



Benzofuran İçeren Yeni Bir *N*-süstitüe Metakrilamit Monomeri: Sentezi, Karakterizasyonu, Homo ve Kopolimerizasyonda Kullanılması

Esra Barım^{1*}, Cumhuri Kırılmış², Mustafa Değirmenci¹

¹*Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Şanlıurfa*

²*Adiyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adiyaman*
esrabarim@gmail.com

Özet

Bu çalışmada, yeni bir *N*-süstitüe metakrilamit monomeri sentezlenerek bu monomerin homopolimerizasyonu ve metil metakrilat (MMA) ile kopolimerizasyonu çalışıldı. *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) olarak adlandırılan monomer, 1-(3-amino-1-benzofuran-2-il)etanon (bu bileşik 1-kloraseton ile 2-hidroksi benzonitrilin bazik ortamdaki reaksiyonuyla sentezlendi) ile metakriloil klorürün 0-5°C'de ki reaksiyonuyla elde edildi. NABM monomerinin homopolimerizasyonu ve MMA ile kopolimerizasyonu serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile başlatıcı olarak AIBN, çözücü olarak 1,4-dioxan kullanılarak 70°C'de gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik metotlarla karakterize edildi. Kopolimerlerdeki NABM ve MMA'nın molar oranları, ¹H-NMR analizinden tayin edildi. Monomer reaktivite oranları, Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) metodlarında kullanılan genel kopolimerizasyon eşitliğine göre hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Benzofuran, *N*-süstitüe metakrilamit monomeri, Monomer reaktivite oranı, Karakterizasyon.

A Novel Benzofuran Containing *N*-substituted Methacrylamide Monomer: Synthesis, Characterization and its Use in Homo and Copolymerization

Abstract

In this study, a novel *N*-substituted methacrylamide monomer was synthesized and then its homopolymerization and copolymerization with methyl methacrylate (MMA) was studied.

The methacrylamide monomer named to be *N*-(2-acetyl-benzofuran-3-yl)methacrylamide (NABM), was prepared by the reaction of 1-(3-amino-1-benzofurane-2-yl)ethanone (which was synthesized by the reaction of 1-chloroacetone with 2-hydroxy-benzonitrile under basic conditions) with methacryloyl chloride at 0-5°C temperature. The free-radical homopolymerization of NABM and its copolymer with MMA was carried out in 1,4-dioxane solution at 70°C using AIBN as the initiator. The structures of synthesized compounds have been characterized by spectroscopic analyses. The molar fractions of NABM and MMA in the copolymers were determined from ¹H-NMR analyses. The monomer reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös (K-T) and Finemann–Ross (F-R) linearization methods.

Keywords: Benzofurane, *N*-substituted methacrylamide monomer, Monomer reactivity ratio, Characterization.

Giriş

Benzofuranlar sayısız uygulama alanları olan bisiklik halkalı yapılardır [1]. Yapay benzofuran türevleri, birçok ilacın kimyasal yapısında temel unsur olarak bulunmaktadır [2]. Birçok doğal üründe var olduğu bilinen benzofuran türevleri; psikolojik, farmakolojik ve toksik özelliklere sahip olup, sedatifler, kimyasal tarım ilaçları, hipnotik, tıbbi ilaçlar, kozmetik, antiinflamatuvar, antitümör ve optik parlaticılar olarak uygulama alanı bulmuştur [1, 3]. Antibakteriyel, angiogenesis inhibitör özelliklerinin yanı sıra, antifungal aktiviteye sahip, kuvvetli biyolojik etkisi olan yapılardır [4] ve son birkaç yıldır ilaç kimyası ve organik alanında çok dikkat çekmektedir [5]. Özellikle 2-Süstitue benzofuranların anti mikrobakteriyel özelliklerinden dolayı bunların sentezi ve bunlar ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır [6].

Benzofuran halkası π -konjugasyon bağları üzerinden, güçlü π - π^* geçişlerine sahip olduğundan benzofuranlar önemli optik özellikler gösterirler. Ayrıca, intermoleküler yük transferleri halinde kısmi yük delokalizasyonu sayesinde yarı iletken sınıfında yer alırlar. Bu yapılar polimer kimyası ve teknolojisi alanlarında kullanılarak yeni gelişmeler elde edilebilir. Son yıllarda yeni benzofuran türevli polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu polimerler; özellikle benzofuran türevli kopolimerler ya da metakrilat polimerleri, optik, antibakteriyel ve termal özellikler gibi önemli aktiviteler sergilerler. Termal kararlılığına bağlı olarak termal davranışları incelenen polimerler için birçok uygulama alanı önerilebilir. Metakrilat polimerlerinin termal bozunma kararlılığı,

yapıya bağı olan yan gruplara göre değişir. Bu yapıların termal özelliğinin, özellikle polimer üzerinde bulunan heterosiklik grupların varlığıyla değiştii araştırmacıların dikkatini çekmiştir [7]. Benzofuran içerikli aromatik poliimidler, dengeli mekaniksel ve üstün elektriksel özellikleri ve üstün termal kararlılıklarından dolayı, yüksek performanslı polimer materyalleri olarak bilinir. Çoğu poliimidler elektronik endüstrisinde, havacılık ve uzayda, film ve döküm kalıplarında kullanılırlar [8].

Kopolimerizasyon, önemli ticari polimerlerin özelliklerine etki ettiği için önemli tekniklerden biri olarak kabul edilir. Akrilik monomerler ile fonksiyonel metakrilat kopolimerleri kumaştan deriye kadar yapıştırıcı olarak [9], optik telekomünikasyon materyalleri [10], ilaç bağlayıcı malzemeler [11], otomobil cilası için astar boya olarak endüstride kullanılır [12]. Biyomateryaller olarak akrilik türevlerine dayalı polimerik yapıların kullanımının yanı sıra yüksek termal kararlılık ve mükemmel biyo uyumluluklarından dolayı son 20 yıl boyunca klinik uygulama amaçlı biyomalzeme olarak yaygınlaşmıştır. Günümüzde akrilat ve metakrilat polimerler diş dolguları [13], ortopedi [14] ve yumuşak dokuya uyumlu malzemelerin geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır.

DeneySEL Çalışmalar

Kimyasal Maddeler

1-Kloraseton, 2-siyanofenol, K_2CO_3 , 1-4 dioksan, mutlak etil alkol, mutlak aseton, trietilamin ve metakriloil klorür Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi. Metil metakrilat (Sigma-Aldrich) monomeri polimerizasyon öncesi %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilerek saflaştırıldı. AIBN (Merck) metil alkolde kristallendirildikten sonra polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanıldı.

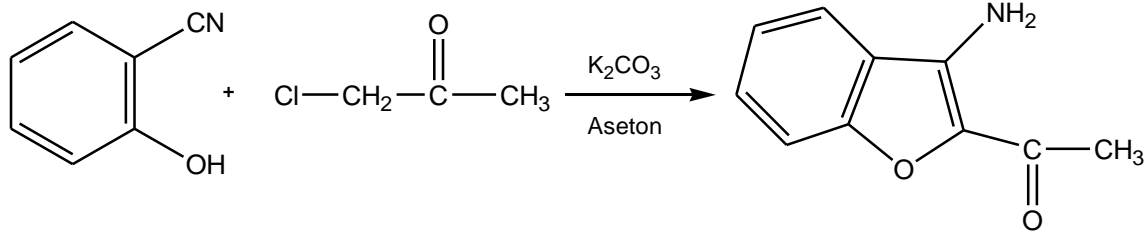
Enstrümental Teknikler

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. SEM görüntüleri ZEISS EVO LS 10 cihazı ile alındı.

1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon Sentezi

2-Siyanofenol (0.063mol, 7.47 g) ve K_2CO_3 (0.094mol, 12.98 g) mutlak aseton varlığında oda sıcaklığında bir cam balonda 30 dakika karıştırıldı. Sonra bu karışıma 1-kloraseton (0.064mol, 5.096 mL) damla damla ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında

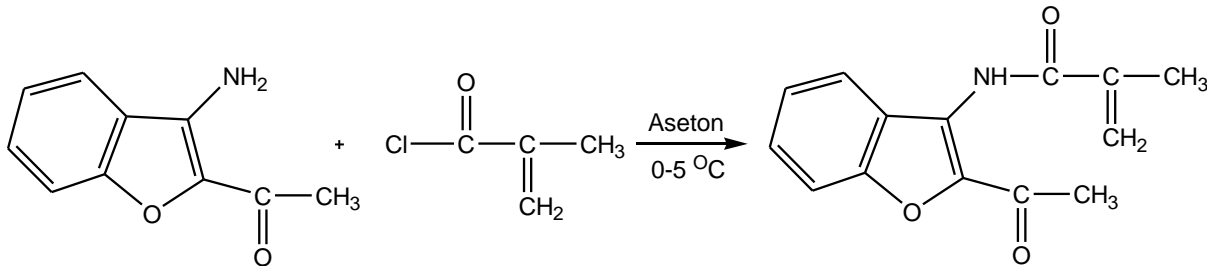
kaynatıldı. Reaksiyon karışımı buzlu su içerisine yavaş yavaş ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan açık kahve çökelek süzüldü, etüvde kurutuldu. Etil alkolde yeniden kristallendirilerek 40°C’de vakumlu etüvde kurutuldu. %Verim: 79 (8.64 g), E.N.: 145°C (Şekil 1).



Şekil 1. 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon Sentezi

N-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit Sentezi

Bir cam balonda 250 mL mutlak aseton içerisinde 1-(3-Aminobenzofuran-2-il)etanon bileşiği (0.040mol, 7 g) oda sıcaklığında çözüldü. Reaksiyon ortamına trietilamin (0.044 mol, 6.1 mL) ilave edildi ve sonra karışım buz banyosu içerisine alınarak sıcaklığın 0-5°C aralığında olması sağlandı ve damlalık yardımıyla metakriloil klorür (0.44 mol, 4.3 mL) damla damla ilave edildi ve bitmesini takiben reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buz banyosu içerisindeki soğuk suda çöktürüldü, süzüldü ve elde edilen sarı renkli ürün 40°C’de vakumlu etüvde kurutuldu. %Verim: 57 (5.57 g), E.N.: 66 °C (Şekil 2).

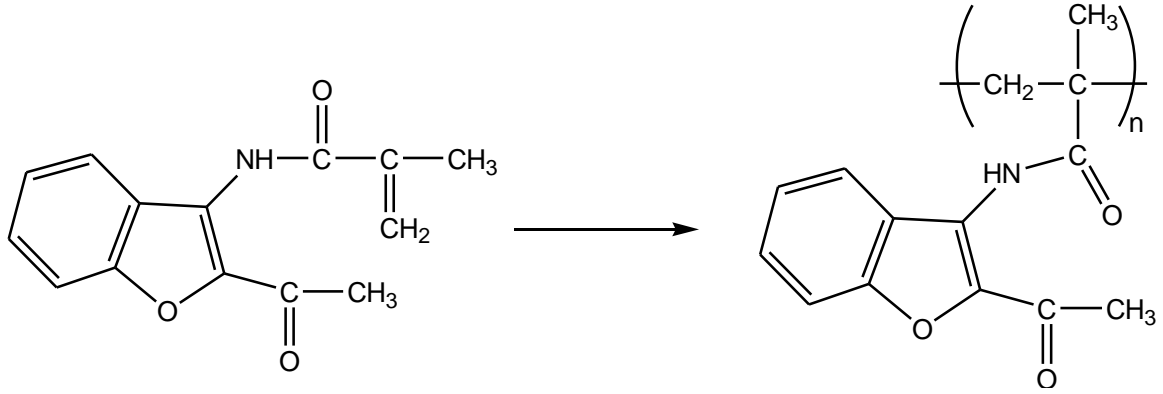


Şekil 2. N-(2-Asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) Monomerinin Sentezi

Homopolimer Sentezi

N-süstitüe metakrilamit homopolimeri geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile yapıldı. Bir polimer tüpünde 3 g NABM monomeri 1.3 mL 1,4-dioksanda çözümlenerek azobisisobütironitril (AIBN) (0.003 g) başlatıcısı varlığında 10 dakika azot gazından geçirildikten sonra 70°C’de yağ banyosunda polimerleşmeye bırakıldı. 4 saat sonra polimerizasyon durduruldu ve karışım etil alkolde damla damla çöktürüldü, süzüldü ve

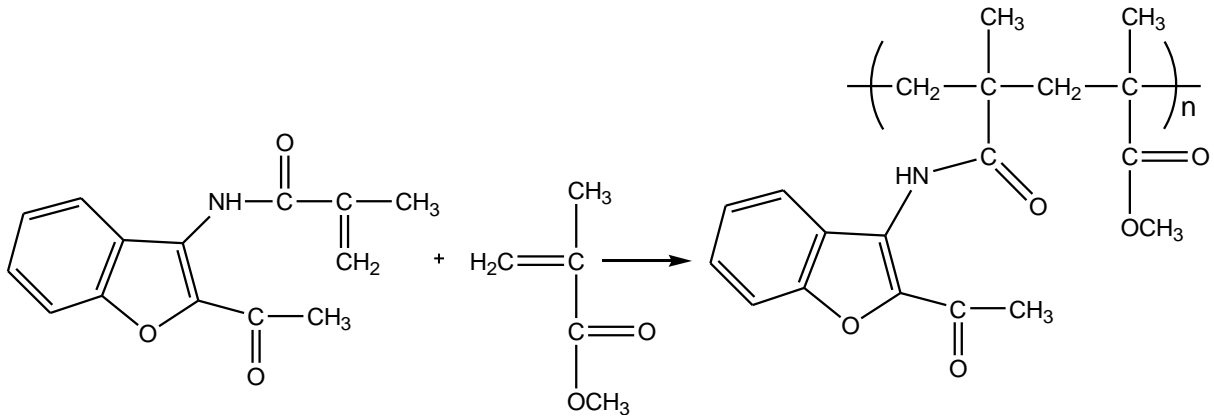
kurutuldu. Sonra diklormetanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürüldü ve bu işlem 3 kez tekrarlandı. Ürün 40°C’de vakumlu etüvde kurutuldu (Şekil 3).



Şekil 3. Poli(NABM) Sentezi

Kopolimer sentezi

Kopolimer sentezinde de geleneksel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanıldı. *N*-süstitüe metakrilamit monomeri, NABM, ticari bir monomer olan metil metakrilat (MMA)’dan belirli oranlarda alınarak bir polimer tüpü içerisinde 1,4-dioksan çözücüsünde çözüldü. Başlatıcı olarak %1 oranında AIBN kullanıldı ve 10 dakika azot gazından geçirildikten sonra 70°C’de yağ banyosunda polimerleşme reaksiyonuna bırakıldı. 4 saat sonra karışım etil alkolde damla damla çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu. Sonra diklorometanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürüldü ve bu işlem 3 kez tekrarlandı. NABM:MMA; 20:80, 35:65, 50:50, 65:35, 80:20 oranlarında olmak üzere bir seri kopolimer aynı yöntemle sentezlendi. Ürünler 40°C’de vakumlu etüvde kurutuldu (Şekil 4).

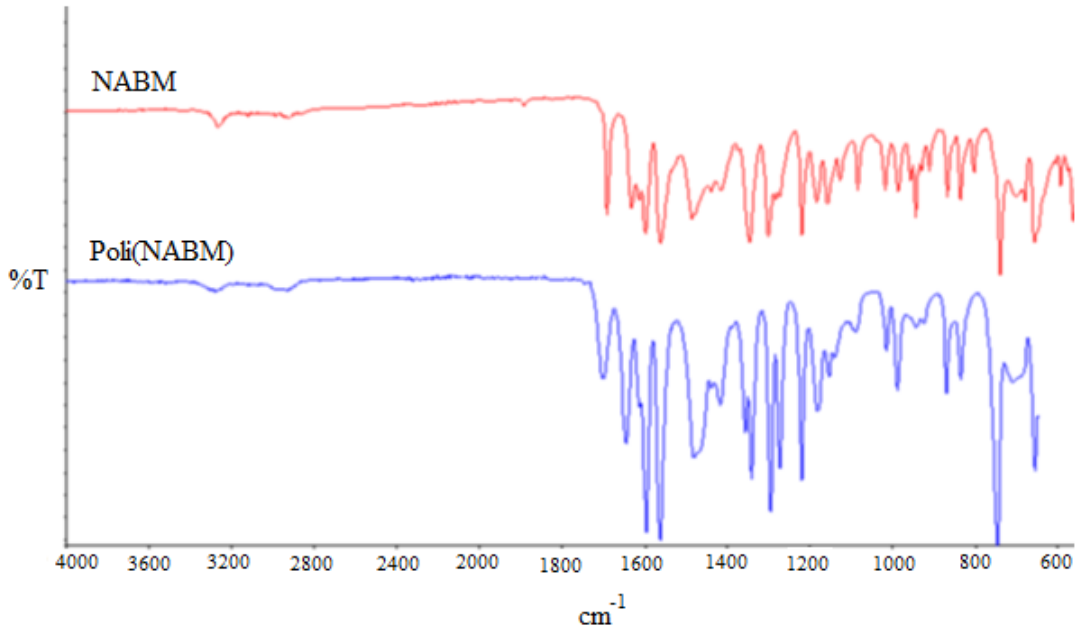


Şekil 4. Poli(NABM-ko-MMA) Sentezi

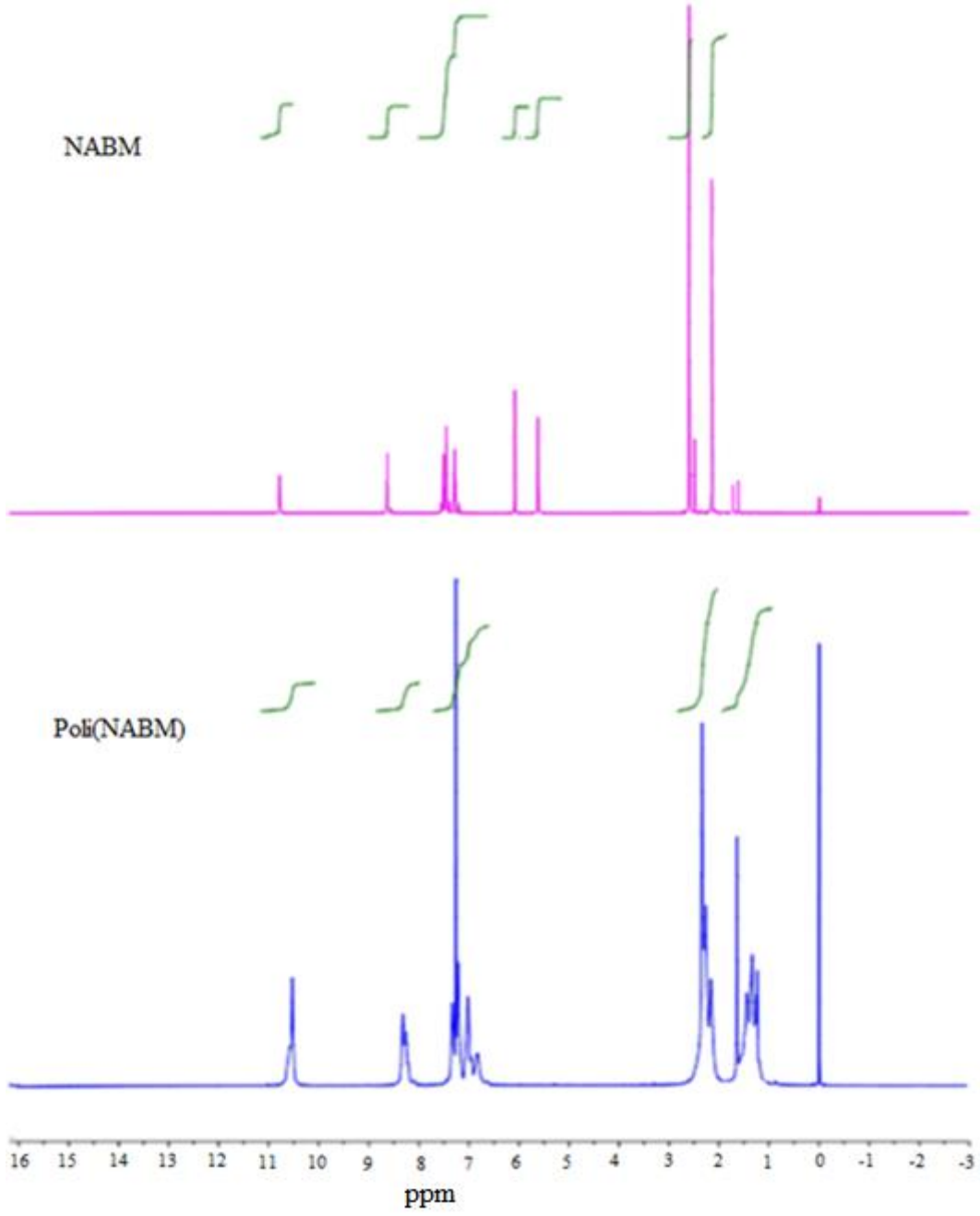
Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada sentezlenen NABM monomeri, FT-IR (Şekil 5), $^1\text{H-NMR}$ (Şekil 6) teknikleriyle karakterize edildi. IR spektrumunda gözlemlenen 1690 cm^{-1} amit karbonili, 1632 cm^{-1} keton karbonili, 3267 cm^{-1} NH ve 1014 cm^{-1} C-O-C monomerin karakteristik pikleridir. $^1\text{H-NMR}$ 'da ise $10,79\text{ ppm}$ 'de NH_2 protonları, $6,08$ ve $5,62\text{ ppm}$ 'de metilen protonları, $2,61\text{ ppm}$ 'de karbonile bağlı metil protonları ve $2,15\text{ ppm}$ 'de vinil grubuna komşu metil protonları, monomeri karakterize eden piklerdir.

Homopolimerin IR spektrumunda, konjugasyonun kaybolmasından dolayı, amit ve keton'a ait karbonil piklerinin sırasıyla 1701 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} e kayması ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $6,08$ ve $5,62\text{ ppm}$ deki sinyallerin kaybolması polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

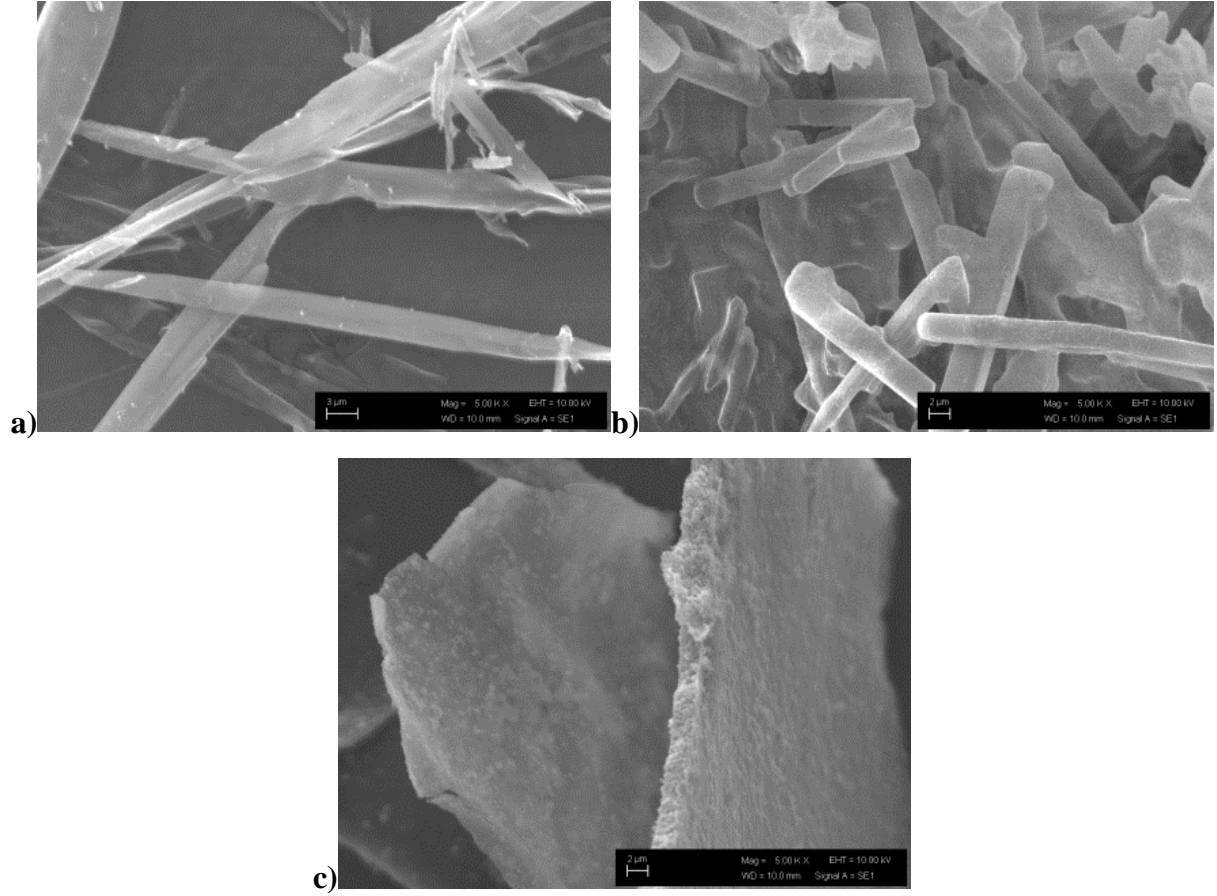


Şekil 5. NABM ve Poli(NABM)'nin IR spektrumları



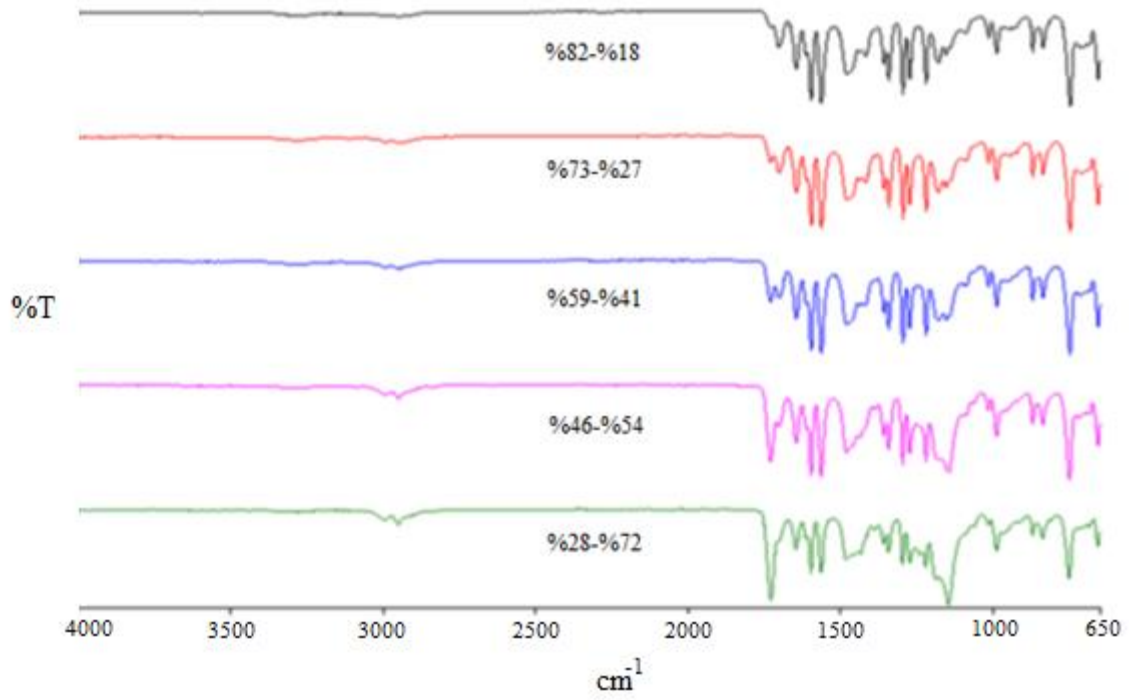
Şekil 6. NABM ve Poli(NABM)'nin ¹H-NMR spektrumları

Sentezlenen yapıların yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile incelendi (Şekil 7). Başlangıçta kullanılan 1-(3-aminobenzofuran-2-il)etanon sivri uçlu bir yüzeye sahipken, *N*-süstitüe metakrilamit monomeri haline dönüştükten sonra silindirik bir yapıya dönüştüğü gözlemlendi. %28 NABM ve %72 MMA monomerlerinden yapılan kopolimerin ise, pürüzsüz düz bir yüzeye sahip olduğu görüldü.



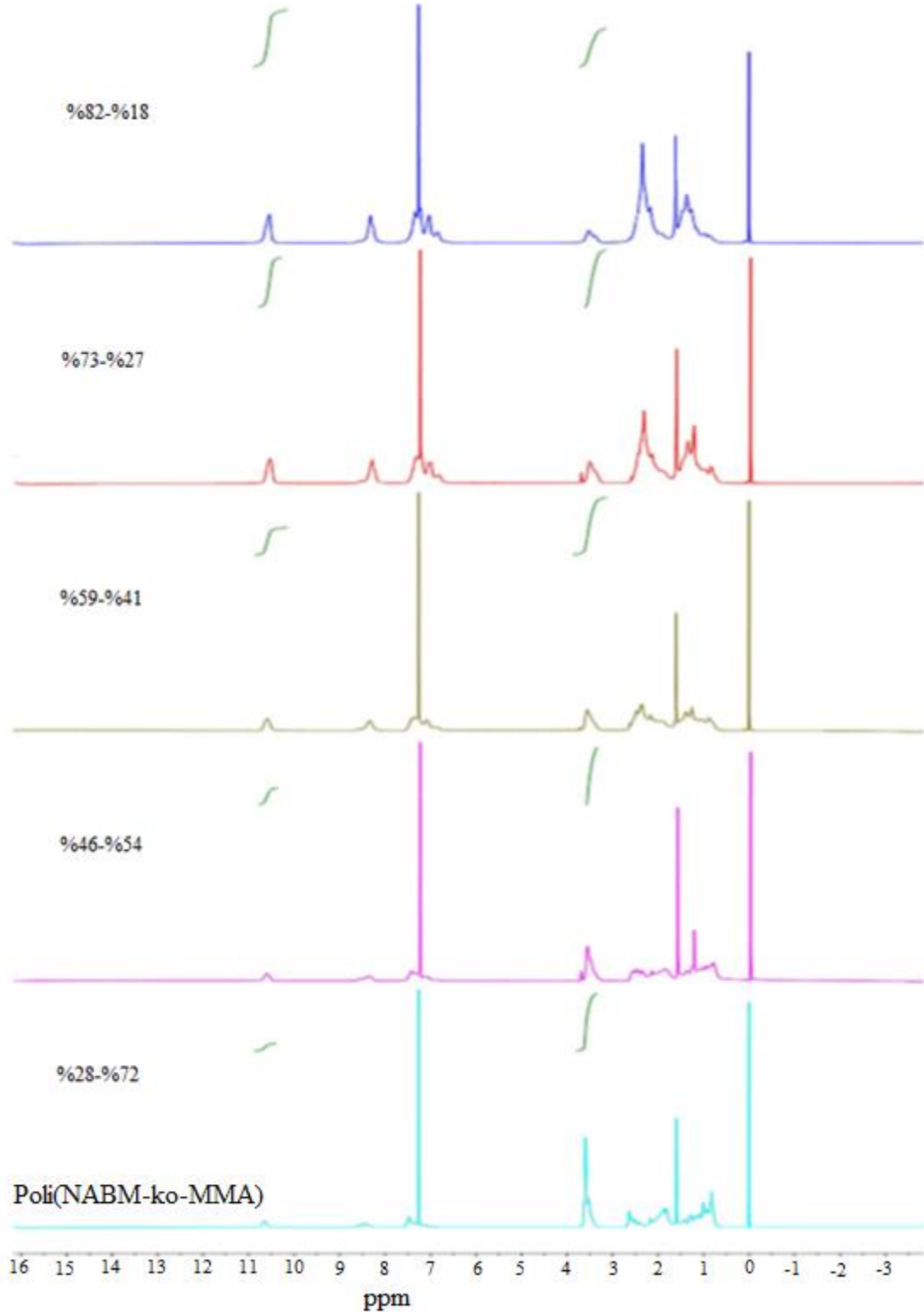
Şekil 7. 5000X’de **a)** 1-(3-aminobenzofuran-2-il)etanon **b)** NABM **c)** Poli(NABM-ko-MMA) SEM görüntüleri

Çalışmada, (NABM) monomerinin, metilmetakrilat (MMA) ile beş farklı oranda kopolimeri hazırlandı. Poli(NABM-ko-MMA)’nin oluşumunda IR spektrumunda (Şekil 8) MMA’ya ait ester karbonili 1729 cm^{-1} gözlenirken, NABM’ye ait amit ve keton karbonilleri sırasıyla 1698 cm^{-1} ve 1645 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Kopolimer yapısı içerisindeki MMA oranı arttıkça 1729 cm^{-1} de ki pikin şiddeti bağıl olarak artmış, NABM’ye ait 1698 cm^{-1} ’de ki pikin şiddeti ise bağıl olarak azalmıştır.



Şekil 8. Poli(NABM-ko-MMA)'nin değişik yüzdelerdeki IR spektrumu

Poli(NABM-ko-MMA) kopolimerinde NABM ve MMA bileşimleri ¹H-NMR analiziyle belirlendi (Şekil 9). Kopolimer sisteminde monomerlerin reaktivite oranlarını karşılaştırmak amacıyla Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross metotları kullanıldı (Şekil 10-11). Bu metotlarla hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri Tablo 1'de verilmiştir (r_1 =NABM ve r_2 =MMA).



Şekil 9. Poli(NABM-ko-MMA)'nin değişik yüzdelerdeki ¹H-NMR spektrumları

Serbest radikalik yöntemle çalışılan NABM ve MMA kopolimerlerinin % bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Bileşim yüzdeleri hesaplanırken NABM birimlerindeki NH protonları (10.79 ppm) ve MMA birimlerine ait metoksi protonları (2.15 ppm) esas alındı. Kopolimer bileşimleri aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

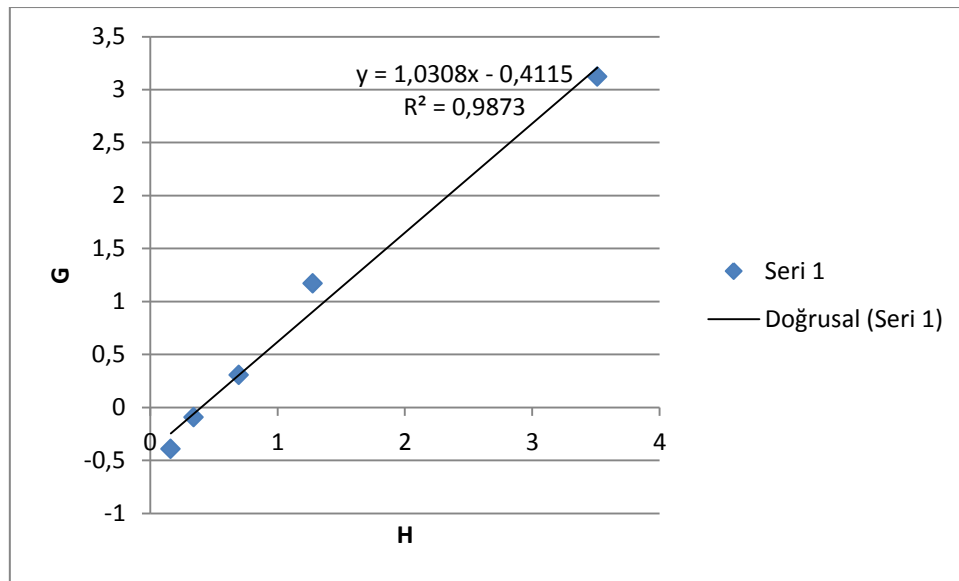
$$C = \frac{\text{NH protonu integral yüksekliği}}{\text{OCH3 protonları integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{3m_2}$$

$$\text{Basitleştirirsek; } m_1 = \frac{3C}{1+3C}$$

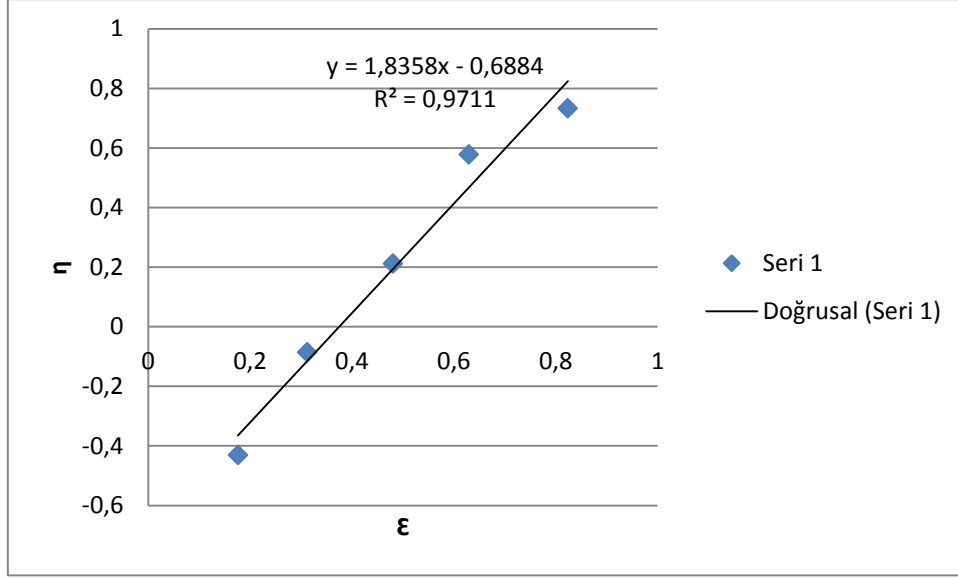
Burada, M_1 ; NABM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu; M_2 ; MMA'nın başlangıçta alınan mol fraksiyonu; m_1 ; NABM'nin kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2 ; MMA'nın kopolimerdeki mol fraksiyonudur. Verilen bilgiler kullanılarak K-T ve F-R parametreleri hesaplandı (Tablo 1).

Tablo 1. Poli(NABM-ko-MMA) Sisteminin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

M_1	M_2	m_1	m_2	$F = M_1/M_2$	$f = m_1/m_2$	$G = \frac{F(f-1)}{f}$	$H = \frac{F^2}{f}$	$\eta = \frac{G}{(\alpha+H)}$	$\xi = \frac{H}{(\alpha+H)}$
20	80	28	72	0.25	0.389	-0.393	0.161	-0.430	0.176
35	65	46	54	0.539	0.852	-0.094	0.340	-0.085	0.311
50	50	59	41	1	1.440	0.305	0.695	0.210	0.480
65	35	73	27	1.858	2.704	1.170	1.276	0.577	0.629
80	20	82	18	4	4.556	3.122	3.512	0.732	0.823



şekil 10. Poli(NABM-ko-MMA) için Finemann-Ross grafiği



Şekil 11. Poli(NABM-ko-MMA) için Kelen-Tüdös grafiği

Hesaplanan r_1 ve r_2 değerlerine göre NABM ye ait r_1 değerinin daha yüksek olması; *N*-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NABM) monomerinin, MMA'dan daha yüksek bir reaktivliğe sahip olduğunu gösterir (Tablo 2).

Tablo 2. Poli(NABM-ko-MMA) için reaktivite oranları

Sistem	Metot	r_1	r_2
Poli(NABM-ko-MMA)	Kelen - Tüdös	1.14	0.51
	Finemann - Ross	1.03	0,41

Teşekkür

Bu çalışmanın yürütülmesinde HÜBAK-13098 nolu proje ile mali destek sağlayan Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (HÜBAK)'ne ve yapıların SEM görüntülerini alırken faydalandığımız Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] M. Kamal, K. A. Shakya, T. Jawaid, *International Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences*, 2011, **1(3)**, 1-15.
- [2] B. C. Goudarshivannanavar, H. Jayadevappa, K. M. Mahadevan, *Indian Journal of Chemistry*, 2009, **48**, 1419-1423.

- [3] A. D. B. Kumar, G. K. Prakash, M. N. Kumaraswamy, B. P. Nandeshwarappa, B. S. Sherigara, K. M. Mahadevan, *Indian Journal of Chemistry*, 2006, **45**, 1699-1703.
- [4] K. C. Ryu, L. A. Song, Y. J. Lee, A. J. Hong, H. J. Yoon, A. Kim, *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 2010, **20**, 6777-6780.
- [5] M. Hranjec, I. Sovic, I. Ratkaj, G. Pavlovic, N. Ilic, L. Valjalo, K. Pavelic, K. S. Pavelic, G.K. Zamola, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, **59**, 111-119.
- [6] N. V. Telvekar, A. Belubbi, K. V. Barwa, K. Satardekar, *Bioorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 2012, **22**, 2343-2346.
- [7] M. Koca, A. Kurt, C. Kırılmış, Y. Aydoğdu, *Polymer Engineering and Science*, 2012, **52**, 323-330.
- [8] A. Banihashemi, A. Abdolmaleki, *European Polymer Journal*, 2004, **40**, 1629-1635.
- [9] P. Samatha, T. T. Reddy, P. V. S. S. Srinivas, N. Krishnamurti, *Polymer Plastics Technology Engineering*, 2000, **39**, 381-392.
- [10] M. Johnck, L. Muller, A. Neyer, J. W. Hofstraat, *Eur. Polym. J.*, 2000, **36**, 1251-1264.
- [11] M. İsmail, V. Veena, K. R. Animesh, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **62(2)**, 217-223.
- [12] W. T. Chang, T. H. Chen, C. C. Yu, J. Y. Kau, *Forensic Science Journal*, 2002, **1**, 55-60.
- [13] M. G. Tu, W. M. Liang, T. C. Wu, S. Y. Chen, *Journal of Dental Science*, 2009, **4(4)**, 178-186.
- [14] T. Jaeblo, *J. Am. Acad. Orthop. Surg.*, 2010, **18**, 297-305.