

FOR REFERENCE

NOT TO BE TAKEN FROM THIS ROOM

**POLİ - 2 - VINİLFURAN'IN
ORGANİK REAKSİYONLARI**

Dr. Selim Küsefođlu

Bođaziçi Üniversitesi
Temel Bilimler Fakültesi
Kimya Bölümü

Bogazici University Library



39001100374753

14

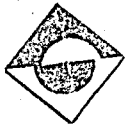
DOÇENTLİK TEZİ
EYLÜL 1980

ÖZET

Bu çalışmada furan halkasının bilinen zengin organik kimyası Poli-2-vinilfuran(P2VF) a uygulanarak bu polimerin maleik anhidrid ile verdiği Diels Alder katılma ürünü (3) Aseton ile verdiği çapraz bağlanma ürünü (7) Asit ortamda meydana gelen hidroliz ürününün (5) 2-4dinitrofenilhidrazin türevi (6) ve furan-5 pozisyonunda formil (8) brom(9) ve sulfonat (10) türevleri başarılı bir şekilde lik kez sentez edilmiş ve spektral ve kimyasal yöntemlerle bu bileşiklerin yapıları saptanmıştır.

Bu sentezlerde kullanılan P2VF nin literatürde bulunmayan spektral ve kimyasal bazı özellikleri incelenmiş ve her sentezde polimer reaksiyonlarının kendilerine öz kısıtlama ve zorlukları gibi engeller sentetik tekniklerin iyi kullanılması sonucu aşılmıştır.

Sentez edilen yeni polimerlerin fiziksel özellikleri çalışmanın kapsamı içinde değildir, fakat özellikle P2VF -Maleik anhidrit katılma ürünü (3) ve P2VF - aseton çapraz bağlanma ürünü (7) fiziksel özellik testleri için çok ümit verici bileşiklerdir.



176745

ABSTRACT

The known and varied organic chemistry of the furan ring has been used to successfully transform poly-2-vinylfuran (P2VF) to a number of new polymeric systems. The Diels Alder adduct of P2VF with maleicanhydride (3), the cross linking product of P2VF with acetone (7); the 2 - 4 dinitrophenylhydrazine derivative of the acid hydrolysis product of P2VF (6) and the 5-aldehyde (8), 5-bromide (9) and 5-sulfonate (10) derivatives of P2VF have been synthesized and characterized using spectral and chemical techniques.

The spectral and chemical properties of the starting material P2VF which were not available in the literature have also been determined. Each of the above syntheses involved the limitations and difficulties inherent in polymer reactions which had to be eliminated or minimized by judicious use of synthesis techniques.

Although the physical properties of the newly synthesized polymers lies outside the scope of this work, especially the P2VF-maleic anhydride Diels-Alder adduct (3) and P2VF - acetone cross-linking product (7) deserve careful physical tests for further characterization.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	
ABSTRACT	
TABLoların Listesi	
ŞEKİLLERİN Listesi	
BÖLÜM.1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırmanın Kimya Bilimine Katkısı	1
1.2. 2-vinilfuran ve Poli 2- vinilfuranın (P2VF) Bilinen Kimyasal Özellikleri	4
1.3. Polimer Sentetik Reaksiyonlarının Genel Özellikleri	7
BÖLÜM.2. ELDE EDİLEN SONUÇLAR	13
2.1. P2VF Sentezi ve Yapı Saptanması	13
2.2.1. P2VF Sentezi	13
2.1.1. P2VF nın Spektral Yöntemlerle Yapı Saptanması	18
2.1.2. P2VF nın Kimyasal Yöntemle Yapı Saptanması	20
2.2. P2VF'nin Sentetik Reaksiyonları	22
2.2.1. P2VF nın "Hava" ile Reaksiyonu	22
2.2.2. P2VF nın Maleik Anhidrid ile Diels-Alder Reaksiyonu	25
2.2.3. P2VF nın Asit Ortamda Hidrolizi	33
2.2.4. P2VF nın Aseton ile Çapraz Bağlanması	39
2.2.5. P2VF nın Vilsmeier Reaksiyonu ile Formillenmesi	47
2.2.6. P2VF nın Bromürleşmesi	51
2.2.7. P2VF nın Sulfonatlanması	54
2.2.8. P2VF nın Başarısız Reaksiyonları	59
2.2.9. Sonuç	62
BÖLÜM.3. DENEYSEL	63
3.1. Genel	63
3.2. 2-Furanakrilik asit	63
3.3. 2-vinilfuran	64
3.4. Poli-2-vinilfuran (P2VF)	64
3.5. P2VF nin Akriolik Aşıte Yükseltilmesi	65
3.6. P2VF nin Hava ile Reaksiyonu	65

	<u>Sayfa</u>	
3.7.	P2VF nın Maleik Anhidrid ile Diels Alder Reak- Reaksiyonu	66
3.8.	P2VF nın Asit Ortamda Hidrolizi	67
3.9.	P2VF nın Aseton ile Çapraz Bağlanması	68
3.10.	Çapraz Bağlanmış P2VF nın Şişme Özellikleri	68
3.11.	P2VF nın Vilsmeier Reaksiyonu ile Formillenmesi	68
3.12.	Poli (5-bromo), 2- vinilfuran	69
3.13.	Poli (5-sulfonato), 2 - vinilfuran	69
BÖLÜM 4.	EKLER	70
4.1.	¹ H NMR Spektrumları	70
4.2.	Kızılötesi Spektrumları	78
BÖLÜM 5.	KAYNAKLAR	81

TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa

	<u>Sayfa</u>
1.) 2-vinilfuran'ın ¹ H NMR spektrumu	13
2.) 2-vinilfuran'ın Kızılötesi Spektrumu	14
3.) 2-vinilfuran'ın 128 ⁰ ve 180 ⁰ de Polimerizasyon Hızı	16
4.) Alçak Moleküler Ağırlıklı P2VF ¹ H NMR Spektrumu	18
5.) Yüksek Moleküler Ağırlıklı P2VF ¹ H NMR Spektrumu	18
6.) P2VF Kızılötesi Spektrumu	19
7.) Gerçek Poliakrilik Asit ile P2VF den Sentez Edilmiş Poliakrilik Asidin Kızılötesi Spektrumlarının Karşılaştırılması	21
8.) Furan-Maleik Anhidrid Katılma Ürünü ¹ H NMR Spektrumu	26
9.) P2VF.Maleik Anhidrid Katılma Ürünü ¹ H NMR Spektrumu	27
10.) P2VF-Maleik Anhidrid Diels Alder Reaksiyonu Hızı	28
11.) P2VF Maleik Anhidrid Katılma Ürünü Kızılötesi Spektrumu	29
12.) P2VF Hidroliz Ürünü - 2,4 DNP Türevi Kızılötesi Spektrumu	38
13.) P2VF Aseton Çapraz Bağlanma Ürünü ¹ H NMR Spektrumu	41
14.) P2VF Aseton Çapraz Bağlanma Ürünü Kızılötesi Spektrumu	43
15.) Aseton ile Çapraz Bağlanmış P2VF nin Değişik Çözücülerde Şişme Davranışı	44
16.) Aseton ile Değişik Oranlarda Çapraz Bağlanmış P2VF nin Nitrobenzende Şişme Davranışı	45
17.) Poli-(5-formil), 2-vinilfuran ¹ H NMR spektrumu	48
18.) Poli-(5-formil), 2-vinilfuran Kızılötesi Spektrumu	49
19.) Poli-(5-Bromo), 2-vinilfuran ın ¹ H NMR Spektrumu	53
20.) Poli-(5- Bromo), 2-vinilfuran'ın Kızılötesi Spektrumu	53
21.) Poli-(5-sulfonato), 2-vinilfuran'ın ¹ H NMR spektrumu	58
22.) Poli-(5-sulfonato), 2-vinilfuran'ın Kızılötesi spektrumu	59

- 1.) 2-vinilfuran'ın 128⁰C ve 180⁰C da Polimerizasyon Hızı 17
- 2.) Cıvalı Gaz Reaksiyonu Aygıtı 23
- 3.) Aseton ile Çapraz Bağlanmış P2VF nın Değişik Çözücülerde Şişme Davranışı 44
- 4.) Aseton ile Değişik Oranlarda Çapraz Bağlanmış P2VF nın Nitrobenzende Şişme Davranışı 46

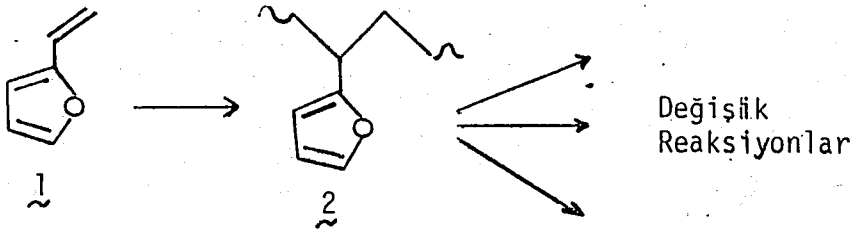
1.) GİRİŞ

1.1) ARAŞTIRMANIN KİMYA BİLİMİNE KATKISI

Vinil katılma polimerleri arasında 2-vinilfuran(I,2VF) polimerlerinin çok az incelenmiş olduğu şaşkırtıcı bir gerçektir.

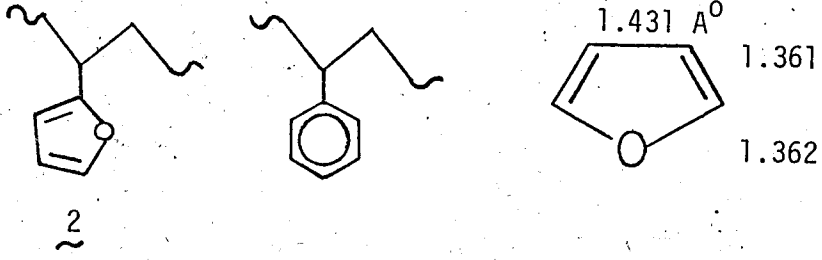
Furan halkasının yıllardır bilinen zengin organik kimyası, polimer zincirine takılı furan halkalarına hiç uygulanmamış görülmektedir. Halbuki son yıllarda polimerlerin organik sentetik reaksiyonları çok önem kazanmış; hem biyolojik ortamlarda hem de endüstriyel kimyada polimer reaksiyonları büyük bir titizlikle incelenmiştir. Bu durumda 2-vinilfuranın polimerizasyonu sonucunda elde edilen poli-2-vinilfuranda (P2VF, 2) zincire takılı furan halkalarının sentetik organik kimyasını incelemek ve furan kimyasının zengin imkânlarını polimer üzerinde uygulamak önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, Şema 1 de görüldüğü gibi, 2-vinilfuran polimerlerinin organik reaksiyonları incelenmiş ve bu bileşiğin önemli yeni türevleri ve çapraz bağlanma ürünleri sentez edilmiştir.

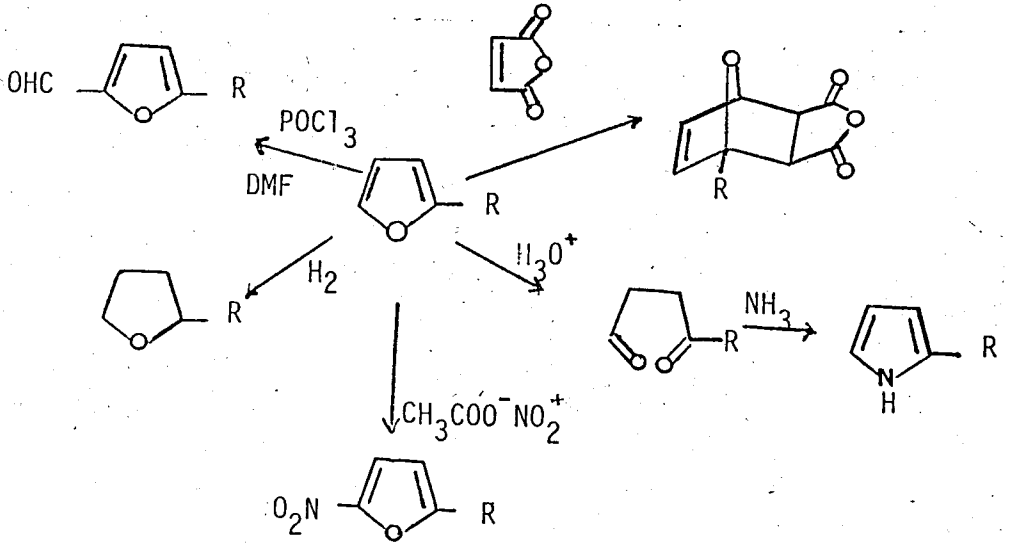


Şema 1

P2VF, (2) Kimyasal yapı olarak en çok polistireni andıran bir bileşiktir. Yapılardan görülebileceği gibi aradaki tek fark zincir üzerinde benzen halkası yerine furan halkası bulunmasıdır. Bununla beraber benzen halkasının kendine has kararlılığı ve değiştirme reaksiyonları dışında pek reaktif olmayışı polistirenin türevlendirilmesini epey zorlaştırmaktadır. Furan halkası ise daha düşük bir rezonans enerjisine sahiptir, (Benzen:38 kcal/mol; furan:16kcal/mol)



Bağ uzunlukları incelendiğinde² furan halkasında önemli bir bağ lokalizasyonu olduğu ve π orbital bulutunun özellikle oksijen üzerinde yoğunlaştığı ve böylece tam bir "aromatik" karaktere sahip olmadığı anlaşılır. Bu nedenlerle furan, reaktivite açısından benzenden çok daha zengindir; furan, herhangi bir çiklik 1,3 dien gibi Diels-Alder reaksiyonu verir; herhangi bir di-vinil eter gibi hidrolize uğrar, 1,4 dikarbonil türevleri verir; herhangi bir olefin gibi katılma reaksiyonlarına girer; hidrojenle kolaylıkla indirgenir, tetrahidrofuran türevleri verir; aminlerle halka açılma-kapanma reaksiyonları yolu ile piroI türevleri verir ve benzene kıyasla daha zor olmakla birlikte açılma ve alkillenme ürünleri verir. Furan halkasının yukarıda özetlenen bu zengin organik kimyası Şema 2'de görülmektedir.



Şema 2.

Bu çalışmanın amacı furan halkasının bu sentetik olanaklarından faydalanmaktır. Bir polimer zincirine bağlanmış furan halkasına yukarıda bahsedilen türde reaksiyonlar uygulanmış ve yeni

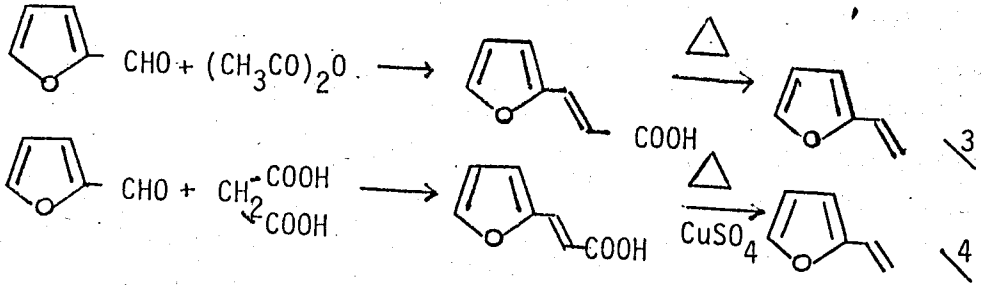
polimerler sentez edilmiştir. Bu sentezlerin önemini şöyle özetlemek kabildir:

- a.) Bu sentezler, polimer reaksiyonlarının kendine has özelliklerine yeni örnekler teşkil etmektedirler.
- b.) Sentez edilen ürünlerin özellikle ¹H NMR ve Kızılötesi spektrumlarında ilginç bulgular elde edilmiştir.
- c.) Bu sentezlerde furan halkasının reaksiyonlarının onun bağlı olduğu polimer zinciri tarafından nasıl etkilendiği birçok örnekle görülmüştür.
- d.) Yeni sentez edilen bileşikler fiziksel özellik ve kullanım alanı açısından pratik faydalar sağlayabilecek niteliktedir.
- e.) Bugüne kadar, özellikle havada kararlı olmaması dolayısıyla gerektiği kadar incelenmeyen P2VF'nin havada kararlı türevleri sentez edilerek bu sahada ilerde yapılacak araştırmalar kapı açılmıştır.

Bu çalışmanın sentetik organik kimyaya katkısı furan halkasının yeni reaksiyonlarının bulunması değil, fakat bağlı bulunduğu polimer zincirinin getirdiği zorluklara ve kısıtlamalara rağmen bu reaktif halkanın sentetik kimyasının geliştirilmesi ve yeni ve ilginç polimer bileşiklerinin sentezidir.

1.2.) 2-VİNİLFURAN(1) ve POLİ-2-VİNİLFURAN(2)'NİN BİLİNEN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

2-vinilfuran iyi tanınan bir bileşiktir. İlk güvenilir sentezi 1941'de Votnova tarafından³ furfural-asetik anhidrid kondensasyon ürününden karboksil grubunun ısısal olarak ayrılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun verimi özellikle karboksil ayrılması aşamasında çok düşüktür; ve bu çalışmada % 35 oranını aşmamıştır. (Literatürde % 42) Daha sonraki çalışmalarda⁴ furfural-malonik asit kondensasyonu kullanılmış ve α, β doymamış karboksilik asitlerin karboksil kaybetme reaksiyonlarında bakır (II) tuzlarının katalitik etkisi kullanılarak karboksil kaybetme reaksiyonunun verimi arttırılmıştır. Şema 3, bu iki değişik metodu özetlemektedir.



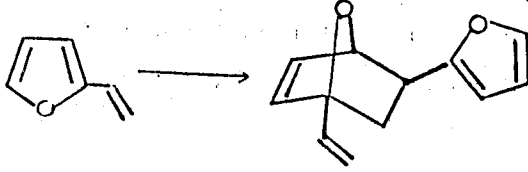
Şema 3

Bu çalışmada kinolin çözücünde yapılan dekarboksilasyon reaksiyonunda belli bir tecrübe birikiminden sonra %70 civarında verim elde edilmiştir:

2-vinilfuran'ın mor ötesi ve kızılötesi spektrumları literatürde bulunmaktadır.⁵ Fakat kaliteli bir ¹H Nükleer Manyetik Resonans (NMR) çalışması bulunamamıştır. Bu çalışmada polimerizasyonun başlangıç maddesi olarak yüksek saflıkta elde edilmesi gerektiği için iyi bir ¹H NMR spektrumu ve ince tabaka kromatografisi gerekli görülmüş ve yapılmıştır.

2-Vinilfuran polimerizasyonu ile Poli-2-vinilfuran (2) elde edilmesine dair literatürde birkaç örnek bulmak kabildir. İlk

örnek 2-VF'nin ısısal polimerizasyonu ile ilgili ve oldukça başa-
rısız bir örnektir.⁶ Burada 2VF'nin hem iyi bir dien hem de iyi
bir dienofil olması dolayısıyla çok miktarda Diels-Alder ürünleri
elde edilmiş ve bundan dolayı sadece ısıyla polimerizasyonun sentetik
değerdən yoksun olduğu anlaşılmıştır. Şema 4 bu çalışmayı özetle-
mektedir.



Şema 4

2VF'nin serbest radikal ile başlatılmış polimerizasyonu
için literatürde bir örnek bulunmuştur. Aso'nun çalışmasında
polimerizasyon azobisisobutyronitril ile başlatılmış ve koyu kırmızı
renkli, havada kararlı olmayan sıvı polimerler elde edilmiştir.^{7,8}
2VF'nin emülsiyon polimerizasyonu da birkaç çalışmaya konu
olmuştur.^{9,10} Genellikle sodyum oleat ile yapılmış emülsiyonlarda
sodyum perborat başlatıcı ile yapılan polimerizasyon, katı polimerler
vermektedir. Bu çalışmalarda ürünün tam anlamıyla doğrusal bir
polimer olduğu şüpheli görülmektedir. Bilindiği gibi sulu ve yük-
seltgen ortamlarda furan halkasının kendisi bir takım reaksiyonlara
girmekte ve böyle bir ortamda sentez edilen polimerin kimyasal yapısı
tam olarak anlaşılamamaktadır. Özellikle Moranın çalışmasında⁸ stearik
asit tuzu ile emülsiyonlaştırılmış ve potasyum persulfat ile başla-
tılmış 2VF polimerizasyonu sonunda elde edilen polimerin hiçbir çözü-
cüde çözülmediği; sadece eterde şiştiği belirtilmektedir. Bundan da
anlaşılmaktadır ki, ürün doğrusal bir polimer değil, bilinmeyen bir
mekanizmayla çapraz bağlanmış bir polimerdir ve bu haliyle sentetik
bir çalışma için değersizdir.

Yukarıda bahsedilen çalışmaların büyük bir kısmının patent
literatüründe olduğu ve daha çok teknolojik kullanıma yönelik olduğu
görülmektedir. Birçoğunda sentetik organik kimyaya has titizlik,
spektral çalışma, kaliteli yapı tayini bulunmamaktadır.

1945-50 yıllarına raslıyan bu çalışmalarda gözlenen P2VF'nin havadaki kararsızlığı bu polimerin ticari bir önem taşımadığını göstermiş ve bundan dolayı bu konuda yapılan araştırmalarda belli bir azalma olmuştur. 2-vinilfuran'ın başka olefinlerle ko-polimerler vermesi ve bu ko-polimerlerin daha kararlı ve kullanışlı olabileceği ümidiyle birçok ko-polimer sentezi yapılmış olduğu bir gerçektir. Bu arada 2-vinil furanın kloropren¹¹, stiren¹², butadien¹³, etilen¹⁴, ve vinil klorür¹⁵ gibi iyi bilinen monömerlerle verdiği ko-polimerler sentez edilmiş fakat beklenen ticari veya endüstriyel yararlılık bulunamamıştır.

Öte yandan, vinil bileşiklerinden büyük bir kısmında başarılı olan anionik polimerizasyon 2VF için çok başarılı görülmemektedir. Literatürde tetrahidrofuran çözeltide sodyum veya sodyum naftanat ile başlatılmış polimerizasyon için bir tek örnek bulunmuştur¹⁶. Bu çalışmada da polimerin kimyasal karakterizasyonu yapılamamıştır.

2-vinilfuran'ın Ziegler-Natta tipi heterojen katalistlerle veya krom, vanad, titan, tipli katalistlerle polimerizasyonu için literatürde hiçbir örnek yoktur. Aslında önemli bir eksiklik gibi görünen bu durum furan halkasının Lewis asitleriyle (özellikle $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$ gibi bileşiklerle) reaksiyona girmesi ve bundan dolayı bu tür katalistlerin kullanılamayışından kaynaklanır. Bu durumda 2VF'nin stereodüzenli izotaktik veya sindiotaktik hiçbir polimeri bilinmemektedir. Bu araştırmada polimerizasyon serbest radikal ile başlatıldığı için ürünün ataktik olması beklenmektedir. Zincir stereokimyasının polimer reaksiyonlarında çok önemli olduğu bir gerçektir; nitekim bu çalışmada ileride açıklanan "çığ" Diels Alder reaksiyonuna (Bölüm 2.2.2.) stereodüzenli bir polimerin yapılamamış olması çok etkili olmuştur.

Yukarıda özetlenen literatür taraması P2VF sisteminin incelenmesinde çok önemli boşluklar olduğunu göstermektedir. Bu boşlukları iki ana grupta incelemek kabildir:

- 1.) P2VF'nin kimyasal özellikleri ve organik kimyası
- 2.) P2VF'nin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri

Birinci grup bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.
Özellikle:

- a.) P2VF'nin spektral ve kimyasal yöntemlerle yapı saptanması
- b.) P2VF'nin "hava" ile reaksiyonunun incelenmesi
- c.) P2VF'nin polimerizasyon hızının incelenmesi
- d.) P2VF'nda zincire takılı furan halkalarının türevlendirilmesi
- e.) P2VF'nda zincire takılı furan halkalarının hidrolitik metodla açılması.
- f.) P2VF'nin değişik yöntemlerle çapraz bağlanması.
- g.) P2VF'nin Diels-Adler reaksiyonunun incelenmesi

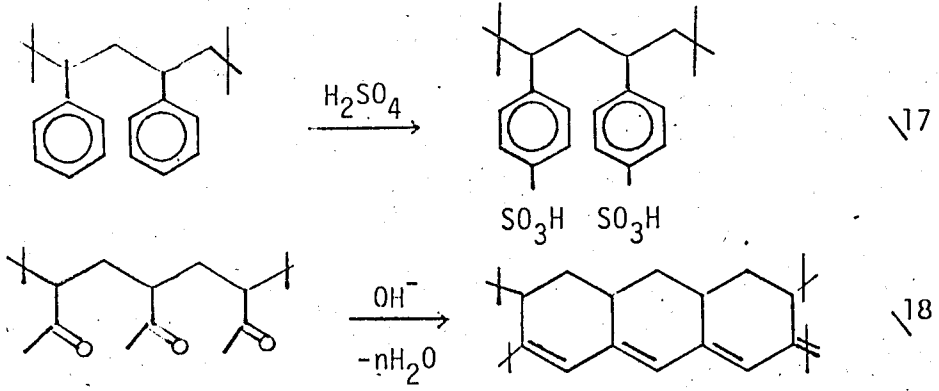
gibi konularda ciddi boşluklar olduğu göze çarpmaktadır.

Bu çalışmada yukarıda bahsedilen konular araştırılmış ve P2VF'nin kimyasındaki önemli bilgi eksikliklerine cevaplar aranmıştır.

1.3.) POLİMER SENTETİK REAKSİYONLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ.

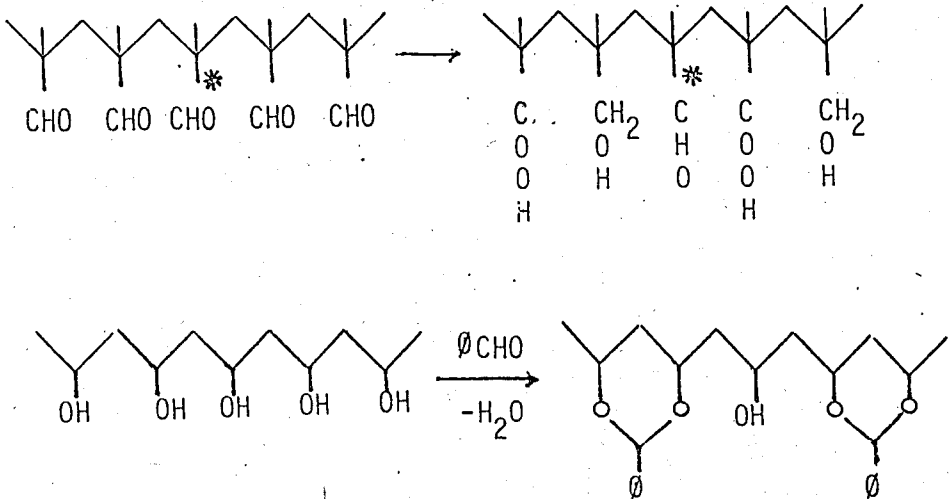
Reaktiflerden birinin yüksek molekül ağırlıklı bir polimer olduğu reaksiyonlar kendilerine has bir takım özellikler gösterirler. Polimer zincirlerinde çok uygulanan çapraz bağlama ve aşılama reaksiyonları bir tarafa bırakılırsa zincir üzerindeki takılı grupların temiz ve yüksek verimli reaksiyonlarına literatürde pek az rastlanmaktadır.

Klasik polimer reaksiyonları olarak örnek gösterilebilecek polistirenin ve poli-metil vinil keton'un iki reaksiyonu Şema 5 de görülmektedir.



Şema 5

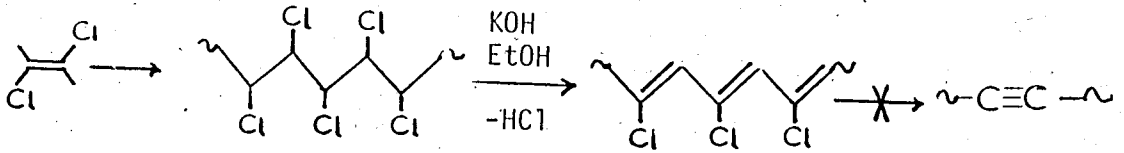
Şema 5 deki iki örnek yüksek verimlilikleri ile tanınırsalarda polimer reaksiyonlarının çoğu böyle değildir : Genellikle verimler alçak moleküler ağırlıklı reaktiflere kıyasla daha düşük olur. Bundan dolayı polimer zincirinde uygulanmak üzere seçilen reaksiyonunun alçak moleküler ağırlıklı benzer bileşiklerde yüksek verimli olarak tanınması şarttır. Bununla birlikte, zincir üzerindeki her tekrarlanan grubun reaksiyona girmesi çok ender görülür: genellikle reaksiyona girmemiş tekrarlanan grupbulunacaktır. Üstelik zincir üzerindeki reaktif gruplar çifter çifter kullanılmak durumundaysalar tekbaşına kalarak hiçbir reaksiyona giremeyen gruplar kalacaktır. Literatürde bu davranışı açıkça gösteren birkaç örnek bulmak kabildir. Şema 6 da görüldüğü gibi, polivinilalkol'ün benzaldehit ile yaptığı çiklik asetallerde tasedüfen tek başına kalan hidroksil grupları hiçbir reaksiyona girmezler.¹⁹



Şema 6

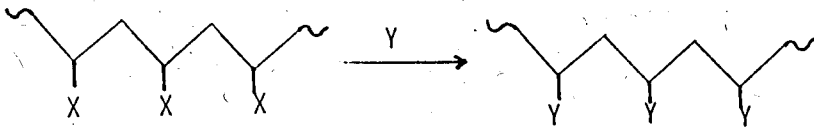
Benzer bir davranışı poli-metakrolein'in alkali katalizi ile verdiği Cannizaro reaksiyonunda görmek kabildir.²⁰ α Hidrojeni olmayan aldehidlerin kolayca verdiği Cannizaro reaksiyonu polimetakrolein üzerinde uygulandığında %7 civarında reaksiyona girmemiş aldehid grupları bulunmuştur. Şema 6 da yıldızla gösterilen bu aldehid grupları iki yanlarındaki komşu aldehid gruplarının kendi aralarında reaksiyona girmesi sonucu eş bulamayan ve bundan dolayı reaksiyona girmeyen aldehid gruplarıdır. Şema 6 bu örneği özetlemektedir.

Reaksiyona girecek takılı grupların zincir üzerinde yanyana sıralanmış olmaları dolayısıyla, bir takılı grubun reaksiyona girmesi komşu grupların reaktifliğini ciddi bir şekilde etkiler. Özellikle yapılan değişiklik, takılı grubun elektron çekme veya itme gücünü oldukça değiştirirse bu farklılık daha da artar. Bu duruma örnek olarak Şema 7'de özetlenen Marvel'in çalışmasını gösterebiliriz.²¹



Şema 7

Polimer reaksiyonlarının en büyük sorunu, bu çalışmada da birçok kez karşılaşılan çözünürlük sorunudur. Şema 8 de gösterilen sembolik bir polimer reaksiyonunda hem başlangıç polimeri, hem ürün polimeri hem de kullanılan reaktifin reaksiyon ortamında çözünür olması gerekmektedir. Bu üç koşulun birden yerine getirilmesi çoğu zaman olanaksızdır.²²



Şema 8

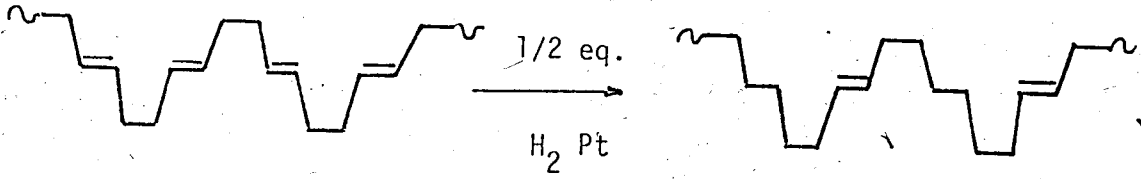
Özellikle ürün polimerin çözünür olmaması durumunda takılı grupların ancak bir kısmı reaksiyona girdiğinde reaksiyon tamamlanmadan çökelme gözlenmekte ve çökelen polimere reaktifin ulaşamaması

sonucu reaksiyon dürmektedir.

Bu davranışa örnek olarak polietilenin değişik çözücülerde klorlonmasını gösterebiliriz.²³ Polietilende metilen gruplarının % 52 si klorlandığında en iyi çözücüde bile çökelme başlaması sonucu reaksiyonunun durduğu gözlenmiştir. Bazı durumlarda iki fazlı reaksiyon ortamı kullanmak ve böylece başlangıç polimerini bir fazda, örneğin hidrokarbon çözücüde, ürün polimerini de öbür fazda, örneğin suda, çözmek kabil olmaktadır. Bu çalışmada ilerde bahsedilen P2VF'ni poliakrilik asit'e yükseltgenmesinde bu yöntem kullanılmıştır.

Yukarıda bahsedilen ve diğer nedenlerle polimer reaksiyonlarında bütün takılı grupların temizce reaksiyona girmesinin çok ender olduğu meydandadır. Öte yandan küçük moleküllerle çalışılan klasik organik kimyada reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi türlü saflaştırma yöntemleriyle üründen ayrılabilir ve prensipte ürün analitik saflıkta elde edilebilir. Polimer reaksiyonlarında ise reaksiyona girmemiş takılı grubu reaksiyona girmiş olandan ayırmak, bu iki grup aynı uzun moleküle bağlı oldukları için, elbette ki imkansızdır. Sonuçta, diğer dallarda başarıyla uygulanan elemental analiz polimer organik kimyasında analitik bir metod olarak başarılı değildir. Ürün, genellikle sabit bir elemental orana sahip olmadığı için, elemental analizden elde edilen element yüzdeleri ve bundan bulunabilecek basit formül bir anlam taşımaktan uzaktır.

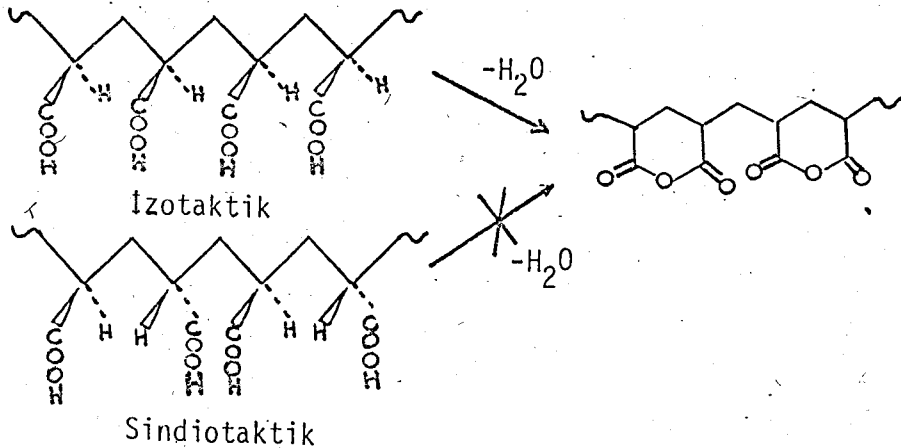
Polimer reaksiyonlarının bir başka özelliği de zincir biçiminin (konformasyon) ve takılı grupların taktik konumunun reaksiyon ürünlerini büyük ölçüde etkilemesidir. Zincir biçiminin etkisi trans-1,4-polibutadien'in ... katalitik hidrojenlenmesi ile örneklenebilir.²⁴ Şema 9 da görüldüğü gibi bu polimerin hidrojenlendirilmesi 1/2 ekuvelan hidrojen aldığı anda durdurulursa, sırayla her iki çift bağdan birinin doymuş olduğu, diğerinin doymamış kaldığı gözlenmektedir.



Şema 9

Trans-1,4-polibutadien'in kimyasal modelleri göstermektedir ki, bu olayın nedeni, zincirin meydana getirdiği burgunun sadece dış yüzünde kalan çift bağların katalist sathına yaklaşabilmesi, içte kalanların ise satha uzak kaldıklarından hidrojenlenme reaksiyonuna girmemeleridir. Takılı grupların taktik konumunun reaksiyon ürünlerini etkilemesine örnek olarak da Şema 10 da özetlenen reaksiyon gösterilebilir: ²⁵

Isotaktik ve sindiyo taktik poliakrilik asitin çiklik anhidrid verme reaksiyonları tamamen farklıdır. Isotaktik polimerde, takılı karboksil grupları zincirin aynı tarafında olduklarından kolayca bir araya gelip 6 üyeli çiklik anhidridi verirler. Sindiyo taktik polimerde ise takılı karboksil grupları zincirin farklı taraflarında olduklarından 6 üyeli halkayı kapatmak imkansız olmakta ve çiklik anhidrid elde edilememektedir.



Şema 10

Özetle, alçak moleküler ağırlıklı bir bileşik üzerindeki bir grup için başarıyla uygulanan reaksiyonlar, aynı grup uzun bir polimer zincirine takılı olduğu zaman aynı kolaylıkla uygulanamazlar. Zinciretakılı grupların kimyası çok ilginç sentetik çalışmalara kapı açmakta fakat beraberinde ciddi kısıtlamalar ve zorluklar da getirmektedir.

Son yıllarda sentetik organik kimyanın geniş yaratıcılığı bu kısıtlamalara da teker teker çözümler bulmaktadır. Bu çalışmanın kimyaya katkısı özellikle bu alandadır.

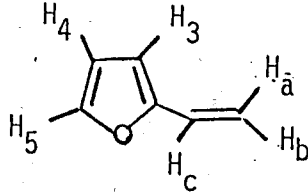
2.) ELDE EDİLEN SONUÇLAR

2.1.) P2VF'NİN SENTEZİ VE YAPI SAPTAMASI

2.1.1.) P2VF'NİN SENTEZİ

P2VF'nin reaksiyonlarını incelemeye evvel polimerin yapısı hakkında başta herhangi bir yanılığa düşmemek için ilk yapılan iş monomer, 2VF'nin yapı tayini ve saf elde edilmesi olmuştur. 2VF'nin ekte verilen ¹H NMR ve kızılötesi spektrumları ve bu spektrumlardaki tepeciklerin tanımı Tablo 1 ve 2 de özetlenmiştir.

<u>Proton tanımı</u>	<u>Kimyasal Kayma (δ , ppm)</u>	<u>Tepecik sayısı</u>	<u>Tepecik alanı</u>
H ₅	7,4	birli	1
H _c	6,6	dörtlü	1
H ₄	6,3	ikili	1
H ₃	6,0	çoklu	1
H _a	5,5	ikili, ikili	1
H _b	5,2	ikili, ikili	1



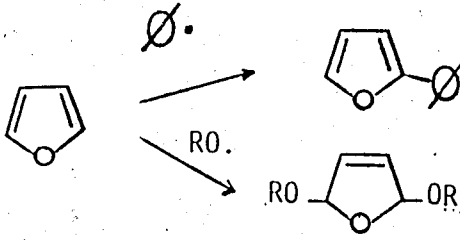
Tablo 1: 2-Vinilfuran'ın ¹H NMR Spektrumu

<u>Gözlenen Tepecik Konumu (cm⁻¹)</u>	<u>Beklenen ⁵ Tepecik Konumu (cm⁻¹)</u>	<u>Tanım</u>
3000	3050	C-H gerilim
1600	1590	C=C gerilim
1500	1500	Furan gennesme
1260	1240	C-O-C asimetrik gerilim
1000	1005	C-O-C simetrik gerilim
1150	1150	Furan, C-H
1060	1070	Furan, C-H
900	913	Furan, sis C=C

Tablo 2. . 2VF Kıızılötesi Spektrumu

Bu iki spektral metod ve literatürdeki kaynama noktası ile 2VF nın kimliği sağlıklı bir şekilde tanımlanmış olmaktadır. Polimerizasyon için çok önemli olan saflık sorunu için en iyi metod ince tabaka kromatografisi olmuş ve silikajel üzerinde, 9:1 benzen-kloroform çözücü ile yapılan ince tabaka kromatografisinde R_f değeri 0.43 olarak bulunmuştur. Kromatografinin iyot ile görüntülenmesinde tek bir nokta elde edilmiş ve bu bulgular monomer saflığı konusunda yeterli bulunmuştur.

2VF nın polimerizasyonu standart serbest radikal polimerizasyon teknikleri ile azot altında, mühürlü tüpte, benzoyl peroksit başlatıcı ile gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sırasında temizliğe aşırı itina göstermek gerekmektedir. Furan türevlerinin serbest radikal polimerizasyonunda bazı anormal davranışlar olduğu bilinmektedir. Örneğin, furan, fenil radikali ile 2 pozisyonunda değiştirme ürünü verir, fakat, 2 pozisyonu bir alkil grubu ile kapalı olduğunda bu reaksiyon gözlenmez.²⁶ Öte yandan furan alkoksi radikalleri ile 2,5 dihidrofuran türevleri verir.²⁷ Sentetik değeri pek az olan ve yan ürün olarak reçineler veren bu iki reaksiyon Şema 11 de özetlenmiştir.



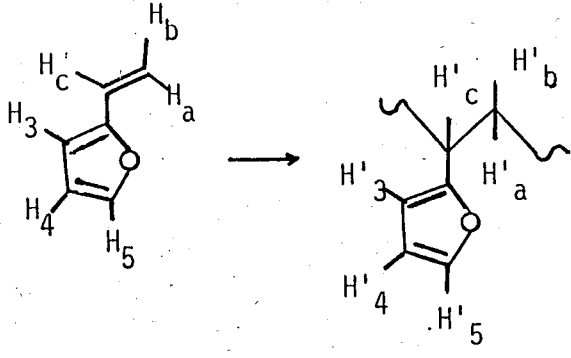
26

Şema 11

Bazı furan türevlerinin serbest radikal kaparı olduğu ve bulunduğları ortamda başka bir vinil monomerinin polimerizasyonunu yavaşlattıkları bilinmektedir.²⁸ Örneğin 2-metil furan, fenil furoat ve etil furoat gibi bileşikler serbest radikal polimerizasyonunu yavaşlatırlar. Gandini tarafından detaylı bir şekilde incelenmiş olan bu olay henüz mekanizma açısından bir açıklığa kavuşmamıştır.²⁹

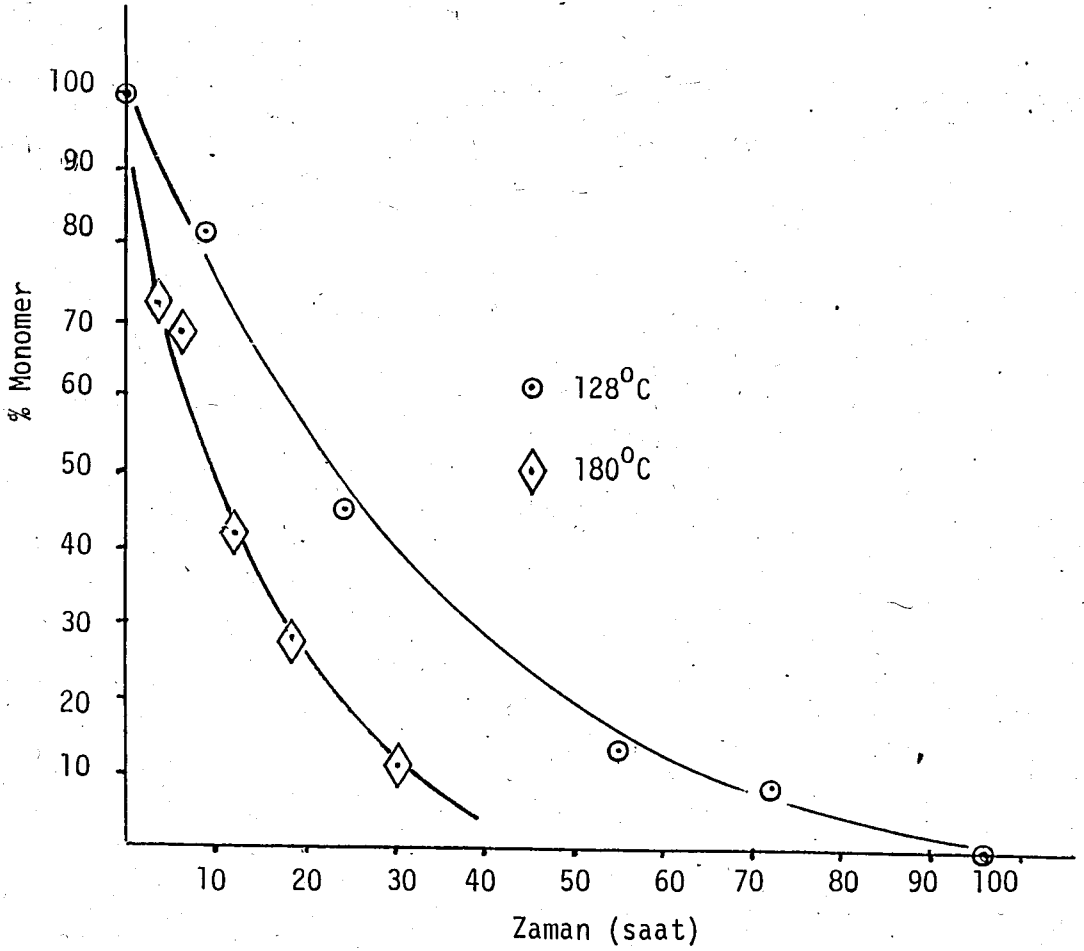
Özetle, furan türevlerinin vinil katılma polimerizasyonu ve ürün yapısı beklendiği kadar basit görülmemektedir.

Bu çalışmada da 2VF nın serbest radikal polimerizasyonunun, yüksek sıcaklıkta bile, çok yavaş oluşu dikkati çekmiştir. Çalışmamız temel olarak bir kinetik çalışması olmamakla birlikte 2VF nın beklenmedik şekilde yavaş olan polimerizasyon hızını incelemenin konuya katkısı olacağı meydandadır. Hız konusunda titiz davranmanın bir başka nedeni de değişik günlerde sentez edilen P2VF örneklerinin kabil olduğu kadar aynı olmasını sağlamaktır. Özellikle üründe bulunabilecek reaksiyona girmemiş monomer sorununu çöze.bilmek için standartlaştırılmış bir polimerizasyon sıcaklığı ve süresine ihtiyaç olduğu meydandadır. Bu amaçla polimerizasyon mühürlenmiş bir NMR tüpünde yapılmış ve belli aralarla NMR spektrumu alınarak 2VF'nın vinil protonlarının kayboluşu izlenmiştir. Bu basit yöntemle iki değişik sıcaklıkta saptanan polimerizasyon zaman profili Tablo 3 ve Şekil. 1'de görülmektedir.



Hb protonu tepecik alanı (birimsiz)	H _c ' Protonu Tepecik (birimsiz)	H _b /H _b +H _c ' (%olarak)	Zaman (saat)	sıcaklık °C
24	0	100	0	128
24	5	82	10	128
12	14	46	24	128
5	24	17	55	128
4	32	11	72	128
0	32	0	96	128
.....				
22	6	100	0	180
20	7	74	3	180
18	8	69	5	180
13	7	43	12	180
8	20	28	18	180
4	32	11	30	180

Tablo 3. 2VF nın 128⁰ ve 180⁰ C da Polimerizasyon Hızı



Şekil 1 :P2VF nın 128°C ve 180°C Polimerizasyon Hızı

Bu hız çalışmasından elde edilen bilgi ile 180°C de 48 saatlik polimerizasyonun bütün monomeri tükettiği görüldüğünden bundan sonraki bütün P2VF örnekleri bu yöntemle sentez edilmiştir. Yine de herhangi bir monomer veya alçak moleküler ağırlıklı oligomerin polimer üründen ayrılması için ürün, reaksiyondan sonra 0.1 mm Hg basınçta 60°C da tutularak uçucu yan ürünlerden ayrılmıştır. Bu metodla elde edilen P2VF kırmızı, viskoz bir sıvıdır. Havada kurutulduğunda siyahlaşan ve çözünürlüğünü kaybeden bu polimer kloroform, dioksan, eter, benzen, etil asetat gibi çözücülerde kolaylıkla çözülmemektedir. Sıvı polimer 210°C a ısıtıldığında bozulma ile birlikte kaynamaya başlamakta fakat bozulma ürünlerini temiz olarak damıtmak kabili olmamaktadır.

Araştırmanın hedefi sentetik olduğu için çok detaylı bir moleküler ağırlık kısımlaması yapılması gerekmediğine karar verilmiştir. Sadece P2VF'nin kloroform çözeltisine etanol ekliyerek elde edilen polimer örneğinin ağırlık olarak yarısının çöktürülmesi yarısının da çözeltide bırakılması ile yapılan bir kısımlama ile yetinilmiştir. Çökelen kısım yüksek moleküler ağırlıklı, çökelmeyen kısım da alçak moleküler ağırlıklı olarak tanımlanmış ve reaksiyonlarda başka bir saflaştırma gerektirmeksizin kullanılmıştır.

2.1.2) P2VF'İN SPEKTRAL YÖNTEMLERLE YAPISI SAPTANMASI

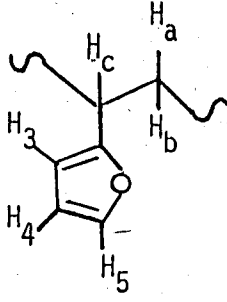
P2VF yapısı ^1H NMR ve kızılötesi spektrumları ile saptandı. Ekte tam olarak sunulan bu spektrogramlar Tablo 4, 5 ve 6 da özetlenmektedir.

Proton Tanımı	Kimyasal kayma (δ , ppm)	Tepecik Sayısı	Tepecik Alanı
H ₅	7,2	ikili	1
H ₄	6,2	çoklu	1
H ₃	5,8	çoklu	1
H _c	2,6	üçlü	1
H _b H _a	7,8	çoklu	2

Tablo 4: Alçak Moleküler Ağırlıklı P2VF ^1H NMR Spektrumu

Proton Tanımı	Kimyasal kayma (δ , ppm)	Tepecik Sayısı	Tepecik Alanı
H ₅	7,2	geniş	1
H ₄	6,2	geniş	1
H ₃	5,8	geniş	1
H _c , H _b , H _a	2,6-1,6	geniş	3

Tablo 5: Yüksek Moleküler Ağırlıklı P2VF ^1H NMR Spektrumu

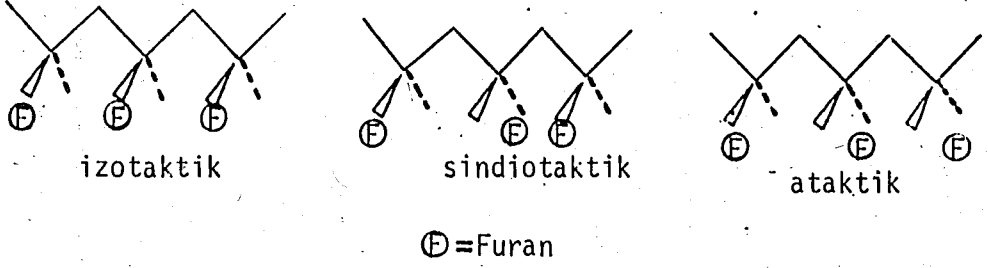


Gözlenen Tepecik Konumu (cm ⁻¹)	Beklenen Tepecik Konumu (cm ⁻¹) ³⁰	Tanım
3000	3050	C-H gerilim
1600	1610	C=C gerilim
1500	1500	Furan C - H
1260	1240	C-O-C Asimetrik gerilim
1000	1005	C-O-C' Simetrik gerilim
1150	1150	Furan halka genceşmesi
1060	1070	Furan C - C gerilim
900	913	Furan şis C=C gerilim

Tablo 6:P2VF Kızılötesi Spektrumu

Hem ¹H NMR hem de kızılötesi spektrumu bileşiğin yapısını şüphe götürmeyecek şekilde tanımlamaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı örneğin polimerlerin olağan bir davranışı olan geniş tepecikli ¹H NMR spektrumu göstermesi de beklentilere uymaktadır. Bu yapı saptanması sentetik kimya amaçları için yeterli ise de iki önemli yapısal özellik için yeterli değildir. Bunlardan birincisi zincir dallanma yapısıdır. Serbest radikal polimerizasyonu genellikle doğrusal polimerler değil, belli bir miktar dallanmış polimerler verir. Fiziksel özellikler ve billurlaşma gibi konularda çok önemli olan dallanma yapısı sentetik kimyaya çok az etkide bulunur ve bu nedenle zincirin detaylı dallanma yapısını incelemek amaçlarımız için gerekli değildir.

İkinci yapısal bilgi noksanlığı, furan halkalarının zincir üzerindeki taktik konumu ile ilgilidir. Furan halkalarının zincirle olan stereokimyasal ilişkisi polimerin ataktik, sindiotaktik veya isotaktik olmasını saptamaktadır. Şema 12 de P2VF nin üç stereoisomeri görülmektedir.

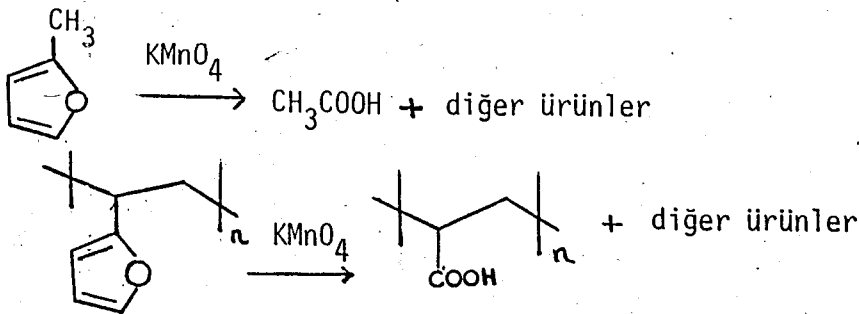


Şema 12

Özel sterik şartlar olmadığı veya Ziegler Natta tipi stereo-düzenli polimer veren katalistler kullanılmadığı zaman çift bağ katılma polimerizasyonlarından genellikle stereo-düzensiz yani ataktik polimerler elde edilir. Bu çalışmada da elde edilen ürünün ¹H NMR spektrumunda herhangi bir düzenli taktik konuma işaret eden bir bulgu yoktur. Böylece elde edilen polimerin ataktik olduğu kararına varılmıştır.

2.1.3.) P2VF NİN KİMYASAL YÖNTEMLE YAPI SAPTANMASI

2-metil furan'ın potasyum permanganat ile yükseltilmesinde asetik asit elde edildiği bilinmektedir.³¹ Aynı metodla P2VF nin yükseltilmesinde poliakrilik asit elde edilmesi beklenir. Bu iki reaksiyon Şema 13 de özetlenmektedir.



Şema 13

Böyle bir reaksiyonun çok iyi tanınan bir polimer olan poliakrilik asit elde edilmesi ve ürünün gerçek bir poliakrilik asit örneğiyle kıyaslanması yoluyla P2VF nin yapı tayinini tamamlayacağı apaçıktır. P2VF organik çözücülerde, poliakrilik asit ise suda kolay çözüldüğünden çalışmada bu reaksiyonu iki fazlı bir ortamda yapmak en iyi neticeyi vermiştir. Nitekim P2VF nin benzen-su ortamında fazla $KMnO_4$ ile kaynatılması sonucunda beyaz bir ürün elde edilmiştir. Bu ürün su, etanol ve dioksanda kolaylıkla çözülmekte; karbon tetraklorür, aseton ve pentanda hiç çözülmemektedir. Bu çözürlülük davranışı poliakrilik asidin davranışı ile aynıdır.³² Daha kesin tanımlama elde edilen ürün ile gerçek bir poliakrilik asit örneğinin kızılötesi spektrumlarının parmakizi bölgelerinin tamamen aynı olduklarını gözliyerek yapılmıştır. Gerçek poliakrilik asit örneği Carbopol 940 ticari isim ile B.F. Goodrich firması tarafından imal edilen poliakrilik asit kullanılmış³³ ve iki bileşiğin kızılötesi spektrumları Tablo 7 de özetlenmiştir. Tepecik konumları ve şekilleri iki maddenin aynı olduğunu kanıtlamaktadır.

Poliakrilik asit (Carbopol 940) Gözlenen Tepecikler (cm^{-1})	Poliakrilik asit (P2VF dan sentez) Gözlenen Tepecikler (cm^{-1})	Tanım
3300-2800	3270-2770	-OH gerilim
1700	1700	C=O gerilim
1600-1780	1600-1720	$\begin{matrix} R \\ \\ C \\ \\ -OH \end{matrix}$
1450	1460	-C-O-H salınım
1150	1180	Zincir C-C gerilim
950-75	950-75	OH salınım

Tablo 7: Gerçek Poliakrilik Asit ile P2VF dan Sentez Edilmiş Poliakrilik Asidin Kızılötesi Spektrumlarının Karşılaştırılması.

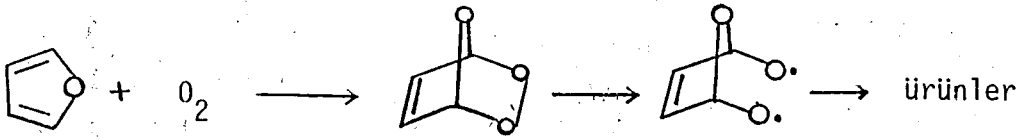
Böylece elde edilen P2VF nin yapısı hem spektral hem de kimyasal metodla saptanmış ve ilerde yapılan reaksiyonlarda başlangıç maddesi için herhangi bir yapısal şüpheyi ortadan kaldırmıştır.

2.2.) P2VF NIN SENTETİK REAKSIYONLARI

2.2.1.) P2VF NIN HAVA İLE REAKSIYONU

P2VF nın havada kurutulduğunda bozulduğu gözlenmekte idi: Havada 5 dakika 25 derecede bırakılan P2VF örneğinde ¹H NMR spektrumunda tepecikler genişlemekte ve hidrokarbon bölgesinde yeni tepecikler görülmektedir. Literatürde başka furan bileşiklerinin belli şartlarda oksijen ile reaksiyona girdiği belirtildiği için, P2VF nın bu reaksiyonunu kantitatif olarak belgelemek gerekmektedir.

Furan, özellikle ışık altında moleküler oksijenle Diels-Alder reaksiyonuna girer ve meydana gelen ozonid benzeri bileşikler serbest radikal vererek bozulmaya uğrarlar. Schenk'in bir çalışmasından alınan örnek Şema 14 de özetlenmiştir. ³⁴

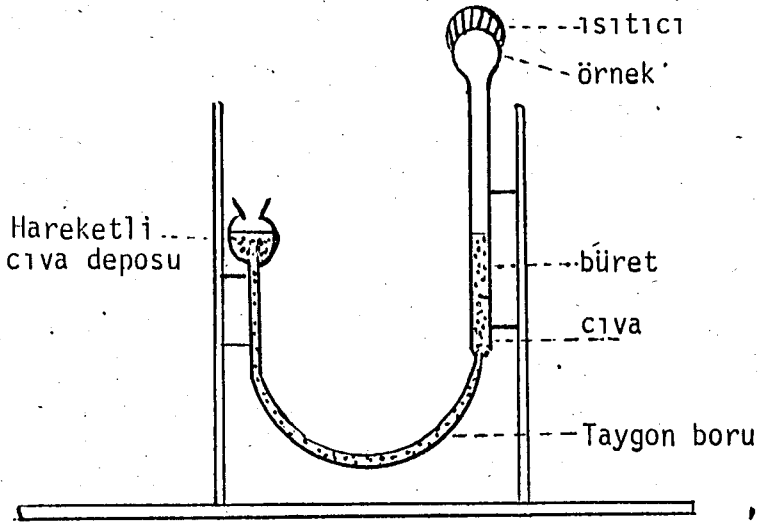


Şema 14

P2VF havada siyahlaşmakta ve sertleşmekte ve çözünürlüğü azalmaktadır. Bu davranış bir çapraz bağlanmaya işaret eder ve bazı uygulamalarda (örneğin boya, vernik, kereste koruyucu kaplamalar gibi) faydalı olabilirse de sentetik kimya açısından ciddi bir sorundur.

Çalışmanın bu bölümünde P2VF -oksijen ürünlerinin yapısı ilgi çekmemektedir. Daha çok bu istenmeyen reaksiyonun hangi ortamlarda meydana geldiği ve çalışma sırasında ne gibi teknikler kullanarak bu reaksiyona mâni olunabileceği önemli idi.

Yapılan cıvalı bir manometre ile kantitatif olarak P2VF hava reaksiyonunu incelendi. Şekil 2 de bu aygıtın ayrıntıları verilmektedir.



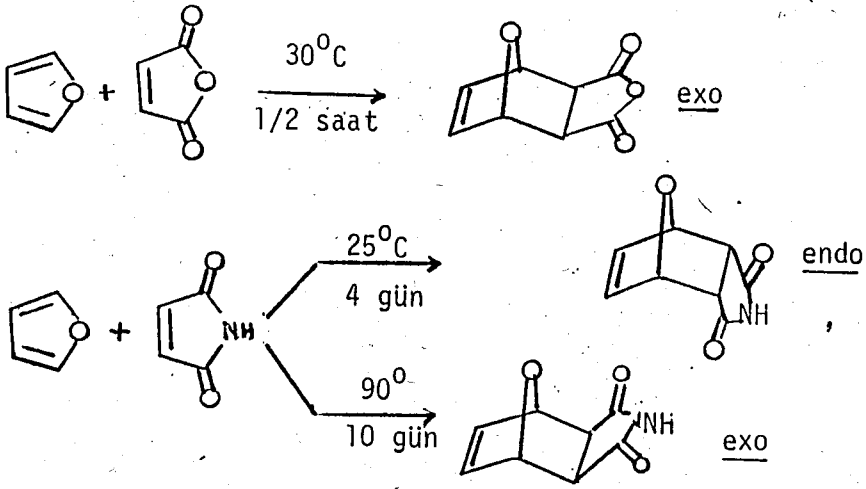
Şekil 2 Cıvalı Gaz Reaksiyonu Aygıtı

Reaktif olarak, katı halde, çözücüsüz, fazla P2VF kullanıldığında 48 saatte havanın 1/5 inin soğurulduğu ve reaksiyonun durduğu gözlenmiştir. Bu deneyde kısıtlayıcı reaktif oksijen olmaktadır. Kısıtlayıcı reaktif P2VF olduğunda soğurulan oksijenin furan a mol oranı ilk deneylerde 3:4 olarak bulunmuştur. Aslında furan: oksijen mol oranının 1:1 olması beklenmekte olduğundan bu sonuç mantıklı görülmemektedir. Burada örneğin katı olduğu ve yüzeyinin reaksiyona girmesi sonucu oksijenle temasının azaldığı göz önünde tutulmalıdır. Nitekim daha sonra yapılan deneylerde oksijen: furan mol oranının örneğin fiziksel şekli ile (incelik, kalınlık gibi) bağıntılı olduğu gözlenmiştir. Böylece oksijen P2VF reaksiyonunun özellikle polimerin yüzeyinde olduğu ve yüzeyden iç kısımlara oksijen difüzyonunun bu deneyde kullanılan zamanlarda gözlenemeyecek kadar düşük olduğu bulunmuştur.

Bu safhada P2VF ninoksijenle reaksiyonunu belgelemek ve bu istenmeyen reaksiyona karşı gereken önlemleri alabilmek bu çalışma için yeterli olduğundan, meydana gelen istenmeyen ürün daha fazla incelenmemiştir.

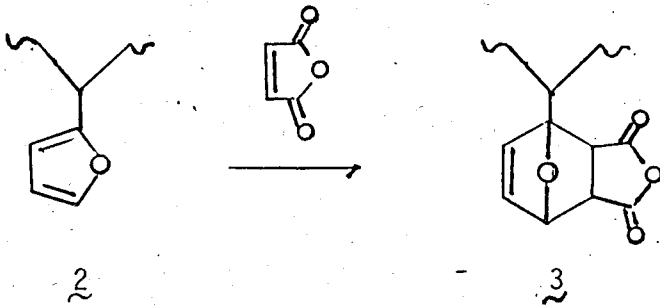
2.2.2.) P2VF NİN MALEİK ANHİDRİD İLE DIELS-ALDER REAKSİYONU

Furan halkası iyi bir dien olarak birçok olefinlerle Diels-Alder reaksiyonu verir. Furanın Maleik anhidrid ve Maleimid ile meydana getirdiği ürünler Şema 15 de görülmektedir.



Şema 15

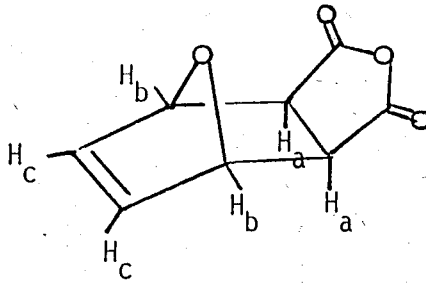
Zincire takılı furan halkasının da aynı reaksiyonu vereceği beklentisi ile P2VF nin maleik anhidridle reaksiyonu incelendi. Yapılan reaksiyon Şema 16 da görülmektedir.



Şema 16

2-Alkil furanların Diels Alder reaksiyonu genellikle oda sıcaklığında polar çözücülerde yapılır; P2VF nın ve verdiği katılma ürününün az çözülür olması çözücü seçimini daraltmaktadır : Kloroform veya diklorometan en iyi çözücü olduğu gözlenmiştir. Eşmolar oranlarda kullanılan iki reaktifin oda sıcaklığında kloroformda azot altında 3 saat karıştırmaları açık sarı renkte katı bir polimer ürün 3 vermiştir. Katılma ürünü 3 ün yapı saptanmasında en büyük engel literatürde basit furan bileşiklerinin maleik anhidrid ile verdikleri katılma ürününün NMR spektrumunun bulunmamasıdır. Bundan dolayı NMR modeli olarak kullanmak üzere Şema 15 de özetlenen furan-maleik anhidrid reaksiyonu tekrarlanmış ve elde edilen ürünün ¹H NMR spektrumu incelenmiştir. Tablo 8 de bu çalışma özetlenmiştir.

Proton Tanımı	Kimyasal Kayma (δ , ppm)	Tepecik Sayısı	Tepecik Alanı
H _a	3,3	Birli	2
H _b	5,5	ikili J = 1,5 Hz	2
H _c	6,6	ikili J = 1,5 Hz	2



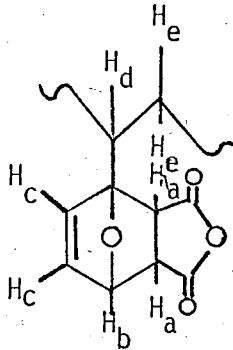
Tablo 8: Furan-Maleik Anhidrid Katılma Ürünü ¹H NMR Spektrumu

Tablo 8 'deki ¹H NMR spektrumunda H_b ve H_c protonlarının spin etkileşimi sonucu ikili tpecik vermeleri doğaldır. İlk bakışta H_a ve H_b protonlarının spin etkileşimi göstermeyişleri beklenmedik bir olay gibi gözükmekte ise de elde edilen ürünün beklendiği gibi exo isomeri olduğunu kanıtlaması açısından önemlidir. Modeller göstermektedir ki exo isomerinde H_a ve H_b protonları arasındaki

dihedral açısı 90 derecedir. Yanal (visinal) iki protonun birbirlerine 90 derecelik bir dihedral açısında olduklarında spin etkileşim sabiti (J) nin sıfıra düştüğü bilinmektedir.³⁶ Böylece exo isomerin $H_a - H_b$ spin etkileşimi göstermeyeceği, endo isomerin ise göstereceği ortaya çıkar ve spektral bulgular literatürdeki beklentiyi doğrulayacak şekilde exo isomerin elde edildiğini kanıtlar.

Böylece elde edilen 1H NMR spektrum modeli P2VF - Maleik anhidridi ürünü 3 ün yapı saptamasını kolaylaştırmıştır. Reaksiyon $CDCl_3$ çözeltisinde yapıp NMR ile takip edildiğinde katılma ürünü 3 ün çökelmeye başlamasına kadar kaliteli bir spektrum elde edilebilir: %75 verime ulaşıldığında ürünün çökmesi nedeniyle spektrum kalitesi bozulmaktadır. Ürün 3 ün 1H NMR spektrumu Tablo 9 da özetlenmiş ve ekte sunulmuştur.

<u>Proton Tanımı</u>	<u>Kimyasal Kayma</u> (σ , ppm)	<u>Tepecik Sayısı</u>	<u>Tepecik Alanı</u>
H_c	6,4	Çoklu	2
H_b	5,4	Çoklu	1
H_a	3,4	İkili	2
H_d	2,8	Geniş	1
H_e	2,1	Geniş	2



Tablo 9: P2VF Maleik Anhidrid Katılma Ürünü
 1H NMR Spektrumu

Ürün 3 ün NMR spektrumunda aynı zamanda reaksiyona girmemiş furan halkalarına ait H_5 protonunun sinyali de görülür. H_5 protonu tepecik alanı zamana göre incelendiğinde bu protonun kayboluşundan reaksiyonun hızı hakkında güvenilir bilgi elde etmek kabildir. Bu bulgular Tablo 10 da görülmektedir.

Zaman(dak)	%
5	12
30	25
90	48
120	75

Tablo 10: P2VF -Maleik Anhidrid DielsAlder Reaksiyonu Hızı
(25°C, $CDCl_3$, Reaksiyona girmiş furan ,
yüzdesi olarak)

Ekte sunulan spektrumdan da görülebileceği gibi ürün 3 ün davranışında önemli bir ayrıntı vardır. Furan-maleik anhidrid ürününde birli bir tepecik gösteren H_e protonları ürün 3 de çok katlı bir tepecik halinde görülmektedirler. Burada polimer zincirine takılı furan halkasının kaybolan simetrisinin etkisi görülmektedir. Üründeki iki H_c protonu artık kimyasal olarak eş değer değildirler ve birbirleriyle spin etkileşimi gösterirler. Furan-Maleik anhidrid ürününde ise, H_c protonları simetriden dolayı, eşdeğer oldukları için spin etkileşimi göstermezler. Kaybolan simetriden dolayı çok karmaşık bir hal alan spektrum ürünümüzün exo veya endo izomerismi konusunda bilgi edinmeyi imkansızlaştırmaktadır.

Katılma ürünü 3 ün % 75 verimden sonra çökmesinden dolayı NMR spektrumu ile takip edilmesi imkansızsa da % 100 verimli katılma ürününü, çözülme gerektirmeyen bir metod olan kızılötesi spektrumu ile incelemek kabildir. Bu incelemenin sonuçları yapıyı daha kesin bir şekilde kanıtlamaktadır. (Tablo.11) Spektrumda 960, 780 ve 880 cm^{-1} de olması gereken trans, çift bağ ve furan gerilimlerine ait olan

Gözlenen Tepecik Konumu cm ⁻¹	Bekllenen Tepecik Konumu cm ⁻¹	Tanım
3500	3500	sis çift bağ C-H
1630	1660- 1625	sis çift bağ gerilim
790	730-665	sis çift bağ gerilim
1830	1800	5 üyeli çiklik anhidrid
1240	1100-1300	Anhidrid asimetrik gerilim
1100	1100	C-O-C simetrik gerilim

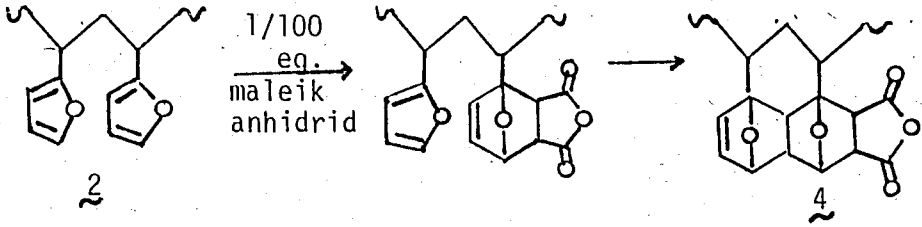
Tablo 11.P 2VF Maleik Anhidrid Katılma
Ürünü Kızılötesi Spektrumu

tepeciklerin görülmemesi furan halkasının tamamen yok olduğuna iyi bir kanıttır.

Bu iki spektral bulgu ürünün 3 ün yapısını şüphe kalmayacak şekilde tanımlamakta ve zincirinin NMR spektrumunu etkilemesine iyi bir örnek olmaktadır. Elde edilen yeni polimer hem spektral hem de malzeme bilimi açısından önemli bir bileşik olmuştur. Fiziksel özellikler genel konumuzun dışında olmakla birlikte polimer 3 ün çözünmez olması, havada gayet kararlı oluşu, 165-170°C da retro-Diels Alder reaksiyonu ile geri maleik anhidrid vermesi, ilerde yapılabilecek fiziksel özellik çalışmalarına ışık tutabilecek bulgulardır.

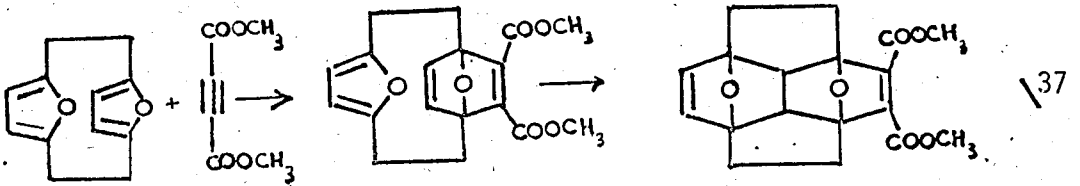
P2VF nin 1 equvelan maleik anhidridle verdiği reaksiyonun başarısından sonra, aynı reaksiyonu 1/100 equvalan maleik anhidridle denemek, elde edilecek ilginç ürün açısından önem kazanmaktadır. Şema 17 de gösterilen reaksiyonun gitmesi beklenen yön şudur. Zincire takılı herhangi bir furan halkası ile maleik anhidrid arasında olacak Diels-Alder reaksiyonu yeni bir olefin meydana getirecektir. Bu olefin zincir üzerinde komşusu olan furan halkasıyla yeni bir Diels-Alder reaksiyonuna girip yine bir olefin olan ürünü verecektir ve bu ürün zincir üzerindeki üçüncü komşuyla reaksiyona girmelidir. Böy-

İnce olay bir "çığ" Diels Alder reaksiyonu ile neticelenmeli ve çok ilginç bir yapıya sahip merdiven polimeri (4) ürününü vermelidir. Prensipte olarak her polimer zinciri için bir tek maleik anhidrid molekülü yeterli olmalıdır.



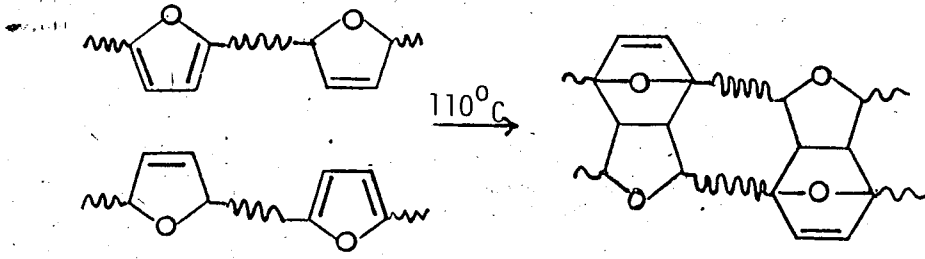
Şema 17

Bu beklenti kağıt üzerinde çok akla yakın görünmektedir. Literatürde bulunan Cram'ın çalışması³⁷ iyi bir örnektir. Şema 18 de görüldüğü gibi iki furan halkasının birbirine çok yakın konumda tutan (2.2) furanofanın dimetil asetlen dikarboksilat ile verdiği ikili Diels Alder reaksiyonu bu çalışmada yapılmak istenen "çığ" Diels Alder reaksiyonuna çok benzemektedir.



Şema 18

Öte yandan, 2,5 dihidrofuran türevlerinin furan ile Diels-Alder reaksiyonu verdiği literatürde birkaç örnekle belgelenmiştir. Moore'un çalışmasında³⁸ bu tür bir reaksiyon iki polimer zincirinin çapraz bağlanmasında kullanılmıştır Şema 19 bu örneği özetler.

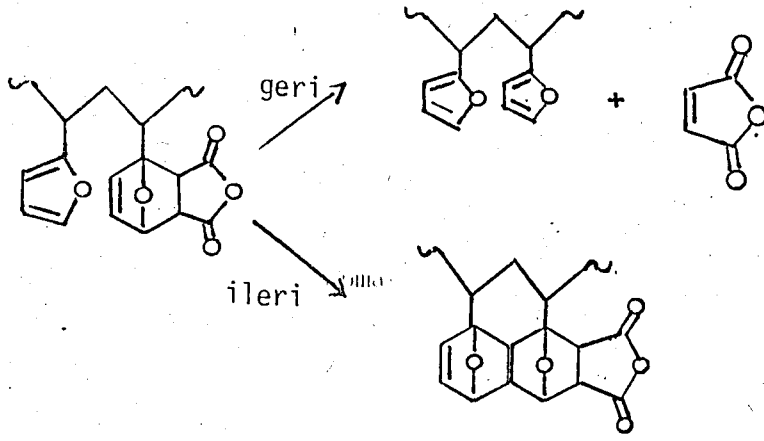


38

Şema 19

Bu iki örnek Şema 17 de gösterilen çığ Diels Alder ürünü 4 ün elde edilmesinin çok ümit verici olduğunu göstermektedir. Bu cesaretle P2VF nın katalitik miktarlarda maleik anhidrid jle reaksiyonu değişik çözücü ve sıcaklıkda defalarca denendi.Fakat oldukça uzun bir çalışmadan sonra hiçbir denemede beklenen çığ Diels Alder ürünü elde edilemedi, her seferinde P2VF hiçbir değişikliğe uğramamış olarak geri kazanıldı.

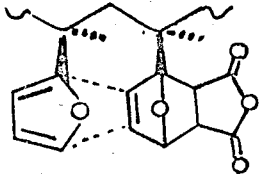
Bu beklenmedik sonuç,sentezi düşünürken gözden kaçan iki önemli eksiklikten kaynaklanmaktadır. Birincisi furan-maleik anhidrid reaksiyonunuyüksek sıcaklıkta tersinir olmasıdır. Bu olay hem literatürde belgelenmiş,³⁹ hem de bu çalışmamızda açıkça gözlenmiştir. Böylece zincirde meydana gelen ilk Diels Alder ürünü geri gitmek veya komşu furanla reaksiyona girmek seçimine sahip olmakta ve gerekenyüksek sıcaklıkta(110°C) geri gitmeyi tercih ederek istenilen ürünü vermemektedir. Maleik anhidrid yerine daha zor tersinen bir dienofil kullanmak bu sorunu azaltabilir. Şema 20 yukarıda bahsedilen olayı özetlemektedir.



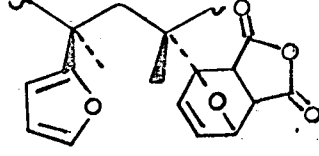
Şema 20

Reaksiyonun istendiği gibi gitmesine mani olan ikinci eksiklik kolay çözülemeyecek bir sorundur ve P2VF'nin stereokimyasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi bu çalışmada serbest radikal başlatıcı ile sentez edilen P2VF'nde özel bir taktik konum beklenmemekte idi. Nitekim daha önce değinilen spektral analizler polimerin isotaktik olduğuna dair hiçbir kanıt vermemişti. Molekül modelleri ile yapılan basit bir gözlem ataktik polimerde Diels Alder reaksiyonu için zorunlu olan geçiş konumunu temin etmenin zor olduğunu göstermektedir. Ataktik veya sindiotaktik polimerde, iki komşu furan halkasını gerektiği gibi üst üste getirmek için bütün zincirin hareket etmesi ve en kararlı konformasyondan uzaklaşması gerekmektedir. Elbette ki bu hareket Diels Alder reaksiyonunun aktivasyon enerjisini yükseltmekte ve reaksiyona izin vermemektedir. Yine modellerden anlaşıldığı gibi eğer isotaktik P2VF sentez edilebilse her furan halkasının komşusuyla aynı tarafta olması dolayısıyla reaksiyon geçiş konumunu elde etmek çok daha kolay olacak ve beklenen "çığ" Diels Alder reaksiyonu gerçekleşecekti. Giriş kısmında belirtildiği gibi 2VF isotaktik olarak polimerize eden katalist sistemleri furan halkasının kendisiyle reaksiyona girdiklerinden isotaktik P2VF yapmak ve bu problemi çözmek imkan dahilinde

görülmemektedir. Polimer streokimyasının bu ilginç etkisini Şema 21 de görmek kabildir.



Izotaktik P2VF



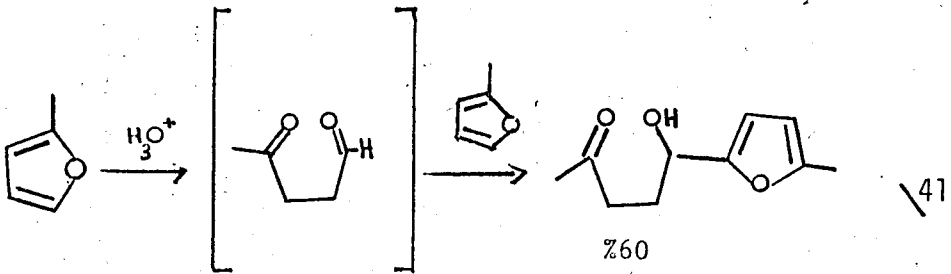
Ataktik veya sindiotaktik P2VF

Şema 21

Böylece çalışmanın bu bölümünde furan halkasının dien özeliği kullanılarak P2VF maleik anhidrid 1:1 katılma ürünü (3) başarıyla elde edilmiş fakat ümit edilen "çığ" Diels-Alder reaksiyonu yukarıda bahsedilen nedenlerle gerçekleşmemiştir.

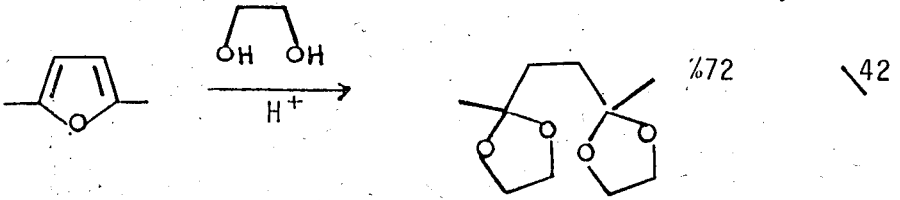
2.2.3.) P2VF NİN ASİT ORTAMDA HİDROLİZİ

Furan halkasının asit ortamda kolaylıkla hidrolize olduğu ve halka açılması yoluyla 1,4 - dikarbonil bileşikleri verdiği bilinmektedir.⁴⁰ Diğer di-vinil eterlerde çok başarılı olan bu reaksiyon furan türevlerinde özel önlemler alınmadığı takdirde düşük verimli ve yan ürünler veren bir reaksiyondur. Dunlop'un bir çalışmasından alınan⁴¹ ve P2VF sistemine model olarak seçilebilecek 2-metilfuranın hidroliz reaksiyonu Şema 22 de özetlenmiştir.



Şema 22

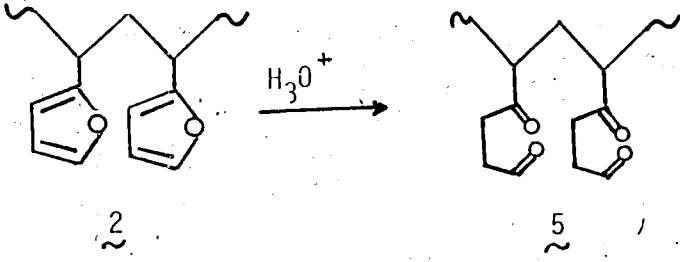
Görüldüğü gibi hidroliz ürünü 1,4- dikarbonil bileşiğini saf olarak elde etmek kabil olmamakta ve bu bileşik ortamda bulunan başlangıç maddesi 2-metilfuran ile tekrar reaksiyona girmektedir. Reaksiyon ürününün, başlangıç maddesi ile tekrar reaksiyona girdiği bu tür reaksiyonlarda yapılması gereken işlem ürünü ya ortamdaki çabuk uzaklaştırmak, ya da ürünün başlangıç maddesi yerine ortama eklenen daha reaktif bir maddeyle reaksiyona girmeşini sağlamaktır. Eldeki polimer reaksiyonunda ürün ile başlangıç maddesi gerektiğinde aynı zincire takılı iki değişik grup olduklarından birinin diğerinden ayrılması olanak dışıdır. İkinci metod olan furan hidroliz ürününü ortama eklenen daha reaktif bir maddeyle tuzaklama metodu için en iyi örnek Şema 23 de özetlenen Johnson'un çalışmasıdır. ⁴²



Şema 23

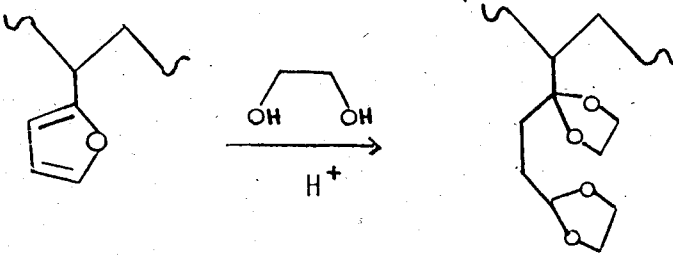
Burada hidroliz reaksiyonu etilen glikollü ortamda yapılmış ve meydana gelen keton grupları hemen çiklik ketal halinde tuzaklanarak başlangıç maddesi ile reaksiyona girmesi önlenmiştir.

Literatürdeki bu örneklerden cesaret alarak P2VF da takılı furan halkalarının tümünü temiz bir şekilde hidrolize etmek ve yeni bir polimer olan ürünün özelliklerini incelemek amacıyla Şema 24 de görülen hidroliz reaksiyonu etraflıca incelendi:



Şema 24

Reaksiyon ortamı olarak dioksan-su, benzen-su ve aseton-su; asit katalist olarak sülfürik asit, hidroklorik asit ve p-toluensulfonyl asit kullanıldı; değişik reaksiyon şartları denendi. Bu denemelerin hiçbirinde beklenen ürün elde edilemedi. Ürün genellikle çözülmeyen siyah bir toz halinde ve kızılötesi spektrumu ne karbonil ne de furan soğurumu göstermeyen bir madde olarak elde edildi. Soruna karbonil gruplarının neden olduğu açıktır; bu kez Johnson'un Şema 23 de görülen başarısı örnek alınarak karbonil gruplarını çiklik ketal-asetal halinde tuzaklamak amacıyla ortam etilen glikol olarak değiştirildi. Beklenen reaksiyon Şema 25 de görülmektedir.

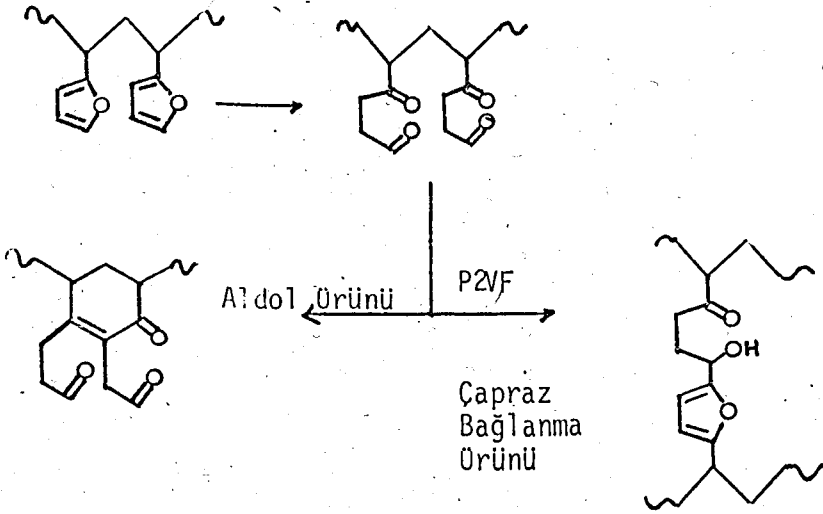


Şema 25

Uzun ve uğraştırıcı bir çalışma sonucu bu yöntemle de belirgin bir çiklik ketal-asetal ürün elde edilemediği gözlemlendi. Ürün çok miktarda çapraz bağlanmış, hiç çözülmeyen bir siyah toz

halinde elde edilmekteydi. Kızılötesi spektrumu hidroksil grubu ve α , β doymamış karbonil grubu (1660 cm^{-1}) dışında anlamlı bir görüntü taşımıyordu.

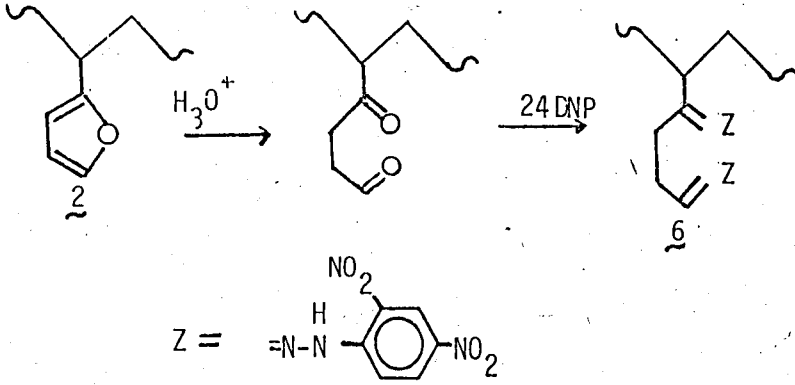
Bu iki başarısız reaksiyonda görülen en büyük sorun, hidroliz sonucu meydana gelen karbonil gruplarının hem kendi aralarında hem de komşu zincirlerle girebilecekleri birçok reaksiyon imkanına sahip olmalarıdır. Şema 26 da görülen bu istenmeyen reaksiyonlardan özellikle birincisi, 6 üyeli halka veren aldol kondensasyonu, literatürde benzeri çok görülen ve kolayca oluşan bir reaksiyondur. Zincir üzerinde birbirlerine yakın bir konumda tutulan komşu gruplar arasında daha da kolayca bir aldol kondensasyonu olması ve üründe görülen α , β doymamış karbonil grubu karakterinin bu reaksiyon sonucu oluşması akla yakındır.



Şema 26

Sorun teşkil eden karbonil gruplarını çiklik ketal ve asetal yoluyla korumak kabilsede, bu reaksiyonun tersinir olması dolayısıyla belli bir zaman sonra onların da bozulması ve serbest kalan karbonil gruplarının Şema 26 da gösterilen tersinmeyen reaksiyonlara sebep olması beklenir bir olaydır. Buna göre eğer hidroliz ürününü tuzaklamak istiyorsak, tersinmeyen bir metod kullanmak gerektiği ortaya çıkar.

Bu karmaşık sorunu akla gelen en basit ve kolay metodla, kısaca, meydana gelen karbonil gruplarının 2,4 - dinitrofenilhidrazin (2,4 DNP) türevlerini üreterek çözmek kabil olmuştur. Şema 27 de görüldüğü gibi hidroliz reaksiyonunun fazla miktarda 2,4 DNP lu ortamda yapılması hemen sarı-kahverengi bir yağ halinde hidrazon türevinin(6) çökmesi ile sonuçlandı.



Şema 27

Bu metodla takılı furan halkalarının hidrolize edilebildiğini belgelemek ve türevlendirilmiş olarak olsa dahi temiz ve yapı tayininie elverişli bir hidroliz ürünü elde etmek kabil olmuştur. Aynı tür tersinmeyen tuzaklama metodları arasında 24DNP yerine,örneğin,hidrazin veya hidroksilamin de kullanılabilceği ve böylelikle reaksiyonun genellik kazanacağı ortadadır.

Ürün 6 benzende birkaç kere yıkandıktan sonra sarı bir toz olarak elde edildi ve $300^{\circ}C$ a kadar erimediği ve havada kararlı olduğu gözlemlendi. Ürünün kızılötesi spektrumu belirgin $C=N-N$ ve $-NO_2$ grubu soğurumları göstermekte ve karbonil veya furan halkası soğurumları göstermemektedir. Bu çalışmada elde edilen bazı diğer ürünler gibi ürün 6 da hiçbir çözücüde çözülmediği için yapı saptanmasında sadece kızılötesi spektrumu ile yetinmek zorunluluğu vardır. Tablo 12 bu spektrumu özetlemektedir.

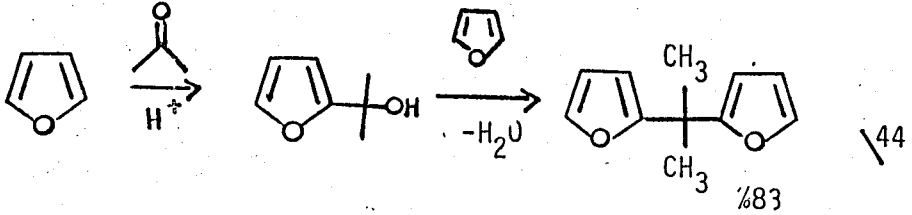
<u>Gözlenen Tepecik Konumu(cm^{-1})</u>	<u>Beklenen Tepecik Konumu $\sqrt{43}$</u>	<u>Tanım</u>
1630	1630	C=N gerilim
1500 (çift)	1500 (çift)	-NO ₂ gerilim
1360	1360	-NO ₂ gerilim
1150	1149	-C=N gerilim
820	840	1,2,4 takılı benzen

Tablo 12: P2VF Hidroliz Ürünü - 2,4DNP Türevi Kızılötesi Spektrumu

Ürün 6'nın en önemli özelliği artık furan halkası taşıması nedeniyle havada kararlı olmasıdır. Aslında sentetik kimya amaçları açısından hidroliz ürünü 5 in türevlendirilmemiş bir şekilde 1,4 dikarbonil olarak elde edilemeyişi bir kayıpsa da; elde edilen 24DNP türevi 6'nın kararlılığı ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığı açısından P2VF'nin başarılı bir türevi oluşu önemli bir kazançtır.

2.2.4.) P2VF NİN ASETON İLE ÇAPRAZ BAĞLANMASI

Furan halkasının asetonla verdiği ilginç reaksiyon Şema 28 de özetlenmektedir. ⁴⁴

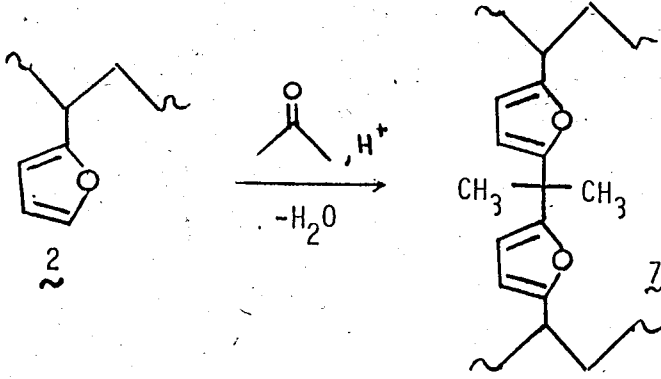


Şema 28

2:1 oranında karıştırılan furan ve asetona katalitik miktarda H₂SO₄ oda sıcaklığında eklendiğinde 2,2-difurilpropan yüksek bir verimle elde edilmektedir. Reaksiyonun ilk ürünü 2-furyl, 2-propanoldur. Bu bileşiğin asit katalizi ile su kaybetmesi ve bir furan halkası ile daha elektrofili k değişirme reaksiyonuna girmesi ile son ürün elde edilir. Aynı reaksiyonda furan yerine 2-metilfuran, aseton yerine dietil keton veya asetaldehit kullanılabilir.

Furan halkasının bu ilginç reaksiyonu P2VF nı çapraz bağlamak için ideal bir reaksiyon görünümündedir. Reaksiyon sudan başka yan ürünü olmayan, basit bir asit katalizi gerektiren ve oda sıcaklığında kolayca olan bir reaksiyondur ve diğer polimerlerdeki çapraz bağlanma ve vulkanizasyon reaksiyonlarına kıyasla çok daha ılımlı bir ortam gerektirmektedir.

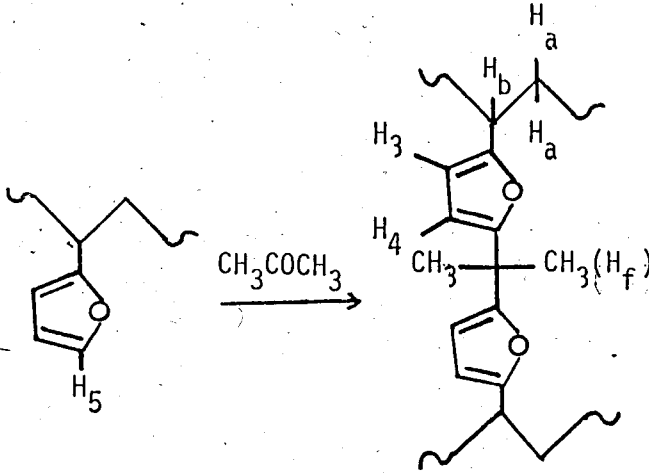
P2VF nın planlanan çapraz bağlama reaksiyonu Şema 29 da özetlenmiştir.



Şema 29

Bu çalışmada denenen reaksiyonların hemen hepsi uzun ve zorlu bir çalışmayı gerektirdiği halde P2VF'nin aseton ile çapraz bağlanma reaksiyonu ilk denemede başarıyla sonuçlandı ve belirgin ve kolay saflaştırılabilen bir ürün (7) elde edildi. Deuterokloroformda yapılan reaksiyon olağan bir şekilde ¹H NMR ile takip edildiğinde spektrumda kısa zamanda aseton metil grubuna ait birli tepeciğın kaybolduğu ve 1,4σ kimyasal kayma değerinde yeni bir birli tepeciğın oluştuğu gözlenmekteydi. Furan 5 pozisyonundaki protona ait tepelik de aynı şekilde azalmaktaydı. Reaksiyon süresinde ürünün celleşmekte olması ve sonunda kloroformda şişmiş yarı saydam ve elastiki bir çapraz bağlanma ürünü elde edilmesi ilginçtir. ¹H NMR yöntemiyle furan halkalarının % 59'unun reaksiyona girmesine kadar reaksiyonu takip etmek kabil olmaktadır. Daha yüksek verimlerde ürünün çözünürlüğü azalmakta ve kaliteli bir NMR spektrumu alınamamaktadır. P2VF - aseton çapraz bağlanma ürününün ¹H NMR spektrumu Tablo 13 de özetlenmiş ve ekte sunulmuştur.

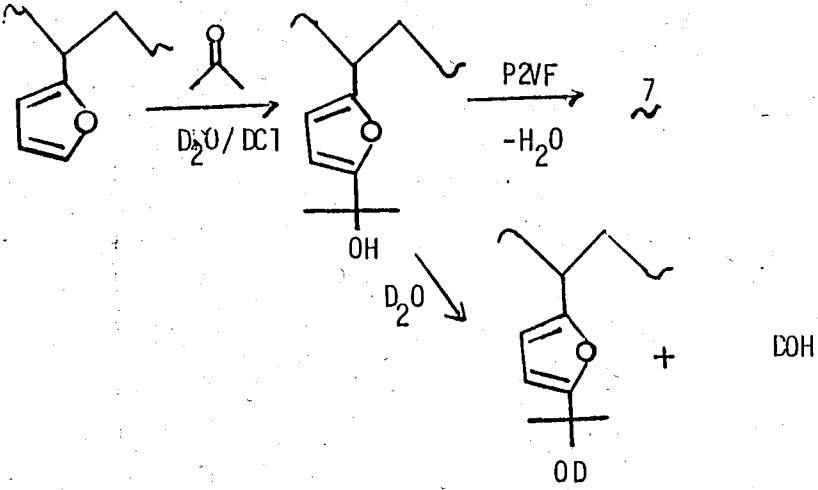
Proton	Kimyasal kayma (δ , ppm)	Tepecik Sayısı	Tepecik alanı
H ₅ (reaksiyona girmeyen)	7,2	Çok katlı	
H ₄	6,2	çok katlı	1
H ₃	5,8	çok katlı	1
H _b	2,5	geniş	1
Aseton	2,0	birli	~
H _a	1,8	geniş	2
H _f	1,4	birli	~



Tablo 13: P2VF-aseton Çapraz Bağlanma Ürünü
'H NMR Spektrumu

Tablo 13 de gösterilmeyen, fakat ekteki spektrumda görülebilecek bir ayrıntı bileşiğin yapısı hakkında önemli bir bulgu daha vermektedir. Şöyle ki çapraz bağlanma reaksiyonunun ilk ürünü polimere takılı bir 2-propanol türevidir.

Şema 30 da görülebileceği gibi, çapraz bağlanma reaksiyonunda katalist olarak D_2O/DCI kullanıldığında takılı 2-Propanol türevinin hidroksil protonunun D_2O ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelen DOH a ait küçük bir tepeciği NMR spektrumunda $4,2\delta$ kimyasal kayma değerinde gözlemek kabildir.



Şema 30

Yukarıda bahsedilen ayrıntı reaksiyona giren aseton miktarını bilmenin çapraz bağlanma yüzdesinin bilinmesine yeterli olmadığını ispat etmesi açısından önemlidir. Sadece bir furan halkasıyla reaksiyona giren bir aseton molekülü, NMR metoduyla "kullanılmış" görülmekte ise de, ikinci bir furan halkasıyla reaksiyona girene kadar çapraz bağlanmaya yol açmaz. Bundan dolayı polimer üzerindeki aseton takılı gruplarının bir kısmının çapraz bağlanmakta kullanılmış olduğu, bir kısmının ise sadece takılı grup olarak kaldığı ve çapraz bağlanmaya sebep olmadığı anlaşılmaktadır.

Çapraz bağlanma ürünü 7 nin Tablo 14'de görülen Kızılötesi Spektrumunda hem furan halkalarının bozulmadığını kanıtlayan $1500, 1220,$ ve 1000cm^{-1} soğurumlarını, hem de çapraz bağlanma sırasında oluşan ikiz (geminal) dimetil gruplarının kendine has çiftli soğurumlarını görmek kabildir. Spektral bulgular P2VF'nin başarıyla çapraz bağlandığını kanıtlamaktadır.

<u>Gözlenen Tepecik Konumu (cm⁻¹)</u>	<u>Beklenen Tepecik Konumu (cm⁻¹)</u>	<u>Tanım</u>
2950	3050	C-H Gerilim
1600	1610	C C gerilim.
1500	1500	Furan C - H.
1220	1240	C-O-C Asimetrik Gerilim.
1000	1005	C-O-C Simetrik Gerilim.
905	913	Furan sis C C Gerilim.
1380	1380	
1340)	1360)	İkiz dimetil C-H Salınım.

Tablo 14: P2VF - Aseton Çapraz Bağlanma Ürünü Kızıltötesi Spektrumu

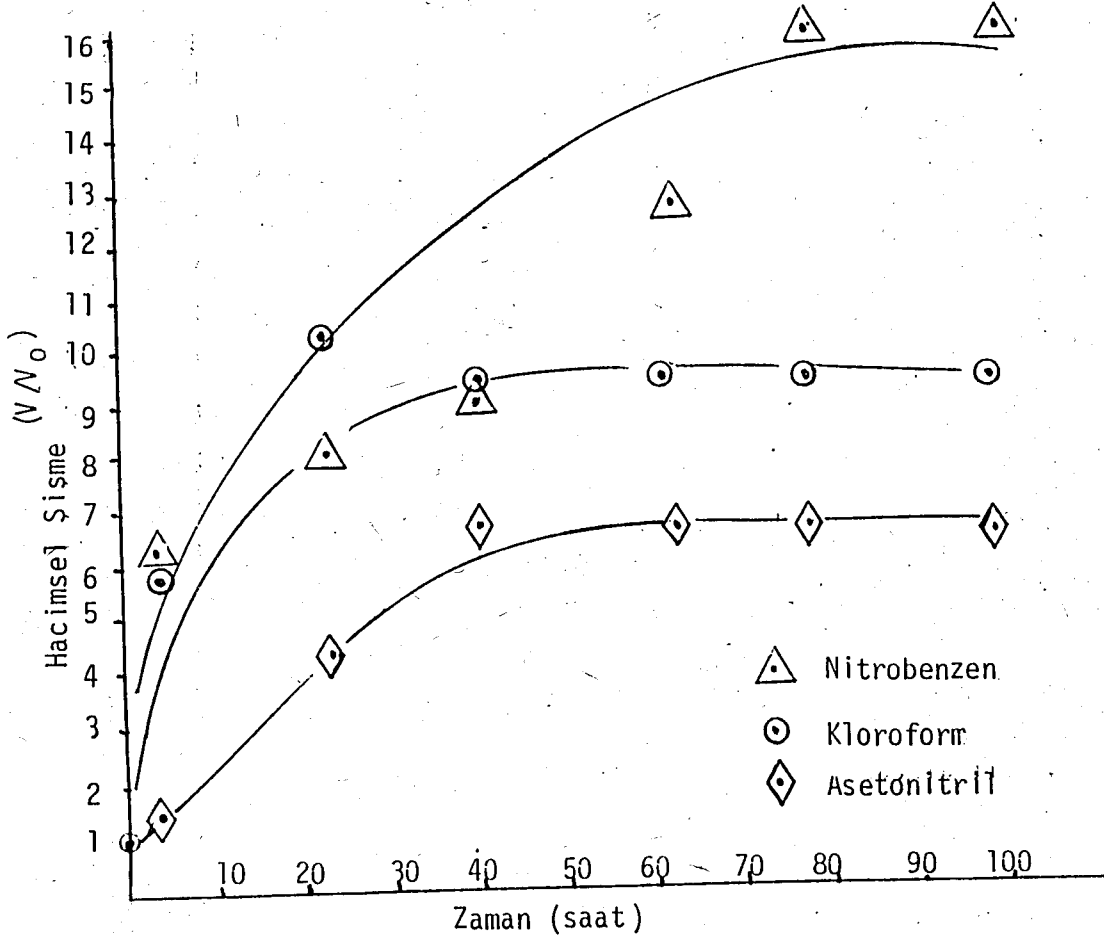
Değişik oranlarda çapraz bağlanmış polimerlerin çözücü içindeki davranışları öteden beri ilgi çekmektedir. Celleşme oranından fazla çapraz bağlanmış örnekler çözücülerde çözülme değil şişme gösterirler. Şişme olayının iyi çözücülerde artması, kötü çözücülerde azalması ve aynı çözücüde daha yüksek çapraz bağlanma oranı olan örneğin daha az şişmesi beklenen bir olaydır. Şişme sırasında örneğin geometrik şeklinin bozulmaması, özellikle köşelerde herhangi bir yuvarlaklaşma olmaması, örneğin iç kısımlarında gözenek oluşmaması ve her çözücüde şişme oranının bir sabite erişmesi eldeki örneğin çapraz bağlanmış bir örnek olduğunu kanıtlar. Aseton ile çapraz bağlanmış P2VF nın spektral özelliklerine ek olarak şişme özelliklerini incelemek ve çapraz bağlanmaya fiziksel bir kanıt sağlamak gerekli görülmüştür.

Azot altında muntazam bir dikdörtgen prizma şeklinde kesilen örnek kurutulmuş ve değişik çözücülerde şişmesi zamana karşı incelenmiştir. Çapraz bağlanma ürünleri genellikle isotropik olduklarından örneğin bir boyutu yürüyen mikroskop yardımıyla ölçülmüş ve buradan elde edilen doğrusal şişme değerinin küpü alınarak hacimsel şişme hesap edilmiştir. Tablo 15 de çapraz bağlanma oranları aynı olan örneklerin üç değişik çözücüdeki şişme davranışı verilmiştir.

Şekil 3 te aynı bulgular grafik olarak sunulmaktadır.

T 25°C	Çözücü:CHCl ₃			Çözücü CH ₃ CN			Çözücü Ø-NO ₂		
Zaman (saat)	Boy(L) (mm)	L/L ₀	V/V ₀	Boy(L) (mm)	L/L ₀	V/V ₀	Boy(L) (mm)	L/L ₀	V/V ₀
0	5.2	1	1	4,4	1	1	3,5	1	1
4	9,4	1,8	5,8	4,3	1,1	1,3	6,3	1,8	6,0
24	11,4	2,2	10,6	7,0	1,6	4,1	7,0	2,0	8,0
40	11,0	2,1	9,5	8,4	1,9	6,9	7,4	2,1	9,3
65	11,0	2,1	9,5	8,4	1,9	6,9	7,7	2,3	12,2
80	11,0	2,1	9,5	8,4	1,9	6,9	8,8	2,5	15,8
102	11,0	2,1	9,5	8,4	1,9	6,9	8,8	2,5	15,8

TABLO 15. Aseton ile Çapraz Bağlanmış P2VF'nin Değişik Çözücülerde Şişme Davranışı



ŞEKİL 3. Aseton ile Çapraz Bağlanmış P2VF'nin Değişik Çözücülerde Şişme Davranışı

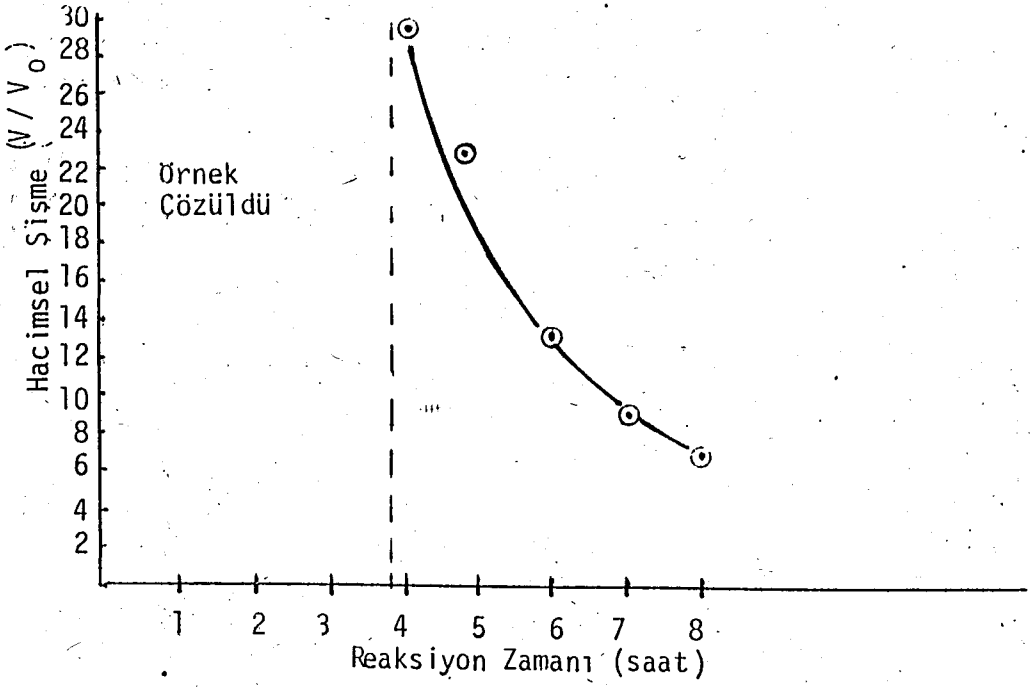
Şişme deneyleri sırasında en çok şişmeyi $V/V_0 = 16$ değeri civarında olan nitrobenzen göstermektedir. Bu deneylerde yeniden çözücünün uçurulması sonunda elde kalan örneğin hiç ağırlık kaybetmemiş olması, geometrik şeklinin hiç bozulmamış olması ve şişmenin her denenen çözücünde belli bir sabite ulaşması örneğin çapraz bağlanmış olduğunu kanıtlayan bulgulardır.

Çapraz bağlanma oranları aynı olan örneklerle, değişik çözücülerde yapılan bu deneylerden sonra, çapraz bağlanma oranı değişen örneklerin aynı çözücüdeki şişme davranışları incelenmiştir. Böyle bir deneyde teorik olarak, celleşme noktasının altında çapraz bağlanmış bir örneğin çözülmesini veya şeklinin bozulmasını gözlemek kabil olmalıdır. Bu olayı gözlemek için daha önceki deneyde en yüksek şişme oranını gösteren nitrobenzen çözücü kullanılmış ve çapraz bağlanma oranları azdan çoğa doğru değişen örneklerin şişme oranları incelenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonu sürerken değişik zamanlarda alınan örnekler reaksiyon ortamında kalış zamanlarına oranlı olarak çapraz bağlanırlar, ve böylece reaksiyon zamanı, çapraz bağlanma oranının bir ölçüsü olmaktadır. Her şişme deneyinde, örneğin dengeye erişmesi için 100 saatlik bir şişme süresi yeterli bulunmuş ve bu müddet sonunda şişme oranının bir sabite ulaştığı gözlenmiştir.

Sonuçlar Tablo 16 da sayısal ve Şekil 4'de grafik olarak sunulmaktadır.

Çapraz Bağlanma Reaksiyon zamanı (saat)	Şişmemiş Boy L_0 (mm)	Şişmiş boy (L)	L/L_0	V/V_0
1	çözüldü			
2	çözüldü			
3	çözüldü			
4	4,1	13,5	3,03	28,0
5	4,0	11,0	2,75	21,0
6	3,7	8,5	2,30	12,2
7	3,0	6,6	2,20	10,6
8	5,1	10,6	2,08	9,0

Tablo 16. Aseton ile Değişik Oranlarda Çapraz Bağlanmış P2VF'nin Nitrobenzende Şişme Davranışı



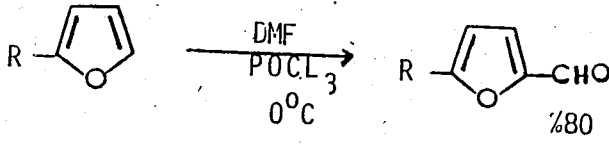
Şekil 4. Aseton ile Değişik Oranlarda Çapraz Bağlanmış P2VF'nın Nitrobenzende Şişme Davranışı

Tablo 16 da görülebileceği gibi 4 saatin altında çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutulmuş örnekler beklendiği gibi çözülmeye uğramaktadırlar. Reaksiyon süresi arttırıldığında yeterli çapraz bağlama oranına erişilmekte ve sadece şişme görülmektedir. Hacimsel şişme oranları yine beklendiği gibi çapraz bağlanma arttıkça azalmakta ve 10-12 saatlik çapraz bağlanma sonunda hemen hiç şişmeyen bir polimer elde edilmektedir.

Çapraz bağlama deneyleri göstermektedir ki oda sıcaklığında kolayca elde edilen ürün fiziksel özellikleri açısından çok ümit verici bir malzemedir. P2VF'nın bilinen ilk çapraz bağlanmasını oluşturan bu reaksiyon viskoz bir sıvı olan P2VF'dan, sert, çözülmeyen, 300°C a kadar erimeyen bir malzeme üretmektedir. Sadece aseton ve asit gibi basit bileşikler gerektirmesi ve ayırması zor yan ürünler vermeyişi de çapraz bağlanmanın P2VF'nın kullanım alanlarını genişletebilecek bir metod olduğunu gösterir.

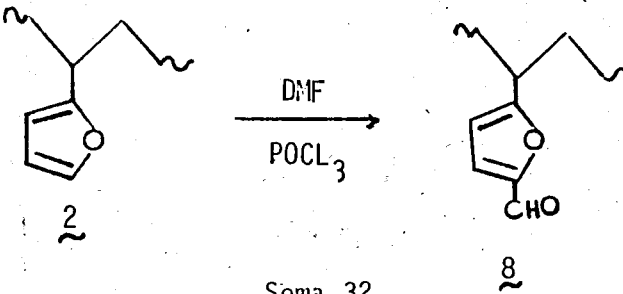
2.2.5.) P2VF NIN VILSMEIER REAKSIYONU İLE FORMİLENMESİ.

Furan türevlerinin 2 - pozisyonunun Vilsmeier reaksiyonu yoluyla formillenmesi bilinen ve yüksek verimli bir reaksiyondur. Şema 31 de örnek olarak verilen ⁴⁵ ve dimetil formamid (DMF) ve fosforoksiklorid ile yapılan bu reaksiyon furan halkasının elektrofilik değiştirme reaksiyonları arasında en başarılarından biridir.



Şema 31

Formilleme reaksiyonu furan halkasına bir karbon atomu bağlanması ile sonuçlanan ender reaksiyonlardan biridir. Alçak moleküler ağırlıklı furan türevlerinde başarıyla kullanılan bu reaksiyonu P2VF da uygulamak ve meydana gelecek aldehid takılı gruplu polimeri incelemek çalışmanın bu bölümünün amacıdır. Planlanan sentez Şema 32 de özetlenmiştir.



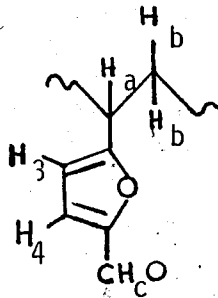
Şema 32

P2VF nın DMF ve POCL₃ ile formillenmesinde yine en büyük sorun çözünürlük olmuştur. Reaksiyon için gerekli düşük sıcaklıkta P2VF nın DMF de çözünürlüğünün kısıtlı olması dolayısıyla sıcak DMF te hazırlanan bir çözelti yavaş yavaş soğutulmuş ve süperdoymuş bir çözelti halinde reaksiyon ortamına eklenmiştir. Sıcaklık -10°C'yi aşmadığı takdirde 10 dakika içinde başarılı bir formilleme reaksiyonu gerçekleşmekte fakat bu şartlarda takılı furan halkalarının ancak %75 i

reaksiyona girmektedir. Sıcaklığı arttırmak veya reaksiyon süresini uzatmak yoluyla verimi arttırmak kabili olmamış ve sadece, çözülmeyen, siyah bir reçine elde edildiği gözlenmiştir. Formilleme reaksiyonunda $POCl_3:DMF:P2VF$ mol oranlarınının 1:1:1 olarak seçilmesi en iyi sonucu vermektedir. Reaksiyonu zorlamak için reaktif miktarını arttırmak teorik olarak kabilsede pratikte P2VF nin çözünürlüğünü azalttığı için faydalı değildir. Bu reaksiyonda P2VF zincir konformasyonunun belli bir miktardan fazla reaktifin zincire yaklaşmasına engel olduğu gözlenmektedir ki, giriş kısmında bu tür davranış için literatürde başka örnekler de olduğu belirtilmiştir. (Bkz. Bölüm 1.3.)

Reaksiyon ürününün kloroformdan çökeltilmesi sonucu açık kahverengi lastik gibi yumuşak bir madde olarak elde edilen poli-(5 - formil), 2-vinil furan (8) 70°C de yumuşamaktadır. $CDCl_3$ çözücünde alınan 1H NMR spektrumu ekte ve Tablo 17 de gösterilmiştir.

Proton	Kimyasal kayma	Tepecik Sayısı	Tepecik Alanı
H_c	10,0 (δ ,ppm)	Geniş, Birli	1
H_4	6,3	Geniş,çoklu	1
H_3	5,7	Geniş,çoklu	1
H_a	2,6	Geniş,Birli	1
H_b	1,8	Geniş,Çoklu	2



Tablo 17: Poli-(5-formil), 2-vinilfuran 1H NMR Spektrumu

Tablo 17 de gösterilmeyen fakat ekteki spektrumda kolayca gözlenebilecek bir bulgu da 7,30 kimyasal kayma değerinde gözlenen furan - 5 protonuna ait sinyaldir. 5 pozisyonunda proton olan furan

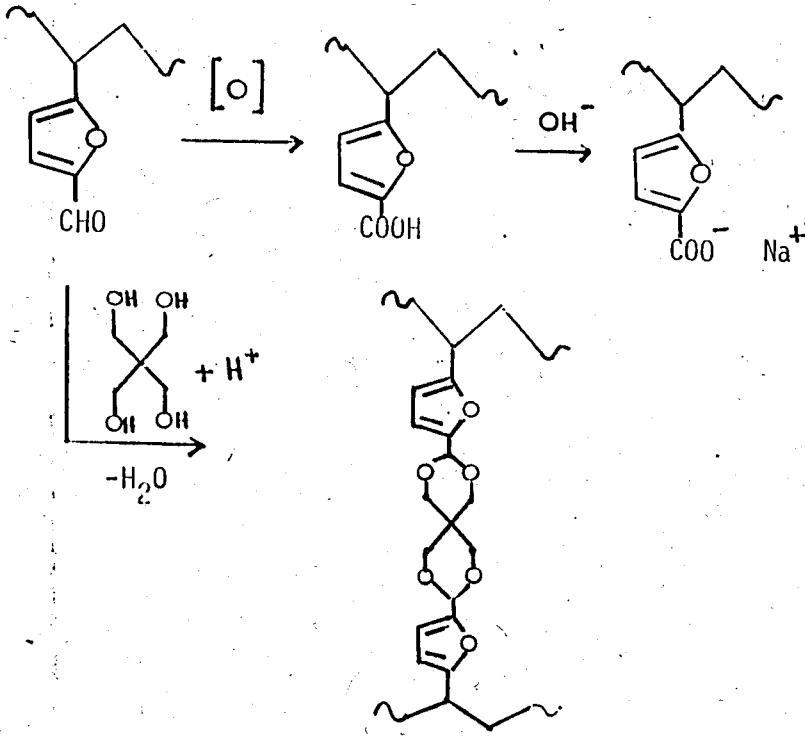
halkaları reaksiyona girmemiş olan furanlar olduklarından bu protonun tepecik alanı ölçülerek % 25 civarında reaksiyona girmemiş furan olduğu saptanmıştır. Bir diğer bulgu da furan-3 ve furan-4 protonlarının (H_3 ve H_4) spin etkileşimlerindeki değişmedir. Furan halkasının 5 pozisyonunda elektron çekici bir grup bulunursa 3 ve 4 pozisyonundaki protonların kimyasal kayma değerleri farklılaşır. Bileşik 8 de bu durum açıkça gözlenmekte ve formil grubunun 5 pozisyonuna gelmesi ile H_3 ve H_4 protonlarının kimyasal kayma farkları 0,6δ civarına çıkmaktadır. Bu davranış bu iki proton tepeciğinin daha az spin-spin etkileşimi sonucu daha basit bir görünüm almasını sağlamaktadır. Üte yandan, beklenildiği gibi zincir protonları H_a ve H_b nin kimyasal kayma değerlerinde hiçbir değişiklik olmamıştır.

Yapı tayini için NMR spektrumuna ek olarak kullanılan kızılötesi spektrumu Tablo 18 de özetlenmektedir.

Gözlenen Tepecik Konumu (cm^{-1})	Beklenen Tepecik Konumu (cm^{-1})	Tanım
2860	2830	$\overset{O}{\parallel}$ C-H (C-H) Gerilim
1690	1685	C=O Gerilim
1150	1150	Furan genleşme
925	925	Furan vinil gerilim
760	790	Furan asimetric salınım
1005	1000	Furan C-O-C Simetrik Gerilim

Tablo 18: Poli-(5-formil),2-vinilfuran Kızılötesi Spektrumu

Kızılötesi ve 1H NMR spektrumları furan halkasının herhangi bir bozulmaya uğramadığını ve arzulanan formillenme reaksiyonunun beklenen ürünü verdiğini kanıtlamaktadır. P2VF nin formil türevi, 8, ilerde yapılacak bazı sentezler için iyi bir başlangıç maddesidir. Bileşik 8 in en önemli görülen iki reaksiyonu Şema 33 de özetlenmektedir.



Şema 33

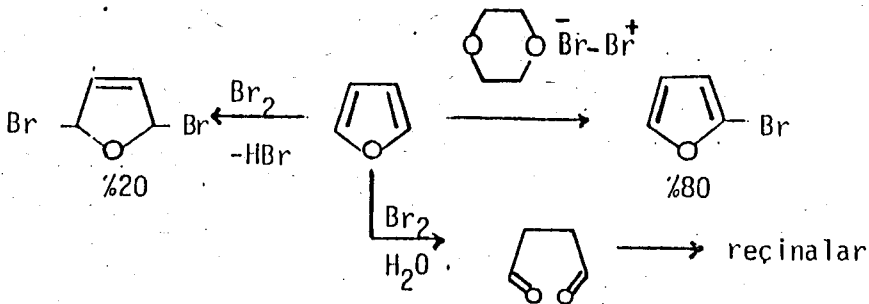
Formil türevi, δ in kolayca karboksilik asite yükseltilmesi ve asitin nötralizasyonu sonucu karboksilat tuzunun elde edilmesi beklenir. Bu tür polielektrolitler kullanım alanları açısından çok önemli bileşiklerdir. Şema 33 deki ikinci reaksiyon ise formil türevinin pentaeritritol ile çiklik asetal vererek çapraz bağlanmasını göstermektedir. Eğer bu reaksiyon başarılı olursa alkaliye dayanıklı fakat asitte bozulan bir tersinir çapraz bağlama örneği olacaktır. Bu tür tersinir çapraz bağlama reaksiyonları özellikle plastik maddelerin çevreden geri kazanılması açısından son yıllarda çok önem kazanmıştır. Pentaeritritolün kolay bulunur ve ucuz bir madde oluşu ve çapraz bağlanmanın su dışında bir yan ürün vermeyişi de bu reaksiyonunun önemini arttırmaktadır.

Yukarıda kısaca sözü edilen iki reaksiyon P2VF'nın birincil reaksiyonları değildir. Halen araştırma aşamasında olan bu reaksiyonlar bu nedenle çalışmaya katılmamışlardır.

2.2.6.) P2VF NİN BROMÜRLENMESİ

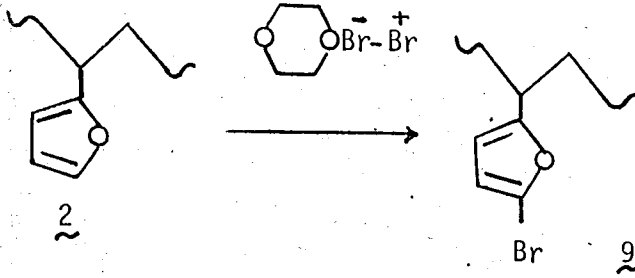
Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin halojenlenmesi özellikli verdikleri ürünlerin fiziksel özellikleri açısından çok önem taşıyan bir reaksiyondur. Polimerizasyondan sonra klorlanmış polietilen'in endüstride çok geniş kullanım alanı bulmuş olması ve birçok alanda polivinilklorürden daha başarılı olması bu duruma iyi bir örnektir.

Benzen ve diğer bazı aromatik halkaların halojenlenmesi gayet kolay bir reaksiyon olmakla birlikte furan halkasının halojenlenmesi bazı zorluklar getirmektedir. Furan klor ile çok klorlanmış ürünler verir; verimler çok düşüktür; iyot ile ise reaksiyona girmez. Böylece furan halkasının sentetik önemi olan tek halojen türevi bromür türevidir fakat bu türevi olağan bromlama reaktifleri ile elde etmek olanağı yoktur. Furan bromla reaksiyona sokulduğunda yan ürün olan hidrojen bromür halka açılmasına sebep olur ve arzulanan tek bromür türevi elde edilemez.⁴⁶ Hidrojen bromür uygun bir yöntemle ortamdan alınsa dahi elde edilen ürün 2,5 - dibromo,2,5 dihidrofuran olmaktadır. Furanın temiz bir tek - bromür türevi ancak dioksandibromür kullanılarak elde edilebilmektedir.⁴⁷ Bromun alçak sıcaklıkta dioksan ile verdiği yük transfer kompleksi olan dioksan dibromid çok etkili bir bromürleme reaktifi olarak bilinmektedir. Diğer elektrofilik reaksiyonlarda olduğu gibi bu reaktifle de değiştirme, furan halkasının 2 - pozisyonunda olmakta ve reaktif - furan oranları iyi kontrol edildiğinde %80 verimle 2-Bromofuran elde edilmektedir. Şema 34 furanın değişik bromlama reaktifleri ile girdiği reaksiyonları özetlemektedir.



46,47

Şema 35 de özetlenen P2VF'nin bromlanması -20°C da dioksan dibromid ile yapılmış ve zincire takılı furan halkalarının ortalama %75'inin bromlanması başarılmıştır.

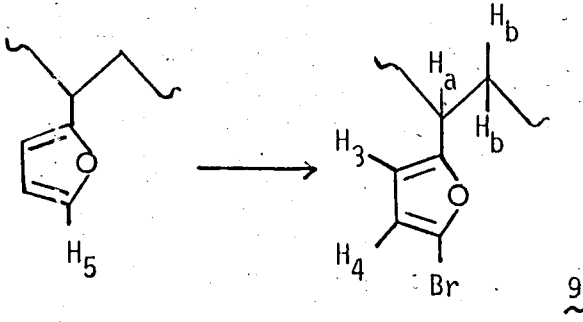


Şema 35

Reaksiyonun başarılı olması için oda sıcaklığında dioksana brom eklenerek elde edilen yük transfer kompleksinin -20°C a soğutulmuş bir P2VF dioksan çözeltisine yavaş yavaş eklenmesi gerekmektedir. Bu metodla reaksiyon sırasında kısıtlayıcı reaktifin eklenen dioksandibromid olması ve çok bromür türevlerinin oluşmaması sağlanmaktadır. Nitekim ekleme sırası değiştirilip P2VF çözeltisi dioksandibromide eklenirse çözülmeyen, yapı saptanması olanaksız siyan bir toz elde edilmektedir. Bu ürünün kısmen halka hidrolizi, kısmen de çok bromürlenmeye uğramış bir polimer olduğu sanılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen önlemler alındığında P2VF başarılı bir şekilde bromlanmaktadır. Deneysel bölümde açıklandığı şekilde saflaştırılan poli-(5-bromo), 2-vinil furanın (9)'H NMR ve kızılötesi spektrumları yapısını kesinlikle kanıtlamaktadır. Bu bulgular Tablo 19 ve 20 de özetlenmektedir.

Proton	Kimyasal Kayma	Tepecik Sayısı	Tepecik Alanı
H ₅	7,3 (σ)	geniş	0.35
H ₄	6,5	geniş	1
H ₃	6,2	geniş	1
H _a , H _b	2,8-2,0	geniş	3



Tablo 19: Poli (5-bromo), 2-vinil furan'ın ¹H NMR Spektrumu.

Tablo 19 da belirtildiği gibi % 25 civarında reaksiyona girmemiş furan halkasının furan-5 protonuna ait sinyal yok olurken diğer furan protonlarına ait sinyalin değişmemesi gözlenmekte ve böylece brom atomunun furan - 5 pozisyonunda olduğu anlaşılmaktadır. Değişik reaksiyonlarda gözlenen % 75 bromlama elde edilebilen en yüksek orandır. Daha yüksek reaksiyon sıcaklığı kullanıldığında elde edilen ürünün yapısı sağlıklı olarak saptanamamaktadır. Bromür türevi 9 un ergimış sodyum ile yapılan klasik kalitatif halojen saptama testinde gümüş bromür çökeltisi elde edilmiş ve böylece bileşiğin brom içerdiği kimyasal olarak kanıtlanmıştır.

<u>Tepecik konumu</u>	<u>Tanım</u>
3510	C-H gerilim (zincir)
1511	Furan
1250	Furan C-O-C asimetric gerilim
1000	" " simetric "
1200	C-Br Pandül salınımı
760	Furan C-H gerilimi
850	Furan C-H düzlem dışı salınım

Tablo 20 .Poli-(5-bromo) 2-vinil furan'ın Kızılötesi pektrumu

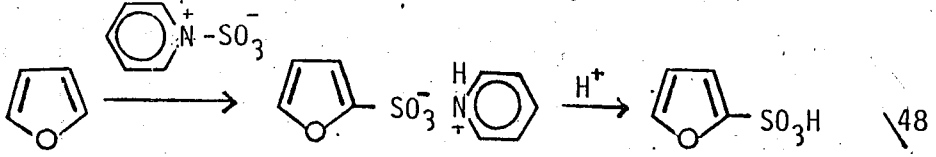
Tablo 20 de özetlenen kızılötesi spektrumunda C-Br gerilim tepesiği görülmemektedir. Bu soğurum 515 cm^{-1} civarında beklenmekte fakat eldeki spektrometrenin bu dalga boylarına çıkmaması nedeniyle tepesiğin görülmesi imkansız olmaktadır. Spektrumda aynı zamanda az olmakla beraber P2VF nın hidroliz ürününe ait aldehid karbonil soğurumu 1760 cm^{-1} de görülmektedir. Buna rağmen furan soğurumunun bilinen konumlarda gösterdiği tepelikler özellikle 1510 , 1250 ve 1000 cm^{-1} tepelikleri furan halkalarının büyük bir kısmının bozulmamış olduğunu göstermektedir.

Bu spektral bulgular P2VF nın 5-bromo türevinin yapısını saptamıştır. Bu ürün sarı kahverengi renkte, bir macun kıvamında havada sertleşen, kloroform ve tetrakloroetilen de çözülen bir bileşiktir. İleride yapılacak fiziksel özellik deneyleri açısından ilginç bir malzeme olmuştur.

2.2.7.) P2VF NIN SULFONATLANMASI

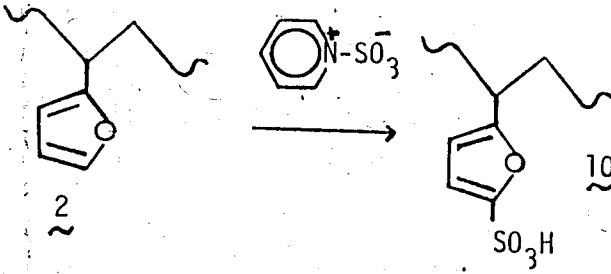
Hidrokarbon zincirleri üzerinde takılı polar ve ionlaşabilen grupların bulunması polimerlere bir çok yeni özellikler kazandırmaktadır. Özellikle polimerik sülfonik asitlerin divalent toprak alkali metalleri ile verdikleri çözülmeyen tuzlar sudan Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılırlar. Nitekim polistirenin sulfonatlanması ile elde edilen ve Amberlit ticari ismi ile tanınan reçinelerin endüstride su yumuşatıcısı olarak kazandıkları başarı bilinmektedir.

Araştırmanın bu bölümünde P2VF nın sulfonatlanması ve meydana gelen ürünün incelenmesi amaçlanmaktadır. Furan halkasının sulfonatlanması benzene kıyasla oldukça zordur. Kuvvetli asit ortamlarda furan halkasının hidroliz tehlikesine karşı önlem olarak asidik olmayan pridinyum sulfonat kullanılması gerekmektedir.⁴⁸ Bu sulfonatlama reaktifi ile $100 - 110^\circ\text{C}$ de yapılan reaksiyonda furandan %90 verimle furan - 2 sulfonik asit sentez etmek kabildir. Şema 36 bu reaksiyonu göstermektedir.



Şema 36

Aynı reaksiyonun P2VF üzerinde uygulanması ilginç bir polielektrolit olan poli-(5-sulfonato), 2-vinilfuran. (10) vermelidir. Planlanan sentez şema 37 de görülmektedir.

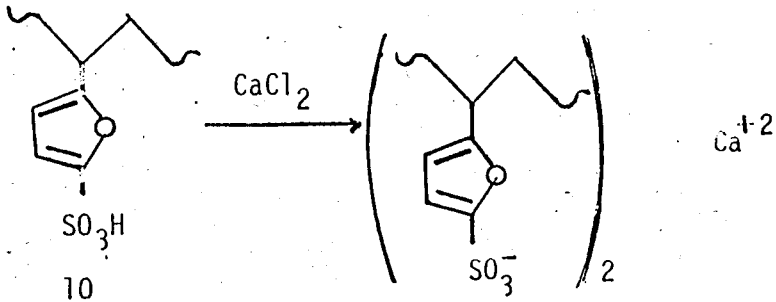


Şema 37

Sulfonatlama reaktifi piridinyum sulfonat Baumgarten'in metodu ile piridin ile klorosulfonik asitin reaksiyonu ile elde edilmiştir.⁴⁹ Beyaz sukapıcı (higroskopik) bir tuz olarak elde edilen reaktif eterle yıkanarak saflaştırılmıştır. Hem reaktifin hem de P2VF'nin çözüldüğü bir çözücü bulmak olanaksız olmuştur. Bekleneceği gibi piridinyum sulfonat iyonik bir tuz olarak su veya su gibi polar çözücülerde; P2VF ise yüksek moleküler ağırlığından dolayı apolar organik çözücülerde çözülmektedir. Sonunda tetrakloro etilen çözücü P2VF'nı tamamen, piridinyum sulfonatu da kısmen çözdüğü gerekçesiyle en iyi çözücü olarak saptanmış ve reaksiyon bu çözücüde yapılmıştır. 8 saat 110°C da tutulan karışımda piridinyum sulfonatin yavaş yavaş çözüldüğü ve P2VF'nin kırmızı renginin açıldığı görülmüştür.

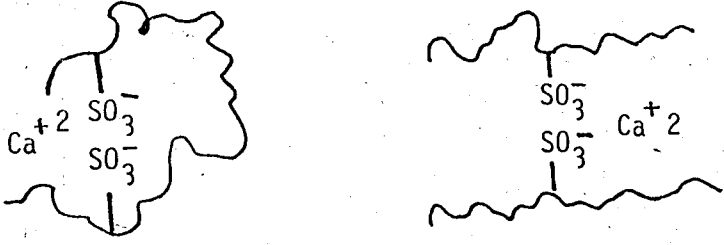
Karışımın su ile yıkanması sonucu fazla pridinyum sulfonat ortamdan ayrılmış ve geride kalan çözeltiye dioksan-su-asit karışımı eklenerek poli(5-sulfonato), 2-vinilfuran (10), serbest sulfonik asit olarak elde edilmiştir.

Sulfonat türevi 10 kahverengi bir lastiksi katı olarak elde edilmiş fakat beklenilenin aksine inceltik alkali çözeltisinde çözülmemektedir. Bunun nedeni furan halkalarının bir kısmının sulfonatlanmış, bir kısmının ise ya bozulmaya uğramış ya da serbest furan olarak kalmış olmasıdır. Nitekim Tablo 21 de özetlenen ¹H-NMR spektrumu furan halkalarının % 30 nun değişmemiş olduğunu kanıtlamaktadır. Serbest asit (10) dioksan-kloroform karışımında çözüldükten sonra az miktarlarda sulu CaCl₂ veya BaCl₂ çözeltisi eklendiğinde polimerin çökeltilebilirlikte memnurlukla görülmüştür. Sulfonik asitlerin karakteristik davranışı olan bu reaksiyon Şema 38 de gösterilmektedir.



Şema 38

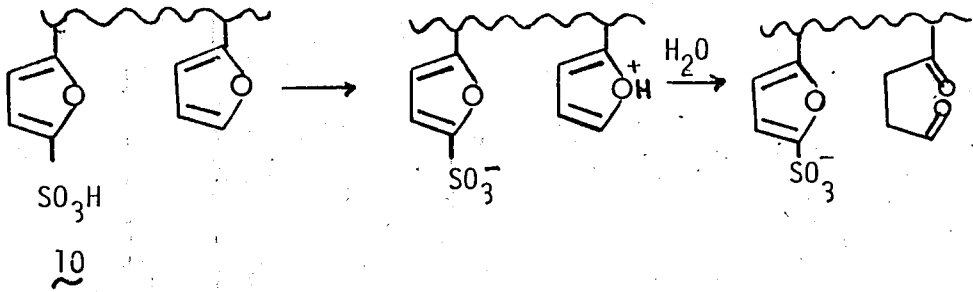
Sulfonat türevi toprak alkali metalleri ile çözülmeyen tuzlar vererek beklenen davranışı göstermektedir, fakat havadaki kararsızlığı nedeniyle bir ion değiştirme reçinası olarak başarılı olması beklenemez. Buna rağmen sulfonat türevi 10 un özellikle Ca⁺² tuzlarının nötrleştirilmiş sulu ortamlarda çözülme işi polimer sistemlerinde ender görülen bir ionik çapraz bağlamaya işaret etmektedir. Divalent Ca⁺² ionunun karşı ionlarını oluşturan iki sulfonat ionu aynı polimer zinciri üzerinde olabileceği gibi değişik iki zincirde de olabilir ve bu şekliyle bir çapraz bağlanma elde edilmiş olur. Şema 39 bu olayı şematik olarak göstermektedir.



Şema 39

Sulfonat türevi 10 bu çalışmada sentez edilen bileşikler arasında hem su kapıcı (higroskopik) hem de havada kararsız oluşu nedeniyle çalışılması en güç bileşik olmuştur. Bileşik 10 dioksan-su ortamında özellikle kararsızdır. İlk bakışta şaşırtıcı olan bu davranış aromatik sulfonik asitlerin oldukça kuvvetli asit oldukları düşünülürse ($PK_a -7^{50}$) olağan görülmelidir.

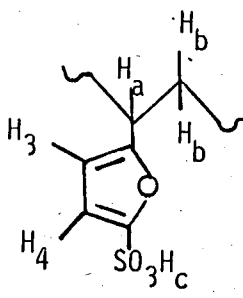
Sulu ortamda reaksiyona girmemiş furan halkaları sulfonik asit grupları tarafından asit hidrolize uğramakta ve daha önce bahsedilen asit hidroliz reaksiyonunun bütün özelliklerini gösteren, çözülme-yen, siyah bir katı vermektedir. Şema 40 bu oto-kataliz reaksiyonunu özetlemektedir.



Şema 40

Sulfonat türevi 10 un yapısı yine 1H NMR ve kızılötesi spektrumları yardımıyla yapılmıştır. Bu bulgular Tablo 21 ve 22 de özetlenmektedir.

<u>Proton</u>	<u>Kimyasal Kayma</u> (σ , ppm)	<u>Tepecik Sayısı</u>	<u>Tepecik Alanı</u>
H _c	10,4	geniş	1
H ₄	6,6	ikili	1
H ₃	5,7	çoklu	1
H _a	2,5	çoklu,geniş	1
H _b	1,8	çoklu,geniş	2
H ₅ (kullanılmamış)	7,2	ikili	0,45



Tablo 21: Poli-(5-sulfonato) 2-vinilfuranın ¹H NMR Ş.pektrumu

Ekte sunulan spektrumda görülebilecek bir ayrıntı da furan H₃ ve H₄ protonları arasında 0,7 σ lık bir kimyasal kayma farkı olmasıdır. Bu fark P2VF nın kendisinde sadece 0,4 σ olmasına rağmen furan halkasının 5 pozisyonunda elektron çekici bir sulfonik asit grubu takılması sonucu H₃ ve H₄ protonları birbirlerinden oldukça farklı bir manyetik ortama girmekte ve aralarındaki kimyasal kayma farkı artmaktadır. Sulfonik asit (H_c) protonuna ait tepecik sabit bir kimyasal kayma değerinde değil, 10,0 - 11,5 σ değerleri arasında konsantasyona bağlı olarak değişen kimyasal kayma göstermektedir. Bu davranış, karboksilik asit protonunun davranışı ile aynıdır.

Tablo 22 de özetlenen kızılötesi spektrumundan bileşik hakkında ek bilgiler elde etmek kabildir. Özellikle 1200 cm⁻¹ de görülen SO₂- grubuna ait soğurum dikkati çekmektedir. Bileşiğin aşırı su kapıcı özelliği spektrumdaki 3400 cm⁻¹ deki OH soğurumuna sebep olmaktadır. Furan halkasının olağan soğurum tepeciklerinin görülmesi, bileşiğin büyük bir kısmında furan halkalarının bozulmamış olduğunu kanıtlamaktadır.

Gözlenen Tepecik Konumu (cm ⁻¹)	Beklenen Tepecik Konumu (cm ⁻¹)	Tanım
3400	3450	-OH Gerilim.
2950	2920	C-H Gerilim.
1600	1610	C-C Gerilim.
1500	1500	Furan C-H
1220	1240	C-O-C Asimetrik Gerilim.
1200	1200	SO ₂ Asimetrik Gerilim.
1030	1050	SO ₂ Simetrik Gerilim.

Tablo 22 Poli-(5-sulfonato), 2-vinilfuranın Kızılötesi Spektrumu

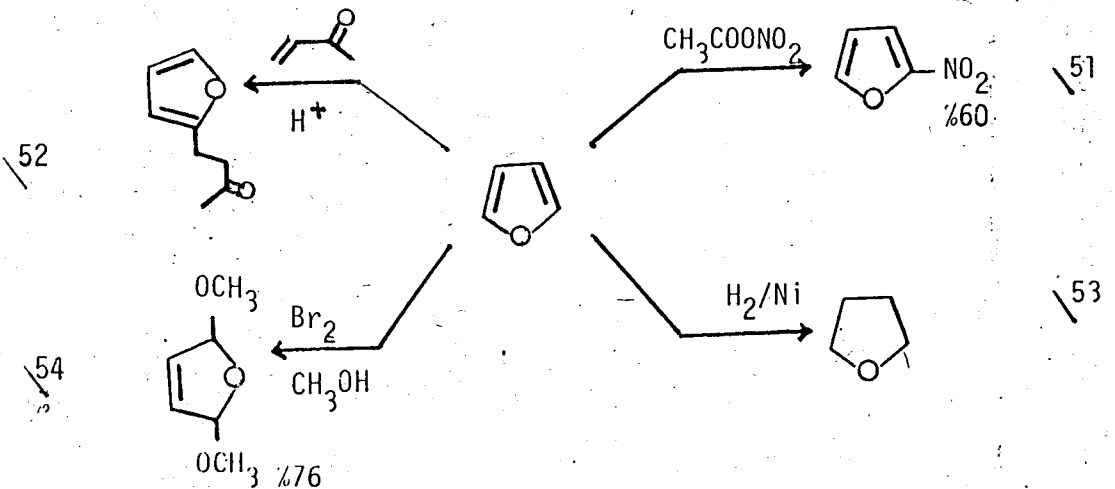
2.2.8) P2VF NİN BAŞARISIZ REAKSİYONLARI

Bu bölümde P2VF nin araştırma sırasında denenilen fakat türlü nedenlerle başarılı olmayan reaksiyonlarına kısaca değinilmektedir. Bu sentezlere çalışma sırasında büyük bir çaba ve zaman harcanmasına rağmen anlamlı bir ürün elde edilememiştir. Bu nedenle spektral bulgular ve diğer ayrıntılar burada belirtilmemektedir.

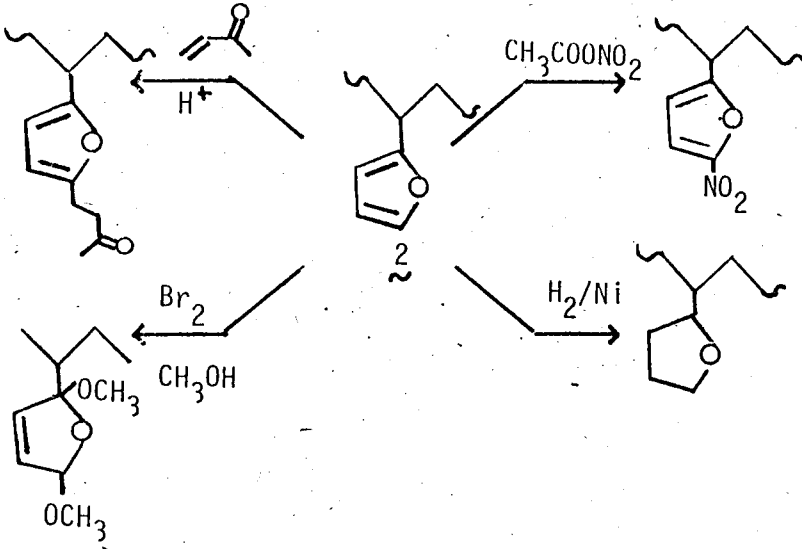
A) P2VF nin nitratlanması: Furan halkalarının nitratlanmasında kullanılan ıvımlı bir reaktif olan asetonitrat kullanılarak değişik şartlar denenmiştir.⁵¹ -20°C sıcaklıkta hiçbir reaksiyon elde edilememiş, daha yüksek sıcaklıklarda ise furan halkasının açılması sonucu tanımlanamayan ürünler elde edilmiştir.

- B) P2VF nın hidrojenlenmesi : Furan halkalarının doyurulması ve poli-2-viniltetrahydrofuran elde etmek için yapılan bu reaksiyon Pt/ Amyant katalistle atmosferik basınçta hidrojen kullanarak denenmiş fakat istenilen ürün elde edilememiştir. ⁵³ elde değişik hidrojenleme katalistlerinin bulunmaması bu reaksiyonun gerektiği titizlikte incelenmesine olanak vermemiştir.
- C) P2VF nın metil vinil keton ile alkillenmesi: Metil vinil ketonun asit ortamda furan halkaları ile değiştirme reaksiyonuna girdiği bilinmektedir. ⁵² P2VF da p-toluen-sulfonik asitin katalitik etkisi ile denenilen bu reaksiyon sadece metil vinil ketonun aldol reaksiyonu ile sonuçlanmış beklenen ürün elde edilememiştir.
- D) P2VF nın yükseltgen ortamda metanolizi: Furan halkasının çok kullanışlı bir reaksiyonu olan ve Br_2/CH_3OH ile yapılan yükseltme-asetalleme reaksiyonu ⁵⁴ P2VF da başarılı olmamıştır. En büyük sorun P2VF nın metanoldeki çok kısıtlı çözünürlüğüdür.

Yukarıda kısaca bahsedilen reaksiyonlar alçak moleküler ağırlıklı furan bileşiklerinde çok başarılı reaksiyonlardır. Şema 41 bu reaksiyonları özetlemektedir.



Aynı reaksiyonlar P2VF na da uygulanmış fakat başarısız olmuştur. Planlanan bu sentezler ve beklenen ürünler Şema 42 de özetlenmektedir.



Şema 42.

2.2.9.) SONUÇ

Bu çalışmada furan halkasının bilinen zengin organik kimyası P2VF a uygulanarak polimer zincirine takılı furan halkalarının reaksiyonları incelenmiştir. Yapılan çalışma sonunda P2VF nın maleik anhidrid ile verdiği Diels Alder katılma ürünü (3), aseton ile verdiği çapraz bağlanma ürünü(7), asidik hidroliz ürününün (5) 2- 4 dinitrofenilhidrazin türevi(6) ve furan 5-formil (8), 5-bromo (9) ve 5-sulfonat (10) türevleri olan yeni polimerler ilk kez sentez edilmiştir.

Çalışmanın her adımında polimer reaksiyonlarının kendine has çözünürlük, düşük verim, reaksiyona kısmen girme, saflaştırma güçlükleri, spektral analizde sorunlar gibi zorluklar ve kısıtlamalarla karşılaşmış fakat sentetik organik kimyanın tekniklerini inatla deneme sonucu bu zorluklar aşılmıştır. Bazı reaksiyonlar (Bkz. Bölüm 2.2.8) alçak moleküler ağırlıklı furan türevlerinde çok başarılı olmalarına rağmen, yüksek molekül ağırlıklı P2VF da zincire takılı furan halkalarında başarısız olmuşlardır.

P2VF nın ticari bir kullanım alanı bulamamış olması havadaki kararsızlığından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada P2VF nın "hava" ile reaksiyonu kantitatif olarak belgelenmiş ve havada kararlı olan türevleri sentez edilmiştir. Öte yandan viskoz bir sıvı olan P2VF nın çapraz bağlanması ilk kez başarılmış ve bu çapraz bağlanma ürününün değişik çözücülerde şişme davranışı etraflıca incelenmiştir. Elde edilen yeni polimerlerin bazıları fiziksel özellikleri açısından çok ümit verici polimerler olmuştur.

En önemli katkı olarak bu çalışma polimer reaksiyonları konusunda yazara zengin bir tecrübe kazandırmıştır.

3.) DENEYSEL BÖLÜM

3.1.) GENEL :

Bu çalışmada ¹H NMR spektrumları Varian T60A spektrometresinde; kızılötesi spektrumları Perkin Elmer Model 237 spektrometresinde ve erime dereceleri Britolscope Hot Stage mikroskopik erime derecesi aygıtında alınmıştır. ¹H NMR spektrumlarında kimyasal kayma δ , ppm birimleriyle gösterilmiş, iç standart olarak tetrametilsilan,aseton veya kloroform; çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır. NMR spektrum tablolarında tepecikler, birli (singlet), ikili (doublet), üçlü(triplet) ve çok katlı (multiplet) olarak ifade edilmiştir. Azot altında yapılan işlemler Fischer eldivenli kuru kutuda yapılmış; çözücüler Büchi Mini Rot-Evaporator yardımıyla uçurulmuştur.

Furaldehit Aldrich Kimyasal Maddeler Şirketinden alınmış ve vakum damıtması ile saflaştırılarak kullanılmıştır. Malonik asit Merck firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır. Diğer çözücü ve reaktiflerin saflaştırılması geçtiği bölümde açıklanmıştır.

3.2.) 2 - FURANAKRİLİKASİT

Bu bileşik Raman'ın yöntemi aşağıdaki şekilde değiştirilerek sentez edilmiştir.⁵⁵ 48,0 g furfural (0,5 mol, yeni damıtılmış, K.N. 167°C/1 at, 58°C/13 mm), 52,0 g malonik asit (110°C da 8 saat kurutulmuş, 0,5 mol) ve 24 ml pridin (KOH boncuk üzerinde 24 saat kurutulmuş) 500 ml tek boyunlu balonda karıştırıldı. Su banyosunda 80°C da iki saat tutulduktan sonra soğutuldu, 50 ml su eklendi ve NH₄OH ile alkalın yapıldı. Karışım süzüldü ve inceltik HCl ile asit yapıldı.ve yavaş yavaş soğutulması sonucunda açık sarı iğnecikler halinde ürün elde edildi. Ürün süzüldü, suyla yıkandı ve 1:1 Alkol-su ortamında yeniden billurlaştırıldı. Süzülen açık sarı billur havada kurutuldu. 60,0 g(0.43 mol) Verim %86, E.N. 138°C (Literatür değeri

141°C)

3.3.) 2- VINILFURAN (1)

500 ml üç boyunlu balon, yan koyulmuş bir damıtıcı, termometre ve mekanik karıştırıcıdan oluşan aygıt kuruldu. Hafif ısıtma ve karıştırmayla 60 g (0.43 mol) 2-furanakrilik asit, 250 ml yeni damıtılmış kinolinde çözüldü. (Kinolin K.N. 102- 104⁰/15 mm, Literatürde K.N. 114⁰/17 mm) Karışıma 5 g CuSO₄ eklendi ve ısı yavaş yavaş arttırıldı. Kap ve balon sıcaklığı 220 ve 97⁰C ulaştığında açık sarı bir sıvı damıtılmaya başladı. 3,5 saat devam eden damıtma sonucu elde edilen ürün Na₂SO₄ ile kurutuldu ve mikro damıtma aleti ile yeniden damıtıldı. KN 91⁰C da alınan renksiz sıvı ürün 27.0 g ağırlığında idi. (0.29 mol, verim % 68) 2- vinilfuran'ın spektrumları Tablo 1 ve 2 de özetlenmiştir. Ürün azot altında, buzdolabında hiçbir bozulmaya uğramadan muhafaza edilebilir.

3.4.) POLİ-2-VINILFURAN (P2VF, 2)

1,0 g yeni damıtılmış 2- vinilfuran ve 30 mg benzoyl peroksit bir ampulde karıştırıldı. Sıvının içinden 5 dakika azot geçirilerek oksijenden arındırıldı ve ampul vakum altında boynu eritilerek mühürlendi. Ampul patlamaya karşı gerekli önlemler alınarak 180⁰C da fırına yerleştirildi. Renksiz sıvının yavaş yavaş kırmızılaştığı görüldü. 8, 24 ve 36 saatlerde alınan örneklerde hala reaksiyona girmemiş monomer olduğu NMR spektrumu ile tesbit edildi. 48 saat sonunda ise monomerin tamamen kullanılmış olduğu görüldü. P2VF karmızı viskoz bir sıvı olarak elde edildi ve uçucu ürünlerden ayırmak için 60⁰C da 1 mm basınçta 3 saat muhafaza edildi. Ürün kloroformda çözüldü ve alkol eklenerek varısı çekeltildi. Çökelen kısım yüksek moleküler ağırlıklı, çökelmeyen kısım alçak moleküler ağırlıklı P2VF

olarak tanımlandı. Toplam 0.92 g :, verim % 92 P2VF nın spektral tanımlanması Tablo 5 de özetlenmiştir.

3.5.) P2VF NIN POLIAKRİLİK ASİTE YOKSELTİLMESİ

0,15 g (1.5×10^{-3} mol furan) P2VF 4 ml benzende 20 ml tek boyunlu balon içinde çözüldü. 0.45 g (4.5×10^{-3} mol) $KMnO_4$ 5 ml suda çözüldü ve $80^\circ C$ de yağ banyosunda ısıtılan benzen P2VF çözeltilisine 1 saat içinde eklendi. İki faz birlikte manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ortama 1,5 ml etanol eklenerek fazla permanganat indirgendi ve asetik asit kokusu duyuldu. Reaksiyon sonunda bol miktarda kahverengi MnO_2 çökeltisi oluştu. Bu çökelti 3 kere, ılık suyla yıkandı, süzülde ve su reaksiyon karışımına geri eklendi. Su-benzen karışımı vakum altında derişik hale getirildi ve karışıma 4 ml etanol ve 2 ml %3 HCl eklendi. Beyaz bir çökelti oluştu. Çökelti filtre kağıdını tıkadığı için santrifujle ayrıldı ve 2 kere etanol ile yıkandı ve kurutuldu. 0.18 g poliakrilik asit elde edildi. Bu örnek su, etanol ve dioksanda çözülmekte, karbontetraklorür, benzen, aseton ve pentanda çözülmemektedir. Örneğin gerçek bir poliakrilik asitle spektral karşılaştırılması Tablo 7 de gösterilmiştir.

3.-.) P2VF NIN HAVA İLE REAKSİYONU

Şekil 1 de gösterilen basit bir cıvalı gaz hacim ölçme aleti yapıldı. Boru bağlantılarından hava kaçmadığını saptamak için 48 saat 20 cm basınçta tutuldu. Basıncın düşmediği gözlemlendi.

- A) P2VF fazla reaktif olarak : 0,8 g P2VF nın 44,2 ml hava ile reaksiyonu sonucu 10,2 ml havanın kullanıldığı gözlemlendi. Bu oran deneysel hata içinde havanın 1/5 inin kullanıldığını ve oksijen bittiğinde reaksiyonun durduğunu göstermektedir.

B) Oksijen fazla reaktif olarak : 0.084 g ($9 \times 10^{-4} \text{ mol}$ furan) P2VF 48 saat içinde $19,4 \text{ ml}$ hava soğurdu. Bu miktardan furan : O_2 mol oranı $1:0.97$ olarak hesaplandı. P2VF örneğinin geometrik şeklinin soğurulan oksijen miktarını etkilediği gözlemlendi: Örnek ince bir tabaka halinde olursa P2VF: O_2 mol oranı yukarıdaki gibi $1:1$ oranına yaklaşmaktadır.

3.7.) P2VF NİN MALEİK ANHİDRİD İLE DIELS-ALDER REAKSİYONU

A) 1 Ekuvalan maleik anhidrid :

3 Boyunlu 50 ml balonda $0,20 \text{ g}$ alcağ moleküler ağırlıklı P2VF ($2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ furan) ve $0,20 \text{ g}$ maleik anhidrid ($2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 30 ml kloroformda azot altında karıştırıldı. 20°C da iki saat karıştırıldıktan sonra açık kahverengi bir çökelti elde edildi. Çökelti iki kere ılık kloroformla yıkandı ve havada kurutuldu. $0,34 \text{ g}$ beyaz toz halinde katılma ürünü 3 elde edildi. Verim: %83 E.N. $165 - 160^\circ \text{C}$ (Bozulma). Ürün 3 ün ^1H NMR ve kızılötesi spektrumları Tablo 9 ve 10 da özetlenmiştir.

B) 1/100 Ekuvalan maleik anhidrid :

Yukarıdaki deney $0,002 \text{ g}$ maleik anhidrid ve $0,2 \text{ g}$ P2VF kullanılarak mühürlü tüpte tekrarlandı. Karışım 110°C da 4 saat tutuldu. Reaksiyon sonunda P2VF hiçbir değişikliğe uğramaksızın geri kazanıldı. Bu deney benzen, toluen, karbontetraklorür ve etil eterde 40° ve 110°C da tekrarlandı. Hiçbir denemede beklenen ürün elde edilemedi.

3.8) P2VF NIN ASİT ORTAMDA HİDROLİZİ

- A) 50 ml tek boyunlu balonda 0,94 g P2VF , 20 ml benzen, 1 ml H₂O ortamında çözüldü. Karışıma bir spatül ucu p-toluensulfonik asit eklendi, oda ısısında, manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 20 dakika içinde kahverengi bir çökelti elde edildi. Benzen katı 50 ml % 4 NaOH çökeltilisi ile yıkandı, kurutuldu ve uçuruldu. Elde edilen kahverengi tozun dimetil sülfoksit, nitrobenzen, kloroform, dimetilformamid ve asetonunda çözülmediği gözlemlendi. KBr tabletle alınan kızılötesi spekturumunda karbonil soğurumu görülmedi.
- B) Aynı deney çözücü olarak aseton-su ve dioksan-su ortamlarında yapıldı, sonuç değişmedi.
- C) Aynı deney fazla etilen glikollü ortamda tekrarlandı. 0,4 g P2VF , 50 ml benzen ve 4,0 g etilen glikolde çözüldü. Ortama 20 adet aktive edilmiş moleküler elek (su çekici) ve bir spatül ucu p-toluensulfonik asit eklendi, dik konulmuş bir damıtıcı ile 4 saat kaynatıldı. 10 dakika sonra kahverengi, hiçbir çözücüde çözülmeyen bir çekilti elde edildi. Çökelti su ve asetonla yıkandı, kurutuldu. KBr tabletle alınan kızılötesi 1660 cm⁻¹ de α β doymamış karbonil grubu ve 3650 cm⁻¹ de hidroksil grubuna ait tepecikler dışında anlamlı bir tepecik göstermedi.
- D) Aynı deney fazla 2-4 dinitrofenilhidrazinli (24 DNP) ortamda tekrarlandı. 50 ml tek boyunlu balonda 10 ml H₂O, 20 ml %95 etanol, 15 ml derişik H₂SO₄ ve 1.0 g 24DNP karıştırıldı. 10 ml dioksanda çözülmüş olan 0,2 g P2VF damla damla ortama eklendi. Bir dakika içinde sarı bir çökelti oluştu. P2VF eklendikçe çökeltinin miktarı arttı. Çökelti süzüldü, benzen ile iki kez yıkandı. ve havada kurutuldu. 0,45 g 24DNP türevi (6) elde edildi. Ürün hiçbir çözücüde çözülmemekte ve 300°C a kadar erimemektedir. Tablo 12 ürünün spektrumunu göstermektedir.

3.9) P2VF NIN ASETON İLE ÇAPRAZ BAĞLANMASI

0,94 P2VF (1×10^{-2} mol furan) 10 ml dioksanda çözüldü. 0,06 g (1×10^{-3} mol, 1/10 ekuvalan) aseton karışıma eklendi. Oda ısısında 4 saat karıştırıldığında hiçbir reaksiyon olmadı. Karışıma 1 damla %35 HCl eklendi. ve 20 dakika içinde renk sarıdan kahverengiye dönüştü. Oda ısısında 16 saat karıştırıldığında kahverengi bir çökelti elde edildi. Çökelti süzülüp, 3 kere suyla yıkanarak HCl ve fazla asetonundan arındırıldı, azot altında kurutuldu. 0,81 g çapraz bağlanmış P2VF (7) elde edildi. Ürünün hiçbir çözücünde çözülmediği fakat kloroform, asetonitril ve nitrobenzende şiştiği gözlemlendi. Bu şişme davranışı Tablo 15 de özetlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonunun NMR tüpünde yapılması ile çökeltme başlayana kadar olan süre içinde Tablo 13 de özetlenen NMR spektrumu alındı. Ürünün kızılötesi spektrumu Tablo 14 de görülmektedir.

3.10) ÇAPRAZ BAĞLANMIŞ P2VF NİN ŞİŞME ÖZELLİKLERİ :

Çapraz bağlanmış P2VF örneğinden jiletle muntazam dik-dörtgen prizmalar kesildi. Bu örnekler kurutulup tartıldı ve yürüyen mikroskopla boyları ölçüldü. Örnekler petri kapları içinde değişik çözücülere konuldu ve 4, 24, 40, 65, 80 ve 102 ci saatlerde boyları ölçüldü. Bulgular Tablo 15 de özetlenmiştir.

3.11) P2VF NİN VILSMEIER REAKSIYONU İLE FORMİLLENMESİ

15 ml üç boyunlu balonda 0,75 g dimetil formamid (DMF) (1×10^{-2} mol) ile 1,5 g POCl_3 ($1,5 \times 10^{-2}$ mol) -10°C da yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 1,0g P2VF (10^{-2} mol furan) 0,5 g DMF karışımı viskoz bir sıvı olarak 5 dakika içinde ortama eklendi. Toplam 10 dakika karıştırıldıktan sonra sıcaklık yükseltilmeksizin 5 ml buzlu su eklendi.

Çökelen kahverengi katı süzüldü, spatül ile küçük parçalara ayrıldı ve 10 ml su, 5 damla 2N NaOH karışımı ile ve sonra da, 10 ml su ile yıkandı, süzüldü ve azot altında kurutuldu. Ürün 5 ml kloroformda 3 saat karıştırılarak çözüldü ve 2 ml etanol eklenerek çöktüldü. Yeniden süzüldü ve kurutuldu. 0,3 g açık kahverengi, lastik gibi yumuşak bir madde olan Poli-(5- formil) ; 2 - vinilfuran (8) elde edildi. Yumuşama sıcaklığı 70°C olarak saptandı. Tablo 17 de gösterilen spektral analiz üründe toplam furan halkalarının % 75 inin formillenmiş olduğunu gösterdi

3.12) POLI-(5-BROMO), 2-VİNİL FURAN (9)

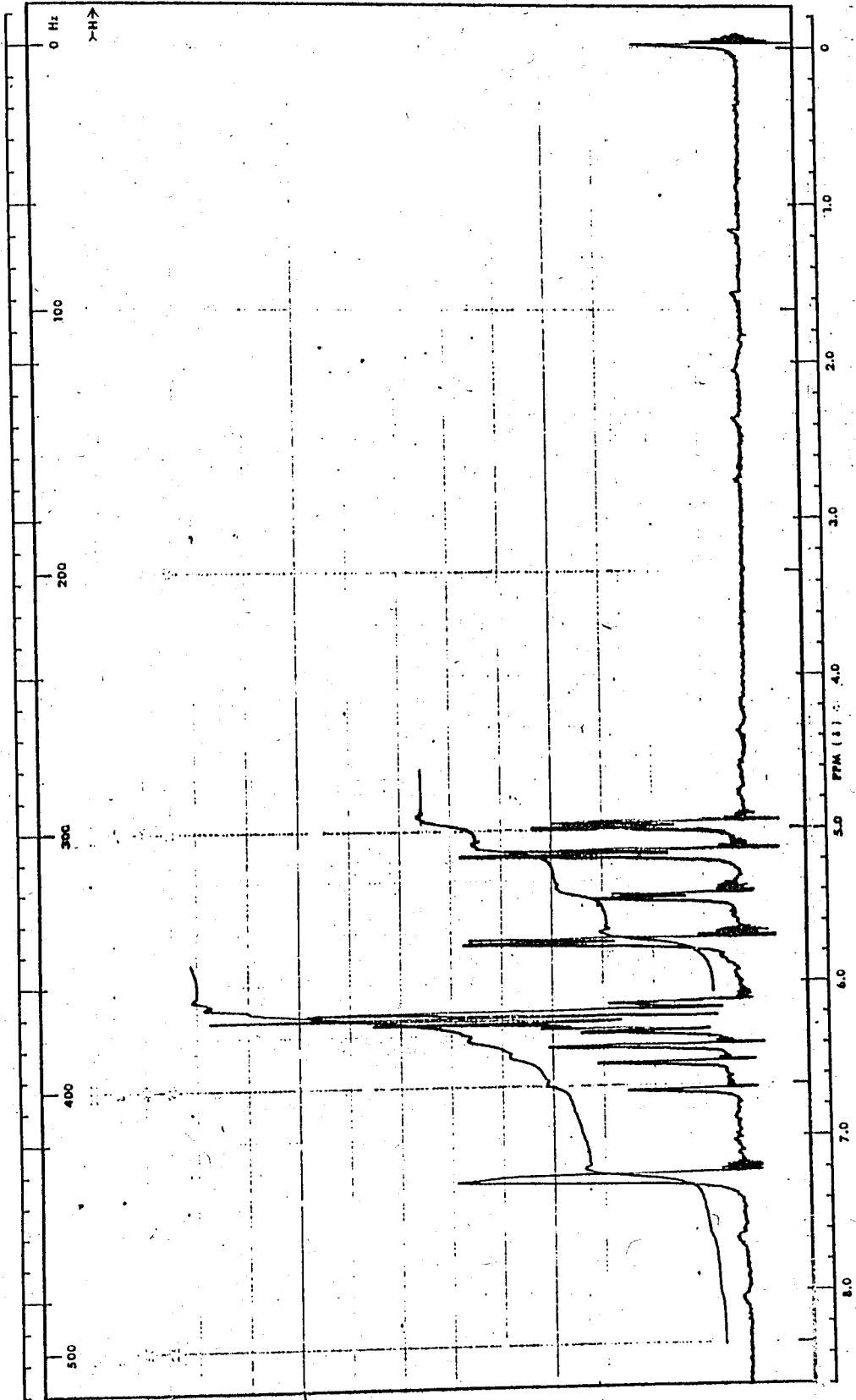
0.85 g P2VF (9×10^{-3} mol furan) 50 ml balon içinde 10 ml dioksanda çözüldü. Tuzlu buz ile - 20°C sıcaklığa düşürülen bu karışıma damla damla 0,63 g brom ve 5 ml dioksan karışımı eklendi. Brom rengi açıldı, karışım sarı-kahverengi bir renk aldı. Reaksiyon sonunda karışıma 30 ml su eklendi ve polimer çöktüldü. Örnek 3 kez kloroformda çözülüp metanol ile çöktülerek saflaştırıldı ve vakum altında kurutuldu. Verim : 0,40 g, kahverengi macun kıvamında bir katı elde edilmiştir. Tablo 19 ve 20 ürünün spektral özelliklerini vermektedir.

3.13.) POLI-(5-SULFONATO), 2 - VİNİL FURAN (10)

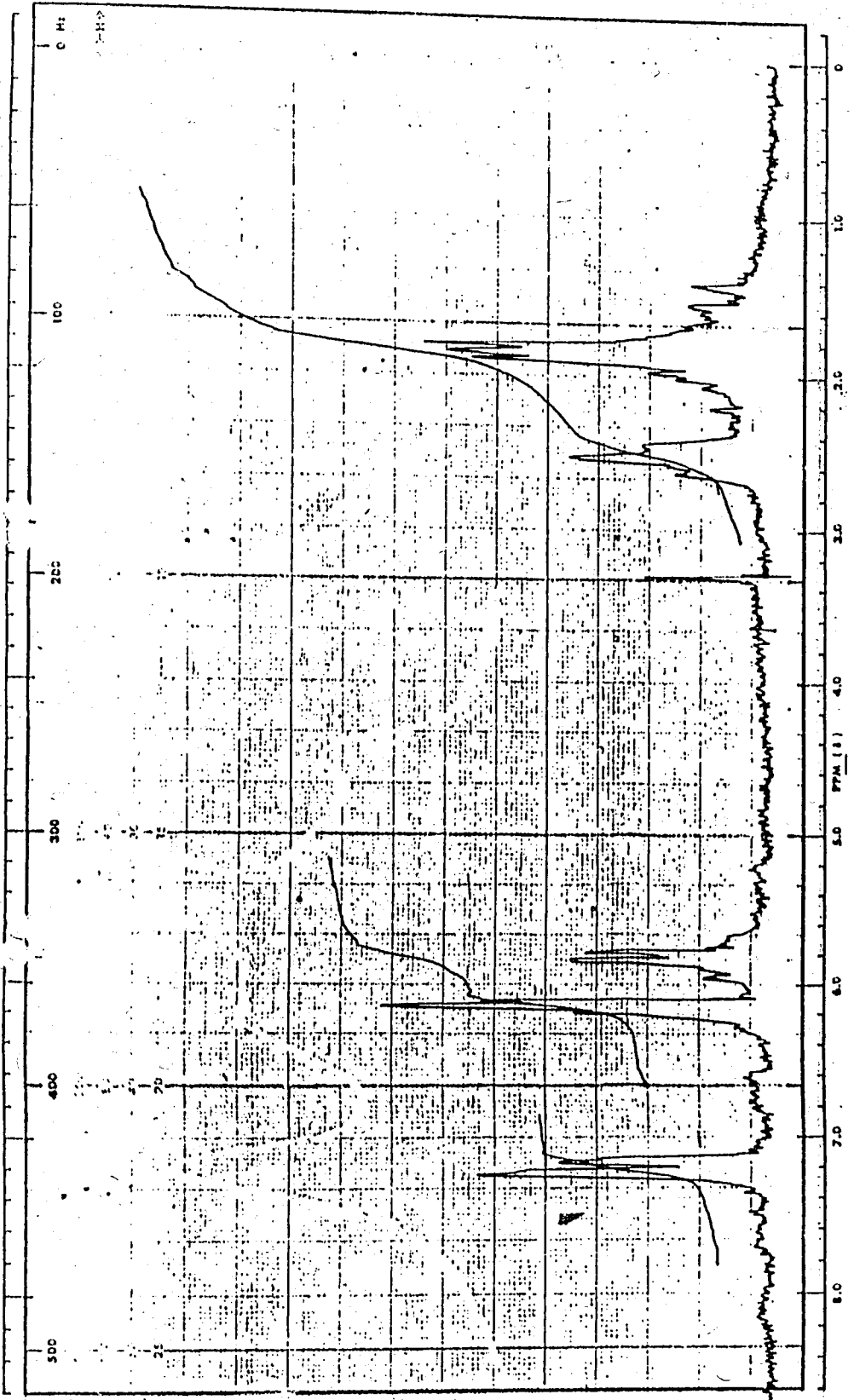
0,95 g P2VF (10^{-2} mol furan) ve 1,6 g piridinyum sulfonat ⁴⁹ 100 ml tek boyunla balonda 60 ml tetraklor etilende karıştırıldı. 100 - 110°C arasında 8 saat tutuldu, piridinyum sulfonatin yavaş yavaş çözüldüğü gözlemlendi. Bu süre sonunda karışım soğutuldu, 50 ml su ile yıkandı, geri kalan organik fazdan çözücü uçuruldu lastiksi, su kapıcı (higroskopik) bir katı elde edildi. (1,5 g) Bileşiğin spektral özellikleri Tablo 21 ve 22 de gösterilmektedir.

BÖLÜM 4. EKLER

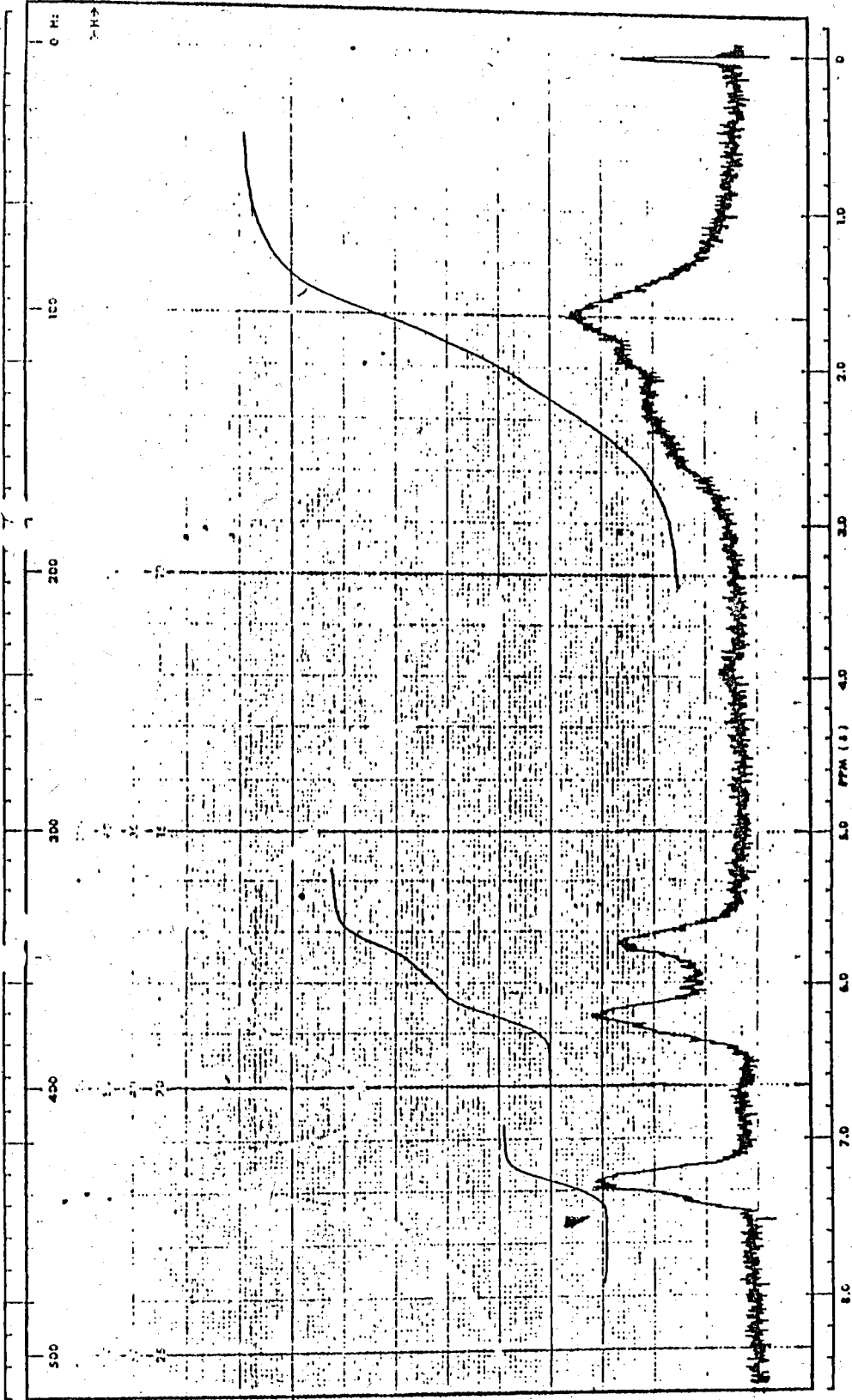
4.1. ¹H NMR SPEKTRUMLARI



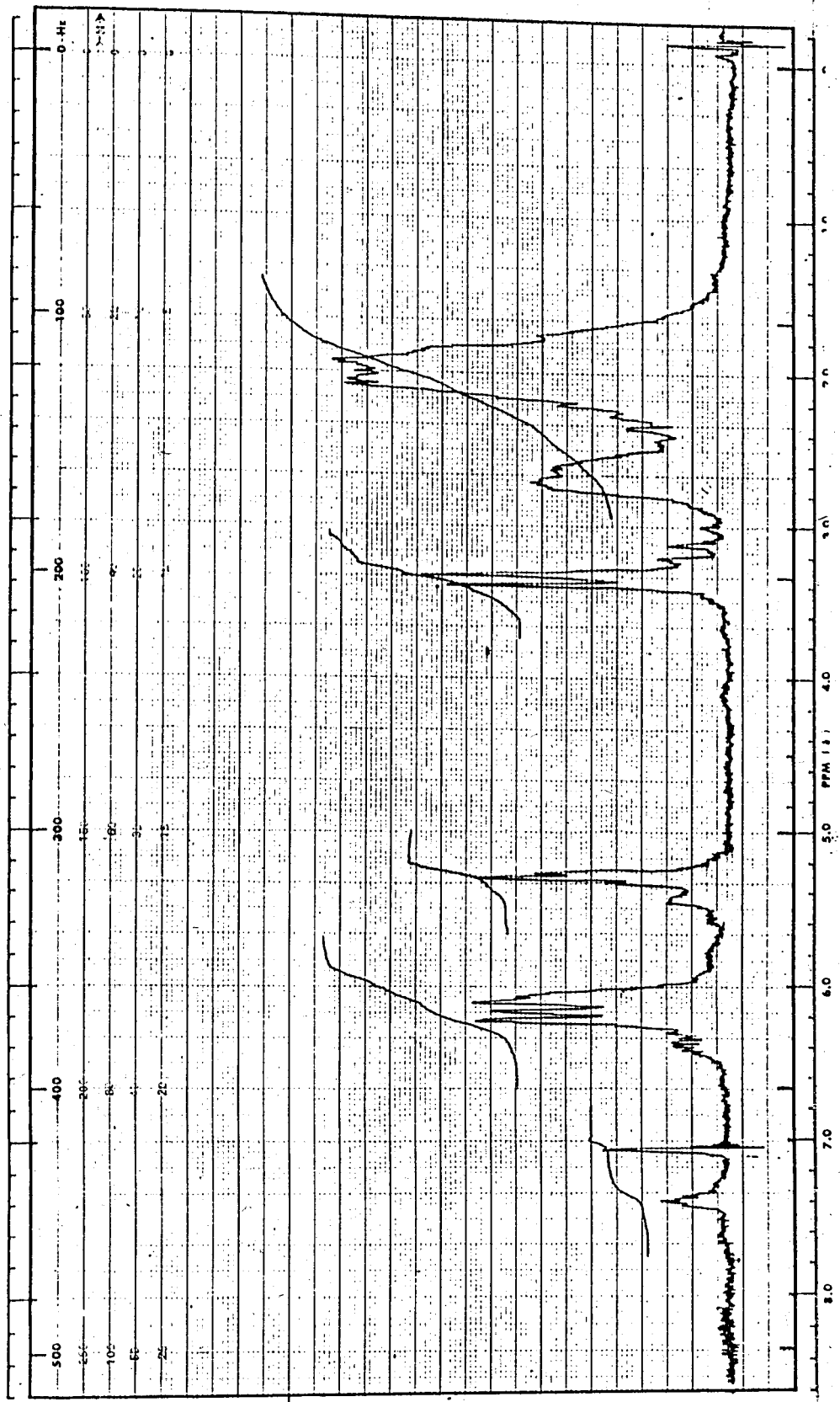
1.) 2-Vinilfuran (I)



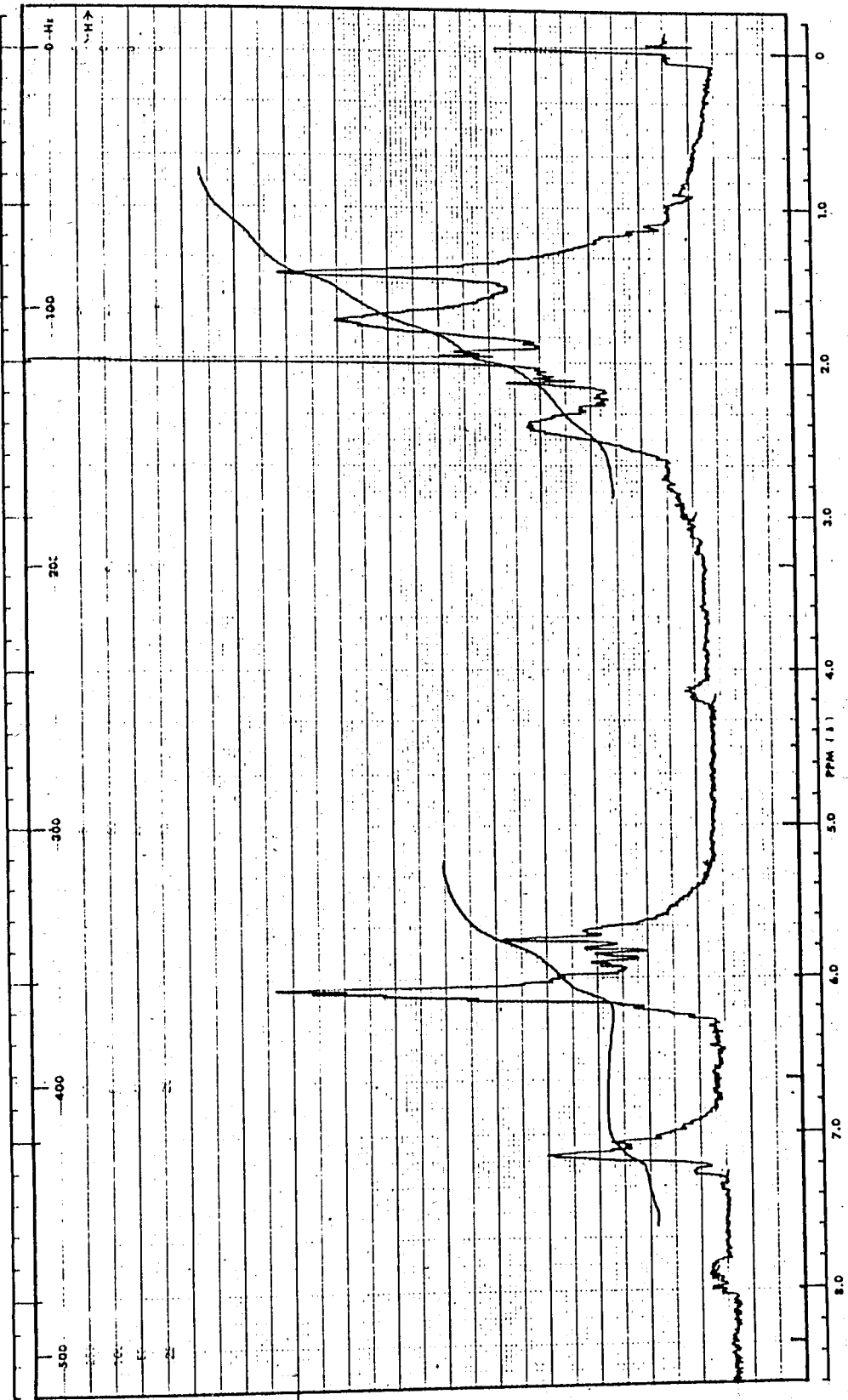
(2) Polü-2-vinilfuran (2) (Alçak Moleküler Ağırlık)



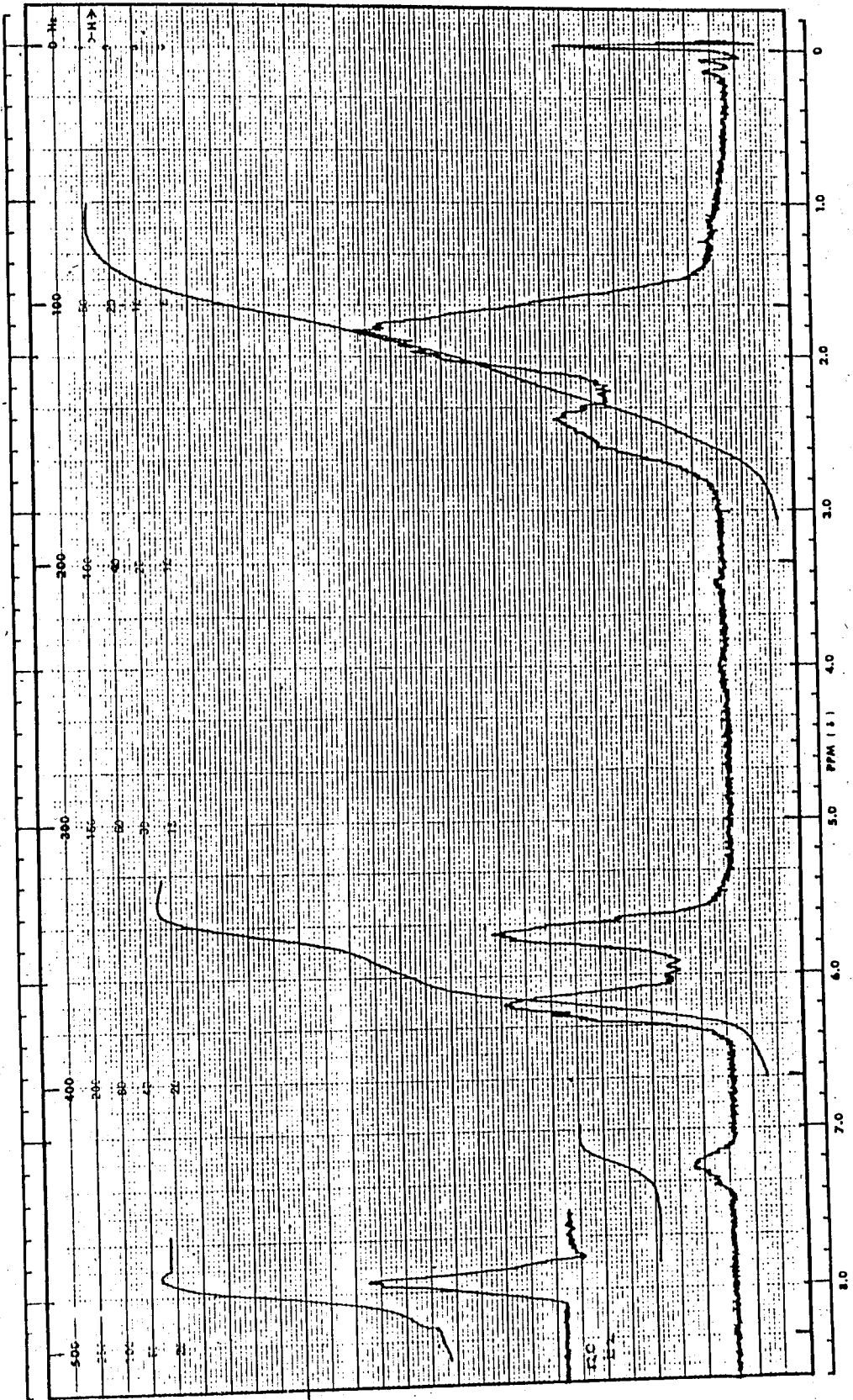
3.) Poli-2-vinilfuran (2) (Yüksek Moleküler Ağırlık)



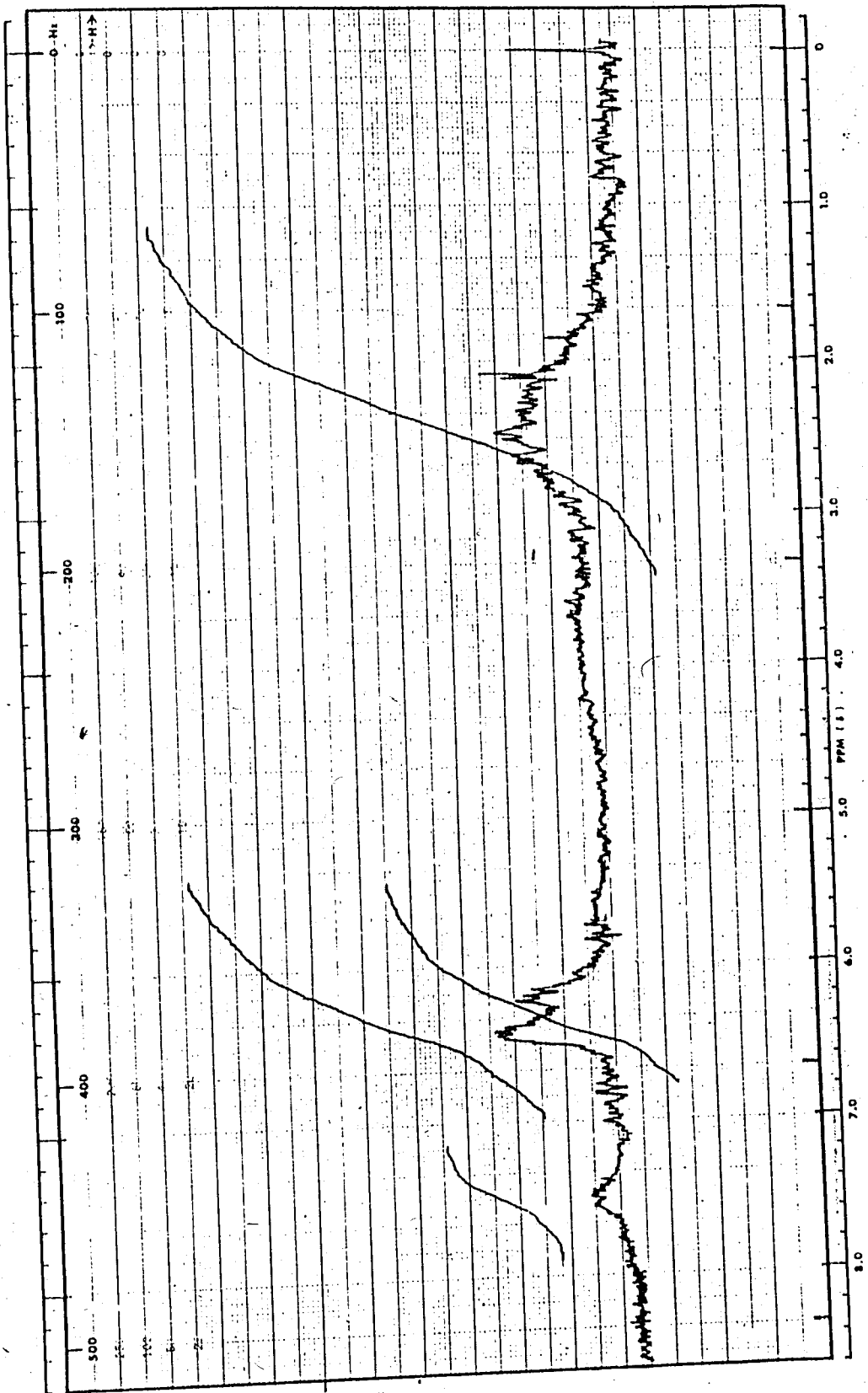
4.) Poli-2-vinilfuran-Maleik Anhidrid Katılma Ürünü (3)



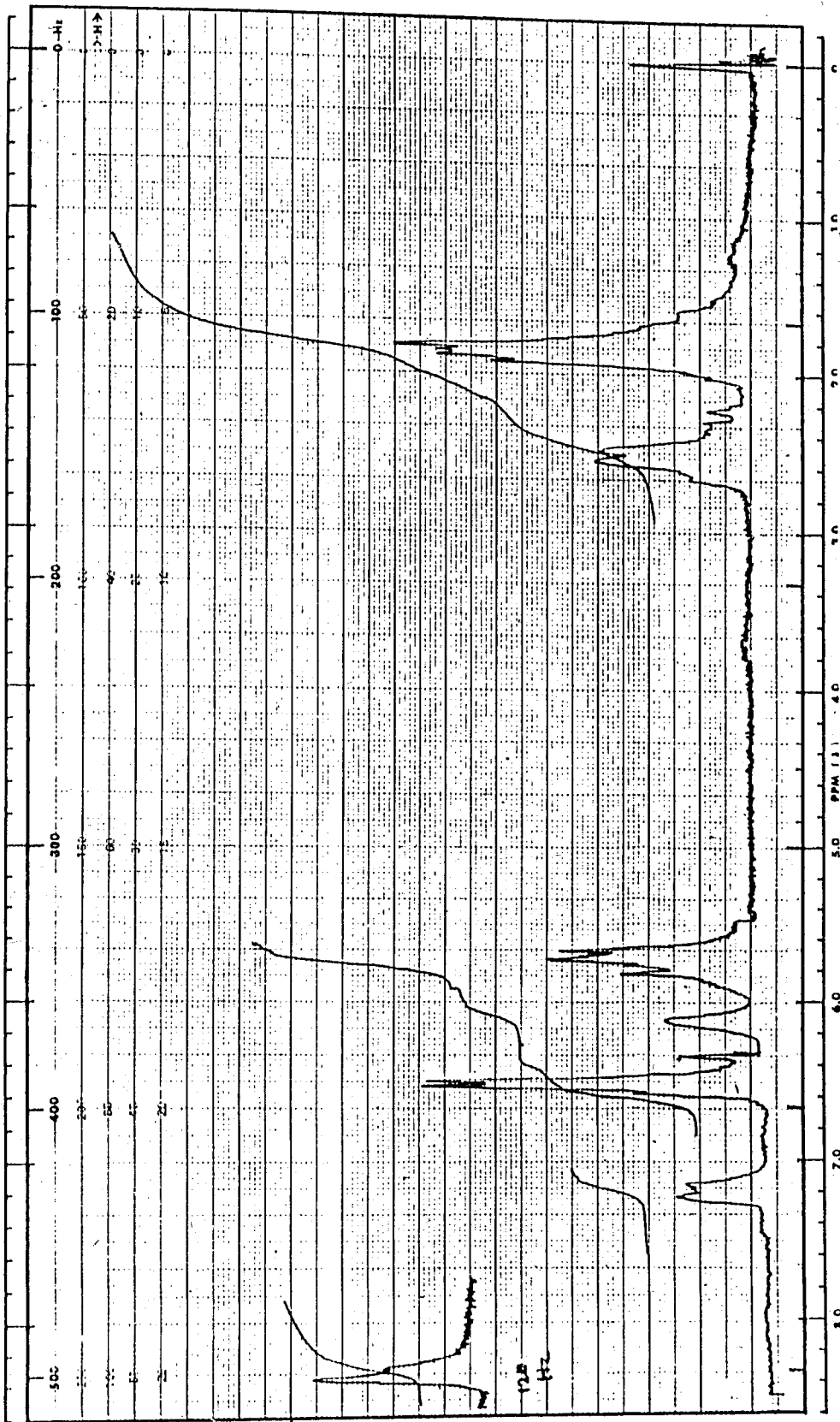
5.) Poli-2-vinilfuran-Aseton Bağlanma Ürünü (Z)



6.) Poly-(5-formyl), 2 - vinylfuran (8)

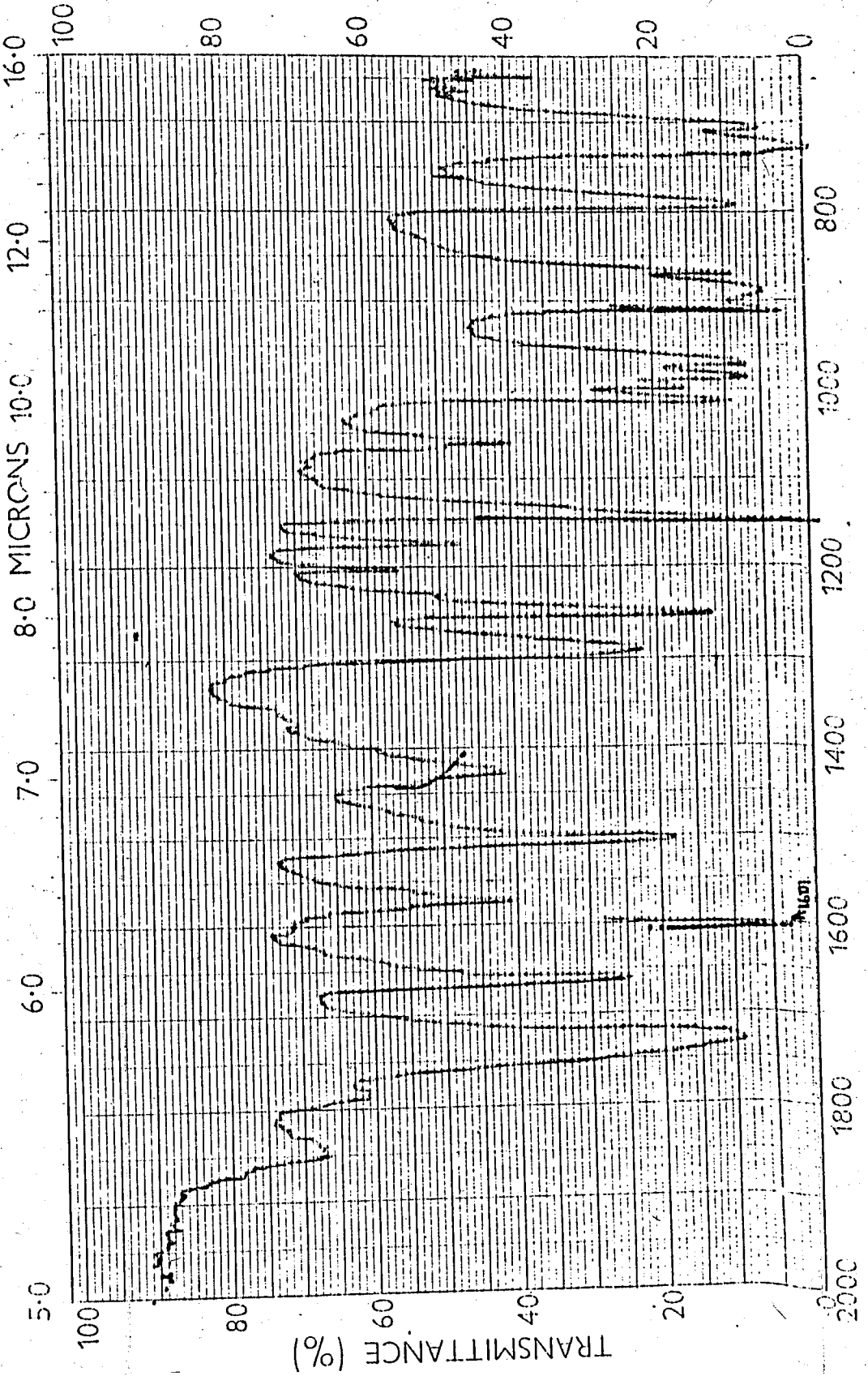


7.) Polí - (5-Bromo), 2-vinilfuran. (9)

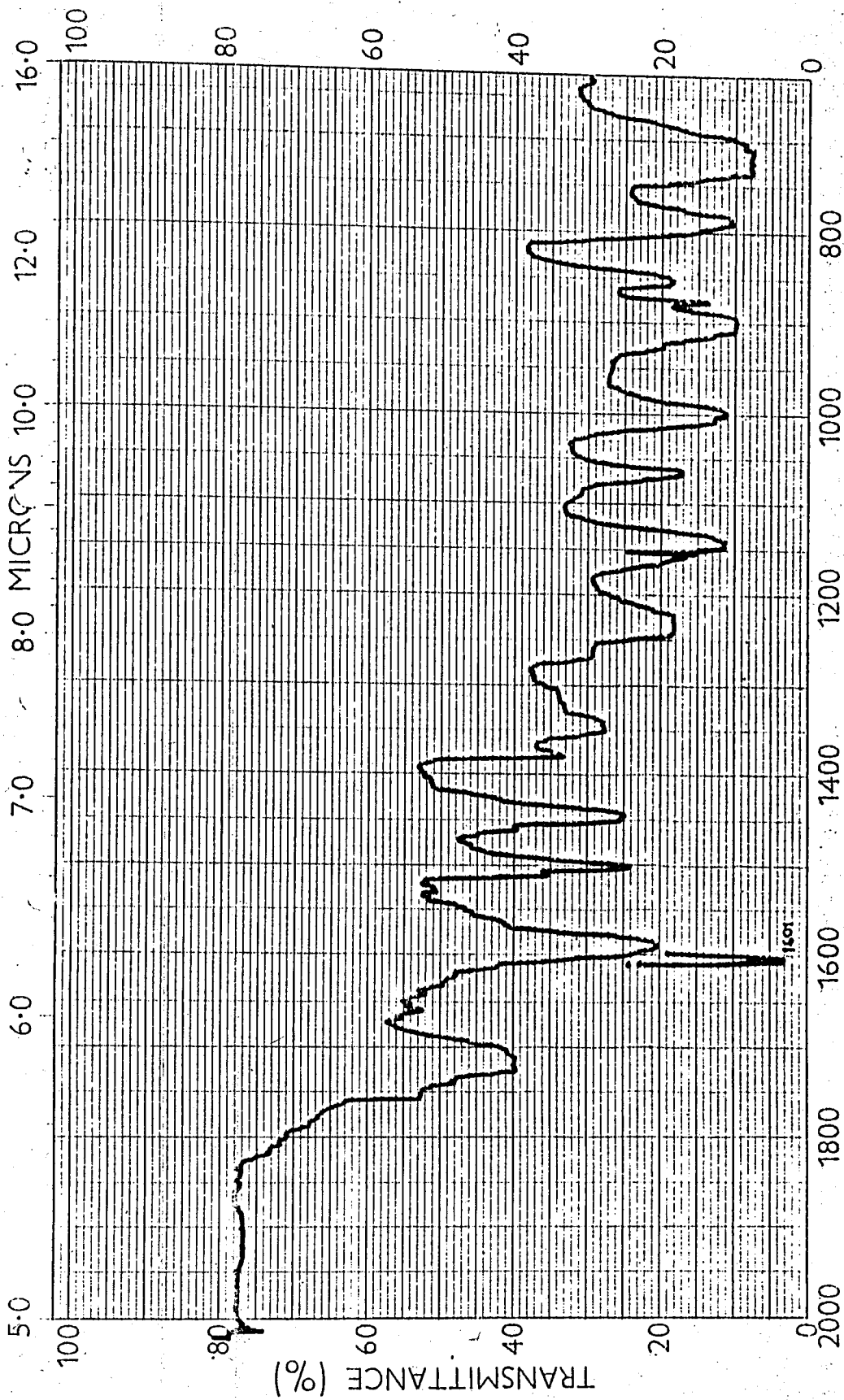


8.) Poly-(5-sulfonato)2-vinilfuran (19)

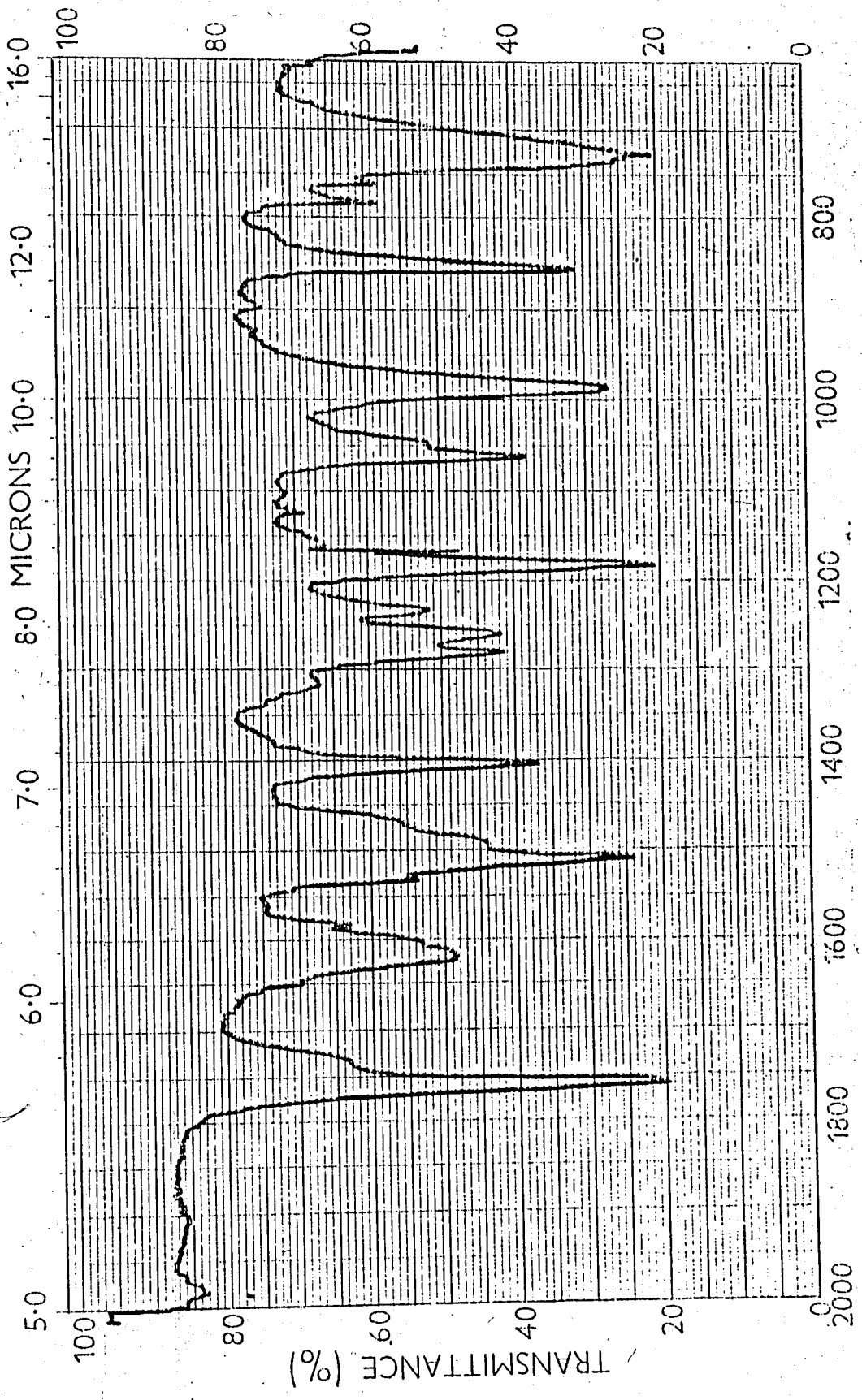
4.2. KIZILÖTESİ SPEKTRUMLARI



9.) 2-vinilfuran (I)



10.) Poli-2-vinilfuran (2)



11.) Poly-(5-Bromo)-2-vinylfuran (9)

BÖLÜM 5. KAYNAKLAR

- 1.) L.Paquette, "Modern Heterocyclic Chemistry", W.A.Benjamin Inc., 1968. s. 104.
- 2.) R.M.Acheson, "An Introduction To The Chemistry of Meterocyclic Compounds".
Wiley Int. New York, 1967,(Sayfa 94).
- 3.) P.Vutinova ve MKuton, J.Appl.Chem U.S.S.R., 14,181,(1941). (Chem. Abs.36: 1604)
- 4.) R.Paul ve S.Tselitchef, Bull. Soc. Chim.Fr., 453,(1947).
- 5.) R.Alvarez v.d., Revista Cenic (Cuba), 5, 179, (1974).
- 6.) C.Aso ve T.Kunitake, Kabunshi Kayaku, 24, 287 (1967).(Chem.Abs. 68:222752.)
- 7.) C.Aso ve Y.Tanaka, Kabunshi Kagaku, 21, 373, (1964), (Chem.Abs: 62 : 9239b).
- 8.) A.Moru ve J.Infesta, Combustibles, 7 , 27, (1947).
- 9.) J.Thomson, Brit.Patent 487604 (1968).
- 10.) H.Bacley, U.S. Patent 2478860 (1949).
- 11.) A.M.Clifford, U.S. Patent 2419057 (1949).
- 12.) M.Imoto, J.Soc.Chem Ind Japan 49 , 185,(1946).
- 13.) V.O.Reiksfeld, "Voprosy Ispolzocan Petnosans" Riga, 1955, Sayfa 355.
(Chem.Abs.: 53 : 11871d).
- 14.) Y.Amiard v.d., Ger.Offen. 212397 (1971).
- 15.) S.Kamenar v.d., Chem.Zwesti 14, 581, (1960)(Chem. Abs.:55:15450i).
- 16.) G.Goilere v.d., Comp.Rend. 257, 2485 (1963).
- 17.) R.Beckerbaner ve H.E. Baumgarten, J.Polymer Sci. A.2823, (1964).
- 18.) W.O.Kenyon v.d., J.Am.Chem.Soc., 76, 2646, (1950).
- 19.) R.C.Schultz E.Müller ve W.Kern, Naturwissenschaften 45, 440 (1958).
- 20.)R.C.Schultz, Kunststoffe - Plastics, 6, 32, (1959).
- 21.)C.S.Marrel,J.H. Sample ve M.F. Roy, J. Am.Chem.Soc. 61 , 3241, (1949).
- 22.)W.G. Llyod ve T.D. Durochen, J.Appl.Polymer Sci, 7, 2025, (1963).
- 23.)E.M.Fettes,"Crystalline Olefin Polymers" A.V. Raff Editor Interscience,
New York, 1964, (Sayfa 240.).
- 24.)C.G.Overberger, Yayınlanmamış Araştırma Michigan Universitesi, Michigan,
A.B.D., (1975).

- 25.) J.Mercier ve G.V.Smets, J.Polymer Sci, A,1, 149, (1963).
- 26.) L.Benati ve M.Tiecco, J.Chem. Soc., B, 1253, (1969).
- 27.) K.E. Kolb ve C.L.Wilson, Chem.commun., 272, (1966).
- 28.) J.T.Clarke ve R.D.Howard, Makromol. Chemie, 44/46, 425, (1961).
- 29.) A.Gandini ve J.Richmond, Tetrahedron Let., 25, 2101, (1976).
- 30.) R.M.Silverstein ve G.C. Bassler, "Spektrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley, New York, 1967.
- 31.) R.M.Acheson, "An Introduction to The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Wiley Int., New York, 1967, (Sayfa 105).
- 32.) E.H. Immergut Editör, "Polymer Handbook", Interscience, (1966), (Sayfa IV- 202).
- 33.) Carbopol 940 Polimer örneği için Sn. Prof. Turgut Noyan'a teşekkür ederim.
- 34.) G.O. Schenck, Angew, Chem, 64, 12,23, (1951).
- 35.) R.Kwart ve J. Burchuk, J.Am. Chem Soc. 74, 3094, (1952).
- 36.) Referans 30, Sayfa 32.
- 37.) D.J. Cram, J.Am. Chem.Soc., 88, 515, (1966); 83, 2204 (1963).
- 38.) J.A1 Moore ve J.E. Kelly, J.Polymer Sci 16 2407 (1978).
- 39.) R.H. Eastman, J.Am.Chem.Soc., 72, 5313, (1950).
- 40.) P.Lednicher, Advances in Organic Chemistry 8, 179, (1971).
- 41.) D.S.P. Eftax ve A.P.Dunlop, J.Org.Chem, 30, 1318, (1965).
- 42.) N.S. Johnson vd., J.Am.Chem.Soc., 92, 4461, (1970).
- 43.) V.M. Parikh, "Absorbtion Spectroscopy of Organic Compounds", Addison-Wesley, London, (1974), Sayfa 84.
- 44.) R.G. Ackman, W.H. Brown ve G.F. Wright., J.Org.Chem, 26, 1147, (1955).
- 45.) G.Zwicky, P.G.Waser ve C.H. Augster, Helv. Chim.Acta 42, 1177, (1959).
- 46.) G.F. Wright ve H.Gilman, Ind.Eng.Chem, 40, 1517, (1948).
- 47.) L.A. Yanorksaya, v.d. Zh.Obs.hch.Khim., 24 , 1265, 51954).
(Chem.Abst.49 : 12327).
- 48.) L.A. Kasitzyna, Vestn.MoskUniv. 3, 109, (1947)..
- 49.) P.Baumgarten , Berichte , 59B , 1166, (1926).
- 50.) J.March, "ADvanced Organic Chemistry" McGraw Hill, New York, 1968, s:219.
- 51.) R.Marquis, Compt. Rend. 132, 140, (1902).
- 52.) Lambiette. Co. Fr.Pat. 972 .652 (1958)
(Chem.abst : 47:1744).
- 53.) S.Mitsui vd., Nippon Kagaku Zasshi, 81, 286, (1960).
(Chem.Abst. 56:436)

54.) D.M. Burness, Org.Syn. 40, 29, (1960).

55.) P.V. Roman ve S.Rajogopalan, Org. Syn. Coll. V: 3, 425 (1955).