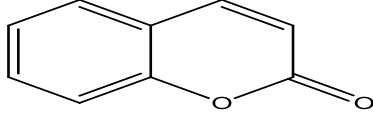
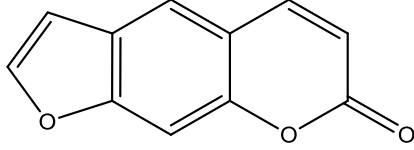
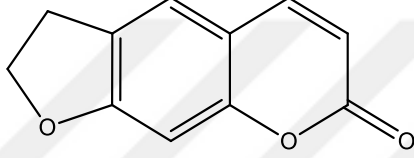
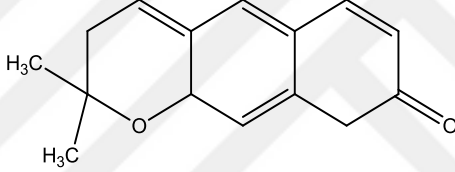
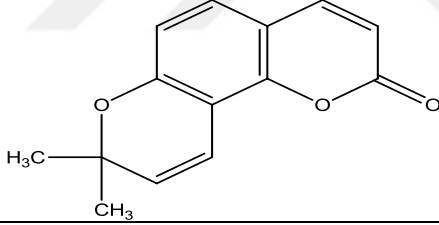
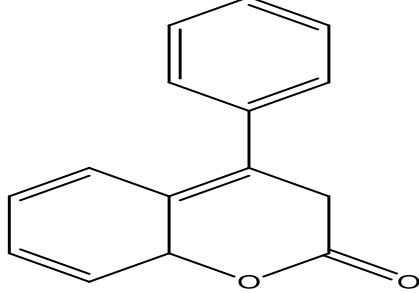
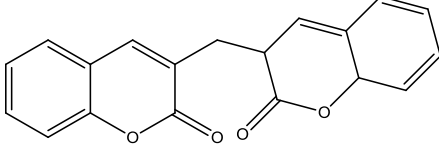
Yukarıda da değinildiği gibi kumarinler bitkilerde bulunan fenolik bileşik sınıfına ait olan, çok sayıda türevi bulunan yaygın bileşiklerden biridir. Bu bileşikler ana molekül iskeleti olarak ve a-piron halkalarının birleşmesinden (kaynaşmasından) oluşur [2]. Yaklaşık 1300'den daha fazla kumarin bileşiği bitkilerden, bakterilerden ve mantarlardan ikincil metabolik olarak tesbit edilmiştir [3]. 1,2-benzopiron veya daha az yaygın olarak bilinen o-hidroksi sinamik asit ve lakton bu bileşikler için protip bileşik olarak tanımlanmış ve bilimsel anlamda üzerinde çokça çalışma ve araştırma yapılmıştır. Kumarinler ilk olarak tonka fasulyesinde tesbit edilmiş ve yaklaşık 30 farklı familyanın üzerinde 150 değişik türde bulunduğu rapor edilmiştir.



Hemen hemen bütün bitki çeşitlerinde bulunmasına rağmen özellikle meyvelerde, yaban mersininde, tonka fasulyesi gibi ağaç köklerinde, yapraklarda, tropikal yağmur ormanı ağaçlarının latekslerinde, yeşil çay ve hindiba gibi diğer bitkilerde en yüksek seviyede bulunmaktadır [4-10]. Ayrıca kumarinler cassia yağı, tarçın kabuğu yağı ve lavanta yağı gibi bazı esansiyel yağlarda da yüksek seviyelerde bulunmaktadır [7,11,12]. Çevresel şartlar ve sezonsal değişimler kumarinlerin, bitkilerin farklı kısımlarında ya da farklı bitki türlerinde olmasında önemli derecede etkilidir. Bitki büyüme düzenleyicilerinin, bakteriyostatların, fungistatların ve hatta atık ürünler üzerinde çalışma yapan araştırmacıların farklı önemleri olmasına rağmen kumarinlerin etkin fonksiyonları henüz yeterince anlaşılmamıştır [13]. Kumarinlerin biosentezi Bourgaud ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Farklı permutasyonlarda ve konjugasyonlar nedeniyle doğada farklı türden kumarinler bulunmasına rağmen farmakolojik ve biokimyasal çalışmaların çoğunluğu 7-hidroksikumarin'in metabolizma üzerindeki etkilerinin araştırılmasına yönelik olmuştur [14]. Kumarinler üzerindeki bu öncü farmakolojik çalışmalardan bazıları incelenmesine rağmen [15] öteki ve daha karmaşık çalışmalar [14,16,17] hem basit hem de daha kompleks doğal kumarinlerin varlığı, kimyasal yapısı ve biokimyasal özellikleriyle ilgilenmiştir.

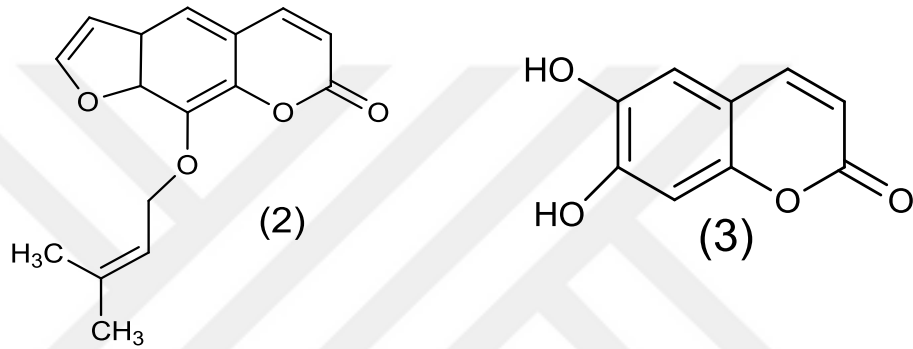
Doğal kumarinler bileşiklerin kimyasal yapılarına bağlı olarak genel anlamda 6 farklı sınıfta toplanabilir. Bu kumarin türlerini ve onların farmakolojik özelliklerinin yer aldığı bilgiler özetle Çizelge 1.1'de verilmiştir [1]. Doğal kumarinlerin fizikokimyasal özellikleri, biokimyasal özellikleri, farmakolojik özellikleri, elektrooptik özellikleri, sıvı kristal özellikleri ve bunların tedavi edici ve teknolojiye uygulamaları kumarin ana iskeletine bağlı bulunan süstitüentlere ve bunların kimyasal özelliklerine göre farklılık gösterir.

Çizelge 1.1. Farklı kumarin türleri ve bazı özellikleri

No	Kumarin Türü	Kimyasal Formülü	Yaygın Özelliği
1	Basit Kumarinler		Anti-inflamatuer, Anti-kanser, Anti-oksident Anti-bakteriyel
2	Furano Kumarin		Anti-inflamatuer, Anti-fungal, Anti-viral Anti-kanser
3	Dihidrofuran o Kumarinler		Anti-bakteriyel
4	Lineer Tip Pirano Kumarinler		Anti-bakteriyel
5	Açık Tip Pirano Kumarinler		Anti-viral
6	Fenil Kumarinler		Anti-bakteriyel
7	Bikumarinler		Anti-koagulant

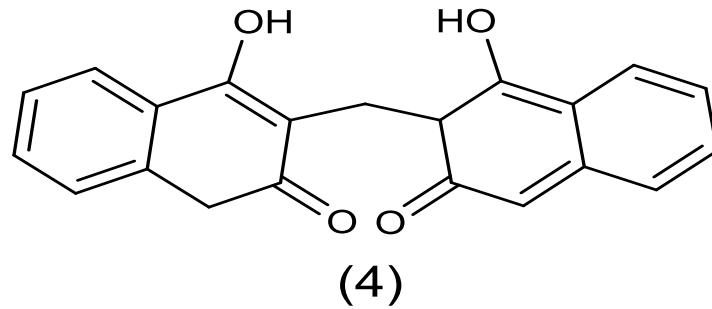
1.1. Kumarinlerin Anti-inflamauar Aktivitesi

1 nolu bileşikde gösterilen kumarin (2H-1-benzopiran-on) anti-inflamauar özellik gösteren ve ödem hastalığının iyileştirilmesinde kullanılan kumarin bileşiğidir [18]. Diğer bir bileşik olan imparatorin (2 nolu bileşik) yapılan invitro ve invivo çalışmalarının sonucunda anti-inflamauar etki gösterdiği tesbit edilmiştir. 3 nolu bileşikde gösterilen esculetin isimli kumarin bileşiği doğal kaynaklardan izole edilmekte ve yapılan çalışmalardan anti-inflamauar etki gösterdiği belirtilmiştir.



1.2. Kumarinlerin Anti-koagulant Aktivitesi

Dikumarol kumarin bileşiği tatlı yoncada önemli oranda bulunmakta ve anti-koagulant etki sergilemektedir [19]. Dikumarol bileşiğinin molekül formülü şekil 4’de gösterilmiştir.

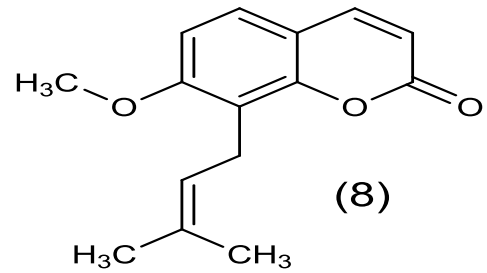
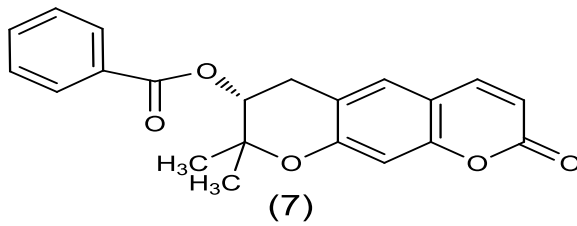
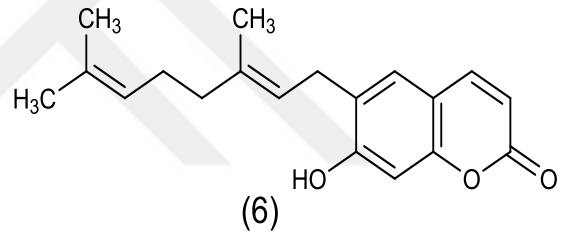
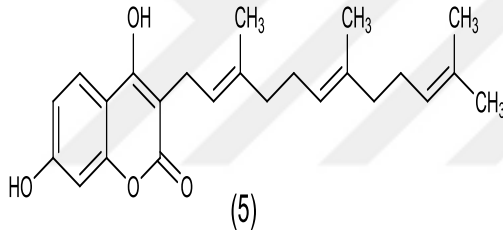


Vitamin K’nın ve 2,3-epoksi formu (vitamin K epoksit)’nun karşılıklı halkalaşma değişimi sonrasında anti-koagulant etki meydana gelmekte ve dolayısıyla kumarinler vitamin K antagonistleridir [20]. Burada vitamin K karboksilasyon

döngüsünde kofaktör olarak görev almaktadır. Bu koagülasyon faktörleri, kumarinlerin biyolojik aktivitesi için karboksilasyon işlemi gerektirir. Kumarinler vitamin K dönüşüm döngüsünü inhibe ederek anti-koagulant etkinin oluşmasına neden olurlar.

1.3. Kumarinlerin Anti-bakteriyel Aktivitesi

1 nolu bileşikte gösterilen kumarin bileşiği bu şekli ile düşük anti-bakteriyel özelliğe sahiptir. Fakat amorezinol (5 nolu bileşik) ve östrutin (6 nolu bileşik) bileşikler gibi uzun zincirli hidrokarbon süstitüonluğu kumarin bileşikler birçok bakteriye karşı direnç göstermiştir. Yani antibakteriyel etki göstermiştir. Bir furanokumarin türevi olan imperatorin (2 nolu bileşik) kumarin bileşiği, dejenteria'ya karşı aktivite göstermiştir [21]. Ayrıca agerinol benzoat (7 nolu bileşik) ve ostol (8 nolu bileşik) gibi kumarin türevleri de gram pozitif ve gram negatif gibi bakterilere karşı önemli derecede anti-bakteriyel etki göstermiştir.



Mevcut olan doğal kumarinlerin birçoğu bitkilerden önemli derecede izole edilirken bu bileşiklerden bazıları da mikroorganizmalarda tesbit edilmiştir. Mikrobiyal kaynaklara ait olan önemli kumarin bileşiklerinin bazıları novobiyosin, kumermisin,

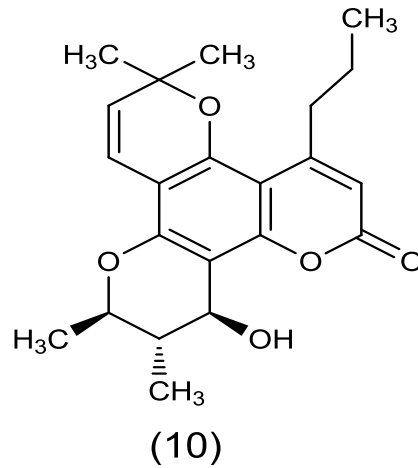
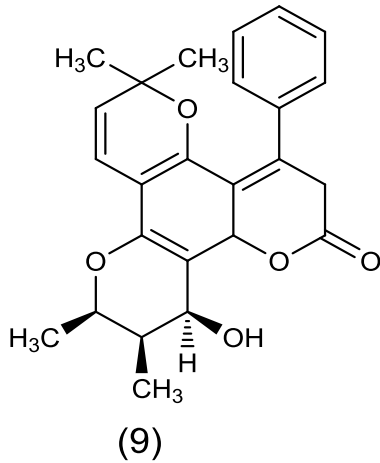
çartreusin gibi kumarin türevleri de bazı bilinen bakterilere karşı anti-bakteriyel etki göstermiştir [1].

1.4. Kumarinlerin Anti-fungal Aktivitesi

8 nolu bileşikte verilen ostol bileşiği bazı tıbbi bileşiklerden ekstrakte edilen (özütlenen) biyoaktif bir kumarin türevidir. Bu bileşik önemli bazı bitki patojenlerine karşı geniş çapta antifungal aktivite gösterir [22]. Çok sayıda kumarin anti-fungal aktivite için test edilmiş ancak bunlardan imperatorin (2 nolu bileşik) ve östrutin (6 nolu bileşik) gibi kumarin türevleri en iyi aktiviteyi göstermişlerdir [12].

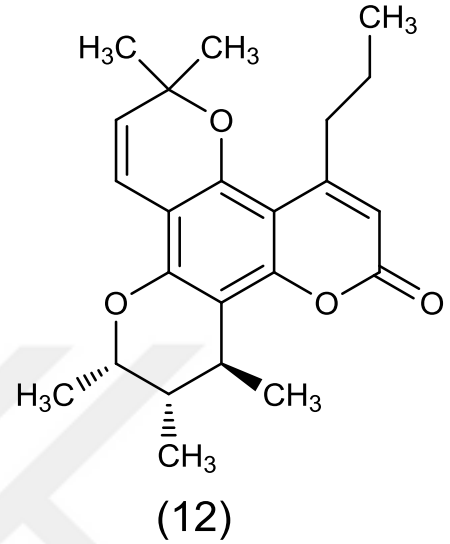
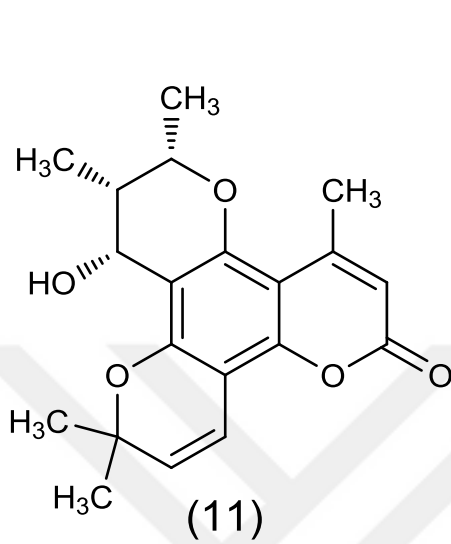
1.5. Kumarinlerin Anti-viral Aktivitesi

Doğal ürünlerin geniş bir kitlesi anti-HIV ajanları olarak tanımlanmış ve kumarin içerikli bileşiklerde anti-HIV ajanları arasında yer almaktadır. İnofilyumlar ve kalanolidler kumarin merkezli bileşikler olup yeni HIV inhibitör özellik gösteren kumarin türevleridir. İnofilyum türevli kumarinler dev Afrika salyangozlarında izole edilmiş ve 9 nolu bileşikte gösterilmiştir [23].



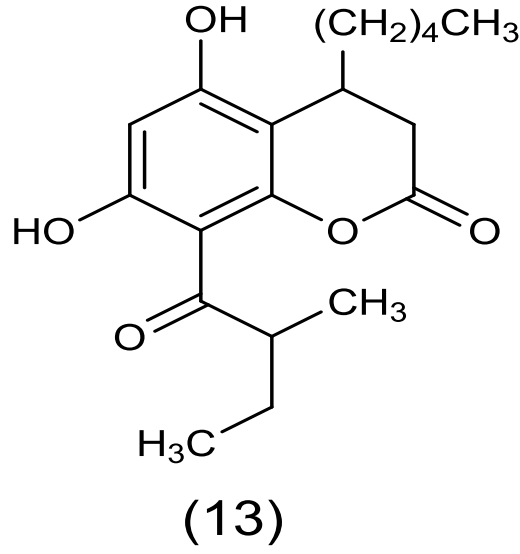
İnofilyumlara benzer olarak 10 nolu bileşikte gösterilen kalanolid olarak isimlendirilen kumarin bileşiği de ülkemizde binbir delik otu (clusiaceae) bitkisinin yapraklarından özütlenmekte ve HIV-1 replikasyonuna karşı tamamen koruyucu etki göstermiştir [24].

Pusedokordatolid (11 nolu bileşik) ve kalanolid-F (12 nolu bileşik) gibi pirano kumarinler doğal yöntemlerle ekstrakte edilmiş önemli anti-HIV aktivite ve veziküler virüse karşı direnç gösterdiği tesbit edilmiştir [25].



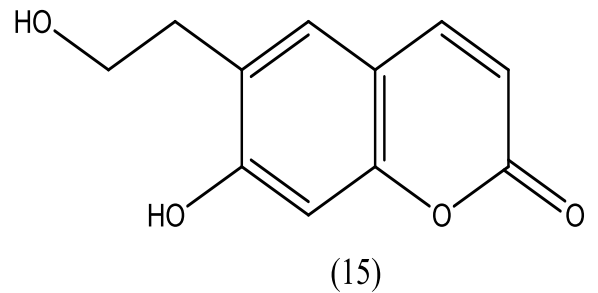
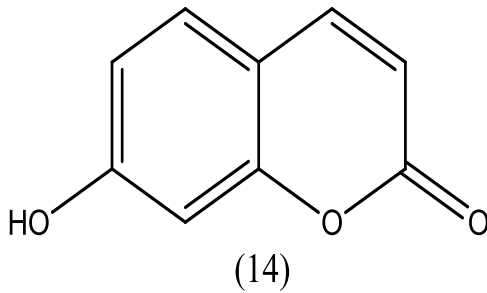
1.6. Kumarinlerin Anti-hipertensiv Aktivitesi

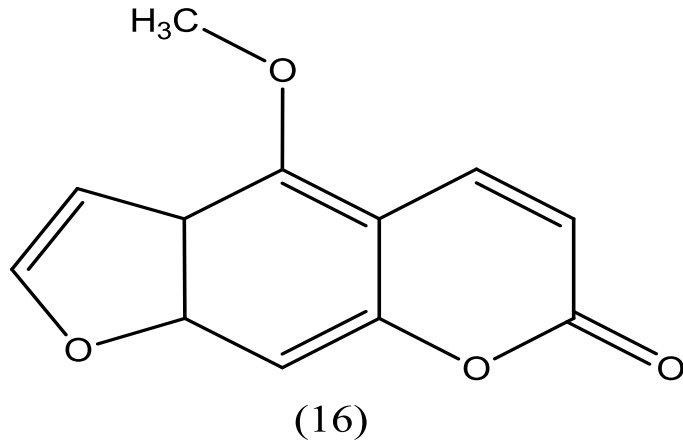
Dihidromamia bileşiği (13 nolu bileşik) kılıçotugiller olarak bilinen ve latince ismi Guttiferae olarak tanımlanan Batı Afrika bölgesinde yetişen bitki tohumlarından izole edilen bir kumarin türevidir [26]. Bu bileşiğin molekül yapısı tek kristal X-ışını metodu ile aydınlatılmıştır. Bu bileşiğin metanol ve diklorometan ekstraktları radlar üzerinde denenmiş ve bu bileşiğin anti-hipertensiv etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.



1.7. Kumarinlerin Anti-tüberküler Aktivitesi

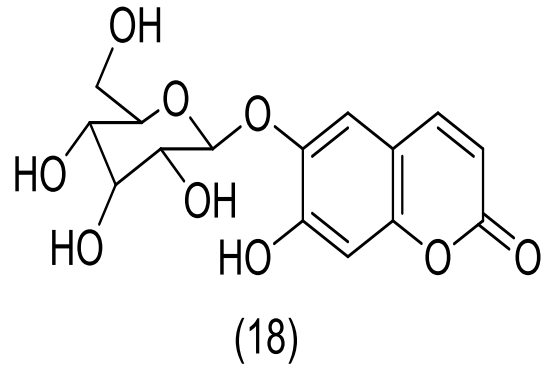
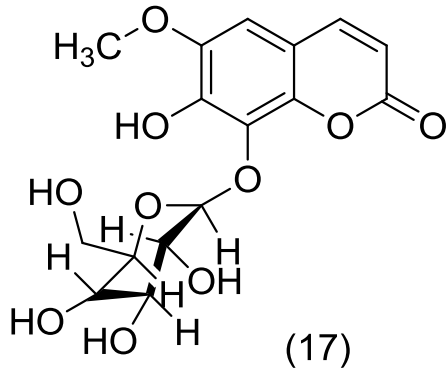
Ambeliferon yaygın ismi 7-hidroksi kumarin bileşiği (14 nolu bileşik) özellikle doğal maydanozgillerde (umbelliferae) yüksek oranda bulunmakta ve bu bitkilerin ekstraksiyonundan önemli miktarda izole edilebilmektedir [27]. Buna benzer yapılı fellodenol (6-(2-hidroksi etil)-7-hidroksi kumarin) (15 nolu bileşik) ve bergapten (7-metoksi furano kumarin) (16 nolu bileşik) gibi kumarin türevleri de anti-tüberküler etki göstermiş ve tüberlülöz hastalığının tedavisinde kullanılan ilaçların temel bileşenleridir [28].





1.8. Kumarinlerin Anti-oksidant Aktivitesi

Fraksin ve eskalin, kivi bitkisinin meyvelerinde ve köklerinde, ayrıca vangela ve hanımeli bitkilerinin ekstraksiyonundan elde edilmektedir [29]. Bu iki kumarin türevinin yapıları 17 nolu bileşik ve 18 nolu bileşikde sırasıyla gösterilmiştir. Bu iki kumarin türevi de serbest radikalleri tutma kabiliyetinde olup H_2O_2 kaynaklı oksidatif strese karşı hücrelerin koruyucu etkisini göstermiştir [30].



1.9. Kumarinlerin Analiz Metotları

Yukarıda değinildiği gibi doğal yollardan birçok bitki, ağaç, meyve, tohum, yaprak, kök ve gövdelerinde farklı tür ve oranda bulunan kumarin türevleri genellikle ekstraksiyon yöntemi ile elde edilmektedir. Bu doğal kumarinlerin yapılarının aydınlatılmasında ve izolasyonlarında kâğıt kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, jel geçirgenlik kromatografisi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi gibi kromatografik yöntemler titrimetrik ve spektrofotometrik (kolorimetrik ve polarografik) gibi metodlar kullanılarak kumarinler saflaştırılmakta ve karakterizasyonları yapılabilmektedir. Ayrıca sentetik yöntemler ile de kumarinlerin sentezi mevcut olduğundan bu bileşik türevlerinin laboratuvar ortamındaki spektral karakterizasyonları da söz konusu olabilmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Kumarinlerin yukarıda kısmen açıklanan farmakolojik ve biyokimyasal özelliklerinin yanısıra teknolojik öneme sahip bir takım fiziksel ve kimyasal özellikleri de mevcuttur. Organik küçük moleküllerin haricinde bu bileşik türevlerinden sentetik yollar ile sentezlenen kumarin türevli polimerik malzemeler de literatürde görülmektedir. Bu fiziksel özelliklerden sıvı kristal, spektral, optik ve termal özellikler öne çıkmaktadır. Bu çalışmalardan bazılarını aşağıda değinilmiştir.

Rabahi ve arkadaşları bazı kumarinlerin ve iminokumarinlerin sentezi ve farklı çözücülerdeki optik özelliklerini oda sıcaklığında UV/VİS absorpsiyon ve floresans spektroskopisi yardımıyla araştırmışlardır [kumarin optik]. Sentezledikleri bileşiklere FTIR, NMR, kütle spektroskopisi ve UV/VİS teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Çözücü polaritesinin artmasıyla kumarin moleküllerinin absorpsiyon ve floresans spektrumlarında batokromik değişim gözlenmiştir. Solvato kromik korelasyonlar temel hal ve uyarılmış hal dipol momentleri elde etmek için kullanılmıştır. Tüm moleküller için uyarılmış hal dipol momentlerinin temel hal dipol momentlerinden daha geniş oldukları rapor edilmiştir.

Başka bir çalışmada Liu ve arkadaşları kumarinleri de içeren bazı organik florofor moleküllerindeki UV/VİS absorpsiyon ve emisyon özellikleri ile ilgili mümkün olabilecek moleküler dizaynı bildirmişlerdir. Daha iyi performanslı boyaların sentezlenmesi için gerekli optoelektronik özelliklerin istenilen seviyede olabilmesi için moleküler yapıların iyi anlaşılması gerekliliğine ve bu amaçla daha geniş batokromik kaynaklar gelişmiş molar etki katsayıları ve daha büyük stokes kaymalarının zorunlu olması gerektiğini ve yapı-özellik ilişkisinin düşünülmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Stokes kayması gibi optik kriterler optoelektronik materyallerin geliştirilmesinde önemli olduğunu belirtmişlerdir [31].

Şahin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada CdO nano yapılarının fiziksel özellikleri üzerinde kumarin konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı kumarin içerikli nano yapıları CdO filmlerinin büyük Sılar metodu ile cam yüzeyler üzerinde oluşturulmuş ve kumarin içeriğine bağlı olarak nanofilmlerin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri UV/VİS spektrofotometresi, SEM ve XRD analizi ile belirlenmiştir. Yapılan analizlerde optik özellikler için önemli bir parametre olan yasak

bant aralıklarının, yüzey morfolojilerinin ve XRD pik şiddetlerinin kumarin içeriği ile önemli derecede değiştiği görülmüştür. Bant aralığı enerjisindeki değişimin, örneklerin kristalitesindeki artışına katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca XRD analizleri filmlerin istenilen kristal seviyelere sahip polikristal yapılar halinde bulunduğunu kanıtlamıştır [32].

Çözelti ve polimer matrisinde sübstitüe kumarinlerin absorpsiyon ve floresans spektrumları gibi spektral özelliklerin araştırılmasına yönelik bir çalışma Donovalova ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [33]. Kumarin bileşiklerinde 7 ve 2 pozisyonunda CH_3 , OCH_3 ve $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gibi elektron verme kabiliyetindeki gruplar; 3 pozisyonunda ise CHO veya 4-phNHCONHN=CH- grupların bulunduğu ve bu grupların yerlerinin değişimine bağlı olarak spektral değişimler araştırılmıştır. Non sübstitüe kumarin-3-karaldehit'in spektrumları yaklaşık 305 ve 350 nm'de absorpsiyona uğrarken 7 pozisyonunda olabilecek sübstitüsyon absorpsiyon spektrumunun şeklinde önemli değişimlere neden olduğu ve absorpsiyonun daha yüksek dalga boylarına kaydığı belirtilmiştir. Benzer olarak formül grubunun bir semikarbazit grup ile yer değiştirilmesi absorpsiyon spektrumunun şeklinin değişimine oldukça etki etmekte sadece 7 pozisyonunda $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 'nin olduğu kumarinler küçük değişimler göstermiştir. Diğer kalan tüm kumarinler önemli oranda değişime uğramıştır. Bu değişimler moleküller arası yük transfer özelliğinin artışıyla ve çalışılan moleküllerin kromoforik sistemlerinin konjugasyon uzunluğunun artışıyla doğru orantılı olduğu belirtilmiştir. 7 pozisyonunun hidrojeninin olması halinde mevcut kumarin türevlerinin floresans özelliği neredeyse ihmal edilecek düzeydedir. Polimer matris içerisinde çalışılmış kumarinlerin spektral ölçümleri absorpsiyon floresans maksimumlarının (piklerinin) çözücüler için elde edilen maksimum piklerinden daha şiddetli olduğunu ve polimer matris içerisinde kumarinlerin çözeltidekinden daha şiddetli floresans özellik gösterdiği ilgili çalışmada belirtilmiştir.

Patel ve arkadaşları tarafından 4-metil kumarin yan grup içeren yeni fonksiyonel akrilik monomer olan 7-akriloloksi-4-metil kumarin monomerinin ve bu monomerin metil akrilat ile olan kopolimerlerinin sentez karakterizasyon termal özellik ve antimikrobiyal etkilerini araştırmışlardır [34]. Polimerizasyon AIBN başlatıcısı varlığında 70°C'de serbest radikalik polimerizasyon tekniği ile yapıldığını belirtmişlerdir. FTIR ve ^1H NMR teknikleri ile elde edilen polimerler karakterize

edilmiş, bu polimerlerin çözünürlük parametreleri ve inherent viskozite ölçümleri yapılmıştır. Homopolimer ve kopolimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPS) ile tayin edilmiş kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları kopolimer zincirindeki kumarin monomer birimlerinin mol fraksiyonunun artışına bağlı olarak bir artış göstermiştir. Termogravimertik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) ölçümlerinden polimerlerin orta düzeyde termal stabilite (karalılık) gösterdikleri belirtilmiştir. Kopolimer bileşimleri ^1H NMR spektrumu ile belirlenmiş ve Finemann-Ross, Kelen-Tudos ve extended (gelişmiş) Kelen-Todos metodlarına göre monomer reaktivite oranları hesaplanmış ve metil akrilat birimlerinin kumarin monomer birimlerinden daha reaktif olduğu bulunmuştur. Farklı bileşimdeki kopolimerlerin antimikrobial aktiviteleri değişik bakteri, mantar ve mayalara karşı çalışılmış ve kopolimer bileşimindeki kumarin birimlerinin miktarına göre birbirinden farklı antimikrobial aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir [34].

Essaidi ve çalışma arkadaşları foto çapraz bağlanabilir kumarin temelli kopolimerlerin sentezini ve ikinci derece nonlinear optik özelliklerini incelemişlerdir. Mevcut çalışmada 4-metil kumarin pendant kromofor içerikli farklı metakrilik kopolimerlerin yüksek kalite ve transparan spin depozi ince filmlerin hazırlanmış ve 1064 nm dalga boyunda Nd: YAG lazer çalışmasıyla nonlinear optik incelemeler başarılmıştır. Film içerisindeki kumarin bileşenlerinin tersinir foto indüklü dimerizasyonuna neden olan iki dalga boyunda (254nm ve 300nm) örnekler lazer ışınına tabi tutulmuştur. İncelenen materyallerin nonlinear optik cevaplarının önemli derecede olduğu belirtilmiştir [35].

Kumarin içerikli kopolimerlerin optik özelliklerinin araştırılmasına yönelik diğer bir çalışma Skowronski ve grup arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada spektroskopik elipsometri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve geçirgenlik ölçümleriyle kumarin içerikli kopolimerlerin ince filmlerinin absorpsiyon kat sayısı, kırılma indisi, dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal kısım parametreleri ve enerji bant uçuşumu gibi optik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan kumarin içerikli kopolimerlerin optik özelliklerinin moleküldeki alkil zincir uzunluğuna ve kumarin bileşiğindeki süstitüsyonun tipine ve konumuna önemli derecede bağlı olduğu görülmüştür. Kumarin içerikli kopolimerin kırılma indisi ve enerji bant uçuşumu gibi

özellikler alkil zincir uzunluğunun daha yüksek dalga boylarına doğru absorpsiyon spektrumlarının batokromik kaymalarına neden olduğu ayrıca vurgulanmıştır [36].

Al-kandhemy ve Rasheed tarafından yapılan bir çalışmada farklı oranlarda kumarin bileşiğinin doblandığı (katkılandırıldığı) katkılı polistren ve ayrıca katkısız polistren filmlerin döküm tekniği ile hazırlanmış ve kumarin ilavesinin etkisine bağlı olarak polistren filmlerinin optik özelliklerinin değişimi araştırılmıştır. Katkısız ve kumarin katkılı polistren filmlerinin dispersiyon çalışmaları 200-900 nm dalga boyu aralığında kompleks kırılma indisi kullanılarak çalışılmıştır. Absorpsiyon spektral analizi optik enerji bandının indirekt geçişten kaynaklı olduğunu göstermiştir. Katkısız polistren fil için 2,8 eV olarak ölçülen optik enerji band uçurumu kumarin içeriğinin artışına bağlı olarak artmakta ve 3,3 eV'dan 4 eV'a değiştiği belirtilmiştir [37].

Bai ve arkadaşları 6-floro kumarinin sentezini, karakterizasyonunu, optik özelliklerini ve teorik hesaplamalarını araştırmışlardır [38]. Bu amaçla ilk olarak 6-floro kumarin bileşiği sentezlenmiş ve ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Mevcut bileşiğin optik özellikleri UV/VİS absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumlarıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan kumarin bileşiğinin UV/VİS ışımalarını 319, 269 ve 215 nm dalga boylarında absorbe ettiğini ve 416 nm dalga boyunda ise mavi-mor floresans emisyonu gösterdiği açıklanmıştır. İnfrared spektrumu (IR), nükleer magnetik rezonans (^1H NMR ve ^{13}C NMR) kimyasal kaymaları UV/VİS ve floresans emisyonu molekül yapısı üzerindeki teorik çalışmaları yapılmıştır. Birçok kimyasal hesaplama Gaussian 09 programı kullanılarak density fonksiyonel teori (DFT) metoduyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan bileşiğin teorik titreşim frekansı, hesaplanan kimyasal kaymaları, UV/VİS absorpsiyonları ve floresans emisyon spektrumlarına ait teorik hesaplamalar labaratuvarında sentezlenen ve deneysel elde edilen ölçümler ile birkaç sapma dışında oldukça iyi düzeyde olduğu vurgulanmıştır [38].

Fomine ve çalışma arkadaşları yeni kumarin grup içerikli monomerler olan [2-(7-kumariniloksi) etoksi] dimetil teraftalat ve [6-(3-karboksi) kumarinil] diasetil hidrokinon monomerlerini sentezlemiş ve yüksek sıcaklıkta polikondenzasyon yöntemiyle polimerleştirmişlerdir. Böylece hiperdallı ve tarak şekilli kumarin içerikli polimerler sentezlenmiştir. Tüm polimerler klorlu alifatik hidrokarbonlarda tamamen çözünebilir özellikte ve polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıklarının 2000 ile

50,000 aralığında değişim gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca çözeltiden döküm tekniği ile elde edilen filmler oldukça iyi optik kalite göstermiş ve polimerler 100°C-230°C'lik camsı geçiş sıcaklığı ile ve 370°C-415°C termal stabiliteyle amorf yapıda olduğu rapor edilmiştir. 450-492 nm'lik dalga boyu aralığında mavi ışık yayma bölgesinde aktif oldukları bildirilmiştir [39].

Bazı kumarin temelli metakrilat kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu, termal stabilitesi ve antibakteriyel aktivitesi Venkatesan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada rapor edilmiştir [40]. Bu amaçla ilk olarak 7-metakriloil oksi-4-metil kumarin monomeri sentezlenmiş FTIR, ¹H, ¹³C NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen kumarin türevli monomerin bütoksi etil metakrilat monomeriyle farklı bileşimdeki kopolimerlerin benzoil peroksit başlatıcısı ve etil metil keton çözücü ortamında 70°C'de serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kopolimerler de FTIR ve ¹H NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Kopolimerlerin orta düzeyde termal stabilite ve daha yüksek camsı geçiş sıcaklık değerlerine sahip oldukları termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri ile belirlenmiştir. Jet geçirgenlik kromatografisi (GPS) yöntemi ile farklı bileşimli kumarin kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları bulunmuştur. Seçilmiş patojenik bakterilere karşı kopolimerlerin antibakteriyel aktivitesinin de arttığı görülmüştür. Kumarin bileşiğinin antibakteriyel aktivite üzerinde oldukça önemli bir rol oynadığı yazarlar tarafından bildirilmiştir.

Tosior ve arkadaşları tarafından son zamanlarda önemli bir çalışma konusu teşkil eden konjuge π sistemi içeren dallanmış büyük kumarin bileşiklerinin sentezi, optik özellikleri ve bu bileşiklerin uygulama alanları ile ilgili kapsamlı bir reviev çalışma yayınlanmıştır [41]. Fenil, Naftil, Pirol ve benzerleri gibi π konjuge sistemli grupların kumarin ana halkasıyla kaynaşması veya birleşmesi ile daha geniş konjuge π bağ sistemli bileşikler olan benzokumarin, naftokumarin, benzobiskumarin, oksapirenonlar, iminokumarinler, pirol kumarinler gibi heterosiklik dallanmış kumarin bileşikleri ve bu bileşiklerin farklı gruplar ile olan türevlerinin sentezi ile ilgili bilgiler verilmiştir. Ayrıca bu bileşik türevlerinin optik özellikleri, spektral özellikleri, fotofiziksel özellikleri, absorpsiyon ve emisyon spektrumları ve bu özelliklerin değişimleri çoklu π konjuge bağ yapılarının belirten bu özellikler üzerindeki etkileri kapsamlıca rapor edilmiştir. Benzokumarinler ve heterosiklik bileşikli kumarin

türevlerinin eşsiz fotofiziksel ve biyolojik özelliklerinden dolayı Floresan prop'lar, foto duyarlı materyaller ve biyoaktif materyallerin geliştirilmesinde kullanıldığı belirtilmiştir.

Kumarinlerin sıvı kristal özellikleri de mevcuttur. Tian ve arkadaşları kumarin içerikli yeni yan grup sıvı kristal polimerlerinin sentez ve karakterizasyonunu bildirmişlerdir [42]. Bu amaçla kumarin halkasının 3, 4 pozisyonunda süstitüent olan veya yalın haldeki 7-benzoiloksi kumarin yan gruplu bir seri farklı türden polimetakrilat polimerleri sentezlenmiş ve ara grupların, uç grupların ve sıvı kristal özelliğın yer aldığı grupların süstitüsyon pozisyonlarının sıvı kristal özelliğın olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca Fenil-7-oktiloksi kumarin-3-karboksilat birimi içerikli üç farklı polimetakrilat serisi de hazırlanmış ve bir önceki sentezlenen kumarin serisi ile karşılaştırılmalı olarak termal özellikler ve yan grup sıvı kristal özelliklerine olan etkileri detaylıca tartışılmıştır. 3 pozisyonunda süstitüent bulunan kumarin halkaları geniş bir sıcaklık aralığında mezofaz sıvı kristal özellik gösterirken 4 pozisyonunda süstitüent bulunan türevleri ise herhangi bir mezofaz özellik göstermemiştir. Ayrıca 7-benzoiloksi kumarin halde iken Fenil-7-oktil oksi kumarin -3- karboksilat sıvı kristal polimer serisinin ise kristal yapıda bulunduğın belirtilmiştir. Bunun nedeninin UV/VİS absorpsiyon ve floresans spektrumlarının mezojenik yapılarını ve kromofor toplanmalarını etkilenmesinden kaynaklandığı vurgulanmıştır.

Kurt ve Koca tarafından rapor edilen bir çalışmada yeni bir kumarin türevli polimer olan poli (3-asetil kumarin-7-il-metakrilat) polimerinin sentezi, karakterizasyonu ve farklı oranlarda organomodifiye kil takviyeli kumarin türevli polimer-kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Sentezlenen kumarin polimeri ve bu polimerin killer ile olan nanokompozitlerinin karakterizasyonlarında FTIR, ¹H NMR, XRD ve TGA teknikleri kullanılmıştır. Yapılan XRD analizlerinden lik dağılımının polimer matrisinde tamamen dağılmış yapı olan exfoliye yapı morfolojisine sahip olduğın bildirilmiştir. Ayrıca kumarin homopolimerinin ve kil takviyeli nanokompozitlerinin termal davranışlarının kil oranına bağılı değışimi araştırılmış ve sonuçlar karşılaştırılmalı olarak özetlenmiştir. Özellikle polime matrisine kil takviyesiyle nanokompozitlerin termal stabilitelerinde belirgin bir artışın olduğın, %4 kil içerikli polimer nanokompozitinin en iyi termal stabiliteye sahip olduğın (319°C) yapılan çalışmada vurgulanmıştır. Çalışmanın önemli bir kısmı da kumarin polimerinin ve kil

nanokompozitlerinin farklı kinetik metodların kullanılmasıyla termal bozunma kinetiğinin araştırılmasına yoğunlaşmıştır. Kumarin homopolimerine kil yüklenmesiyle termal bozunma aktivasyon enerji değerinin 185,39 kJ/mol' den 264,30 kJ/mol' e yükseldiği bulunmuştur. Ayrıca homopolimerin ve kil nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizmaları ilgili kinetik metodlar ışığında detaylıca araştırılmıştır [43].

Kaya tarafından sunulan bir çalışmada kumarin içerikli yeni bir yüzey aktif monomerinin sentezi ve bu monomerin nanokompozit hazırlanmasındaki aktif rolü araştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak 4-klorometil kumarin-7-il-metakrilat monomeri sentezlenmiş ve bu monomerin N,N-dimetil hegzadesil amin ile alkilasyon tepkimesinden kumarin içerikli yeni bir yüzey aktif monomer olan 7-metakril oksi-4-il-trimetil hegzadesil amonyum klorür sürfaktan bileşiği sentezlenmiştir. Bileşiklerin karakterizasyonunda FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR teknikleri kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında hazırlanan bu yüzey aktif monomerin nanokompozit hazırlanmasındaki rolü tartışılmıştır. Bu çerçevede doğal montmorillonit kilinin sentezlenen yüzey aktif monomer ile katyon değişimi gerçekleştirilmiş ve kumarin türevli organomodifiye kil hazırlanmıştır. Hazırlanan organokilin farklı yüzdeliklerde (%1-5) poli (metil metakrilat) içine takviye edilmesiyle poli (metil metakrilat)-organo kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Bu nanokompozitlerin yapılan XRD analizlerinden kil dağılımı exfoliye yapıda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizlerinden polimer matris içerisine kumarin türevli organo kil oranı %5 seviyesine çıkartıldığında camsı geçiş sıcaklığının 140°C'den 133°C'ye yaklaşık 7°C'lik azalış sergilediği belirlenmiştir. Yapılan termogravimetrik analizden (TGA) yüklenen kil oranıyla polimer nanokompozitlerin termal stabilitelerinde pozitif bir ilişkinin varlığı rapor edilmiştir [44].

2.1. 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 reaktant konsantrasyondaki 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, bozunma prosesi 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 Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında kumarin türevli kopolimer sistemlerinin kinetiğini değerlendirmek 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 [45,46]. Verilen dönüşüm değerlerinden 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 [47].

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

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.

Bu tezde, kumarin türevli kopolimerin termal bozunma mekanizmasını belirlemek için Coats-Redfern metodu kullanıldı. Bu metot, aşağıdaki eşitliği kullanmaktadır.

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

Çizelge 2.1.'de verilen herbir $g(\alpha)$ fonksiyonunun aktivasyon enerjisi, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden kolaylıkla hesaplanabilir. Herbir grafik doğrusal bir eğri verir [48].

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 [49]. Bir diğer yöntem olan Madhusudanan metodunda ise aktivasyon enerjisinin ve katı hal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir [50]:

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

$\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}]$ - $1000/T$ grafiğinden elde edilen eğim, $-1.000955716E/R$ ' değerine eşittir. Çizelge 2.1'de verilen herbir $g(\alpha)$ 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 [51]. Bu metoda benzer olarak Horowitz Metzger metodu da yaklaşık integral denklem çözümü kullanılmaktadır. Burada karakteristik bir sıcaklık olan θ sıcaklığı kullanılmaktadır. $\theta = T - T_r$ değerine eşittir. En son olarak Horowitz Metzger metodunda aşağıdaki eşitlik elde edilir [52].

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

$\ln g(\alpha)$ - T grafiğinden elde edilen eğim, E/RT_r^2 değerine eşittir. Çizelge 2.1’de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonu için aktivasyon enerjisi hesaplanır [53].

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	$(1-2/3\alpha)(1-\alpha)^{2/3}$	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

3. METERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- ✓ Metil metakrilat (Sigma-Aldrich)
- ✓ Dihidroksibenzaldehit (Sigma-Aldrich)
- ✓ Etil benzoil asetat (Sigma-Aldrich)
- ✓ Piperidin (Sigma-Aldrich)
- ✓ Metakriloil klorür (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
- ✓ Argon 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 Terazî/Precisa –B220A
- ✓ Evapratör/BUCHI-Rotavapor R-210
- ✓ Vakumlu Etüv/ Nüve EV018
- ✓ Termostatlı yağ banyosu/Wisebath
- ✓ Isıtıcılı manyetik karıştırıcı/VELP-ARE
- ✓ Cam malzemeler; polimerizasyon tüpleri, termometre, huni, beher, baget, damlalık, pipet, süzgeç kâğıdı, numune şişeleri

3.3. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin Sentezi

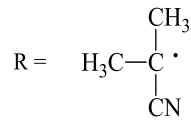
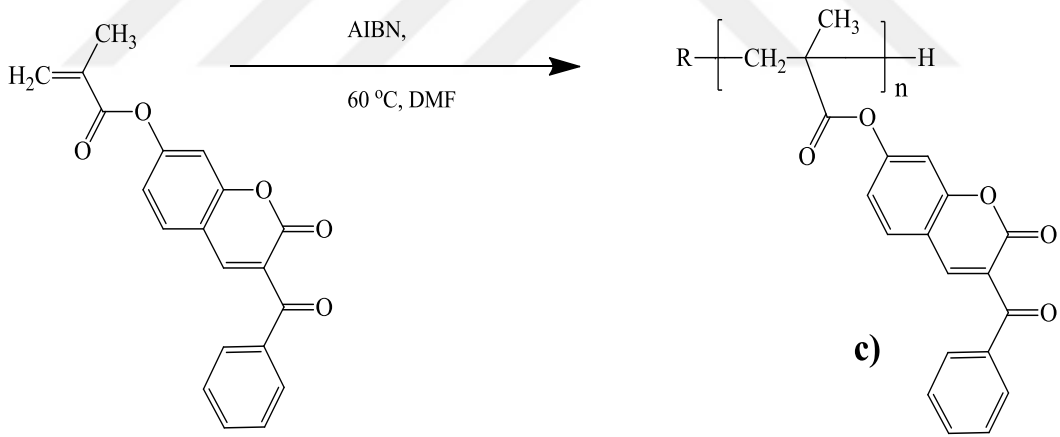
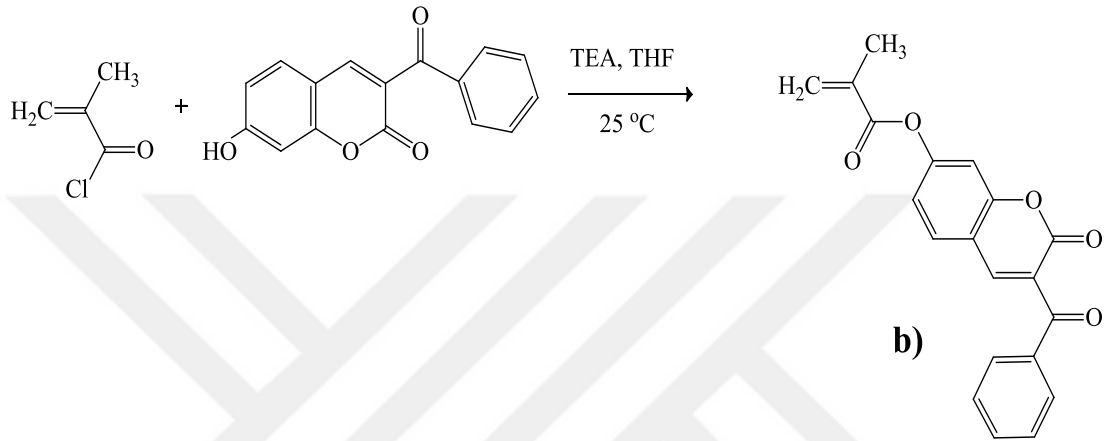
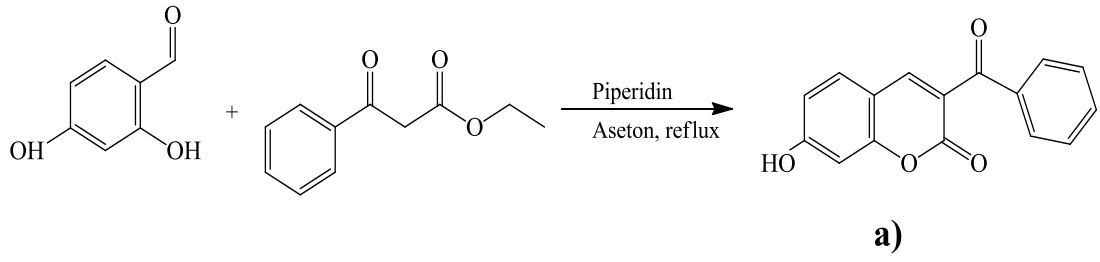
3-Benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin sentezi için 2,4-dihidroksibenzaldehit (2.762 g), etil benzoil asetat (3,844 g), üç damla piperidin ve 50 mL aseton üç boyunlu bir reaksiyon balonunun içinde çözüldü. Karışım bir magnetik karıştırıcı üzerinde 2 saat süreyle riflaks edildi. Bu işlemde sonra, organik ham ürün aşırı metanol içinde sırasıyla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Elde edilen pamuğumsu ve gülkurusu renkli 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Sentez şeması Şekil 3.1’da gösterildi.

3.4. 3-Benzoil Kumarin-7-il-metakrilat Monomer Sentezi

Bir reaksiyon balonunun içinde 3-benzoil-7-hidroksi kumarin (1.76 g, 8.70 mmol), TEA (1.20 g, 8.70 mmol) ve bir miktar THF (75 mL) çözüldü. Oda sıcaklığında, bu karışım üzerine metakriloil klorür (0.91 g, 8.70 mmol) damla damla ilave edilerek karışım magnetik karıştırıcı üzerinde 12 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım süzüldü ve THF vakum altında uzaklaştırıldı. Organik faz kloroform içine alındı ve seyreltik %3’lük NaOH çözeltisi ile birkaç kez ekstrakte edildi. Kloroform fazı bir gece boyunca susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Karışım süzüldü ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı (Şekil 3.1b).

3.5. Poli(3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) Homopolimerinin Sentezi

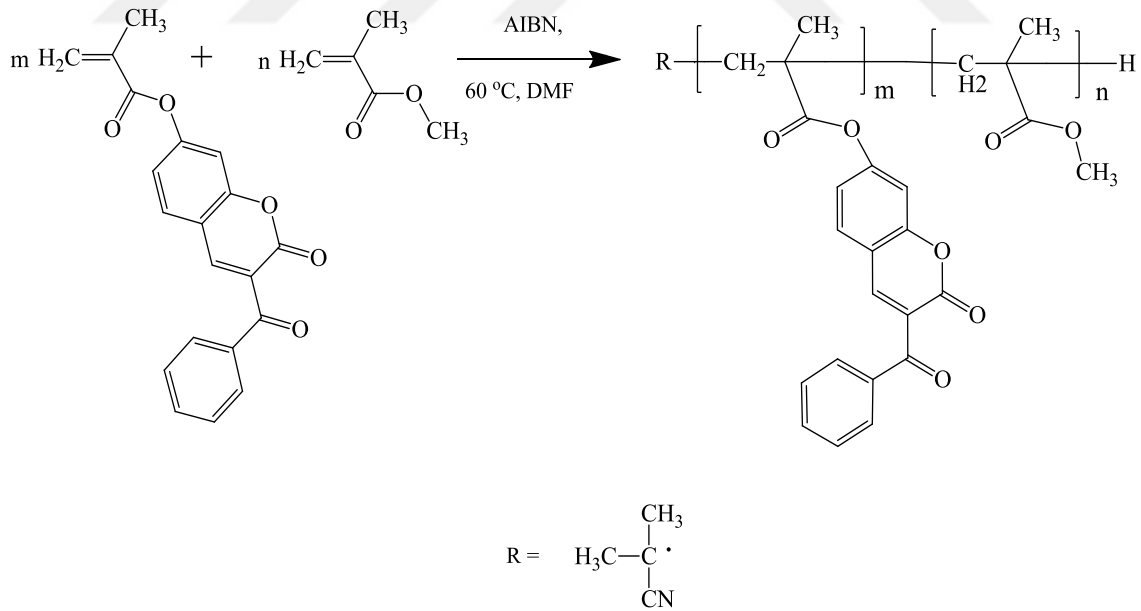
3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin polimerizasyonu için serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanıldı. Bu amaçla, bir polimerizasyon tüpüne Çizelge 3.1’de özetlenen reaktiflerden sırasıyla 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomeri, AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü eklendi. Reaktifler çözüldükten sonra çözelti 10 dakika süreyle Argon gazından geçirildi. Tüpün ağzı kapatılıp önceden 60 °C’ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve 48 saat süreyle polimerizasyon gerçekleştirildi (Şekil 3.1c). Polimer çözeltisi etanol içinde çöktürülerek poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat), poli(BKMA), homopolimeri elde edildi. Polimer süzüldükten sonra 40 °C’de etüvde kurutuldu.



Şekil 3. 1. Poli (3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin sentezi

3.6. Kumarin Türevli Kopolimerlerin Sentezi

Kumarin türevli kopolimer sistemlerinin geliştirilmesi amacıyla 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin (BKMA) metilmetakrilat (MMA) ile farklı bileşimlerdeki kopolimerleri sentezlendi. Çizelge 3.1’de verilen miktarlarda BKMA ve MMA monomerleri alınarak her bir polimerizasyon tüpüne ayrı ayrı eklendi. Bu monomer karışımlarının üzerine Çizelge 3.1’de verilen ve her bir bileşim için gerekli miktarlardaki AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü eklendikten sonra polimerizasyon karışımları 10 dakika süresince inert argon gazından geçirildi. Tüplerin ağızları kapatılıp önceden 60 °C’ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı. 48 saat sonra tüm tüpler için polimerizasyonlar sonlandırıldı. Kopolimerizasyon karışımları etanolde iki kez çöz/çöktür işlemine tabi tutularak saflaştırıldı, süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar 40 °C’de kurutuldu. Farklı bileşimlerde kumarin türevli poli(BKMA-ko-MMA) kopolimer sistemleri hazırlandı. Bu kopolimerizasyon için uygun şematik gösterim Şekil 3.2’de gösterildi.



Şekil 3. 2. Kumarin türevli kopolimer sentezi

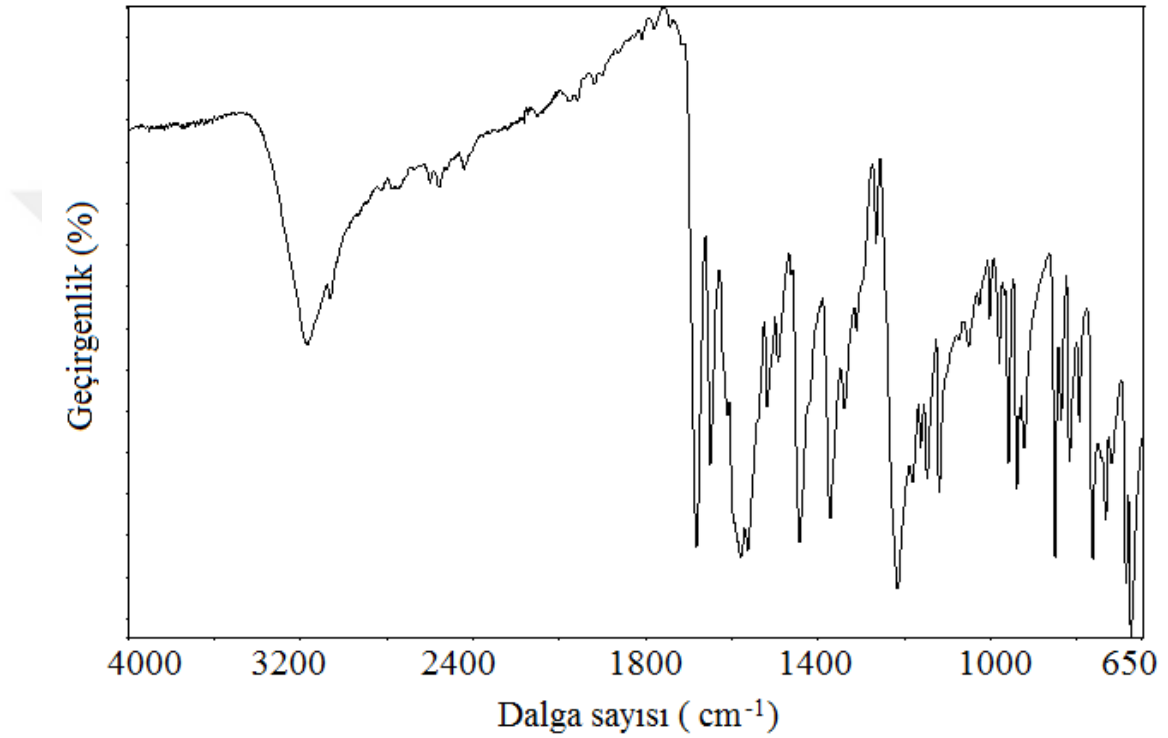
Çizelge 3.1. Kopolimer sistemleri için kullanılan reaktiflerin miktarı

Polimer	BKMA (gr)	MMA (gr)	AIBN (gr) (monomerin ağırlıkça %6'sı)	DMF (mL) (monomerin 5 katı)
Poli(BKMA)	0,500	-	0,030	2,5
Poli(BKMA:0.77 -ko-MMA)	0,5845	0,0750	0,03981	3,32
Poli(BKMA:0.54 -ko-MMA)	0,4175	0,1250	0,0325	2,71
Poli(BKMA:0.23 -ko-MMA)	0,2505	0,1750	0,0255	2,12

4. BULGULAR

4.1. 3-Benzoil-7-Hidroksi Kumarin'in Karakterizasyonu

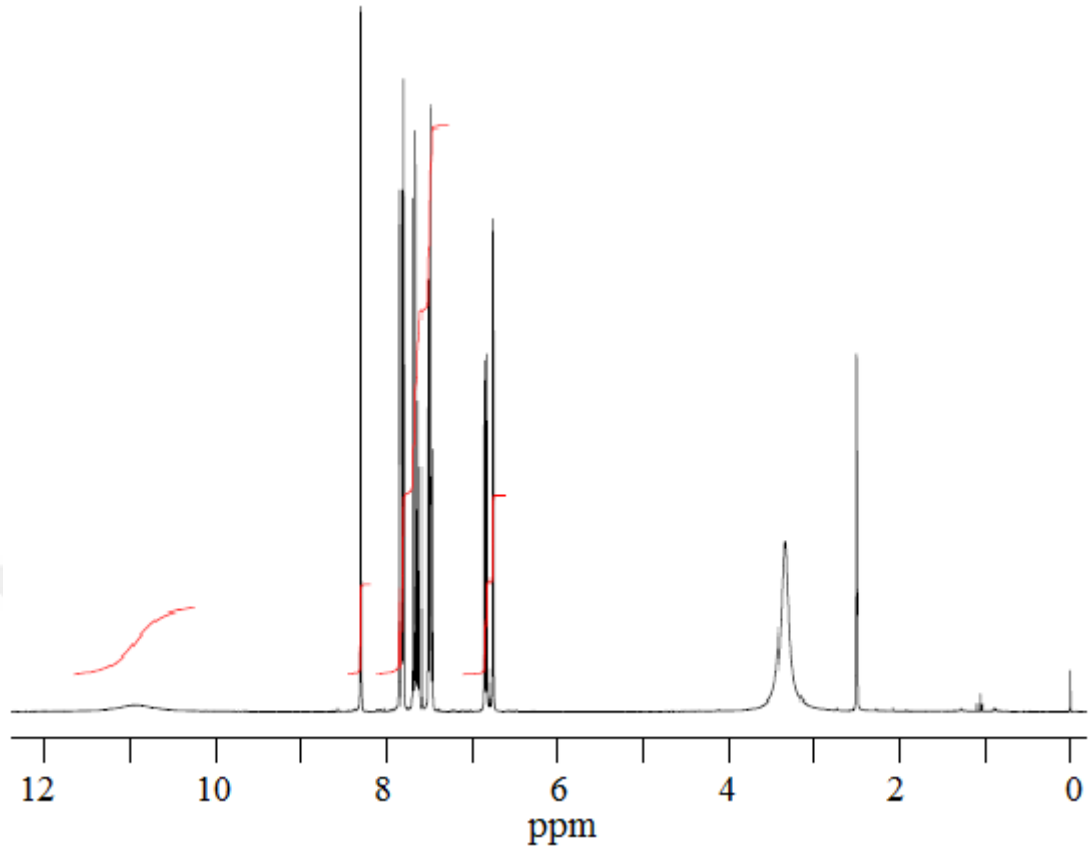
FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri kullanılarak 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin karakterizasyonu yapıldı. Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise Şekil 4.2'de verildi. Spektrum değerlendirmeleri sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de özetlendi.



Şekil 4.1. 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu

Çizelge 4.1. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in FTIR spektrumu değerlendirmesi

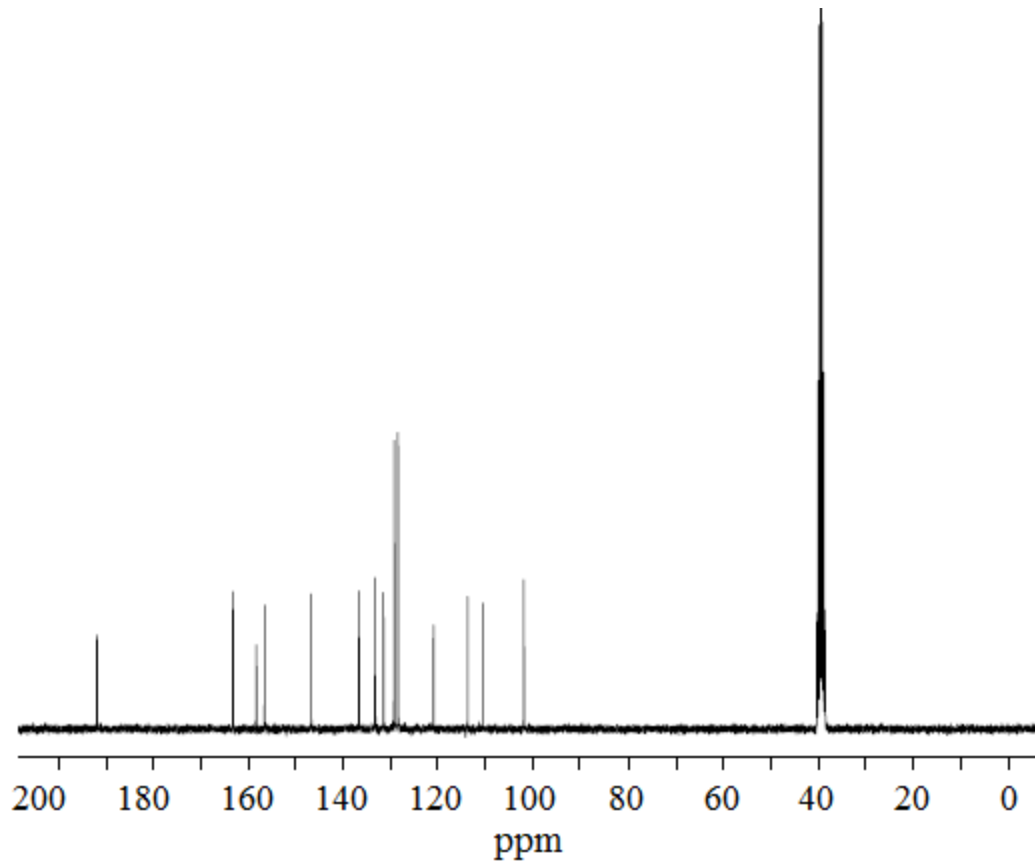
Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3171	-OH gerilme titreşimi
3062-2930	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2900-2825	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1682	Kumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimi
1650	Kumarin halkasındaki lakton C=C gerilme titreşimi
1609	Aromatik C=C gerilme titreşimi



Şekil 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4.2. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
10.98 (1H)	Kumarin halkasındaki -OH protonu
8.35 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
7.88 – 6.79 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları



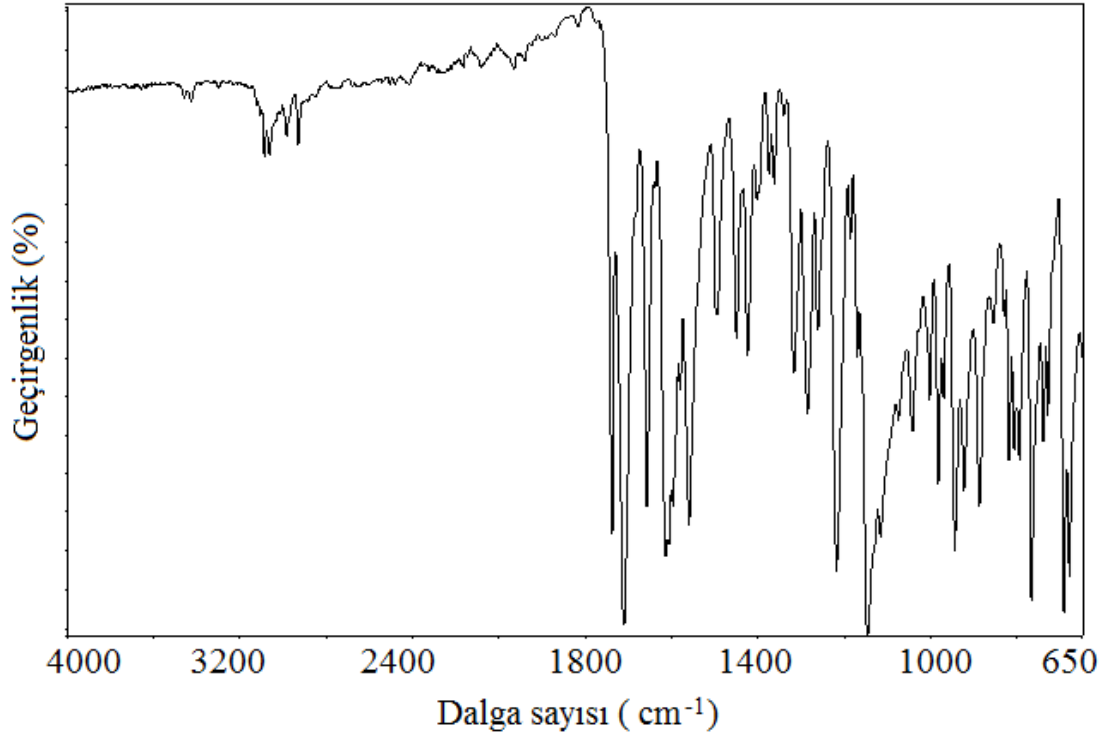
Şekil 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.3. 3-benzoil-7-hidroksi kumarin'in ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
191.95 (1C)	Benzoil grubu keton karbonil karbonu
163.28 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonu
158.37 (1C)	Hidroksi grubuna komşu ipso karbonu
156.60 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu
146.80 (1C)	Benzoil karbonuna komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu
136.73 – 102.04 (11C)	Aromatik ve alifatik C=C karbonları
39.46	DMSO çözücü piki

4.2. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin (BKMA) Karakterizasyonu

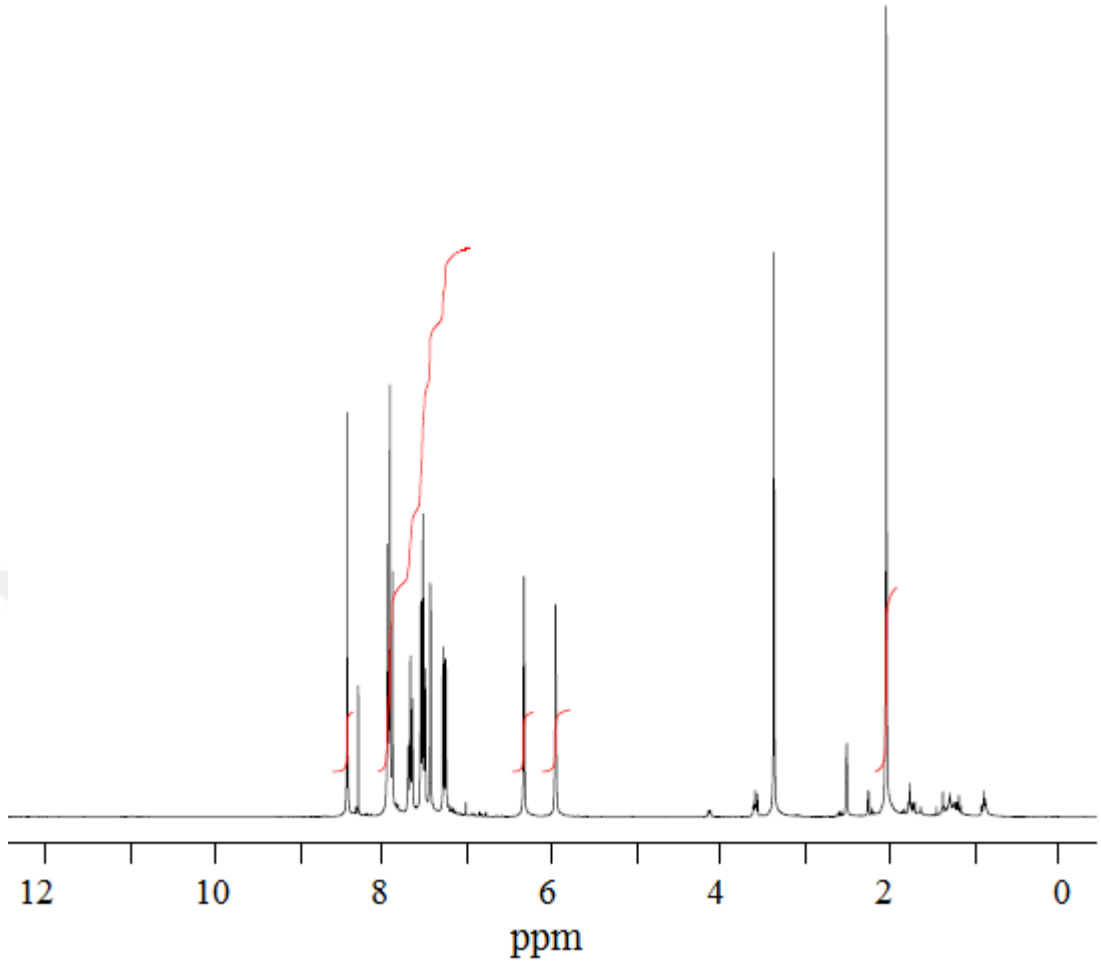
Kumarin yan dallı 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri belirtilen koşullarda sentezlendi. Sentezlenen monomerin FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’de verildi. Spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’ da özetlendi.



Şekil 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat’ın FTIR spektrumu

Çizelge 4.4. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat’ın FTIR spektrumu değerlendirmesi

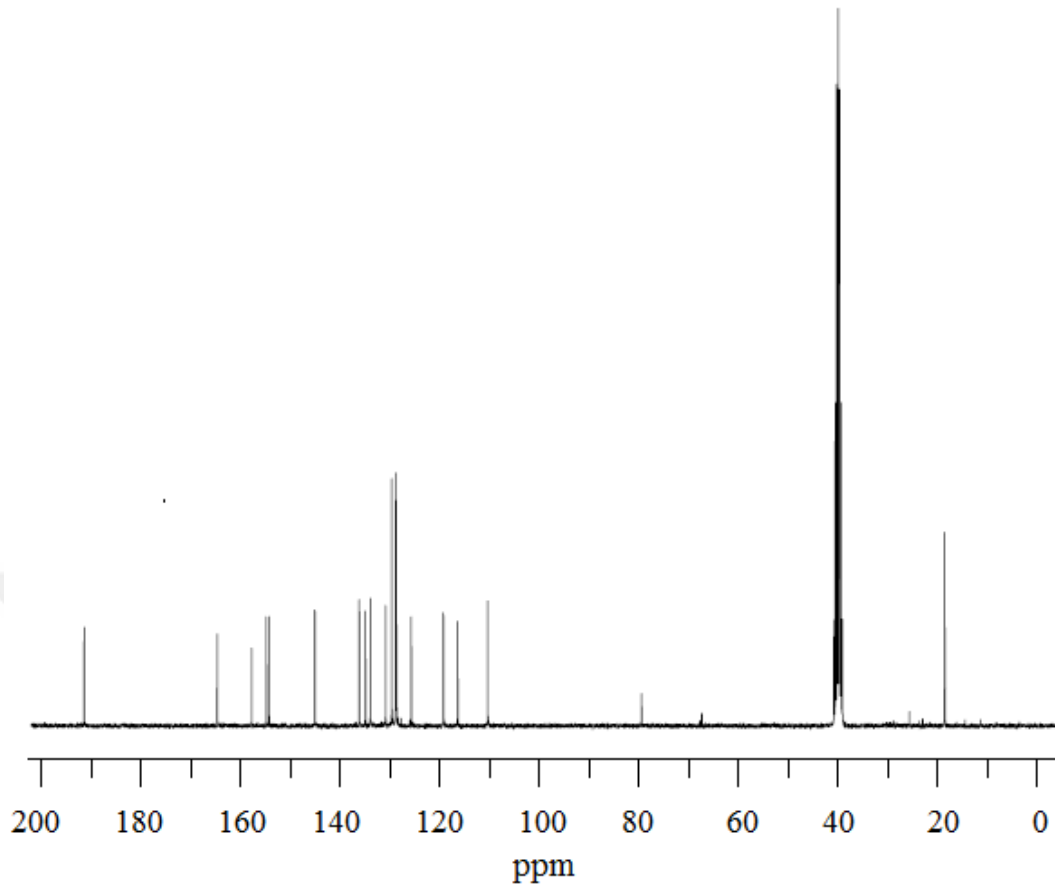
Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3122-3034	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2982-2846	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1737	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1710	Kumarin halkası benzoil C=O gerilme titreşimi
1682	Kumarin halkası lakton C=O gerilme titreşimi
1656	Kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi
1638	Vinilik C=C gerilme titreşimi
1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi



Şekil 4.5. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın ^1H -NMR spektrumu

Çizelge 4.5. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın ^1H -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.45 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
7.97 – 7.28 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
6.35 – 5.97 (2H)	Vinilik =CH ₂ protonları
2.03 (3H)	Vinil grubuna komşu CH ₃ protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları



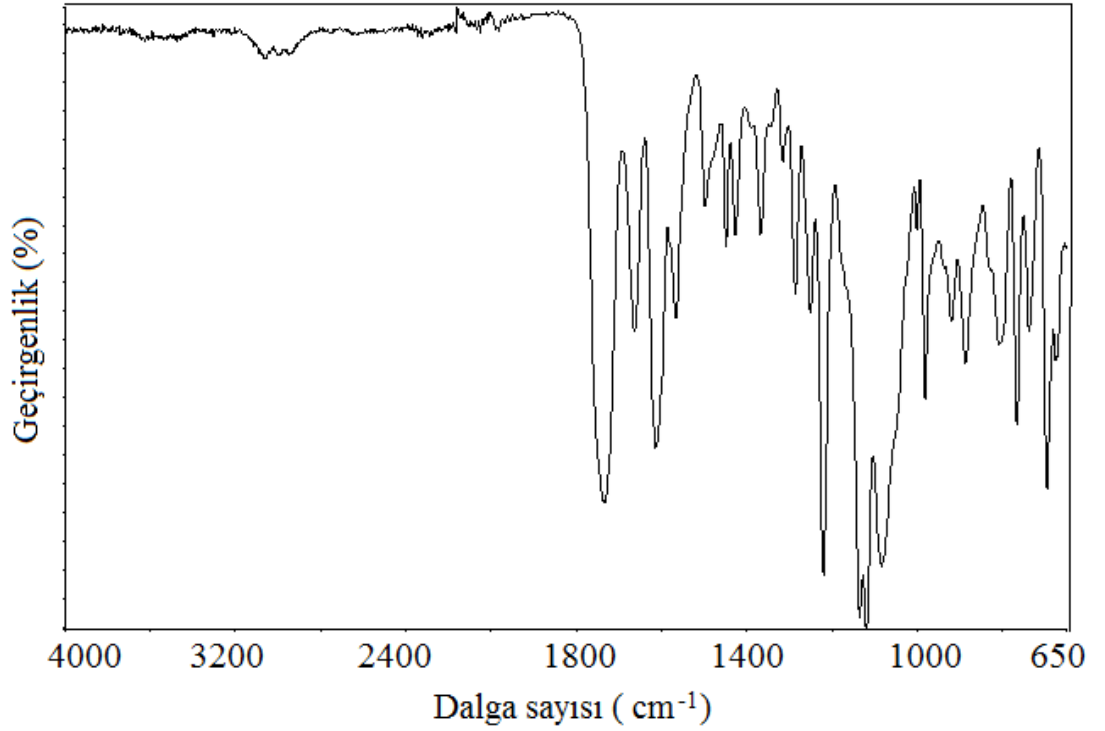
Şekil 4.6. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 4.6. 3-Benzoyl kumarin-7-il-metakrilat'ın ^{13}C -NMR spektrumu değerlendirilmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
191.60 (1C)	Benzoil grubu keton karbonil karbonu
164.71 (1C)	Metakrilat grubundaki ester karbonil karbonu
157.81 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonu
154.83 (1C)	Kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu
154.28 (1C)	Metakrilat grubundaki ester oksijenine komşu kumarin halkası ipso karbonu
145.08 (1C)	Benzoil karbonuna komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu
136.06 – 110.19 (12C)	Aromatik ve alifatik C=C karbonları
17.95 (1C)	Vinil grubuna komşu $-\text{CH}_3$ karbonu
39.46	DMSO çözücü piki

4.3. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) Homopolimerinin Karakterizasyonu

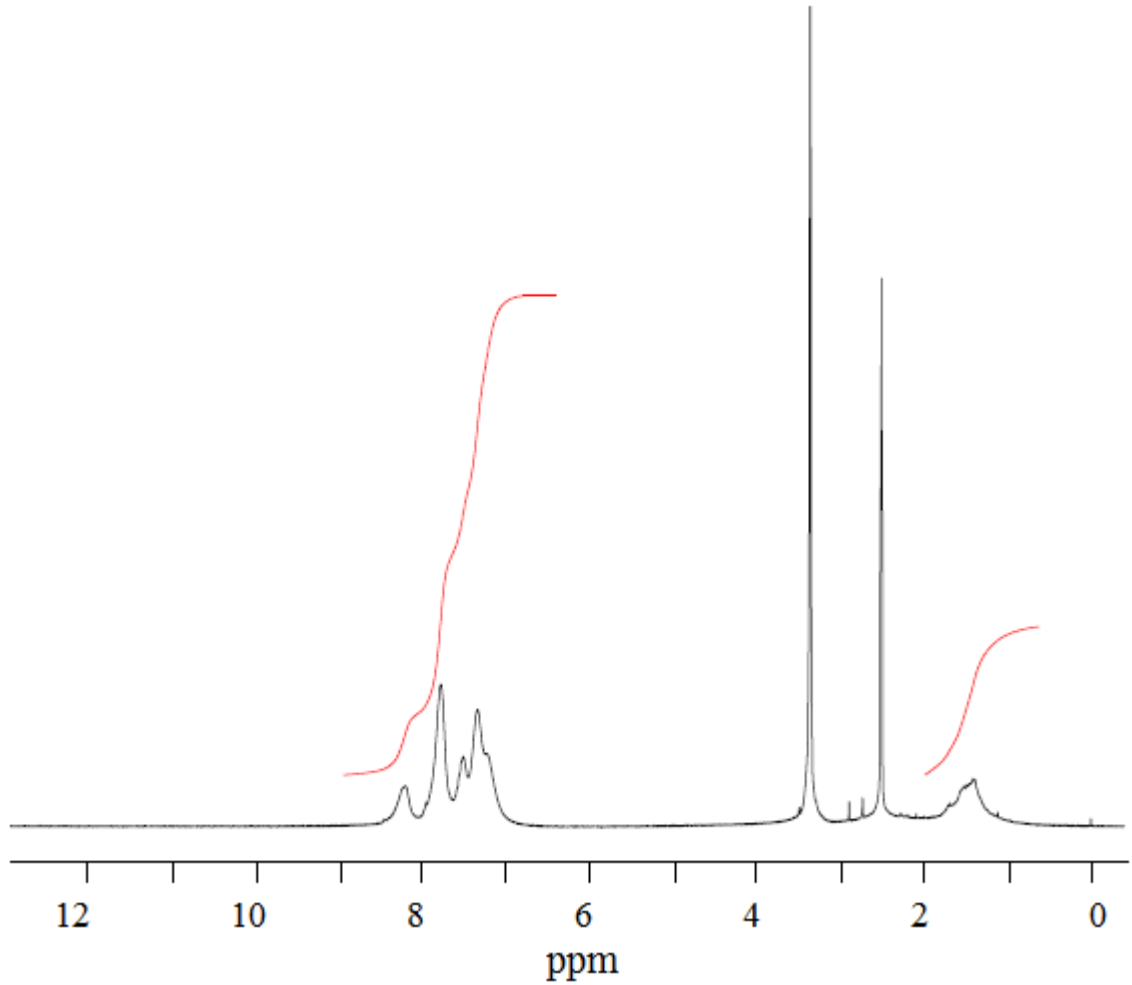
AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü varlığında 48 saatlik polimerizasyon süresi sonunda elde edilen poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın karakterizasyonunda FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8'de; spektrum değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.7, Çizelge 4.8' de özetlendi.



Şekil 4.7. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu

Çizelge 4.7. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın FTIR spektrumu değerlendirilmesi

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3164-3038	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2995-2888	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1737	Metakrilat C=O gerilme titreşimi
1731	Kumarin halkası benzoil C=O gerilme titreşimi (omuz)
1696	Kumarin halkası lakton C=O gerilme titreşimi (omuz)
1662	Kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi
1613	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1116	C-O-C gerilme titreşimi



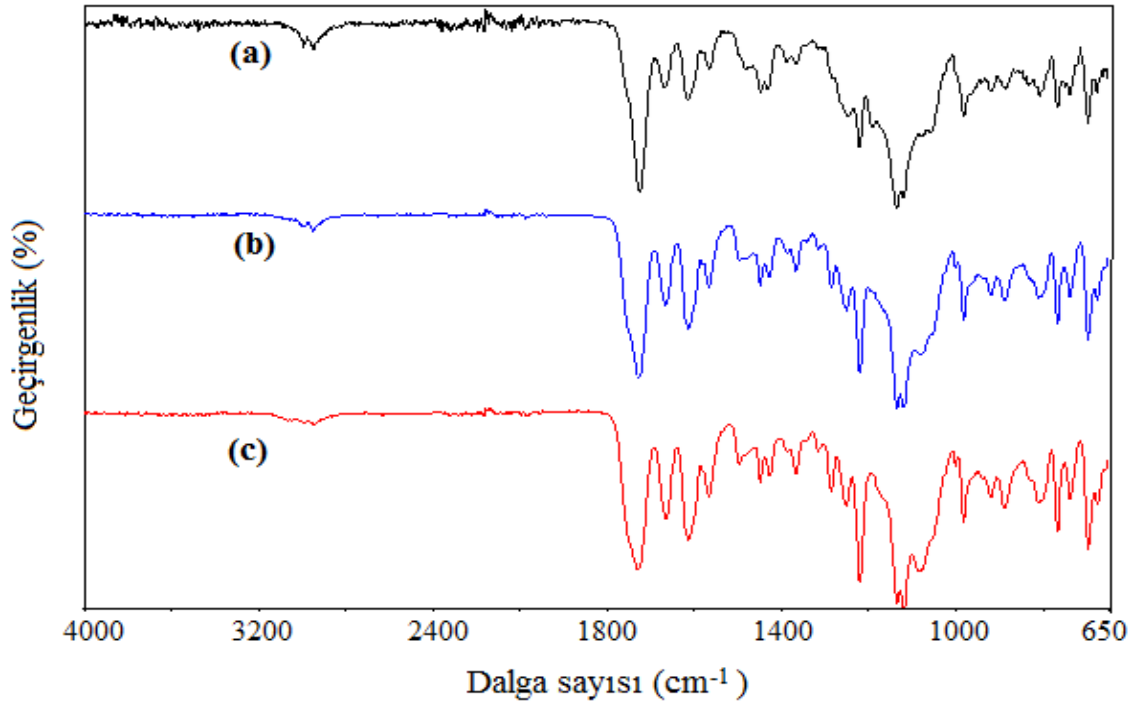
Şekil 4.8. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 4.8. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
8.19 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
7.78 – 7.22 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
1.69 (2H)	Polimer anazincirindeki metilen protonları
1.45 (3H)	Polimer anazincirindeki metil protonları
3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları

4.4. Poli(BKMA-ko-MMA) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

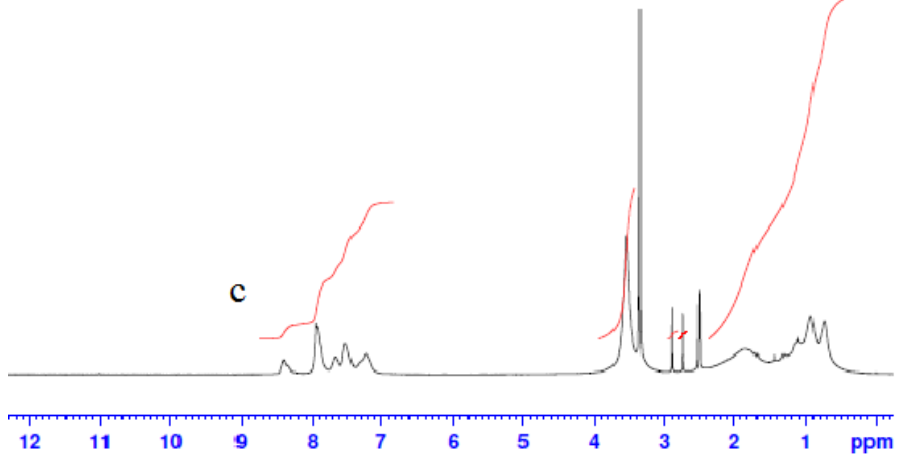
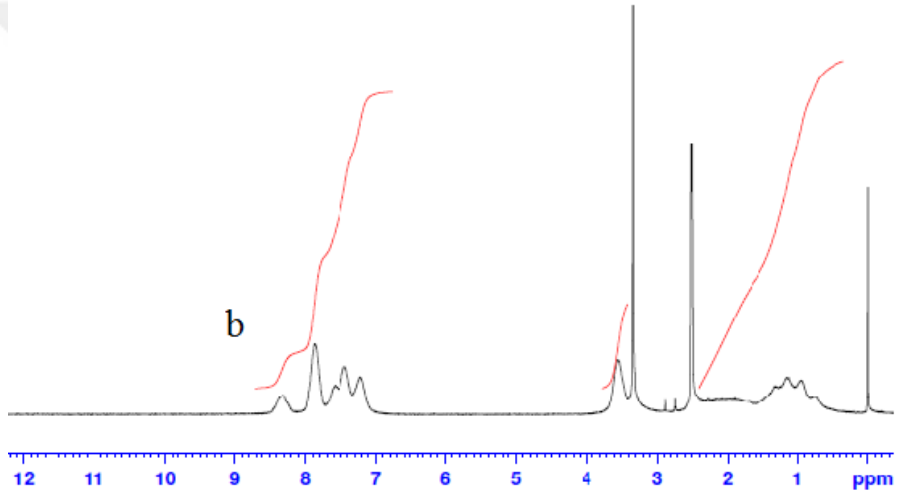
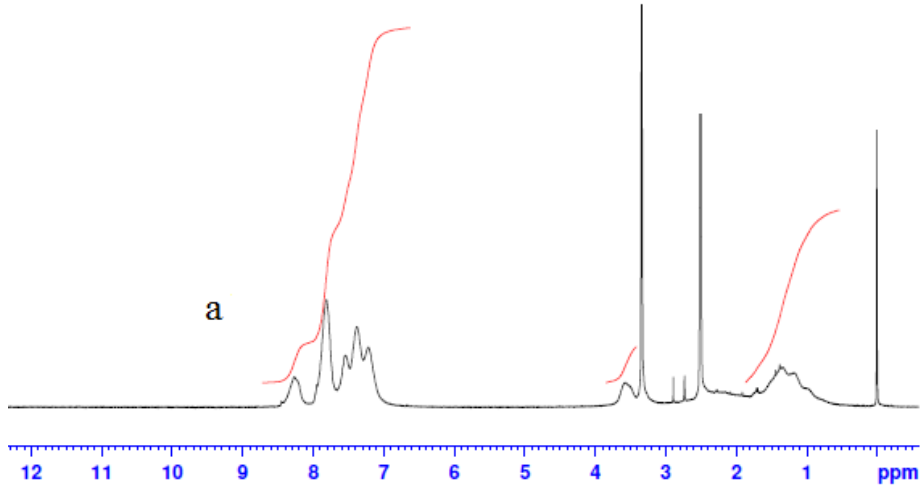
Farklı bileşimlerde serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan yeni kumarin içerikli poli(BKMA-ko-MMA) kopolimer sistemlerinin karakterizasyonları FTIR ve ^1H -NMR teknikleri karakterize edildi. Farklı bileşimli kopolimer sistemlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.9 (a, b, c)'de, ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.10 (a, b, c) de gösterildi. İlgili spektrumların değerlendirmeleri ise Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da özetlendi.



Şekil 4.9. Kopolimer sistemlerinin FTIR spektrumları a) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA), b) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA),

Çizelge 4.9. Kopolimer sistemlerinin FTIR spektrum değerlendirmesi

Kopolimer	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
Poli(BKMA:0,77-ko-MMA)	3125-3062	Aromatik C-H gerilme titreşimi
	2996-2884	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1753	İzokumarin metakrilat C=O gerilme titreşimi
	1731	Metil metakrilat C=O gerilme titreşimi
	1666	Kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi
	1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1135	C-O-C gerilme titreşimi
Poli(BKMA:0,54-ko-MMA)	3129-3067	Aromatik C-H gerilme titreşimi
	3000-2888	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1753	İzokumarin metakrilat C=O gerilme titreşimi
	1728	Metil metakrilat C=O gerilme titreşimi
	1666	Kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi
	1614	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1137	C-O-C gerilme titreşimi
Poli(BKMA:0,23-ko-MMA)	3125-3042	Aromatik C-H gerilme titreşimi
	2996-2891	Alifatik C-H gerilme titreşimi
	1753	İzokumarin metakrilat C=O gerilme titreşimi
	1725	Metil metakrilat C=O gerilme titreşimi
	1669	Kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi
	1615	Aromatik C=C gerilme titreşimi
	1140	C-O-C gerilme titreşimi



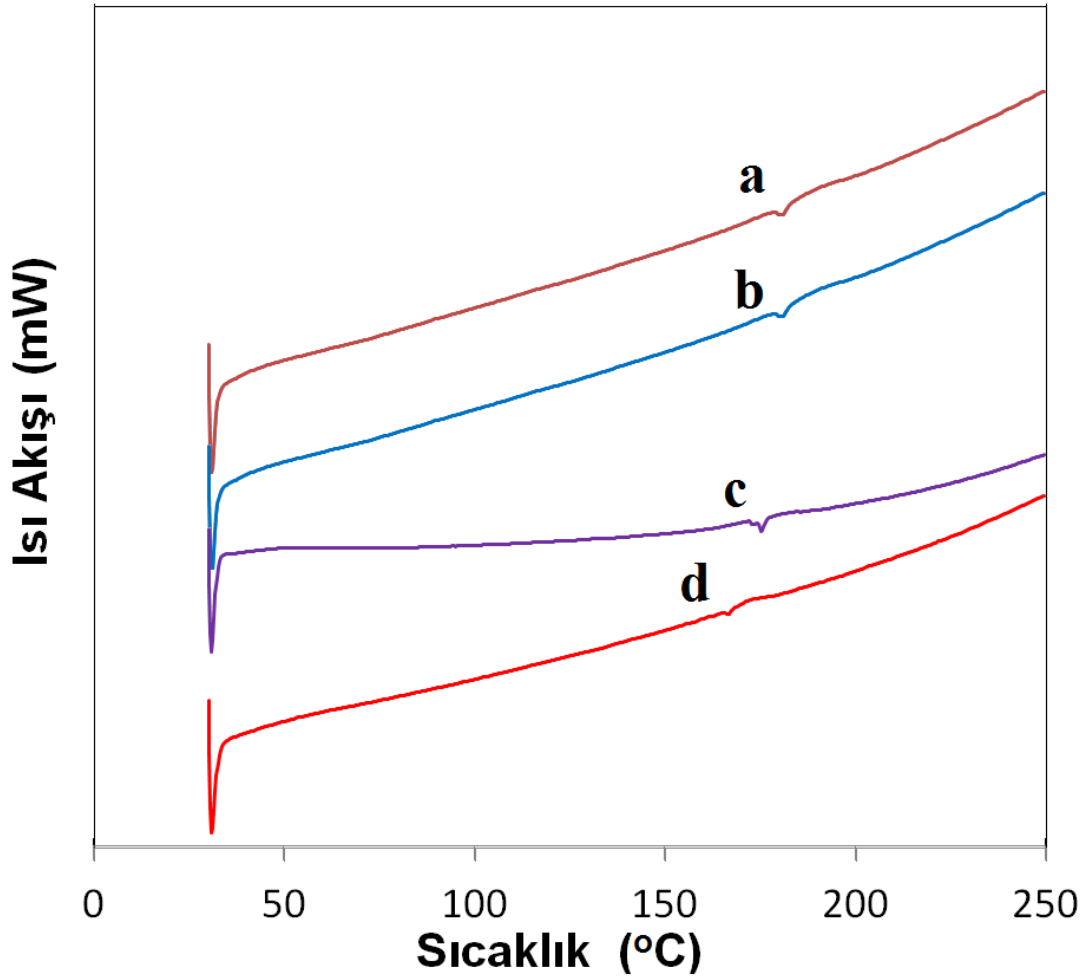
Şekil 4.10. Kopolimer sistemlerinin ^1H -NMR spektrumları a) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA), b) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA)

Çizelge 4.10. Kopolimer sistemlerinin ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi

Kopolimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
Poli(BKMA:0,77-ko-MMA)	8.26 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
	7.95 – 7.22 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
	3.56 (3H)	Metil metakrilat birimlerindeki – OCH ₃ protonları
	1.83-0.74 (10H)	Polimer anazincirindeki metilen ve metil protonları
	3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları
Poli(BKMA:0,54-ko-MMA)	8.30 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
	7.86 – 7.22 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
	3.54 (3H)	Metil metakrilat birimlerindeki – OCH ₃ protonları
	1.86-0.74 (10H)	Polimer anazincirindeki metilen ve metil protonları
	3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları
Poli(BKMA:0,23-ko-MMA)	8.36 (1H)	Kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu
	7.92 – 7.22 (8H)	Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları
	3.54 (3H)	Metil metakrilat birimlerindeki – OCH ₃ protonları
	1.82-0.74 (10H)	Polimer anazincirindeki metilen ve metil protonları
	3.35 ve 2.50	DMSO çözücü protonları

4.5. Kopolimer Sistemlerinin DSC Ölçümleri

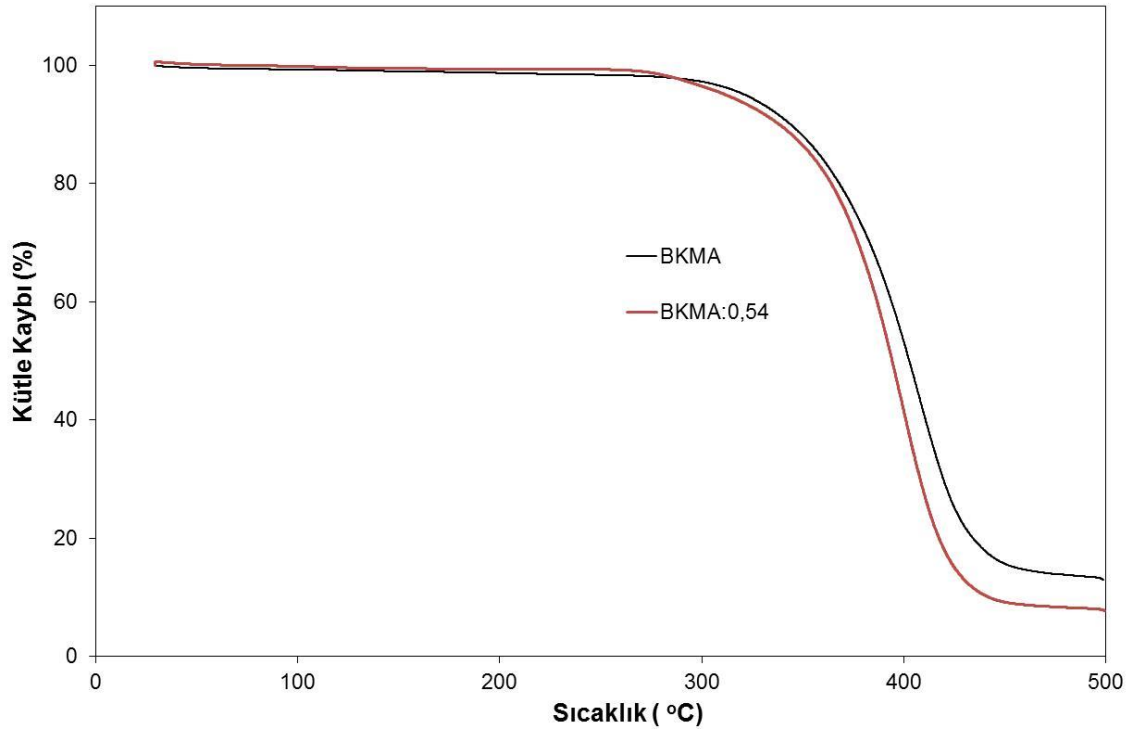
Kumarin türevli yeni kopolimer sistemlerinin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği kullanılarak belirlendi. Bu amaçla belli oranlarda kopolimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dak ısıtma hızında 250 °C'ye kadar ısıtılarak DSC analizleri yapıldı. Poli(BKMA) homopolimerinin ve MMA ile farklı bileşimlerdeki kopolimerlerinin DSC termogramları Şekil 4.11 (a, b, c, d)'de birbiriyle karşılaştırmalı olarak verilirken ölçülen camısı geçiş sıcaklığı değerleri de Çizelge 4.11'de özetlendi.



Şekil 4.11. Kopolimer sistemlerinin DSC termogramları a) Poli(BKMA), b) Poli(BKMA:0,77-ko-MMA), c) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA), d) Poli(BKMA:0,23-ko-MMA).

4.6. Kopolimer Sistemlerinin TGA Ölçümleri

Kumarin türevli kopolimer sistemlerinin termal davranışları termogravimetrik analiz metodu (TGA) ile belirlendi. Bu amaçla, referans kopolimer olarak poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Aynı şartlarda karşılaştırma amacıyla poli(BKMA) homopolimerinin TGA analizi de yapıldı. Elde edilen TGA termogramları her iki polimer için Şekil 4.12 (a, b)'de birbiriyle karşılaştırmalı olarak verildi. Öte yandan, homopolimer ve kopolimerler için ölçülen bazı termal karakteristikler Çizelge 4.11'de özetlendi.



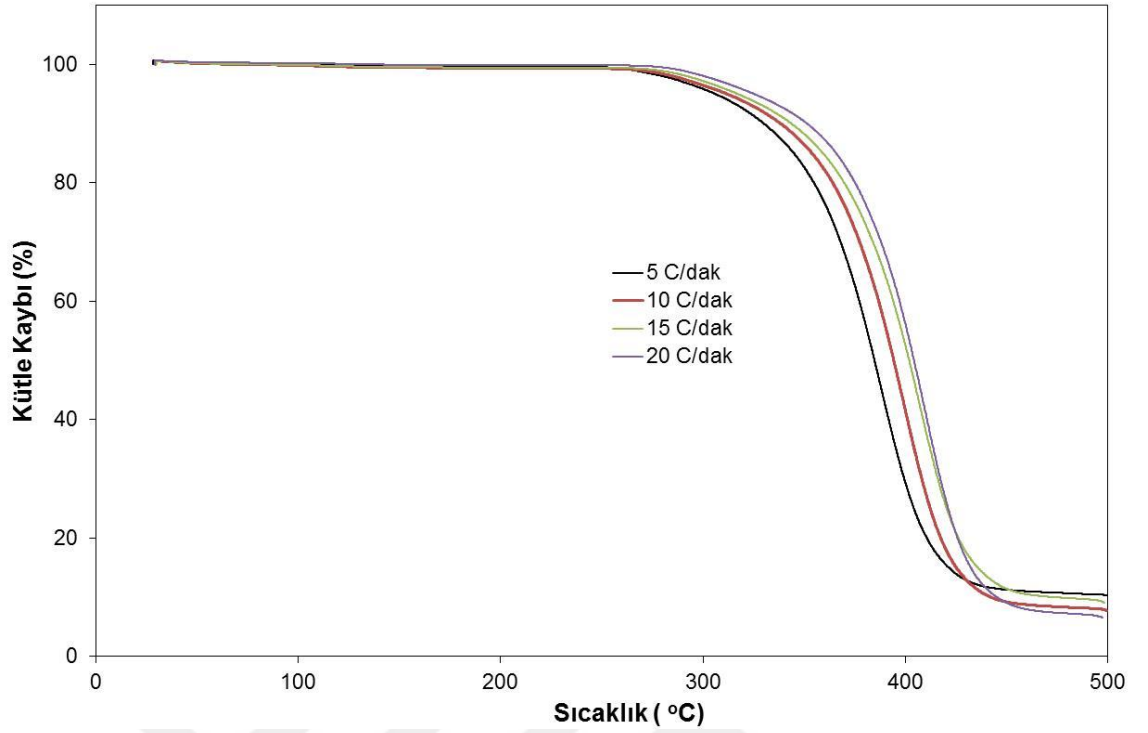
Şekil 4.12. Kopolimer sistemlerinin TGA eğrileri: a) Poli(BKMA), b) Poli(BKMA:0,54-ko-MMA).

Çizelge 4.11. Polimerlerin termal davranışları

Polimer	T _g (°C)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (350 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	500 °C’de % Artık
Poli(BKMA)	179	321.37	402.79	11.91	46.65	12.98
Poli(BKMA:0,77-ko-MMA)	178	-	-	-	-	-
Poli(BKMA:0,54-ko-MMA)	174	311.88	394.33	13.52	58.37	7.74
Poli(BKMA:0,27-ko-MMA)	165	-	-	-	-	-
T _g : Camlı geçiş sıcaklığı, T _a ve T _b : sırasıyla %5 ve %50 ağırlık kayıplarındaki sıcaklıklar						

4.7. Termal Bozunma Kinetiği Ölçümleri

Termogravimetrik analiz metodu kullanılarak, kumarin türevli kopolimer sistemleri arasında poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma kinetiği incelendi. Bu amaçla, kopolimer örnekleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar azot gazı atmosferinde ısıtıldı. Kopolimer için kaydedilen termogramlar sırasıyla Şekil 4.13’de gösterildi. Aynı polimer için ölçülen termal veriler ise sırasıyla Çizelge 4.12’de karşılaştırmalı olarak verildi.



Şekil 4.13. Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için kaydedilen TGA termogramları: a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak

Çizelge 4.12. Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları.

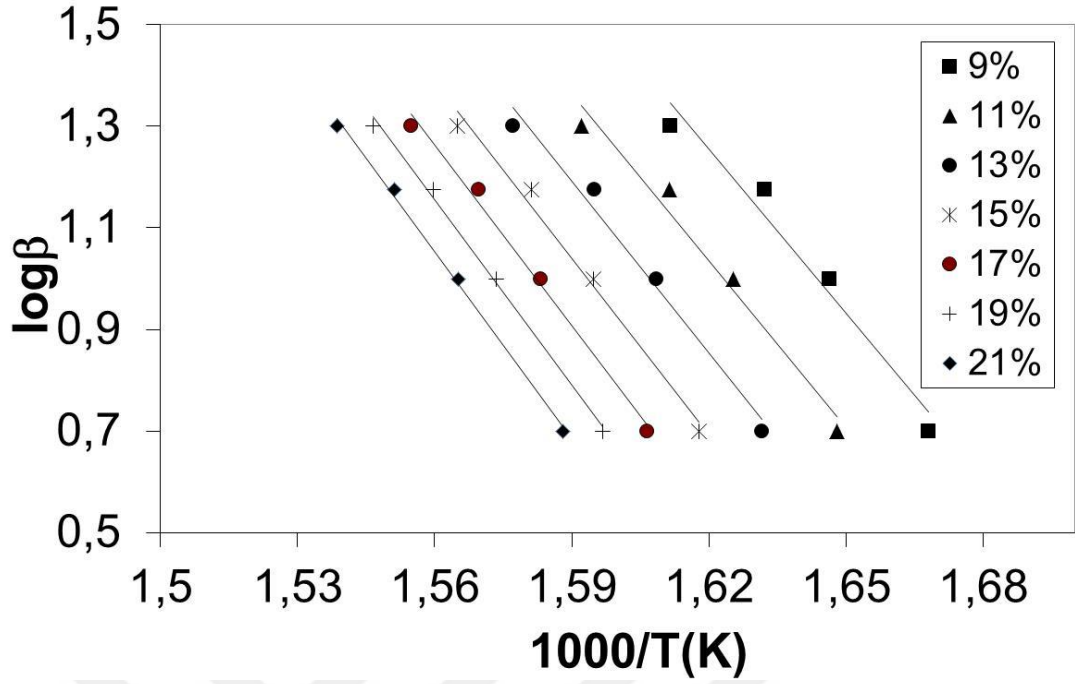
Isıtma Hızı (°C/dak)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (350 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	500 °C’de % Artık
5	306.05	384.81	17.35	70.56	10.29
10	311.88	394.33	13.52	58.37	7.74
15	317.14	401.87	11.75	47.39	9.05
20	325.25	404.33	9.63	43.72	6.56
T _a ve T _b : Sırasıyla %5 ve %50 ağırlık kayıpları.					

4.8. Flynn-Wall-Ozawa Kinetik Metodu

Termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılan poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma kinetiğini değerlendirmek için Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu kullanıldı. Bu metoda göre kopolimerin farklı dönüşüm yüzdelerinde hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla Çizelge 4.13'de, aynı polimer için çizilen $\log\beta - 1000/T$ doğruları ise sırasıyla Şekil 4.14'de verildi.

Çizelge 4.13. Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için Flynn-Wall-Ozawa metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjileri

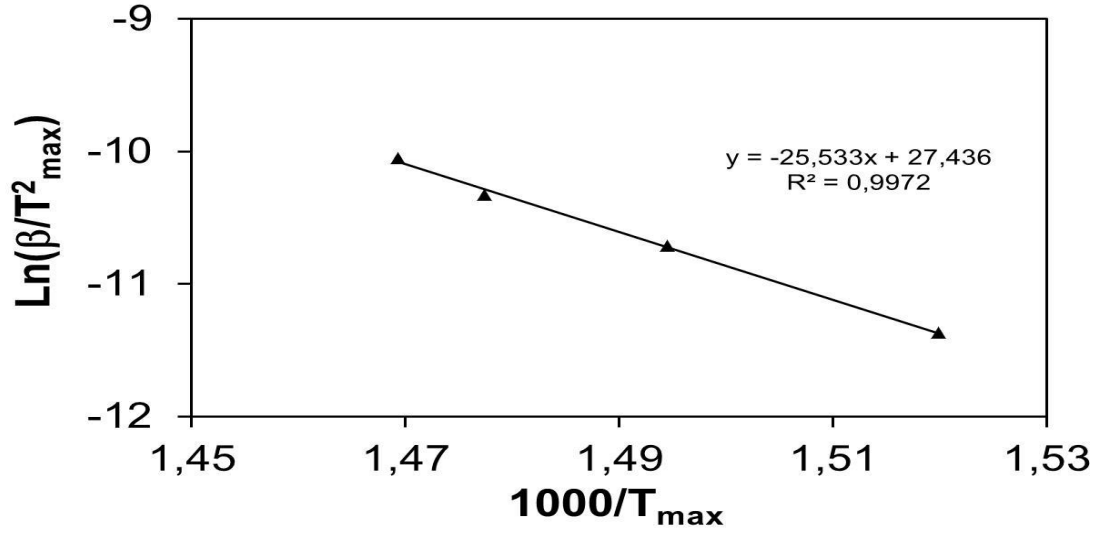
α (%)	E (kJ/mol)	r
9	196,04	0,9648
11	198,86	0,9749
13	204,76	0,9812
15	211,23	0,9876
17	215,65	0,9926
19	220,91	0,9962
21	224,64	0,9971
Ortalama	210,30	



Şekil 4.14. Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için Flynn Wall Ozawa doğruları

4.9. Kissinger kinetik Metodu

Farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dak) oda sıcaklığından 500 °C'ye ısıtılan poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma kinetiğinin değerlendirilmesinde, reaksiyon mekanizmasının bilinmesine gerek duyulmaksızın uygulanan metotlardan biri olan Kissinger metodu kullanıldı. Bu metoda göre kopolimer için çizilen $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$ grafiğinin (Şekil 4.15) eğiminden termal bozunma aktivasyon enerji değeri hesaplandı.



Şekil 4.15. Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri için Kissinger grafiği

4.10. Coats-Redfern Metodu

Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Coats-Redfern metodu kullanıldı. Bu metotta kopolimer 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. Kopolimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.14’de özetlendi.

Çizelge 4.14. Coats-Redfern Metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri 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	37,25	0,9980	36,40	0,9963	36,45	0,9974	41,92	0,9953
A ₃	21,43	0,9974	20,81	0,9952	20,82	0,9966	24,42	0,9941
A ₄	13,52	0,9965	13,02	0,9934	12,99	0,9953	15,68	0,9921
R ₁	77,65	0,9991	76,20	0,9982	76,37	0,9988	86,59	0,9975
R ₂	81,14	0,9988	79,63	0,9977	79,81	0,9984	90,44	0,9969
R ₃	82,32	0,9986	80,79	0,9975	80,98	0,9982	91,74	0,9967
D ₁	165,52	0,9992	162,77	0,9984	163,18	0,9989	183,75	0,9977
D ₂	170,10	0,9990	167,28	0,9981	167,71	0,9987	188,81	0,9974
D ₃	174,86	0,9988	171,96	0,9977	172,41	0,9984	194,06	0,9970
D ₄	171,68	0,9989	168,84	0,9980	169,28	0,9986	190,56	0,9972
F ₁	84,72	0,9984	83,16	0,9971	83,35	0,9979	94,39	0,9962
F ₂	4,32	0,7648	3,94	0,7081	3,91	0,7210	5,47	0,7738
F ₃	18,86	0,9376	18,24	0,9266	18,26	0,9320	21,51	0,9280

4.11. Tang Metodu

Tang metodu kullanılarak poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma mekanizması ayrıca belirlendi. Bu metotta homopolimer ve kopolimer için Çizelge 2.1.'de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ 'e karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Kopolimer için farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.15'de özetlendi.

Çizelge 4.15. Tang Metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri 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	37,74	0,9980	36,89	0,9964	36,95	0,9974	42,42	0,9955
A ₃	21,94	0,9975	21,33	0,9954	21,34	0,9967	24,95	0,9943
A ₄	14,04	0,9967	13,55	0,9938	13,53	0,9956	16,21	0,9926
R ₁	78,08	0,9992	76,65	0,9982	76,81	0,9988	87,03	0,9975
R ₂	81,57	0,9988	80,07	0,9977	80,25	0,9984	90,87	0,9969
R ₃	82,75	0,9987	81,24	0,9975	81,42	0,9983	92,18	0,9967
D ₁	165,83	0,9992	163,09	0,9984	163,52	0,9990	184,05	0,9977
D ₂	170,41	0,9990	167,59	0,9981	168,03	0,9987	189,11	0,9974
D ₃	175,16	0,9988	172,27	0,9977	172,73	0,9984	194,35	0,9970
D ₄	171,99	0,9989	169,15	0,9980	169,60	0,9986	190,85	0,9972
F ₁	85,14	0,9984	83,59	0,9971	83,79	0,9979	94,82	0,9963
F ₂	4,85	0,8039	4,48	0,7582	4,45	0,7704	6,02	0,8055
F ₃	19,38	0,9407	18,76	0,9304	18,79	0,9355	22,04	0,9313

4.12. Madhusudanan Metodu

Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Madhusudanan metodu kullanıldı. Bu metotta homopolimer ve kopolimer için Çizelge 2.1’de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri, $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}] - 1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Kopolimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.16’da özetlendi.

Çizelge 4.16. Madhusudanan metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri 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	37,62	0,9980	36,78	0,9964	36,83	0,9974	42,29	0,9954
A ₃	21,81	0,9975	21,20	0,9954	21,21	0,9967	24,82	0,9942
A ₄	13,91	0,9966	13,42	0,9937	13,39	0,9955	16,08	0,9925
R ₁	77,98	0,9992	76,55	0,9982	76,71	0,9988	86,93	0,9975
R ₂	81,47	0,9988	79,97	0,9977	80,15	0,9984	90,78	0,9969
R ₃	82,65	0,9987	81,14	0,9975	81,32	0,9983	92,08	0,9967
D ₁	165,77	0,9992	163,03	0,9984	163,45	0,9990	184,004	0,9977
D ₂	170,36	0,9990	167,54	0,9981	167,98	0,9987	189,06	0,9974
D ₃	175,11	0,9988	172,22	0,9977	172,67	0,9984	194,30	0,9970
D ₄	171,94	0,9989	169,10	0,9980	169,54	0,9986	190,81	0,9972
F ₁	85,05	0,9984	83,50	0,9971	83,69	0,9979	0,9473	0,9963
F ₂	4,72	0,7949	4,34	0,7466	4,31	0,7590	5,88	0,7981
F ₃	19,25	0,9400	18,63	0,9295	18,66	0,9346	21,91	0,9305

4.13. Van Krevelen Metodu

Diğer kinetik metotlardan elde edilen sonuçların doğrulanması amacıyla poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde Van Krevelen metoduna göre de hesaplamalar yapıldı. Bu metotta kopolimer için Çizelge 2.1’de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri, $\log g(\alpha)$ ’ya karşı $\log T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Kopolimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.17’de özetlendi.

Çizelge 4.17. Van Krevelen metoduna göre poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri 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	45,37	0,9991	44,67	0,9983	44,89	0,9988	50,59	0,9976
A ₃	28,42	0,9991	27,93	0,9983	28,05	0,9988	31,85	0,9976
A ₄	19,95	0,9991	19,55	0,9983	19,63	0,9988	22,47	0,9976
R ₁	88,62	0,9996	87,43	0,9990	87,88	0,9994	98,48	0,9985
R ₂	92,37	0,9994	91,11	0,9987	91,59	0,9992	102,61	0,9981
R ₃	93,64	0,9993	92,37	0,9986	92,85	0,9991	104,01	0,9979
D ₁	182,72	0,9996	180,41	0,9990	181,39	0,9994	202,62	0,9985
D ₂	187,64	0,9995	185,26	0,9988	186,26	0,9993	208,05	0,9982
D ₃	192,74	0,9993	190,29	0,9986	191,34	0,9991	213,68	0,9979
D ₄	189,34	0,9994	186,94	0,9987	187,95	0,9992	209,93	0,9981
F ₁	96,21	0,9991	94,91	0,9983	95,41	0,9988	106,85	0,9976
F ₂	10,12	0,9743	9,81	0,9704	9,85	0,9729	11,55	0,9679
F ₃	25,70	0,9743	25,19	0,9704	25,33	0,9729	28,75	0,9679

4.14. Horowith Metzger Metodu

Horowith Metzger metodu kullanılarak polimerlerin termal bozunma mekanizmaları aydınlatılmaya çalışıldı. Bu amaçla kopolimer Çizelge 2.1’de verilen her bir $g(\alpha)$ fonksiyonlarının aktivasyon enerjileri $\ln g(\alpha) - T$ grafiğinin eğiminden hesaplandı. Kopolimerin farklı ısıtma hızlarında ölçülen her bir termal bozunma mekanizmasına ait aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.18’de özetlendi.

Çizelge 4.18. Horowitz Metzger metoduna göre Poli(BKMA:0.54-ko-MMA) kopolimeri 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	56,08	0,9995	55,58	0,9988	55,91	0,9993	61,70	0,9982
A ₃	37,38	0,9995	27,79	0,9988	37,27	0,9993	41,13	0,9982
A ₄	28,04	0,9995	27,79	0,9988	27,96	0,9993	30,86	0,9982
R ₁	104,96	0,9998	104,07	0,9994	104,71	0,9997	115,46	0,9990
R ₂	112,31	0,9997	111,43	0,9992	112,12	0,9995	123,29	0,9986
R ₃	115,72	0,9996	114,87	0,9991	115,59	0,9995	126,92	0,9985
D ₁	209,95	0,9998	208,18	0,9994	209,43	0,9997	230,91	0,9990
D ₂	218,39	0,9997	216,61	0,9993	217,93	0,9996	239,98	0,9987
D ₃	231,45	0,9996	229,74	0,9991	231,18	0,9995	253,84	0,9985
D ₄	228,23	0,9997	226,57	0,9992	227,99	0,9996	250,27	0,9986
F ₁	112,15	0,9995	111,16	0,9988	111,82	0,9993	123,41	0,9982
F ₂	14,76	0,9764	14,54	0,9728	14,63	0,9752	16,35	0,9702
F ₃	29,51	0,9764	29,08	0,9728	29,26	0,9758	32,71	0,9702

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Hetero halkalı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve farklı uygulama alanlarındaki test edilebilirliği günümüzde yaygın çalışılmaktadır. Bu polimerler, sadece makromoleküler özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda sahip oldukları fonksiyonel özelliklerinden dolayı da spesifik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu polimer grubunda yer alan ve polifenolik bileşik sınıfında yer alan kumarin türevli polimerler, reaktif fonksiyonel polimerlerin öncü üyelerindendir. Kumarin türevli polimerler elektro-optik materyalleri, organik-inorganik hibrit materyalleri, sıvı kristal materyalleri, ışık depolama/enerji transfer materyalleri gibi fizyolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarının yanı sıra; antibakteriyel, antibiyotik, antimitotik, antiviral, antitümör, antifungal ve antioksidant gibi biyokimyasal özellikleri dikkat çekicidir ve yaygın çalışma konuları arasındadır. Son yıllarda kumarin polimerlerinin bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesine yönelik birtakım çalışmalar mevcuttur. Ancak, literatür bilgimize göre; bu polimerlerin farklı monomerler ile hazırlanmış kopolimerlerine ve bu kopolimer sistemlerinin termal bozunma kinetiklerinin incelenmesine yönelik çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu açıdan, kumarin türevli yeni bir monomer olan 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin ticari özellikli bir monomer olan metil metakrilat ile farklı bileşimlerdeki kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal degradasyon kinetiği detaylıca rapor edilmiştir.

3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin sentezinin başarılabilmesi için ilk olarak çıkış maddesi olarak 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği sentezlenmiştir. Bu amaçla, aseton çözücüsü ve piperidin katalitik sistemi varlığında 2,4-dihidroksibenzaldehit'in etil benzoil asetat ile tepkimesi gerçekleştirildi. Sentezlenen 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin karakterizasyonunda FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri kullanıldı. 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğinin FTIR spektrumu Şekil 4.1'de gösterildi. Bu spektrumda mevcut en karakteristik bandlar; 3171 cm^{-1} 'deki band -OH gerilme titreşimine, $3062\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ bandları aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $2900\text{-}2825\text{ cm}^{-1}$ bandları alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1682 cm^{-1} bandı kumarin halkasındaki lakton C=O gerilme titreşimine, 1650 cm^{-1} bandı lakton halkasındaki alifatik C=C gerilme titreşimine ve 1609 cm^{-1} 'deki soğurum ise aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. 3-Benzoil-7-hidroksi kumarin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise

(Şekil 4.2) 10.98 ppm’de görülen singlet kumarin halkasındaki -OH protonuna, 8.35 ppm sinyali kumarin lakton halkasındaki =CH- protonuna, 7.88 ppm – 6.79 ppm kimyasal kayma aralığında kaydedilen sinyaller benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına ve 3.35 ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü piklerine atfedilmiştir.

3-Benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği çıkış maddesi olarak kullanılarak metakriloil klorür ile oda sıcaklığında THF çözücüsü ve TEA bazı varlığında tepkimesi gerçekleştirilerek kumarin türevli yeni bir monomer olan 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomerinin sentezi başarıldı. Sentezlenen BKMA monomerinin karakterizasyonunda FTIR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanıldı. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verildi. 3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin FTIR spektrumunda (Şekil 4.4); 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiğindeki -OH gerilmesi için kaydedilen absorpsiyon bandının (3171 cm^{-1}) kaybolduğu ve bunun yerine metakrilat ester karbonili için karakteristik olan 1737 cm^{-1} bandı gözlemlenmiştir. Ayrıca monomerin sentezini karakterize eden diğer önemli bir soğurum da 1638 cm^{-1} ’deki vinilik C=C gerilme titreşiminin görülmesidir. Özellikle bu iki absorpsiyon, monomer sentezinin başarıldığını kanıtlamaktadır. Ayrıca, 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri için kaydedilen diğer soğurum bandları $3122\text{--}3034\text{ cm}^{-1}$ ve $2982\text{--}2846\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyonları sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1682 cm^{-1} bandı kumarin halkası lakton C=O gerilme titreşimine, 1656 cm^{-1} bandı kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimine ve 1614 cm^{-1} ’de gözlemlenen absorpsiyon bandı aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir.

^1H -NMR tekniği kullanılarak 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri karakterize edilmiştir. Monomer sentezinde çıkış reaktifi olarak kullanılan 3-benzoil-7-hidroksi kumarin bileşiği için 10.98 ppm kimyasal kaymasında görülen OH sinyali, monomer için kaydedilen ^1H -NMR spektrumunda kaybolmuş ve bunun yerine metakriloil grubunun bağlandığını kanıtlayan yeni sinyaller görülmüştür (Şekil 4.2). Spektrumda karakteristik olan sinyaller aşağıdaki gibi özetlenmiştir: kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu 8.45 ppm gibi düşük bir kimyasal kaymada sinyal vermiştir. Benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonları için karakteristik olan sinyaller 7.97 ppm – 7.28 ppm kimyasal kayma bölgesinde görülmüş; 6.35 ppm ve 5.97 ppm alanda görülen iki adet singlet piki vinilik =CH₂ protonlarına atfedilmiştir.

Spektrumda vinil grubuna komşu CH_3 protonlarından kaynaklanan kimyasal kayma 2.03 ppm'de soğurulmuştur. Ayrıca, 3.35 ve 2.50 ppm sinyalleri ise DMSO çözücü protonlarına atfedilmiştir. Monomerin ^{13}C -NMR spektrumunda 191.61 ppm sinyali benzoil grubu keton karbonili için karakteristiktir. Öte yandan 164.71 ppm ve 157.81 ppm soğurumları sırasıyla metakrilat grubundaki ester karbonil karbonuna ve kumarin halkasındaki lakton karbonil karbonuna atfedilmiştir. Kumarin halkasındaki lakton oksijene komşu ipso karbonu 154.83 ppm'de, metakrilat grubundaki ester oksijenine komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu 154.28 ppm'de ve benzoil karbonuna komşu kumarin halkasındaki ipso karbonu ise 145.08 ppm'de sinyal vermiştir. 136.06 ppm – 110.19 ppm kimyasal kayma aralığında aromatik ve vinilik $\text{C}=\text{C}$ çift bağ karbonları soğurulmuştur. Vinil grubundaki $-\text{CH}_3$ karbonu 17.9 ppm'de sinyal vermiş ve spektrumda gözlenen 39.5 ppm sinyali ise DMSO çözücü pikine atfedilmiştir.

3-Benzoil kumarin-7-il-metakrilat (BKMA) monomeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile AIBN başlatıcısı ve DMF çözücüsü varlığında 48 saatlik polimerizasyon süresi sonunda polimerleştirildi. Böylece kumarin türevli yeni bir polimer olan poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) (poli(BKMA)) homopolimeri sentezlendi. Poli(BKMA) homopolimerinin karakterizasyonunda FTIR, ^1H -NMR teknikleri kullanıldı. İlgili spektrumlar sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 verildi. Poli(BKMA) homopolimeri için Şekil 4.7'da kaydedilen FTIR spektrumunda, mevcut aromatik ve alifatik C-H absorpsiyon bandları sırasıyla $3122\text{--}3034\text{ cm}^{-1}$ ve $2982\text{--}2846\text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında çıkmıştır. Poli(BKMA) homopolimerinde yer alan metakrilat karbonili, kumarin halkası benzoil ve lakton karbonilleri sırasıyla 1737 cm^{-1} , 1731 cm^{-1} ve 1696 cm^{-1} bandlarında soğurum yapmışlardır. 1613 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} bandları sırasıyla aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine ve C-O-C gerilme titreşimlerine atfedilmiştir.

Poli(BKMA) homopolimeri için kaydedilen ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.8'de gösterildi. Bu spektrumda monomer vinil grubu için karakteristik olan ve alifatik $=\text{CH}_2$ protonlarına atfedilen 6.35 ppm ve 5.97 ppm sinyalleri gözlenmemiştir. Bu durum, polimerizasyon esnasında vinil grubundaki $\text{C}=\text{C}$ çift bağlarının açıldığını yani polimerizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Bu önemli değişime ilaveten polimer için kaydedilen ^1H -NMR spektrumunda, 8.19 ppm kimyasal kayması kumarin lakton halkasındaki $=\text{CH}-$ protonu için yorumlanmıştır. 7.78 ppm – 7.22 ppm aralığında

görülen soğurumlar benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına atfedilmiştir. Polimerizasyonla beraber monomere ait vinilik metilen protonları kaybolarak polimer ana zincirinde metil protonlarıyla beraber yeni bir sinyal grubu şeklinde sırasıyla 1.69 ppm ve 1.45 ppm bölgesine kaymıştır. Spektrumda görülen 3.35 ppm ve 2.50 ppm absorpsiyonları DMSO çözücüsüne atfedilmiştir.

Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak 3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat monomerinin metil metakrilat ile farklı bileşimlerdeki bir seri kopolimer serisi hazırlandı. Yeni kumarin içerikli kopolimer poli(BKMA-ko-MMA)) sistemlerinin bileşimleri ^1H -NMR spektrumlarından kumarin ve metil metakrilat birimlerine ait integrasyon yüksekliklerinin oranlanmasıyla hesaplandı. Buna göre üç farklı kopolimer bileşimli poli(BKMA:0,23-ko-MMA), poli(BKMA:0,54-ko-MMA), poli(BKMA:0,77-ko-MMA) olan kopolimerler sentezlendi. Bu kopolimer bileşimlerindeki kopolimer sitemlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.9 (a,b,c)'de, ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.10(a,b,c)'de gösterildi. İlgili spektrumların değerlendirmeleri ise sırasıyla Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da özetlendi. Karakterizasyonda referans kopolimer olarak poli(BKMA:0,54-ko-MMA) olarak seçilmiştir. Diğer kopolimer bileşimlerindeki spektral değerler kısmen bu referans kopolimerden farklılık göstermiştir ancak, genel anlamda aynı bölgelerde soğurumlar vermiştir. Dolayısıyla tamamının açıklanmasına gerek duyulmamıştır. Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin FTIR spektrumunda (Şekil 4.9b) görülen en karakteristik bandlar: 3129-3067 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi, 3000-2888 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 1753 cm^{-1} kumarin metakrilat C=O gerilme titreşimi, 1728 cm^{-1} metil metakrilat C=O gerilme titreşimi, 1666 cm^{-1} kumarin halkası lakton C=C gerilme titreşimi, 1614 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimi, 1137 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi için kaydedilmiştir.

Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri için kaydedilen ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.10'da gösterildi. Diğer kopolimer bileşimleri için kaydedilen spektrumlarda aynı şekil içinde gösterilmiştir. Bu spektrumda 8.30 ppm sinyali kumarin lakton halkasındaki =CH- protonuna, 7.86 – 7.22 ppm kimyasal kayma aralığı benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına, 3.54 ppm sinyali metil metakrilat birimlerindeki –OCH₃ protonlarına, 1.86 - 0.74 ppm sinyal grubu polimer anazincirindeki metilen ve metil protonlarına, 3.35 ppm ve 2.50 ppm DMSO çözücü

protonlarına atfedilmiştir. Kumarin halkasından kaynaklanan dokuz protona karşılık gelen 8.30-7.22 ppm aralığındaki sinyal grubunun integrasyon yüksekliği ile metil metakrilat birimine atfedilen ve üç protona karşılık gelen 3.54 ppm sinyalinin integrasyon yüksekliğinin oranından kopolimer bileşimleri tespit edilmiştir.

Kumarin türevli yeni kopolimer sistemlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği kullanılarak belirlendi. Bu amaçla belli oranlarda kopolimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dak ısıtma hızında 250 °C'ye kadar ısıtılarak DSC analizleri yapıldı. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin ve metil metakrilat ile farklı bileşimlerdeki kopolimer sistemlerinin DSC termogramları Şekil 4.11(a, b, c, d)'de birbiriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Poli(BKMA) homopolimeri ve poli(BKMA:0,23-ko-MMA), poli(BKMA:0,54-ko-MMA), poli(BKMA:0,77-ko-MMA) kopolimerler için belirtilen şartlardaki camsı geçiş sıcaklık değerleri sırasıyla 179 °C, 178 °C, 174 °C ve 165 °C olarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlardan görülebileceği gibi poli(BKMA) homopolimerine ait camsı geçiş sıcaklığı diğer ticari metakrilat türevlerine göre nispeten yüksek bir değerde gözlenmiştir. Ancak kopolimer bileşiminde metil metakrilat birimlerinin oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarında bir düşüş görülmüştür. Bu sonuçlar, metil metakrilat birimlerinin kopolimer zincirlerinin segmental hareketlerini kolaylaştırdığını ve kopolimer zincirleri arasında serbest hacmin artmasına neden olduğunu göstermektedir.

Kumarin türevli kopolimer sistemlerinin termal davranışları termogravimetrik analiz metodu (TGA) ile belirlendi. Bu amaçla, referans kopolimer olarak poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Aynı şartlarda karşılaştırma amacıyla poli(BKMA) homopolimerinin TGA analizi de yapıldı. Elde edilen TGA termogramları her iki polimer için Şekil 4.12(a, b)'de birbiriyle karşılaştırmalı olarak verildi. Elde edilen termogramlardan görüldüğü gibi homopolimer ve kopolimerin yaklaşık 300 °C-450 °C sıcaklık aralığında tek kademede bozundukları belirlendi. Poli(BKMA) homopolimeri ve poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri için 10 °C/dak ısıtma hızında ölçülen başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 321.37 °C ve 311.88 °C şeklindedir. Bu değerlere ek olarak, homopolimer ve kopolimer için belirlenen bazı termal karakteristikler Çizelge 4.11'de özetlenmiştir.

Termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin termal davranışları ve termal degradasyon kinetiği detaylıca araştırıldı. Bu amaçla, belirli oranlarda alınan poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimer örnekleri azot gazı atmosferinde 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika gibi farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri için farklı ısıtma hızlarında kaydedilen TGA termogramları Şekil 4.13'de karşılaştırmalı olarak gösterildi. Ayrıca, termal degradasyon kinetiği incelenen referans kopolimer ölçülen termal karakteristikler Çizelge 4.12'de özetlendi. Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin 5, 10, 15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarındaki başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 306.05 °C, 311.88 °C, 317.14 °C ve 325.25 °C olarak ölçülmüştür. Isıtma hızının artmasına bağlı olarak pik sıcaklıklarında bir artış gözlenmiştir.

Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri için farklı ısıtma hızlarında kaydedilen bozunma eğrilerinden alınan verilerden yararlanılarak referans kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre tayin edildi. 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 %9, %11, %13, %15, %17, %19 ve %21 gibi farklı dönüşüm değerlerinde ölçümler alındı. Bu dönüşümlere karşılık gelen verilere göre $\log\beta$ değerlerine karşı $1000/T$ sıcaklık değerleri Şekil 4.14'de gösterildiği gibi grafiğe geçirildi. Elde edilen bir seri doğrunun eğiminden, her bir dönüşüm yüzdesine karşılık gelen aktivasyon enerji değeri ayrı ayrı hesaplandı ve Çizelge 4.13'de verildi. Bu değerler arasında Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimeri için ortalama aktivasyon enerji değeri 210.30 kJ/mol olarak hesaplandı. Hesaplanan ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın değer 211.23 kJ/mol değeri ile %15'lik bozunma yüzdesinde elde edilmiştir.

Kissinger metoduna göre poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma aktivasyon enerji değerini hesaplamak için farklı ısıtma hızlarında elde edilen $\ln(\beta/T_{max}^2) - 1000/T_{max}$ eğrisi Şekil 3.11'de gösterildiği gibi grafiğe geçirildi. 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 384.81 °C, 395.98 °C, 403.72 °C ve 407.45 °C olarak ölçüldü. Şekil

4.15’de gösterilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi 212.28 kJ/mol olarak hesaplandı. Reaksiyon mertebesinden bağımsız olarak aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerji değeri arasında oldukça iyi düzeyde bir uyum tespit edilmiştir. Her iki metoda göre hesaplanan aktivasyon enerjileri arasında 1.98 kJ/mol’lük bir enerji farkı bulunmaktadır.

Poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin termal bozunma mekanizmasının tespit edilmesinde farklı kinetik metotlar olan Coats-Redfern metodu, Tang metodu, Madhusudanan metodu, Van Krevelen metodu ve Horowitz Metzger metodu kullanıldı. Bu kinetik metotlarından hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarından elde edilen aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldı. Çizelge 2.1’de verilen 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 Çizelge 4.14’de, Tang metodu için Çizelge 4.15’de, Madhusudanan metodu için Çizelge 4.16’de, Van Krevelen metodu için Çizelge 4.17’de ve Horowitz Metzger metodu için Çizelge 4.18’de özetlendi.

Yukarıda bahsedilen kinetik metotlardan hesaplanan aktivasyon enerji değerleri analiz edildiğinde, bütün metotlar için Dn yayılma tipi yavaşlama mekanizmaları dikkat çekicidir. Zira, bu yavaşlama tipi mekanizmalar için hesaplanan aktivasyon enerjileri, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa ($E = 210.30$ kJ/mol) ve Kissinger ($E = 212.28$ kJ/mol) metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjilerine yakın değerlerdir. Dn difüzyon tip yavaşlama mekanizmaları arasında 20 °C/dak ısıtma hızında, D3 üç boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizmasındaki aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarından hesaplanan değerlere en yakın değere karşılık gelmektedir. Coats-Redfern metodu için 20 °C/dak ısıtma hızında D3 üç boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizmasındaki aktivasyon enerjisi $E=194.06$ kJ/mol

ve lineer regresyon değeri $R=0.9970$ olarak hesaplanmıştır. D3 mekanizması ve 20 °C/dak optimum ısıtma hızında bu iki parametre Tang metodu için $E = 194.35$ kJ/mol ($R = 0.9970$), Madhusudanan metodu için $E = 194.30$ kJ/mol ($R = 0.9970$), Van Krevelen metodu için $E = 213.68$ kJ/mol ($R = 0.9979$) ve Horowitz Metzger metodu için $E = 209.95$ kJ/mol ($R = 0.9998$) değerleri bulunmuştur. Tüm bu kinetik metotlardan hesaplanan aktivasyon enerjileri ve ısıtma hızları, Flynn-Wall-Ozawa ($E = 136.12$ kJ/mol) ve Kissinger ($E = 134.83$ kJ/mol) metotları ile karşılaştırıldığında D3 mekanizması için 20 °C/dak ısıtma hızında Van Krevelen metoduyla ($E = 213.68$ kJ/mol, $R = 0.9979$) en iyi uyumun varlığı tespit edildi. Bu sonuçlardan, kumarin türevli yeni bir kopolimer sistemi olan poli(BKMA:0,54-ko-MMA) kopolimerinin D3 üç boyutlu yayılma tipi yavaşlama mekanizması üzerinden 20 °C/dak optimum ısıtma hızında termal bozunma mekanizmasının ilerlediği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Venugopala, K.N., Rashmi, V., Odhav, B. (2013). Review on Natural Coumarin Lead Compounds for Their Pharmacological Activity, *BioMed Research International*, 2013, Article ID 963248, 14.
2. Aoyama, Y., Katayama, T., Yamamoto, M., Tanaka, H., Kon, K., (1992). A new antitumor antibiotic product, demethylchartreusin. Isolation and biological activities, *The Journal of Antibiotics*, 45, 875–878.
3. Iranshahi, M., Askari, M., Sahebkar, A., Hadjipavlou-Litina, D., (2009). Evaluation of antioxidant, anti-inflammatory and lipoxygenase inhibitory activities of the prenylated coumarin umbelliprenin, *DARU*, 17, 99–10.
4. Evans, W.C., (2009). *Trease and Evans Pharmacognosy*, Elsevier Ltd., 16th edition.
5. Mead, J.A., Smith, J.N., Williams, R.T., (1958). Studies in detoxication. 72. The metabolism of coumarin and of o-coumaric acid, *The Biochemical Journal*, 68, 67–74.
6. Spino, C., Dodier, M., Sotheeswaran, S., (1998). Anti-HIV coumarins from calophyllum seed oil, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 8, pp. 3475–3478.
7. Rosselli, S., Maggio, A.M., Faraone et al, N., (2009). The cytotoxic properties of natural coumarins isolated from roots of *Ferulago campestris* (Apiaceae) and of synthetic ester derivatives of aegelinol, *Natural Product Communications*, 4, pp. 1701–1706.
8. Atta-ur-Rahman, M. Shabbir, Ziauddin Sultani, S., Jabbar, A., Choudhary, M.I., (1997). Cinnamates and coumarins from the leaves of *Murraya paniculata*, *Phytochemistry*, 44, 683–685.
9. Cohen, A.J., (1979). Critical review of the toxicology of coumarin with special reference to interspecies differences in metabolism and hepatotoxic response and their significance to man, *Food andbCosmetics Toxicology*, 17, 277–289.
10. Fuller, R.W., Bokesch, H.R., Gustafson, K.R., McKee, T.C., Cardellina, J.H., McMahon, J.B., Cragg, G.M., Soejarto, D.D., Boyd, M.R., (1994). HIVInhibitory coumarins from latex of the tropical rainforest tree *Calophyllum teysmannii* var. *inophylloide*, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 4, 1961–1964.

11. Choi, J., Lee, K.T., Ka, H., Jung, W.T., Jung, H.J., Park, H.J., (2001). Constituents of the essential oil of the *Cinnamomum cassia* stem bark and the biological properties,” *Archives of Pharmacal Research*, 24, 418–423.
12. Bourgaud, F., Hehn, A., Larbat, R., Doerper, S., Gontier, E., Kellner, S., Matern, U., (2006). Biosynthesis of coumarins in plants: a major pathway still to be unravelled for cytochrome P450 enzymes, *Phytochemistry Reviews*, 5, 293–308
13. Bogdal, D., (1998). Coumarins: fast synthesis by Knoevenagel condensation under microwave irradiation, *Journal of Chemical Research, Synopses*, pp. 468–469.
14. Lake, B. G., (1999). Coumarin metabolism, toxicity and carcinogenicity: relevance for human risk assessment, *Food and Chemical Toxicology*, 37, 423–453.
15. Egan, D., O’Kennedy, R., Moran, E., Cox, D., Prosser, E., Thornes, R.D., (1990). The pharmacology, metabolism, analysis, and applications of coumarin and coumarin-related compounds, *Drug Metabolism Reviews*, 22, 503–529.
16. Marshall, M. E., Mohler, J. L., Edmonds, K., Williams, B., Butler, K., Ryles, M., Weiss, L., Urban, D., Bueschen, A., Markiewicz, M., Cloud, G., (1994). An updated review of the clinical development of coumarin (1,2-benzopyrone) and 7-hydroxycoumarin, *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 120, supplement, S39– S42.
17. Murray, R. D. H., (1997). Naturally occurring plant coumarins, in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, 2–105, Springer, New York, NY, USA.
18. Piller, N. B., (1975). A comparison of the effectiveness of some anti inflammatory drugs on thermal oedema, *British Journal of Experimental Pathology*, 56, 554–560.
19. Poole, S. K., Poole, C. F., (1994). Thin-layer chromatographic method for the determination of the principal polar aromatic flavour compounds of the cinnamons of commerce, *The Analyst*, 119, 113–120.
20. Hirsh, J., Dalen, J. E., Anderson, D. R., Poller, L., Bussey, H., Ansell, J., Deykin, D., Brandt, J.T., (2001). Oral anticoagulants: mechanism of action, clinical effectiveness, and optimal therapeutic range, *Chest*, 119, , supplement, 8S–21S
21. Raja, S. B., Murali, M. R., Roopa, K., Devaraj, S.N., (2011). Imperatorin a furocoumarin inhibits periplasmic Cu-Zn SOD of *Shigella dysenteriae* their by modulates its resistance towards phagocytosis during host pathogen interaction, *Biomedicine&Pharmacotherapy*, 65, 560–568.

22. Wang, C. M., Zhou, W., Li, C.X., Chen, H., Shi, Z.Q., Fan, Y. J., (2009). Efficacy of osthol, a potent coumarin compound, in controlling powdery mildew caused by *Sphaerotheca fuliginea*, *Journal of Asian Natural Products Research*, 11, 783–791.
23. Patil, A. D., Freyer, A. J., Eggleston, D. S., Haltivanger, R.C., Bean, M.F., Taylor, P.B., Caranfa, M. J., Breen, A. L., Bartus, H. R., (1993). The inophyllums, novel inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase isolated from the Malaysian tree, *Calophyllum inophyllum* Linn, *Journal of Medicinal Chemistry*, 36, 4131–4138.
24. Kashman, Y., Gustafson, K. R., Fuller, R. W., Cardellina, J. H., McMahon, J. B., Currens, M. J., Buckheit, R. W., Hughes, S. H., Cragg, G. M., Boyd, M. R., (1992). The calanolides, a novel HIV-inhibitory class of coumarin derivatives from the tropical rainforest tree, *Calophyllum lanigerum*, *Journal of Medicinal Chemistry*, 35, 2735–2743.
25. McKee, T. C., Fuller, R. W., Covington, C. D., Cardellina, J. H., Gulakowski, R. J., Krepps, B. L., McMahon, J. B., Boyd, M. R., (1996). New pyranocoumarins isolated from *Calophyllum lanigerum* and *Calophyllum teysmannii*, *Journal of Natural Products*, 59, 754–758.
26. Crichton, E. G., Waterman, P. G., (1978). Dihydromammea C/OB: a new coumarin from the seed of *Mammea africana*, *Phytochemistry*, 17, 1783–1786.
27. Shin, E., Choi, K. M., Yoo, H. S., Lee, C. K., Hwang, B. Y., Lee, M. K., (2010). Inhibitory effects of coumarins from the stem barks of *Fraxinus rhynchophylla* on adipocyte differentiation in 3T3-L1 cells, *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 33, 1610–1614.
28. Chiang, C. C., Cheng, M. J., Peng, C. F., Huang, H. Y., Chen, I. S., (2010). A novel dimeric coumarin analog and antimycobacterial constituents from *Fatoua pilosa*, *Chemistry and Biodiversity*, 7, 1728–1736.
29. Hirsch, A. M., Longeon, A., Guyot, M., (2002). Fraxin and esculin: two coumarins specific to *Actinidia chinensis* and *A. Deliciosa* (kiwifruit), *Biochemical Systematics and Ecology*, 30, 55–60.
30. Whang, W. K. Park, H. S., Ham, I., Oh, M., Namkoong, H., Kim, H. K., Hwang, D. W., Hur, S. Y., Kim, T. E., Park, Y. G., Kim, J. R., Kim, J. W., (2005). Natural compounds, fraxin and chemicals structurally related to fraxin protect cells from oxidative stress, *Experimental and Molecular Medicine*, 37, 436–446.

31. Liu, X., Xu, Z., Cole, J. M., (2013). Molecular Design of UV–vis Absorption and Emission Properties in Organic Fluorophores: Toward Larger Bathochromic Shifts, Enhanced Molar Extinction Coefficients, and Greater Stokes Shifts, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China.
32. Sahin, B., Bayansal, F., Yuksel, M., Biyikli, N., Çetinkara, H. A., (2013). Effect of coumarin concentration on the physical properties of CdO nanostructures, Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Mustafa Kemal University, Hatay, Turkey, *Ceramics International* 40, 5237–5243.
33. Donovalová, J., Cigáň, M., Stankovičová, H., Gašpar, J., Danko, M., Gáplovský, A., Hrdlovič, P., (2012). Spectral Properties of Substituted Coumarins in Solution and Polymer Matrices, *Molecules*, 17, 3259–3276.
34. Patel, H. J., Patel, M. G., Patel, R. J., Patel, K. H., Patel, R.M., (2008). Synthesis, Characterization, Thermal Studies, and Antimicrobial Screening of Poly (acrylate)s Bearing 4-Methyl Coumarin Side Groups, *Iranian Polymer Journal* 17 (8), 635–644.
35. Essaïdi, Z., Krupka, O., Iliopoulos, K., Champigny, E., Sahraoui, B., Sallé, M., Gindre, D., (2013). Synthesis and functionalization of coumarin-containing copolymers for second order optical nonlinearities, *Optical Materials* 35, 576–581.
36. Skowronski, L., Krupka, O., Smokal, V., Grabowski, A., Naparty, M., Derkowska-Zielinska, B., (2015). Optical properties of coumarins containing copolymers, *Optical Materials* 47, 18–23.
37. Hadi Al-Kadhemy, M. F., Rasheed, Z. S., (2013). Effect of Doping Ratio on Optical Properties of Coumarin Doped Polystyrene films, 2, 2319 – 4847.
38. Bai, Y., Du, J., Weng, X., (2014). Synthesis, characterization, optical properties and theoretical calculations of 6-fluoro coumarin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 126, 14–20.
39. Fomine, S., Rivera, E., Fomina, L., Ortiz, A., Ogawa, T., (1998). Polymers from coumarines: 4. Design and synthesis of novel hyperbranched and comblike coumarin-containing polymers, *Polymer* 39, 15, 3551–3558.
40. Venkatesana, S., Ranjithkumara, B., Rajeshkumarb, S., Bashaa, K. A., (2014). Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Antibacterial Activity of Coumarin Based Methacrylate Copolymers, *Chinese Journal of Polymer Science* 32, 1373–1380.

41. Tasior, M., Kim, D., Singha, S., Krzeszewski, M., Ahn, K.H., Gryko, D.T., (2015). π -Expanded Coumarins: Synthesis, Optical Properties And Applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 1421.
42. Tian, Y., Akiyama, E., Nagase, Y., Kanazawa, A., Tsutsumi, O., Ikeda, T., (2000). Liquid Crystalline Coumarin Polymers, Synthesis And Properties Of Side-Group Liquid Crystalline Polymers With Coumarin Moieties, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1640–1652.
43. Kurt, A., Koca, M., (2016). Synthesis, characterization and Thermal Degradation Kinetics Of Poly(3-acetylcoumarin-7-yl-methacrylate) and its Organoclay Nanocomposites, *Journal of Engineering Research*, 4 (4), 46-65.
44. Kaya, M., (2016). Kumarin İçerikli Yüzey Aktif Monomer Sentezi Ve Nanokompozit Hazırlanmasındaki Rolü, Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
45. 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.
46. Ozawa T., (1986). Applicability of Friedman Plot. *Journal of Thermal Analysis*, 31, 547-551.
47. Kissinger, H.E., (1957). Reaction Kinetics In Differential Thermal Analysis. *Anal Chem*, 29, 1702-1706.
48. Coats A.W., Redfern J.P., (1964). Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data. *Nature*, 201, 68-69.
49. Tang, W.; Liu, Y.; Zhang, H.; Wang, C. (2003), *Thermochim Acta*, 408, 39.
50. Madhusudanan, P. M.; Krishnan, K.; Ninan, K. N., (1993). *Thermochim Acta*, 221, 13.
51. Van Krevelen D.W., Van Hernden C., Hutjens, F.J., (1951). Kinetics Study By Thermogravimetry. *Fuel*, 30, 253-258.
52. Horowitz H.H., Metzger, G., (1963). A New Analysis Of Thermogravimetric Traces. *Anal Chem*, 35, 1464-1468.
53. Ayaz, H., (2011). Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilat'ın Hazırlanması Ve Termal Davranışının İncelenmesi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Adıyaman.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahmet Faruk AYHAN
Dogum Yeri ve Tarihi : Siirt – 17/03/1990
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

EĞİTİM

Lise : Gaziantep Hasan Süzer Lisesi 2004- 2007
Lisans : Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümü 2008-2012
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya 2014-2017