

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AKRİLİK ESASLI BİR ÇAPRAZ BAĞLAYICI
SENTEZİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN
İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Sibel SERT

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. DENTAL KOMPOZİT REÇİNELER ve KULLANILAN MONOMERLER.....	3
3. DENTAL RESTORATİFLER İÇİN YENİ MONOMERLERİN GELİŞİMİ.....	6
3.1 Dallanmış ve Dendritik Monomerler.....	7
3.2 Bis-GMA'ya Benzerleri ve Yerine Kullanılabilen Monomerler.....	8
3.3 Kompomerler İçin Monomerler	13
4. MONOMERLERDE FONKSİYONEL GRUPLAR.....	16
4.1 Adezyonu Sağlayan Gruplar	30
5. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	40
6. YAPI KARAKTERİZASYONU ve KULLANILAN CİHAZLAR.....	46
6.1 FTIR Spektrumu.....	46
6.1.1 Moleküler Titreşimler	47
6.1.2 İnfrared Cihazı.....	48
6.1.3 IR Spektrokopisinde Numune Hazırlama Tekniği	49
6.1.3.1 Katıların IR Spektrumununun Alınması.....	49
6.1.3.2 Sıvıların IR Spektrumları.....	49
6.1.3.3 Gazların IR Spektrumları.....	49
6.2 NMR	50
6.2.1 NMR Spektrumları	51
6.2.2 Kimyasal Kayma	51
6.2.3 Çekirdeklerin Kimyasal Kayma Parametreleri	51
6.2.4 Sekonder Manyetik Alanlar	51
6.2.5 Beklenmedik Kimyasal Kaymalar ve Manyetik Anizotropi.....	52
6.2.6 Spin-Spin Yarılması	53
6.2.7 Proton Hareketliliğinin Spektruma Etkisi.....	54
6.3 Refraktometre.....	55
6.3.1 Kırılma İndisinin Ölçülmesi.....	56

6.3.2	Kırılma İndisini Değiştiren Etkenler	57
6.3.3	Spesifik ve Molar Kırılma İndisleri.....	58
6.3.4	Çözeltilerin Molar Kırılma İndisi.....	58
6.3.5	Çözeltilerin Kırılma İndisleri	59
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
7.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	60
7.2	Kullanılan Cihazlar	60
7.3	Monomer Sentez Yöntemi	60
7.4	Numunenin Saflaştırılması.....	61
7.5	Sentezlenen Monomerler ve Kodlamaları	62
7.6	Reaksiyonun İlerleyişi ve Dönüşüm Derecelerinin Belirlenmesi	63
7.7	Kırılma İndisleri	66
7.8	Monomer Sentezine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi.....	69
8.	SONUÇLAR.....	75
	KAYNAKLAR.....	83
EK	Monomerlerin Dönüşüm Derecelerinin Hesaplanması	85
	ÖZGEÇMİŞ.....	94

SİMGE LİSTESİ

A_1	Çözeltide bulunan maddenin kütlesi
A_2	Çözeltide bulunan maddenin kütlesi
A_k	Çözeltinin kütlesi
$A_{(t=0)}$	Numunenin sıfır anındaki alanı
$A_{(t=1)}$	Numunenin bir anındaki alanı
$A_{(t=2)}$	Numunenin iki anındaki alanı
$A_{(t=3)}$	Numunenin üç anındaki alanı
C_B	Işığın havadaki hızı
C_i	Işığın saydam ortamdaki hızı
C_v	Işığın vakumdaki hızı
DC	Dönüşüm derecesi
$d_{1,2}$	Çözeltinin yoğunluğu
K_b	Denge sabiti
M	Molekül kütlesi
M_1	Çözeltideki maddenin molekül kütlesi
M_2	Çözeltideki maddenin molekül kütlesi
n	Çözeltinin kırılma indisi
n_A	Havanın kırılma indisi
n_B	Suyun kırılma indisi
n_C	Hidrojenin C ışık demetiyle tayin edilen kırılma indisi
n_D	Sodyumun D ışık demetiyle tayin edilen kırılma indisi
n_F	Hidrojenin F ışık demetiyle tayin edilen kırılma indisi
n_i	Maddenin kırılma indisi
n_v	Vakumun kırılma indisi
n_1	Karışımdaki maddenin saf halinin kırılma indisi
n_2	Karışımdaki maddenin saf halinin kırılma indisi
r	Spesifik kırılma indisi
R	Molar(molekül) kırılma indisi
$R_{1,2}$	Çözeltinin molar kırılma indisi
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
V	Abbe değeri
V_1	Maddenin saf hallerinin karışımdaki hacmi
V_2	Maddenin saf hallerinin karışımdaki hacmi
X_1	Çözeltideki maddenin mol kesri
X_2	Çözeltideki maddenin mol kesri
δ	Kimyasal kayma parametresi
ϵ	Molar absorplama katsayısı

KISALTIMA LİSTESİ

AIBN	2,2'-Azodiisobutyronitril
Bis-GMA	Bisfenol A glisidil metakrilat
¹³ C NMR	Karbon nükleer manyetik rezonans
DMS	Dimetilsülfit
EBPA	Etoksilatlı poli(isopropilidendipfenol)
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
Et ₃ N	Trietilamin
FTIR	Fourier transform infrared spektrofotometre
FTNMR	Fourier dönüşümlü nükleer manyetik rezonans
GMA	Glisidil metakrilat
GDMA	Gliseril dimetakrilat
HA	Hidroksi apatit
HEMA	2-hidroksi-etil metakrilat
¹ HNMR	Proton nükleer manyetik rezonans
HPMA	Hidroksipetil metil metakrilat
KBr	Potasyum bromür
MMA	Metil metakrilat
NMPM	4-nitro-3-metilfenil metakrilat
NPG-GMA	N-fenilglisin-glisidilmetakrilat
PHEMA	Poli 2-hidroksietil metakrilat
³¹ PNMR	Fosfor nükleer manyetik rezonans
TEA	Trietilamin
TEG-DMA	Trietilenglikol dimetakrilat
TEMED	Tetrametiletildiamin
THF	Tetrahidrofur
TMS	Tetrametil silisyum
TMXDI	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tetrametil-m-xilylendiisosinat
UDMA	Üretandimetakrilat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	HEMA'nın kimyasal yapısı 4
Şekil 2.2	GMA'nın kimyasal yapısı 5
Şekil 3.1	Monomerler için Bailey'in basit yapı örnekleri..... 7
Şekil 3.2	Düşük vizkoziteli dallanmış tetrametakrilat..... 8
Şekil 3.3	Dental kompozit dolgu malzemelerinde çoğunlukla kullanılan dimetakrilatlar 9
Şekil 3.4	Yarıflorlu Bis-GMA benzerlerinin yapısı 10
Şekil 3.5	Florlu monomerlerin yapısı 10
Şekil 3.6	Yüksek florürlü çok fonksiyonlu oligomerlerin yapısı..... 11
Şekil 3.7	Temel üretan dimetakrilatların Bis-GMA yerine kullanılması 11
Şekil 3.8	Etenik olarak doymamış karbamol isosiyanurat..... 12
Şekil 3.9	EBPA poliollerine dayalı çoklu metakrilat oligomerlerin sentezi..... 12
Şekil 3.10	Floren esaslı dimetakrilatlar 13
Şekil 3.11	Trimetilsilohexanon-fenolden türetilen dimetakrilatlar 13
Şekil 3.12	Kompomerler için alifatik ve aromatik COOH- içeren dimetakrilatlar..... 14
Şekil 3.13	Kompomerler için sikloalifatik ve heterosiklik COOH-içeren dimetakrilatlar 14
Şekil 3.14	GMA sentezi-değişen poli(akrilik asit)..... 15
Şekil 4.1	Aldehitin yapısı 17
Şekil 4.2	Ketonun yapısı..... 17
Şekil 4.3	Etil asetat..... 19
Şekil 4.4	Amin grupları 20
Şekil 4.5	Amonyak..... 20
Şekil 4.6	Birincil aminler 21
Şekil 4.7	İkincil aminler 21
Şekil 4.8	Üçüncül aminler 21
Şekil 4.9	Sec-butilamin(birincil amin) 22
Şekil 4.10	Tert- butilamin(birincil amin) 22
Şekil 4.11	(-NH ₂) amin grubu 22
Şekil 4.12	Anilin rezonans yapıları..... 24
Şekil 4.13	Bağlantı ajanıyla sağlanan bağlanma..... 31
Şekil 4.14	Reçine-diş çiftleşme ajanının genel yapısal formülü..... 31
Şekil 4.15	N-Fenilglisin-glisidilmetakrilat (NPG-GMA)'nın yapısal formülü 32
Şekil 4.16	Dört dişle NPG-GMA arasındaki bağlantıyı gösteren şema 32
Şekil 4.17	4-META'nın yapısı ve diş yapışma mekanizması 33
Şekil 4.18	Adesiv olarak kullanılan fosfat esterlerinin yapısı. 35
Şekil 4.19	Bis GMA'nın kloro-fosfat esterinin yapısı 35
Şekil 4.20	Bis GMA klorofosfatın nemle reaksiyonu 36
Şekil 4.21	Reaktif izosiyonat grupları kullanarak kollajene bağlanma 37
Şekil 4.22	Reaktif aldehit grupları kullanarak reçinenin kollajene bağlanması 38
Şekil 4.23	Glutaraldehit ve HEMA içeren ticari bir adeziv 39
Şekil 5.1	Asit monomeri..... 42
Şekil 5.2	2,2-dibromobisfenol..... 43
Şekil 5.3	Dibromoaril eter 43
Şekil 5.4	Bisfenol..... 43
Şekil 5.5	Diaril fosfat 43
Şekil 5.6	Diaril fosfonat 43
Şekil 5.7	Trimetilsilil bromit..... 44
Şekil 5.8	Fosfinat 44

Şekil 5.9	%55 verimle elde edilen fosfonik asit.....	45
Şekil 5.10	% 99 verimle elde edilen fosfonik asit.....	45
Şekil 6.1	Esneme titreşimleri.....	47
Şekil 6.2	Eğilme titreşimleri.....	47
Şekil 6.3	Atmosferdeki CO ₂ ve H ₂ O buharının tek ve çift yönlü IR spektrofotometreleriyle alınan spektrumları.....	48
Şekil 6.4	Gazların IR spektrumlarını almak için kullanılan cihazın şeması.....	50
Şekil 6.5	Halka akımıyla aromatik protonların perdelenmesinin önlenmesi.....	53
Şekil 6.6	Metilen grubundaki iki protonun 4 spin halinin kombinasyonları.....	53
Şekil 6.7	Çok saf etanolün NMR spektrumu.....	54
Şekil 6.8	Kırılma indisinin ölçülmesi.....	56
Şekil 7.1	Reaksiyonun gerçekleştiği sistemler.....	61
Şekil 7.2	GMA ve HEMA monomerlerinin reaksiyon şeması.....	61
Şekil 7.3	Saflaştırma adımları.....	62
Şekil 7.4	HPK3 kodlu numunenin başlangıç anındaki FTIR spektrumu.....	63
Şekil 7.5	HPK3 kodlu numunenin üç saat sonraki FTIR spektrumu.....	64
Şekil 7.6	HT3 kodlu numunenin FTIR spektrumu.....	65
Şekil 7.7	Katalizör miktarı GMA'ya göre hesaplanan numunelerin kırılma indislerinin katalizör miktarlarına göre değişimi.....	68
Şekil 7.8	Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan numunelerin kırılma indislerinin katalizör miktarlarına göre değişimi.....	69
Şekil 7.9	Katalizör miktarı GMA'ya göre hesaplanan numunelerin dönüşüm derecelerinin katalizör miktarına göre değişimi.....	72
Şekil 7.10	Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan numunelerin dönüşüm derecelerinin katalizör miktarına göre değişimi.....	73
Şekil 8.1	GT1, GT2, GT3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	75
Şekil 8.2	GTK1, GTK2, GTK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	76
Şekil 8.3	GP1, GP2, GP3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	76
Şekil 8.4	GPK1, GPK2, GPK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	77
Şekil 8.5	HT1, HT2, HT3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	78
Şekil 8.6	HTK1, HTK2, HTK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	78
Şekil 8.7	HP1, HP2, HP3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	79
Şekil 8.8	HPK1, HPK2, HPK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları.....	79
Şekil 8.9	HPK3 saflaştırma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	80
Şekil 8.10	Polimerleştirilen saflaştırılmış numunenin FTIR spektrumu.....	81
Şekil 8.11	Yeni monomerin yapısı.....	81
Şekil 8.12	HPK3 kodlu numunenin saflaştırma sonrası ¹ H-NMR spektrumu.....	82

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Restoratif kompozitlerde monomerler için temel gereksinimler..... 6
Çizelge 4.1	Bazı fonksiyonel gruplar..... 16
Çizelge 4.2	Bazı aminlerin fiziksel özellikleri 25
Çizelge 6.1	İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları..... 46
Çizelge 7.1	Kodlanan numuneler..... 63
Çizelge 7.2	Katalizör miktarı GMA'ya göre hesaplanan monomerlerin kırılma indisleri.. 67
Çizelge 7.3	Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan monomerlerin kırılma indisleri 67
Çizelge 7.4	Katalizör miktarı GMA'ya göre hesaplanan monomerlerin (%) dönüşüm dereceleri 71
Çizelge 7.5	Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan monomerlerin (%) dönüşüm dereceleri 71

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince benden hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, engin bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. İlknur Küçük' e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, değerli hocalarım Prof. Dr. Mualla Öner, Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a ve Arş. Gör. Aysel Kantürk Figen'e, numunelere bakmamızda yardımcı olan Prof. Dr. Sabriye Pişkin ve Biyoloji Bölüm Başkanı Prof. Dr. Nezhun Gören, Teknisyen Cem Çakmak ve Kimya Teknik Elemanı Karabey Eroğlu'na ve kendi tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım Tuba Tabakoğlu ve Nagihan Sert'e teşekkürlerimi sunarım.

Beni hayatım boyunca maddi ve manevi destekleyen, bugünlere gelmemde çok emeği olan, tüm öğrenim hayatımda desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

ÖZET

Akrilik monomerlerin önemli uygulama alanlarından biri de diş dolgu kompozitleridir. Dolgu kompozitlerinde kullanılan akrilik monomerlerde aranan özelliklerin başında yapışkan olması gelmektedir.

Bu çalışmada, yapısında hidroksil grubu içeren, monomere adesiv özellik kazandıracak ve çapraz bağlayıcı özelliğe sahip akrilik esaslı bir monomer, glisidil metakrilat (GMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA)'nın başlangıç monomerleri olarak kullanılması ile sentezlenmiştir. Bu monomerin sentezi sırasında kullanılan katalizörün cinsi, miktarı, ortam sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi parametreler çeşitlendirilmiş ve bu parametrelerin monomerin dönüşüm derecesine etkileri incelenmiştir. Çalışmada tetrametiletildiamin (TEMED) ve trietilamin (TEA) olmak üzere iki tip katalizör kullanılmış; ancak istenen monomer sentezi trietilamin katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyondaki dönüşüm derecesi FTIR ile takip edilmiştir. Dönüşüm derecesinin katalizör miktarından, sıcaklıktan ve reaksiyon süresinden etkilendiği bulunmuştur. Sentezlenen monomerin yapısı FTIR ve NMR ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Adesiv monomerler, GMA, HEMA, TEA

ABSTRACT

Self adhesive property of acrylic monomers are used in dental composites have been particularly important in guiding development of dental materials in the last few years.

In this work acrylic monomers glycidyl methacrylate (GMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were using starting monomers and reacted by using an appropriate catalysts to synthesize a monomer having hydroxyl group and double bonds, as well as cross-connecting property. The effect of parameters on the conversion degree as type and amount of catalyst, temperature and reaction time were investigated. Tetramethylethylenediamine (TEMED) and triethylamine (TEA) were used as two different type catalysts. TEA was chosen between them and all reactions were carried out with TEA catalyst. It was found that conversion degree was affected by catalyst, temperature and reaction time. Structure of the synthesized monomers was characterized by FTIR and NMR.

Keywords : Adhesive monomers, GMA, HEMA, TEA

1. GİRİŞ

Günümüzde pek çok akrilik monomer diş dolgu kompozitlerinin sentezinde kullanılmaktadır. Diş dolgu kompozitlerinde kullanılan monomerler sahip oldukları özellikler sayesinde kompozitlerin özelliklerine etki etmektedirler. Bununla birlikte özellikle adesiv özelliği yüksek bir monomer ya da çapraz bağlayıcı arayışı hala devam etmektedir. Adesiv özelliği yüksek çapraz bağlayıcı diş kompozitlerinin uygulama aşamasında kolaylık sağlayacak en önemli özelliklerden biridir.

Diş hekimliğinde kullanılan dolgu maddelerinin dişe yerleştirilmesinde çeşitli zorluklar yaşanmaktadır. Hazırlanan diş dolgularının dişe yerleştirilmesinden önce bir dental adeziv uygulanması ile dişe yapışabilmektedirler. Restoratif materyallerin mineye adezyonu kolaylıkla gerçekleşirken dentine bağlanma çok zordur (Swift,1995; Latta ve Barkmeier, 1998). Dentine bağlanmadaki güçlüğü sebebi, dentinin kompleks yapısı ve bileşimidir (Pashley, 1992). Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla hem dolgu olarak hem de adesiv olarak kullanılacak, kendi kendine diş minesine ve kemiğine yapışabilecek kompozit dolgu üretimi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Organik polimer matris, inorganik doldurucu partikül, birleştirici, başlatıcı hızlandırıcı ajanı olmak üzere 4 ana kısımdan oluşan diş dolgu kompozitleri son 40 yıldır diş hekimliğinde kullanılmaktadırlar (Swift, 1995; Latta ve Barkmeier, 1998; Van Noort, 2002). Bu kompozitlerin geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanında estetik olmaları, yüksek dayanımları, uzun ömürlü ve biyolojik olarak uyumlu olmaları istenmektedir (Aydın vd., 1998). Bu özellikleri sağlamaya yönelik olarak restoratif materyallerin geliştirilmesi, dentin adesiv sistemler, ışık kaynakları, kavite preparasyonu ve tasarımı üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır (Dayangaç, 2000).

Dental kompozitlerin organik polimer kısımda akrilik esaslı yapı sıklıkla kullanılmaktadır. Kullanılan en önemli monomerlerin arasında metil metakrilat (MMA), bisfenol A glisidil metakrilat (Bis-GMA), üretan dimetakrilat (UDMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), glisidil metakrilat (GMA) sıralanabilir. HEMA, hidrofil yapıya sahiptir. Bu yapı büzülen kollajen ağın tekrar genişlemesini sağlayarak reçine infiltrasyonunu artırır. Böylece adezivin bağlanma dayanımını geliştirir (Schwartz vd., 1996; Pérez vd., 2006) GMA epoksi fonksiyonel gruba sahiptir ve hidroksiller, anhidritler, karboksilik asitler ve aminler içeren monomerlerle çapraz bağ reaksiyonları oluşturur ve elde edilen polimer yapısal çeşitlilikleri

ile farklı özellikler ve uygulamada yüksek performans gösterirler (Işık, 2005).

Bu çalışmada, HEMA ve GMA monomerlerinin trietilamin katalizörü eşliğinde reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve yapısında iki çifte bağ ve hidroksil grubu içeren, çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilir akrilik esaslı bir monomer sentezlenmiştir. Reaksiyon esnasında trietilamin miktarı, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi gibi parametrelerin reaksiyonun ilerlemesine etkisi araştırılmıştır. Ortamın sıcaklığının artması ile viskozitenin arttığı ve bunun dönüşüm derecesini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Katalizör miktarı GMA ve HEMA'nın kütlece %1, %2, %3'ü olarak kullanılmıştır. Katalizör miktarı, artmasıyla dönüşüm derecesinin arttığı görülmüştür. Reaksiyonun ilerleme derecesi FTIR ile takip edilmiş, sentezlenen monomerin yapısı ise NMR ile karakterize edilmiştir.

2. DENTAL KOMPOZİT REÇİNELER ve KULLANILAN MONOMERLER

İlk defa 1962 yılında Rafeel Bowen tarafından geliştirilen kompozit reçineler, esas olarak organik bir matriks içerisine belli oranlarda ilave edilen inorganik dolgular ve dolguların organik matrikse tutunmasını sağlayan bağlayıcı kısımdan oluşan dolgu maddeleridir (Craig, 2000; Hickel vd, 1998; Jackson vd, 2000).

Genel anlamda hem organik hem de inorganik maddeleri içeren bu dolgu maddelerine birleşik anlamına gelen kompozit adı verilmiştir (Leinfeder,1985; Willems vd.,1993). Kompozit dolgu maddelerinin iki ana unsuru reçine fazı ve kuvvetlendirici dolgu maddesidir. Reçinenin işlevi düşük ısıda kolayca şekil verilmesine olanak sağlaması ve kısa sürede polimerizasyonu gerçekleştirmesidir. Dolgu maddesi ise sertlik, dayanıklılık ve düşük ısı genleşme katsayısı gibi faydalar sağlar. Ayrıca dolgu maddesinin reçineye oranı fazla ise, polimerizasyon büzülmesi de büyük oranda azalır. Reçinelere ilave edilen dolgunun etkisi dolgunun tipi, şekli, boyutu ve miktarı ile ilişkilidir. Bunun yanı sıra dolgu ile reçine arasında bağlantı yapan bağlayıcı maddenin de etkisi büyüktür.

Kompozit reçineler organik, inorganik yapı ve ara bağlayıcılar olmak üzere üç kısma ayrılırken organik kısım da yapısına göre metil metakrilat ve Bis-GMA esaslı olmak üzere 2'ye ayrılır.

Metakrilat, suda erimeyen viskoz bir madde olup, mikromolekül yapısına sahiptir. İçine boya ilave edilmeyen polimerleri şeffaftır. X-ışını geçirgenlikleri vardır. Akrilikler yapı itibariyle sert olup bükülmeye ve çekmeye karşı dirençlidirler. Polimetakrilatlar 600 kg/cm^2 kuvvete karşı dayanma gösterebilirler (Craig, 2000).

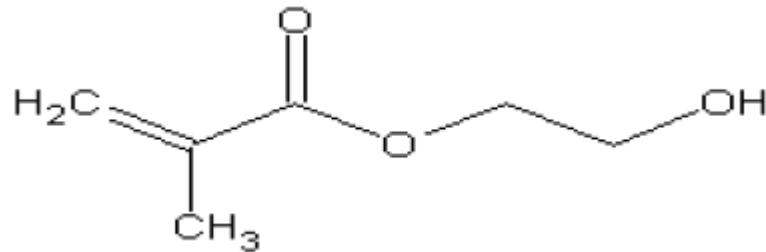
Bis-GMA bir peroksit katalizör ve amin hızlandırıcı kullanımı ile katılma polimerizasyonu veren ve iki tane reaktif çift bağ yapabilen, hemen hemen renksiz viskoz bir sıvıdır. BisGMA'nın viskozitesini azaltmak için di ve tri metakrilat eklenebilmektedir. Bu şekilde elde edilen reçineye, trietilenglikol dimetakrilat (TEG-DMA) adı verilir (Craig, 2000).

Son yıllarda iyi adezyon sağlayan ve renk değişimine daha dirençli olan üretan dimetakrilat (UDMA) polimer matriks olarak kullanılmıştır. BisGMA ile daha düşük viskoziteye sahip olan üretandimetakrilatlar (UDMA), günümüzde kullanılmakta olan tüm kompozitlerin reçine matrikslerini oluşturmaktadır (Craig, 2000).

Organik yapı içinde ayrıca yaygın olarak kullanılan iki monomer HEMA ve GMA'dır.

HEMA (2-hidroksietil metakrilat), suda çözünebilir bir monomerdır. Enzim ve biyolojik moleküllerin immobilizasyonunda etkili olabilen bu monomer çok düşük sıcaklıklarda (-20, +10 °C arasında) polimerize olmaktadır. Ayrıca HEMA'nın diğer monomerlerle kopolimerizasyonu sonucu şişme derecesi, mekanik güç, optik özellikler ve oksijen geçirgenliği gibi farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip hidrojel ürünler oluşmaktadır (Pérez vd., 2006). HEMA polimerleşerek poliHEMA'ya dönüşür. pHEMA hidrojel hazırlanmasında kolayca modifiye olabilen ve enzim immobilizasyonunda matriks olarak kullanılan bir polimerdir (Pérez vd., 2006). Polimerde hidroksietil gruplarının varlığı materyale hidrofilik karakter ve biyolojik uygunluk sağlamaktadır (Hoffman 2001; Pérez vd., 2006). pHEMA'nın fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve kuru ağırlığına bağlı olarak %10'dan %600'e kadar suyu emebilme kapasitesi vardır (Schwartz vd., 1996; Frankenberger ve Tay, 2005).

HEMA'nın, dental kompozit reçinelerde bisGMA veya UDMA gibi viskoz monomerlerin yanında seyreltici monomer olarak kullanımı çok az olmakla beraber özellikle adeziv sistemlerde primerlere ilave edilen bir monomer olarak kullanılmaktadır. Kollajen fibrillerine afinitesi olan hidrofilik ve adeziv reçine ile kopolimerizasyon için hidrofobik olmak üzere iki fonksiyonel grup içerir (Schwartz vd., 1996; Frankenberger ve Tay, 2005). Şekil 2.1'de yapısı görülen HEMA'nın düşük molekül ağırlığı ve hidrofilik doğası nedeni ile ıslatma yeteneği çok iyidir (Van Meerbeek vd., 2005; Schwartz vd., 1996). Büzülen kollajen ağın tekrar genişlemesini sağlayarak reçine infiltrasyonunu artırır. Böylece adezivin bağlanma dayanımını geliştirir. Primerlerin, dentin sıvısındaki proteinlerin denatürasyonuna ve çökmesine neden olarak dentin hassasiyetini önler ve dentinal geçirgenliği azaltır (Schwartz vd., 1996).

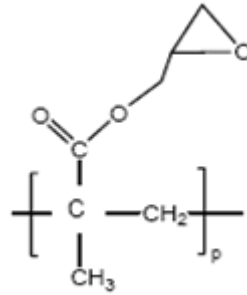


Şekil 2.1 HEMA'nın kimyasal yapısı (Schwartz vd., 1996)

Domingo ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada elde edilen dental kompozitlerin su absorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Bu amaçla monomer matriksi olarak bisGMA

monomerinin klasik kullanımı yanında farklı organik matrislerde viskozite düşürücü olarak HEMA ve TEGDMA kullanılarak HA (hidroksi apatit) katkılı dental kompozit numuneler üretmişlerdir. Sonuç olarak su emici özelliğine rağmen HEMA'nın, kullanıldığı kompozitlerin su absorpsiyon derecesi TEGDMA'nın kullanıldığı numunelere kıyasla çok fazla etkilemediğini görmüşlerdir (Domingo vd., 2003). HEMA monomerinin, dental kompozit içinde hem viskozite düşürücü monomer hem de yapıştırıcı özelliği nedeniyle bağlayıcı ajan olarak da kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Arcis vd., 2002).

Dental kompozitler organik matrisinde kullanılan glisidil metakrilat (GMA), epoksi ve akrilik asit grupları içerir. Şekil 2.2'de GMA'nın kimyasal yapısı görülmektedir (Işık, 2005).



Şekil 2.2 GMA'nın kimyasal yapısı (Işık, 2005)

GMA, epoksi fonksiyonel grubuna sahiptir ve hidroksiller, anhidritler, karboksilik asitler ve aminler içeren polimerlerle çapraz bağ reaksiyonları oluşturur ve elde edilen polimer yapısal çeşitlilikleri ile farklı özellikler ve uygulamada yüksek performans gösterir.

Akrilik ve vinil fonksiyonallikleri su bazlı veya susuz sistemlerde diğer vinil monomerleri ile kopolimerizasyonu sağlar. Ayrıca geniş komonomer seçimi, camsı geçiş sıcaklığı gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerin çok kolay kontrol edilmesini sağlar.

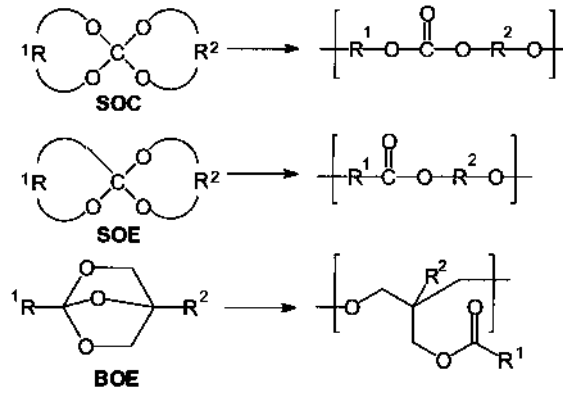
Akrilik ve epoksi fonksiyonu, darbe dayanımı (yalnız epoksit reaksiyonlarda), su ve ısı dayanımı gibi yararlar sağlar (Işık, 2005).

3. DENTAL RESTORATİFLER İÇİN YENİ MONOMERLERİN GELİŞİMİ

Günümüzde, dimetakrilat karışımları esaslı diş doldurucu kompozitlerin monomer matris sistemleri, temel gereksinimleri kullanılan monomerlerin reaktivitesi, kararlılığı ve toksitesi ile olduğu kadar oluşan polimer ağ yapısının dayanıklılık, sertlik ve kararlılık gibi özellikleri ile de bağlantılıdır (Çizelge 3.1). Restoratif dolgu malzemeleri için yeni monomerlerin gelişimi hacim büzülmesi nedeniyle sızıntı ve yetersiz aşınma direnci gibi reçinelerin temel eksikliklerinin giderilme isteği ile hızlanmıştır. Hedef florür iyon salınımı, anjiyogenetik etki veya antiplak faaliyeti gibi yeni fonksiyonlara sahip kompozitler oluşturmaktır. Ayrıca çapraz bağlanmış monomerler kompozitler, mekanik ve işlem özellikleri geliştirilerek sentezlenmektedir. Sentezlenen kompozitlerden düşük su emiliminin yanında, radyopasite ve dentine veya mineye kendi kendine yapışma özelliği göstermeleri beklenmektedir (Moszner ve Salz, 2001).

Çizelge 3.1 Restoratif kompozitlerde monomerler için temel gereksinimler
(Moszner ve Salz, 2001)

Fiziksel/kimyasal Şartlar	Diş uygulamaları için sonuçlar
Polimerizasyon esnasında düşük hacim büzülmesi veya genişlemesi	Marjinal boşluk yok, dolgu kompozitlerini kolay işleme
Yüksek polimerizasyon hızı	Sadece kısa sertleşme zamanı gereklidir.
Çapraz bağlanma özellikleri	Restoratiflerin uygun mekanik özellikleri
60 °C üzerinde Tg ve oluşan polimerin düşük su emme özelliği	Dolgu malzemesinin uzun vadede dayanıklılığı
Direnci iyi	Sertleşen kompozitlerin düşük hızı
Diş dolgularında depolama kararlılığı	Kompozit hazırlamak için uzun vadeli denenmiş dolgular kullanılır.
Oluşan polimerlerin yüksek ışık ve renklilik kararlılıkları	Uzun vadeli estetik
Düşük zehirlilik, mutajenik veya kanserojenik etki yok	Hasta ve diş hekimi için minimum toksikolojik risk



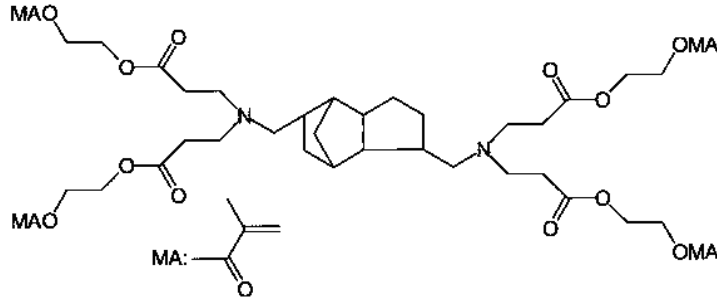
Şekil 3.1 Monomerler için Bailey'in basit yapı örnekleri (Moszner ve Salz, 2001)

3.1 Dallanmış ve Dendritik Monomerler

Diş hekimliğinde kullanılan kompozitlerde başarı, geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip polimer sentezi sağlayacak olan monomerler kullanılması ile yakalanabilir. Hiperbağlanmış veya dendritik metakrilatlar, polimerik ağ yapısı içine çeşitli katkıların ilavesi ile nispeten düşük viskozite ve düşük büzülme gösteren kompozitlerinin hazırlanması için gelecek vaat eden monomerlerdir.

Pek çok çalışmada monomer sentezini kolaylaştırmak için, dallanmış sıvı olmayan kristalin monomerler sentezlenmiş ve dental kompozitler için değerlendirilmiştir. Söz konusu kompozitlerde aynı zamanda düşük viskozite ve düşük polimerizasyon büzülmesine sahiptirler. Şekil 3.2'de yapısı görülen dallanmış metakrilat 3,4,8,9-bis(aminometil)trisiklodekan ve 2-akrilooksietilmetakrilatın Michael katılma tekniği ile sentezlenmiştir. Molekül ağırlığı 931 g/mol olan bu monomer, molekül ağırlığı 512 g/mol olan Bis-GMA'la kıyaslandığında daha düşük viskozite ve yaklaşık %2.9 daha düşük polimerizasyon büzülmesi göstermektedir. Dolgu bileşeni yaklaşık %72 olan Şekil 3.2'deki monomer ve Bis-GMA karışımı esaslı görünür ışıkla sertleştirilmiş kompozitin polimerizasyon büzülmesi %1.1'dir. Bu kompozitin bükülme (52 MPa) ve esneme (5960 MPa) dayanımı oldukça düşüktür. Dallanmış makromonomerler ve hiperdallanmış poliester metakrilatlar düşük monomer viskozitesi ve düşük polimerizasyon büzülmesi gibi benzer davranışlar gösterirler. Bunun yanı sıra kompozitin oluşan polimer ağları ve düşük mekanik özellikleri çok esnektir. Son zamanlarda, arzu edilen sonuçlara hiperdallanmış Boltorn poliollerden başlayarak metakrilik anhidrit veya metakrilol kloritle reaksiyonuyla ulaşılabilmektedir. Bis-GMA/TEGDMA'nın (1:1) karışımına elde edilen hiperdallanmış çoklu metakrilatların katkısı, mekanik özelliklerin gelişiminde ve serbest monomer leachingde

küçülmesi şeklindedir. Ayrıca, bükülebilir dendritik metakrilatlar kompozitlerin reolojik davranış değişikliği ile kullanılabilmiştir. Dendritik çapraz bağlı çok fonksiyonlu metakrilatlar dimetilsülfid (DMS) tarafından aminofonksiyonel poli(propilenemin) dendrimerleriyle 2-(akriloksi)etil metakrilatın Michael katılım tepkimesiyle sentezlenmiştir (Moszner ve Salz, 2001).



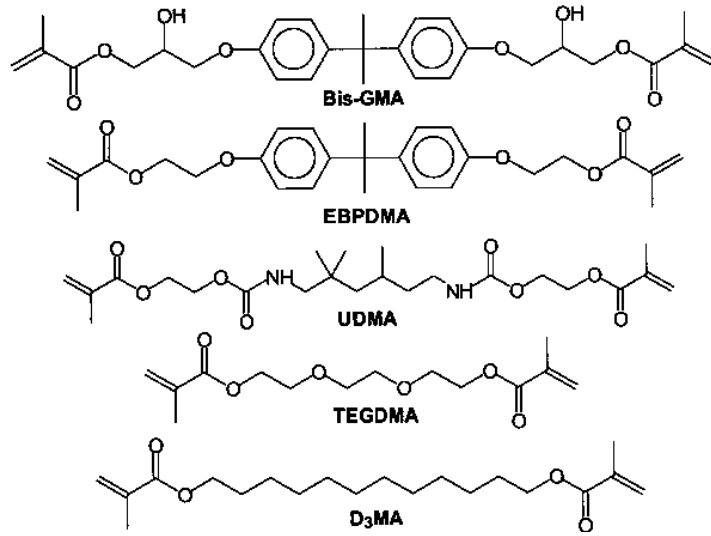
Şekil 3.2 Düşük vizkoziteli dallanmış tetrametakrilat (Moszner ve Salz, 2001)

Sentezlenen bütün dendritik metakrilatlar doğal olarak sıvıdır. Beşinci nesil metakrilat dendrimer, yaklaşık 7 Pa.s'lık bir viskozite göstermiştir, bu çok fonksiyonlu monomerin molekül ağırlığı yaklaşık 30.700'dir. Bu durum poli(propilenimin) dendrimer yapısının yüksek elastikliği ve dendrimerlerin intrinsik viskozitesi iyi bilinmesinin yanı sıra doğrusal olarak molekül ağırlığında artış olmamasıyla açıklanmıştır. Elde edilen dendritik monomerlerin esnekliğine göre, hemen hemen her metakrilik çift bağ AIBN varlığında serbest radikal polimerizasyonunda yer alır. Moszner ve Salz çalışmasında bu dendritik metakrilatların (% 20) ve Bis-GMA (yaklaşık % 40), UDMA (% 20) ve TEGDMA (% 20)'nın karışımından başlayarak yaklaşık %80 dolgu içeriği ile kompozit macun karışımı hazırlanmıştır. Yoğurma işlemi sonrası, macun ince taneli, kuru görünümlü malzeme olarak elde edilmiştir. Ancak, basma veya kayma gerilmesi altında bir akıcı kıvamla macun haline getirilmiş ve bu nedenle, amalgam gibi işlenebilir olduğu görülmüştür. Bu reolojik davranışın nedeni dendritik metakrilatların seyreltici monomer için moleküler sünger gibi davranmasıyla açıklanmıştır. Basma veya kayma gerilmesi altında dendrimerler monomere salınmıştır (Moszner ve Salz, 2001).

3.2 Bis-GMA'ya Benzerleri ve Yerine Kullanılabilen Monomerler

Günümüzde kullanılan, ticari görünür ışıkla sertleştirilmiş restoratif malzemelerin çoğu bisfenol A ve GMA'dan sentezlenen Bis-GMA monomerlerini içerir (Şekil 3.3). Bis-

GMA'nın üstünlüğü yoğunluğu, difonksiyonel monomerin nispeten düşük polimerizasyon büzülmesi göstermesi, serbest radikal fotopolimerizasyonu ile hızlı sertleşmesi ve ucuculuğunun düşük olmasından kaynaklanır. Ayrıca, iyi mekanik özellikleri ile malzemelerin sertleşmesini sağlar. Bununla birlikte, Bis-GMA'nın yüksek viskozitesi (23 °C'de 1.0-1.2 kPa-s), suya olan duyarlılığı ve polimerizasyonda çifte bağ dönüşüm derecesinin nispeten düşük olması, kırılma eğilimi ve yüksek aşınma Bis-GMA'nın yerini alabilecek yeni monomerlerin gelişmesini teşvik etmektedir (Moszner ve Salz, 2001).

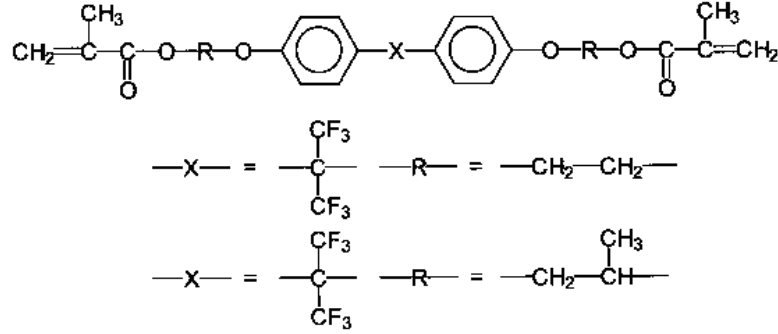


Şekil 3.3 Dental kompozit dolgu malzemelerinde çoğunlukla kullanılan dimetakrilatlar (Moszner ve Salz, 2001)

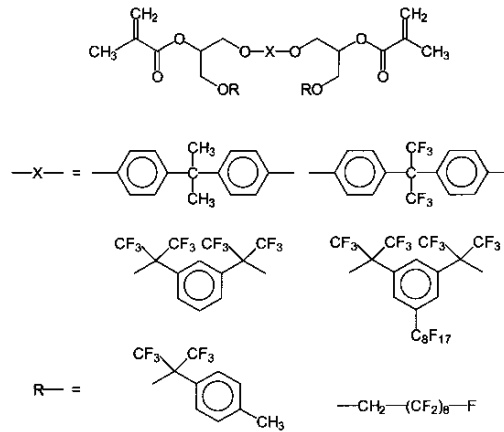
Florlü Bis-GMA benzerleri; florokarbon içeren polimerler düşük yüzey enerjisine sahiptir, bu polimerler yüksek hidrofobiktir ve pek çok kimyasala karşı çok iyi direnç göstermektedirler. Ayrıca lekelenme ve mikrobiyal bağlılığa karşı potansiyel dirençli olmasının yanısıra, genellikle iyi biyouyumlu olan florlu polimerler dental uygulamalar için caziptir.

Yapısı Bis-GMA'ya benzeyen ve Şekil 3.4'te görülen yeni yarı florlu aromatik dimetakrilat monomerleri metakriloil klorit reaksiyon ürünlerinin metakrilasyonunu takiben Bis-GMA'ya göre yapısal benzerleri olan Şekil 3.4'teki yarı florlu aromatik dimetakrilat monomerler etoksi veya 4,4'-(hekzaflorisopropiliden)-difenol (hekzaflorbisfenol A)'den sentezlenir. Şekil 3.4'teki monomerler önemli ölçüde düşük viskozite (0.8-1.3 Pas) ve 80 °C'de izotermal polimerizasyon için çift bağlı metakrilat yüksek dönüşüm gösterir. Şekil 3.4'teki monomer esaslı malzemelerin su emilimi düşüktür ve suya doymuş örnekler Bis-GMA esaslı malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek sertlik gösterir. Reçine ve kompozit özelliklerine

monomer yapısı ve flor içeriğinin etkisi, değişen flor içeriği ve dağılımıyla dimetakrilat monomerlerinin temeli polimerik dental kompozitlerde son gelişmeler adlı makalede incelenmiştir. Şekil 3.5'te florlu monomerin yapısı görülmektedir (Moszner ve Salz, 2001).



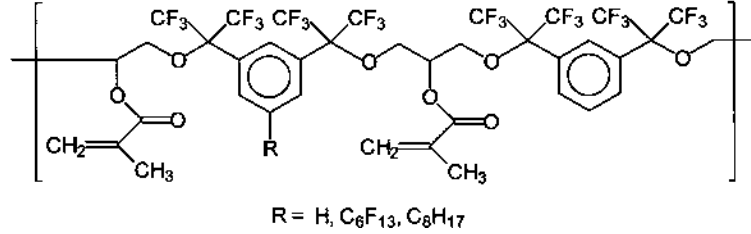
Şekil 3.4 Yarıflorlu Bis-GMA benzerlerinin yapısı (Moszner ve Salz, 2001)



Şekil 3.5 Florlu monomerlerin yapısı (Moszner ve Salz, 2001)

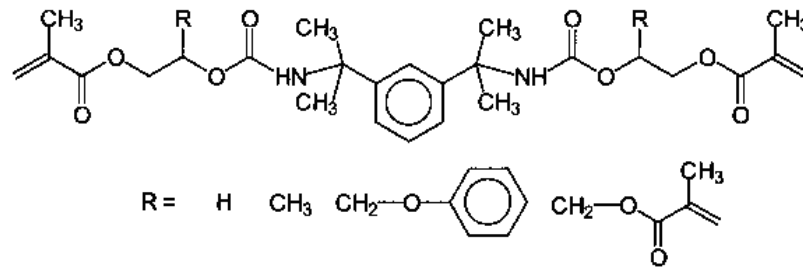
Polimerik dental kompozitlerde son gelişmeler isimli makalelerinde Moszner ve Salz belirtilen bu monomerlerin kullanılması ile elde edilen çalışma sonuçlarından yüksek mekanik dayanıma sahip kompozitler elde edildiği bildirilmiştir. Ayrıca, genişletilmiş perfloroalkil zincirlerine florün yerleştirmesiyle su emiliminde azalma olmadığı ve alternatif florlu aromatik gruplarının kullanımı ile karşılaştırıldığında daha düşük mekanik dayanım elde edildiği belirtilmiştir. Benzer şekilde fotosertleştirilmiş çeşitli floromonomerlerden de aynı sonuçlar elde edildiği, incelenen kompozitlerde florlanmış diepoksi ve diollerin reaksiyon ürünlerinin polimerizasyon büzülmesinin azalmasına katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Alternatif olarak Bis-GMA yerine florlanmış trietilenglikol demetakrilatların seyreltici olarak

kullanılması da su emilimi ve polimerizasyon büzülmesi üzerinde etkilidir. Şekil 3.6'da yüksek florürlü çok fonksiyonlu oligomerlerin yapısı görülmektedir (Moszner ve Salz, 2001).



Şekil 3.6 Yüksek florürlü çok fonksiyonlu oligomerlerin yapısı (Moszner ve Salz, 2001)

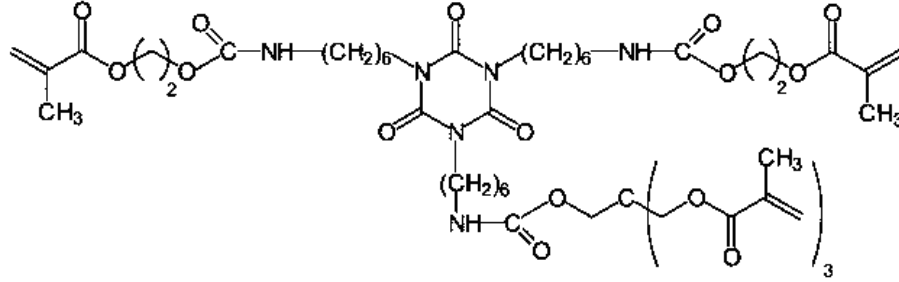
Bis GMA yerine kullanılabilen monomerler; bisfenol A, saf olmayan Bis-GMA ve bozunma rnlerinin, OH grubu içeren monomerlerle, ticari olarak uygun $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tetrametil-m-xilylen diisosinatın (TMXDI) reaksiyonu ile Şekil 3.7'deki yeni üretan dimetakrilatlar sentezlenmiştir. Dental kompozitlerde Bis-GMA yerine 2-hidroksietil veya hidroksipropil metakrilat kullanılmıştır. TMXDI, alifatik (düşük renk deĐiŐtirme eğilimi) ve aromatik (sertlik) diisosianatların avantajlı özelliklerini bir araya getirmektedir. Bu nedenle, Şekil 3.7'deki üretan dimetakrilatların fotopolimerizasyonu Bis-GMA'ya benzer özelliklerle UV-ışık kararlı polimer ağlılarıyla sonuçlanmıştır. Ayrıca, bu monomerlerden hazırlanan ışıkla sertleştirilmiş malzemelerin mekanik özellikleri depolama veya kaynayan sudan daha az etkilenmiŐtir (Moszner ve Salz, 2001).



Şekil 3.7 Temel retan dimetakrilatların bis-GMA yerine kullanılması (Moszner ve Salz, 2001)

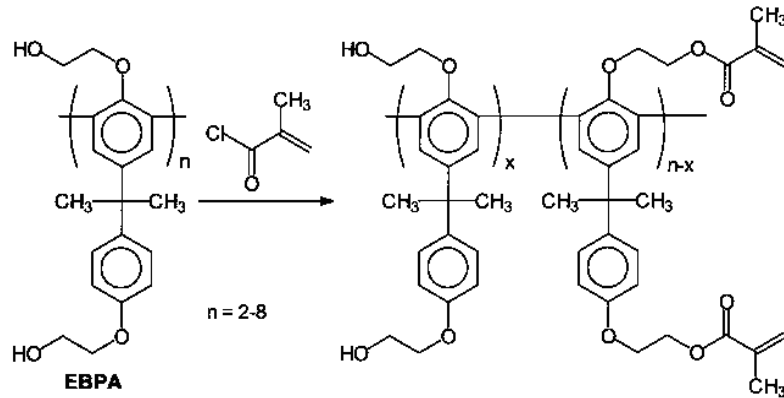
retan kimyasının başka bir yaklaŐım, yeni metakrilat karbomol isosiyonurat reçinelerin diş restoratiflerinde kullanmadır. Bu apraz bağlayıcılar bir veya birden çok OH grubu içeren monomerlerle triisyonat- triisosianrn kademeli reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Örneğin, 2-hidroksietil metakrilat heksametilen diisosianatla ve pentaeritritol trimetakrilatın

izosiyanat türevleri ile reaksiyonundan Şekil 3.8'teki monomer elde edilmiştir. Şekil 3.8'deki monomerle sonuçlandı. Şekil 3.8'teki monomer esaslı sertleşmiş dolgu kompozitlerinin fiziksel özellikleri Bis-GMA esaslı restoratiflere göre daha üstündür (Moszner ve Salz, 2001).

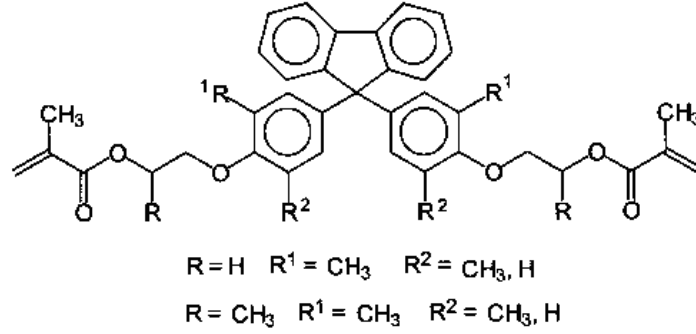


Şekil 3.8 Etenik olarak doymamış karbamol izosiyanurat (Moszner ve Salz, 2001)

Moszner ve Salz tarafından yapılan çalışmada yüksek molekül ağırlıkları ve hidrofobiliği ile çoklu metakrilatların yeni bir ailesi metakrilol klorid kısmi esterleştirmeyle etoksilatlı poli(isopropilidendipfenol) reçine (EBPA)'den başlanarak sentezlenmiştir. Şekil 3.9'daki çok fonksiyonlu oligomerler düşük polimerizasyon büzülmesi ve düşük su emilimi göstermişlerdir. Buna ek olarak, TEGDMA ile çoklu metakrilat karışımlarının fotopolimerizasyon özellikleri Bis-GMA/TEGDMA kontrol grubuyla benzer özellikler göstermişlerdir. Benzer sonuçlar bir propoksilatlı poli (isopropilidendipfenol) reçineden başlayarak oligomerik çoklu metakrilatlarla da sağlanmıştır. Yeni floren esaslı dimetakrilatlar Bis-GMA ile karşılaştırıldığında görünür ışıkla sertleştirilmiş matris reçinelerle sentezlenmiştir (Moszner ve Salz, 2001).

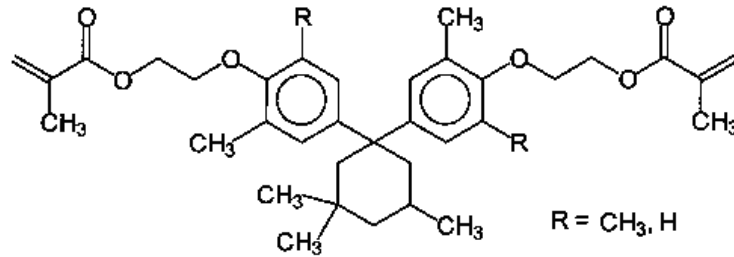


Şekil 3.9 EBPA poliollerine dayalı çoklu metakrilat oligomerlerin sentezi (Moszner ve Salz, 2001)



Şekil 3.10 Floren esaslı dimetakrilatlar (Moszner ve Salz, 2001)

Şekil 3.10'daki monomer esaslı reçineler sürünme ve kırılmaya karşı yüksek direnç göstermiştir. Şekil 3.11'deki pek çok dimetakrilatlar sert yapısı ve doğal hidrofobik özelliği ile 3,3,5-trimetilsiloheksan-1-bir-fenolden elde edilmiştir. Bunlar su emilimini azaltmak, diş dolgu kompozitlerinin kullanımını ve aşınma direncini geliştirmek için kullanılmaktadır. Genel olarak, restoratif kompozitlerde Bis-GMA'nın yerine kullanma dental dolgu malzemelerinin gelişmesinin çift bağ dönüşüm derecesinin artmasına bağlı olarak, su emiliminin azalmasına ve leke, sürtünme ve direnç gösterimiyle ilgili gelişmelere katkıda bulunabilmektedir (Moszner ve Salz, 2001).

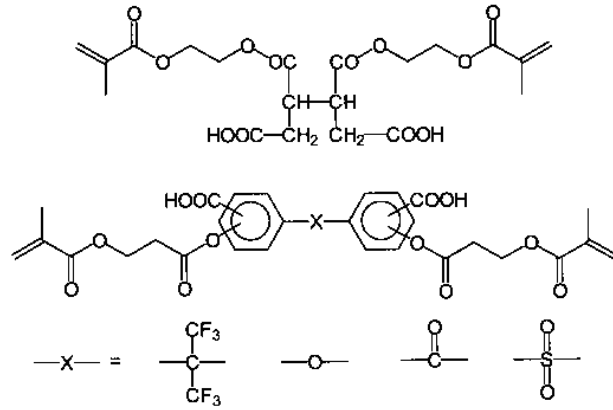


Şekil 3.11 Trimetilsiloheksanon-fenolden türetilen dimetakrilatlar (Moszner ve Salz, 2001)

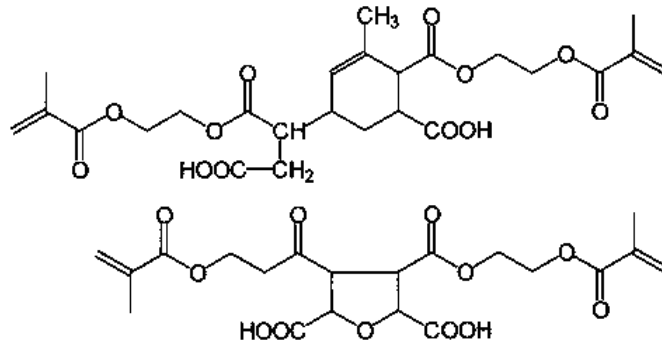
3.3 Kompomerler İçin Monomerler

Kompomerler bir çeşit ışıkla sertleşebilen dental dolgu kompozit malzemeleridir, aynı zaman da poliasit-modifiye kompozit reçineler olarak da bilinmektedirler. Kompomer terimi; kompozit ve cam iyonmer kelimelerinin birleşimi ve cam iyonmerler olarak bilinen kalsiyum, stronsiyum veya baryum-alüminyum-florosilikat cam taneciklerin asit-modifiye dimetakrilatla sağlamaştırılmasıyla oluşan susuz, tek bileşenli, ışıkla sertleşen kompozitler olarak tanımlanır. Kompomerlerin fiziksel özellikleri ve sulu polimerik asit ve iyon-leachable camının asit-baz reaksiyonuyla oluşturulan cam iyonmer macunları geliştirir. Kompomerler

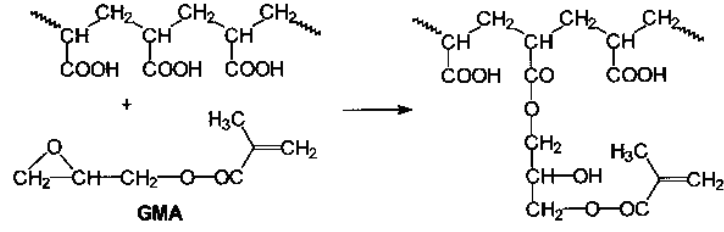
için önerilen monomerler yapısı en az iki polimerleşebilen metakrilik ve asit gruplarının bulunduğu ortamda sentezlenebilir. Örnek olarak bütan tetrakarboksilik asit veya aromatik tetrakarboksilik asitlerinin bis(2-hidroksietil metakrilat) esterleri verilebilir (Şekil 3.12). Ayrıca, sikloalifatik veya heterosiklik tetrakarboksilik asitlerin bis(2-hidroksietil metakrilat) esterleri, Şekil 3.13'teki dimetakrilatlar kompomer monomerleri olarak kullanılabilir. Kompomerler oligomerik asit esaslı olduğundan glisidil metakrilat (GMA) ile oligomerik poli(akrilik asit)in reaksiyon ürünü ile de hazırlanmaları mümkündür (Şekil 3.14). Esas olarak bu tür kopomer monomerleri kendi kendine polimerize olabilen metakrilat grupların serbest radikal polimerizasyonu ve sulu ortamda kation salınan bir asit-baz nötralizasyon reaksiyonu ile sentezlemek mümkündür. Su varlığında sınırlı asit-baz reaksiyonu oluşur. Suyun olmadığı ortamda asit-baz reaksiyonu oluşmaz (Moszner ve Salz, 2001).



Şekil 3.12 Kompomerler için alifatik ve aromatik COOH- içeren dimetakrilatlar (Moszner ve Salz, 2001)



Şekil 3.13 Kompomerler için sikloalifatik ve heterosiklik COOH- içeren dimetakrilatlar (Moszner ve Salz, 2001)



Şekil 3.14 GMA sentezi-değişen poli(akrilik asit) (Moszner ve Salz, 2001)

Kompomerlerin sıkışma ve esneme dayanımları, matris-dolgu arayüzeyinde suyun neden olduğu bozunmadan dolayı azalmıştır. Bununla birlikte kompozit reçinelerin yüksek mekanik dayanımı, klinikte kolay kullanım ve malzeme sertliğine suyun düşük etkisi gibi iyi özellikleriyle polimerizasyon büzülmesi olmayan cam iyonomerlerin dişe yapışma ve florür salma gibi özellikleri bir araya getirilerek cam iyonomerlere daha benzer yapılar elde edilmesi mümkün olmuştur (Moszner ve Salz, 2001).

4. MONOMERLERDE FONKSİYONEL GRUPLAR

Fonksiyonel grup, pek çok organik bileşiğin özellikleri ve reaksiyonları üzerinde etkili olan bir atom grubudur. Karbon zincirine veya halkasına bağlı olarak bulunurlar.

En yaygın bulunan fonksiyonel gruplar Çizelge 4.1’de görülmektedir. Fonksiyonel gruplar kendilerinden, sayısız organik moleküller ve nihai olarak canlı organizmalar inşa edilen, parçalar takımı gibidirler. Aynı zamanda pek çok polimerin sentezinde anahtar durumundadırlar. Çizelge 4.1’de bazı fonksiyonel grupların bileşik sınıfları verilmiştir (Kılıç vd., 1998).

Çizelge 4.1 Bazı fonksiyonel gruplar (Kılıç vd., 1998).

GRUP	BİLEŞİK SINIF
-OH	alkol, fenol
-N<	amin
-CHO	aldehit
-CO-	keton
-COOH-	karboksilik asit
-COOR	ester
-CO-N<	amid
-O-	eter
-X	halojenür (X=F ,Cl,Brveya I)

Alkoller, hidroksil grubu –OH olarak karbon atomuna kovalent bağla bağlanır. Hidroksil grubu, inorganik hidroksitlerdeki diatomik bir iyon olan hidroksil bakımından (OH⁻) farklıdır. Sp³ hibritleşmesi yapmış bir karbona OH grubunun bağlanmasıyla oluşan bileşik ailesidir. Hidroksil grubunun doğrudan benzen halkasına veya >C=O grubuna bağlı olduğu bileşikler alkol değildir. En iyi bilinen organik bileşiklerden biri etanol (CH₃CH₂OH) olup etil alkol olarak da bilinir. Alkoller -OH grubunun bağlı olduğu karbona bağlı ve R ile gösterilen diğer organik grupların sayısına göre üç gruba ayrılır. Bir primer alkol RCH₂-OH, sekonder alkol R₂CH-OH, tersiyer alkol R₃C-OH yapısındadır. R gruplarının aynı olması gerekmez.

Karbon bileşikleri birden fazla fonksiyonel grup içerebilir. Etilen glikol veya 1,2 etan diol HOCH₂CH₂OH, iki hidroksil grubu bulunduran bir diol örneğidir. Antifiriz olarak ve bazı sentetik liflerin yapımında kullanılır. Yapısındaki hidroksil gruplarının su ile hidrojen bağı meydana getirmesinin bir sonucu olarak bu bileşiğin suda çözünürlüğü ve antifiriz etkisi artar. Etilen glikolün varlığı, su moleküllerinin buz yapısını oluşturmak üzere hidrojen bağları

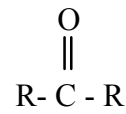
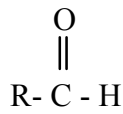
oluşturmasını zorlaştırır. Aynı zamanda çok uçucu olmadığından da kolaylıkla kaynatarak uzaklaşmaz (Kılıç vd., 1998).

Eterler; HOH molekülünden bir H atomunun bir alkil grubuyla yer değiştirmesinden alkol elde edildiğini gibi, HOH molekülündeki her iki atomunun R-O-R yapılı bileşiği oluşturmak üzere alkil gruplarıyla (R ile gösterilen) yer değiştirmesinden de eter oluşmaktadır.

Hidrojen bağları oluşturmadıkları için aynı molar kütleli alkollerden daha uçucudurlar. Eterler çok reaktif olmamaları nedeniyle diğer organik bileşikler için kullanışlı çözücülerdir. Bunların birlikte eterler, yanıcı maddelerdir, etil eter kolaylıkla tutuşabilir ve dikkatle kullanılmalıdır (Kılıç vd., 1998).

Fenollerde fenolde, hidroksil grubu doğrudan aromatik halkaya bağlanmıştır. Fenol C₆H₅OH, beyaz kristal yapılı moleküller bir katıdır. Önceleri kömür katranının destillenmesiyle elde edilirdi; şimdi benzenden sentetik olarak elde edilmektedir. Pek çok fenol, doğal olarak bulunmakta ve bazıları bitkilere kokularını vermektedirler. Genellikle eteri yağların bileşenleridirler, bu bir çiçek ve yapraklardan destilasyon yoluyla elde edilirler. Fenoller zayıf asit olmaları nedeniyle alkollerden farklıdır. Benzil alkol zayıf bir proton verici olduğundan nötral bir bileşik olarak düşünülür; fenol ise kesinlikle asidiktir ve karboksilik asit olarak bilinmektedir (Kılıç vd., 1998).

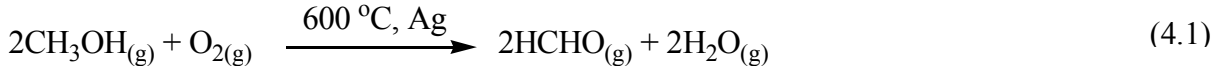
Aldehitler ve ketonlar, karbonil grubu >C=O, birbirine çok yakın iki bileşik ailesinde bulunur. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de aldehitlerin ve ketonların yapısı verilmiştir.



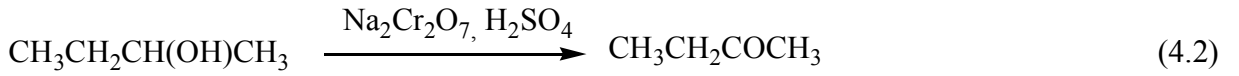
Şekil 4.1 Aldehitin yapısı(Kılıç vd., 1998) Şekil 4.2 Ketonun yapısı (Kılıç vd., 1998)

Karbonil grubunun, aldehitte, karbon zincirinin ucunda, ketonda ise ortada bulunmaktadır. R grupları alifatik veya aromatik olabilir. En basit aldehit HCHO (formaldehit) de olduğu gibi aldehitlerin karakteristik grupları CHO olarak yazılır. Biyolojik türleri (numuneleri) korumak için kullanılan sıvı formalin; formaldehitin sulu çözeltisidir (Kılıç vd., 1998).

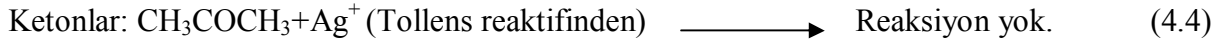
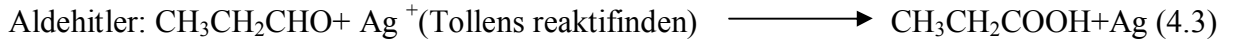
Formaldehit denklem (4.1)’de gösterildiği gibi endüstriyel olarak (Fenol-formaldehit reçinelerinin üretimi için) metanolün katalitik oksidasyonundan elde edilir.



Primer alkolün aldehite yükseltgenmesinde, ılımlı yükseltgeyiciler kullanılarak aldehitin karboksilli asite yükseltgenmesi önlenebilir. Ketonlar için daha ileri yükseltgenme tehlikesi daha azdır; çünkü karboksilik asitin oluşması için C-C bağının kırılması gerekir. Sekonder alkollerin dikromat kullanılarak yükseltgenmesi yüksek verimle ketonları verir ve daha ileri kademelere yükseltgenme azdır. Şematik olarak, denklem (4.2)'de gösterilmektedir.

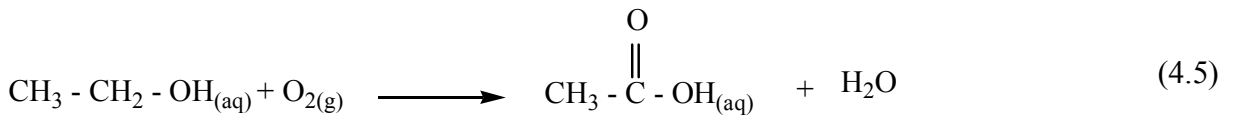


Aldehitlerle ketonların yükseltgenme kolaylıkları arasındaki farkın tek bir göstergesi Tollens reaktifiyle (Ag^+ iyonların sulu amonyak içindeki çözeltisi) aldehitlerin gümüş aynası (deney tüpünün iç yüzeyinin gümüşle kaplanması oluşturması, ama ketonların oluşturmamasıdır. Aldehitler ve ketonların Ag^+ ile reaksiyonu denklem (4.3) ve denklem (4.4)'te verilmiştir (Kılıç vd., 1998).



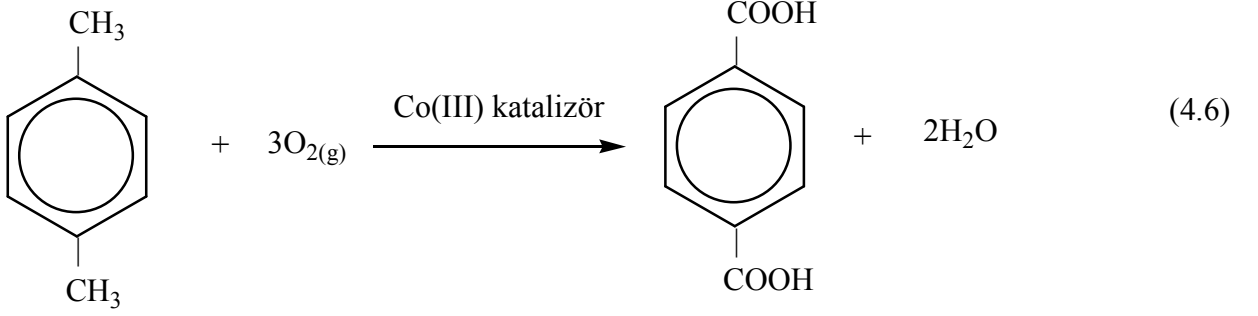
Karboksilik asitler, R-COOH yapısında zayıf asit karakterli karboksilik asitlerde bulunan bir fonksiyonel gruptur. Karboksil grubu normal olarak -COOH şeklinde kısaltılır; ama O-O bağı içermemektedir. En basit karboksilik asit formik asittir (HCOOH).

En yaygın karboksilik asit asetik asittir (CH_3COOH). Asetik asit, sirke asitidir ve denklem (4.5)'te gösterildiği gibi şaraptaki etanolün hava oksijeniyle yükseltgenmesinden oluşmaktadır.



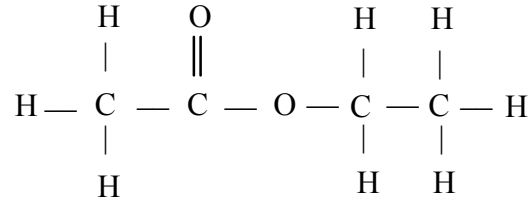
Karboksilik asitler; primer alkollerin ve aldehitlerin asitlendirilmiş sulu potasyum permanganat çözeltisiyle yükseltgenmesiyle elde edilebilmektedir. Bazı durumlarda alkil

grupları doğrudan karboksil grubuna yükseltgenmektedir. Bu işlem, endüstriyel olarak çok önemlidir ve diğer uygulamalarının yanında p-ksilenin yükseltgenmesinde kullanılmaktadır. Tereftalik asitin oluşumu denklem (4.6)'da verilmiştir.

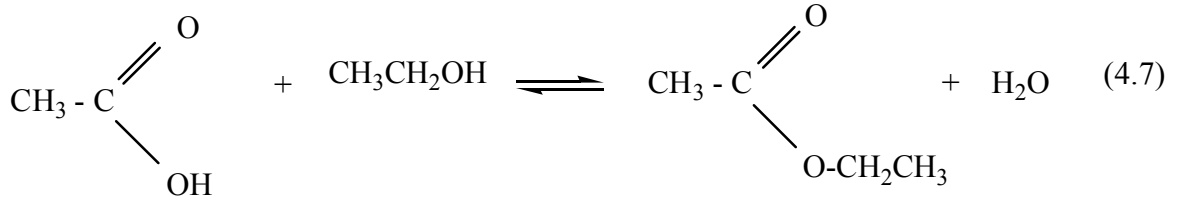


Ürün, tereftalik asittir ve yapay liflerin üretiminde kullanılır.

Bir karboksilik asitle bir alkol arasındaki reaksiyonun ürünü bir esterdir. Asetik asit ve etanol kuvvetli bir asit eşliğinde 100°C'ye ısıtıldıklarında reaksiyon verirler. Bu esterleşme reaksiyonun ürünü, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi hoş kokulu sıvı olan etil asetat ve sudur.



Şekil 4.3 Etil asetat (Kılıç vd., 1998)

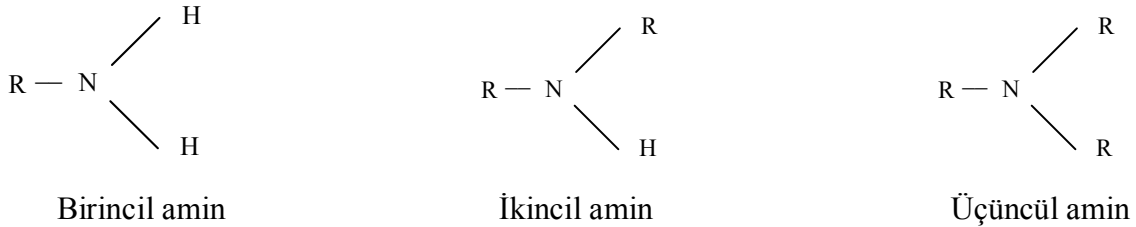


Ester oluşumu, kondenzasyon reaksiyonuna bir örnektir. Bu tip bir reaksiyonda iki molekül, daha büyük bir molekülü oluşturmak üzere birleşir ve küçük bir molekül ayrılır. Böylelikle de iki molekül tek molekül halinde birleşmiş olur. Denklem (4.7)'de görüldüğü gibi esterleşme reaksiyonunda ayrılan molekül H₂O'dur. Alkol ve karboksilik asit molekülleri kendi içlerinde

hidrojen bağları oluşturabilmelerine rağmen; ester, oksijen atomuna bağlı hidrojen atomu bulundurmadığından hidrojen bağı oluşturamaz (Kılıç vd., 1998).

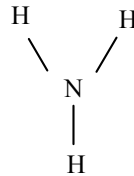
Aminler, organik bazlar olup amonyak türevleri şeklinde ele alınabilirler. Amonyakın hidrojenleri yerine bir, iki ya da üç alkil ya da aril grubunun geçmesiyle meydana gelen aminlerin genel formüllere RNH_2 , R_2NH ve R_3N şeklinde gösterilirler. Bizim için önemli olan aminlerin çoğu sentetiktir. Ama protein gibi azotlu maddelerin doğal ayrışmasından da oluşabilirler (Uyar, 1976).

Aminler, amonyak hidrojeniyle yer değiştirmiş alkil ya da aril sayısına göre birincil, ikincil ve üçüncül aminler şeklinde sınıflandırılırlar. Amin grupları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

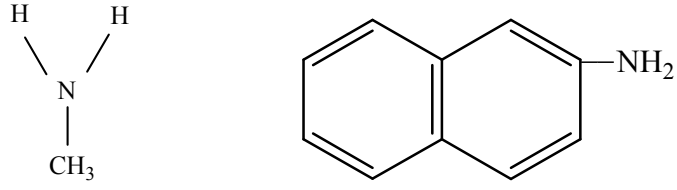


Şekil 4.4 Amin grupları (Uyar, 1976)

Küçük moleküllü alifatik aminlerle aromatik aminlerin daha çok genel adları kullanılır. Genel adlandırmada azota bağlı alkil ya da aril grubunun adının sonuna “amin” sözcüğü eklenir. Eğer bağlanan gruplar farklı ise grubun büyüklük sırası gözetilir. Gruplar aynı ise di-, tri- örnekleri eklenir. Örnekler Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

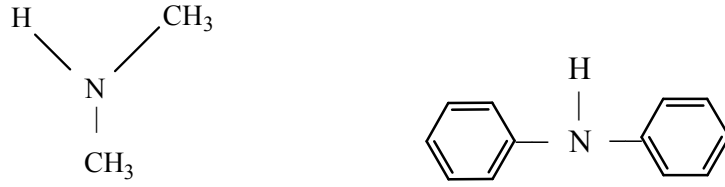


Şekil 4.5 Amonyak (Uyar, 1976)



Metilamin (Uyar,1976) β -Naftilamin (Uyar, 1976)

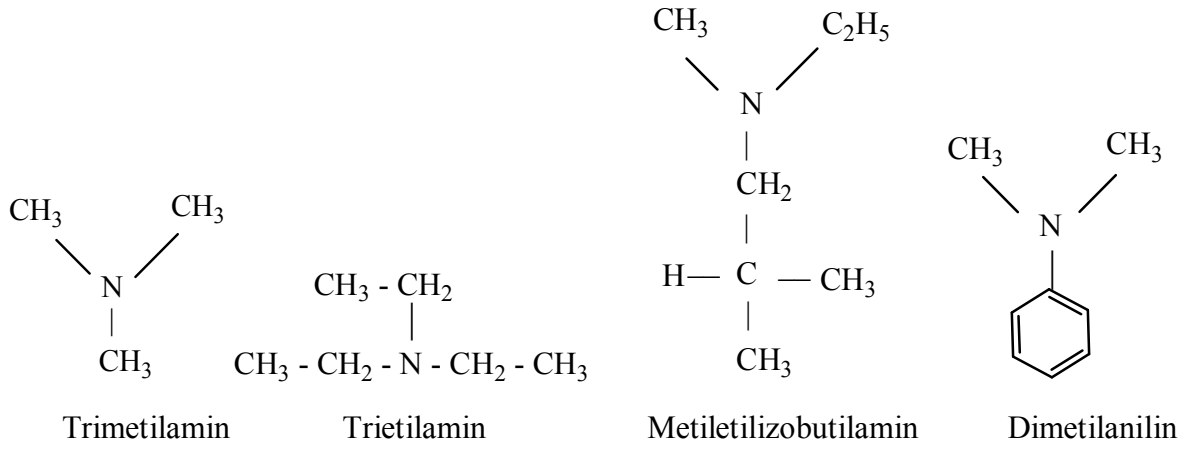
Şekil 4.6 Birincil aminler (Uyar, 1976)



Dimetilamin

Difenilamin

Şekil 4.7 İkincil aminler (Uyar, 1976)



Trimetilamin

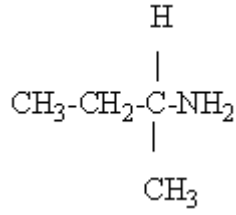
Trietilamin

Metiletilizobutilamin

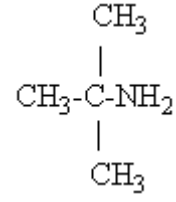
Dimetilanilin

Şekil 4.8 Üçüncül aminler (Uyar, 1976)

Aminlerin adları önündeki sec ve tert ekleri aminin sıfatını değil, azot atomuna bağlı alkil grubunun yapısını belirtir. Bu gruba örnekler Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

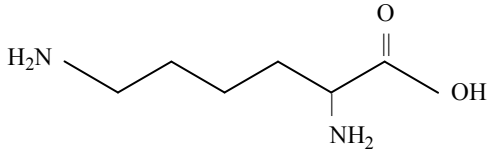


Şekil 4.9 Sec-butilamin
(Birincil amin) (Uyar, 1976)

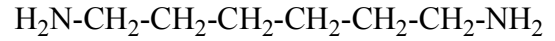


Şekil 4.10 tert-butilamin
(Birincil amin) (Uyar, 1976)

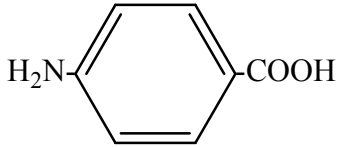
Çoğu adlandırmalarda amin grubu (-NH₂) sanki bir bağlı grupmuş gibi düşünülür (Uyar, 1976).



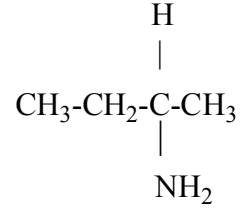
Diaminokaproik asit (Lisin)



1,6-Diaminoheksan (Hekzametilendiamin)



p-Aminobenzoik asit



sec-Butilamin (2-Aminobutan)

Şekil 4.11 (-NH₂) amin grubu (Uyar, 1976)

Aminler bazik bileşiklerdir. Çünkü atomun en dış tabakasındaki beş elektrondan sadece üçü kovalent bağ teşkil etmekte, geriye kalan iki elektron, elektron çifti kaynağı (Lewis bazı) ödevi görmektedir. Denklem (4.8)'de gösterildiği gibi elektron çifti noksan olan bir madde (Lewis asidi) aminle birleşerek tuz oluşturabilmektedir.



Alkil amonyum klorür (tuz)

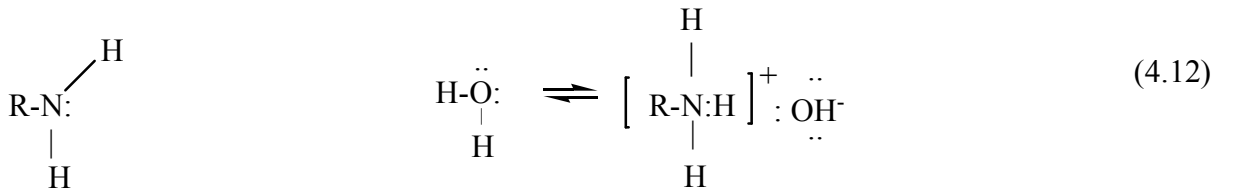
Aminlerin tuzlarının çoğu suda çözünebilir katı maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı suda çözünemeyen karışımlardan kolayca ayrılabilirler. Bunun için organik madde karışımı sulu asit çözeltisi ile yıkanabilmektedir. Böylece bazı aminler uzaklaşır. Denklem (4.9)'da görüldüğü gibi ayrılan aminler daha sonra kuvvetli bir baz çözeltisiyle muamele edilerek asitten ayrılmaktadır.



Nasıl amonyak suda amonyum hidroksit halinde çözünürse, aminler de tıpkı amonyak gibi alkil amonyum hidroksitler halinde çözünürler. Denklem (4.10)'da görüldüğü gibi bu çözünme amonyaktaki gibi çift yönlüdür.



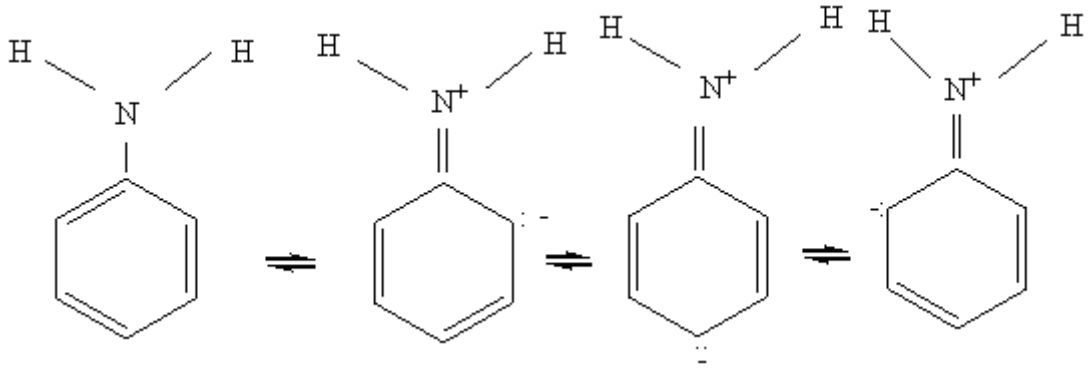
$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (4.11)$$



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}]} = 5 \cdot 10^{-4} \quad (4.14)$$

Denklem (4.12) ve Denklem (4.13)'ten yararlanarak Denklem (4.11) ve Denklem (4.14)'de verildiği gibi denge sabitlerinin (K_b) değerlerinden anlaşılacağı üzere alkil amonyum

hidroksitlerin bazlığı, zayıf bir baz olan amonyum hidroksidinkinden daha fazladır. Bunun nedeni indüktif etkidir. Çünkü aminin azot atomuna bağlı alkil grubu elektron verme eğilimi (+I etkisi) gösterir. Amin azotunun ortaklaşmamış elektron çifti bu etkiden dolayı daha kolay bağ oluşturabilir ve aminin bazlık kuvveti artar. Örneğin; metilamin amonyaktan, dimetilamin de metilaminden daha kuvvetli bazdır. Üçüncü metil grubu, indüktif etkiyi artırmakla beraber, bazlık kuvvetini azaltır. Çünkü üç metil grubu daha çok saha kaplar ve azota bağlı üç tane grubun itici gücünden dolayı bir elektron çifti alıcısı (asit) azot atomuna daha zor yaklaşır. Diğer taraftan, azot atomuna bağlanan elektron çekici bir grup bazlık kuvvetini azaltır. Örneğin; anilinin bazlık sabiti alifatik aminlerin bazlık sabitlerinden çok daha küçüktür. Çünkü aromatik halka elektron çekici (asitleştireci) dir. Anilinin rezonans yapıları Şekil 4.12'de gösterilmiştir (Uyar, 1976).



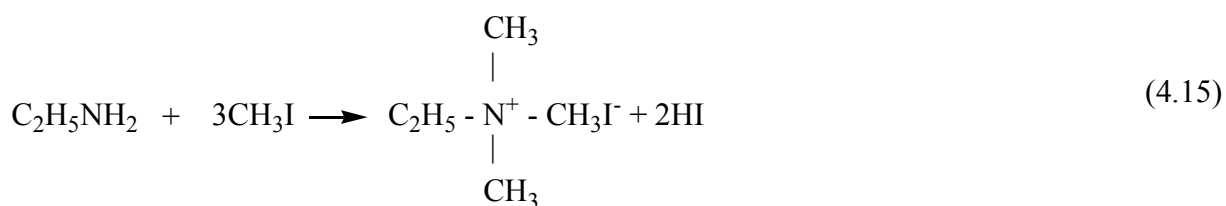
Şekil 4.12 Anilinin rezonans yapıları (Uyar, 1976).

Aminlerin küçük molekülü üyeleri gaz olup, suda çözünebilirler ve amonyak ya da balık gibi kokarlar. Üçten yediye kadar karbon taşıyanlar sıvı, daha büyük moleküller katıdır. Çoğunun kokuları kötü olmakla beraber tuzları kokusuzdur. Bu tuzlara amonyum tuzları denir. Çizelge 4.2'de bazı aminlerin fiziksel özellikleri verilmiştir (Uyar, 1976).

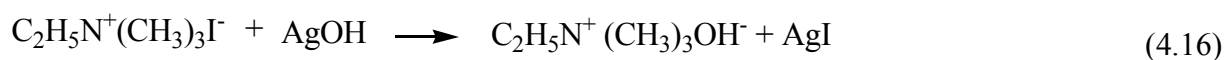
Çizelge 4.2 Bazı aminlerin fiziksel özellikleri (Uyar, 1976)

Adı	Formülü	K.N. (E.N.)° C	Kb
Amonyak	NH ₃	-33.4	1.8X10 ⁻⁵
Metilamin	CH ₃ NH ₂	-6.5	5X10 ⁻⁴
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	7,4	7.4X10 ⁻⁴
Trimetilamin	(CH ₃) ₃ N	3.5	7.4X10 ⁻⁵
Etilamin	C ₂ H ₅ NH ₂	16.6	5.6X10 ⁻⁴
n-Propilamin	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	48.7	4.7X10 ⁻⁴
İzopropilamin	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	34	5.3X10 ⁻⁴
n-Butilamin	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	77	4X10 ⁻⁴
tert-Butilamin	(CH ₃) ₃ CNH ₂	43.8	3.4X10 ⁻⁴
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	184	5.4X10 ⁻¹⁰
Diemetilanilin	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	193.5	2.4X10 ⁻¹⁰
p-Toluidin	p-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	(43.7)	2X10 ⁻⁹
o-Nidroanilin	o-O ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂	(71.5)	1.5X10 ⁻⁴

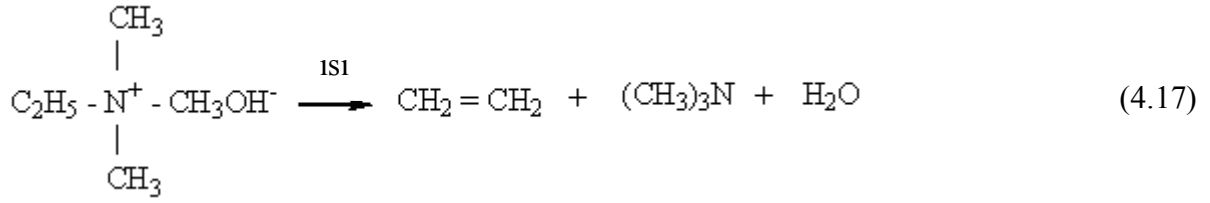
Aminlerin etkileşmeleri çeşitli şekillerde olabilmektedir. Aminler bazik olduklarından asitlerle etkileşerek suda çözünebilir tuzlar verirler. Aminler tıpkı amonyak gibi alkil halojenürlerle etkileşir ve ikincil amin, üçüncül amin ve kvarterner amonyum tuzlarını verirler. Hofmann, bir birincil amin metil iyodürle iyice metillenirse bir kvarterner amonyum iyodür tuzunun oluşmaktadır. Amonyum iyodür gümüş oksitle etkileşirse amonyum hidroksit; ve bu amonyum bazının ısıtılmasıyla da trimetilamin ve bir ucunda çift bağ taşıyan bir olefin meydana gelir. Bu olefin ilk maddedeki alkil grubundan oluşur. Buna göre, son olarak meydana gelen ürünlere bakılarak baştaki birincil aminin yapısının aydınlatılması olasıdır. Etil aminden çıkılarak gerçekleşen böyle bir etkileşmenin gidişi denklem (4.15), denklem (4.16), denklem (4.17)'de görülmektedir.



Etilamin Trimetil etil amonyum iyodür



Trimetil etil amonyum hidroksit

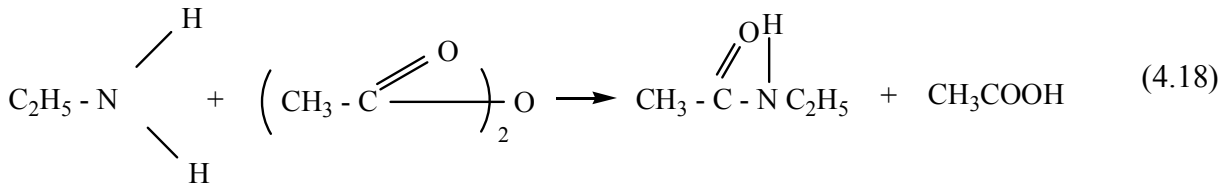


Etilen

Trimetilamin

Birincil ve ikincil aminler asit anhidritleri ya da asit klorürleri ile etkileştirilirse azota bağlı

hidrojen açıl grubu, $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ ile yer değiştirir ve bu olaya açillenme denir. Her iki halde de N-alkil amitler oluşur. Oluşan N-etilasetatın denklemi 4.18'de verilmiştir.

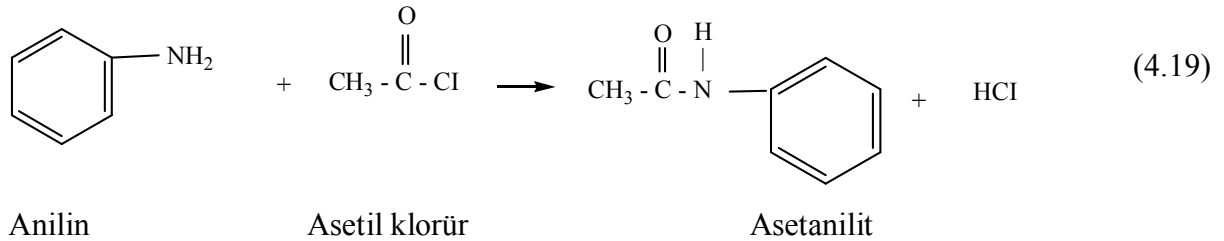


Etilamin

Asetik asit anhidridi

N-etilasetamid

Denklem (4.19)'da verildiği gibi analit ise anilinin açillenmesiyle oluşur:

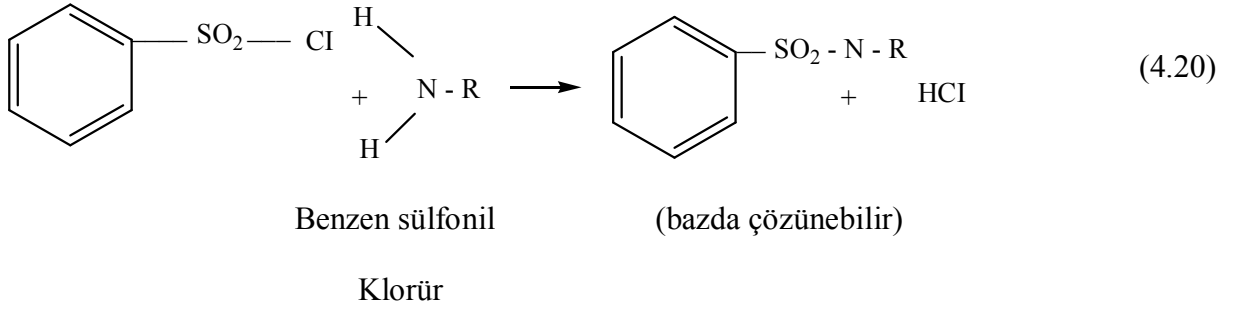


Anilin

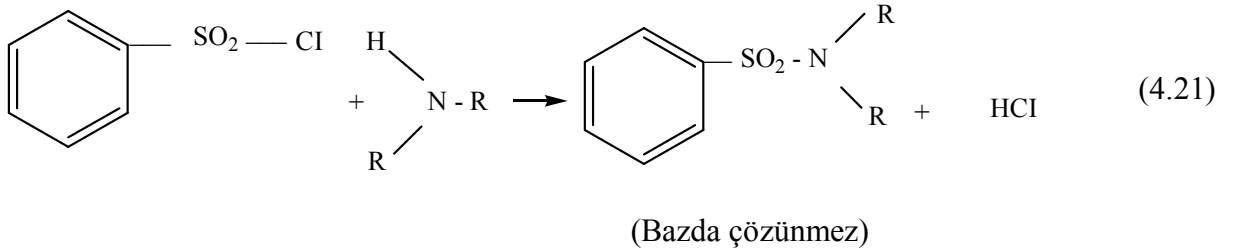
Asetil klorür

Asetanilit

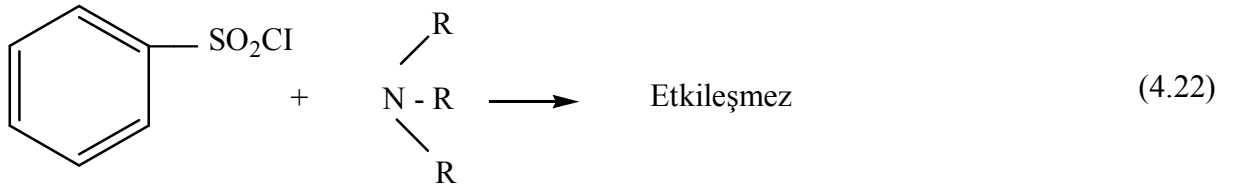
Üçüncül aminler, azot atomu üzerinde hidrojen taşımadıklarından, amidlere dönüştürülemezler. Aminleri, grup bağlama özelliklerinden yararlanarak, birincil, ikincil ve üçüncül diye sınıflara ayırmak olasıdır. Bu iş için kullanılan yöntemlerden biri Hinsberg denemesidir: Hinsberg denemesinde asit klorür olarak benzen sulfonil klorür, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, kullanılır. Birincil aminler benzen sulfonil klorürle etkileşerek alkalilerde çözünebilir N-alkil sulfonamitleri verirler. Azot atomu üzerinde kalan hidrojen, sulfonil grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı asidiktir. Bu yüzden amit alkali denklem (4.20)'de görüldüğü gibi çözeltide çözünebilir (Uyar, 1976).



Benzen sülfonil klorürle etkileşen ikincil amin, asidik hidrojen taşımadığından denklem (4.21)'de görüldüğü gibi alkalilerde çözünemez.



Üçüncül aminler denklem (4.22)'de görüldüğü gibi benzen sülfonil klorürle etkileşemezler.



Amin üzerinde yer değiştirebilecek hidrojen yok.

Nitrit asidi kararsız olduğundan istendiği zaman, etkileşme ortamında sodyum nitrit ve bir mineral asidin muamelesinden elde edilir.

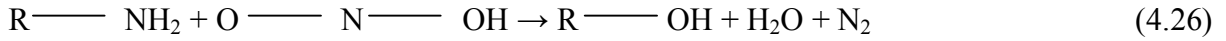


Amonyak nitrit asidi ile muamele edilirse, ısı etkisinde azot ve suda bozulan amonyum nitridi verir (Uyar, 1976).

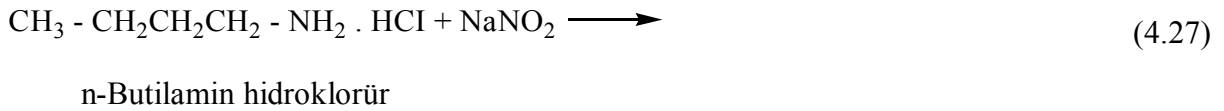




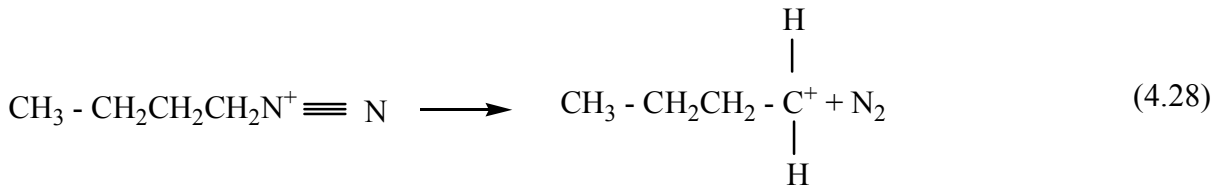
Birincil aminlerin nitrit asitiyle verdiği etkileşme de amonyağinkine benzemektedir. Burada azot ve sudan başka bir de alkol meydana gelir. Etkileşmenin gerçekleşebilmesi için amin, sulu sodyum nitrit çözeltisiyle asidik ortamda muamele edilir.



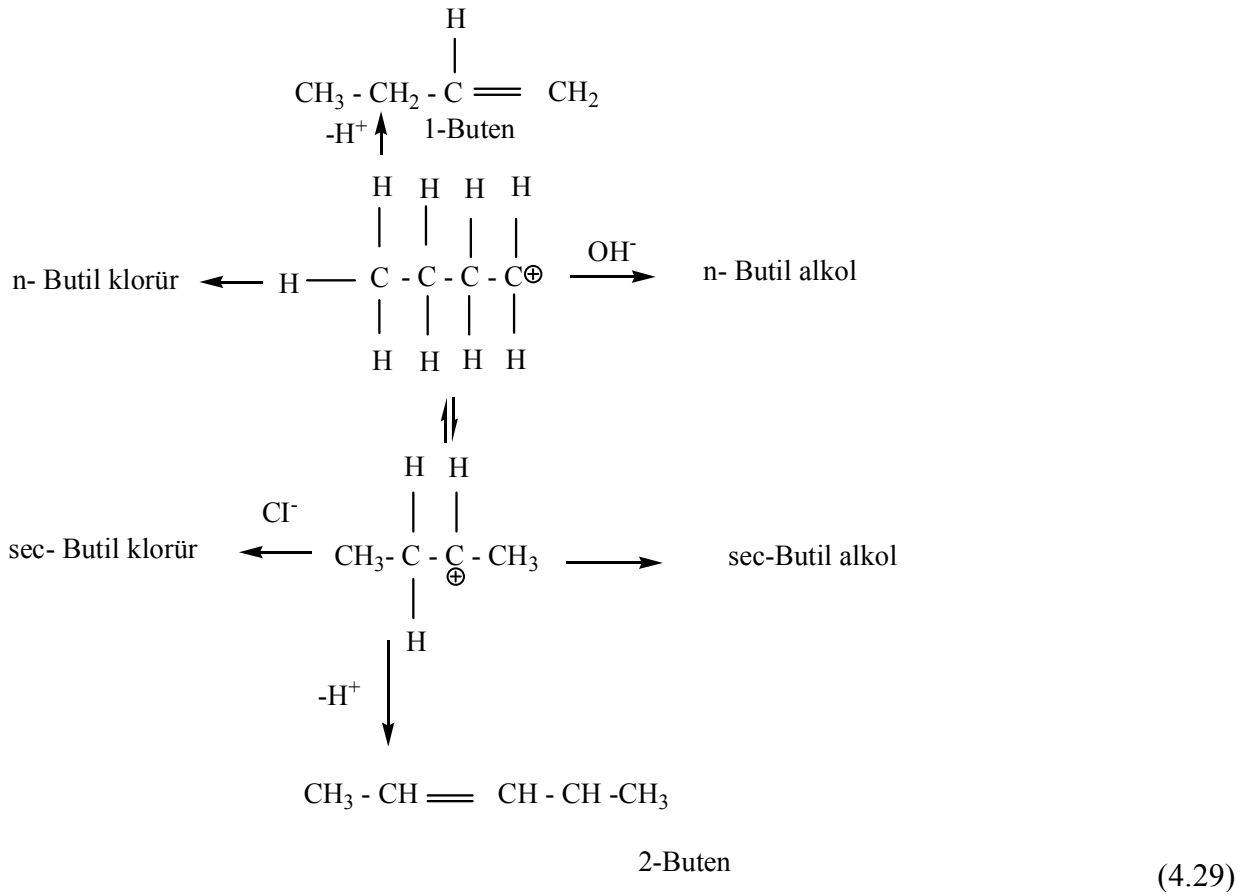
Denklem etkileşmenin gidişini çok basit şekilde göstermektedir. Gerçekte ise daha karışıktır. Önce kararsız bir diazonyum iyonu oluşmaktadır. Daha sonra dianzonyum iyonu bozunur ve bir azot molekülü ile bir karbonyum iyonu meydana gelir. Pozitif karbonyum iyonu ya negatif bir iyonla birleşir ya da bir proton yitirerek olefine dönüşür (Uyar, 1976).



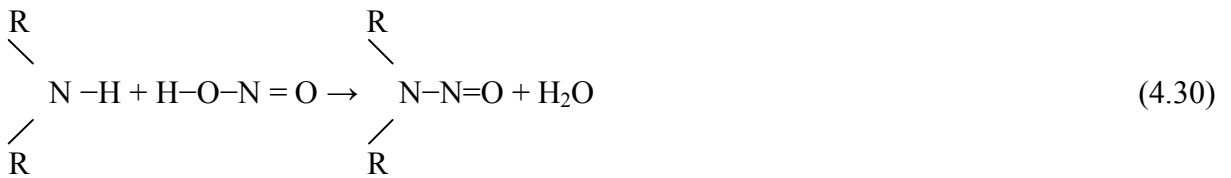
Diazonyum iyonu



Karbonyum iyonu



İkincil aminler nitrit asidiyle nötr N-nitrozo bileşiklerini verirler. Bu bileşikler sarı renkli yağlar olup diğer aminlerden kolayca ayrılabilirler.

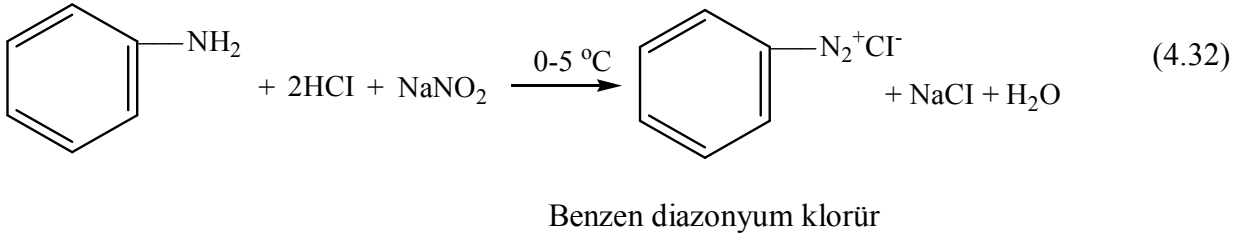


Üçüncül aminler nitrit asidiyle birincil ve ikincil aminlerindeki gibi bileşikler vermezler. Ancak nitrit tuzları oluşturabilirler.



Aminlerin nitrit tuzları bir alkali ile muamele edilirse aminler yeniden açığa çıkarlar.

Alfabetik aminlerin nitrit asidi ile verdiği etkileşmeler daha çok aminleri tanıma ve ayırma işlemlerinde kullanılır. Her iki halde de birincil aminler parçalanır. Diğer yönden, aromatik birincil aminlerin nitrit asidiyle etkileşmesinden diazonyum tuzları denen ara ürünler meydana gelir (Uyar, 1976).



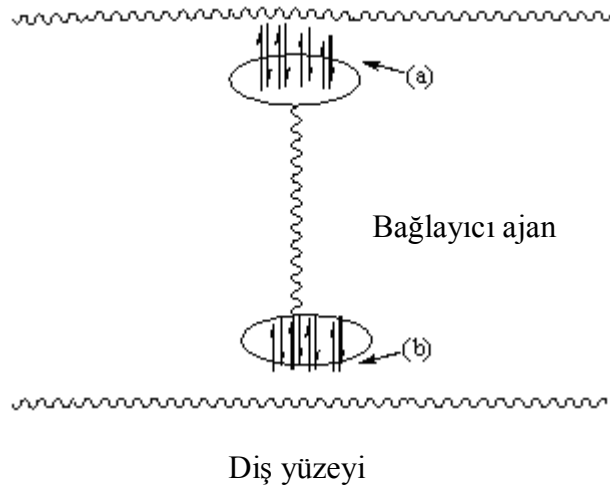
Diğer usüllerle elde edilemeyen ya da elde edilmesi çok zor olan bir çok ürünler dianzonyum tuzundan sentez edilir (Uyar, 1976).

4.1 Adezyonu Sağlayan Gruplar

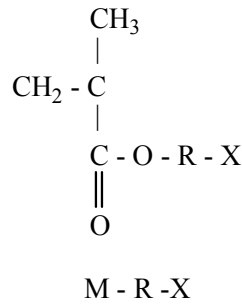
Diş yüzeyi ile kimyasal bağlantı oluşturma çalışmalarında, dişin kimyasal yapısı önemlidir. Dentin yaklaşık % 75 hidroksilapatit ve % 20 polipeptik (kollagen) ihtiva edip, kalan kısım tubuluslar içindeki sulu solüsyonlardır. Mine ise yalnızca % 1 protein ve % 97 hidroksilapatit ihtiva etmektedir. Dolayısıyla mine ile kimyasal bağlantı hidroksilapatit ile birleşmeyi içermektedir. Hidroksilapatit ile bağlantı yapan sistemler hem mine hem de dentinle bağ oluşturmakta, ancak mine ile olan bağlantı kuvveti dentine göre daha yüksektir. Dentin, dentin proteinlerinde mevcut olan -NH gruplarının reaktif grup olarak dentin adezivlerinde kullanımlarına olanak vermektedir. Bu tip adezivlerde dentine bağlantı artarken mineye bağlantıda bir değişiklik olmamaktadır (Nayır, 1999).

Reçine esaslı restoratif materyaller dentine veya mineye çiftleşme ajanı kullanılarak bağlanmaktadır. Çiftleşme ajanının esası, biri diş yapısı ile reaksiyona giren diğeri ise

reçineyle bağlantı yapan difonksiyonel bir molekülden oluşmasıdır. Şekil 4.13'te gösterildiği gibi ucun biri dişin yüzeyi ile kimyasal bağlantıya girerken, diğeri reçineye bağlanır. Kullanılan metot çiftleşme ajanı temiz, kuru diş yüzeyine uyguladıktan sonra kompozit reçine dolgunun yapılmasıdır. Çiftleşme ajanları Şekil 4.14'te gösterilen genel formüle sahip olup, M reçineye kopolimerizasyonla bağlanan metakrilat grubu belirtirken, X diş yüzeyi ile reaksiyona giren reaktif grubu ve R' de bağlayıcı ve yerleştirici grubu oluşturmaktadır (Nayır, 1999).



Şekil 4.13 Bağlantı ajanıyla sağlanan bağlanma a) Restoratif reçineyle bağlantı kuran kısım
b) Dişle bağlantı kuran kısım (Nayır, 1999)

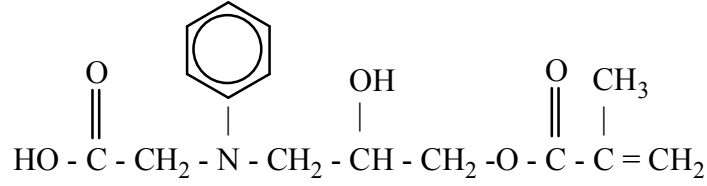


Şekil 4.14 Reçine-diş çiftleşme ajanının genel yapısal formülü (Nayır, 1999)

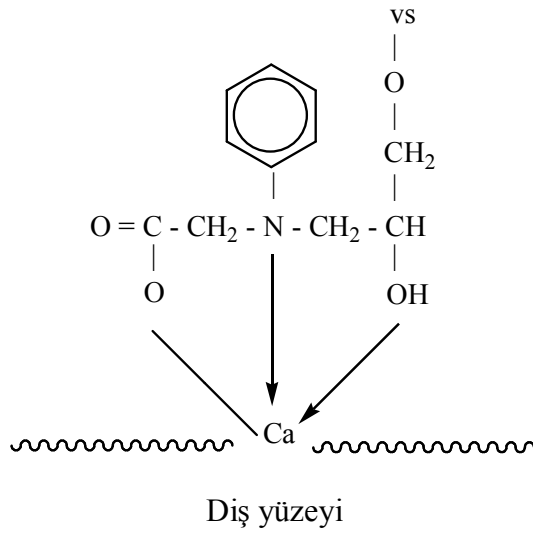
Şekil 4.14'te X mine ve dentinle etkileşime giren kimyasal grubu gösterir. R X'i metakrilata bağlayan grubu göstermektedir.

Dentinin inorganik yapısına bağlantı; Bu amaçla kullanılan ilk moleküller Şekil 4.15'de gösterilen N-fenilglisin-glisidilmetakrilattır (NPG-GMA). N-fenilglisin grubu ile dişin kalsiyumu arasında jelasyon oluşurken (Şekil 4.16) polimerizasyon esnasında metakrilat

grubu reçineye bağlanmaktadır (Nayır, 1999).



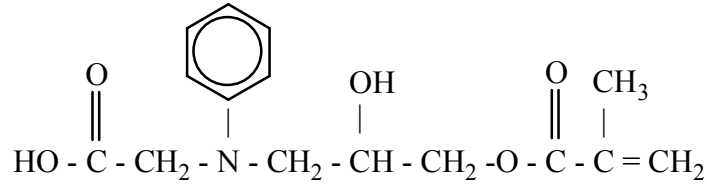
Şekil 4.15 N-fenilglisin-glisidilmetakrilat (NPG-GMA)'ın yapısal formülü (Nayır, 1999)



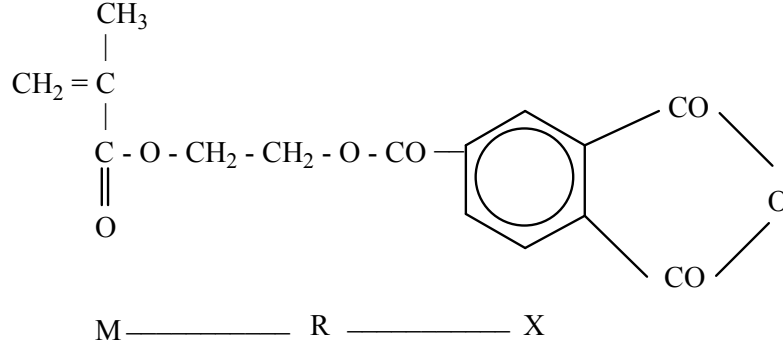
Şekil 4.16 Dört dişle NPG-GMA arasındaki bağlantıyı gösteren şema (Nayır, 1999)

NPG-GMA Şekil 4.14'te verilen formüle uygulandığında, X'in N-fenilglisin olduğu görülmektedir. Bağlantı oluşumu dişin kalsiyumu ile olduğu için, bu tip çiftleşme ajanlarının mineye olan bağlantısı (5 MPa) dentine olan bağlantısından (2 MPa) daha fazladır.

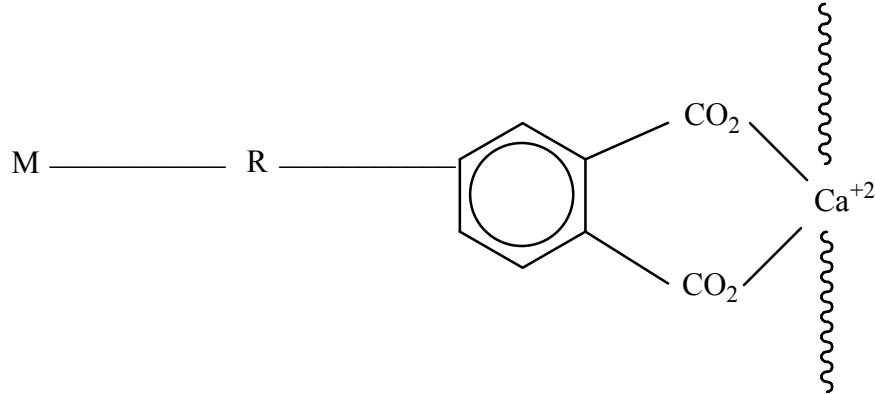
Kalsiyum ile jelasyon yapan bir başka çiftleşme ajanı Şekil 4.17'de görülen 4-META'dır. Bu adevizle dentinde 2 Mpa'lık bir bağlantı kuvveti elde edilmektedir. 4-META diş hekimliği alaşımlarının reçinelerle bağlantısında adeziv olarak kullanılabilir (Nayır, 1999).



(a)



(b)



Şekil 4.17 4-META'nın yapısı ve diş yapışma mekanizması

a) 4-META'nın yapısı b) 4-META dişin kalsiyumuna bağlanması (Nayır, 1999)

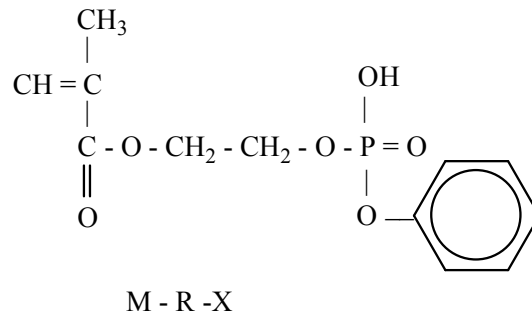
NPG-GMA ve 4-META'nın dentine olan bağlantıları ferrik veya alüminyum iyonları gibi mordan iyonlar ile muamele edilerek artırılabilir. Jelasyon yapıcı uçlarla reaksiyona girebilecek iyonlarla yoğunlaşmış bir yüzey meydana gelmektedir. Örneğin, dentinin ferrik klorit ile muamelesi NPG-GMA'nın dentine olan bağlantısını 2 MPa'den 10 MPa'ya ve 4-META'nın bağlantısını ise 2 MPa'dan 18 MPa'ya çıkarmaktadır.

Adezyon sağlamak için, dentin iki aşamada işlem görmektedir. İlk aşamada hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve maleik asit kullanılır. İkinci aşamada nem dentin ile sıkı

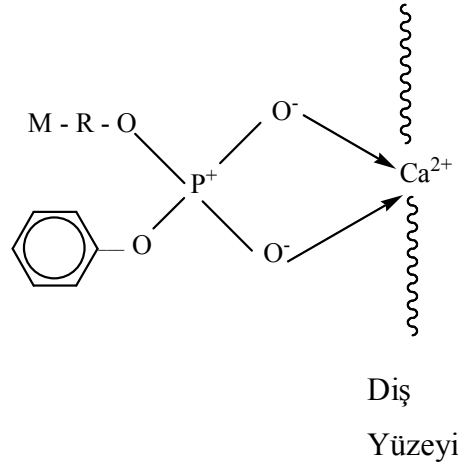
temas yapabilecek hidrolil monomerler kullanılır. Asit dentinin smear tabakasını eritir ve erimiş dentin, HEMA ve maleik asit karışımı ile, maleik asitin kalsiyum ile akrilik asite benzer şekilde reaksiyona girebilme özelliğinden dolayı, alttaki dentine sıkı bir şekilde tutunmaktadır. Daha sonra HEMA ve Bis GMA karışımından olan ve ışıkla aktivite edilen adeziv reçine uygulanmasıdır. HEMA reçineye bazı hidrofilik özellikler sağlar, tek başına Bis-GMA ile sağlanan temasa göre reçinenin dentin ile daha fazla temas etmesini sağlamaktadır. Bu materyalin dentinle bağlantısı, asitlenmiş mine kompozit bağlantısı olan 18 MPa 'dır .Yukarıda anlatılan sistem mine ile bağlantı için kullanılabilir. Bu durumda ilk kademe yapılmaz, çünkü muamele edilecek smear tabakası yoktur. Işıklı aktivite edilen adeziv reçine asitlenmiş mineye tatbik edilmektedir ve polimerizasyon sağlanmaktadır. Elde edilen bağlantı kuvveti 23 MPa civarındadır. Benzer esaslara dayanan bir başka sistemde, smear tabakasını eritmek için, maleik asit yerine alüminyum oksalat kullanılmaktadır.

Esas olarak dentinin inorganik komponentine bağlanan bir başka çiftleşme ajanı reaktif fosfat grupları içermektedir. Bunlardan birinin yapısı Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Arayüz bağlantısı fosfat üzerindeki negatif yükler ve oklarla belirtilen dentin yüzeyindeki pozitif kalsiyumlar arasında çekim ile sağlamaktadır. Bu tip adezivlerle dentinde sağlanan bağlantı yaklaşık 5 MPa civarındadır; ancak nemli bir ortamda bu bağlantının dayanıklılığı şüphelidir. R-0-P bağlantısının hidrolize olarak bağlantıda azalmaya yol açtığı düşünülmektedir (Nayır, 1999).

(a)



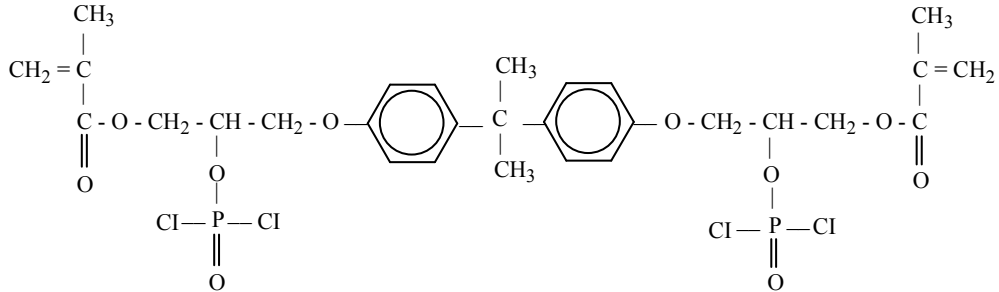
(b)



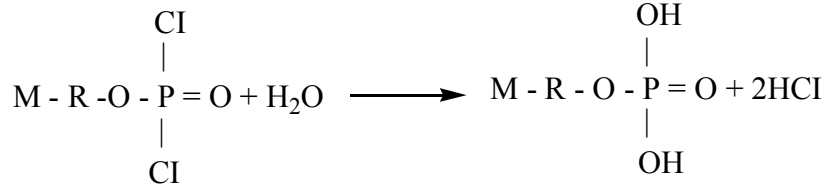
Şekil 4.18 Adesiv olarak kullanılan fosfat esterlerinin yapısı

a) Aromatik fosfat ve HEMA'dan oluşan ester b) Diş bağlanma mekanizması (Nayır, 1999)

Şekil 4.19'da Bis-GMA'nın fosfatı klorla yer değiştirmektedir. Bu tip bileşikler Bis-GMA ve fosforoksiklorit (POCl_3) arasındaki reaksiyonla meydana gelmektedir. Dişin kalsiyumuna bağlantı, kısmi negatif yükleri olan klorlar aracılığı ile olmaktadır. Bu durumun bir başka açıklaması ise, klorofosfat grupları dentin yüzeyindeki nem ile hidrolize olarak Şekil 4.20'deki gibi reaktif gruplar oluşturmalarıdır. Dentinin kalsiyumu ile bağlantı Şekil 4.18'deki gibi ilerlemektedir. Açığa çıkan hidroklorik asit yüzey dentinin ve eğer sağlam kalmışsa smear tabakasının yapısını değiştirerek bağlantıda rol oynayabilmektedir. Çiftleşme ajanı ile dentin arasındaki bu tip reaksiyon sonucu oluşan bağlantı kuvveti yaklaşık 3-5 Mpa'dır. Bağlantının dayanıklılığı diğer fosfat gruplarında olduğu gibi morolizden etkilenmektedir (Nayır, 1999).



Şekil 4.19 Bis GMA'nın kloro-fosfat esterinin yapısı (Nayır, 1999)



Şekil 4.20 Bis GMA klorofosfatın nemle reaksiyonu (Nayır, 1999)

Çiftleşme ajanlarının çoğu polimerize olabilen, diş yapısı ile reaksiyona girebilen gruplar ihtiva eden monomerlerdir. (Bis-GMA türevleri) Gerekli başlatıcı ve aktivatörlerin varlığında hemen polimerize olmaktadır. Bunun için ürünlerin bazıları biri kimyasal aktivatörü (yani tersiyer amini), diğer polimerizasyon başlatıcısını (yani peroksiti) ihtiva eden, iki komponentten oluşturmaktadırlar. Yıllar boyunca kimyasal aktivasyonun, ışıklı sistemlerle değişmesi eğilimi ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, mevcut ürünlerden bazıları adezivi ve ışığa karşı duyarlı polimerizasyon aktivatörünü ihtiva eden tek komponentli sistemlerdir.

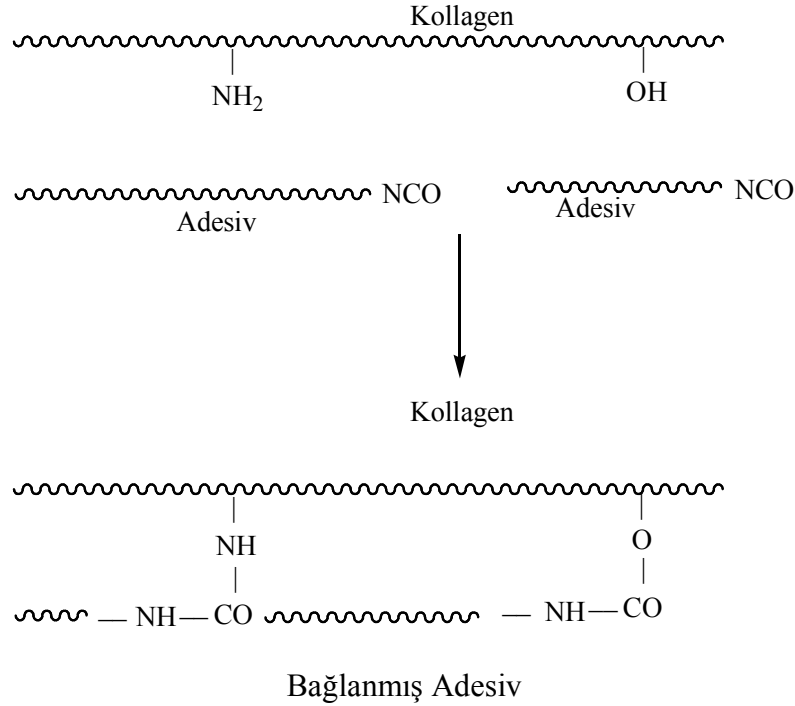
Yukarıda anlatılan adeziv sistem, adezivin dentinin inorganik kısmındaki kalsiyuma karşı olan affinitesinden yararlanılmaktadır. Sonuç olarak, materyaller esas olarak dentin adezivi olarak geliştirilmelerine rağmen, hepsi mine ile daha iyi bağlantı yapmaktadırlar. Dentin kollajeni ile ve adezivlerin reaktif grupları arasında direkt bağlantının mümkün olduğu düşünülmektedir. Örneğin, bu adezivlerin klorla yer değiştirmiş fosfat grupları kollajen içindeki hidroksil veya amin grupları ile reaksiyona girebilmektedir. Benzer şekilde 4-META içindeki karboksilik asit anhidriti benzer reaksiyona uğrayabilmektedir. Ancak, bu sistemlerdeki bağlantının kalsiyum ile olan bağlantıya göre çok düşük olduğu düşünülmektedir.

Yeni geliştirilen bir materyalin fosfat-kalsiyum bağlantısı ile dentinin hidroksilapatit kısmına bağlantı, dentinin kollajenine yüzey modifiye edici unsurlarla tutunma ve smear tabakasına ve dentin tubuslarına iyi dağılma ve ıslatma ile mekanik tutunma gibi üç adezyon mekanizmasını birden kullandığı belirtilmektedir. Poli(hekzametilen biguadin) hidroklorit yüzey aktivitesinden dolayı bilinen bir solüsyondur ve dentin primer olarak adlandırılmaktadır. Bu materyalin elektrostatik bağlantı mekanizması ile kollajen ile reaksiyona girdiği belirtilmektedir. Muamele ayrıca bir fosfat içeren metakrilat olan çiftleşme ajanı dağılmasını, ıslatmasını ve nüfuzunu artırmaktadır. Bu ajanla bağlantı primer sürülmüş dentin yüzeyi ve çiftleşme ajanının fosfat grupları ve dentin kalsiyumu arasındaki özel reaksiyonla olduğu sanılmaktadır. Dentin primerin kullanılan diğer sistemlere göre daha az

asidik olması nedeniyle bu işlemler esnasında smear tabakasının büyük oranda bozulmadan kaldığı sanılmaktadır. Sonuç yapı, kompozit reçineyi kitle dentinine bağlayan, dentin ve yüzeyindeki smear tabakasını içine alan nüfuz edici matris olarak düşünülebilir. Bu sistemin ikincil bir avantajı, kavite içinde kalabilen çürük yapıcı bakteriler üzerinde, dentin primerinin antibakterial aktivitesidir. Smear tabakasını ortadan kaldırmak için asit kullanan adezivlerin aslında dentin tübüluslarına mekanik tutuculuk sağlayan sistemler olduğunu gösteren veriler gittikçe artmaktadır. Eğer dentinin asitlenmesi tehlikeli değilse, daha kuvvetli ve dayanıklı bağlantı oluşturma olasılığı mevcuttur (Nayır, 1999).

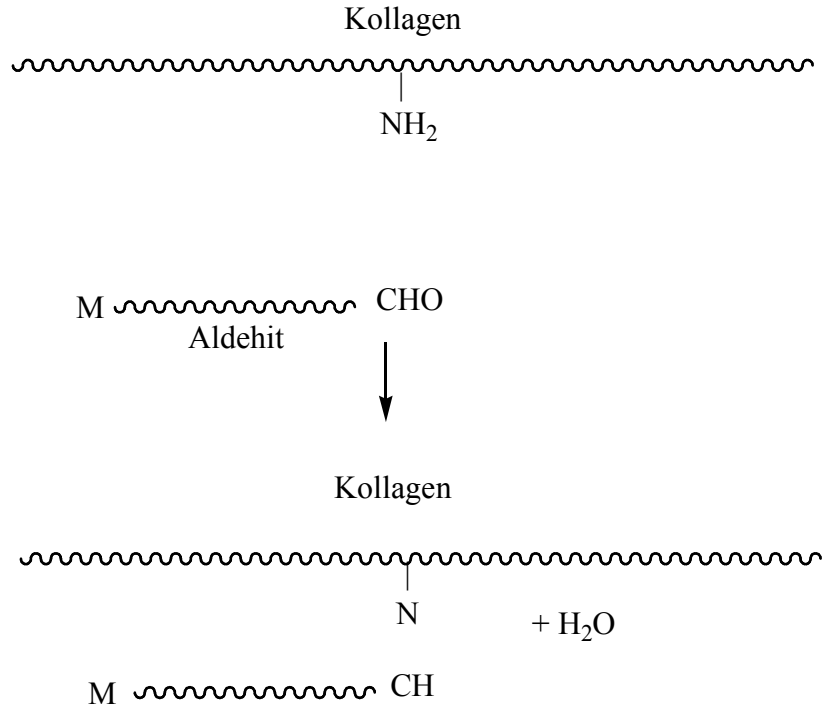
Kollagene bağlantı; bazı adeziv sistemleri özellikle dentinin kollagenine bağlantı yapmak amacı ile geliştirilmişlerdir. Kollagenin bazı reaktif gruplarının olması bunu mümkün kılmaktadır. En fazla ilgi çeken gruplar hidroksil ve amin gruplarıdır.

Bu ticari üründe adezyon, izosiyonat gruplarının hem hidroksil hem de amin grupları ile girdiği ilave reaksiyona dayanmaktadır (Şekil 4.21). Dentinde 4 MPa civarında bağlantı kuvveti sağlanırsa da, bağlantı kuvveti değişkenlik göstermekte ve dentinin yüzeyindeki nemden etkilenmektedir. İzosiyonat grupları su ile çok hızlı reaksiyona girerek kollagen ile reaksiyonu engellemektedirler.

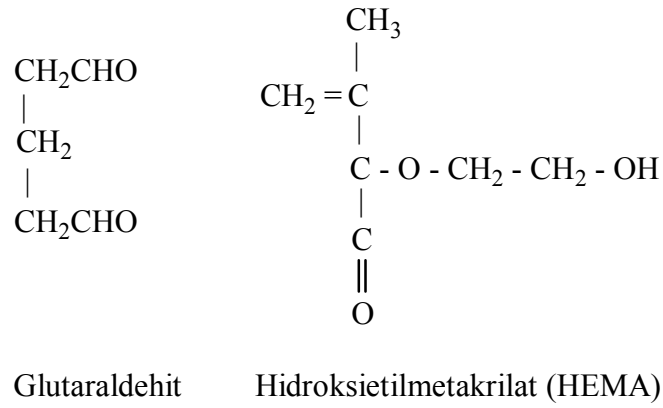


Şekil 4.21 Reaktif izosiyonat grupları kullanarak kollagene bağlanma (Nayır, 1999)

Bir başka markada ise adezyon, aldehit grupları ile amin grupları arasındaki hızlı reaksiyona dayanmaktadır (Şekil 4.22). Adevizin aktif komponentleri Şekil 4.23'te gösterildiği gibi glutaraldehid ve hidroksietilmetakrilattır (HEMA). Bağlantıyı aldehit ve amin gruplarının adeziv bir bağlantı oluşturduğu kompleks bir reaksiyon oluşturmaktadır ve HEMA glutaraldehid ile dentin yüzeyinde reaksiyona girerek, polimerize olabilen ve dentine bağlanan bir metakrilat grubu oluşturmaktadır. Bu da restoratif reçine ile olan adeziv bağlantıyı kopolimerizasyon ile tamamlamaktadır. Optimal sonuçlar için dentinin smear tabakasının kaldırılması gerekmektedir ve bu amaçla etilendiamintetraasetik asit (EDTA) kullanılmaktadır. Sonuç olarak elde edilen bağlantı kuvvetinin asitlenmiş mine kompozit bağlantısı olan 18 MPa olduğu bildirilmektedir (Nayır, 1999).



Şekil 4.22 Reaktif aldehit grupları kullanarak reçinenin kollajene bağlanması (Nayır, 1999)



Şekil 4.23 Glutaraldehit ve HEMA içeren ticari bir adeziv (Nayır, 1999)

Ele alınan iki adezide de bağlantı kollagen ile olmakta ve mineye bağlantı oluşturmamaktadır. Diş yüzeyinin uygun şekilde muamelesi ile bağlantı için mevcut amino gruplarını artırarak mineye bağlantının sağlanması ve dentine olan bağlantılarının artırılması fikri ortaya atılmıştır (Nayır, 1999).

5. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Dışhekimliğinde dişe yapışma özelliğini sağlamak için akrilik esaslı monomerler kullanılmıştır. Yeni monomerleri sentezlemek için farklı yöntemler kullanılmış ve monomerlere adesivlik özelliği kazandırılmıştır. Bu konuyla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Moszner N ve arkadaşları yaptıkları çalışmada trietilamin (TEA) katalizörü kullanarak tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içerisinde 1,3-bis(metakrilamit)-2-hidroksipropan ve fosfor oksiklorürün fosforilasyonu ile 1,3-bis(metakrilamit)propan-2-yl dihidrojen fosfat sentezlemiştir. Yeni monomerin yapısını IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve ³¹P NMR spektroskopileri, elemental analiz ve kütle spektrometresi ile karakterize etmişlerdir. Monomerin suda, etanolde, sulu THF'de çözüldüğünü ve dihidrojen-fosfat esaslı metakrilatlarla karşılaştırıldığında hidrolitik kararlılığın yüksek olduğunu görmüşlerdir. Sentezledikleri altında 55-75 °C'de 2,2-azoisobutyronitrile (AIBN) ile etanolde homopolimerize etmişlerdir. Yeni monomerin çözeltisinin kuvvetli asidik olduğunu ve mine ve dentin uygulamalarının kolay olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca yapışkan özelliklerini ölçmüşler ve sitotoksik etki göstermediklerini görmüşlerdir.

Kuvvetli asidik bis(metakrilamit)in adesiv özelliklerini araştırmışlar, uygun self-etching mine-dentin modeli adesiv özellikli monomerler içeren bağlanma dayanımını ölçmüşlerdir.

Sentezledikleri monomerin çözünürlüğü yüksek, hidrolitik kararlılığa sahip, reaktivitesi yüksek, çapraz bağlanma özelliklerine sahip olduklarını görmüşlerdir (Moszner vd., 2006).

Şahin G. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada t-butyl α -bromometakrilata dayalı yeni aromatik mono- ve difosfonat monomerleri dental kompozitlerde kullanılmak için hazırlanmıştır. Monomerlerin sentezi üç basamakta gerçekleştirilmiştir: fenol veya hidrokinonla dietil fosfitin reaksiyonu, lityum diisopropilamidle o-hidroksiaril fosfonatın reaksiyonu ve trifloroasetik asitle monomerlerin t-butyl ester gruplarının seçici hidrolizi diğer karbonik asit içeren monomerleri vermiştir. Gliserin dimetakrilat ve trietilen glikol dimetilkrilatla sentezlenmiş monomerlerin fotopolimerizasyon davranışları ışık başlatıcı olarak 2,2'-dimetoksi-2-fenil asetofenonla 40 °C'de ışık farklı tarama kalorimetresiyle araştırılmıştır. Monomerlerin t-butyl gruplarının hidrolizi, reaktivite ve monomerlerin polimerizasyon hızı ile arttırılmıştır. Asit monomerlerin karışımlarının polimerizasyon hızlarının trietilen gliserin dimetakrilat ve gliserin dimetakrilatın homopolimerizasyonu polimerizasyon hızlarına benzerlik gösterdiğini bulmuşlardır.

Yaptıkları çalışma sonucunda karboksilik asit içeren monomerlerin polimerizasyon hızı ve TEGDMA ve GDMA gibi ticari dental monomerlerin dönüşümü ve azalma olmadan adesiv özelliklerin artmasını bekledikleri ve bu konuda çalışmalarının devam edileceğini söylemişlerdir (Şahin vd., 2006).

Ogliari, F. ve arkadaşlarının amacı mikrogerilme kuvvetine karşı dentindeki asidik monomer konsantrasyonunun etkisini ölçmek amacı ile alternatif yol asidik bir monomer sentezlemektir.

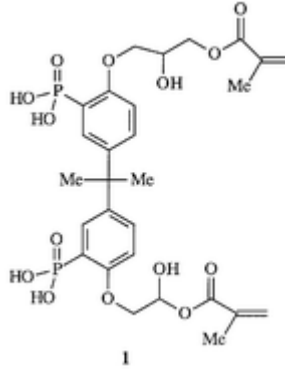
Arada bulunan hidroksipetil metil metakrilat (HPMA) p-toluensülfonik asit katalizörlüğünde 1,5-pentandiol ile metakrilik asit esterifikasyon vasıtasıyla sentezlenmiştir. Reaksiyon dengesini korumak için, esterleştirme ile oluşan su üç farklı yöntemle uzaklaştırılmıştır: susuz sodyum sülfat, moleküler elekler veya azeotropik damıtmadır. Soğuk asetonda oluşan fosfor pentoksit (4,82 mmol) bulamacı, HPMA'nin 29 mmolü yavaş yavaş huni ile eklenmiştir. Reaksiyon bittikten sonra solvent buharlaştırılmış ve ürün ¹H NMR ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Fosfat monomeri kütlece % 0,15, 30, 50, 70 ve 100 konsantrasyonlarında self-etch olarak adlandırılmıştır. Clearfil SE Bond ticari referans olarak kullanılmıştır. Dentine karşı mikrogerilme bağ gücü değerlendirilmiştir (n=20).

En yüksek verim, azeotropik distilasyon kullanıldığında % 62 olarak elde edilmiştir, moleküler elekler ile reaksiyon ekonomik değildir. Monomerdeki fosforik fonksiyonel grup bağı %100 nicel verimle başarıyla gerçekleştirilmiştir. Asidik monomer konsantrasyonu önemli ölçüde bağ kuvvetini etkilemiştir ve en iyi sonuç % 50 asidik monomer kullanıldığında alınmıştır. Bu çalışmada anlatılan sentez yolları gelişmiş fosfat monomerleri için geçerli alternatifler ileri sürmüşlerdir (Ogliari vd., 2007).

Vijayanand P.S. ve arkadaşları yeni metakrilik monomer, 4-nitro-3-metilfenil metakrilat (NMPM) trietilamin katalizörü varlığında metakriloil kloritle etil metil ketonda çözünerek 4-nitro-3-metilfenolin reaksiyonu ile sentezlenmişlerdir. Glisidil metakrilatla ve NMPM'nin homopolimerleri ve kopolimerleri farklı bileşimlerde serbest radikal başlatıcısı benzoil peroksit kullanılarak 70 °C 'de EMK çözücüsünde serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Çalışmalarında homopolimer ve kopolimerler FTIR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Çözünürlük testleri çeşitli polar ve non-polar çözücülerde test edilmiştir. Kopolimerlerin moleküler ağırlığı ve kopolimerlerin polidispersitesi endeksleri jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak belirlenmişlerdir. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının NMPM bileşimindeki içeriğin artması ile

yükseldiğini belirlemişlerdir. Hava ile gerçekleştirilen polimerlerin termogravimetrik analizleri NMPM içeriğindeki kopolimer artış ile termal kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır. Kopolimer bileşimini ¹HNMR spektrumu kullanılarak belirlemişlerdir. Monomer reaktivite oranları Fineman Ross ve Kelen–Tudos metodları gibi geleneksel yöntemlerin uygulayarak belirlemişlerdir (Vijayanand P.S. ve arkadaşları, 2007).

Mou L. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dış kompozitlerinde kullanmak için yeni fosfonik asit monomeri dietilarilfosfonatın katalizör eşliğinde yeniden düzenlenmesiyle hazırlanmıştır. Yaptıkları çalışmada, bir asit-fonksiyonel monomer hazırlamışlardır. Çalışmalarında asit fonksiyonlu monomerler içeren dolgu malzemeleri mevcut olduğunu, alifatik olduklarını ancak bunlarla sentezlenen dolguların nispeten zayıf mekanik özellikleri gösterdiklerini söylemişlerdir. Şekil 5.1’de yapısı görülen aromatik monomerlerin, dış hekimliğinde yaygın olarak kullanılan aromatik dimetakrilat monomerler ile yapısındaki benzerlikten dolayı mekanik özellikleri gelişmiş malzeme elde edileceği tahmin edilmektedir.

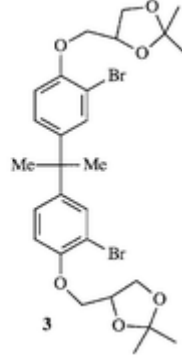
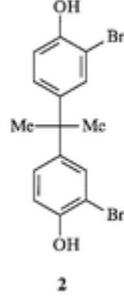


Şekil 5.1 Asit monomeri

Monomer yapısına takılan fosfonik fonksiyonel grubu ile kalsiyum iyonlarının dış yüzeyine jelasyonu dolayısıyla da biyoyumluluğun ve adezyonun artmasıyla sonuçlanacağını söylemişlerdir.

Şekil 5.1’deki yeni monomerin iyonik ya da radikal polimerizasyonu mümkündür. Şekil 5.2’deki 2,2-dibromobisfenolle ve trietil fosfitin ve çok çeşitli koşullar altında O-dimetoksi benzerlerinin Michaelis-Arbuzov reaksiyonuyla Şekil 5.6’daki aril fosfonatın oluşumunu araştırmışlardır ve bütün bu girişimlerin başarısız olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmalardan elde ettikleri bulgular ile Michaelis-Arbuzov koşulları ve aynı zamanda Hirao modifikasyonları ile di-O-izopropilden Şekil 5.3’teki dibromoaril eterin elde edilmesini

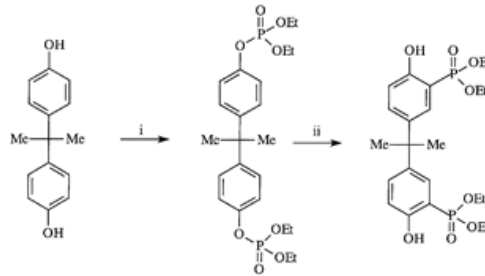
araştırmışlardır. Bir kez daha fosfonat grubunu yapıya katmada başarı elde edememişlerdir. Farklı anyon oluşum stratejisi uygulayarak istedikleri ürünü az miktarda elde ettiklerini NMR ile doğruladılar.



Şekil 5.2 2,2-dibromobisfenol

Şekil 5.3 Dibromoaryl eter

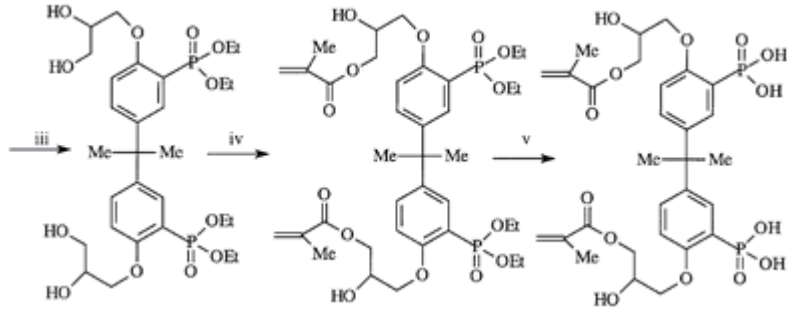
Şekil 5.1 deki monomerin başarılı şekilde sentezi reaksiyonda incelenmiştir. Şekil 5.4'teki Bisfenol, NaH ve klorodietilfosfitle reaksiyona girerek ve şekil 5.5'teki di-O-fosfattan % 50 verim sağlanmıştır. Şekil 5.5'teki %75'lik verim, CCl₄ ve trietilamin varlığında dietil fosfitle reaksiyona girerek elde edilmiştir. -78 °C sıcaklıkta lityum diizopropilamidin 2.5 kat fazlasıyla Şekil 5.5'teki diaril fosfatın reaksiyonu, tekrar kristalizasyon sonrası % 86 verimle ayrılarak Şekil 5.6'daki diarilfosfanatın elde edilmesiyle sonuçlanmıştır. Difosfonatın özellikleri ¹H, ¹³C, ³¹P NMR kullanılarak belirlendi. ¹H NMR'ında ¹H-³¹P'nin aromatik halkaların orto ve meta protonlarının çiftleşmesi önemlidir. Aromatik halkalar ¹³C NMR'ında ¹³C-³¹P ile gösterilmiştir. ³¹P NMR'ında Şekil 5.6'daki monomerin rezonansı fosfat olması nedeniyle δ-21,54 olarak bulunduğu halde; Şekil 5.5'teki monomerin rezonansı fosfat olmasına rağmen δ-7,21 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.4 Bisfenol

Şekil 5.5 Diaril fosfat

Şekil 5.6 Diaril fosfonat

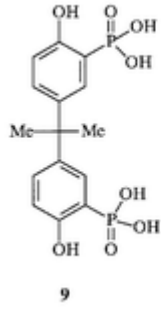


Şekil 5.7 Trimetilsilil bromit Şekil 5.8 Fosfinat Şekil 5.1Asit monomeri

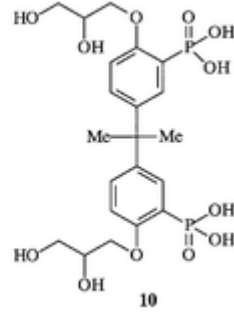
Reaksiyon fenolik fosfatın oluşumuyla sonuçlanarak, karboanion merkezine fosfor girmesi ve aromatik halkanın metalasyon yöntemi ile orto üzerinden ilerler. Bu çalışmaların ilerleyişi ^{31}P NMR ile takip edildi; fakat bu proses boyunca ara ürün oluşmamıştır. Şekil 5.6'daki difosfonatı sağlamak için çift fosfatın yeniden elde edilen ilk örnektir (Mou vd., 2000).

%50 verim sağlamak için Şekil 5.6'daki arilfosfonat her iki fenolik fonksiyonların alkinasyonları, trietilaminin varlığında glisidolle gerçekleşti. Her iki sonlandırmada birincil hidroksi fonksiyonlarının methakrilasyonu ya piridin varlığında methakrilol kloritle ya da DMAP'nin katalitik miktarının varlığında metakrilik anhidritle gerçekleştirildi. Bu esterifikasyon reaksiyonlarında kolon kromatografisiyle ayrılan tek ve çift esterleşme ürünlerinin oluşumu gözlemlendi. Böylece elde edilen mono ester iki asilasyon ajanlarının ikisiyle diestere dönüştüğü gözlemlendi.

Mou ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Şekil 5.8 'deki fosfinatların etil ester koruma grubunu kaldırmak gerektiğini söylediler. C-O bağının oluşumunun ve metakroil grupların uzaklaştırılmasının inceledikleri asit-baz hidrolizi reaksiyonu ve prosedürlerinde son derece düşük verimle gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir. Bunun sonucu olarak Şekil 5.7'deki trimetilsilil bromidi kullanarak, Şekil 5.5'teki fosfonatlarla tekrar model koruma deneylerini yapmışlardır. Hidrolizden sonra disiloheksilamonyum tuzları olarak Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'daki fosfonik asitlerin sırasıyla %55, %99 verim eldesini başarmışlardır. Sulu metanolle hidrolizlenerek fosfonat ester gruplarının kaldırılmasını sağlamak için trimetilsilil kullanmışlar ve Şekil 5.1'deki asit monomerini %60 verimle oluşturmuşlardır.



Şekil 5.9 %55 verimle elde edilen fosfonik asit



Şekil 5.10 % 99 verimle elde edilen fosfonik asit

Özetle, iyi verimde çift fosfat reaksiyon işlemiyle Şekil 5.1'deki fosfonik asidin sentezi başarıyla geliştirmişlerdir (Mou vd., 2000).

6. YAPI KARAKTERİZASYONU ve KULLANILAN CİHAZLAR

6.1 FTIR Spektrumu

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, infrared ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanması nedeniyle titreşim spektroskopisi adını da alır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğundan, yakın infrared absorpsiyon bölgesi, orta infrared absorpsiyon bölgesi, uzak infrared absorpsiyon bölgesi, en çok kullanılan absorpsiyon bölgesi, olmak üzere dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir (Gündüz, 2005). Bu bölgelerde kullanılan dalga boyları ve dalga sayıları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları (Gündüz, 2005)

Bölge	Dalga boyu, nm	Dalga sayısı, cm^{-1}
Yakın	780 – 2500	12800 – 4000
Orta	2500 – 50000	4000 – 200
Uzak	50000 – 1000000	200 – 10
Çok kullanılan	2500 – 15000	4000 – 670

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi hem araştırma işlerinde hem de rutin işlerde (kantitatif) kullanılır. Ancak daha çok araştırma işlerinde kullanılır. Bunun nedeni infrared spektrumlarının birçok maksimum ve minimum ihtiva etmesidir. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. İki maddenin spektrumu her bakımdan aynı olamaz. Bunun tek istisnası optik izomerlerdir. Başka bir deyişle optik izomerlerin infrared spektrumları aynıdır. Organik madde spektrumlarının özellikle de 2000 cm^{-1} 'den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bilimsel araştırmalarda daha çok bu bölge kullanılır. Bundan dolayı da bu bölgeye parmak izi bölgesi denir ve spektrumu iki kat genişletilerek alınır. Böylece madde hakkında ayrıntılı bilgi elde edilir.

Ayrıca infrared spektroskopisinin çok önemli bir başka yanı, kromatografi çalışmalarında detektör olarak kullanılmaktadır ve bu sayede kompleks karışımların ayrılmaları ve bileşenlerin tanınmaları mümkün olabilmektedir (Gündüz, 2005).

6.1.1 Moleküler Titreşimler

Bir molekül içinde atomların bağıl yerleri (birbirine göre yerleri) kesin değildir. Çeşitli titreşimler sonucu devamlı olarak değişir. İki ve üç atomlu moleküllerde bu titreşimlerin türü ve sayısı bellidir. Ancak, daha çok atomlu moleküllerde bunların türünü ve sayısını hesaplamak çok güç ve hatta imkansızdır. Böyle moleküllerde sadece titreşim merkezlerinin sayısı değil, titreşim merkezlerinin birbiriyle etkileşimleri de işleri bir hayli karıştırır ve içinden çıkılmaz hale getirir.

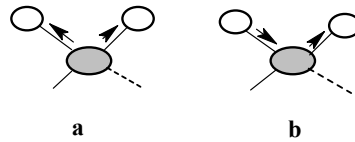
Titreşimler esneme titreşimleri, eğilme titreşimleri, kapling titreşimleri, overton titreşimleri, kombinasyon titreşimleri olmak üzere beşe ayrılır.

Esneme titreşimleri simetrik titreşim, simetrik (simetrik olmayan) titreşim ikiye ayrılır.

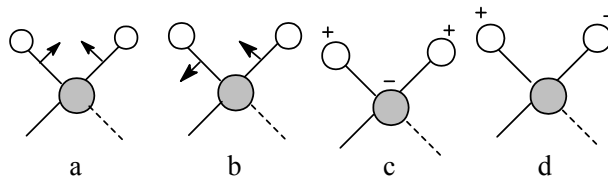
Simetrik ve asimetric titreşimlerde iki atom arasındaki bağ uzunluğu devamlı olarak değişir, Şekil 6.1’de görüldüğü gibi bağlar arasındaki açılarda bir değişme olmaz.

Eğilme titreşimleri düzlemde makaslama, roking, vaging, düzlem dışı makaslama olmak üzere dörde ayrılır.

Bu titreşimler Şekil 6.2’ de verilmiştir. Bunlarda, moleküller içinde bulunan bağlar arasındaki açılar devamlı olarak değişir.



Şekil 6.1 Esneme titreşimleri a) Simetrik, b) Asimetrik (Gündüz, 2005)



Şekil 6.2 Eğilme titreşimleri a) Düzlemde makaslama b) Roking c) Vaging d) Düzlem dışı makaslama (Gündüz, 2005)

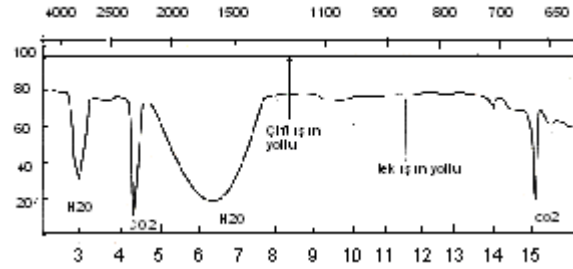
Şekil 6.1 ve Şekil 6.2 de verilen bütün titreşimler 3 ve daha çok atomlu moleküllerde görülür. Esneme titreşimlerini daha iyi anlayabilmek için, elle tutulur, gözle tutulur bir modelden

yararlanılır. Buna mekanik model denir (Gündüz, 2005).

6.1.2 İnfrared Cihazı

İnfrared spektrofotometreleri numuneden geçen ışın frekanslarını analiz ederek bir spektrum haline getiren cihazlardır. Frekans veya dalga boyu analizi, cihazda bulunan bir monokromatör vasıtasıyla yapılır. İnfrared spektrofotometreler kalitatif analizler (yapı tayini) için geliştirilen greytingli cihazlar, kalitatif ve kantitatif analizler için geliştirilen fourier dönüşümlü çok amaçlı (multipleks) cihazlar, katıların analizleri için geliştirilen reflektans IR fotometreleri, atmosferdeki organik maddelerin tayini için geliştirilen dispersif olmayan cihazlar olmak üzere dörde ayrılır.

İnfrared cihazları tek ışın demetli veya çift ışın demetlidir. Çift ışın demetli cihazlar, iyi uygulandığı zaman, havada bulunan gazlardan özellikle de CO₂ ve H₂O dan (O₂ ve N₂ den değil) gelen zemin absorpsiyonlarını (gürültülerini) sıfıra yaklaştırır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 Atmosferdeki CO₂ ve H₂O buharının tek ve çift yollu IR spektrofotometreleriyle alınan spektrumları (Gündüz, 2005)

Şekil 6.3'te çift yollu spektrometrede referans ışın demeti, bu gazların absorpsiyonunu tamamen bertaraf edip tam bir geçirgenlik sağladığı halde, tek ışın demetli spektrofotometre bunu yapamamakta ve gazların absorpsiyonu karıştırarak duruma gelmektedir.

Tek ışın demetli cihazlarda iki spektrum alınması gerekir. Bunlar zemin spektrumu ve numune spektrumdur. Numune spektrumunda elde edilen Y ordinat (absorpsiyon) değerleri, aynı frekansta zemin spektrumunda bulunan Y ordinat (absorpsiyon) değerlerine bölünerek, numunenin gerçek spektrumu elde edilir. Bu iş çift ışın yollu cihazlarda otomatik olarak yapılır ve gerçek spektrum doğrudan kaydedilir. Ancak, zamanımızda yaklaşık bütün kalitatif ve kantitatif analizler, çift ışın yollu cihazlarla alınan spektrumlarla yapılır.

İnfrared spektrumları, Fourier dönüşümlü (transformlu) veya Hadamart dönüşümlü cihazlar

vasıtasıyla da alınabilir. Fourier dönüşümlü cihazlarda Michelson interferometresi kullanılır. Bu interferometre ışınlarından kırınım (interferens) olayını gerçekleştirmeye yarar. Buna karşılık Hadamart değiştiricili cihazlarda Fourier metodu kullanılmakta heraker ya dispersif bir prizma veya greying monokromatorü kullanılır (Gündüz, 2005).

6.1.3 IR Spektrokopisinde Numune Hazırlama Tekniği

Hazırlanan numune katı halde, sıvı halde, çözelti halinde, gaz halinde olabilir.

6.1.3.1 Katıların IR Spektrumunun Alınması

Bir maddenin katı halinin spektrumu genellikle Nujol (sıvı parafın) veya heksaklorobütadien veya potasyum bromür içinde alınır. Bu maksatla madde iyice toz edilir. Işın yansıması ve dağılmasını önlemek amacıyla maddenin parçacıklarının boyutları kullanılan ışınların dalga boyundan daha küçük olmalıdır. Maddenin gerçek spektrumunu ortaya çıkarmak için alınan spektrumundan, bu spektrumda kullanılan yardımcı maddenin (Nujol gibi) spektrumu çıkarılır.

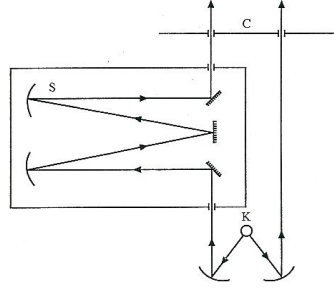
Ortam olarak kullanılan KBr IR alanında absorpsiyon yapmaz, KBr ile yapılan numune diskleri uzun süre muhafaza edilebilir, maddenin konsantrasyonu istendiği gibi ayarlanabilir şekilde iyi olan yönleri vardır (Gündüz, 2005).

6.1.3.2 Sıvıların IR Spektrumunun Alınması

Numune sıvı halde ve uygun bir çözücüsü de bulunamamışsa, bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince (genellikle 0,01 mm kadar) bir film haline getirilir. Diskler kapiler olayı nedeniyle birbirine tutunurlar (Gündüz, 2005).

6.1.3.3 Gazların IR Spektrumunun Alınması

Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları özel olarak yapılmış vakumlu numune kaplarında alınır. Gazlarda ışın demetinin geçtiği yoldaki absorplayıcı tanecikler çok az olduğundan, ışın demetinin yolu aynalarla metrelerce uzatılır. Şekil 6.4'te gazlar için IR spektumu verilmiştir (Gündüz, 2005).



Şekil 6.4 Gazların IR spektrumlarını almak için kullanılan cihazın şeması (Gündüz, 2005)

6.2 NMR

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi de ultraviyole, görünür alan, infrared spektroskopileri gibi maddede bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir metottur. Ölçülen enerji farkı küçük ve bu enerji farkını ölçmek güç olduğundan, NMR spektroskopisi cihazları, diğer spektroskopi cihazlarından daha ayrıntılı, daha karışık ve pahalıdır.

Bu metodun öteki spektroskopi metotlarından iki temel farkı daha vardır: Işın enerjisinin öteki metotlarda olduğu gibi elektronlar tarafından değil, çekirdekler tarafından absorplanması, aralarındaki enerji farkı ölçülecek seviyelerin maddede normal olarak hazır olmaması, ancak madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir magnetik alan tarafından ortaya çıkarılmasıdır.

NMR spektroskopisi metodu madde yapısının aydınlatılmasında kullanılan metotların en güçlülerinden birisi ve belki de en güçlüsüdür.

NMR spektroskopisi çalışmalarında devamlı (CW) veya frekans taramalı, pulslu veya fourier dönüşümlü (FT NMR) olmak üzere iki türlü spektrometre kullanılır.

İlk NMR çalışmalarının neredeyse bütünü devamlı dalga veya frekans taramalı cihazlarla yapılmıştır. Pulslu veya Fourier dönüşümlü cihazlar ancak 1970'den sonra kullanılmaya başlanmıştır. Her iki tip cihazda da numune çok şiddetli bir magnetik alana yerleştirilir.

Devamlı dalga taramalı NMR spektroskopisinin prensibi, öteki spektroskopi prensiplerinin aynıdır. Başka bir deyişle ışın kaynağının frekansı yavaş yavaş değiştirilirken hangi frekanslarda absorpsiyon olduğu bir monitörle kaydedilir. Buna karşılık pulslu cihazlarda numune sabit radyo-frekanslı ışın bandlarıyla, periyodik olarak ışınlanır. Işınlamada, ışınların yönü, uygulanan alan yönüne dik tutulur. Pulslar zamana bağımlı bir sinyal meydana getirir. Böyle bir sinyal iki puls arasında meydana gelir ve kaybolur. Bu sinyal fourier dönüşümüyle frekansa bağımlı hale getirilir. Böylece, devamlı dalga taramalı cihazlardakinin aynı olan spektrumlar elde edilir (Gündüz, 2005).

6.2.1 NMR Spektrumları

Kullanılan aletin tipine, çekirdeğin türüne, numunenin fiziksel haline, analizi yapılanın çevresine ve istenen veriye bağlı olarak, birkaç türlü spektrumdan söz edilir. Ancak en çok kullanılan spektrumlar yüksek ayırmalı spektrumlardır (Gündüz, 2005).

Yüksek ayırmalı spektrumlar en çok başvuru alanlardır. Böyle spektrumları çekmek için çok hassas cihazlar kullanılır. Bu cihazlarda alınan spektrumlarda, bir izotobun piki çevresine bağlı olarak farklı yerlerde görülebilir. Bir izotopun pikinde çevresi çok etkilidir. NMR spektrokopisinin üstünlüğü de bundan gelir (Gündüz, 2005).

6.2.2 Kimyasal Kayma

Kimyasal kaymanın temelinde ortamda küçük manyetik alanları meydana gelmesi, bu küçük manyetik alanların meydana gelmesi, bu küçük magnetik alanların meydana gelmesinde de elektronların çekirdek etrafında dönmeleri yatar. Bunların yönü, genel olarak uygulanan alanın yönüne terstir. Bunun sonucu, söz konusu çekirdek uygulanan alanın değil de ondan daha küçük bir alanın etkisinde kalır. Çekirdek etrafında meydana gelen bu küçük alanların şiddeti uygulanan alanın şiddetiyle orantılı olarak artar (Gündüz, 2005).

6.2.3 Çekirdeklerin Kimyasal Kayma Parametreleri

Çekirdeklerin kimyasal kayma parametreleri δ , TMS'ye göre verilir. Sayısal değeri de,

$$\delta = (\text{Pikin frekansının TMS'ye göre kayması} / \text{Cihazın yaydığı radyo frekansı}) \cdot 10^6 \quad (6.1)$$

şeklinde ifade edilir (Gündüz, 2005).

6.2.4 Sekonder Manyetik Alanlar

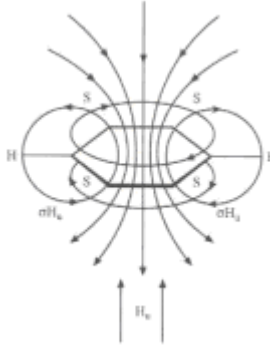
Kimyasal kaymanın nedeni, numunede meydana gelen sekonder manyetik alanlardır. Sekonder manyetik alanın meydana gelmesinin nedeni de, uygulanan alanın söz konusu çekirdeğin bağ elektronlarının molekül içinde dolaşması ve yerel akımlar meydana gelmesidir. Yerel akımların meydana getirdiği yerel sekonder manyetik alanlar, molekülün yapısına bağlı olarak uygulanan alanı azaltır veya çoğaltır. Numuneye dolayısıyla bir çekirdeğe uygulanan alan çekirdeğin bağ elektronlarını harekete geçirir. Harekete geçen elektronlar, çekirdek etrafında bir düzlemde presesyon hareketi yapmaya başlar. Bu presesyon hareketinin düzlemi, uygulanan manyetik alanın yönüne diktir. Yerel elektrik akımı,

presesyon hareketi sonucu meydana gelen akımdır. Bu elektrik akımından meydana gelen yerel manyetik alanın yönü uygulanan alana zıttır. Bunun sonucu, uygulanan manyetik alandan bir çekirdek üzerine düşen alan, uygulanan alandan daha küçük olur. Bu şekilde bir çekirdek üzerine, uygulanan alandan daha zayıf bir alanın düşmesi olayına çekirdeğin perdelenmesi denir. Perdenin şiddeti, çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektron yoğunluğu ne kadar büyükse, perdelenme de o kadar büyük olur.

Çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu çekirdeğe komşu olan atom veya grubun elektronegatifliğine bağlıdır. Çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu ne kadar düşükse, çekirdeğin perdelenmesi o kadar küçük olur. Buna göre δ değerleri proton için sıfırdan 16 ya kadar değişebilir. Bu değer 16'ya yaklaşması protonun etrafındaki elektron yoğunluğunu sıfır veya sıfıra yaklaşması anlamına gelir. Bu da yalın haldeki proton (H^+) demektir (Gündüz, 2005).

6.2.5 Beklenmedik Kimyasal Kaymalar ve Manyetik Anizotropi

Çifte ve üçlü bağ ihtiva eden bazı maddelerin spektrumlarındaki pik kaymaları yerel manyetizmayla veya diamanyetizmayla açıklamak mümkün olmaz. Manyetik anizotropinin ortaya çıkışı şöyledir: Kristalin aromatik bileşiklerin manyetik süsseptibileteleri, aromatik halkaların uygulanan alana yönlenmelerine göre değişir. Anizotropi Şekil 6.5'te şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde halka düzlemi, uygulanan magnetik alana dik durumdadır. Bu durumda uygulanan alan, halkada bulunan π elektronlarını indükler ve halkada bir π elektronları akımı meydana gelir. Böylece halkada, uygulanan alana ters yönde yerel bir alan meydana gelir. Bu yerel alan halkaya bağlı protonları etkiler. Bunun sonucu halkanın dışında ve protonların etrafında bu defa bu defa uygulanan alanla aynı yönde yerel bir manyetik alan meydana gelir. Buna perdelemeyi kaldıran alan denir. Böylece uygulanan alanın şiddeti artmış olur ve protonlar, dışarıdan uygulanan daha düşük bir alanda rezonansa gelir ve absorpsiyon yapar. Bu etki, halkanın şekildeki konumundan meydana gelir. Öteki konumlarında ya hiç yoktur ve ya çok azdır (Gündüz,2005).

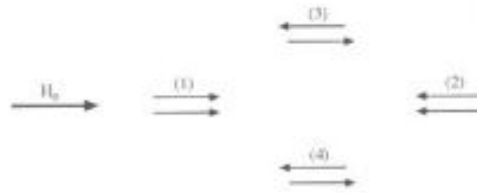


Şekil 6.5 Halka akımıyla aromatik protonların perdelenmesinin önlenmesi (Gündüz, 2005)

Şekil 6.5'te görülen SS halkada elektrik akımı meydana gelir. Halka dışında protonların etrafında uygulanan alanla aynı yöndeki σH_0 alanı meydana gelir (Gündüz, 2005).

6.2.6 Spin-Spin Yarılması

Spektrumu daha yüksek ayırmalı bir NMR cihazıyla alındığı zaman, piklerin dar bir takım piklere yarıldığı görülür. Buna spin spin yarılması denir. Komşu iki grubun protonları arasında küçük de olsa bir etkileşme vardır. Böyle bir etkileşmenin havadan değil, çekirdekler ve bağ elektronları üzerinden gerçekleştiği kabul edilir. Etanolde metilen grubundaki protonların, metil grubundaki protonların rezonansa gelmelerini etkilemektedir. Bir protonun iki spin hali vardır ve bunlar yüksek manyetik alan içinde bile yaklaşık birbirine eşittir. Buna göre, metilen grubunda bulunan iki protonun dört spin hali ve dört spin kombinasyonu ortaya çıkar. Bu kombinasyonların her birinin meydana gelme ihtimalleri aynıdır. Her spin bir okla gösterilirse, bunların kombinasyonunun dağılımı Şekil 6.6'da verildiği gibi olur.



Şekil 6.6 Metilen grubundaki iki protonun 4 spin halinin kombinasyonları (Gündüz, 2005)

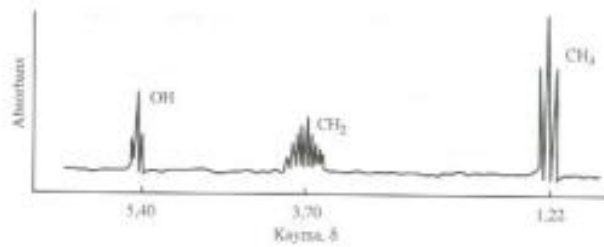
Şekil 6.6'dan da görüldüğü gibi bir kombinasyonda iki protonun spinleri aynı yönde ve uygulanan alanla da aynı yöndedir (1). Bir başka kombinasyonda gene iki spin aynı yönde ve uygulanan alanla zıt yöndedir (2). Bunlardan başka 3 ve 4 kombinasyonlarında iki spin

birbirine zıt yöndedir. Bunların uygulanan alana bir etkisi yoktur. Bilindiği gibi 2 numaralı kombinasyon uygulanan alanın şiddetini azaltır, 1 numaralı kombinasyonsa artırır. Buna göre, komşu metilen grubundan her hangi bir anda geçip, metil protonları üzerine gelen manyetik alanın şiddeti yukarıda verilen kombinasyonlardan hangisiyle karşılaştığına bağlıdır. 1 numaralı kombinasyonla karıştığında şiddeti artar ve metil protonlarını manyetik rezonansa getirmek için, şiddeti daha düşük bir alan uygulanır ve düşük alanda absorpsiyon olur. Uygulanan alan 2 numaralı kombinasyonla karşılaştığında, şiddeti azalır ve metil protonlarını rezonansa getirmek için uygulanan alandan daha şiddetli bir alana uygulanır ve yüksek alanda absorpsiyon olur. Spinleri birbirine zıt iki kombinasyonun uygulanan alan üzerine etkileri yoktur. Bunun sonucu olarak ortadaki dar pik meydana gelir. Bu pikin meydana gelmesinde iki kombinasyon rol oynadığından, alanı sağında ve solunda bulunan piklerin alanları toplamına eşittir (Gündüz, 2005).

6.2.7 Proton Hareketliliğinin Spektruma Etkisi

Etanolde OH grubundan bir pik meydana gelir. Bu aslında doğru değildir. Çünkü metilen protonlarıyla OH protonu arasında sadece üç bağ uzunluğu kadar bir uzaklık farkı var.

Buna göre, iki gruptaki protonlar arasında bir etkileşme beklenir. Bunun sonucu olarak da gruptaki protonların multiplisiteleri artar.



Şekil 6.7 Çok saf etanolün NMR spektrumu (Gündüz, 2005)

Şekil 6.7’de görüldüğü gibi OH grubu protonundan 3 pik CH₂ grubundan da, 8 pik meydana gelir.

Saflaştırılmış alkol ve su karışımlarının spektrumlarında birbirinden çok iyi ayrılmış iki tane OH protonu piki görülür. Ancak böyle bir karışıma eser miktarda asit veya tuz ilave edildiğinde, bu iki pik kaynaşarak keskin tek bir pik haline gelir. Çünkü ilave edilen asit veya baz katalizör olarak davranır ve alkolle su arasındaki proton alışverişini hızlandırır. Protonun

moleküller arasında alınıp verilme frekansı, alkol protonu pikiyle, su protonu piki arasındaki frekans farkından daha büyükse tek bir pik elde edilir. Öte yandan protonun moleküller arasında alınıp verilme frekansı yaklaşık olarak iki pik arasındaki frekansa eşitse, bu defa genişlemiş bir pik elde edilir (Gündüz, 2005).

6.3 Refraktometre

Refraktometri kırılma indisinden yararlanarak madde tanıma metotlarından birisidir. Kırılma indisi, maddenin erime noktası, kaynama noktası, yoğunluğu gibi fiziksel özelliklerinden birisidir.

Kırılma indisi saydam maddelerde görülen bir özelliktir. Bir maddenin kırılma indisi, içinden geçen ışık demeti doğrultusundan sapıtma miktarıyla ilgilidir. Işık demetinin doğrultusundan sapıtılması ise ışığın madde içindeki hızının vakumdaki hızından farklı ve küçük olmasının bir sonucudur. Başka bir deyişle ışığın madde içindeki hızı ne kadar küçükse, kırılma indisi o kadar büyüktür. Bu gerçek,

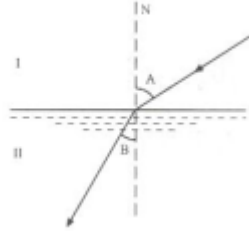
$$n_i = (C_v / C_i) \quad (6.2)$$

eşitliği ile verilir. C_v ışığın vakumdaki hızı, C_i saydam ortamdaki hızı, n_i ise maddenin kırılma indisidir. Bir maddenin kırılma indisiyse, içindeki ışık hızının çarpımı sabittir ve vakumdaki ışık hızına eşittir.

$$n_i * C_i = C_v \quad (6.3)$$

Işığın madde içindeki hızının düşmesinin nedeni, ışığın elektrik alanıyla maddede bulunan elektronların etkileşmesi ve dolayısıyla ışığın dalga boyunun değişmesidir (Gündüz, 2005).

6.3.1 Kırılma İndisinin Ölçülmesi



Şekil 6.8 Kırılma indisinin ölçülmesi (Gündüz, 2005)

Bir saydam ortamın veya maddenin kırılma indisi genel olarak bulunabilir. Örneğin suyun kırılma indisi ölçülmek istenirse, cam bir kaptaki su üzerine normale A açısı yapan ince bir ışık demeti gönderilir. Bu ışık demetinin Şekil 6.8’de görüldüğü gibi su içinde normale yaptığı B açısı ölçülür, A ve B açılarının sinüslerinin oranı, bu açılarının ortamlarındaki ışık hızlarının oranına

$$\sin A / \sin B = C_A / C_B = n_B / n_A \quad (6.4)$$

eşittir. Işığın havadaki hızı ile vakumdaki hızı arasında

$$C_v / C_B = 1,00027 \quad (6.5)$$

gibi bir bağıntı olduğundan, ışığın havadaki hızı da belli demektir. Hatta havadaki hızı vakumdaki hızına eşit alınırsa yapılacak hata çok küçük olur ve ihmal edilebilir. Vakumun kırılma indisi $n_v = 1$ kabul edildiğinden, havanın kırılma indisi belli ve 1,00027 ‘dir. Bu değer genel olarak bir alınabilir. Buna göre $\sin A$ belli, $\sin B$ belli ve n_A belli olduğundan n_B hesaplanır. Aslında I ortamının vakum olması gerekir. Ancak, vakumda çalışmalar güç olduğundan, onun yerine havadaki çalışmalar tercih edilir. Su yerine başka bir saydam madde alınırsa, onun kırılma indisi de benzer şekilde genel olarak bulunur. Ancak, bu iş pratikte özel cihazlar yardımıyla kolay ve 1/10000 hatayla yapılabilir. Bu amaçla kullanılan cihazlara refraktometreler denir (Gündüz, 2005).

6.3.2 Kırılma İndisini Değiştiren Etkenler

Kırılma indisini ışığın dalga boyu, sıcaklık, basınç, maddenin cinsi ve konsantrasyon olmak üzere beş etken değiştirmektedir.

Saydam bir cismin kırılma indisi, kullanılan ışığın dalga boyunun büyümesiyle azalır. Buna normal dispersiyon denir. Maddenin absorpsiyon bölgeleri yakınında bu değişme çok fazla olur. Buna da anormal dispersiyon denir. Bu nedenle kırılma indisi tayininde genellikle sodyum buharının verdiği sarı ışık demeti kullanılır. Buna sodyum lambasının D çizgisi de denir.

Kırılma indisi tayininde, sodyum buharının D çizgisinden başka cıva lambasının G çizgisi de kullanılır. Sodyumun D, hidrojenin C ve F ışık demetiyle tayin edilen kırılma indislerinden yararlanarak fonksiyonel grupları tayin etmek için bir bağıntı kurulmuştur. Bu bağıntı,

$$v = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad (6.6)$$

şeklinde ve buna Abbe bağıntısı denir. Çeşitli fonksiyonel grupların Abbe değerleri (v) 20 ile 60 arasında değişir. Polisiklik aromatiklerin Abbe değerleri yaklaşık 20, alifatik keton, aldehit ve hidrokarbonlarınkiyse yaklaşık 60'dır.

Kırılma indisini değiştiren ikinci etken sıcaklıktır. Sıcaklığın değişmesiyle cismin yoğunluğu değiştiğinden, kırılma indisi de değişir. Örneğin, sıcaklığın düşmesiyle genellikle hacim büzülmesi olduğundan, ışığın yolundaki elektron sayısı ve dolayısıyla ışıkla elektronlar arasındaki etkileşme artar. Bunun sonucu ışığın o madde içindeki hızı azalır ve kırılma indisi büyür.

Kırılma indisini değiştiren üçüncü etken basınçtır. Basıncın artmasıyla kırılma indisi artar. Bu artışlar gazlarda sıvılara göre 10 kat daha fazladır ve atmosfer başına 3/10000'dir. Çalışma esnasında atmosfer basıncı fazla değişmeyeceğinden basınçtan gelen hatalar çok küçük kalır ve ihmal edilir. 1 ve 100 atmosferlerde havanın kırılma indisi sırasıyla 1,00027 ve 1,030'dür.

Basıncın artmasıyla kırılma indisinin artması katılarda sıvılardan da azdır. Ama gene de dikkate alınmasında yarar vardır.

Basıncın artması, maddede yoğunluk artmasına neden olduğundan, kırılma indisiyle yoğunluk arasında çok sıkı bir bağıntı var demektir (Gündüz, 2005).

6.3.3 Spesifik ve Molar Kırılma İndisleri

Maddenin yoğunluğuyla kırılma indisi arasında bir bağıntının olduğu Newton tarafından incelenmiş ve

$$(n^2-1)/d = \text{sabit} \quad (6.7)$$

şeklinde formüle edilmiştir. Bazı bilim adamları tarafından yeni bağıntılar teklif edilmiş. Bu bağıntılardan en çok bilinen Lorentz ve Lorenz tarafından verilen,

$$(n^2-1)/(n^2+2)*d = \text{sabit} = r \quad (6.8)$$

eşitliğidir. Sabit olan bu sayıya maddenin spesifik kırılma indisi denir ve r ile gösterilir. Spesifik kırılma indisi her ne kadar yoğunlukla kırılma indisi arasındaki bir bağıntı gibi gösterilmişse de aslında madde içindeki elektron dağılımına da az çok bağlıdır. Maddelerin spesifik kırılma indislerinin hesaplanmasında başka bir bağıntı,

$$r = (n-1)/n*d \quad (6.9)$$

şeklinde verilen Edwards bağıntısıdır.

Maddenin spesifik kırılma indisinin molekül kütlesiyle (M) çarpımından bulunan sayıya da molar veya moleküler kırılma indisi denir ve R ile gösterilir.

$$R = M*r \quad (6.10)$$

Her iki özellik de madde belirlenmesinde ve yapı tayininde oldukça yararlıdır. Bir molekül içinde her atomun ve bağların bir spesifik kırılma indisi vardır. Bunların toplamı o maddenin molar kırılma indisini verir (Gündüz,2005).

6.3.4 Çözeltilerin Molar Kırılma İndisi

Çözeltilerin molar kırılma indisleri Lorentz-Lorenz bağıntısı kullanılarak hesaplanır.

$$R_{1,2} = [(n_2-1)/(n_2+2)]*[(X_1M_1+X_2M_2)/d_{1,2}] \quad (6.11)$$

Burada: $R_{1,2}$ çözeltinin molar kırılma indisi, X_1 ve X_2 çözeltideki maddelerin mol kesirleri, M_1 ve M_2 çözeltideki maddelerin molekül kütleleri, n ve $d_{1,2}$ çözeltinin kırılma indisi ve yoğunluğudur.

Ayrıca bir çözeltide bulunan maddelerin kütleleriyle spesifik kırılma indislerinin çarpımlarının toplamı, çözeltinin kütlesiyle spesifik kırılma indisinin çarpımına,

$$r_1 * A_1 + r_2 * A_2 = r_k * A_k \quad (6.12)$$

eşittir. Burada: r_1 , r_2 ve r_k sırasıyla çözeltideki maddelerin ve çözeltinin kırılma indisleri, A_1 , A_2 ve A_k da çözeltideki maddelerin ve çözeltinin kütleleridir (Gündüz, 2005).

6.3.5 Çözeltilerin Kırılma İndisleri

Karıştırıldıkları zaman hacim değişmesi olmayan çözücülerin meydana getirdikleri çözeltilerin kırılma indisleri,

$$n = (n_1 * v_1 + n_2 * v_2) / (v_1 + v_2) \quad (6.13)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Burada: n_1 ve n_2 karışımdaki maddelerin saf hallerinin kırılma indisleri, v_1 ve v_2 karışımdaki hacimleridir (Gündüz, 2005).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Glisidil metakrilat (GMA) ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CHOCH}_2$) (Fluka)
- 2- Hidroksietilmetakrilat (HEMA) ($\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (Aldrich)
- Trietilamin (Et_3N) (CH_3CH_2)₃N (Merck)
- Hidroklorik asit (HCl) (Teknik)
- Sodyum sülfat (Na_2SO_4) (Riedel)

7.2 Kullanılan Cihazlar

- Su banyosu (Kerman, Poly Science, sıcaklık aralığı -20; +100°C)
- FTIR (Fourier transform infrared spektrofotometre) (Perkin Elmer Spektrum One)
- ¹H NMR (¹H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi) (Bruker, 500MHz)
- Etüv (Protherm)
- Kontak termometre (Yellow line, sıcaklık aralığı -10; +400 °C ve 0; +350 °C)
- Refraktometre (Bellingham + Stanley, 60/70 Abbe)

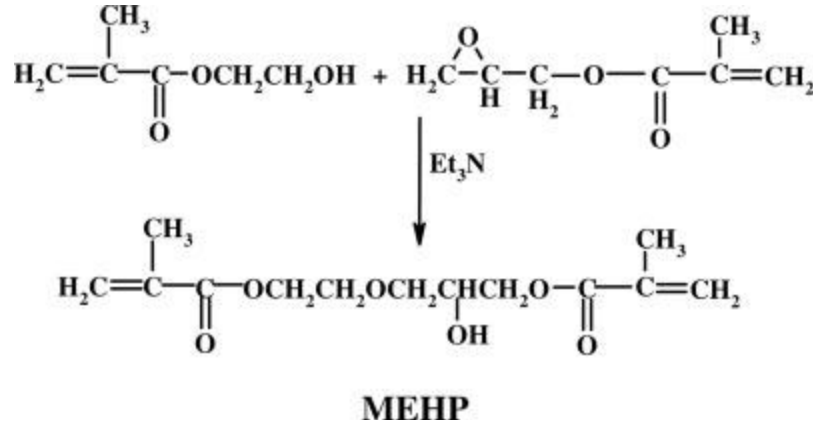
7.3 Monomer Sentez Yöntemi

Yeni monomer sentezi GMA ve HEMA'nın reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. GMA ve HEMA ekivalent oranda kullanılmış ve ekivalent oranları sırasıyla 2.63 mL ve 2,91 mL alınmıştır. Reaksiyon katalizör eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak trietilamin (TEA) ve tetrametiletildiamin (TEMED) kullanılmıştır. TEMED ile reaksiyonun ilerleyişi kontrol edilemediğinden tüm çalışmalar TEA ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamından 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı yapılan ön denemeler sonucu 70 °C olarak seçilmiştir. Kullanılan katalizör miktarı toplam organik fazın (GMA+HEMA) ağırlıkça % 0,47'si ile % 1,57'si arasında çeşitlendirilmiştir. GMA'nın kütlece %1'i (0,0389 ml), %2'si (0,0789 ml), %3'ü (0,1168 ml); HEMA'nın kütlece %1'i (0,0427 ml), %2'si (0,0854 ml), %3'ü (0,1282 ml) alınarak katalizör miktarları hesaplanmıştır. Reaksiyonlar 20 ml hacimli piknometre ve 15 mm çapında ve 95 mm uzunluğunda cam deney tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği sistemler Şekil 7.1'de verilmiştir.

Reaksiyonların bir kısmı karıştırmanın etkisini incelemek için dakikada 200 devirle karıştırma yapılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.2'de verilen şemaya göre gerçekleşen reaksiyonun ilerleyişi 1 saat aralıklarla reaksiyon ortamından örnek alınarak takip edilmiştir.



Şekil 7.1 Reaksiyonun gerçekleştiği sistemler

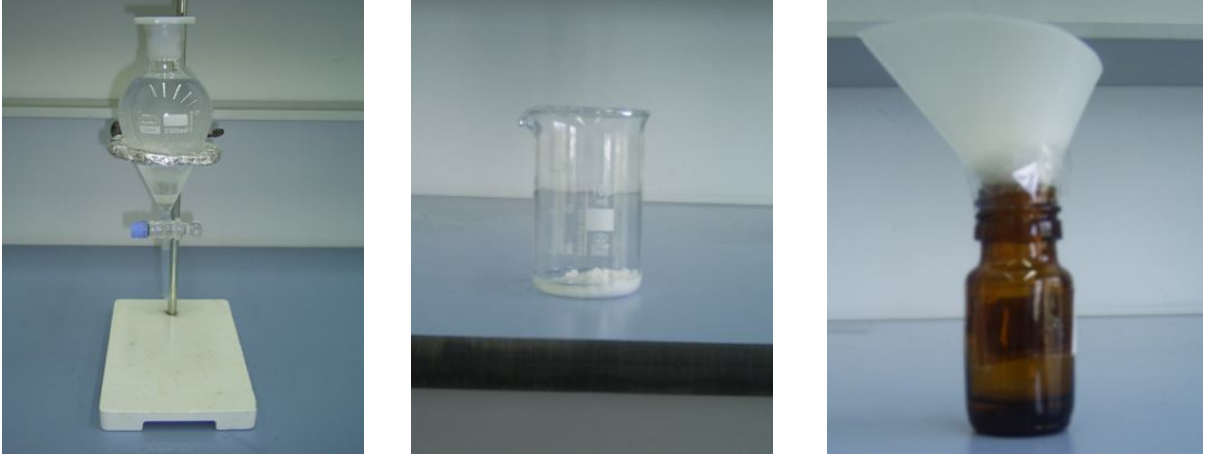


Şekil 7.2 GMA ve HEMA monomerlerinin reaksiyon şeması (Ghaemy vd., 2007)

7.4 Numunenin Saflaştırılması

Sentezlenen monomerdeki katalizörü ve safsızlıkları uzaklaştırmak ve monomeri saflaştırmak için %5'lik HCl çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonrasında numune bol su ile yıkanmış ve suyu gidermek için de susuz sodyum sülfat kullanılmıştır. Daha sonra monomer süzülerek sodyum

sülfattan ayrılmış ve saf adesiv monomer elde edilmiştir. Şekil 7.3'te saflaştırma adımları görülmektedir.



Şekil 7.3 Saflaştırma adımları

7.5 Sentezlenen Monomerler ve Kodlamaları

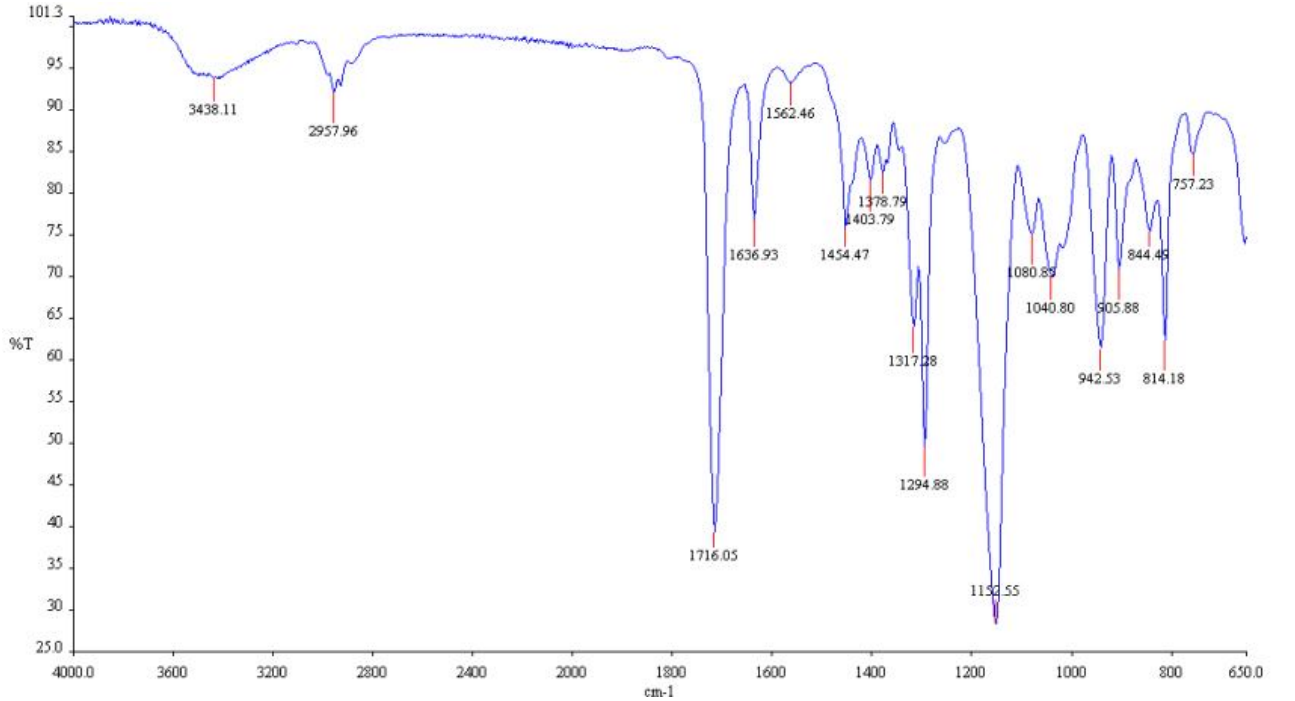
Yapısında çifte bağ ve adesiv özelliği sağlayacak OH grubu içeren monomerler çeşitli katalizör oranlarında ve reaksiyon ortamlarında sentezlenmiştir. Bulguların daha iyi takip edilebilmesi için numunelerin kodlanması yapılmıştır. G kodlu numuneler katalizör miktarı GMA monomerine göre hesaplanan, H kodlu numuneler katalizör miktarı HEMA monomerine göre hesaplanan denemelerdir. T tüp ile P piknometre ile gerçekleştirilen denemelerdir. K karışma olduğunu göstermektedir. 1, 2, 3 ise ağırlıkça kullanılan katalizör miktarıdır. Örneğin; GTK1 kodlu örnek katalizör miktarı GMA'ya göre ağırlıkça %1 olan tüpte ve karıştırma ile gerçekleşen denemedir; HP1 kodlu örnek katalizör miktarı HEMA'ya göre ağırlıkça %1 olan piknometrede ve karışma olmadan gerçekleşen denemedir. Bu şekilde kodlanan tüm numuneler Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Kodlanan Numuneler

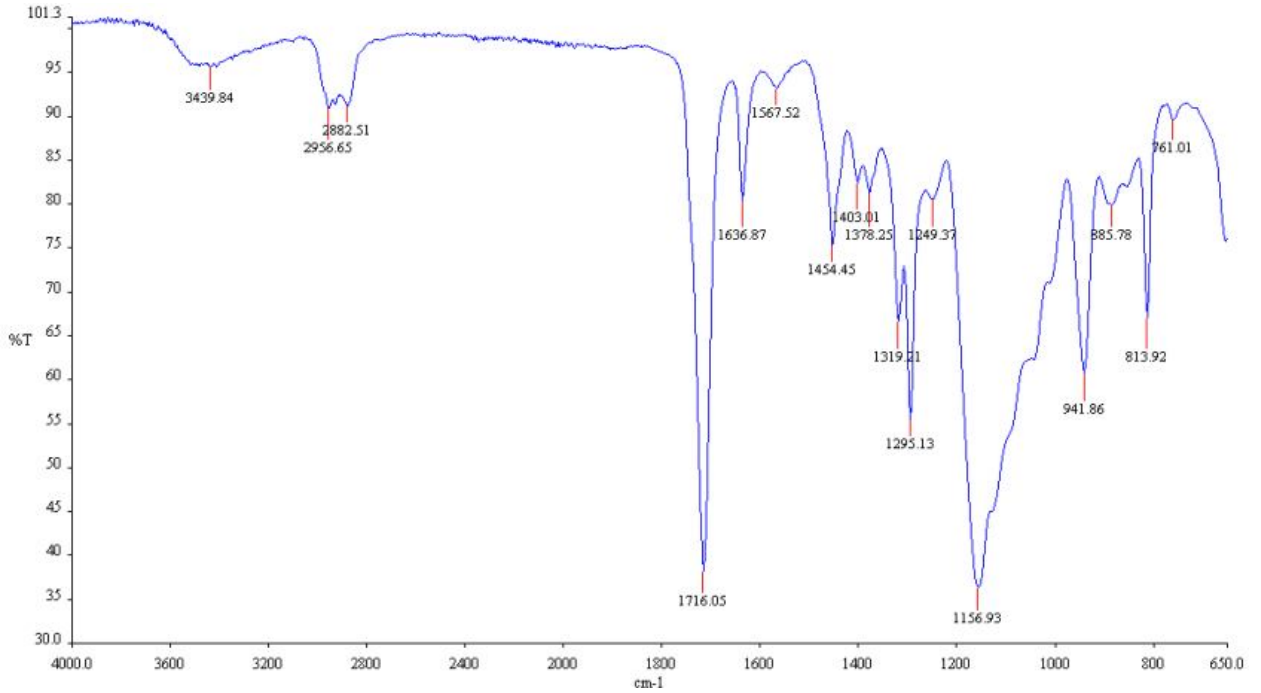
Numuneler					
GT1	GT2	GT3	GTK1	GTK2	GTK3
GP1	GP2	GP3	GPK1	GPK2	GPK3
HT1	HT2	HT3	HTK1	HTK2	HTK3
HP1	HP2	HP3	HPK1	HPK2	HPK3

7.6 Reaksiyonun İlerleyişi ve Dönüşüm Derecelerinin Belirlenmesi

Sentez reaksiyonların ilerleyişi FTIR ile takip edilmiştir. 905 cm^{-1} 'deki pik epoksi gruplarının varlığını göstermektedir. Şekil 7.4 ve Şekil 7.5 'de verilen HPK3 kodlu numunenin başlangıç ve üç saat sonundaki FTIR spektrumları görülmektedir. Reaksiyonun ilerlemesiyle epoksi grupları açılarak OH grubuna dönüşmektedir. Bu pikin boyutundaki küçülme reaksiyonun ilerleyişi ile bağlantılıdır.



Şekil 7.4 HPK3 kodlu numunenin başlangıç anındaki FTIR spektrum



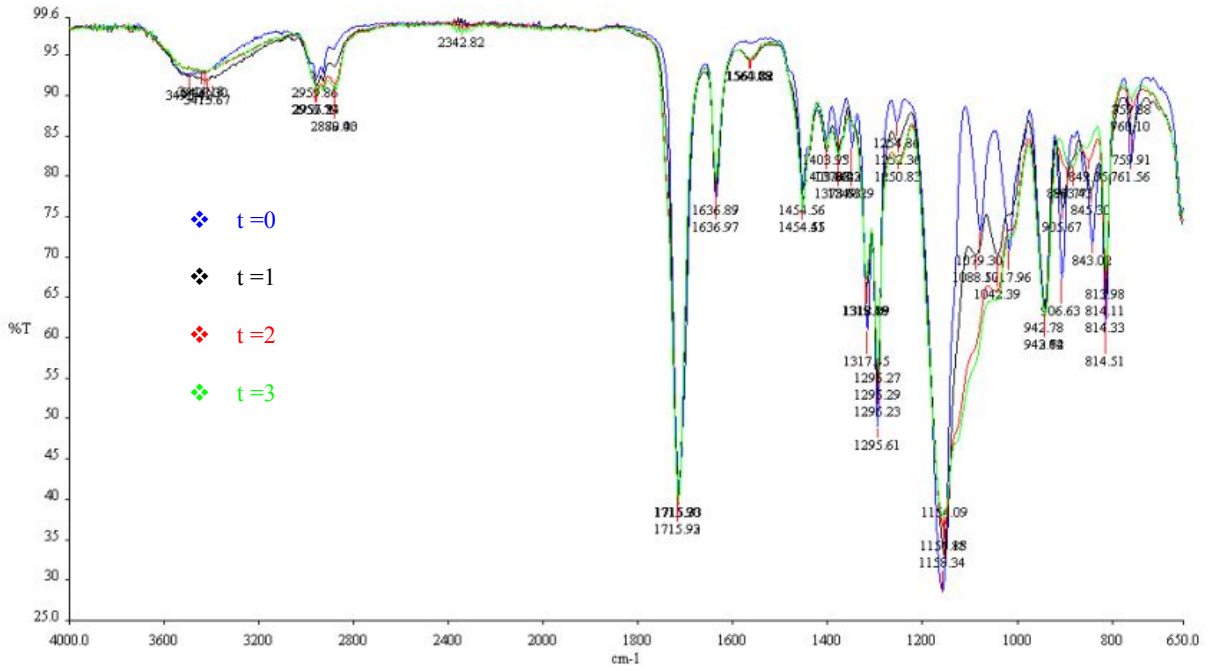
Şekil 7.5 HPK3 kodlu numunenin üç saat sonraki FTIR spektrumu

Şekil 7.4 ve 7.5'te HPK3 kodlu numunenin FTIR spektrumu verilmiştir. 3600-3200 cm^{-1} yayvan O-H pikini; 3000-2800 cm^{-1} alifatik C-H pikini; 1800-1650 cm^{-1} C=O şiddetli keskin piki; 1600-1650 cm^{-1} C=C şiddetli keskin piki; 1650-1510 sekonder amini; 1475-1450 cm^{-1} C-H pikini ;1385-1370 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 'yi; 1280-1000 cm^{-1} ester C-O bağı; 950-810 cm^{-1} epoksitler (2.band); 840-750 cm^{-1} epoksitler(3.band)'ı göstermektedir.

Dönüşüm derecesi pik alanlarından ve denklem 7.1 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{DC}\% = [1 - (\text{Reaksiyondan sonraki pik alanı} / \text{başlangıç anındaki pik alanı})] \times 100 \quad (7.1)$$

Örnek olarak Şekil 7.6'da HT3 kodlu numunenin FTIR yardımıyla bulunan alanları ve bu alanlar yardımıyla dönüşüm derecesinin nasıl hesaplandığı gösterilmiştir. Diğer numunelerin dönüşüm derecelerinin hesapları Ek1'de verilmiştir.



Şekil 7.6 HT3 kodlu numunenin FTIR spektrumu

Pik Alanı Hesaplama:

$$t=0 \text{ için, } A_{t=0} = 1,5851 \text{ A.cm}^{-1}$$

$$t=1 \text{ için, } A_{t=1} = 0,9677 \text{ A.cm}^{-1}$$

$$t=2 \text{ için, } A_{t=2} = 0,4367 \text{ A.cm}^{-1}$$

$$t=3 \text{ için, } A_{t=3} = 0,2685 \text{ A.cm}^{-1}$$

Dönüşüm Derecesi Hesaplama:

$$DC\% = [1 - (\text{Reaksiyondan 1 saat sonraki pik alanı} / \text{Başlangıç anındaki pik alanı})] \times 100$$

$$DC\% = [1 - (A_{t=1} / A_{t=0})] \times 100$$

$$DC\% = [1 - (0,9677 / 1,5851)] \times 100$$

$$DC\% = \% 38,9502$$

$$DC\% = [1 - (\text{Reaksiyondan 2 saat sonraki pik alanı} / \text{Başlangıç anındaki pik alanı})] \times 100$$

$$DC\% = [1 - (A_{t=2} / A_{t=0})] \times 100$$

$$DC\% = [1 - (0,4367 / 1,5851)] \times 100$$

$$DC\% = \% 72,4496$$

$$DC\% = [1 - (\text{Reaksiyondan 3 saat sonraki pik alanı} / \text{Başlangıç anındaki pik alanı})] \times 100$$

$$DC\% = [1-(A_{t=3}/A_{t=0})] \times 100$$

$$DC\% = [1-(0,2685 / 1,5851)] \times 100$$

$$DC\% = \% \mathbf{83,0610}$$

7.7 Kırılma İndisleri

Çizelge 7.2 ve Çizelge 7.3'te katalizör miktarları GMA ve HEMA miktarına göre hesaplanan monomerlerin başlangıç ve 1, 2, 3 anındaki kırılma indisleri görülmektedir.

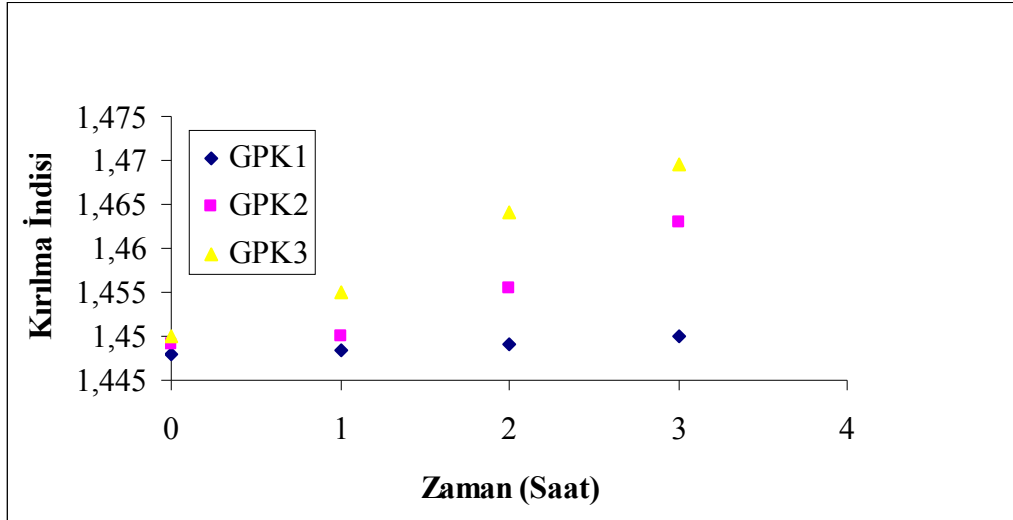
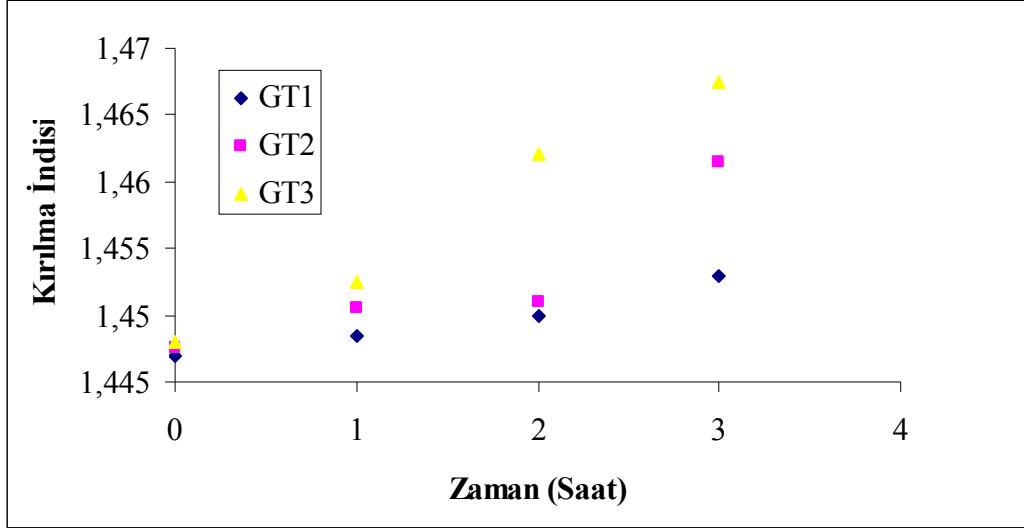
Çizelge 7.2 Katalizör miktarı GMA'ya göre hesaplanan monomerlerin kırılma indisleri

Numune	GT1	GT2	GT3	GTK1	GTK2	GTK3	GP1	GP2	GP3	GPK1	GPK2	GPK3
$n_{(t=0)}$	1,4470	1,4475	1,448	1,4485	1,45	1,451	1,449	1,45	1,4515	1,448	1,449	1,45
$n_{(t=1)}$	1,4485	1,4505	1,4525	1,449	1,452	1,455	1,4495	1,452	1,454	1,4485	1,45	1,4550
$n_{(t=2)}$	1,45	1,451	1,462	1,45	1,459	1,4625	1,45	1,46	1,465	1,449	1,4555	1,464
$n_{(t=3)}$	1,453	1,4615	1,4675	1,4515	1,466	1,468	1,4535	1,467	1,469	1,45	1,463	1,4695

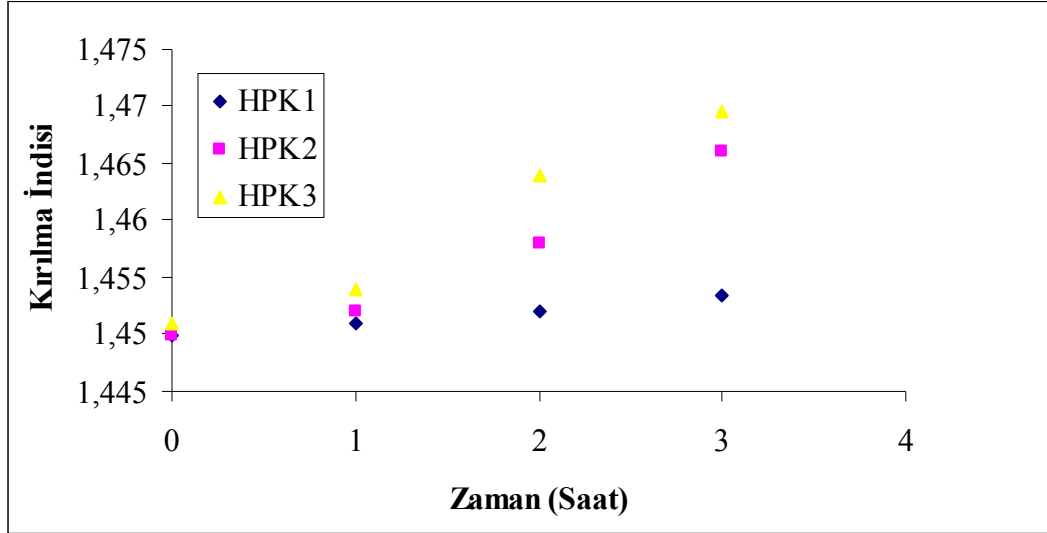
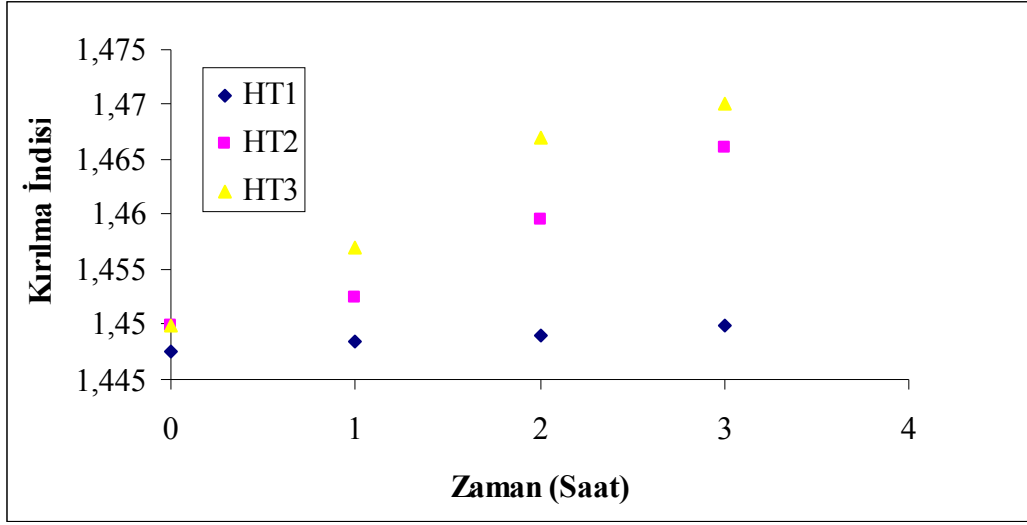
Çizelge 7.3 Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan monomerlerin kırılma indisleri

Numune	HT1	HT2	HT3	HTK1	HTK2	HTK3	HP1	HP2	HP3	HPK1	HPK2	HPK3
$n_{(t=0)}$	1,4475	1,45	1,45	1,4485	1,45	1,451	1,4475	1,449	1,451	1,45	1,45	1,451
$n_{(t=1)}$	1,4485	1,4525	1,457	1,449	1,4525	1,455	1,448	1,451	1,453	1,451	1,452	1,454
$n_{(t=2)}$	1,449	1,4595	1,467	1,45	1,46	1,4675	1,45	1,4565	1,462	1,452	1,458	1,464
$n_{(t=3)}$	1,45	1,466	1,47	1,453	1,467	1,469	1,4535	1,467	1,469	1,4535	1,466	1,4695

Ayrıca Şekil 7.7 ve Şekil 7.8’de katalizör miktarı GMA ve HEMA’ya göre hesaplanan numunelerin kırılma indisi grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.7 Katalizör miktarı GMA’ya göre hesaplanan numunelerin kırılma indislerinin katalizör miktarlarına göre değişimi



Şekil 7.8 Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan numunelerin kırılma indislerinin katalizör miktarlarına göre değişimi

Sentezlenen monomerlerin kırılma indislerinin kullanılan katalizör miktarının artması ile arttığı ve karışma hızının monomerin kırılma indisi üzerinde etkisi olmadığı Çizelge 7.2, Çizelge 7.3 ve Şekil 7.7, Şekil 7.8'den görülmektedir.

7.8 Monomer Sentezine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi

Monomer sentezine katalizör miktarı, sıcaklık ve zaman olmak üç parametre etki etmektedir.

Bölüm 7.6’da anlatıldığı gibi numunelerin dönüşüm dereceleri hesaplanmış ve Çizelge 7.4 ve 7.5’te görülmektedir.

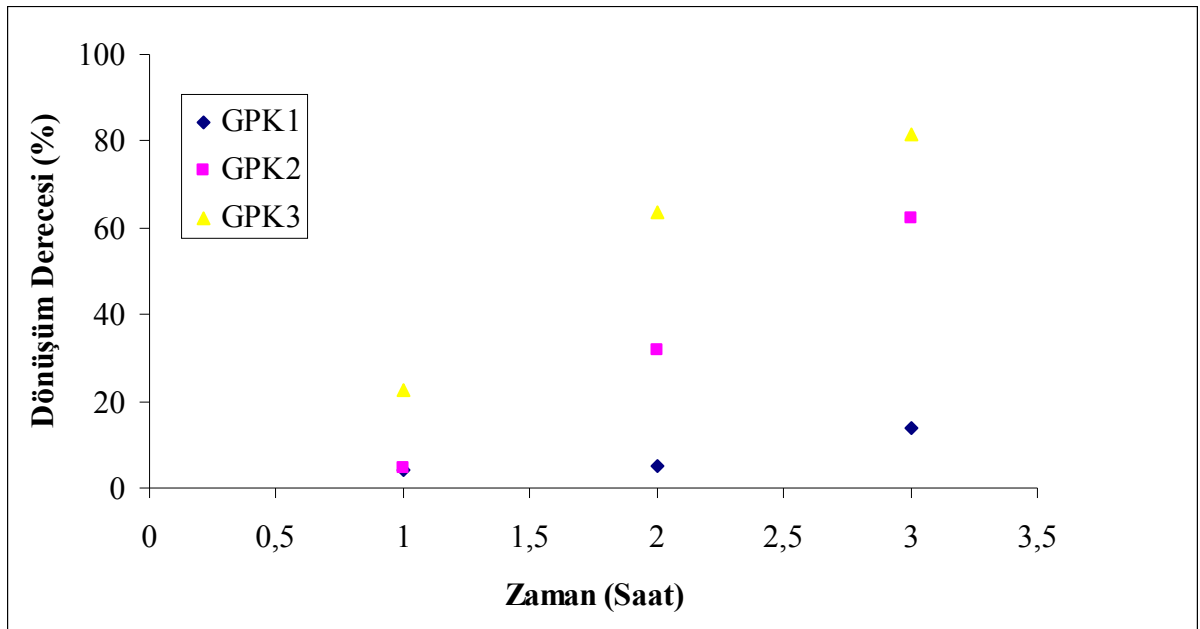
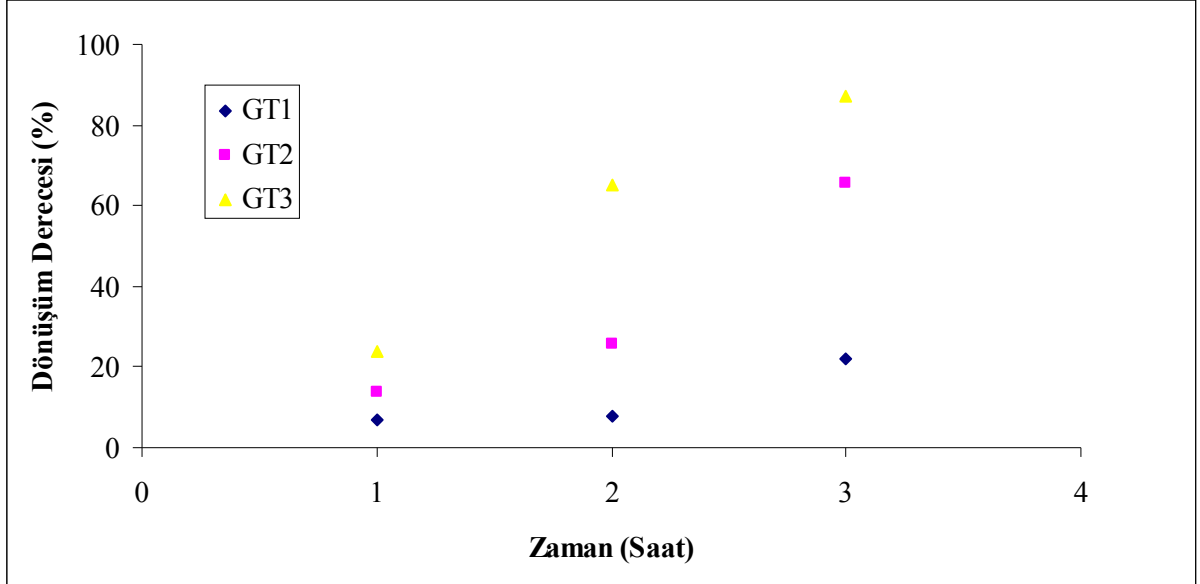
Çizelge 7.4 Katalizör miktarı GMA'ya göre hesaplanan monomerlerin (%) dönüşüm dereceleri

Numune	GT1	GT2	GT3	GTK1	GTK2	GTK3	GP1	GP2	GP3	GPK1	GPK2	GPK3
DC (t=1)	7,0572	13,9697	23,7909	7,7119	18,4268	28,4051	2,7250	12,8148	27,3365	4,0147	4,6283	22,4754
DC (t=2)	7,7115	25,6902	65,1867	7,9542	43,9907	65,4711	5,8105	50,8888	66,3215	5,1880	32,0205	63,5133
DC (t=3)	22,0095	65,5525	87,0905	18,5123	69,2090	84,8849	21,3644	70,7070	79,8233	13,9722	62,1663	81,4143

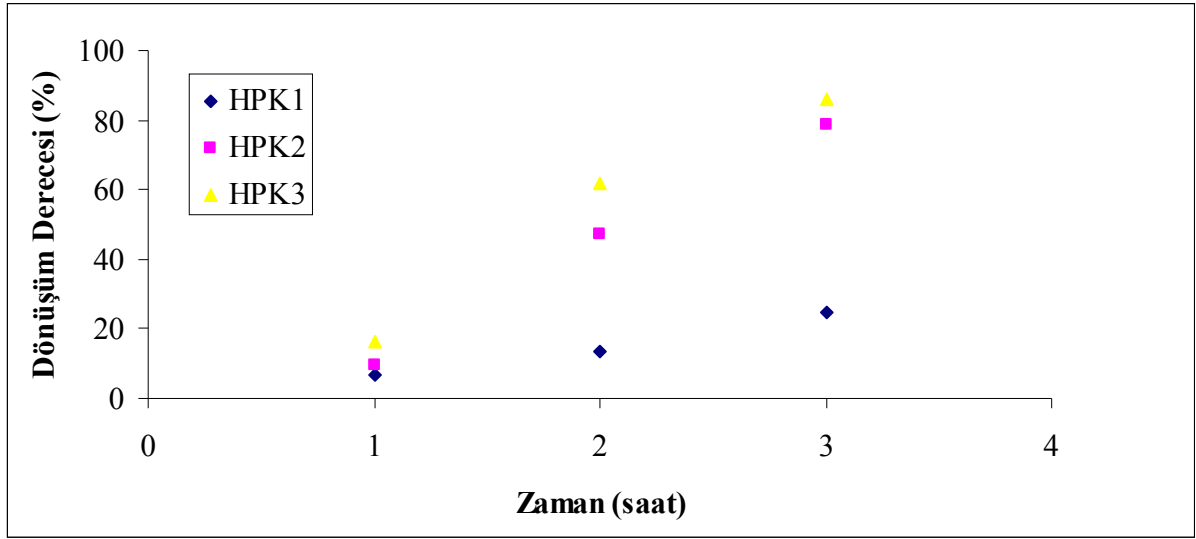
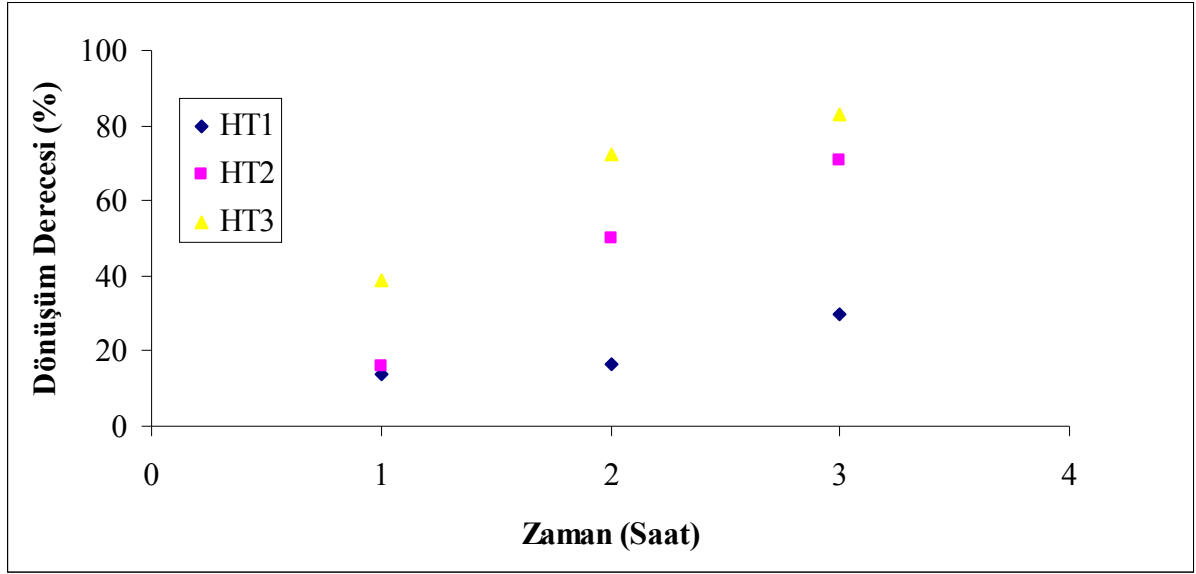
Çizelge 7.5 Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan monomerlerin (%) dönüşüm dereceleri

Numune	HT1	HT2	HT3	HTK1	HTK2	HTK3	HP1	HP2	HP3	HPK1	HPK2	HPK3
DC (t=1)	13,8911	15,8442	38,9502	10,2557	18,8324	39,8094	4,6879	13,4710	22,1540	6,9910	9,4124	16,0214
DC (t=2)	16,4678	49,8763	72,4496	13,3258	52,3073	75,8722	9,7216	38,0763	47,4016	13,5276	47,1413	61,6134
DC (t=3)	29,5937	70,9608	83,0610	29,8212	72,1539	82,6702	28,4358	73,2526	81,1497	24,5354	78,7511	86,1966

Ayrıca Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'de katalizör miktarı GMA ve HEMA'ya göre hesaplanan numunelerin dönüşüm derecelerinin grafikleri verilmiştir.



Şekil 7.9 Katalizör miktarı GMA'ya göre hesaplanan numunelerin dönüşüm derecelerinin katalizör miktarına göre değişimi



Şekil 7.10 Katalizör miktarı HEMA'ya göre hesaplanan numunelerin dönüşüm derecelerinin katalizör miktarına göre değişimi

Katalizör miktarı arttıkça dönüşüm derecesinin arttığı ve karışmanın dönüşüm derecesini etkilemediği Çizelge 7.4, Çizelge 7.5'te ve Şekil 7.4, Şekil 7.5'te görülmüştür.

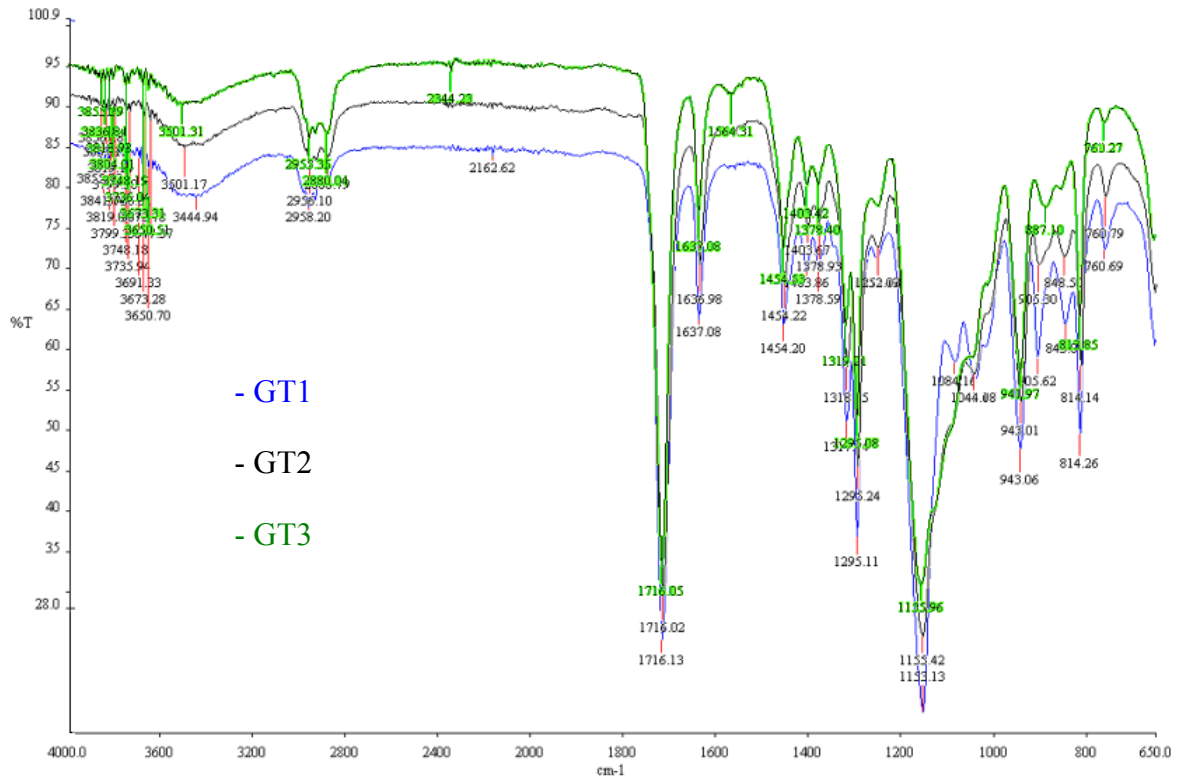
Monomer sentezinde sıcaklık, katalizör ve zaman arasındaki ilişkinin incelenmesinde yapılan ön denemeler belirleyici olmuştur. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin artması reaksiyon çözeltisinin viskozitesini yükseltmiş ve oluşmaya başlayan monomerin çapraz bağlanmasına

neden olarak reaksiyon ilerleyişini engellemiştir. Düşük sıcaklıklarda ise reaksiyon gerçekleşmemiştir. En ideal reaksiyon sıcaklığı 70 °C olarak belirlenmiştir. Bu nedenle yüksek dönüşüm derecelerine ulaşmak için kullanılan katalizör miktarı belirleyici olmuştur. Ayrıca reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktör şeklinin reaksiyonun ilerleyişine ve dönüşüm derecesine etki etmediği görülmüştür. Aynı şekilde karışmanın da dönüşüm derecesine etki etmediği görülmüştür.

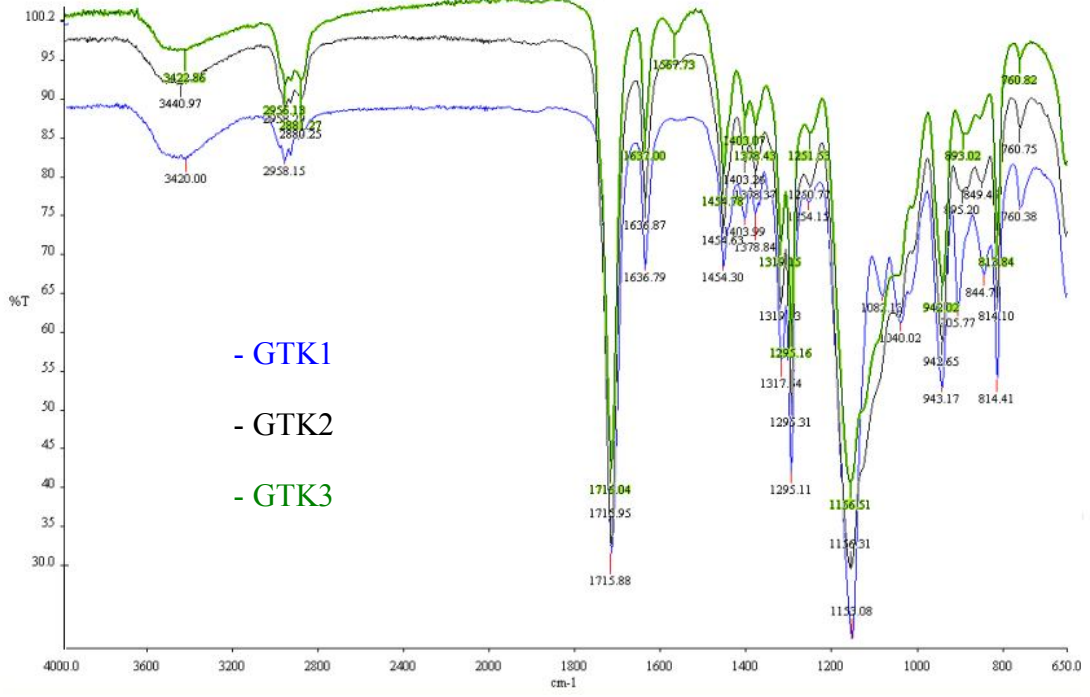
8. SONUÇLAR

Bu çalışmada, GMA, HEMA monomerleri kullanılarak, trietilamin katalizörü eşliğinde azot ortamında dişe yapışmayı sağlayan monomer sentezlenmiştir. Sentezlenen bu monomerde %1'lik, %2'lik ve %3'lük katalizörler kullanılarak FTIR analizleri yapılmış ve yapı analizi için NMR kullanılmıştır.

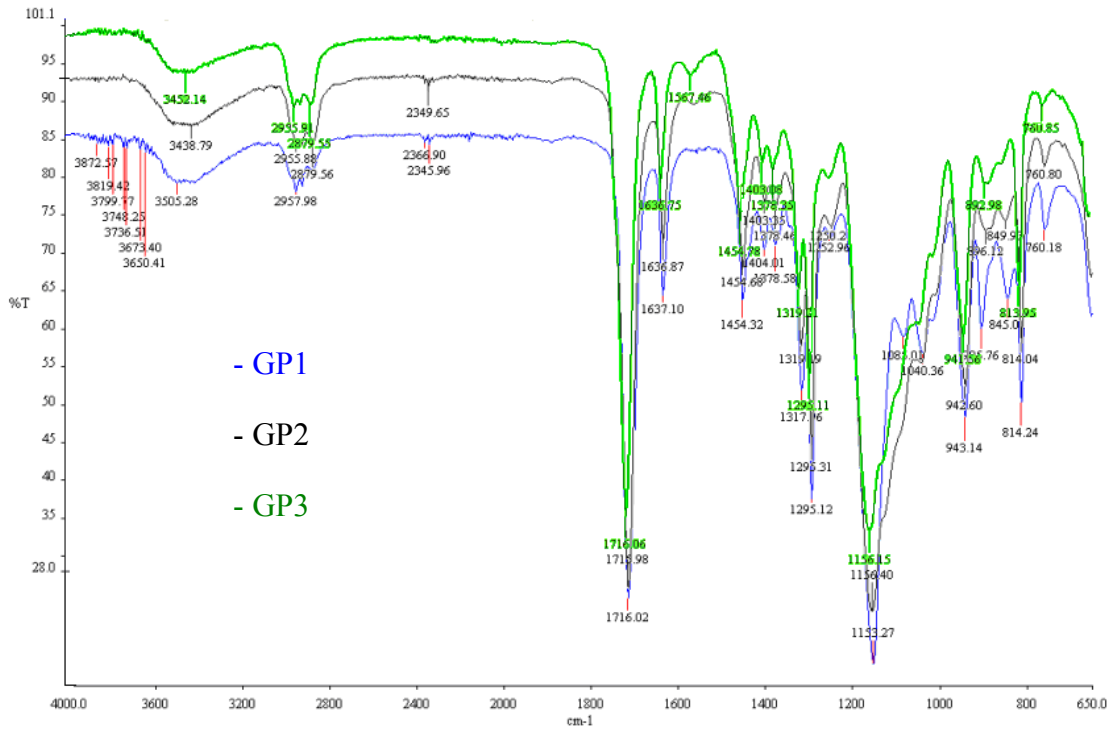
Şekil 8.1, Şekil 8.2, Şekil 8.3, Şekil 8.4'te GMA'ya göre %1'lik, %2'lik ve %3'lük katalizörlerin üç saat sonraki FTIR spektrumları görülerek, katalizör miktarı arttıkça epoksi pikinin küçüldüğü ve reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir.



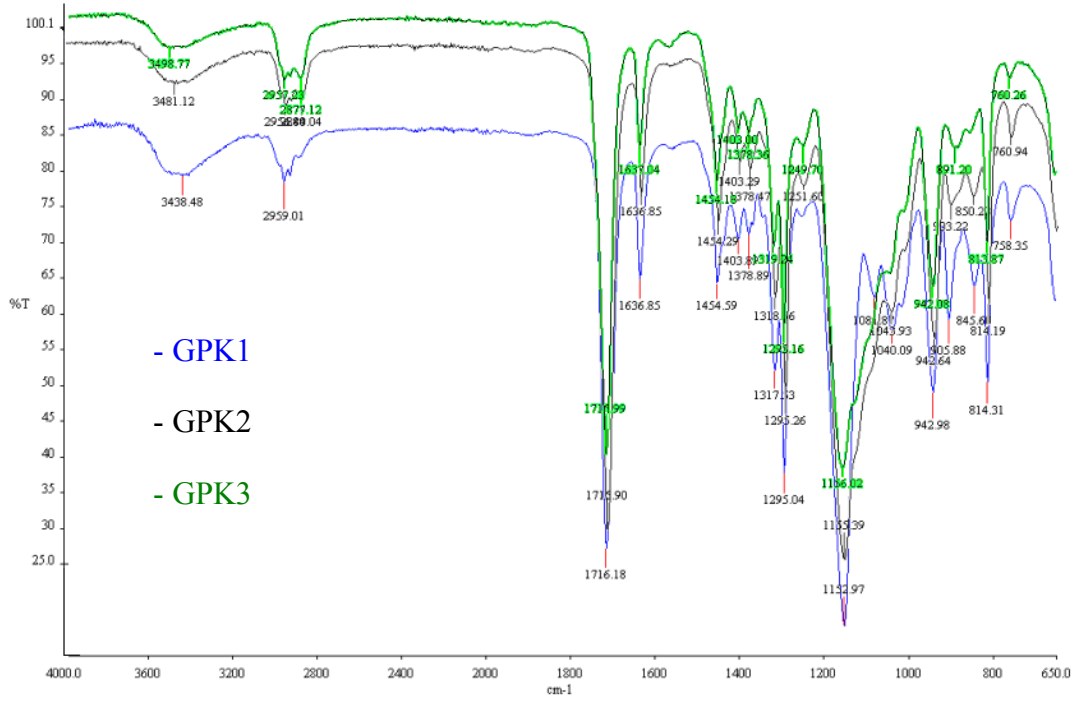
Şekil 8.1 GT1, GT2, GT3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları



Şekil 8.2 GTK1, GTK2, GTK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları

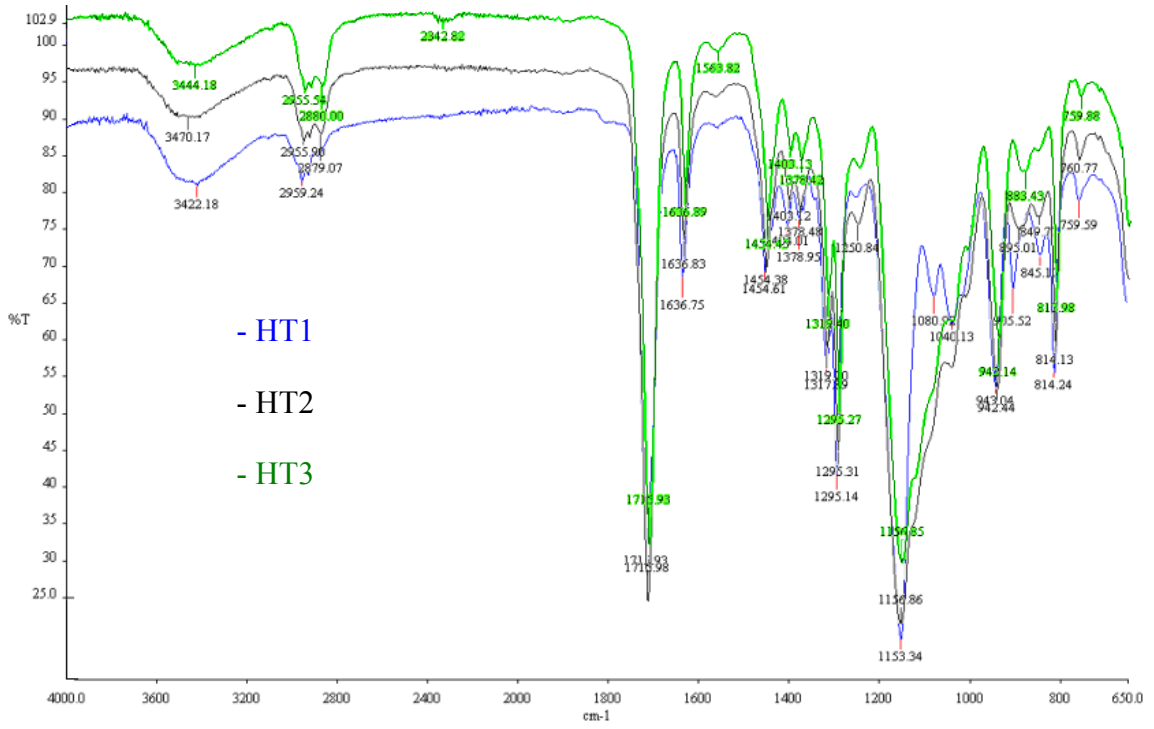


Şekil 8.3 GP1, GP2, GP3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları

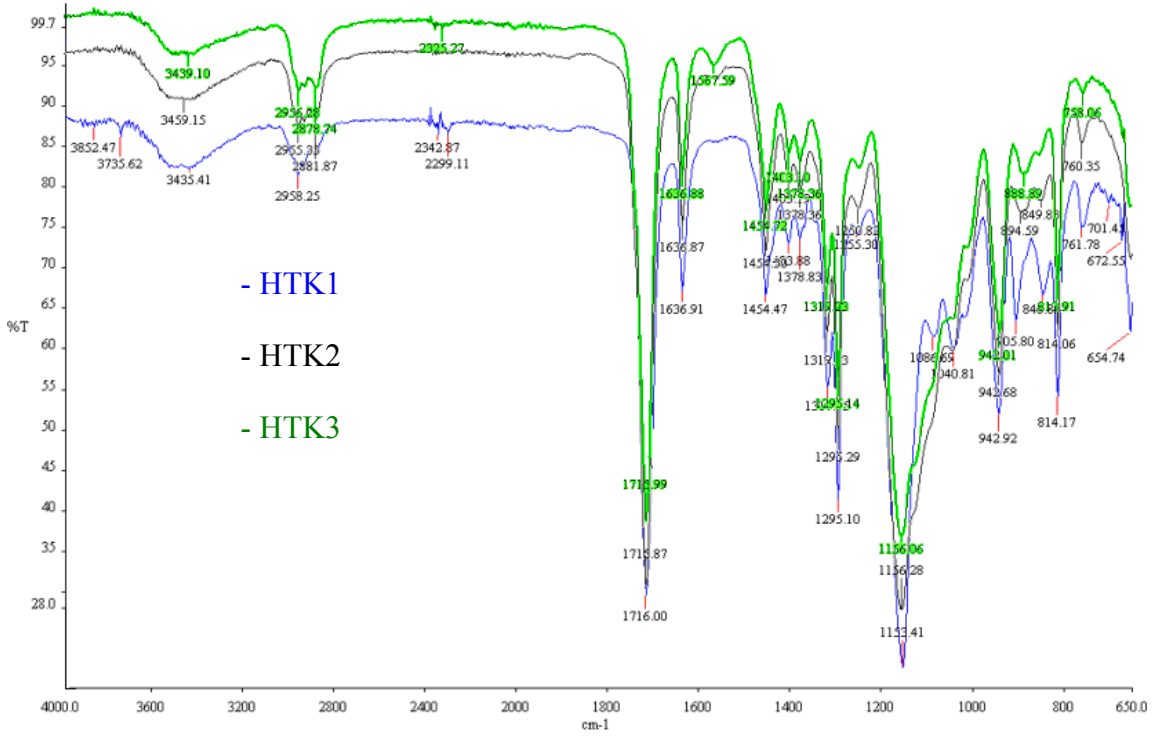


Şekil 8.4 GPK1, GPK2, GPK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları

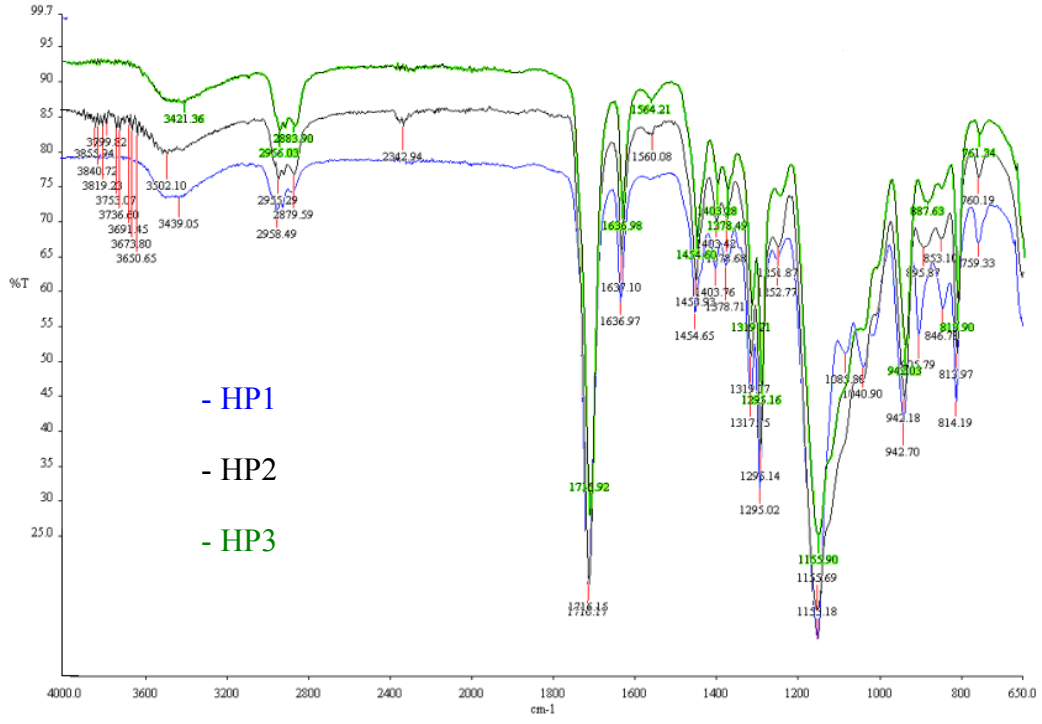
Şekil 8.5, Şekil 8.6, Şekil 8.7, Şekil 8.8'de HEMA'ya göre %1'lik, %2'lik ve %3 'lük katalizörlerin üç saat sonraki FTIR spektrumları verilerek, spektrumda katalizör miktarı arttıkça epoksi pikinin küçüldüğü ve reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir.



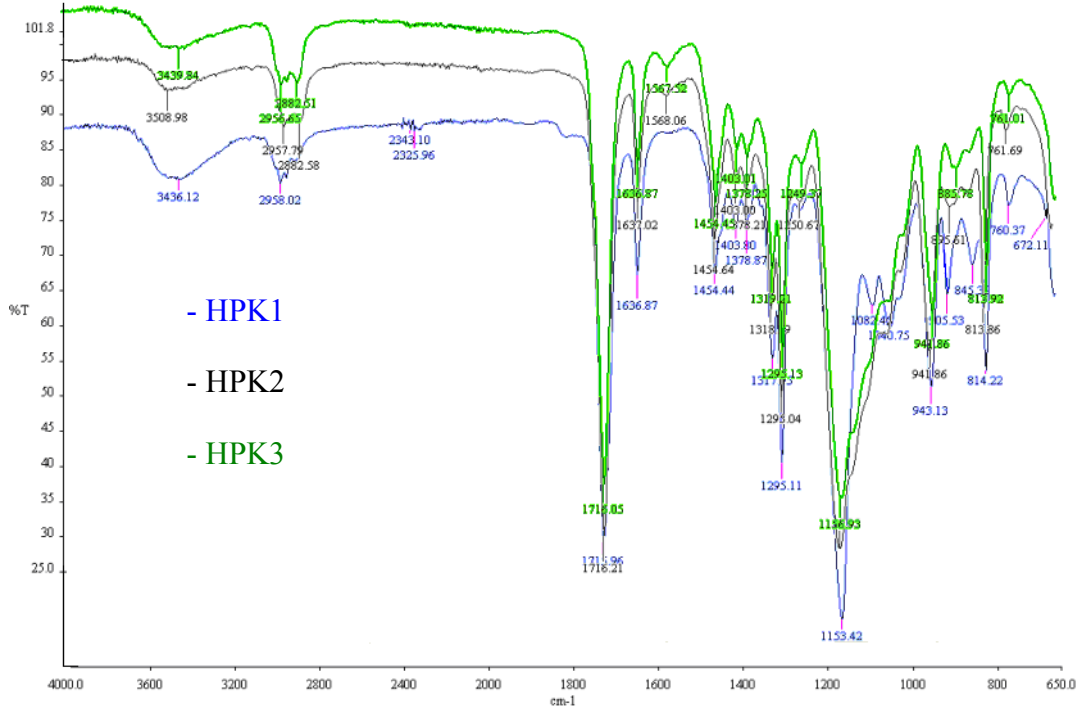
Şekil 8.5 HT1, HT2, HT3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları



Şekil 8.6 HTK1, HTK2, HTK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları



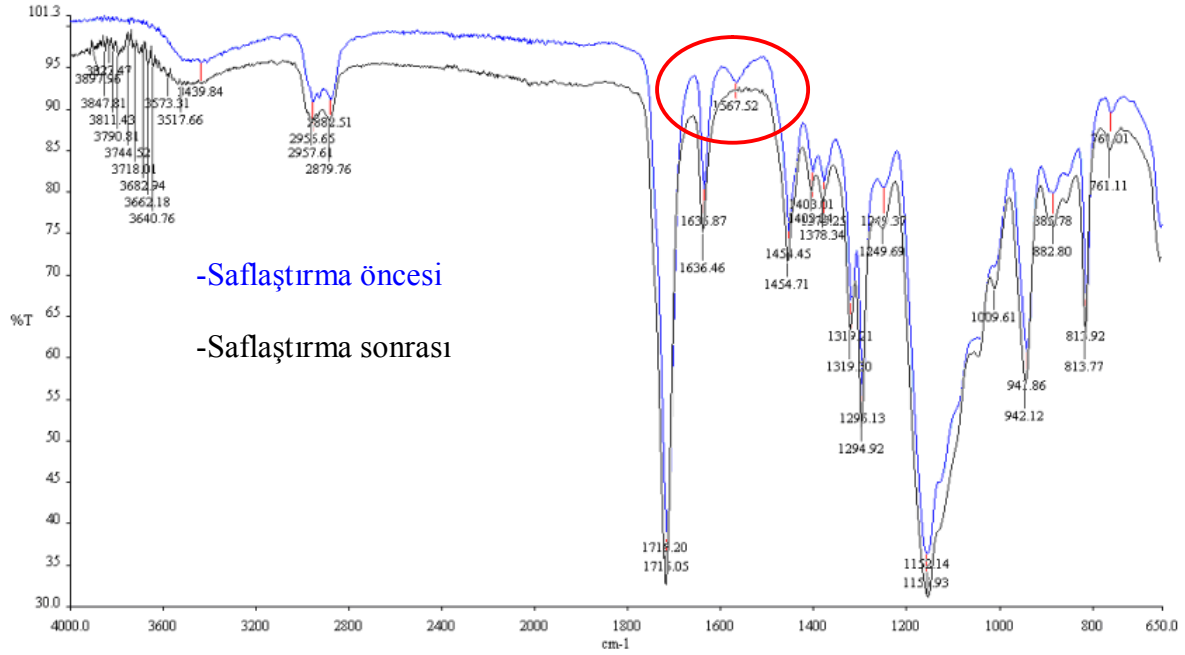
Şekil 8.7 HP1, HP2, HP3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları



Şekil 8.8 HPK1, HPK2, HPK3 adlı numunelerin üç saat sonraki FTIR spektrumları

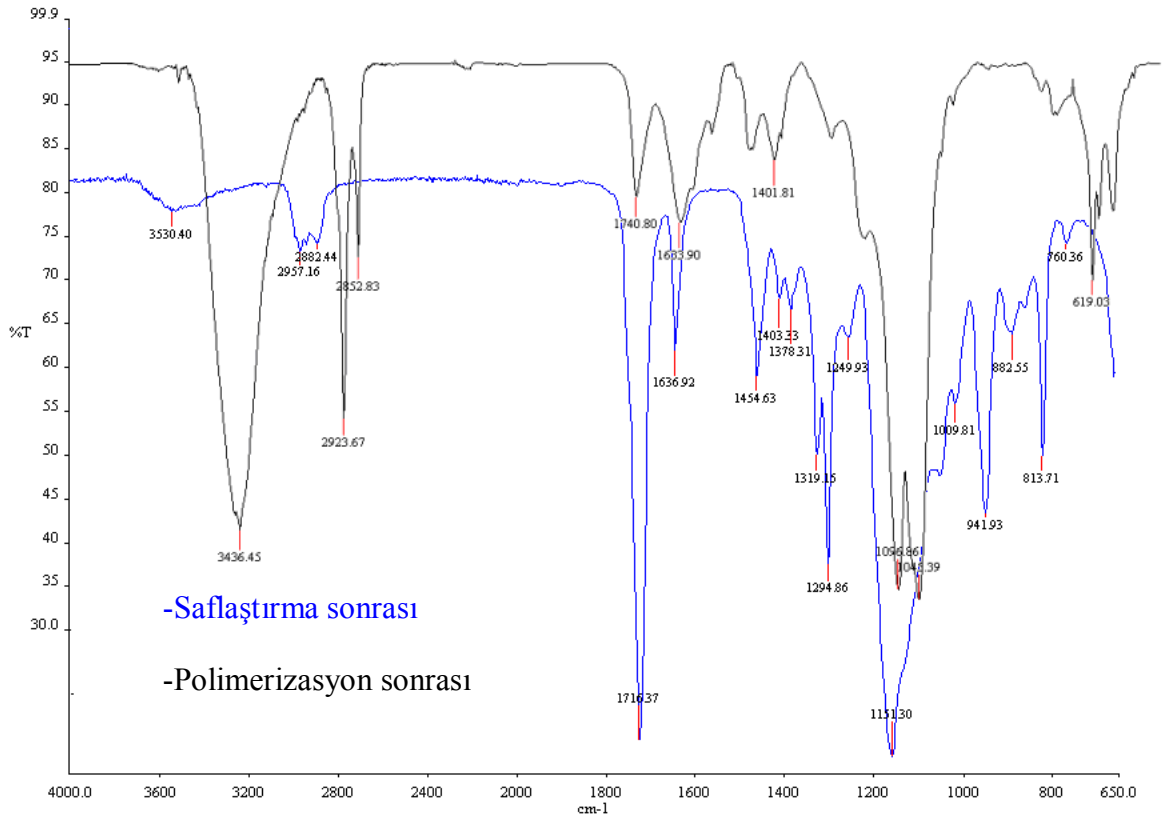
Sentezlenen monomerin trietilaminden nasıl uzaklaştırıldığı Bölüm 7.4'te anlatılmıştır. Sentezlenen monomerin trietilamin katalizöründen uzaklaştırıldığını anlamak için monomerin

FTIR spektrumuna bakılmıştır. Şekil 8.9’da FTIR spektrumlarında $1650-1510\text{ cm}^{-1}$ sekonder amini (trietilamin) gösteren frekans aralığıdır. Saflaştırma işleminden sonra Şekil 8.9’da sekonder amin pikinin yok olduğu görülmektedir. Pikin yok olması katalizörün ortamdaki uzaklaştığını göstermektedir.



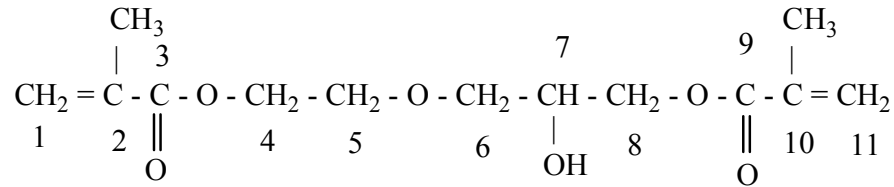
Şekil 8.9 HPK3 saflaştırma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Saflaştırılan numunenin polimerizasyon reaksiyonu benzoil peroksit başlatıcısı ile 80°C 'de su banyosunda 15 mm çapında ve 95 mm uzunluğunda cam deney tüpünde gerçekleştirildi. Üç saat sonunda polimerin yapısı FTIR ile karakterize edildi. Saf olarak elde edilmiş ve polimerleşmiş numunenin FTIR spektrumları Şekil 8.10’da görülmektedir. $1740,80$ ve $1633,90\text{ cm}^{-1}$ ‘de görülen C=O ve C=C bağlarındaki değişim dikkat çekicidir. Aynı zamanda büyüyen $2923,67$ ve $2852,83\text{ cm}^{-1}$ ’deki alifatik C-H pikleri polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

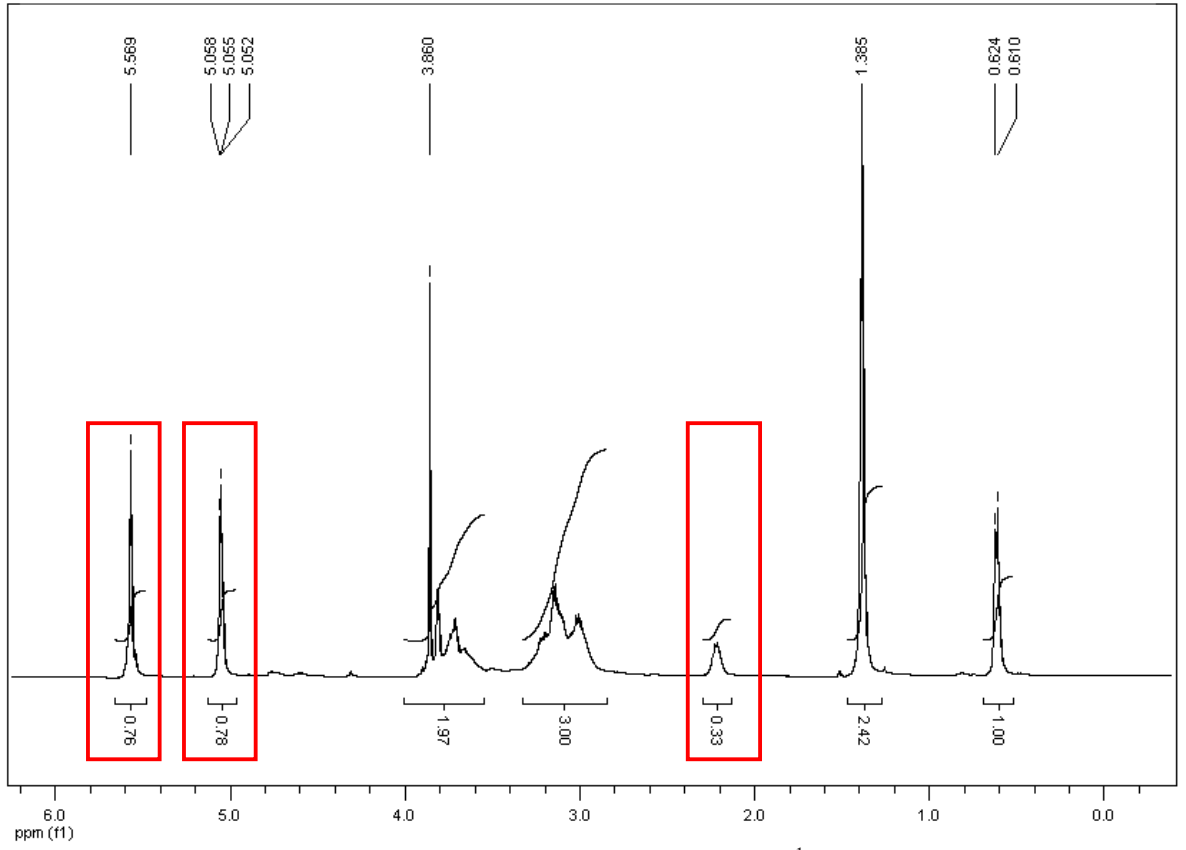


Şekil 8.10 Polimerleştirilen saflaştırılmış numunenin FTIR spektrumu

Bu çalışmada sentezlenen, yapısında iki çifte bağ ve OH fonksiyonel grubu içeren monomerin yapısı ^1H NMR ile doğrulanmıştır. Şekil 8.11’de verilen yapıda 0,624 ve 0,610 ppm’de bulunan ikili pik ve 1,385 ppm’de bulunan tekli pik 2 ve 10 numaralı metil protonlarına aittir. 5,058, 5,055 ve 5,052 ppm’de bulunan üçlü pik ve 5,569 ppm’de bulunan tekli pik 1 ve 11 numaralı CH_2 protonlarına aittir. 3,860 ppm’de bulunan çoklu pik ve 3 civarındaki pik 4, 5, 6, 8 numaralı CH_2 protonlarına aittir. 2,3 ppm civarında bulunan tekli pik 7 numaralı OH grubunu göstermektedir.



Şekil 8.11 Yeni monomerin yapısı



Şekil 8.12 HPK3 kodlu numunenin saflaştırma sonrası $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

KAYNAKLAR

- Arcis, R.W., Lopez-Macipe, A., Toledano, M., Osorio, E., Rodriguez-Clemente, R., Murtra, J., Fanovich, M.A. ve Pascual, C.D., (2002), "Mechanical Properties of Visible Light-Cured Resins Reinforced with Hydroxyapatite for Dental Restoration", *Dent Mater*, 18(1):49-57.
- Aydın, C., Yılmaz, H., Korkmaz, T., Atlı, Y. ve Zan, T., (1998), "Değişik Kron-Köprü Veneer Materyallerinin Sertliklerinin İncelenmesi", *Cumhuriyet Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Dergisi*, 1(2): 93-96.
- Craig, R.G., (2000), "Direct Esthetic Restorative Materials", *Restorative Dental Materials*, 244-267.
- Dayangaç, B., (2000), *Kompozit Rezin Restorasyonlar*, Güneş Kitabevi, Ankara.
- Frankenberger, R. ve Tay, FR., (2005), "Self-etch vs Etch-and-Rinse Adhesives: Effect of Thermo Mechanical Fatigue Loading on Marginal Quality of Bonded Resin Composite Restorations", *Dent Mater*, 21: 397-412.
- Ghaemy, M., Heidaripour, M. ve Barghamadi, M., (2007), "Synthesis, Characterization and Cure Reaction of Methacrylate-Based Multifunctional Monomers for Dental Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 106:1917-1923.
- Gündüz, T., (2005), *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, 9. baskı, Ankara.
- Hickel, R., Dasch, W. ve Janda, R., (1998), "New Direct Restorative Materials", *International Dental Journal*, 48:3-16.
- Hoffman, A.S., (2001), "Hydrogels for Biomedical Applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43: 3-12.
- Işık, F., (2005), "Nanocomposites Based On Blends of Polyethylene", Yüksek Lisans Tezi, Doktora Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University, Ankara.
- Jackson, R.D. ve Morgan, M., (2000), "The New Posterior Resins and a Simplified Placement technique", *JADA*, 131: 375-383.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., (1998), *Kimya, Moleküller, Maddeler ve Değişimler*, Bilim Yayıncılık, 1. cilt, Ankara.
- Lata, M.A. ve Barkmeier, W.W., (1998), "Dental Adhesives in Contemporary Restorative Dentistry", *Dent Clin North Am*, 42:567-577.
- Leinfeder, K.F., (1985), "Composite Resins", *Dent. Clin.North Am.*, 29:359-371.
- Moszner, N., Pavlinec, J., Lamparth, I., Zeuner, F. ve Angermann, J., (2006), "Monomers for Adhesive Polymers, 6^a Synthesis and Radical Polymerisation of 1,3 bis(methacrylamido) propane-2-yl dihydrogen phosphate", *Journal of Applied Polymer Science*, 27:1115-1120.
- Moszner, N. ve Salz, U., (2001), "New Developments of Polymeric Dental Composites"

Prog. Polym.Sci, 26:535-576.

Mou, L., Singh, G. ve Nicholson, J.W., (2000), "Synthesis of a Hydrophilic Phosphonic Acid Monomer for Dental Materials", Dental Biomaterials Department.

Nayır, E., (1999), Dişhekimliği Maddeler Bilgisi, İstanbul Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Yayınları, 7. Baskı, İstanbul.

Ogliari, F., Silva, E., Lima, G., Madruga, F., Henn, S., Bueno, M., Ceschi, M., Petzhold, C. ve Piva, E., (2008), "Synthesis of Phosphate Monomers and Bonding to Dentin: Esterification Methods and Use of Phosphorus Pentoxide", Journal of Dentistry, 36:171-177.

Pashley, D.H., (1992), "The Effects of Acid Etching on the Pulpodentin Complex", Oper. Dent., 17: 229-242.

Peréz, J., P., H., López-Cabarcos, E. ve López-Ruiz, B., (2006), "The Application of Methacrylate-Based Polymers to Enzyme Biosensors", Biomolecular Engineering, 23:233-245.

Schwartz, R.S., Summit, J.B., Robbins, W. ve Santos, J.D., (1996), "Fundamentals of Operative Dentistry" USA: Quintessence Publishing Co, Inc, 141-86.

Swift E.J., Perdigao J. ve Heymann H.O., (1995), "Bonding to Enamel and Dentin: A Brief History and State of the Art", Quint Int, 26:95-110.

Şahin, G., Zıylan, A., Saraylı, Z. ve Avcı, D., (2006), "Synthesis and Photopolymerization of New Dental Monomers from o-hydroxyaryl Phosphonates", Journal Polymer Science, 44:6775-6781.

Uyar, T., (1976), Modern Organik Kimya, Ankara.

Van, Meerbek, B., Landuyt, K.V., De Munck, J., Hashimoto, M., Peumans, M., Lambrechts, P., Yoshida, Y., Inoue, S. ve Suzuki, K., (2005), "Biomat L. Techniquesensitivity of Contemporary Adhesives", Dent. Mater., 24: 1-13.

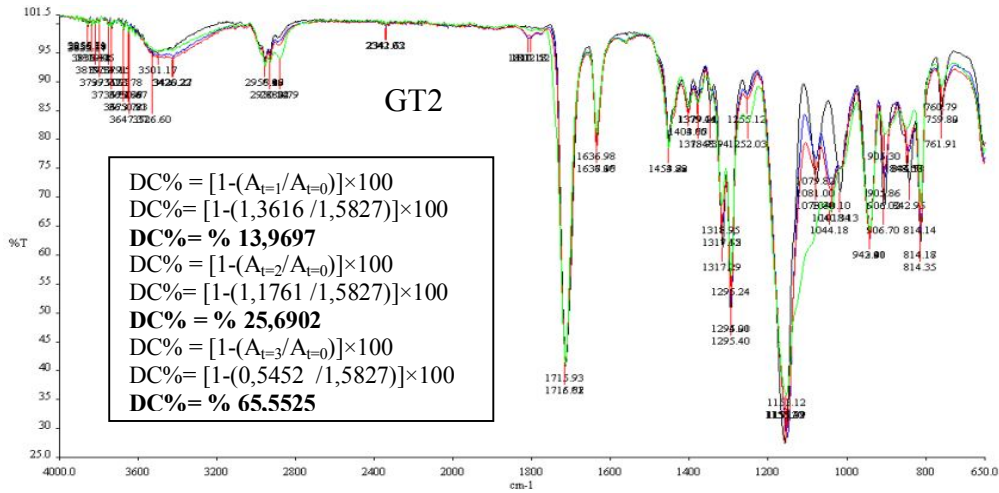
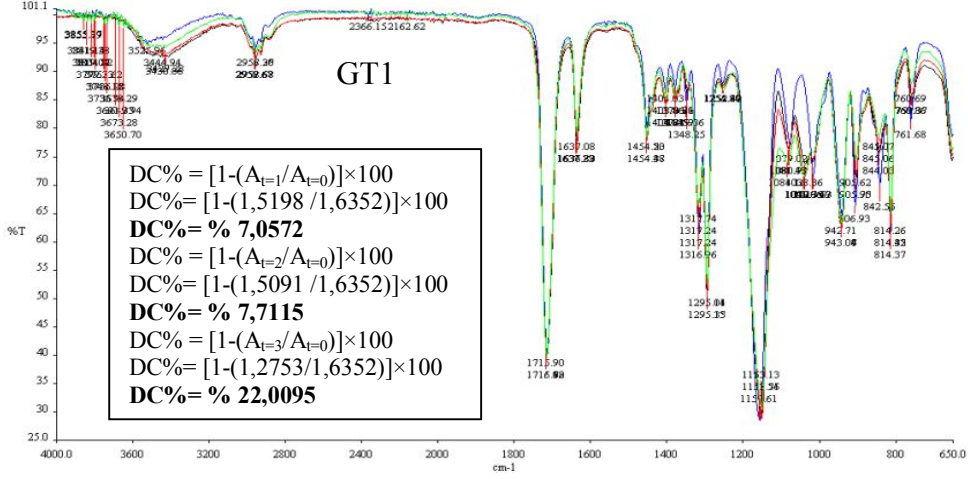
Van Noort, R., (2002), "Introduction to Dental Materials. Hong Kong", Mosby Co Inc, 2nd ed, 96.

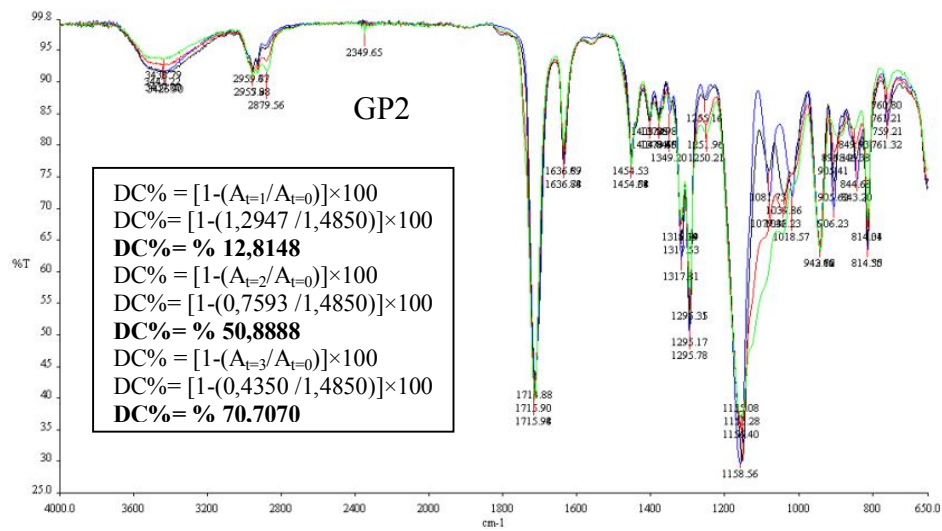
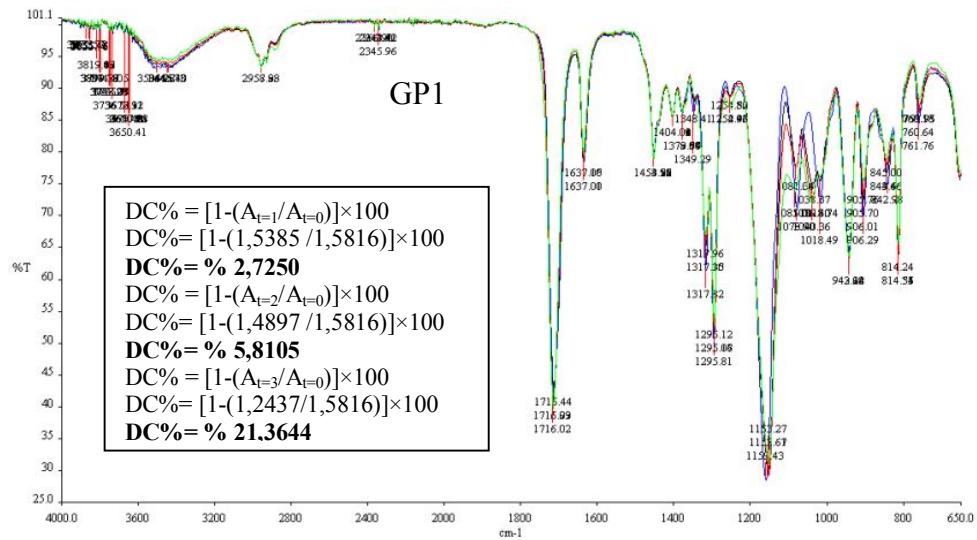
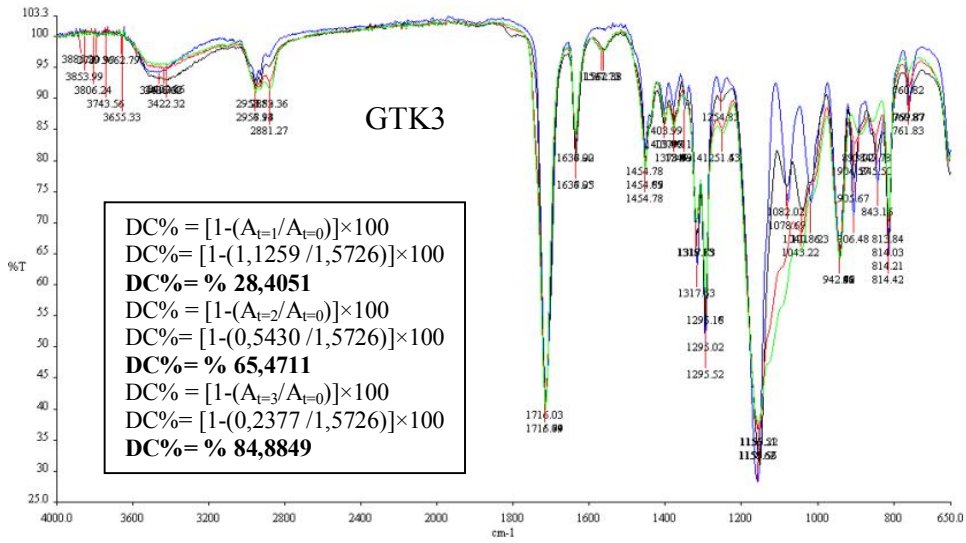
Vijayanand, P.S., Kato S., Satokawa, S. ve Kojima, T., (2007), "Homopolymer and Copolymers of 4-nitro-3-methylphenyl Methacrylate with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties", European Polymer Journal, 43:2046-2056.

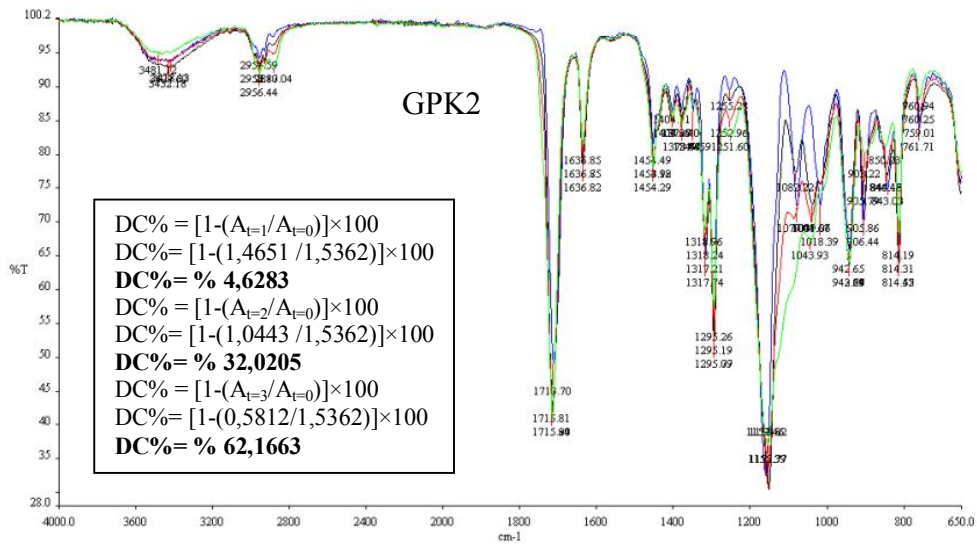
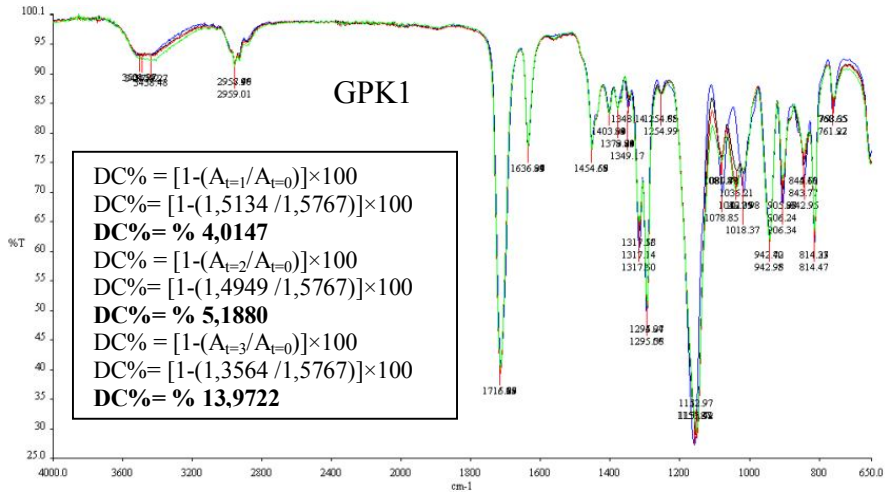
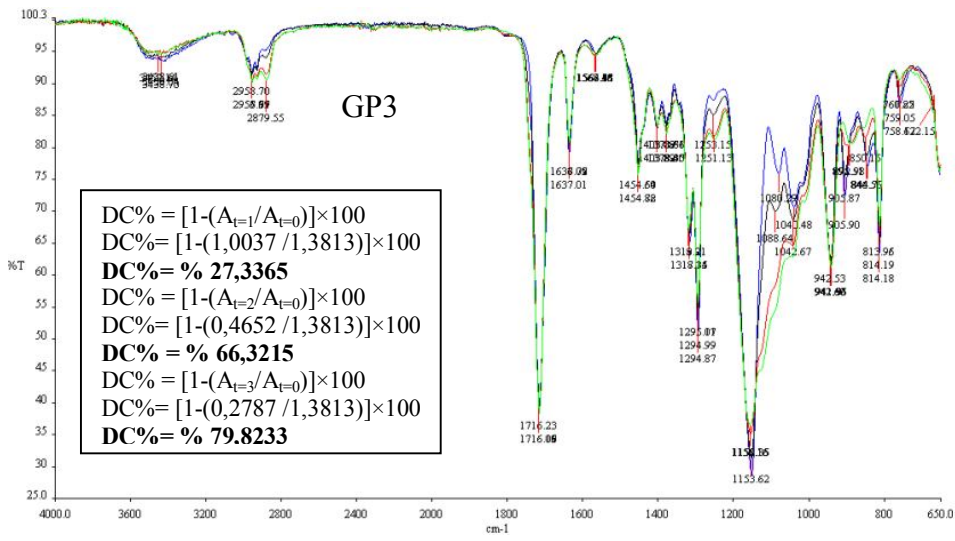
Willems, G., Lambrechts, P., Braem, M. ve Vanherle, G., (1993), "Composite Resins in the 21st Century", Quint. Int., 24 :641-657.

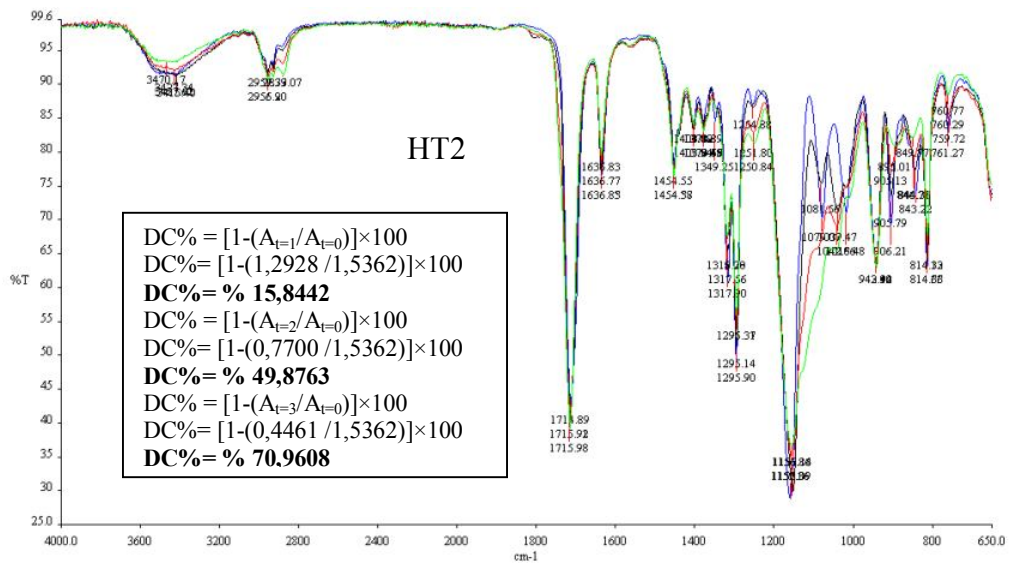
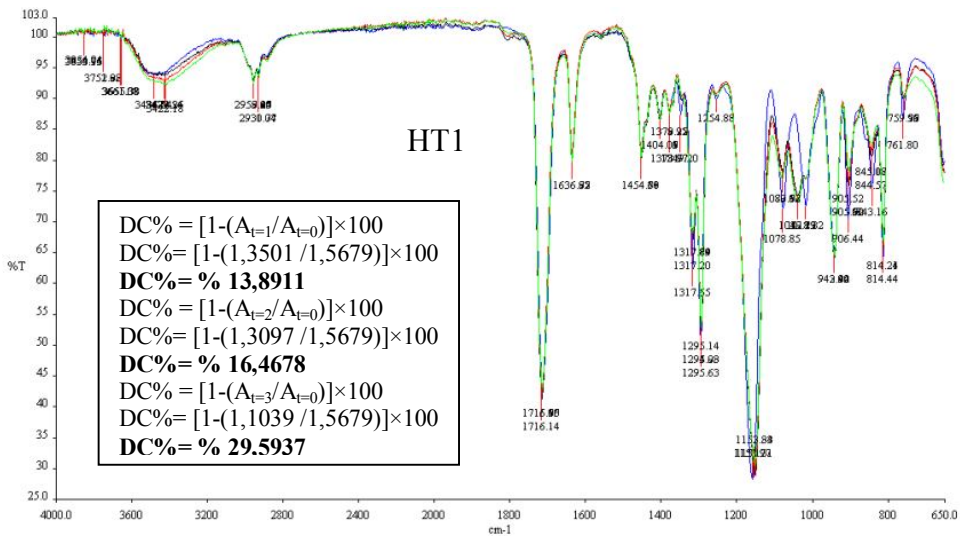
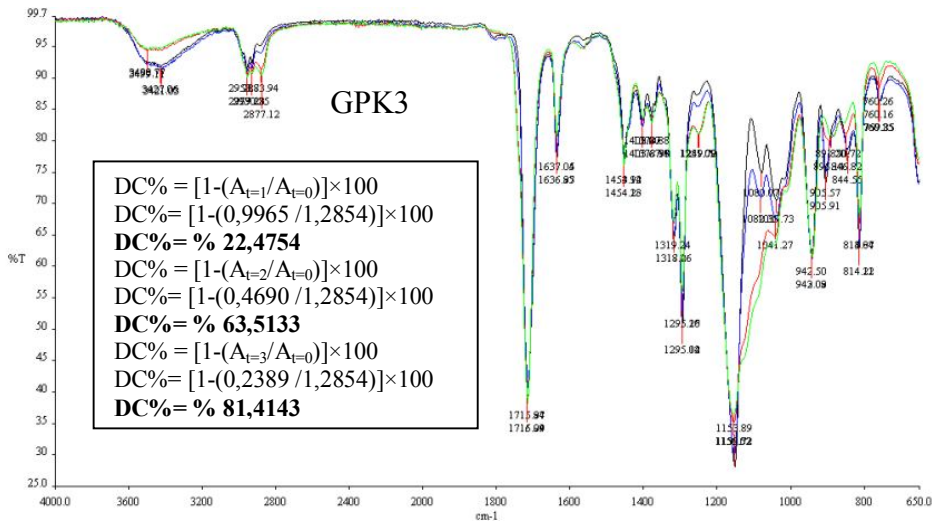
EK-Monomerlerin Dönüşüm Derecelerinin Hesaplanması

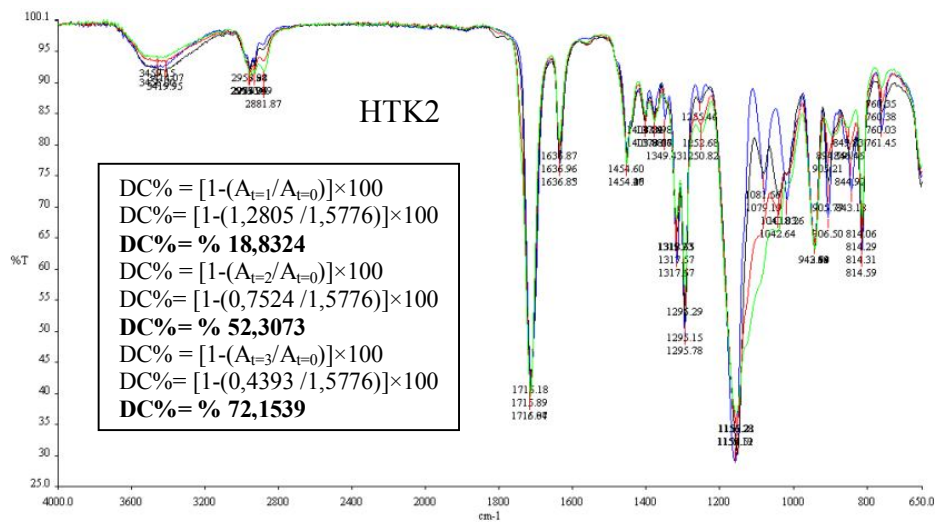
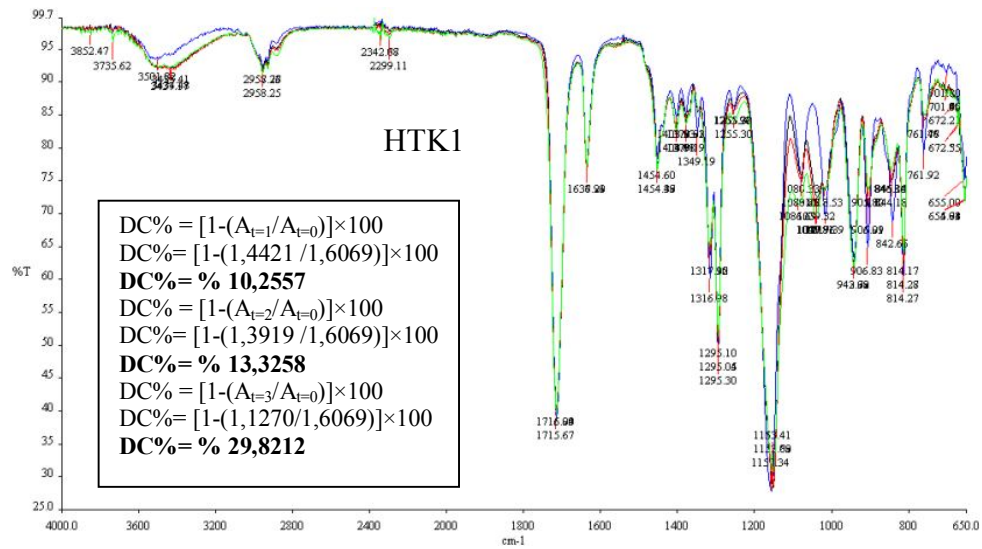
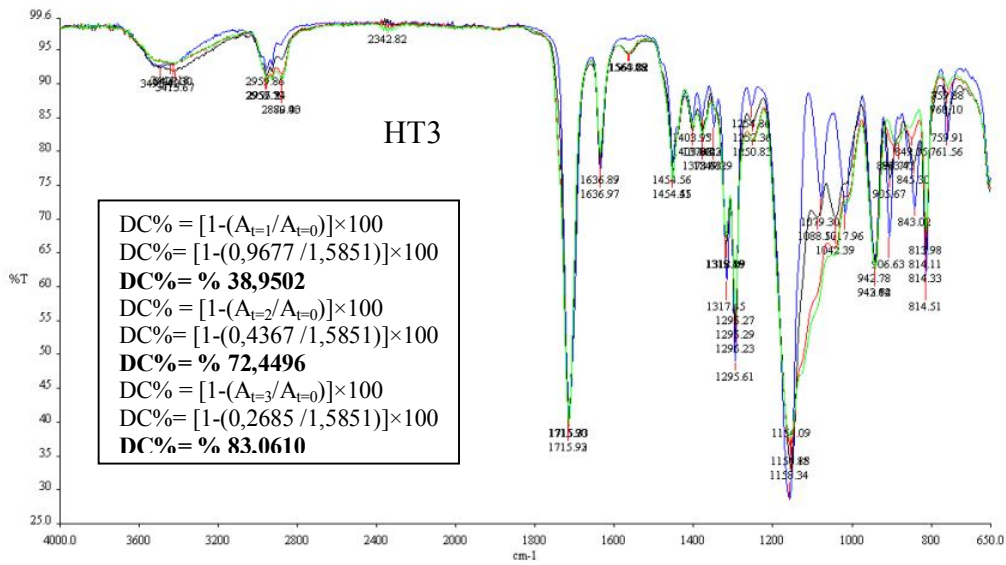
Katalizör miktarı GMA ve HEMA'ya göre hesaplanan numunelerin dönüşüm dereceleri aşağıda verilmiştir.

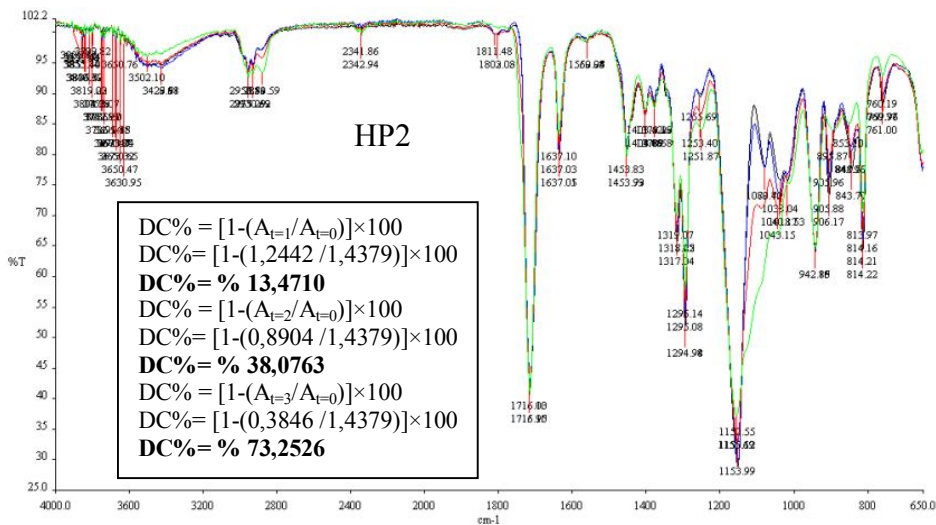
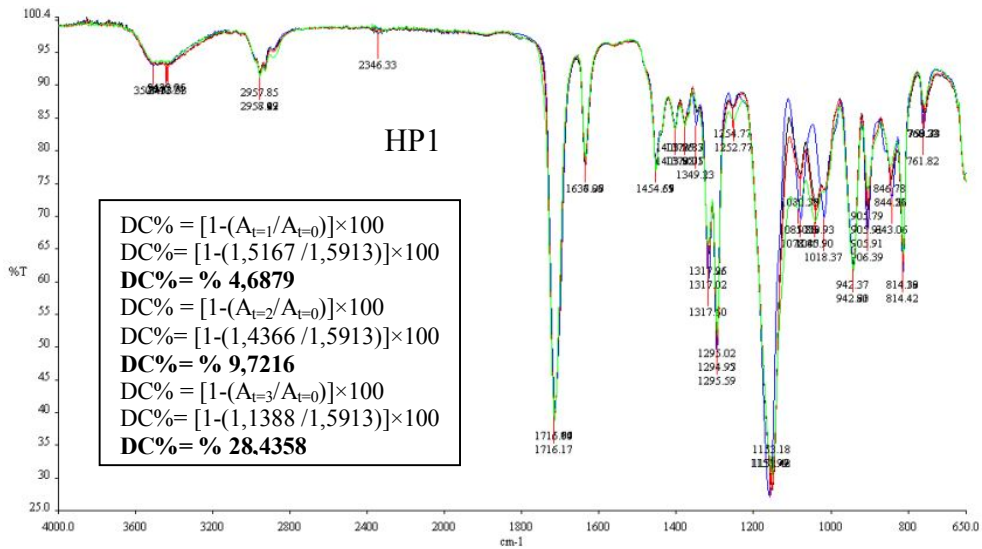
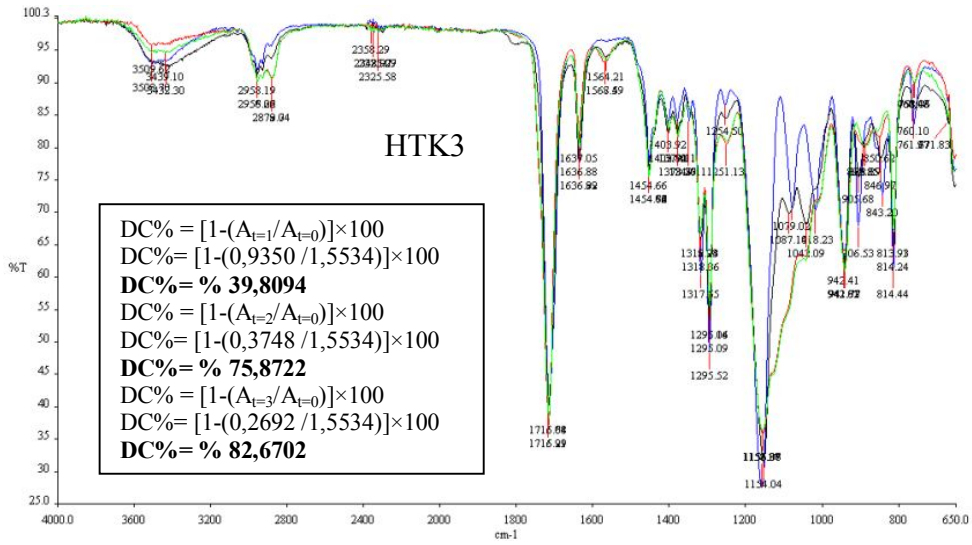


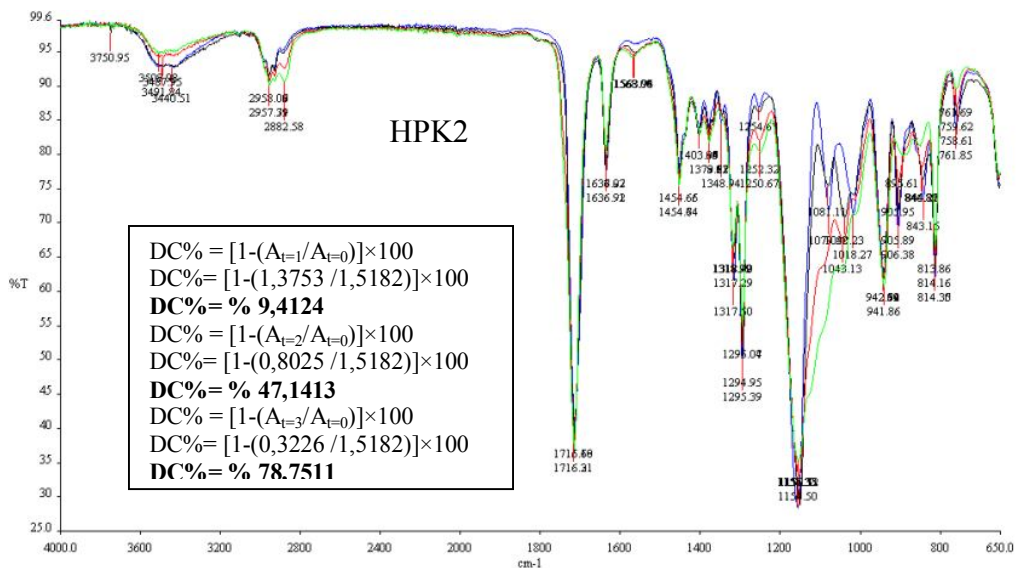
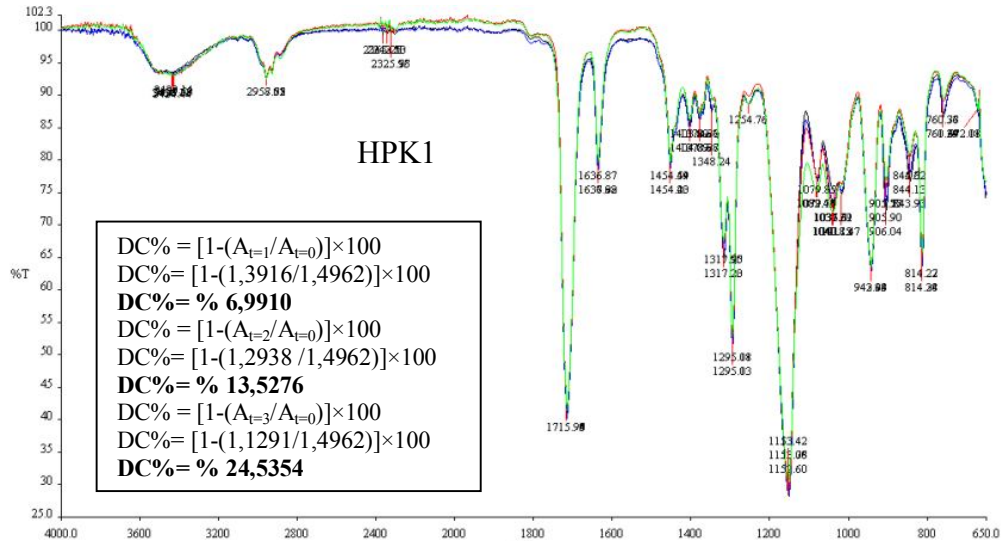
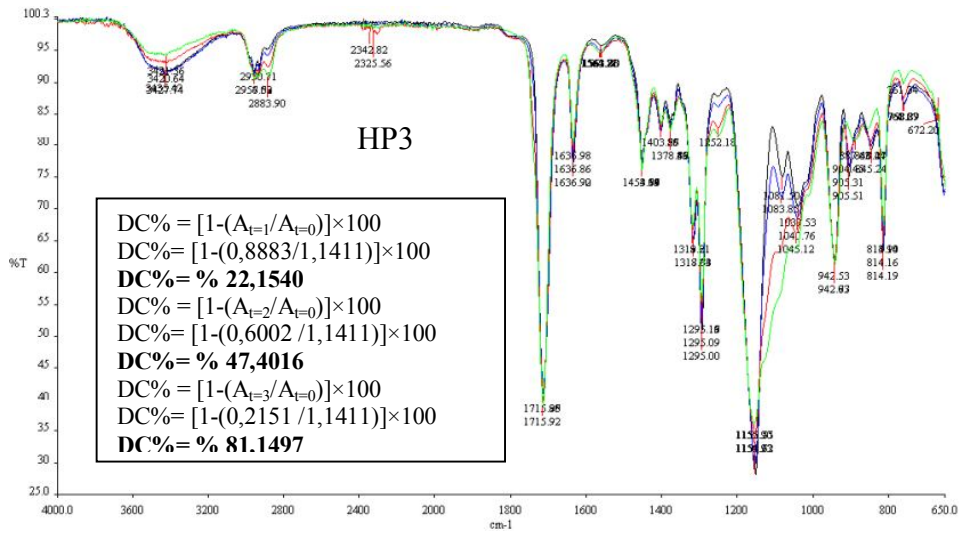


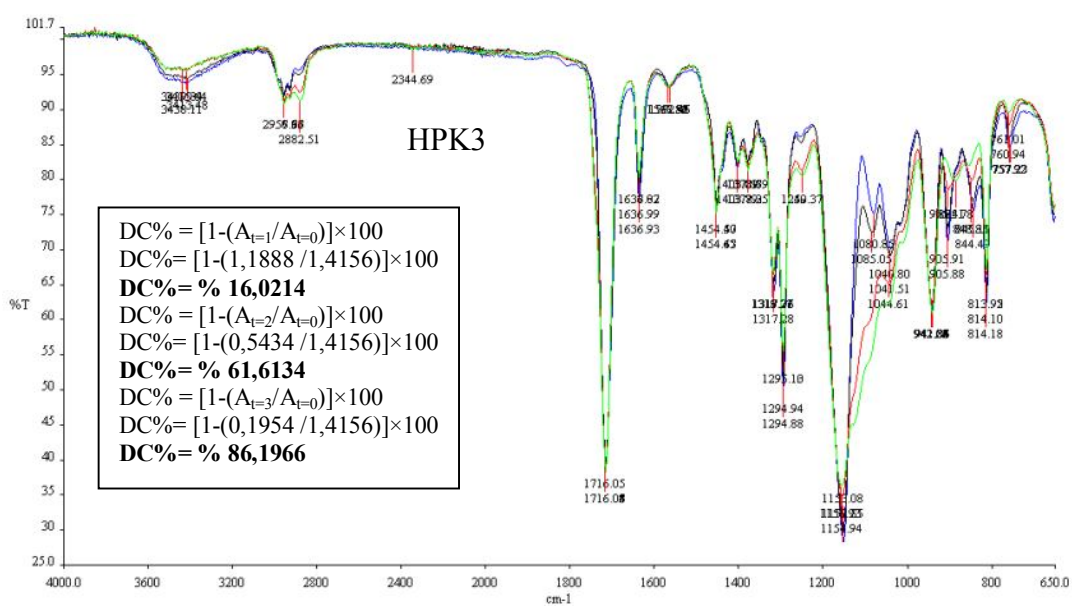












ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 21.02.1984

Doğum yeri Üsküdar

Lise 1995-2002 Yahya Kaptan Anadolu Lisesi

Lisans 2004-2008 Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2009-2011 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurumlar

2006-2007 TÜBİTAK MAM (Staj)

2007-2008 Bayer Türk Kimya Sanayi (Staj)

2007-2008 Lafarge Aslan Çimento (Staj)

