

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

TERMAL OLARAK STABİL
SPIROPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Figen Gönül KULOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

TERMAL OLARAK STABİL
SPIROPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Figen Gönül KULOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

GEBZE

2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2010 tarih ve 2010/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/01/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Figen Gönül KULOĞLU'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE :Doç.Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE :Doç.Dr. Sedef TUNCA GEDİK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: TERMAL OLARAK STABİL SPIROPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: FİGEN GÖNÜL KULOĞLU

Spiropolimerler yüksek performansa sahip polimerler olarak ilgi çekmektedirler. Oldukça rigid moleküllerdir, kimyasal ve termal stabiliteleri de çok yüksektir. Bunun sebebi ise molekül ağırlığında azalma meydana gelebilmesi için aynı halkalı yapıda iki kovalent bağın kırılması gerekmektedir.

Bu tezin amacı yeni tip spiropolimerlerin sentezlenmesi ve bunların karakterize edilmesidir. Tez üç aşamadan oluşmaktadır: 1) Monomerlerin sentezlenmesi 2) Model bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu 3) Polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi. Model bileşikler multihidroksi monomerlerin benzaldehit ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Polimerler ise hidroksil monomerlerinin teraftalaldehit veya izoftalaldehit ile kondenzasyonundan sentezlenmiştir. Polimerlerin yapısı FTIR, katı hal ¹³C NMR, TGA ve DSC yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Bu tez kapsamında sentezlenen polimerler ısısal ve kimyasal olarak oldukça stabildirler ve polimerler hekzafloroizopropanolde çözünebilmektedirler.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMALLY STABLE SPIROPOLYMERS

AUTHOR: FİGEN GÖNÜL KULOĞLU

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.

Aim of this thesis is the synthesis and characterization of a new series of spiropolymers. The thesis has three stages that 1) Synthesis of monomers 2) Synthesis and characterization of model compounds, and 3) Synthesis, characterization and properties of polymers. Model compounds have been synthesized by the condensation of multihydroxyl monomers with benzaldehyde. Condensations of the hydroxyl monomers with teraphthalaldehyde or isophthalaldehyde give the polyspiroacetals. Characterization of polymers conducted with FTIR, NMR, TGA, and DSC.

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

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e,

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen arkadaşlarım Köksal KARADAĞ, Gökhan AKBULUT, İlker YATI ve diğer tüm çalışma arkadaşlarıma,

Bu projenin gerçekleşmesi için gerekli olan maddi desteği sağlayan GYTE Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne (Proje No: GYTE BAP 2007-A-03).

Çalışmalarım süresince yanımda olan ve desteğini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2010

Figen Gönül KULOĞLU

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ŞEMALAR DİZİNİ	xvii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimer Kimyası	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	4
2.2.1. Polimerleri Kaynaklarına Göre Sınıflandırma	5
2.2.2. Polimerleri Yapılarına Göre Sınıflandırma	6
2.2.3. Polimerleri Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırma	8
2.2.4. Polimerleri Sentezleme Yöntemine Göre Sınıflandırma	9
2.3. Merdiven polimerler	11
2.3.1. Spiro polimerler	13
3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR	19
3.1. Kullanılan Maddeler	19
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
4. DENEYSEL BÖLÜM	21
4.1. Monomerlerin Sentezlenmesi	21

4.1.1.	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanon Monomerinin Sentezi (TMCO)	21
4.1.2.	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanol Monomerinin Sentezi (TMCOL)	22
4.1.3.	2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) Siklopentanon Monomerinin Sentezi (TMCP)	23
4.1.4.	1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksan Monomerinin Sentezi (TMC)	23
4.2.	Model Bileşiklerin Sentezlenmesi	25
4.2.1.	3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] heksadekan-7-on Model Bileşiğinin Sentezi (Model 1)	25
4.2.2.	3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] heptadekan-7-ol Model Bileşiğinin Sentezi (Model 2)	26
4.2.3.	3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.2] pentadecan-7-on Model Bileşiğinin Sentezi (Model 3)	27
4.2.4.	3,12 Difenil 2,4,11,13 tetraokso- dispiro[5.2.5.2]heksadekan Model Bileşiğinin Sentezi (Model 4)	28
4.3.	Polimerlerin Sentezlenmesi	29
4.3.1.	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanon Teraftalaldehit Polimerinin sentezi (TMCO-TFA) (Pol 1)	29
4.3.2.	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanol Teraftalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCOL-TFA) (Pol 2)	30
4.3.3.	2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil)siklopentanon Teraftalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCP-TFA) (Pol 3)	30
4.3.4.	1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksan Teraftalaldehit Polimerinin Sentezi (TMC-TFA) (Pol 4)	31
4.3.5.	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanon İzofthalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCO-İFA) (Pol 5)	32
4.3.6.	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanol İzofthalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCOL-İFA) (Pol 6)	33
4.3.7.	2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon İzofthalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCP-İFA) (Pol 7)	33

4.3.8.	1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan İzofthalaldehit Polimerinin Sentezi (TMC-İFA) (Pol 8)	34
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1.	Sentezlenen Monomerlerin Karakterizasyonu	35
5.1.1.	2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)Sikloheksanon Monomerinin Karakterizasyonu (TMCO)	35
5.1.2.	2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanol Monomerinin Karakterizasyonu (TMCOL)	37
5.1.3.	2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) Siklopentanon Monomerinin Karakterizasyonu (TMCP)	39
5.1.4.	1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksan Monomerinin Karakterizasyonu (TMC)	41
5.2.	Sentezlenen Modellerin Karakterizasyonu	43
5.2.1.	3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] hegzadekan-7-on Model Bileşiminin Karakterizasyonu (Model 1)	44
5.2.2.	3,11 Difenil 2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol Model Bileşiminin Karakterizasyonu (Model 2)	46
5.2.3.	3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksadispiro[5.1.5.2]pentadecan-7-on Model Bileşiminin Karakterizasyonu (Model 3)	48
5.2.4.	3,12 difenil-2,4,11,13-tetraokso-dispiro[5.2.5.2] hegzadekan Model Bileşiminin Karakterizasyonu (Model 4)	50
5.2.5.	Sentezlenen Model Bileşiklerin Çözünürlükleri	53
5.3.	Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu	53
5.3.1.	2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCO-TFA) (Pol 1)	54
5.3.2.	2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCOL-TFA) (Pol 2)	56
5.3.3.	2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCP-TFA) (Pol 3)	59
5.3.4.	1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMC-TFA) (Pol 4)	61

5.3.5. 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon İzofthalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCO-İFA) (Pol 5)	64
5.3.6. 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol İzofthalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCOL-İFA) (Pol 6)	66
5.3.7. 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon İzofthalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCP-İFA) (Pol 7)	69
5.3.8. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan İzofthalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMC-İFA) (Pol 8)	71
6. SONUÇLAR	74
6.1. Polimerlerin Çözünürlükleri	75
6.2. Polimerlerin Isısal Özellikleri	78
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DMSO	: Dimetilsülfoksit
NMP	: N-metil-2- piperidon
DMF	: N,N-Dimetil formamit
THF	: Tetrahidrofuran
DCM	: Diklorometan
TEMPO	: 2,2,6,6 tetrametil piperidin
TMCO	: 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon
TMCOL	: 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol
TMCP	: 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon
TMC	: 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan
TFA	: Teraftalaldehit
İFA	: İzofталaldehit
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
KBr	: Potasyum bromür
CaO	: Kalsiyum oksit
Ca(OH) ₂	: Kalsiyum hidroksit
HCl	: Hidroklorik asit
KI	: Potasyum iyodür
SOC	: Spiroortokarbonat
Pol	: Polimer
PCl ₅	: Fosfor pentaklorür
NaHCO ₃	: Sodyumbikarbonat
HFIP	: 1,1,1,3,3,3 hekzafloro-2-propanol

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Polimerlerin sınıflandırılması	4
2.2: Kopolimer türleri	6
2.3: Merdiven polimerlerin sentez yöntemleri	11
2.4: Merdiven polimerlerin tek, iki ve üç boyutlu gösterimi	12
5.1: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin FTIR spektrumu	36
5.2: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin ¹ H NMR spektrumu	36
5.3: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin ¹³ C NMR spektrumu	37
5.4: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin kütle spektrumu	37
5.5: 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL) monomerinin FTIR spektrumu	38
5.6: 2,2,6,6, tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol monomerinin (TMCOL) ¹ H NMR spektrumu	38
5.7: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol monomerinin (TMCOL) ¹³ C NMR spektrumu	39
5.8: 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL) monomerine ait kütle spektrumu	39
5.9: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin FTIR spektrumu	40
5.10: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	40
5.11: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu	41
5.12: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin kütle spektrumu	41
5.13: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerinin FTIR spektrumu	42

5.14:	1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerinin ¹ H NMR spektrumu	42
5.15:	1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan (TMC) monomerinin ¹³ C NMR spektrumu	43
5.16:	1,1,4,4 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerine ait kütle spektrumu	43
5.17:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heksadekan-7-on model bileşığının ve TMC monomerinin FTIR spektrumu	44
5.18:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heksadekan-7-on model bileşığının ¹ H NMR Spektrumu	44
5.19:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heksadekan-7-on model bileşığının ¹³ C NMR Spektrumu	45
5.20:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heksadekan-7-on model bileşığının kütle spektrumu	45
5.21:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşığının ve TMCOL monomerinin FTIR spektrumu	46
5.22:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşığının ¹ H NMR spektrumu	47
5.23:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşığının ¹³ C NMR spektrumu	47
5.24:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşığının kütle spektrumu	48
5.25:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşığının ve TMCP monomerinin FTIR spektrumu	48
5.26:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşığının ¹ H NMR spektrumu	49
5.27:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksadispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşığının ¹³ C NMR spektrumu	49
5.28:	3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksadispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşığının kütle spektrumu	50
5.29:	3,12-difenil-2,4,11,13-tetraoksa-dispiro[5.2.5.2]heksadekan model bileşığının ve TMC monomerinin FTIR spektrumu	51
5.30:	3,12-difenil-2,4,11,13-tetraoksa-dispiro[5.2.5.2]heksadekan model bileşığının ¹ H NMR spektrumu	51

5.31:	3,12-difenil-2,4,11,13-tetraoksa-dispiro[5.2.5.2]heksadekan model bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	52
5.32:	3,12-difenil-2,4,11,13-tetraokso-dispiro[5.2.5.2]-heksadekan model bileşiğinin kütle spektrumu	52
5.33:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMCO-TFA) (Pol 1)	54
5.34:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve teraftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMCO-TFA) (Pol 1)	54
5.35:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve teraftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCO-TFA) (Pol 1)	55
5.36:	Pol 1'in hekzafloroizopropanolde çözünmeden önce (Pol 1) ve çözüldükten sonra (Pol 1') FTIR spektrumu	56
5.37:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMCOL-TFA) (Pol 2)	56
5.38:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMCOL-TFA) (Pol 2)	57
5.39:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCOL-TFA) (Pol 2)	58
5.40:	Pol 2'nin hekzafloroizopropanalle etkileşimden önceki (Pol 2) ve sonraki (Pol 2') FTIR spektrumları	58
5.41:	2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMCP-TFA) (Pol 3)	59
5.42:	2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMCP-TFA) (Pol 3)	60
5.43:	2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCP-TFA) (Pol 3)	60
5.44:	Pol 3 'ün FTIR spektrumu ve hekzafloroizopropanolde çözüldükten sonraki (Pol 3') FTIR spektrumu karşılaştırması	61
5.45:	1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMC-TFA) (Pol 4)	62
5.46:	1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMC-TFA) (Pol 4)	62
5.47:	1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMC-TFA) (Pol 4)	63

5.48:	Pol 4'ün hekzafloroizopropanol ile etkileşimden önceki (Pol 4) ve sonraki (Pol 4') FTIR spektrumları	63
5.49:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMCO-İFA) (Pol 5)	64
5.50:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMCO-İFA) (Pol 5)	65
5.51:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCO-İFA) (Pol 5)	65
5.52:	Pol 5'in hekzafloroizopropanolde çözünmeden önceki (Pol 5) ve sonraki (Pol 5') FTIR spektrumu	66
5.53:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMCOL-İFA) (Pol 6)	66
5.54:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMCOL-İFA) (Pol 6)	67
5.55:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCOL-İFA) (Pol 6)	68
5.56:	Pol 6'nın hekzafloroisopropanolde çözünmeden önceki (Pol 6) ve sonraki (Pol 6') FTIR spektrumları	68
5.57:	2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMCP-İFA) (Pol 7)	69
5.58:	2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMCP-İFA) (Pol 7)	70
5.59:	2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCP-İFA) (Pol 7)	70
5.60:	Pol 7'nin hekzafloroizopropanolde çözünmeden önceki (Pol 7) ve sonraki (Pol 7') FTIR spektrumları	71
5.61:	1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMC-İFA) (Pol 8)	71
5.62:	1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ¹³ C NMR spektrumu (TMC-İFA) (Pol 8)	72
5.63:	1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMC-İFA) (Pol 8)	72
5.64:	Pol 8'in hekzafloroizopropanol ile etkileşimden önceki (Pol 8) ve sonraki (Pol 8') FTIR spektrumları	73

6.1:	Monomerlerin teraftalaldehit ile polimerlerinin hekzafloroizopropanolde çözünmeyen önceki ve sonraki (•) FTIR spektrumlarının karşılaştırması.	76
6.2:	Monomerlerin izoftalaldehit ile polimerlerinin hekzafloroizopropanolde çözünmeyen önceki ve sonraki (•) FTIR spektrumlarının karşılaştırması	78
6.3:	Mulhidroksimonomerlerin teraftalaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen polimerlerin TGA termogramları	79
6.4:	Mulhidroksimonomerlerin izoftalaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen polimerlerin TGA termogramları	79
6.5:	Sentezlenen polimerlerden Pol 4 ve Pol 8 için X-RD sonuçları	80

ŞEMALAR DİZİNİ

<u>Sema</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Etilen monomeri ve polietilen polimeri	3
2.2: Selüloz (a) ve Selüloz triasetat (b)	5
2.3: Stiren-akrilonitril Kopolimeri	6
2.4: Zincir yapısına göre sınıflandırılan polimerler	8
2.5: Basamaklı polimerizasyon mekanizması	10
2.6: Katılma polimerizasyonu aşamaları	10
2.7: Sentezlenen ilk merdiven polimer	12
2.8: İlk organik spiropolimer çalışması	14
2.9: Genel polispiroortokarbonat yapısı	14
2.10: Sentezlenen polimerin yapısı	15
2.11: Monomer ve model bileşik sentez reaksiyonları	15
2.12: Genel polispiroasetal yapısı	16
2.13: Spiroasetal monomer ve polimer reaksiyonları	16
2.14: Genel polispiroketal yapısı	17
2.15: İlk sentezlenen spiroketal yapısı.	18
2.16: Uzun alkil zincirlerine sahip diketonla elde edilen polimer	18
2.17: Doğrusal olmayan diketonlarla sentezlenen polispiroketal yapısı (a) ve iki boyutlu gösterimi (b).	18
4.1: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon (TMCO) monomerinin sentez reaksiyonu	21
4.2: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin sentez reaksiyonu	22
4.3: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin sentez reaksiyonu	23
4.4: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan (TMC) monomerinin sentez reaksiyonu	24
4.5: 3,11 difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] heksadekan-7-on model bileşiğinin sentez reaksiyonu	25
4.6: 3,11 difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] heptadekan-7-ol model bileşiğinin sentez reaksiyonu	26

4.7:	3,11 difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.2] pentadecan-7-on model bileşiminin sentez reaksiyonu	27
4.8:	3,12 difenil 2,4,11,13 tetraoksa dispiro [5.2.5.2] hegzadekan model bileşiminin sentez reaksiyonu	28
4.9:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCO-TFA) (Pol 1)	29
4.10:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCOL-TFA) (Pol 2)	30
4.11:	2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCP-TFA) (Pol 3)	31
4.12:	1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMC-TFA) (Pol 4)	32
4.13:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izoftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCO-İFA) (Pol 5)	32
4.14:	2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCOL-İFA) (Pol 6)	33
4.15:	2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCP-İFA) (Pol 7)	34
4.16:	1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMC-İFA) (Pol 8)	34
6.1:	Model bileşiklerin sentez reaksiyonu	74
6.2:	Polimerlerin sentez reaksiyonu	75
6.3:	1,1,1,3,3,3 hekzafloro-2-propanol (HFIP) yapısı	77

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Sentezlenen polimerlerin adları ve kodları	2
3.1: Kullanılan monomerler ve özellikleri	20
5.1: Sentezlenen multifonksiyonlu monomerlerin özellikleri	35
5.2: Model bileşiklerin çözünürlükleri	53
6.1: Sentezlenen polimerlerin çözünürlük tablosu	76

1. GİRİŞ

Merdiven polimerlerde diğerk doğrusal polimerlerin yapılarının aksine ana omurga yapısı iki paralel zincirden meydana gelmiştir. Merdiven polimerler çapraz bağların düzenli sıralandığı iki paralel diziden oluşurlar. Bu nedenle merdiven polimerlere çift zincirli ya da çift dizili (double strand) polimerler de denir. Bu polimer türü yalnızca halkalı birimlerden oluşmuştur ve sterik engellemeden dolayı zincir hareketi sınırlıdır. Doğrusal polimerlerde ayrılma reaksiyonlarında bağın tek bir noktadan kopması yeterli olurken, merdiven polimerlerde bunun gerçekleşebilmesi için aynı zincir üzerinden iki noktadan kopma olması gerekmektedir. Doğrusal polimerlerde; molekül ağırlığının kolay değişebilmesi sebebiyle kimyasal özelliklerinde bozulma meydana gelir, merdiven polimerlerde ise yapının kolay bozunabilir olmaması yapıya kimyasal ve termal dayanıklılık kazandırır [Ebewele, 2000].

Merdiven polimerler bu özelliklerinden dolayı pek çok araştırmacının ilgisini çekerler ve yüksek performanslı materyaller olarak değerlendirilirler [Bertrand,1993].

1954 yılında Bailey ve Economy tarafından 2-vinil-1,3-bütadien ve benzokinon kullanılarak sentezlenen polimer ilk merdiven polimer olarak kabul edilmektedir [Bailey and Volpe, 1970].

Komşu halkaların tekbir ortak atom kullanarak birbirine bağlandığı yapılar, merdiven polimerlerin bir alt gurubu olan spiro polimerlerdir [Makhseed and McKeown, 1988].

Spiropolimerlerde de bağ yapısının bozulabilmesi için aynı zincirdeki iki noktadan kırılma meydana gelmesi gerekir. Merdiven polimerlerde olduğu gibi yüksek termal ve kimyasal karalılığa sahiptirler [Rinehart and Wayne, 1968].

Bailey ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda ilk kez organik spiro polimerlere rastlanmaktadır. Yapılan bu çalışmada 1,4 sikloheksadion ve

pentaeritritol'ün kondenzasyonu ile organik spiropolimer sentezlenmiştir. Elde edilen bu polimerin oldukça kararlı olduğu ve yalnızca spiropolimerler için önemli bir çözücü olan hekzafloroizopropanolde çözüldüğü gözlenmiştir [Bailey, 1970].

Merdiven ve spiro polimerler yüksek performans materyallerinin kullanıldığı uzay, otomobil, spor malzemeleri, enerji sektörü gibi birçok önemli alanda kullanılırlar [Wiley, 1993].

Bu tez kapsamında; literatürden yararlanarak multihidroksi monomerler, bu monomerlerin monoaldehit ile reaksiyonundan yeni bir seri spiromodel bileşikler ve model bileşiklerin polimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen model bileşiklerin karakterize edilmesiyle polimerlerin yapıları ve moleküllerinin dizilişleri hakkında ön bilgiler elde edilmiştir. Bu polimerlerin yüksek termal ve kimyasal dayanıklılığa sahip oldukları ve bilinen pek çok çözücüde çözünmedikleri tespit edilmiştir. Diğer taraftan hekzafloroizopropanol spiropolimerler için karakteristik bir çözücü olduğundan, sentezlenen bütün spiropolimerler bu çözücü içerisinde çözüldüğü gözlenmiştir. Polimerlerin yapısal özellikleri FTIR, katı hal ¹³C NMR ölçüm teknikleri ile termal özellikleri de TGA ve DSC ile incelemiştir.

Tablo 1.1: Sentezlenen polimerlerin adları ve kodları

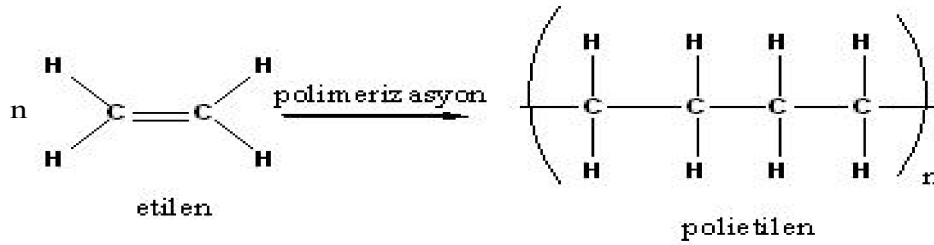
Polimerin adı	Polimerin kodu
TMCO ve TFA Polimeri	Pol 1
TMCOL ve TFA Polimeri	Pol 2
TMCP ve TFA Polimeri	Pol 3
TMC ve TFA Polimeri	Pol 4
TMCO ve İFA Polimeri	Pol 5
TMCOL ve İFA Polimeri	Pol 6
TMCP ve İFA Polimeri	Pol 7
TMC ve İFA Polimeri	Pol 8

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Kimyası

Polimerler monomer adı verilen, birbirleri ile etkileşerek uzun zincirler oluşturabilen küçük birimlerden meydana gelir. Polimerler makromoleküller olarak da adlandırılırlar [Scott, 1999].

Polimerler çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu yapılardır. Monomerler polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimerlere dönüşürler [Saçak, 2004].



Şema 2.1: Etilen monomeri ve polietilen polimeri

Polimerlerin molekül ağırlıkları 10.000–1.000 000 g/mol den daha fazladır. Polimer molekülleri uzun, ipliksi zincirler halinde, bazen de kimyasal olarak çapraz bağlı ve birbirleri ile ağ oluşturacak şekildedirler [Vegt, 1999].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekil verilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve çoğunluğunun korozyona uğramadığı maddelerdir [Saçak, 2004].

Polimerik ürünlerden biri olup, bugünde çok kullanılan maddelerden biri kauçuktur. Kauçuk kullanımı 5000 yıl öncesinde dayanır. 1849 yılında Charles Goodyear'ın kauçukdan yola çıkarak elde ettiği ürün bugün hala araba lastiklerinde kullanılmaktadır [Hazaryan, 1999].

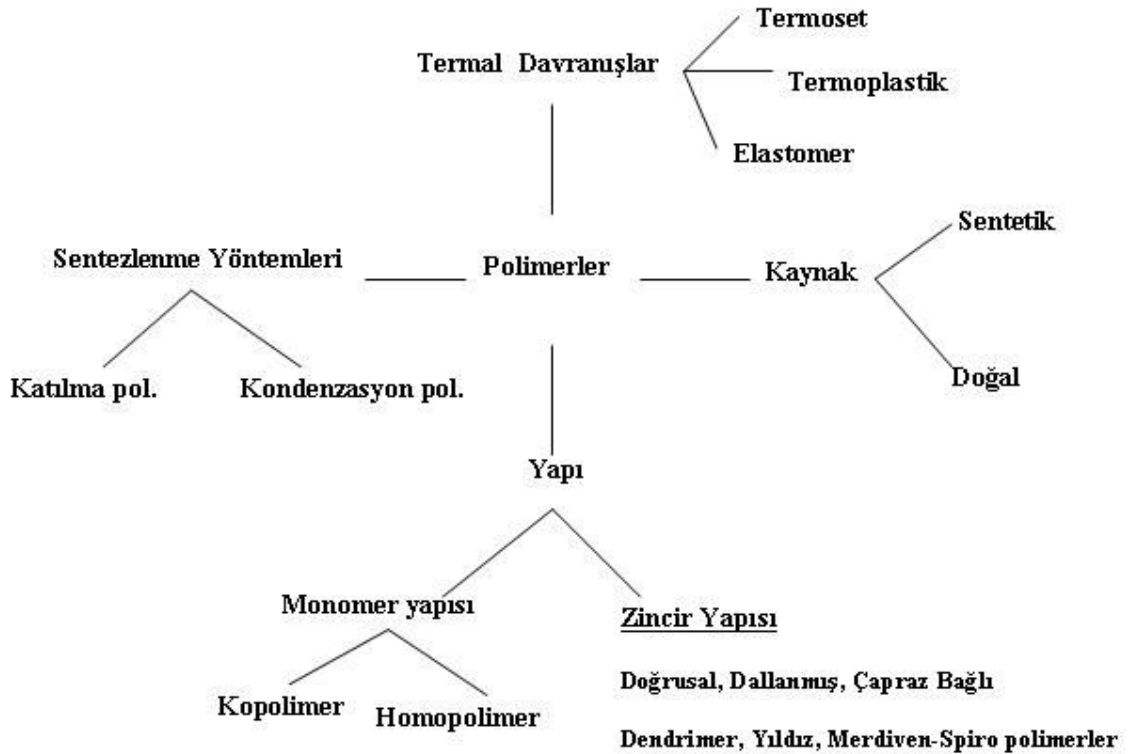
Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından, hayata geçirilmiştir. Amerikalı bilim adamı Leo

Hendrick Baekeland, 1907'de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır. 1924'de ise Hermann Staudinger'in Makromolekül Hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır [Pişkin, 1987].

Polimer bilimi geçmişten günümüze kadar meydana gelen birçok gelişme ile bugünkü halini almıştır ve gelişmeye devam etmektedir. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri pek çok açıdan sınıflandırmak mümkündür. Şekil 2.1'de bu sınıflandırmaya örnek olarak toplu halde gösterilmiştir.

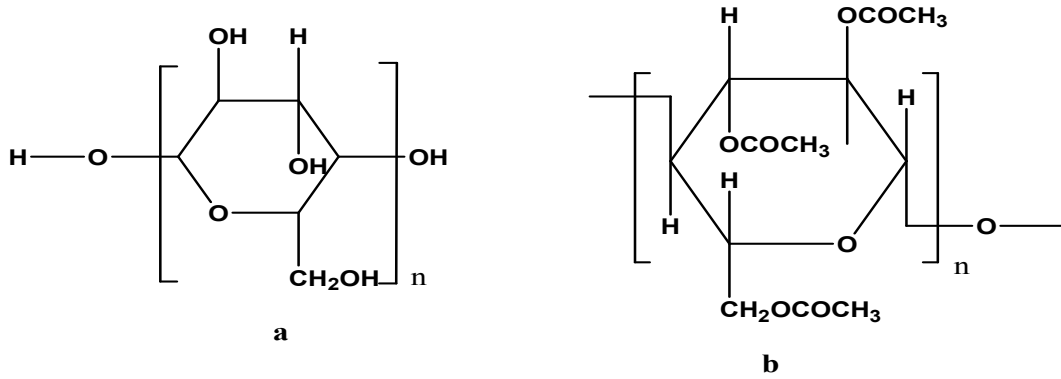


Şekil 2.1: Polimerlerin sınıflandırılması

2.2.1. Polimerleri Kaynaklarına Göre Sınıflandırma

Polimerler doğada bitki ve hayvan dokularında olmak üzere bol miktarda bulunur. Çeşitli teknik materyaller olarak kullanılan polimerlerden bazıları doğal kökenlidir. Bunlara doğal polimerler denir. Bitkilerden elde edilen pamuk, keten; hayvanlardan elde edilen yün ve ipek en bilinen çeşitleridir.

Diğer polimerler kısmi olarak doğal kökenlidir. Yaşayan doku içerisinde molekül zinciri geliştirilip kimyasal olarak modifiye edilir. Bunlara yarısentetik polimerler denir. Selülozdan elde edilen selüloit, selofan, selüloz triasetatselüloz plastik; süttten elde edilen kasein ve kasein plastikler; kauçuktan elde edilen teknik kauçuk örnek olarak verilebilir.

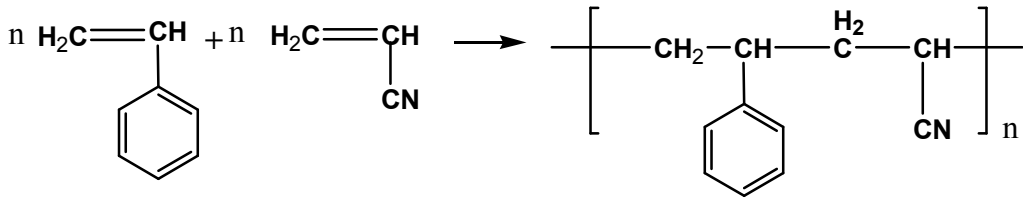


Şema 2.2: Selüloz (a) ve Selüloz triasetat (b)

Bazı polimerler de herhangi bir doğal yapı kullanılmayarak küçük moleküllerden kimyasal proseslerle elde edilirler. Bunlara sentetik polimerler denir. Sentetik polimerler genellikle organik moleküllerdir ve yakıt fosillerinden elde edilirler. Bu polimerler kömür, petrol veya doğalgaz kökenlidir. Yakıtların işlenmesi sonucu oluşan monomerlerden yola çıkılarak polimerler elde edilir (polietilen, polibütadien gibi) [Vegt, 1999].

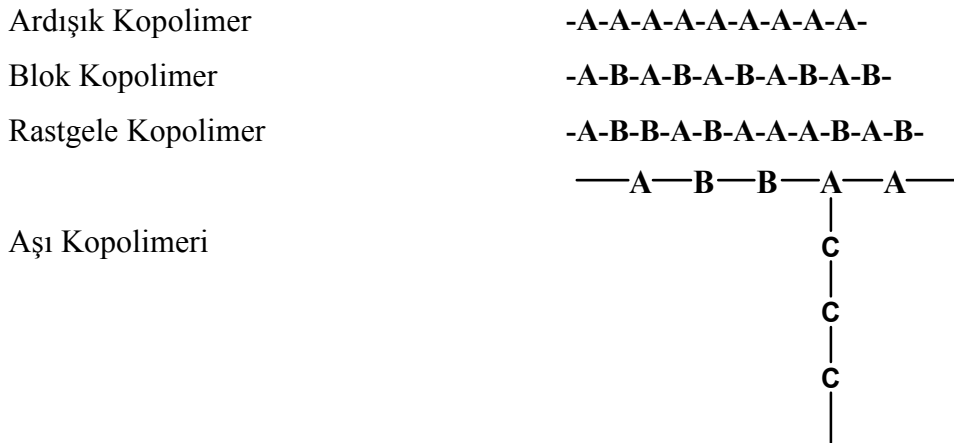
2.2.2. Polimerleri Yapılarına Göre Sınıflandırma

Polimerleri yapısında bulunan monomer çeşidine göre homopolimer ve kopolimer olarak ayırmak mümkündür. **Homopolimerler**; en basit polimer türüdür [Baysal, 1981]. Tek tip monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlerdir. Saf haldeki polietilen, polivinil klorür gibi polimerler örnek olarak verilebilir. **Kopolimerler**; zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer bulunan polimerlerdir. Kopolimerler daha çok katılma polimerizasyonu ile elde edilirler. Stiren ve akrilonitril kopolimeri örnek olarak verilebilir.



Şema 2.3: Stiren-akrilonitril Kopolimeri

Yapısında bulunan monomerlerin sıralanışına göre; ardışık, blok, rastgele ve aşırı kopolimerleri olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.2: Kopolimer türleri

Polimerler zincir yapısına göre; doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı, dendrimer, yıldız, merdiven ve spiropolimerler olarak sınıflandırılabilirler.

Doğrusal polimerlerde; ana zincir üzerinde sadece monomere ait alt gruplar bulunur. Zincirler arası kovalent bağ ile bir etkileşim yoktur. Uygun çözücülerde çözünüp yeniden şekillendirilebilirler.

Dallanmış polimerlerde; ana zincire kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Polimerizasyon sırasındaki ikincil tepkimeler sonucu oluşabilir. Yan dalların boyları birbirinde farklı olabilir.

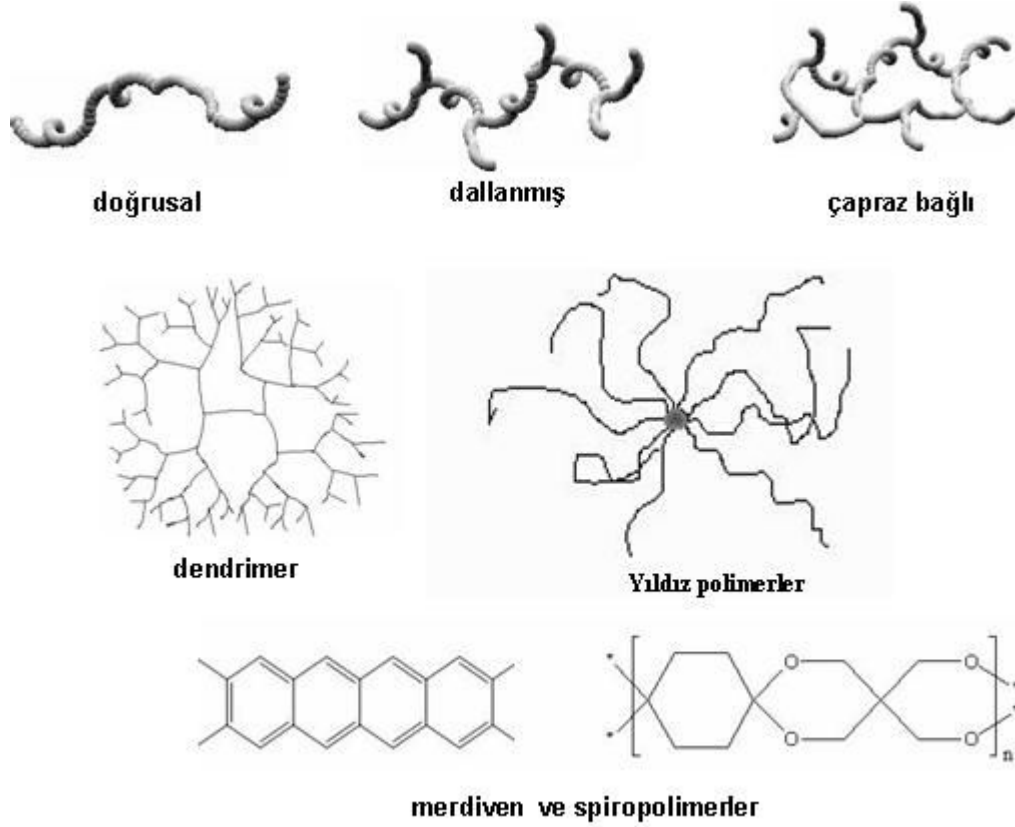
Çapraz bağlı polimerlerde; ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Bu yapıda polimer bir zincirin çekilmesi, tüm polimerin harekete zorlanması anlamına gelir.

Dendrimerler, bir merkezden başlayarak dallanmalar üzerinden sentezlenen polimerlerdir. Dendrimer sentezinin belli bir aşamasında polimerin yüzeyi fonksiyonel uçlarla tamamen örtülür ve bu noktada büyüme durur.

Yıldız polimerlerde; birden fazla polimer zinciri tekbir noktada birbirlerine bağlanmışlardır.

Merdiven polimerler; halkalı gurupların iki noktadan birbirine bağlanmasıyla oluşur ve zincirlerinin merdiven görüntüsü sebebi ile bu adı alır.

Spiropolimerler; merdiven polimerlerin bir alt grubudur. Merdiven polimerlerden farklı olarak ana zincirdeki halkalı yapılar bir tek atomu paylaşırlar [Saçak, 2004].



Şema 2.4: Zincir yapısına göre sınıflandırılan polimerler

2.2.3. Polimerleri Termal Davranışlarına Göre Sınıflandırma

Polimerleri termal davranışlarına göre termoplastik, elastomer ve termoset yapılar olarak sınıflandırabiliriz.

Termoplastikler ısıtıldıklarında akışkanlık gösterirler ve şekillendirilebilirler. Polimerlerin yapısında çapraz bağ bulunmaz [Vegt, 1999]. Polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir. Polimer zincirlerini London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları bir arada tutar. Plastik polimer grubunu oluşturur ve kullanım alanı geniştir. En çok bilinen örnekleri polietilen, polistiren gibi ticari polimerlerdir [Saçak, 2004].

Sentetik elastomer polimerler, termoplastiklere benzerler. Yapısında az miktarda bulunan çapraz bağlardan dolayı işlemlerden sonra eski şekillerini korurlar [Vegt, 1999]. Elastomerler kauçuk özelliği gösteren maddelere verilen genel addır. Bu polimerlerin zincirleri kuvvet etkisi ile şekil değiştirirler ve kuvvetin ortadan

kalkması ile absorpladıkları enerjiyi bırakarak entropinin yüksek olduğu rastgele bükülmüş duruma geri dönerler. Bu polimer yapısında ana zincir üzerindeki bağlar etrefinde dönme kolaydır [Saçak, 2004].

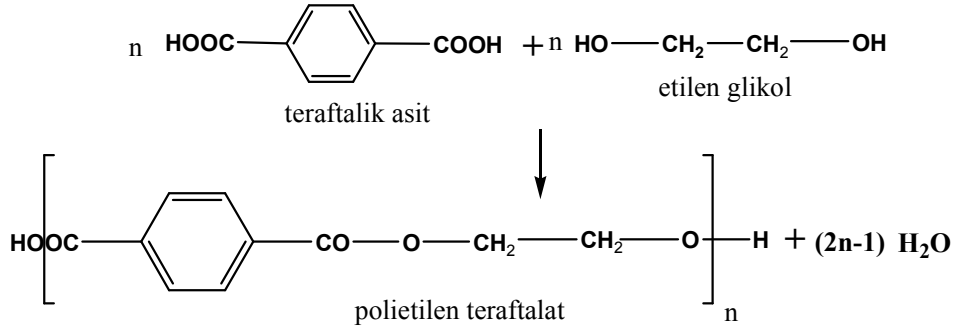
Termoset polimerlerde yüksek oranda çapraz bağ bulunur. Çapraz bağ oluşumu reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıklarda gözlenir. Elastomerlere göre daha sıkı bir yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda akışkanlık göstermezler [Vegt, 1999]. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler. Fenol-formaldehit, melamin-formaldehit reçineleri örnek olarak verilebilir [Saçak, 2004].

2.2.4. Polimerleri Sentezleme Yöntemine Göre Sınıflandırma

Polimerlerin sentezinde gerçekleştirilen kimyasal tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından iki temel polimerizasyon yöntemine ayrılabilir. Birincisi basamaklı polimerizasyondur ki bu yöntemle elde edilen polimerlere basamaklı polimerler denir. İkincisi katılma polimerizasyonudur. Bu yöntemle elde edilen polimerlere katılma polimerleri denir [Beşergil, 2003].

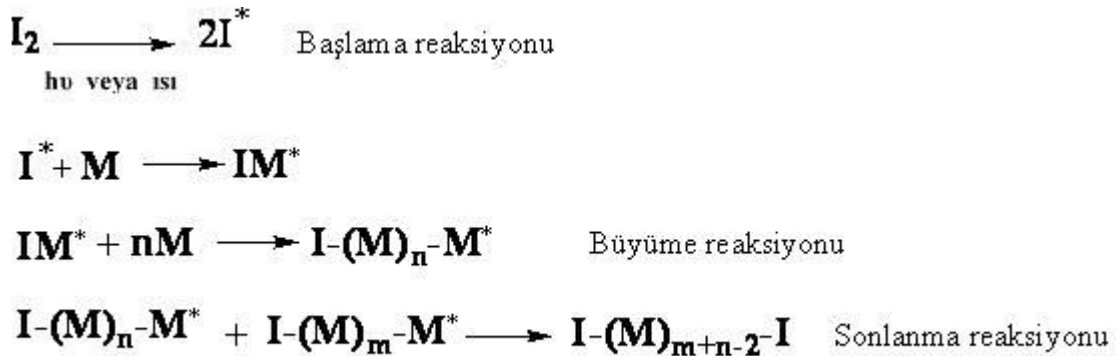
Basamaklı polimerleri kondenzasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek mümkündür. Bunlar arasında kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuarlarda sentezine ve üretimine en uygundur. Bu yüzden basamaklı polimerizasyon yerine kondenzasyon polimerizasyonu ve basamaklı polimer yerine de kondenzasyon polimeri kavramları kullanılır. Kondenzasyon tepkimelerinde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ vb. fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu esnada H_2O , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Basamaklı polimerizasyonda ilk tepkime iki monomerin birleşmesi şeklindedir. Sonra oluşan bu dimer ya kendisi gibi başka bir dimerle ya da monomerle tepkimeye girebilir ve polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ilerler. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir.



Şema 2.5: Basamaklı polimerizasyon mekanizması

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma polimerizasyonu çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikallerden yararlanılarak başlatılabilir. Bu radikalik katılma polimerizasyonudur.



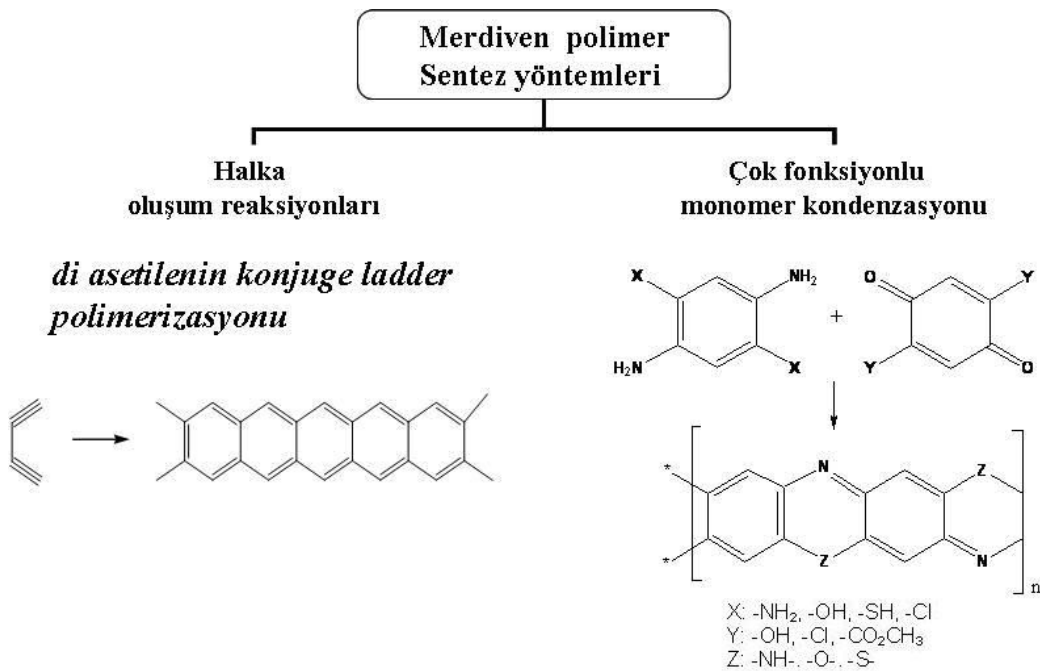
Şema 2.6: Katılma polimerizasyonu aşamaları

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir. Katılma polimerizasyonunda ise büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleriyle aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Doymamış bağlar taşıyan bileşikler genelde katılma polimerizasyonu ile polimerleşirler.

Katılma polimerizasyonunu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden ilerletmek mümkündür ki buna iyonik katılma polimerizasyonu denir. Bu tür polimerizasyon zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde incelenir [Beşergil, 2003 ve Saçak, 2004].

2.3. Merdiven polimerler

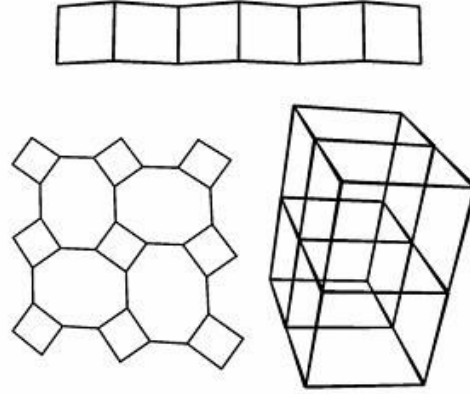
Yinelenen birimlerin paralel alt zincirler halinde merdiven yapısına benzer şekilde iki noktadan düzenli olarak birbirine bağlanması ile oluşan yapılardır. **Şekil 2.3**'te merdiven polimerlerin sentez yöntemleri gösterilmektedir [Scherf, 1999].



Şekil 2.3: Merdiven polimerlerin sentez yöntemleri

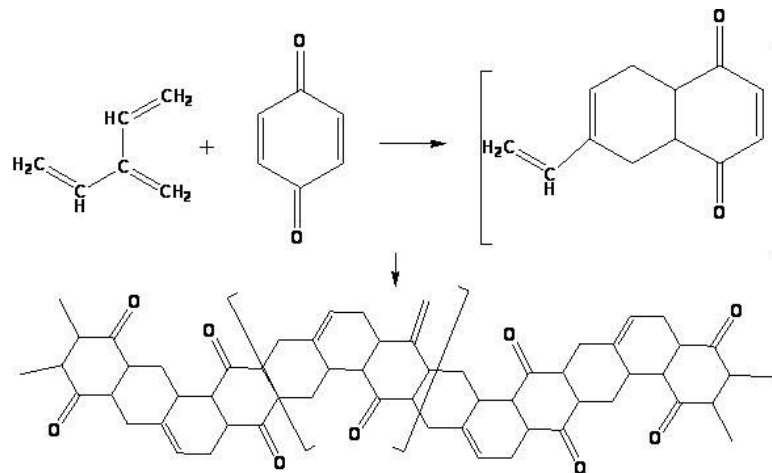
Merdiven polimerler iki boyutludur, hareket özgürlüğü sterik engellemeler ve elektron delokalizasyon ile sınırlanır. Yalnızca bir bağın kopması molekül ağırlığını etkilemez, molekül ağırlığı değişimi için aynı zincir üzerinde iki noktadan kopma olmalıdır. Yapılarının düzgünlüğü ve sertliğinden dolayı yüksek termal

kararlılık, düşük duman üretimi gösterirler. Yıpranmaya, oksitlenmeye, elektriksel radyasyona ve neme dayanıklıdır. Konjugasyon varsa yüksek elektron delokalizasyonu ve dielektrik etki gösterirler. Doplama sonucunda iletken ya da yalıtkan olarak kullanılabilirler. Metallerle eklenmesi ile erime noktalarında azalma, çözünürlüklerinde artma olur [Wiley,1993]. **Şekil 2.4**'te merdiven polimerlerin tek, iki ve üç boyutlu yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Merdiven polimerlerin tek, iki ve üç boyutlu gösterimi

Tamamen merdiven polimer yapısına sahip ilk polimer 1954 yılında Bailey ve Economy tarafından sentezlenmiştir. Bu çalışmada 2-vinil-1,3-bütadien ve benzokinondan yola çıkılarak merdiven polimer sentezlenmiştir (**Şema 2.7**). Elde edilen bu polimerin erimeği ve pek çok çözücüde çözünmediği gözlenmiştir [Bailey, 1970].



Şema 2.7: Sentezlenen ilk merdiven polimer

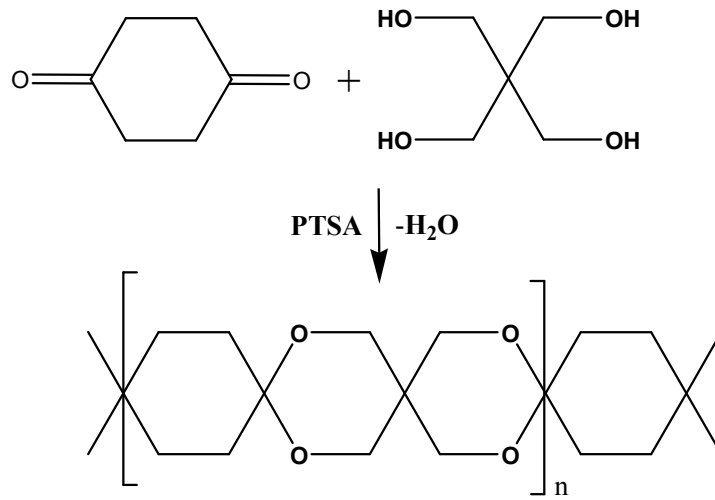
2.3.1. Spiro polimerler

Merdiven polimerlerin bir alt grubudur. Yapısında bulunan halkalar birbirlerine tek bir atom ile bağlanır [Sönmez and Wudl, 2004]. Spiro polimerlerin zincirlerinin kırılması merdiven polimerlerde olduğu gibi iki bağı kopmasını gerektirir bu nedenle ısı dayanımları iyidir, sert gruplardır ve çözünürlükleri düşüktür [Rinehart and Wayne, 1968].

Spiro polimerler, yüksek erime noktaları, sınırlı rotasyon özellikleri, yüksek termal ve kimyasal dayanıklılıkları, molekül ağırlığının azalması için en az iki bağı kopması gerekliliği gibi özelliklerinden dolayı yüksek performans materyalleri olarak değerlendirilirler ve ilgi çekerler [Bailey, 1970].

Merdiven ve spiropolimerler yüksek dayanıklılık özelliklerinden dolayı uzay teknolojisi, gemi yapımı, spor malzemeleri, otomobil sektörü, optik depolama cihazları, ip, halat, kablo elektrik devresi, yangından korunma gibi pek çok alanda yüksek performans materyalleri olarak kullanılırlar [Wiley, 1993].

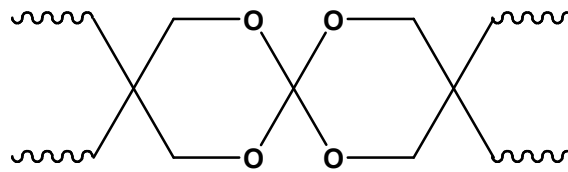
İlk organik spiropolimer Bailey ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen 1,4 sikloheksadien ve pentaeritritol'den sentezlenen spiroketal yapısındaki spiropolimerdir (**Şema 2.8**). Bu çalışmada 1,4 sikloheksadien ve pentaeritritol'ün benzendeki karışımlarına p-toluensülfonik asit katalizörü eklenmiştir ve polimerizasyon sonucunda oluşan su ortamdan distilasyon ile ayrılmıştır. Elde edilen polimer reaksiyon ortamında beyaz renkli olarak çökmüştür. Bu polimer karakterize edildiğinde erimeği, 350 °C de bozunmaya uğradığı, X-RD sonuçlarına göre yüksek kristalin olduğu, pek çok organik çözücüde çözünmediği gözlenmiştir [Bailey, 1970].



Şema 2.8: İlk organik spiroolimer çalışması

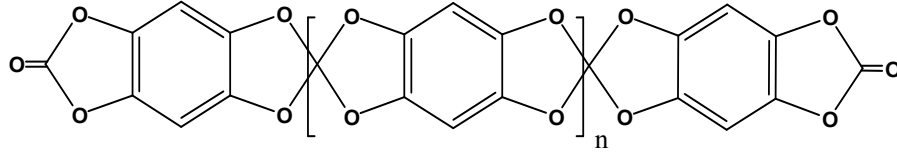
Spiropolimerlerin monomerlerinin türüne göre spiroortokarbonatlar, spiroketaller, spiroasetaller gibi pek çok çeşidi vardır.

Spiroortokarbonatlar (SOC); kationik polimerizasyonla elde edilebilirler. Polimerizasyon sırasında monomerde hacim değişimi olmaz. Termal olarak kararlıdır, alkalilerle reaktif değildir. Elektrofilik ajanlara karşı duyarlıdır. Yüksek yapışma özelliği gösterirler. Suya ve asitlere duyarlı olması ve sınırlı çözünme özellikleri nedeni ile kompozit formülasyonuna eklemek zordur. UV stabilitesi az olduğu için renklerde bozunma olabilir. Serbest radikalik polimerizasyonlarda düşük kararlılık gösterirler. [Moszner and Salz, 2001]



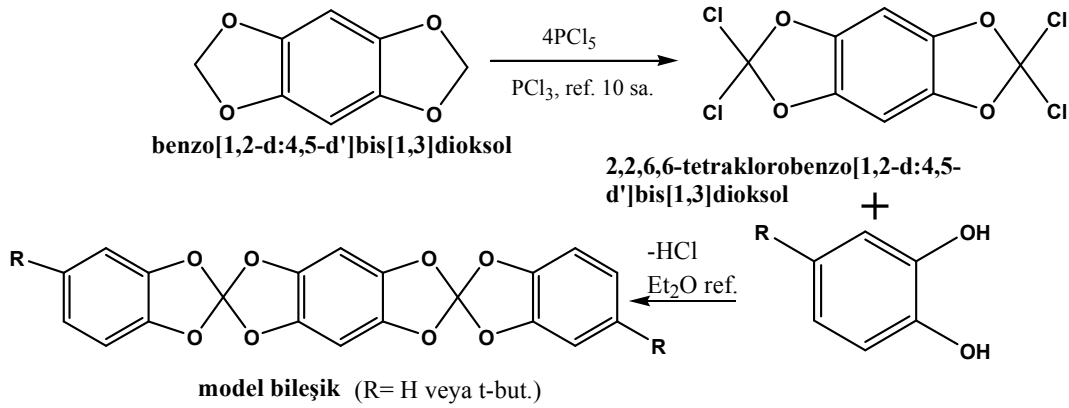
Şema 2.9: Genel polispiroortokarbonat yapısı

1991 yılında yapılan çalışmaya göre SOC yapısına sahip polimer elde edilmiş, karakterizasyonu yapılmış, alkalilerle etkileşimi, çözünürlüğü gibi özellikleri incelenmiştir.



Şema 2.10: Sentezlenen polimerin yapısı

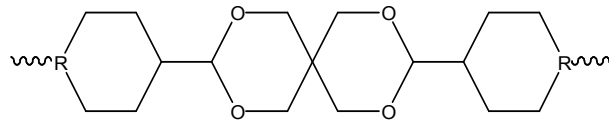
Yapılan bu çalışmaların sonucunda **Şema 2.10**'da gösterilen yapı elde edilmiştir. Polimer yapısına geçilmeden önce model bileşik sentezlenmiştir. Model bileşik için benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3]dioksol'ün aşırı PCl_5 reaksiyonu sonucunda 2,2,6,6-tetraklorobenzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3]dioksol monomeri elde edilmiştir. Bu monomerin katekol ile reaksiyonu sonucu model bileşik sentezlenmiştir (**Şema 2.11**).



Şema 2.11: Monomer ve model bileşik sentez reaksiyonları

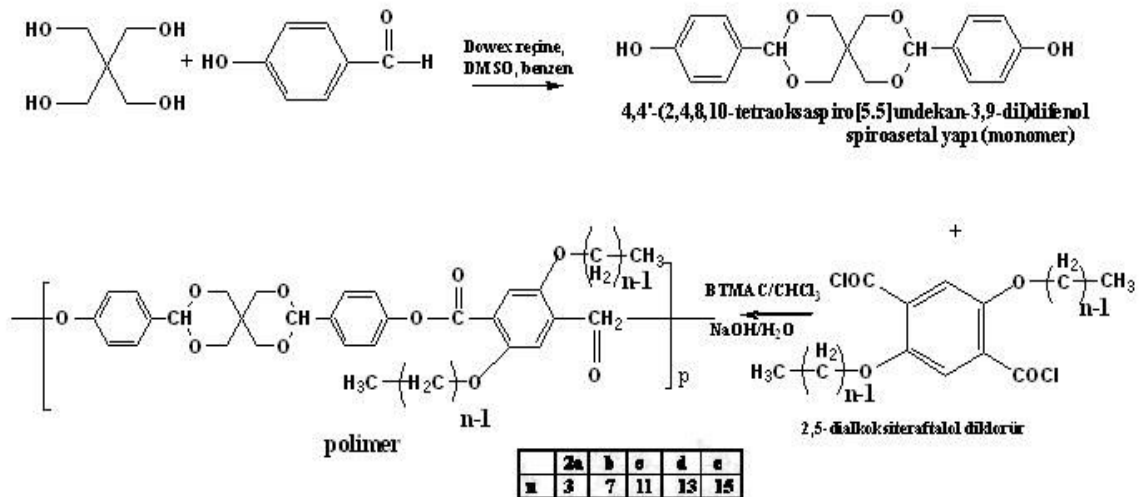
Bir sonraki aşamada monomerin 1,2,4,5-tetrahidroksibenzen ile karışımı THF ile 10 saat reflaks edilmiş ve sonuçta sentezlenen polimer, reaksiyon ortamından beyaz çökelekler şeklinde ayrılmıştır. Bu polimerin FTIR spektrumu ile zincir sonunun -OH olmadığı anlaşılmıştır. Sentezlenen polimer ve model bileşiğin FTIR spektrumu karbonat absorpsiyonu hariç uyumlu olduğu, NMR yapılarının da birbirini desteklediği görülmüştür. NMR spektrumundaki veriler ile uç grup analizi yapılabiliği anlaşılmıştır. Böylece yapının **Şema 2.10**'daki gibi olduğu anlaşılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda bu polimerin yüksek kristaliteye sahip olduğu, elektrofilik ajanlara karşı dayanıklı olduğu ve termal olarak kararlı olduğu (TGA 400 °C de % 10 madde kaybı) sonucuna varılmıştır [Macromolecules, 1991].

Spiroasetaller; 1910'dan beri karbonil bileşikleri ve poliollerin reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Cohen ve Lavin, Bailey ve Volpe dialdehit veya sikloheksadion ve pentaeritritol den spiroasetal sentezlemişlerdir. Son zamanlarda Aker ve Talinli 1,3 dihidroksi-asetondan homospiroasetaller sentezlemişlerdir. Spiroasetal yapısında asetal kısmı direkt olarak fenilen grup ile bağlıdır, çözünmezler. Genel olarak yüksek transparanlık, mükemmel mekanik özellikler, iyi sertlik ve suya dayanıklılık gösterirler. Multifonksiyoneller olarak değerlendirilir. Sıcak ve gerginliğe dayanan materyallerde, fonksiyonlandırmadan sonra epoksi reçinelerde, fotomemory disk, yüksek performans fiberlerinin yapılmasında kullanılırlar.



Şema 2.12: Genel polispriroasetal yapısı

Spiroasetallerle ilgili yapılan bir çalışmada spiroasetalin sert yapısından dolayı çözünmeme ve erimeme gibi durumları değiştirmek amacı ile monomer olarak spiroasetal yapısı sentezlenmiş ve polimerizasyonu yapılmış ve yapılar incelenmiştir. Bu çalışmada ilk olarak pentaeritritolden ve 4-hidroksi benzaldehitden spiroasetal yapısında monomer sentezlenmiştir (Şema 2.13). NMR ve FTIR spektrumları ile yapı doğrulanmıştır.

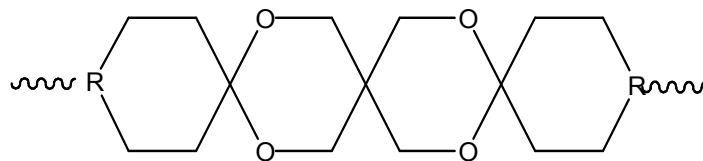


Şema 2.13: Spiroasetal monomer ve polimer reaksiyonları

Sentezlenen bu monomer ve 2,5-dialkoksiteraftalol diklorür, benziltrimetilamonyum klorür (BTMAC) ve kloroform ile kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda Şema 2.13'deki polimer yapısı sentezlenir. Bu polimerin yapı ve termal özellikleri incelenmesi amacıyla FTIR ve NMR kullanılmıştır.

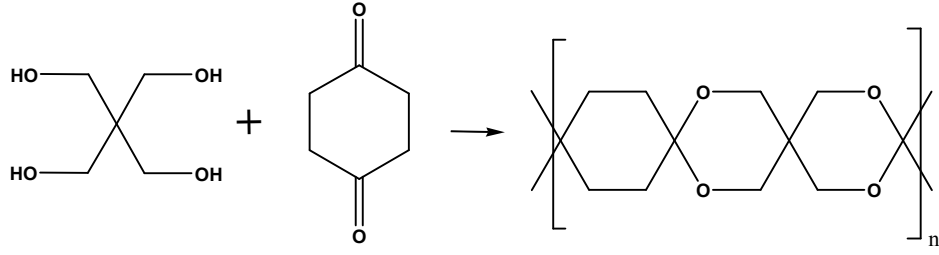
Polimerde bulunan alkil zincirlerinin uzunlukları n sayısı ile belirtilmiş ve değişen n sayıları Şema 2.13'de gösterilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda zincir uzunluğu arttıkça molekül ağırlığının azaldığı gözlenmiştir. Çözünürlük denemelerinde polimerlerin aseton ve metanolde çözünmediği, tetrahidrofur, kloroform ve fenol / karbontetraklorür 1:1 çözücülerinde çözündüğü, sülfirik asitte de bozunduğu belirlenmiştir. Polimerin termal özelliklerinde zincir uzunluğunun en kısa olduğu polimer hariç diğerlerinde erime noktası (T_m) ve 350 °C civarında % 5 madde kaybı gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda genel olarak aromatik spiro polimerlere göre daha esnek ve çözünebilir bir yapıya sahip polimer elde edilmiştir [Lee et al., 1991].

Spiroketal; oligospiroheksanlarda sikloheksan halkarındaki spiro atoma komşu olan iki karbon atomu, oksijen ile yer değiştirdiğinde meydana gelir. Ketal formları diol ve diketon gibi orta, mono keton gibi uç kısımlardan oluşur. Spiroketal yapısına ilk olarak Pfeiffer ve çalışma arkadaşları tarafından 1928 yılında pentaeritritol ve 4-oksasikloheksan karboksilik asit'ten elde edilen yapıda rastlanmaktadır [Wessig et al, 2007].



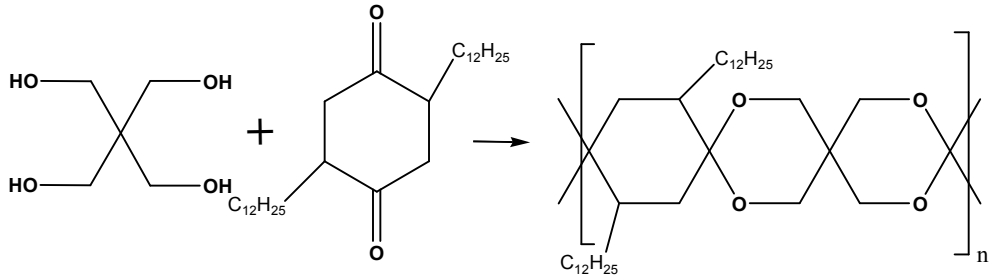
Şema 2.14: Genel polispiroketal yapısı

Şema 2.15'de gösterilen spiroketal yapısı iki halkalı ketal bağlanması ile kolayca elde edilebilir. Fakat bu polimer oldukça sert yapıdadır ve birçok çözücüde çözünmediği için çözücü bazlı karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilemezler. Bu nedenlerden dolayı yapılan bu çalışmada çözünebilir polispiroketal sentezlenmiştir. Sentezlemek için iki yol izlenmiştir. Birincisi; çözünebilir uzun zincirli alkil yapısına sahip olan diketonların kullanımı, ikincisi ise; doğrusal olmayan yapılara sahip diketonların kullanımıdır.



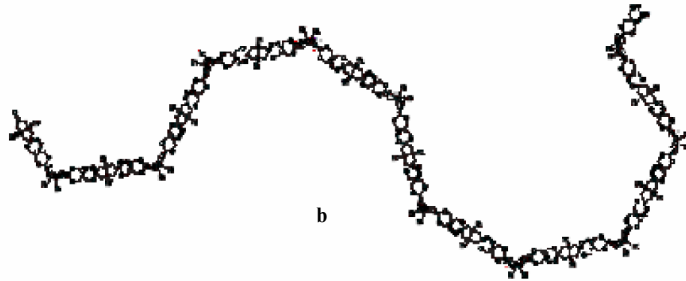
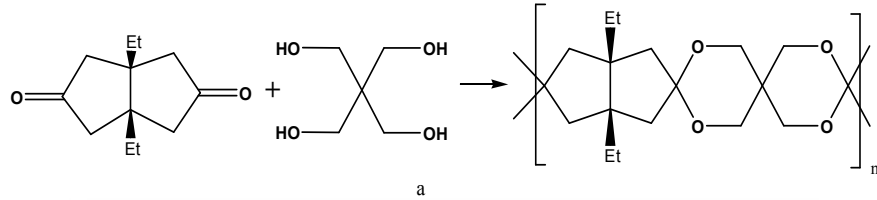
Şema 2.15: İlk sentezlenen spiroketal yapısı.

Yapılan çalışma sonucunda çözünebilir uzun alkil zincirler yapısına sahip polimerin THF ve DCM gibi aprotik çözücülerde çözüldüğü gözlenmiştir.



Şema 2.16: Uzun alkil zincirlerine sahip diketonla elde edilen polimer

Doğrusal olmayan yapıya sahip diketonlarla elde edilen polimerde yapısında uzun alkil zinciri olmamasına rağmen çizgisel olmayan yapısı ve düzensiz rastgele bükülmesi sebebiyle aprotik çözücülerde çözüldüğü gözlenmiştir [Makhseed and McKeown, 1998]



Şema 2.17: Doğrusal olmayan diketonlarla sentezlenen polispiroketal yapısı (a) ve iki boyutlu gösterimi (b).

3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

3.1. Kullanılan Maddeler

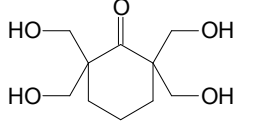
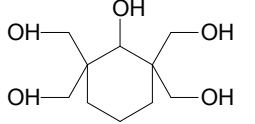
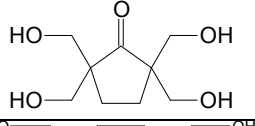
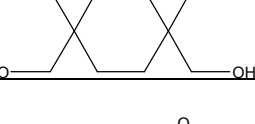
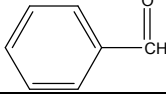
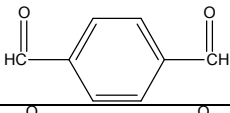
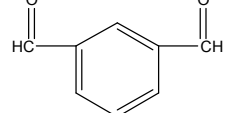
Tez çalışmasında; 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO), 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL), 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) ve 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerleri literatüre göre sentezlenmiştir.

Diğer monomerler; Benzaldehit (C_6H_5O , 106.12 g/mol, Aldrich), Teraftalaldehit (% 99, $C_8H_6O_2$, 134.13 g/mol, Sigma) ve İzoftalaldehit (% 97, $C_8H_6O_2$, 134.13 g/mol, Aldrich) ticari olarak satın alınmıştır. Tablo 3.1 de monomerlerin özellikleri ile ilgili bilgiler verilmektedir.

Monomerlerin sentezi sırasında; TEMPO (Sigma-Aldrich), Sodyum bisüfit (Sigma-Aldrich), Sodyum hipoklorit (% 10-13 klor aktif, Sigma-Aldrich), Potasyum bromür (Sigma-Aldrich), Potasyum iyodür (Sigma-Aldrich), Formaldehit (% 37, Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan; Aseton (Tekkim), Dietil eter (Merck), Tetrahidrofuran (THF) (Riedel-de Haen), Diklorometan (DCM) (Tekkim), Dimetilsülfoksit (DMSO) (Sigma-Aldrich), N-metil-prolidon (NMP) (Sigma-Aldrich), Etil alkol (Tekkim), Hekzan (Sigma-Aldrich), Benzen (Riedel-de Haen), Dimetil formamit (DMF) (Fluka), Metil alkol (Tekkim), 1,1,1,3,3,3 heksafloro-2-propanol (Sigma-Aldrich) gibi çözücüler saflaştırma yapılmadan kullanılmışlardır.

Tablo 3.1: Kullanılan monomerler ve özellikleri

No	Monomerin Kodu	Yapısı	EN (°C)	KN(°C)	Görünüş
1	TMCO		142.6-143.5	-	Beyaz kristal
2	TMCOL		127-132	-	Beyaz kristal
3	TMCP		146-147.5	-	Beyaz kristal
4	TMC		226	-	Beyaz
5	Benzaldehit		-26	177-179	Sıvı şeffaf
6	Tereftalaldehit		114-116	-	Krem kristal
7	İzoftalaldehit		87	-	Krem-Sarı mat

3.2. Kullanılan Cihazlar

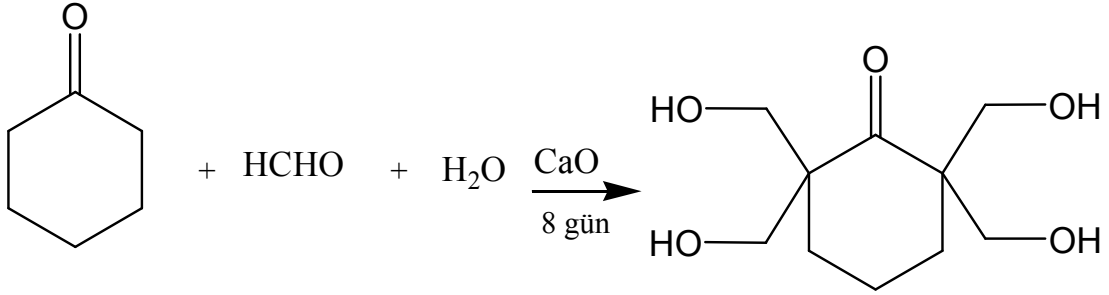
Elde edilen monomer ve modellerin ^{13}C ve ^1H NMR'ları için Varian UNITY INOVA 500 MHz NMR spektrometresi kullanılmıştır. Polimerlerinin katı hal ^{13}C NMR'ları 500 MHz Varian Inova NMR cihazında ölçüldü. Monomer, model ve polimer FTIR spektrumları Bio-Rad FTS 175C spektrofotometresi ile KBr pelet hazırlanarak çekildi. Polimerlerin DSC analizleri Mettler Toledo cihazında, azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma/soğutma hızında alındı. Termogravimetrik analiz, azot gazı akışı altında, 25 °C'den 900 °C'ye kadar ve 10 °C/dk ısıtma hızında ölçüldü.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Monomerlerin Sentezlenmesi

Tez çalışmasında 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO), 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL), 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) ve 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerleri sentezlenmiştir.

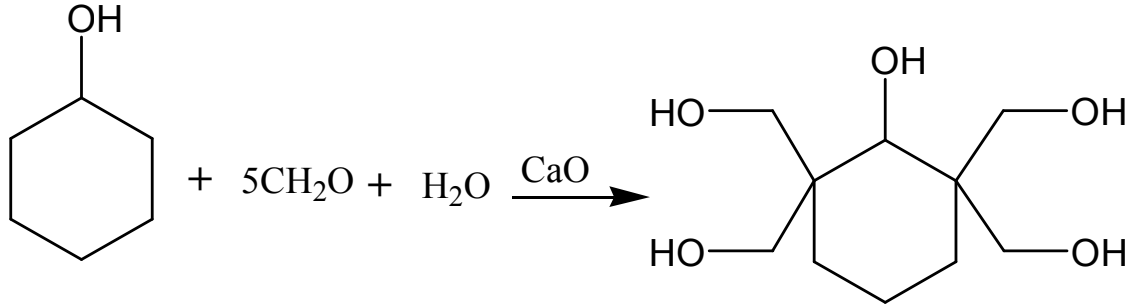
4.1.1. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanon Monomerinin Sentezi (TMCO)



Şema 4.1: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon (TMCO) monomerinin sentez reaksiyonu

2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomeri literatüre göre sentezlendi [Mannich, 1923]. 20 g sikloheksanon, 66 g formaldehit çözeltisi (% 37) ve 200 mL saf su balona alınıp karıştırıldı ve 1 g CaO küçük porsiyonlar halinde ilave edilerek ortam alkali yapıldı (yaklaşık pH:11). Karıştırma işlemi 8 gün sürdürüldü (**Şema 4.1**). Bu işlem sonunda formaldehit kalmamış çözelti, seyreltik sülfürik asit ilave edilerek nötralize edildi (çözeltideki formaldehitin varlığı anilin asetat ile kontrol edilebilir). Sülfürik asit ilavesiyle çözeltide kalsiyum sülfat çöktü, sonrasında çözelti süzülerek kalsiyum sülfat ortamdandan ayrıldı. Çözelti sıcak su banyosunda vakum altında buharlaştırıldı, ardından soğutularak kristallenmesi için bir gün bekletildi. Oluşan kristaller asetonla yıkanarak, vakumda süzüldü. Etanol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı ve kurutuldu (m: 6.0 g).

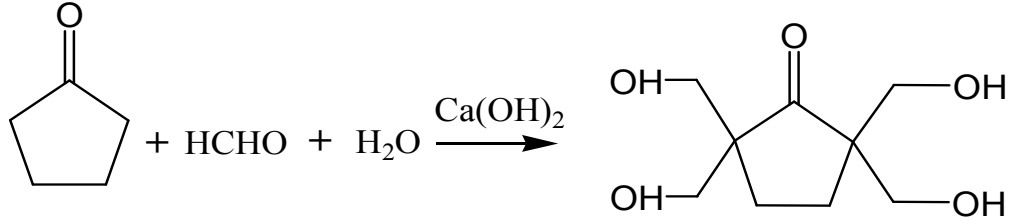
4.1.2. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanol Monomerinin Sentezi (TMCOL)



Şema 4.2: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomerinin sentez reaksiyonu

2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL) monomeri literatüre göre sentezlendi [Wittcoff, 1951]. 39 g sikloheksanol (0.5 mol), 66.4 g (2.2 mol) paraformaldehit ve 360 mL su karışımı 1 L'lik bir balona alınarak termometreli etkili bir karıştırıcıya konuldu. 10–15 °C su-buz banyosunda soğutuldu ve 14 g CaO (0.25 mol) 10-15 dakikada küçük porsiyonlar halinde ilave edildi. Sıcaklık yavaşça 40 °C'ye yükseltildi ve böylece ekleme tamamlanıncaya kadar, soğutulmuş banyo 40 °C'de muhafaza edildi ve reaksiyon karışımı ilave bir 30 dakika daha karıştırıldı (Sıcaklık 35 °C'ye düşürülünceye kadar). Reaksiyon karışımı 2.6 mL formik asitin (% 87) eklenmesi ile çözelti asidik oldu (pH: 6–6.5). Nötralizasyondan sonra 30 dakika daha karıştırılarak, karışımdaki asılı tüm partiküllerin nötrale olması sağlandı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Ürünün ve kalsiyum formatın bir karışımını içeren tortu 200 mL metanol ile karıştırıldı. Isıtma ile organik madde metanolde çözünürken kalsiyum format balonun dibinde çöktü. Filtrasyon ile ürünün renksiz çözeltisi elde edildi. Kalsiyum format yaklaşık 100 mL metanol ile yıkandı ve süzüntüler birleştirildi. Metanol'ün yaklaşık yarısı vakum altında uzaklaştırıldı ve kalan şurupsu çözelti bir buz banyosu içinde 24 saat kristallenmeye bırakıldı. Sonrasında ürün süzüldü ve 10 mL metanol ile yıkandı. Kristaller 40–60 mL aseton ile muamele edildi, vakumda süzüldü ve kurutuldu (m: 51.6 g).

4.1.3. 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) Siklopentanon Monomerinin Sentezi (TMCP)



Şema 4.3: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) monomerinin sentez reaksiyonu

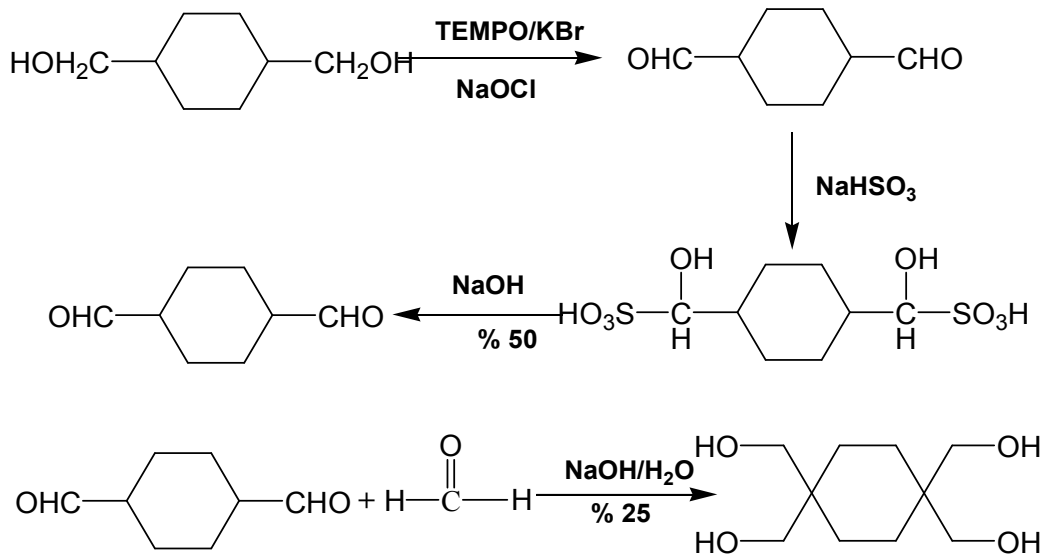
Monomer literatüre göre şu şekilde sentezlendi [Ray, 1950]: 57 mL hekzan, 9.5 mL siklopentanon, 39 mL formaldehit, 0.2 g Ca(OH)_2 , 25 mL su ve az miktarda fenolftalein bir balona konuldu, soğutucu takılarak reaksiyon vermesi için beklenildi. Isıtılıp karıştırıldığında çözeltinin rengi eflatun oldu. 2 saat sonra çözeltinin pH: 7 olarak ölçüldü (Eğer pH >7 olsaydı, HCl ile nötralize edilecekti). Karışıma su eklendi ve ayırma hunisinde fazlar ayrıldı. Hekzan içeren faz bir balona alındı. Su fazı ise döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Çöken beyaz madde alındı ve metanolde kristallendirildi. Daha sonra madde kurutulularak tartıldı (m: 15 g).

4.1.4. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksan Monomerinin Sentezi (TMC)

1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan monomeri literatüre göre sentezlendi [Herwig]. Öncelikle birinci basamak olarak sikloheksan-1,4-dikarbaldehit sentezlendi [Vögtle, 1999]. Buna göre: 4.05 g 1,4 sikloheksandimetanol ve 45 mL diklorometan balona alınıp karıştırıldı. 0.1715 g 2,2,6,6, Tetrametilpiperidin-1-oksit (TEMPO), 0.17 g KBr ve 5.7 mL su başka bir balonda hazırlanarak eklendi. 2.15 g NaHCO_3 , 56.5 mL NaHClO_4 (% 13 Cl aktif) 70 mL su bir erlende karıştırılarak ayırma hunisine konuldu ve damla damla reaksiyon balonuna eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Bu sırada siyah alt faz oluşmu ve zamanla rengin açılıp faz ayrımının olduğu gözlenmiştir. 1 saat sonunda balondaki karışım iki defa diklorometan (DCM) ile ayırma hunisinde yıkanarak alt faz (DCM fazı)

alınır. 2 g HCl ve 18 g su ile % 10'luk asit çözeltisi hazırlanıp 0.37 g KI ilave edildikten sonra reaksiyon balonuna eklenir. Bu ekleme sonrasında karışım kırmızı renk olur. Aşırı iyotun ayrılması amacıyla $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün doygun çözeltisi hazırlanıp balona eklenir ve bunun sonucunda üst faz sarı mat ve alt faz şeffaf sarı renkli olarak fazlar ayrılır. Su ile üç defa yıkanarak alt faz alınır. Aldehitin su fazına geçmesi için 8 g NaHSO_3 50 mL suda çözünür eklenir. Karışım ayırma hunisine alınır ve üst faz (su fazı) alınır ve 10 dakika 45-50 °C'de ve 1 saat buz banyosunda karıştırılır. Tuz halindeki aldehiti çöktürmek için bir behere metanol alınır biraz ısıtılır karışım metanole yavaş yavaş balondaki karışım eklenir. Çöken aldehit süzülür. Elde edilen beyaz katı madde 25 mL suda çözünür. 20 mL akrilonitril ilave edilir. 5 M NaOH çözeltisi ile pH: 12'e ayarlanır. Oda sıcaklığında 20 dakika karıştırılır. Diklorometan (DCM) ile ekstrakte edilir ve Na_2SO_4 ile kurutulur ve DCM uzaklaştırılır. Renksiz şurup kıvamında sikloheksan-1,4-dikarbaldehit elde edilir.

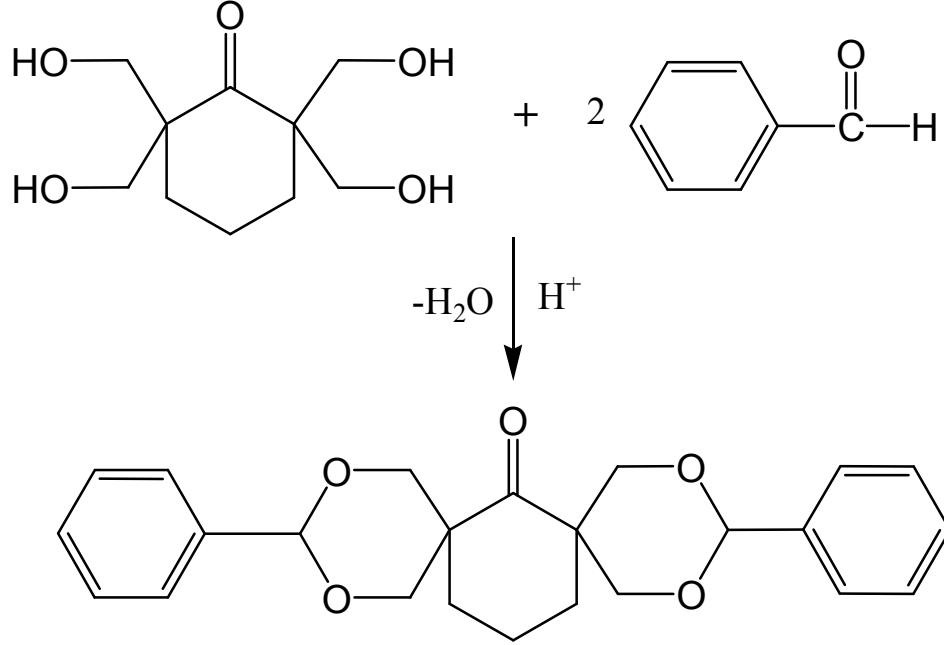
Elde edilen 8 g sikloheksan-1,4-dikarbaldehit, 18 g % 40'luk formaldehit ve 32 g su balona eklenerek 15 °C'de karıştırıldı. 4.6 g NaOH'in 10 g sudaki çözeltisi hazırlanıp 4 saat içerisinde balona ilave edildi ve sıcaklık 20 °C'de tutuldu (pH <11 olmalı). pH: 7.5'a ayarlandı. 4 saat sonunda metanolde çöktürüldü. Etanolde yeniden kristallenerek beyaz toz madde elde edildi (m: 4 g).



Şema 4.4: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan (TMC) monomerinin sentezi

4.2. Model Bileşiklerin Sentezlenmesi

4.2.1. 3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] hegzadekan-7-on Model Bileşiğinin Sentezi (Model 1)

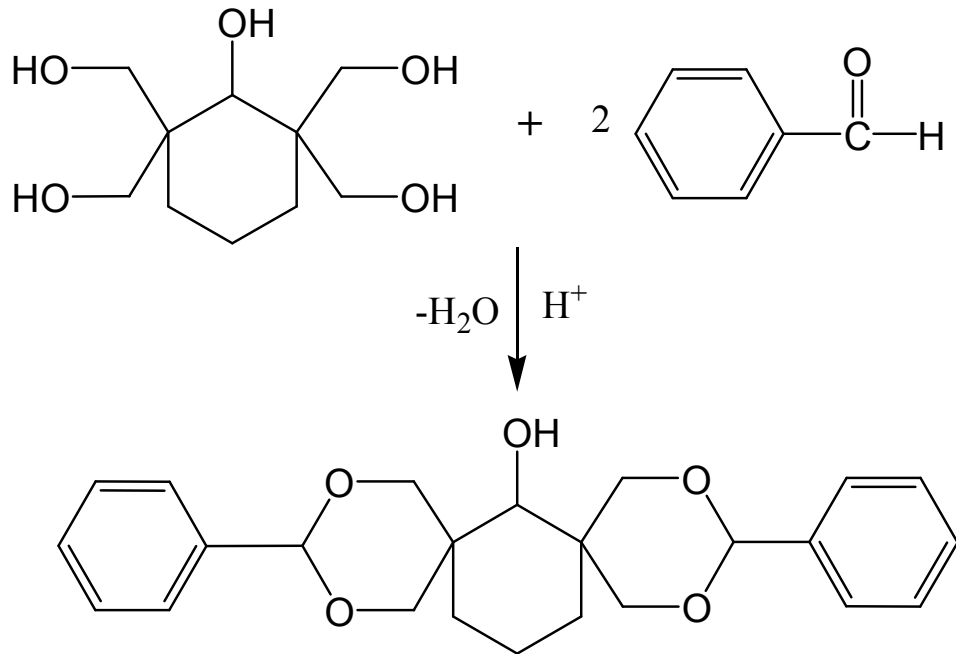


Şema 4.5: 3,11 difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] hegzadekan-7-on model bileşiğinin sentez reaksiyonu

Model bileşiğin sentezinde; 0.5 g 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO), 2 mL NMP, 0.46 mL benzaldehit ve 50 mL benzen, 250 mL'lik bir balona alındı. 3–4 damla metansülfonik asit katalizör olarak eklendi ve balon karıştırıcı üzerinde, soğutucu ve “Dean Stark Trap” takılarak 100 °C civarında ısıtıldı. Dean Stark traptan daha fazla su gelmeyene kadar reflaksa devam edildi. Soğutulduktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Açık sarı renkte elde edilen madde sodyumbikarbonat çözeltisi ile yıkandı. Eter ile yıkama yapılarak vakumda süzüldü. Etanol: benzen (% 95 : % 5) karışımı ile yeniden kristallendirme yapıldı ve 0.4 g beyaz renkli toz halde madde elde edildi.

4.2.2. 3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] heptadekan-7-ol Model Bileşiğinin Sentezi (Model 2)

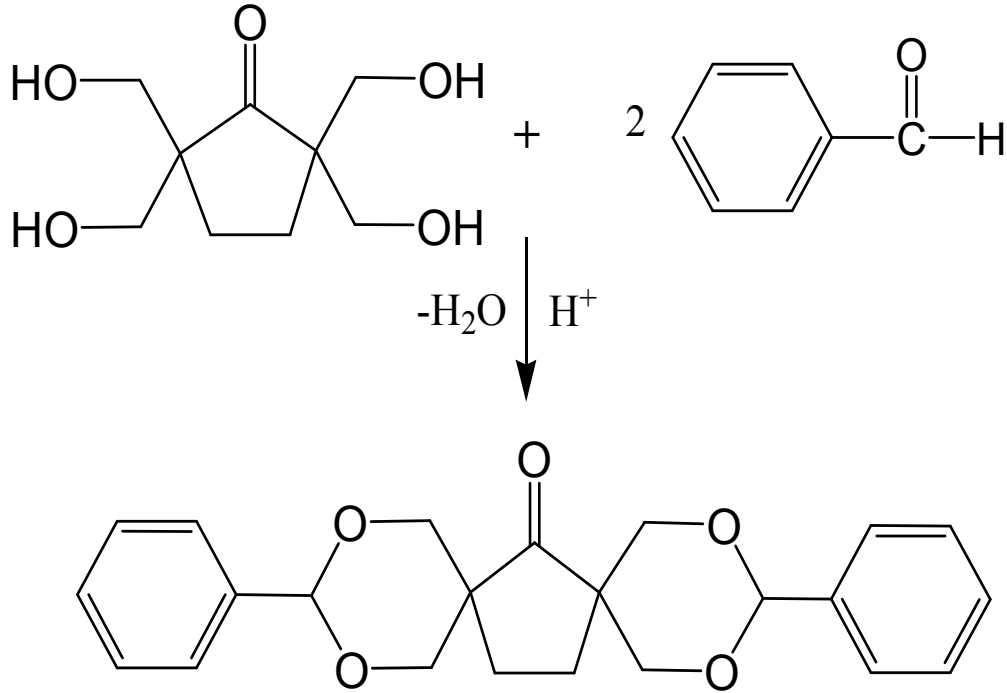
Bu model bileşiğin sentezi için 1 g (4.54 mmol) 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL), 0.92 mL (9.08 mmol) benzaldehit ve 50 mL toluen, 1 mL NMP ve katalizör olarak da 4-5 damla metansülfonik asit alınarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon esnasında oluşan su azeotropik distilasyonla ortamdaki uzaklaştırıldı. Reaksiyon yaklaşık 6 saat sonra, daha fazla su gelmeyince kesildi. Koyu sarı renkli bir karışım elde edildi. Toluene döner tipli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve koyu sarı renkteki madde elde edilerek su ile çöktürülmeye çalışıldı. Fakat madde yapışkan bir forma dönüştü. Yapışkan madde içeren sulu çözelti, diklorometanla ekstrakte edildi. Diklorometan çözeltisi sodyum bikarbonat çözeltisi ve ardından su ile yıkandı. Diklorometan fazı sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra döner tipli buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde; etanol: benzen (% 95: %5) karışımında yeniden kristallendirildi ve beyaz renkli toz halinde madde elde edildi (m: 0.37 g).



Şema 4.6: 3,11 difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] heptadekan-7-ol model bileşiğinin sentez reaksiyonu

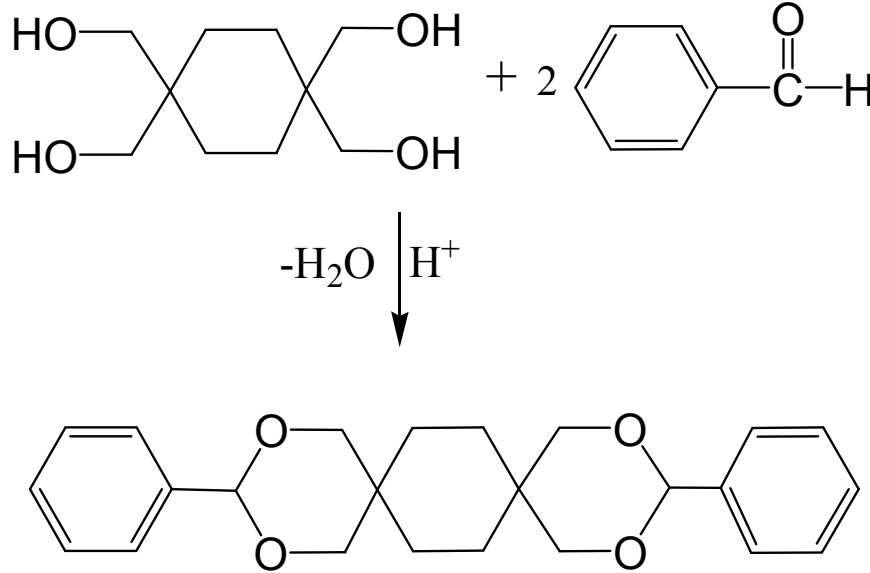
4.2.3. 3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.2] pentadecan-7-on Model Bileşiğinin Sentezi (Model 3)

1 g (4.9 mmol) 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP), 1 mL benzaldehit (9.8 mmol), 1 mL NMP ve 50 mL benzen, 250 mL'lik bir balona alındı. 3–4 damla metansülfonik asit katalizör olarak eklendi ve geri soğutucu altında, ve “Dean Stark Trap” takılarak 100-120 °C'ye ısıtıldı. Reaksiyon devam ederken 30 mL ilave benzen daha eklendi. Azeotropik distilasyon ile ortamdan su gelmeyinceye kadar reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon karışımı soğutulduğunda açık sarı renkli madde ve çözelti elde edildi. Reaksiyon çözücüsünü vakum altında uzaklaştırdıktan sonra kalan madde sulu sodyumbikarbonat çözeltisi ile yıkandı. Ardından su ile yıkama yapıldı ve sarı yapışkan bir madde elde edildi. Etanol: benzen (% 95 : % 5) karışımıyla kristallendirilerek 0.56 g beyaz toz halde madde elde edildi.



Şema 4.7: 3,11 difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.2] pentadecan-7-on model bileşiğinin sentez reaksiyonu

4.2.4. 3,12 Difenil 2,4,11,13 tetraoksa- dispiro[5.2.5.2]heksadekan Model Bileşiminin Sentezi (Model 4)

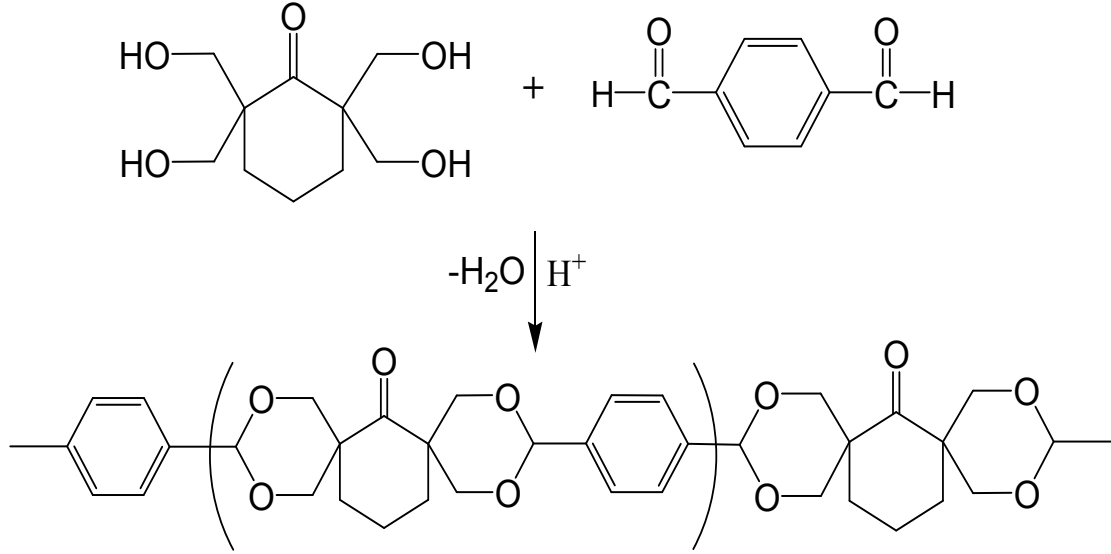


Şema 4.8: 3,12 difenil 2,4,11,13 tetraoksa dispiro [5.2.5.2] heksadekan model bileşiminin sentez reaksiyonu

0.5 g (1.9 mmol) 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan monomeri, 0.386 mL benzaldehit (3.8 mmol), 1 mL DMSO ve 50 mL toluen, 250 mL'lik bir balona alındı. 3–4 damla metansülfonik asit katalizör olarak eklendi ve geri soğutucu altında ve “Dean Stark Trap” takılarak 100–120 °C'ye ısıtıldı. Reaksiyon devam ederken 20 mL ilave toluen eklendi. Azeotropik distilasyon ile ortamdan su gelmeyinceye kadar reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon sonunda renksiz berrak sıvı elde edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. Sonra kalan madde sulu sodyumbikarbonat çözeltisi ile yıkandı. Ardından su ile yıkama yapıldı. Diklorometan ilave edilerek maddenin diklorometan fazına geçmesi sağlandı. Ayırma hunisinde alt faz alınarak sodyum sülfat anhidrat ile suyu alındı ve süzülerek ayrıldı. Diklorometan uçuruldu. Elde edilen madde etanol de yeniden kristallendirildi. 0.34 g madde elde edildi.

4.3. Polimerlerin Sentezlenmesi

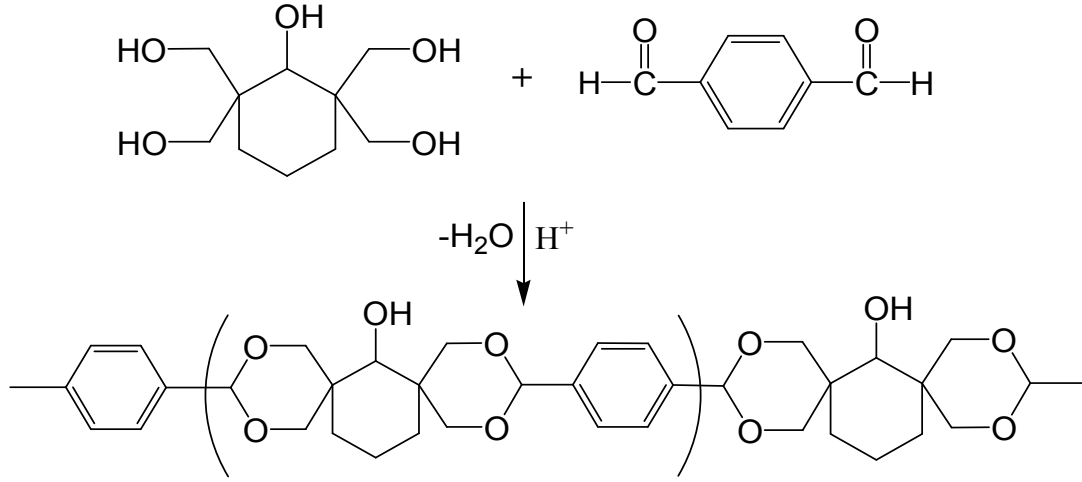
4.3.1. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanon Teraftalaldehit Polimerinin sentezi (TMCO-TFA) (Pol 1)



Şema 4.9: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCO-TFA) (**Pol 1**)

0.5 g (2.29 mmol) 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon (TMCO) ve 0.3 g teraftalaldehit (TFA), 1 mL NMP ve 30 mL benzen 250 mL'lik balona alındı ve 4-5 damla metansülfonik asit katalizör olarak ilave edildi. Polimerizasyon 100-110 °C arasında gerçekleştirildi ve reaksiyon esnasında açığa çıkan su Dean Stark Trap ile toplandı, daha fazla su gelmeyinceye kadar polimerizasyon devam ettirildi ve bu arada 20 mL daha benzen ortama ilave edildi. Benzen vakum altında dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan madde sulu sodyumbikarbonat çözeltisi ile bir kaç defa yıkandı. Ardından bol su ve etanol ile yıkama yapıldı. Vakum altında kurutuldu ve 0.33 g madde elde edildi.

4.3.2. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanol Teraftalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCOL-TFA) (Pol 2)



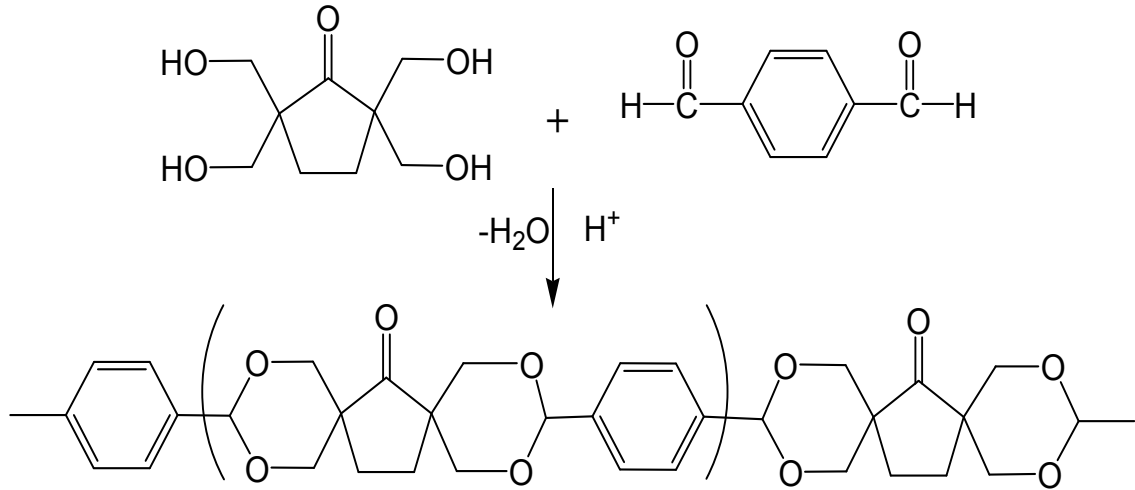
Şema 4.10: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCOL-TFA) (Pol 2)

1 g (4.55 mmol) 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL), 0.61 g (4.55 mmol) teraftalaldehit (TFA) ve 1 mL NMP 250 mL'lik bir balona alındı ve üzerine 50 mL benzen ve katalitik miktarda 4–5 damla metansülfonik asit ilave edildi. Polimerizasyon 110 °C'de gerçekleştirildi. Açığa çıkan su, azeotropik distilasyon ile ortamdaki uzaklaştırıldı ve daha fazla su gelmeyene kadar reaksiyon devam ettirildi. Polimerler oluştuğunda reaksiyon ortamında çöktü. Polimer süzülerek ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra sodyumbikarbonat çözeltisi ile yıkandı, ardından su ile yıkama yapıldıktan sonra vakum altında kurutuldu ve 1.36 g polimer elde edildi.

4.3.3. 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil)siklopentanon Teraftalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCP-TFA) (Pol 3)

1 g (4.90 mmol) 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP), 0.657 g (4.9 mmol) teraftalaldehit (TFA), 1 mL N-metil-2-Pirolidon (NMP) ve 30 mL benzen 250 mL'lik balona alındı ve reaksiyon 4–5 damla metansülfonik asit

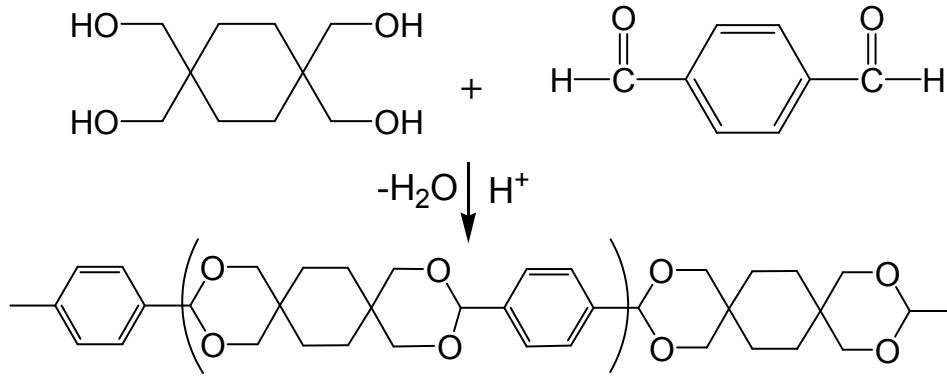
katalizörlüğünde geri soğutucu altında başlatıldı. Reaksiyon 100-110 °C civarında gerçekleştirildi. Polimerler reaksiyon ortamında çökmeye başladı ve Dean Stark traptan daha fazla su gelmeyene kadar polimerizasyon devam ettirildi. Polimer süzülerek ortamdan ayrıldı, sulu NaHCO₃ çözeltisi ve ardından bol su ile yıkandıktan sonra vakum altında 45 °C’de kurutuldu ve 0.82 g polimer elde edildi



Şema 4.11: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCP-TFA) (**Pol 3**)

4.3.4. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksan Teraftalaldehit Polimerinin Sentezi (TMC-TFA) (Pol 4)

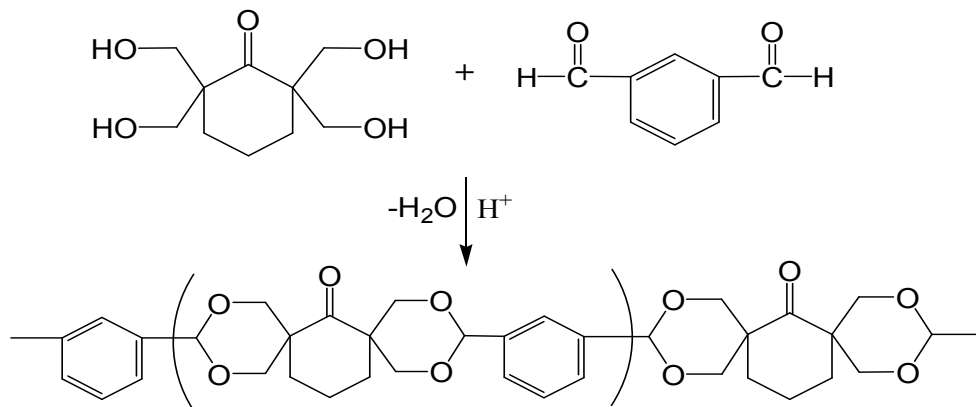
0.4 g (1.9 mmol) 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan (TMC), 0.254 g (1.9 mmol) teraftalaldehit (TFA), 4 mL DMSO ve 50 mL toluen 250 mL’lik balona alındı ve reaksiyon 4-5 damla metansülfonik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında başlatıldı. Reaksiyon 100-110 °C civarında gerçekleştirildi. Polimerler reaksiyon ortamında çökmeye başladı ve Dean Stark Traptan daha fazla su gelmeyene kadar polimerizasyon devam ettirildi. Polimer süzülerek ortamdan ayrıldı, sulu NaHCO₃ çözeltisi ve ardından bol su ile yıkandıktan sonra vakum altında 45 °C’de kurutuldu ve 0.51 g polimer elde edildi.



Şema 4.12: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMC-TFA) (**Pol 4**)

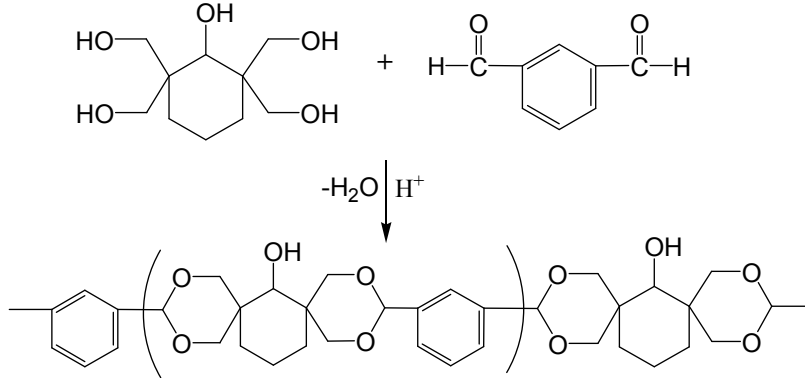
4.3.5. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanon İzofthalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCO-İFA) (**Pol 5**)

0.5 g (2.38 mmol) 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon (TMCO), 0.32 g (2.38 mmol) izofthalaldehit, 1 mL NMP ve 50 mL benzen üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna alındı. Katalitik miktarda metansülfonik asit katalizörlüğünde reaksiyon başlatıldı ve reaksiyon sıcaklığı 100-110 °C civarında tutuldu. Polimerler reaksiyon ortamında oluşukça çöktü. Açığa çıkan su Dean Stark Trap ile toplandı ve daha fazla bulanıklık gözlenmeyinceye kadar reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyon karışımı süzüldü. Sodyumbikarbonat çözeltisi ve bol su ile yıkama yapıldıktan sonra en son eter ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutma sonucunda açık sarı renkli polimer elde edildi (m: 0.3 g).



Şema 4.13: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izofthalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCO-İFA) (**Pol 5**)

4.3.6. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil)sikloheksanol İzofthalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCOL-İFA) (Pol 6)

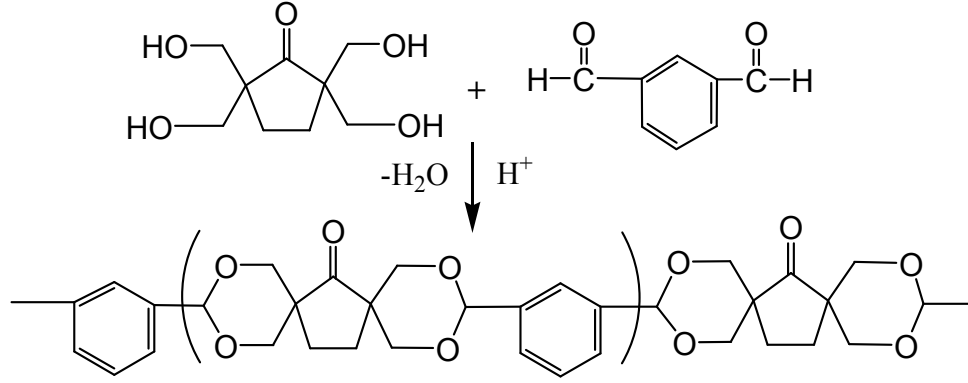


Şema 4.14: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCOL-İFA) (Pol 6)

0.5 g (2.3 mmol) 2,2,6,6, tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol (TMCOL), 0.30 g (2.3 mmol) izoftalaldehit (İFA), 4 mL DMSO ve 50 mL benzen 250 mL'lik balona alındı ve reaksiyon 4-5 damla metansülfonik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında başlatıldı. Reaksiyon 100-110 °C civarında gerçekleştirildi. Polimerler reaksiyon ortamında çökmeye başladı. Dean Stark trapa berrak çözücü geçişi gözleninceye kadar reaksiyona devam edildi. Polimer süzülerek ortamdan ayrıldı, sulu NaHCO₃ çözeltisi ve ardından bol su ile yıkandıktan sonra vakum altında 45 °C'de kurutuldu ve 0.52 g polimer elde edildi.

4.3.7. 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon İzofthalaldehit Polimerinin Sentezi (TMCP-İFA) (Pol 7)

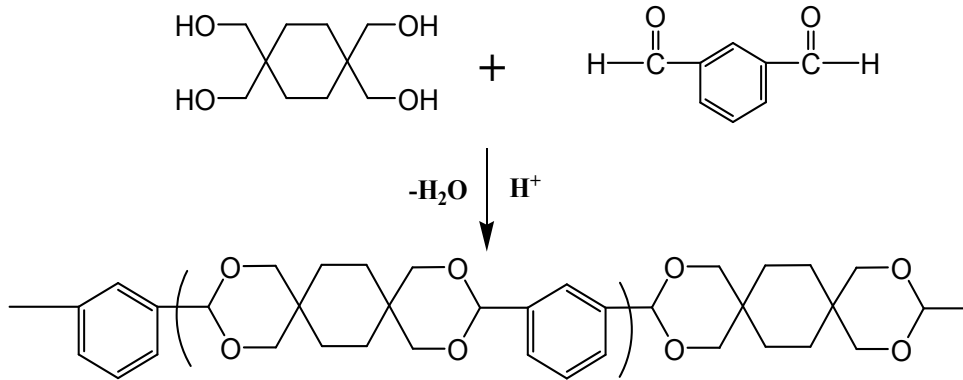
1 g. 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon (TMCP) (204 g/mol), 0.32g izoftalaldehit (134 g /mol), 1 mL NMP, 50 mL benzen ve katalitik miktarda metansülfonik asit 250 mL'lik balona eklendi. Geri soğutucu ve Dean Stark adaptörü ile reaksiyon 100-110 °C civarında başlatıldı ve polimer oluştuğunda reaksiyon ortamında çökmeye başladı. Polimer reaksiyon ortamından süzülerek ayrıldı ve sulu NaHCO₃ ile yıkama yapıldı. Ardında su ve eter ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Açık sarı renkli polimer elde edildi (0.5 g).



Şema 4.15: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMCP-İFA) (Pol 7)

4.3.8. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan İzoftalaldehit Polimerinin Sentezi (TMC-İFA) (Pol 8)

0.4 g (1.9 mmol) 1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil) sikloheksan (TMC), 0.254 g (1.9 mmol) izoftalaldehit (İFA), 4 mL DMSO ve 50 mL toluen 250 mL'lik balona alındı ve reaksiyon 4-5 damla metansülfonik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında başlatıldı. Reaksiyon 140-150 °C civarında gerçekleştirildi. Polimerler reaksiyon ortamında çökmeye başladı. Dean Stark trapa berrak çözücü geçişi gözleninceye kadar reaksiyona devam edildi. Polimer süzülerek ortamdan ayrıldı, sulu NaHCO₃ çözeltisi ve ardından bol su ile yıkandıktan sonra vakum altında 45 °C'de kurutuldu ve 0.45 g polimer elde edildi



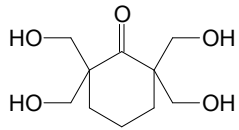
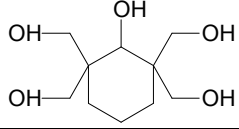
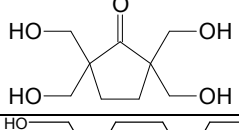
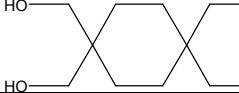
Şema 4.16: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit arasındaki polimerizasyon reaksiyonu (TMC-İFA) (Pol 8)

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Monomerlerin Karakterizasyonu

Elde edilen monomerlerin karakterizasyonu erime noktaları ölçülerek, FTIR, GC-MS, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları incelenerek yapılmıştır.

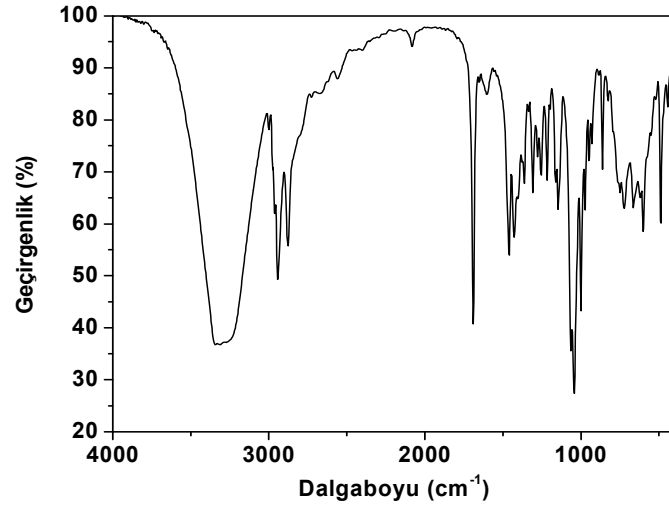
Tablo 5.1: Sentezlenen multifonksiyonlu monomerlerin özellikleri

No	Monomerin Kodu	Yapısı	EN ($^{\circ}\text{C}$)	KN($^{\circ}\text{C}$)	Görünüş
1	<i>TMCO</i>		142.6–143.5	-	Beyaz kristal
2	<i>TMCOL</i>		127–132	-	Beyaz kristal
3	<i>TMCP</i>		146–147.5	-	Beyaz kristal
4	<i>TMC</i>		226	-	Beyaz

5.1.1. 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil) Sikloheksanon Monomerinin Karakterizasyonu (TMCO)

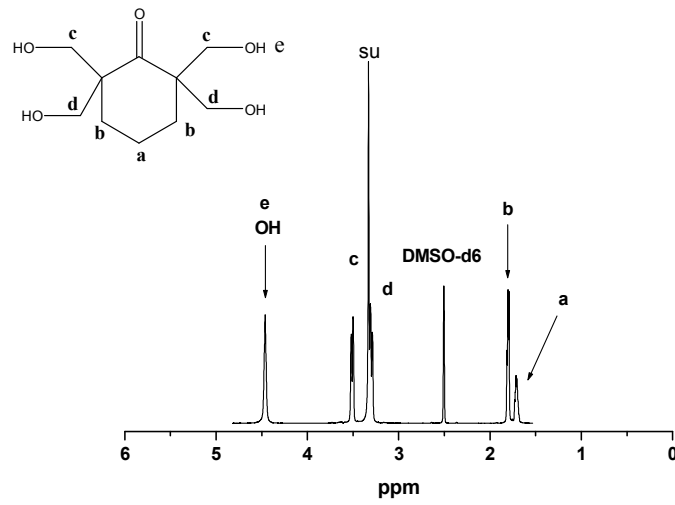
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçüldü ve 142.6-143.5 $^{\circ}\text{C}$ aralığında bulundu.

FTIR spektrumundan da görülebileceği gibi; 3200-3400 cm^{-1} 'de OH geçiş pikleri, 2940-2875 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1690 cm^{-1} 'de C=O piki, 1061-1042 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi ve 1000 cm^{-1} de alifatik C-H pikleri gözlenmektedir.

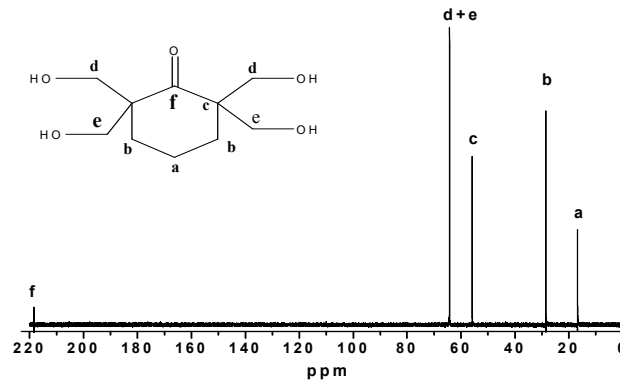


Şekil 5.1: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin FTIR spektrumu

Monomerin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 4.46 ppm'de **OH** protonun piki, 3.5 ve 3.31–3.27 ppm'de ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) pikleri, 1.81-1.79 ppm'de **b** protonun ($-\text{CH}_2-$) piki ve 1.73-1.68 ppm'de **a** protonun ($-\text{CH}_2-$) piki gözlenmektedir.

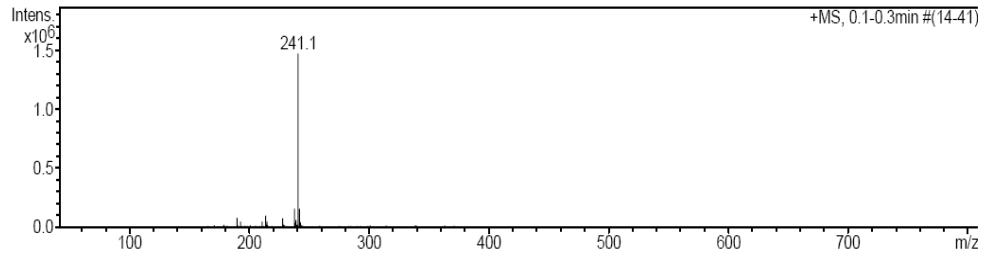


Şekil 5.2: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.3: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin ¹³C NMR spektrumu

Monomerin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde karbonil karbonu 218 ppm'de, (-CH₂-OH) karbonlarına ait pik 64 ppm'de, tersiyer karbon atomuna ait pik 55 ppm ve (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 28 ve 17 ppm'de gözlenmektedir.



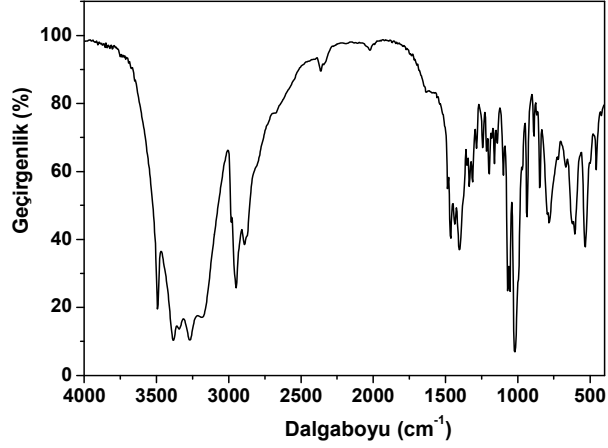
Şekil 5.4: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksanon (TMCO) monomerinin kütle spektrumu

Kütle spekturumunda 241 m/z de moleküle ait M+Na piki (M_A: 218 g/mol) gözlenmektedir.

5.1.2. 2,2,6,6 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksanol Monomerinin Karakterizasyonu (TMCOL)

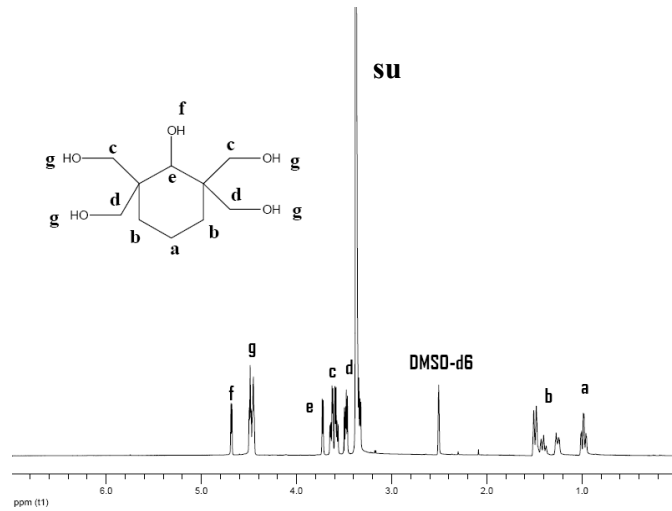
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 127-132 °C aralığında bulundu.

FTIR spektrumu incelendiğinde; 3500–3300 cm^{-1} 'de O-H gerilmesi, 2948–2890 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1069–1057 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi, 934 cm^{-1} 'de alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi pikleri gözlenmektedir.

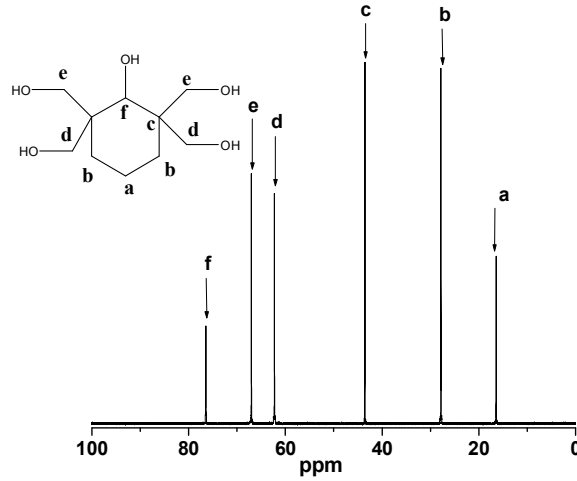


Şekil 5.5: 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL) monomerinin FTIR Spektrumu

Monomerin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 4.66 ppm'de f protonun (-OH), 4.48-4.4 ppm'de g protonun (-OH), 3.71 ppm'de e protonun (-CH-OH), 3.63-3.55 ppm'de c protonun (-CH₂-OH), 3.48-3.45 ppm'de d protonun (-CH₂-OH), 1.5-1.2 ppm'de b protonun (-CH₂-) ve 1-0.93 ppm'de a protonun (-CH₂-) pikleri gözlenmektedir.

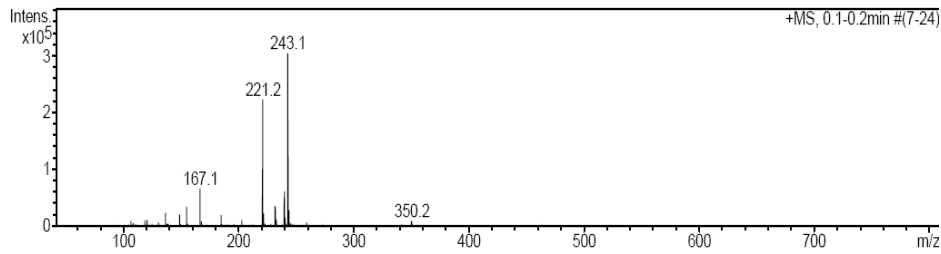


Şekil 5.6: 2,2,6,6, tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol monomerinin (TMCOL) ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.7: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol monomerinin (TMCOL) ^{13}C NMR spektrumu

Monomere ait ^{13}C NMR spektrumunda f karbonu 76 ppm'de (-CH-OH), e karbonu 67 ppm (-CH₂-OH), d karbonu 62 ppm (-CH₂-OH), c karbonu 43 ppm, b karbonu 27 ppm (-CH₂-), a karbonu 16 ppm'de (-CH₂-) gözlenmektedir.



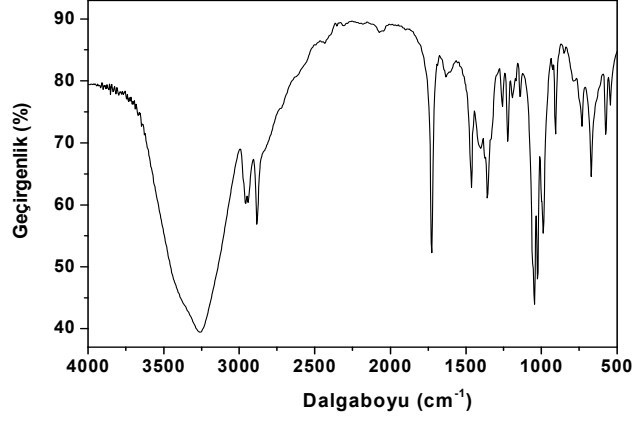
Şekil 5.8: 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanol (TMCOL) monomerine ait kütle spektrumu

Kütle spektrumunda 243 m/z' de moleküle ait M+Na piki (M_A: 220 g/mol) gözlenmektedir

5.1.3. 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) Siklopentanon Monomerinin Karakterizasyonu (TMCP)

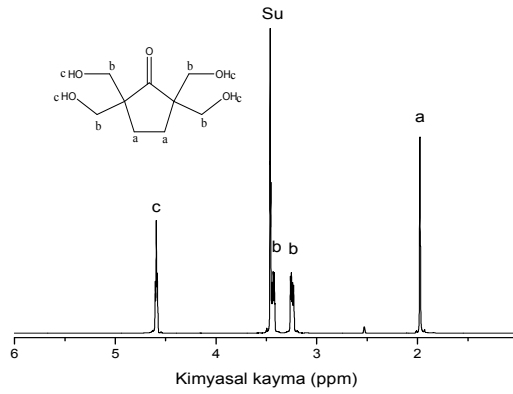
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 145.9–147.5 °C aralığında bulundu.

FTIR spektrumu incelendiğinde; 3200-3450 cm^{-1} 'de geniş -OH geçiş pikleri, 2960-2888 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1725 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1045 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi pikleri gözlenmektedir.



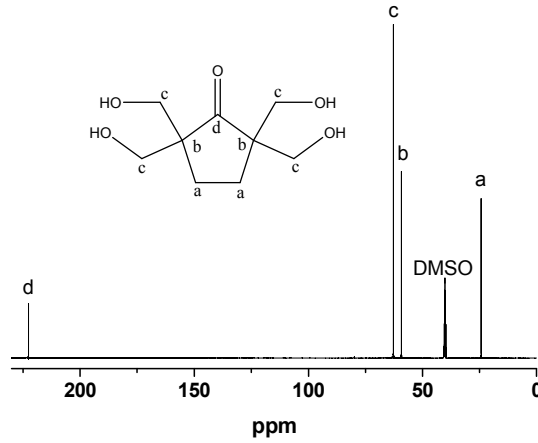
Şekil 5.9: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin FTIR spektrumu

Monomerin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; -OH proton piki 4.59 ppm'de, -CH₂-OH protonlarına ait pikler ise 3.43-3.24 ppm'de, -CH₂-CH₂- protonlarına ait pik ise 1.97 ppm'de gözlenmektedir.



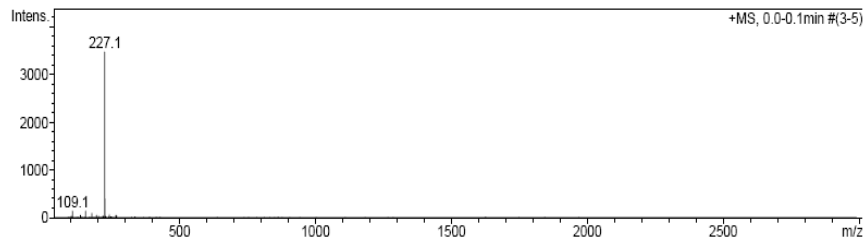
Şekil 5.10: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin ^1H -NMR spektrumu

Monomerin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil piki 222 ppm'de, -CH₂-OH karbonlarına ait pik 62 ppm'de, tersiyer karbon atomuna ait pik 59 ppm'de, -CH₂-karbonlarına ait pik 24 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 5.11: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

Kütle spekturumunda monomerin 227 m/z de $\text{M}+\text{Na}$ piki gözlenmektedir (M_A : 204 g/mol).

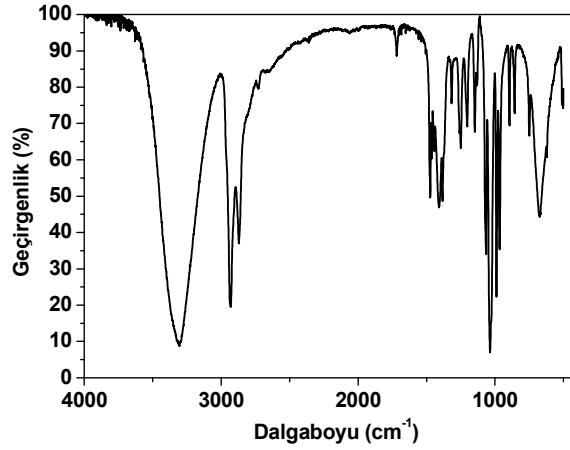


Şekil 5.12: 2,2,5,5 tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon (TMCP) monomerinin kütle spektrumu

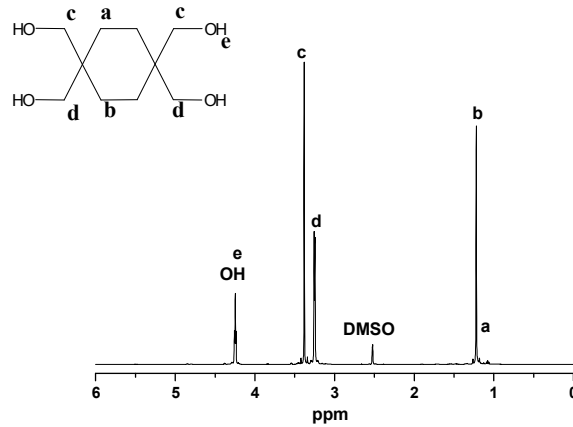
5.1.4. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) Sikloheksan Monomerinin Karakterizasyonu (TMC)

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

FTIR spektrumu incelendiğinde; 3208-3405 cm^{-1} 'de OH geçiş pikleri, 2949-2842 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1070-1017 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi ve 1000 cm^{-1} de alifatik C-H pikleri gözlenmektedir.



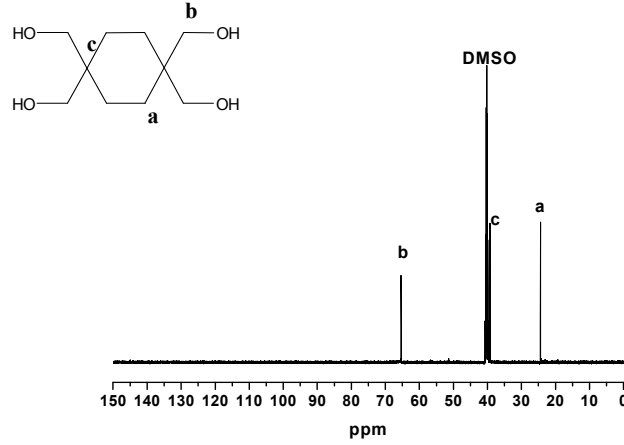
Şekil 5.13: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerinin FTIR spektrumu



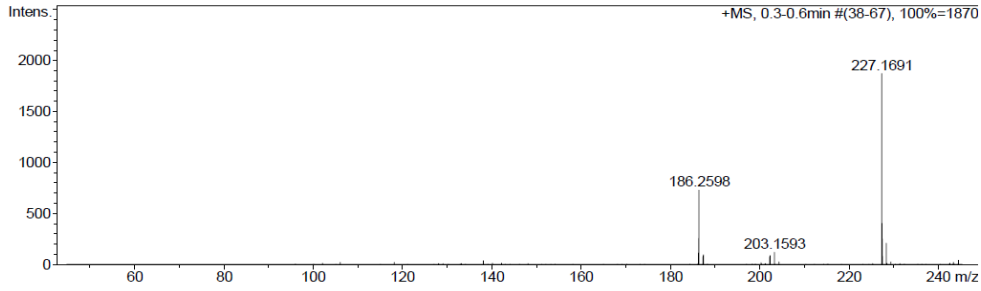
Şekil 5.14: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerinin ^1H NMR spektrumu

Monomerin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; 4.26 ppm'de OH protonun piki, 3.38-3.23 ppm'de (-CH₂-OH) pikleri ve 1.26-1.1 ppm'de (-CH₂-) pikleri gözlenmektedir.

Monomerin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde ise, şekilde gösterildiği gibi -CH₂-OH karbonlarına ait pik 65.2 ppm'de, tersiyer karbon atomuna ait pik 39.8, (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 24.2 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 5.15: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan (TMC) monomerinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5.16: 1,1,4,4 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan (TMC) monomerine ait kütle spektrumu

Kütle spekturumunda monomerin 227 m/z'de M+Na piki gözlenmektedir (M_A : 204 gr/mol).

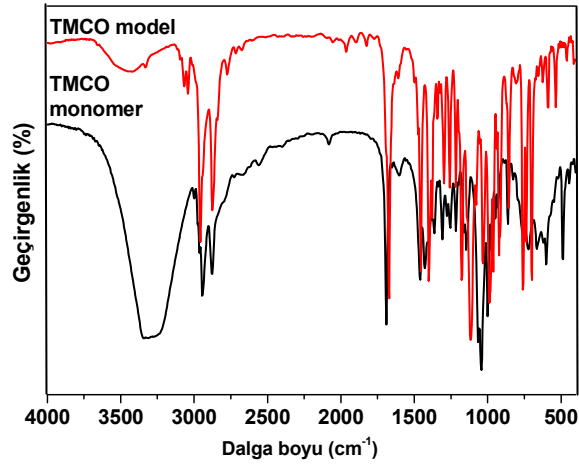
5.2. Sentezlenen Modellerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasında sentezlenmesi planlanan polimerlerin yapısı hakkında fikir sahibi olmak, polimerlerin sentezlenebildiğini görmek ve polimerlerin duruşu ve yönlenişini anlamak adına model bileşikler de sentezlenmiştir. Bu amaçla sentezlenen multihidroksi monomerler ile monofonksiyonel aldehit olan benzaldehitin asit katalizliğinde reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen model bileşikler; erime noktaları ölçülerek, FTIR, GC-MS, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

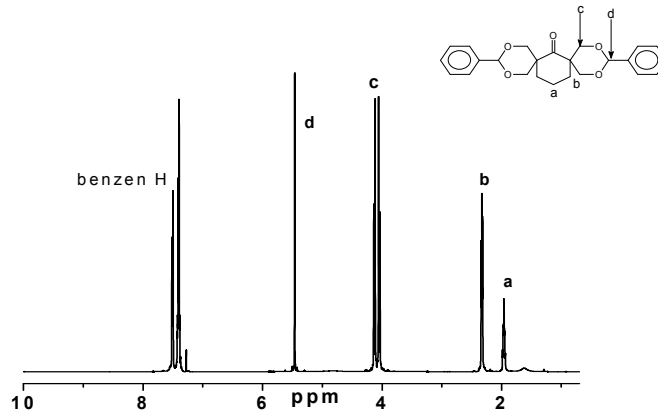
incelenerek ve çeşitli çözücüler ile sıcak ve soğukta çözünürlükleri gözlenerek karakterize edilmiştir.

5.2.1. 3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksa dispiro [5.1.5.3] hekzadekan-7-on Model Bileşiğinin Karakterizasyonu (Model 1)

FTIR spektrumu incelendiğinde; 3040 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2961 ve 2884 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1666 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1448 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1119 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi, 760 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} 'de monosüstitüe benzen için aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi piklerini gözlenmektedir. Monomer FTIR spektrurunda gözlenen OH piki, model bileşikde OH bulunmaması nedeni ile gözlenmemektedir.

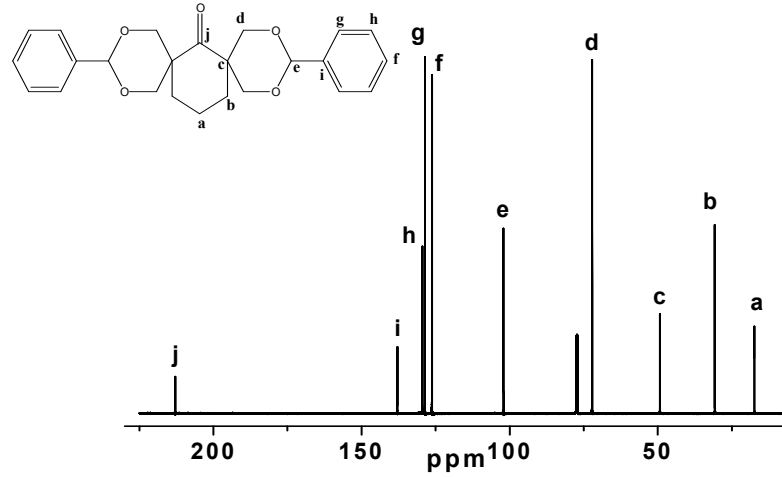


Şekil 5.17: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]hekzadekan-7-on model bileşiğinin ve TMCO monomerinin FTIR spektrumu



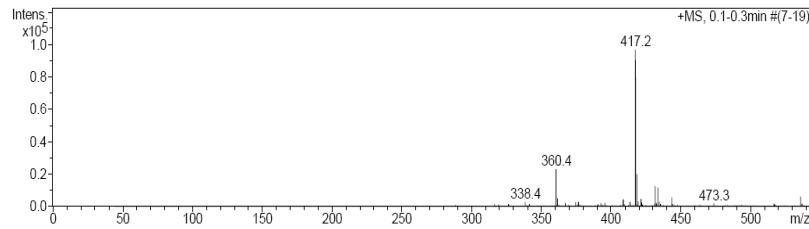
Şekil 5.18: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]hekzadekan-7-on model bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Model bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; benzen halkasına ait aromatik halka protonları 7.3-7.6 ppm'de, 5.3 – 5.5 ppm'de **d** protonu (CH-O), 4.0-4.1 ppm'de **c** protonları ($\text{CH}_2\text{-O}$), 2.2-2.4 ppm'de **b** protonları ($-\text{CH}_2-$) ve 1.9-2.0 ppm'de **a** protonları ($-\text{CH}_2-$) gözlenmektedir.



Şekil 5.19: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heksadekan-7-on model bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Model bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; C=O karbonu 213 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 126-130 ppm ve 138 ppm'de, asetal karbonları 102 ppm'de, ($\text{CH}_2\text{-O}$) karbonları piki 72 ppm'de, kuarterner karbonlara ait pik 49 ppm'de, ($-\text{CH}_2-$) karbonlarına ait pikler de 31 ve 17 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 5.20: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heksadekan-7-on model bileşiğinin kütle spektrumu

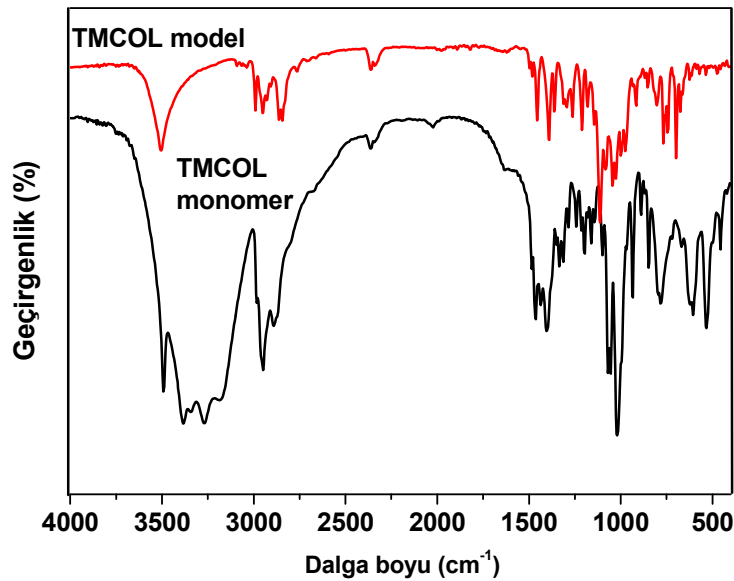
Kütle spekturumunda model bileşiğinin 417 m/z'de M+Na piki gözlenmektedir (M_A : 394 g/mol).

Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 241.1 °C olarak bulundu.

5.2.2. 3,11 Difenil 2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol Model Bileşiğinin Karakterizasyonu (Model 2)

Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 187.5-189 °C aralığında bulundu.

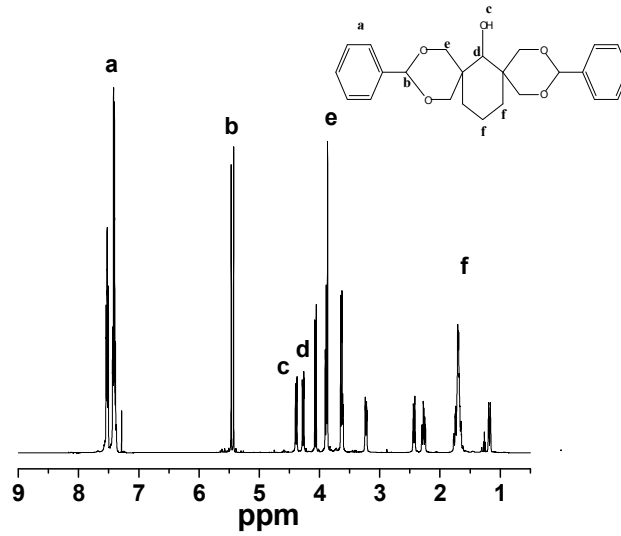
FTIR spektrumu incelendiğinde; model bileşiğin monomere göre OH yoğunluğu daha az olduğundan ve eşleşmemiş OH gurubunu gösteren keskin şiddetteki OH piki 3580-3400 cm^{-1} 'de, 3095-3025 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmeleri, 2998-2820 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1115-1011 cm^{-1} 'de C-O gerilmesine ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 5.21: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşiğinin ve TMCOL monomerinin FTIR spektrumu

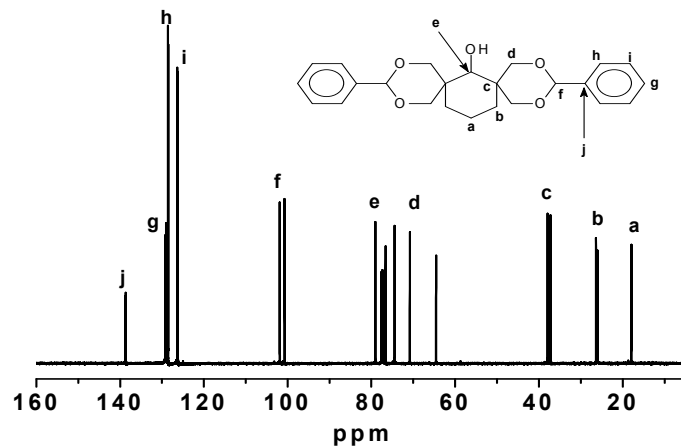
Model bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 7.52-7.42 ppm'de aromatik protonlar, 5.4 ppm civarı asetal protonları, 4.40 ppm'de sikloheksanolün –

OH protonu, 4.26 ppm'de CH-OH protonları, 4-3.24 ppm'de CH₂-O protonu, 2.44-1.19 ppm'de de -CH₂-CH₂- protonları (sikloheksanol halkasına ait) gözlenmektedir.



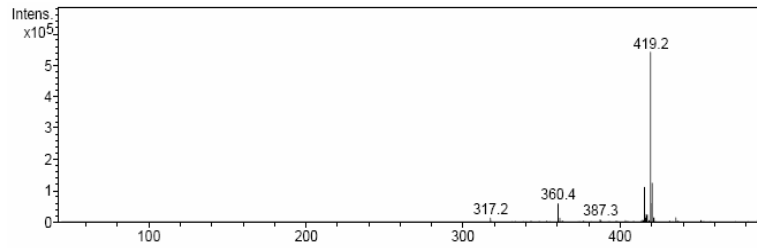
Şekil 5.22: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Model bileşiğin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde; 138.7-126.35 ppm'de fenil grubu karbonları, asetal karbonu 101.8-100.7 ppm'de, 79.08 ppm'de (-CH-OH) sikloheksanol halkası karbonu, 76.67-64.58 ppm'de -CH₂-O- karbonları, 37.92-37.23 ppm'de sikloheksanol halkasının tersiyer karbonlarını, 26.33-17.89 ppm'de de -CH₂-CH₂- karbonları gözlenmektedir.



Şekil 5.23: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

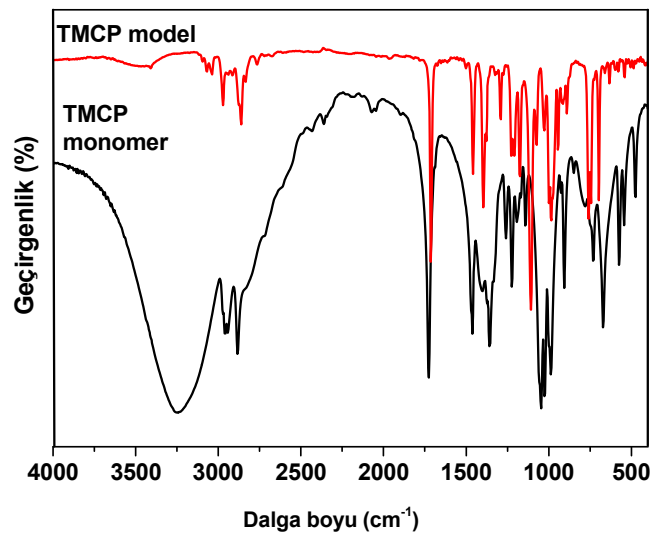
Kütle spekturumunda modelin 419 m/z'de M+Na piki gözlenmektedir (M_A : 396 g/mol).



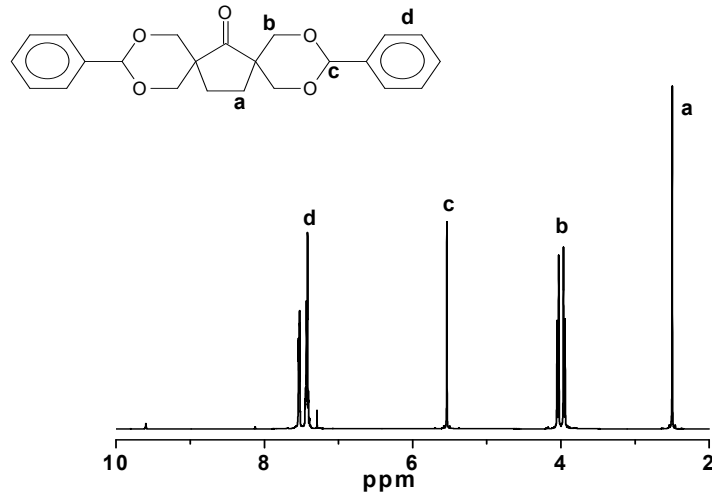
Şekil 5.24: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.3]heptadekan-7-ol model bileşiğinin kütle spekturumu

5.2.3. 3,11 Difenil 2,4,10,12 tetraoksadispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on Model Bileşiğinin Karakterizasyonu (Model 3)

FTIR spekturumu incelendiğinde; 3040 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2975 ve 2860 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1715 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1465 cm^{-1} 'de aromatik C-C gerilmesi, 1105 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi, 760 ve 690 cm^{-1} 'de monosubstitüe benzen için aromatik C-H düzlemdışı eğilmesi pikleri gözlenmektedir. Model bileşiğin FTIR spekturumu ile monomerinki karşılaştırıldığında, modelde OH bulunmaması nedeniyle pik gözlenmemektedir.

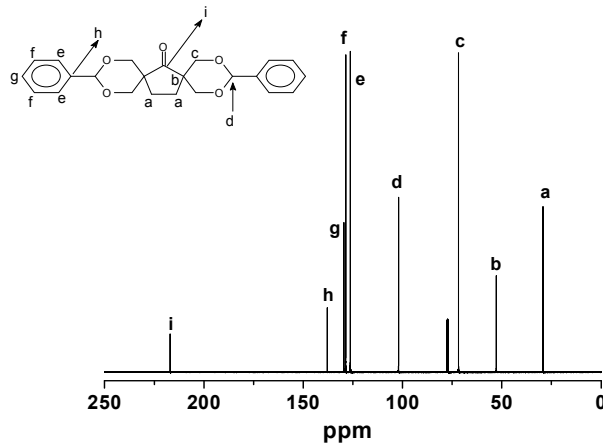


Şekil 5.25: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşiğinin ve TMCP monomerinin FTIR spekturumu



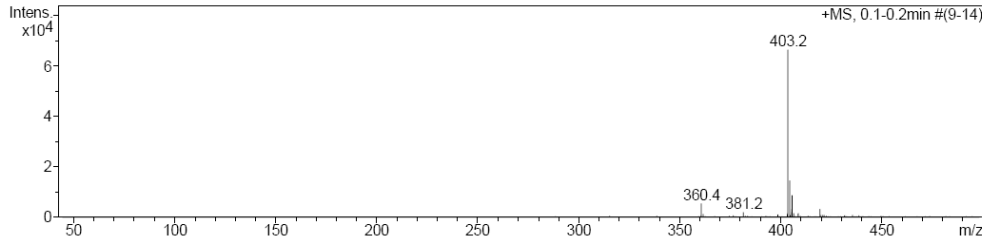
Şekil 5.26: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksa-dispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Model bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 7.3-7.6 ppm'de aromatik halka protonları, 5.5 ppm'de asetal karbonuna bağlı c protonunu (CH-O), 3.9-4.0 ppm'de b protonlarına ait ($\text{CH}_2\text{-O}$) pikleri, 2.4-2.5 ppm'de de siklopentan halkasına ($-\text{CH}_2-$) ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 5.27: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksadispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Model bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; C=O karbonuna ait pik 217 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 125-130 ppm ve 138 ppm'de, asetal karbonları 101 ppm'de, (CH₂-O) karbonlarına ait pik 71.5 ppm'de, kuaterner karbonlara ait pik 53 ppm'de, (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 29.5 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 5.28: 3,11-difenil-2,4,10,12-tetraoksadispiro[5.1.5.2]pentadekan-7-on model bileşiğinin kütle spektrumu

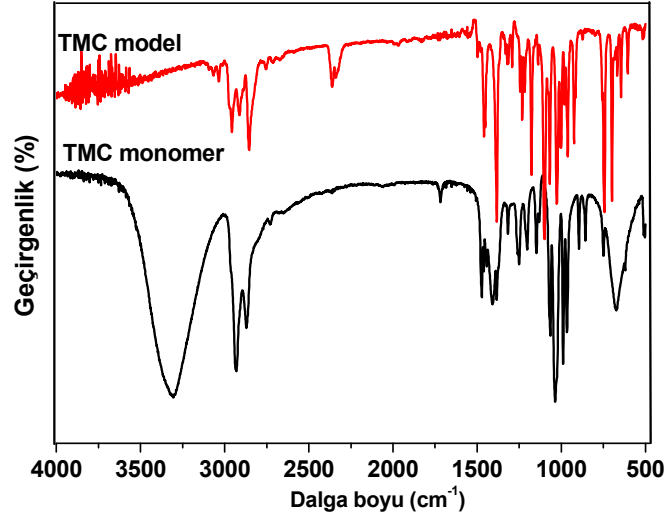
Kütle spektrumunda model bileşiğinin 403 m/z'de M piki gözlenmektedir.

Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 203-203.6 °C aralığında bulundu.

5.2.4. 3,12 Difenil 2,4,11,13 tetraoksa dispiro[5.2.5.2] hegzadekan Model Bileşiğinin Karakterizasyonu (Model 4)

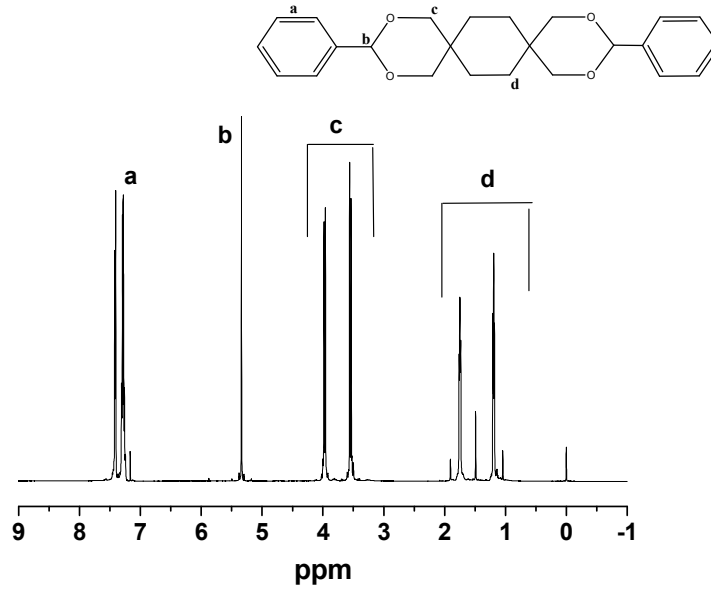
Erime noktası polarize mikroskop cihazında ölçülerek 208-210 °C aralığında bulundu.

FTIR spektrumu incelendiğinde; 3164-3018 cm⁻¹'de OH geçiş pikleri, 2978-2808 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmesi, 1123-1034 cm⁻¹'de C-O gerilmesi ve 1010 cm⁻¹ de alifatik C-H pikleri gözlenmektedir. Şekil 5.29'da model bileşikde OH bulunmadığı için monomer FTIR yapısındaki OH piki gözlenmemektedir.

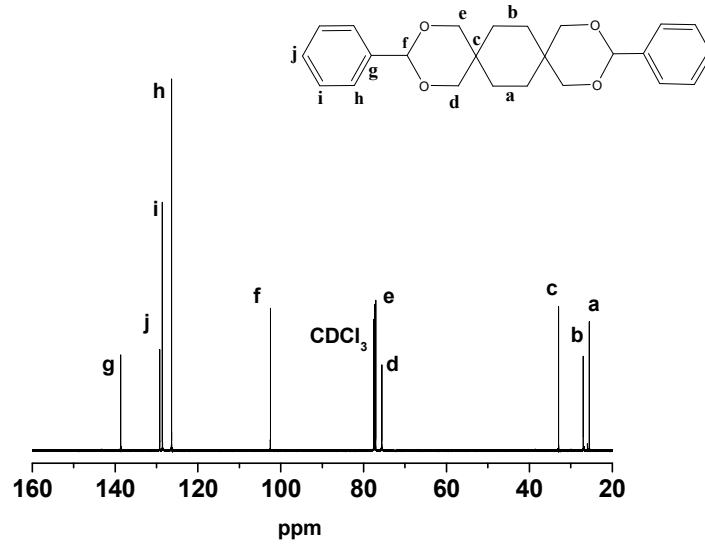


Şekil 5.29: 3,12-difenil-2,4,11,13-tetraoksa-dispiro[5.2.5.2]heksadekan model bileşiminin ve TMC monomerinin FTIR spektrumu

Modelin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 7.07-7.87 ppm'de aromatik protonlar, 5.32 ppm'de asetal protonları, 3.9-3.54 ppm'de $\text{CH}_2\text{-O}$ protonu, 1.80-1.23 ppm'de sikloheksan halkasına ait $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ protonları gözlenmektedir.

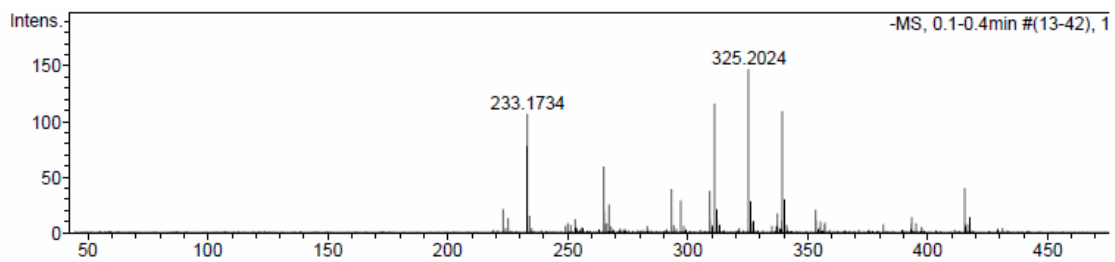


Şekil 5.30: 3,12-difenil-2,4,11,13-tetraoksa-dispiro[5.2.5.2]heksadekan model bileşiminin ^1H NMR spektrumu



Şekil 5.31: 3,12-difenil-2,4,11,13-tetraoksa-dispiro[5.2.5.2]heksadekan model bileşinin ^{13}C NMR spektrumu

Model bileşinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde sikloheksan halkasındaki $-\text{CH}_2-$ karbonlarına ait pikler 25.57 ppm ve 26.95 ppm'de, halkadaki tersiyer karbon atomuna ait pik 33.2 ppm'de, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ karbonları 74.3 ve 76.1 ppm'de, asetal karbonu 102.8 ppm'de, fenil grubu karbonları ise 126.11-139.3 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 5.32: 3,12-difenil-2,4,11,13-tetraoksa-dispiro[5.2.5.2]-heksadekan model bileşinin kütle spektrumu

Kütle spektrumunda model bileşinin 381 m/z'de M piki gözlenmektedir (M_A :381 g/mol).

5.2.5. Sentezlenen Model Bileşiklerin Çözünürlükleri

Tablo 5.2: Model bileşiklerin çözünürlükleri

	TMCO & BENZALDEHİT		TMCOL & BENZALDEHİT		TMCP& BENZALDEHİT		TMC& BENZALDEHİT	
	SOĞUK	SICAK	SOĞUK	SICAK	SOĞUK	SICAK	SOĞUK	SICAK
Su	-	-	-	-	-	-	-	-
Aseton	+		+		+		+	
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	+
Eter	-		+		+		-	
Metanol	-	-	+	+	-	-	-	δ
Hekzan	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzen	+	+	+	+	+	+	+	+
Toluen	+	+	δ	δ	+	+	+	+
DMSO	δ	+	+	+	+	+	+	+
THF	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	+	+
DCM	+		+		+		+	
Kloroform	+	+	+	+	+	+	+	+

δ	Kısmi çözünüyor
-	Çözünmüyor
+	Çözünüyor

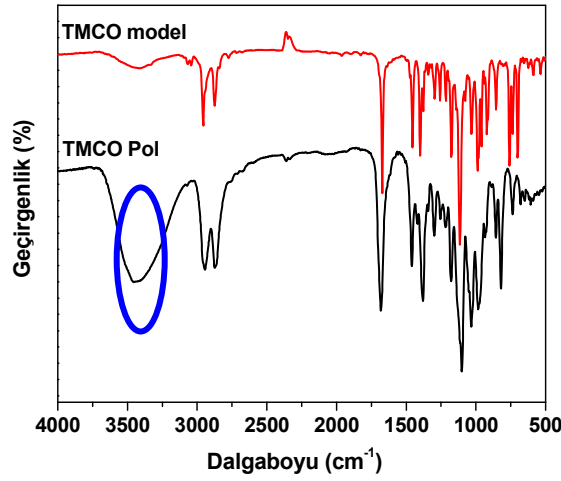
** DCM, ETER ve ASETON çözücülerinin kaynama noktaları düşük olduğu için yüksek sıcaklıklarda çözünürlüklerine bakılmadı.

Yukarıdaki tablo'da sentezlenen model bileşiklerin çeşitli çözücülerle hem sıcak hem de normal oda koşullarında denenmiş çözünürlük denemeleri verilmektedir. Sentezlenen model bileşiklerin çözünürlük tablosu incelendiğinde su hariç hemen hemen bütün çözücülerde kısmen ya da tamamen çözüldükleri görülmektedir.

5.3. Sentezlenen Polimerlerin Karakterizasyonu

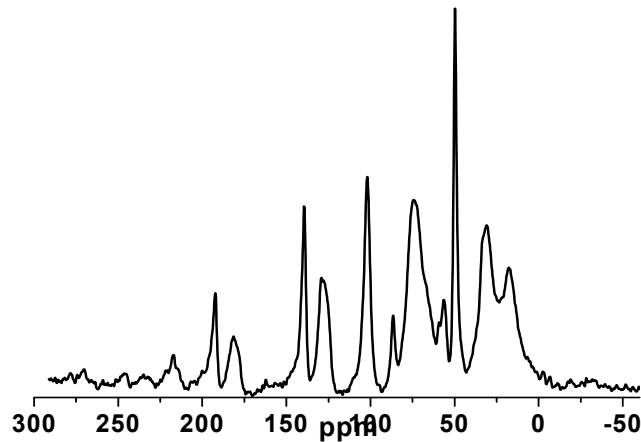
Polimerlerin karakterizasyonu; çözünürlük testleri, FTIR, katı hal ¹³C NMR yöntemleri kullanılarak ve termal özellikleride TGA ve DSC ile belirlenmiştir.

5.3.1. 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCO-TFA) (Pol 1)



Şekil 5.33: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMCO-TFA) (Pol 1)

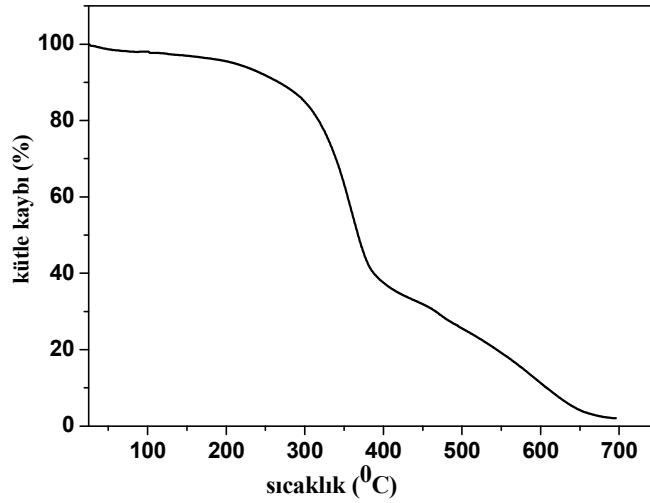
Polimerin FTIR spektrumunda; 3040 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2980 ve 2835 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1693 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1119 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi ve 3500 cm^{-1} 'de uç gruplara ait hidroksil piklerini görmekteyiz. Model bileşikten farklı olarak gözlenen geniş hidroksil piki, sentezlenen polimerdeki uç gruplardan en az bir tanesinin hidroksil fonksiyonuna sahip olduğunu göstermektedir. Hem model bileşikte hemde polimerde gözlenen karbonil grubu, polimerizasyonun buradan ilerlemediğinin ve polimerizasyona bu grubun bir etkisinin olmadığını göstergesidir.



Şekil 5.34: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve teraftalaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMCO-TFA) (Pol 1)

Polimere ait ^{13}C NMR spektrumunda; C=O karbonuna ait pik 200 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 120-140 ppm'de, asetal karbonları 101 ppm'de, (CH₂-O) karbonlarına ait pik 60-80 ppm'de, kuaterner karbonlara ait pik 50-60 ppm'de, (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 20-32 ppm'de gözlenmektedir.

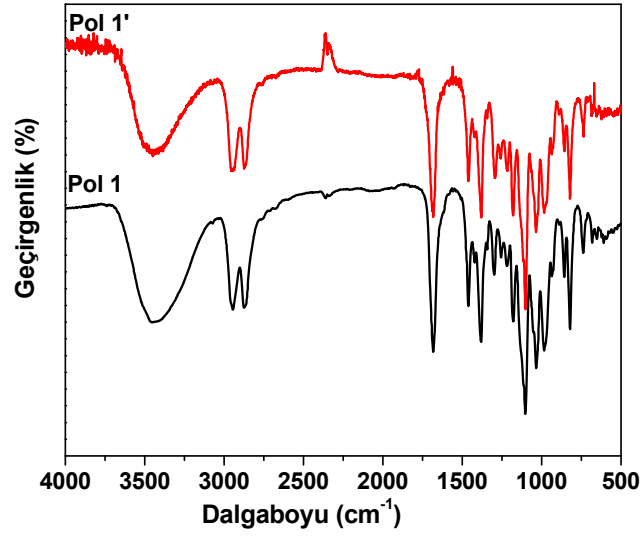
Polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla; yapılan TGA ölçümü sonucunda; polimer ısısal olarak kararlıdır ve 157 °C'de % 3'lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise camısı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime noktası (T_m) gözlenmemiştir.



Şekil 5.35: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve tereftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCO-TFA) (**Pol 1**)

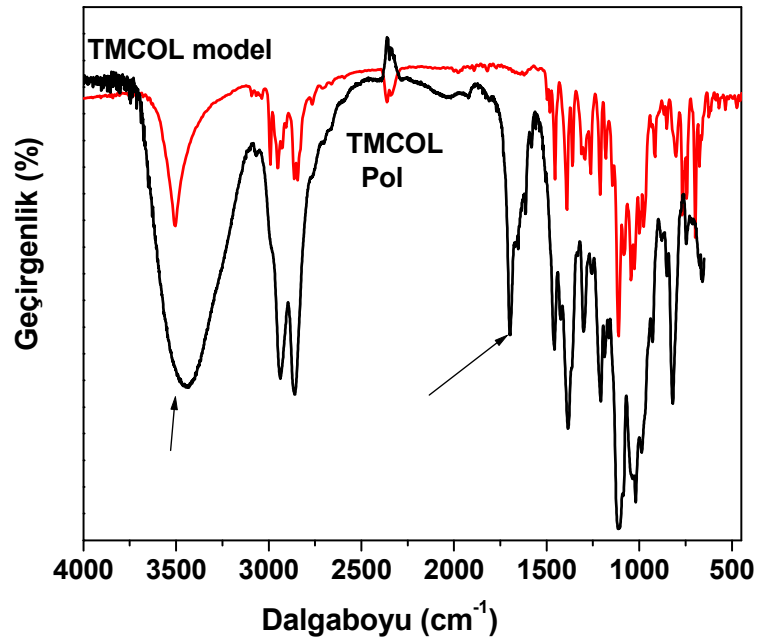
Sentezlenen polimere yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda; tetrahidrofur, dimetilformamit, dimetilsülfoksit ve N-Metilpirolidon gibi çözücülerde çözünmediği ama spiropolimerler için önemli bir çözücü olan hekzafloroizopropanol'de çözünürlüğe sahip olduğu gözlemlendi.

Şekil 5.36'da; 2,2,6,6 tetrakis (hidroksimetil) sikloheksanon ve tereftalaldehitin reaksiyonundan elde edilen polimerin ve bu polimerin hekzafloroizopropanol ile tamamen çözüldükten sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; polimerin yapısında, asit özelliği taşıyan çözücülerde (hekzafloroizopropanol pK_a: 9.3) çözüldükten sonra herhangi bir değişiklik meydana gelmediği anlaşılmaktadır.



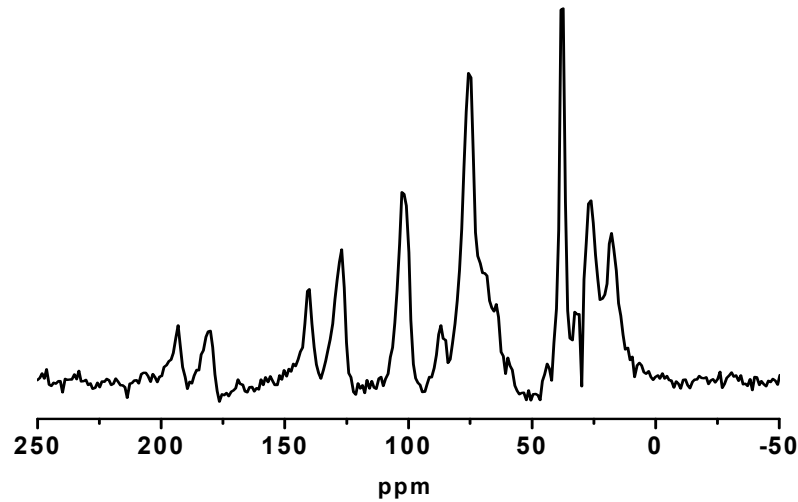
Şekil 5.36: Pol 1'in hekzafloroizopropanolde çözünmeden önce (**Pol 1**) ve çözüldükten sonra (**Pol 1'**) FTIR spektrumu

5.3.2. 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCOL-TFA) (Pol 2)



Şekil 5.37: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMCOL-TFA) (**Pol 2**)

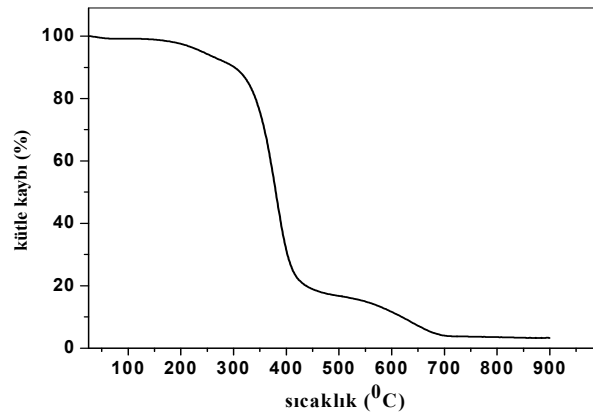
Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3500 cm^{-1} 'de geniş OH piki, 2950 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmesi, 1707-1633 cm^{-1} 'de CH gerilmesi ve 1126-967 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi pikleri gözlenmektedir. Polimerde, model bileşikten farklı olarak gözlenen hidroksil ve karbonil grupları polimerin uç grup fonksiyonitesini göstermektedir. Bu gruplar model bileşikte gözlenmemektedir. Polimer FTIR yapısında OH yoğunluğunun artması nedeniyle daha geniş OH pikleri gözlenmektedir.



Şekil 5.38: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMCOL-TFA) (**Pol 2**)

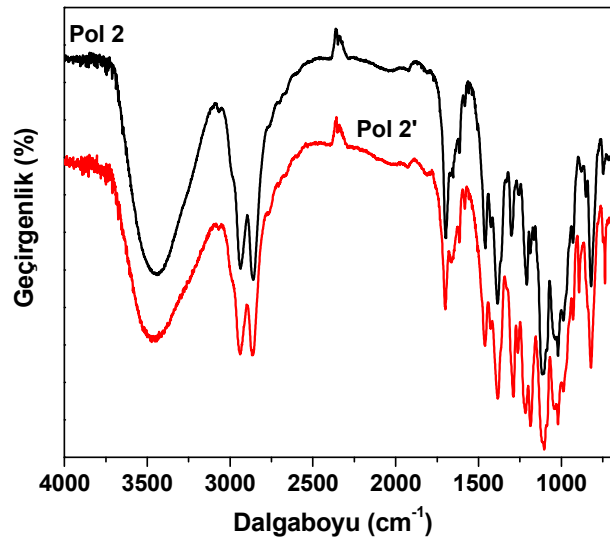
Polimere ait katı hal ^{13}C NMR spektrumunda; uç gruptaki C=O karbonuna ait pik 200 ppm civarında, aromatik karbonlara ait pikler 127-140 ppm'de, asetal karbonları 103 ppm'de, CH-OH piki 88 ppm'de, (CH₂-O) karbonlarına ait pik 75 ppm'de, sikloheksan halkasına ait karbonlar da 15-38 ppm'de gözlenmektedir.

Polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla; yapılan TGA ölçümü sonucunda; polimer ısısal olarak kararlıdır ve 212 °C'de % 3'lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime noktası (T_m) gözlenmemiştir.



Şekil 5.39: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCOL-TFA) (**Pol 2**)

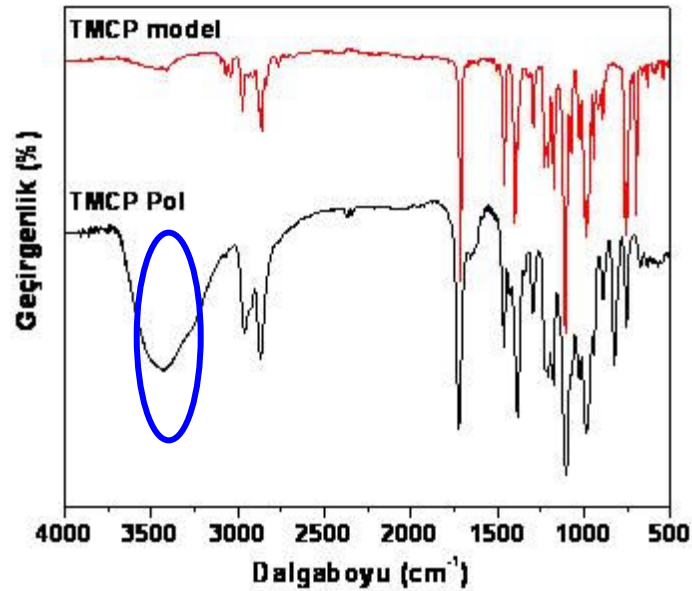
Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda polimerin diklorometan, benzen, hekzan, dimetilsülfoksit gibi çözücülerde çözünmezken, THF, NMP, DMF ve polispiro yapıları için karakteristik bir çözücü olan hekzafloroizopropanol (HFIP) çözücülerinde çözüldüğü gözlenmiştir. **Şekil 5.40'**de polimerin HFIP'de çözünmeden önceki ve sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. Bu yapılarda görüldüğü gibi asidik karakterdeki çözücü ile etkileşimden sonra bile polimerin yapısında herhangi bir değişim olmamaktadır.



Şekil 5.40: Pol 2'nin hekzafloroizopropanalle etkileşimden önceki (**Pol 2**) ve sonraki (**Pol 2'**) FTIR spektrumları

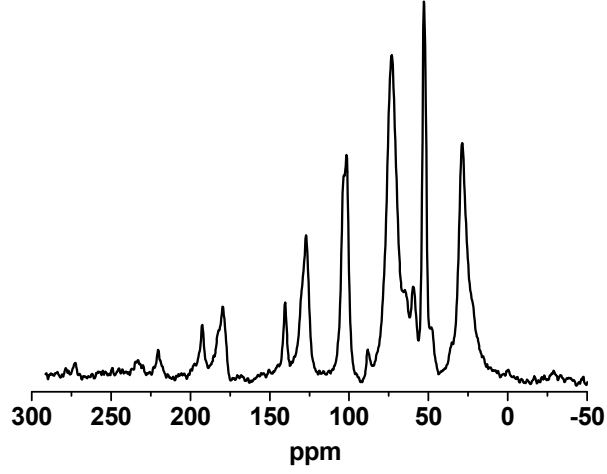
5.3.3. 2,2,5,5 Tetrakis (hidroksimetil) siklopentanon Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCP-TFA) (Pol 3)

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2990 ve 2828 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1693 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1465 cm^{-1} 'de aromatik C-C gerilmesi, 1105 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi ve 3610-3226 cm^{-1} 'de uç gruplara ait hidroksil gerilmeleri gözlenmektedir. Model bileşikte ise polimerden farklı olarak hidroksil grupları yer almamaktadır. Karbonil grubunun hem model bileşikte hem de polimerde gözlenmesi de polimerizasyonun buradan gerçekleşmediğinin bir kanıtıdır.

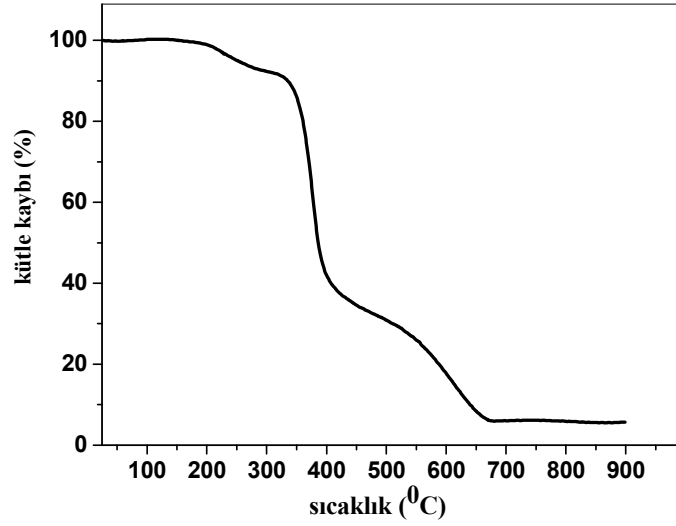


Şekil 5.41: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMCP-TFA) (Pol 3)

Polimere ait ^{13}C NMR spektrumunda; C=O karbonuna ait pik 200 ppm civarında, fenil halkasının kuaterner karbonları 140-150 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 110-140 ppm'de, asetal karbonları 100 ppm'de, (CH₂-O) karbonlarına ait pik 60-80 ppm'de, siklopentanon halkasının tersiyer karbonları 50-60 ppm'de, siklopentanon halkasının (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 10-50 ppm'de gözlenmektedir.



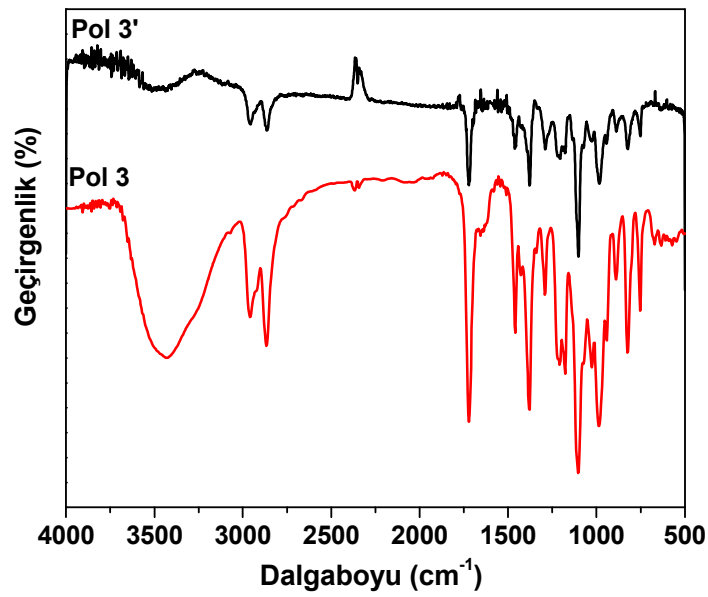
Şekil 5.42: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMCP-TFA) (**Pol 3**)



Şekil 5.43: 2,2,5,5 tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve teraftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCP-TFA) (**Pol 3**)

Polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla; yapılan TGA ölçümü sonucunda; polimer ısısal olarak stabildir ve 218 °C'de % 2'lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise Tg ve Tm gözlenmemiştir.

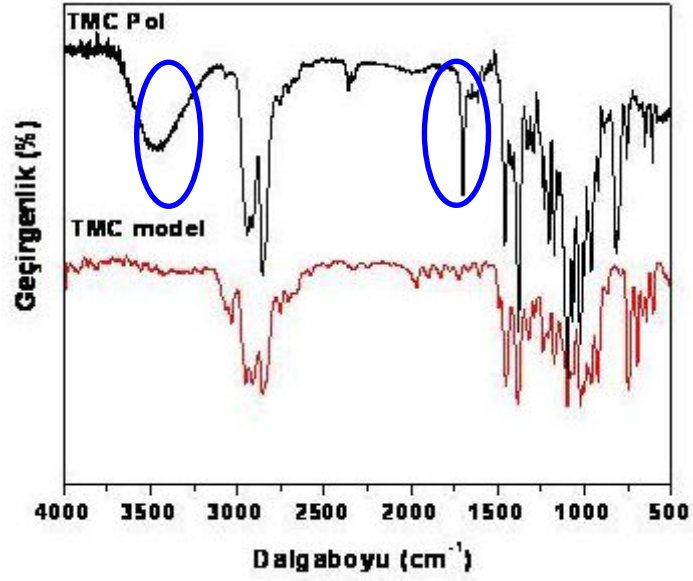
Yapılan çözünlük denemeleri sonucunda elde edilen polimerin tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), dimetilformamit (DMF), N-metilpirolidon (NMP), benzen, hekzan gibi çözücülerde çözünmediği ama spiropolimerler için önemli bir çözücü olan hekzafloroizopropanolde çözüldüğü gözlemlendi. Şekil 5.44’de polimerin hekzafloroizopropanolde çözünmeden önceki ve sonraki FTIR spektrumları verilmiştir. Polimerin bu çözücüde çözünmeden önceki ve sonraki spektrumları karşılaştırıldığında, bu çözücünden bozunmadan geri kazanılabildiği gözlenmektedir.



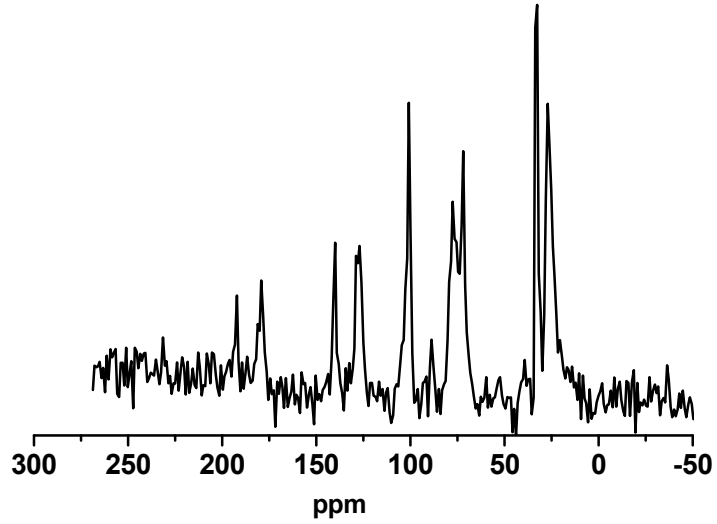
Şekil 5.44: Pol 3’ün FTIR spektrumu ve hekzafloroizopropanolde çözüldükten sonraki (Pol 3’) FTIR spektrumu karşılaştırması

5.3.4. 1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan Teraftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMC-TFA) (Pol4)

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3608–3342 cm^{-1} ’de geniş OH piki, 2987–2808 cm^{-1} ’de alifatik C-H gerilmesi, 1700 cm^{-1} ’de C=O gerilmesi, 1137-1073 cm^{-1} ’de C-O gerilmesi pikleri gözlenmektedir. Polimerde, model bileşikten farklı olarak karbonil ve hidroksil pikleri gözlenmekte ve uç grup fonksiyonlitesine işaret etmektedir.



Şekil 5.45: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit polimerinin ve modelinin FTIR spektrumu (TMC-TFA) (Pol 4)

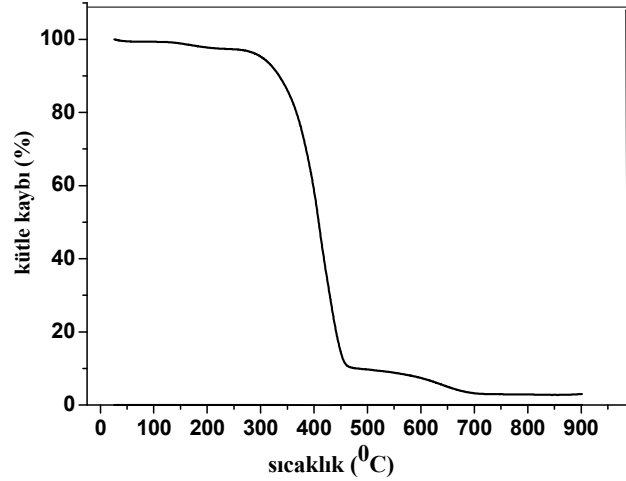


Şekil 5.46: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMC-TFA) (Pol 4)

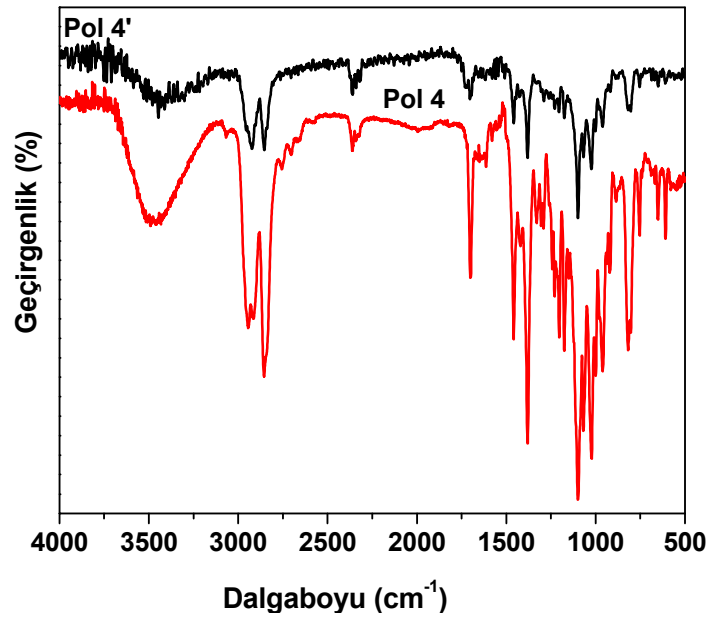
Polimere ait ^{13}C NMR spektrumunda, fenil halkasının kuarterner karbonları 176-190 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 140-125 ppm'de, asetal karbonları 101 ppm'de, $(\text{CH}_2\text{-O})$ karbonlarına ait pik 81-71 ppm'de, halkadaki tersiyer karbon

atomuna ait pik 41.3 ppm'de ve sikloheksan halkasının (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 21-35 ppm'de gözlenmektedir.

Polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla; yapılan TGA ölçümü sonucunda; polimer ısısal olarak stabildir ve 210 °C'de % 2'lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise T_g ve T_m gözlenmemiştir.



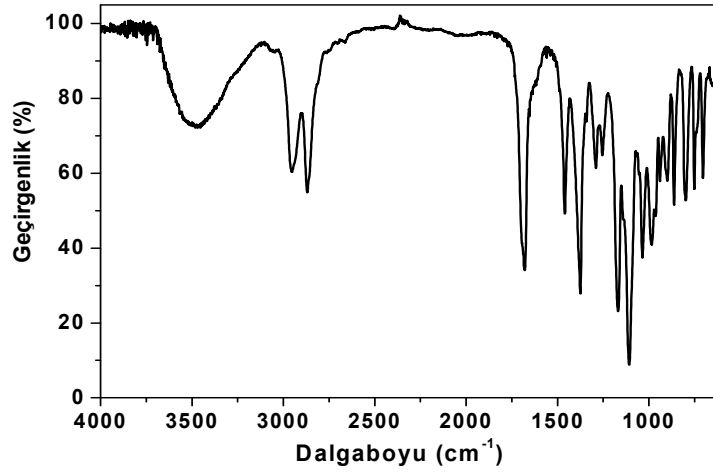
Şekil 5.47: 1,1,4,4 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve teraftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMC-TFA) (**Pol 4**)



Şekil 5.48: Pol 4'ün hekzafloroizopropanol ile etkileşmeden önceki (**Pol 4**) ve sonraki (**Pol 4'**) FTIR spektrumları

Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda tetrahidrofuran (THF), diklorometan, dimetilformamit (DMF), toluen, benzen, hekzan gibi çözücülerde çözünmediği gözlemlendi. Polimerin spiropolimerler için özel bir çözücü olan hekzafloroizopropanol'de ise kolaylıkla çözündüğü ve asidik karakterdeki bu çözücü etkileşimden sonra herhangi bir değişim göstermediği gözlemlenmiştir.

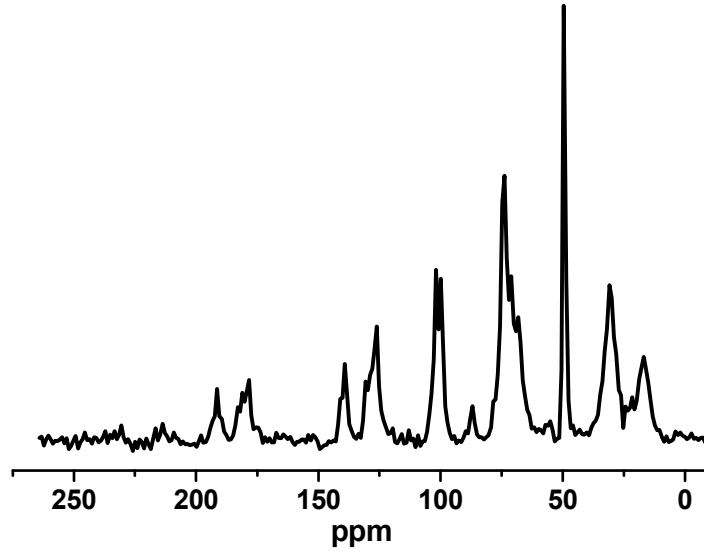
5.3.5. 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon-İzoftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCO-İFA) (Pol 5)



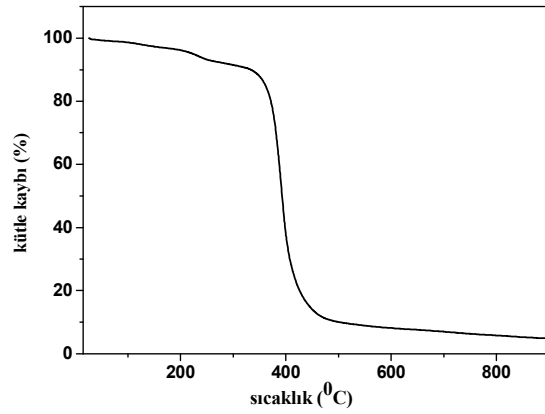
Şekil 5.49: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMCO-İFA) (Pol 5)

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2985 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmesi, 1118 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi, 1700 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve 3350-3500 cm^{-1} 'de uç gruplara ait OH gerilmesi pikleri gözlemlenmektedir.

Polimere ait ^{13}C NMR spektrumunda; C=O karbonu 190-193 ppm'de, 177-183 ppm'de fenil halkasının kuaterner karbonları, aromatik karbonlar 125-141 ppm'de, asetal karbonları 98-103 ppm'de, 65-76.5 ppm'de (CH₂-O) karbonları, sikloheksan halkasındaki kuaterner karbonları 48-49 ppm'de, sikloheksan halkasındaki (-CH₂-) karbonları da 12-35 ppm'de gözlemlenmektedir.



Şekil 5.50: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMCO-İFA) (Pol 5)

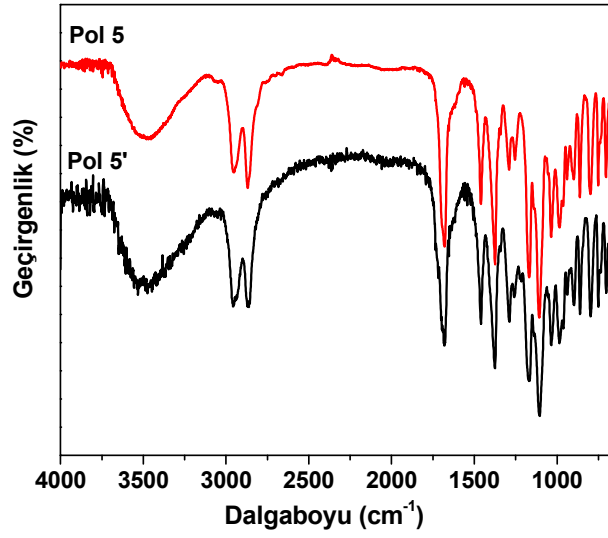


Şekil 5.51: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanon ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCO-İFA) (Pol 5)

Polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla; yapılan TGA ölçümü sonucunda; polimer ısısal olarak kararlıdır ve 212 °C'de % 4'lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise Tg ve Tm gözlenmemiştir.

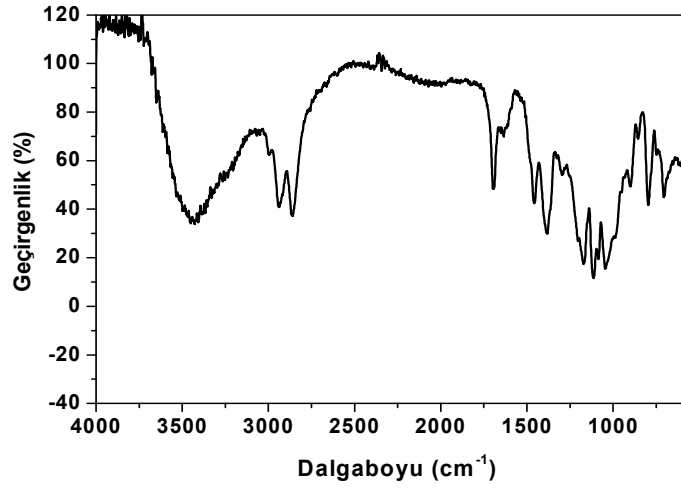
Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda; polimerin diklorometan, heksan, NMP, benzen, eter gibi çözücülerde çözünmediği; THF, DMSO ve DMF'te kısmen çözüldüğü; asidik karakterlerdeki HFIP'de de tamamen

çözündüğü gözlenmiştir ve polimer bu çözücünden kolaylıkla geri kazanılabilmektedir.



Şekil 5.52: Pol 5'in hekzafloroizopropanolde çözünmeden önceki (Pol 5) ve sonraki (Pol 5') FTIR spektrumu

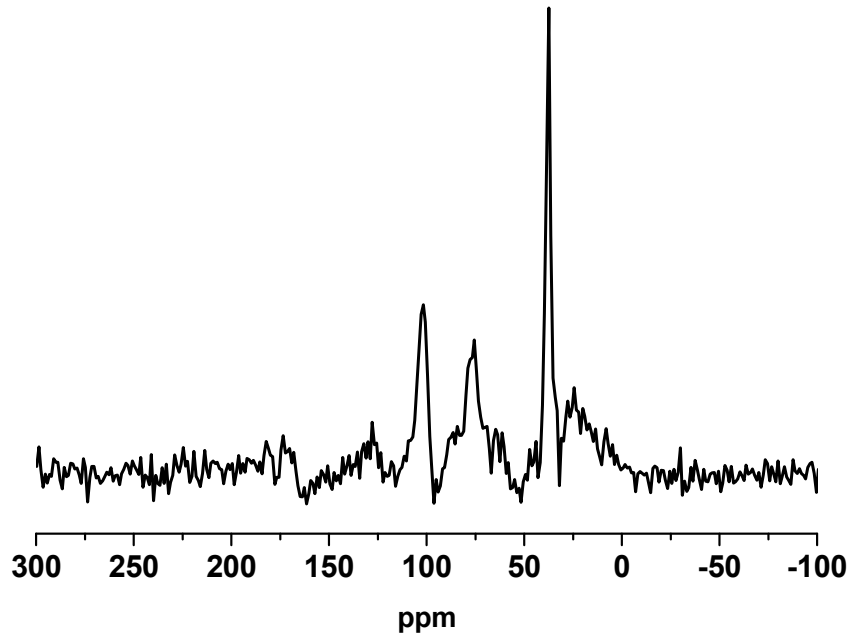
5.3.6. 2,2,6,6 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol İzoftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCOL-İFA) (Pol 6)



Şekil 5.53: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMCOL-İFA) (Pol 6)

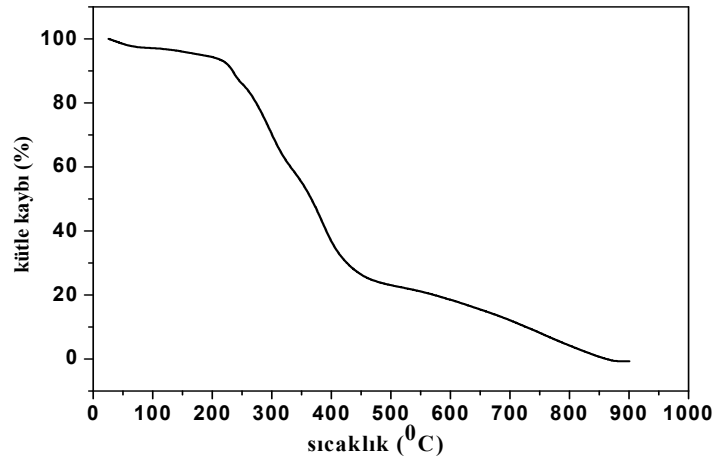
Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3631–3171 cm^{-1} 'de geniş OH piki, alifatik C-H gerilmesi 2988–2804 cm^{-1} 'de, 1720–1678 cm^{-1} 'de CH gerilmesi, 1120–1071 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi pikleri gözlenmektedir.

Polimere ait ^{13}C NMR spektrumunda, fenil halkasının kuaterner karbonları 184-165 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 130-123 ppm'de, asetal karbonları 96-108 ppm'de, (CH₂-O) karbonlarına ait pik 88-71 ppm'de, halkadaki tersiyer karbon atomuna ait pik 49-40 ppm'de ve sikloheksan halkasının (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 35-40 ppm'de gözlenmektedir.

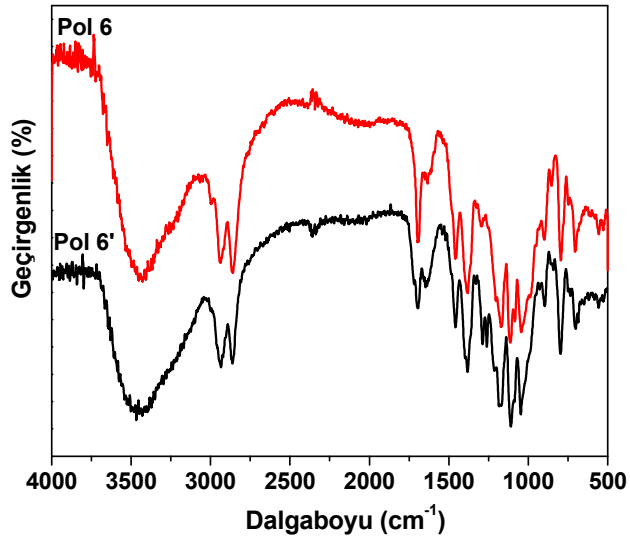


Şekil 5.54: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMCOL-İFA) (Pol 6)

Polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla; yapılan TGA ölçümü sonucunda; polimer ısısal olarak stabildir ve 206 °C'de % 6'lık bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise Tg ve Tm gözlenmemiştir.



Şekil 5.55: 2,2,6,6 tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCOL-İFA) (**Pol 6**)

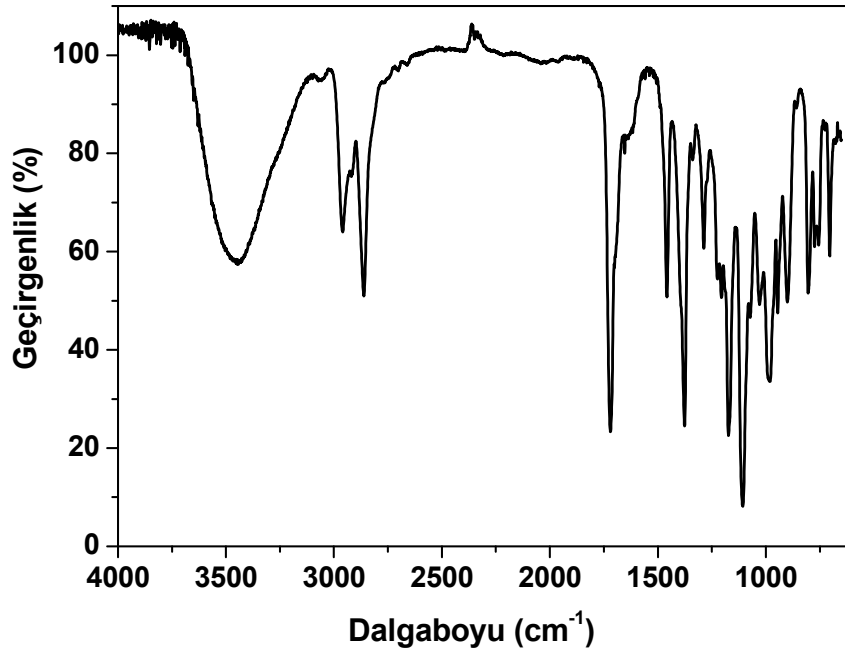


Şekil 5.56: Pol 6'nın hekzafloroizopropanolde çözünmeden önceki (**Pol 6**) ve sonraki (**Pol 6'**) FTIR spektrumları

Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda; toluen, benzen, heksan, diklorometan, kloroform gibi çözücülerde çözünmediği ama dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran (THF) de tamamen, dimetilformamit (DMF)'de ise kısmi çözündüğü gözlemlendi ve polimerin kimyasal dayanımını ölçmek amacıyla kullanılan HFIP'de de tamamen çözündüğü ve geri kazanılabildiği gözlemlenmiştir.

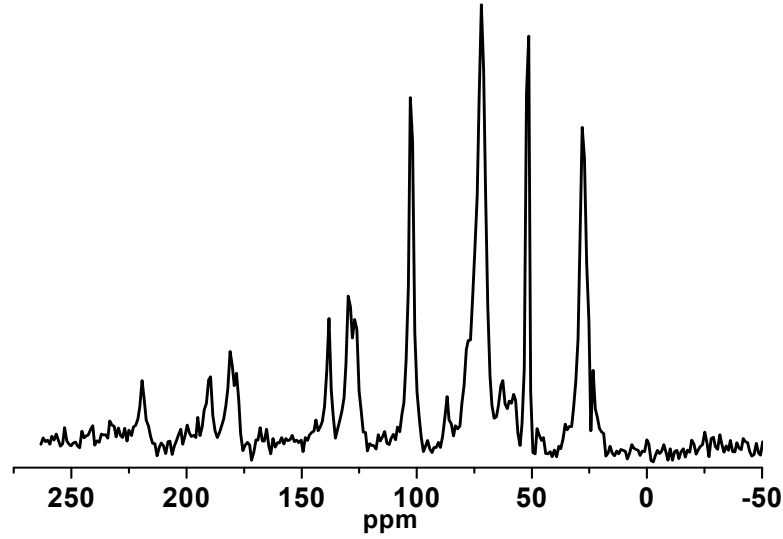
5.3.7. 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon İzoftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMCP-İFA) (Pol 7)

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 2985 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmesi, 1180 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi, 1720 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve 3350-3500 cm^{-1} 'de uç gruplara ait OH gerilmesi pikleri gözlenmektedir.

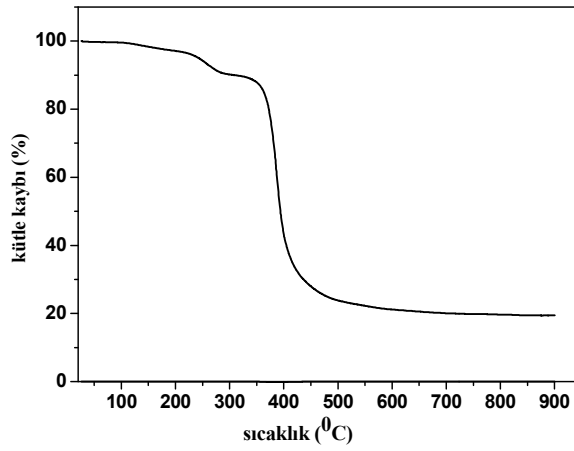


Şekil 5.57: 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMCP-İFA) (Pol 7)

Polimere ait ¹³C NMR spektrumunda; C=O karbonuna ait pik 217-221 ppm civarında, fenil halkasının kuaterner karbonları 192-188 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 125-181 ppm'de, asetal karbonları 100-103 ppm'de, (CH₂-O) karbonlarına ait pik 69-74 ppm'de, siklopentanon halkasının tersiyer karbonları 50-53 ppm'de, siklopentanon halkasının (-CH₂-) karbonlarına ait pikler de 25-29 ppm'de gözlenmektedir.



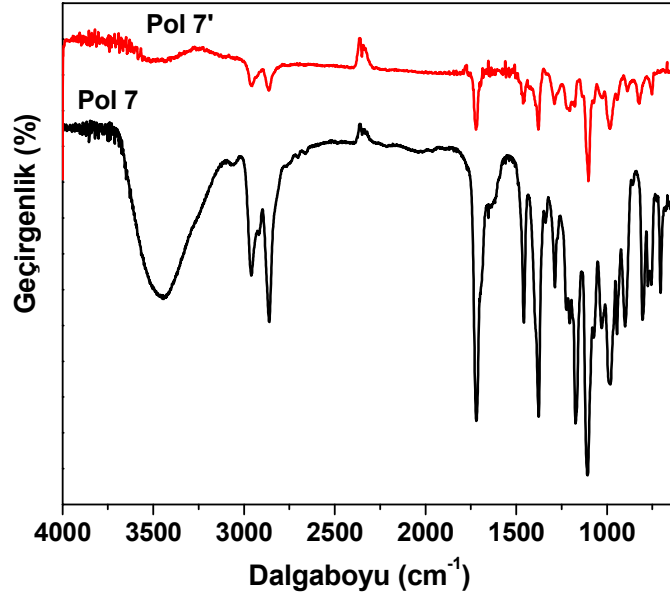
Şekil 5.58: 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMCP-İFA) (**Pol 7**)



Şekil 5.59: 2,2,5,5 Tetrakis(hidroksimetil)siklopentanon ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMCP-İFA) (**Pol 7**)

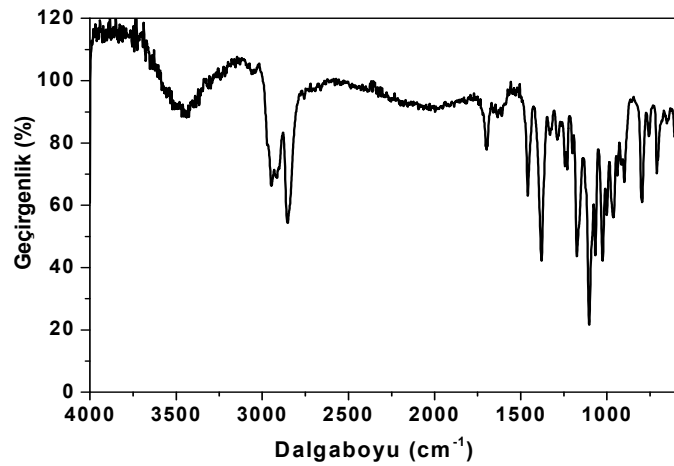
Polimerin termal stabilitesini incelemek amacıyla; yapılan TGA ölçümü sonucunda; polimer ısıl olarak stabildir ve 232 °C’de % 4’lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise Tg ve Tm gözlenmemiştir.

Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda benzen, hekzan, diklorometan, NMP gibi çözücülerde çözünmediği ama THF ve DMF’te kısmen çözüldüğü ve HFIP’de tamamen çözüldüğü gözlenmiştir. Polimer asidik özellikte olan bu çözücüden yapısal olarak etkilenmemiştir.



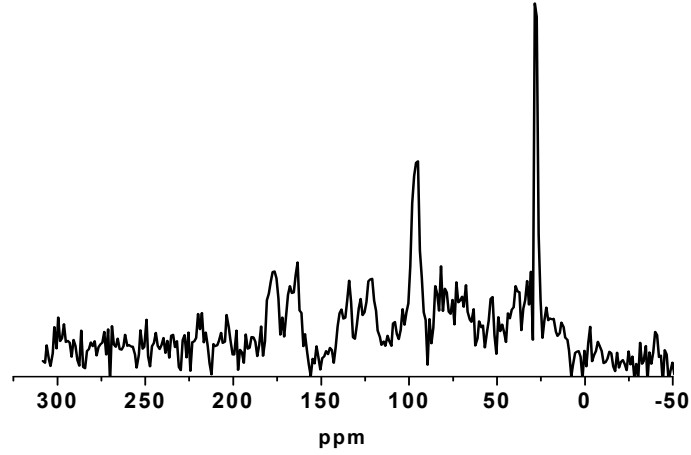
Şekil 5.60: Pol 7'nin hekzafloroizopropanolde çözünmeden önceki (Pol 7) ve sonraki (Pol 7') FTIR spektrumları

5.3.8. 1,1,4,4 Tetrakis (hidroksimetil) sikloheksan İzoftalaldehit Polimerinin Karakterizasyonu (TMC-İFA) (Pol 8)



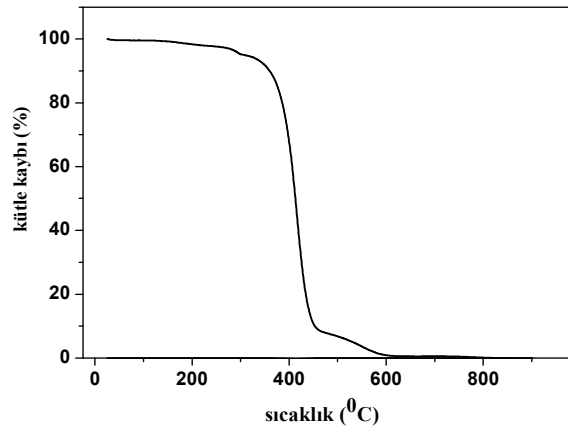
Şekil 5.61: 1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit polimerinin FTIR spektrumu (TMC-İFA) (Pol 8)

Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3674–3374 cm^{-1} 'de geniş OH piki, alifatik C-H gerilmesi 2994–2810 cm^{-1} 'de, 1714–1690 cm^{-1} 'de CH gerilmesi, 1114–1059 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi pikleri gözlenmektedir



Şekil 5.62: 1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit polimerinin katı hal ^{13}C NMR spektrumu (TMC-İFA) (**Pol 8**)

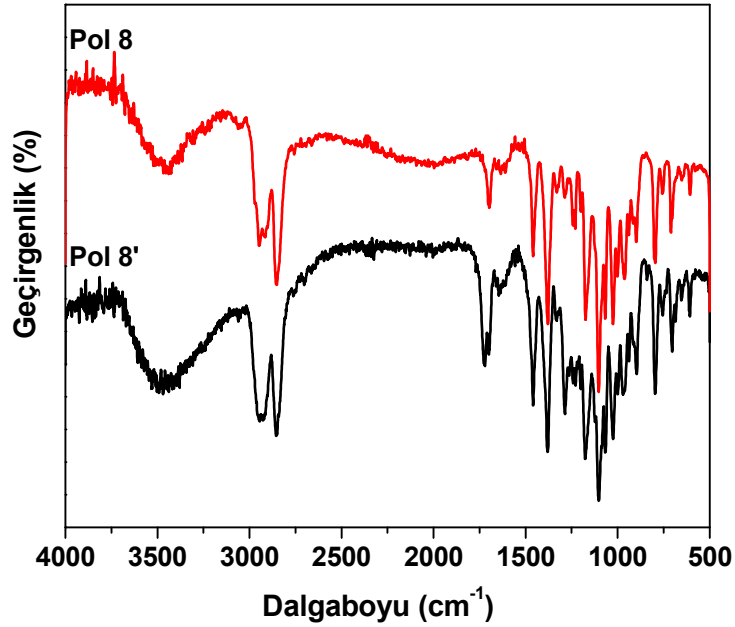
Polimere ait ^{13}C NMR spektrumunda, fenil halkasının kuaterner karbonları 181-162 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 141-117 ppm'de, asetal karbonları 91-100 ppm'de, ($\text{CH}_2\text{-O}$) karbonlarına ait pik 85-66 ppm'de, halkadaki tersiyer karbon atomuna ait pik 43-37 ppm'de ve sikloheksan halkasının ($-\text{CH}_2-$) karbonlarına ait pikler de 25-29 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 5.63: 1,1,4,4 Tetrakis(hidroksimetil)sikloheksan ve izoftalaldehit polimerinin TGA termogramı (TMC-İFA) (**Pol 8**)

Polimerin TGA ölçümü sonucunda; polimer ısısal olarak stabildir ve 240 °C’de % 3’lük bir kütle kaybı ile bozunmaya başlamaktadır. DSC ile yapılan ölçümlerde ise Tg ve Tm gözlenmemiştir.

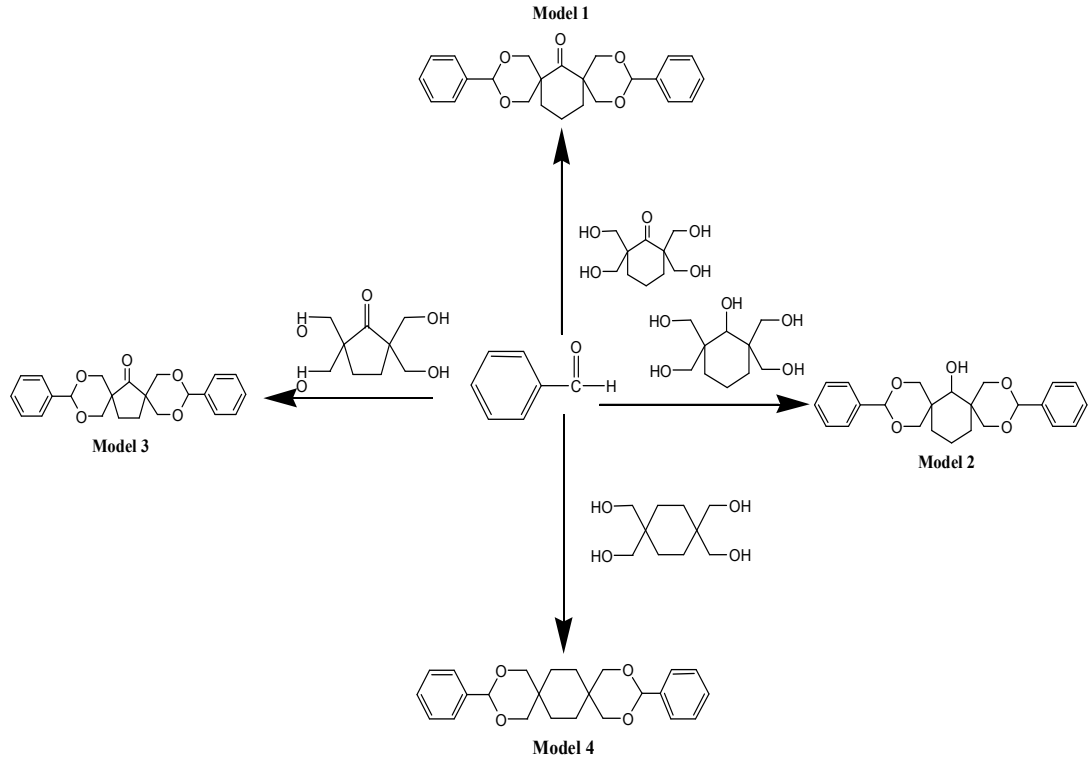
Sentezlenen polimer için yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda polimerin tetrahidrofuran (THF), diklorometan, dimetilformamit (DMF), toluen, benzen, hekzan gibi çözücülerde çözünmediği gözlemlendi. Polimerin spiropolimerler için önemli bir çözücü olan hekzafloroizopropanolde de tamamen çözüldüğü gözlemlenmiştir ve **Pol 8** asidik olan bu çözücüden rahatlıkla geri kazanılabilmektedir.



Şekil 5.64: Pol 8’in hekzafloroizopropanol ile etkileşimden önceki (**Pol 8**) ve sonraki (**Pol 8’**) FTIR spektrumları

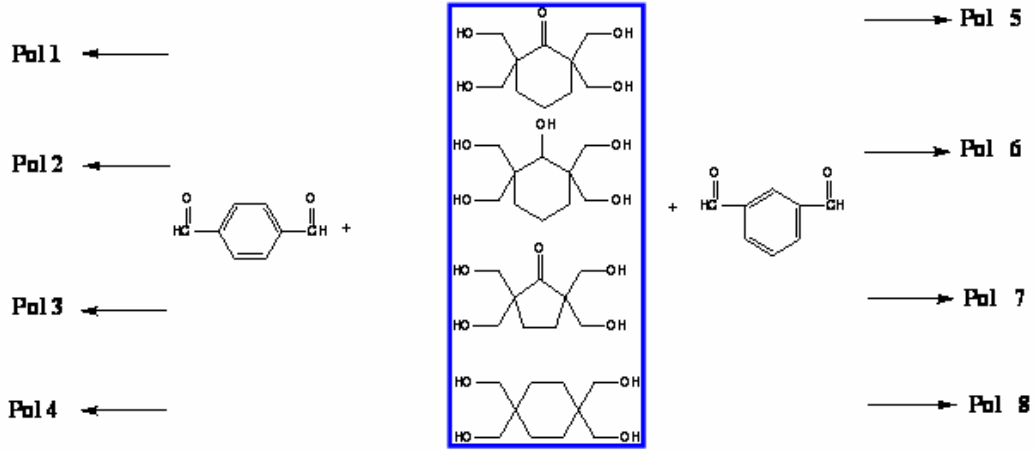
6. SONUÇLAR

Tezin amacı yeni bir seri spiropolimerler sentezlemek ve bunları karakterize ederek özelliklerini incelemektir. Bu amaçla 7 tane yeni polispiroasetal sentezine ek olarak daha önce ön denemeleri basılmış olan bir polimer, **Pol 4**'de sentezlenerek hepsinin özellikleri incelenip karşılaştırılmıştır [Sönmez and Wudl, 2004]. Polimerlerin sentezinden önce model bileşikler sentezlenmiş ve karakterizasyonları tamamlanmıştır. Model bileşiklerin eldesinde; sentezlenen 4 multihidroksi monomer ile benzaldehit reaksiyona sokulmuş ve asit katalizörlüğünde hedef model bileşikler sentezlenmiştir (**Şema 6.1**). Model bileşiklerin sentezlenebilmesi polimerlerin sentezlenip/sentezlenemeyeceği hakkında bilgi vermesi açısından çok önemlidir.



Şema 6.1: Model bileşiklerin sentez reaksiyonu

Model bileşiklerin sentezinden sonra, sentezlenen multihidroksi monomerler, teraftalaldehit ve izoftalaldehit ile reaksiyona sokularak polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Hem multihidroksi fonksiyonel monomerlerin değişimi hem de dialdehitin değişimi ile sentezlenen polimerlerdeki hem fiziksel hem de kimyasal değişimler incelenmiştir.



Şema 6.2: Polimerlerin sentez reaksiyonu

6.1. Polimerlerin Çözünürlükleri

Sentezlenen polimerlerin çözünürlükleri ile ilgili veriler **Tablo 6.1**'de toplu olarak gösterilmektedir. Tez çalışmaları sonucunda sentezlenen **Pol 1** ve **Pol 3**, daha önce rapor edilen **Pol 4** gibi hekzafloroizopropanol dışında hiç bir çözücüde çözünmez iken, tetrakis(hidroksimetil)sikloheksanol ve teraftalaldehit'in polikondenzasyonundan elde edilen **Pol 2**; THF, NMP ve DMF'te kısmi çözünme göstermekte, HFIP'de ise tamamen çözünmektedir. Sikloheksan halkasına bağlı hidroksil gruplarının polimerin çözünürlüğünü olumlu yönde etkilediği düşünülmektedir.

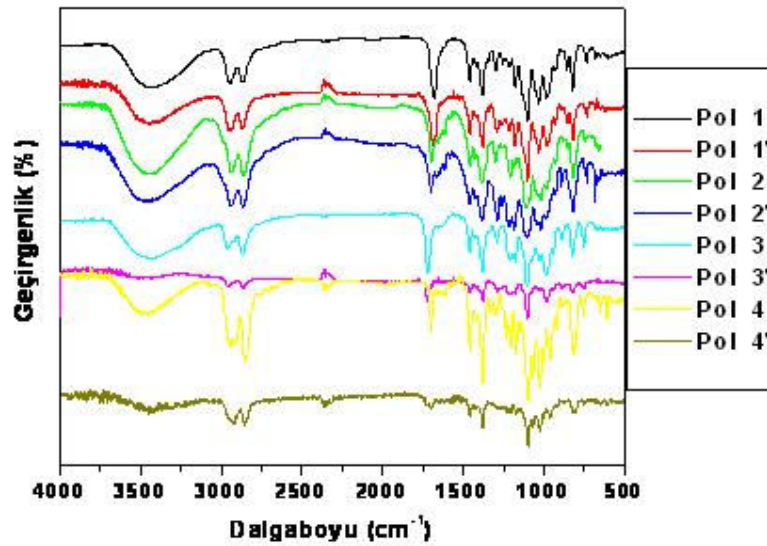
Multifonksiyonlu 4 monomerin izoftalaldehit ile kondanse edilmesi ile elde edilen polimerlerin çözünürlükleri karşılaştırıldığında; tablodan da görülebileceği gibi teraftalaldehit ile elde edilen polimerlere göre çözünmede bir artış gözlenmektedir. Bunun sebebi ise teraftalaldehitten elde edilen polimerlerin daha sert ve doğrusal yapıda olması çözünmeyi zorlaştırırken, izoftalaldehitten sentezlenen polispiroasetallerin çözünürlükleri nispeten daha kolay olmaktadır.

Sentezlenen multifonksiyonlu monomerlerin hem İFA hem de TFA ile kondenzasyonundan polimerler elde edilmiştir. Bu sebeple tabloda her multifonksiyonlu monomerin TFA ve İFA polimerleri bir arada belirtilmiştir.

Tablo 6.1: Sentezlenen polimerlerin çözünlülük tablosu

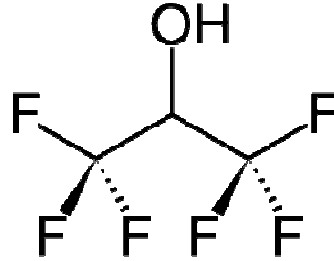
	TMCO		TMCOL		TMCP		TMC	
	Pol 1	Pol 5	Pol 2	Pol 6	Pol 3	Pol 7	Pol 4	Pol 8
Su	-	-	-	-	-	-	-	-
Aseton	-	-	-	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-	-	-	-
Eter	-	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	-
Hekzan	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzen	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	-	δ	-	+	-	-	-	δ
THF	-	δ	δ	+	-	δ	-	-
DMF	-	δ	δ	δ	-	δ	-	-
DCM	-	-	-	-	-	-	-	-
Kloroform	-	-	-	-	-	-	-	-
NMP	-	-	+	+	-	δ	-	δ
HFIP	+	+	+	+	+	+	+	+

δ	Kısmi çözünyör
-	Çözünmüyor
+	Çözünüyor



Şekil 6.1: Monomerlerin teraftalaldehit ile polimerlerinin hekzafloroizopropanolde çözümeden önceki ve sonraki (') FTIR spektrumlarının karşılaştırması.

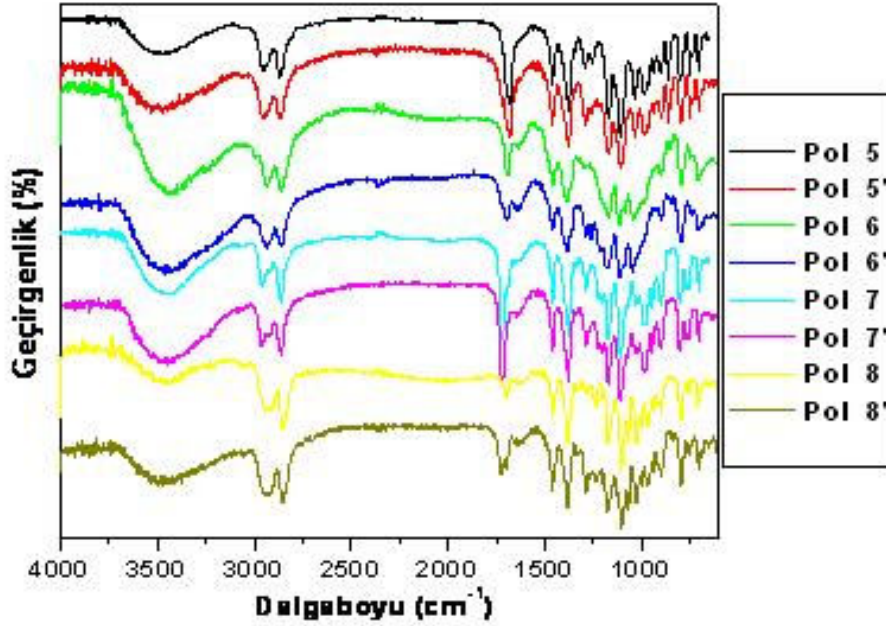
Hekzafloroizopropanol spiro polimerler için karakteristik bir çözücüdür. Çünkü spiro polimerlerin genel yapısı sert ve çözünme eğilimi azdır. Aynı zamanda asidik de olan bu çözücü ile ($pK_a = 9.3$) polimer yapılarının kimyasal dayanıklılığı ölçülebilmektedir.



Şema 6.3: 1,1,1,3,3,3 hekzafloro-2-propanol (HFIP) yapısı

Sentezlenen bütün polimerler spiro polimerler için özel bir çözücü olan hekzafloroizopropanolde çözünme özelliğine sahiptir. Bu çözücünün asiditesinin yüksek olmasına rağmen yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sentezlenen tüm polimerlerin bu çözücünden rahatlıkla ve yapılarında hiç bir değişim olmadan geri kazanılabildiği FTIR spektrumları incelenerek belirlenmiştir ve bununla ilgili sonuçlar **Şekil 6.1** ve **Şekil 6.2**'den rahatlıkla görülmektedir.

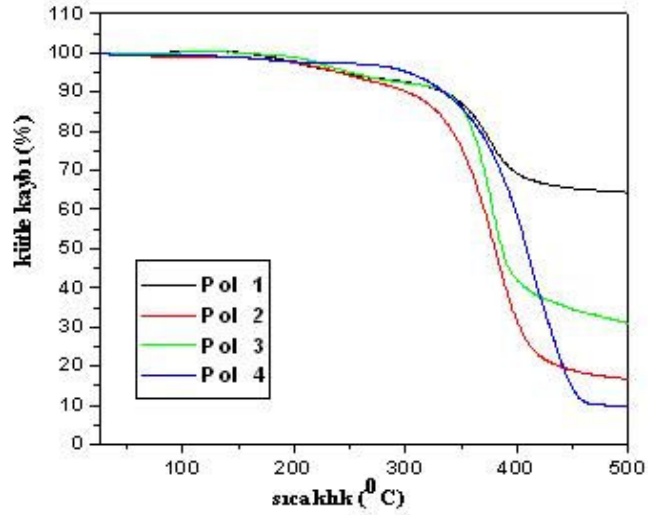
Aşağıdaki şekilde sentezlenen multihidroksi monomerlerin izoftalaldehit ile reaksiyonundan elde edilen polimerlerin hekzafloroizopropanolden geri kazanımları sonucu elde edilen FTIR spektrumlarının karşılaştırmaları verilmektedir. Burada da yine polimerler asidik karakterdeki bu çözücünden rahatlıkla geri kazanılabilmektedir. Bu sonuçlar bize polimerlerimizin asidik çözücülere karşı kimyasal olarak ne kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca polimerlerimizin bu çözücüde çözünüyor olması onların çapraz bağlı olmadığı ama oldukça rigid ve doğrusal bir yapıya sahip olmaları nedeniyle diğer çözücülerde çözünmediklerinin de birer göstergesidir.



Şekil 6.2: Monomerlerin izoftalaldehit ile polimerlerinin hekzafloroizopropanolde çözünmeden önceki ve sonraki (‘) FTIR spektrumlarının karşılaştırması

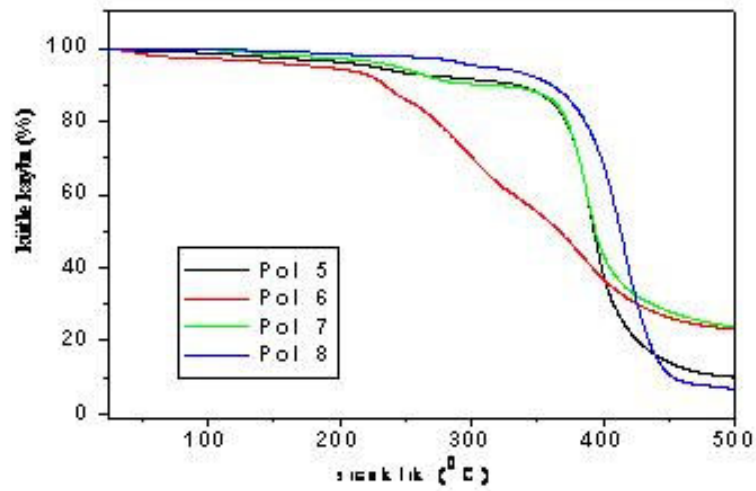
6.2. Polimerlerin Isısal Özellikleri

Sentezlenen polimerlerin ısısal stabiliteğini gözlemek amacıyla da termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Teraftalaldehitin multihidroksi monomerler ile kondenzasyonu sonucunda elde edilen polimerleri kendi aralarında karşılaştıracak olursak termal stabilitesi en yüksek olan polimerin 1,1,4,4 tetrakishidroksimetil sikloheksan ile teraftalaldehitin 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 2** kodu ile verilen, tetrakishidroksimetil sikloheksanol ve teraftalaldehitin kondenzasyonundan elde edilen polimerdir. **Pol 1** ve **Pol 3**'ün ise ısı karşısındaki davranışları birbirine çok benzemektedir.



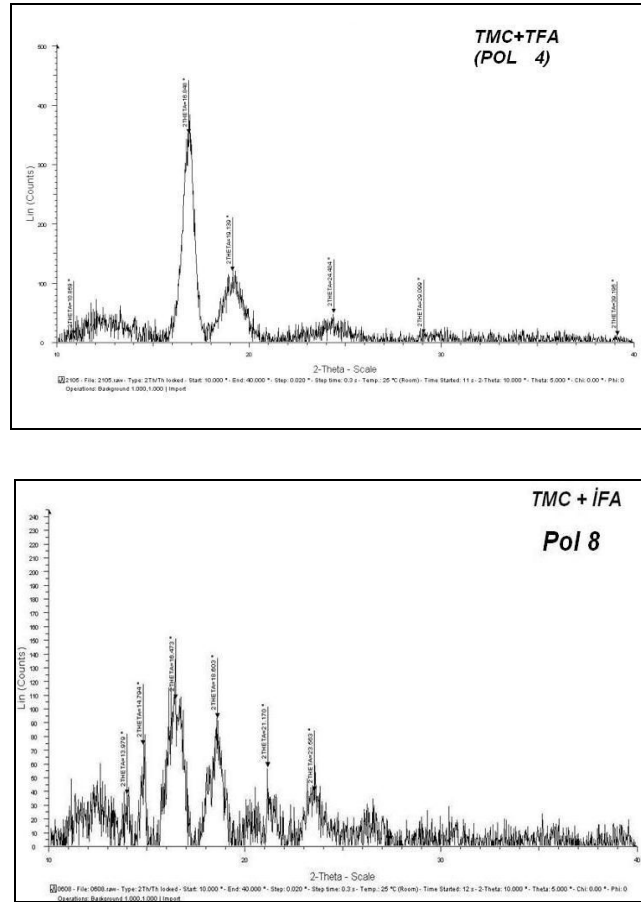
Şekil 6.3: Multihidroksimonomerlerin teraftalaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen polimerlerin TGA termogramları

Şekil 6.4' te ise multihidroksi monomerlerin izoftalaldehit ile reaksiyonundan elde edilen polimerlerinin TGA termogramları verilmektedir. Bu seride de en stabil olan polimer **Pol 8** kodu ile verilen polimerdir. 300 °C'de % 4'lük bir kayba uğramaktadır. Polimerlerin termal kararlılık sıraları **Pol 8 > Pol 7 > Pol 5 > Pol 6** şeklindedir.



Şekil 6.4: Multihidroksimonomerlerin izoftalaladehit ile kondenzasyonundan elde edilen polimerlerin TGA termogramları

Spiropolimerlerin yüksek kristaliteye sahip olduğu bilinmektedir. Bunu gözlemleyebilmek için elde edilen polimerlerin X-RD ölçümleri yapılmıştır. Sonuçta **Pol 4** ve **Pol 8** in spektrumlarında keskin ve şiddetli pikler ile kristaliteye sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.5: Sentezlenen polimerlerden Pol 4 ve Pol 8 için X-RD sonuçları

Sonuçta bu tez çalışmasında hem termal hem de kimyasal olarak stabil yeni polispiroasetaller sentezlenerek özellikleri incelenip karşılaştırılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Ebewele, R. (2000) Polymer Science and Technology, Copyright 2000 by CRC Press LLC
2. Ullrich, S. (1999) J. Mater. Chem, 9, 1853–1864
3. Bertrand, P.A, (1993) Journal of Materials Research. 8, 1749–1757
4. Makhseed, S. , McKeown, N. B., (1998) Chem. Commun., 255–256
5. Rinehart , R.E., Wayne, N.J., 3,534,014 patent
6. Bailey W.J.; Volpe A.A., (1970) Journal of Polymer Science, 8, 2109-2122
7. Wiley,J. (2005) Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
8. Scott,G. (1999) Polymers and the Environment, The Royal Society of Chemistry
9. Van der Vegt, A.K., (1999) From polymers to plastics,
10. Saçak, M., (2004) Polimer Kimyası, Gazi Yayıncılık, Ankara,
11. Hazaryan, A. ; (1999) Kirilgan Nesnelər, Tübitak popülar bilim kitaplari, çev.,
12. Pişkin, E. , (1987) Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Yayın evi
13. Baysal,B., (1994) Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara,
14. Beşergil,B. (2003) Polimer Kimyası , Gazi Kitapevi
15. Salz,U. , Moszner, N. , (2001) Prog. Polym. Sci., 535-536
16. Macromolecules, (1991) 24, 2132-2133
17. Lee, K. , RHee,J.M. ,Kim, H.M. , (1991) Makromol.Chem. 192, 1033-1040
18. Wessig,P. , Möllnitz, K. ,Eiserbeck, C. (2007) Chem. Eur. J, 13, 4859-4872
19. Sönmez H.B.; Wudl F., (2004) Polymer Preprints, 45, 801.

20. Mannich, C.; Brose W.; Ber. (1923) patent 566, 833
22. Witcoff, H. (1951) In Organic Synth Coll., Vol 4, p 907
23. Ray, G. C., (1950) US Patent 2.500.570, Chem. Abst, 34, 5385
24. Herwig, W.; Sommer, S.; Erbes, K. Farbwerke Hoechst A-G, Ger. ,patent
1.173.449

ÖZGEÇMİŞ

Figen Gönül KULOĞLU; 1981 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2000 yılında girdiği Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında mezun oldu.

2006 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ danışmanlığında yüksek lisans eğitimine devam etmektedir. Yüksek lisans öğretimi boyunca monomer sentezi, karakterizasyon çalışmaları, polimer sentezi ve spiropolimerler konularında araştırmalarda bulundu.