

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATALİZÖR OLARAK YALNIZ BUTİL DİMETİL SÜLFONYUM BENZEN
SÜLFONAT KULLANILARAK SİKLOHEKZENOKSİT-OKSAZOLİN
BLOK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ceren ELÇİ**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATALİZÖR OLARAK YALNIZ BUTİL DİMETİL SÜLFONYUM BENZEN
SÜLFONAT KULLANILARAK SİKLOHEKZENOKSİT-OKSAZOLİN
BLOK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ceren ELÇİ
(509081210)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU (İTÜ)
Eş Danışman : Prof. Dr. Niyazi Bıçak
Diğer Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Atilla Taşdelen**

HAZİRAN 2011

Aileme ve nişanlıma,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, beni yönlendiren, değerli hocam Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU'na ve çalışmamın her evresinde sayısız yardımlarını gördüğüm desteğini hiç bir konuda esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmam boyunca benimle bilgilerini paylaşan ve her konuda yardımcı olan Ar. Gör. Bünyamin KARAGÖZ'e ve Deniz GÜNEŞ'e, ayrıca okulumda ki diğer hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Laboratuvarımızdaki eğlenceli, keyifli ve dostça olan çalışma ortamını bana sağladıkları için Barış GÜRE, Gökhan ÇANKAYA, Ahmet İNCE, Fatma CANTÜRK, Özlem ÖZER, Kübra YÜKSEL, Mustafa AKAR'a çok teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman yanımda olan, tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen babam Mehmet ELÇİ, annem Fatma ELÇİ, kardeşlerim Derya KARAL ve Gülsefa ELÇİ ayrıca nişanlım Samet ÖZER'e sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2011

Ceren ELÇİ

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Halka Açılma Polimerizasyonu.....	3
2.2 Oksazolinlerin Halka Açılma Polimerizasyonu	3
2.3 Halkalı Eterlerin Polimerleşmesi.....	6
2.4 Oksazolin ve Siklo Hekzen Oksitin Kimyası	6
2.4.1 Oksazolinler ve kullanım alanları	6
2.4.2 Siklo hekzen oksit ve uygulama alanları.....	7
3. OKSAZOLİN VE SİKLO HEKZEN OKSİT POLİMERLERİ.....	11
3.1 Poli(oksazolin) ve Hidrolizi Sonucu Elde Edilen Poli(etilen imin)	11
3.2 PMOX Hidrolizi ile Lineer PEI Eldesi	12
3.3 Poli(siklohekzen oksit).....	13
4. AMFİFİLİK BLOK KOPOLİMERLER.....	15
4.1 Kullanım Alanları.....	15
4.1.1 Amfifilik polimerlerin ayırma sistemlerinde kullanımı	15
4.1.2 Eczacılıkta Kullanımı.....	16
4.1.3 Emulsiye Sistemlerde Kullanımı	17
5. İYONİK LİKİT KİMYASI	19
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	21
6.1 Kullanılan Aletler	21
6.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometre	21
6.1.2 İnfrared spektrofotometre (IR).....	21
6.1.3 Kademeli tarama kalorimetresi (DSC).....	21
6.1.4 Kullanılan kimyasallar	21
6.1.5 Butil benzen sülfonat sentezi	21
6.1.6 Katyonik başlatıcı iyonik likit - bütıl dimetil sülfonyum benzen sülfonat (BUDBOS) sentezi.....	22
6.1.7 Siklohekzen oksit polimerleşmesi.....	22
6.1.8 2-metil-2-oksazolin polimerleşmesi.....	22
6.1.9 PCHO-blok-PMOX elde edilmesi.....	23
6.1.10 PCHO-blok-PEI elde edilmesi	23
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	24
7.1 Katyonik Başlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu	24

7.2 Siklo hekzen oksidin katyonik halka açılması polimerleşmesi	26
7.3 2-metil-2-oksazolin polimerleşmesi	29
7.4 Siklohekzen oksit-oksazolin blok kopolimerlerinin sentezi.....	30
7.5 Yorumlar.....	33
KAYNAKLAR.....	35

KISALTMALAR

PMOX	: Poli N-asetil etilen imin
MOX	: 2-Metil,2-Oksazolin
PEI	: Poli Etilen İmin
PCHO	: Poli Siklohekzen Oksit
CHO	: Siklohekzen Oksit
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi
ROMP	: Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ROP	: Halka Açılma Polimerizasyonu
BUDBOS	: Bütil dimetil sülfonyum benzene sülfonat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge A.1 : Siklo hekzen oksidin BUDBOS ile polimerleşmesinde molekül ağırlığının reaksiyon süresiyle değişimi.	28
---	----

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 7.1 : Bütil benzen sülfonatsentezi.....	24
Şekil 7.2 : BUDBOS sentezi.....	25
Şekil 7.3 : Butil dimetil sülfonyum benzen sülfonatın (BODBOS) ¹ H-NMR spektrumu.....	25
Şekil 7.4 : BUDBOS ile siklo hekzen oksitin polimerleştirilmesi	26
Şekil 7.5 : BUDBOS ile CHO'in katyonik halka açılma polimerleşmesinin mekanizması.....	27
Şekil 7.6 : Siklo hekzen oksidin (110 °C de BUDBOS ile başlatılan) birinci mertebe polimerleşme kinetiği.....	27
Şekil 7.7 : 4, 17, 21 saatlik reaksiyon sürelerinde (130 °C'de, çözücüsüz ortamda) elde edilen siklohekzen oksit polimerlerinin GPC eğrileri	28
Şekil 7.8 : 2-metil-2-oksazolinin katyonik halka açılması polimerleşmesi (BUDBOS başlatıcıyla)	29
Şekil 7.9 : Oksazolin polimerleşme kinetiği.....	29
Şekil 7.10 : PMOX'un Mark-Houwink grafiği.	30
Şekil 7.11 : PCHO-blok-PMOX ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 7.12 : PCHO-blok-PMOX 'in asit hidrolizi ile elde edilen ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 7.13 : PCHO-blok-PMOX 'in asit hidrolizinden önce ve sonraki FT-IR spektrumları.....	32

KATALİZÖR OLARAK YANLIZ BUTİL DİMETİL SÜLFONYUM BENZEN SÜLFONAT KULLANILARAK SİKLOHEKZENOKSİT-OKSAZOLİN BLOK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZLENMESİ

ÖZET

Bu tezde, benzensülfonik asidin butil esteri ile dimetil sülfürün reaksiyonundan elde edilen oda sıcaklığında sıvı olan tuzun, 110-120 °C ve çözücüsüz ortamda, siklohekzenoksit (CHO) ve 2-metil,2-oksazolinin (MOX) halka açılma polimerleşmelerini (ROP) katalizlediği ortaya konulmaktadır. CHO'in polimerizasyonu bu şartlarda yavaş, fakat monomere göre birinci mertebeden bir kinetikle ($1,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) yürümektedir. Elde edilen polimerin benzen sulfonat uç grupları aynı reaksiyon şartlarında 2-metil,2-oksazolinin (MOX) halka açılması polimerleşmesini başlatabilmekte ve yüksek verimlerle (% 98'e kadar) PCHO-*blok*-PMOX yapıları amfifilik blok kopolimerleri vermektedir. Bu reaksiyonda daha reaktif olan sülfonyum sülfonat grupları CHO'in polimerleşmesinde işlev görmekte olup polimerin ayrılıp saflaştırılması sırasındaki suyla muamele esnasında dimetil sülfür (dimetil tiyoeter) ayrılarak sülfonat ester grubuna dönüşmektedir. Elde edilen polimerin (PCHO) zincir ucundaki benzenesulfonat grubu MOX'in katyonik polimerleşmesini başlatarak blok kopolimer vermektedir. Bir başka deyişle bu kademedeki sülfonat ester grubu katyonik başlatıcı olarak yer almakta, CHO'in polimerleştirildiği birinci kademedeki ise bu grubun dimetilsülfonyum tuzu işlev görmektedir.

Kopolimerdeki PMOX bloğunun hidrolizi, GPC, ^1H NMR ve FT-IR yöntemleri ile kanıtlandığı gibi, reaktif polietilenimin (PEI) bloğu içeren amfifilik blok kopolimerleri vermektedir.

Bir bütün olarak bu çalışmanın sonucu, uç grup dönüşümü yapmadan epoksi ve oksazolin monomerlerinin ardarda katyonik polimerleşmesiyle siklohekzen oksit-oksazolin blok kopolimerlerinin sentezlenebileceğidir. Burada ortaya konan yöntem aynı zamanda reaktif PEI bloğu içeren amfifilik blok kopolimerlerin kolayca elde edilmesine imkan vermektedir.

BUTYL DIMETHYLSULFONIUM BENZENESULFONATE AS SINGLE CATALYST FOR SYNTHESIS OF CYCLOHEXENEOXIDE-OXAZOLINE BLOCK COPOLYMERS

SUMMARY

A liquid sulfonium salt derived from butyl ester of benzenesulfonic acid with dimethyl sulfide is presented as useful catalyst for cationic ring opening polymerization (ROP) of cyclohexeneoxide (CHO) and 2-methyl,2-oxazoline (MOX) in bulk conditions at 110-120 °C. Polymerization of CHO is slow and proceeds with first order kinetics ($1,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) with respect to the monomer concentration in these conditions. Benzenesulfonate end-groups of the resulting polymer is able to initiate ROP of 2-methyl,2-oxazoline (MOX) in the same conditions to give amphiphilic block copolymers, PCHO-*block*- PMOX in high yields up to 98 % within 10 h. In this process, a more active sulfonium sulfonate moiety involves in the polymerization of CHO and turns into sulfonate ester group by replacement of dimethyl sulphide while treating with water in isolation of the polymer. Benzenesulfonate end groups of the polymer acts as cationic initiation sites for the block polymerization with MOX. In another words, the initiation species involved in this step is sulphonate ester group, whereas its dimethylsulphonium salt involves for the CHO polymerization in the first step. Following hydrolysis of PMOX block gave amphiphilic copolymers with reactive polyethyleneimine (PEI) block, as evidenced by GPC, ^1H NMR and FT-IR techniques. The overall result is synthesis of PCHO-PMOX and PCHO-PEI block copolymers via sequential cationic polymerization of epoxy and oxazoline monomers, using single catalyst end-group transformation. The procedure presented allows also an easy access to amphiphilic block copolymers with a reactive PEI block.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Polioksazolinler ve kopolimerleri günümüzde kaplama formulasyonlarında, gen ve ilaç salınım sistemlerinde, yüksek derecede kararlı pigment dispersiyonlarının elde edilmesinde, biyouyumluluk sağlamada, basınca duyarlı su salınım sistemlerinde kullanılmaktadır ve gitgide artan bir önem kazanmaktadır [1-3]

2-oksazolinler alkil halojenür, asit, sülfat ve sülfonat esterleri varlığında katyonik halka açılma mekanizması ile polimerleşirler. Çalışmamızda da ele aldığımız üzere epoksitler ve oksazolinler aynı şekilde katyonik halka açılma mekanizması üzerinden polimerleşirler ve polimerleşme sonlandırma işlemine kadar yaşayan ‘living’ uç grup taşırlar. Her iki monomer de aynı mekanizma üzerinden polimerleşebiliyorsa da bu monomerlerin her ikisini birden polimerleştirerek blok kopolimer elde edilmesine ilişkin literatürde henüz bir yayın bulunmamaktadır. Literatürde kaydedilen çalışmalarda, daha öne başka yolla sentezlenmiş bir polimerin uç grubu modifiye edilerek fonksiyonlandırıldıktan sonra bunun makro başlatıcı olarak kullanılmasıyla oksazolinlerle blok kopolimerleştirilme gerçekleştirilmiştir. Örneğin Miyamoto vd. iki ucu tosillenmiş polietilenoksit’in (α,ω -ditosilat) makro başlatıcı olarak kullanarak 2-metil,2-oksazolini polimerleştirmiş ve bu yolla ABA tipi triblok kopolimerler elde etmiştir [4].

Sülfonat ester grubunun vinil eterlerin, epoksitlerin ve oksazolinlerin polimerleşmesinde katyonik başlatıcı olarak kullanıldığı literatürce bilinmektedir. Pappasve Crivello grupları sülfonik asit anyonlu olan çok sayıda onyum tuzu sentezlemiş ve bunları katyonik fotobaşlatıcı olarak etkinliklerini denemişlerdir [5-6]. Endo ve grubu ise vinil eter, epoksit ve oksazolinlerin katyonik polimerleşmesinde sülfonat esterlerin etkili bir başlatıcı olduğunu gösteren bir dizi araştırma yapmıştır. Bu araştırıcının sonuçlarına göre elektron çekici gruplar içeren sülfonatlar daha yüksek termal başlatma etkinliği göstermekte ve latent özellik taşımaktadırlar [7-9].

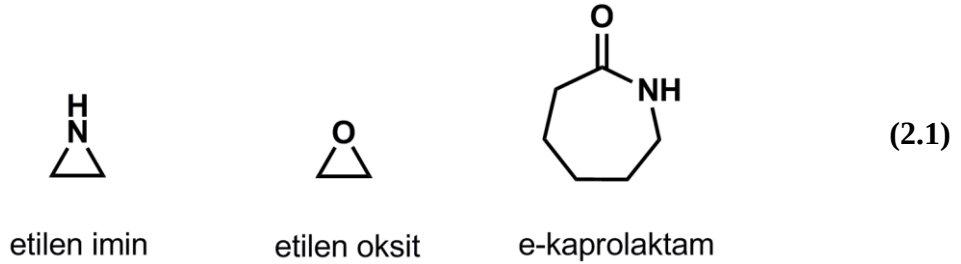
Bu tez çalışmasında katyonik olarak polimerleşen iki monomerin tek bir başlatıcı ile arka arkaya uç grup dönüşümü yapmadan polimerleştirilmesi hedef alınmıştır. Bu amaçla laboratuvarımızda sentezlenen ve bu türden ilk iyonik likit olan, butil di metil sülfonyum benzen sülfonat başlatıcılığında önce siklohekzenoksit polimerleştirilmiş ve bunu mütabiken oksazolin halka açılması polimerleşmesi ile poli(siklohekzen oksit)-b-poli(2-metil-2-oksazolin) (PCHO-blok-PMOX) sentezi gerçekleştirilmiştir. Literatürde poli(etilen oksit)in oksazolinlerle blok kopolimerleri elde edildiğine ilişkin yayınlar bulunmaktadır [10]. Ancak bu çalışmalarda önceden hazır olan poli(etilen oksit)in uç grubu sülfonat ester grubuna dönüştürülerek 2-metil-2-oksazolin polimerleştirilmiştir. Dolayısıyla literatürde uç grup modifikasyonu yapılmadan epoksi-oksazolin blok kopolimerlerinin elde edilebilirliğine ilişkin bir kayıt bulunmamaktadır. Bu tezde sunulan ve uç grup modifikasyonu gerekmeksizin epoksi-oksazolin blok kopolimer sentez yöntemi bu anlamda ilk örnek olacaktır.

Burada elde edilen PCHO-blok-PMOX'in ikinci bloğunun hidrolizi ile PCHO-blok-PEI yapılarına dönüştürülebileceği gösterilmiştir. Bu blok kopolimerlerin hem amfifilik hem de bloklardan birinin reaktif (amin fonksiyonlu) olması nedeniyle geniş bir alanda uygulama potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Halka Açılma Polimerizasyonu

Genellikle en az bir hetero atom içeren halkalı (siklik) bileşikler iyonik halka açılma mekanizması üzerinden polimerleşmektedirler **(2.1)**. Bu sınıfın 3 ve 4 üyeli bileşiklerinin sahip olduğu gerginliklerin 5 ve 6 üyelilere kıyasla büyük olması nedeniyle daha kolay polimerleşirler. İyonik halka açılma polimerizasyonda kullanılan katalizörleri büyüme basamağında gösterdikleri mekanizma açısından elektrofilik, nükleofilik ve çift yüklü iyonik (zwitterionic) olmak üzere üç farklı kategoride sınıflandırılabiliriz. 2-oksazolinlerin katyonik halka açılma polimerizasyonu katyonun azot atomuna elektrofilik saldırısı ile gerçekleşen polimerleşmedir [11].



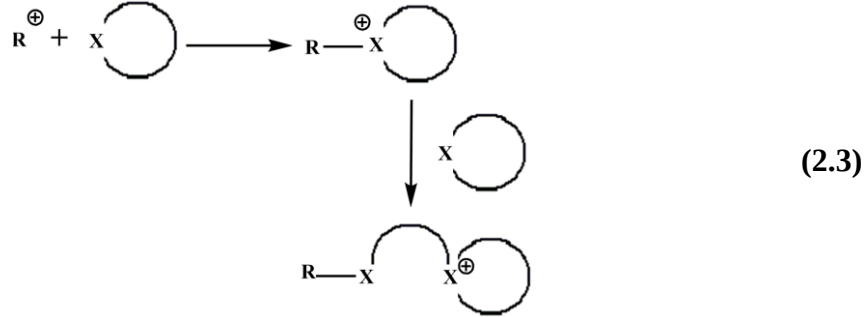
Siklo pentadien ve etenin Diels-Alder katılma ürünü olan 2-nonbornen (bisiklo [2.2.1] 2-hepten) RuCl_3 katalizörlüğü varlığında halka açılma metatez polimerleşmesi (ROMP) ile %90 trans-polimer ürününü verir. poli-nonbornenleri [12].

2.2 Oksazolinlerin Halka Açılma Polimerizasyonu

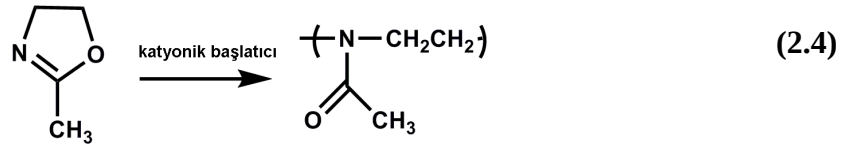
2-oksazolinlerin halka açılma polimerizasyonu ilk kez Kayiga tarafından 1966'da yayınlanmış olup, 2-metil ve 2-fenil oksazolin üzerinde hem asetonitrilde hem de çözücüsüz koşullarda başarılı sonuçlar alınmıştır [13-15].

Bir çok araştırmacının çalışmaları sonucu ortak kanı polimerleşmenin yaşayan türden 'living' olduğudur. İdeal 'living' polimerizasyon serbest monomerdeki azot

atomunun bağ yapmamış elektron çiftleri nedeniyle nükleofilik saldırıya uğraması sonucu halka açılması polimerleşmesi gerçekleştirmektedir ve her bir polimer zincirinin ucu aynı zamanda bir başlatıcı konumundadır (2.3) [16].



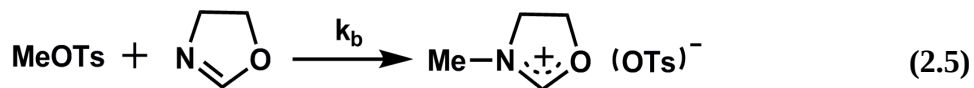
2-oksazolinlerin halka açılma polimerizasyonunun genel şeması (2.4)'de verilmiştir. Reaksiyon başlatıcının karakterine bağlı olarak uçtaki aktif grup zincire kovalent veya iyonik şekilde bağlı olabilir.



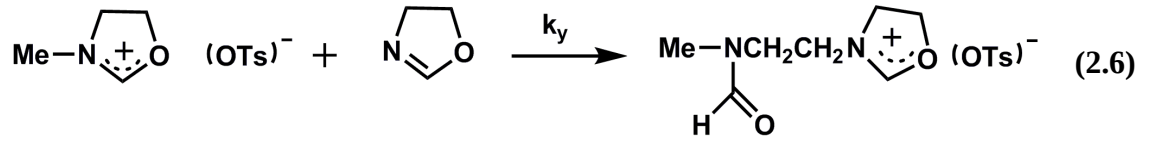
Eğer başlatıcı olarak metil tosilat (MeOTs) veya sülfonat türevleri seçilmiş ise reaksiyon, sülfonat bileşiğinin kısmi pozitif yüklü karbon atomunun oksazolin halkasındaki azot atomunun bağ yapmamış elektronlarına saldırmasıyla başlar (2.5). Bunu takip eden zincir büyüme basamağında ise oluşan bu pozitif yüklü oksazolin halkasına diğer monomerlerin sırayla SN_2 mekanizması üzerinden nükleofilik atakları ile gerçekleşir (2.6). Polimer sonu 'living' uçludur. Yani her bir polimer zinciri sonlandırma işlemine kadar aynı zamanda bir başlatıcı özelliğine sahip olarak kalır (2.7) [17].

İyonik tip;

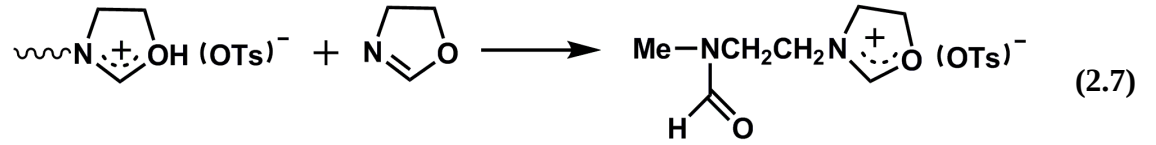
Başlangıç



Yayılma



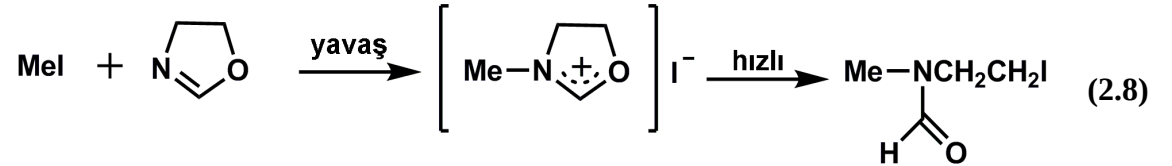
Genel



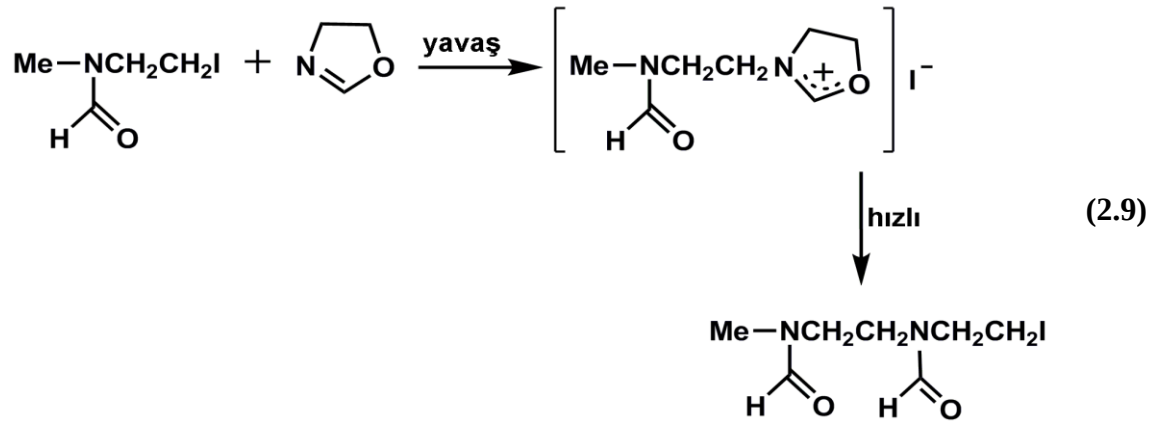
Eğer metil iyodür (MeI) gibi bir alkil halojenür başlatıcı olarak seçilmişse büyüme alkil-iyot kovalent bağı üzerinden gerçekleşir ve polimer ucu β -(N-açıl amino)etilen iyodür olarak kalır (2.8).

Kovalent tip;

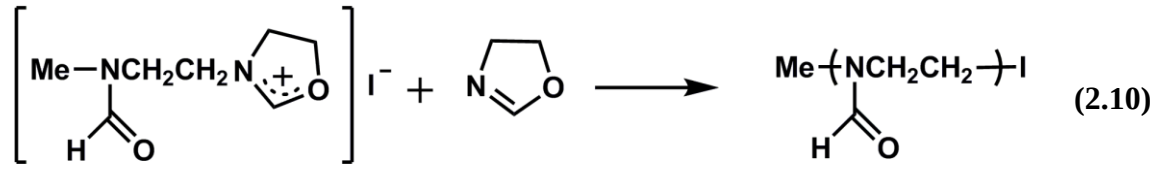
Başlangıç



Yayılma



Genel



2.3 Halkalı Eterlerin Polimerleşmesi

Bugüne kadarki literatür bilgileri halkalı eterlerin polimerizasyon mekanizmasının da 2-oksazolinlerde olduğu gibi bu iki yolla yürüdüğünü göstermektedir.

Halkalı eterlerde katyonik polimerizasyonun ilerlemesi aktif zincir ucu üzerinden gerçekleşir. Bu basamak zincir ucundaki tersiyer okzonyum iyonunun elektronca fakir α pozisyonundaki karbon atomuna monomerin oksijeninin saldırısıyla gerçekleşir [18]. Kuvvetli protonik asitler, alkil halojenürler veya lewis asitleri gibi katalizörlerin epoksit ile etkileşerek ara ürün olan okzonyum iyonu oluşturma polimer oluşumunun birinci basamağıdır (2.11).

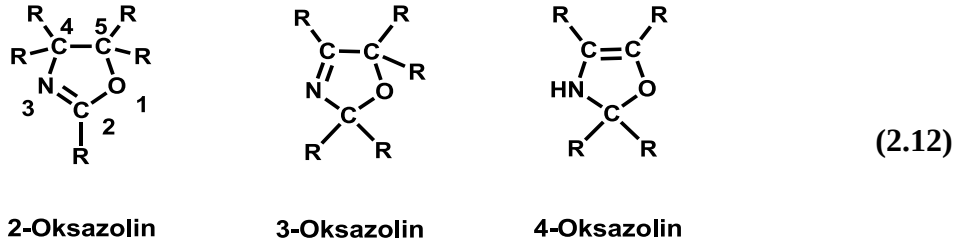


Burada da görüldüğü gibi epoksitlerin polimerleşme mekanizması için yaygın görüş yine katyonik halka açılma polimerizasyon mekanizması üzerinden gerçekleştiğidir.

2.4 Oksazolin ve Siklo Hekzen Oksitin Kimyası

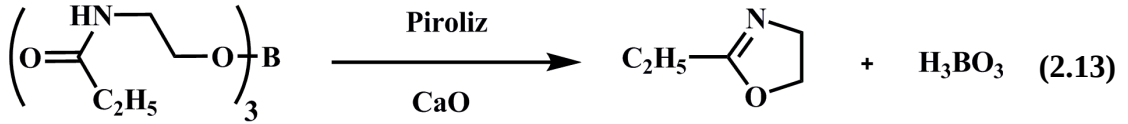
2.4.1 Oksazolinler ve kullanım alanları

Oksazolinler bir çift bağa sahip 5 üyeli heterosiklik bileşiklerdir. Çift bağın pozisyonuna göre 2-oksazolinler, 3-oksazolinler ve 4-oksazolinler olarak adlandırılmaktadır (2.12). Bu üç oksazolin türevinden 2-oksazolinler en yaygın olanıdır. 3- ve 4-oksazolinler daha çok laboratuvar araştırmalarında kullanılmaktadır [19].



İlk kez 1884'te allil ürenin dehidrohalojenasyonu yolu ile sentezlenen oksazolin, bu çalışma sonunda elde edilen maddenin halkalı yapıda olduğu belirtilmiş fakat yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır [20]. Beş yıl sonrasında Gabriel tarafından ilk kez başarılı şekilde elde edilmiş, yapısı aydınlatılmış ve oksazolin kimyasının hızlıca yayılmasına ön ayak olunmuştur[21].

Günümüzde ise pekçok yoldan ve farklı bileşiklerden yola çıkılarak elde edilmesi mümkün hale gelmiştir. Bunlar arasında grubumuz tarafından ortaya konulan ve hidroksietil amidlerin bor esterleri üzerinden gerçekleşen sentez yolu hem maliyetinin düşük oluşu hem de yüksek verim sağlaması sebebiyle önem bir yöntemdir. Temeli bor esterinin pirolizi esasına dayanan bu metot son zamanlarda gerçekleştirilen en iyi oksazolin sentez yöntemlerinden biridir (2.13) [22].

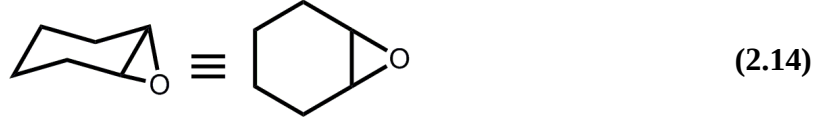


Bazı oksazolin türevlerinin biyolojik aktifliğe sahip olduğu ve amino türevlerinin anesteziye etkin olarak kullanıldığı bilinmektedir [23-24]. Ayrıca farklı substitüent taşıyan oksazolinlerin emülsifiye edici olarak ve dispersiyon ajanı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Organik kimyada asimetrik sentezlerde kullanıldığı, bağzi oksazolin ve bis-oksazolin türevlerinin ligant olarak kullanıldığı metal komplekslerinin kiral katalizör rolü oynadığı bilinmektedir [25-26].

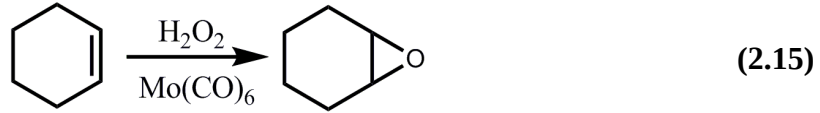
2.4.2 Siklo hekzen oksit ve uygulama alanları

Siklo hekzen oksit halka yapılı bir eterdir. Eş anlamlı diğer adları ise 1,2 epoksi siklo hekzan ve 7-oksa bisiklo [4.1.0] heptan' dır. Elde ediliş yöntemleri ile ilgili çok sayıda yayın ve patent bulunmuştur [27-28]

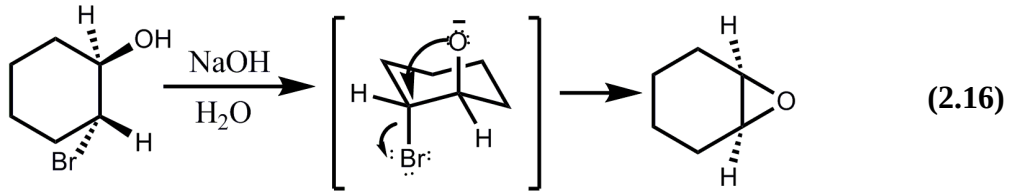
Bu bileşiğin sentezi ilk kez 1974 de Madden tarafından siklohekzenin perbenzoik asit ve perasetik asitle epoksitlenmesiyle mümkün olmuştur [29].



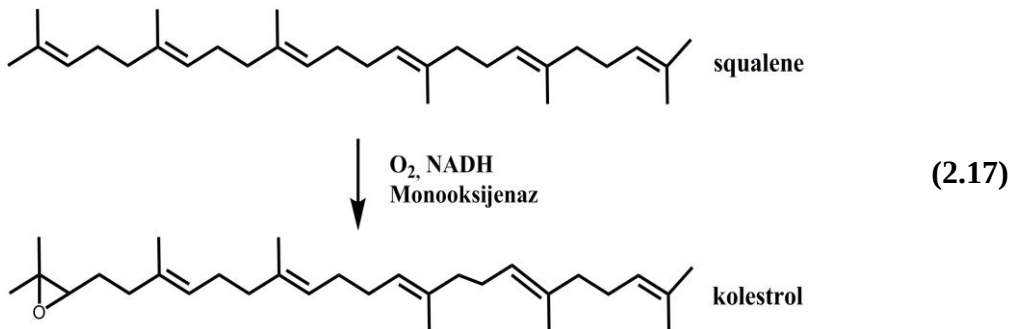
Genel olarak epoksitler alkenlerden itibaren iki temel yöntemle elde edilirler. Birincisi Madden'nin de yaptığı gibi alken çift bağının peroksi asitler ve hidrojen peroksitlerle oksitlenmesidir (2.14).



İkinci yolda ise alkenler hipohalojenürlerle visinal halohidrinlere çevrilir ve bunu takiben baz ile muamele edilir (2.15). Bu yöntem etilen oksidin sentezinde kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntemlerden birincisi sanayide daha çok tercih edilen yöntem olmakla birlikte bazı epoksitlerin üretiminde ikinci yolun da kullanıldığı bilinmektedir [30].



Vücudumuzda yaşamsa önemi olan bazı epoksitler biyolojik epoksidasyon ile üretilirler. Örneğin canlılarda kolesterol, squalene molekülünün enzimatik epoksidasyonu ile meydana gelir. Burada yer alan katalizör monooksijenaz enzimi olup havanın oksijenini kullanarak squalenenin ucundaki çift bağı epoksitlemektedir (2.17) [31].



Siklo hekzan oksidin en geniş uygulaması organik sentez alanındadır. Bu epoksi bileşigi pestisid, ilaç, parfüm ve boya üretiminde ara ürün olarak kullanılan çok sayıda alisiklik bileşigin üretiminde yer almaktadır. Diğer bir kullanım alanı ise termal ve fotokimyasal yollarla halka açılma polimerizasyonlarında monomer olarak kullanılmasıdır. Bunlardan başka siklo hekzan oksit araştırma ve analiz laboratuvarlarında reaktif olarak kullanılmaktadır. Örneğin çok sayıda metabolizma-enzim aktivitesi araştırmalarında mikrobiyolojik substrat ve biyokimyasal reaktif olarak kullanılmaktadır [32].

3. OKSAZOLİN VE SİKLO HEKZEN OKSİT POLİMERLERİ

3.1 Poli(oksazolin) ve Hidrolizi Sonucu Elde Edilen Poli(etilen imin)

Halkalı imino eterlerin katyonik halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerinin en önemli olanı 5'li halka yapılı 2-metil,2-oksazolinin polimeri olan ve poli(2-oksazolin) ya da diğer adıyla poli (N-açıl etilenimin) olarak bilinen polimerdir.(3.1).



2-oksazolinlerin polimerleştirilmesinde için lewis asitler, kararlı katyonik tuzlar, güçlü protonik asitler ve tuzları, asit anhidritler ve alkil halojenürler v.b. gibi çok sayıda bileşik katyonik başlatıcı olarak kullanılmıştır.

2-oksazolinlerin polimerleşebilmesi için ortamın susuz olmasına özen gösterilmelidir. Bunun için yüksek vakum uygulamasına ihtiyaç yoktur. Reaktiflerin dikkatlice kurutulmuş olması ve azot ortamının sağlanması düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde etmek için yeterlidir.

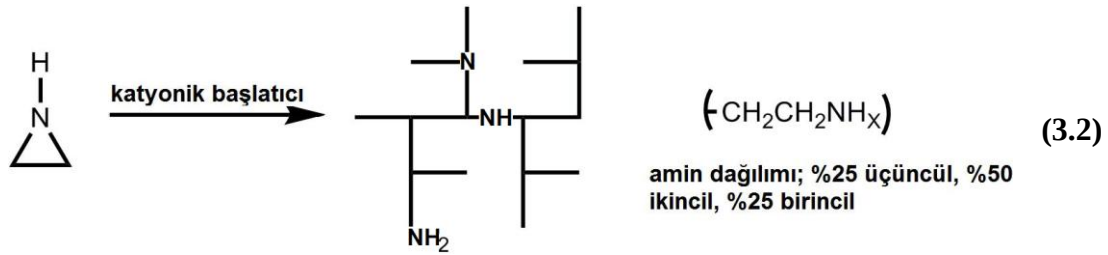
Dört ve beş pozisyonunda substitüent taşıyan oksazolinler ise sterik engel sebebiyle çok daha zor polimerleşen monomer olduklarından literatürde pek rastlanmazlar [33]

Poli(N-asetil etilen imin)ler girdikleri yapılara hem hidrofilik hem de reaktiflik getirdiklerinden kopolimer olarak, blok ve star-blok kopolimerin yapısının elde edilmesinden yaygın olarak kullanılmaktadırlar [34]. Amfifilik özelliği olan oksazolin blok kopolimerlerinin kararlı misel ve kabarcık (vecycles) oluşturmak üzere kullanılmasına ilişkin literatürde çok sayıda yayın mevcuttur [35].

3.2 PMOX Hidrolizi ile Lineer PEI Eldesi

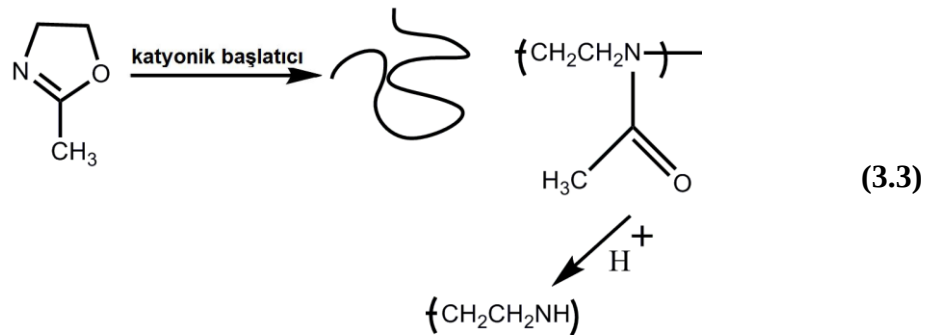
Etilen iminin (aziridin) asit katalizörler veya katyonik başlatıcılarla polimerleştirilmesiyle lineer ve dallanmış yapıda PEI elde edilmektedir. Bu yolla elde edilen polimer büyük çoğunlukla dallanmış yapıya olup yaklaşık % 25 oranında primer amino grupları ve bir o kadar da tersiyer amino gruplarını içerir (3.2) [36]

Dallanmış poli(etilen imin)



PMOX, ilk kez Seagusa tarafından tam olarak karakterize edilmiş ve oksazolin polimerleşmesinin katyonik halka açılma mekanizması üzerinden yürüdüğü ortaya konmuştur (3.3). Bu çalışmanın devamında bu polimerin bazik hidrolizi ile her tekrarlanan ünite tersiyer amin bulunan lineer polietilenimini elde etmeyi başarmıştır. Sonraki yıllarda poli(2-metil,2-oksazolin)'in hem asidik hem de bazik ortamda hidrolize edilebileceği gösterilmiştir [37]. Her iki uygulama için de nötralizasyon işleminden sonra deiyonize soğuk suda çöktürülerek saf, beyaz polimer elde edilmiştir [38]. Ayrıca Wang tarafından bu yöntemlerden farklı olarak poli(2-etil-2-oksazolin) enzimatik hidrolizi yoluyla da lineer PEI elde edilmiştir [39]. Buradan da görüleceği gibi lineer PEI elde edilmesinde PMOX'in hidrolizi yegane verimli yoldur.

Dallanmamış poli(etilen imin)

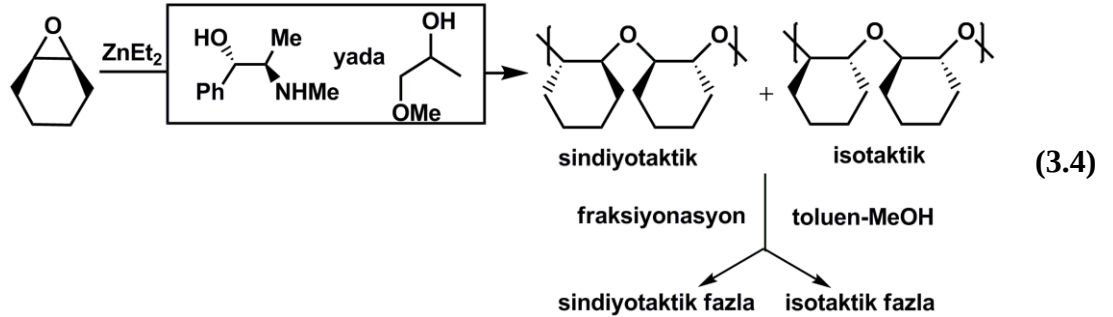


Poli(etilenimin) suda çözünebilen amin foksiyonlu polimerlerin en önemlilerinden biridir. Bu özelliği nedeniyle geniş uygulama alanlarına sahiptir. Ancak 2-metil,2-oksazolin monomerinin oldukça pahalı olması lineer PEI'in fiyatının yüksek olmasına da sebep olmaktadır. Fiyatının yüksek olması da endüstride geniş ölçüde kullanımını engellemektedir.

3.3 Poli(siklohekzen oksit)

Endo epoksitleri polimerleştirebilmek için birço onyum tuzu sentezlemiştir. Bunların arasında benzil sülfonyum ve amonyum tuzları epoksitleri katyonik latent başlatıcı olarak polimerleştirirken, aminimid türü tuzlar anyonik latent başlatıcı olarak polimerleşmeye ön ayak olurlar [40-42]

Epoksitlerin polimerleşmesi konusundaki çalışmalar bu monomerlerin stereospesifik olarak da polimerleştirilebileceğini göstermektedir. 1994'de Kuran ve Listos dietil-çinko/su kataliz sistemi ile düşük sıcaklıkta siklohekzen oksidi polimerleştirerek % 80 oranında sindiotaktik diyatlardan meydana gelen polisiklohekzenoksidi elde etmiştir (3.4) [42].



Sepulchre ve grubu su, alkoller ve kiral alkoller varlığında dietil-çinko (Et₂-Zn) kullanarak siklo hekzen oksit polimerleşmesini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalar çinko katalizin yanı sıra (1S,2R)-efedrin kullanıldığında meydana gelen polimerin isotaktik ve sindiyotaktik diyatlardan içeren yapıda olduğunu göstermiştir [43-44]

Nozaki grubu kiral alkol olarak (S)- α , α -difenilpirolidin-2-yl-metanolün Et₂-Zn ile 2+2 katılma bileşikleri verdiğini ve bu katalizin tamamen isotaktik yapıda siklohekzen oksit-karbondioksit tekrarlı (alternating) kopolimerleri verdiğini ortaya koymuştur [45].

4. AMFİFİLİK BLOK KOPOLİMERLER

4.1 Kullanım Alanları

Blok kopolimerler endüstriyel alanda yüzey aktif malzeme olarak uzun bir geçmişe sahiptir. Bunların arasında en fazla dikkat çeken etilen oksit(EO), propilen oksit (PO) yada EO ve stiren blok kopolimerleridir. EO-PO blok kopolimerleri geniş pH aralığında kararlı ve diğer yüzey aktiflerle uyumlu oluşu, dahası fiyatının uygun olması çok kullanılmasının başlıca sebeplerindendir

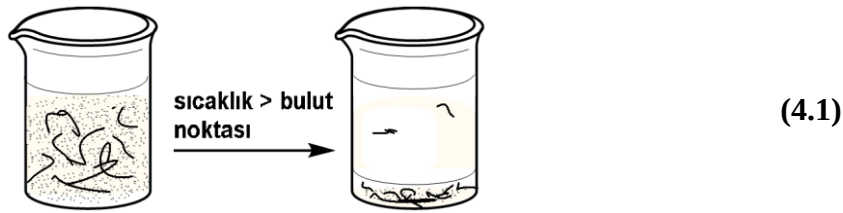
Amfifilik blok kopolimerlerin uygulama alanları son yıllarda hızlı bir şekilde genişlemektedir. Bunun nedeni emülsiyonda fazlar arasında bir tür karışma sağlamasıdır. Bunların yanı sıra fonksiyonel nanoporoz materyallerin elde edilmesinde, kaplama, boyama, ilaç ve kozmetik formülasyonlarında koruyucu ve kararlı kılıcı kolloid olarak kullanım alanı bulmaktadırlar.

4.1.1 Amfifilik polimerlerin ayırma sistemlerinde kullanımı

Son yıllarda blok kopolimerler, ayırma sistemlerinde giderek fazla önem kazanmaya başlamıştır. Bunun en önemli nedeni ise çözücü sistemindeki blok kopolimerlerin fiziksel-kimyasal karakterizasyonundaki gelişmelerdir. Bu bilgiler polimerin nasıl bir uygulama alanına sahip olacağı hakkındaki bilgilerin kapısını açmaktadır. Amfifilik blok kopolimerler hidrofobik moleküllerin hidrofobik iç kısmında çözerek hidrofilik ortamda küçük solüsyonlar halinde dağılmasını sağlamaktadır. Bu da demek oluyor ki sudaki amfifilik polimerler ortamdaki organik moleküllerin ekstraksiyonu için organik solventlere potansiyel bir alternatiftir. Bunun yanı sıra ayrılması istenilen moleküle özel seçici kromatografi ve çöktürme sistemlerinde de kullanılmaktadır. Bazı polimerler ortam sıcaklığı ve pH gibi dış etkilere etkilenirler. Bu amfifilik kopolimerin ve poli-amfifolitlerin belirgin özellikleridir. Sıcaklık artışıyla amfifilik kopolimerlerin çözünürlüklerinde, kendi aralarındaki etkileşimlerde ve faz ayrımlarında inanılmaz farklılıklar gözlenir. Bu polimerlerin çözeltideki karakteristik davranışları dışarıdan kontrol edilebilen yeni ayırma ve saflaştırma sistemlerin geliştirilmesinde ümit vaatmektedir. Bu yüzden bu tür polimerler

‘dışardan etkilenen’ (stimuly responsive) olarak da adlandırılırlar.

Etilen oksit (EO) ve propilen oksitin (PO) rastgele kopolimerleri sıcaklık etkisiyle faz ayırımı sağladığından kullanımları gittikçe artmaktadır. Bu uygulamanın temeli polimerin, ‘cloud point’ bulutlanma noktası sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta su fazında dağılımına son vererek çökmesine dayanır. Çöken kopolimer soğukta tekrar dispers hale gelmektedir yani çökme ve dispers olma geri dönüşümlü bir prosestir. Bulutlanma noktasının üstündeki sıcaklıklarda polimer çözücü ortamdan ayrılarak kabın dibine yönelir. Bu durumun şekilsel gösterimi aşağıdaki gibidir (4.1).



Bulutlanma noktasını düşürmek ve daha keskin bir ayırım elde edebilmek için ortama ya hidrofilik yapılı tuz, glisin ve şeker gibi maddeler eklenmeli ya da polimer fazında çözünen hidroforik fenol ve butirik asit eklenmelidir.

Miseller morfolojik olarak hidroforik kısımdan meydana gelen bir çekirdek ve bir hidrofilik kısımdan oluşan koronadan (kabuk kısım) meydana gelirler. Bu yapıda çözücü sisteminin oranına göre hidrofor ve hidrofillik kısımların yer değiştirmesiyle ise (invers) ters miseller oluşur. Ayrıca yapılan araştırmalar göstermiştir ki blok kopolimer agregatları küre, hegzagonal, çubuk, kabarcık (vecycles) gibi çok farklı yapıda miseller oluşturabilmektedir [46-47].

4.1.2 Eczacılıkta Kullanımı

Amfifilik blok kopolimerler hidrofilik ve hidroforik blokların uzunluklarına göre 10-200 nm arasındaki büyüklüklere sahip misel oluşturabilirler [48-49]. Misellere ilaç yüklemenin en kolay yolu ilaçla polimerin sulu dispersiyonun doğrudan karıştırılmasıdır. Ancak bu yolla yüksek konsantrasyonda ilaç yükleme gerçekleştirilememektedir. İlaç ve polimer karışımının ortak çözücüsündeki çözeltisinden buharlaştırma veya diyalizle çözücünün uzaklaştırılması diğer bir yoldur.

Son yıllarda amfifilik blok kopolimer miselleri ilaç taşıma sistemlerinde kullanımı gittikçe artmaktadır. Küçük çap, iyi çözünürlük, kolay temizlenme, kontrollü olarak

ve hedeflenebilir etken madde salınımı, düşük konsantrasyonda bile misel oluşturma gibi çok önemli özelliklere sahip olması amfifilik blok kopolimerlerinin tercih edilmesinin sebeplerinden birkaçıdır [50].

Misellere yüklenmiş ilaçların belirgin farkları ve uygulama alanları kısaca şöyle özetlenebilir;

1. Hastalık teşhisinde önemli olan görüntüleme sistemlerinde
2. İlaçların kimyasal veya fiziksel yönlendirilmesinde (vektör olarak)
3. Ağızdan alınan ilaçlarda taşıyıcı olarak
4. Gen terapisinde ve immünolojide.

Hedeflenen yerde istenilen sürede ilaç salınımının gerçekleştirilmesi polimer bloklarının özelliklerine bağlıdır. İlacın uzun sürede salınmasını sağlamak için uzun hidrofobik blokla ilacın kristalizasyonunu gerçekleştirmek gerekir. Ayrıca kritik misel konsantrasyonunun düşük olması aranan bir özelliktir.

4.1.3 Emülsiy Sistemlerde Kullanımı

Emülsiy sistemlerde blok kopolimerler hem emülsiy ajanı hem de emülsiyon kararlılığı sağlayabilmek amaçlarıyla kullanılmaktadır [51]. Emülsiyon ajanı olarak kullanıldıklarında genellikle yüksek molekül ağırlıklı maddelerin kararlı dispersiyonlarını elde etmek zorlaşmaktadır. Bu zorluğu aşmanın yollarından biri düşük molekül ağırlığına sahip blok kopolimerlerin (molekül ağırlığı 2000 civarında) kullanılması önerilmektedir.

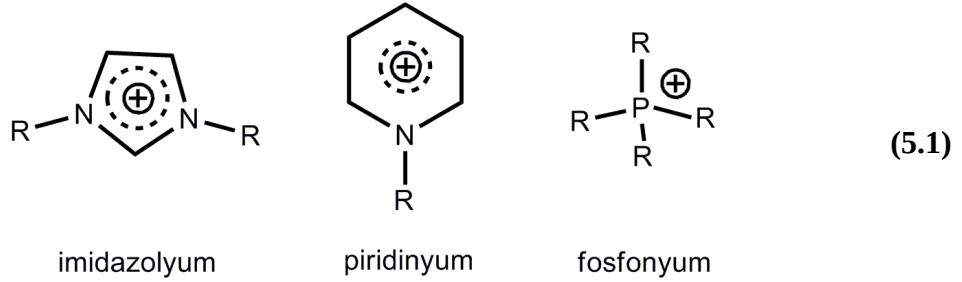
Etilen oksit ve propilen oksit monomerlerinin 2:1 ve 4:1 arasındaki mol oranına sahip blok kopolimerlerinin kullanılması pek çok monomerin emülsiyon polimerizasyonda çok iyi sonuçlar vermektedir. Hidrofobloğu yüksek olan amfifilik blok kopolimer ters emülsiyon sistemlerinde başarıyla kullanılabilirler.

İyonik olmayan diğer yüzey aktif maddelere kıyasla amfifilik blok kopolimerler düşük toksisiteye sahip olup çevreyle daha uyumludurlar ve hem aerobik hem de anaerobik ortamlarda yavaş biyo-bozunmaya uğrarlar.

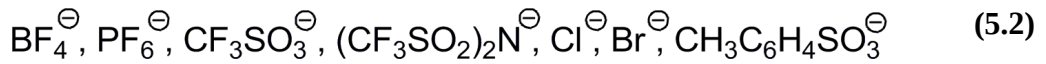
5. İYONİK LİKİT KİMYASI

İyonik likit diğer adıyla erimiş (sıvılaştırılmış) tuz, ortam koşullarında özellikle oda sıcaklığında sıvı olan organik tuzlardır [52]. İyonik likitler çok çeşitli organik katyon grubuna ancak sayılı inorganik veya organik anyon çeşitliliğine sahip bileşiklerdir. İyonik likitlerin örnek olarak en çok kullanılan anyonik ve katyonik bileşenleri (5.1) ve (5.2) de gösterilmiştir.

En çok kullanılan katyonlar



En çok kullanılan anyonlar



İyonik likitler sahip oldukları belirgin ve önemli özellikleri dolayısıyla çok geniş alanda kullanılabilirliğe sahip bileşiklerdir [53]. Bu kullanım alanlarından bazılarını şöyle sınıflayabiliriz.

İyonik likitler kimyasal kararlılığı, termal kararlılığı, düşük buhar basıncı, yüksek iyon iletkenlik, parlamaz özelliklerini taşımasından dolayı yeşil kimyada (green chemistry) çözücü olarak çeşitli reaksiyonlarda kullanılırlar. Gazları ve metal klorürleri bile çözebilmeleri nedeniyle iyonik sıvılar faz transfer ajanı kullanmak gerekmeksizin şimdiye kadar çözünürlük sınırlaması nedeniyle mümkün olmayan pek çok reaksiyonun gerçekleştirilmesine imkan vermektedirler [54].

İL'ler son yıllarda polimer kimyada da kullanım alanı bulmaktadır. İyonik likitlerde gerçekleştirilen polimerleşme yöntemleri arasında geleneksel serbest radikal

polimerizasyonu, yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) gibi tersinir katılma-dağılma transfer (RAFT) ve dahası iyonik ve koordinasyon polimerizasyonu sayabiliriz.

Radikalik polimerleşme reaksiyonlarında kullanıldığında diğeri iyonik/koordine çözücülere kıyasla kp/kt oranının önemli ölçüde arttığı saptanmıştır. ATRP ve RAFT polimerizasyonlarında kullanılan İLlerin hem polimeri hem de katalizörü ortamdan almada kolaylık sağladığı, yan ürün veren bazı reaksiyonları engellediğı belirtilmektedir. Çözücü olarak kullanıldığı gibi başlatıcı olarak ve hatta vinilli türevlerinin monomer olarak da polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldığı yönünde yayınlar bulunmaktadır [55]

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Kullanılan Aletler

6.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrometre

¹H-NMR 250 MHz - Bruker DPX 250 spektrofotometre CDCl₃ çözücüsüyle alınmıştır.

6.1.2 İnfrared spektrofotometre (IR)

FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrofotometre ile alınmıştır.

6.1.3 Kademeli tarama kalorimetresi (DSC)

DSC (Kademeli Tarama Kalorimetri) ölçümleri azot atmosferi altında (20 mL/dk) 10 °C/dk ısıtma hızıyla çalışan ve Perkin–Elmer Diamond DSC cihazı ile yapılmıştır.

6.1.4 Kullanılan kimyasallar

Benzen sulfonil klorür (Fluka), sodyum metali, dimetil sülfür (Merck), 2-metil-2-oksazolin (Across), hidroklorik asit (Merck), sodyum hidroksit (Merck), tetrahidro furan (Sigma-Aldrich), kalsiyum hidrür (Aldrich), dimetil eter (Merck), sodyum hidroksit (Merck), n-bütanol (Merck), metanol (Merck), asetonitril (Lab-Scan), sikloheksen oksit (Alfa-Cesar), silika gel (Merck), kalsiyum klorür (J.T. Baker), bu bileşikler herhangi bir ileri saflaştırılmaya tabi tutulmadan kullanılmışlardır.

2-metil-2-oksazolin, sikloheksen oksit ve asetonitril, CaH₂ üzerinden destillenerek saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Dimetil sülfür CaCl₂ ile 2 saat karıştırılıp süzildükten sonra kullanılmıştır.

6.1.5 Butil benzen sülfonat sentezi

100 ml' lik bir erlene sırasıyla 20 ml dietil eter, 3.7 gr (0.05 mol) n-bütanol ve 0.05 mol (1.4 gr.) sodyum metali konur. Reaksiyon kabı CaCl₂ koruma başlığıyla kapatılarak hem H₂ gazı çıkması sağlanır hem de reaksiyon ortamı nemden korunmuş

oluşturur, soydum metalinin tamamen çözünmesi yaklaşık 2 saat sürmektedir. Bu işlemden sonra sodyum bütoksit karışımının bulunduğu erlen, soğukta damlatma yapılmak üzere buz + aseton karışımı bulunan bir kaba oturtulur ve 8.83 gr (0.05 mol) benzen sülfonyum klorür damla damla ilave edilir. Bir saat sonra elde edilen heterojen karışım süzülerek oluşan NaCl uzaklaştırılır ve çözücü olarak ilave edilen dietil eter döner buharlaştırıcıda uçurulur. Viskoz ve renksiz olan ürün, 300 °C’de 3 saat kurutulmuş, silika kolondan geçirilir. Ürün % 82 verimle elde edilir.

6.1.6 Katyonik başlatıcı iyonik likit - bütıl dimetil sülfonyum benzen sülfonat (BUDBOS) sentezi

50 ml’lik şilifli bir erlene 0.565 gr (9.1 mmol) dimetil sülfür ve 1.944 gr (9.1 mmol) bütıl benzensülfonat eklenir ve ağzı kapalı bir şekilde oda sıcaklığında 12 saat karıştırılır. Elde edilen sülfonyum tuzunun oda sıcaklığında sıvı olduğu, yani iyonik likit yapısında olduğu, uzun süre bekletmekle veya 50 °C’ye kadar ısıtmakla katılaşmadığı gözlenmiştir. Elde edilen BUDBOS’un erime sıcaklığı DSC’den -28.7 °C olarak bulunmuştur.

6.1.7 Siklohekzen oksit polimerleşmesi

Hamılaçlanarak nemden arındırılmış 50 ml’lik iki boyunlu yuvarlak dipli bir balona 4.9 gr (0.05 mol) destillenmiş siklohekzen oksit, başlatıcı olarak 0.139 gr. (5x10⁻⁴ mol) BUDBOS konur ve 15 dk azot geçirilip sistem kapatılır. Polimerleşme 110 °C ‘ye ayarlanmış yağ banyosunda 48 saat süreyle gerçekleştirilir. Oluşan viskoz, renksiz sıvı 40 ml kuru metanolde çöktürölüp vakum etüvünde 6 saat kurutulur. Poli(siklohekzene oksit) (PCHO) % 28 verimle beyaz toz halinde elde edilir.

6.1.8 2-metil-2-oksazolin polimerleşmesi

Hamılaçlanıp nemi alınmış 50 ml’lik iki boyunlu yuvarlak dipli bir balona 4 gr (47 mmol) 2-metil-2-oksazolin (MOX), 0.130 gr (0.47 mmol) BUDBOS ve çözücü olarak 5 ml destillenmiş asetonitril konur. Reaksiyon azot atmosferi altında 110 °C’ de 10 saat süreyle gerçekleştirilir. Elde edilen oldukça viskoz ürün 15 ml metanolde çözölüp 50 ml dietil eterde çöktürölür. Ürün vakum etüvünde 6 saat kurutulur. Beyaz renkli poli(2-metil-2-oksazolin) (PMOX) % 98 verimle toz halinde elde edilir.

6.1.9 PCHO-*blok*-PMOX elde edilmesi

0.5 PCHO hamıaılanan 50 ml'lik yuvarlak dipli bir balon içerisinde 20 ml asetonitrilde çözölüp, 5 gr MOX ilave edilir ve reaksiyon 110 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda 10 saat süreyle gerçekleştirilir. Elde edilen ürün 50 ml'lik %70 MeOH, %30 dimetil eter karışımında öktürölüp süzölür. Etüvde 6 saat süreyle kurtulur, blok kopolimer beyaz toz halide % 30 verimle elde edilir.

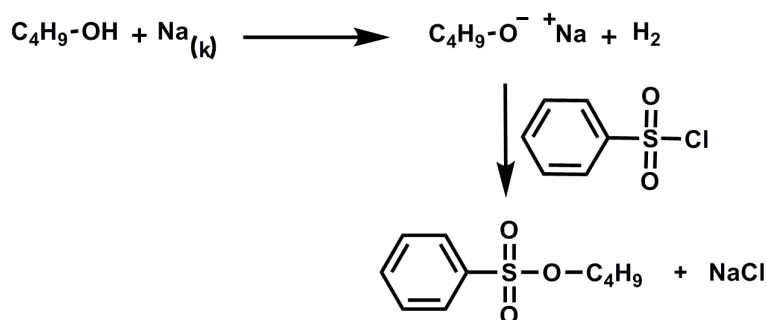
6.1.10 PCHO-*blok*-PEI elde edilmesi

0.5 gr PCHO-*b*-PMOX blok kopolimeri, % 70 THF % 30 MeOH karışımı ile hazırlanan 4 ml 6 M'lık HCl özeltisiyle, 60 °C'de 24 saat refluks yapılarak, asidik hidroliz gerçekleştirilir. Sonrasında meydana gelen heterojen karışım sıcak iken süzölür. Süzöntü 2 ml 1M NaOH özeltisiyle nötralleştirildikten sonra reaksiyon ortamındaki çözücü rotariyle uzaklaştırılır. Elde edilen katı madde 2x10 ml su ile yıkandıktan sonra 30 °C etüvde 2 saat boyunca kurutulur. Hidroliz sonucu indirgenmiş amin birimleri içeren krem-beyaz renkli blok kopolimer % 65 verimle elde edilir.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1 Katyonik Başlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu

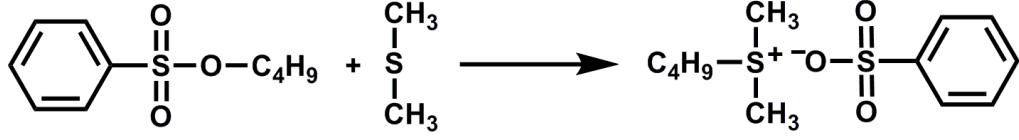
Bu çalışmada başlatıcı olarak yeni sentezlenen ve literatürde bilinmeyen sülfonyum sülfonat tuzu kullanılmıştır. Sülfonyum sülfonat tuzu, literatürde tarif edilen yolla (benzen sülfonil klorürle n-butanolün reaksiyonu ile) edilmiş olan butil benzen sülfonatın dimetil sülfürle 24 saat oda sıcaklığında bekletilmesiyle sentezlenmiştir (**Şekil 7.1**). Elde edilen ürünün oda sıcaklığında sıvı olması bu yapının iyonik likit karakterinde olduğunu göstermektedir. Ancak literatürde sülfonyum tuzu esaslı iyonik likitlerin varlığına ilişkin bir kayıt bulunmamaktadır. Bu yönde yaptığımız ön denemelerde de dimetil sülfürle dimetil sülfatın oluşturduğu tuzun oda sıcaklığında katı olduğu, butil ve daha uzun alkil zincirli sülfat ve sülfonat esterlerinin ise sıvı olduğunu gözlemledik.



Şekil 7.1 : Bütil benzen sülfonatsentezi

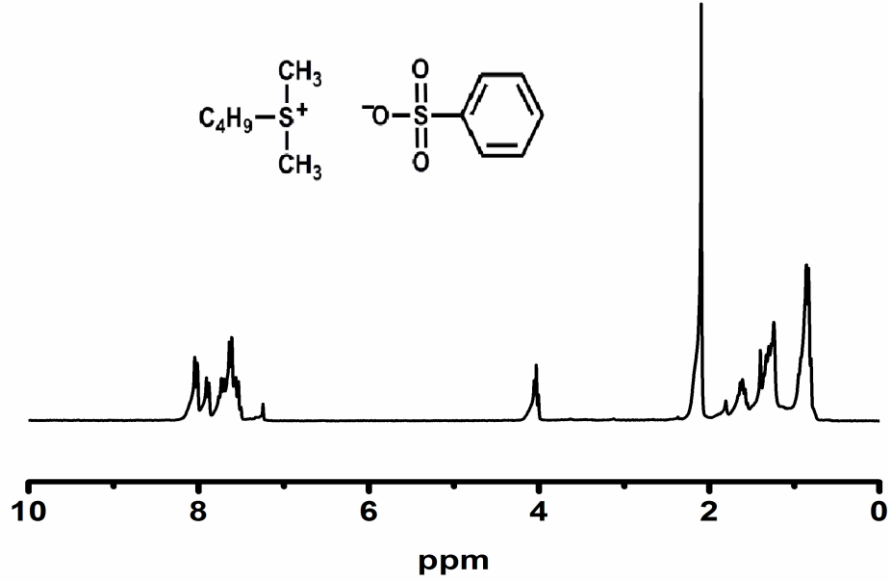
Sülfonyum tuzlarının amonyum ve fosfonyum gibi diğer onyum tuzlarının aksine suda kolayca bozundukları bilinmektedir. Bu anlamda sülfonyum tuzları öteki onyum tuzlarından önemli bir farklılık göstermektedir. Burada elde edilen sülfonyum sülfonat ve sülfatların sıvı oluşu bu grup bileşiklerin yeni bir tür iyonik likit olarak apayrı incelenmelerini gerektirmektedir.

Bu tez kapsamı içerisinde böyle bir çalışma yapılmamış olup bu konu daha sonra ayrıntılı bir çalışmanın kapsamında ele alınacaktır.



Şekil 7.2 : BUDBOS sentezi

Burada elde edilmiş olan butil dimetil sülfonyum benzen sülfonatin (BUDBOS) buzdolabının buzluğunda (yaklaşık -20 °C) bir gece bekletmekle katılaşmadığı gözlemlendi. Bu sonuç bu maddenin erime noktasının sıfırın altındaki sıcaklıklarda olduğunu göstermektedir. DSC ölçümleri bu maddenin erime sıcaklığının - 29 °C olduğunu gösterdi. Bu maddenin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃ çözücünde) Şekil 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.3 : Butil dimetil sülfonyum benzen sülfonatin (BODBOS) ¹H-NMR spektrumu

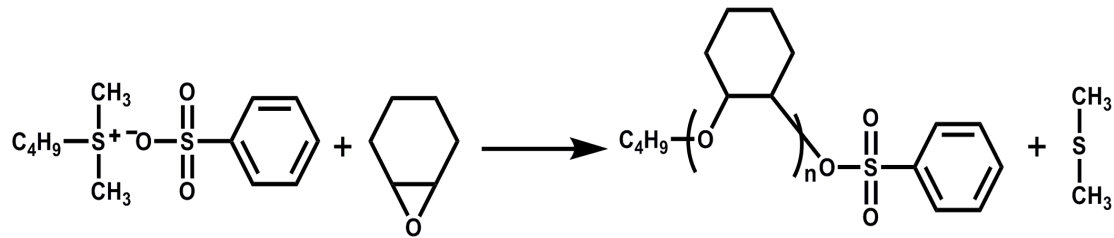
Bu spektrumda benzen halkasına ait proton sinyalleri 7,5-8,2 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. Butil grubunun birinci karbonuna ait proton sinyalleri ise 4,1 ppm de ortaya çıkmıştır. Dimetil sülfürden gelen iki metil grubunun protonları 2,2 ppm de keskin bir singlet göstermektedir. N-butil grubunun metilenik proton sinyalleri 1,2-1,8 ppm aralığında multipletler vermekte, uçtaki metil grubu ise 0,9 ppm de bir triplet vermektedir. Bu sinyallerin integral oranları, öngörülen yapıdaki proton oranlarıyla uyushmaktadır.

Ürünün yeterince saf olduğu, 3-3,5 ppm aralığında görülmesi beklenen butanole ait CH₂-O grubuna ait proton sinyalinin bulunmamasından anlaşılmaktadır.

Bu maddenin DSC termogramındaki 55 °C’de görülen endoterm, solventten ileri gelmekte olup birisi 190 °C diğeri 230 °C’da olan iki ekzoterm bulunmaktadır. Birinci ekzotermin sülfonyum tuz yapısının termal bozunmasından, ikincinin ise benzen sülfonatın bozunmasından ileri geldiği düşünülebilir. 190 °C deki ekzotermin gösterdiği bozunma entalpisi $\Delta H = C_p \Delta T = 9.013 \text{ k J/ mol} = 2.15 \text{ kCal/mol}$ olarak bulunmuştur. Doğal olarak 190 °C bozunma sıcaklığı polimerleşme sıcaklığı olan 110 °C’ den daha yukarıda ise de, polimerleşme bu sıcaklıkta yapılmıştır. Çünkü 130 °C’ de yapılan CHO ile yapılan polimerleşme denemelerinde polimer üründe renklenmelerin meydana geldiği görülmüştür. Bu renklenmenin nedeni muhtemelen polimer uç grubundaki sülfonat esterinin β -eliminasyonundan ileri gelmektedir.

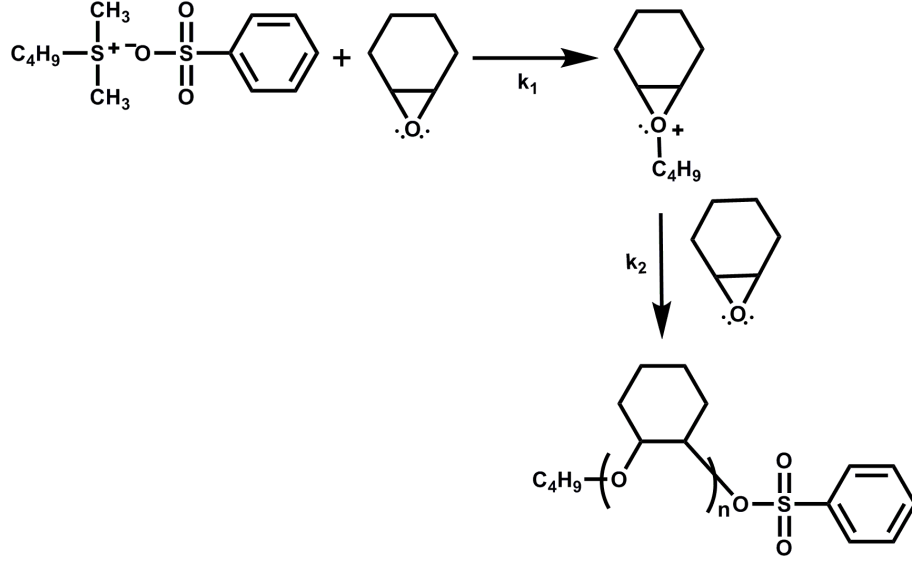
7.2 Siklo hekzen oksidin katyonik halka açılması polimerleşmesi

Yukarda nasıl elde edildiği açıklanan ve oda sıcaklığında sıvı olan BUDBOS başlatıcı olarak kullanılarak siklo hekzen oksidin çözücüsüz ortamda polimerleşmesi incelenmiştir. Şekil 7.5’de siklo hekzen oksidin katyonik halka açılması polimerleşme reaksiyonu gösterilmiştir.



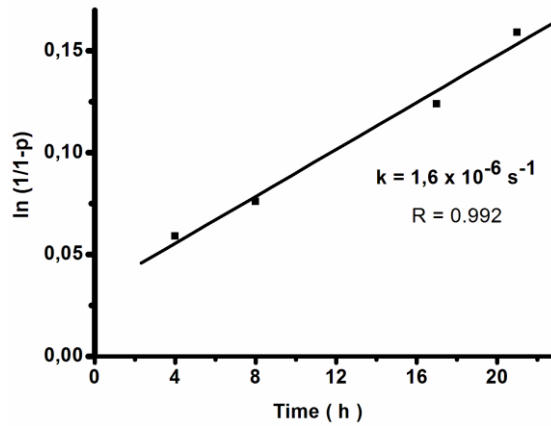
Şekil 7.4 : BUDBOS ile siklo hekzen oksitin polimerleştirilmesi

Buradaki polimerleşme mekanizması literatürde önerildiği gibi katyonik halka açılma reaksiyonu üzerinden yürümektedir. Basit olarak Şekil 7.5’de görülen reaksiyon siklo hekzenoksit molekülündeki oksijenin bağ yapmamış elektronlarının katyonik başlatıcıda bulunan kısmi pozitif yüklü karbonuna saldırması ve buna takiben oksonyum katyonu ara ürününün meydana getirmesi, monomerlerin halkaya SN₂ mekanizması üzerinden elektrofilik katılması ile gerçekleşmektedir.



Şekil 7.5 : BUDBOS ile CHO'nin katyonik halka açılma polimerleşmesinin mekanizması

Düşük sıcaklıklarda (100 °C'ın altında) yapılan polimerleşme denemelerinde 30 saate varan reaksiyon sürelerinde bile verimlerin % 0,1'leri aşmadığı görülmüş bu nedenle polimerleşme sıcaklığı olarak 110 °C seçilmiştir. Bu şartlarda polimerleşmenin monomer konsantrasyonuna göre birinci mertebeden olduğu görülmüştür. Şekil 7.7 deki yarı logaritmik grafiğin lineer olması ($R = 0,992$) reaksiyonun birinci mertebeden olduğunu göstermekdeyse de doğrunun sıfırdan geçmediği görülmektedir. Bunun nedeni polimerleşmede bir gecikme süresinin (induction period) bulunmasıdır. Gecikme süresi muhtemelen kısa zincirli polimerlerin metanolde çökmeyişinden ileri gelmektedir.



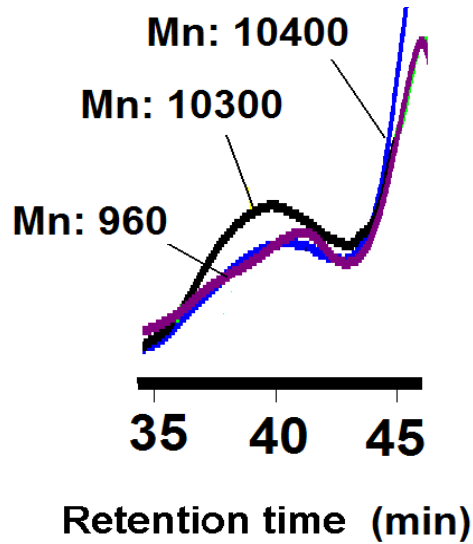
Şekil 7.6 : Siklo hekzen oksidin (110 °C de BUDBOS ile başlatılan) birinci mertebe polimerleşme kinetiği.

Doğal olarak, buradaki CHO ya göre birinci mertebe kinetiği, bu çalışılan zaman aralığında toplam katyon konsantrasyonunun değişmediğini ortaya koymaktadır.

Çizelge A.1 : Siklo hekzen oksidin BUDBOS ile polimerleşmesinde molekül ağırlının reaksiyon süresiyle değişimi.

Reaksiyon Süresi (saat)	Verim (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
4	5,7	750	960	1.28
17	12,4	10300	11900	1,15
21	16,0	10400	12000	1,14

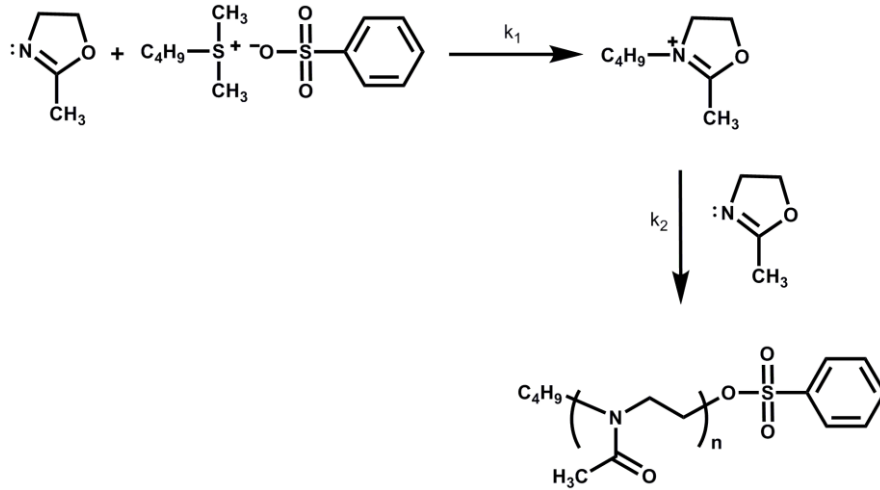
Çözücüsüz şartlarda gerçekleştirilen kinetik denemeler, bu şartlarda CHO polimerleşmesinin oldukça yavaş yürüdüğünü göstermiştir. Öyle ki 21 saatlik reaksiyon süresinde bile verimin % 16 larda kaldığı, 48 saatte ise % 28 olduğu görülmüştür. Ancak bu şartlarda elde edilen polimer ürün beyaz toz halinde olup molekül ağırlığı 16,000 civarında kalmaktadır.



Şekil 7.7 : 4, 17, 21 saatlik reaksiyon sürelerinde (130 °C’de, çözücüsüz ortamda) elde edilen siklohekzen oksit polimerlerinin GPC eğrileri

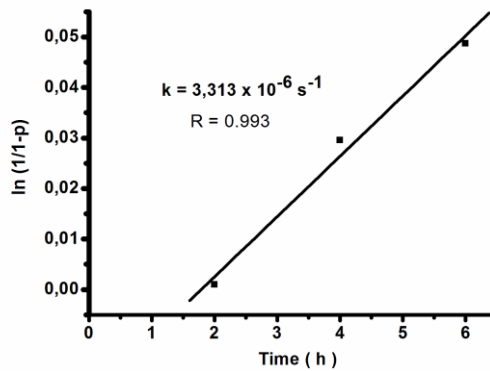
7.3 2-metil-2-oksazolin polimerleşmesi

Bu monomerin polimerleşmesi CHO'in aksine % 50 asetonitril çözücünde bile oldukça hızlı yürümekte, 16 saatlik reaksiyon süresi sonunda verim % 98 lere ulaşmaktadır. Katyonik halka açılması mekanizmasına göre yürüyen polimerizasyonun şeması aşağıda görülmektedir



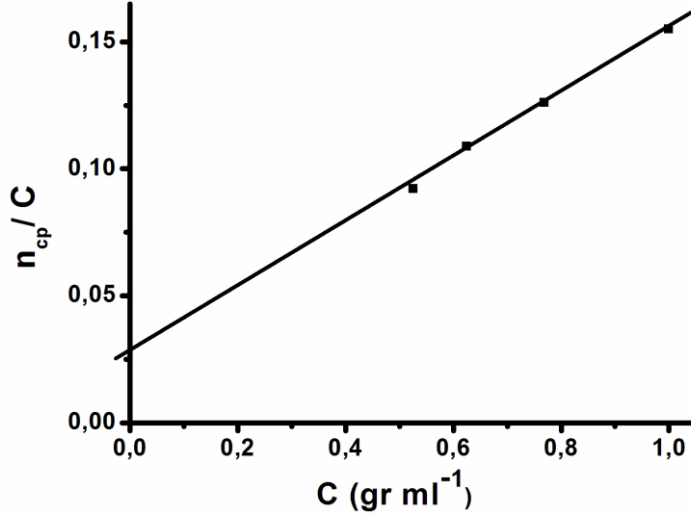
Şekil 7.8 : 2-metil-2-oksazolinin katyonik halka açılması polimerleşmesi (BUDBOS başlatıcıyla)

Aynı şartlarda yapılan kinetik denemeler, reaksiyonun birininci mertebeden olduğunu göstermiştir. Şekil 7.10'da görülen yarı logaritmik grafik bir doğru vermekte ($R=0.993$), fakat yine 1.5 saat civarında bir gecikme süresi (induction period) görülmektedir. Doğrunun eğiminden birinci mertebe polimerleşme hız sabiti $k = 3,313 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur. Ancak bu kez polimerleşme sikloheksen okside göre daha hızlı yürümektedir.



Şekil 7.9 : Oksazolin polimerleşme kinetiği

16 saatlik reaksiyon süresi sonunda ele geçen polimerin sulu çözeltide yapılan viskozite ölçümleri (Ubelohhde viskozimetresi ile referans çözücü su alınarak) intrinsic viskozitenin, $[\eta] = 2,55 \times 10^{-2} \text{ dL g}^{-1}$ olduğunu göstermiştir.



Şekil 7.10 : PMOX'un Mark-Houwink grafiği.

2-oksazolin polimeri molekül ağırlığı hesaplaması için Mark-Houwink bağıntısından faydalanılır.

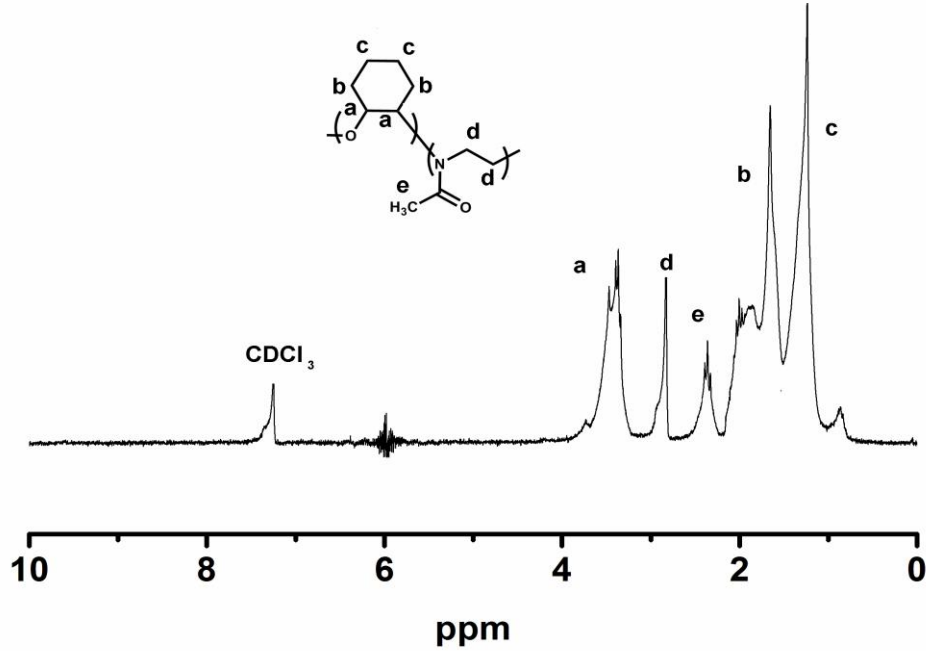
$$[\eta] = K M_w^\alpha \quad (7.1)$$

Buradaki K ve α sabitleri polimerin cinsine, sıcaklığa ve çözücüyeye göre değişen sabitlerdir. Literatürde polioksazolinin sulu çözeltisi için verilen Mark-Houwink sabitleri (25 °C'de $K=2,5 \times 10^{-7} \text{ dL g}^{-1}$ ve $\alpha = 0,7$) [56] kullanılarak yapılan hesaplamadan; molekül ağırlığı $M_w = 32200$ olarak hesaplanmıştır

7.4 Siklohekzen oksit-oksazolin blok kopolimerlerinin sentezi

Budbos başlatıcı kullanılarak elde edilen polisiklohekzen oksidin uç grubunda benzene sülfonat bulunup bulunmadığını ve bunun 2-metil-2-oksazolini polimerleştirebilirliğini incelemek için molekül ağırlığı M_n : 10400 olan PCHO asetonitril çözücünde 2-metil-2-oksazolinle 110 °C'de polimerleştirildi. Bu reaksiyonda PCHO monomerde çözünmediğinden çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır. Metanol-dietil eter (70:30) karışımından çöktürülerek izole edilen ürünün Şekil 7.12'de görülen ¹HNMR spektrumu yapıda CHO ve MOX segmentlerinin bulunduğunu göstermektedir. CHO tekrarlanan birimlerine ait O-CH-

proton sinyalleri 3.5 ppm'de oksazolin bloğuna ait CH₂ proton sinyalleri ise 3.0 ppm civarında ortaya çıkmaktadır. Yine MOX bloğuna ait metal grubu protonları 2.3 ppm'de zayıf bir pik vermektedir.

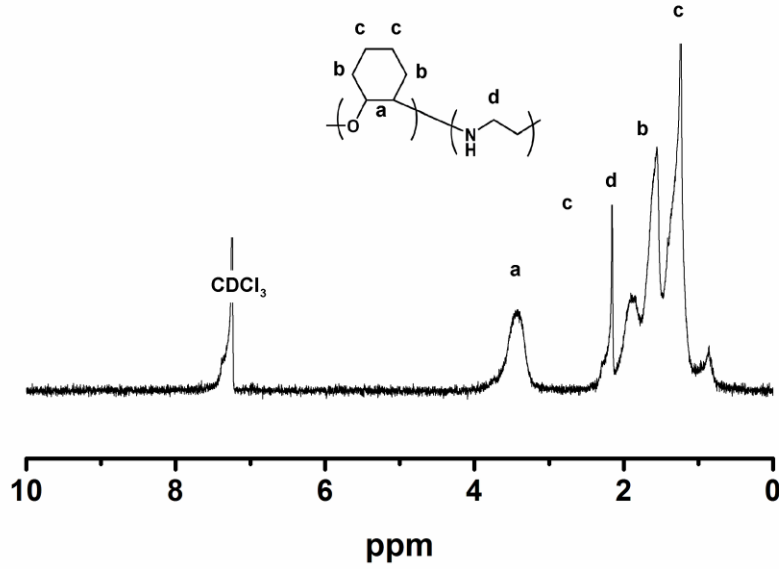


Şekil 7.11 : PCHO-blok-PMOX ¹H-NMR spektrumu

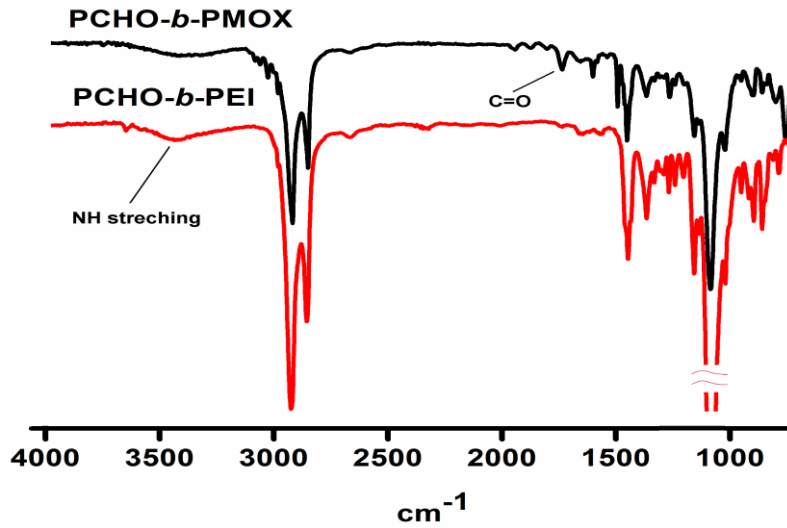
CHO bloğuna ait diğer alifatik proton sinyalleri 1.0-2.0 ppm aralığında gözlenmektedir. 2.3 ve 3.5 ppm'deki sinyallerin integral oranı (0,23) PCHO bloğunun tekrarlanan birim sayısının PMOX bloğununkinin yaklaşık 6,5 misli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç elde edilen blok kopolimerin molekül ağırlığının 11800 olduğuna işaret etmektedir.

Elde edilen blok kopolimerin THF-metanol karışımında (70:30) derişik HCl çözeltisiyle yapılan 24 saat hidroliziyle elde edilen ürünün ¹HNMR spektrumunda (Şekil 7.13) yukarda söz edilen 3.0 ppm'deki PMOX bloğuna ait –CH₂– sinyalleri ile 2.3 ppm'deki metil protonuna ait sinyaller kaybolmaktadır. Asetil grubu hidroliz olduğu için MOX bloğunun CH₂ protonları bukez 2.1 ppm civarında yeni bir pik vermektedir.

Bu sonuç MOX bloğunun uygulanan reaksiyon şartlarında hidrolize uğrayarak polietilen imin (PEI) bloğuna dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 7.12 : PCHO-*b*-PMOX 'in asit hidrolizi ile elde edilen ürünün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 7.13 : PCHO-*b*-PMOX 'in asit hidrolizinden önce ve sonraki FT-IR spektrumları

Blok kopolimerin hidroliz öncesi ve sonrasının Şekil 7.14'deki FT-IR spektrumları kıyaslandığında kopolimerdeki MOX oranı az olması nedeniyle zayıf şiddetle gözlenen karbonil vibrosyon bandının kaybolduğu, dolayısıyla hidrolizin gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

7.5 Yorumlar

Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlar şöyle özetlenebilir.

Yalnız BUDBOS'un başlatıcı olarak kullanılmasıyla CHO ve MOX monomerlerinin arada katyonik halka açılması polimerleşmelerinin yapılabileceği görülmüştür.

Katyonik başlatıcı olan sülfonyum tuzu yapısındaki BUDBOS'un oda sıcaklığında sıvı olması (iyonik likit karakterinde olması) çözünme problemi olmadan hemen pekçok organik çözücü ortamındaki polimerleşmelerde kullanılabileceğini gösterir.

Ancak bu tür sülfonyum tuzlarının sudan çok kolay etkilenecek bozunması nedeniyle reaksiyon ortamının tamamen susuz olmasını gerektirir.

Çözücüsüz şartlarda 130°C'de gerçekleştirilen CHO polimerleşmesi oksazoline kıyasla çok yavaş yürümektedir. Ancak uzun sürede olsa bu şartlarda beyaz bir polimer elde edilebilmektedir.

Elde edilen PCHO zincir ucundaki sülfonyum sülfonat grupları polimer izole edilirken sülfonat gruplarına dönüşür. Oluşan sülfonat uç gruplarından oksazolin polimerleşmesi oldukça iyi verimlerle yürümekte ve bir amfifilik blok kopolimer olan PCHO-blok-PMOX meydana gelmektedir.

Polioksazolin bloğunun asit hidrolizi yine amfifilik bir blok kopolimer olan PCHO-*blok*-PEI'nin elde edilmesini mümkün hale getirmektedir.

Burada ortaya konan yöntemle epoksi ve oksazolin monomerlerinden itibaren uç grup dönüşümü yapmadan bunların blok kopolimerleri elde edilebilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]**Makino, A. ve Kobayashi, S.**, 2010: Chemistry of 2-Oxazolines: A Crossing of Cationic Ring-Opening Polymerization and Enzymatic Ring-Opening Polyaddition, *Journal of Polymer Science.*, **48**, 1251-1270.
- [2]**Hogenboom, R.**, 2009: Poly(2-oxazolines): A Polymer Class With Numerous Potential Application, *Angew.Chem. Int. Ed.*, **48**, 1978-1994.
- [3]**Adams. N., Schubert, U.S.**, 2007: Poly(2-oxazolines) in Biological and Biomedical Application Contexts, *Advance Drug Delivery Reviews.* **59**, 1504-1520.
- [4]**Miyamoto, M., Naka, K., Tokumizu, M. ve Seagusa, T.**, 1988: End Capping of Growing Species of Poly(2-oxazoline) with Carbocyclic acid, **22**, 1604-1607
- [5]**Papas, S.P.**, 1978: UV Curing, *Science and Technology*, Technology Marketing Corp., Norwalk, CT.
- [6]**Crivello, J.V.**, 1999: *J. Polym. Chem.*, **37**, 4241
- [7]**Endo, T., Shimomura, O. ve Tomita, I.**, 2000: Application of S-Alkylsulfonium Salts of Aromatic Sulfides as A New Latent Cationic Initiators, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 18-28.
- [8]**Endo, T., Kirino, M. ve Sanda, F.**, 2000: Structure Initiator Activating Dependence of Aminimides Thermally Latent Initiators in the Polymerization of Glycidine Phenyl Ether, *Journal of Polym. Science Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 3428-3433.
- [9]**Endo, T. ve Hino, T.**, 2004: Polymerization of an Epoxide by Woodward's Reagents as Thermally Latent Initiators, *Journal of Polym. Science Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 2162-2165.
- [10]**Rabia, I. ve Simionescu, C.I.**, 1983: Triblock Copolymers of 2-substituent,2-oxazoline and Poly(ethylene oxide), *Chemical Bulletin*, **10**, 7-8.
- [11]**Mcgrath, J.E.**, 1985: Ring Opening Polymerization, *Virginia Polytechnic Institute and State University*,
- [12]**Mol, J.C.**, 2004, Industrial Applications of Olefin Metathesis, *Journal of Molecular Catalyst A Chemical*, **213**, 39-45.
- [13]**Kayiga, T. ve Matsuda, T.**, 1991: *J. Macropol.Sci.*, **A5**, 1265.
- [14]**Kataoka, K., Saito, S., Takaki, Y. ve Tanaka, Y.**, 1983: **16**, 849.

- [15]**Kirlibal, H.**, 2004: Thermal Stimulated Cationic Polymerization of 2-Ethyl-2-Oxazoline by Cationic Salts, *Msc. Thesis*, Istanbul Technical University.
- [16]**Fukui, K., Kayiga, T., Maeda, T. ve Narisawa, S.**, 1966: *J. Polym. Sci. Part B*, **4**, 441.
- [17]**Seagusa, T., Ikeda, H. ve Fujii, H.**, 1973: Isomerization Polymerization of 2-Oxazoline. V. Kinetic Studies on the Polymerization of 2-Oxazolines, **6**, 315-319.
- [18]**Kubisa, P.**, 1989: Cationic Ring Opening Polymerization: Ethers, *Comprehensive Polymer Sci.* **3**, Chapt 48.
- [19]**Frumpt, J.A.**, 1971: Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications. *Chemical Reviews.* **71**(5): 483-505.
- [20]**Natale, N.R.T., Zhou, P., Blubaum, J.E. and Bums, C.T.**, 1997: Oxazolines from Carboxylic Esters Using Lanthanide Chloride as Catalyst. *Tetrahedron Letters.* **38**(40): 7019-7020.
- [21]**Harnden, M.R. and Rasmussen, R.R.**, 1970: Synthesis of compounds with potential central nervous system stimulant activity. II. 5-Spiro-substituted 2-amino-2-oxazolines, *J. Med. Chem.* **13** (2): 305-308.
- [22]**Bicak, N., Gunes, D., Ilkgul, B. ve Sirkecioglu, O.**, 2010: Synthesis of 2-oxazolines via Boron Esters of N- (2-hydroxyethyl) amides, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 5113-5115.
- [23]**Harnden, M.R. and Rasmussen, R.R.**, 1970: Synthesis of compounds with potential central nervous system stimulant activity. II. 5-Spiro-substituted 2-amino-2-oxazolines, *J. Med. Chem.* **13** (2): 305-308.
- [24]**Leffler, M.T. and Adams, R.**, 1937: Aminophenyl-2-oxazolines as Local Anesthetic, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (11): 2252-2258.
- [25]**Srivastava, P.K. and Srivastava, P.N.**, 1970: Synthesis of some local anesthetics, *J. Med. Chem.*, **13**(2): 304-305.
- [26]**Desimoni, G., Faita, G. and Jorgensen, K.A.**, 2006: C₂-symmetric chiral bis(oxazoline) ligands in asymmetric catalysis, *Chemical Reviews.* **106**: 3561-3651.
- [27]**Guiry, P.J. and Hargaden, G.C.**, 2009: Recent Applications of Oxazoline-Containing Ligands in Asymmetric Catalysis, *Chemical Reviews*, **109**(6): 2505-2550.
- [28]**Gall, J.R. ve Greenspan, P.F.**, 1956: Preparation of Cyclohexene Oxide, *United State Patent No*: 2745848 Tarih: May 15 1956.
- [29]**Hayashi, M. ve Miyake, H.**, 1973. The Base-Catalyzed Decomposition of β -Hydroxyalkylmercuric Chlorides, *J. Org. Chem.*, **38**, 1251-1252.

[30]Url-1

<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem_Background/ExecSumm/Cyclohexeneoxide/CHO_exp.html> 12.04.2011.

[31]Osterberg, A.E., 1941. Cyclohexene Oxide, *Organic Synthesis*, **1**, 185.

[32]Baskol, G., Kolesterol Biyosentezi.

[33]Frump, J.A., 1971: Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications, *Chemical Reviews*, **71**(5): 483-505.

[34]Tasdelen, M.A. ve Yağcı, Y., 2006: Mecanistic Trasformation Involving Living and Controlled Living Polymerization Methods, *Prog. Polym.Sci*, **31**, 1133-1170.

[35]Papadakis, C.M., Ivanova, R. ve Ludke, K., 2006: Micelar Structure of Amphiphilic Poly(2-oxaoline) Diblock Copolymere, *Journal of Applied Crystallography*.

[36]Chow. W.S., Hatton, K.S. ve Royer G.P., Synthetic Hydrogenation Catalyst, *Synzimes*.

[37]Hannake, M.N., Lambermont-Thjss ve Hoogenboom, R., 2009: Linear Poly(ethylene imine)s by Acidic Hydrolisis of Poly(2-Oxazoline)s: Kinetic Screening, Thermal Properties and Temperature-Induced Solubility Transition, *Macromolecules*, **43**, 927-933.

[38]Fujii, H., Ikeda, H. ve Seagusa, T., 1971, Crystalline Polyethyleneimine, *Macromolecules*, **18**, 108.

[39]Hasida, T., Inaki, Y. ve Tashiro, K., 2003, Crystalization of Poly(ethylene imine) Amorphous Samplein Water Vapor Atmosphere, *Polymer*, **44**, 1721-1724.

[40]Fan, H.K., Hsiue, G.H. ve Wang, C.H., 2005, Enzymatic Degredation of PLLA-PEOZ-PLLA Triblock Copolymers, *Biomaterials*, **26**, 2803-2811.

[41]Endo, T., Lee, S.B. ve Takata, T., 1990, *Macromolecules*, **23**, 431.

[42]Kuran, W. ve Listos, T., 1994: Polymerization of 1,2-epoxypropane and 1,2-epoxycyclohexane bu Diethylzincpolyhydric, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 401-411.

[43]Borgne, A., Dumas, P., Momtaz, A., Sepulchre, M. ve Spassky, N., 1994, Asymmetric Ring-Openning Polymerization, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **131**, 504-514.

[44]Kassamaly, A., Sepulchere, M. ve Spassky, N., 1990: Stereospecific Polymerization of Cyclohexene oxide, *Ply. Prepr. Am. Chem. Div. Polym. Chem.* **31**, 91-92.

- [45]Hiyama, T., Nakako, K., Nozaki, K., 2003:Asymmetric Alternating Copoylmerization of Cyclohexene Oxide and CO₂ with Dimeric Zinc Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5501-5510.
- [46]Cameron, N.S. ve Eisenberg, A., 1998: Steacide Award Lecture Asymetsic Amphiphilic Block Copolymers in Solution a Morphological Wonderland, *Can. J. Chem.* **77**, 1311-1326.
- [47]Kul, D., 2006: Poli(Etilen Oksit) Merkezli ve Poli(tert-Butil Akrilat) Kabuklu Yıldız Şekilli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı.
- [48]Alexandridis, P. ve Lindman, B., 2000: Amphiphilic Block Copolymers Self Assembly and Applications, *Elsevier*.
- [49]Dubai, R.M., Houtman, J.C., Severtson, J.S. ve Zang, J., 2009: Sulfonated Amphiphilic Block Copolymers Synthesis Self Assembly in Water and Aplication as Stabilister in Emulsion Polymerization, **42**, 5080-5090.
- [50]Baykara, T., Sezgin, Z. ve Yüksel, N., 2003: İlaç Taşıyıcı Sistemler İçin Polimerlerik Misellerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *J. Fac. Pharm. Ankara* **32**, 123-146.
- [51]Sultana, S., 2000: Comparison Between Polyvinyl pyrrolidone Based and Polyoxazoline Nonionic Surfactants: Their Physico-Chemical and Solibilization Behavior, *Thesis*, Scholl of Health and Life Synthesis Univercity of London.
- [52]Bıçak, N., 2005, A New Ionic Liquid: 2-Hydroxy Ethylammonium Formate, *Journal of Molecular Liquids*, **116**, 15-18.
- [53]Lu, J. Texter, J. ve Yan, F., 2009: Advanced Aplication of Ionic liquid in Polymer Science, *Progress in Polymer Science*, **34**, 431-448.
- [54]Kubisa, P., 2009, Ionic Liquids as Solvents for Polymerization Progress-Progres and Challenges, *Progress in Polymer Science*, **34**, 1338-1347.
- [55]Sanches, G.C., Schubert, S.U. ve Hoogenboom, G., 2006: Fast and Green Living Cationic Polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline in Ionic Liquid Under Microwave Irradiaton, *Chem. Commun.*, **36**, 3797-3799.
- [56]Hernandes. I., Trujillo ve S., Will, J.T., 2008, Automated Measurement of Viscosity With Ubbelohde Viskozimeter Camera Unit and Image Processing Software, *Santiago de Queretaro*.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ceren Elçi

Doğum Yeri ve Tarihi: Doğubeyazıt 07-08-1986

Adres: Gümüşpala mah. Savaş sok. Mermertaş sit. D-2 blok
Dr:28 Pk.34320 Avcılar / İSTANBUL

Lisans Üniversite: Trakya Üniversitesi