

**T.C.**

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ POLİSPİROASETALLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Gökhan AKBULUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2010**

**T.C.**

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ POLİSPİROASETALLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Gökhan AKBULUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**

**Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ**

**GEBZE**



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ  
ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JÜRİ ONAY FORMU

### JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN): Doç Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE: Doç. Dr. Sedef TUNÇA GEDİK

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22./02./2010 tarih ve 2010/...12. sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 26./02./2010 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi ..Gökhan AKBULUT.....'ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu ...../...../..... tarih ve ...../...../..... sayılı kararıyla .....Kimya.....Anabilim Dalında Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI:** YENİ POLİSİROASETALLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**YAZAR ADI:** Gökhan AKBULUT

Spiropolimerler; oldukça rigid olmaları, kimyasal ve termal stabilitelerinin yüksek oluşu sebebiyle ilgi çekmektedirler ve yüksek performanslı polimerler olarak adlandırılmaktadırlar. Bunun sebebi ise molekül ağırlığında azalma meydana gelebilmesi için aynı halkalı yapıda iki kovalent bağın kırılması gerekmektedir.

Genel olarak, spiroasetal ünitesine sahip olan polimerler; mükemmel transparanlık ve mekanik dayanıklılığa, iyi sertliğe, suya ve ısıya karşı dayanıklılığa sahip polimerlerdir. Böylece bu tip polimerler çok fonksiyonlu olarak değerlendirilmekte, ısı ve gerilmeye dayanıklı materyaller olarak pek çok uygulama alanı bulabilmektedirler.

Bu tez çalışmasının amacı; merdiven polimerlerin alt basamağı olan spiropolimerlerden yeni bir seri sentezlenmesi ve sentezlenen bu polimerlerin karakterizasyonlarının yapılmasıdır. Bu amaçla öncelikle multi hidroksi fonksiyonlu monomerler sentezlenerek karakterize edildi ve monomerlerin sikloheksandikarbaldehit ile kondenzasyonundan yeni polispiroasetaller sentezlendi. Polimerlerin yapısını anlamak amacıyla ayrıca model bileşikler de sentezlenerek karakterize edildi. Sentezlenen polimerler; FTIR, katı hal <sup>13</sup>C NMR, TGA ve DSC yöntemleri ile karakterize edildi.

Bu proje kapsamında sentezlenen polimerler ısıl ve kimyasal olarak oldukça stabildirler. Polimerler hekzafloroizopropanolde (HFIP) çözünebilmektedirler.

## SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW POLYSPIROACETALS INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

**NAME OF AUTHOR:** Gökhan AKBULUT

Spiro polymers are of interest as high performance materials due to their great rigidity and high thermal and chemical stability which arises because mass deterioration requires the scission of two covalent bonds within the same cyclic subunit.

In general, polymers having spiroacetal units exhibit excellent transparency, excellent mechanical strength, good hardness and heat and water resistance. Therefore, the class of polymers is considered to be multi-functional, and they can be used as heat and strain resistant materials in many applications.

The main goal of this thesis is synthesizing and characterization of new series spiropolymers which are subclass of ladder polymers. For this purpose, new multihydroxy functional monomers have been synthesized and the condensation of these monomers with cyclohexanedicarbaldehyde to give new spiropolymers. In order to understand polymer structure, the model compounds of each polymer have been synthesized and characterized. Synthesized polymers have been characterized by FTIR, solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR, TGA and DSC methods.

Synthesized spiropolymers are thermally stable and have high degree of chemical stability. They are soluble in hexafluoroisopropanol (HFIP).

## TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Hayal Bülbül SÖNMEZ'e,

Laboratuvarda geçirdiğim çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım F. Gönül KULOĞLU, Köksal KARADAĞ ve diğer arkadaşlarıma,

Tez süresince benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Şubat 2010

Gökhan AKBULUT

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

<b>ÖZET</b>	<b>iv</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>v</b>
<b>TEŞEKKÜRLER</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b>	<b>vii</b>
<b>KISALTMALAR</b>	<b>xi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>xii</b>
<b>ŞEMALAR DİZİNİ</b>	<b>xv</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b>	<b>xvi</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	<b>3</b>
2.1. Polimer Hakkında Genel Bilgi	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırma	4
2.2.2. Doğada Bulunuşlarına Göre Sınıflandırma	4
2.2.3. Polimerizasyon Tekniğine Göre Sınıflandırma	5
2.2.4. Yapılarına Göre Sınıflandırma	6
2.3. Merdiven Polimerler	8
2.3.1. Spiro Polimerler	10
<b>3. DENEYSEL KISIM</b>	<b>14</b>
3.1. Kullanılan Maddeler	14
3.2. Kullanılan Cihazlar	14
3.3. Monomerlerin Sentezlenmesi	14

3.3.1. Sikloheksan 1,4 Dikarbaldehit Monomerinin (DKA) Sentezi	15
3.3.2. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanol (TMCOL) Monomerinin Sentezi	16
3.3.3. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Siklopentanon (TMCP) Monomerinin Sentezi	17
3.3.4. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanon (TMCO) Monomerinin Sentezi	17
3.3.5. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksan (TMC) Monomerinin Sentezi	18
3.4. Modellerin Sentezlenmesi	18
3.4.1. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraoksadispiro [5,1,5,3] heksadekan 7 ol Model Bileşiminin (Model 1) Sentezi	19
3.4.2. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraokzadispiro [5,1,5,2] pentadekan 7 on Model Bileşiminin (Model 2) Sentezi	20
3.4.3. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraokzadispiro [5,1,5,2] heksadekan 7 on Model Bileşiminin (Model 3) Sentezi	21
3.4.4. 3,12 Disikloheksil 2,4,11,13 Tetraokzadispiro [5,2,5,2] heksadekan Model Bileşiminin (Model 4) Sentezi	22
3.4.5. 3,9 Disikloheksil 2,4,8,10 Tetraokzadispiro [5,5] undekan Model Bileşiminin (Model 5) Sentezi	23
3.5. Polimerlerin Sentezlenmesi	24
3.5.1. TMCOL - DKA Polimerinin (Pol 1) Sentezlenmesi	24
3.5.2. TMCP - DKA Polimerinin (Pol 2) Sentezlenmesi	24
3.5.3. TMCO - DKA Polimerinin (Pol 3) Sentezlenmesi	25
3.5.4. TMC - DKA Polimerinin (Pol 4) Sentezlenmesi	26
3.5.5. ERYT - DKA Polimerinin (Pol 5) Sentezlenmesi	26
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>28</b>
4.1. Monomerlerin Karakterizasyon	28
4.1.1. DKA Monomerinin Karakterizasyonu	28
4.1.2. TMCOL Monomerinin Karakterizasyonu	30

4.1.3. TMCP Monomerinin Karakterizasyonu	32
4.1.4. TMCO Monomerinin Karakterizasyonu	34
4.1.5. TMC Monomerinin Karakterizasyonu	36
4.2. Model Bileşiklerinin Karakterizasyonu	39
4.2.1. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraoksadispiro [5,1,5,3] hegzadekan 7 ol Model Bileşiğinin (Model 1) Karakterizasyonu	39
4.2.2. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraokzadispiro [5,1,5,2] pentadekan 7 on Model Bileşiğinin (Model 2) Karakterizasyonu	42
4.2.3. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraokzadispiro [5,1,5,2] hegzadekan 7 on Model Bileşiğinin (Model 3) Karakterizasyonu	45
4.2.4. 3,12 Disikloheksil 2,4,11,13 Tetraokzadispiro [5,2,5,2] hegzadekan Model Bileşiğinin (Model 4) Karakterizasyonu	48
4.2.5. 3,9 Disikloheksil 2,4,8,10 Tetraokzadispiro [5,5] undekan Model Bileşiğinin (Model 5) Karakterizasyonu	50
4.2.6. Model Bileşiklerin Çözünürlük Tablosu	53
4.3. Polimerlerin Karakterizasyonu	54
4.3.1. TMCOL - DKA Polimerinin (Pol 1) Karakterizasyonu	54
4.3.2. TMCP - DKA Polimerinin (Pol 2) Karakterizasyonu	56
4.3.3. TMCO - DKA Polimerinin (Pol 3) Karakterizasyonu	59
4.3.4. TMC - DKA Polimerinin (Pol 4) Karakterizasyonu	61
4.3.5. ERYT - DKA Polimerinin (Pol 5) Karakterizasyonu	63
<b>5. SONUÇ</b>	<b>67</b>
5.1. Polimerlerin Çözünürlükleri	69
5.2. Polimerlerin Isısal Özellikleri	70
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>76</b>

## KISALTMALAR

<b>LPPPs:</b>	Poli (para-fenilen)
<b>TTSBI:</b>	5,5,6,6 tetrahidroksi 3,3,3,3 tetrametilspirobisindane
<b>DCTB:</b>	1,4 disiyanotetraflorobenzen
<b>Tg:</b>	Camsı geiş sıcaklığı
<b>Tm:</b>	Erime sıcaklığı
<b>TEMPO:</b>	1,1,1,3,3,3 Hekzafluoro 2 propanol
<b>DMSO:</b>	Dimetilsülfoksit
<b>NMP:</b>	N-metil 2 piroolidon
<b>DMF:</b>	N,N-Dimetilformamid
<b>TMCOL:</b>	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol
<b>TMCP:</b>	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon
<b>TMCO:</b>	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon
<b>TMC:</b>	1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan
<b>DKA:</b>	Sikloheksan 1,4 dikarbaldehit
<b>ERYT:</b>	Pentaeritritol
<b>THF:</b>	Tetrahidrofuran
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:</b>	Diklorometan
<b>HFIP:</b>	Hekzafluoroizopropanol
<b>KBr:</b>	Potasyum Bromür

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa No:</u>
4.1: DKA monomerinin FTIR spektrumu	28
4.2: DKA monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> )	29
4.3: DKA monomerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> )	29
4.4: TMCOL monomerinin FTIR spektrumu	30
4.5: TMCOL monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (DMSO)	31
4.6: TMCOL monomerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (DMSO)	31
4.7: TMCOL monomerinin kütle spektrumu	32
4.8: TMCP monomerinin FTIR spektrumu	32
4.9: TMCP monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (DMSO)	33
4.10: TMCP monomerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (DMSO)	33
4.11: TMCP monomerinin kütle spektrumu	34
4.12: TMCO monomerinin FTIR spektrumu	35
4.13: TMCO monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (DMSO)	35
4.14: TMCO monomerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (DMSO)	36
4.15: TMCO monomerinin kütle spektrumu	36
4.16: TMC monomerinin FTIR spektrumu	37
4.17: TMC monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (DMSO)	38
4.18: TMC monomerinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu (DMSO)	38
4.19: TMC monomerinin kütle spektrumu	39
4.20: 3,11 disiklohekzil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin ( <b>Model 1</b> ) FTIR spektrumu	39
4.21: 3,11 disiklohekzil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin ( <b>Model 1</b> ) <sup>1</sup> H NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> )	40
4.22: 3,11 disiklohekzil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] heptadekan 7 ol model bileşiğinin ( <b>Model 1</b> ) <sup>13</sup> C NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> )	41
4.23: 3,11 disiklohekzil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin ( <b>Model 1</b> ) kütle spektrumu	41
4.24: 3,11 disiklohekzil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7 on model molekülünün ( <b>Model 2</b> ) FTIR spektrumu	42

4.25:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7 on model molekülünün ( <b>Model 2</b> ) $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	43
4.26:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7 on model molekülünün ( <b>Model 2</b> ) $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	43
4.27:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7 on model molekülünün ( <b>Model 2</b> ) kütle spektrumu	44
4.28:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5,1,5,3] pentadekan 7 on model molekülünün ( <b>Model 2</b> ) XRD spektrumu	45
4.29:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 on model bileşiğinin ( <b>Model 3</b> ) FTIR spektrumu	46
4.30:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 on model bileşiğinin ( <b>Model 3</b> ) $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	46
4.31:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 on model bileşiğinin ( <b>Model 3</b> ) $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	47
4.32:	3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 on model bileşiğinin ( <b>Model 3</b> ) kütle spektrumu	47
4.33:	3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin ( <b>Model 4</b> ) FTIR spektrumu	48
4.34:	3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin ( <b>Model 4</b> ) $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	49
4.35:	3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin ( <b>Model 4</b> ) $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	49
4.36:	3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin ( <b>Model 4</b> ) kütle spektrumu	50
4.37:	3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiğinin ( <b>Model 5</b> ) FTIR spektrumu	51
4.38:	3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model molekülünün ( <b>Model 5</b> ) $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	51
4.39:	3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model molekülünün ( <b>Model 5</b> ) $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )	52
4.40:	3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiğinin ( <b>Model 5</b> ) kütle spektrumu	52

<b>4.41:</b> TMCOL - DKA polimerinin ( <b>Pol 1</b> ) FTIR spektrumu	54
<b>4.42:</b> TMCOL - DKA polimerinin ( <b>Pol 1</b> ) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumu	55
<b>4.43:</b> TMCOL - DKA polimerinin ( <b>Pol 1</b> ) katı hal <sup>13</sup> C NMR spektrumu	55
<b>4.44:</b> TMCOL - DKA polimerinin ( <b>Pol 1</b> ) TGA termogramı	56
<b>4.45:</b> TMCP - DKA polimerinin ( <b>Pol 2</b> ) FTIR spektrumu	57
<b>4.46:</b> TMCP - DKA polimerinin ( <b>Pol 2</b> ) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumu	57
<b>4.47:</b> TMCP - DKA polimerinin ( <b>Pol 2</b> ) katı hal <sup>13</sup> C NMR spektrumu	58
<b>4.48:</b> TMCP - DKA polimerinin ( <b>Pol 2</b> ) TGA termogramı	58
<b>4.49:</b> TMCO - DKA polimerinin ( <b>Pol 3</b> ) FTIR spektrumu	59
<b>4.50:</b> TMCO - DKA polimerinin ( <b>Pol 3</b> ) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumu	60
<b>4.51:</b> TMCO - DKA polimerinin ( <b>Pol 3</b> ) katı hal <sup>13</sup> C NMR spektrumu	60
<b>4.52:</b> TMCO - DKA polimerinin ( <b>Pol 3</b> ) TGA termogramı	61
<b>4.53:</b> TMC - DKA polimerinin ( <b>Pol 4</b> ) FTIR spektrumu	61
<b>4.54:</b> TMC - DKA polimeri ( <b>Pol 4</b> ) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumları	62
<b>4.55:</b> TMC - DKA polimerinin ( <b>Pol 4</b> ) katı hal <sup>13</sup> C NMR spektrumu	62
<b>4.56:</b> TMC - DKA polimerinin ( <b>Pol 4</b> ) TGA termogramı	63
<b>4.57:</b> ERYT - DKA polimerinin ( <b>Pol 5</b> ) FTIR spektrumu	64
<b>4.58:</b> ERYT - DKA polimerinin ( <b>Pol 5</b> ) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumu	64
<b>4.59:</b> ERYT - DKA polimerinin ( <b>Pol 5</b> ) katı hal <sup>13</sup> C NMR spektrumu	65
<b>4.60:</b> ERYT - DKA polimerinin ( <b>Pol 5</b> ) TGA termogramı	65
<b>5.1:</b> Polimerlerin TGA termogramlarının karşılaştırılması	71
<b>5.2:</b> Pol 4(a) ve Pol 5(b)'nin XRD spektrumları	72

## ŞEMALAR DİZİNİ

<u>Sema No:</u>	<u>Sayfa No:</u>
2.1: Doğrusal polimer	7
2.2: Dallanmış polimer	7
2.3: Çapraz bağlı polimer	8
2.4: Merdiven polimerlerin basit gösterimi	8
2.5: Merdiven polimerlerin temel yapısı	9
2.6: 2 vinil 1,3 bütadien ve hidrokinon arasındaki polimerizasyon	9
2.7: 1,4 sikloheksandion ve pentaeritritol arasındaki polimerizasyon	11
2.8: Polispiroasetallerin genel yapısı	12
2.9: Polispiroketallerin genel yapısı	13
2.10: Spiroortokarbonatların genel yapısı	13
3.1: DKA monomerinin sentezlenmesi	15
3.2: Aldehitin saflaştırılması	16
3.3: TMCOL monomerinin sentezlenmesi	16
3.4: TMCP monomerinin sentezlenmesi	17
3.5: TMCO monomerinin sentezlenmesi	17
3.6: TMC monomerinin sentezlenmesi	18
3.7: 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin ( <b>Model 1</b> ) sentez reaksiyonu	19
3.8: 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7 on model bileşiğinin ( <b>Model 2</b> ) sentez reaksiyonu	20
3.9: 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 on model bileşiğinin ( <b>Model 3</b> ) sentez reaksiyonu	21
3.10: 3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin ( <b>Model 4</b> ) sentez reaksiyonu	22
3.11: 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiğinin ( <b>Model 5</b> ) sentez reaksiyonu	23
3.12: TMCOL - DKA ( <b>Pol 1</b> ) polimerizasyon reaksiyonu	24
3.13: TMCP - DKA ( <b>Pol 2</b> ) polimerizasyon reaksiyonu	25
3.14: TMCO - DKA ( <b>Pol 3</b> ) polimerizasyon reaksiyonu	25

<b>3.15:</b> TMC - DKA ( <b>Pol 4</b> ) polimerizasyon reaksiyonu	26
<b>3.16:</b> ERYT - DKA ( <b>Pol 5</b> ) polimerizasyon reaksiyonu	26
<b>5.1:</b> Sentezlenen spiro modellerin genel reaksiyon şeması	67
<b>5.2:</b> Sentezlenen spiro polimerlerin genel reaksiyon şeması	68

# TABLolar DİZİNİ

**Tablo No:****Sayfa No:****4.1:** Modellerin Çözünürlük Testleri

53

**4.2:** Polimerlerin Çözünürlük Testleri

70

# 1. GİRİŞ

Merdiven polimerler; tekrar eden birimlerden oluşan paralel zincirlerin birbirlerine bağlanması ve böylelikle merdiven yapı görünümünde olmasından dolayı “merdiven” olarak adlandırılır.

Merdiven polimerler; sert yapıları, düşük rotasyon özelliği ve yüksek termal dayanıklılığı ile büyük ilgi çekmekte ve bu konudaki araştırmaların önemi giderek daha da artmaktadır. Polimer ve kopolimerleri madde kaplamada, kompozit yapımında, enjeksiyon maddelerinde, dolgu maddesi olarak tıpta, dişçilikte ve ayrıca boya-yapıştırıcı gibi maddelerde kullanılabilir.

Spiropolimerler, merdiven polimerlerin alt sınıfı olup komşu halkalı yapılar ortak bir atom paylaşırlar. Bununla birlikte moleküler ağırlığında azalma olması için iki farklı bağ kırımına gerek olduğundan kimyasal ve termal dayanıklıkları diğer polimerlerle karşılaştırıldıklarında daha iyidir.

Merdiven polimerler ilk kez 1954 yılında Bailey ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Oluşan spiro polimer 2 vinil 1,3 bütadien benzokinonun reaksiyonu ile elde edilmiştir. Başlangıçta hiçbir çözücüde çözünmediği için ilgi çekmemiştir. Daha sonra sikloheksandion ve pentaeritrolün kondenzasyon polimerizasyonu ile beyaz renkte spiropolimerler elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan su, reaksiyon ortamından azeotropik distilasyon tekniği kullanılarak ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Oluşan polimer 350°C'nin altında erimiş ve yapısında bozunma gözlenmemiştir. Polimer hekzafloroizopropanol (HFIP) hariç hiçbir organik çözücüde çözünmezken, derişik sülfirik asit içerisinde degradasyon ile çözüldüğü gözlenmiştir.

Grubumuzun daha önceki çalışmasında teraftalaldehit ile 1,1,4,4 tetrakishidroksimetilsikloheksanın asit katalizörlüğünde toluendeki reaksiyonundan termal olarak stabil yeni spiropolimer sentezlenmiştir [Sönmez, 2004]. Bu polimerin ayrıca model bileşiği de sentezlenmiş ve X-ray yapı analizi ile bileşik aydınlatılmıştır. Elde edilen bu polimerin karakterizasyonu sırasında polimerin

hiçbir klasik organik solventte çözünmez iken HFIP içerisinde çözüldüğü gözlenmiştir. Termal incelemeler yapıldığında erime noktası ( $T_m$ ) ve camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gözlenemezken, oldukça kararlı olan polimerde 360 °C'de sadece %3'lük bir ağırlık azalması gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında yeni bir seri spiro modeller ve bu modellerin polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen modeller FTIR,  $^{13}C$  NMR,  $^1H$  NMR ve kütle spektroskopisi ile yapıları aydınlatılmış, böylelikle polimerlerin yapıları ve moleküllerin dizilişleri hakkında ön bilgi edinilmiştir. Sentezlenen polimerler ise yüksek termal ve kimyasal dayanıklılığa sahiptir ve çözücülerde çözünmediği gözlenmiştir. Diğer taraftan HFIP spiro polimerler için karakteristik çözücü olduğundan, sentezlenen bütün spiro polimerler bu çözücü içerisinde çözülmüştür. Sentezlenen polimerler; FTIR ve katı hal  $^{13}C$  NMR ölçüm teknikleri ile yapıları aydınlatılmış, TGA ve DSC ile termal özellikleri incelenmiştir.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1 Polimer Hakkında Genel Bilgi**

Polimerler zamanın başlangıcı ile birlikte bizimle birlikte ve yaşamın temelini oluştururlar. Tüm yaşayan organizmalar polimerlerden oluşur. Ancak polimerlerin tam olarak anlaşılması 20. yy'da plastiğin sentezlenmesi ile başlamıştır. Bugün polimerik maddeler ile hayatımızın her yerinde karşılaşmaktayız. Polimerlerin bulunmadığı bir dünyada, sahip olduğumuz lüks ve rahatlığı hayal edebilmek güçtür [Ebewele, 2000].

Polimer kelimesi, Klasik Yunancadaki çok anlamına gelen poly ve parça anlamına gelen meros kelimelerinden türetilmiştir [Seymour and Carraher, 1981]. Polimerler çok sayıda küçük moleküllerin bağ oluşturup bir araya gelmesi sonucu oluşan makromoleküllerdir. Polimerleri oluşturan küçük moleküllere monomer, bu sırada gerçekleşen reaksiyona ise polimerizasyon denir. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce veya daha fazla monomer birleşerek bulunabilir [O'dian, 2004]. Polimerler kovalent özellik gösteren moleküllerdir.

Polimerlerin makromoleküllerden oluştuğunu ilk kez 1920 yılında Herman Staudinger, polistiren ve polioksümetilen için uzun zincirli molekül formülleri ile iddia etti. Ayrıca Staudinger ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerindeki etkisini tanımlamıştır [Baysal, 1981]. Staudinger bu çalışmaları ile 1953 yılında kimya dalında Nobel ödülünü almıştır.

### **2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimerler birçok metot ile sınıflandırılabilir. Kabul edilmiş yaklaşımlardan bazıları termal uygulamalara yatkınlıkları, polimerizasyondaki kimyasal reaksiyonun uygulanma şekli [Nicholson, 1997], polimerlerin doğal veya sentetik yapılarına göre ve ayrıca polimer yapısına göre de sınıflandırma yapılır [Ebewele, 2000].

### **2.2.1 Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırma**

Bazı polimerler sıcakta, basınç altında yumuşar ve yeni bir biçime sokulabilir. Bu tür polimerlere termoplastik denir [Baysal, 1981]. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Polimer zincirlerini küçük moleküller için de geçerli olan London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları bir arada tutar [Saçak, 2004].

Termosetler yapılarında buldukları çapraz bağlar sayesinde ısıtıldıklarında erimezler ancak yeterli yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümü olmayan bozunmalara maruz kalırlar [Nicholson, 1997]. Termosetler genellikle başlangıçta önpolimer olarak bulunur ve istenilen şekle sıcaklık, basınç ve çapraz bağ yapıcı maddeler ile dönüştürülür [Ebewele, 2000].

Elastomerler, kauçuk özellikleri gösterebilen maddelere verilen genel isimdir. Çekme ile yüksek oranda uzarlar, çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Elastomer özelliğinin diğer koşulları; zor kristallenme, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde olma ve amorf yapıdır [Saçak, 2004].

### **2.2.2 Doğada Bulunışlarına Göre Sınıflandırma**

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı, bütün maddeler doğal organik ürünlerden sağlanır [Baysal, 1981]. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir, pamuğun temel bileşeni de selülozdur. Canlılarda ayrıca polimerik yapıda olan karbonhidrat, RNA ve DNA bulunur. Canlılarda hareketlilik, yaşlanma, duyu gibi özelliklerden sorumlu olan bu polimerlere biyopolimerler denir.

Doğal polimerlerden yola çıkılarak yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlere yarı-sentetik polimerler adı verilir. Sentetik polimerler ise uygun monomer veya çıkış maddeleri kullanılarak insanlar tarafından hazırlanır [Saçak, 2004].

### 2.2.3 Polimerizasyon Tekniğine Göre Sınıflandırma

Sentetik polimerler ilk önce Carothers'in yaptığı bir bölümlenmeye göre kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri denilen iki bölüme ayrılır.

Kondenzasyon polimerleri, kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir [Baysal, 1981]. Kondenzasyon polimerleri reaksiyon serileri ile oluşur ve herhangi iki tür (monomer, dimer, trimer...) reaksiyon süresince daha büyük molekülü oluştururlar. İşlem sırasında genellikle su veya amonyak gibi küçük moleküllü yapılar yan ürün olarak açığa çıkar [Ebewele, 2000]. Basamaklı reaksiyonlarında, poliüretan sentezinde önemli bir farklılık göze çarpar. İzosiyanat ve hidroksi bileşiklerinin reaksiyonları sonucu küçük molekül açığa çıkmaz [Ođian, 2004].

Katılma polimerizasyonu, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer molekülüne girmeleriyle oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunduran ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir [Baysal, 1981]. Bu sistem P. J. Flory tarafından yeniden yapılandırılmış ve polimerizasyon reaksiyonunun önemini açığa çıkarmıştır.

Kondenzasyon ve katılma polimerizasyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır.

Basamaklı polimerizasyonlarda;

- a) ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir,
- b) monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda %1'den az monomer kalır,
- c) reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli artar,

- d) yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için uzun reaksiyon süresi gereklidir,
- e) reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir polimerizasyonunda ise;

- a) monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır,
- b) makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir,
- c) reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez,
- d) reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin  $10^{-8}$  kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur [Baysal, 1981].
- e) monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar,

#### **2.2.4 Zincir Yapılarına Göre Sınıflandırma**

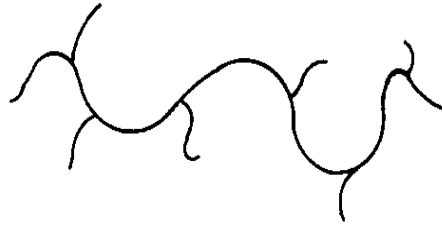
Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar.

Monomer molekülleri bir araya gelerek düzenli ve devamlı bir polimer zinciri oluştururlar. Bu polimerlere doğrusal polimerler adı verilir [O dian, 2004]. Ana zincir üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca şekillendirilebilirler [Saçak, 2004].



**Şema 2.1:** Doğrusal polimer

Polifonksiyonel moleküllerin reaksiyonları doğrusal olmayan bir yapı sonucunu verebilir. Polimer zincirlerinin yan gruplarının büyümesi sonucunda, polimer zinciri diğer zincir ile birleşmeden önce sonlanabilir. Bu şekilde meydana gelen polimer zincirlerine dallanmış polimerler denir [Ebewele, 2000]. Polimerde dallanmanın bulunması genellikle polimer özelliklerini önemli derecede etkiler. En önemli değişim polimerin kristallikteki azalmadır. Dallanmış polimerler doğrusal polimerler kadar kolayca paketlenemezler [Ođian, 2004].



**Şema 2.2:** Dallanmış polimer

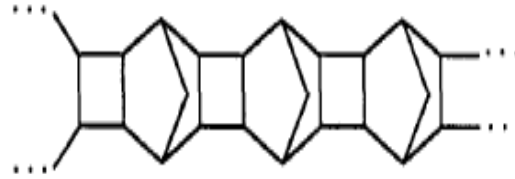
Çapraz bağlı polimerler doğrusal olmayan türler için bir başka örnek oluştururlar [Baysal, 1981]. Büyüyen polimer zincirleri diğer polimer zincirlerine kimyasal bağlarla bağlanabilirler. Bu şekilde oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir [Ebewele, 2000]. Çapraz bağlanma polimerizasyon süresince uygun monomer kullanma ile elde edilir. Bunun yanında çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile de çapraz bağlı polimerler oluşur [Ođian, 2004]. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu polimerin çözücüdeki şişme derecesi ile ters orantılıdır [Saçak, 2004].



**Şema 2.3:** Çapraz bağlı polimer

### 2.3. Merdiven Polimerler

Halkaların arka arkaya sıralamada bozukluk olmadan iki veya daha fazla ortak atom ile birleşmelerine merdiven polimer denir [Metanomski, 1993]. Bu polimerler büyük ölçüde tekrar eden birimlerin paralel zincirleri birbirlerine bağlı olup merdiven yapı görünümünde bulunmaktadır [Rinehart, 1970].



**Şema 2.4:** Merdiven polimerlerin basit gösterimi

Merdiven polimerler sınırlı rotasyon özelliğinin getirdiği yüksek kimyasal, termal dayanıklılıkları yüzünden ilgi çekmektedir. Bu polimerlerin molekül ağırlığında azalma olması için iki farklı tekli bağ kırılımı gerekmektedir [Bailey, 1970]. Diğer taraftan merdiven tipi yapı, polimerin çözünürlüğünü de düşürür. Merdiven polimerler vinil gruplar içeren vinil monomerlerinin polimerizasyonu ile elde edilir.

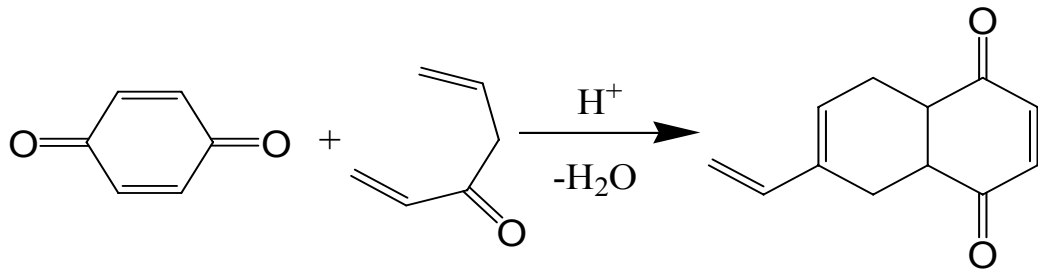
Şema 2.5'te merdiven tipi polimerlerin yapısı temel olarak gösterilmiştir.



Şema 2.5: Merdiven polimerlerin temel yapısı

Merdiven tipi polimerlerin özellikleri halkalı birimlerin boyutlarına bağlıdır [Saito, 2008]. Merdiven tipi polimerler, sert-sopa (*rigid-rod*) konjugasyonlu polimerler gibi doğrusal sistemler arasında geçişi olan iki boyutlu materyallerin alt sınıfıdır. Merdiven tipi poli(para-fenilen) (LPPPs) polimeri, çok iyi optoelektronik özelliklerinden dolayı ilgi çekicidir [Müllen, 2004]. Merdiven polimerlerinin karakteri; polimerdeki bağların doğasına ve uzunluğuna, polimerizasyon çözeltisine ve polimer moleküllerinin etkileşimlerine bağlıdır [Abdelaal, 2002].

Önceki yıllarda parçalı merdiven yapısında polimerler sentezlenmesine rağmen, 1954 yılında Bailey ve takım arkadaşları tarafından tam bir merdiven polimer rapor edilmiştir. Bu polimer için 2 vinil 1,3 bütadien ve benzokinon kullanılmıştır [Bailey, 1970].



Şema 2.6: 2 vinil 1,3 bütadien ve hidrokinon arasındaki reaksiyon

Son 40 yılda, merdiven polimerleri geri dönüşümlü Diels-Alder tipi polimerizasyon ile yapılmaktadır. Böylelikle halka-zincir dengesi ile halkalı oligomerler oluşur. Budd ve çalışma arkadaşları merdiven polimerlerini, tetrafenol ve aktifleştirilmiş tetrafloronun dönüşümü olmayan polikondenzasyonu ile sentezini

raporl etmişlerdir. Bu polimerlerin en çok incelenen örneği 5,5,6,6 tetrahidroksi 3,3,3,3 tetrametilspirobisindane (TTSBI) ve 1,4 disiyanotetraflorobenzen (DCTB) dir. Bu sınıfa ait olan polimerler oldukça sert tekrar eden birimleri, ana zincirde  $\sigma$  bağlarının etrafında serbestçe dönebilen standart membran materyallerden daha fazla serbest hacime sahip olduğundan ilgi çekmektedir [Schwarz, 2006].

Merdiven polimerlerle ilgili çalışmalarda küçük moleküllerin adsorpsiyonu veya yüksek mikroporlarından dolayı heterojen katalizör için gaz ayırıcı membran olarak kullanılabilirliğine odaklanılmıştır. Bu amaçla Budd ve çalışma arkadaşları TTSBI ve DCTB'nin polikondenzasyonu ile merdiven polimerleri elde etmiştir. Bu çalışmalar merdiven polimerlerin gaz ayırma membranları, küçük moleküllerin adsorpsiyonları veya heterojen katalizör olarak kullanılması amacıyla yapılmıştır [Kricheldorf, 2006].

### 2.3.1. Spiro Polimerler

Moleküler çubuklar (*molecular rods*) sert yapılı uzun moleküllerdir ve kimyada malzeme biliminde ve biyokimyada giderek ilgi çekici hale gelmektedir. Bu özelliğinden dolayı yük ve enerji transferlerinde, özel optik ve elektronik yapılarda kullanılmaktadır.

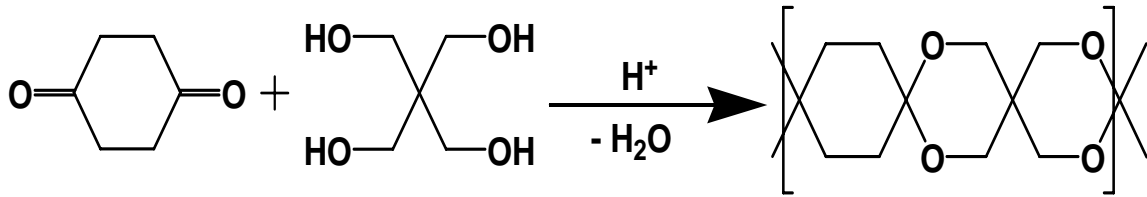
Moleküler çubukların yapısı üç farklı prensibe dayanabilir;

- a) bloklar tek bağ ile bağlanırlar,
- b) bloklar iki veya daha fazla bağ ile bağlanırlar,
- c) bloklar spiro atomlar ile bağlanırlar (oligospiran).

1900 yılında Bayer ilk spiran yapıyı bisiklik hidrokarbonların tek bir atom ile birbirlerine bağlanması olarak açıklamıştır. Spirosiklan bu aileden olan hidrokarbonların genel ismi olarak kullanılmıştır. Spirobağlı karbonların tetrahedral yapılarından dolayı, siklik halkalar birbirlerine dik bir şekilde bulunurlar. Spiro polimerler birbirlerine komşu olan iki halkanın ortak tek atom ile birbirlerine

bağlanması ile oluşur. Merdiven ve spiro polimerler diğer polimerlerle karşılaştırıldıklarında her çeşit bozunmaya daha dayanıklıdır [Wudl, Sönmez, 2004]. Spiro polimerler dayanıklılıkta merdiven polimerlerle aynı özellikleri gösterir. İdeal olarak en kararlı merdiven veya spiro polimerler, yüksek molekül ağırlıklı ve polimer zincirinde herhangi bir kırılım gözlenmeyen yapıdadır. Polimerlerin kararlılığını arttırmak için zincirde oluşabilecek tekli bağ kırılım olasılıklarının en aza indirebilmek ve karmaşık yapılarda zincirin bazı parçalarının tekli bağ ile bir arada tutulması ihtimalini düşürmektir [Rinehart, 1970].

İlk spiro polimer pentaeritritol ve 1,4 sikloheksandion arasındaki polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu şekilde siklik diketon ile oluşan spiro polimerler polispiroketaldır. 1,4 sikloheksandion benzen içerisinde pentaeritritol ve çok az miktarda p-toluen sülfonik asit ile birlikte ısıtılmış, oluşan su azeotropik distilasyon ile ortamdan uzaklaştırılmış ve beyaz renkli polimer elde edilmiştir [Bailey, 1970].



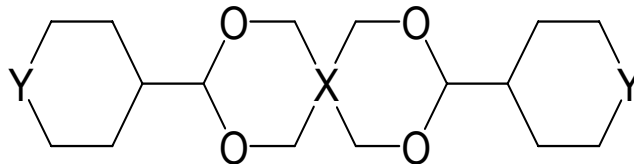
**Şema 2.7:** 1,4 sikloheksandion ve pentaeritritol arasındaki polimerizasyon

Daha sonra pentaeritritol tetratiyol ve siklik sülfür diketonun polimerizasyonu ile sülfür içeren spiro polimerler elde edilmiştir. Bu maddeler, test edilen bütün çözücüler içerisinde çözünmemesine rağmen çözünme özelliği olan polisülfoksit ve polisülfonlara yükseltgenebilirler. Bunların dışında polispirobenzotiyozolin, spiro poliallen, spirotetrasülfidler ve dianhidritin tetraaminlerle oluşturduğu spiro polimerler rapor edilmiştir [Bailey, 1970].

Spiro bileşikler konformasyonel yapıları ve biyolojik sistemlerde uygulanabilir olmalarından dolayı ilgi çekmektedir. Kiral spiro karbon sayesinde moleküllerin asimetric karakteristik özellikleri biyolojik aktiviteler için en önemli kriterlerden biridir [Pradhan, 2005].

Spiroasetal metabolitler doğada birçok böcek türleri, mikrop, mantar ve deniz canlıları tarafından üretilmektedir. Doğal üretilen spiroasetallerin farmakolojik önemi, spiroasetallerin sentetik olarak üretilmesini ve geliştirilmesini tetiklemiştir. 1910'dan beri spiroasetaller karbonilli bileşiklerin polioller ile reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Spiroasetaller çok iyi dayanıklılık gibi mekanik özelliğin yanında, sertlik, ısı ve suya karşı direnç özellikleri de taşır [Lee, 1991].

Polispiroasetallerin sentezi için transasetilasyon reaksiyonları ile eşit mol sayıda tetrol ve diasetal monomeri benzene eklenir ve katalizör olarak p - toluensülfonik asit kullanılır. Deneyde kısa süre sonra oluşan yan ürün azeotropik distilasyon ile ortamdaki uzaklaştırılır. Reaksiyon azeotropik ürünün oluşması bitene kadar devam ettirilir. Oluşan polimer ortamdaki süzülerek ayrılır ve yıkanır. Oluşan ürünler polimerik film ve fiber olarak kullanılması için uygundur [Cohen, 1962].

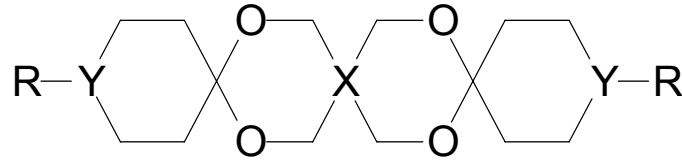


**Şema 2.8:** Polispiroasetallerin genel yapısı

Spiroasetal gruplar içeren polimerler çok iyi transparans özellik gösterirler. Bunun yanında mekanik kuvvet, sertlik, ısı ve suya karşı dayanıklılık ve düşük kırılma özellikleri vardır. Bu yüzden bu polimerler multi fonksiyonel ve ısı-gerinim dayanıklı madde olarak kullanılabilir [Lee, 1991].

Pentaeritritol ve glioksial ile sentezlenen polispiroasetaller selüloz asetat için uygun bir plastifiyandır. Kress, deneyinde dialdehit miktarını fazla almış ve terminal grupların aldehit olmasını sağlamıştır. Kress ürünü olarak bilinen bu tür spiroasetaller tekstilde sertleştirme ajanı olarak kullanılmaktadır [Cohen, 1962].

Eğer iki oligospirohekzanlarda siklohekzan halkalarındaki spiro atoma komşu olan iki karbon atomu oksijen ile yer değiştirilirse spiroketaller elde edilmiş olur. İlk oligospiroketal 1928 yılında pentaeritritol ve 4-okzosiklohekzan karboksilik asit türevi ile sentezlenmiştir [Eiserbeck, 2007].

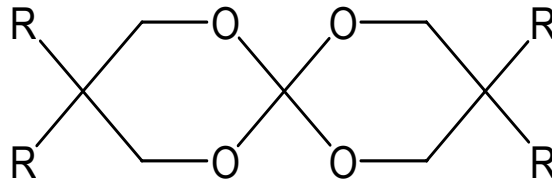


**Şema 2.9:** Polisperoketallerin genel yapısı

2,7 dihidroksinaftalin ve siklik diketon ile sentezlenen spiroketalin kristallik özelliği tetrolün asimetrik özelliğinden dolayı daha düşüktür. Bunun dışında çözünürlük ve yüksek sıcaklığa dayanım gibi diğer özellikleri spiroketaller ile aynı özellikleri taşımaktadır [Bailey, 1970].

Spiroortokarbonatlar ortokarboksilik asitin esterleridir ve dört oksijen atomu iki komşu halka sistemini bağlayan tek bir karbon atomuna bağlıdır. Spiroortokarbonatların polimerizasyon sırasında genişlemesi spiroortokarbonatların ikili spiro siklik halka açılmasına dayandırılabilir. Böylece iki kovalent bağ kırılması ile tek bir bağ oluşmuş olur [Chappelow, 1997].

Spiroortokarbonatlar polimerizasyon süresince genişleme yapan monomerler olarak bilinmektedir ve halka açılma polimerizasyonları genellikle bortriflorit gibi Lewis asitler ile katyonik polimerizasyonla elde edilir [Bailey, 1975].



**Şema 2.10:** Spiroortokarbonatların genel yapısı

Spiroortokarbonatlar bisiklik yapıda olup halka açılma polimerizasyonlarında hacmi arttırmak için bulunmuştur. Bailey ve arkadaşları tarafından spiroortokarbonatın çeşitli sentezleri ve epoksi reçineleri, dış dolgusu ve elastomerler gibi uygulamaları rapor edilmiştir [No, 1988].

## 3. DENEYSEL KISIM

### 3.1. Kullanılan Maddeler

Deney süresince kullanılan malzemeler, ek olarak herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Sentez amaçlı kullanılan maddeler; Sikloheksankarbaldehit (>90, Fluka), TEMPO (Sigma-Aldrich), 1,4 Sikloheksandimetanol cis ve trans karışımı (%99, Acros Organic), Sodyum bisülfid (Sigma-Aldrich), Sodyum hipoklorit (% 10-13 klor aktif, Sigma-Aldrich), Potasyum bromür (Sigma-Aldrich), Potasyum iyodür (Sigma-Aldrich), Formaldehit (%37, Sigma-Aldrich). Çözünme testi amacı ile kullanılan maddeler; Aseton (Tekkim), Dietil eter (Merck), THF (Riedel-de Haen), Diklorometan (Tekkim), DMSO (Sigma-Aldrich), NMP (Sigma-Aldrich), Etil alkol (Tekkim), Hekzan (Sigma-Aldrich), Benzen (Riedel-de Haen), DMF (Fluka), Metil alkol (Tekkim), 1,1,1,3,3,3 hekzafloro 2 propanol (HFIP) (Sigma-Aldrich).

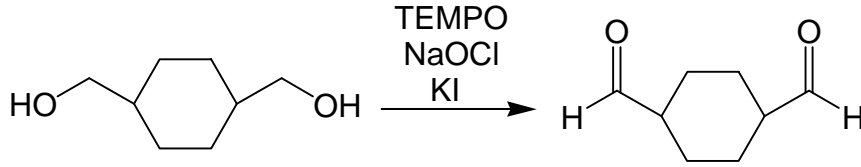
### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Deney süresince sentezlenen monomer, model ve polimerlerin FTIR spektrumları için Bio-Rad FTS 175 C spektrofotometresi KBr pelet kullanılarak yapılmıştır. Monomer ve modellerin yapılarını aydınlatmak amacı ile <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H NMR spektrumları için Varian UNITY INOVA 500 MHz NMR spektrometresi kullanılmıştır. Polimerlerin katı hal <sup>13</sup>C NMR spektrumları 500 MHz Varian Inova spektrometresinde ölçülmüştür. Polimerlerin termal analizleri için Mettler Toledo cihazları kullanılmıştır (DSC 822, TGA/SDTA 851).

### 3.3. Monomerlerin Sentezlenmesi

Tez çalışmasında monomer olarak sikloheksan 1,4 dikarbaldehit (DKA), 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL), 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP), 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO), 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan (TMC) sentezlenmiştir.

### 3.3.1. Sikloheksan 1,4 Dikarbaldehit Monomerinin (DKA) Sentezi

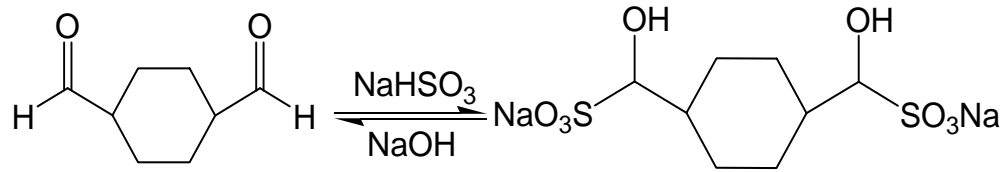


*Şema 3.1:* DKA monomerinin sentezlenmesi

Literatüre göre [Vögtle F., 1998]; 500 mL'lik balonda 4.05 g sikloheksandimetanol, 45 mL diklorometan içerisinde çözüldü. 0.17 g TEMPO katalizör olarak ve 0.17 g potasyum bromür 10 mL suda çözünüp balona eklendi. Alkolün yükseltgenmesi için 56 mL sodyum hipoklorit ve 2.15 g sodyum bikarbonat 70 mL su içerisinde hazırlanıp damla damla balona eklendi. İlk damla ile birlikte siyaha dönüşen çözelti zamanla turuncu renge dönüştü ve bu arada ısı çıkışı gözlemlendi. Sodyum hipoklorit çözeltisinin tamamı eklendikten sonra karıştırma işlemine bir saat daha devam edildi. Ayırma hunisi ile organik faz su fazından ayrıldı. 20 mL %10 hidroklorik asit içerisinde 0.396 g potasyum iyodür çözüldü, diklorometan fazına eklendi ve çözelti rengi kırmızıya dönüştü. Doymuş sodyum tiyosülfat çözeltisi eklenerek iyodürün fazlası ortamdaki uzaklaştırıldı. Çözeltinin rengi organik fazda sarı iken su fazında açık sarı oldu. Ayırma hunisi ile organik faz su fazından ayrıldı ve su ile iki kere yıkanarak organik fazda kalabilecek reaksiyona girmemiş maddeler ortamdaki uzaklaştırıldı. Saflaştırma amaçlı olarak; 8 g sodyum bisülfid 50 mL suda çözüldükten sonra diklorometan fazına eklendi ve 10 dakika boyunca 50 °C'de, 1 saat boyunca 0-5 °C'de karıştırmaya devam edildi. Bu sayede organik fazda bulunan aldehit bisülfid tuzuna dönüştürüldü ve aldehitin tuz halinde su fazına geçmesi sağlandı. Bisülfid tuzu içeren çözelti 40°C'deki metanole yavaş yavaş eklenerek tuzun çökmesi sağlandı ve süzülerek ayrıldı. (m= 4.5 g)

Elde edilen tuz 80 mL su içerisinde çözüldü. Seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi ile pH 12'ye yükseltildi ve çözelti 30 dakika boyunca karıştırıldı. Böylece tuz tekrar aldehite dönüştürülmüş oldu. Oluşan aldehit diklorometan ile ekstraksiyon

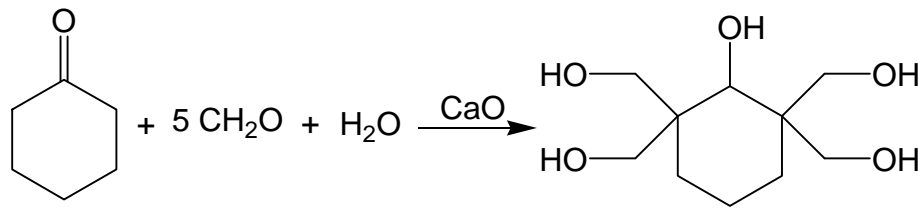
yapıldı ve diklorometan vakum ile ortamdan uzaklaştırıldı. Balonda renksiz, kokusuz ve vizkositesi yüksek sikloheksan 1,4 dikarbaldehit elde edildi. (m= 1.5 g) [Vogel, 1956].



*Şema 3.2:* Aldehitin saflaştırılması

### 3.3.2. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanol (TMCOL)

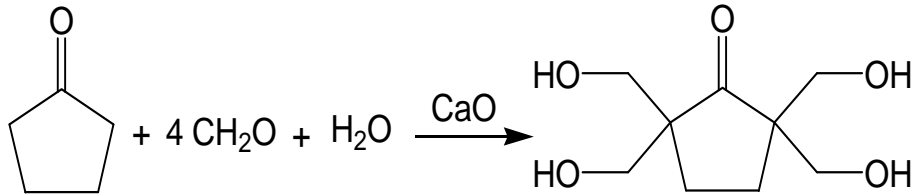
#### Monomerinin Sentezi



*Şema 3.3:* TMCOL monomerinin sentezlenmesi

Literatüre göre [Wittcoff, H., 1951]; 39 g sikloheksanol (0.5 mol), 66.4 g formaldehit (2.2 mol) ve 360 mL su manyetik karıştırıcı ile birlikte 1 lt'lik balona alındı. Buz banyosunda bulunan balona 14 g CaO (0.25 mol) 10-15 dakikalık sürede eklendi. Sıcaklık 40 °C'ye yükseltildi ve ekleme tamamlanincaya kadar bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca tutuldu. Oda sıcaklığında reaksiyon ortamına 2.6 mL formik asit (%87) eklendi ve reaksiyon karışımının pH değeri 6-6.5 oldu. Karıştırmaya 30 dakika daha devam edildi ve reaksiyondaki tüm partiküllerin nötrale olması sağlandı. Buharlaştırılan ve konsantrasyonu artırılan karışım 200 mL metanol ile karıştırıldı ve ürünün organik faza geçmesi sağlandı. Süzme ile ürün metanol ve kalsiyum tuzundan ayrıldı. Bir miktar metanol buharlaştırılarak çözeltinin derişimi artırıldı. Çözelti buz banyosunda bir gece kristallenmeye bırakıldı. Ayrılan kristaller metanolla yıkandı, saflaştırmak için aseton ile muamele edildi, süzüldü ve kurutuldu. (m= 51.6 g).

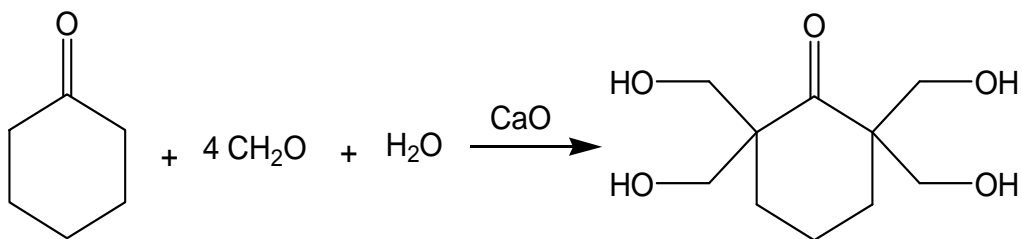
### 3.3.3. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Siklopentanon (TMCP) Monomerinin Sentezi



**Şema 3.4:** TMCP monomerinin sentezlenmesi

Literatüre göre [Ray, G. C., 1950]; 1 lt'lik balona 3.75 g hekzan, 9 g siklopentanon (0.1 mol), 39 g formaldehit (1.3 mol), 2 g Ca(OH)<sub>2</sub> (0.036 mol), 25 g su ve az miktarda fenolftalein konuldu, soğutucu takılarak reaksiyon başlatıldı. Oluşan karışım ısıtıldığında çözeltinin rengi mora dönüştü. Bu renk fenolftaleinin asidik ortamdaki karakteristik rengidir. 2 saat sonra pH 7 olarak ölçüldü (Eğer ortam bazik olsaydı HCl ile nötrleştirme yapılacaktı). Reaksiyon ortamına su eklendikten sonra ayırma hunisi ile su hekzandan ayrıldı. Suyun buharlaştırılması ile geride kalan beyaz renkli ürün metanolde kristallendirildi. Kristaller metanolden süzülerek ayrıldı, kurutuldu ve tartıldı (m=15 g).

### 3.3.4. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanon (TMCO) Monomerinin Sentezi

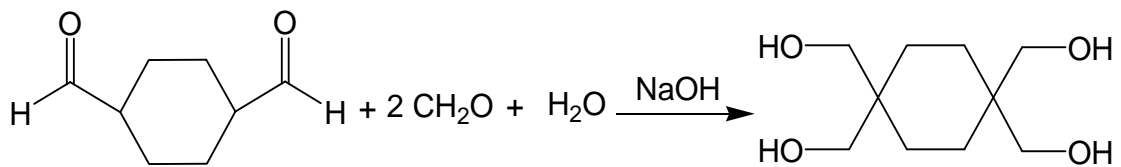


**Şema 3.5:** TMCO monomerinin sentezlenmesi

Literatüre göre [Mannich, C. 1923]; 1 lt'lik balona 20 g sikloheksanon (0.2 mol), 66 g formaldehit çözeltisi (2.2 mol) ve 200 mL saf su manyetik karıştırıcı ile konuldu. Balona 1 g CaO (0.018 mol) yavaş yavaş eklenerek ortamın alkali olması

sağlandı (~pH 11). 8 gün boyunca karıştırılmaya devam edildi ve sürenin sonunda seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ortamın nötr olması sağlandı. Asit ilavesiyle çözeltilde kalsiyum sülfat çöktü, süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Buharlaştırma ile konsantrasyonu arttırılan çözelti buz banyosu içerisinde bir gece bekletilerek kristallenmesi sağlandı. Kristaller süzüldü, kurutuldu ve tartıldı (m= 6.0 g).

### 3.3.5. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksan (TMC) Monomerinin Sentezi



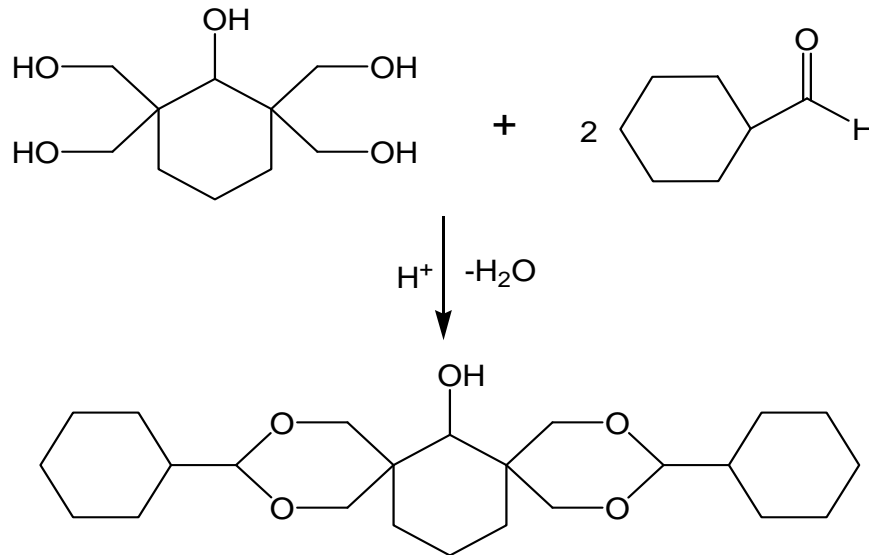
*Şema 3.6:* TMC monomerinin sentezlenmesi

Literatüre göre [Herwig, W.]; 8 g 1,4 sikloheksandial (57 mmol), 18 g formaldehit (0.6 mol) ve 30 mL H<sub>2</sub>O 15 °C'ye kadar soğutulduktan sonra 4.6 g NaOH'in (0.115 mol) 10 mL sudaki çözeltisi 4 saatte yavaşça ilave edildi. NaOH eklenmeye başlandığı zaman çözeltinin rengi krem-beyaza dönüştü. Çözeltiyeye oda sıcaklığında pH 7.5 olana kadar seyreltik HCl eklendi. Oluşan çözelti metanolde ısıtıldı ve vakum altında hızlı bir şekilde süzüldü. Süzme işlemi sonunda kalan katı madde aynı şekilde bir kaç kere daha metanol ile ısıtıldı ve süzüldü. Süzüntüler bir balonda toplandı ve metanol vakum ile uzaklaştırıldı. Balonda kalan beyaz ürün etanol ile tekrar kristallendirildi, süzüldü, kurutuldu ve tartıldı (m= 4 g).

### 3.4. Modellerin Sentezlenmesi

Tez çalışmasında ticari monomer olan sikloheksankarbaldehit ile TMCOL, TMCP, TMCO, TMC ve ticari monomer olan pentaeritritol (ERYT) kondenzasyon reaksiyonuna uğratarak 5 farklı model bileşik sentezlenmiştir.

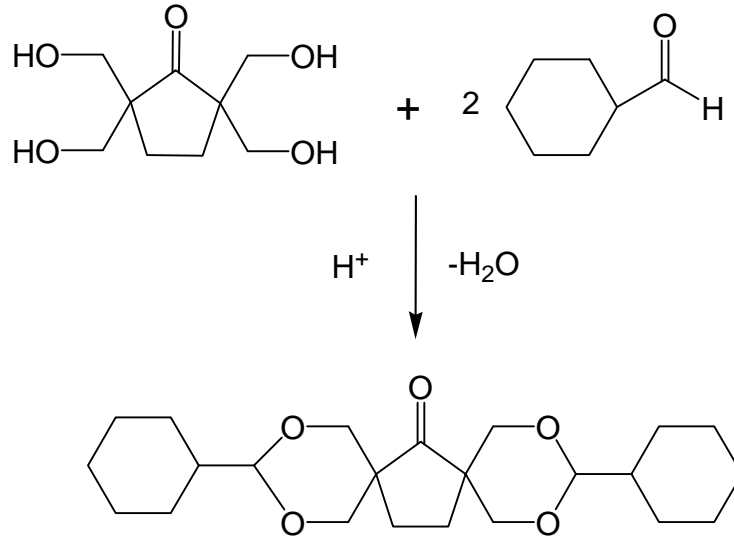
### 3.4.1. 3,11 Disiklohekzil 2,4,10,12 Tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol Model Bileşiğinin (Model 1) Sentezi



**Şema 3.7:** 3,11 disiklohekzil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin (**Model 1**) sentez reaksiyonu

3,11 disiklohekzil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin sentezi literatüre göre şu şekilde gerçekleştirildi: 0.5 g (2.27 mmol) TMCOL, 0.55 mL (4.53 mmol) siklohekzankarbaldehit, 50 mL benzen, 1 mL NMP ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon esnasında oluşan su azeotropik distilasyonla ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon sonucu toplanan çözelti berrak olarak gelmeye başlayınca reaksiyona son verildi. Açık sarı renkli bir karışım elde edildi. Benzen, döner tipli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve sarı renkteki madde sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötralleştirildi ve su ile yıkandı. Oluşan çözelti, diklorometanla ekstrakte edildi. Diklorometan fazında bulunan su, sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra döner tipli buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde; etanol-benzen (%95+5) karışımında kristallendirildi ve beyaz renkli toz halinde madde elde edildi (m= 0.22 g).

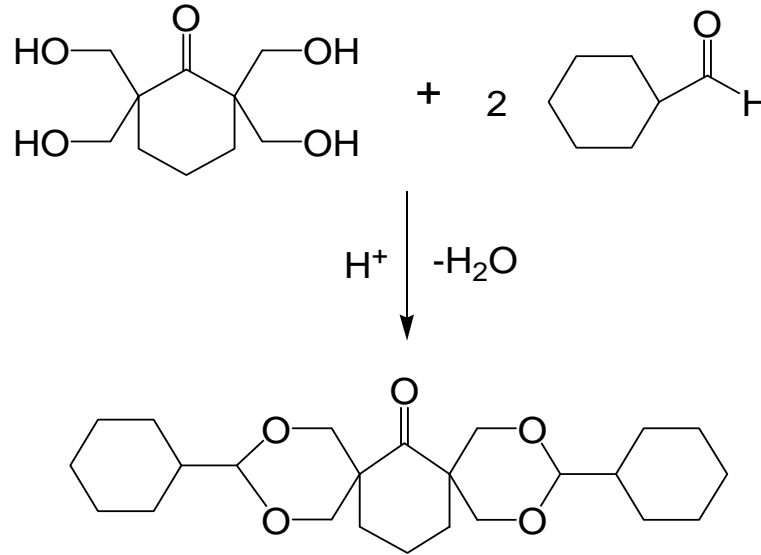
### 3.4.2. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraokzadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on Model Bileşiğinin (Model 2) Sentezi



**Şema 3.8:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraokzadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7 on model bileşiğinin (Model 2) sentez reaksiyonu

3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraokzadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7 on model bileşiğinin sentezi şu şekilde gerçekleştirildi: 0.5 g (2.45 mmol) TMCP, 0.59 mL (4.89 mmol) sikloheksankarbaldehit, 50 mL benzen, 1 mL NMP ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon esnasında oluşan su azeotropik distilasyonla ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon sonucu toplanan çözelti berrak olarak gelmeye başlayınca kesildi. Açık sarı renkli bir karışım elde edildi. Benzen, döner tipli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Sarı renkteki madde sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötrleştirildi ve su ile yıkandı. Oluşan çözelti, diklorometanla ekstrakte edildi. Diklorometan fazında bulunan su, sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra döner tipli buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde; etanol-benzen (%95+5) karışımında kristallendirildi ve beyaz renkli toz halinde madde elde edildi (m= 0.35 g).

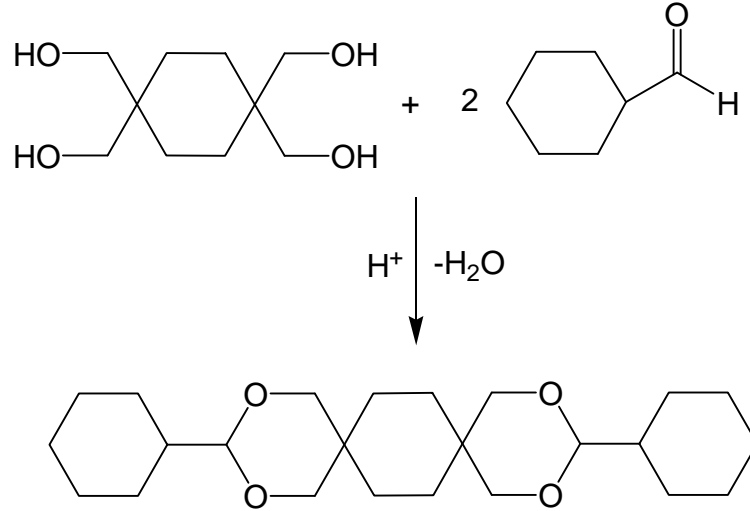
### 3.4.3. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on Model Bileşğinin (Model 3) Sentezi



**Şema 3.9:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on model bileşğinin (Model 3) sentez reaksiyonu

3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on model bileşğinin sentezi Őu Şekilde gerçekleştirildi: 0.5 g (2.3 mmol) TMCÖ, 0.55 mL (4.53 mmol) sikloheksankarbaldehit, 50 mL benzen, 1 mL NMP ve katalizör olarakta 4-5 damla metansülfonik asit ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon esnasında oluşan su azeotropik distilasyonla ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon sonucu toplanan çözelti berrak olarak gelmeye başlayınca reaksiyona son verildi. Açık sarı renkli bir karışım elde edildi. Benzen, döner tipli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, madde sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötralleştirildi ve su ile yıkandı. Oluşan özelti, diklorometanla ekstrakte edildi. Diklorometan fazında bulunan su, sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra döner tipli buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde; etanol-benzen (%95+5) karışımında kristallendirildi ve beyaz renkli toz halinde madde elde edildi (m= 0.31 g).

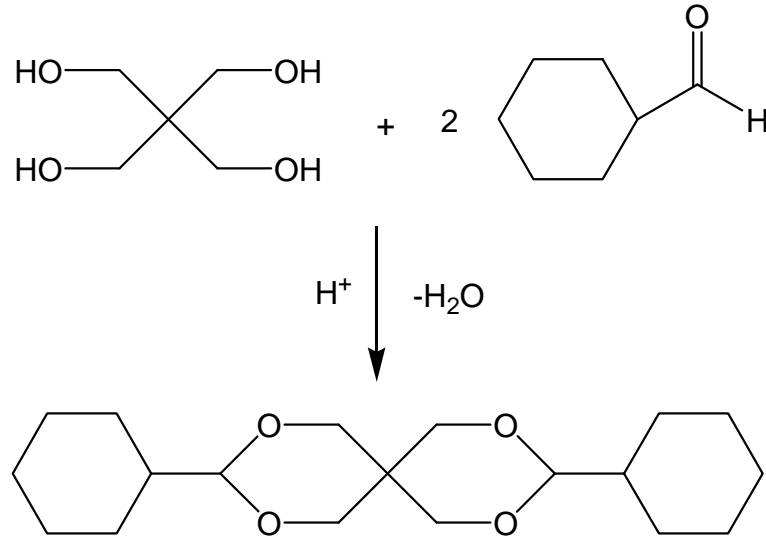
### 3.4.4. 3,12 Disikloheksil 2,4,11,13 Tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan Model Bileşiğinin (Model 4) Sentezi



**Şema 3.10:** 3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model molekülünün (**Model 4**) sentez reaksiyonu

3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin sentezi literatüre göre şu şekilde gerçekleştirildi: 0.5 g (2.45 mmol) TMC, 0.593 mL (4.9 mmol) sikloheksankarbaldehit, 50 mL benzen, 1 mL NMP ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ile reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon esnasında oluşan su azeotropik distilasyonla ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon sonucu toplanan çözelti berrak olarak gelmeye başlayınca reaksiyona son verildi. Açık sarı renkli bir karışım elde edildi. Benzen, döner tipli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, madde sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötrleştirildi ve su ile yıkandı. Oluşan çözelti, diklorometanla ekstrakte edildi. Diklorometan fazında bulunan su, sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra döner tipli buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde; etanol-benzen (%95+5) karışımında kristallendirildi ve beyaz renkli toz halinde madde elde edildi (m= 0.26 g).

### 3.4.5. 3,9 Disikloheksil 2,4,8,10 Tetraoksadispiro [5.5] undekan Model Bileşiminin (Model 5) Sentezi



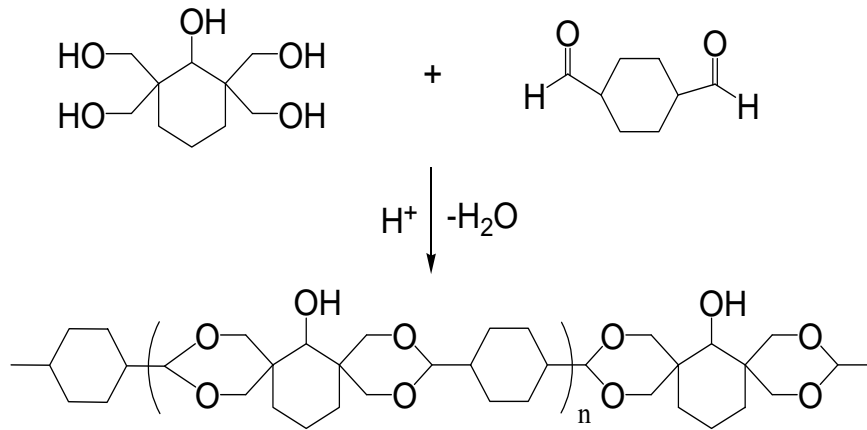
**Şema 3.11:** 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model molekülünün (**Model 5**) sentez reaksiyonu

3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiminin sentezi literatüre göre şu şekilde gerçekleştirildi: 0.5 g (3.67 mmol) ERYT, 0.89 mL (7.31 mmol) sikloheksankarbaldehit, 50 mL benzen, 1 mL NMP ve katalizör olarakta 4-5 damla metansülfonik asit alınarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon esnasında oluşan su azeotropik distilasyonla ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon sonucu toplanan çözelti berrak olarak gelmeye başlayınca reaksiyona son verildi. Açık sarı renkli bir karışım elde edildi. Benzen, döner tipli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, madde sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötrleştirildi ve su ile yıkandı. Oluşan çözelti, diklorometanla ekstrakte edildi. Diklorometan fazında bulunan su, sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra döner tipli buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde; etanol-benzen (%95+5) karışımında kristallendirildi ve beyaz renkli toz halinde madde elde edildi (m= 0.3 g).

### 3.5 Polimerlerin Sentezlenmesi

Tez çalışmasında sikloheksan 1,4 dikarbalehit (DKA) ile TMCOL, TMCP, TMCO, TMC ve ticari monomer olan ERYT kondenzasyon polimerizasyonuna uğratarak 5 farklı polimer sentezlenmiştir.

#### 3.5.1. TMCOL - DKA Polimerinin (Pol 1) Sentezlenmesi



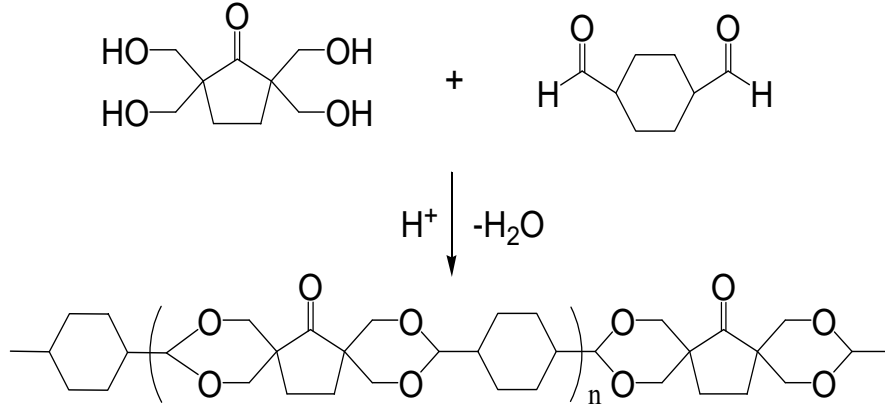
**Şema 3.12:** TMCOL – DKA (Pol 1) polimerizasyon reaksiyonu

0.5 g (2.27 mmol) TMCOL, 0.32 g (2.27 mmol) DKA ve 1 mL NMP 250 mL'lik bir balona alındı ve üzerine 50 mL benzen ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ilave edildi. Polimerizasyon 110 °C'de gerçekleştirildi. Açığa çıkan su, azeotropik distilasyon ile ortamdandan uzaklaştırıldı ve su çıkışı bitene kadar reaksiyon devam ettirildi. Polimerler oluştuğça reaksiyon ortamında çöktü. Polimer süzülerek ortamdandan uzaklaştırıldıktan sonra sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandı, ardından su ile yıkama yapıldı ve kurutuldu (m= 0.32 g).

#### 3.5.2. TMCP - DKA Polimerinin (Pol 2) Sentezlenmesi

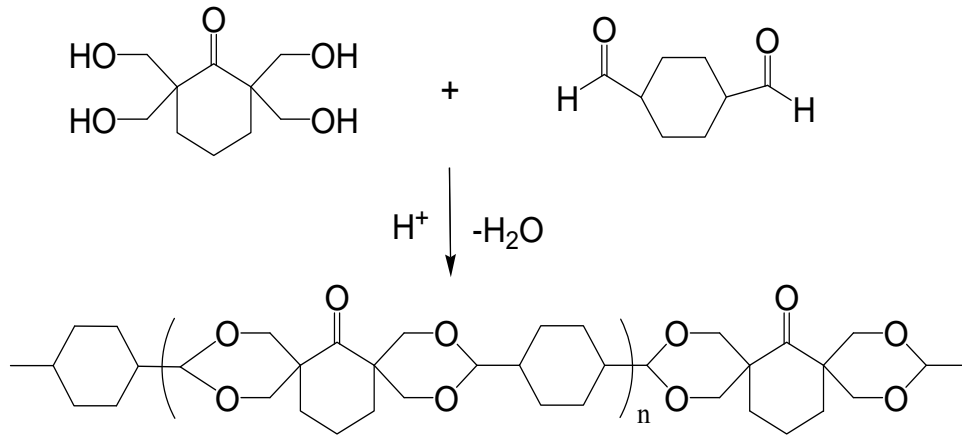
0.5 g (2.45 mmol) TMCP, 0.34 g (2.45 mmol) DKA ve 1 mL NMP 250 mL'lik bir balona alındı ve üzerine 50 mL benzen ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ilave edildi. Polimerizasyon 110 °C'de gerçekleştirildi. Açığa çıkan su, azeotropik distilasyon ile ortamdandan uzaklaştırıldı ve su çıkışı bitene kadar reaksiyon devam ettirildi. Polimerler oluştuğça reaksiyon ortamında çöktü. Polimer

süzülerek ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandı, ardından su ile yıkama yapıldı ve kurutuldu (m= 0.27g).



**Şema 3.13:** TMCP – DKA (Pol 2) polimerizasyon reaksiyonu

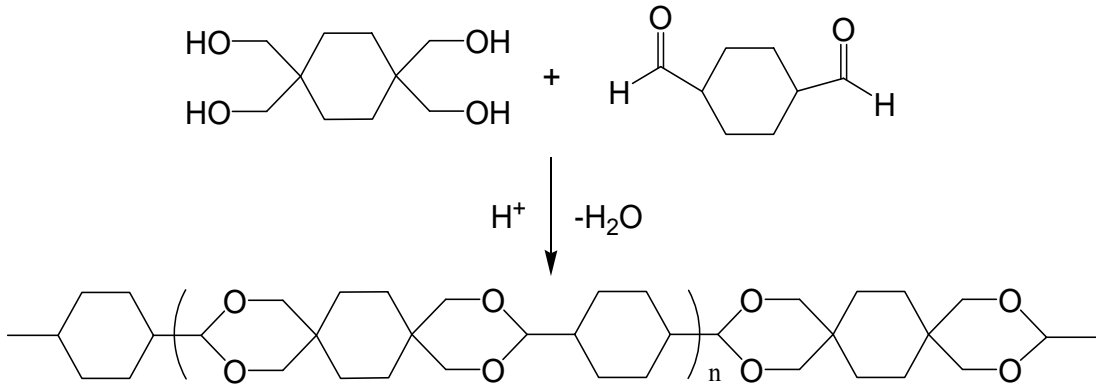
### 3.5.3. TMCO - DKA Polimerinin (Pol 3) Sentezlenmesi



**Şema 3.14:** TMCO – DKA (Pol 3) polimerizasyon reaksiyonu

0.5 g (2.3 mmol) TMCO, 0.32 g (2.3 mmol) DKA ve 1 mL NMP 250 mL'lik bir balona alındı ve üzerine 50 mL benzen ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ilave edildi. Polimerizasyon 110 °C'de gerçekleştirildi. Açığa çıkan su, azeotropik distilasyon ile ortamdan uzaklaştırıldı ve su çıkışı bitene kadar reaksiyon devam ettirildi. Polimerler oluştuğunda reaksiyon ortamında çöktü. Polimer süzülerek ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandı, ardından su ile yıkama yapıldı ve kurutuldu (m= 0.31 g).

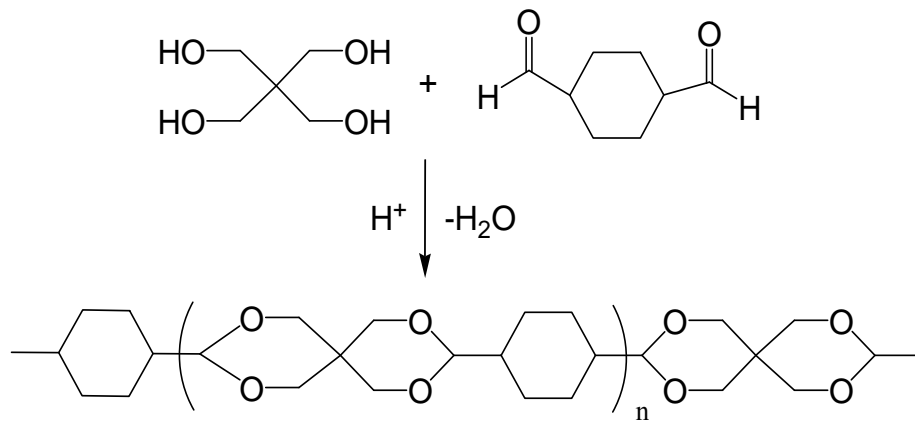
### 3.5.4. TMC - DKA Polimerinin (Pol 4) Sentezlenmesi



**Şema 3.15:** TMC – DKA (Pol 4) polimerizasyon reaksiyonu

0.5 g (2.45 mmol) TMC, 0.34 g (2.44 mmol) DKA ve 1 mL NMP 250 mL'lik bir balona alındı ve üzerine 50 mL toluen ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ilave edildi. Polimerizasyon 110 °C'de gerçekleştirildi. Açığa çıkan su, azeotropik distilasyon ile ortamdaki uzaklaştırıldı ve su çıkışı bitene kadar reaksiyon devam ettirildi. Polimerler oluştuğunda reaksiyon ortamında çöktü. Polimer süzülerek ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandı, ardından su ile yıkama yapıldı ve kurutuldu (m= 0.28 g).

### 3.5.5. ERYT - DKA Polimerinin (Pol 5) Sentezlenmesi



**Şema 3.16:** ERYT – DKA (Pol 5) polimerizasyon reaksiyonu

0.5 g (3.67 mmol) ERYT, 0.515 g (3.7 mmol) DKA ve 1 mL NMP 250 mL'lik bir balona alındı ve üzerine 50 mL benzen ve katalizör olarak 4-5 damla metansülfonik asit ilave edildi. Polimerizasyon 110 °C'de gerçekleştirildi. Açığa çıkan su, azeotropik distilasyon ile ortamdaki uzaklaştırıldı ve su çıkışı bitene kadar reaksiyon devam ettirildi. Polimerler oluştuğunda reaksiyon ortamında çöktü. Polimer süzülerek ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra sodyum bikarbonat çözeltisi ile yıkandı, ardından su ile yıkama yapıldı ve kurutuldu (m= 0.34 g).

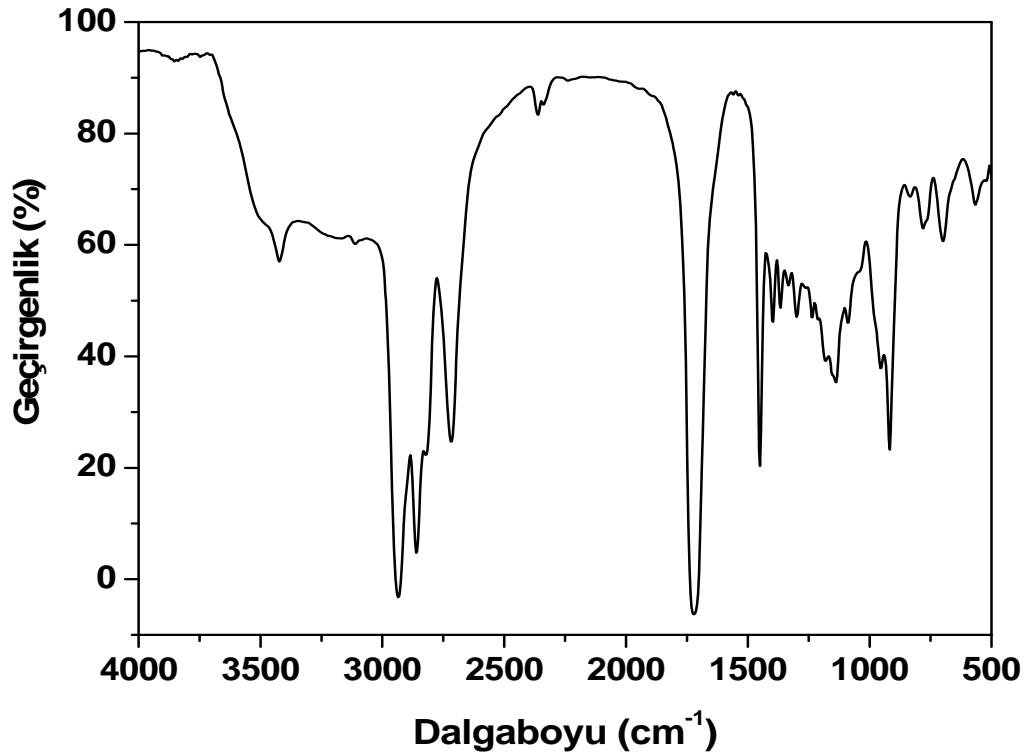
## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Monomerlerin Karakterizasyonu

Monomerlerin karakterizasyonu; erime noktaları, FTIR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, kütle spektrumları ve çözünürlükleri incelenerek yapıldı.

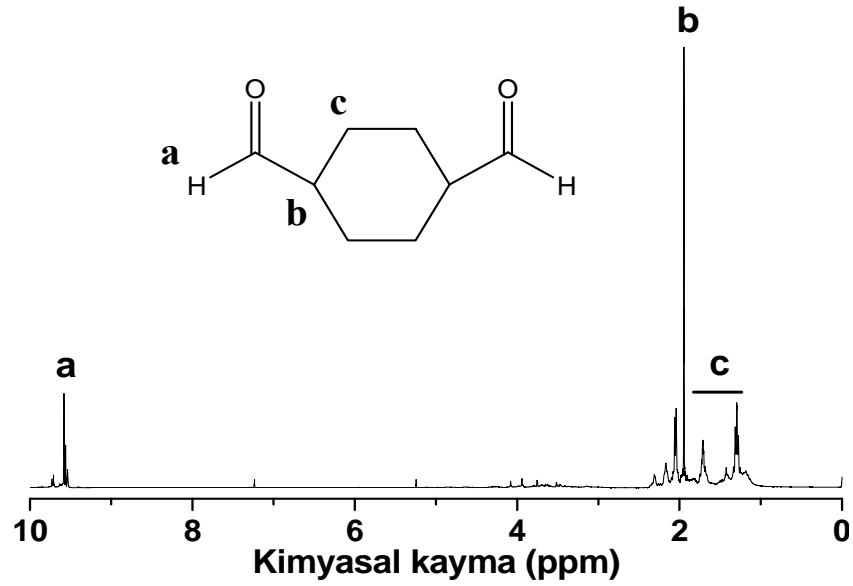
#### 4.1.1. DKA Monomerinin Karakterizasyonu

Elde edilen monomer viskoz yapıda olduğu için erime noktası ölçülmemiştir.



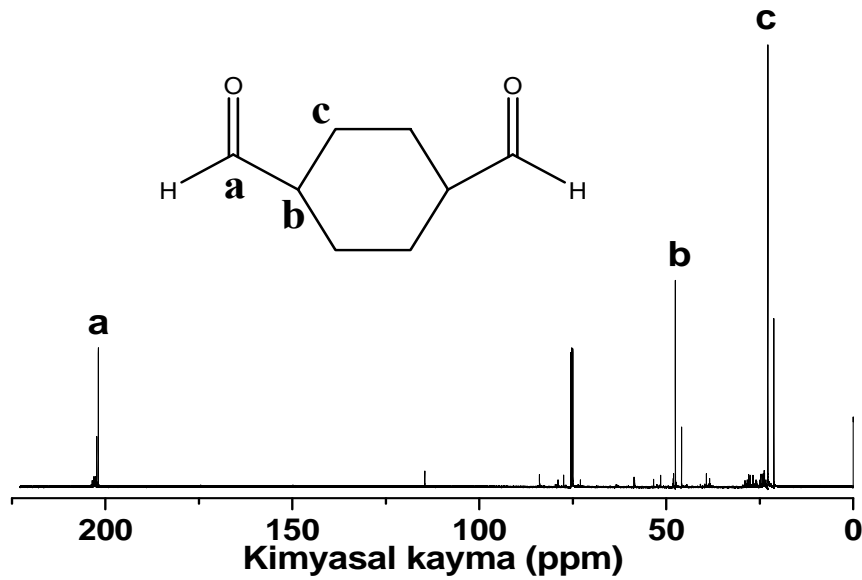
*Şekil 4.1:* DKA monomerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.1'de; DKA monomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2784-2981  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 2711  $\text{cm}^{-1}$ 'de aldehit grubunun karakteristik C-H gerilmesi, 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O, 1450  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, 917  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi pikleri gözlenmektedir.



*Şekil 4.2:* DKA monomerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 4.2’de; DKA monomerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde; 9.58 ppm’de **a** protonunun -CO-H, 1.94 ppm’de **b** protonunun -CH-, 1.71-1.31 ppm’de **c** protonunun -CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.

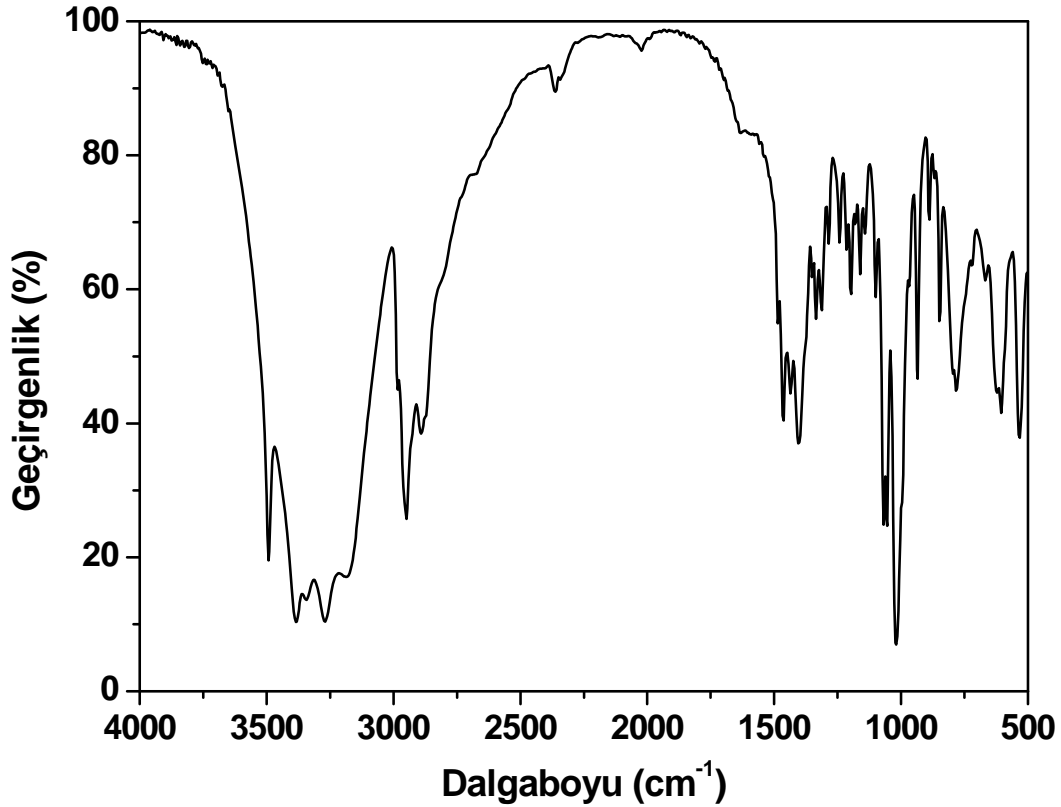


*Şekil 4.3:* DKA monomerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 4.3’te; DKA monomerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde; 201 ppm’de **a** karbonunun -CO-, 47.4 ppm’de **b** karbonunun -CH-, 21-23 ppm’de **c** karbonunun -CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.

#### 4.1.2. TMCOL Monomerinin Karakterizasyonu

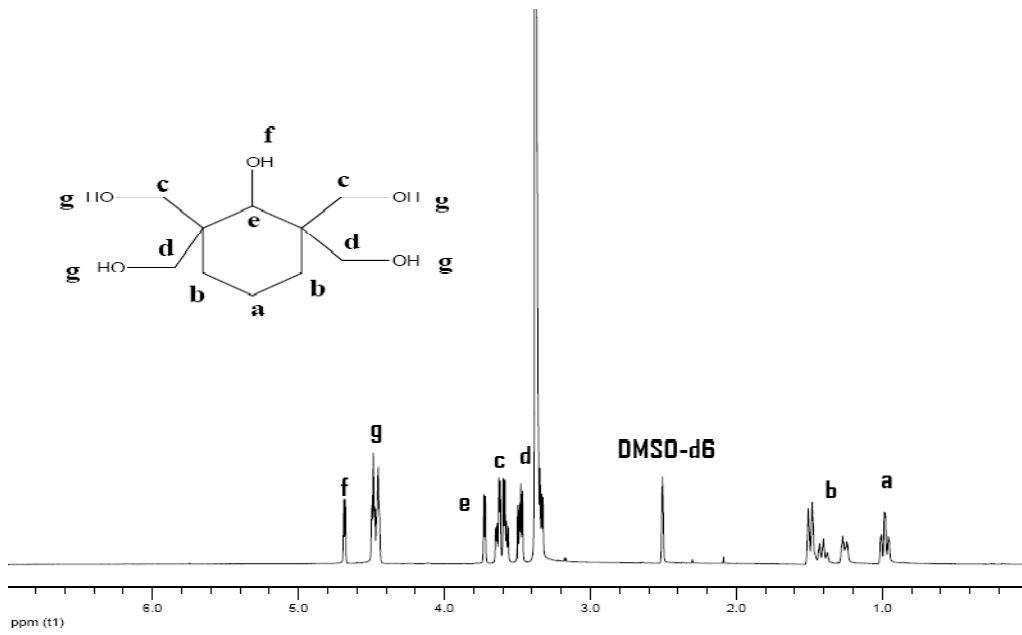
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 127-132°C aralığında bulundu.



Şekil 4.4: TMCOL monomerinin FTIR spektrumu

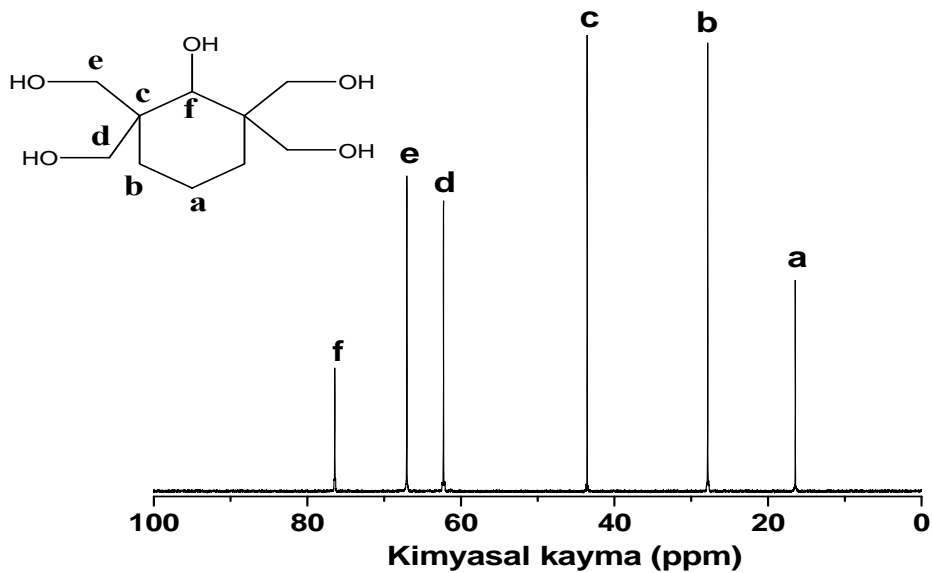
Şekil 4.4'te; TMCOL monomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H gerilmesi, 2890-2948  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1057-1069  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi, 934  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi pikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.5'te; TMCOL monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.66 ppm'de **f** protonunun -OH, 4.48-4.4 ppm'de **g** protonunun -OH, 3.71 ppm'de **e** protonunun -CH-OH, 3.63-3.55 ppm'de **c** protonunun -CH<sub>2</sub>-OH, 3.48-3.45 ppm'de **d** protonunun -CH<sub>2</sub>-OH, 1.5-1.2 ppm'de **b** protonunun -CH<sub>2</sub>- ve 1-0.93 ppm'de **d** protonunun -CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.



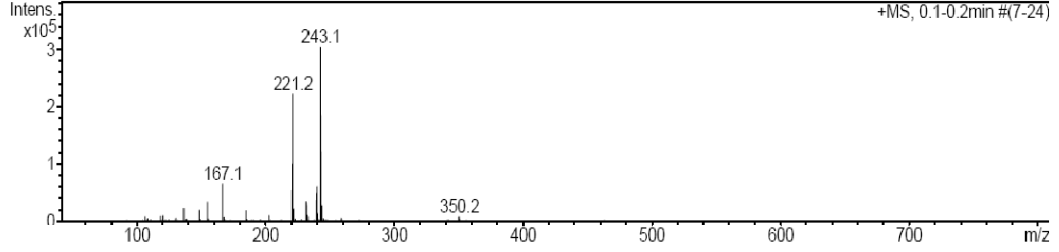
**Şekil 4.5:** TMCOL monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{DMSO}$ )

Şekil 4.6'da; TMCOL monomerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 76 ppm'de **f** karbonunun  $-\text{CH-OH}$ , 67 ppm'de **e** karbonunun  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ , 62 ppm'de **d** karbonunun  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ , 43 ppm'de **c** karbonunun, 27 ppm'de **b** karbonunun  $-\text{CH}_2-$ , 16 ppm'de **a** karbonunun  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.



**Şekil 4.6:** TMCOL monomerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{DMSO}$ )

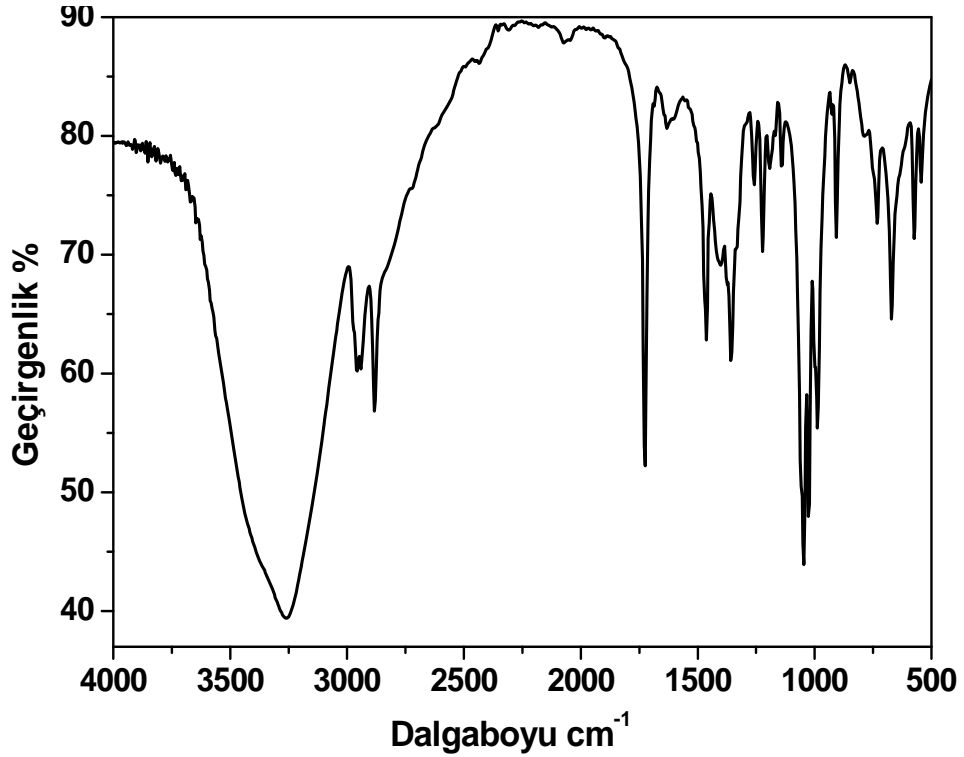
Şekil 4.7'de 243 m/z'de moleküle ait M+Na piki gözlenmektedir (MA: 220 g/mol).



Şekil 4.7: TMCOL monomerinin kütle spektrumu

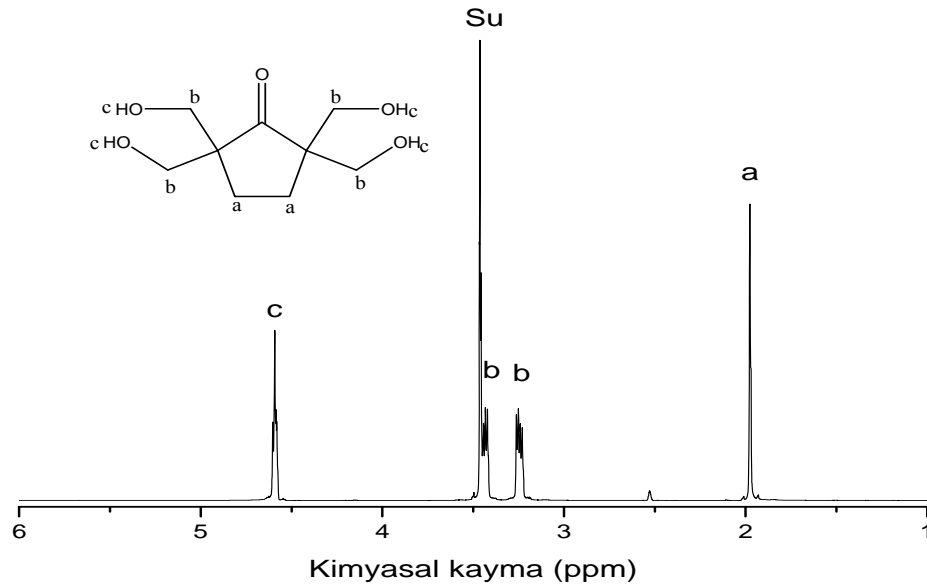
#### 4.1.3. TMCP Monomerinin Karakterizasyonu

Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 146-147.5 °C aralığında bulundu.

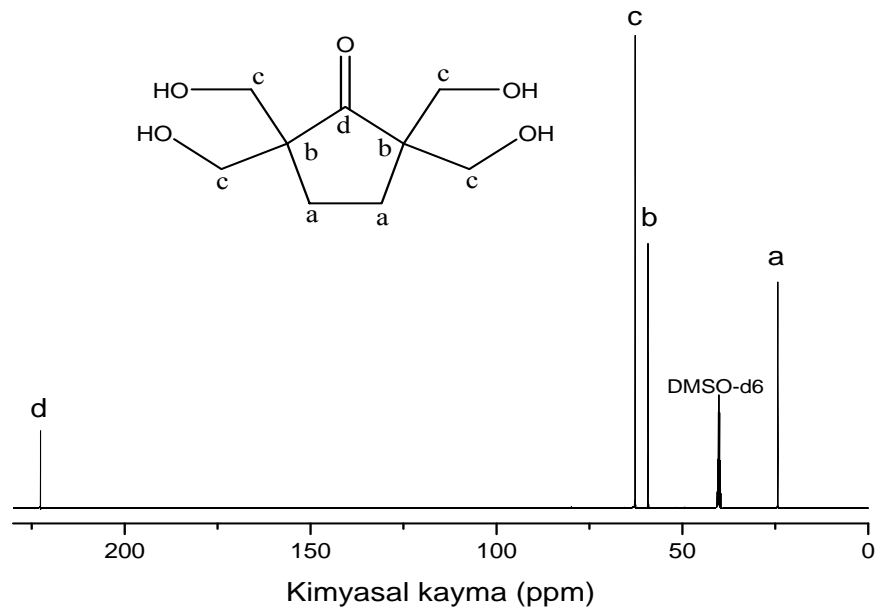


Şekil 4.8: TMCP monomerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.8'de; TMCP molekülünün FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3450  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş -OH geçiş pikleri, 2880-2960  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1725  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O gerilmesi, 1045  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi gözlenmektedir.



Şekil 4.9: TMCP monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (DMSO)

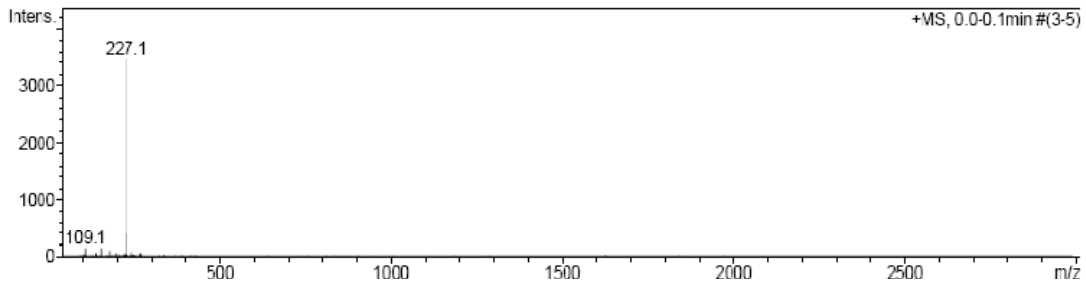


Şekil 4.10: TMCP monomerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (DMSO)

Şekil 4.9’da TMCP monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.59 ppm’de **c** protonunun -OH, 3.43-3.24 ppm’de **b** protonunun -CH<sub>2</sub>-OH, 1.97 ppm’de **a** protonunun -CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.10’da TMCP monomerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 222 ppm’de **d** karbonunun C=O, 62 ppm’de **c** karbonunun -CH<sub>2</sub>-OH, 59 ppm’de **b** karbonunun tersiyer C, 24 ppm’de **a** karbonunun -CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.11’de TMCP molekülünün 227 m/z’de M+Na piki gözlenmektedir (M:204 g/mol).

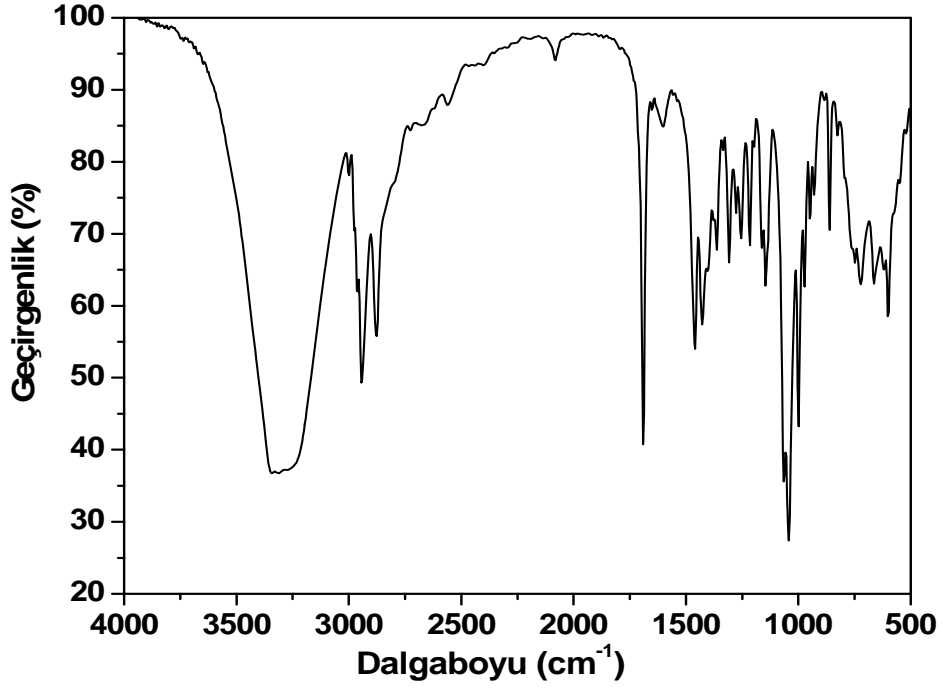


**Şekil 4.11:** TMCP monomerinin kütle spektrumu

#### 4.1.4. TMCÖ Monomerinin Karakterizasyonu

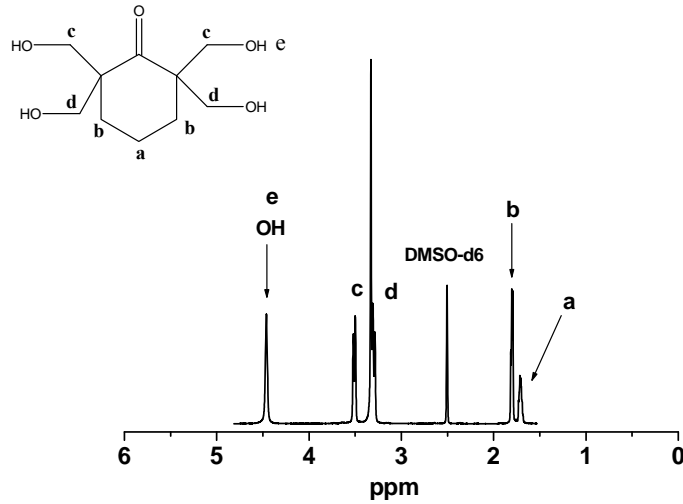
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 142.6-143.5°C aralığında bulundu.

Şekil 4.12’de TMCÖ monomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3400 cm<sup>-1</sup>’de -OH geçiş pikleri, 2875-2940 cm<sup>-1</sup>’de alifatik C-H gerilmesi, 1690 cm<sup>-1</sup>’de C=O piki, 1042-1061 cm<sup>-1</sup>’de C-O gerilmesi ve 1000 cm<sup>-1</sup>’de alifatik C-H pikleri gözlenmektedir.

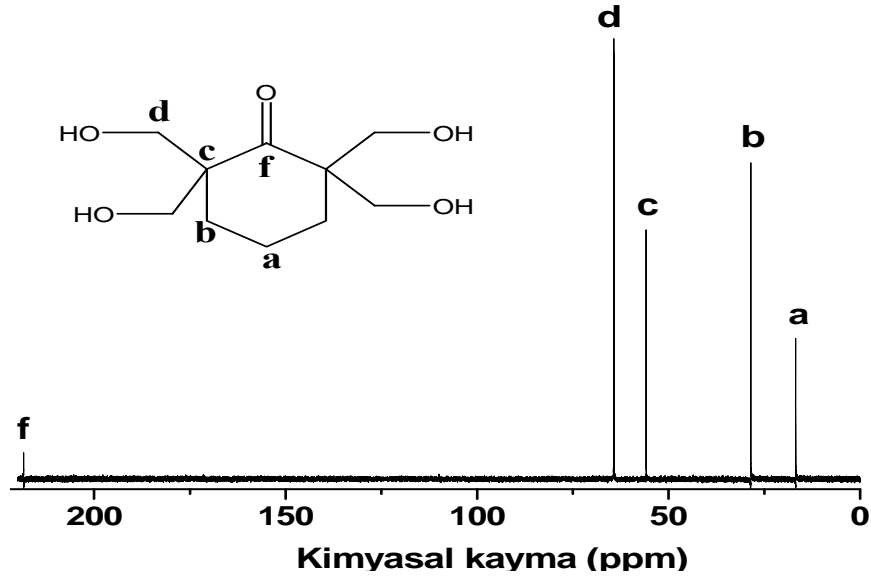


Şekil 4.12: TMCO monomerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.13'te; TMCO monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.46 ppm'de e protonunun -OH, 3.5 ve 3.31-3.27 ppm'de -CH<sub>2</sub>-OH, 1.81-1.79 ppm'de b protonunun -CH<sub>2</sub>- ve 1.73-1.68 ppm'de a protonunun -CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.



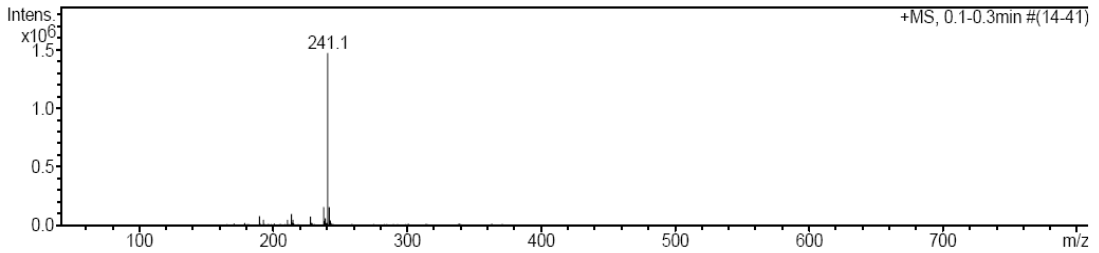
Şekil 4.13: TMCO monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (DMSO)



Şekil 4.14: TMCO monomerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (DMSO)

Şekil 4.14'te TMCO monomerin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 218 ppm'de f karbonunun  $\text{C}=\text{O}$ , 64 ppm'de d ve e karbonlarının  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ , 55 ppm'de c karbonunun tersiyer C, 28 ppm'de b karbonunun  $-\text{CH}_2-$ , 17 ppm'de a karbonunun  $\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.

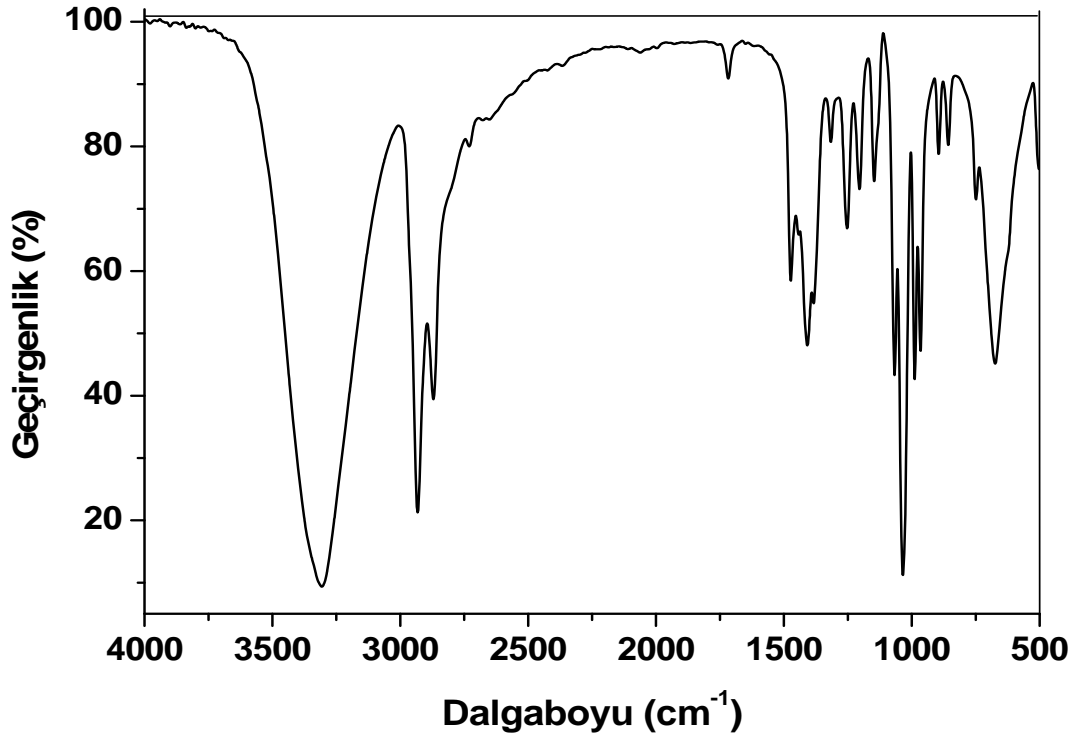
Şekil 4.15'te TMCO monomerin 241 m/z'de  $\text{M}+\text{Na}$  piki gözlenmektedir (M:218 g/mol).



Şekil 4.15: TMCO monomerinin kütle spektrumu

#### 4.1.5. TMC Monomerinin Karakterizasyonu

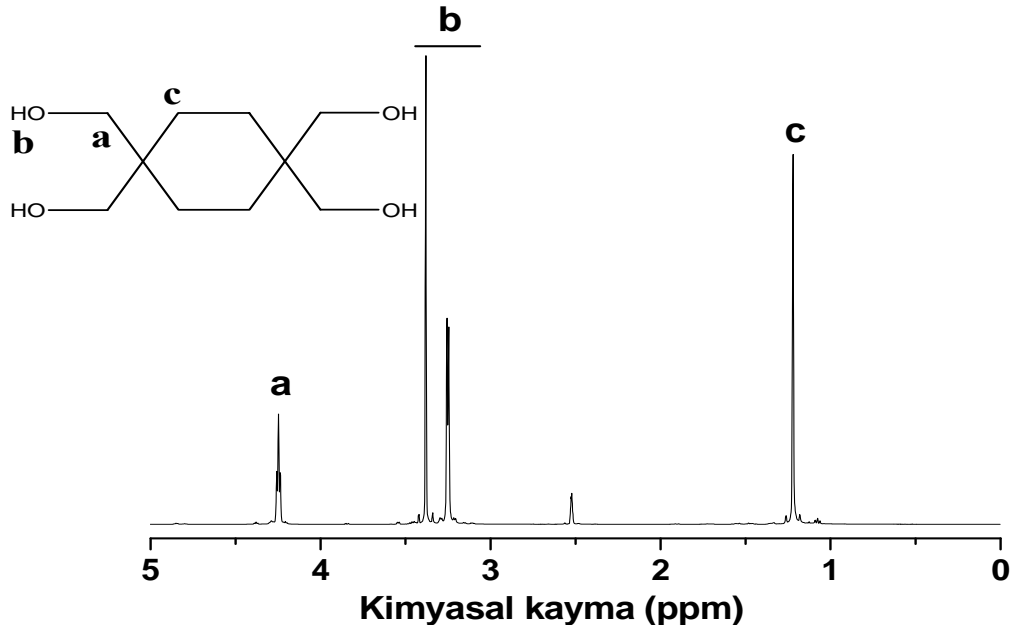
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 226 °C olarak bulundu.



Şekil 4.16: TMC monomerinin FTIR spektrumu

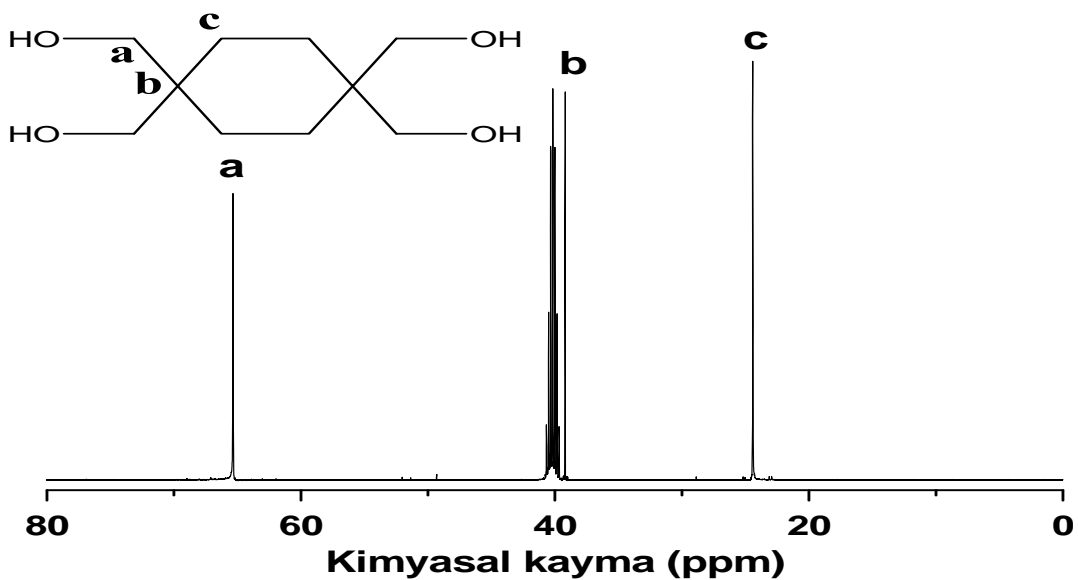
Şekil 4.16'da TMC monomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3100- 3450  $\text{cm}^{-1}$ 'de -OH gerilmesi, 2830-2985  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi, 1057-1070  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi, 1031  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi pikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.17'de; TMC monomerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 3.23 ppm'de **a** protonunun  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , 2.50 ppm'de **b** protonunun -OH, 1.20 ppm'de **c** protonunun  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.



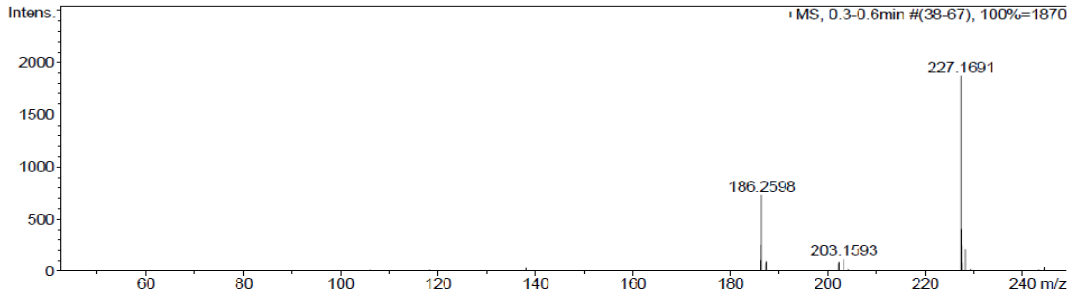
Şekil 4.17: TMC monomerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (DMSO)

Şekil 4.18'de; TMC monomerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde; 65.17 ppm'de **a** karbonunun -CH<sub>2</sub>-OH, 39.1 ppm'de **b** karbonunun tersiyer C, 24.44 ppm'de **c** karbonunun -CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.18: TMC monomerinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu (DMSO)

Şekil 4.19'da; TMC monomerinin 227 m/z'de moleküle ait M+Na piki gözlenmektedir (M:204 g/mol).



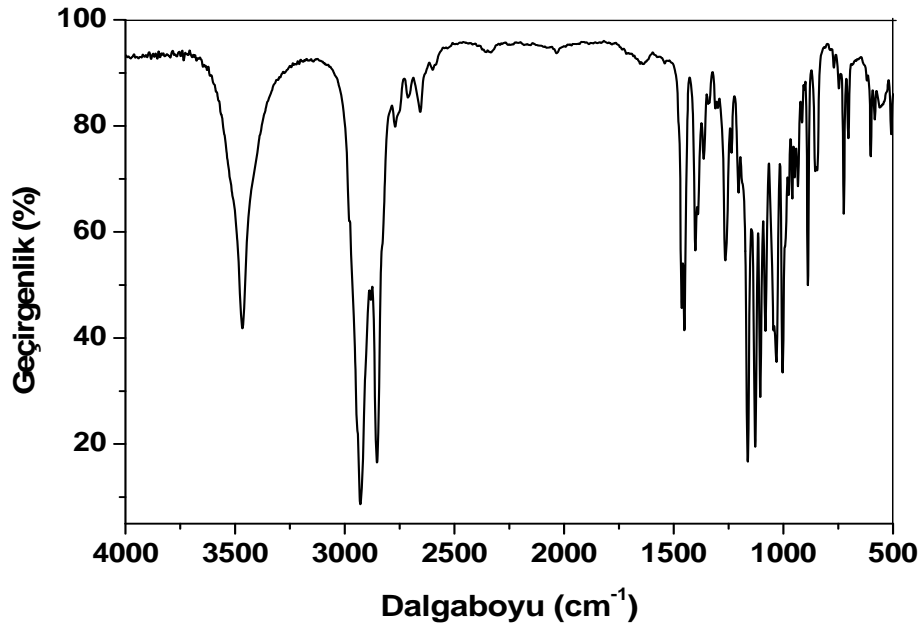
Şekil 4.19: TMC monomerinin kütle spektrumu

## 4.2. Model Bileşiklerin Karakterizasyonu

Modellerin karakterizasyonu; erime noktaları ölçülerek, FTIR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve kütle spektrumları incelenerek yapıldı.

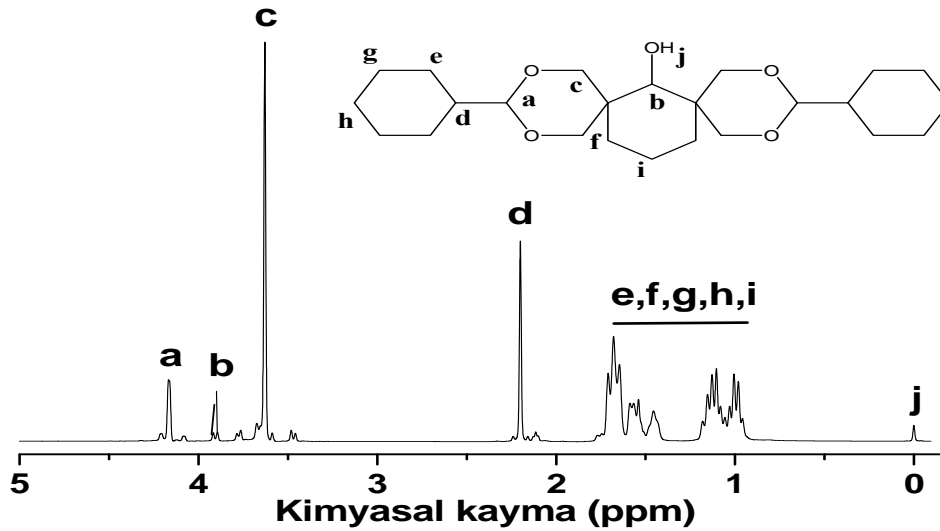
### 4.2.1. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraoksadispiro [5.1.5.3] heksadekan 7 ol Model Bileşiğinin (Model 1) Karakterizasyonu

Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçüldü ve  $165^\circ\text{C}$  olarak bulundu.



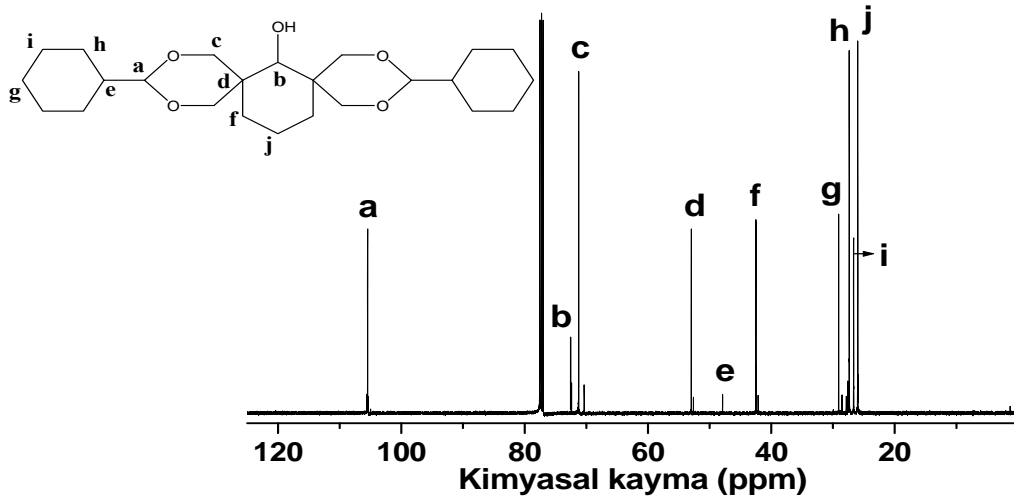
Şekil 4.20: 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] heksadekan 7 ol model bileşiğinin (Model 1) FTIR spektrumu

Şekil 4.20'de; 3,11 disiklohekszil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 ol model bileşiğinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3250-3680  $\text{cm}^{-1}$ 'de assosiyeye olmamış -OH geçiş pikleri, 2800-3020  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 2580-2780  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik sikloheksan gerilmesi, 1075-1175  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesine ait pikler gözlenmektedir.



**Şekil 4.21:** 3,11 disiklohekszil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 ol model bileşiğinin (**Model 1**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

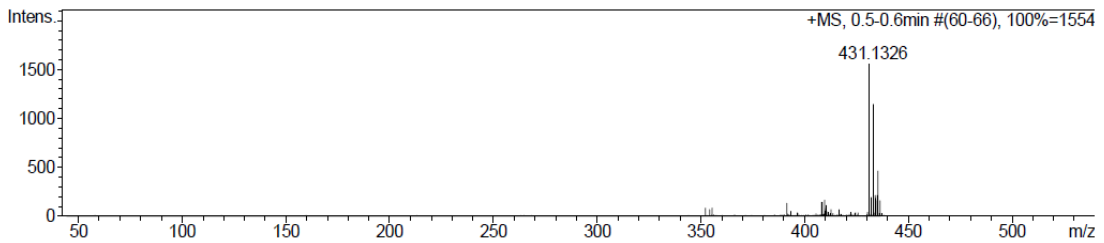
Şekil 4.21'de; 3,11 disiklohekszil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 ol model bileşiğinin (**Model 1**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.15 ppm'de **a** protonunun -CH-O-, 3.90 ppm'de **b** protonunun -CH-OH, 3.62 ppm'de **c** protonunun -CH<sub>2</sub>-O-, 2.20 ppm'de **d** protonunun -CH-, 1.68, 1.56, 1.45, 1.13 ve 1 ppm'de **e,f,g,h,i** protonlarının -CH<sub>2</sub>-, 0 ppm'de **j** protonunun -OH pikleri gözlenmektedir.



**Şekil 4.22:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin (**Model 1**) <sup>13</sup>C NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 4.22’de; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde; 105.5 ppm’de **a** karbonunun –CH-O-, 71.3 ppm’de **b** karbonunun –CH-OH, 52.9 ppm’de **c** karbonunun –CH<sub>2</sub>-O, 48 ppm’de **d** karbonunun tersiyer C, 42.5 ppm’de **e** karbonunun –CH-, sırası ile 37.12 ppm, 28.96 ppm, 27.35 ppm, 26.80 ppm, 26.00 ppm’de **f, g, h, i, j** karbonlarının –CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.

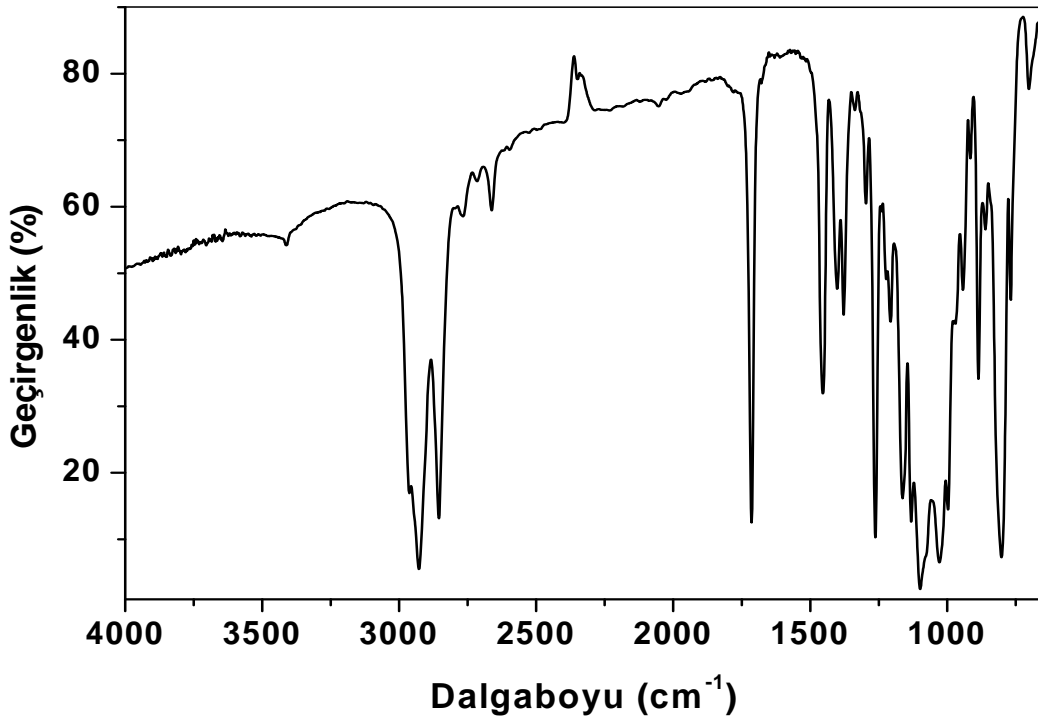
Şekil 4.23’te; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin 431 m/z’de moleküle ait M+Na piki gözlenmektedir (M: 408g/mol).



**Şekil 4.23:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hegzadekan 7 ol model bileşiğinin (**Model 1**) kütle spektrumu

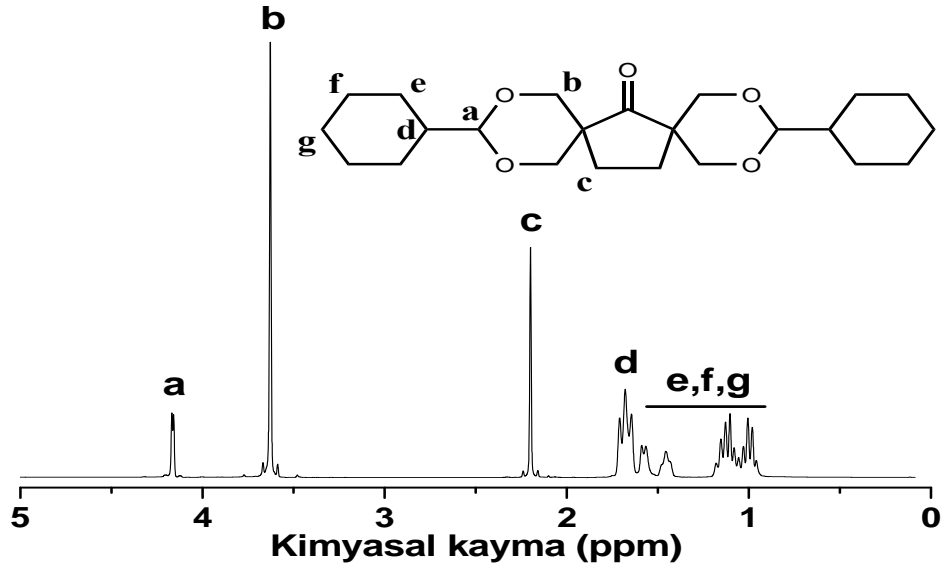
#### 4.2.2. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on Model Bileşiminin (Model 2) Karakterizasyonu

Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçüldü ve 200°C olarak bulundu.



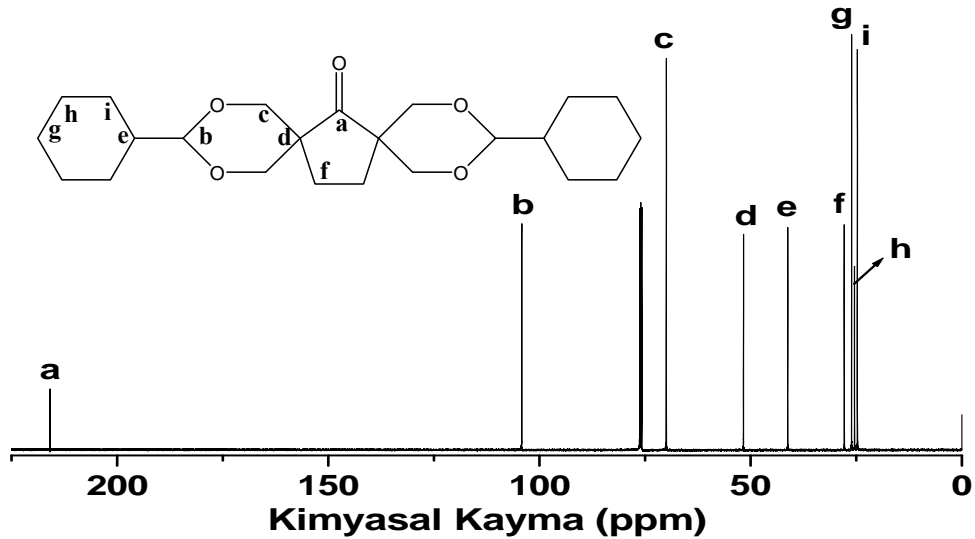
**Şekil 4.24:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on model molekülünün (**Model 2**) FTIR spektrumu

Şekil 4.24'te; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on model bileşiminin (**Model 2**) FTIR spektrumu incelendiğinde; 2800-3020 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmeleri, 2640-2780 cm<sup>-1</sup>'de alifatik sikloheksan gerilmesi, 1712 cm<sup>-1</sup>'de C=O piki, 1180-1062 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesine ait pikler gözlenmektedir.



**Şekil 4.25:** 3,11 disiklohekszil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on model molekülünün (**Model 2**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

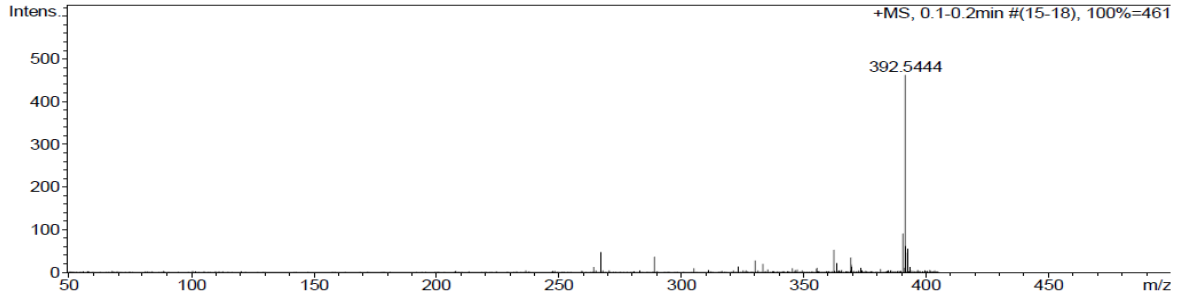
Şekil 4.25'te; 3,11 disiklohekszil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on model bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.16 ppm'de **a** protonunun  $-\text{CH}-\text{O}$ , 3.63 ppm'de **b** protonunun  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , 2.19 ppm'de **c** protonunun  $-\text{CH}_2-$ , 1.67 ppm'de **d** protonunun  $-\text{CH}-$ , sırası ile 1.57-1.45 ppm, 1.1 ppm, 0.97 ppm'de **e, f, g** protonlarının  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.



**Şekil 4.26:** 3,11 disiklohekszil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on model molekülünün (**Model 2**)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Şekil 4.26'da; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on model bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 215.86 ppm'de **a** karbonunun  $-\text{C}=\text{O}$ , 104.34 ppm'de **b** karbonunun  $-\text{CH}-\text{O}-$ , 72.19 ppm'de **c** karbonunun  $-\text{CH}_2-\text{O}$ , 51.69 ppm'de **d** karbonunun tersiyer C, 41.04 ppm'de **e** karbonunun  $-\text{CH}-$ , sırası ile 27.60 ppm, 25.95 ppm, 25.36 ppm, 24.82 ppm'de **f**, **g**, **h**, **i** karbonlarının  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.27'de; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] pentadekan 7on model bileşiğinin 392 m/z'de moleküle ait M piki gözlenmektedir.



**Şekil 4.27:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5,1,5,3] pentadekan 7 on model molekülünün (**Model 2**) kütle spektrumu

Şekil 4.28'de 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.2] pentadekan 7 on model bileşiğinin asetonda elde edilen tek kristalinin XRD ile incelendiğinde, model yapının beklenen molekül dizilişine sahip olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında XRD sonucuna göre model bileşik, monoklinik kristalin yapıda, yoğunluğu  $1.230 \text{ g/cm}^3$  ve birim hücrede 4 molekülün bulunduğu rapor edilmiştir. Raporda belirtilen R faktörüne göre kristalin yansıma (*reflection*) değeri %3.80 olup, bu değer kristalin yapısının ve analiz sonuçlarının kesin olduğunun göstermektedir.



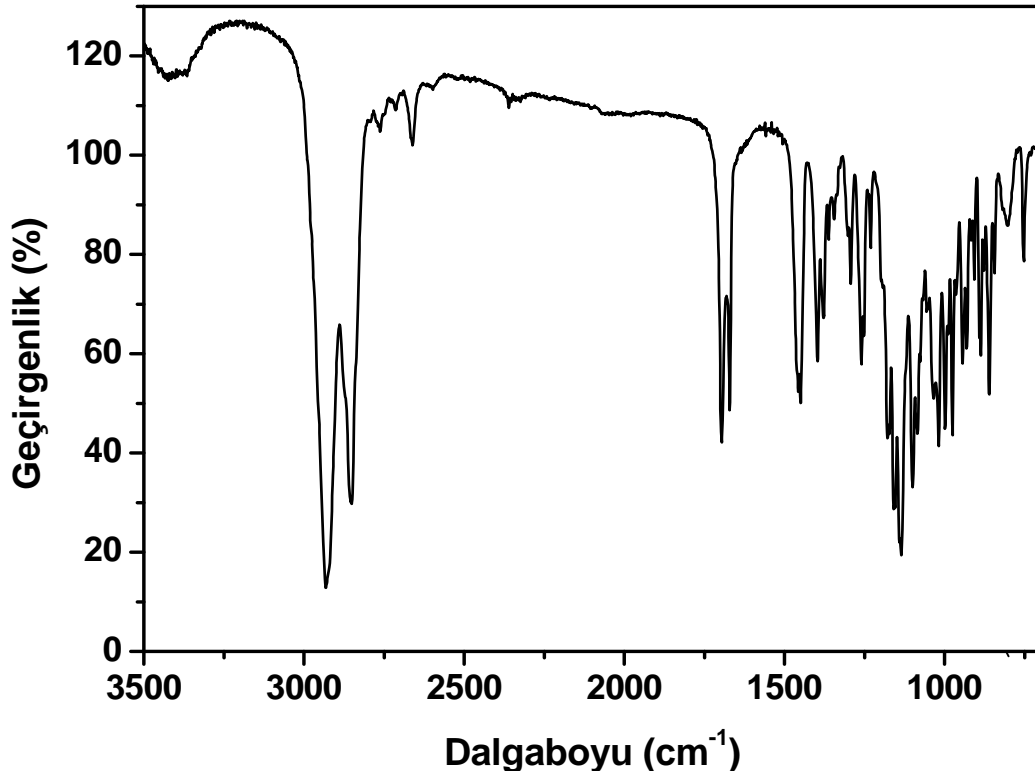
**Şekil 4.28:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5,1,5,3] pentadekan 7 on model molekülünün (**Model 2**) XRD spektrumu

### 4.2.3. 3,11 Disikloheksil 2,4,10,12 Tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on Model Bileşiğinin (**Model 3**) Karakterizasyonu

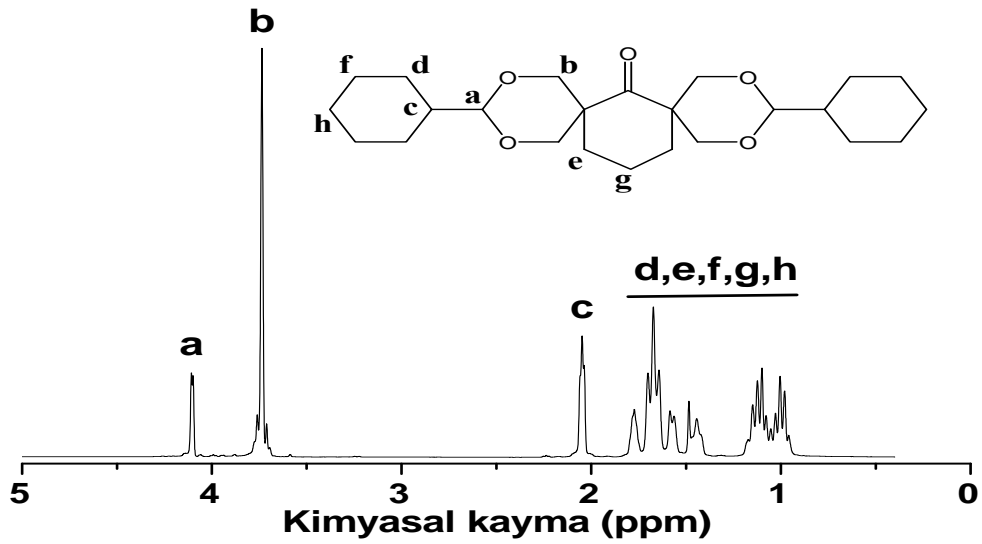
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçüldü ve erime noktası 179 °C olarak bulundu.

Şekil 4.29'da; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on model bileşiğinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2810-3000  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 2585-2780  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik sikloheksan gerilmesi, 1695  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O piki, 1056-1190  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesine ait pikler gözlenmektedir.

Şekil 4.30'da; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on model bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.09 ppm'de **a** protonunun  $-\text{CH}-\text{O}-$ , 3.74 ppm'de **b** protonunun  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , 2.05 ppm'de **c** protonunun  $-\text{CH}-$ , sırası ile **d**, **e**, **f**, **g**, **h** protonlarının 1.67 ppm, 1.57 ppm, 1.48 ppm, 1.10 ppm ve 1.00 ppm'de  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmiştir.

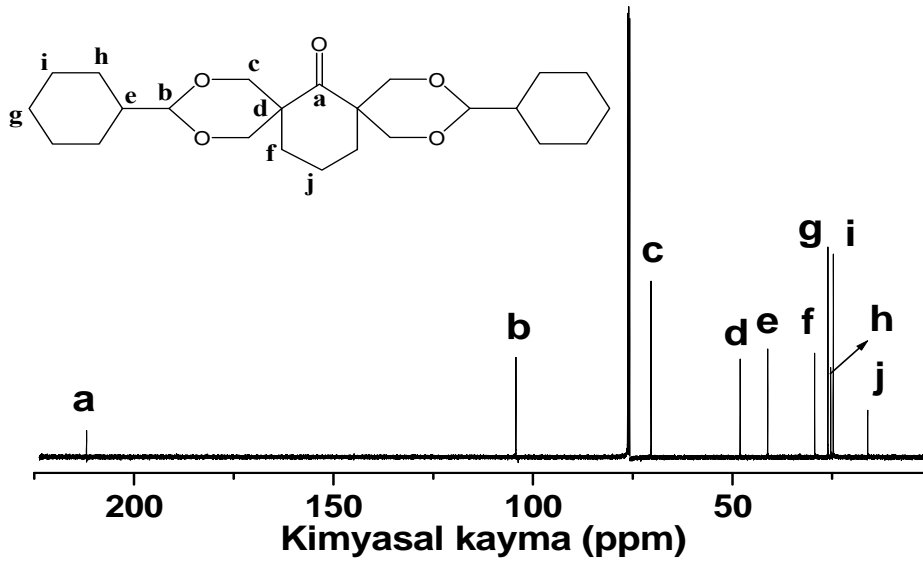


**Şekil 4.29:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on model bileşiğinin (**Model 3**) FTIR spektrumu



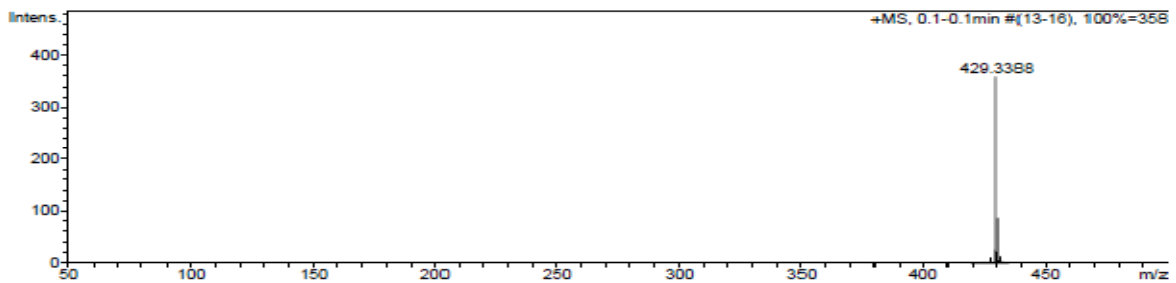
**Şekil 4.30:** 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] hekzadekan 7 on model bileşiğinin (**Model 3**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Şekil 4.31'de; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] heksadekan 7 on bileşiğinin (**Model 3**)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 211.94 ppm'de **a** karbonunun  $-\text{C}=\text{O}$ , 104.47 ppm'de **b** karbonunun  $-\text{CH}-\text{O}-$ , 70.31 ppm'de **c** karbonunun  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , 47.90 ppm'de **d** karbonunun tersiyer C, 40.98 ppm'de **e** karbonunun  $-\text{CH}-$ , sırası ile 29.57 ppm, 25.94 ppm, 25.50 ppm, 24.68 ppm, 16.16 ppm'de **f, g, h, i, j** karbonlarının  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.31: 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] heksadekan 7 on model bileşiğinin (**Model 3**)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

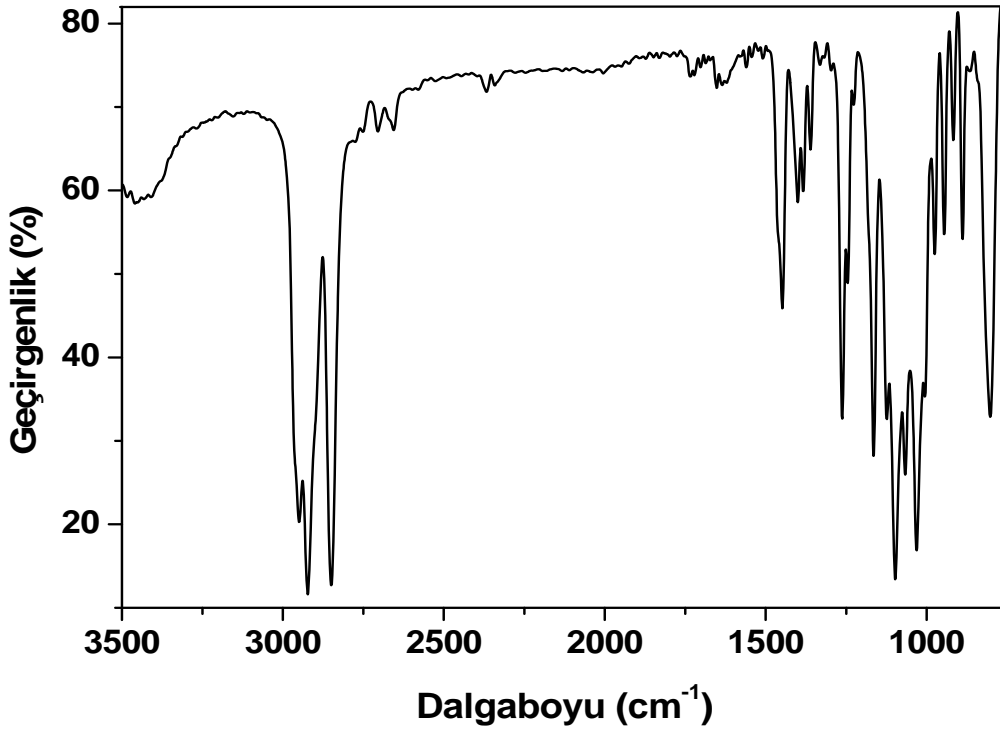
Şekil 4.32'de; 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] heksadekan 7 on model bileşiğinin 429 m/z'de moleküle ait  $\text{M}+\text{Na}$  piki gözlenmektedir (M: 406 g/mol).



Şekil 4.32: 3,11 disikloheksil 2,4,10,12 tetraoksadispiro [5.1.5.3] heksadekan 7 on model bileşiğinin (**Model 3**) kütle spektrumu

#### 4.2.4. 3,12 Disikloheksil 2,4,11,13 Tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan Model Bileşiminin (Model 4) Karakterizasyonu

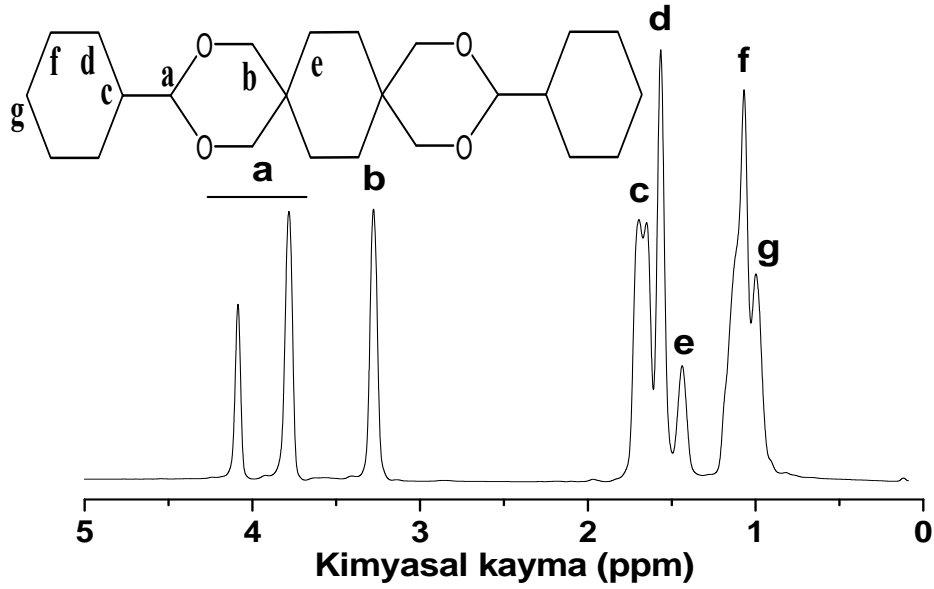
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçüldü ve 188°C olarak bulundu.



**Şekil 4.33:** 3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiminin (Model 4) FTIR spektrumu

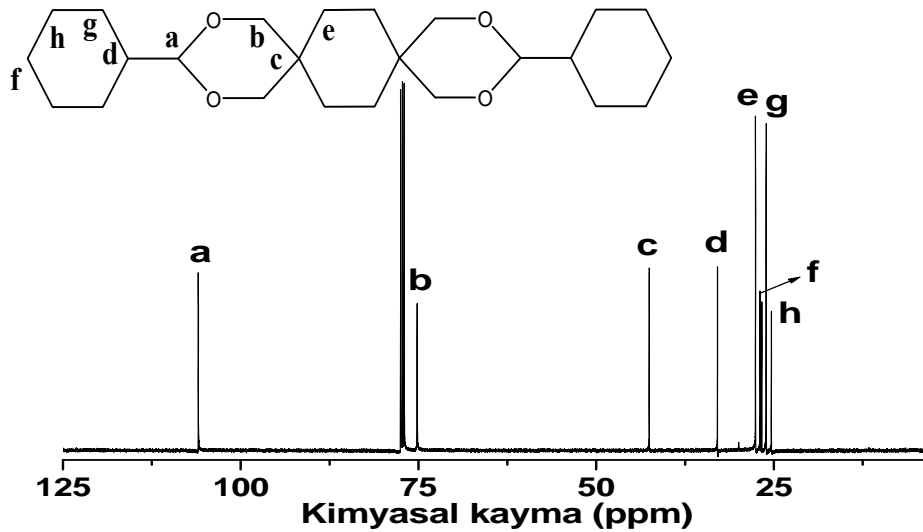
Şekil 4.33'de; 3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiminin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2810-3010  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 2576-2766  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik sikloheksan gerilmesi, 1191-1152  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesine ait pikler gözlenmektedir.

Şekil 4.34'de; 3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiminin (Model 4)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.09 ppm'de **a** protonunun  $-\text{CH}-\text{O}-$ , 3.28 ppm'de **b** protonunun  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , 1.67 ppm'de **c** protonunun  $-\text{CH}-$ , sırası ile 1.57 ppm, 1.44 ppm, 1.08 ppm, 1.00 ppm'de **d**, **e**, **f**, **g** protonlarının  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.



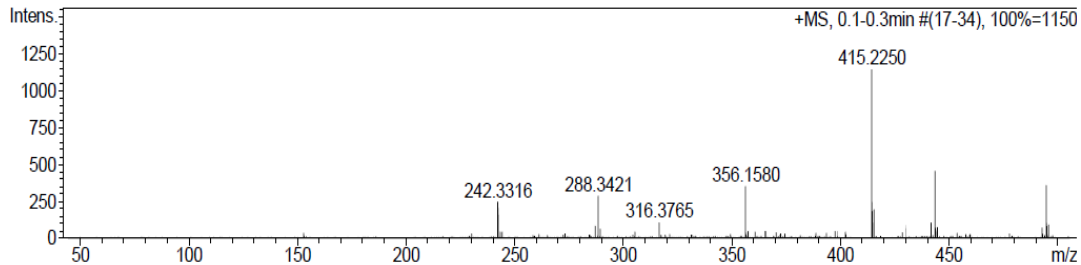
**Şekil 4.34:** 3,12 disiklohekzil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin (Model 4) <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 4.35'de; 3,12 disiklohekzil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde; 106 ppm'de **a** karbonunun –CH-O-, 75.08 ppm'de **b** karbonunun –CH<sub>2</sub>-O-, 42.61 ppm'de **c** karbonunun tersiyer C, 32.89 ppm'de –CH-, sırası ile 27.59 ppm, 26.73 ppm, 26.04 ppm, 25.29 ppm'de **e, f, g, h** karbonlarının –CH<sub>2</sub>- pikleri gözlenmektedir.



**Şekil 4.35:** 3,12 disiklohekzil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiğinin (Model 4) <sup>13</sup>C NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Şekil 4.36'da; 3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] heksadekan model bileşiğinin 415 m/z'de moleküle ait M+Na piki gözlenmektedir (M: 392 g/mol).



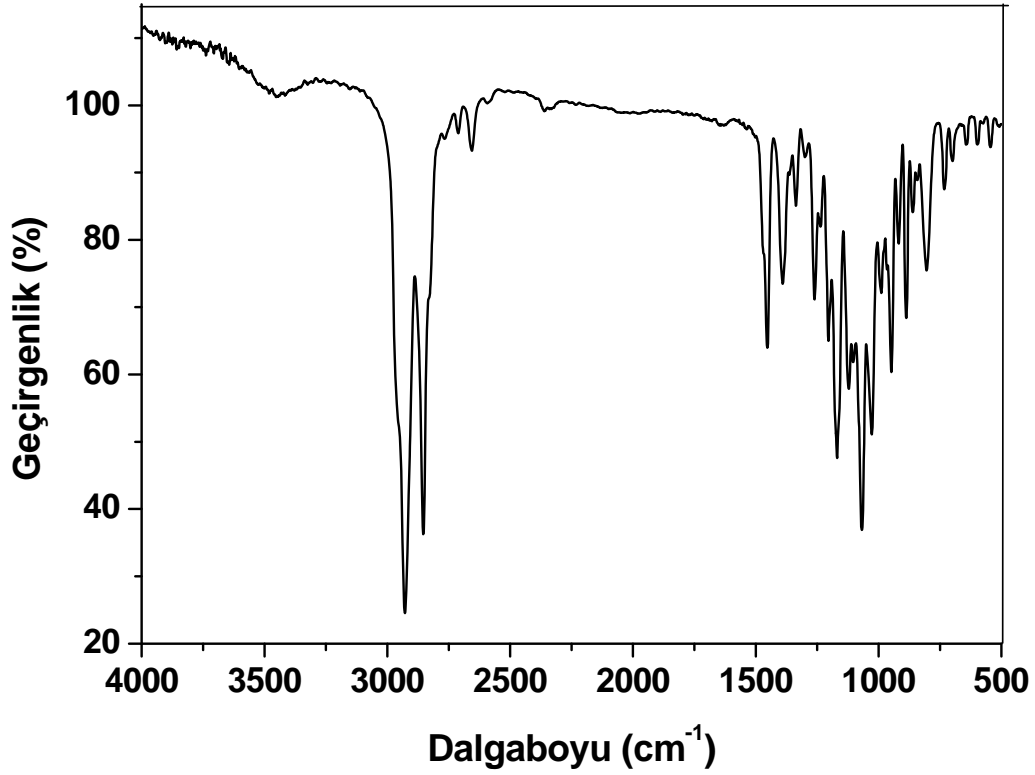
**Şekil 4.36:** 3,12 disikloheksil 2,4,11,13 tetraoksadispiro [5.2.5.2] heksadekan model bileşiğinin (Model 4) kütle spektrumu

#### 4.2.5. 3,9 Disikloheksil 2,4,8,10 Tetraoksadispiro [5.5] undekan Model Bileşiğinin (Model 5) Karakterizasyonu

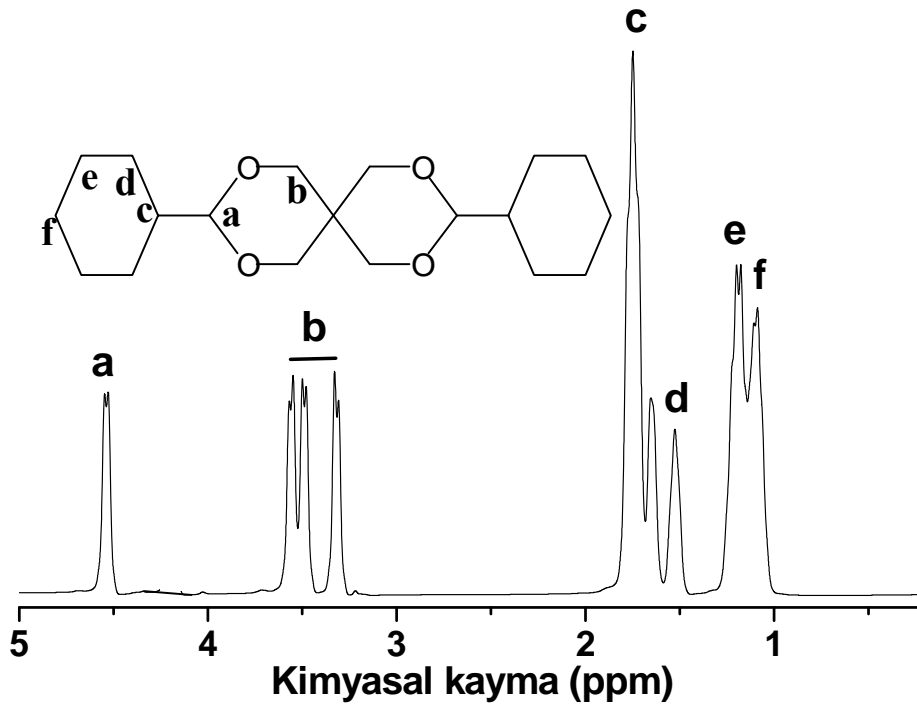
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçüldü ve 143°C olarak bulundu.

Şekil 4.37'de; 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiğinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2800-3015  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 2580-2780  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik sikloheksan gerilmesi, 1135-1050  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesine ait pikler gözlenmektedir.

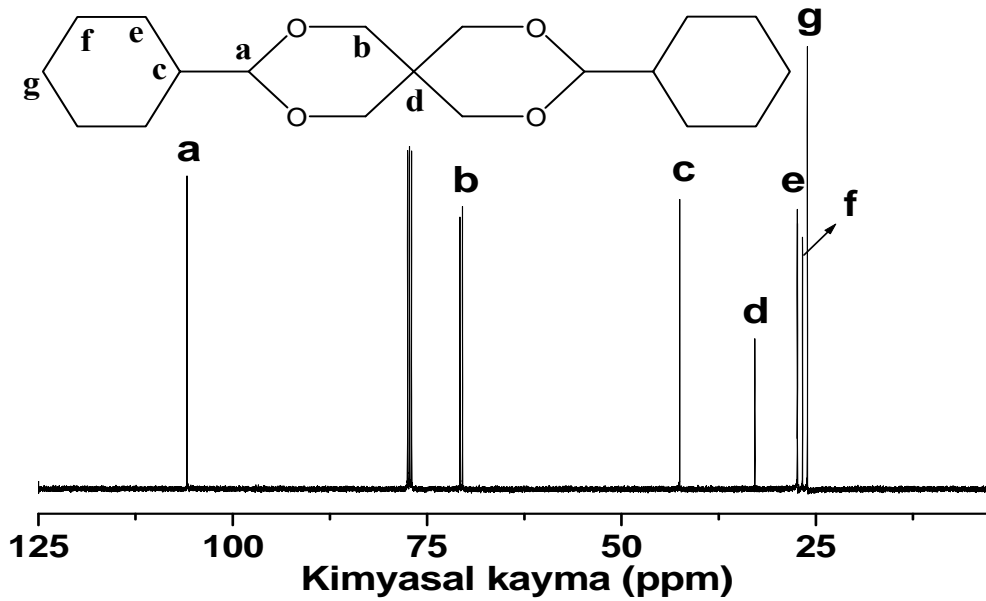
Şekil 4.38'de; 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 4.54 ppm'de **a** protonunun  $-\text{CH}-\text{O}$ , 3.55-3.32 ppm'de **b** protonunun  $-\text{CH}_2-\text{O}$ , 1.75 ppm'de **c** protonunun  $-\text{CH}-$ , sırası ile 1.52, 1.21, 1.08 ppm'de **d**, **e**, **f** protonlarının  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.



Şekil 4.37: 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşğinin (Model 5) FTIR spektrumu



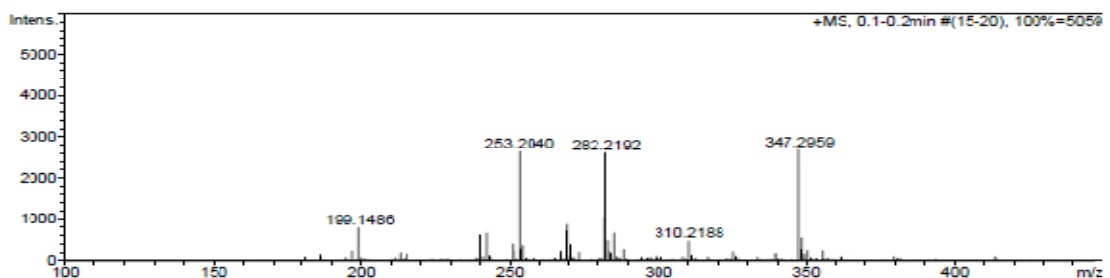
Şekil 4.38: 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model molekülünün (Model 5)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



**Şekil 4.39:** 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model molekülünün (**Model 5**)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Şekil 4.39’da; 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5,5] undekan model bileşiğinin (**Model 5**)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 105.84 ppm’de **a** karbonunun  $-\text{CH}-\text{O}-$ , 70.43 ppm’de **b** karbonunun  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , 42.62 ppm’de **c** karbonunun  $-\text{CH}-$ , 32.80 ppm’de **d** karbonunun **tersiyer C**, sırası ile 27.48 ppm, 26.80 ppm, 26.13 ppm’de **d**, **e**, **f** karbonlarının  $-\text{CH}_2-$  karbonlarının pikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.40’da; 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiğinin 347 m/z’de moleküle ait  $\text{M}+\text{Na}$  piki gözlenmektedir (M: 324 g/mol).



**Şekil 4.40:** 3,9 disikloheksil 2,4,8,10 tetraoksadispiro [5.5] undekan model bileşiğinin (**Model 5**) kütle spektrumu

#### 4.2.6 Model Bileşiklerin Çözünürlük Tablosu

Tablo 4.1’de bu tez çalışması kapsamında sentezlenen model bileşiklerinin oda sıcaklığında ve 60 °C’de çözücülerdeki çözünme davranışları gösterilmiştir.

Model bileşiklerin çözünürlük tablosu incelendiğinde su hariç hemen hemen bütün çözücülerde kısmen ya da tamamen çözüldükleri görülmektedir. Yapılarında hidrojen bağı bulunduran çözücülerin model bileşikler üzerinde çözme özelliği diğer çözücüler ile karşılaştırıldığında oldukça azdır. Bütün model bileşikler için çözünürlüğün en yüksek olduğu çözücüler; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, benzen ve eter sayılabilir.

**Tablo 4.1:** Modellerin Çözünürlük Testi

	Model 1		Model 2		Model 3		Model 4		Model 5	
	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C
<i>Su</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Aseton</i>	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
<i>Eter*</i>	+		+	+		+		+	+	
<i>THF</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*</i>	+		+		+		+		+	
<i>DMSO</i>	+	+	-	δ	-	-	-	+	-	+
<i>NMP</i>	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
<i>Etanol</i>	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
<i>Hekzan</i>	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
<i>Benzen</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>DMF</i>	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
<i>Metanol</i>	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-

+ = Tamamen çözüldü, - = Çözünmedi, δ = Kısmen çözüldü

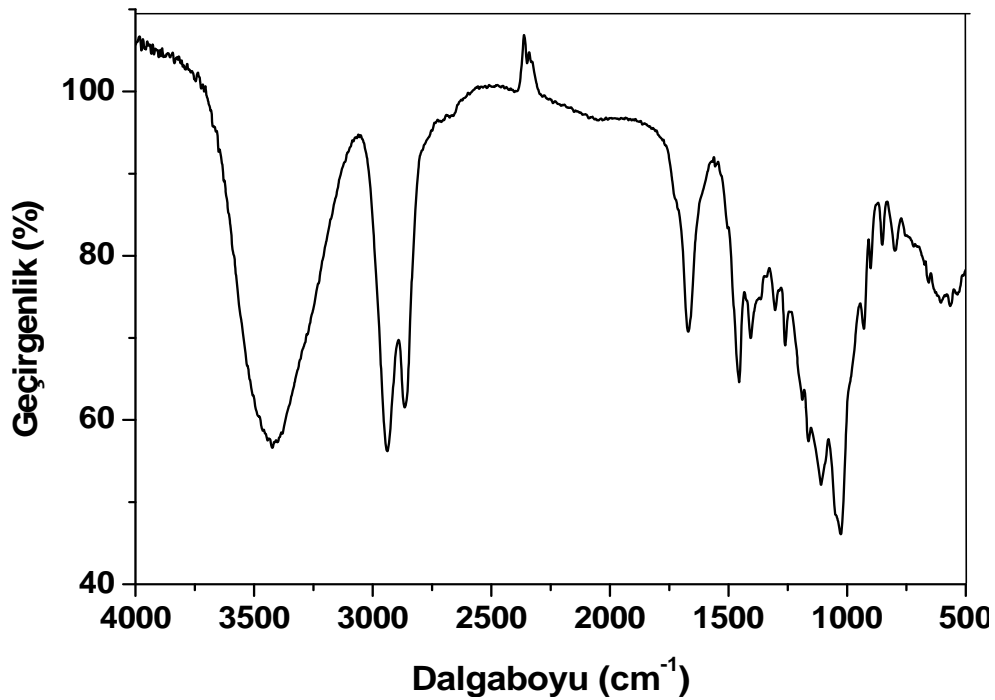
\* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve Eter ile 60°C’de çözünme denemesi yapılmamıştır.

### 4.3. Polimerlerin Karakterizasyonu

Polimerlerin karakterizasyonu; çözünlük testleri incelenerek, yapısal karakterizasyonları FTIR ve katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR ile termal özellikleri ise TGA ve DSC ölçümleri incelenerek yapıldı.

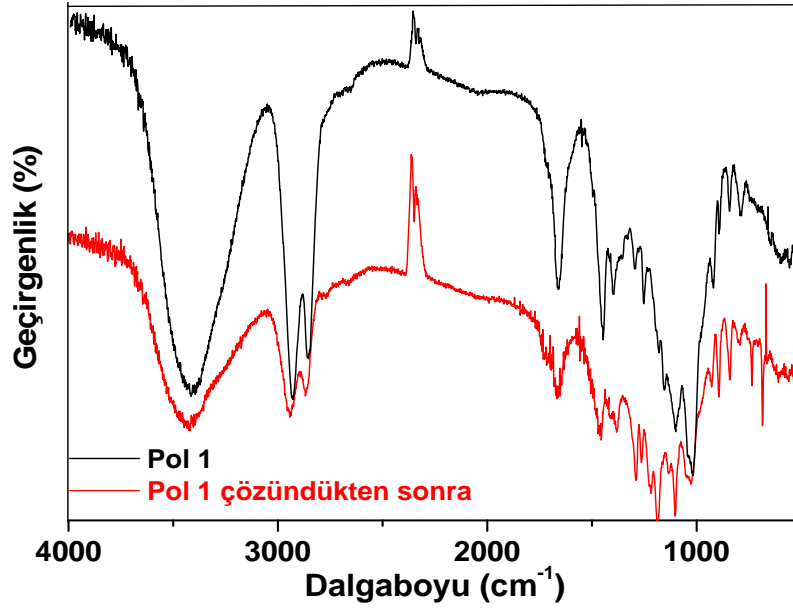
#### 4.3.1. TMCOL - DKA Polimerinin (Pol 1) Karakterizasyonu

Sentezlenen polimer için yapılan çözünlük denemeleri sonucunda polimerin soğuk NMP ve DMF’te şeffaflaşarak kısmen; DMSO’da ise tamamen çözüldüğü gözlenmiştir. Sıcak çözücülerde ise; THF’te şeffaflaşarak kısmen; DMSO, NMP, DMF’te ise tamamen çözüldüğü gözlenmiştir.



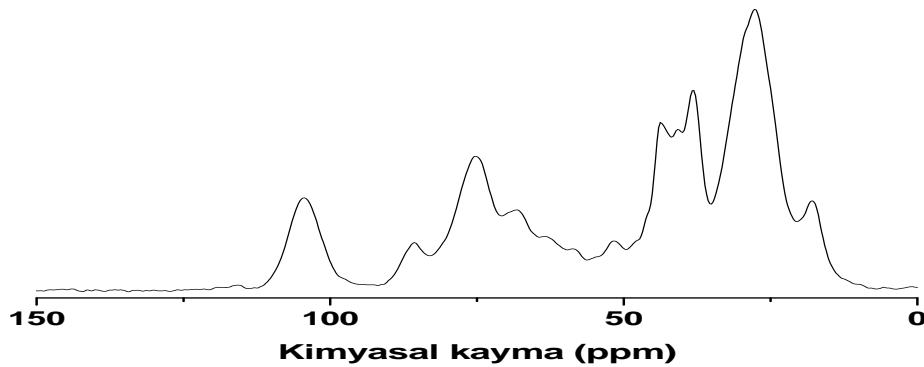
Şekil 4.41: TMCOL - DKA polimerinin (Pol 1) FTIR spektrumu

Şekil 4.41’de; TMCOL - DKA polimerinin (Pol 1) FTIR spektrumu incelendiğinde; 3081-3700  $\text{cm}^{-1}$ ’de geniş  $-\text{OH}$ , 2796-3030  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H gerilmesi, 1675  $\text{cm}^{-1}$ ’de C=O gerilmesi ve 1028-1117  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-O gerilmesi pikleri görülmektedir.



**Şekil 4.42:** TMCOL – DKA polimerinin (**Pol 1**) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumları

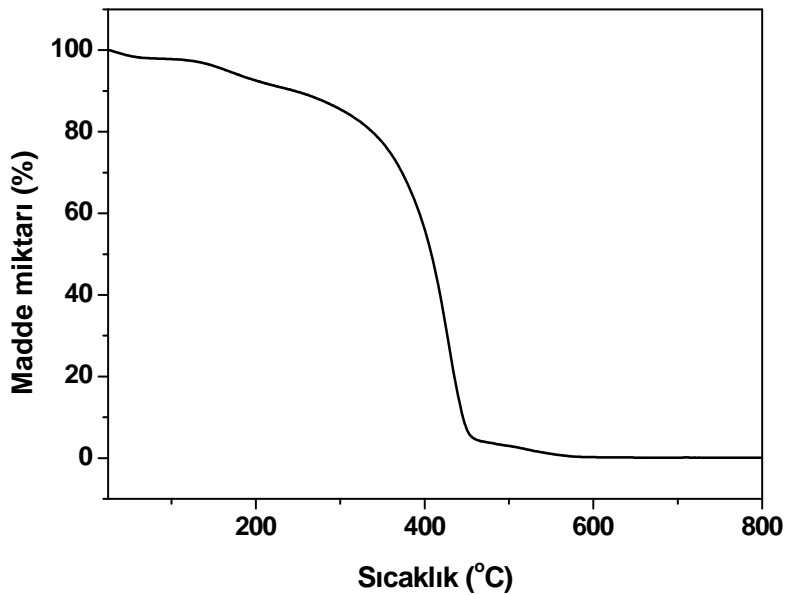
Şekil 4.42’de; TMCOL - DKA polimerinin ve polimerin HFIP ile tamamen çözüldükten sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; polimerin yapısında asit özelliği taşıyan çözücülerde çözüldükten (hekzafloroisopropanolün  $pK_a = 9.3$ ) sonra herhangi bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Bu sonuç **Pol 1**’in asidik çözücülere karşı dayanıklı olduğunu göstergesidir.



**Şekil 4.43:** TMCOL – DKA polimerinin (**Pol 1**) katı hal  $^{13}C$  NMR spektrumu

Şekil 4.43’de TMCOL - DKA polimerinin (Pol 1) katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 104.4 ppm’de  $-\text{CH}-\text{O}-$ , 75.32 ppm’de  $-\text{CH}-\text{OH}$ , 51.7 ppm’de  $-\text{CH}_2-\text{O}$ , 43.8 ppm’de **tersiyer C**, 38.40-18.04 ppm aralığında  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.

Şekil 4.44’te polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla yapılan ölçüm sonucu TGA grafiğinden görülmektedir. Polimer ısıl olarak stabildir ve 171 °C’de %5’lik bir kütle kaybına uğramaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde, polimerin kristal yapısından dolayı camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve yüksek sıcaklıklarda bozunduğu için erime noktası ( $T_m$ ) gözlenilmemiştir.



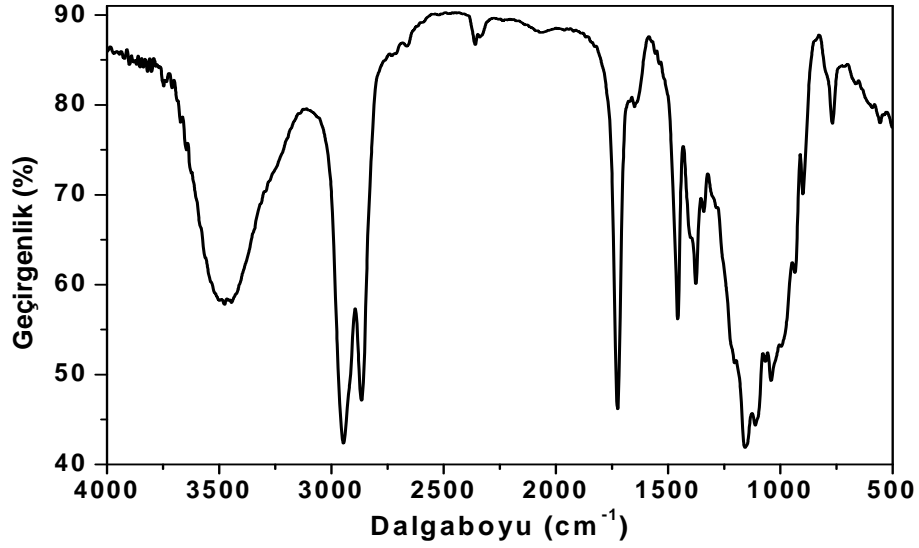
**Şekil 4.44:** TMCOL – DKA polimerinin (Pol 1) TGA termogramı

### 4.3.2. TMCP-DKA Polimerinin (Pol 2) Karakterizasyonu

Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda polimerin herhangi bir karakteristik çözücüde çözünmediği gözlenmiştir.

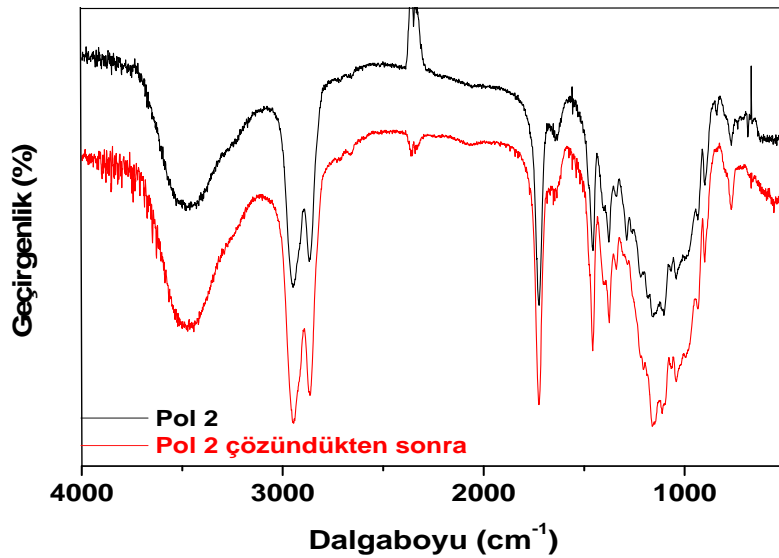
Şekil 4.45’te; TMCP - DKA polimerinin (Pol 2) FTIR spektrumu incelendiğinde; 3176-3689  $\text{cm}^{-1}$ ’de geniş  $-\text{OH}$ , 2796-3043  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H

gerilmesi,  $1725\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilmesi ve  $1186\text{-}1079\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi piklerini görmekteyiz.



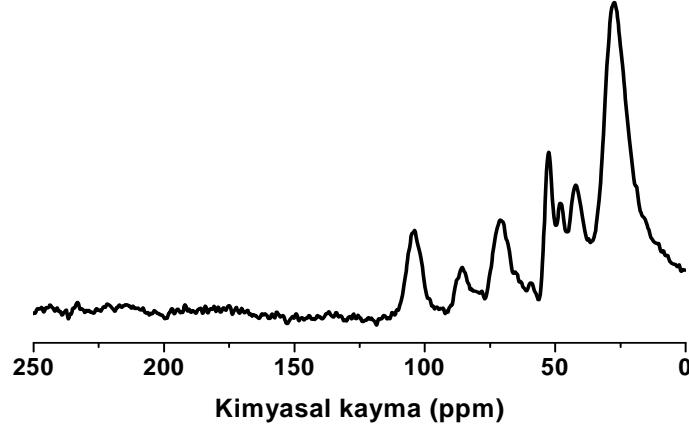
Şekil 4.45: TMCP - DKA polimerinin (Pol 2) FTIR spektrumu

Polimerin FTIR spektrumunda karbonil grubu  $1725\text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin olarak görülmektedir. Bu sonuç polimerizasyonun karbonil üzerinden ilerlemediğinin bir göstergesidir.



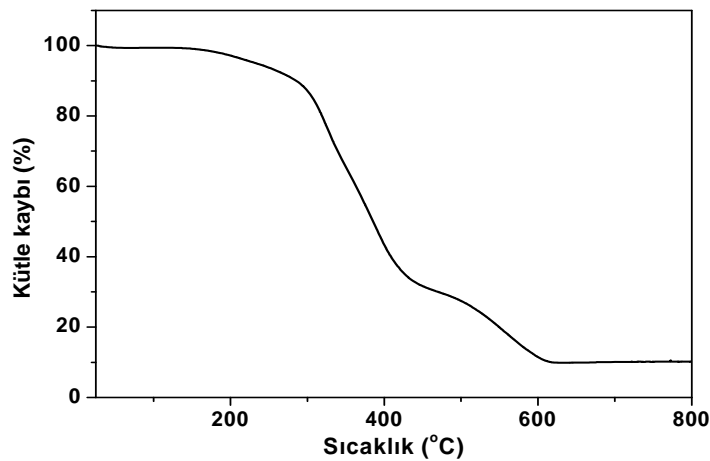
Şekil 4.46: TMCP - DKA polimerinin (Pol 2) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumları

Şekil 4.46’da; TMCP - DKA polimerinin ve polimerin HFIP’te tamamen çözüldükten sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; polimerin yapısında asit özelliği taşıyan HFIP ile çözüldükten sonra herhangi bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Bu sonuç polimerin asidik çözücülere karşı dayanıklı olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.47: TMCP – DKA polimerinin (**Pol 2**) katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Şekil 4.47’de TMCP - DKA polimerinin (**Pol 2**) katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 235.09 ppm’de  $-\text{C}=\text{O}$ , 103.81 ppm’de  $-\text{CH}-\text{O}$ , 85.75 ppm’de  $-\text{CH}_2-\text{O}$ , 51.69 ppm’de tersiyer C, 41.04 ppm’de  $-\text{CH}-$ , sırası ile 27.60 ppm, 25.95 ppm, 25.36 ppm, 24.82 ppm’de  $-\text{CH}_2-$  pikleri gözlenmektedir.

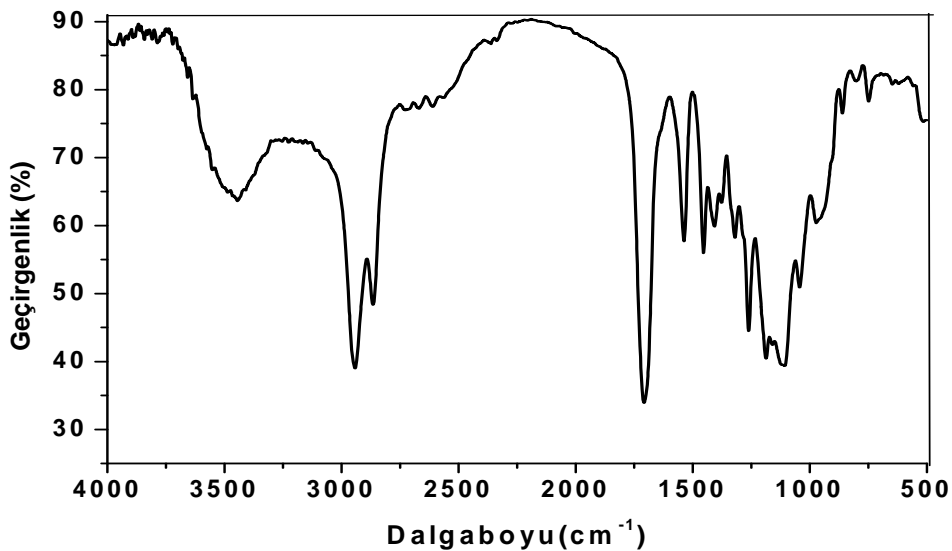


Şekil 4.48: TMCP – DKA polimerinin (**Pol 2**) TGA termogramı

Şekil 4.48’de polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla yapılan ölçüm sonucu TGA grafiğinden görülmektedir. Polimer ısısal olarak stabildir ve 232.2 °C’de %5’lik bir kütle kaybına uğramaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde, polimerin kristal yapısından dolayı camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve yüksek sıcaklıklarda bozunduğu için erime noktası (T<sub>m</sub>) gözlenilmemiştir.

### 4.3.3. TMCO - DKA Polimerinin (Pol 3) Karakterizasyonu

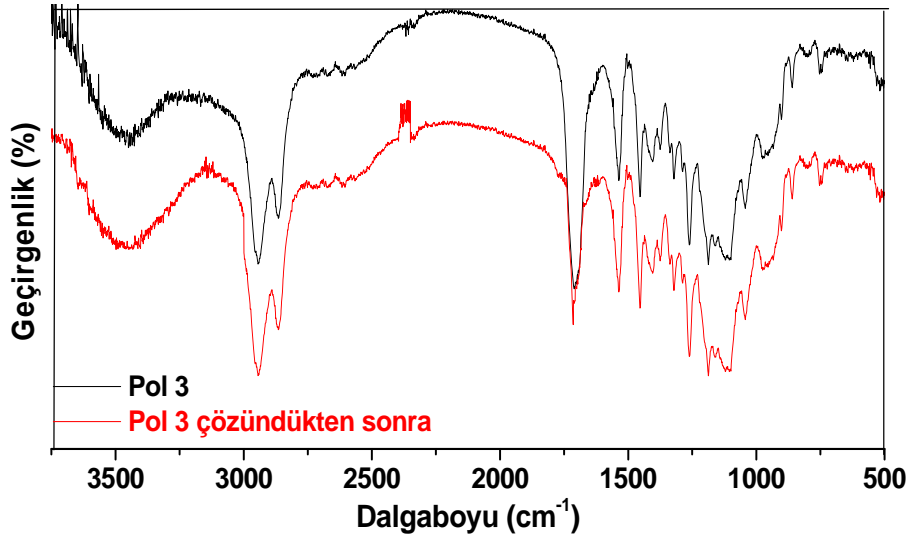
Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda polimerin hiçbir karakteristik çözücüde çözünmediği gözlenmiştir.



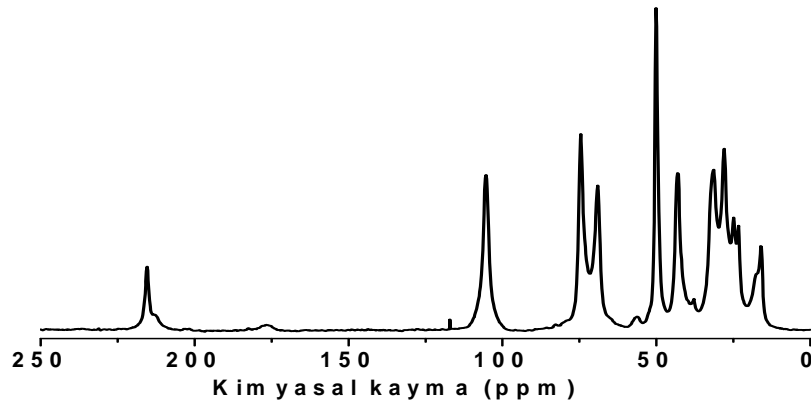
Şekil 4.49: TMCO – DKA polimerinin (Pol 3) FTIR spektrumu

Şekil 4.49’da; TMCO - DKA polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3695-3055 cm<sup>-1</sup>’de geniş –OH, 3004-2821 cm<sup>-1</sup>’de alifatik C-H gerilmesi, 1712 cm<sup>-1</sup>’de C=O gerilmesi ve 1104-1142 cm<sup>-1</sup>’de C-O gerilmesi piklerini görmekteyiz.

Şekil 4.50’de; TMCO - DKA polimerinin ve polimerin HFIP ile tamamen çözüldükten sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; polimerin yapısında asit özelliği taşıyan çözücülerde çözüldükten sonra herhangi bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Polimer asidik çözücülere karşı dayanıklıdır.



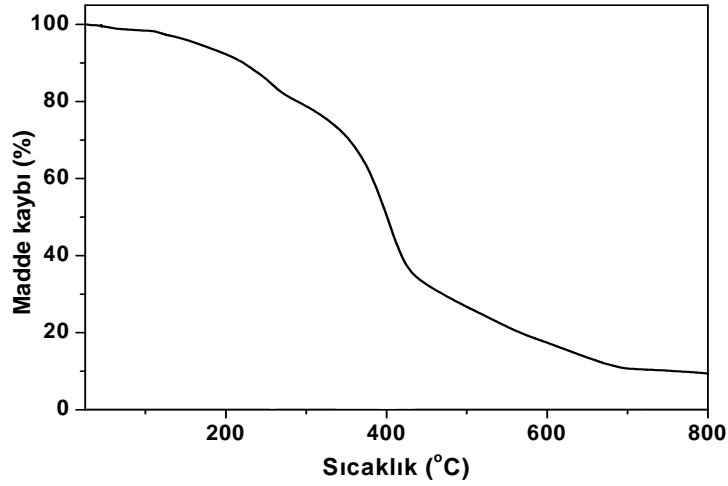
**Şekil 4.50:** TMCO - DKA polimerinin (**Pol 3**) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumları



**Şekil 4.51:** TMCO – DKA polimerinin (**Pol 3**) katı hal <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Şekil 4.51’de TMCO - DKA polimerinin (**Pol 3**) katı hal <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde; 215.5 ppm’de –C=O, 106 ppm’de –CH-O, 69-74.5 ppm arasında O-CH<sub>2</sub> halka karbonları, 50 ppm’de tersiyer C, 38 ppm’de sikloheksan halkasındaki –CH- ve sırası ile 32-17 ppm arasında –CH<sub>2</sub>- karbonları görülmektedir.

Şekil 4.52’de polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla yapılan ölçüm sonucu TGA grafiğinden görülmektedir. Polimer ısısal olarak stabildir ve 165.2 °C’de %5’lik bir kütle kaybına uğramaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde, polimerin kristal yapısından dolayı camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve yüksek sıcaklıklarda bozunduğu için erime noktası (T<sub>m</sub>) gözlenilmemiştir.

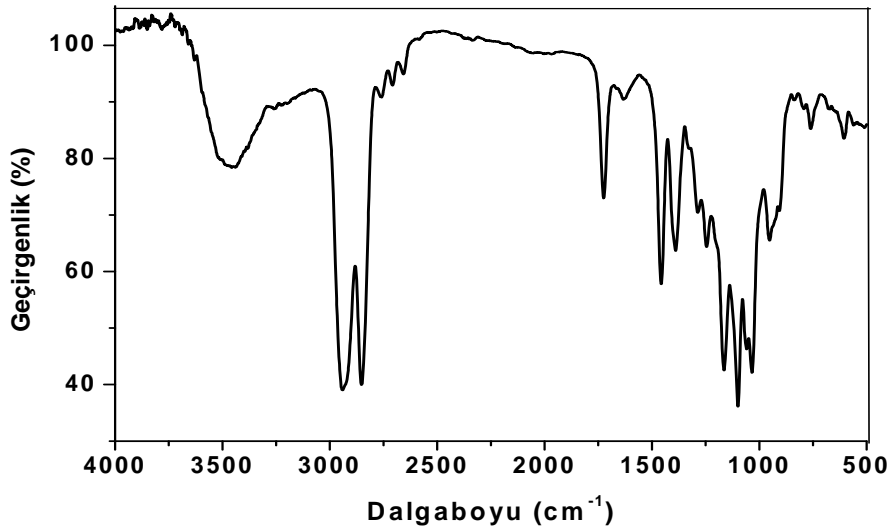


Şekil 4.52: TMC - DKA polimerinin (Pol 3) TGA termogramı

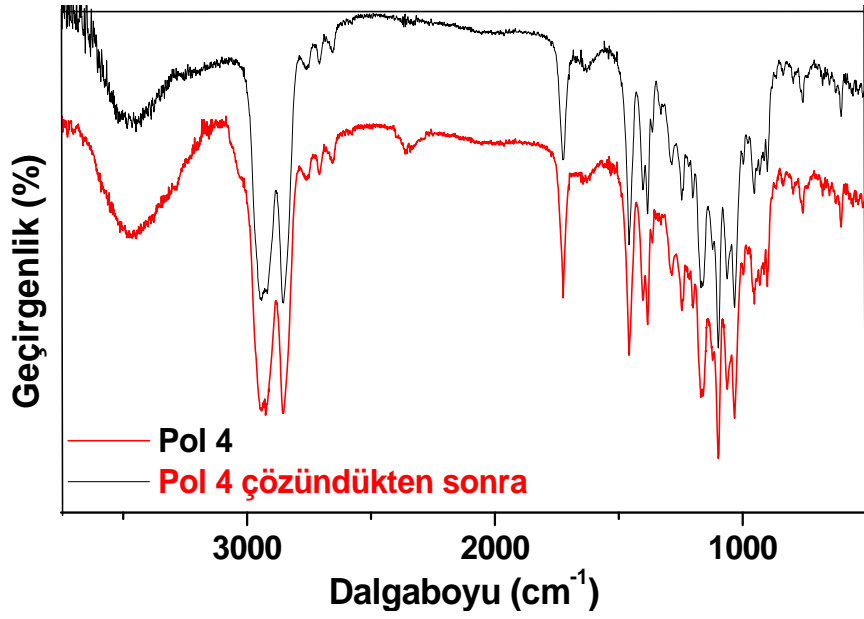
#### 4.3.4. TMC - DKA Polimerinin (Pol 4) Karakterizasyonu

Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda polimerin hiçbir çözücünde çözünmediği gözlenmiştir.

Şekil 4.53'de; TMC - DKA polimerinin (Pol 4) FTIR spektrumu incelendiğinde; 3631-3296  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş -OH, 3011-2796  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi ve 1149-1180  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi piklerini görmekteyiz.

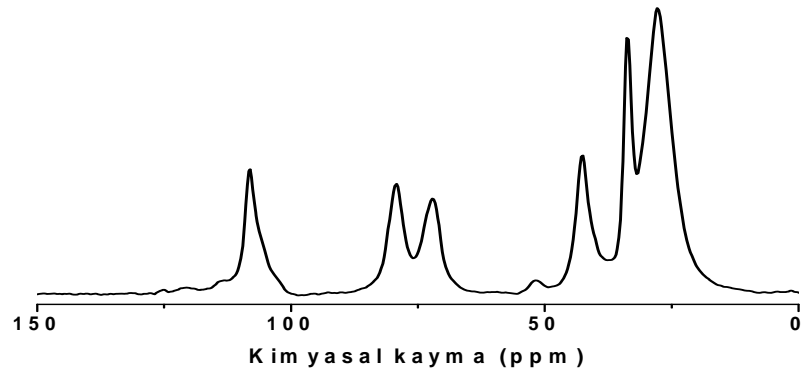


Şekil 4.53: TMC - DKA polimerinin (Pol 4) FTIR spektrumu



**Şekil 4.54:** TMC – DKA polimerinin (**Pol 4**) HFIP ile çözüldükten sonra FTIR spektrumları

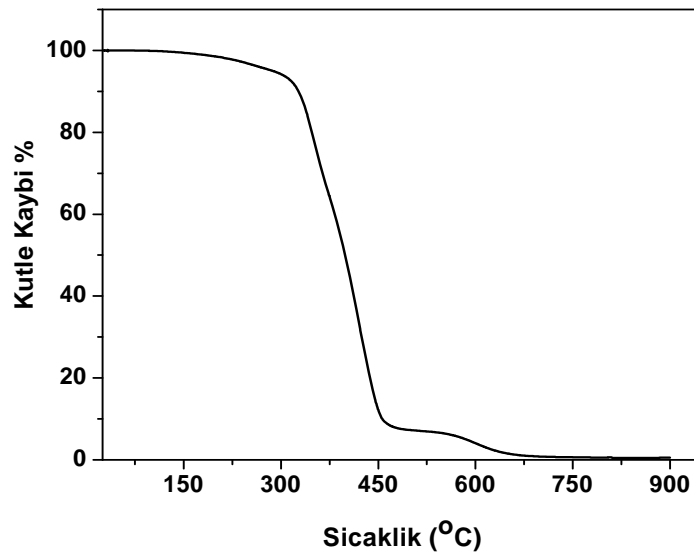
Şekil 4.54’de; TMC - DKA polimerinin ve polimerin HFIP ile tamamen çözüldükten sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; polimerin yapısında asit özelliği taşıyan çözücülerde çözüldükten sonra herhangi bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Bu sonuç polimerin asidik çözücülere karşı dayanıklı olduğunun bir göstergesidir.



**Şekil 4.55:** TMC – DKA polimerinin (**Pol 4**) katı hal <sup>13</sup>C NMR spektrumu

Şekil 4.55’de TMC - DKA polimerinin (**Pol 4**) katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 108.17 ppm’de  $-\text{CH-O}-$  karbonu, 79.14 ppm’de  $-\text{CH}_2\text{-O}-$ , 42.47 ppm’de **tersiyer C**, 33.50 ppm’de  $-\text{CH}-$  gözlenmektedir.

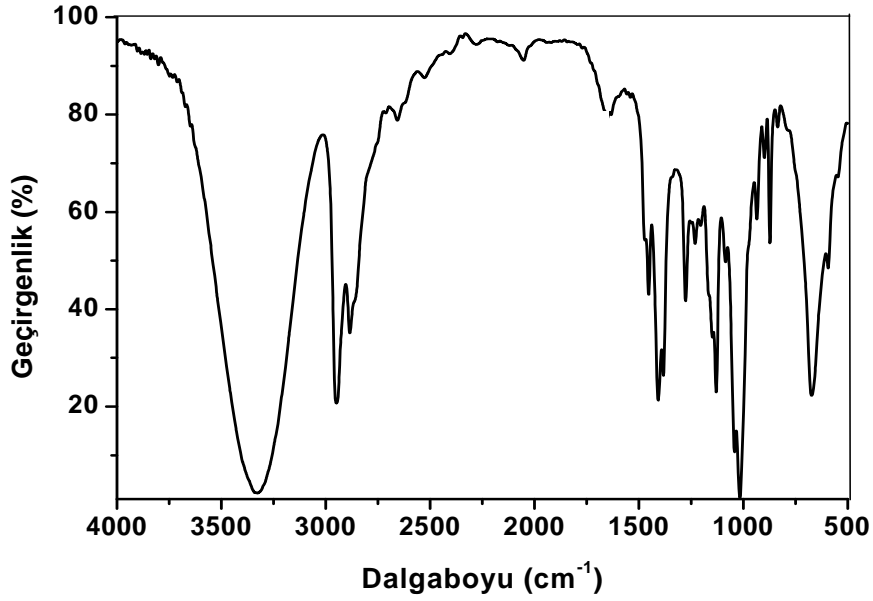
Şekil 4.56’da polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla yapılan ölçüm sonucu TGA termogramından görülmektedir. Polimer ısısız olarak stabildir ve  $242^\circ\text{C}$ ’de %3’lük bir kütle kaybına uğramaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde, polimerin kristal yapısından dolayı camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve yüksek sıcaklıklarda bozunduğu için erime noktası ( $T_m$ ) gözlenilmemiştir.



**Şekil 4.56:** TMC – DKA polimerinin (**Pol 4**) TGA termogramı

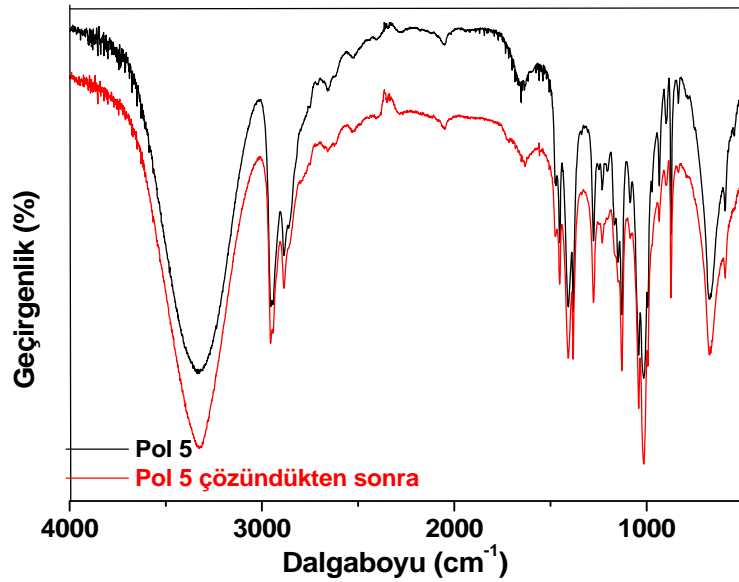
#### 4.3.5. ERYT - DKA Polimerinin (**Pol 5**) Karakterizasyonu

Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda polimerin DMSO’da şeffaflaşarak kısmen; NMP’de ise tamamen çözüldüğü gözlenmiştir. Sıcak çözücülerde ise; DMF’te şeffaflaşarak kısmen; DMSO ve NMP’de tamamen çözüldüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.57: ERYT – DKA polimerinin (Pol 5) FTIR spektrumu

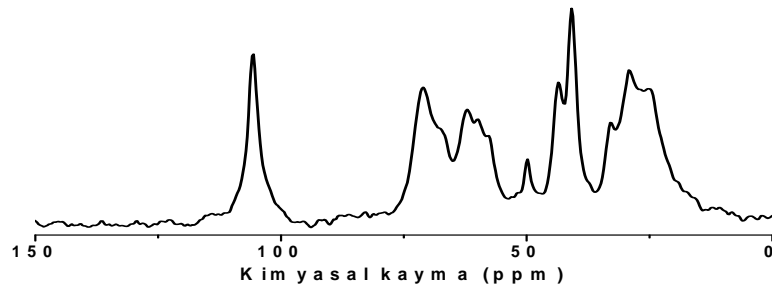
Şekil 4.57’de; ERYT-DKA polimerinin (Pol 5) FTIR spektrumu incelendiğinde; 3683-3036  $\text{cm}^{-1}$ ’de geniş  $-\text{OH}$ , 2998-2815  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H gerilmesi ve 1117-1180  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-O gerilmesi piklerini görmekteyiz.



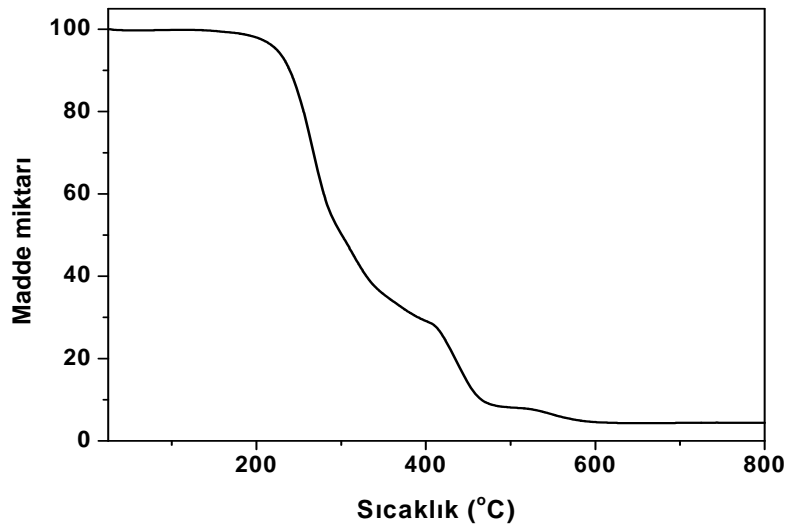
Şekil 4.58: ERYT - DKA polimerinin (Pol 5) ve HFIP ile çözüldükten sonraki FTIR spektrumları

Şekil 4.58’de; ERYT - DKA polimerinin ve polimerin HFIP ile tamamen çözüldükten sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; polimerin yapısında asit özelliği taşıyan çözücülerde çözüldükten sonra herhangi bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Polimer asidik çözücülere karşı dayanıklıdır.

Şekil 4.59’da ERYT - DKA polimerinin (**Pol 5**) katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde; 105.72 ppm’de  $-\text{CH}-\text{O}-$  karbonu, 70.96 ppm’de  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , 43.56 ppm’de  $-\text{CH}-$ , 32.79 ppm’de tersiyer C gözlenmektedir.



Şekil 4.59: ERYT – DKA polimerinin (**Pol 5**) katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

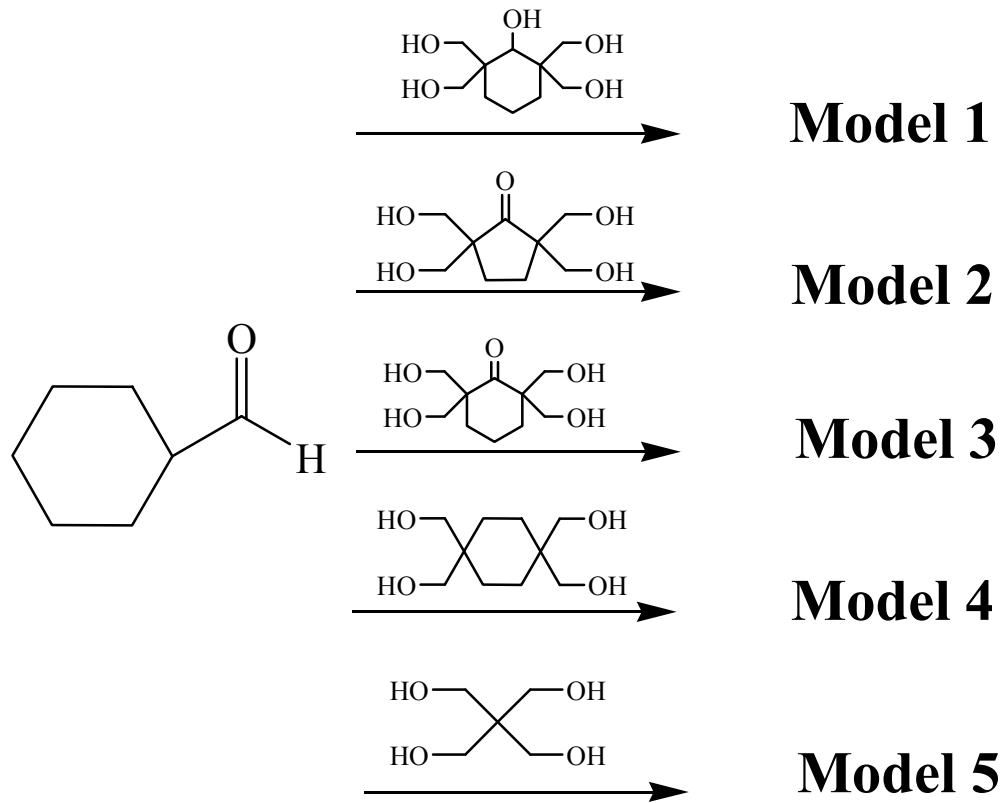


Şekil 4.60: ERYT - DKA polimerinin (Pol 5) TGA termogramı

Şekil 4.60'da polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla yapılan ölçüm sonucu TGA termogramından görülmektedir. Polimer ısısal olarak stabildir ve 213 °C'de %3'lük bir kütle kaybına uğramaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde, polimerin kristal yapısından dolayı camı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve yüksek sıcaklıklarda bozunduğu için erime noktası (T<sub>m</sub>) gözlenilmemiştir.

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında merdiven polimerlerin alt basamağı olan spiro polimer ve bu polimerlerin modelleri sentezlenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde; 5 farklı tetrakis monomeri, sikloheksankarbaldehit ile kondenzasyon reaksiyonuna uğratılmış ve model bileşikler elde edilmiştir.



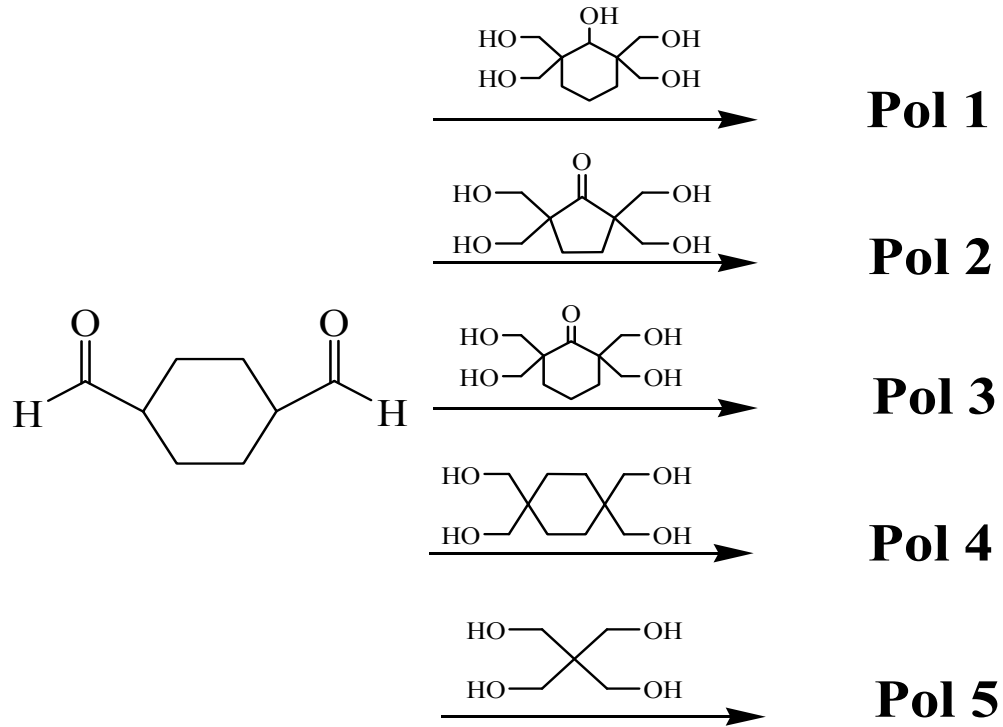
**Şema 5.1:** Sentezlenen spiro modellerin genel reaksiyon şeması

Model bileşiklerin eldesinde; proje kapsamında sentezlenen 4 multihidroksi monomer ve ticari bir monomer olan pentaeritritol ile sikloheksankarbaldehit ayrı ayrı reaksiyona sokulmuş ve asit katalizörlüğünde hedef model bileşikler sentezlenmiştir (**Şema 5.1**). Sikloheksankarbaldehitin; TMCOL ile kondenzasyonundan **Model 1**, TMCP ile kondenzasyonundan **Model 2**, TMCO ile kondenzasyonundan **Model 3**, TMC ile kondenzasyonundan **Model 4** ve ERYT ile kondenzasyonundan **Model 5** bileşikleri sentezlenmiştir. Model bileşiklerin sentezlenebilmesi polimerlerin sentezlenip sentezlenemeyeceği hakkında ön bilgi

vermesi açısından çok önemlidir. **Şema 5.1**'de sentezlenen modellerin genel reaksiyonları gösterilmiştir. Ayrıca 1,2,3,4 sikloheksantetraol monomeri de bu tez kapsamında sentezlenmiştir. Ancak bu monomerin sikloheksankarbaldehit ile kondenzasyonu ile model bileşik sentezlenememiştir. Polimerizasyon denemesinde de başarılı sonuç elde edilememiştir. Asetilasyon reaksiyonun sterik engellemeler nedeniyle başarılı olmadığı düşünülmektedir.

Modellerin çözünürlük testleri incelendiğinde; model bileşiklerinin suda çözünmediği hidrofobik yapıda oldukları, diğer taraftan eter, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ve benzen içerisinde tamamen çözündüğü gözlenmiştir. Yapılarında karbonil grubu bulunduran **Model 2** ve **Model 3** karşılaştırıldığında **Model 3**'ün **Model 2**'ye göre daha az çözücüde çözündüğü ve bunun nedeni olarak **Model 3**'ün daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu söylenebilir.

**Model 2** tek kristal halinde elde edilmiş olup, XRD yöntemi ile yapısı aydınlatılmıştır. XRD sonucuna göre kristalin yapısı beklenildiği gibi elde edilmiş ve R değeri sayesinde kristalin yapısı kesinlik kazanmıştır.



**Şema 5.2:** Sentezlenen spiro polimerlerin genel reaksiyon şeması

Aynı yöntem kullanılarak 5 farklı tetrakis monomeri sikloheksan 1,4 dikarbaldehit ile kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılmış ve polimerler sentezlenmiştir. Multihidroksi fonksiyonel monomerlerin değişimi ile sentezlenen polimerlerdeki hem fiziksel hem de kimyasal değişimler incelenmiştir. **Şema 5.2'**de sentezlenen polimerlerin genel reaksiyonları gösterilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin yapıları FTIR ve katı hal  $^{13}\text{C}$  NMR yöntemi ile aydınlatılmış olup, çözünme deneyleri ile kimyasal maddelere karşı, TGA ve DSC ile termal bozunmaya karşı gösterdiği değişimler incelenmiştir.

### 5.1. Polimerlerin Çözünürlükleri

**Pol 1** sikloheksan 1,4 dikarbaldehitin 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL) ile, **Pol 2** 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) ile, **Pol 3** 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) ile, **Pol 4** 1,1,4,4 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan (TMC) ile ve **Pol 5** pentaeritritol (ERYT) ile kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılmaları ile elde edilmiştir. Çözünme deneyleri sonucunda **Pol 2**, **Pol 3**, **Pol 4** polimerleri hiçbir çözücüde çözünmezken, **Pol 1** ve **Pol 5** polimerlerinin DMSO, DMF, NMP içerisinde çözüldüğü gözlenmiştir. **Pol 1**'de bulunan hidrojen bağının güçlü çözücüler ile etkileşim yaparak polimerin çözünmesine neden olduğu anlaşılmaktadır. **Pol 5** ise diğer polimerlerden farklı olarak polimer yapısının halkalı yapıda kesinti olduğu ve böylece rotasyon özelliğinin artmasından dolayı çözünmenin meydana geldiği ile açıklanabilir.

Sentezlenen bütün polimerler spiropolimerler için özel bir solvent olan hekzafloroizopropanolde (HFIP) çözünme özelliğine sahiptir. Bu solventin asiditesinin yüksek olmasına rağmen yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sentezlenen tüm polimerlerin bu solventten rahatlıkla ve yapılarında hiç bir değişim olmadan geri kazanılabildiği FTIR spektrumları incelenerek belirlenmiştir. Ayrıca polimerlerimizin bu solventte çözünüyor olması onların çapraz bağlı olmadığı ama oldukça rigid ve doğrusal bir yapıya sahip olmaları nedeniyle diğer solventlerde çözünmediklerinin de birer göstergesidir.

**Tablo 5.1:** Polimerlerin Çözünürlük Testi

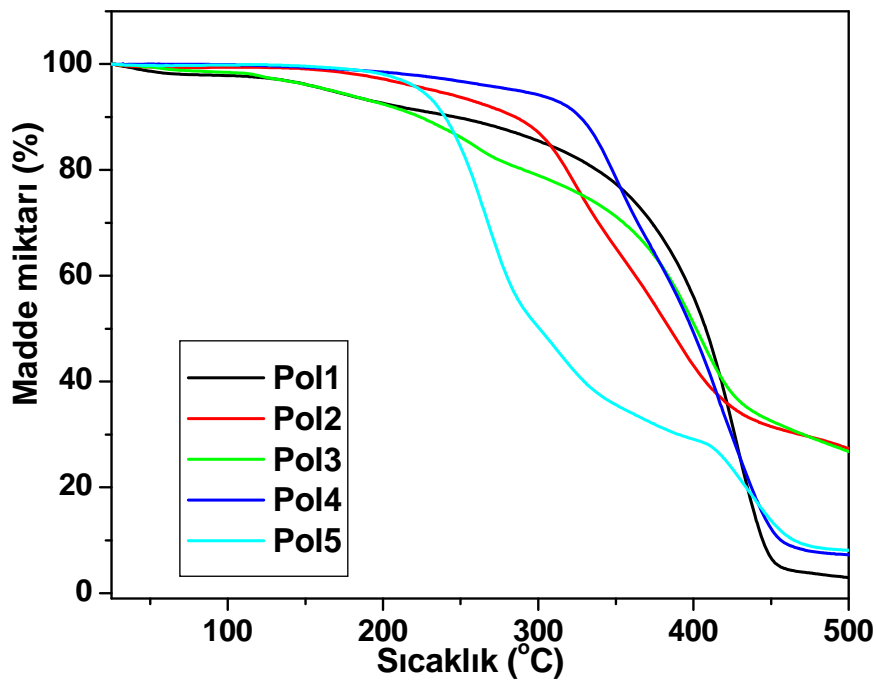
	Pol 1		Pol 2		Pol 3		Pol 4		Pol 5	
	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C	Soğuk	60°C
<i>Su</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Aseton</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Eter</i>	-		-		-		-		-	
<i>THF</i>	-	$\delta$	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	-		-		-		-		-	
<i>DMSO</i>	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+
<i>NMP</i>	$\delta$	+	-	-	-	-	-	-	+	+
<i>Etanol</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Hekzan</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Benzen</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>DMF</i>	$\delta$	+	-	-	-	-	-	-	-	+
<i>Metanol</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>HFIP</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ = Tamamen çözüldü, - = Çözünmedi,  $\delta$  = Kısmen çözüldü

## 5.2. Polimerlerin Isısal Özellikleri

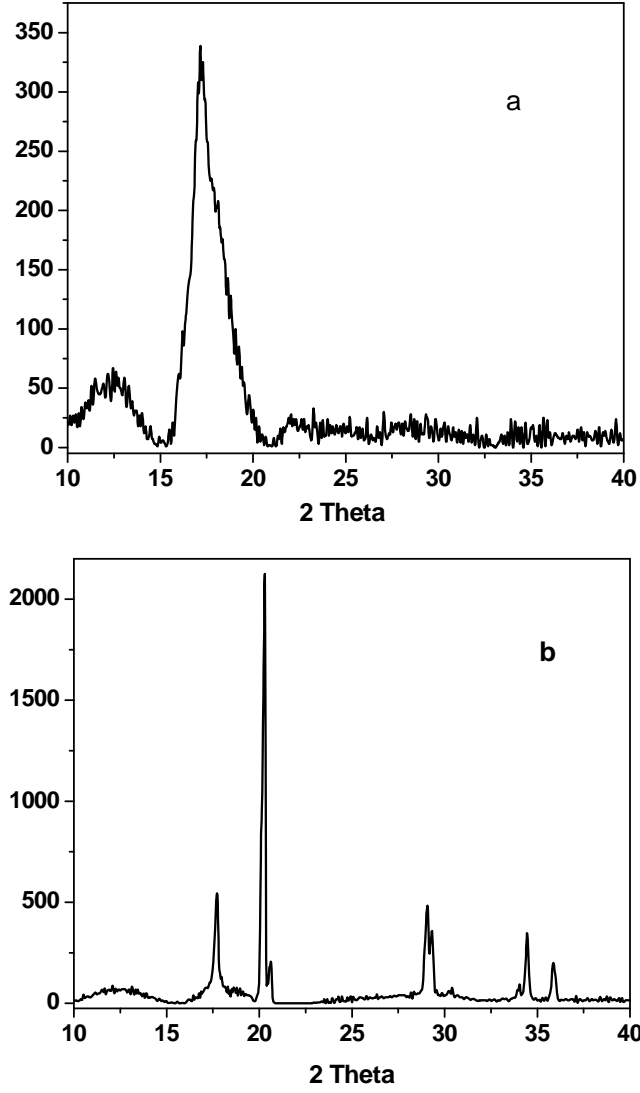
Sentezlenen polimerlerin ısısal stabilitelerini gözlemek amacıyla da termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. **Şekil 5.1**'de elde edilen polimerlerin TGA eğrileri karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir.

1,4 sikloheksandikarbaldehitin multihidroksi monomerler ile kondenzasyonu sonucunda elde edilen polimerleri kendi aralarında karşılaştıracak olursak termal stabilitesi en yüksek olan polimerin 1,1,4,4 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan (TMC) ile sikloheksandikarbaldehitin (DKA) kondenzasyonundan elde edilen **Pol 4** olduğu görülmektedir. Bunun sebebi sentezlenen spiropolimerin diğerlerine göre daha doğrusal olmasıdır. Bu seride sentezlenen polimerler içerisinde stabilitesi en düşük olan polimer ise **Pol 1** kodu ile verilen, tetrakishidroksimetil sikloheksanol (TMCOL) ve sikloheksandikarbaldehitin (DKA) kondenzasyonundan elde edilen polimerdir.



**Şekil 5.1:** Polimerlerin TGA termogramlarının karşılaştırılması

Ayrıca bu tez kapsamında sentezlediğimiz polimerlerin toz XRD ölçümlerini de gerçekleştirerek kristaliniteleri hakkında bilgi sahibi olmaya çalıştık. Yapılan ölçümler sonucunda sentezlediğimiz polimerlerin kısmi kristaliniteye sahip oldukları gözlenilmiştir. Aşağıdaki şekilde en iyi sonuçları elde ettiğimiz polimerlerden **Pol 4** ve **Pol 5** için elde edilen ölçüm sonuçları görülmektedir. Bu iki polimerin daha düzenli yapıda olması kristalinitelerinin de yüksek olmasına sebep olmaktadır.



**Şekil 5.2 : Pol 4(a) ve Pol 5(b)'nin XRD spektrumları**

Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasında; disikloheksankarbaldehit ve 5 farklı tetrakis monomerinin kondenzasyona uğratılarak sentezlenen polimerlerin sıcaklık ve çözücülere karşı dayanıklı oldukları gözlenmiştir. Bu polimerler, kimya ve malzeme bilimlerinde ısı ve çözücüye karşı dayanıklı maddeler olarak kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

- 1. Ebewele, R.**, Polymer Science and Technology, Copyright 2000 by CRC Press LLC.
- 2. Seymour, R.B.; Carraher, C.E. Jr.**, Polymer Chemistry, Copyright 1981 by Marcel Dekker, Inc.
- 3. Odian G.**, Principles of Polymerization, A Jonh Wiley & Sons, Inc., Publication, 2004
- 4. Baysal, B.**, Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara, 1994
- 5. Saçak M.**, Polimer Teknolojisi, 2005
- 6. Nicholson, J.W.**, The Chemistry of Polymers, Copyright 1997 by RSC Paperbacks
- 7. Bailey W.J.; Volpe A.A.**, Journal of Polymer Science, 1970, 8, 2109 - 2122
- 8. Saito R.; Iijima Y.**, Polym. Adv. Technol., 2009, 20, 280 - 284
- 9. Dierschke F.; Grimsdale A.C.; Müllen K.**, Macromol. Chem. Phys., 2004, 205, 1147 - 1154
- 10. Abdelaal M. Y.**, Journal of Polymer Science, 2002, 40, 3909 - 3915
- 11. Sönmez H.B.; Wudl F.**, Polymer Preprints, 2004, 45, 801.
- 12. Lee K.S.; Kim H.M., Rhee J.M.**, Makromol. Chem. 1991, 192, 1033 – 1040
- 13. Kricheldorf H.R.; Lomadze N.; Fritsch D.; Schwarz G.**, Journal of Polymer Science, 2006, 44, 5344 - 5352

14. **Kricheldorf H.R.; Lomadze N.; Fritsch D.; Schwarz G.; Vakhtangishvili L.**, *Macromolecules*, 2006, 39, 4990 - 4998
15. **Vögtle F.; Feuerbacher N.; Windscheidt J.; Poetsch E.; Nieger M.**, *Synthesis*, 1999, 1, 117 - 120
16. **Vogel A.I.**, *Practical Organic Chemistry*, Longman, 1956
17. **Wittcoff, H.** *Org. Synth.* 31, 1951, 101 - 104
18. **Ray, G. C.**, US Patent 2.500.570, *Chem. Abst*, 1950, 34, 5385.
19. **Mannich, C.; Brose W.**; *Ber* 566, 833, (1923)
20. **Wessig, P.; Möllnitz K.; Eiserbeck C.**; *Chem Eur. J.*, 2007, 13, 4859 - 4872
21. **Maslinska-Solich J.; Kukowka S.**; *Polym. Int.*; 2003, 52, 1633 - 1640
22. **Bailey, W. J., Hinrichs, R. I.**, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prep*, 1970, 11 (2), 2109
23. **Cohen S. M.; Lavin E.**; *J. Appl. Polymer Sci.*; 1962, 6, 7
24. **Pradhan R.; Patra M.; Behera A. K.; Mishra K. B.; Behera R. K.**; *Tetrahedron* 62; 2006, 779 - 828
25. **Wessig, P.; Möllnitz K.; Eiserbeck C.**; *Chem Eur. J.*, 2007, 13, 4859 - 4872
26. **Cohen S. M.; Lavin E.**; *J. Appl. Polymer Sci.*; 1962, 6, 7
27. **No K.**; *Bull. Korean Chem. Soc.*; 1988, 9, 3, 183

- 28. Chappelow C. C.;** US Patent 5,808,108, 1997
- 29. Endo T.; Bailey W.;** J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed, 13, 193, 1975
- 30. Metanomski W. V.; Bareiss R. E.; Kahovec J.; Loening K. L.; Shi L.; Shibaev V. P.;** Pure & Appl. Chern., 1993, 65, 7, 1561 - 1580
- 31. Rinehart R. E.; Wayne N. J.;** US Patent 3,534,014, 1968
- 32. Herwig, W.; Sommer, S.; Erbes, K. Farbwerke Hoechst A-G,** Ger. 1,173,449.

## ÖZGEÇMİŞ

Gökhan AKBULUT; 1982 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2001 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 2007 yılında mezun oldu.

2008 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ danışmanlığında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

