



## N-(2-asetil–benzofuran-3-il) metakrilamit monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu: sentez, karakterizasyon ve reaktivite oranlarının belirlenmesi

### *Copolymerization of N-(2-acetyl–benzofuran-3-yl)methacrylamide monomer with styrene : synthesis, characterization and determination of monomer reactivity ratios*

Esra Barım<sup>1</sup>, Mustafa Değirmenci<sup>2</sup>, Cumhur Kırılmış<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Tunceli

<sup>2</sup>Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Şanlıurfa

<sup>3</sup>Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adıyaman

#### MAKALE BİLGİSİ

Geliş Tarihi: 02.05.2018  
Revizyon Tarihi: 12.06.2018  
Kabul Tarihi: 21.06.2018  
Elektronik Yayın Tarihi: 30.08.2018  
Basım: 15.09.2018

#### ÖZET

Bu çalışmada N-(2-asetil–benzofuran-3-il) metakrilamit (NABM) monomeri ile stiren (St) monomerinin kopolimerizasyonu çalışıldı. NABM monomerinin, St monomeri ile kopolimerizasyonu serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile başlatıcı olarak azobisiso bütironitril (AIBN) kullanılarak, 1,4-dioksan çözütüsü içerisinde 70 °C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Elde edilen farklı monomer bileşimlerine sahip kopolimerlerin yapıları FT-IR ve NMR teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerlerin bileşimi, <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından tayin edildi. Polimerlerin ortalama moleköl ağırlıkları GPC ölçümleriyle belirlendi. Monomer reaktivite oranları, Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) metotlarında kullanılan genel kopolimerizasyon eşitliğine göre hesaplandı. Farklı bileşimlere sahip kopolimerlerin termal davranışları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi. Kopolimerin termogravimetrik analizleri, kopolimerlerdeki NABM'nin mol fraksiyonunun artması ile termal kararlılığının azaldığını ortaya koydu. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının, kopolimerlerdeki NABM mol fraksiyonunun artması ile arttığı bulundu. Kopolimerlerin reaktivite oranları, kopolimerizasyonun alternatif eğilimli olduğunu gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** Benzofuran, metakrilamit, Serbest radikalik polimerizasyon, kopolimerizasyon, monomer reaktivite oranı

#### ABSTRACT

In this study, the copolymerization of N-(2-acetyl–benzofuran-3-yl) methacrylamide (NABM) monomer with styrene (St) was studied. The copolymerization reaction between NABM and St monomers was carried out in 1,4-dioxane solution at 70 °C using azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator via free radical polymerization method. The structures of the obtained copolymers having different monomer compositions were characterized by FT-IR and NMR techniques. The compositions of the copolymers were calculated by <sup>1</sup>H-NMR spectra. The average-molecular weights of the polymers were found from Gel Permeation Chromatography (GPC). The monomer reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös (K-T) and Finemann-Ross (F-R) linearization methods. The thermal behaviours of copolymers with various compositions were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Thermogravimetric analysis of the copolymers reveals that the thermal stability of the copolymers increases with a decrease in the mole fraction of NABM in the copolymers. Glass transition temperatures of the copolymers were found to increase with an increase in the mole fraction of NABM in the copolymers. The reactivity ratios of copolymers indicated a tendency toward alternative copolymerization.

**Key Words:** Benzofurane, methacrylamide, copolymerization, free radical polymerization, monomer reactivity ratio

## 1. Giriş

Kumaron olarak da bilinen benzofuran yapıları ve ilginç özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptirler [1]. Benzofuran ve türevleri çeşitli mikrop ve enzimler tarafından ortaya çıkan hastalıklara karşı kuvvetli etkinlik gösterirler [2]. Genel olarak ilaç kimyasında antitumor [3], analjezik (ağrı kesici) [4], antimikrobiyel [5], antihiperglisemik [6], antiparazit [7], antiinflamatuvar (iltihap tedavisi), antibakteriyel, antifungal, antikonvulsant [8] olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle yapısında 2-asetil benzofuran içeren bileşiklerin antimikrobiyel, antitumor, antitubulin aktiviteye sahip olduğu ve ayrıca kardiyak aritmilerin tedavisinde kullanıldığı belirlenmiştir [9-13]. Bunlara ilaveten benzofuran ve türevleri floresan sensörleri [14], optik parlaticılar olarak da kullanılmış ve hem kimya alanında hem de diğer bilim alanlarında uygulama alanı bulmuşlardır [15]. Bu yapılar son yıllarda kuvvetli biyolojik aktivite göstermeleri nedeniyle oldukça dikkat çekmişlerdir [16].

Kopolimerizasyon fonksiyonel nitelikteki polimerlerin sentezlenmesine olanak verdiği için sıkça kullanılan önemli tekniklerden biridir. Benzofuran içeren metakrilat kopolimerleri termal davranışları bakımından da incelenmiş ve önemli aktiviteler sergiledikleri görülmüştür. Bağlı olan yan gruplara göre değişen termal bozunma kararlılıkları araştırılmış ve yapıdaki heterosiklik grupların varlığıyla termal kararlılığın değiştiği araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı, benzofuran içeren metakrilat polimerlerinin çeşitli uygulama alanlarında gerekli olabilecekleri vurgulanmıştır [17].

Fonksiyonel metakrilat kopolimerleri de birçok endüstri dalında; otomobil cilası için astar boya [18], fotorezist [19], tekstilde yapıştırıcı [20], optikal telekomünikasyon materyalleri [21], olarak kullanılmaktadırlar. Bu polimerler günümüzde diş dolgularında, ortopedide ve yumuşak dokuya uyumlu malzemelerde de kullanılmakta ve özellikleri geliştirilmektedir [22, 23].

Teknolojik ilerlemelere bağlı olarak değişik uygulamalar için talepleri karşılamak amacıyla var olan polimerlerin dışında yeni polimerlere de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla, yukarıda belirtilen üstün özelliklerinden dolayı benzofuran içeren polimer ve kopolimerler önem arz etmektedir. Bu nedenle söz konusu bu çalışmada benzofuran içeren yeni kopolimerlerin sentezi karakterizasyonu ve monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Kimyasal Maddeler

1-Kloraseton, 2-siyanofenol,  $K_2CO_3$ , 1,4-dioksan, mutlak etil alkol, mutlak aseton, trietilamin ve metakrilol klorür Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi. Metil metakrilat ve stiren (Sigma-Aldrich) monomerleri polimerizasyon öncesi bilinen metodlarla kalsiyum hidrür üzerinden destillenerek saflaştırıldı. Azobisiso bütironitril AIBN (Merck)

metilalkolde kristallendirildikten sonra polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanıldı. N-(2-asetil-benzofuran-3-il) metakrilamit (NABM) monomeri daha önce literatürde belirtildiği şekilde sentezlendi [24].

### 2.2. Enstrümental Teknikler

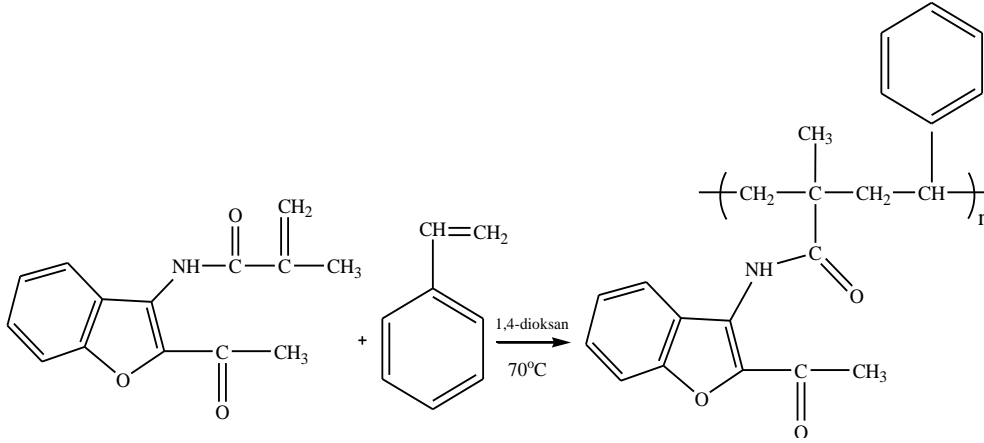
Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında FT-IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum 100,  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR spektrumları için ise 600 MHz Avance III HD 600 NMR cihazı ile kullanıldı. DSC ölçümleri için Perkin Elmer marka 8000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), TGA eğrileri için Perkin Elmer marka SII 7300 model TGA/DTA, Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 Series GPC cihazı kullanıldı.

### 2.3. Kopolimerlerin sentezi

Kopolimer sentezinde geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. N-süstitüe metakrilamit monomeri (NABM), ticari bir monomer olan Stiren (St) ile belirli oranlarda alınarak bir polimerizasyon tüpü içerisine konuldu. Monomerler, polimerizasyon için alınan toplam ağırlığın 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde çözüldü. Başlatıcı olarak, monomer miktarlarının toplamının yaklaşık %1'i oranında AIBN eklendi ve polimerizasyon tüpündeki havayı uzaklaştırmak için, tüp 10 dakika boyunca azot gazından geçirildi ve sonra 70 °C'deki yağ banyosunda polimerizasyona bırakıldı. 4 saat sonra polimerleşme reaksiyonu sonlandırıldı, karışım etil alkolde damla damla çöktürüldü ardından süzülme ve 40 °C'deki etüvde 24 saat kurutuldu. Sonra polimer dikoloro metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürüldü ve kurutuldu. Bu saflaştırma işlemi 3 kez tekrarlandı. NABM ve St mol oranları NABM/St 20/80, 35/65, 50/50, 65/35, 80/20 olmak üzere toplam 5 örnekten (sırasıyla Ko-1, Ko-2, Ko-3, Ko-4 ve Ko-5) oluşan bir seri kopolimer bu yöntemle sentezlendi. NABM-St kopolimeri için; kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları Tablo 1'de, sentez şeması da Şekil 1'de verilmiştir.

## 3. Sonuç ve Tartışma

NABM monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu NABM: St mol oranları sırasıyla; Ko-1: 20/80, Ko-2: 35/65, Ko-3: 50/50, Ko-4: 65/35, Ko-5: 80/20 olacak şekilde alınarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. İlgili kopolimerizasyon tepkimesi Şekil 1'de gösterilmiştir. Her bir örnek için kullanılan monomerlerin ve başlatıcının miktarları da Tablo 1'de verilmiştir. Deneysel olarak, NABM ve St kopolimerlerinin % bileşimleri  $^1H$ -NMR spektrumlarından hesaplandı ve NABM: St mol oranları sırasıyla; Ko-1: 26/74, Ko-2: 40/60, Ko-3: 59/41, Ko-4: 62/38, Ko-5: 81/19 olarak bulundu (Tablo 5).



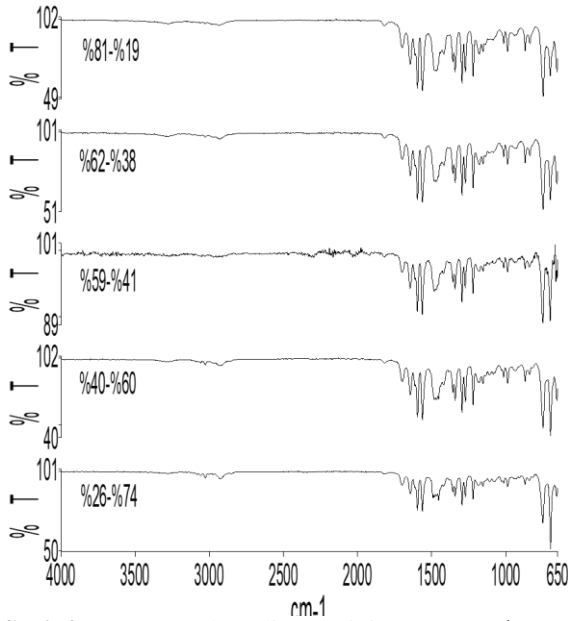
Şekil 1. NABM-St kopolimer sentezi

Kopolimerlerin yapıları FT-IR ve NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Şekil 2’de kopolimerlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. NABM ’nin St ile kopolimerlerinin karakterizasyonunda, 700  $\text{cm}^{-1}$  de St’e ait yeni bir pikin ortaya çıkması kopolimerlerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun yanı sıra, amit karbonili (NHC=O)’nin 1699  $\text{cm}^{-1}$  ve keton karbonili (C=O)’nin 1647  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmiştir [25].

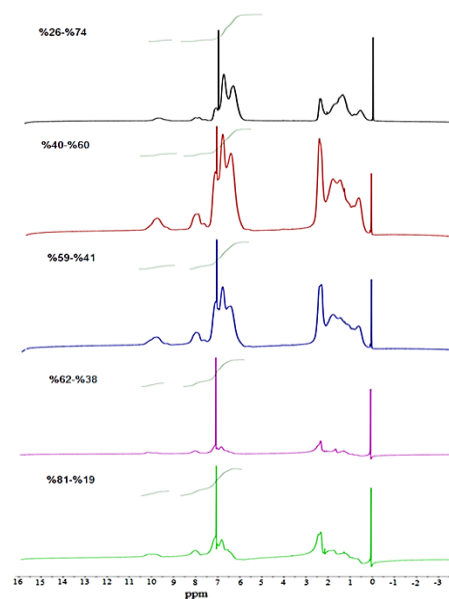
NABM-St kopolimerlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü içerisinde alınmış olup Şekil 3’de verilmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumunda stirene ait aromatik protonlar yapıdaki diğer aromatik protonlar ile beraber 6.56-8.34 ppm’de, alifatik protonlar 2.57-0.40 ppm’de ve NH protonu da 10.09 ppm’de gözlenmiştir.

Tablo 1. NABM-St kopolimerleri için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları

Örnek	NABM		St		AIBN (g)	NABM (mol %)	St (mol %)
	(g)	(mol)	(g)	(mol)			
Ko-1	0.243	$9.9 \times 10^{-4}$	0.416	$3.99 \times 10^{-3}$	0.0067	20	80
Ko-2	0.340	$1.39 \times 10^{-3}$	0.270	$2.59 \times 10^{-3}$	0.0062	35	65
Ko-3	0.405	$1.66 \times 10^{-3}$	0.173	$1.66 \times 10^{-3}$	0.0058	50	50
Ko-4	0.299	$1.22 \times 10^{-3}$	0.069	$6.62 \times 10^{-4}$	0.0037	65	35
Ko-5	0.249	$1.02 \times 10^{-3}$	0.026	$2.49 \times 10^{-4}$	0.0028	80	20



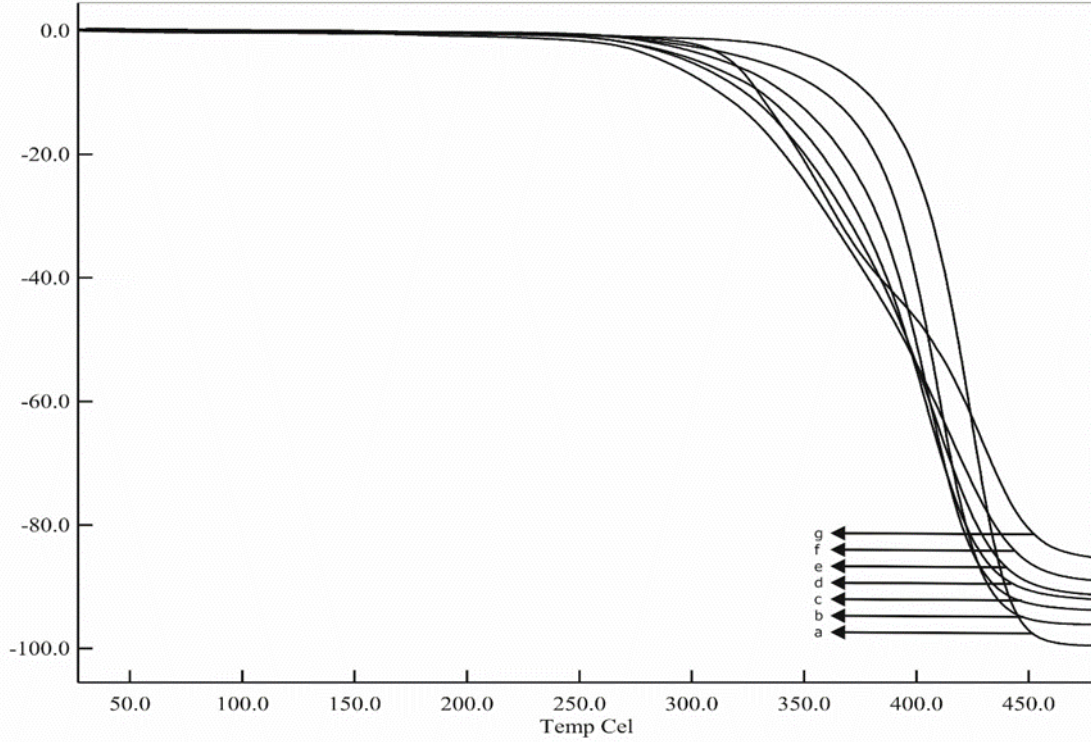
Şekil 2. NABM-St kopolimerlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 3. NABM-St kopolimerlerinin  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü içerisinde alınmış  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

NABM-St kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden belirlendi. Örnekler 20 °C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde 250 °C'ye kadar ısıtılarak eğrileri kaydedildi. NABM-St kopolimerleri için camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** NABM-St kopolimerinin T<sub>g</sub> değerleri

Örnek	NABM / St (mol)	T <sub>g</sub> (°C)
Ko-1	26 / 74	136
Ko-2	40 / 60	150
Ko-3	59 / 41	162
Ko-4	62 / 38	165
Ko-5	81 / 19	174



**Şekil 4.** NABM-St kopolimerlerinin TGA eğrileri [a:Poli(St), b:0.26, c:0.40, d:0.59, e:0.62, f:0.81, g: Poli(NABM)]

NABM-St kopolimerlerinin termogravimetrik analizleri TGA eğrilerinden belirlendi. Şekil 4'de NABM-St kopolimerlerinin azot atmosferinde 10 °C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar alınan TGA eğrileri verilmiştir. Kopolimerlerin TGA eğrileri incelendiğinde; ısıya karşı en dayanıklı polimerin (a) eğrisi ile gösterilen Poli(St)'e ait olduğu, en dayanıksız polimerin (g) eğrisi ile gösterilen Poli(NABM)'ye ait olduğu görülmüştür. Bu eğrilere ait farklı sıcaklıklardaki kütle

kayıpları da Tablo 3' de verilmiştir. T<sub>max</sub> sıcaklıklarının NABM ve St'in homopolimerleri arasında çıkmış olduğu ve sistemdeki NABM miktarı arttıkça T<sub>max</sub> değeri de doğru orantılı olarak artmıştır.

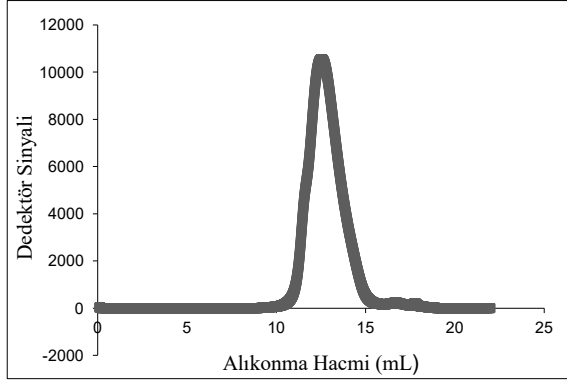
NABM-St kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları ( $M_n$  ve  $M_w$ ) ve molekül ağırlığı dağılımları ( $HI$ ) GPC ile tayin edildi. PMMA'ya göre kalibre edilmiş GPC kromatogramları Şekil 5'de, kopolimerlere ait  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $HI$  değerleri de Tablo 4'de verilmiştir.

**Tablo 3.** NABM-St kopolimerlerinin TGA verileri

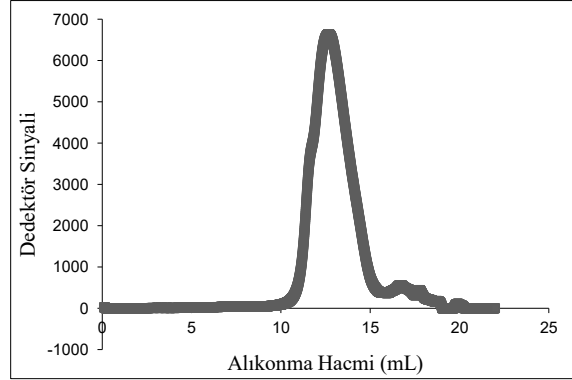
Örnek	$m_1^a$	$T_{max}^b$ (°C)	%10 <sup>c</sup>	%30 <sup>c</sup>	%50 <sup>c</sup>	%70 <sup>c</sup>	%90 <sup>c</sup>
Poli(NABM)	1.00	438	335	370	414	442	-
Polistiren	1.00	323	396	413	423	430	441
Ko-1	0.26	406	332	374	396	412	446
Ko-2	0.40	407	341	383	400	412	435
Ko-3	0.59	410	324	369	396	415	455
Ko-4	0.62	411	359	393	405	416	432
Ko-5	0.81	418	313	361	394	421	-

<sup>a</sup> $m_1$ : NABM monomerinin kopolimerdeki mol fraksiyonu<sup>b</sup>Maksimum kütle kaybına karşılık gelen sıcaklık<sup>c</sup>Kütle kayplarının sırasıyla %10, %30, %50, %70 ve %90 olduğu sıcaklıklar**Tablo 4.** Sentezlenen kopolimerlerinin  $M_n$ ,  $M_w$  ve HI değerleri

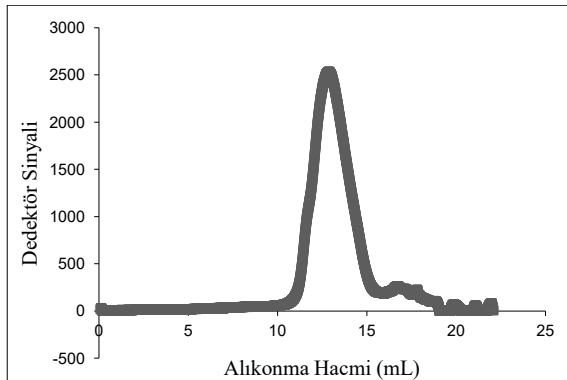
Örnek	$M_n$	$M_w$	HI
Ko-1	15 161	25 166	1.65
Ko-2	14 985	25 013	1.66
Ko-3	13 775	24 266	1.75
Ko-4	11 971	20 385	1.7
Ko-5	10 481	17 641	1.68
Poli(NABM)	19 912	28 428	1.42



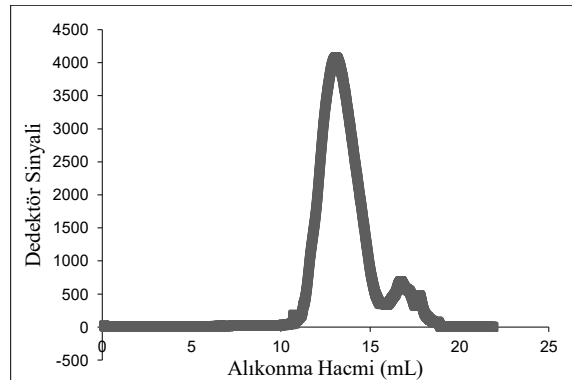
a



b



c



d

**Şekil 5.** NABM-St kopolimerlerinin a) 26-74 b) 59-41 c) 62-38 d) 81-19 GPC Eğrisi

### 3.1. NABM-St kopolimer sistemi için monomer besleme oranları

Serbest radikalik yöntemle elde edilen NABM ve St kopolimerlerinin % bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından hesaplandı [26]. Bileşim yüzdeleri hesaplanırken NABM

birimlerindeki NH protonları (10.09 ppm) ve NABM-St birimlerine ait aromatik protonlar (6.56-8.34 ppm) esas alındı (Tablo 5). Kopolimer bileşimleri aşağıda verilen eşitliklerden hesaplandı.

$$C = \frac{NH \text{ protonu integral yüksekliği}}{\text{Aromatik protonları integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{4m_1 + 5m_2} \quad (1)$$

Basitleştirirsek;

$$m_1 = \frac{5C}{1 + C} \quad (2)$$

**Tablo 5.** NABM-St kopolimerlerinin monomer bileşimi ve kopolimer besleme oranları

Örnek	Başlangıç monomer bileşimleri			Kopolimer bileşimleri			
	NABM	St	Dönüşüm			NABM	St
	(M <sub>1</sub> )	(M <sub>2</sub> )	(%)	I <sub>Ar</sub> <sup>a</sup>	I <sub>NH</sub> <sup>b</sup>	(m <sub>1</sub> )	(m <sub>2</sub> )
Ko-1	0.20	0.80	7	18.30	1.00	0.26	0.74
Ko-2	0.35	0.65	13	11.43	1.00	0.40	0.60
Ko-3	0.50	0.50	10	7.42	1.00	0.59	0.41
Ko-4	0.65	0.35	9	7.03	1.00	0.62	0.38
Ko-5	0.80	0.20	14	5.19	1.00	0.81	0.19

<sup>a</sup>Aromatik CH protonlarının integral değerleri

<sup>b</sup>NH protonlarının integral değerleri

Toplam mol kesri her zaman için 1'e eşit olduğundan dolayı m<sub>1</sub>+m<sub>2</sub>=1 ise m<sub>2</sub>=1-m<sub>1</sub>'dir. Ko-1 polimer örneği için kopolimer bileşimlerinin hesaplama yöntemi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{m_1}{4m_1 + 5(1 - m_1)} = \frac{1.00}{18.30} \quad (3)$$

% m<sub>1</sub>=0.26 ve % m<sub>2</sub>=1-m<sub>1</sub>=0.74 olarak hesaplanır.

Diğer örnekler içinde <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan elde edilen pik yükseklikleri kullanılarak benzer hesaplamalarla bileşimler belirlendi. Kopolimerlerin % dönüşümleri ise gravimetrik olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5 'de verildi.

Verilen bilgiler kullanılarak K-T ve F-R parametreleri hesaplandı (Tablo 6) ve grafikleri çizildi ve reaktivite değerleri belirlendi (Şekil 6-7) [27, 28].

**Tablo 6.** NABM-St kopolimerlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross parametreleri

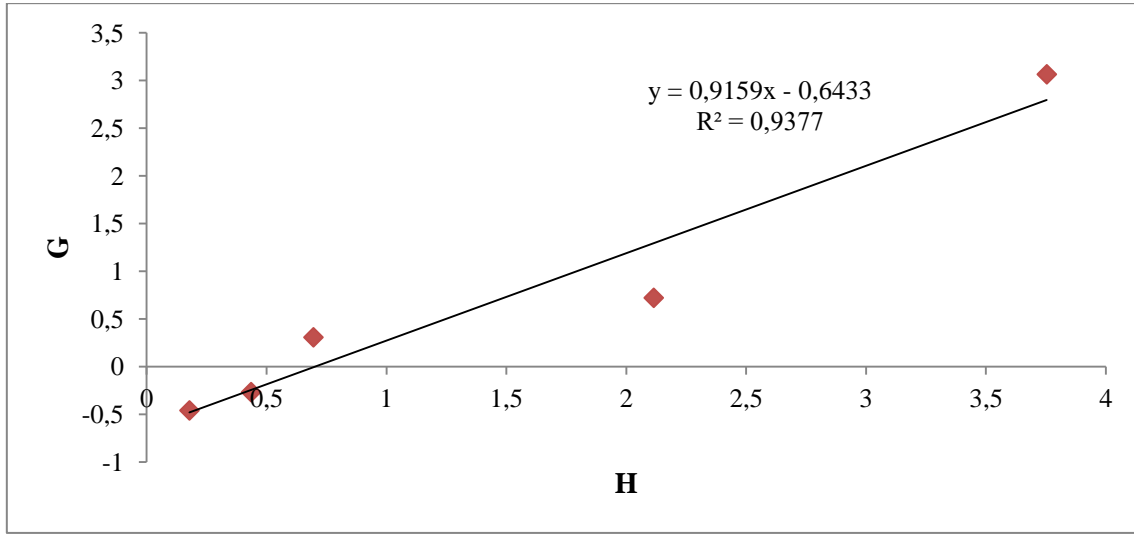
Örnek	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	F=M <sub>1</sub> /M <sub>2</sub>	f=m <sub>1</sub> /m <sub>2</sub>	G= F(f-1)/f	H= F <sup>2</sup> /f	$\eta = \frac{G}{(\alpha+H)}$	$\xi = \frac{H}{(\alpha+H)}$
Ko-1	20	80	26	74	0.25	0.351	-0.461	0.177	-0.463	0.178
Ko-2	35	65	40	60	0.539	0.666	-0.269	0.434	-0.215	0.347
Ko-3	50	50	59	41	1	1.439	0.305	0.694	0.201	0.459
Ko-4	65	35	62	38	1.858	1.631	0.718	2.113	0.245	0.721
Ko-5	80	20	81	19	4	4.263	3.061	3.753	0.669	0.821

$\alpha = \sqrt{H_{max} \cdot H_{min}} = 0.817$ , M<sub>1</sub>; NABM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu, M<sub>2</sub>; St'in başlangıçta alınan mol fraksiyonu, m<sub>1</sub>; NABM'nin kopolimerdeki mol fraksiyonu, m<sub>2</sub>; St'in kopolimerdeki mol fraksiyonu

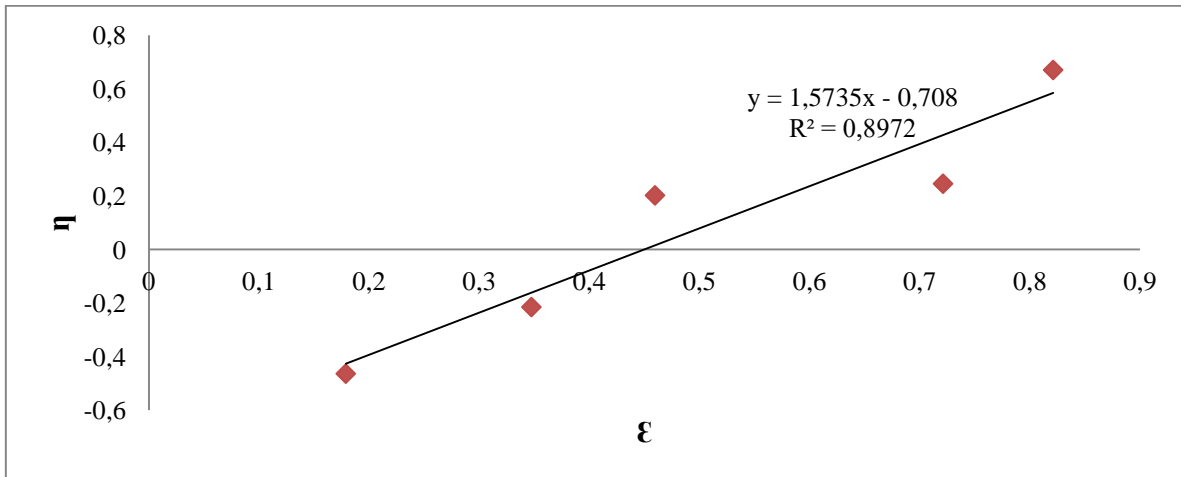
NABM-St kopolimer sistemi için reaktivite değerleri Kelen-Tüdös (K-T) için;  $r_1:0.86$ ,  $r_2: 0.57$  ( $r_1 \times r_2 =0.49$ ) ve Finemann-Ross (F-R) için;  $r_1:0.91$ ,  $r_2: 0.64$  ( $r_1 \times r_2 =0.58$ ) olarak hesaplandı (Tablo 7).

**Tablo 7.** NABM-St kopolimerlerinin reaktivite oranları

Sistem	Metot	$r_1$	$r_2$
Poli(NABM-ko-St)	Kelen - Tüdös	0.86	0.57
	Finemann - Ross	0.91	0,64



**Şekil 6.** NABM-St kopolimerlerinin Finemann-Ross grafiği



**Şekil 7.** NABM-St kopolimerlerinin Kelen-Tüdös grafiği

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, N-(2-asetil-benzofuran-3-il) metakrilamit (NABM) monomerinin ticari bir monomer olan stiren (St) ile kopolimerizasyon çalışmaları yapıldı. Farklı NABM-St yüzdelere sahip 5 ayrı kopolimer örneği hazırlandı.

Kopolimerler hazırlanırken NABM ve St kopolimerlerinin % bileşimleri 20/80, 35/65, 50/50, 65/35, 80/20 olacak şekilde alınarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile kopolimerler sentezlendi. Deneysel olarak, NABM ve St kopolimerlerinin % bileşimleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarından

hesaplandı ve NABM: St oranları 26/74, 40/60, 59/41, 62/38, 81/19 olarak bulundu. Sentezlenen kopolimerlerin yapıları, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatıldı. DSC ve TGA ölçümleri ile kopolimerlerin termal davranışları, GPC ölçümleri ile kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları, incelendi. NABM'nin St ile kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarında, St'e ait aromatik protonları gösteren 700 cm<sup>-1</sup> de yeni bir pikin ortaya çıkması ve bu pikin kullanılan NABM: St mol oranına göre şiddetinin doğru orantılı olarak değişmesi, farklı oranlardaki kopolimerlerin sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca NABM monomerinden kaynaklanan amit karbonili (NHC=O)'nin 1699 cm<sup>-1</sup> ve keton karbonili (C=O)'nin 1647 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi de kopolimerlerin sentezlenmiş olduğunun bir diğer kanıtıdır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında, monomerden kaynaklanan 5.62 ve 6.08 ppm'deki metilen protonlarına ait sinyallerin yok olması kopolimerizasyon'un gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. Spektrumda stirene ait aromatik protonlar yapıdaki diğer aromatik protonlar ile beraber 6.56-8.34 ppm'de, alifatik protonlar 2.57-0.40 ppm'de ve NH protonu da 10.09 ppm'de gözlenmiştir. Polimerlerin Tg değerleri kullanılabilirlikleri açısından önemlidir. Bir polimer yumuşama sıcaklığında katı halden elastik hale doğru geçer. Sentezlenen kopolimerlerin yumuşama sıcaklıkları yani Tg değerleri, DSC eğrilerinden belirlendi. Bu değerlere bakıldığında, kopolimerdeki NABM/St oranındaki NABM mol oranının artışına bağlı olarak yumuşama sıcaklığının 136 °C 'den 174 °C 'ye doğru bir artış gösterdiği belirlendi. Tg'deki bu artışın, hacimli benzofuran halkasının, serbest hacmi düşürmesinden kaynaklandığı kanaatine varıldı [29]. TGA eğrileri incelendiğinde, sentezlenen kopolimerlerde, NABM monomerinin mol oranı azaldıkça, ısıya karşı dayanıklılığın arttığı da belirlendi. GPC ölçümleri ile kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları belirlenerek, *HI* değerleri hesaplanmış ve 1.65-1.75 arasında bulunmuştur. Bilindiği üzere doğal polimerler için *HI* değeri 1, yaşayan ve kontrollü/yaşayan polimerler için ise bu değer 1'e yakındır. Sentezlediğimiz kopolimerler sentetik olup, kullandığımız polimerizasyon sistemi de geleneksel serbest radikalik polimerizasyon olduğundan, GPC ölçümlerinde, *HI* değerlerinin 1.65-1.75 arasında bulunmuş olması bu tür polimerler için normal ve uygundur [30].

Hesaplanan  $r_1$  ve  $r_2$  değerlerine bakıldığında (K-T;  $r_1:0,86$   $r_2:0,57$  ve F-R;  $r_1:0,91$   $r_2:0,64$  ) iki değerinde 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu değerler 1'den ne kadar küçük olursa monomerlerin polimerdeki dizilişleri o kadar düzenli olur ve böylece alternatif kopolimer oluşur. NABM monomerine ait  $r_1$  değerinin, Stiren monomerine ait  $r_2$  değerinden daha yüksek olması ise; N-(2-asetilbenzofuran-3-il) metakrilamit (NABM) monomerinin, St monomerinden daha yüksek bir reaktifliğe sahip olduğunu ve polimer zincirinin NABM bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Ayrıca,  $r_1 \times r_2$  değeri sıfıra yaklaştıkça

seçenekli kopolimer, 1'e yaklaştıkça ideal kopolimer oluşturma eğilimi arttığı bilindiğinden, sentezlenen kopolimerlerin  $r_1 \times r_2$  değerleri (K-T; 0,49 ve F-R; 0,58) incelendiğinde, her iki metotla bulunan değerlerin göre 0 ile 1 aralığında değişmekte olduğu yani monomer karışımlarının seçenekli ( $r_1 \times r_2 =0$ ) ile ideal ( $r_1 \times r_2 =1$ ) kopolimerizasyon arasında olduğu ve alternatif eğilimli olduğunu göstermektedir [31].

## Teşekkür

Bu çalışmanın yürütülmesinde HÜBAK-13098 nolu proje ile mali destek sağlayan Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (HÜBAK)'ne teşekkür ederiz.

## 5. Kaynaklar

- [1] A. Hameed, K. M. Khan, S. T. Zehra, R. Ahmed, Z. Shafiq, S. M. Bakht, M. Yaqub, M. Hussain, A. V. León, N. Furtmann, J. Bajorath, H. A. Shad, M. N. Tahir, J. Iqbal, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking of N-phenyl thiosemi carbazones as urease inhibitors, *Bioorganic Chemistry*, 61, 51-57, (2015) .
- [2] K. C. Ryu, L. A. Song, Y. J. Lee, A. J. Hong, H. J. Yoon, A. Kim, , Synthesis and Antifungal Activity of Benzofuran-5-ols., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, , 20, 6777-6780, (2010) .
- [3] F. Xie, H.R. Zhu, H.X. Zhang, Q.Y. Lang, L.S. Tang, Q. Huang, L. Yu, In vitro and in vivo characterization of a benzofuran derivative, a potential anticancer agent, as a novel Aurora B kinase inhibitor, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 89, 310-319, (2015).
- [4] Y.S. Xie, D. Kumar, V.D.V. Bodduri, P.S. Tarani, B.X. Zhao, J.Y. Miao, K. Jang, D.S. Shin, Microwave-assisted parallel synthesis of benzofuran-2-carboxamide Cross Mark derivatives bearing anti-inflammatory, analgesic and antipyretic agents, *Tetrahedron Letters*, 55, 2796-2800, (2014).
- [5] M. Koca, S. Servi, C. Kirilmis, M. Ahmedzade, C. Kazaz, B. Ozbek, G. Otuk, Synthesis and antimicrobial activity of some novel derivatives of benzofuran: part 1. Synthesis and antimicrobial activity of (benzofuran-2-yl)(3-phenyl-3-methylcyclobutyl) ketoxime derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 40, 1351-1358, (2005).
- [6] B. Cottineau, P. Toto, C. Marot, A. Pipaud, J. Chenault, Synthesis and hypoglycemic evaluation of substituted pyrazole-4-carboxylic acids, *Bioorganic Medicinal Chemistry. Letter.*, 12, 2105-2108, (2002).
- [7] M. Thevenin, S. Thoret, P. Grellier, J. Dubois, Synthesis of polysubstituted benzofuran derivatives as novel inhibitors of parasitic growth, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 21, 4885-4892, (2013).
- [8] M. Kamal, K. A. Shakya, T. Jawaid, Benzofurans: a New Profile Of Biological Activities, *International Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences*, 1(3), (2011).
- [9] A. M. Metwally, F. B. Abdel-Wahab, A. G. El-Hiti, 2-Acetylbenzofurans: Synthesis, Reactions and Application. *Current Organic Chemistry*, 14, 48-64, (2010) .
- [10] S. M. Rida, S. A. M. El-Hawash, H. T. Y. Fahmy, A. A. Hazzaa, M. M. El-Meligy, Synthesis of novel benzofuran and



- [11] related benzimidazole derivatives for evaluation of in vitro anti-HIV-1, Anticancer and Antimicrobial Activities, *Archives Pharmacal Research*, 29, 826-833, (2006).
- [12] R. Romagnoli, P. G. Baraldi, T. Sarkar, C. L. Caral, O. C. Lopez, M. D. Carrion, D. Preti, M. Tolomeo, J. Balzarini, E. Amel, Synthesis and biological evaluation of 2-aroyl-4-phenyl-5-hydroxybenzofurans as a new class of antitubulin agents, *Medicinal Chemistry*, 4, 558-564, (2008).
- [13] R. Basawaraj, B. Yadav, S.S. Sangapure, Synthesis of some 1H-pyrazolines bearing benzofuran as biologically active agents, *Journal Heterocyclic Chemistry*, 11, 31-34, (2001).
- [14] R. K. Ujjinamatada, R. S. Appala, Y. S. Agasimundin, Synthesis and antimicrobial activity of new benzofuranyl-1,3-benzoxazines and 1,3-benzoxazin-2-ones, *Journal Heterocyclic Chemistry*, 43, 437-441, (2006).
- [15] O. Oter, K. Ertekin, C. Kirilmis, M. Koca, M. Ahmedzade, Characterization of a newly synthesized fluorescent benzofuran derivative and usage as a selective fiber optic sensor for Fe(III), *Sensors and Actuators B Chemistry*, 122, 450-456, (2007).
- [16] J. Habermann, S. V. Ley, R. Smits, Three-step synthesis of an array of substituted benzofurans using polymer-supported reagents, *Journal Chemistry Society Perkin Trans*, 1, 2421-2423, (1999).
- [17] D. Coşkun, New route to synthesis of unexpected 1,5-bis(1-benzofuran-2-yl) pentane-1,5-dione derivatives: Their structure determination with spectroscopic and X-ray methods, *Journal of Molecular Structure*, 1130, 455-462, (2017).
- [18] M. Koca, A. Kurt, C. Kırılmış, Y. Aydoğdu., Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation of Novel Poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate). *Polymer Engineering and Science*, 52, 323-330, (2012).
- [19] W. T. Chang, T. H. Chen, C. C. Yu, J. Y. Kau, Comparison of Embedding Methods Used in Examining Cross-Sections of Automotive Paints with Micro Fourie Transform İnfrared Spectroscopy, *Forensic Science Journal*, 1, 55-60, (2002).
- [20] K. Ichimura, Y. Nishio, Photocrosslinkable polymers having *p*-phenylenediacrylate group in the side chain: Argon laser photoresist *Journal Polymer Science. Part A Polymer Chemistry*, 25, 1579-1590, (1987).
- [21] P. Samatha, T. T. Reddy, P. V. S. S. Srinivas, N. Krishnamurti, Effect of Addition of Various Acrylates on the Performance of Ethyl Cyanoacrylate Adhesive, *Polymer Plastics Technology Engineering*, 39, 381-392, (2000).
- [22] M. Johnck, L. Muller, A. Neyer, J. W. Hofstraat, Copolymers Of Halogenated Acrylates and Methacrylates for The Application in Optical Telecommunication: Optical Properties. Thermal Analysis And Determination Of Unsaturation By Quantitative FT-Raman And FT-IR Spectroscopy, *European Polymer Journal*, 36, 1251-1264, (2000).
- [23] M. G. Tu, W. M. Liang, T. C. Wu, S. Y. Chen, Evaluation of Cytotoxicity of Resin Bonding Materials Toward Human Oral Epithelial Cells Using Three Assay Systems, *Journal of Dental Science*, 4(4), 178-186, (2009).
- [24] T. Jaeblo, Polymethyl methacrylate: Properties and Contemporary Uses in Orthopaedics, *Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons*, 18, 297-305, (2010).
- [25] E. Barım, C. Kırılmış, M. Değirmenci, Benzofuran İçeren Yeni Bir *N*-süstitüe Metakrilamit Monomeri: Sentezi, Karakterizasyonu, Homo ve Kopolimerizasyonda Kullanılması, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5 (1), 43-55, (2015).
- [26] Z. İter, B. F. Şenkal, F. Yakuphanoğlu, M. Ahmedzade, Synthesis And Characterization Of A New Photosensitive Benzofuran Chalcone Methacrylamide Monomer, *Journal of Polymer Engineering*, 28(9): 535-551, (2008).
- [27] S Nanjundan, C. S. Unnithan, C. S Selvamalar, Homopolymer of 4-benzoylphenyl Methacrylate and its Copolymers with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Application as Adhesives, 62: 11-24, (2005).
- [28] T. Kelen, F. Tüdös, Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Method. *Journal Macromoleculer Science Pure Applied Chemistry*, A9, 1-27, (1975).
- [29] M. Finemann, S. D. Ross, Radical Copolymerization of Styrene and Methy Methacrylate. *Journal Polymer Science*, 5: 259, (1950).
- [30] Ö. Şen, Yan Dalda Furan Halkası Ve Oksim Esterleri Taşıyan Yeni Metakrilat Polimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Afyon, (2009).
- [31] S. Şarkaya, Yan Dalda Naftalin Halkası İçeren Yeni Metakrilat ve Stiren Türevlerinin Sentezi ve Kopolimerizasyonu, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Afyon, (2012).
- [32] C. Soykan, Fenasilmetakrilat'ın Glisidil metakrilat, Akrilonitril ve N-Vinil Pirrolidon ile Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, (2000).