

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**1,2,3-TRİAZOL KÖPRÜLÜ İZOİDİT TÜREVİ OKSİM
POLİÜRETANLARIN SENTEZİ**

**Yazar
Fatih BAYRAK**

**Danışman
Prof. Dr. Kadir AY**

MANİSA-2024

Fatih
BAYRAK

1,2,3-TRIAZOL KÖPRÜLÜ İZOIDİT TÜREVİ OKSİM
POLİÜRETANLARIN SENTEZİ

2024

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zekâ ve program kullanmadığımı beyan ederim.

Fatih BAYRAK



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Fatih BAYRAK
Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman:
Prof. Dr. Kadir AY

İkinci Danışman:
Prof. Dr. Ayhan ORAL

Poliüretanlar, dioller ve izosiyanatların tepkimelerinden elde edilen ve otomotivden biyomedikal malzemeye, tekstilden, bina yalıtım malzemesine kadar çok farklı alanda kullanılan bir polimer türüdür. Poliüretanlar genelde petrol esaslı malzemelerden üretilmekle birlikte, poliüretanların üretiminde petrol bazlı hammaddelere alternatif olarak şekerler, yağ asitleri, amino asitler gibi daha sürdürülebilir maddelerin kullanılması konusundaki çalışmalar devam etmektedir.

Tez çalışmasında, yenilenebilir bir diol kaynağı ve karbohidrat türevi olan 1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol (izomannit) (**1**), önce tosil klorür ile tepkimeye sokularak ditosilat esteri olan 1,4:3,6-dianhidro-2,5-di-O-tosil-D-mannitol (**3**) sentezlendi. Sonra, bileşik **3** sodyum azit ile S_N2 tepkimesine sokularak 2,5-diazido-2,5-dideoksi-1,4:3,6-dianhidro-L-identol (**4**) elde edildi. Bileşik **4** aktif metilen grubu içeren asetilaseton ile K_2CO_3 varlığındaki tepkimesinden {1-[2',5'-Dideoksi-1',4';3',6'-dianhidro-L-identol-2',5'-diil]bis[5-metil-1H-1,2,3-triazol-1,4-diil]} dietanon (**5**) sentezlendi. Bileşik **5** ile hidroksilaminle tepkimesinden elde edilen ve FTIR, NMR, LC-ESI-MS gibi modern spektroskopik yöntemlerle karakterize edilen {1-[2',5'-dideoksi-1',4';3',6'-dianhidro-L-identol-2',5'-diil]bis[5-metil-1H-1,2,3-triazol-1,4-diil]} dietanon dioksim (**6**), sırasıyla 1,6-hekzametilendiizosiyanat ve 1,4-fenilendiizosiyanat bileşikleriyle ayrı ayrı tepkimeye sokularak 2 adet iki bileşenli poliüretan (**PU-1** ve **PU-2**) sentezlendi. Ayrıca, diol kaynağı olarak bileşik **6** ile izomannit bileşiği de farklı mol oranlarında kullanılarak üç bileşenli poliüretanların (**PU-3**, **PU-4**, **PU-5**, **PU-7**, **PU-8**, **PU-9** ve **PU-10**) sentezleri de gerçekleştirildi. Elde edilen yeni poliüretanların yapı tayinleri FTIR, NMR yöntemleriyle yapıldıktan sonra, uygun olanlarının TGA, DSC, GPC, SEM gibi yöntemler kullanılarak fiziksel özellikleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: İzomannit, anhidrohekzitol, 1,2,3-triazol, oksim, poliüretan

2024, 117 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Fatih BAYRAK

Manisa Celal Bayar University
Graduate School
Department of Chemistry

Supervisor:
Prof. Dr. Kadir AY

Co-Supervisor:
Prof. Dr. Ayhan ORAL

Polyurethanes (PU), which are produced by the reaction of diols and isocyanates, are being used in wide range such as automotive, biomedical, textiles, insulation material. Although, PUs are being produced from mainly petrochemicals, in recent years scientist are focused on to find out alternative/renewable materials in PUs production- such as carbohydrates, fatty acids, amino acids.

In this thesis project, firstly ditosylate ester of 1,4;3,6-dianhydro-2,5-di-O-tosyl-D-mannitol (**3**) was synthesized from 1,4;3,6-dianhydro-D-mannitol (**1**), which is carbohydrate and renewable diol source, and tosyl chloride. Then compound **3** was reacted with sodium azide via S_N2 mechanism to obtain 2,5-diazido-2,5-dideoxy-1,4;3,6-dianhydro-L-iditol (**4**). In the next step, 1-[2',5'-Dideoxy-1',4';3',6'-dianhydro-L-iditol-2',5'-diyl]bis[5-methyl-1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl]} (**5**) was synthesized from the reaction between compound **4** and acetylacetone in the presence of K_2CO_3 . In the final step of monomer synthesis, compound **5** was reacted with hydroxylamine and {1-[2',5'-dideoxy-1',4';3',6'-dianhydro-L-iditol-2',5'-diyl]bis[5-methyl-1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl]} dietanone dioxime (**6**) was obtained. Structural elucidation of compound **6** was performed by spectroscopic techniques such as FTIR, NMR, LC-ESI-MS. To synthesize two-components polymers (**PU-1** and **PU-2**), compound **6** was reacted with 1,6-hexamethylenediisocyanate and 1,4-phenylenediisocyanate. Besides, compound **6** was reacted with isomannitol in different mole ratio to obtained three-components polymers (**PU-3**, **PU-4**, **PU-5**, **PU-7**, **PU-8**, **PU-9** and **PU-10**). The structural elucidation of all synthesized PUs was performed by FTIR and NMR. In addition to this, the physical properties (such as TGA, DSC, GPC and SEM) of synthesized polyurethanes were also done.

Keywords: Isomannide, anhydrohexitol, 1,2,3-triazole, oxime, polyurethane

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu tez projesini 2016-060 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Planlanan çalışmaların yürütülmesinde gerekli deneylerin yapılması için laboratuvar altyapısının kullanımına izin veren Manisa Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü başta olmak üzere, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü ve Ege Üniversitesi Kimya Bölümü'ne,

Kimyayı, laboratuvarı, disiplinli çalışmayı öğreten ve hayatımla ilgili kararlarımda desteğini benden esirgemeyen lisans ve yüksek lisans tezimin her noktasında emeği olan Doç. Dr. Emriye AY'a,

Tez çalışmam esnasında bilgi birikimi ve tecrübesiyle gece gündüz demeden her zaman yanımda olan ve rehberlik eden tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Kadir AY'a ve ikinci tez danışmanım Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ayhan ORAL'a

Hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmalarımı yaparken de yanımda olan ve maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim ve aynı zamanda meslektaşım Deniz VURAL BAYRAK başta olmak üzere değerli aileme teşekkür ederim.

Fatih BAYRAK
Manisa, 2024

KISALTMA VE SEMBOLLER DİZİNİ

$[\alpha]_D^{21}$	21 °C de 589 nm’de ölçülmüş optik çevirme açısı	HRMS	Yüksek çözünürlüklü kütle spektroskopisi
°	Derece	HSQC	Heteronükleer tek kuantum tutarlılık spektroskopisi
°C	Santigrat	Hz	Hertz
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	IR	Kızılötesi radyasyon spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	<i>i</i>-Pr	<i>i</i> -Propil
Å	Angström	i.t.k.	İnce tabaka kromatografisi
Ac	Asetil	<i>J</i>	Yarılma sabiti
Ar	Aril	LC-MS	Sıvı kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
Bn	Benzil	Lit.	Literatür
<i>bs</i>	Broad singlet (Geniş tekli pik)	<i>m</i>	Multiplet (Çoklu pik)
Bz	Benzoil	Me	Metil
Ca(OH)₂	Kalsiyum hidroksit	MeOH	Metanol
CAN	Seryum amonyum nitrat	MHz	Megahertz
Cbz	Karboksibenzil	mL	Mililitre
CDCl₃	Dötorokloroform	mmol	Milimol
CH₂Cl₂	Diklorometan	Ms	Mesil
CHCl₃	Kloroform	<i>n</i>-Bu	<i>n</i> -Bütil
COSY	Korelasyon spektroskopisi	Na₂SO₄	Sodyum sülfat
CuSO₄	Bakır sülfat	NaN₃	Sodyum azit
CuSO₄·5H₂O	Bakır sülfat pentahidrat	NOESY	Nükleer overhauser etkisi spektroskopisi
<i>d</i>	Dublet (İkili pik)	Ph	Fenil
d	yoğunluk	ppm	Kimyasal kayma birimi, parts per million (milyonda bir)
<i>dd</i>	Dubletin dubleti (İkilinin ikilisi pik)	PTSA	p-Toluensülfonik asit
<i>ddd</i>	Dubletin dubletin dubleti (İkilinin ikilisinin ikilisi pik)	<i>s</i>	Singlet (Tekli pik)
DMF	Dimetil formamit	<i>t</i>	Triplet (üçlü pik)
DMSO	Dimetil Sülfoksit	<i>t</i>-Bu	<i>t</i> -Butil
e.n.	Erime noktası		

ESI	Elektron spre y iyonlaşma metodu	<i>t</i>-BuOH	t-Bütanol
Et	Etil	Tf	Triflate
EtOH	Etanol	THF	Tetrahidrofuran
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi	TOF-ESI-MS	Molekül uçuş zamanlı elektronspre y iyonlaşma metodlu kütle spektroskopisi
<i>g</i>	gram	TOF-MS	Molekül uçuş zamanlı kütle spektroskopisi
H₂SO₄	Sülfürik asit	Tol	Toluen
HCl	Hidroklorik asit	Tos-Cl	<i>p</i> -Toluensülfonil klorür (Tosil klorür)
HMBC	Heteronükleer çoklu bağ etkileşimi	Ts	<i>p</i> -Toluensülfonil (Tosil)
HMPA	Hekzametilfosforamit	UV	Mor ötesi
HMQC	Heteronükleer çoklu kuantum tutarlılık spektroskopisi	δ	Kimyasal kayma değeri, ppm

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KISALTMA VE SEMBOLLER DİZİNİ	V
İÇİNDEKİLER.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ.....	XIII
JEL GEÇİRGENLİK KROMATOGRAMLARI DİZİNİ	XVI
DSC GRAFİKLERİ DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Poliüretanlar.....	4
2.1.1. Poliüretanların Sınıflandırılması: Termoplastik ya da Termoset	5
2.1.2. Poliüretanların sentezi: Üretan grubunun oluşumu.....	8
2.1.3. İzosiyanatlar	10
2.1.4. Polioller	12
2.1.5. Zincir Uzaticılar	13
2.2. Karbohidrat Türevi Poliüretanlar	15
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	24
3.1. Genel Yöntemler	24
3.2. 1,4;3,6-Dianhidro-2,5-di-O-tosil-D-mannitol (3) bileşiğinin sentezi	25
3.3. 2,5-Diazido-2,5-dideoksi-1,4;3,6-dianhidro-L-iditol (4) bileşiğinin sentezi	25
3.4. {1-[2',5'-Dideoksi-1',4';3',6'-dianhidro-L-iditol-2',5'-diil]bis[5-metil-1H-1,2,3-triazol-1,4-diil]} dietanon (5) bileşiğinin sentezi.....	26
3.5. {1-[2',5'-Dideoksi-1',4';3',6'-dianhidro-L-iditol-2',5'-diil]bis[5-metil-1H-1,2,3-triazol-1,4-diil]} dietanon dioksim (6) bileşiğinin sentezi.....	27
3.6. İzomannit türevi iki bileşenli poliüretanlar (PU-1 ve PU-2) için genel sentez yöntemi	28
3.6.1. 1,4-Fenilen diizosiyanat ile bileşik 6'dan poliüretan (PU-1) sentezi	28
3.6.2. 1,6-Hekzametilen diizosiyanat ile bileşik 6'dan poliüretan (PU-2) sentezi.....	29

3.7. İzomannit Türevi Üç Bileşenli Poliüretanlar (PU-3-5, PU-7-9) İçin Genel Elde Ediliş Yöntemi:	29
3.8. Sentezlenen PUların TG, DSC, GPC ve SEM analizleri	30
4. BULGULAR	32
4.1. Yeni Poliüretanların FTIR Spektrumlarının Bulguları ve Yorumları.....	37
4.2. Yeni Poliüretanların ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumlarının Bulguları ve Yorumları	39
4.3. Yeni Poliüretanların GPC Analizlerinin Yorumları	49
4.4. Yeni Poliüretanların TGA ve dTG Grafikleri ve Yorumları	50
4.4. Bazı Yeni Poliüretanların SEM Görüntüleri ve Yorumları	60
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	69
6. KAYNAKLAR.....	72
7. EKLER	78
7.1. SPEKTRUMLAR	78
7.2. JEL GEÇİRGENLİK KROMATOGRAMLARI (GPC)	109
7.3. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) GRAFİKLERİ.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Diol kaynağı olarak izomannitten (1) 1,2,3-triazol dioksim (6) türevinin eldesi .	2
Şekil 1.3. Üç bileşenli poliüretanların sentezinin genel gösterilişi	3
Şekil 2.1. Termoplastik ve termoset poliüretanların yapıları	5
Şekil 2.2. Poliüretanların yapılarındaki yumuşak segment ve sert segmentler	6
Şekil 2.3. Poliüretan grubunun sentezi, yumuşak/sert segmentler ve PU ağlarına çapraz bağlanması	7
Şekil 2.4. Poliüretan kimyasında bazı genel tepkimeler	8
Şekil 2.5. Poliüretanların sentezinin genel gösterimi	9
Şekil 2.6. İzosiyanat ve aromatik izosiyanatta rezonans	10
Şekil 2.7. Üretan ve üre zincirlerinin moleküller arası hidrojen bağları	14
Şekil 2.8. İzosorbit, izomannit ve izoiditin eldesi	17
Şekil 2.9. L-Gulonolakton türevlerinden poliüretanların eldesi.....	18
Şekil 2.10. Glukarik ve glukuronik asitlerden poliüretan türevleri	19
Şekil 2.11. D-İzosorbitten PU eldesinin genel gösterimi	20
Şekil 2.12. Diizosiyanat bazlı polimerleşme yoluyla PUların sentezi için katalizörler	23
Şekil 4.1. İzomannitten (1) 1,2,3-triazol dioksim (6) türevinin eldesi ve yüzde verimleri .	32
Şekil 4.2. ¹ H NMR ile doğrulanmış Bileşik 5'in konformasyonu	34
Şekil 4.3. Bileşik 5'in gözlenen spesifik NOESY, HMBC ilişkileri.....	34
Şekil 4.4. Bileşik 6, PU-1 ve PU-2'in karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, DMSO-d ₆).....	42
Şekil 4.5. PU-1, PU-3, PU-4, PU-5, PU-6'nın karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, DMSO-d ₆)	43
Şekil 4.6. PU-2, PU-7, PU-8, PU-9, PU-10'un karşılaştırmalı ¹ H NMR spektrumları (400 MHz, DMSO-d ₆)	44

Şekil 4.7. Bileşik 6, PU-1 ve PU-2'nin karşılaştırmalı ^{13}C NMR spektrumları (10 MHz, DMSO- d_6).....	46
Şekil 4.8. Bileşik PU-1, PU-3, PU-4, PU-5, PU-6'nın karşılaştırmalı ^{13}C NMR spektrumları (100 MHz, DMSO- d_6).....	47
Şekil 4.9. Bileşik PU-2, PU-7, PU-8, PU-9, PU-10'un karşılaştırmalı ^{13}C NMR spektrumları (100 MHz, DMSO- d_6).....	48
Şekil 4.11. PU-1' in TGA ve dTG grafiği.....	50
Şekil 4.12. PU-2'nin TGA ve dTG grafiği.....	51
Şekil 4.13. PU-3'ün TGA ve dTG grafiği.....	52
Şekil 4.14. PU-4'ün TGA ve dTG grafiği.....	52
Şekil 4.15. PU-5'in TGA ve dTG grafiği.....	53
Şekil 4.16. PU-6'nın TGA ve dTG grafiği.....	54
Şekil 4.17. PU-7'nin TGA ve dTG grafiği.....	55
Şekil 4.18. PU-8'in TGA ve dTG grafiği.....	55
Şekil 4.19. PU-9'un TGA ve dTG grafiği.....	56
Şekil 4.20. PU-10'un TGA ve dTG grafiği.....	57
Şekil 4.21. PU-3-6 polimerlerin TGA eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği	57
Şekil 4.22. PU-2, 7, 8, 9, 10 polimerlerin TGA eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği.....	58
Şekil 4.23. PU-1 ve PU-2'nin TGA eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği.....	59
Şekil 4.24. PU-1'in 800 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.25. PU-1'in 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.26. PU-1'in 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.27. PU-2'nin 200 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.28. PU-2'nin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.29. PU-2'nin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.30. PU-4'ün 300 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.31. PU-4'ün 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.32. PU-4'ün 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	65

Şekil 4.37. PU-6'nın 400 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.38. PU-6' nın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.39. PU-6'nın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.40. PU-8'in 65 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.41. PU-8'in 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.42. PU-10'un 300 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.43. PU-10'un 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	68
Şekil 5.1. PULARın sentezinde kullanılan diol bileşiğinin eldesi	69
Şekil 5.2. İki ve üç bileşenli PULARın sentez şemaları	70

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Ticari olarak kullanılan bazı diizosiyanatlar	11
Tablo 2.2. Tipik yumuşak segment poliolünün kimyasal yapıları.....	13
Tablo 2.3. Poliüretan zincir uzatıcılarının kimyasal yapıları.....	15
Tablo 4.1. İki ve üç bileşenli poliüretanların başlangıç madde oranları ve verimleri	37
Tablo 4.2. DMF elüent ile alınmış GPC analiz sonuçları	49



SPEKTRUMLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Spektrum 1. Bileşik 3'ün KBr disk içindeki FTIR spektrumu	78
Spektrum 2. Bileşik 4'ün KBr disk içindeki FTIR spektrumu	78
Spektrum 3. Bileşik 5'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu	79
Spektrum 4. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki ¹ H NMR spektrumu	79
Spektrum 5. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu	80
Spektrum 6. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu	80
Spektrum 7. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu	81
Spektrum 8. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki ¹³ CNMR spektrumu	81
Spektrum 9. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş COSY spektrumu.....	82
Spektrum 10. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş COSY spektrumu.....	82
Spektrum 11. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki NOESY spektrumu.....	83
Spektrum 12. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş NOESY spektrumu	83
Spektrum 13. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki HSQC spektrumu	84
Spektrum 14. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş HSQC spektrumu.....	84
Spektrum 15. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki HMBC spektrumu	85
Spektrum 16. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş HMBC spektrumu.....	85
Spektrum 17. Bileşik 5'in CDCl ₃ içindeki genişletilmiş HMBC spektrumu.....	86
Spektrum 18. Bileşik 5'in LC-MS spektrumu	86
Spektrum 19. Bileşik 6'nın KBr disk içindeki FTIR spektrumu	87
Spektrum 20. Bileşik 5 ve 6'nın KBr disk içindeki çakıştırılmış FTIR spektrumları	87
Spektrum 21. Bileşik 6'nın DMSO- <i>d</i> ₆ içindeki ¹ H NMR spektrumu	88
Spektrum 22. Bileşik 6'nın DMSO- <i>d</i> ₆ içindeki genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu.....	88
Spektrum 23. Bileşik 6'nın DMSO- <i>d</i> ₆ içindeki genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu.....	89

Spektrum 24. Bileşik 6'nın DMSO- <i>d</i> 6 içindeki ¹³ C NMR spektrumu	89
Spektrum 25. Bileşik 6'nın LC-MS spektrumu	90
Spektrum 26. PU-1'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu	90
Spektrum 27. PU-1'in ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	91
Spektrum 28. PU-1'in ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	91
Spektrum 29. PU-2'nin KBr disk içindeki FTIR spektrumu	92
Spektrum 30. PU-2'nin ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	92
Spektrum 31. PU-2'nin genişletilmiş ¹ H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	93
Spektrum 32. PU-2'nin DMSO- <i>d</i> 6 içindeki ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	93
Spektrum 33. PU-3'ün KBr disk içindeki FTIR spektrumu	94
Spektrum 34. PU-3'ün ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	94
Spektrum 35. PU-3'ün ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	95
Spektrum 36. PU-4'ün KBr disk içindeki FTIR spektrumu	95
Spektrum 37. PU-4'ün ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	96
Spektrum 38. PU-5'in ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	96
Spektrum 39. PU-5'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu	97
Spektrum 40. PU-5'in ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	97
Spektrum 41. PU-5'in genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	98
Spektrum 42. PU-5'in ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	98
Spektrum 43. PU-6'nin KBr disk içindeki FTIR spektrumu	99
Spektrum 44. PU-6'nin ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	99
Spektrum 45. PU-6'nin genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	100
Spektrum 46. PU-6'nin ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	100
Spektrum 47. PU-7'nin KBr disk içindeki FTIR spektrumu	101
Spektrum 48. PU-7'nin ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	101
Spektrum 49. PU-7'nin genişletilmiş ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6)	102

Spektrum 50. PU-7'nin ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	102
Spektrum 51. PU-8'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu	103
Spektrum 52. PU-8'in ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	103
Spektrum 53. PU-8'in genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-<i>d</i>6)	104
Spektrum 54. PU-8'in ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	104
Spektrum 55. PU-9'un KBr disk içindeki FTIR spektrumu	105
Spektrum 56. PU-9'un ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-<i>d</i>6)	105
Spektrum 57. PU-9'un genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	106
Spektrum 58. PU-9'un ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	106
Spektrum 59. PU-10'un KBr disk içindeki FTIR spektrumu	107
Spektrum 60. PU-10'un genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	107
Spektrum 61. PU-10'un genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	108
Spektrum 62. PU-10'un ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO-<i>d</i>6).....	108

JEL GEÇİRGENLİK KROMATOGRAMLARI DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
GPC 1. PU-1'in GPC kromatogramı (DMF elüent)	109
GPC 2. PU-2'nin GPC kromatogramı (DMF elüent)	109
GPC 3. PU-3'ün GPC kromatogramı (DMF elüent)	110
GPC 4. PU-4'ün GPC kromatogramı (DMF elüent)	110
GPC 5. PU-7'nin GPC kromatogramı (DMF elüent)	111
GPC 6. PU-8'in GPC kromatogramı (DMF elüent)	111

DSC GRAFİKLERİ DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
DSC 1. PU-1'in DSC grafiği.....	112
DSC 2. PU-2'nin DSC grafiği.....	112
DSC 3. PU-3'ün DSC grafiği.....	113
DSC 4. PU-4'ün DSC grafiği.....	113
DSC 5. PU-4'ün farklı cihazla DSC grafiği.....	114
DSC 6. PU-5'in DSC grafiği.....	114
DSC 7. PU-6'nın DSC grafiği.....	115
DSC 8. PU-7'nin DSC grafiği.....	115
DSC 9. PU-8'in DSC grafiği.....	116
DSC 10. PU-9'un DSC grafiği.....	116
DSC 11. PU-10'nun DSC grafiği.....	117

1. GİRİŞ

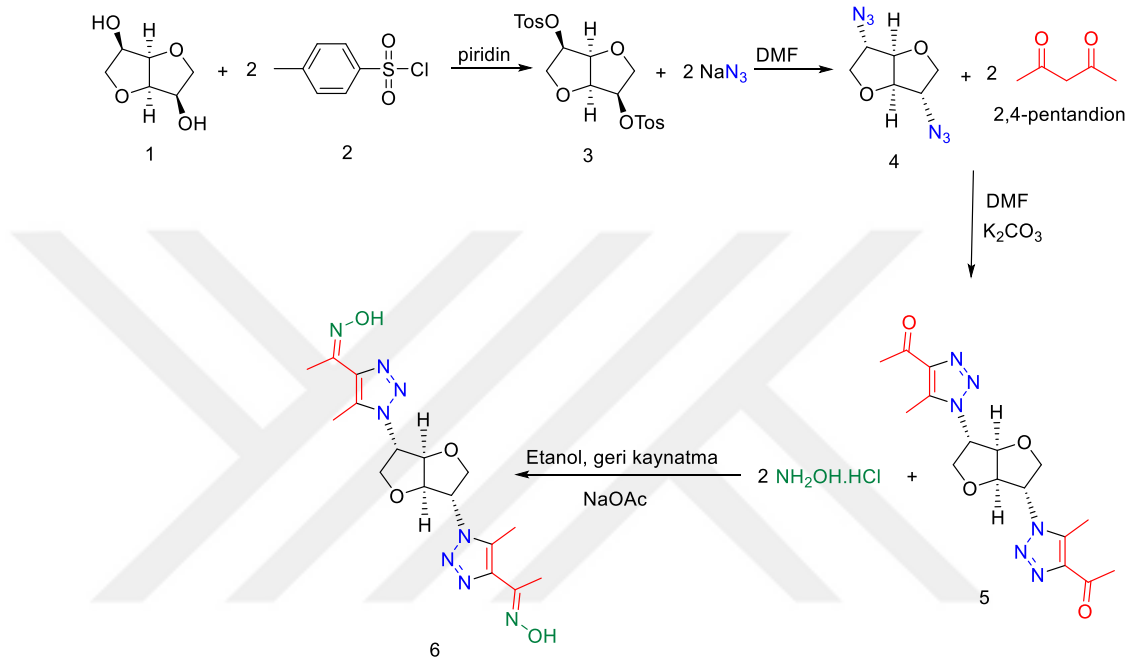
Poliüretanlar epoksitler, doymamış poliestерler ve fenolikleri içeren reaksiyon polimerleri olarak adlandırılan bileşiklerin sınıfındadır. Üretan bağı, izosiyanat ($-N=C=O$) ve hidroksil ($-OH$) gruplarının reaksiyona girmesi ile sentezlenir. Poliüretanlar ise poliizosiyanatın katalizör ve diğer katkı maddelerinin varlığında polialkol (poliol) ile polikatılma reaksiyonu yoluyla elde edilir[1-3].

Poliüretanlar ilk defa Otto Bayer (1902-1982) ve arkadaşları tarafından Leverkusen Almanya'daki I.G. Farben laboratuvarlarında sentezlenmiş ve patenti alınmıştır[4, 5].

İlk olarak Otto Bayer tarafından 1937 yılında yapılan araştırmalar, elyaf olarak örölmek için yapışkan bir reçine yaparak, Amerika'da üretilen naylon elyaflar ile rekabet edebilmektir. Araştırmalara II. Dünya Savaşı sebebiyle ara verilse de 1945 yılından itibaren kimyacılar farklı hammaddeler ve stokiyometrik karışımlar ile bugün evlerimizde, arabalarımızda, kıyafet ve ayakkabılarımızda da bildiğimiz çok çeşitli şekillerde poliüretanlar üretmeyi başarmışlardır. Poliüretan sert köpük üretim amaçlı köpük haline getirilebilip, tipik olarak binalarda ve buzdolaplarında yalıtım malzemesi olarak da kullanılabilenler. Aynı zamanda yatak süngerlerinde, döşemeli mobilyalarda, araba koltuklarında ve tekstilde de esnek köpük olarak kullanıldığı örnekleri de bulunmaktadır[6].

Polimer kimyasında petrol türevlerinin kullanımı çevresel sebeplerden ve petrolün kısıtlı olmasından dolayı bilim insanlarını farklı yeni kaynaklar aramaya yönlendirmiştir. Bu kaynakların en önemlisi dünyada her yıl yenilenen, bitki ve mikroorganizmalardan elde edilen karbohidratlardır. Poliüretan (PU) üretimi, çok sayıda yeni buluş ve ürünlerin çok hızlı bir şekilde gelişmesiyle artmaktadır ve günümüzde, biyobazlı sistemler geleneksel petrokimyasal poliüretan sistemlerine kıyasla çevresel avantajlar sunmaktadır. Artan biyo içeriği ile poliüretan sistemleri formüle etmek için hala yoğun araştırmalara ihtiyaç vardır. Bu çalışmalar poliüretanların maliyetini azaltmaya, mukavemetini ve çevre dostu özelliğini

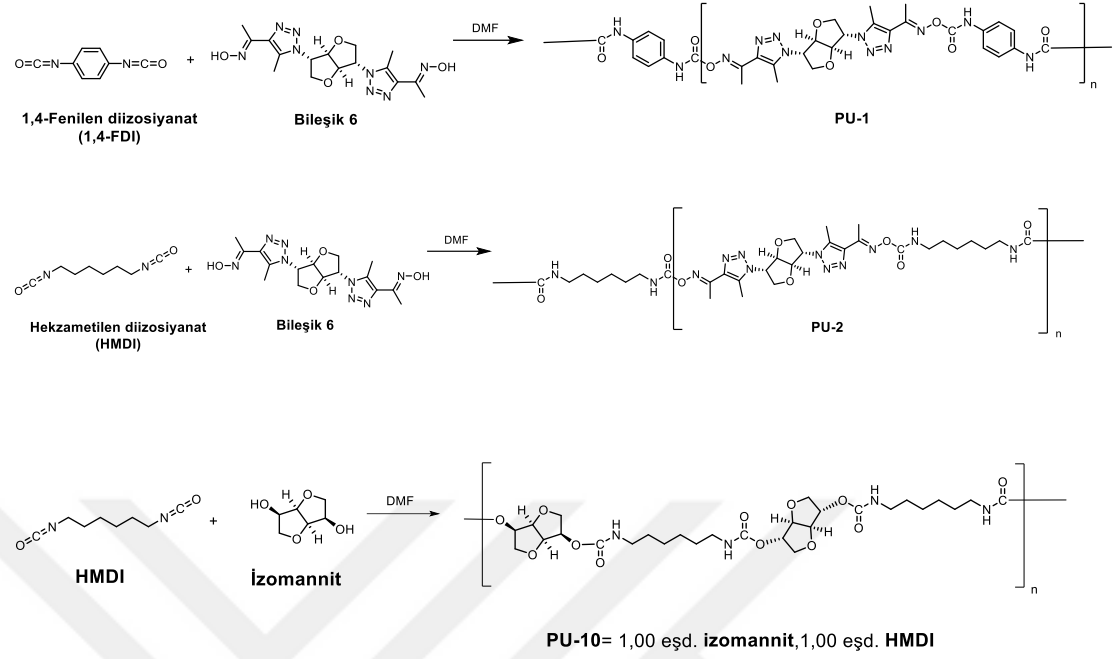
arttırmaya yardımcı olması için lignin gibi malzemelerin polimerin bileşimine katılması üzerindedir. Soya yağı, sorbitol, hekzitol gibi biyolojik kaynaklardan elde edilen maddeler de yeşil poliüretanların üretiminde kullanılmaktadır. Poliüretan malzemelerin bazıları doku mühendisliği, ortopedik implantlar, transdermal yamalar, ilaç salınım taşıyıcıları gibi biyomedikal uygulamaları bulunmaktadır[7-9].



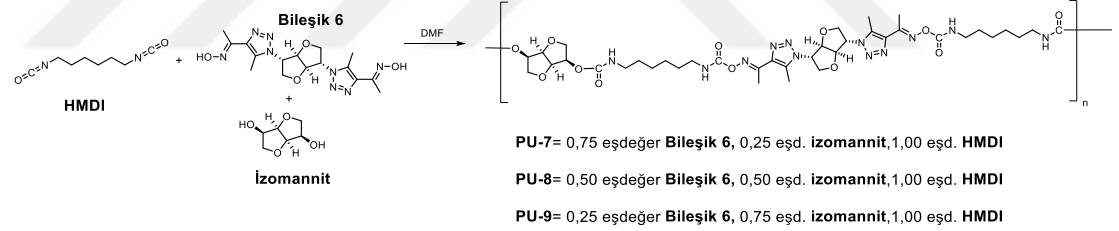
Şekil 1.1. Diol kaynağı olarak izomannitten (1) 1,2,3-triazol dioksim (6) türevinin eldesi

Çalışmamızda, biyoyenilenebilir olarak bilinen mannoz şekerinden üretilen ve ticari olarak satılan izomannit (1) bileşiği, tosilleme (3), azitleme (4), triazol halkasının oluşturulması (5) ve oksim basamağı olmak üzere 4 basamaklı kimyasal sentez yoluyla bis-(triazol oksim) (6) molekülüne dönüştürüldü (Şekil 1.1). Diol yapısındaki ürün, 1,4-fenilendiizosiyanat ve 1,6-heksametilendiizosiyanat yardımıyla ayrı ayrı tepkimeye sokularak, literatürde örneği bulunmayan poliüretanlar elde edildi. Ayrıca farklı oranlarda izomannit (1) ve bis-(triazol oksim) (6) kullanılarak elde edilen diol karışımlarından sentezlenen yeni poliüretanların (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3) ¹H ve ¹³C NMR, FTIR gibi modern yöntemlerle yapı tayinleri yapıldıktan sonra, fiziksel özelliklerinde oluşan

değişimleri de TGA, DSC, GPC, SEM gibi yöntemler kullanılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.



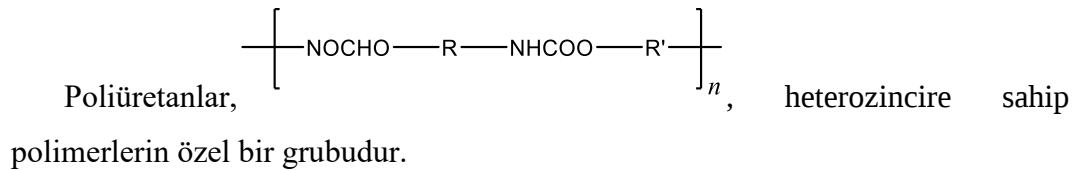
Şekil 1.2. İki bileşenli poliüretanların sentezi



Şekil 1.3. Üç bileşenli poliüretanların sentezinin genel gösterilişi

2.GENEL BİLGİLER

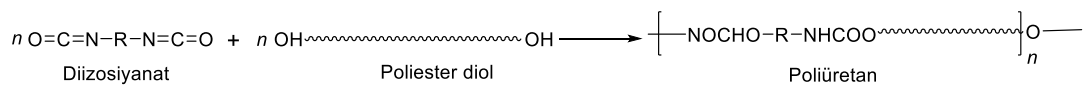
2.1. Poliüretanlar



Üretan grupları (-NH-COO-) karbamik asit (R-NH-COOH) esterleridir. Üretan gruplarının çok farklı sentez yöntemleri bulunmakla birlikte, en önemli yöntemlerden biri izosiyanat ve alkol ile olan tepkimesidir[2, 5, 10-12].



İlk üreteran sentezini 1849 yılının başlarında Wurtz yapmıştır. İlk poliüretan ise, 1937’de Almanya’da I.G. Farbenindustrie’de Dr. Otto Bayer tarafından diizosiyanat ile iki uç hidroksil grubuna sahip poliester ile tepkimesi yoluyla sentezlenmiştir[4, 10, 12, 13].

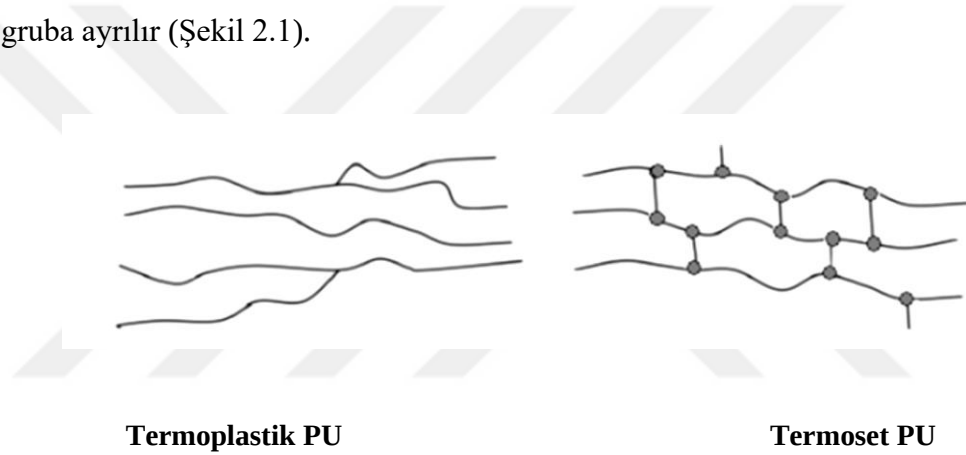


Aslında, Bayer poliüretan elde ederek makromoleküler bileşikler için yeni bir sentez yöntemi de keşfetmiştir. Polikondensasyon tepkimesinin özel bir türü olan polikatılma tepkimesinin ürünü sadece polimerdir. Klasik polikondensasyon sınıfına ait tepkimelerde polikondensasyon sonunda polimer ve su, alkol vb. gibi küçük molekül ağırlıklı bileşikler oluşur. Polikatılma tepkimelerinde ürünün sadece polimer olması, özellikle sonuç makromoleküler bileşiğin morfolojisi ve sağlığı büyük bir teknolojik öneme sahiptir[10, 14].

Plastiklerin önemli bir sınıfı olan PULAR, esnek ve esnek olmayan köpükler, dayanıklı elastomerler ve yüksek performanslı yapıştırıcılar, sentetik fiberler, contalar, doku mühendisliğinde, halıların alt kısımları ve sert plastik üretiminde kullanılırlar[10, 15-22].

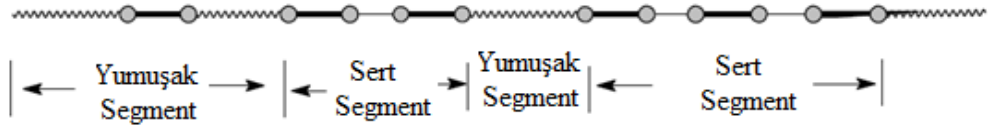
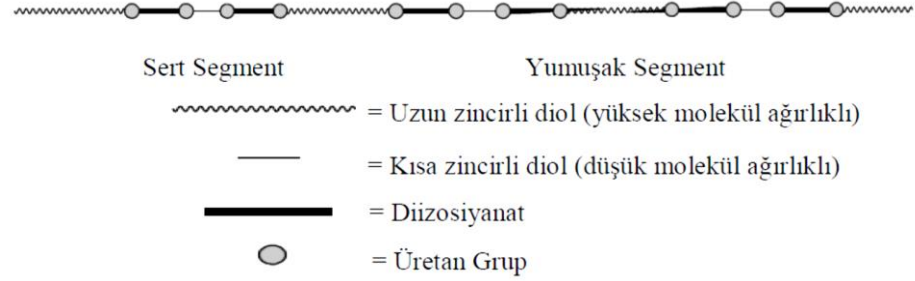
2.1.1. Poliüretanların Sınıflandırılması: Termoplastik ya da Termoset

PULARın özellikleri, uygun yapı taşlarını seçilerek biyo-kimlik, biyo-uyumluluk ve biyo-bozunabilirlik gibi özel fiziksel-mekanik davranış ve özellikleri olan bir malzeme elde etmek için uyarlanabilir. PULARın tüm bu özellikleri, polimerin bileşimine büyük ölçüde bağlıdır ve polimerin kompozisyona dayanarak, PULAR termoplastik ve termoset olmak üzere iki ana gruba ayrılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Termoplastik ve termoset poliüretanların yapıları

Termoplastik PULAR, sert segment (SS) ve yumuşak segmentten (YS) oluşan lineer ve esnek zincirlere sahip elastomerlerdir (Şekil 2.2). SS genellikle bir diizosiyanat ve bir zincir genişletici (genellikle düşük moleküler ağırlıklı bir diamine veya diol) birleştirir. SS'de kullanılan en yaygın bileşikler, 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve 1,4-bütandiol veya 1,2-etilen diaminidir[12, 14].

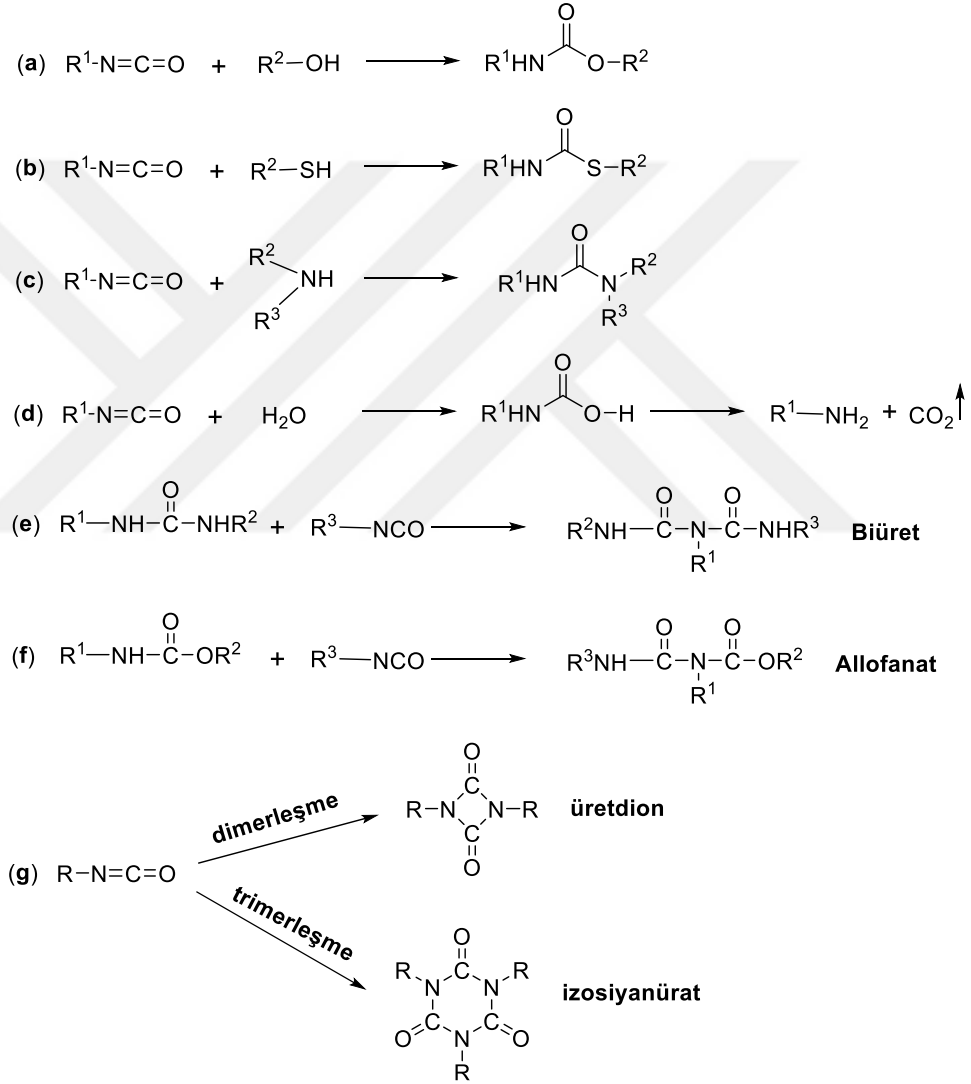


Şekil 2.2. Poliüretanların yapılarındaki yumuşak segment ve sert segmentler

YS genellikle bir polioldür (polyester, polieter, polikarbonat, vb.). YS genellikle elastomerik özellikler sağlayan düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahipken, SS tipik olarak malzemeye mekanik mukavemet sağlayan yüksek bir T_g değeri sunar. Segmentler arasındaki bu fark, bir PU'nın fiziksel özelliklerini ve biyouyumluluk gibi özelliklerde etkisini açıklamak için oldukça önemlidir. HS ve SS, ilgili alanlara ayrılma eğilimindedir. Ayrılma derecesi, her iki bölümün bileşimine ve molekül ağırlığına bağlıdır. Sert ve yumuşak segmentler arasındaki termodinamik karışmazlık, faz ayrışmasını indükler ve bu bölünmüş blok kopolimerlerde iki fazlı bir morfoloji oluşturur. Parçalı poliüretanlarda faz ayrımı, malzemenin özelliklerini etkileyen önemli bir olgudur.

2.1.2. Poliüretanların sentezi: Üretan grubunun oluşumu

PULARIN sentezi için klasik yöntem bir diizosiyanat ile bir diol ya da poliol grubunun hidroksil grubu arasında polikatılma tepkimesidir. Tek fonksiyonlu alkol, amin, tiyol vb ile karşılaştırıldığında, izosiyanat gruplarının kimyasının kendi kendine katılma ve trans-kondensasyon tepkimelerinden dolayı daha kompleks olduğu düşünülebilir. Poliüretan kimyasında kullanılan bazı genel tepkimeler Şekil 2.4'te gösterilmiştir[12-14, 16].



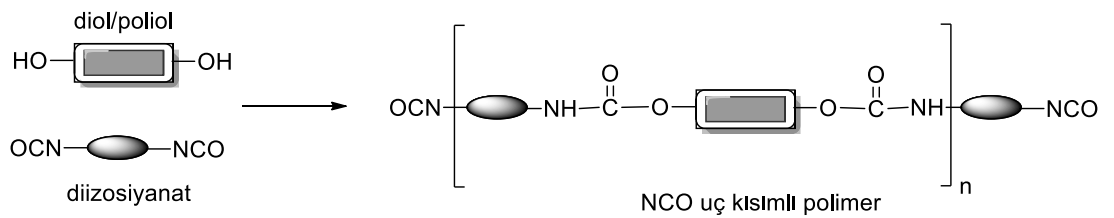
Şekil 2.4. Poliüretan kimyasında bazı genel tepkimeler

Alkolün hidroksil grubunun izosiyanatın elektrofilik karbonuna nükleofilik saldırısı üretanı (a) oluşturur; tiyol ile tiyoüretan (b), amin ile de bir üre (c) meydana gelir. Su (d) ile tepkimede ise kararsız karbamik asit, karbondioksit ve

primer amine parçalanır. Bu son tepkime Puların sentezi sırasında ortamda su bulunduğu zaman üre bağlarının oluşumuna neden olabilir. Ayrıca, üretan ya da üre fonksiyonel grupları gibi reaktif hidrojen-içeren bileşikler de izosiyanat ile tepkimeye girerek sırasıyla biüret (e), ya da allofanat (f) yan ürünleri oluşturur. Önceki tepkimelere ek olarak, izosiyanatlar kullanılan katalizöre bağlı olarak homodimerizasyon ya da homotrimerizasyon (g) tepkimeleri de gerçekleşebilir[12-14, 16].

Polimerlerin başlangıç maddesi olarak biyomoleküllerin kullanımına ilgi, son yıllarda oldukça fazla miktarda artmıştır. Yenilenebilir bazlı PU blokları, fosil yakıtı bazlı hammaddelere alternatif olarak daha sürdürülebilir şekerlerden, yağ asitlerinden, amino asitlerden vb. geliştirilmiştir. Puların öncülleri arasında en çok kullanılan biyomoleküller, çoklu fonksiyonel grupları, değişik stereokimyası ve büyük miktarlarda ($\sim 10^{14}$ kg/yıl) yenilenebilir kaynaklardan üretimi ile karbohidratlardır [14].

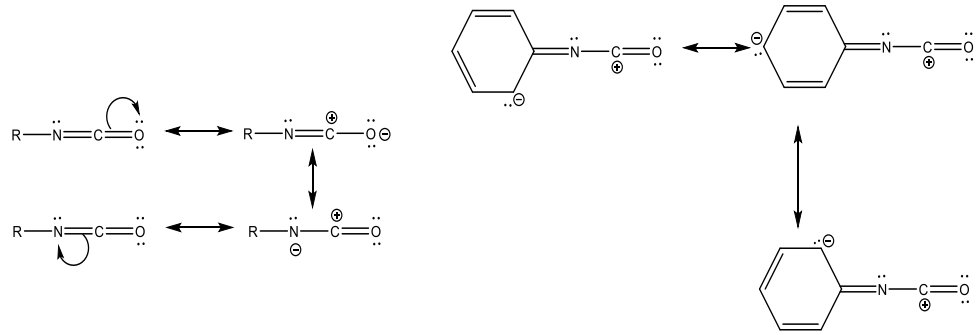
Poliüretan sentezinde kullanılan ana bileşenler, polioller, izosiyanatlar ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Ayrıca, sentez sırasında çözücü, çapraz bağlama ajanı ve katalizör gibi malzemeler de seçimli olarak kullanılabilir. Üretan grubu, alkol ve izosiyanat grupları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşur. Böylece, poliüretan da iki veya daha fazla hidroksil grubu taşıyan diol veya poliol ile iki veya daha fazla izosiyanat grup taşıyan diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu oluşur. Poliüretan reaksiyonu Şekil 2.5'te verilmiştir [25].



Şekil 2.5. Poliüretanların sentezinin genel gösterimi

2.1.3. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar PUların sentezi için ana bileşenlerdendir. Her molekülde iki ya da daha fazla $-NCO$ grubunu içeren di- ya da polifonksiyonel izosiyanatlar da mevcuttur. İzosiyanatlar alifatik, sikloalifatik, polisiklik ya da aromatik şekillerde bulunabilir. Genel olarak kullanılan bazı izosiyanat örnekleri Şekil 2.6'da verilmiştir. Aromatik yapıli izosiyanatlar, diğler iki gruba göre daha aktif olmaları ve ticari olarak daha kolay bulunabilmelerinden dolayı en önemli grubu oluşturlar. Son üründe ışık haslığı yüksek poliüretanlar elde etmek isteniyorsa alifatik izosiyanatlar kullanılmalıdır. İzosiyanat grubu, $R-N=C=O$ olarak kümüle edilmiş çift bağ dizisini taşır; izosiyanatın reaktivitesi, karbon atomunun pozitif karakteriyle yönetilir, nükleofiller tarafından saldırıya ve elektrofillerle oksijen ve azota karşı hassastır (Tablo 2.1). İzosiyanat grupların yüklü yapısı birkaç şekilde gösterilebilir [11-14, 25]. Rezonans yapılarında karbon atomu üzerindeki pozitif yük Şekil 2.6'da açıkça görölmektedir. Diğler taraftan, negatif yük, oksijen atomuna, azot atomuna ve eğer R aromatik grup ise R grubuna delokalize olabilir. Bu da bize aromatik izosiyanatların alifatik izosiyanatlardan aktif olma nedenini açıklamaktadır [11, 25].



Şekil 2.6. İzosiyanat ve aromatik izosiyanatta rezonans

Tablo 2.1. Ticari olarak kullanılan bazı diizosiyanatlar

Diizosiyanat	Molekül Yapısı
4,4'-Metilendifenil diizosiyanat (MDI)	
2,4- ve 2,6-Toluen diizosiyanat (TDI)	
1,5-Naftalin diizosiyanat (NDI)	
1,6-Hekzametilen diizosiyanat (HDI ya da HMDI)	
4,4'-Disikloheksilmetan diizosiyanat (H ₁₂ MDI)	
3-İzosiyanatometil-3,5,5-trimetilsikloheksil izosiyanat (İzofoforon diizosiyanat, IPDI)	
<i>p</i> -Fenilen diizosiyanat	
1,4-Sikloheksil diizosiyanat	
L-lizin diizosiyanatın metil veya etil esteri EELDI (R=Et) MELDI (R=Me)	
dimer yağ asidi bazlı diizosiyanat DDI	

2.1.4. Polioller

Polioller, poliüretanın en geniş kapsamlı hammadde grubudur. En yaygın kullanılan glikolik bileşikler polieter ve poliester tipinde olan bileşiklerdir.

Polieterler: Poliüretanların hazırlanmasında kullanılan en önemli polihidroksi bileşikleridir. Bu amaçla düzenlenmiş ilk polieter, tetrahidrofurandan oluşturulan poli(oksitetrametilen) glikol'dür. Günümüzde, flexible (esnek) poliüretan köpüklerin üretimi için kullanılan polieterlerin çoğu propilen oksit ve/veya etilen oksitten üretilmektedir. Ayrıca bu amaca yönelik olarak polieter üretiminde, gliserin, trimetilol propan, 1,2,6-hekzantriol, pentaeritritol, sorbitol gibi pek çok tipte di- ve tri-polioller kullanılmaktadır.

Poliesterler: Polieterlerle karşılaştırıldığında ışığa ve ısıya karşı dayanıklılık gösterirler. Bunlardan oluşmuş poliüretanlar lak ve kaplama malzemeleri için kullanılır. Sıklıkla kullanılan poliollerler; etilen glikol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hekzandiol, dietilen glikol, gliserin, trimetilol propan, hekzantrioldür. Dikarboksilik asit veya anhidritleri; adipik asit, ftalik anhidrit ve izoftalik asittir [25]. Tipik olarak kullanılan polioller Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Tipik yumuşak segment poliölünün kimyasal yapıları

Poliöl	Kısaltması	Kimyasal Yapısı
Polieten oksit	PEO	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Polipropilen oksit	PPO	$\text{HO}-(\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Politetrametilen oksit	PTMO	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Poliizobutilen	PIB	$\text{HO}-(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2)_n\text{OH}$
1,4-Polibütandien diol	PBD	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{OH}$
Polieten adipat	PEA	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\right]_n\text{OH}$
Politetrametilen adipat	PTMA	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\right]_n\text{OH}$
Polikaprolakton	PCL	$\text{HO}-\left[(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\right]_n\text{OH}$
Polidimetilsiloksan	PDMS	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\left(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}\right)_n\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$

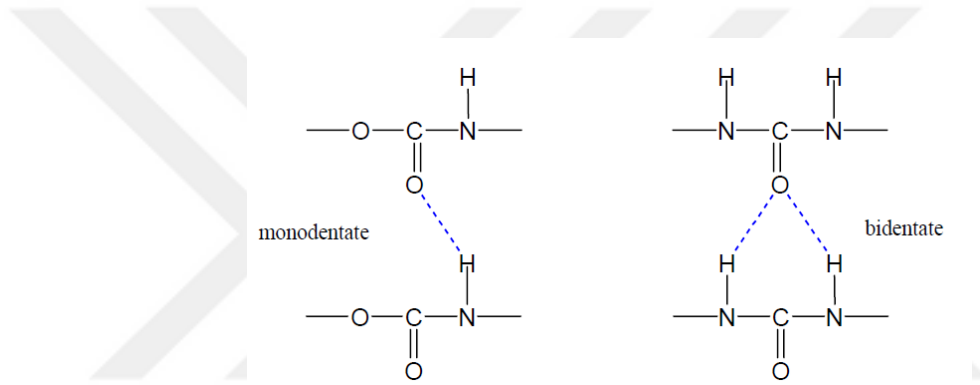
2.1.5. Zincir Uzaticılar

Poliüretan sentezinde poliöl ve izosiyanatların yanında düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminler zincir uzatıcı olarak önemli bir role sahiptirler. Zincir uzatıcı kullanılmayarak yapılan poliüretan, genellikle çok düşük fiziksel özelliklere sahip olmakta ve sıklıkla mikrofaz ayırımı gözlenmemektedir. Senteze zincir uzatıcının katılması ile sert kısım uzunluğu artmakta, bu da sert kısım ayırımına izin vermektedir. Bunun sonucunda modülüs ve sert kısım geçiş sıcaklığının artması ile mükemmel mekanik özelliklerin oluşması sağlanmaktadır. Poliöl ve zincir uzatıcı arasındaki oran değiştirilerek, poliüretanın formu sert ve gevrek bir hale veya yumuşak bir elastomer haline sokulabilir. Tablo 2.3'te örnekleri verilen poliüretan zincir uzatıcılar iki sınıfa ayrılabilir;

-Aromatik diol/diamin

-Alifatik diol/diamin

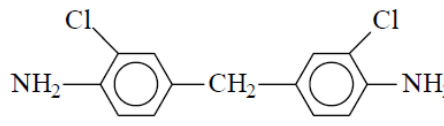
Genellikle alifatik diol veya diaminler ile elde edilen poliüretan, aromatik zincir uzatıcılarla elde edilenlerden daha yumuşaktır. Diamin zincir uzatıcılar, diol zincir uzatıcılardan daha aktif olup, diaminlerle üretilen polimerler eşdeğer diol zincir uzatıcılarla hazırlanmış polimerlerden daha üstün özelliklere sahip olmaktadır. Bunun sebebi sert kısmın (üre zinciri) hidrojen bağı yoğunluğunun daha fazla olmasıdır ki bu da yüksek T_g ve yüksek termal dayanımı sağlamaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Üretan ve üre zincirlerinin moleküller arası hidrojen bağları

Ancak, aynı sebepten dolayı, diamin zincir uzatıcılarla yapılmış poliüretanlar yaygın olarak kullanılan çözücüler içinde daha az çözünürler. Bu da eritme proseslerini zorlaştırır. Ayrıca, elektron delokalizasyonundan dolayı, aromatik zincir uzatıcıların aktifliği alifatiklerden daha düşüktür[25].

Tablo 2.3. Poliüretan zincir uzatıcılarının kimyasal yapıları

Zincir Uzatıcı	Yapısı
1,4-Bütandiol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
1,6-Hexandiol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Etilen glikol	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Etilen diamin	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$
4,4'-Metilen bis(2-kloroanilin)	

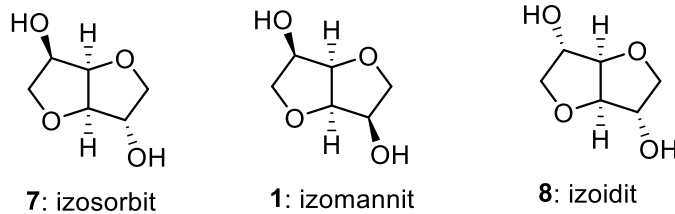
2.2. Karbohidrat Türevi Poliüretanlar

PULARIN büyük bir kısmı petrol türevlerinden elde edilir, fakat günümüzde biyoyenilenebilir poliollerin kullanımında büyük bir artış vardır. Ancak, biyoyenilenebilir poliizosiyanatların kullanımında ise bu artış oldukça küçüktür[20]. Karbohidratlar ve polisakkaritler sürdürülebilir kimya temelinde polimerlerin sentezine çok ilgi çekici maddelerdir. Bitkiler ve mikroorganizmalar tarafından her yıl geniş miktarda üretilmekte ve tarımsal atıklardan da elde edilebilmektedirler[26-28]. Ek olarak, çok zengin yapısal ve sterokimyasal çeşitliliğe sahiptirler. Ancak, ne yazık ki, monomer olarak şekerlerin kullanılması yapılarındaki işlevsel grupların çokluğu sebebiyle kolay değildir, koruyucu gruplarının takılması ve çıkarılması gibi ekstra tepkimelere ihtiyaç duyulmaktadır[26, 27]. Karbohidratlar ve bitkisel yağlar petrol türevi öncül maddelerin yerini almaya başlamıştır. Poliüretan ve poliüre köpüklerde başlıca karbohidratlar olmak üzere yenilenebilir kaynakların kullanılmasının kopma dayanımı ve alev direncinde artış ve biyobozunabilirlikte iyileşme gibi avantajları vardır[22, 29].

Dioller ve diizosiyanatlar arasındaki polikondensasyon reaksiyonunun sınırlamalarına rağmen [m,n]-poliüretanlar (aynı zamanda [AA, BB]-poliüretanlar

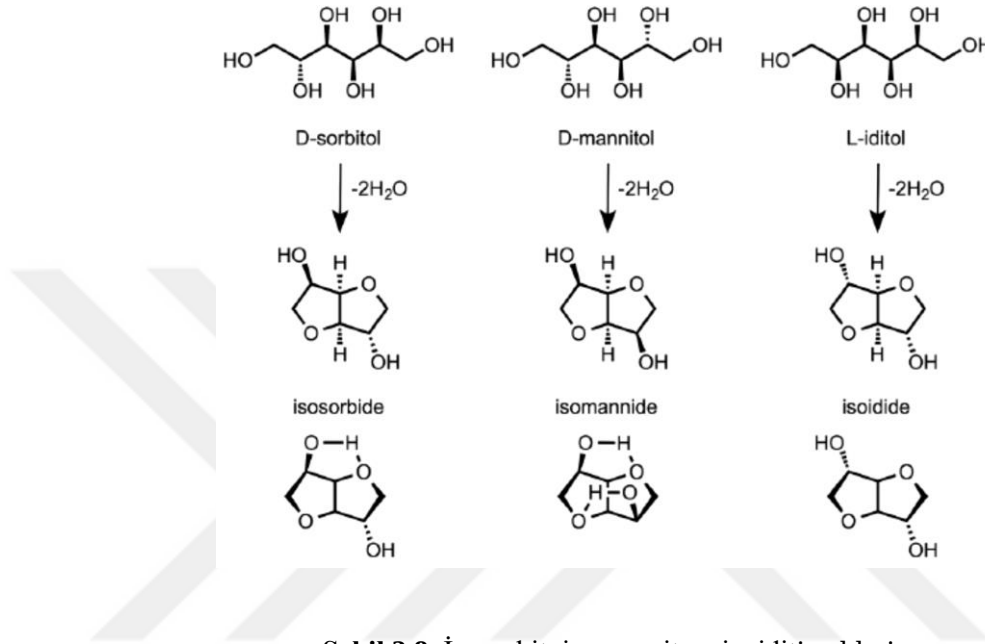
olarak da adlandırılır) bu tip polimerizasyon karbonhidrat türevli monomerlere yaygın olarak uygulanmıştır. İki reaktif hidroksil grubuna sahip seçici olarak korunan çeşitli şekerler, diizosiyanatlarla reaksiyona giren diol monomerler olarak kullanılmıştır. Daha yaygın kullanılan diizosiyanatlar, 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HMDI) ve 4,4'-difenilmetan diizosiyanattır (MDI) (Tablo 2.1). Bu iki işlevli monomerlerdeki her iki izosiyanat grubu da aynı reaktiviteye sahiptir. Bununla birlikte, bazı diizosiyanatlar, her bir izosiyanat grubu için farklı bir reaktivite sergiler. Örneğin, L-lizin diizosiyanatın metil veya etil esterleri (sırasıyla MELDI veya EELDI), amino asit L-lizinden türetilen biyokütle bazlı moleküllerdir. Asimetrik alifatik yapı, amorf bir yapıya sahip PULARın oluşumunu kolaylaştırabilir. MELDI veya EELDI'nin izosiyanat gruplarından biri, α -NCO, bir ikincil karbon atomuna bağlanırken, ϵ -NCO bir birincil karbon atomuna bağlanır. α -İzosiyanat grubu, ikincil karbona bağlı ester grubundan sterik engellemeye neden olabilmektedir. Diğer taraftan, bu bitişik karboksil grubu, izosiyanat karbon atomunda artırılmış bir pozitif yükü indükleyen ve reaktivitesini artıran elektron çeken bir karaktere sahiptir. Bu iki faktörün kombine etkisi, genel reaktiviteyi belirlemektedir.

PULARın sentezinde en çok kullanılan karbohidrat polioller 1,4;3,6-dianhidro şeker bileşikleridir. En bilineni, biyokaynaklı öncül bir madde olan ve dünyada yaklaşık yıllık 1 milyon ton üretime sahip olan sorbitol ile onun dehidratasyonu ile üretilen izosorbittir (7). Benzer yapıdaki diğer bir öncül madde izomannit (1) de mannitolden kolaylıkla elde edilebilmekle birlikte izoidit (8) eldesi ise oldukça azdır. Sertliği ve termal kararlılığı nedeniyle bu moleküller termoplastiklerin eldesinde kullanılmaktadır[20, 22].



1,4;3,6-Dianhydro-D-mannitol (izomannit) endüstriyel olarak D-mannozun hidrojenasyonu ve asidik dehidratasyonu yoluyla elde dilmektedir (Şekil 2.8.). D-

glukozdan elde edilen izosorbit, hem eldesinin kolay oluşu hem de stereokimyasının uygunluğu sebebiyle dünyadaki polimer üretimlerinde en fazla kullanılan anhidroşeker olarak kullanılmaktadır.[22, 30]. Anhidroşekerler genellikle doku mühendisliğinde kullanılan biyomalzemelerin üretiminde kullanılmaktadır[31].

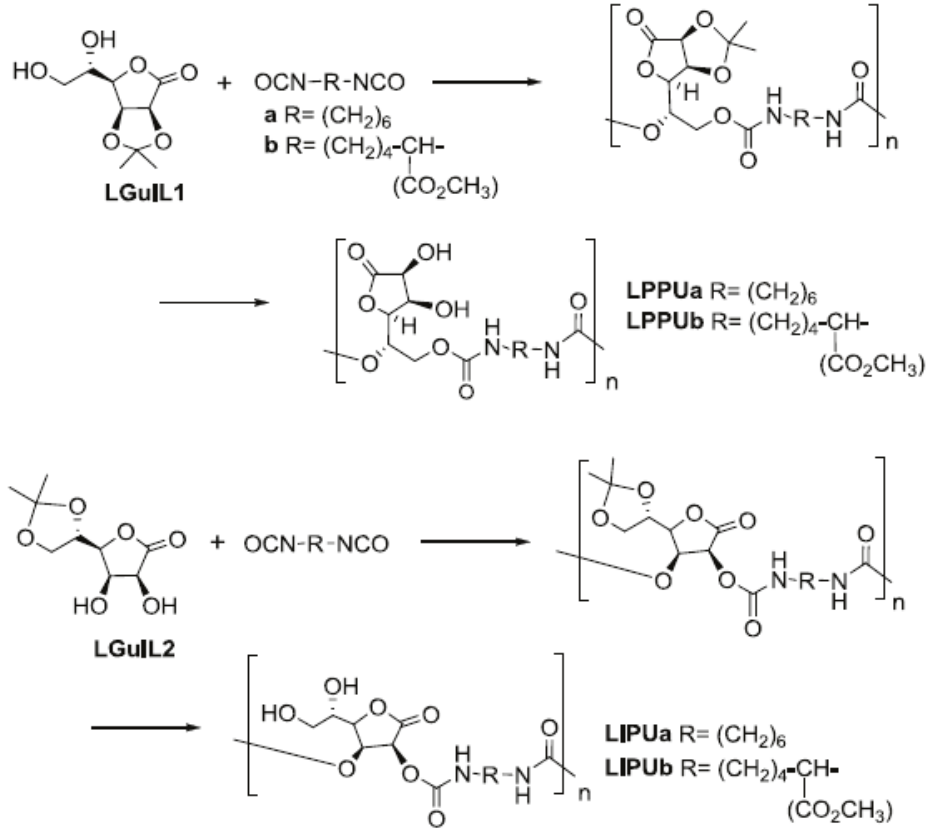


Şekil 2.8. İzosorbit, izomannit ve izoiditin eldesi

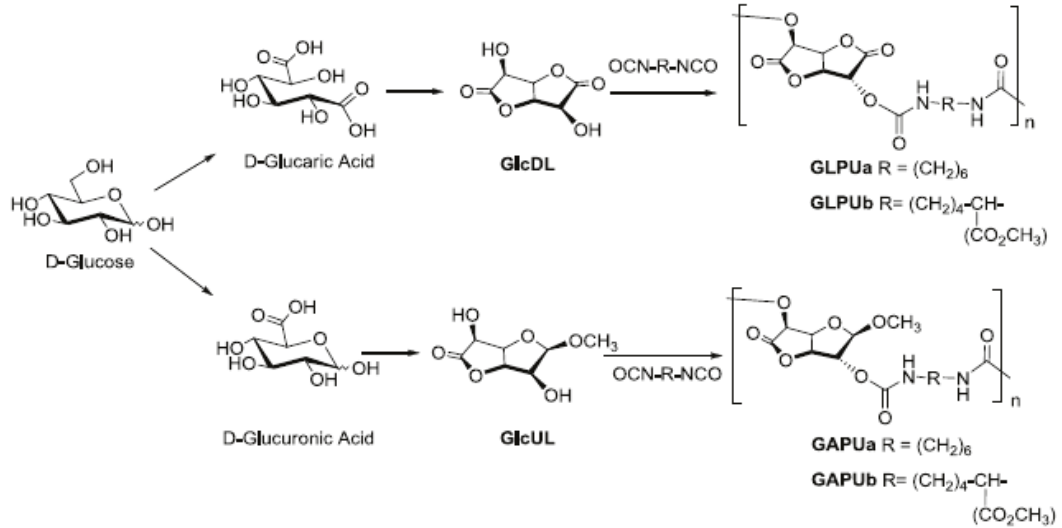
Diğer yaygın olarak kullanılan biyokütle bazlı diizosiyanatlar, simetrik dimer yağ asidi bazlı diizosiyanat (DDI) ve halkalı izoforon diizosiyanattır (IPDI). DDI, C36 dimer yağ asitlerinden (C18 doymamış yağ asitlerinin dimerizasyon ürünleri) elde edilir. Olası moleküler yapısı, Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Bu diizosiyanat, yüksek UV stabilitesinin yanı sıra yüksek polar olmayan karakter ve esneklik avantajına sahiptir. Öte yandan, IPDI, benzer reaktiviteye sahip iki stereoizomer, *cis*- ve *trans*- olarak bulunmaktadır. Yapısındaki bozulmaların olmaması nedeniyle, IPDI, UV ışığı ile aşınmaya ve bozulmaya karşı dirençlidir ve boya veya vernikler gibi PU bazlı kaplama formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır[14].

Alifatik diizosiyanat HMDI (**a**) ve lizin türevi diizosiyanat MELDI (**b**) karbonhidrat türevli PULARın öncüleri olarak kullanılmıştır. Böylelikle, Yamanaka ve Hashimoto 2002'de, diol monomer olarak kısmen korunmuş L-gulonolakton

türevleri LGuLL1 ve LGuLL2 kullanılarak, polimer lakton gruplarıyla (LPPU) veya polimer zincirine (LIPU) dahil edilmiş bu tür gruplarla PÜleri hazırlamıştır (Şekil 2.9). LPPUa, **b** ve LIPUa'nın **b**'nin hidrolitik stabilitesi çalışılmış ve PU analogları GLPUa ve GAPUa ile karşılaştırılmıştır (Şekil 2.10)[32].



Şekil 2.9. L-Gulonolakton türevlerinden poliüretanların eldesi



Şekil 2.10. Glukarik ve glukuronik asitlerden poliüretan türevleri

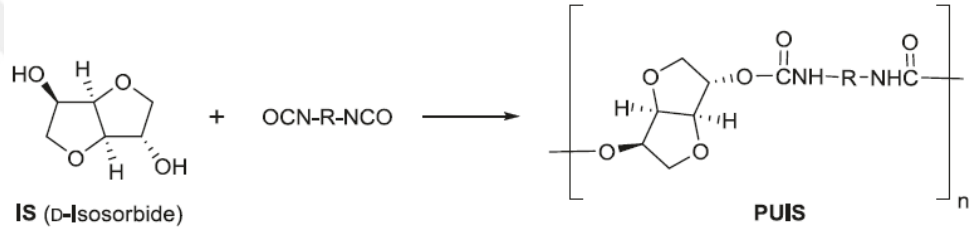
Bu PULAR daha önce glukarik veya glukuronik asitlerden, ilgili laktonlar GlcDL veya GlcUL ve aynı diizosiyanatlar arasındaki tepkimlerle sentezlenmişlerdir[33-37]. Lakton halkası polimerin ana zincirine sokulduğunda arttırılmış bir hidrolizlenebilirlik gözlenmiş ve bu durum, üretan kısmının kırılmasının ardından laktonun halka açılma mekanizması ile açıklanmıştır[14, 34].

PULARın sert segmenti, diizosiyanatın yapısı ve hidrojen bağı veya moleküler etkileşimler yoluyla çekicilik ile sınırlı değildir. Biyo-temelli bisiklik dioller izosorbit ve izomannid (sırasıyla, sorbitol ve mannitolün 1,4: 3,6-dianhidriti) sert yapıları nedeniyle sert bir segment olarak işlev görmekte [22, 38] ve böylece, izosorbit sertliği ısıya, UV ışınlarına ve kimyasallara karşı direnci artırmakta, üretilen malzemelere mükemmel optik ve mekanik özellikler sağlamaktadır[14].

İzosorbit, iki kaynaşık eter halkasına bağlanan iki *endo*- veya *ekso*-yönelimine sahip iki hidroksil grubuna sahiptir ve *ekso*-yönelimli hidroksil grubu, alkilasyon veya asilasyon reaksiyonlarına karşı daha erişilebilirdir (Şekil 2.8). Tersine, *endo*-OH grubu, komşu tetrahidrofuran halkasının oksijeniyle molekül içi H-bağlanmasında rol oynar. Sterik engellemeye rağmen, bu molekül içi hidrojen

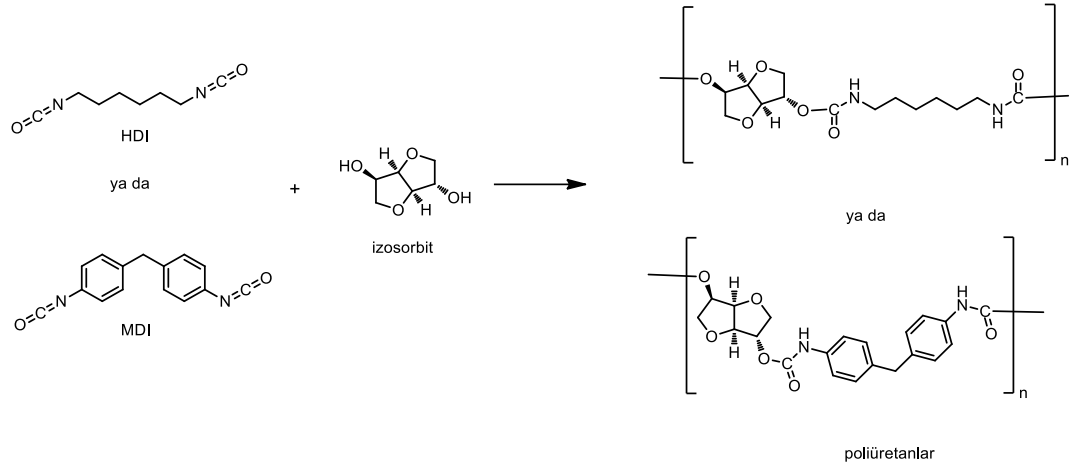
bağı, *endo*-hidroksil grubunu elektronik olarak yönlendirilmiş reaksiyonlarda tercih edilen bir reaktif merkez yapar[39, 40].

Monomer olarak 1,4: 3,6-dianhidroalditoller kullanılarak doğrusal PUların sentezi 1984 yılında Dirlikov ve Schneider tarafından patentlenmiştir[41] ve bu tip PUlar üzerindeki ilk çalışmadan kısa bir süre sonra yenileri ortaya çıkmıştır[42] ve daha sonra 1990'larda devam etmiştir[43]. Orijinal patentli prosedürle uyumlu olarak, dianhidroalditoller (tek başına veya bir ikinci diol ile birlikte) çeşitli diizosiyanatlarla, dibütilkalay laurat [44, 45] veya *n*-bütilkalay oksit katalizörleri kullanılarak PUIS gibi PUları elde etmek için polimerleştirilmiştir[46](Şekil 2.11).

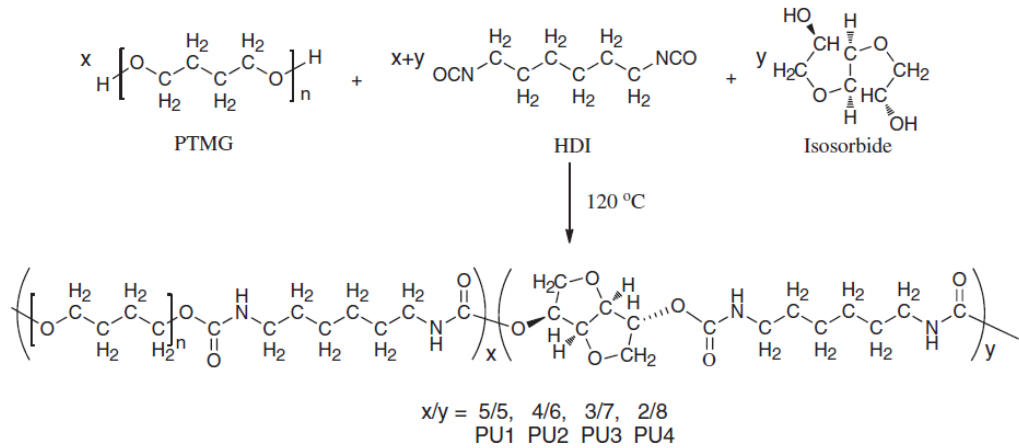


Şekil 2.11. D-İzosorbitten PU eldesinin genel gösterimi

Literatürde genellikle, ucuz ve endüstriyel bir ürün olması sebebiyle izosorbit türevi poliüretan bileşiklerine diğer türevlerden daha çok rastlanmaktadır[27, 47, 48]. Marin ve çalışma arkadaşları tarafından, diol kaynağı olarak sadece izosorbitin HDI ve MDI ile lineer poliüretanların sentezi bildirilmiştir. Elde edilen poliüretanların fiziksel ve kimyasal özellikleri de incelenmiştir[27].

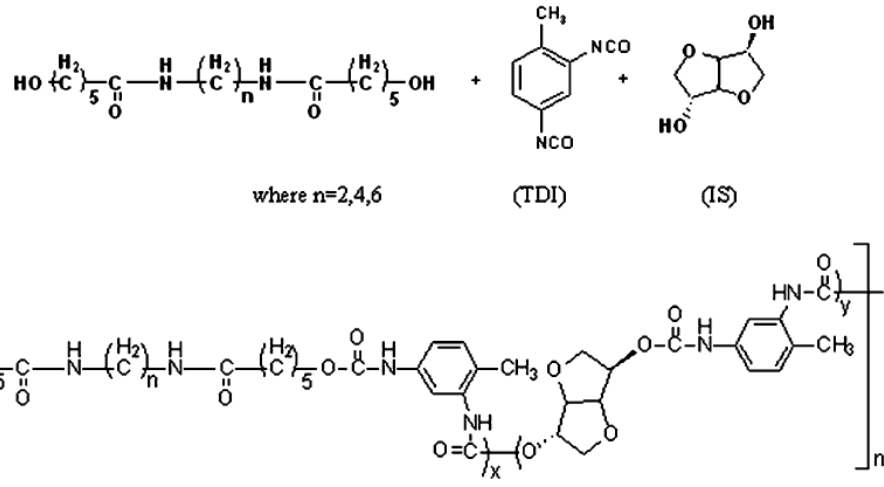


Hekzametilen diizosiyanat (HDI) ile diol olarak farklı oranlarda izosorbit ve poli(tetrametilen glikol) (PTMG) ün katalizörsüz polimerleşme tepkimesi yoluyla yüksek esnekliğe sahip poliüretanlar hazırlandığı bildirilmiştir. Elde edilen poliüretanın camsı geçiş sıcaklığının $-47,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunması, elde edilen termoplastik poliüretan elastomerin sadece mükemmel gerilme-deformasyon özelliklerine sahip olmadığını, ayrıca üstün esneklik özelliklerine de sahip olduğunu göstermektedir. Yapılan biyoyumluluk hücre çalışmaları sonucunda, bu poliüretanların biyomedikal malzeme olarak da kullanılabileceğini göstermektedir[48].

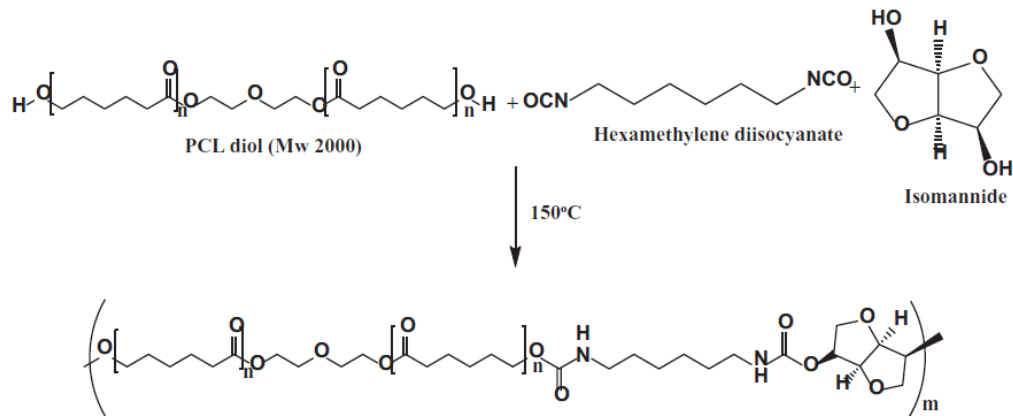


Benzer şekilde, izosorbit bileşiği ile birlikte diol kaynağı olarak [*N,N'*-etan-1,2-diil bis(6-hidroksi hekzanamit), *N,N'*-bütan-1,4-diil bis(6-hidroksi hekzanamit) ve *N,N'*-hekzan-1,6-diil bis(6-hidroksi hekzanamit) bileşikleri

toluendiizosiyanat ile poliüretanların yeni bir sınıfı elde edildiği rapor edilmiştir. Elde edilen poliüretanların termal ve optik özellikleri de incelenmiştir[47].

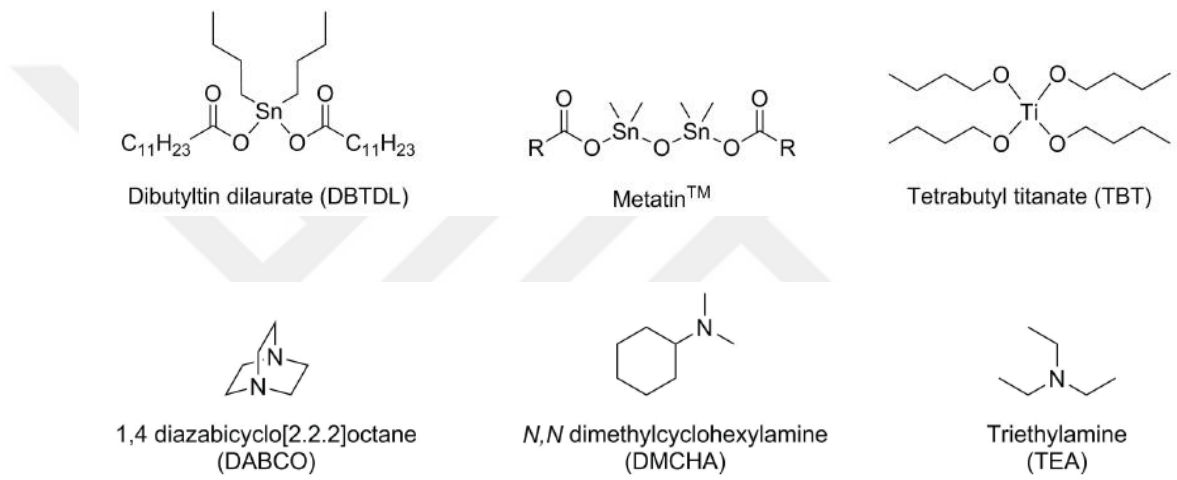


Proje çalışmamızda çalışmamızda, literatürde izosorbite göre daha az çalışılmış olan izomannit bileşiği başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. İzomannit türevi PU olarak sadece bis(4-izosiyanatofenil)metan (MDI) ve 1,6-diizosiyanatohekzan (HDI) ile lineer polimerizasyonu ve fiziksel özellikleri literatürde mevcuttur[21, 41].



Klasik yöntemle şeker bazlı PULARın hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan çözücülerin çoğu *N,N*-dimetilformamit (DMF)[32], *N,N*-dimetilasetamit (DMAc)[44], tetrahidrofuran (THF)[49] ve daha az ölçüde bütanon [50], dimetilsülfoksit (DMSO) ve heksametilfosforamit (HMPA) olarak

raporlanmıştır[51]. Polimerleşme tepkimesini katalizleyebilen en yaygın olarak kullanılan metal katalizör ise organokalay katalizörü olan dibütilkalay dilaurattır. (DBTDL, Şekil 2.12)[52]. Bu amaçla kullanılan diğer metal katalizörleri, MetatinTM adıyla tescil edilmiş ticari kalay merkaptit esterleri [28] ve tetrabütil titanattır (TBT)[53]. Tersiyer aminler de polimerleşme sürecini hızlandırabilir ve aralarında en çok tercih edilen katalizörler 1,4-diazabisiklo [2.2.2] oktan (DABCO)[54] ve N,N-dimetilsikloheksilamindir (DMCHA)[55]. Segmentlenmiş ve çapraz bağlı PU hazırlanmasında trietilamin (TEA) yardımcı katalizör olarak tercih edilmektedir.



Şekil 2.12. Diizosiyanat bazlı polimerleşme yoluyla Puların sentezi için katalizörler

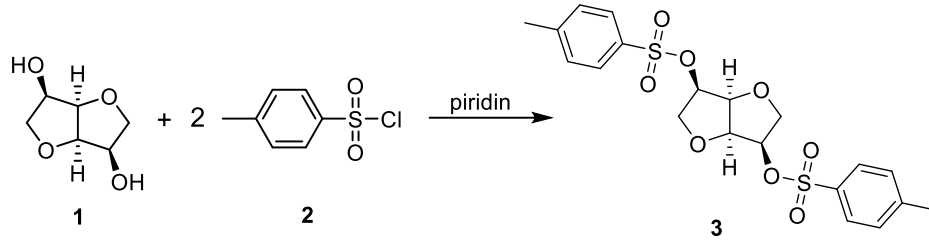
3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Genel Yöntemler

Bileşiklerin erime noktaları, BI 9200 Branstead Electrothermal erime noktası tayin cihazında açık kapiler tüp kullanılarak belirlendi ve düzeltilme yapılmadı. IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi ile KBr disk yöntemi kullanılarak alındı. Optik çevirme açıları, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Rudolph Research Analytical Autopol II otomatik polarimetre ile 0,5 dm tüpte verilen sıcaklıklarda ölçüldü. ^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR (100 MHz), NOESY, COSY, HSQC ve HMBC spektrumları Ege Üniversitesi EBİLTEM NMR Uydu Laboratuvarında Varian AS 400 NMR spektrometresi ile kaydedildi. LC-MS (ESI) spektrumları Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (GRÜMLAB) Agilent LC/MS-TOF Spektrometresi (HPLC Ünitesi: 1260 Infinity Series ve TOF-MS Ünitesi: Agilent 6230) kullanılarak kaydedildi. İnce tabaka kromatografisi (i.t.k.) ve kolon kromatografisi sırasıyla alüminyum üzerine silika jel kaplanmış tabakalar G-60 F₂₅₄ (Merck 5554) ve 70-230 mesh silika jel (Merck 7734) ile yapıldı. Tabaka üzerinde maddelerin oluşturduğu noktalar sülfürik asitin etanollü çözeltisi (%5'lik) kullanılarak ve 100 °C'de ısıtılarak ya da UV-254 lamba ışığı altında görüldü.

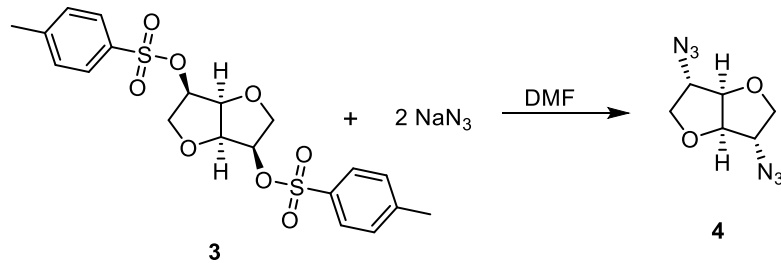
Başlangıç maddeleri, çözücü ve diğer kimyasallar; Merck, Carlo Erba, Fluka, Alfa Aesar, Glycon Biochemicals ve Sigma-Aldrich markalarından sağlanmış olup, toluen, hekzan, metanol, diklorometan gibi teknik (endüstriyel) saflıkta temin edilen çözücüler kullanılmadan önce damıtıldı. Gerek yüksek saflıktaki gerekse teknikten damıtılmış çözücüler kullanılmadan önce 3 Å veya 4 Å tipteki moleküler elek ile kurutuldu.

3.2. 1,4;3,6-Dianhidro-2,5-di-O-tosil-D-mannitol (3) bileşığının sentezi



10,0 g (0,0684 mol) 1,4;3,6-dianhidro-D-mannitol (izomannit) bileşığının (1) 30 mL piridinindeki çözeltisine, 70 mL piridinindeki 45,5 g tosil klorürün (2) (3,5 eşdeğer) çözeltisi buz banyosunda karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığına çıkmasına izin verilen karışım, bir gece boyunca karıştırıldı. Tepkime ince tabaka kromatografisiyle (i.t.k.) toluen-metanol (5:1) çözücü karışımıyla takip edildi. Bir gecenin sonunda, 10 mL 2 N HCl eklenmiş 250 mL lik buzlu-suya karışımın dökülmesiyle tepkime bitirildi. 2 saat kadar magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Başlangıçta şurup kıvamında olan karışım daha sonra katı beyaz tosil ürün şekline dönüştü. Süzüldü ve açık havada oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan katı sıcak metanolden (MeOH) kristallendirilerek saflaştırıldı. 1,4;3,6-Dianhidro-2,5-di-O-tosil-D-mannitol (3) beyaz kristaller şeklinde elde edildi, verim %84, erime noktası (e.n.) 92-93 °C (lit. 91-92°C)[60]. IR (KBr disk içinde, cm^{-1}) (**Spektrum 1**); 3006 (Aromatik C-H), 2936-2876 (Alifatik C-H), 1562, 1680 (Aromatik, $\text{C}=\text{C}$), 1368, 1192 (SO_2), 1086 (C-O-C).

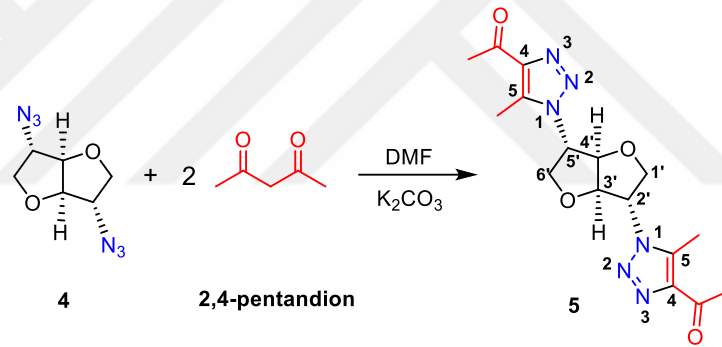
3.3. 2,5-Diazido-2,5-dideoksi-1,4;3,6-dianhidro-L-iditol (4) bileşığının sentezi



15,0 g 1,4;3,6-dianhidro-2,5-di-O-tosil-D-mannitolün (3) (0,027 mol) 80 mL DMF içindeki çözeltisine, DMF içinde çözünmüş 14,0 g NaN_3 (8,0 eşd.) eklendi.

100 °C de geri soğutucu altında bir gece boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime i.t.k ile (diklorometan (DCM)-MeOH, 5:0.3) takip edildi. Karışım yaklaşık 400 mL lik buzlu-suya dökülerek tepkime bitirildi. 2 saat kadar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan çözelti, 50 mL×3 defa DCM ile ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz, suyla yıkandı. Ekstraksiyon sonrasında birleştirilen organik faz susuz NaSO₄ ile kurutuldu, süzüldü, düşük basınç altında döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Şurup kalıntı safsızlık içerdiğinden silika jel kolon kromatografisi yöntemiyle DCM elüenti kullanılarak saflaştırıldı. İ.t.k.lere göre birleştirilen fraksiyonların çözücüsü uçuruldu. Şeffaf şurup ürün (4) elde edildi, verim %72 [60, 61]. IR (KBr disk, cm⁻¹) (**Spektrum 2**); 2950, 2882 (Alifatik C-H), 2104 (-N₃), 1094 (C-O-C).

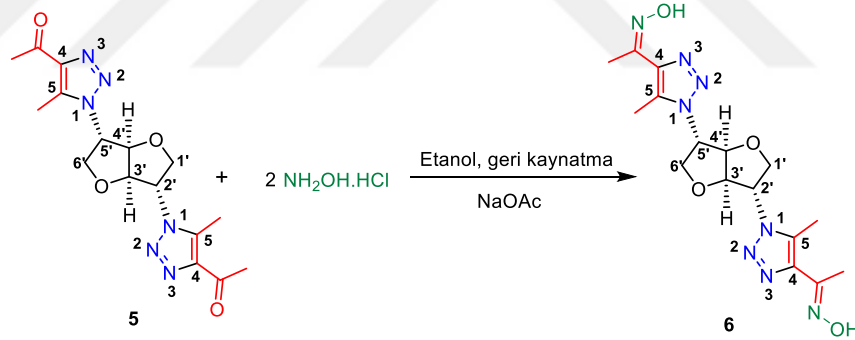
3.4. {1-[2',5'-Dideoksi-1',4';3',6'-dianhidro-L-iditol-2',5'-diil]bis[5-metil-1H-1,2,3-triazol-1,4-diil]} dietanon (5) bileşiğinin sentezi



60 mL DMF içindeki 5,0 g 2,5-diazido-2,5-dideoksi-1,4;3,6-dianhidro-L-iditolün (4) (0,0255 mol) çözeltisine, 7,9 mL 2,4-pentandion (0,0764 mol, 3,0 eşd.) ve 8,80 g susuz K₂CO₃ (0,0637 mol, 2,5 eşd.) eklendi. Karışım 80 °C de geri soğutucu altında 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tepkime i.t.k ile (Toluen-MeOH, 9:1) takip edildi. Tepkime karışımı yaklaşık 300 mL lik buzlu-suya döküldükten sonra 2 saat kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çöken krem rengi katı süzgeç kâğıdından süzüldü, oda sıcaklığında açık havada kurutuldu. Katı kaynar DCM da çözüldü ve süzüldü, üzerine buz banyosunda *n*-hekzan eklendi. Beyaz katı kristaller şeklinde elde edilen ürün (5) süzüldü, kurutuldu ve saflığı i.t.k. (Toluen-MeOH, 9:1) ile kontrol edildi. Verim % 89, e.n. 181,5-182 °C. IR (KBr disk, cm⁻¹) (**Spektrum 3**); 2958, 2884 (Alifatik C-H),

1680 (C=O), 1560, 1422 (aromatik triazol halkası), 1080 (C-O-C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (**Spektrum 4-7**): δ 5,22 (s, 2H, H-3' ve H-4'), 4,94 (dd, 2H, $J_{1'a,2'} = J_{5',6'a} = 5,8$ Hz, $J_{1'b,2'} = J_{5',6'b} = 2,8$ Hz, H-2' ve H-5'), 4,42 (dd, 2H, $J_{1'a,1'b} = J_{6'a,6'b} = 10,0$ Hz, H-1'a ve H-6'a), 4,27 (dd, 2H, H-1'b ve H-6'b), 2,58 (s, 12H, 2×triazol-CH₃ ve 2×asetil-CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) (**Spektrum 8**): δ 194,1 (2×C=O), 143,6 (2×C-4), 136,6 (2×C-5), 88,2 (C-3' ve C-4'), 72,3 (C-1' ve C-6'), 62,8 (C-2' ve C-5'), 27,6 (2×asetil-CH₃), 9,0 (2×triazol-CH₃); Ayrıca, moleküldeki H ve C atomlarının ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumunda yerlerini tam belirleyebilmek için, H ve C atomlarının etkileşimlerini incelemek amacıyla COSY (**Spektrum 9-10**), NOESY (**Spektrum 11-12**), HSQC (**Spektrum 13-14**), ve HMBC (**Spektrum 15-17**) spektrumları alınıp yorumlandı. LC-MS (ESI-pozitif mod) (**Spektrum 18**): C₁₆H₂₁N₆O₄ [M+H] hesaplanan 361,1624, bulunan 361,1597; C₁₆H₂₀N₆O₄Na [M+Na] hesaplanan 383,1444, bulunan 383,1413.

3.5. {1-[2',5'-Dideoksi-1',4';3',6'-dianhidro-L-identol-2',5'-diil]bis[5-metil-1H-1,2,3-triazol-1,4-diil]}dietanon dioksim (6) bileşiğinin sentezi



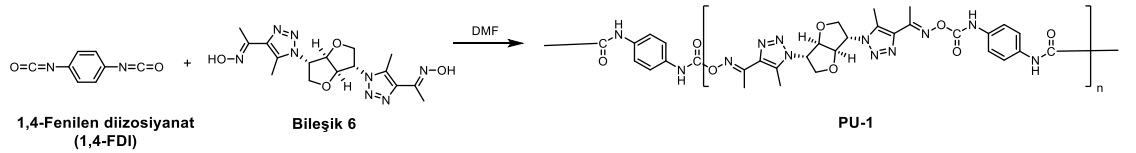
5,0 g Bileşik 5 (0,0139 mol) 60 mL susuz etanol içerisindeki çözeltisine 4,82 g NH₂OH.HCl (5,0 eşd., 0,0693 mol) ve 5,66 g CH₃COONa.3H₂O (3,0 eşd., 0,0416 mol) eklendi. Elde edilen çözelti, karıştırılarak 4 saat geri kaynatma yapıldı. Tepkime i.t.k. (Toluen:MeOH, 8:2) ile takip edildi. Tepkime tamamlanınca çözücü düşük basınç altında uçuruldu. Elde edilen katıya tritürasyon işlemi yapıldı yani kaynar su ile ısıtılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak safsızlıklarından uzaklaştırıldı ve süzüldü. Bu tritürasyon işlemi 3 defa tekrarlandı. Süzülen ürün oda sıcaklığında kurutuldu. %83 verimle beyaz katı kristaller (6) oluştu. İ.t.k. ile saflığı kontrol edildi. e.n. 234-235 °C. IR

(KBr disk, cm^{-1}) (**Spektrum 19-20**); 3350 (-OH), 2958-2864 (Alifatik C-H), 1628 (C=N), 1560 ve 1422 (aromatik triazol halkası, C=C), 1094 (C-O-C). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) (**Spektrum 21-23**): δ 11,10 (s, 2H, =N-OH), 5,21 (s, 2H, H-3' ve H-4'), 5,20 (dd, 2H, $J_{1'a,2'} = J_{5',6'a} = 5,6$ Hz, $J_{1'b,2'} = J_{5',6'b} = 3,2$ Hz, H-2' ve H-5'), 4,37 (dd, 2H, $J_{1'a,1'b} = J_{6'a,6'b} = 10,2$ Hz, H-1'a ve H-6'a), 4,16 (dd, 2H, H-1'b ve H-6'b), 2,50 (s, 6H, 2×Asetil-CH₃), 2,21 (s, 6H, 2×triazol-CH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) (**Spektrum 24**): δ 149,6 (2×C=N-), 141,4 (2×C-4), 131,6 (2×C-5), 87,8 (C-3' ve C-4'), 72,5 (C-1' ve C-6'), 63,1 (C-2' ve C-5'), 12,3 (2×triazol-CH₃), 9,7 (2×CH₃-C=N-); LC-MS (ESI-pozitif mod) (**Spektrum 25**): C₁₆H₂₃N₈O₄ [M+H] hesaplanan 391,1842, bulunan 391,1961.

3.6. İzomannit türevi iki bileşenli poliüretanlar (PU-1 ve PU-2) için genel sentez yöntemi

Kuru DMF te çözölen 1,00 eşdeğer izomannit türevi olan dioksim bileşik 6'nın üzerine 1,00 eşdeğer diizosiyanatlar (**1,4-FDI** ya da **1,6-HMDI**) ayrı ayrı eklenerek argon atmosferi ve geri soğutucu altında 80 °C de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. Sonra tepkime karışımı soğukta metanol içine dökölerek oluşun katı süzöldü, sıcak metanol ile yıkandı. Katı maddeler oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Sonra benzer şekilde, bu katı polimerler DMF-metanolden bir kez daha çöktürerek saflaştırma işlemi yapılarak oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen polimerik maddeler kuruyunca, son olarak vakum etüvünde 50 °C'de 2 gün boyunca kurutuldu. Ekler bölümünde her bir polimer için verilen FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları elde edildi ve polimerlerin yapı tayinleri yapıldı.

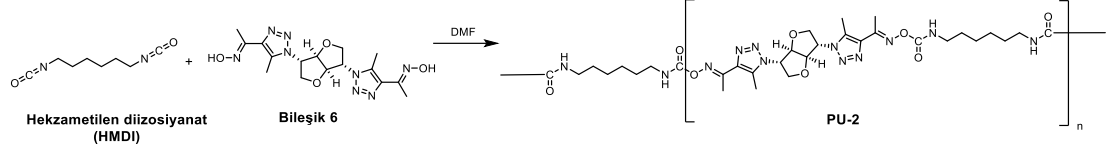
3.6.1. 1,4-Fenilen diizosiyanat ile bileşik 6'dan poliüretan (PU-1) sentezi



3,0 g bileşik 6 (0,0077 mol) 1,23 g 1,4-FDI (1,0 eşd.) ve 15 mL DMF içinde sentez yöntemi 3.6'ya göre tepkimeye sokuldu ve tepkime sonunda 3,51 g beyaz katı poliüretan **PU-1** elde edildi. IR (KBr disk) (**Spektrum 26**), ^1H NMR (400

MHz, DMSO-*d*₆) (**Spektrum 27**), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) (**Spektrum 28**) alındı.

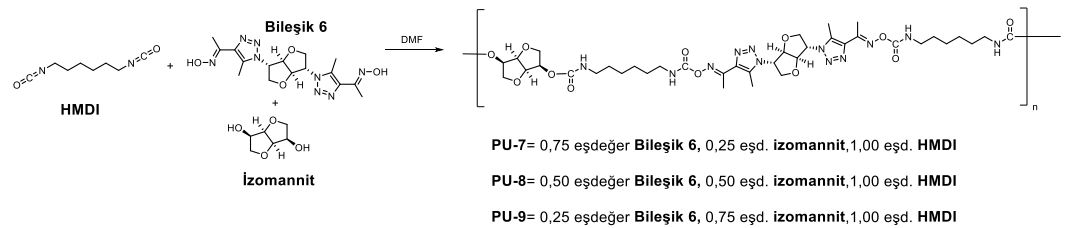
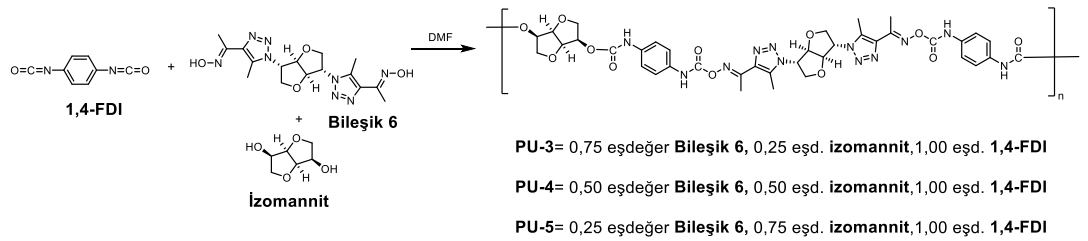
3.6.2. 1,6-Hekzametilen diizosiyanat ile bileşik 6'dan poliüretan (PU-2) sentezi

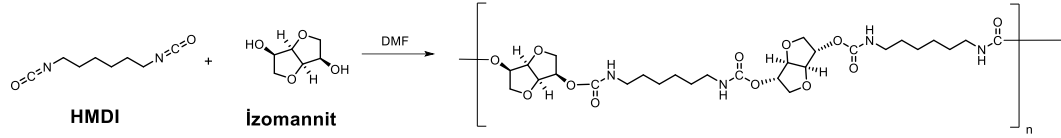


3,0 g bileşik 6 (0,0077 mol) 1,30 g 1,6-HMDI (1,0 eşd.) ve 15 mL DMF içinde sentez yöntemi 3.6 ya tepkimeye sokuldu ve tepkime sonunda 3,06 g beyaz katı poliüretan **PU-2** elde edildi. IR (KBr disk) (**Spektrum 29**), ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) (**Spektrum 30-31**), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) (**Spektrum 32**) alındı.

3.7. İzomannit Türevi Üç Bileşenli Poliüretanlar (PU-3-5, PU-7-9) İçin Genel Elde Ediliş Yöntemi:

İzomannit ve izomannit türevi olan dioksim (**Bileşik 6**) bileşikleri farklı oranlarda karıştırılarak farklı diol karışımları (%25, %50 ve %75 gibi üç farklı eşdeğer mol oranlarında) hazırlanarak, tepkimeler aşağıda verilen şekilde yapıldı.





PU-10= 1,00 eşd. izomannit, 1,00 eşd. HMDI

Kuru DMF te çözölen toplamda 1,00 eşdeğer olacak şekilde bileşik 6'nın ve izomannit karışımının üzerine (bkz.: **Tablo 2.1**) 1,00 eşdeğer diizosiyanatlar (**1,4-FDI** veya **HMDI**) ayrı ayrı eklenerek argon atmosferi ve geri soğutucu altında 80 °C'de 6 saat ısıtılarak karıştırıldı. Sonra tepkime karışımı soğukta metanol içine dökölerek oluşun katı süzölldü, sıcak metanol ile yıkandı. Katı maddeler oda sıcaklığında kurutuldu. Bu katı polimerler benzer şekilde, DMF-metanolden iki defa daha çöktürölerek saflaştırma işlemi yapıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen polimerik maddeler kuruyunca, son olarak vakum etölvinde 50 °C'de 2 gün boyunca kurutuldu. Yüzde verimleri hesaplandıktan sonra, her bir

3.8. Sentezlenen PULARın TG, DSC, GPC ve SEM analizleri

Termogravimetrik analizler (TG), Ege Üniversitesi Fen Faköltesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Perkin Elmer Diamond TG/DTG cihazında 200 mL·dak⁻¹ akış hızındaki azot atmosferi altında ve dakikada 10 °C ısıtma hızı ile 600 °C son sıcaklık olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Araştırma Merkezi'nde bulunan Mettler Toledo cihazında 50 mL·dak⁻¹ akış hızındaki azot atmosferi altında başlangıç sıcaklığı -20 °C, bitiş sıcaklığı +140 °C ve dakikada 10 °C ısıtılacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizleri TÜBİTAK Gebze-MAM'da Kimyasal Teknoloji Enstitüsü bulunan Agilent 1100 Series Gel Permeation Kromatografi model cihaz ile hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. Gelen analiz raporunda bildirildiği şekilde; 6 adet poliüretan numunesi (**PU-1, PU-2, PU-3, PU-4, PU-7, PU-8**) DMF içinde ultrasonik banyoda 50 °C'de çözölüp daha sonra çözeltinin 0,45 µm gözenek çaplı teflon filtreden geçirilmesi ile

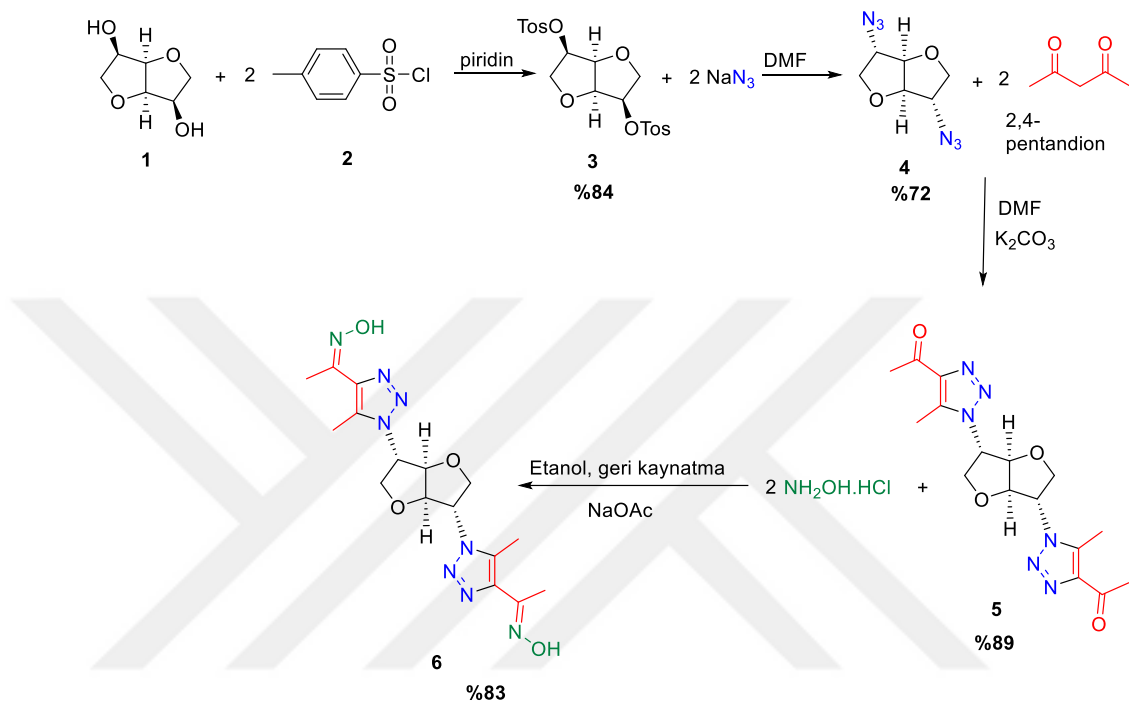
hazırlanmıştır. Mobil faz 0,01 M LiBr/DMF (akış belirteci olarak toluen ilave edilmiştir), mobil faz akış hızı 0,7 mL·dak⁻¹, kolon fırın sıcaklığı 50 °C olarak ayarlanan koşullarda, refraktif indeks dedektör varlığında, kalibrasyon için lineer poli(metil metakrilat) standartları, kalibrasyon aralığı; Mp= 2500-270000 g/mol) kullanılmıştır.

SEM görüntüleri ise Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan JEOL SEM-7100-EDX cihaz ile alınmıştır.



4. BULGULAR

Hedeflenen poliüretanların sentezi için diol kaynağı olarak kullanılacak olan dioksimin sentezi Şekil 4.1.'de verilen sentez şemasına göre yapıldı.



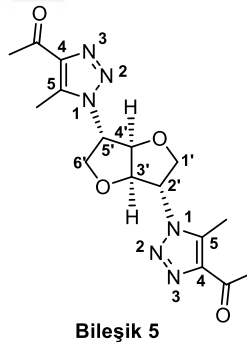
Şekil 4.1. İzomannitten (1) 1,2,3-triazol dioksimin (6) türevinin eldesi ve yüzde verimleri

Önce, literatürde bilinen ditosilat esteri 1,4;3,6-dianhidro-2,5-di-O-tosil-D-mannitol (3) %84 verimle sentezlenip saflaştırıldıktan sonra, sodyum azit ile S_N2 tepkimesi yoluyla azitlenerek %72 verimle 2,5-diazido-2,5-dideoksi-1,4;3,6-dianhidro-L-iditol (4) elde edildi [60, 61]. D-Mannitol olarak adlandırılan şeker iskeletinin adı S_N2 yer değiştirmesinden dolayı L-iditole dönüştü ve literatürde bulunan bir bileşik olduğundan yapı tayinlerinde erime noktası ve FTIR spektrumları kullanıldı.

Ekler bölümünde verilen bileşik 3'e ait IR spektrumunda tosil grubuna ait 3006 cm⁻¹ (Aromatik C-H), 1562 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹ (Aromatik, -C=C-), 1368 cm⁻¹, 1192 cm⁻¹ (-SO₂-) piklerinin varlığı, tosilleme tepkimesinin gerçekleştiğinin kanıtıdır (Spektrum 2).

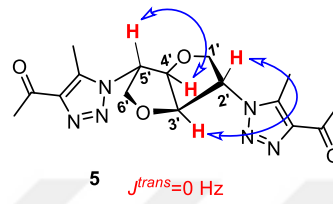
Renksiz şurup şeklinde elde edilen bileşik 4'ün IR spektrumunda tepkimenin gerçekleştiğini gösteren, tosil grubunun ayrılıp yenide azit grubunun bağlandığını kanıtlayan- en belirgin pik, 2104 cm^{-1} de keskin ve şiddetli görülen -N_3 'e ait en gerilme pikidir (Spektrum 2). Ayrıca, bileşik 3'ün Spektrum 1'de verilen tosil grubuna ait pikler de ortadan kaybolmuştur.

Bis triazol bileşiği olan bileşik 5, diazot bileşiği 4'ten 2,4-pentandion ile potasyum karbonat varlığında ısıtılarak %89 verimle, beyaz katı olarak elde edildi (Şekil 4.1). Yapı tayini için FTIR, ^1H - ve ^{13}C -NMR'sinin yanında COSY, NOESY, HSQC, HMBC gibi 2 boyutlu NMR ve kütle spektrumu analizleri de yapıldı. FTIR spektrumunda tepkimenin gerçekleştiğine dair en belirgin işaret, başlangıç maddesine ait 2104 cm^{-1} 'de keskin ve şiddetli görülen -N_3 piki tepkime sonucunda üründe (5) gözlenmemiş olmasıdır (Spektrum 3). Ayrıca, Spektrum 3'te 1680 cm^{-1} 'de gözlenen keskin keton karbonil (C=O) piki de tepkimenin gerçekleştiğini göstermektedir. 3124 cm^{-1} 'deki aromatik halkaya ait pik ise triazol halkasının tanımlayıcı pikidir ve i.t.k. ile de saflığı kontrol edilen bileşik 5 literatürde bulunmamaktadır.



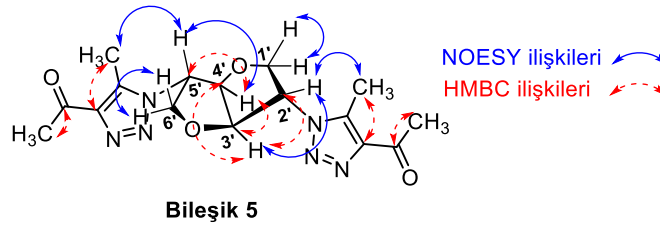
Bileşik 5'in molekül yapısı dikkatle incelendiğinde her gruptan iki adet bulunduğu görülmektedir, molekülün iki tarafı da birbirinin aynısıdır. Bu yüzden ^1H - ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri aynı yerde çıkmaktadır. Bileşik 5'in ^1H NMR spektrumu (Spektrum 4-7) incelendiğinde, yapıdaki bisiklik halkaya ait protonların dışında oluşan iki triazol halkasına bağlı durumdaki asetil ve metil piklerine ait 12 protonluk keskin singlet $2,58\text{ ppm}$ de ortaya çıkmıştır. $4,44\text{-}4,26\text{ ppm}$ arasında gözlenen ABX sisteminde, $J\sim 10\text{ Hz}$ lik yarımla sabiti değeri, halkadaki geminal diastereotopik $\text{-CH}_2\text{-}$ protonları arasındaki etkileşimi

göstermektedir. 5,22 ppm'de singlet 2 protonun H-3' ve H-4' ait olduğu belirlenmiştir, bu protonların kendi aralarında ve *visinal* diğer protonlarla da etkileşiminin gözlenmesi oldukça ilginçtir. H-2'/H-3' ve H-4'/H-5' protonlarının *trans*-konumda olması durumundan dolayı etkileşim gözlenmemiştir (Şekil 4.2). H-3' ve H-4' arasında ise; dihedral açı sıfıra çok yakın ya da sıfır olduğunda yarıılma sabiti gözlenmeyebilir. Bu durumu daha da iyi açıklayabilmek için 2 boyutlu NMR spektroskopisine başvuruldu.



Şekil 4.2. ^1H NMR ile doğrulanmış Bileşik 5'in konformasyonu

COSY spektrumu sadece *visinal* ya da *geminal* proton etkileşimlerini gösterir. Bileşik 5'in COSY spektrumunda H-3' ve H-4' protonlarına ait 5,22 ppm'deki singlet iki proton değerindeki pikin moleküldeki herhangi bir proton ile etkileşimi gözlenmedi (Spektrum 9-10). 4,94 ppm'de *dd* olarak gözlenen iki protonun (H-2' ya da H-5') sırasıyla hem 4,42 ppm'deki H-1'a ya da H-6'a ile hem de 4,27 ppm'deki H-1'b ya da H-6'b protonlarıyla etkileşimi gözlenmektedir. H-1' ve H-6' protonlarının kendi aralarındaki etkileşimi de çok belirgin olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3. Bileşik 5'in gözlenen spesifik NOESY, HMBC ilişkileri

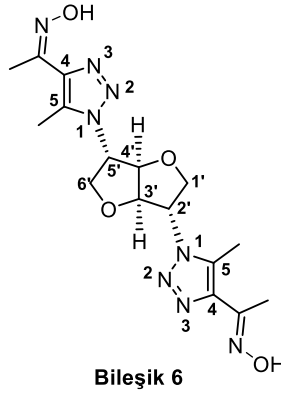
Bileşik 5'e ait NOESY spektrumunda ise molekülün Şekil 4.3'teki yapısı göz önünde bulundurulduğunda, 5,22 ppm'deki H-3'/H-4' protonları, sırasıyla H-2'/H-5', H-1'/H-6' ve 2,58 ppm'deki triazol-CH₃ protonlarıyla NOESY etkileşimleri

belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır (Spektrum 11-12). H-2'/H-5' protonları H-1'/H-6' ile etkileşimleri ve H-1'/H-6' protonlarının kendi aralarındaki NOESY etkileşimleri de bulunmaktadır (Şekil 4.3).

Proton ile karbon atomu etkileşimleri yardımıyla yapıdaki H-C bağlarının yerlerini tam olarak bulabilmek için HSQC ve HMBC etkileşimleri incelendiğinde; 4,42 ve 4,27 ppm'deki ABX protonlarının 72,3 ppm'deki karbon atomlarıyla ilişkisi HSQC de görülmektedir, ayrıca spektrumda CH₂ etkileşim renkleri CH'lerden farklıdır (Spektrum 13-14). Yine aynı spektrumda 62,8 ppm'deki karbon atomları 4,94 ppm'deki protonlarla ilişkisi C-2' ve C-5' karbonlarını işaret etmektedir ve benzer şekilde diğer proton karbon etkileşimleri de bulunmuştur (Şekil 4.2). Triazol halkasındaki protonsız karbon atomları 143,6 (2×C-4) ve 136,6 (2×C-5) ppm'de gözlenmektedir. HMBC spektrumunda ise çok iyi bir spektrum olmamakla birlikte HSQC, NOESY ve ¹³C NMR'den elde edilen bazı verileri doğrulamaktadır (Spektrum 15-17). ¹³C NMR'de ise en belirgin pik karbonil piki 194,1 ppm'de, C-4 ve C-5 ise sırasıyla 143,6 ve 136,6 ppm'de gözlenmiştir (Spektrum 8). 136,6 ppm'de triazol halkasına metilin bağlı olduğu C-5 atomuna ait olduğu daha yukarı alana kaymasından anlaşılmaktadır. 143,6 ppm'de ise triazol halkasına asetil grubu bağlanmıştır ki halkadan elektron çekeceğinden daha aşağı alana kaymıştır. Bileşik 5'te bulunan 4 adet metil karbonu yaklaşık 9,0 ve 27,6 ppm'de rezonans olmuştur. 9,0 ppm de bulunan triazol halkasına bağlı CH₃ grubuna, 27,6 ppm de triazol halkasına bağlı 2 adet asetil grubuna bağlı metil grubuna aittir. Kütle spektrumunda M+H ve M+Na pikleri görüldü. ESI yöntemi kullanıldığından M+H pikinin gözlenmesi normaldir (Spektrum 18). Analiz için LC-MS spektrometresi kullanıldığından dolayı kullanılan tampon çözeltilerdeki Na ve K atomları bazen piklerde görülmektedir.

5 numaralı bileşik, hidroksilamin hidroklorür ile sodyum asetat varlığında etanolde 4 geri kaynatma yapılarak % 83 verimle beyaz renkli bileşik 6 elde edildi (Şekil 4.1). FTIR spektrumunda oksim olduğunun kanıtı olarak 3350 cm⁻¹'deki keskin pik -OH grubuna, 1628 cm⁻¹'de gözlenen ise imin (C=N-) grubuna aittir (Spektrum 19). Elde edilen ürünün monooksim mi dioksim mi olduğunu anlayabilmek için FTIR spektrumları üst üste karşılaştırıldığında, 1680 cm⁻¹'deki

keskin karbonil pikinin gözlenmemesi hedeflenen dioksim bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir (Spektrum 20).



Bileşik 6'nın yapı tayininde bileşik 5'ten farklı olanlar üzerinde yorum yapmak gerekirse, ^1H NMR spektrumunda 11,10 ppm'deki keskin singlet pik, yapıdaki oksim $-\text{OH}$ gruplarına aittir (Spektrum 21-23). Ayrıca, ^{13}C NMR spektrumunda 149,6 ppm'de imin ($\text{C}=\text{N}-$) karbon pikleri gözlenmesi, yapıdaki oksim gruplarının kanıtıdır (Spektrum 24). 9,7 ppm'deki imin grubuna komşu metil grubu, bileşik 5'teki asetil metilinin kimyasal kayma değeriyle karşılaştırıldığında daha yukarı alana kaydığı gözlenmektedir. Bunlara ek olarak ESI yöntemiyle alınan kütle spektrumunda $[\text{M}+\text{H}]$ pikinin gözlenmesi de hedeflenen bileşiğin yapı tayininin tam olarak gerçekleştirildiği ispatlanmıştır (Spektrum 25).

Bileşik 5 ve 6 literatürde bulunmayan yeni bileşik olduğundan erime noktaları ve optik çevirme açıları da ölçülmüştür.

Poliüretan türevi olduğu düşünülen toplamda 10 adet polimerik maddenin (**PU-1-10**) sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen poliüretanlardan **PU-6** ve **PU-10** dışında kalanların tamamı ilk defa sentezlendi. **PU-6** ve **PU-10** ise izomannit ile diizosiyanatlardan, oksim türevi bileşik 6'dan elde edilen PU'larda kullanılan yöntemle sentezlendi. **PU-6** ve **PU-10** özellikle NMR yapı tayinlerinde izomannite ait piklerin yerlerini karşılaştırmak için sentezlenmiştir. Üç bileşenli poliüretanların (**PU-3-5**, **PU-7-9**) sentezinde ise diol kaynağı bileşik 6 ve izomannit bileşiğinin Tablo 4.1'de verilen farklı mol eşdeğerler oranlarda

hazırlanan diolleri ile diizosiyatlar (**1,4-FDI** ve **HMDI**) ile iki bileşenli poliüretanların sentezindeki yöntemler kullanılarak iyi verimlerle elde edildi. Üç bileşenli olan 6 yeni poliüretan bileşiklerinin de yapı tayinlerinde FTIR ve NMR spektroskopisi yöntemlerinden yararlanıldı.

Yüzde verim olarak en düşük olarak sentezlenen yapı alifatik zincirli **HMDI** türevlerinde gözlemlendi (Tablo 4.1). Saflaştırma esnasında molekül ağırlığı daha düşük olan PULAR (**PU-2,7-10**) çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aromatik halka içeren **1,4-FDI** ve **2,4-TDI** yapılarından elde edilen **PU-3-6** ise daha yüksek verimlerle elde edildi.

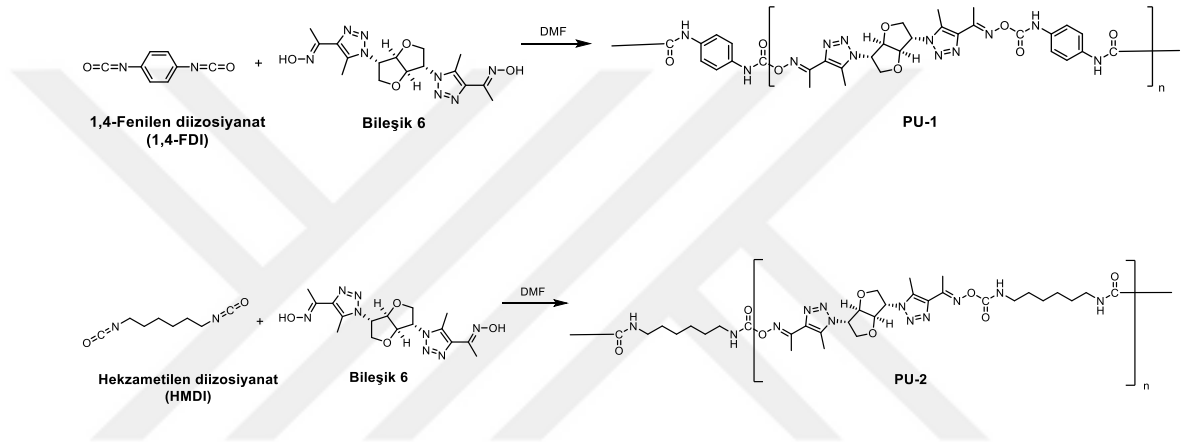
Tablo 4.1. İki ve üç bileşenli poliüretanların başlangıç madde oranları ve verimleri

Polimerin Kodu	Bileşik 6'nın Miktarı (eşdeğ.)	1,4-FDI Miktarı (eşdeğ.)	HMDI Miktarı (eşdeğ.)	İzomannit Miktarı (eşdeğ.)	Verim (%)
PU-1	1,00	1,00	-	-	83
PU-2	1,00	-	1,00	-	71
PU-3	0,75	1,00	-	0,25	78
PU-4	0,50	1,00	-	0,50	81
PU-5	0,25	1,00	-	0,75	84
PU-6	-	1,00	-	1,00	79
PU-7	0,75	-	1,00	0,25	68
PU-8	0,50	-	1,00	0,50	62
PU-9	0,25	-	1,00	0,75	72
PU-10	-	-	1,00	1,00	64

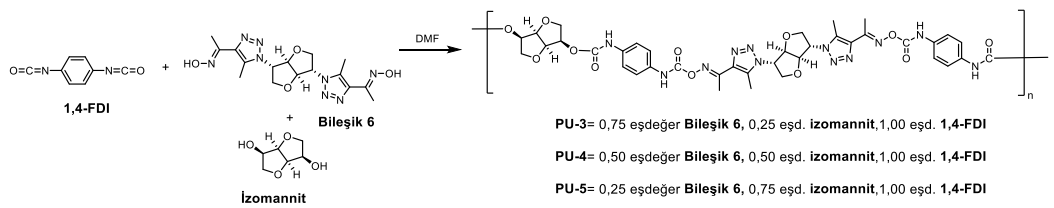
4.1. Yeni Poliüretanların FTIR Spektrumlarının Bulguları ve Yorumları

Dioksim yapısında bulunan bileşik **6** ve ticari olarak satılan üç diizosiyanatdan elde edilen bu İki bileşenleri poliüretan türevlerinin (**PU-1**, ve **PU-2**) FTIR spektrumları incelendiğinde, 2250 cm^{-1} civarında pik gözlenmemesi diizosiyanat başlangıç maddelerinin tamamının tepkimeye girdiğini gösterdi

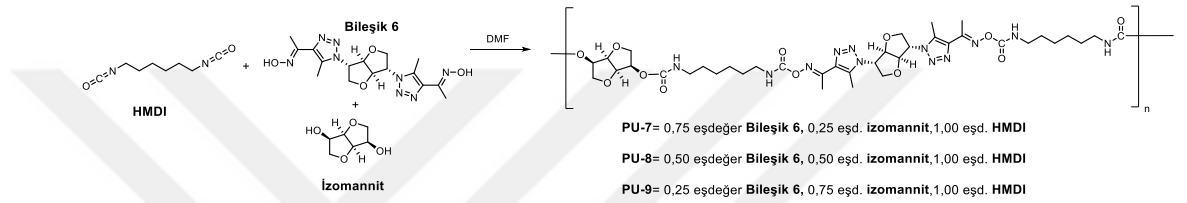
(Spektrum 26 ve 29). Spektrumlarda $3298-3240\text{ cm}^{-1}$ arasında değişen değerlerde üretanların -NH- gerilme pikleri, $2860-2936\text{ cm}^{-1}$ 'de sp^3 hibritleşmesi yapmış C-H asimetric ve simetric gerilme pikleri, $1740-1744\text{ cm}^{-1}$ ve $1662-1668\text{ cm}^{-1}$ 'de dioksim tarafından oluşan üretandaki amit karbonilinin gerilmesine ait kuvvetli pikler, $1502-1530\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrojen bağı yapmış N-H eğilmesi ve $1092-1094\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise izomannit halkasında bulunan eterik C-O-C ye ait pikler gözlemlendi. Bu pikler bize iki bileşenli poliüretan molekülünün oluştuğunu göstermektedir. Bu bileşikler için NMR spektroskopisi yöntemi kullanarak daha ileri seviyede yapı tayinleri de yapıldı.



Üç bileşenli yapıların FTIR spektrumlarında da benzer şekilde pikler gözlemlendi. Tablo 4.1'de verilen oranlarda bileşik 6, izomannit ile 1,4-fenilen diizosiyanatın tepkimesinden elde edilen poliüretanlar **PU-3-5** ait spektrumlarda, $3304-3390\text{ cm}^{-1}$ arasında değişen değerlerde üretanların -NH- gerilme pikleri, $2880-2982\text{ cm}^{-1}$ 'de sp^3 hibritleşmesi yapmış C-H asimetric ve simetric gerilme pikleri, $1724-1744\text{ cm}^{-1}$ ve 1662 cm^{-1} 'de dioksim tarafından oluşan üretandaki amit karbonilinin gerilmesine ait kuvvetli pikler, $1522-1538\text{ cm}^{-1}$ 'de hidrojen bağı yapmış N-H eğilmesi ve $1070-1092\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise izomannit halkasında bulunan eterik C-O-C ye ait pikler gözlemlendi (Spektrum 33, 36, 39).



Üç bileşenli yapılara ait bileşik **6**, izomannit ile heksametilen diizosiyanatın Tablo 4.1’de verilen oranlarda tepkimesinden elde edilen son bileşik sınıfı poliüretan **PU-7-9** bileşiklerinin FTIR spektrumlarında 3332-3418 cm^{-1} arasında değişen değerlerde üretanların -NH- gerilme pikleri, 2858-2938 cm^{-1} ’de sp^3 hibritleşmesi yapmış C-H asimetrik ve simetrik gerilme pikleri, 1722-1738 cm^{-1} ve 1658-1662 cm^{-1} ’de dioksim tarafından oluşan üretandaki amit karbonilinin gerilmesine ait kuvvetli pikler, 1510-1538 cm^{-1} ’de hidrojen bağı yapmış N-H eğilmesi ve 1094-1096 cm^{-1} aralığında ise izomannit halkasında bulunan eterik C-O-C ye ait pikler gözlemlendi (Spektrum 47, 51, 55).



4.2. Yeni Poliüretanların ^1H ve ^{13}C NMR Spektrumlarının Bulguları ve Yorumları

Ekler bölümünde verilen ve poliüretanlara ait tüm ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarında çözücü olarak $\text{DMSO-}d_6$ kullanılmış, ancak polimerlerin çözünürlükleri çok düşük olmasından dolayı ana pikler belirlenebilmesine rağmen iyi spektrumlar elde edilememiştir. Polimerlerin NMR spektrumları aralarındaki farklılık ve benzerlikleri anlayabilmek için spektrumlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Şekil 4.4-4.7).

İki bileşenli poliüretan olan **PU-1** ve **PU-2**’nin ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.4) (Spektrum 27, 30, 31).

İlgili spektrumda başlangıç maddesi olan izomannit türevi dioksim bileşiği **6**, polimer zinciri içindeki piklerinin daha kolay gözlenebilmesi için verilmiştir. 11,10 ppm civarındaki pikler $=\text{N-OH}$ grubuna aittir ve polimerlerin spektrumlarında gözlenmesi, terminal kısımlarında -OH gruplarının kaldığını

göstermektedir. 4,00-5,50 ppm arasındaki pikler dioksim bileşiğindeki izomannitten gelen bisiklik halkanın protonlarını göstermektedir. **PU-1** bileşiğinde 1,4-fenilen diizosiyanat kısmından gelen aromatik protonlar 7,00-8,00 ppm aralığında gözlenirken, poliüretanların yapısındaki -NH- pikleri ise 8,00-10,00 ppm aralığında gözlemlenmiştir. 2,00-3,00 ppm arasında ise monomer ve polimerde de görülen 2 farklı metil grubu belirlendi. **PU-2** de ise bileşik **6**'dan gelenlerden başka 1,00-1,50 ppm civarında alifatik heksametilen diizosiyanat grubundan gelen -CH₂- grubuna ait protonlar gözlemlendi. 7,00-8,00 ppm'de civarında alifatik üretan grubunun NH piki görüldü. 3,20 ppm'deki pik amit grubuna komşu metilen gruplarını (-CH₂-NH-) gösterir.

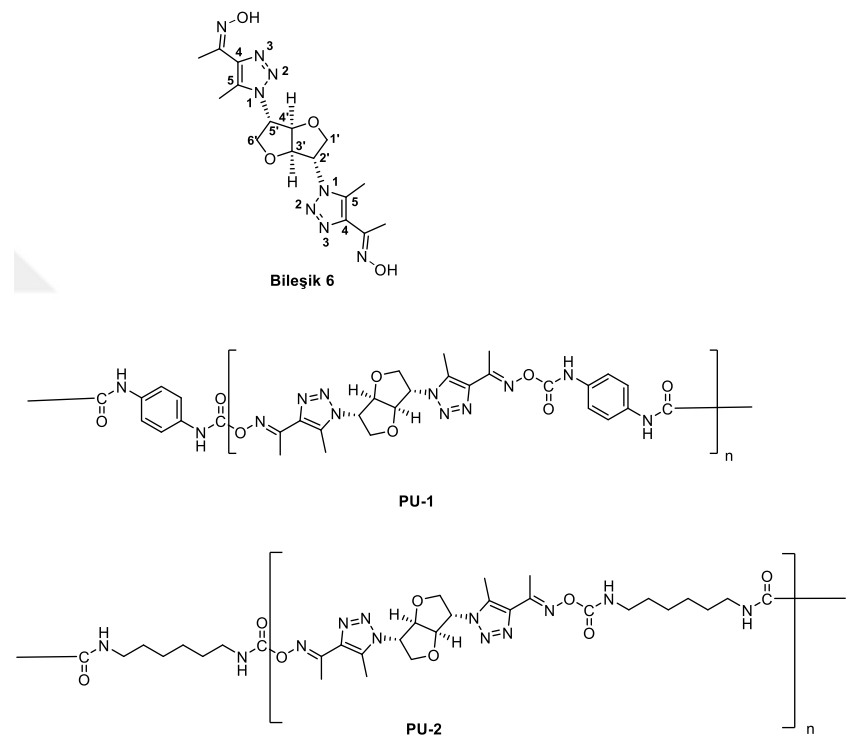
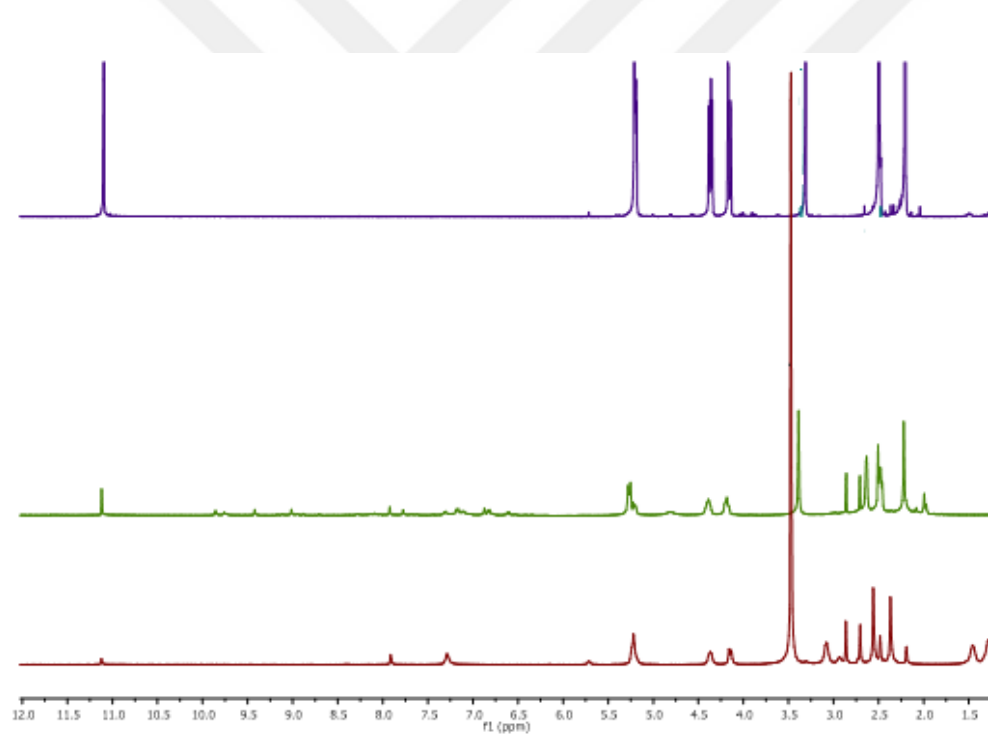
1,4- Fenilen diizosiyanattan türetilen üç bileşenli poliüretanlar olan **PU-3**, **PU-4**, **PU-5** ile iki bileşenli **PU-1** ve izomannit ile elde edilen **PU-6**'ın ¹H NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde; Şekil 4.4'ten elde edilen ve açıklamalarda verilen dioksim diizosiyanata ait pikler çıkarıldığında farklı eşdeğer oranlarda karıştırılarak elde edilen üç bileşenli **PU-3**, **PU-4**, **PU-5**'in poliüretanların spektrumlarında yaklaşık 3,40, 4,00 ve 5,00 ppm deki pikler izomannitin bisiklik halkasına ait protonlar olduğu görülmektedir (Şekil 4.5) (Spektrum 34, 37, 40). Bu durum izomannit ve diizosiyanat ile iki bileşenli **PU-6**'nın spektrumundan çıkarılabilmektedir. **PU-3**, **PU-4**, **PU-5**'in oluşturan diollerin eşdeğer olarak farklı olmasında dolayı spektrumlarda çok keskin bir değişiklikler gözlemlenmedi. Ayrıca **PU-6**'nın spektrumunda oksim grubuna ait OH piki de görülmeydi.(Spektrum 44, 45)

Hekzametilen diizosiyanattan (**HMDI**) türetilen üç bileşenli poliüretanlar olan **PU-7**, **PU-8**, **PU-9** ile iki bileşenli polimer olan **PU-2** ve izomannit ile elde edilen **PU-10**'un ¹H NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde; Şekil 4.4.'ten elde edilen ve açıklamalarda verilen dioksim heksametilen diizosiyanata ait pikler çıkarıldığında farklı eşdeğer oranlarda karıştırılarak elde edilen üç bileşenli **PU-7**, **PU-8**, **PU-9**'un poliüretanların spektrumlarında yaklaşık 3,50-3,90 ppm arasında ve 4,90 ppm civarında görülen piklerin izomannitin bisiklik halkasına ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.7) (Spektrum 30, 31, 48, 49, 52, 53, 56, 57, 60, 61). İlgili spektrumlarda 1,00-1,50 ppm arasında **HMDI**'nin metilen

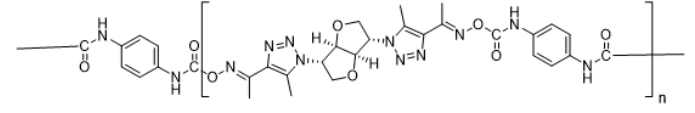
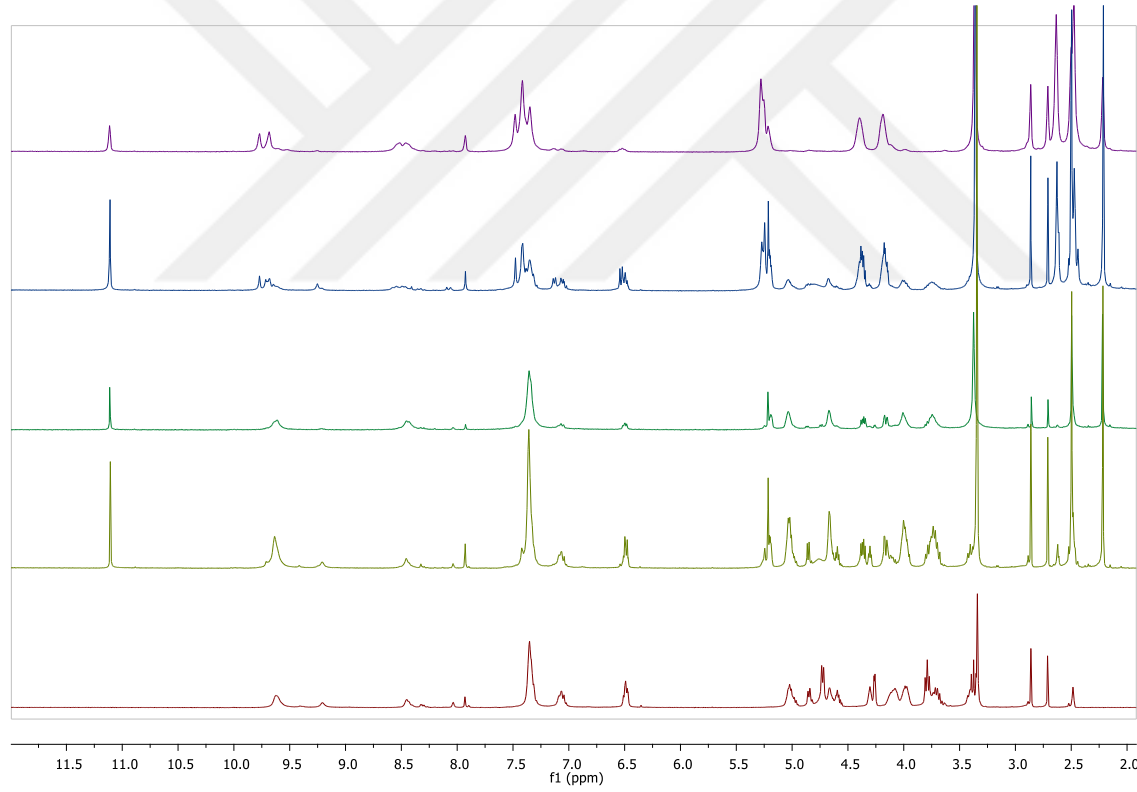
protonları görülmüştür ve bu durum izomannit ve diizosiyanat ile iki bileşenli **PU-10** un spektrumundan çıkarılabilmektedir. **PU-7, PU-8, PU-9**'ü oluşturan diollerin eşdeğer olarak farklı olması spektrumlarda çok keskin bir değişiklikler gözlenmesine neden olmamıştır.

Ayrıca **PU-10**'da oksim grubuna ait 11,00 ppm civarındaki OH piki görülmez. (Spektrum 60, 61)

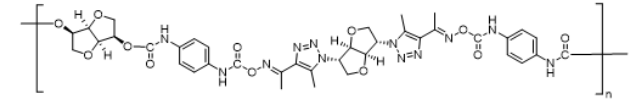




Şekil 4.4. Bileşik 6, PU-1 ve PU-2'in karşılaştırmalı ^1H NMR spektrumları (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)



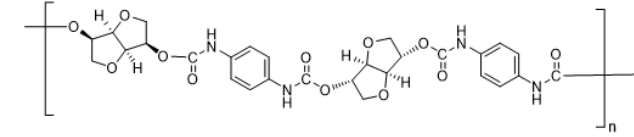
PU-1



PU-3= 0,75 eşdeğer Bileşik 6, 0,25 eşd. izomannit, 1,00 eşd. 1,4-FDI

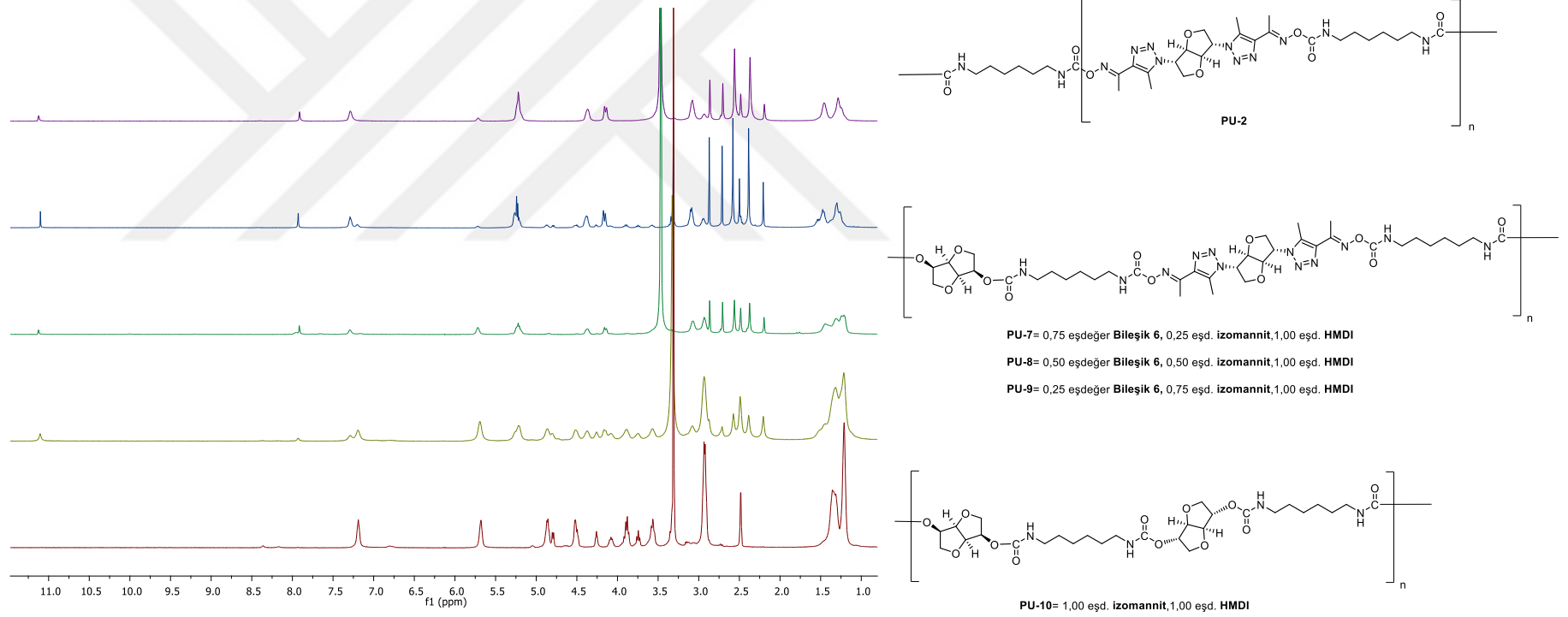
PU-4= 0,50 eşdeğer Bileşik 6, 0,50 eşd. izomannit, 1,00 eşd. 1,4-FDI

PU-5= 0,25 eşdeğer Bileşik 6, 0,75 eşd. izomannit, 1,00 eşd. 1,4-FDI



PU-6= 1,00 eşd. izomannit, 1,00 eşd. 1,4-FDI

Şekil 4.5. PU-1, PU-3, PU-4, PU-5, PU-6'nın karşılaştırmalı ^1H NMR spektrumları (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

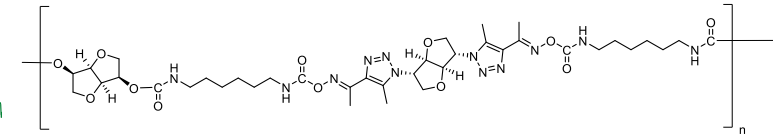
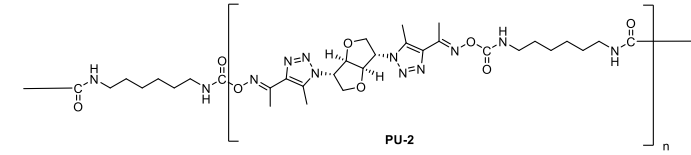
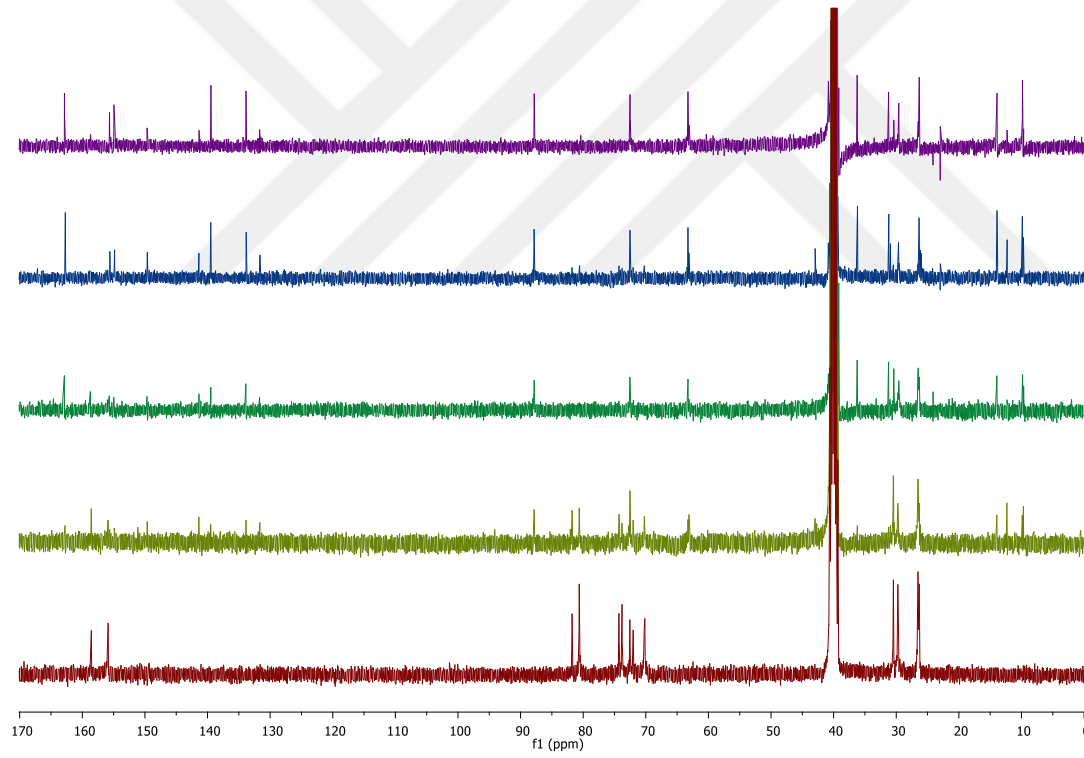


Şekil 4.6. PU-2, PU-7, PU-8, PU-9, PU-10'un karşılaştırmalı ^1H NMR spektrumları (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

İki bileşenli poliüretan olan **PU-1** ve **PU-2**'nin ^{13}C NMR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak incelendiğinde; başlangıç maddesi izomannit türevi dioksim bileşiği **6**'ya ait triazol halkasının ve $-\text{C}=\text{N}-$ pikleri 130-150 ppm'de, bisiklik izomannit halkasının karbon atomlarının sinyalleri 60-90 ppm'de, metil pikleri ise 10-15 ppm'de gözlemlenmiştir. 160-165 ppm arasında amid karbonil karbonlarına ait pikler, 120-140 ppm aralığında ise **PU-1** de bileşiklerinde aromatik diizosiyanatlardan gelen benzen halkasının protonları, 30-40 ppm aralığında **PU-2** bileşiği için 20-40 ppm'de HMDI dan kaynaklı metilen ($-\text{CH}_2-$) karbonları gözlemlenmiştir (Şekil 4.7.) (Spektrum 28, 32).

İki bileşenli poliüretanlara benzer şekilde üç bileşenli poliüretanlarda da fazladan izomannit grubuna ait pikler görülmüştür. 1,4-Fenilen diizosiyanatlardan ve farklı oranlarda diol karışımından elde edilen **PU-3**, **PU-4**, **PU-5**'in ^{13}C NMR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi sonucunda, 163 ppm civarında amide karbonili, 120-150 ppm aralığında karmaşık da olsa hem triazolün hem de benzen halkasına ait aromatik karbon pikleri, 60-90 ppm aralığında hem izomannit hem de dioksimdeki bisiklik grupların pikleri, 10-15 ppm arasında dioksime iki metil piki görüldü (Şekil 4.8) (Spektrum 35, 38, 42).

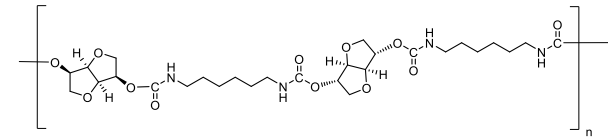
Üç bileşenli ürün grubunun son üyesi hekzametilen diizosiyanat grubu türevi poliüretanlar olan **PU-7**, **PU-8**, **PU-9** ve karşılaştırma yapabilmek için incelenen **PU-2** ve **PU-10**'un Şekil 4.9'da verilen ^{13}C NMR spektrumlarında; Şekil 4.7'deki verilere çok benzer şekilde 162 ppm civarında üretan karbonil piki, ve 120-150 ppm aralığında aromatik karbonlar, 60-90 ppm aralığında bisiklik halka karbonları, 10-15 ppm arası metil pikleri, 25-30 ppm aralığında ise hekzametilen diizosiyanatın metilen gruplarına ait pikler görüldü (Spektrum 32, 50, 54, 58, 62, 86).



PU-7= 0,75 eşdeğer **Bileşik 6**, 0,25 eşd. **izomannit**, 1,00 eşd. **HMDI**

PU-8= 0,50 eşdeğer **Bileşik 6**, 0,50 eşd. **izomannit**, 1,00 eşd. **HMDI**

PU-9= 0,25 eşdeğer **Bileşik 6**, 0,75 eşd. **izomannit**, 1,00 eşd. **HMDI**



PU-10= 1,00 eşd. **izomannit**, 1,00 eşd. **HMDI**

Şekil 4.9. Bileşik **PU-2**, **PU-7**, **PU-8**, **PU-9**, **PU-10**'un karşılaştırmalı ^{13}C NMR spektrumları (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)

4.3. Yeni Poliüretanların GPC Analizlerinin Yorumları

Poliüretanlardan bazılarının GPC (Jel Dağılım Kromatografisi) kromatogramları ve bu kromatogramlardan elde edilen molekül ağırlığı dağılımı sonuçları ekte verilmiştir (GPC 1-9) (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. DMF elüent ile alınmış GPC analiz sonuçları

Kodu	Ortalama molekül ağırlığı (M_w)	Ortalama molekül ağırlığı sayısı (M_n)	PDI (Polidispersite indeksi) (M_w/M_n)
PU-1	7900	6300	1,254
PU-2	34000	18000	1,889
PU-3	19000	11000	1,727
PU-4	5100	4400	1,159
PU-7	32000	20000	1,600
PU-8	9700	7000	1,386

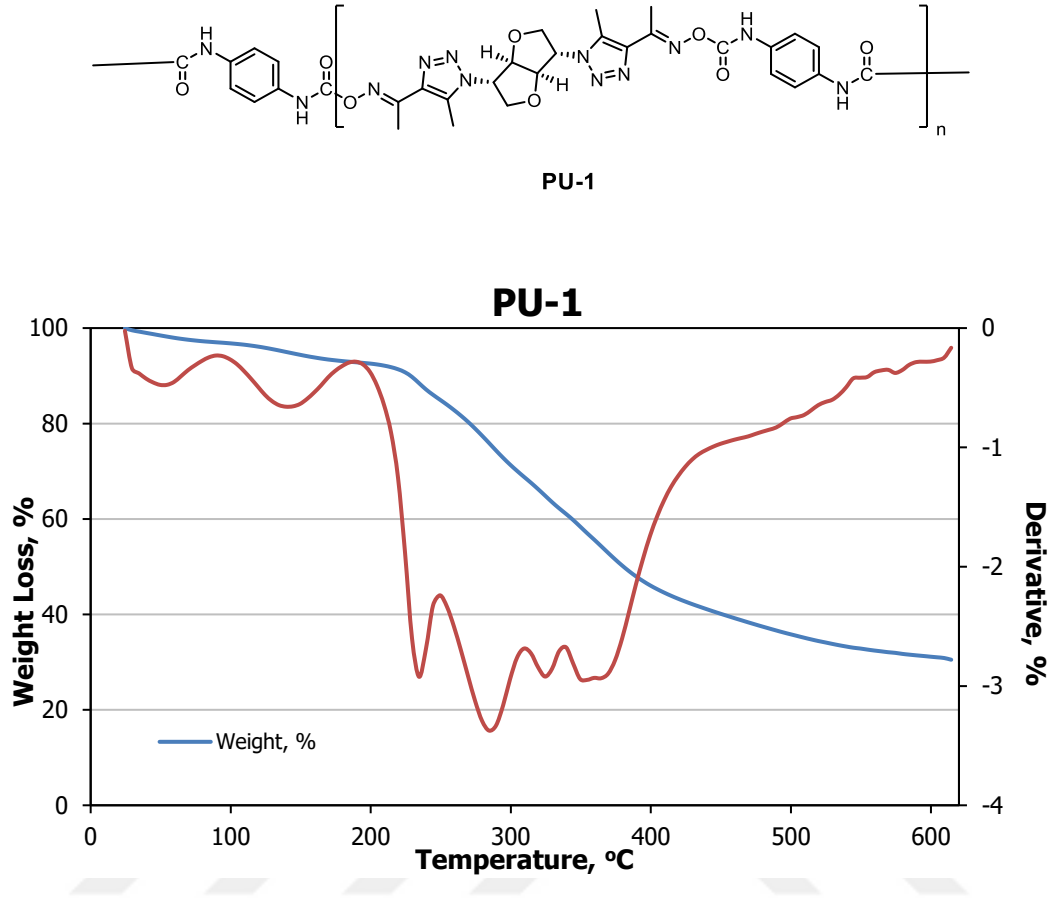
İki bileşenli polimerik sistemlerin mol kütleleri kıyaslandığı zaman ise en yüksek mol kütesinin **PU-2** en düşük **PU-1** görünmektedir.

PU-1 için mol kütlesi 7900 iken yapıya izomannitin girdiği 3'lü sistemlerde bileşik **6**'nın oranı 0,75 eşdeğere düşürüldüğünde mol kütlesi 1900'e çıkmış ve oran 0,50'ye düşürüldüğünde ise 5900'e düşmüştür.

PU-2 için mol kütlesi 34000 iken yapıya izomannitin girdiği 3'lü sistemlerde bileşik **6**'nın oranı 0,75 eşdeğere düşürüldüğünde mol kütlesi azalarak 32000'e düşmüş ve oran 0,50'ye düşürüldüğünde ise ciddi bir azalma ile 9700'e düşmüştür.

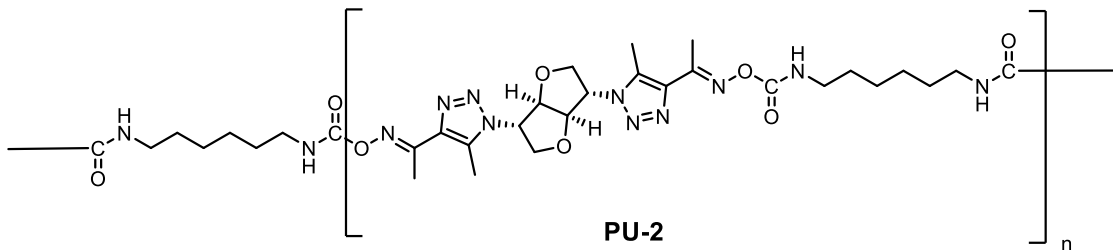
Polidispersite indeksi (PDI) değerlerinin hepsinde >1 çıkması; polimerleri oluşturan monomer sayılarının farklı olduğunu, dolayısıyla da zincir uzunluklarının da farklı olduğunu göstermektedir.

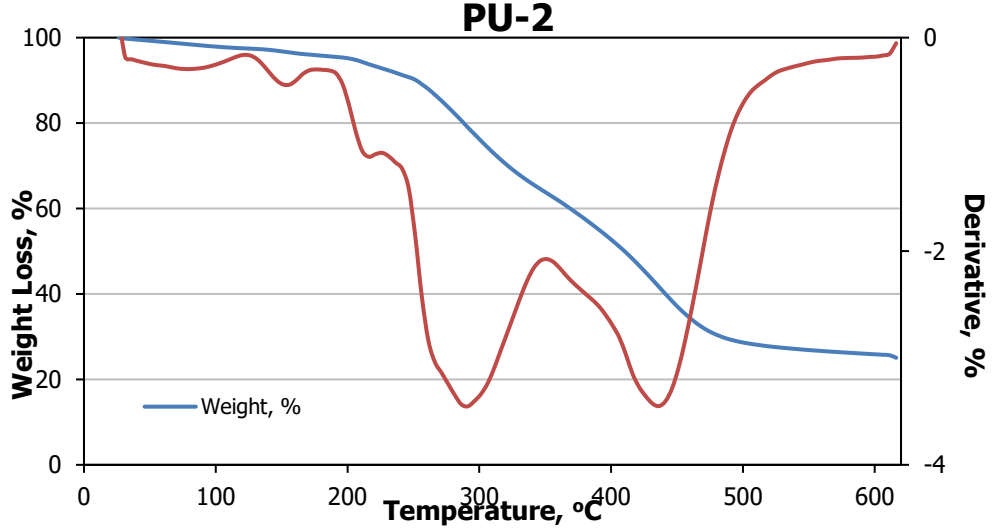
4.4. Yeni Poliüretanların TGA ve dTG Grafikleri ve Yorumları



Şekil 4.11. PU-1' in TGA ve dTG grafiği

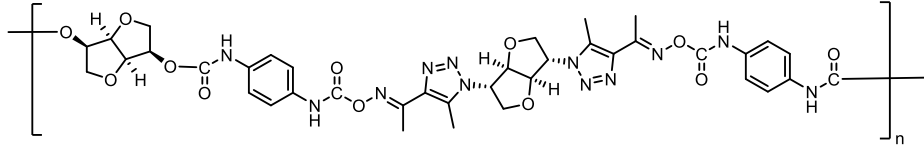
PU-1'e ait TGA ve dTG grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.11), matriks içerisinde az miktarda çözücü kaldığı ve bunun yaklaşık 49 °C'da uzaklaştığı, 139 °C civarında reaksiyona girmeyen bileşenlerin ve 234-369 °C aralığında ise ana polimerik yapının bozunarak yaklaşık %31 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görülmektedir.





Şekil 4.12. PU-2'nin TGA ve dTG grafiği

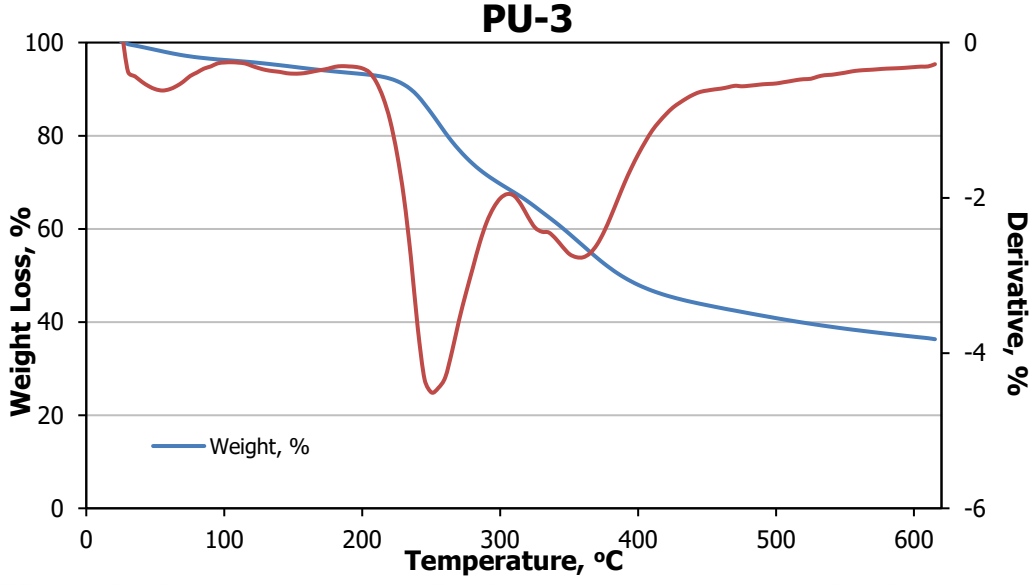
PU-2'ye ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığı zaman matriks içerisinde kalan çözücünün önce 31-90 °C aralığında uzaklaştığı, 151°C ve 211 °C'de maksimuma sahip safsızlıklara ilişkin bozunma, polimerik matrikse ait olarak da 286 °C ve 431 °C'de maksimum bozunma göstererek yapı bozunmuş ve yaklaşık %25 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görünmektedir (Şekil 4.12).



PU-3= 0,75 eşdeğer **Bileşik 6**, 0,25 eşd. **izomannit**,1,00 eşd. **1,4-FDI**

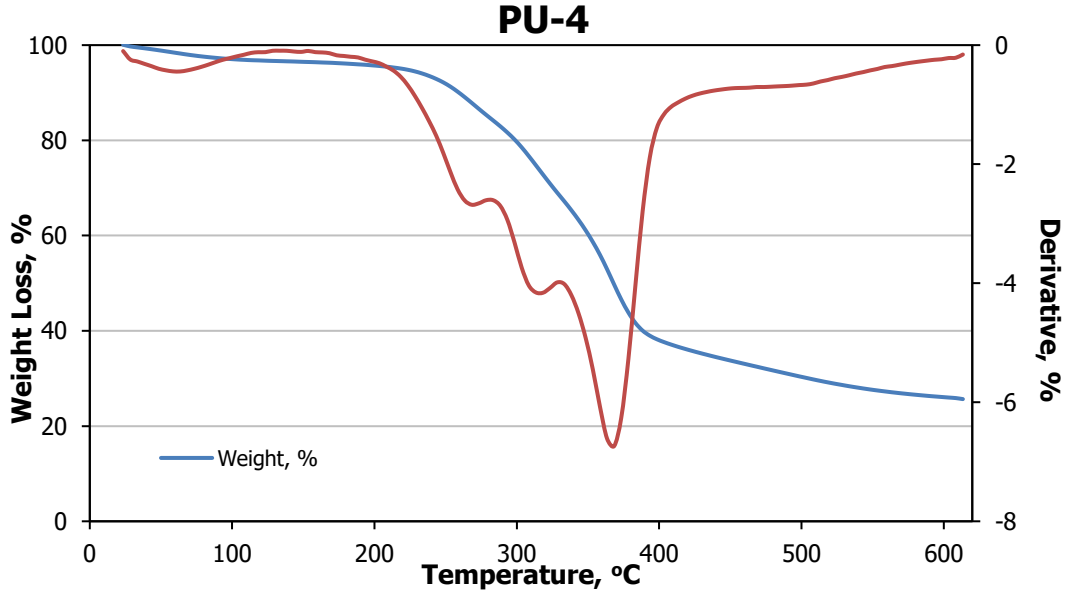
PU-4= 0,50 eşdeğer **Bileşik 6**, 0,50 eşd. **izomannit**,1,00 eşd. **1,4-FDI**

PU-5= 0,25 eşdeğer **Bileşik 6**, 0,75 eşd. **izomannit**,1,00 eşd. **1,4-FDI**



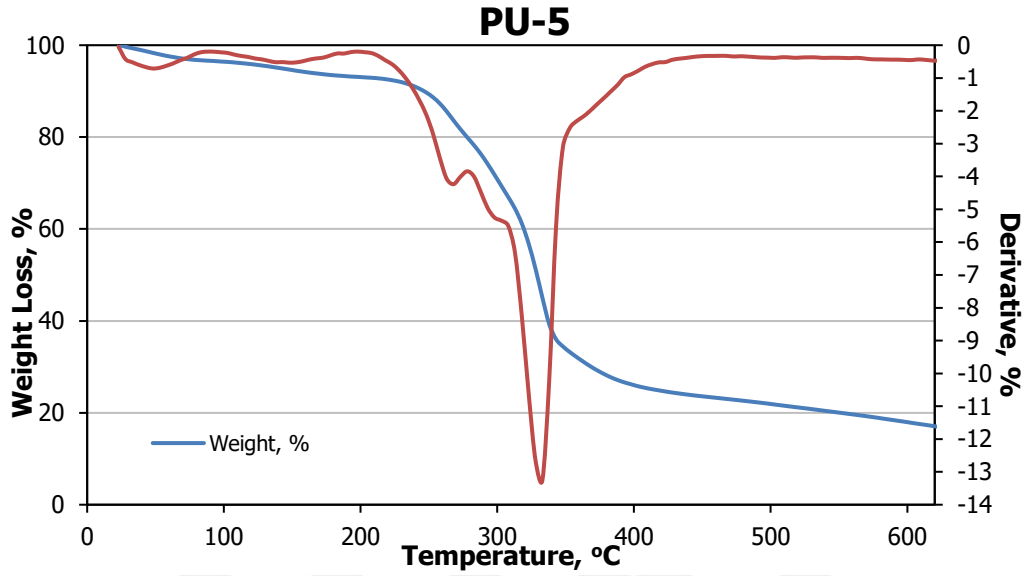
Şekil 4.13. PU-3'ün TGA ve dTG grafiği

PU-3'ye ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığında zaman matrisi içerisinde az miktarda çözücü kaldığı ve bunun yaklaşık 70 °C'da uzaklaştığı, ana polimerik yapının 250 °C ve 355 °C'lerde maksimum vererek iki basamakta bozunduğu ve yaklaşık %36 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görülmektedir (Şekil 4.13).



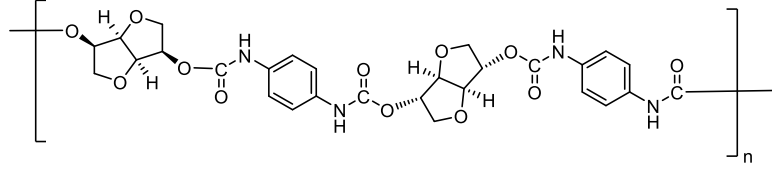
Şekil 4.14. PU-4'ün TGA ve dTG grafiği

PU-4'e ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığı zaman matriks içerisinde az miktarda çözücü kaldığı ve bunun yaklaşık 58 °C'da uzaklaştığı, 263 °C, 313 °C ve 368 °C'de maksimum bozunmaya sahip 3 bozunma ile ana polimerik yapı bozunmuş ve yaklaşık %26 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görünmektedir (Şekil 4.14).

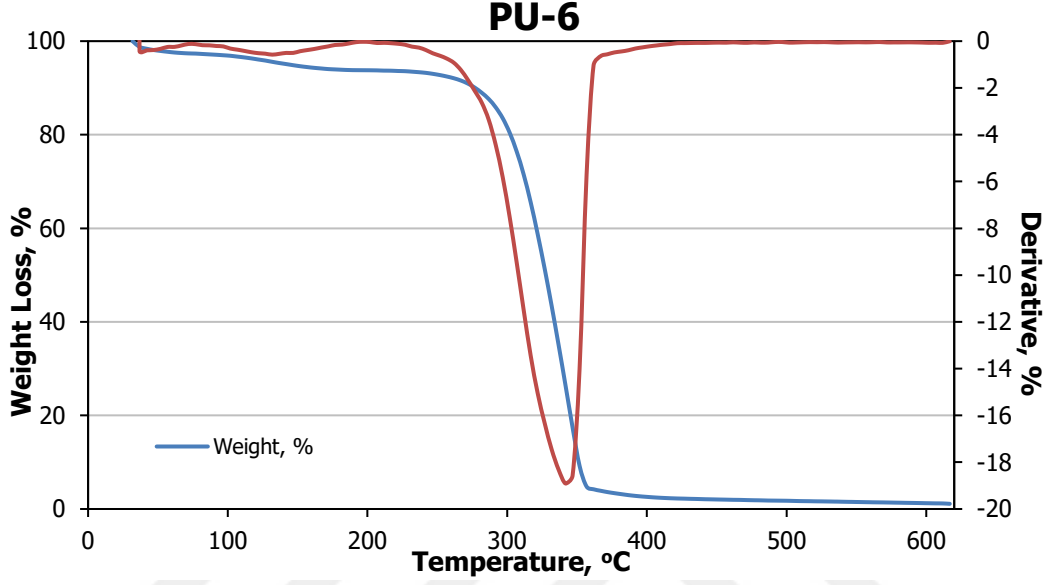


Şekil 4.15. PU-5'in TGA ve dTG grafiği

PU-5'e ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığı zaman matriks içerisinde az miktarda çözücü kaldığı ve bunun yaklaşık 43 °C'da uzaklaştığı, 263 °C, 302 °C ve 333 °C'de maksimum bozunmaya sahip 3 bozunma ile ana polimerik yapı bozunmuş ve yaklaşık %17 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görünmektedir (Şekil 4.15).

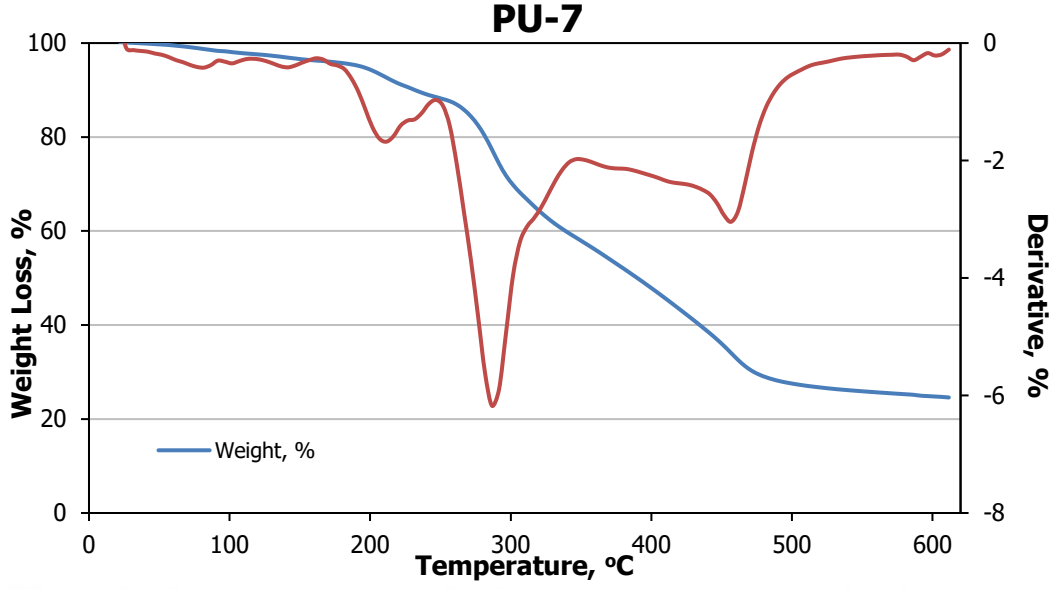


PU-6= 1,00 eşd. izomannit, 1,00 eşd. 1,4-FDI



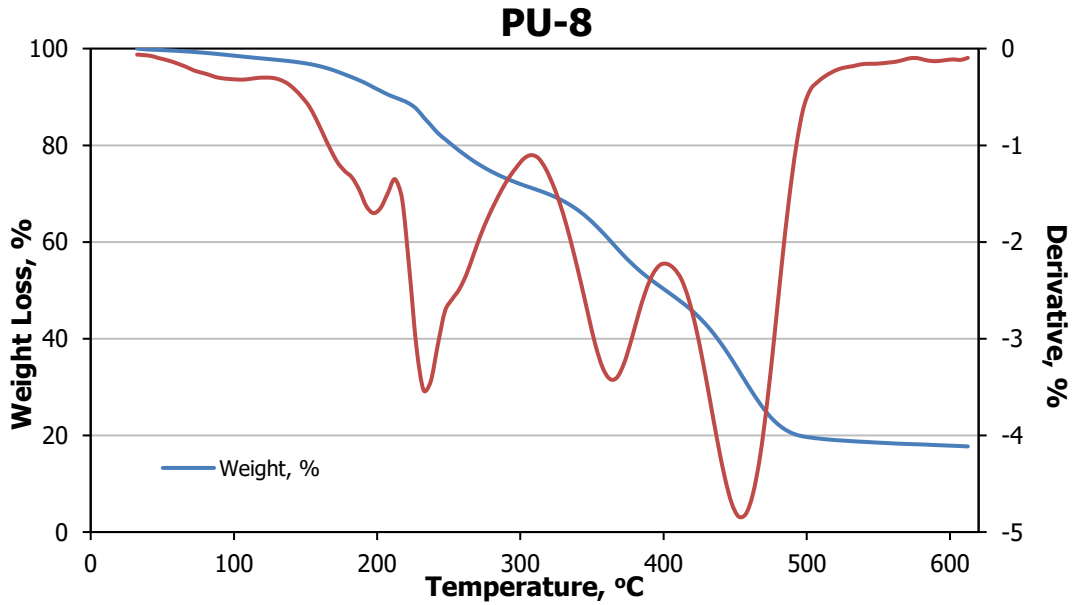
Şekil 4.16. PU-6'nın TGA ve dTG grafiği

PU-6'ya ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığı zaman, polimerik matris 347 °C'de maksimum bozunma göstererek yapı bozunmuş ve yaklaşık %1 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görülmektedir (Şekil 4.16).



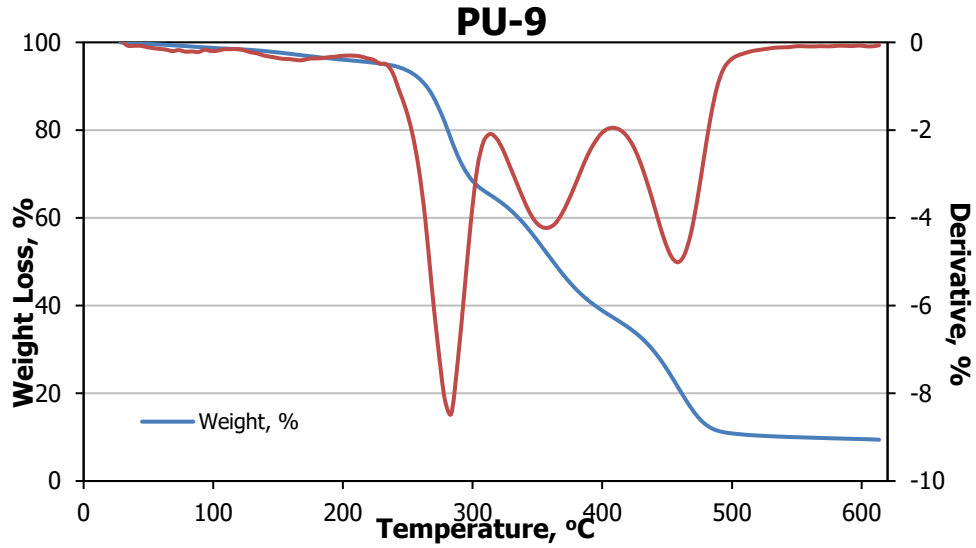
Şekil 4.17. PU-7'nin TGA ve dTG grafiği

PU-7'ye ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığında zaman matrisi içerisinde kalan çözücünün uzaklaştığı, 206 °C ve 236 °C'de maksimuma sahip safsızlıklara ilişkin bozunma, polimerik matrise ait olarak da 286 °C ve 451 °C'de maksimum bozunma göstererek yapı bozunmuş ve yaklaşık %24 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görülmektedir (Şekil 4.17).



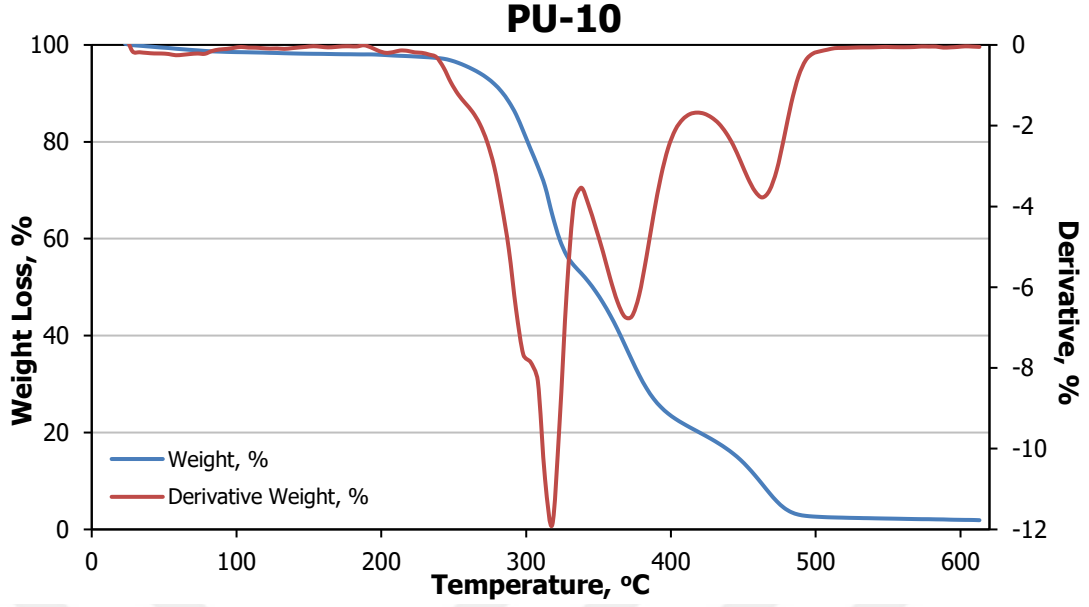
Şekil 4.18. PU-8'in TGA ve dTG grafiği

PU-8'e ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığı zaman matriks içerisinde kalan çözücünün önce 80 °C civarında uzaklaştığı, 192 °C ve 232 °C'de maksimuma sahip safsızlıklara ilişkin bozunma, polimerik matrikse ait olarak da 362 °C ve 452 °C'de maksimum bozunma göstererek yapı bozunmuş ve yaklaşık %17 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görünmektedir (Şekil 4.18).



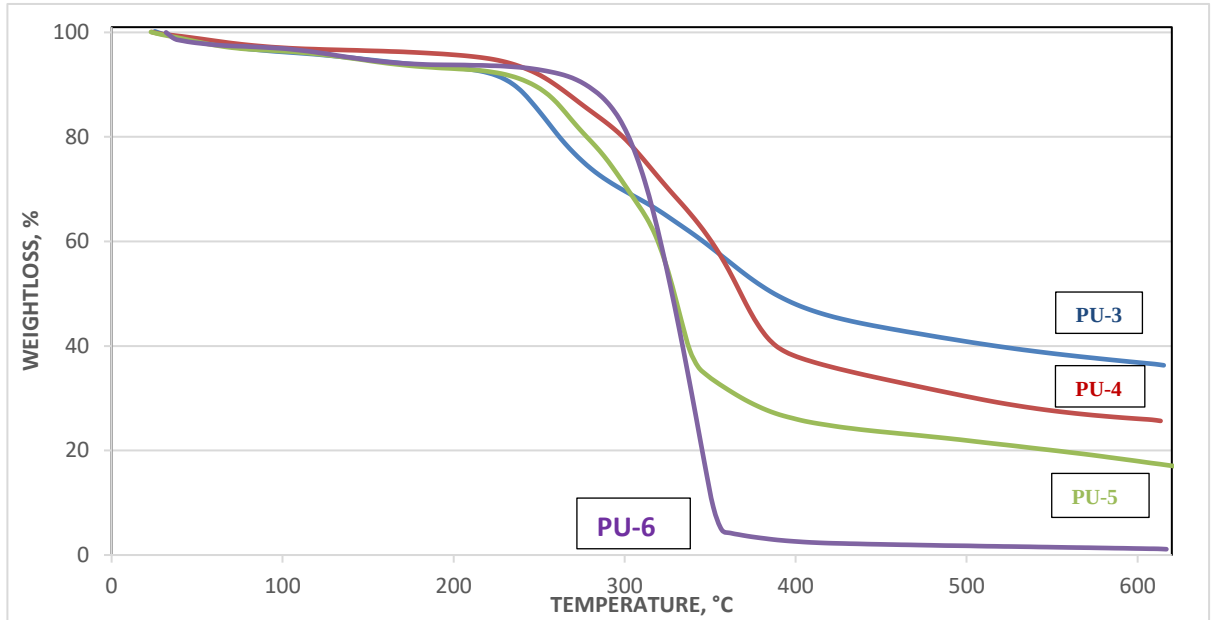
Şekil 4.19. PU-9'un TGA ve dTG grafiği

PU-9'e ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığı zaman polimerik matrikse ait olarak da 283 °C, 353 °C ve 453 °C'de maksimum bozunma göstererek yapı bozunmuş ve yaklaşık %9 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görünmektedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.20. PU-10'un TGA ve dTG grafiği

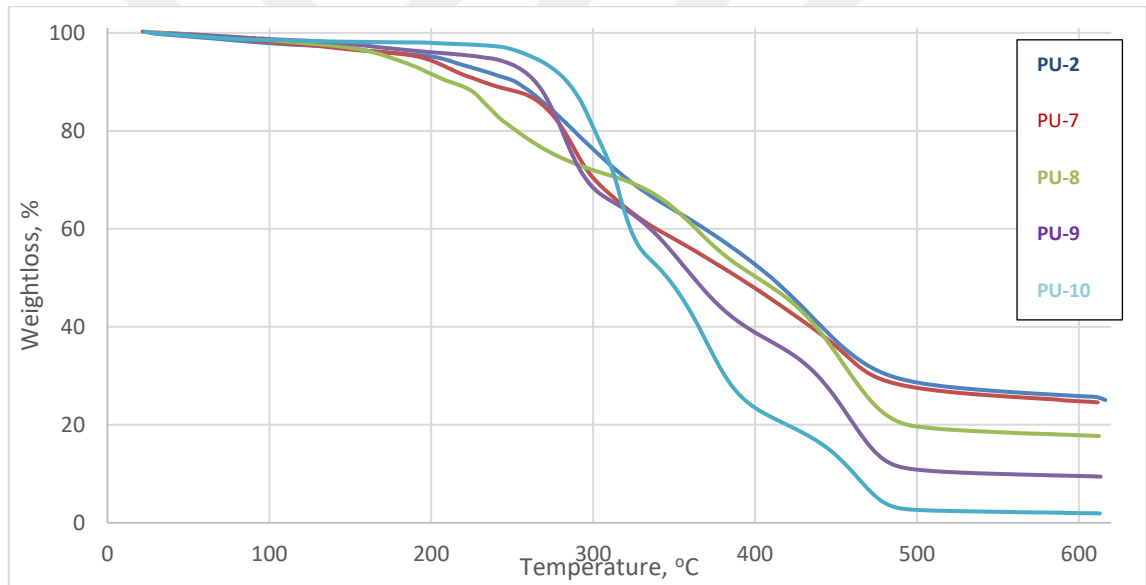
PU-10'a ait TGA ve dTG grafiklerine bakıldığı zaman polimerik matrikse ait olarak da 298 °C, 318 °C, 368 °C ve 463 °C'de maksimum bozunma göstererek yapı bozunmuş ve yaklaşık %2 kalıntı ile bozunmanın tamamlandığı görünmektedir (Şekil 4.20).



Şekil 4.21. PU-3-6 polimerlerin TGA eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği

Polimerik sisteme katılan **6** numaralı bileşik miktarı arttıkça polimerik sistemin kararlılığı artmakta, 600 °C'deki kalıntı miktarı artmakta ve %50'sinin bozunma sıcaklığı artmaktadır (Şekil 4.21).

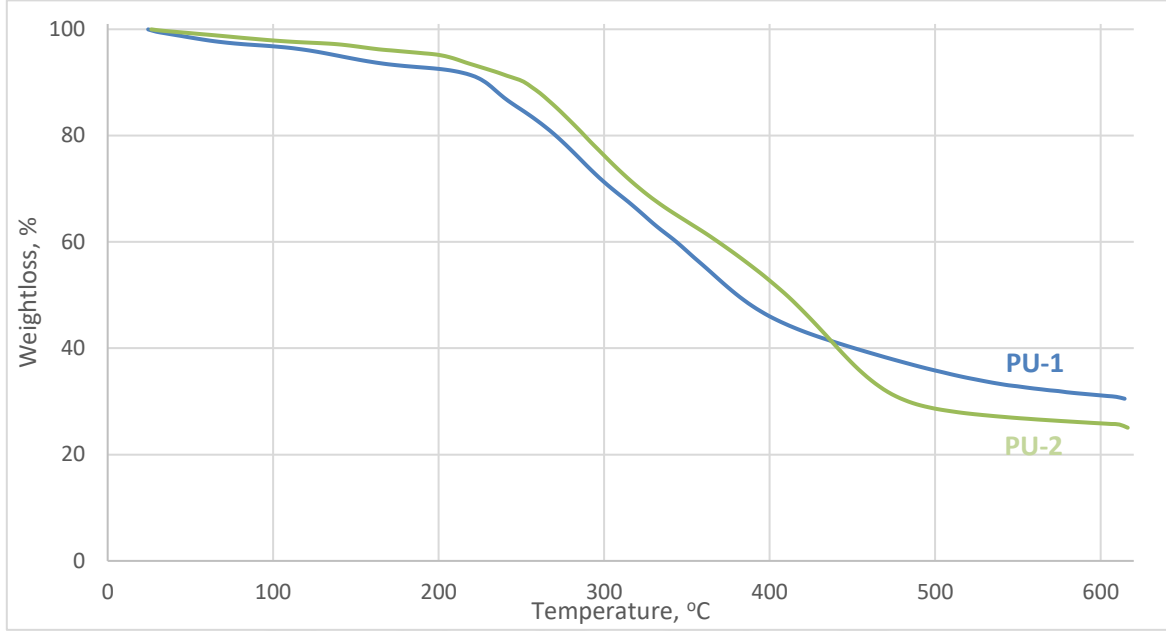
Kod	%50 Bozunma	Kalıntı Miktarı
PU-6	326	36
PU-5	326	26
PU-4	368	17
PU-3	390	1



Şekil 4.22. PU-2, 7, 8, 9, 10 polimerlerin TGA eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği

Kod	% 50 Bozunma	Kalıntı Miktarı
PU-2	411	25
PU-7	391	24
PU-8	402	17
PU-9	363	9
PU-10	348	2

Polimerik sisteme katılan **6** numaralı bileşik miktarı arttıkça polimerik sistemin kararlılığı artmakta, 600 °C'deki kalıntı miktarı artmakta ve % 50'sinin bozunma sıcaklığı artmaktadır (Şekil 4.22).



Şekil 4.23. PU-1 ve PU-2'nin TGA eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği

Kod	%50 Bozunma	Kalıntı Miktarı
PU-1	379	31
PU-2	411	25

Şekil 4.30'da verilen iki bileşenli polimerik sistemlerin termal kararlılıklarına bakıldığında ise en yüksek kararlılığın **PU-2** ve en düşük **PU-1** görünmektedir.

Elde edilen polimerik malzemelerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizlerinde edilen grafikler ekler bölümünde olarak verilmiştir (**DSC 1-16**).

İki bileşenli polimerik sistemlerden **PU-1**'in DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) grafiğine (**DSC 1**) bakıldığında zaman TGA'da da görünen 60 °C civarındaki kütle kaybına ilişkin (muhtemel çözücü) görünmektedir. **PU-2**'nin DSC grafiğine bakıldığında zaman (**DSC 12**) 10 °C civarında bir geçiş ve TGA'da da görünen 28 °C civarında kütle kaybına ilişkin (muhtemel çözücü) görünmektedir.

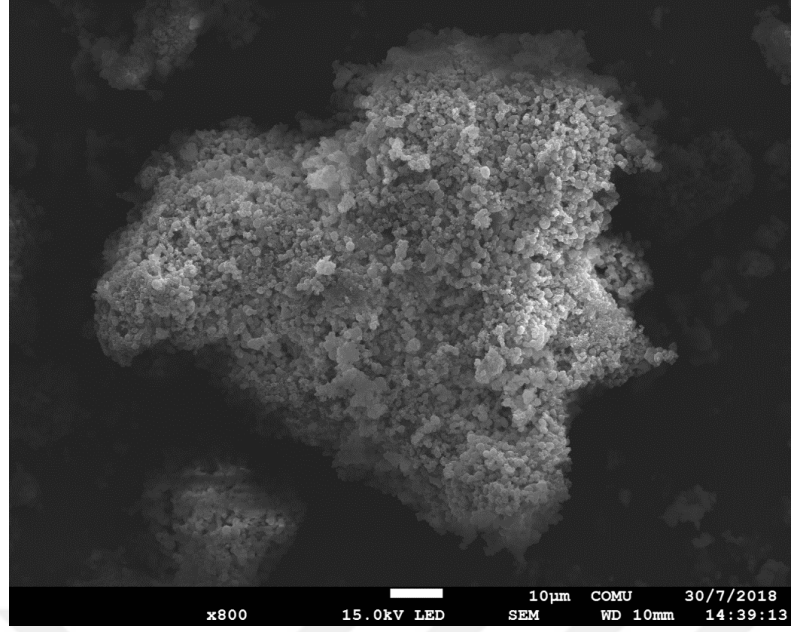
PU-1 için DSC grafiğine bakıldığı zaman TGA’da da görünen 60 °C civarındaki kütle kaybına ilişkin (muhtemel çözücü) görünmekte iken yapıya izomannitin girdiği 3’lü sistemlerde **bileşik 6**’nın oranı 0,75 eşdeğere düşürüldüğünde mol kütlesi artışına da bağlı olarak -5 °C ve 105 °C civarında faz değişimi görünmektedir. Oran 0,50’ye düşürüldüğünde ise 105 °C civarındaki değişimin şiddeti artmıştır.

PU2’nin DSC grafiğine bakıldığı zaman 10 °C civarında bir geçiş ve TGA’da da görünen 28 °C civarında kütle kaybına ilişkin (muhtemel çözücü) görünmektedir iken yapıya izomannitin girdiği 3’lü sistemlerde **bileşik 6**’nın oranı 0,75 eşdeğere düşürüldüğünde mol kütlesi artışına da bağlı olarak -5 °C ve 133 °C civarında faz değişimi görünmektedir ve oran 0,50’ye düşürüldüğünde ise -5 °C ve 140 °C civarında faz değişimi görünmektedir.

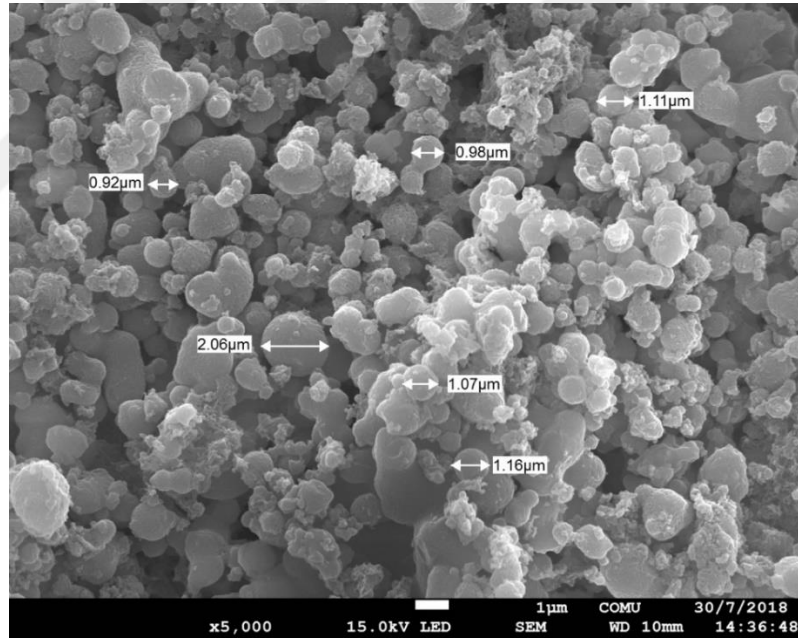
4.4. Bazı Yeni Poliüretanların SEM Görüntüleri ve Yorumları

Sentezlenen polimerlerden bazılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde polimerlerin yüzey oluşumları ile bazı bilgiler vermektedir.

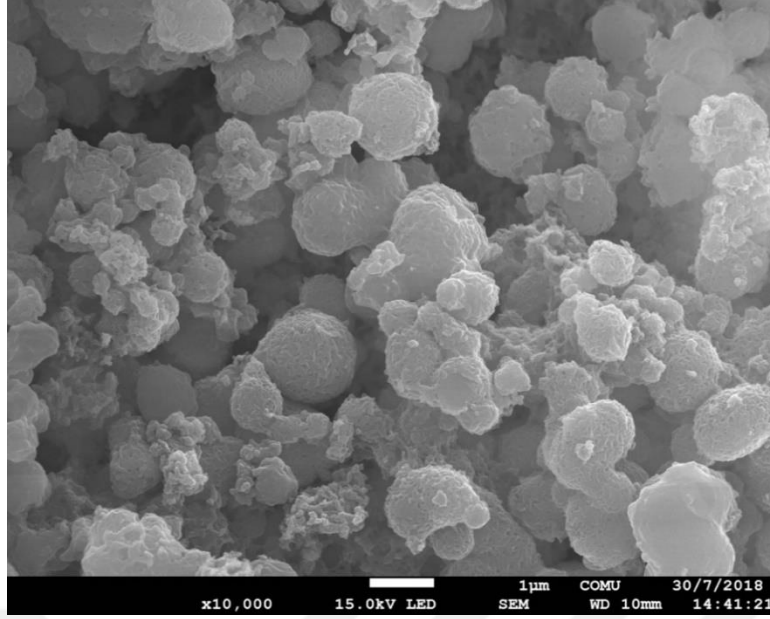
PU-1’in 1,4-FDI ile 1 eşdeğer bileşik **6**’nın polimerleştirilmesi ile elde edilen yapıya ait Şekil 4.24-4.26’da verilen SEM görüntülerinde, yaklaşık 1µm çapa sahip kürecikler şeklinde polimerik matriksi görülmektedir.



Şekil 4.24. PU-1'in 800 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

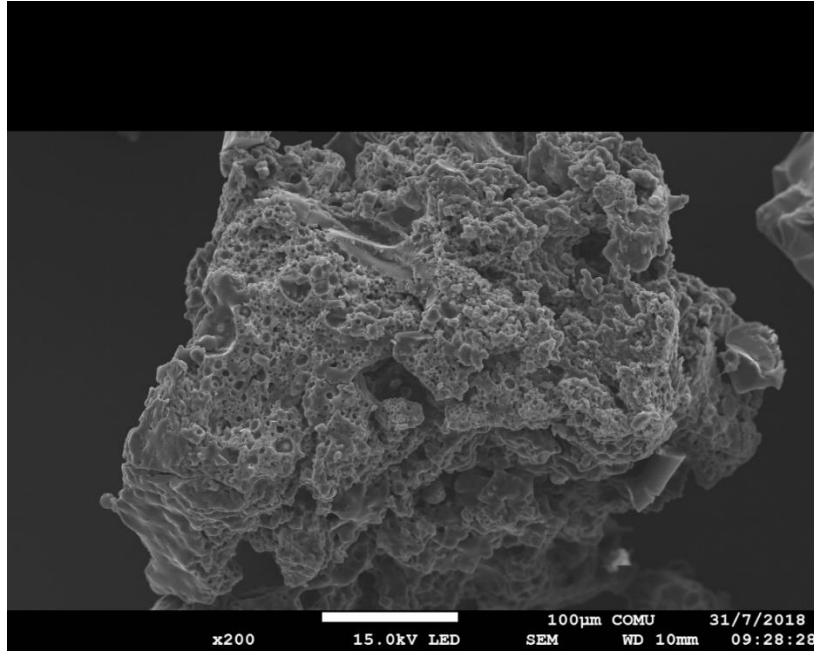


Şekil 4.25. PU-1'in 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

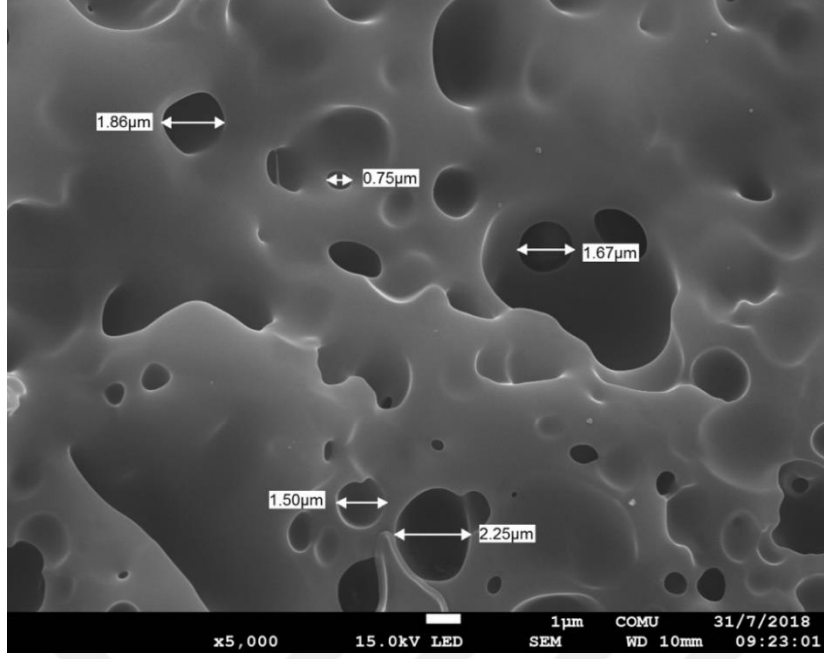


Şekil 4.26. PU-1'in 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

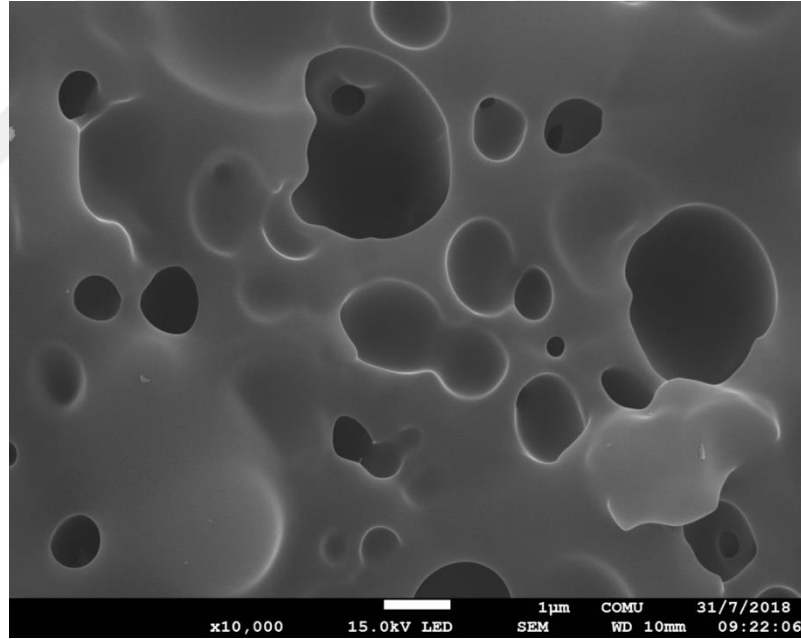
HDMI ile eşdeğer **bileşik 6**'nın polimerleştirilmesi ile elde edilen **PU 2**'nin SEM görüntülerinde üzerinde gözeneklerin bulunduğu yoğun bir matriks ortaya çıkmıştır (Şekil 4.27-4.29). Gözenek yoğunluğu düşük ve boyutları 1-3 µm civarlarında olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.27. PU-2'nin 200 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

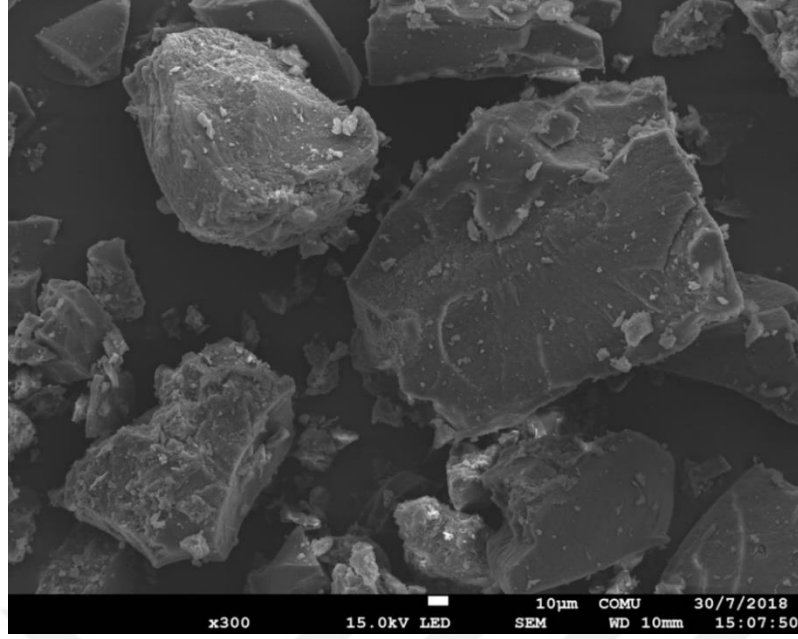


Şekil 4.28. PU-2'nin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

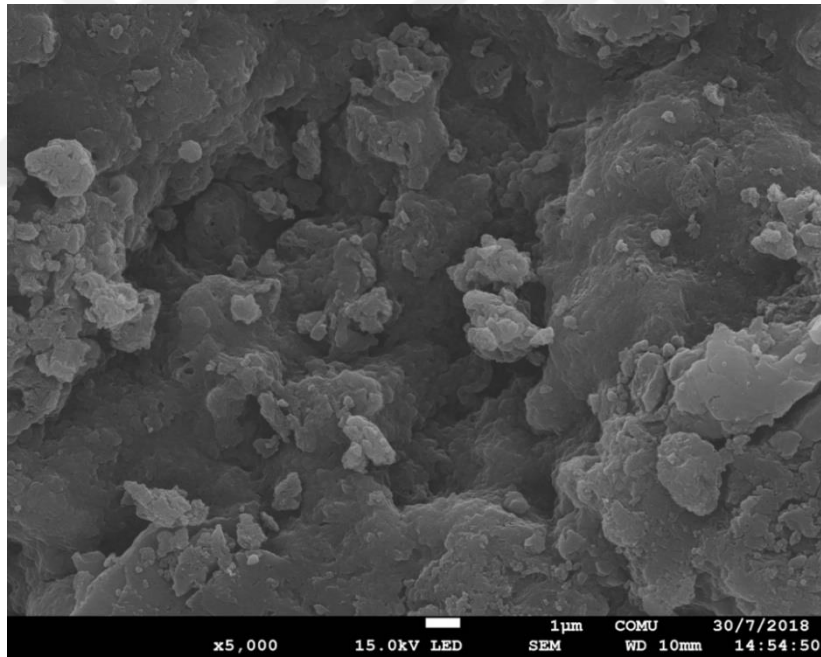


Şekil 4.29. PU-2'nin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

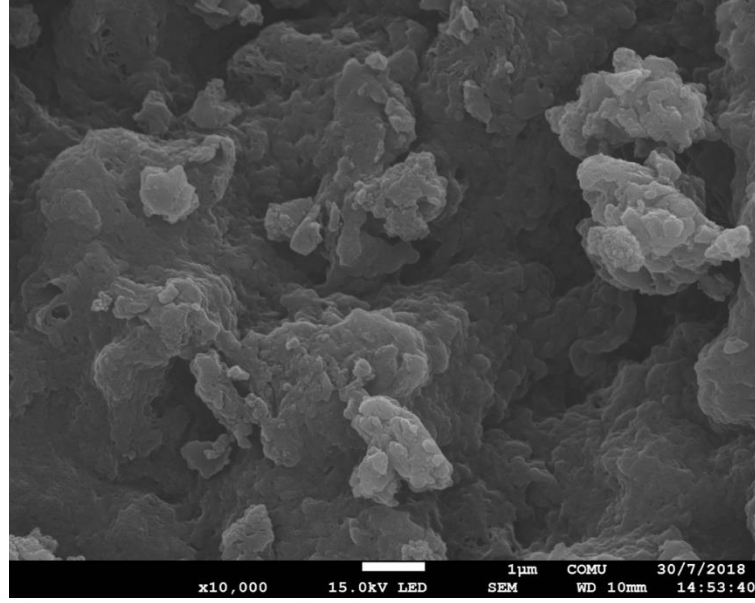
PU-4'ün 1,4-FDI ile 0,5 eşdeğer izomannit ve 0,5 eşdeğer **bileşik 6**'nın polimerleştirilmesi ile elde edilen yapıda, polimerik matriksin daha sıkı istiflenmiş katı bir şekilde olduğu Şekil 4.31-4.32'da verilen SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.30. PU-4'ün 300 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

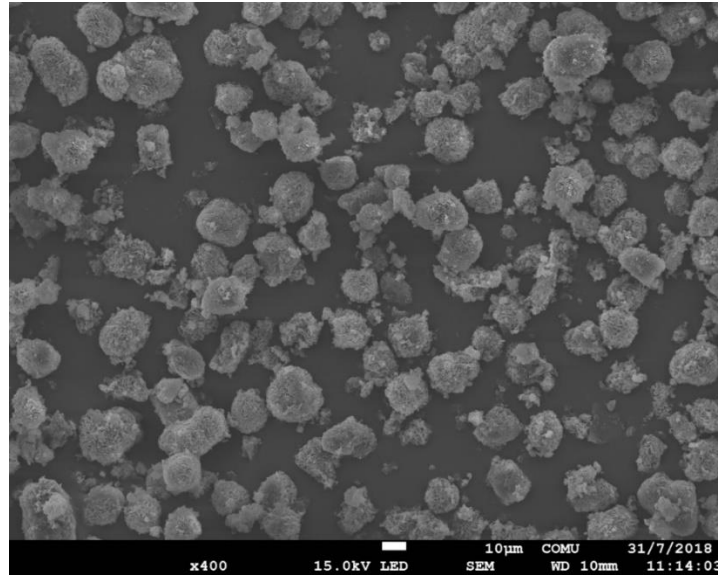


Şekil 4.31. PU-4'ün 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

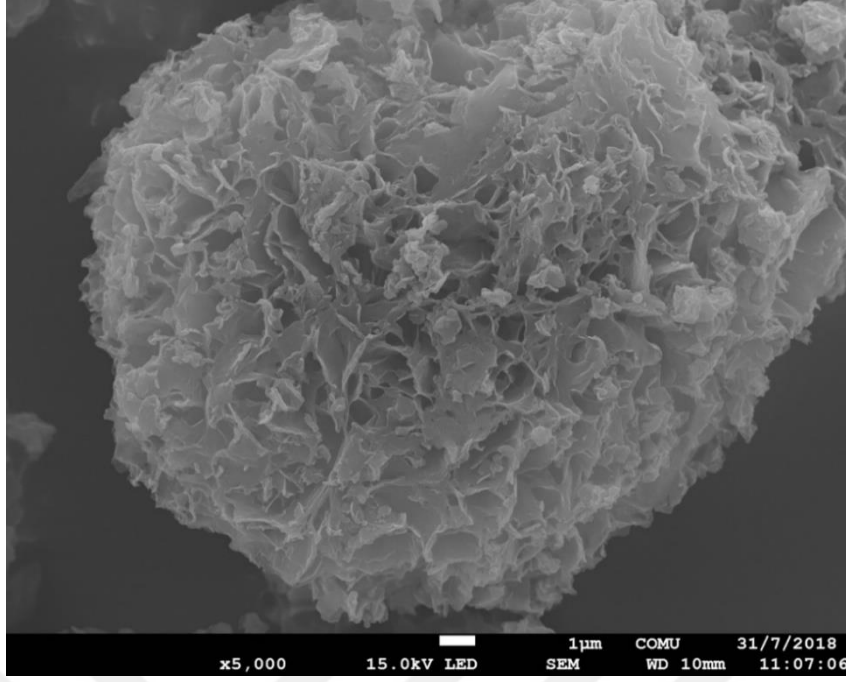


Şekil 4.32. PU-4'ün 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

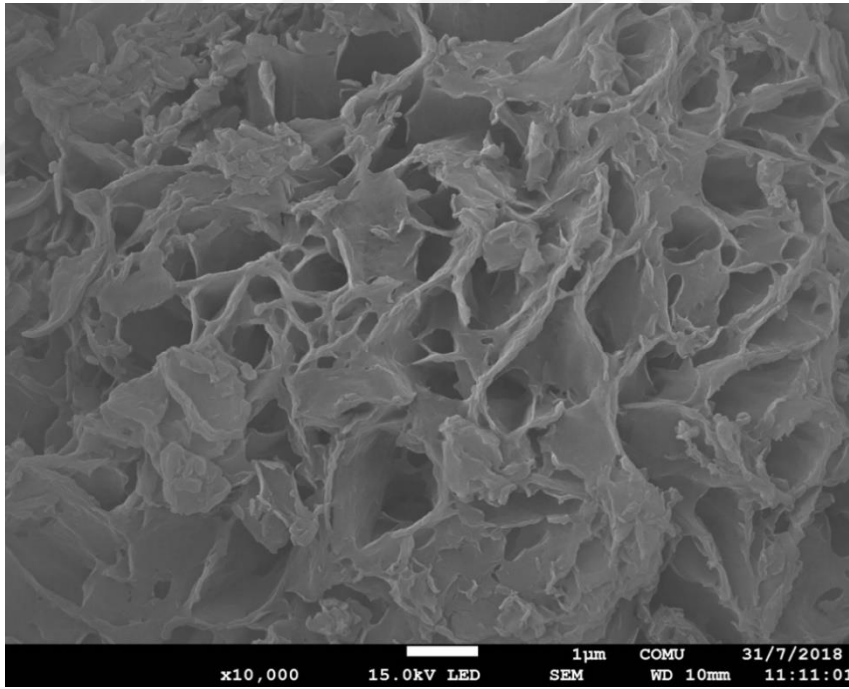
1,4-FDI ile 1 eşdeğer izomannit'in polimerleştirilmesi ile elde edilen **PU-6**'ya ait SEM görüntülerinde (Şekil 4.37-4.39) ise, polimerik matriksin ince filmler şeklinde tabakaların bir merkez çevresinde birleşmesi şeklinde polimerik matriksi görmekteyiz. Bu tabakaların bir araya gelmesi ile oluşan yapıların büyüklüklerinin ortalama birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.37. PU-6'nın 400 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

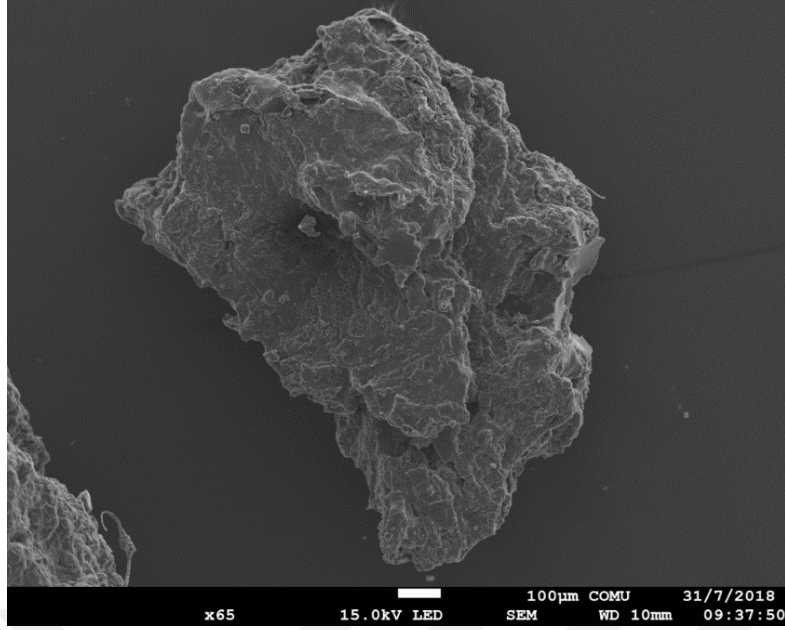


Şekil 4.38. PU-6' nın 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

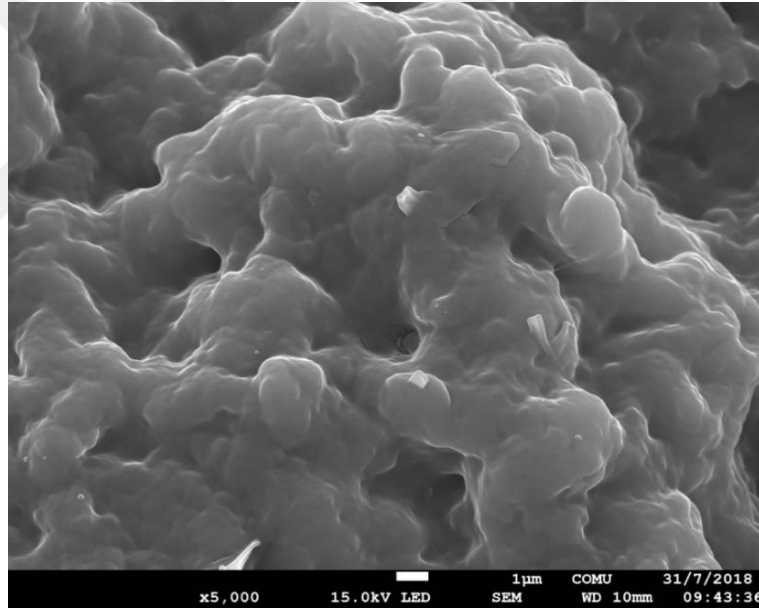


Şekil 4.39. PU-6'nın 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

1,6-HMDI ile 0,5 eşdeğer izomannit ve 0,5 eşdeğer **bileşik 6'nın** polimerleştirilmesi ile **PU-8'in** sıkı, bulk polimerik matriksler elde edildiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.40-4.41).

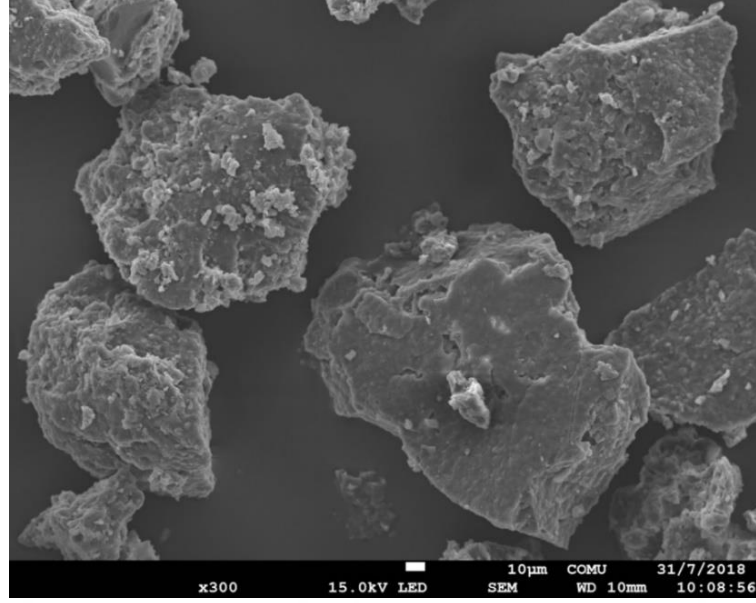


Şekil 4.40. PU-8'in 65 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

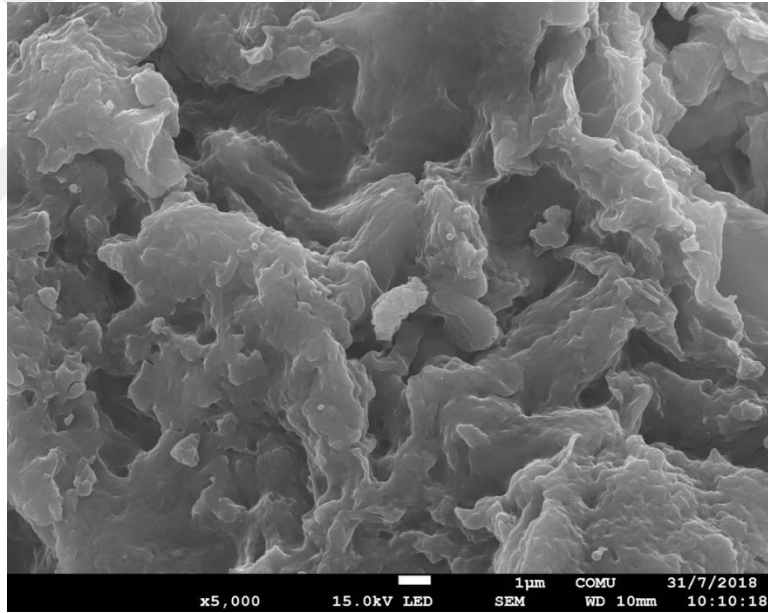


Şekil 4.41. PU-8'in 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

1,6-HMDI ile eşdeğer izomannit'in polimerleştirilmesi ile daha sıkı, bulk polimerik matriksler elde edildiği **PU-10** un Şekil 4.42-4.43'te verilen SEM görüntülerinde görülmektedir.



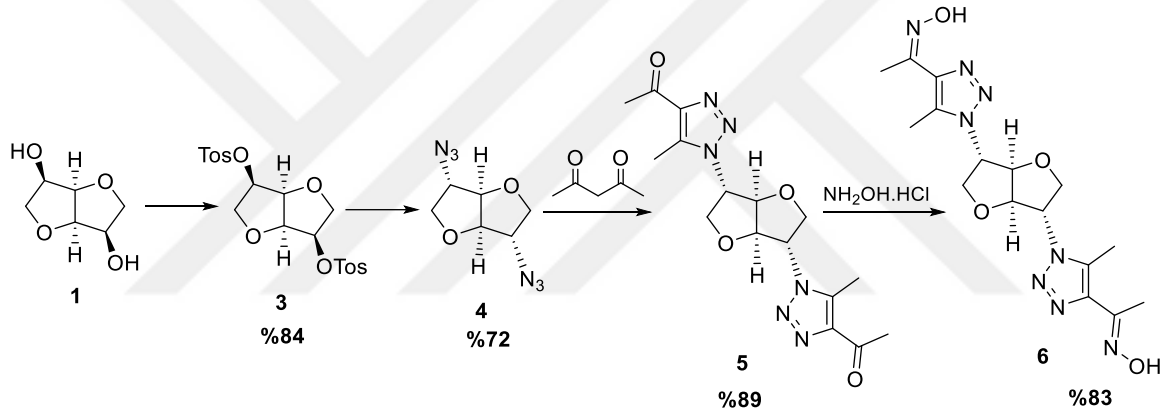
Şekil 4.42. PU-10'un 300 kat büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.43. PU-10'un 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Projenin amaçlarına uygun olarak poliüretan sentezinde kullanılan diol kaynağı olarak literatürde bulunmayan yenilebilir kaynaklardan elde edilebilen izomannitten başlanarak, 4 basamakta bis(triazol oksim) bileşiğinin sentezlenmesi (Şekil 5.1) ve ticari olarak alınan diizosiyanat bileşikleriyle poliüretanların eldesi, saflaştırılması, yapı tayinlerine (FTIR, NMR) ek olarak SEM, TGA, DSC ve GPC gibi analizler ile fiziksel özellikleri de incelenmiştir. Ayrıca, yukarıda açıklanan iki bileşenli (diol ve diizosiyanat) sistemlere ek olarak, diol kaynağı olarak farklı mol oranlarında bis(triazol oksim) ve izomannit kullanılarak üç bileşenli poliüretanlar sentezlenerek gerekli analizler yapılmıştır. Toplamda 10 adet PU türevi sentezlenmiştir. Bu yeni PULARın 2 tanesi (PU-1, PU-2) iki bileşenli olarak; 6 tanesi de üç bileşenli (PU-3, 4, 5, 7, 8 ve 9) olarak elde edilmiştir.

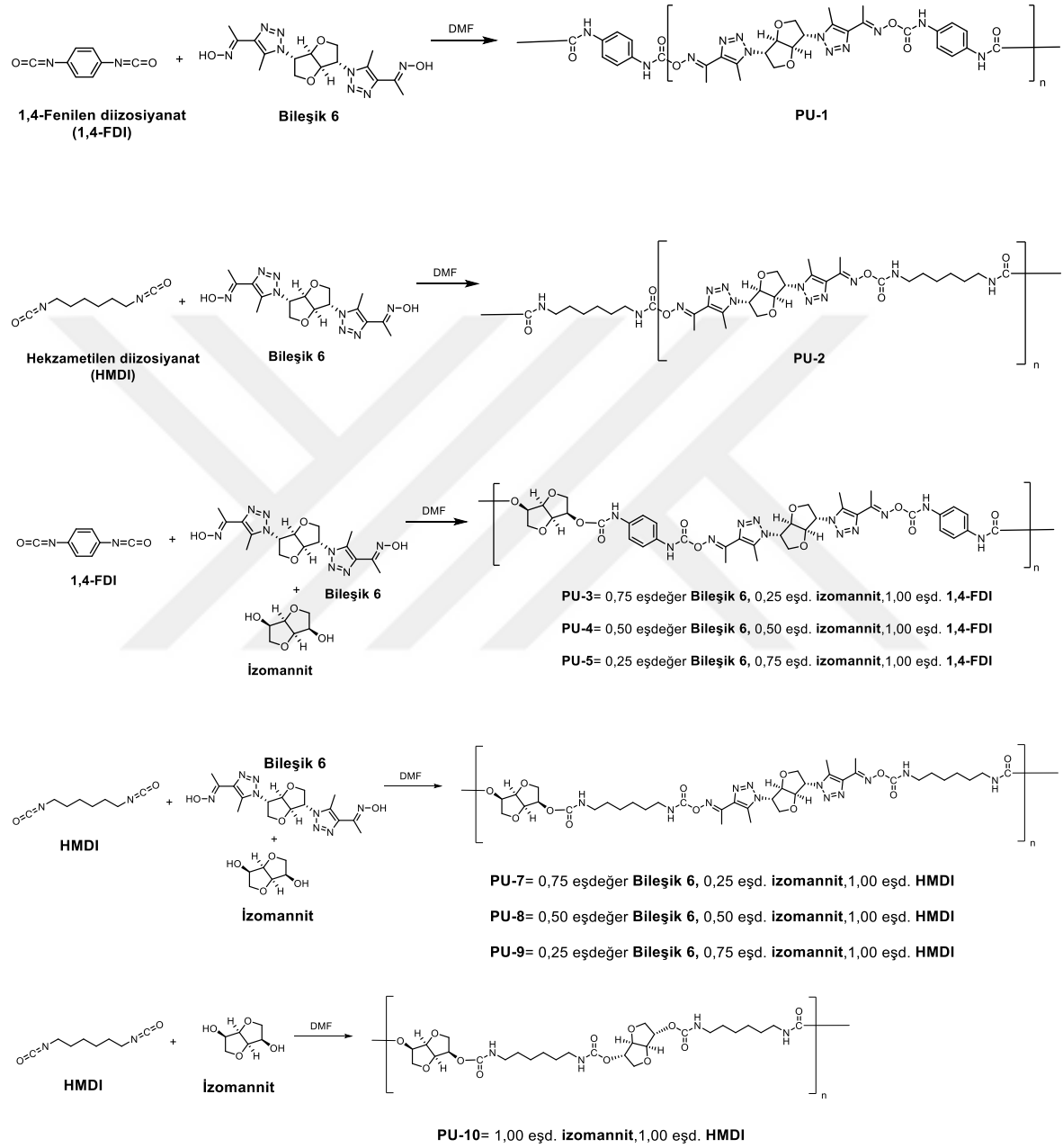


Şekil 5.1. PULARın sentezinde kullanılan diol bileşiğinin eldesi

Şekil 5.1’de verilen ve PU sentezinde diol kaynağı olarak kullanılan bileşik 6’nın eldesinde; izomannitten başlangıç maddesi önce tosilat esterine (3) dönüştürüldü, sonra azitleme tepkimesi ile diazid bileşiği (4) elde edildi. Diazid bileşiği (4) asetil aseton bileşiği ile tepkimeye sokularak halkalanma tepkimesi yapılarak 1,2,3-triazol bileşiği (5) elde edildi. Diketon bileşiği (5) dioksim bileşiğine (6) dönüştürülerek poliüretanlar için farklı bir diol kaynağı elde edildi. Oksimlerin –OH grupları üzerinden PULARın sentezine ilişkin örneğine literatürde rastlanılmamıştır.

Elde edilen {1-[2',5'-dideoksi-1',4';3',6'-dianhidro-L-identol-2',5'-diil]bis[5-metil-1H-1,2,3-triazol-1,4-diil]}dietanon dioksim (6) önce iki bileşenli olarak ayrı ayrı

diizosiyanatlar (1,4-FDI ve HMDI) ile tepkimeye sokularak **PU-1** ve **PU-2** bileşikleri elde edildi (Şekil 5.2). Bileşiklerin yapı tayinleri, ^1H ve ^{13}C NMR ile yapılmıştır.



Şekil 5.2. İki ve üç bileşenli Puların sentez şemaları

Uzun zincirli yapıya sahip poliüretanın, özellikle biyolojik yapılar için biyoyoumluluğu ve dayanımı açısından önemli olduğu bilinmektedir. Polimerik zinciri daha da uzatmak için en uygun katalizörlerden olan dibütilkalay laurat (DBTL),

dibütilkalay dioktanat ve kalay (II)2-etil-hekzanoat (SnOct_2) kullanılarak daha büyük molekül ağırlıklı PUların sentezini yapmak mümkündür[62, 63]. DBTL gibi katalizörler yardımıyla ve diol kaynağı olarak da **bileşik 6** ve PEG (Polietilen glikol gibi) kullanılarak tepkimeler tekrarlanarak, çalışmanın biyomalzeme tasarımı yapılarak daha da ileriye götürülebile potansiyelinin olduğunu düşünmekteyiz: Çünkü, 1,2,3-triazol bileşiklerinin metabolik yollara karşı dayanımı oldukça yüksektir ve üreanın hidrojeniyle intramoleküler hidrojen bağı yapabilme özelliği de bulunmaktadır.



6. KAYNAKLAR

1. Gum, W.F., Riese, W. and Ulrich, H. (1992). Reaction Polymers: Polyurethanes, Epoxies, Unsaturated Polyesters, Phenolics, Special Monomers, and Additives., Oxford University Press, New York, 0-19-520933-8,
2. Ulrich, H. . (1996). Chemistry and technology of isocyanates John Wiley & Sons, Inc., New York, 0471963712.
3. Mouren A., Averous L. (2023). Sustainable cycloaliphatic polyurethanes: from synthesis to applications. Chemical Society Reviews. 52, 277-317
4. Bayer, O., Rinke, H., Siefken, W., Ortner, L. and Schild, H. (1937). A process for the production of polyurethanes and polyureas [Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw], Polyharnstoffen. German Patent., DE728981.
5. Bayer, O. (1947). Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). Angewandte Chemie., 59, 9, 257-272.
6. Ian Clemitson, Castable Polyurethane Elastomers, (2008) CRC Press Taylor & Francis, Sound Parkway NW.
7. Hong S.M., Kwon H.J., (2023). Synthesizing Polyurethane Using Isosorbide in Primary Alcohol Form, and Its Biocompatibility Properties. Polymers. 15, 418.
8. Weinland D.H., Robert-Jan van Putten R.J., Gruter G.M. (2022). Evaluating the commercial application potential of polyesters with 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide) by reviewing the synthetic challenges in step growth polymerization, European Polymer Journal. 164, 110964.
9. Tang S., Wang X., Chen S., Xie F. And et al (2024) Wang. Sucrose stearates: Plant-derived polyols for rigid and high Tg bio-based polyurethane with rigid Main chains and soft side chains. Progress in Organic Coatings. 194, 108571.
10. Backes E. H., Harb S. V. Pinto L. A., and et al. (2024). Thermoplastic polyurethanes: synthesis, fabrication techniques, blends, composites, and applications. J Mater Sci. 59:1123–1152
11. Zafar Fahmina and Eram, S. (2012). Polyurethane., InTech, Croatia, 978-953-51-0726-2,
12. Dieterich, D. and Uhlig, K. (2000). Polyurethanes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a21_665: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

13. Manzano, V.E., Kolender, A.A. and Varela, O. (2017). Synthesis and Applications of Carbohydrate-Based Polyurethanes. In Goyanes, S.N. and D'Accorso, N.B. (Eds.). Industrial Applications of Renewable Biomass Products (pp. 1-43). Switzerland: Springer.978-3-319-61287-4.
14. Hepburn, C. (2012). Polyurethane elastomers., Springer Science & Business Media, New York, 1-85166-589-7.
15. Altıntaş, Z. (2012).Termoplastik Poliüretan Sentezi ve Kompozit Hazırlama Uygulamaları. Kimya Anabilim Dalı, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
16. Oertel, G. (1993). Polyurethane Handbook. Hanser Publishers, Munich, 3-446-17198-3,
17. Sherif, S.A., Sadek, M., Ashour, F. and Bassyouni, M. (2009). Effects of surface treatment of ground rice husk on the polyurethane based on castor oil. Polymers & Polymer Composites., 17, 8, 481.
18. Bassyouni, M., Sherif, S.A., Sadek, M. and Ashour, F. (2012). Synthesis and characterization of polyurethane-Treated waste milled light bulbs composites. Composites Part B: Engineering., 43, 3, 1439-1444.
19. Zoromba, M.S., Bassyouni, M. and Dahshan, A. (2012). Preparation and mechanico-optical properties of ultraviolet-curable transparent polyurethane elastomer nanocomposites. Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine., 3, 1, 011008.
20. Zenner, M.D., Xia, Y., Chen, J.S. and Kessler, M.R. (2013). Polyurethanes from Isosorbide-Based Diisocyanates. ChemSusChem. 6, 7, 1182-1185.
21. Lim, D.-I., Park, H.-S., Park, J.-H., Knowles, J.C. and Gong, M.-S. (2013). Application of high-strength biodegradable polyurethanes containing different ratios of biobased isomannide and poly (ϵ -caprolactone) diol. Journal of Bioactive and Compatible Polymers: Biomedical Applications. 28, 3, 274-288.
22. Fenouillot, F., Rousseau, A., Colomines, G., Saint-Loup, R. and Pascault, J.-P. (2010). Polymers from renewable 1,4: 3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review. Progress in Polymer Science., 35, 5, 578-622.
23. O'Dea R. M., Nandi M. Kroll G. and et al. (2024). Toward Circular Recycling of Polyurethanes: Depolymerization and Recovery of Isocyanates. JACS Au, 4, 1471–1479.
24. Marín, R., Alla, A., Martínez De Ilarduya, A. and Muñoz-Guerra, S. (2012). Carbohydrate-based polyurethanes: A comparative study of polymers made from isosorbide and 1,4-butanediol. Journal of Applied Polymer Science. 123, 2, 986-994.

25. Marin, R. and Muñoz-Guerra, S. (2009). Carbohydrate-based poly (ester-urethane) s: A comparative study regarding cyclic alditols extenders and polymerization procedures. *Journal of Applied Polymer Science*. 114, 6, 3723-3736.
26. Violante De Paz Ba'Ñez, M., Aznar Moreno, J.A. and Galbis, J.A. (2008). Versatile Sugar Derivatives for the Synthesis of Potential Degradable Hydrophilic-Hydrophobic Polyurethanes and Polyureas. *Journal of Carbohydrate Chemistry*. 27, 2, 120-140.
27. Belgacem, M.N. and Gandini, A. (2011). Monomers, polymers and composites from renewable resources., Elsevier, 0080560512, 90.
28. Oh, S.-Y., Kang, M.-S., Knowles, J.C. and Gong, M.-S. (2015). Synthesis of bio-based thermoplastic polyurethane elastomers containing isosorbide and polycarbonate diol and their biocompatible properties. *Journal of biomaterials applications*. 1-11.
29. Varkey, E.C. and Sreekumar, K. (2010). Isosorbide based chiral polyurethanes: optical and thermal studies. *Journal of materials science*. 45, 7, 1912-1920.
30. Kim, H.-J., Kang, M.-S., Knowles, J.C. and Gong, M.-S. (2014). Synthesis of highly elastic biocompatible polyurethanes based on bio-based isosorbide and poly (tetramethylene glycol) and their properties. *Journal of biomaterials applications*. 29, 3, 454-464.
31. Dirlikov, S.K. and Schneider, C.J. (1984). Polyurethanes based on 1,4;3,6 dianhydrohexitols.,
32. Györgydeák, Z. and Thiem, J. (2006). Synthesis and transformation of glycosyl azides. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. 60, 103-182.
33. Bräse, S., Gil, C., Knepper, K. and Zimmermann, V. (2005). Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. *Angewandte Chemie International Edition*., 44, 33, 5188-5240.
34. Hein, J.E. and Fokin, V.V. (2010). Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper (I) acetylides. *Chemical Society Reviews*., 39, 4, 1302-1315.
35. Hanessian, S. (1997). Preparative carbohydrate chemistry., CRC Press, 0824798023, 3-21.
36. Györgydeák, Z., Szilágyi, L. and Paulsen, H. (1993). Synthesis, structure and reactions of glycosyl azides. *Journal of Carbohydrate Chemistry*., 12, 2, 139-163.
37. Masuda, M. and Shimizu, T. (1998). Synthesis of Novel α,ω -Type 1-Glucosamide and 1-Galactosamide Bolaamphiphiles. *Journal of Carbohydrate Chemistry*. 17, 3, 405-416.

38. Doboszewski, B. (2002). Easy synthesis of 1-allyl-1-deoxy- β - and α -D-lyxofuranoses. *Journal of carbohydrate chemistry.*, 21, 1-2, 79-88.
39. Beckmann, H.S. and Wittmann, V. (2010). Azides in carbohydrate chemistry. Brase, S. and (Editor), B.K., John Wiley & Sons: Chichester, UK, 978-0-470-51998-1, 469-490.
40. Reitz, A.B., Tuman, R.W., Marchione, C.S., Jordan Jr, A.D., Bowden, C.R. and Maryanoff, B.E. (1989). Carbohydrate biguanides as potential hypoglycemic agents. *Journal of Medicinal Chemistry.* 32, 9, 2110-2116.
41. Ay, K. and Halay, E. (2013), The Newest Member of the Family of Chloralose: Synthesis of β -Ribochloralose and Some Derivatives. *Journal of Chemistry.*
42. Katz, E. and Willner, I. (2004). Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: synthesis, properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition.* 43, 45, 6042-6108.
43. Kratz, F., Abu Ajaj, K. and Warnecke, A. (2007). Anticancer carrier-linked prodrugs in clinical trials. *Expert Opinion on Investigational Drugs.* 16, 7, 1037-1058.
44. Link, A.J. and Tirrell, D.A. (2003). Cell Surface Labeling of *Escherichia coli* via Copper (I)-Catalyzed [3+2] Cycloaddition. *Journal of the American Chemical Society.*, 125, 37, 11164-11165.
45. Seo, T.S., Li, Z., Ruparel, H. and Ju, J. (2003). Click chemistry to construct fluorescent oligonucleotides for DNA sequencing. *The Journal of Organic Chemistry.* 68, 2, 609-612.
46. Wang, Q., Chan, T.R., Hilgraf, R., Fokin, V.V., Sharpless, K.B. and Finn, M. (2003). Bioconjugation by copper (I)-catalyzed azide-alkyne [3+ 2] cycloaddition. *Journal of the American Chemical Society.*, 125, 11, 3192-3193.
47. Bohacek, R.S., McMartin, C. and Guida, W.C. (1996). The art and practice of structure-based drug design: A molecular modeling perspective. *Medicinal research reviews.*, 16, 1, 3-50.
48. Agalave, S.G., Maujan, S.R. and Pore, V.S. (2011). Click chemistry: 1,2,3-triazoles as pharmacophores. *Chemistry, an Asian journal.* 6, 10, 2696-2718.
49. Carvalho, I., Andrade, P., Campo, V.L., Guedes, P.M., Sesti-Costa, R., Silva, J.S., Schenkman, S., Dedola, S., Hill, L. and Rejzek, M. (2010). 'Click chemistry' synthesis of a library of 1,2,3-triazole-substituted galactose derivatives and their evaluation against *Trypanosoma cruzi* and its cell surface trans-sialidase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* 18, 7, 2412-2427.
50. Ferreira, S.B., Sodero, A.C., Cardoso, M.F., Lima, E.S., Kaiser, C.R., Silva Jr, F.P. and Ferreira, V.F. (2010). Synthesis, biological activity, and molecular modeling studies of

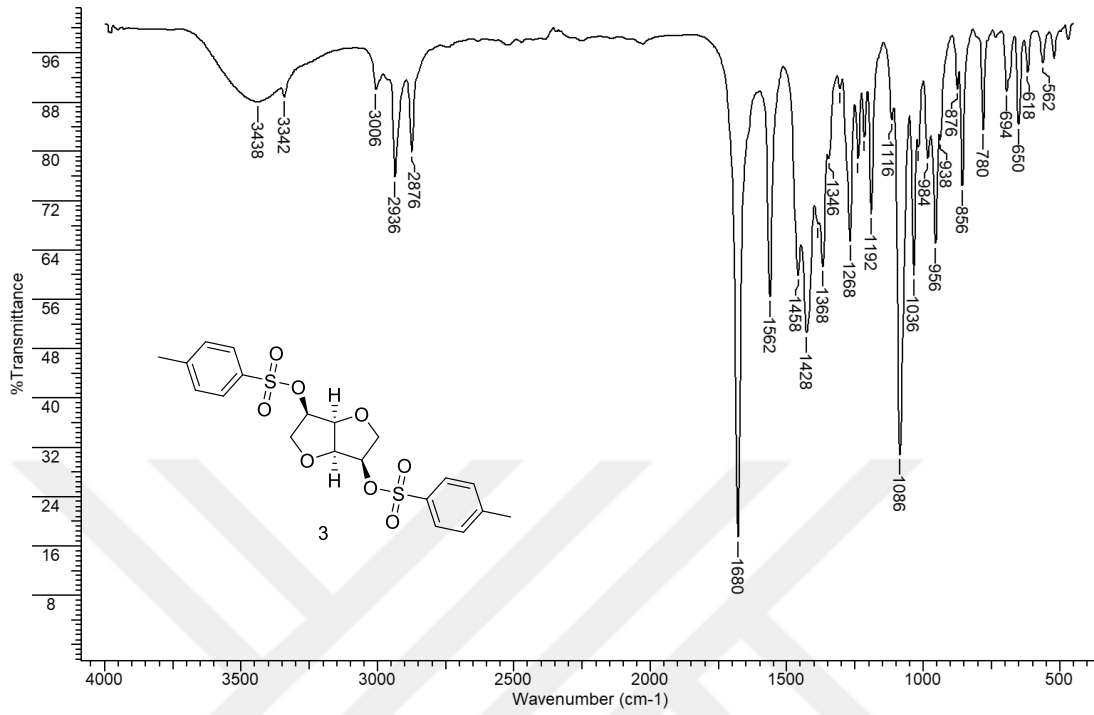
- 1 H-1, 2, 3-triazole derivatives of carbohydrates as α -glucosidases inhibitors. *Journal of Medicinal Chemistry*. 53, 6, 2364-2375.
51. Soltis, M.J., Yeh, H.J., Cole, K.A., Whittaker, N., Wersto, R.P. and Kohn, E.C. (1996). Identification and characterization of human metabolites of CAI [5-amino-1-(4'-chlorobenzoyl-3,5-dichlorobenzyl)-1,2,3-triazole-4-carboxamide]. *Drug metabolism and disposition*. 24, 7, 799-806.
 52. Kharb, R., Sharma, P.C. and Yar, M.S. (2011). Pharmacological significance of triazole scaffold. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*. 26, 1, 1-21.
 53. Moses, J.E. and Moorhouse, A.D. (2007). The growing applications of click chemistry. *Chemical Society Reviews*. 36, 8, 1249-1262.
 54. Brik, A., Muldoon, J., Lin, Y.C., Elder, J.H., Goodsell, D.S., Olson, A.J., Fokin, V.V., Sharpless, K.B. and Wong, C.H. (2003). Rapid Diversity-Oriented Synthesis in Microtiter Plates for In Situ Screening of HIV Protease Inhibitors. *ChemBioChem*., 4, 11, 1246-1248.
 55. Kolb, H.C. and Sharpless, K.B. (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug discovery today*. 8, 24, 1128-1137.
 56. Hein, C.D., Liu, X.-M. and Wang, D. (2008). Click chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences. *Pharmaceutical research*. 25, 10, 2216-2230.
 57. Huisgen, R. (1963). 1,3-dipolar cycloadditions. Past and future. *Angewandte Chemie International Edition in English*., 2, 10, 565-598.
 58. Kushwaha, D., Dwivedi, P., K Kuanar, S. and K Tiwari, V. (2013). Click reaction in carbohydrate chemistry: recent developments and future perspective. *Current Organic Synthesis*. 10, 1, 90-135.
 59. Kolb, H.C., Finn, M. and Sharpless, K.B. (2001). Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie International Edition*. 40, 11, 2004-2021.
 60. Chen, L.-Y., Guillarme, S. and Saluzzo, C. (2013). Dianhydrohexitols: new tools for organocatalysis. Application in enantioselective Friedel-Crafts alkylation of indoles with nitroalkenes. *ARKIVOC*. 3, 227-244.
 61. Barros, T.G., Pinheiro, S., Williamson, J., Tanuri, A., Gomes Jr, M., Pereira, H.S., Brindeiro, R., Neto, J.B., Antunes, O. and Muri, E.M. (2010). Pseudo-peptides derived from isomannide: inhibitors of serine proteases. *Amino acids*. 38, 3, 701-709.
 62. Sobczak, M. (2015). Biodegradable polyurethane elastomers for biomedical applications—synthesis methods and properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 54, 2, 155-172.

- 63.** Houghton, R.P. and Mulvaney, A.W. (1996). Mechanism of tin (IV)-catalysed urethane formation. *Journal of Organometallic Chemistry.*, 518, 1-2, 21-27.

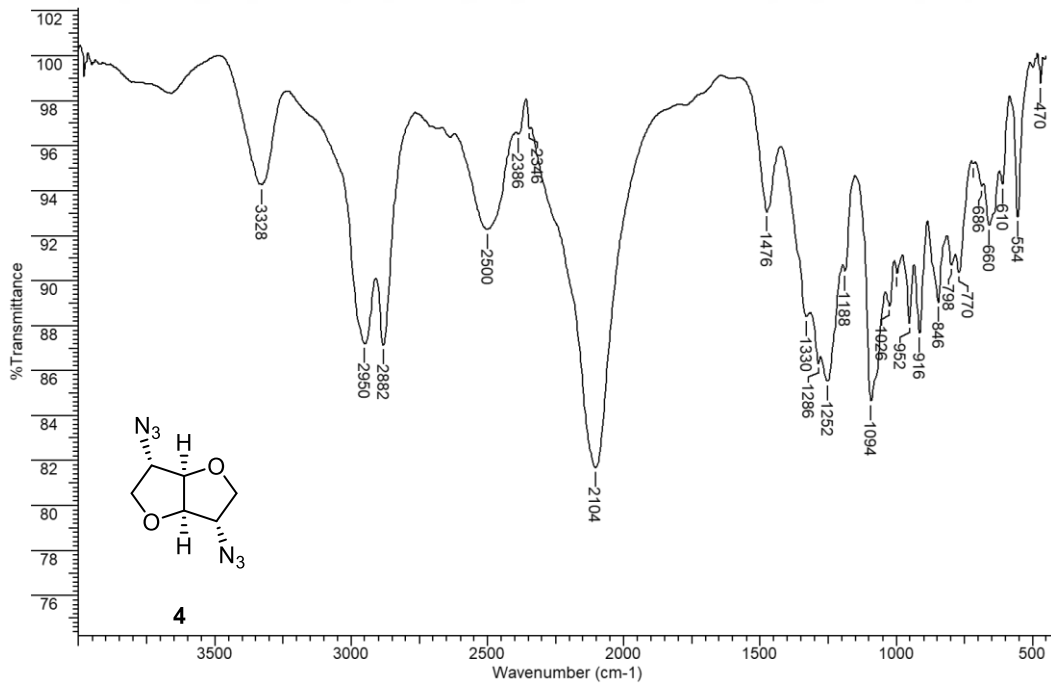


7. EKLER

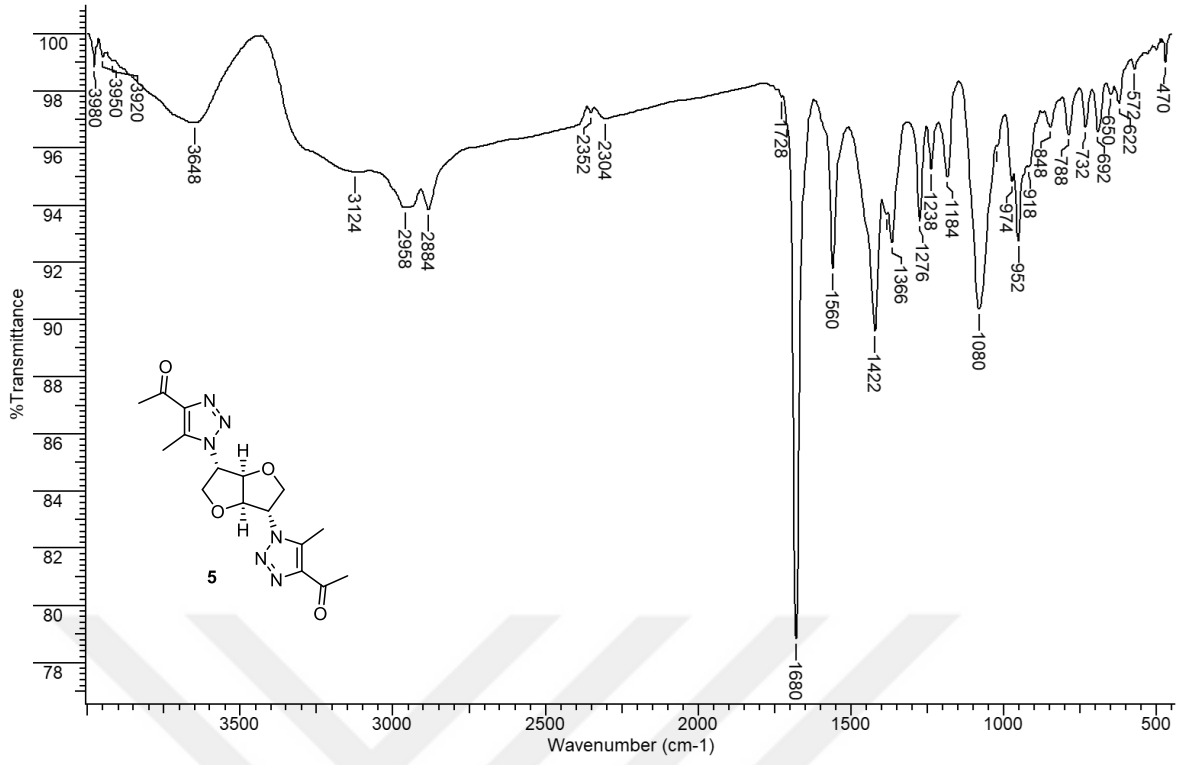
7.1. SPEKTRUMLAR



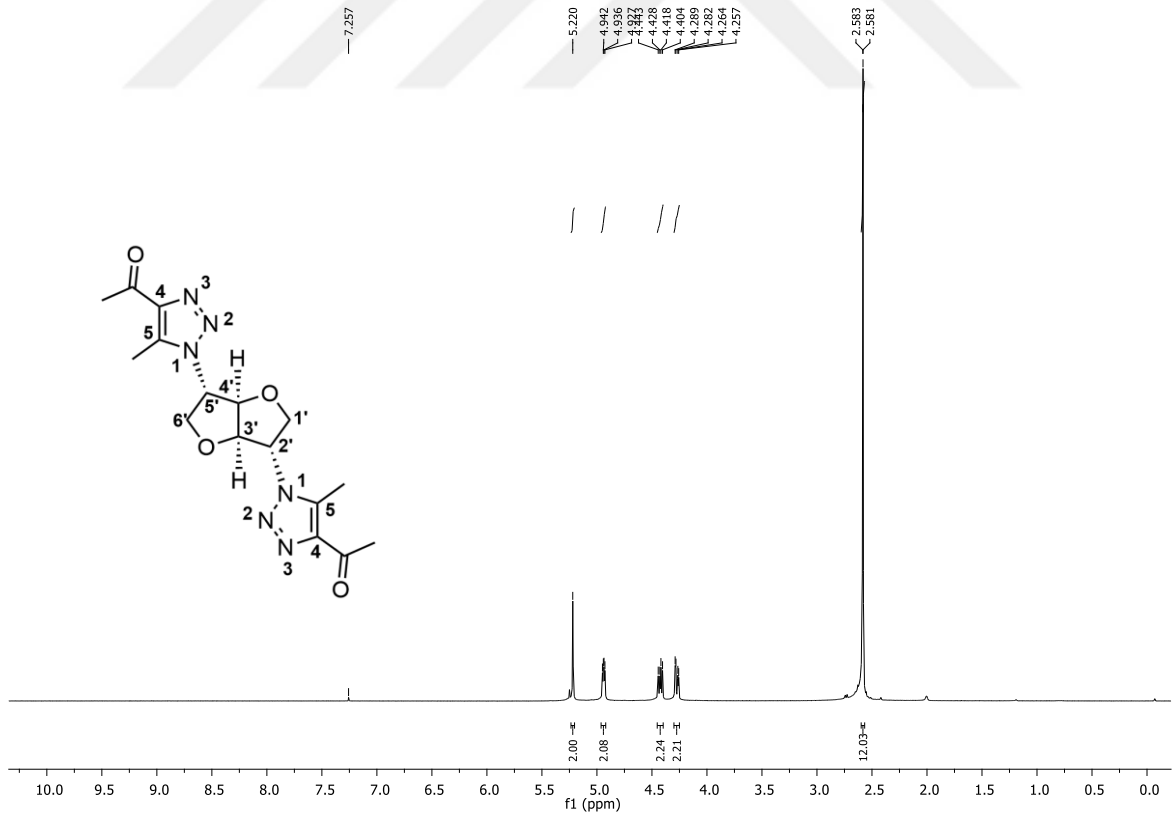
Spektrum 1. Bileşik 3'ün KBr disk içindeki FTIR spektrumu

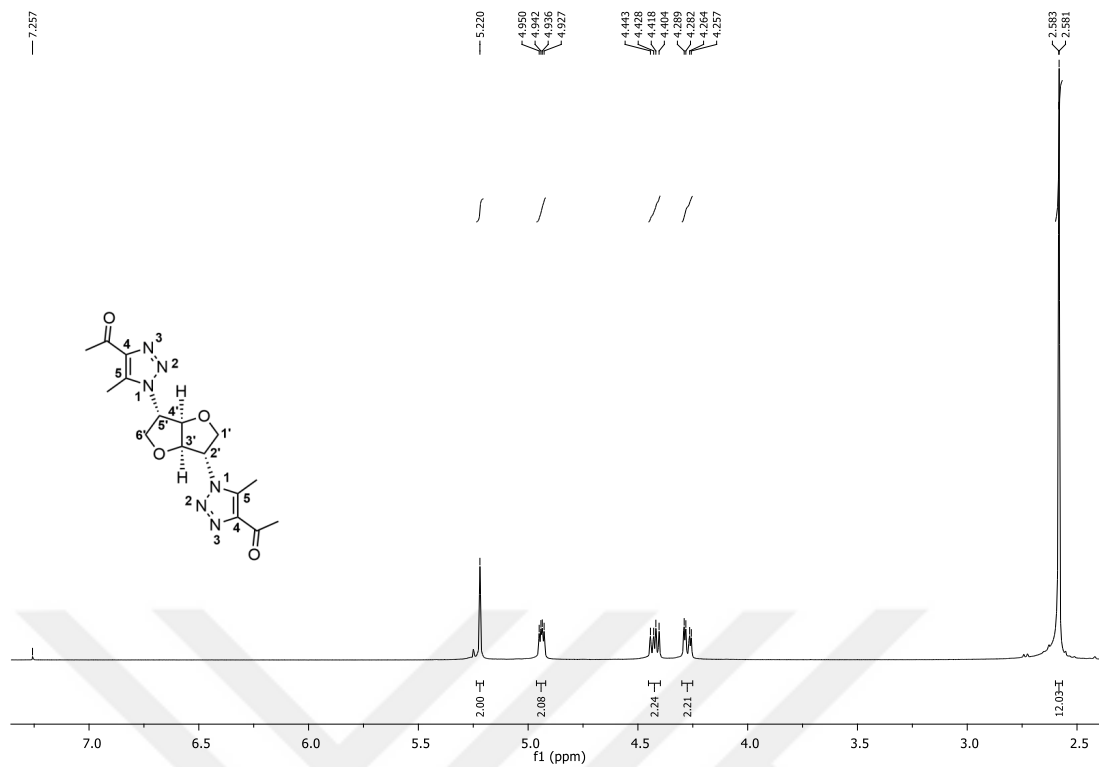


Spektrum 2. Bileşik 4'ün KBr disk içindeki FTIR spektrumu

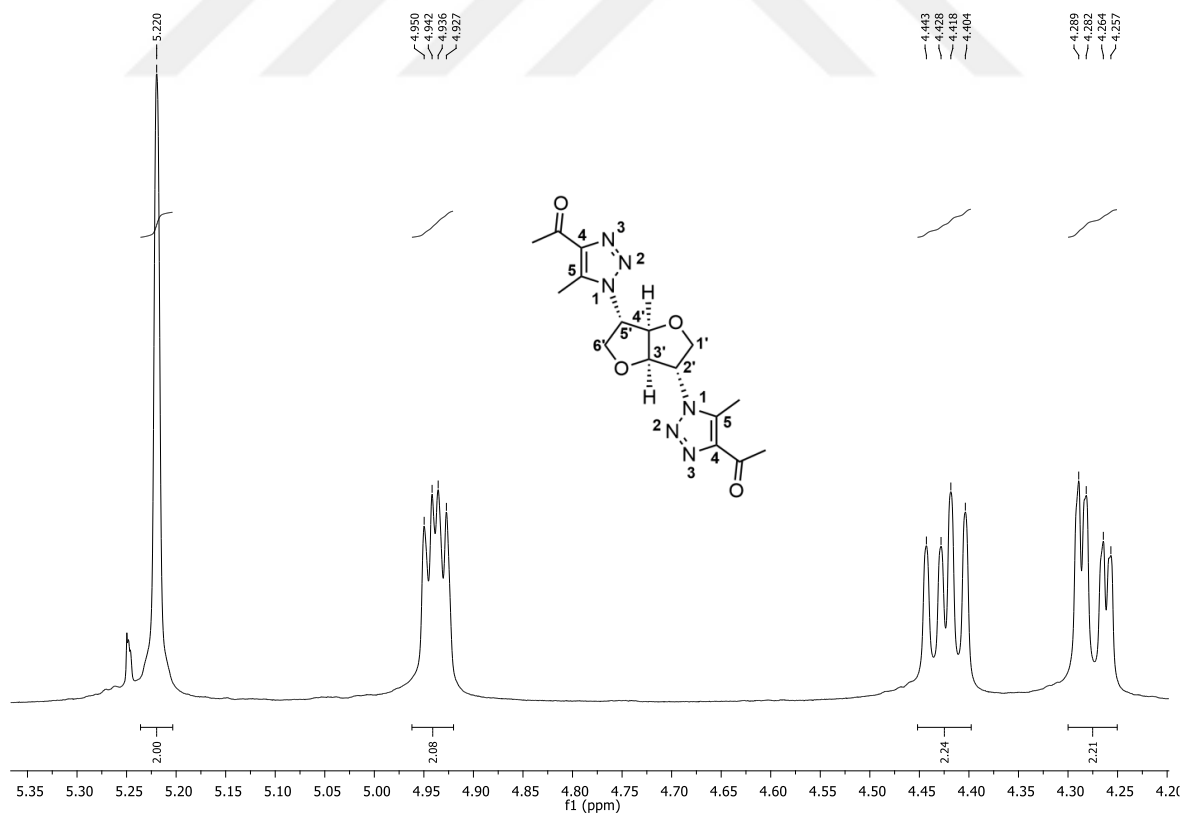


Spektrum 3. Bileşik 5'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu

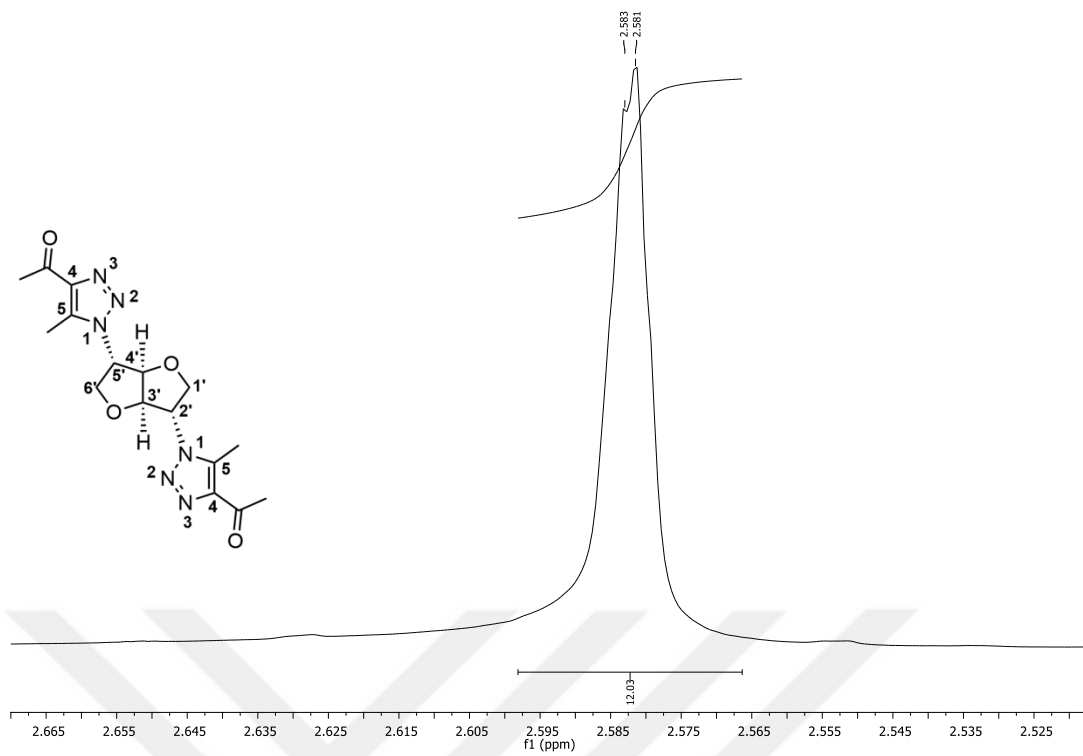




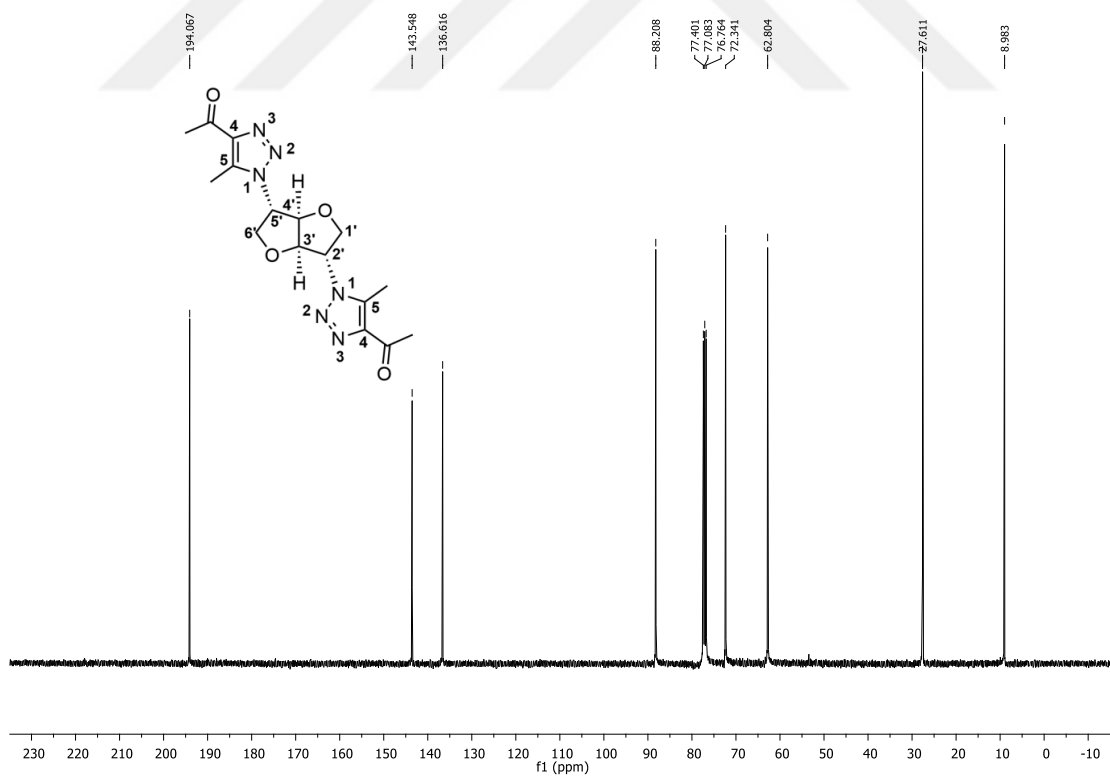
Spektrum 5. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki genişletilmiş ^1H NMR spektrumu



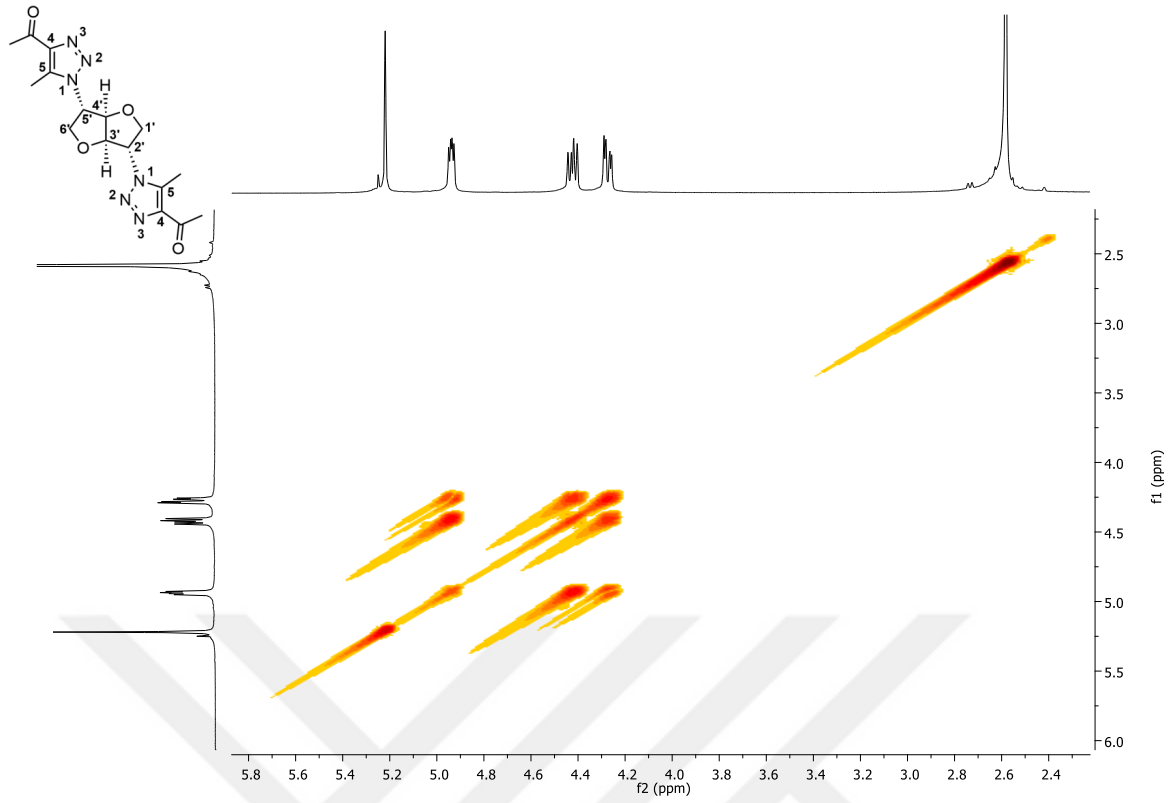
Spektrum 6. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki genişletilmiş ^1H NMR spektrumu



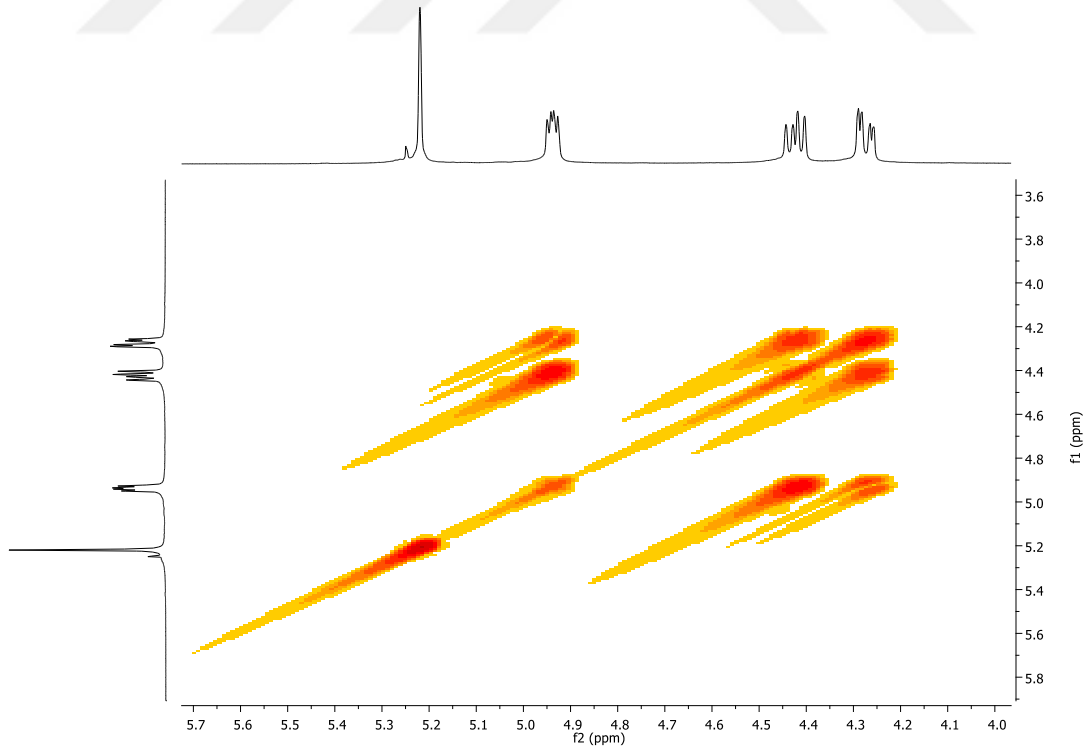
Spektrum 7. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki genişletilmiş ^1H NMR spektrumu



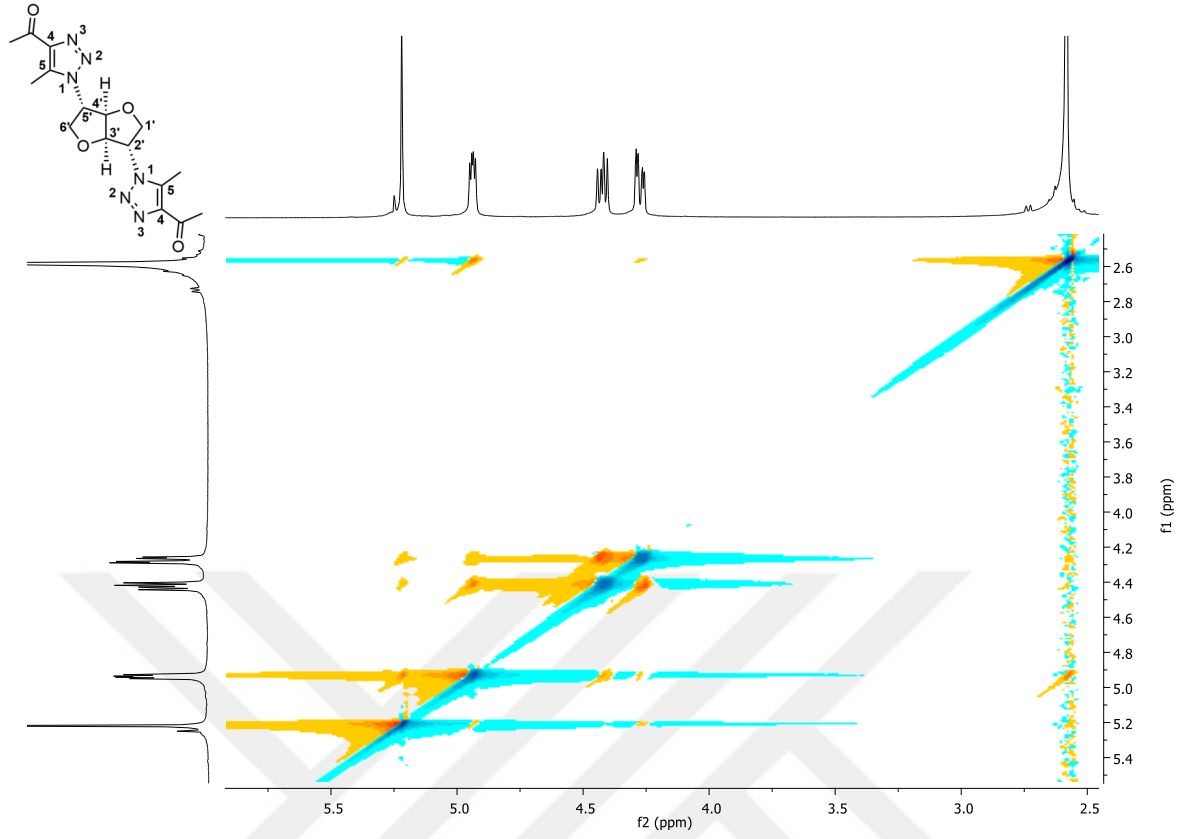
Spektrum 8. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki ^{13}C NMR spektrumu



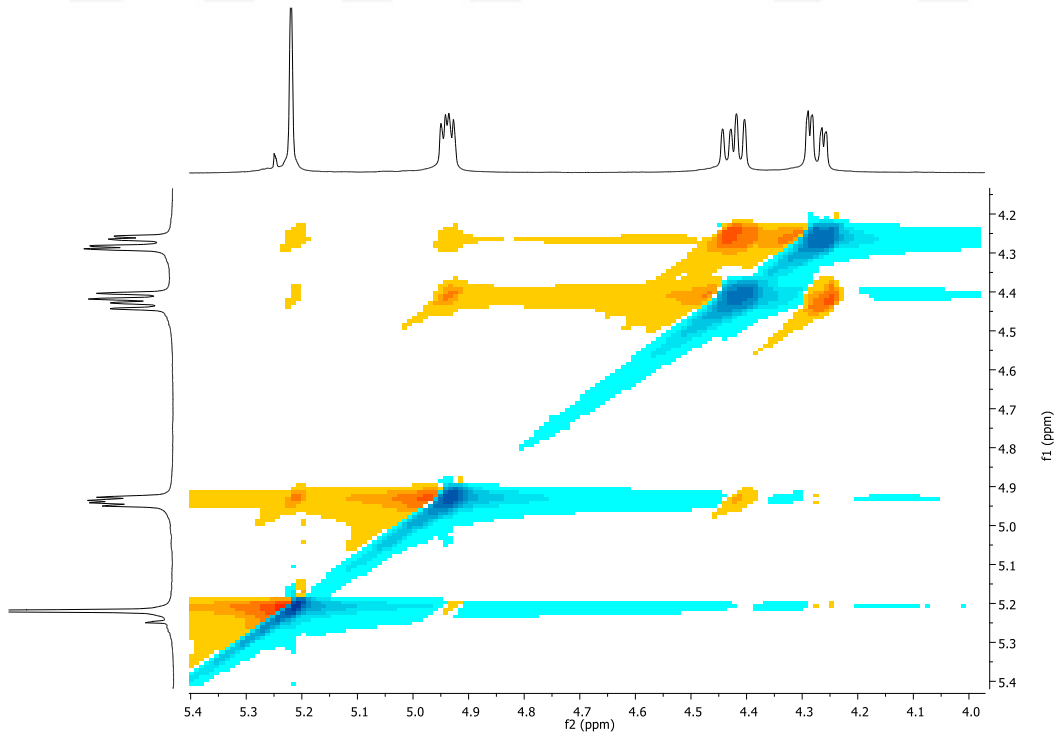
Spektrum 9. Bileşik 5'in CDCl₃ içindeki genişletilmiş COSY spektrumu



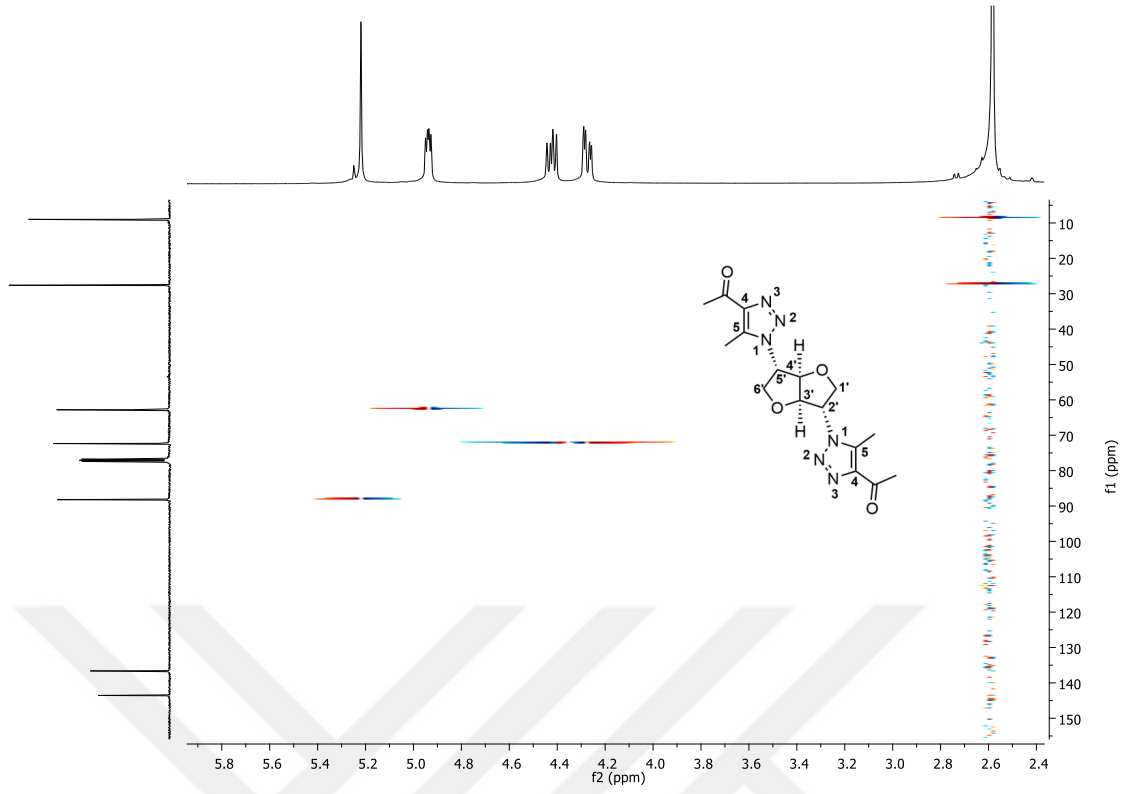
Spektrum 10. Bileşik 5'in CDCl₃ içindeki genişletilmiş COSY spektrumu



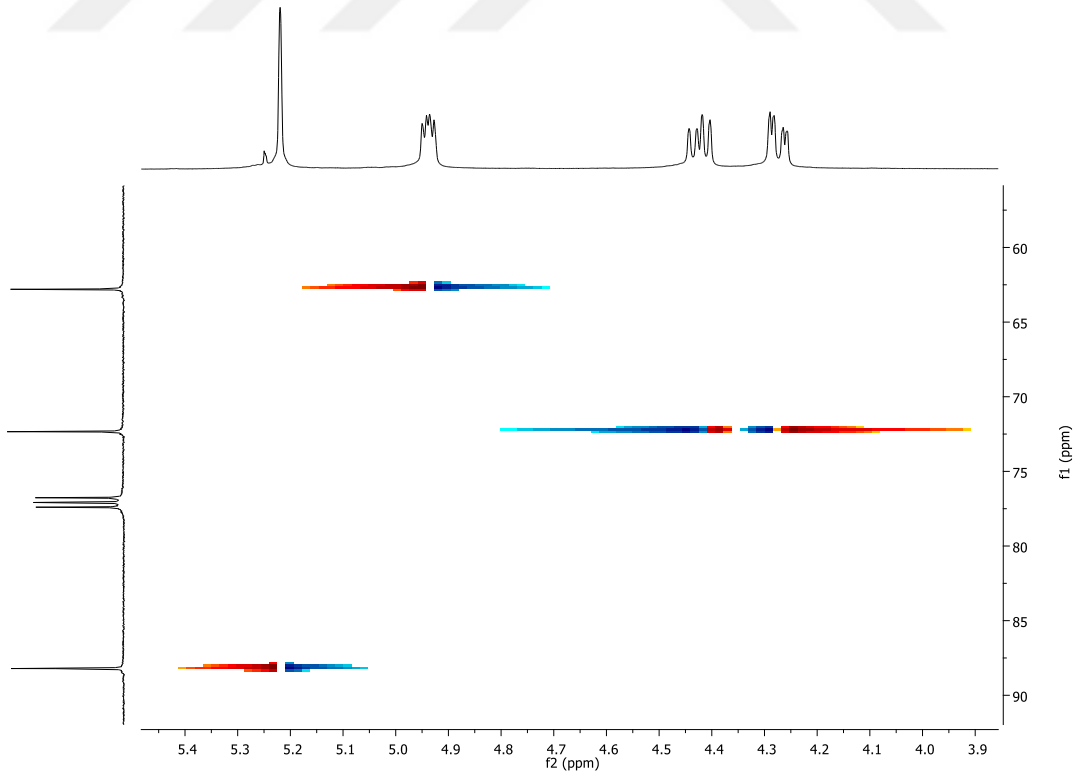
Spektrum 11. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki NOESY spektrumu



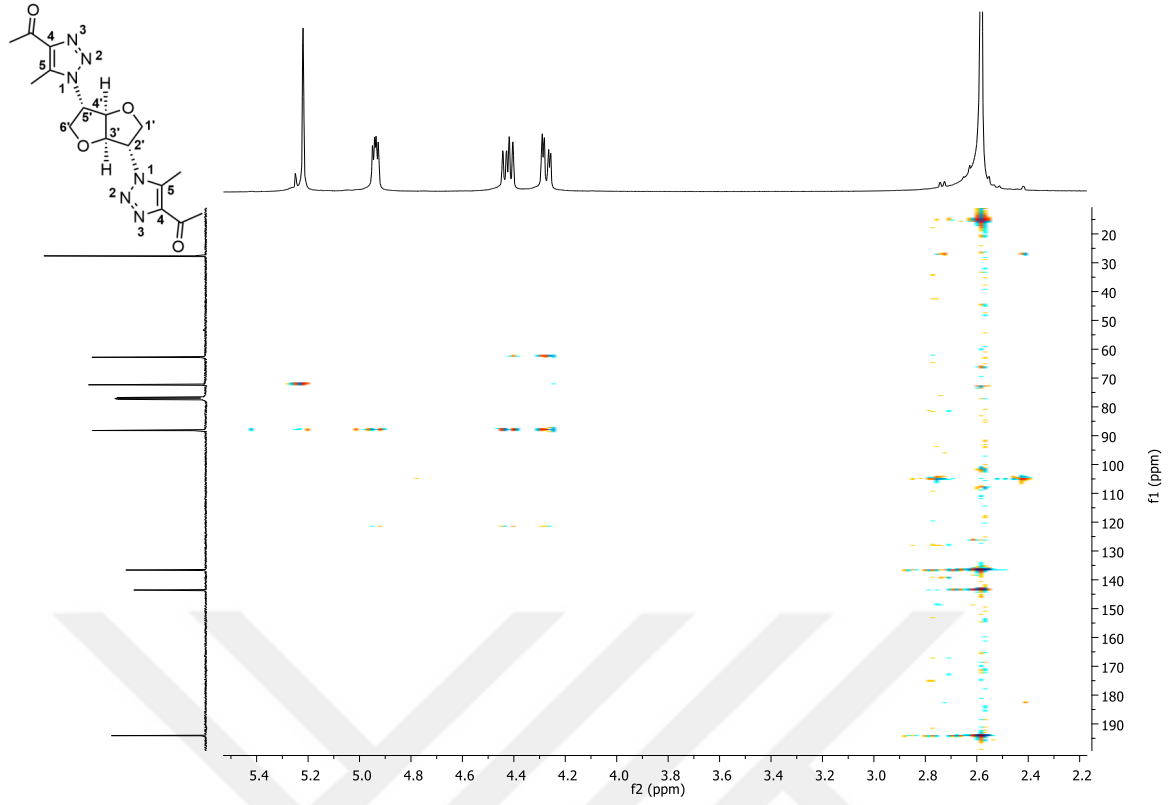
Spektrum 12. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki genişletilmiş NOESY spektrumu



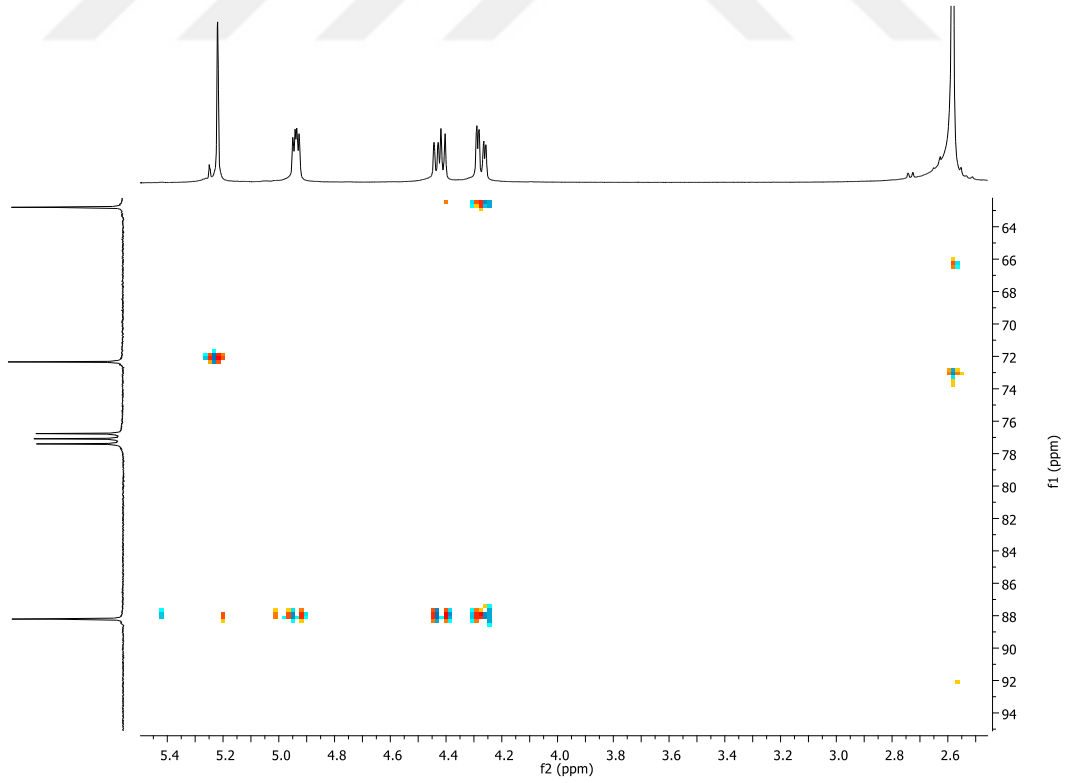
Spektrum 13. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki HSQC spektrumu



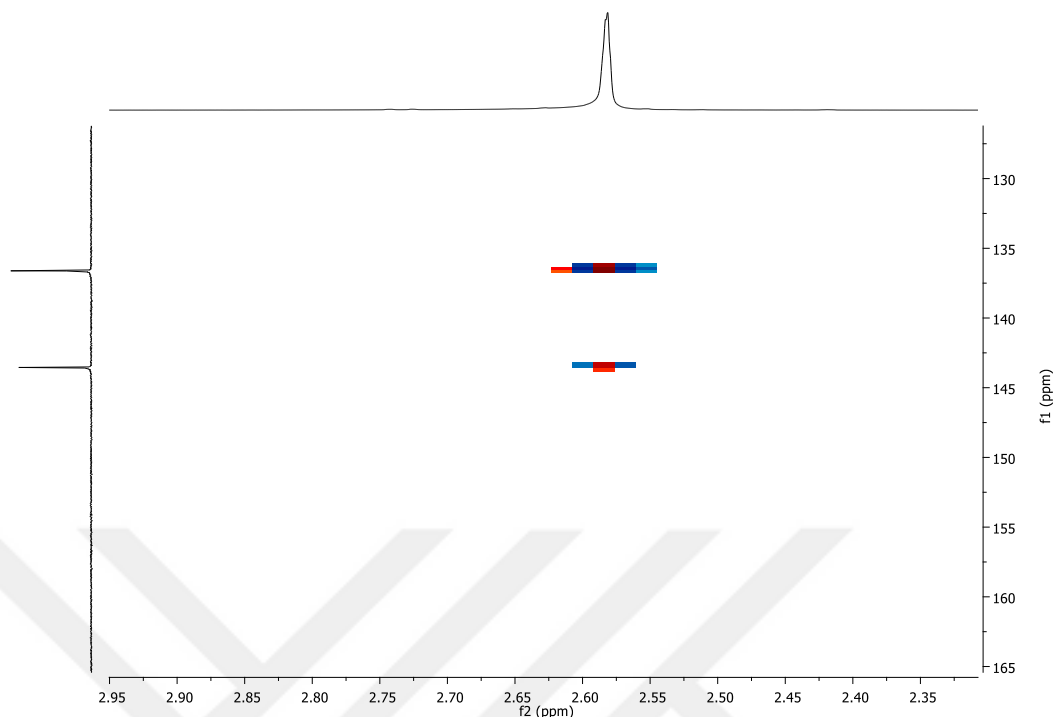
Spektrum 14. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki genişletilmiş HSQC spektrumu



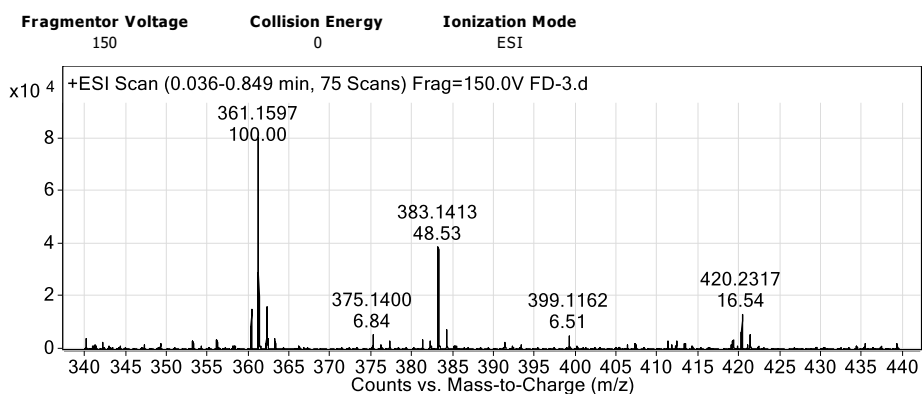
Spektrum 15. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki HMBC spektrumu



Spektrum 16. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki genişletilmiş HMBC spektrumu

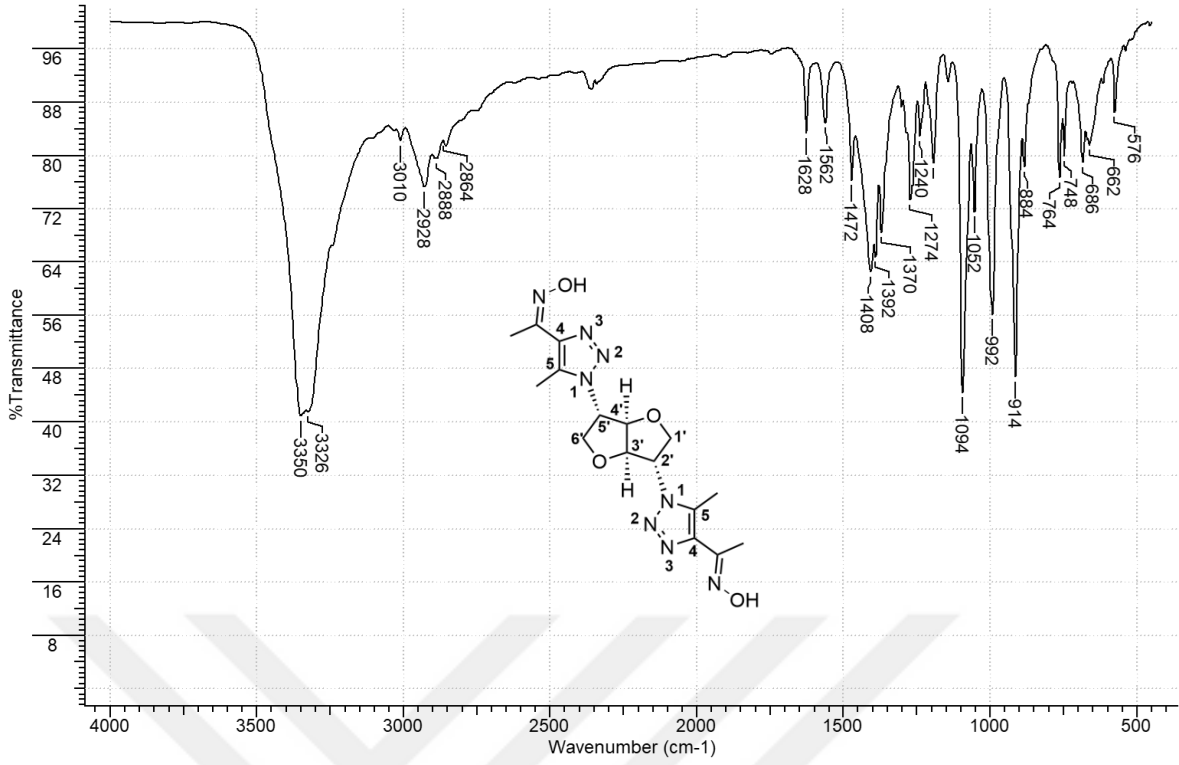


Spektrum 17. Bileşik 5'in CDCl_3 içindeki genişletilmiş HMBC spektrumu

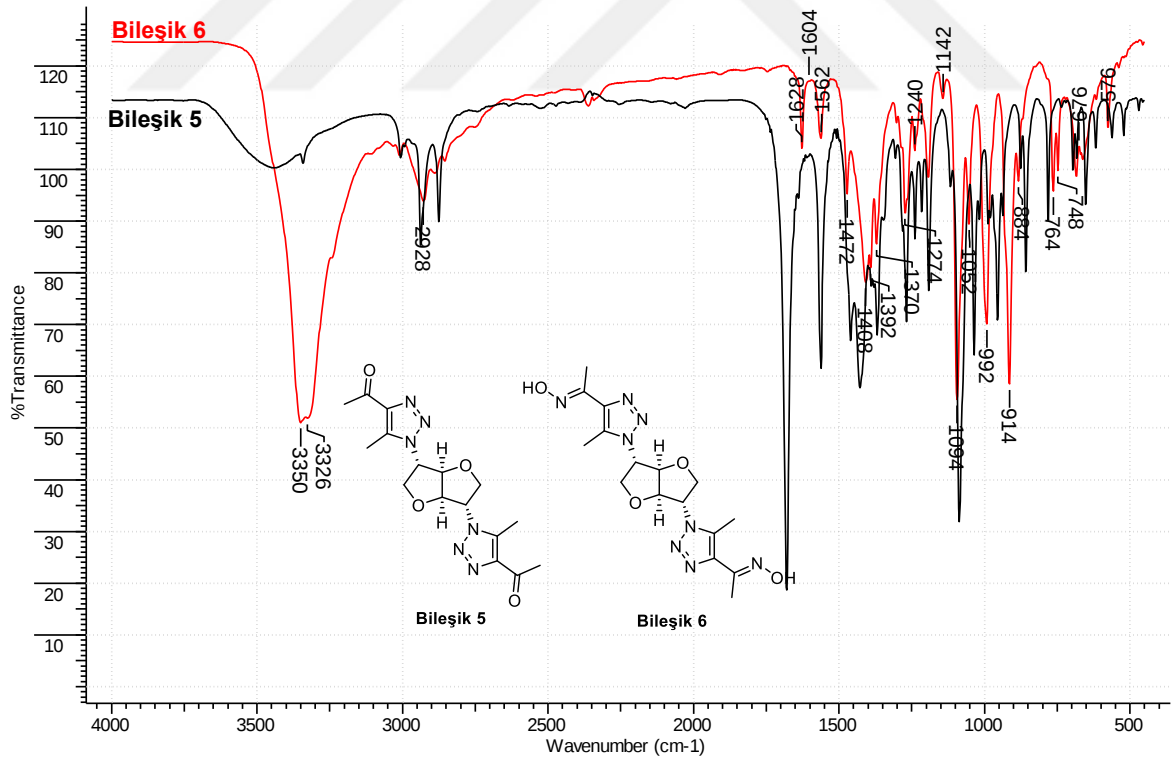


Peak List		
m/z	z	Abund
360,2895	1	15486,51
361,1597	1	81969,54
361,2859	1	5754,75
362,1622	1	16252,25
375,14	1	5603,15
383,1413	1	39780,66
384,1433	1	7876,84
399,1162	1	5337,4
420,2317	1	13560,92
421,2345	1	5890,8

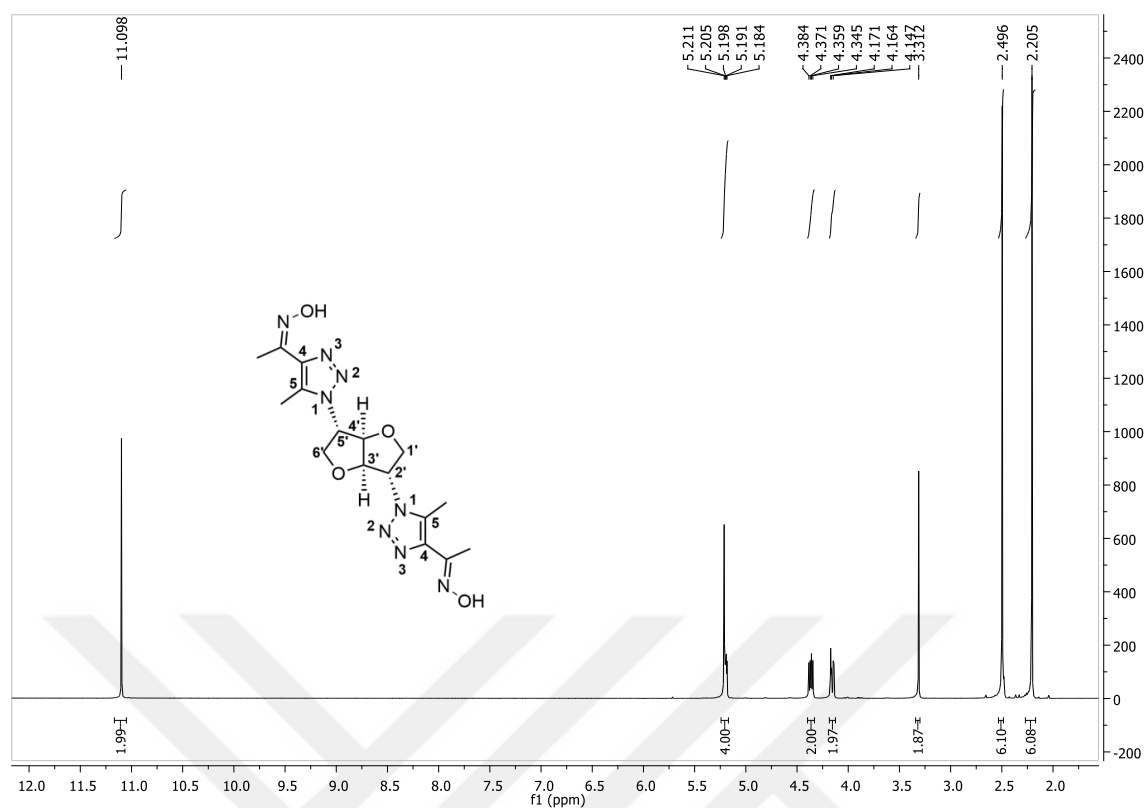
Spektrum 18. Bileşik 5'in LC-MS spektrumu



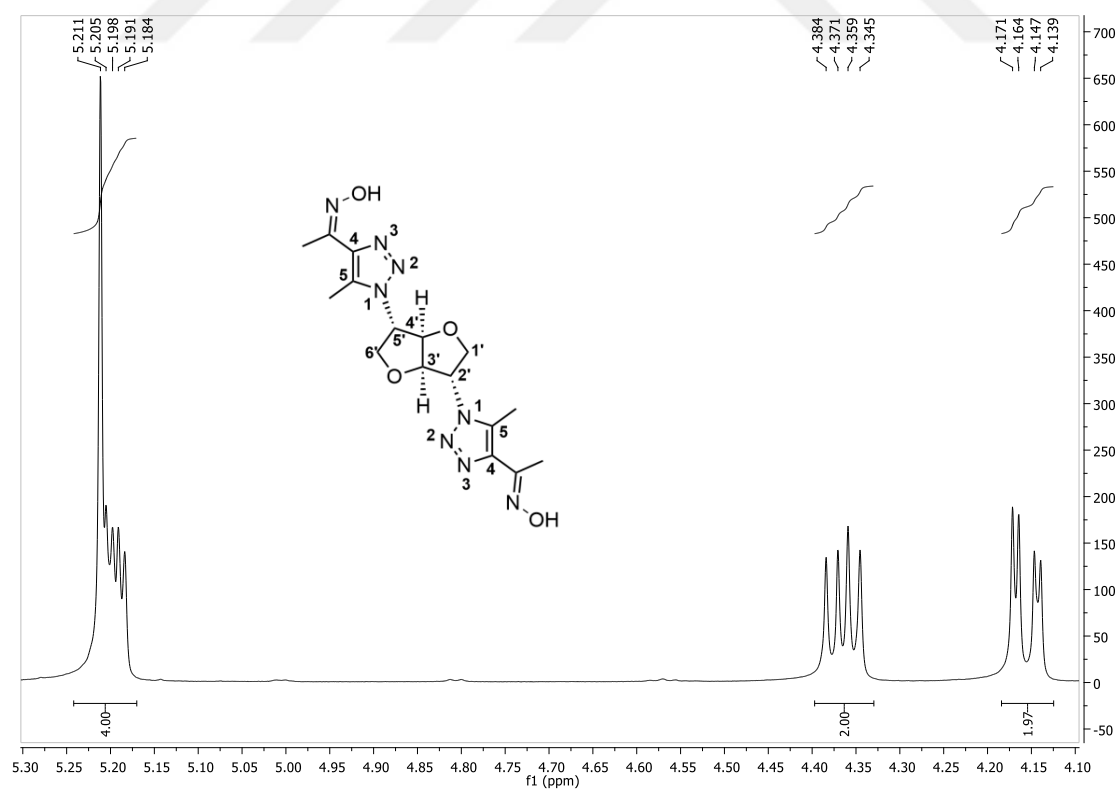
Spektrum 19. Bileşik 6'nın KBr disk içindeki FTIR spektrumu



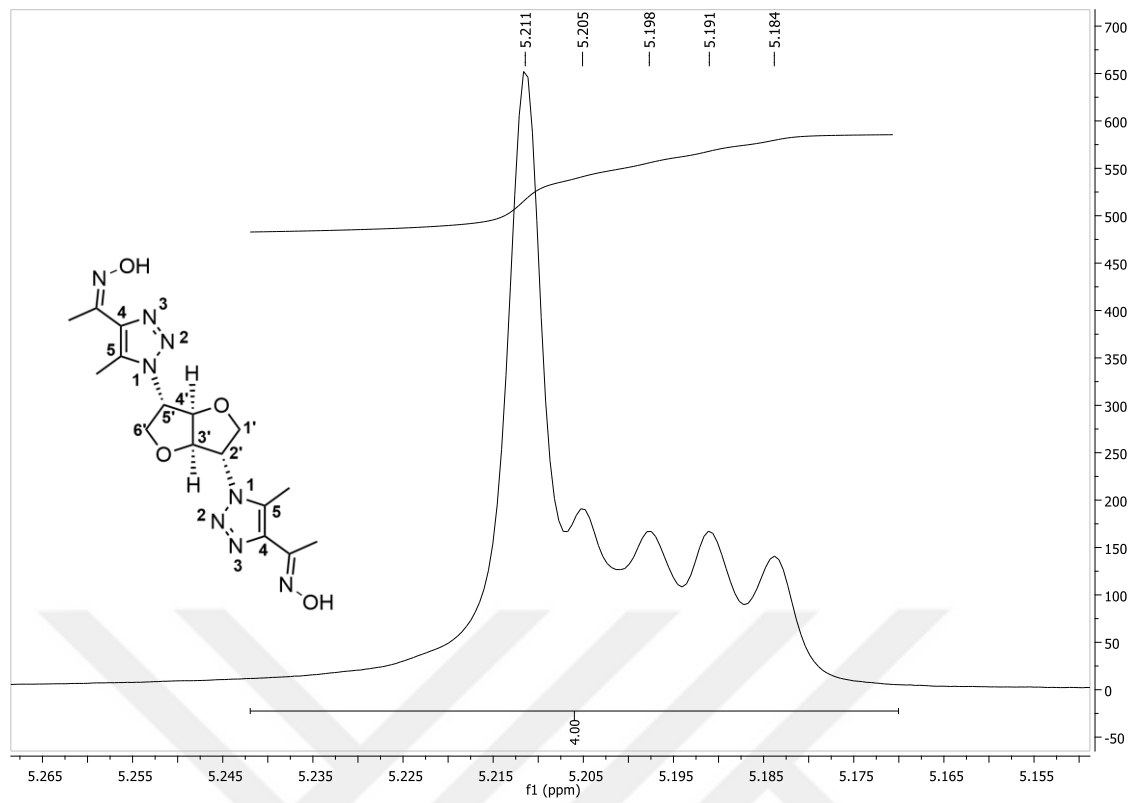
Spektrum 20. Bileşik 5 ve 6'nın KBr disk içindeki çakıştırılmış FTIR spektrumları



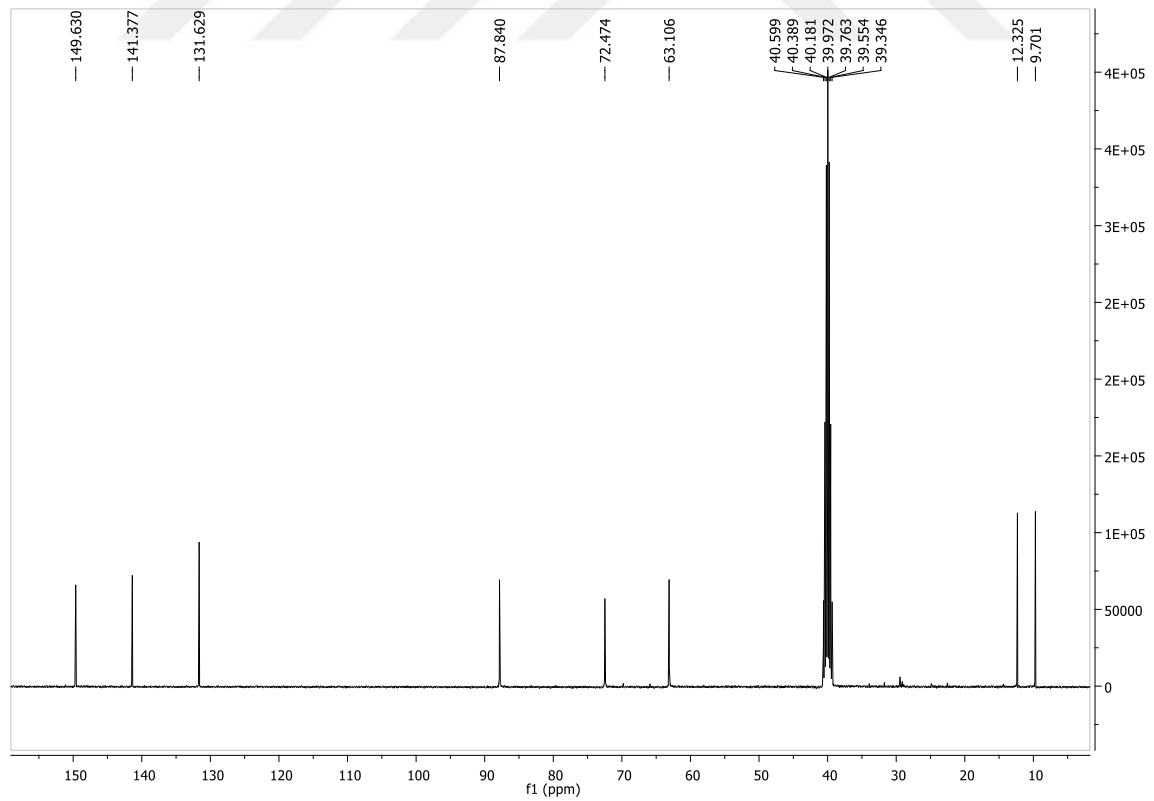
Spektrum 21. Bileşik 6'nın $\text{DMSO-}d_6$ içindeki ^1H NMR spektrumu



Spektrum 22. Bileşik 6'nın $\text{DMSO-}d_6$ içindeki genişletilmiş ^1H NMR spektrumu

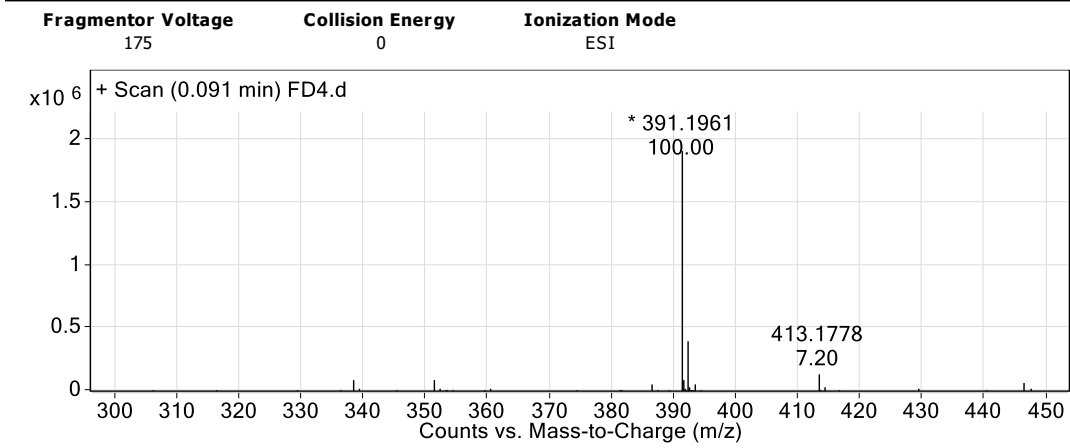


Spektrum 23. Bileşik 6'nın DMSO- d_6 içindeki genişletilmiş ^1H NMR spektrumu



Spektrum 24. Bileşik 6'nın DMSO- d_6 içindeki ^{13}C NMR spektrumu

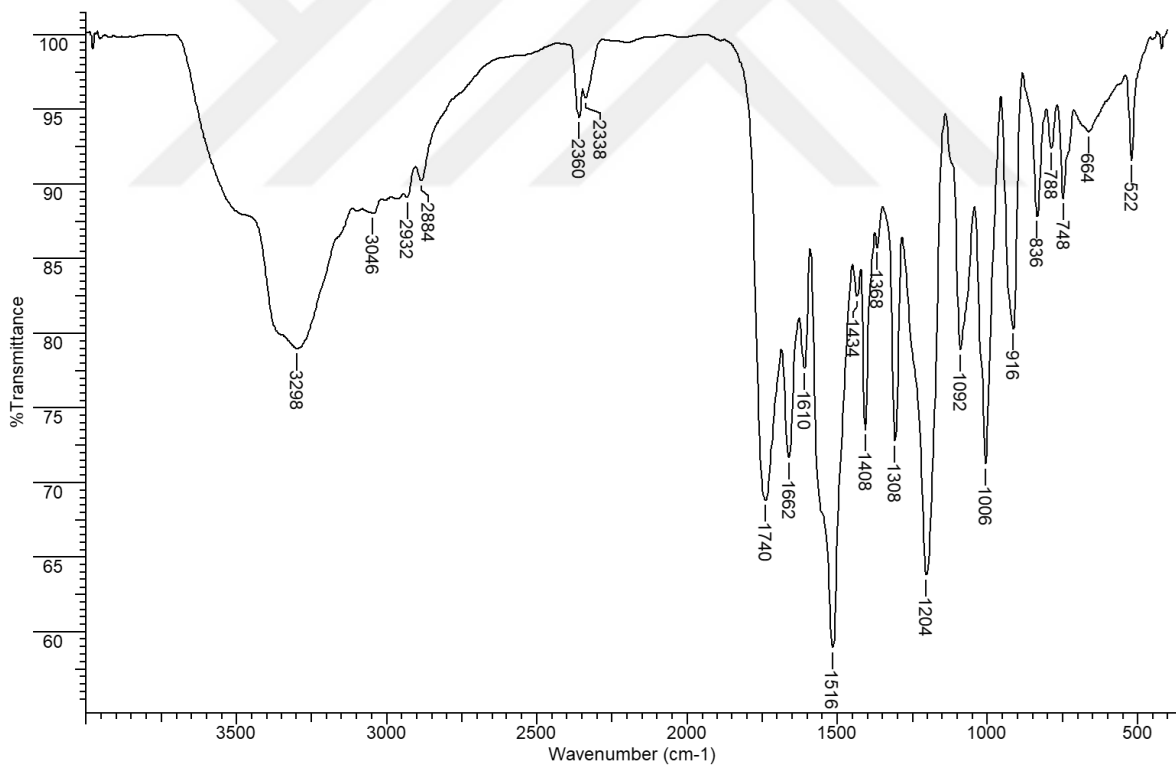
User Spectra



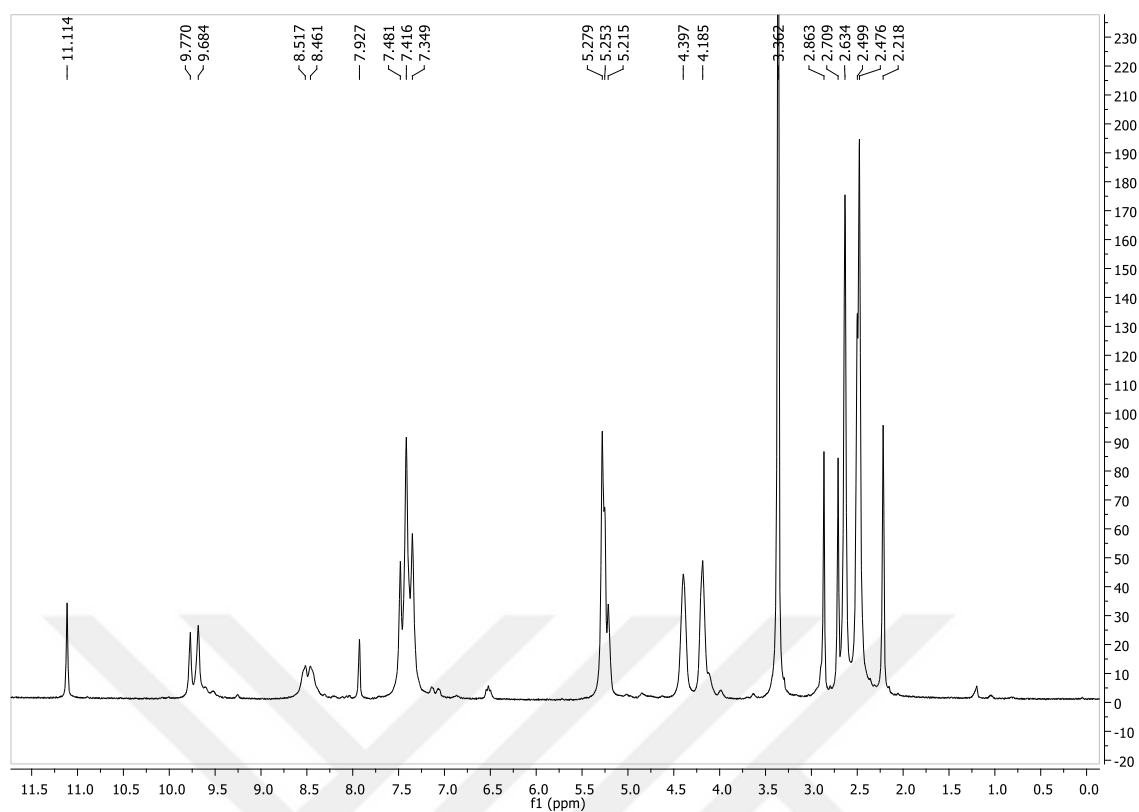
Peak List

m/z	z	Abund
391,1961	1	1914520,8
392,1964	1	405084,9
413,1778		137798,4

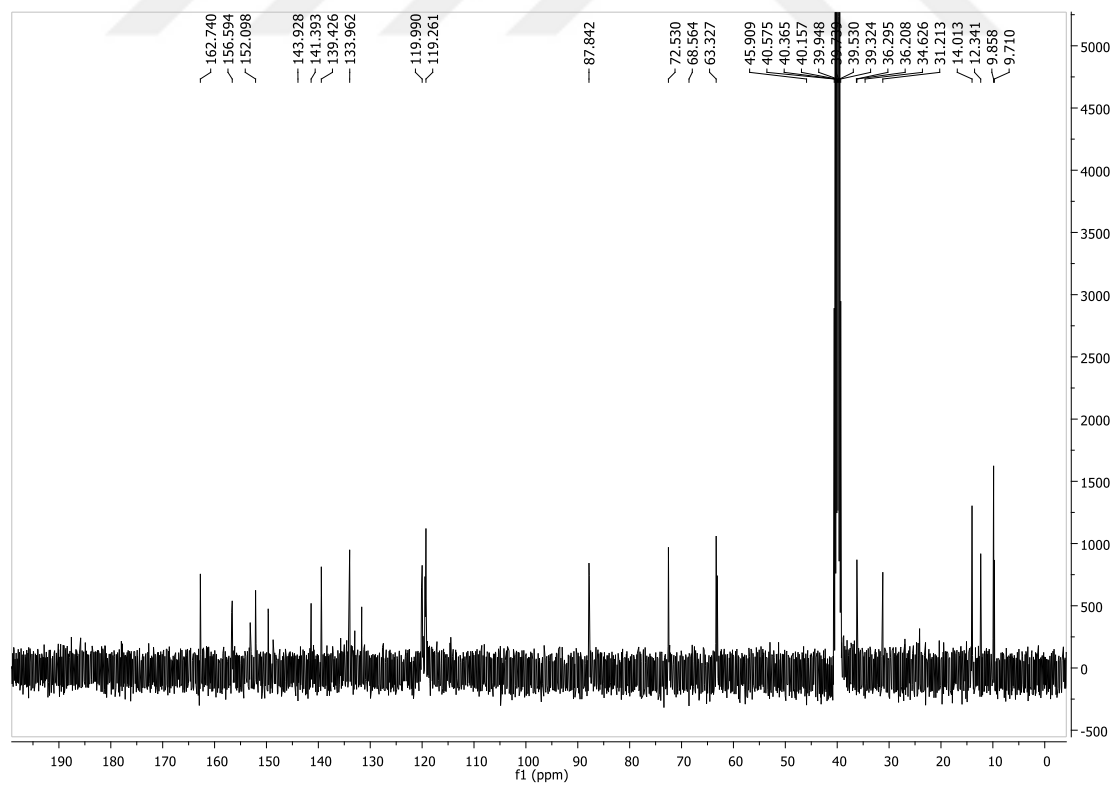
Spektrum 25. Bileşik 6'nın LC-MS spektrumu



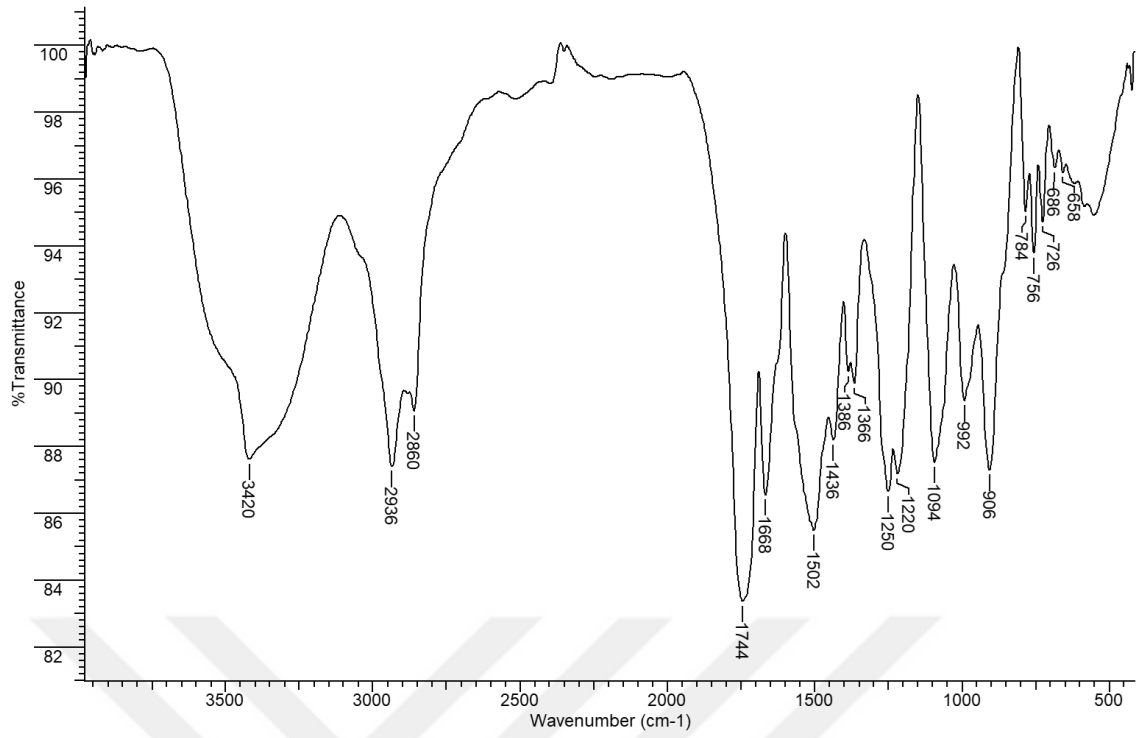
Spektrum 26. PU-1'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu



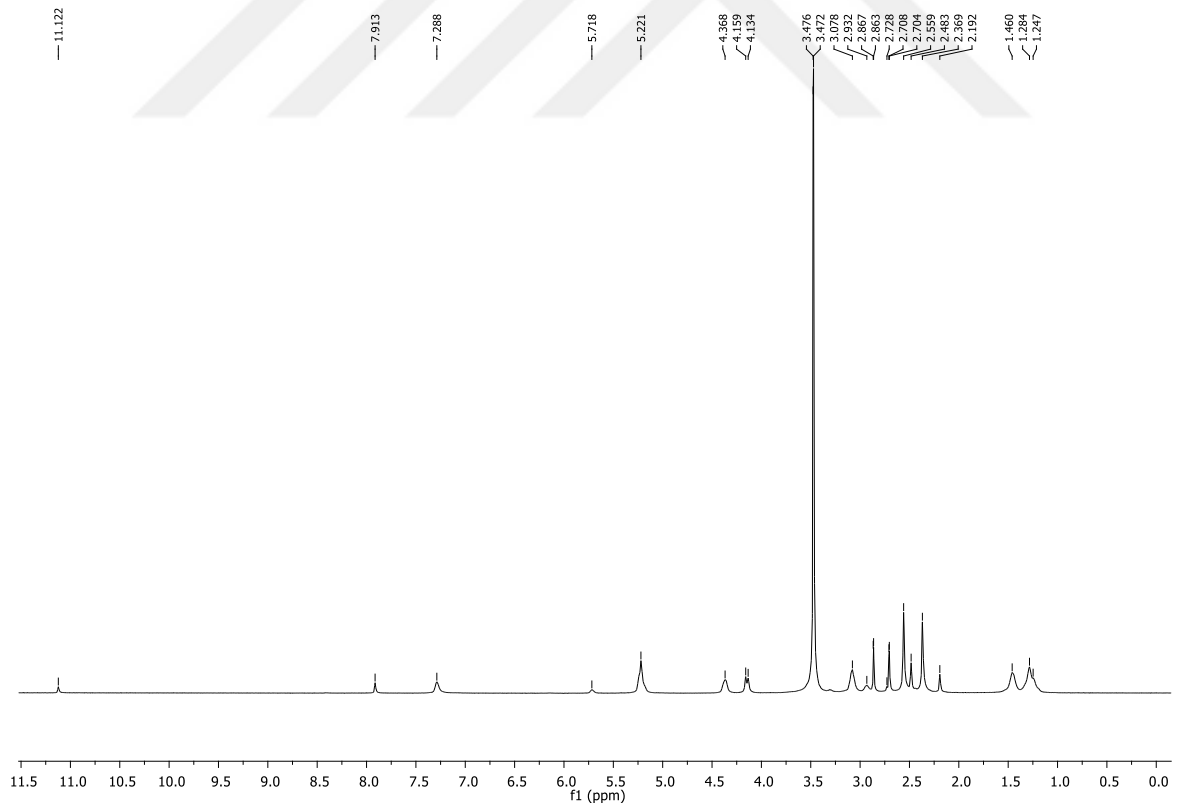
Spektrum 27. PU-1' in ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)



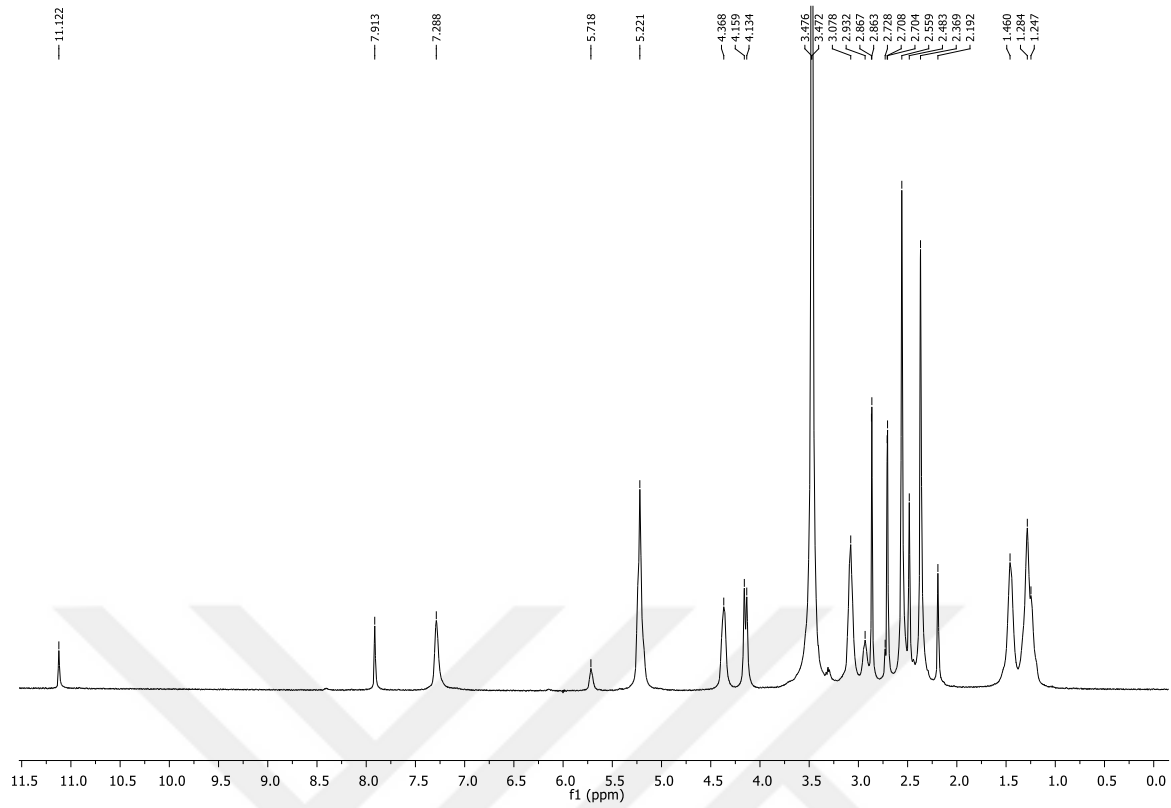
Spektrum 28. PU-1' in ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)



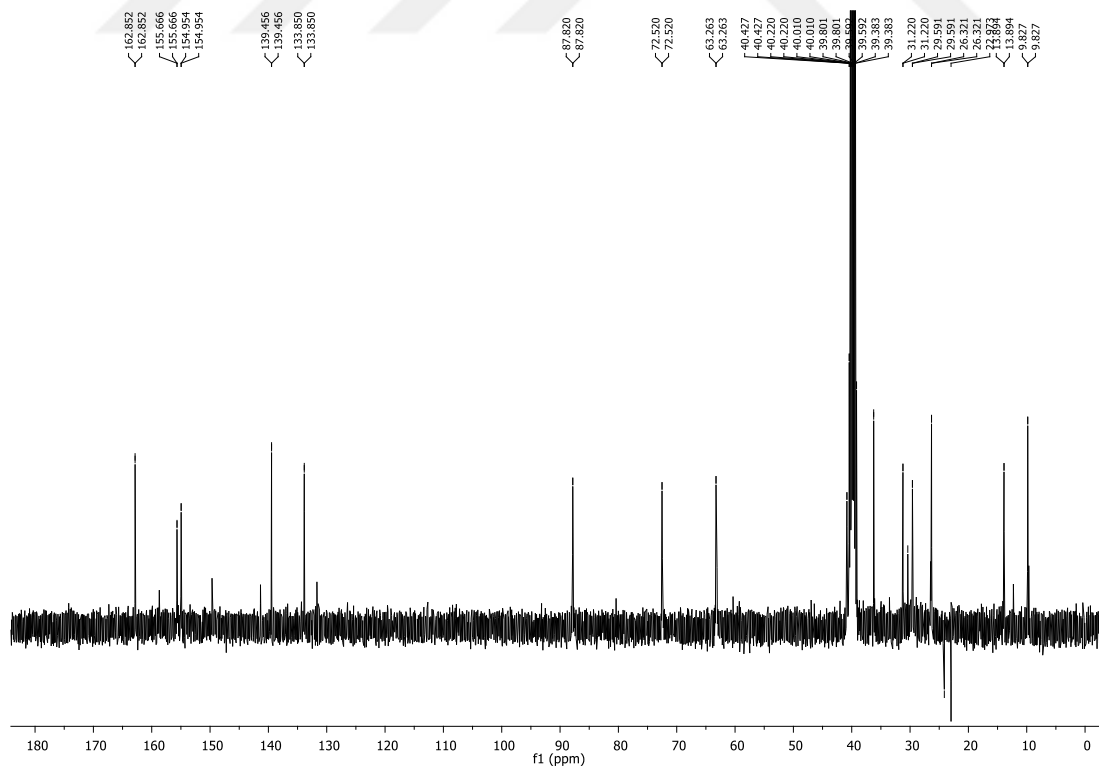
Spektrum 29. PU-2'nin KBr disk içindeki FTIR spektrumu



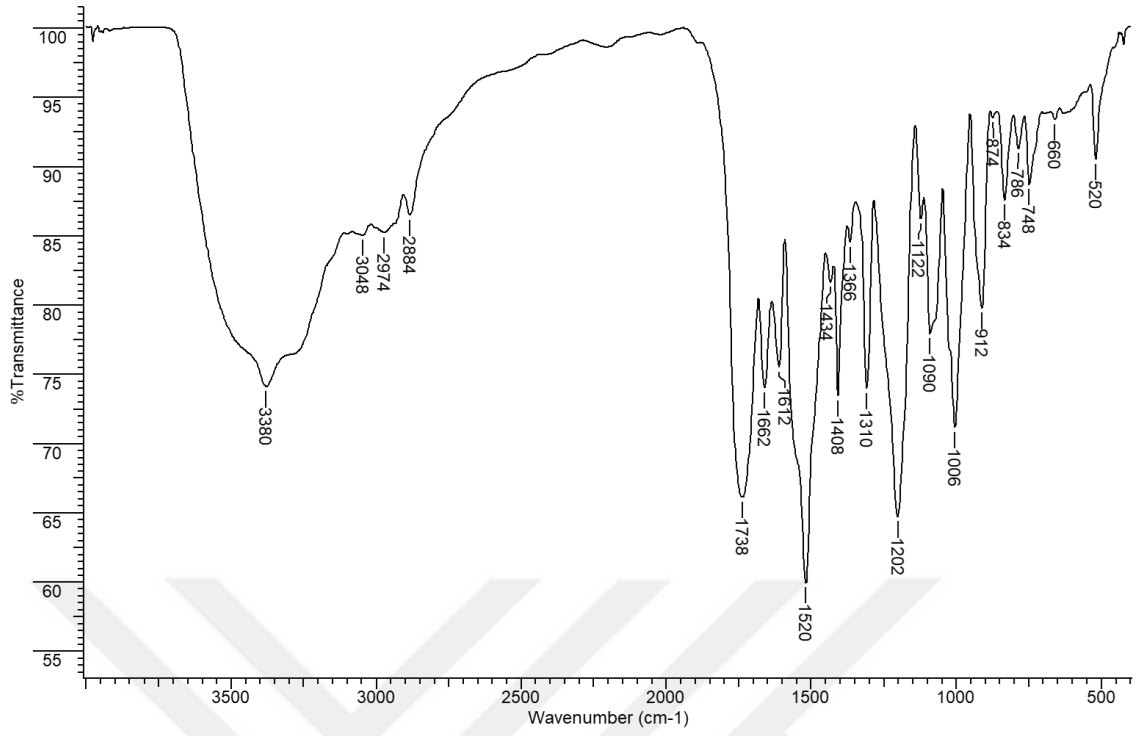
Spektrum 30. PU-2'nin ¹H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



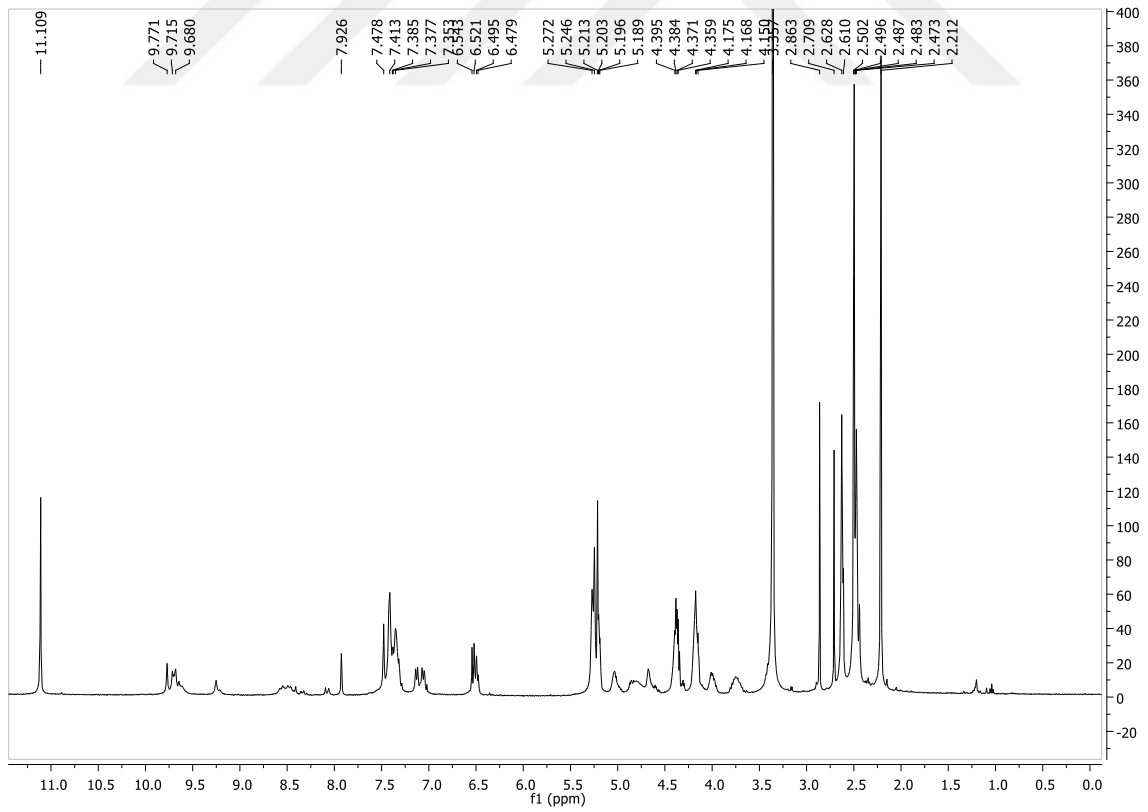
Spektrum 31. PU-2'nin genişletilmiş ^1H NMR Spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)



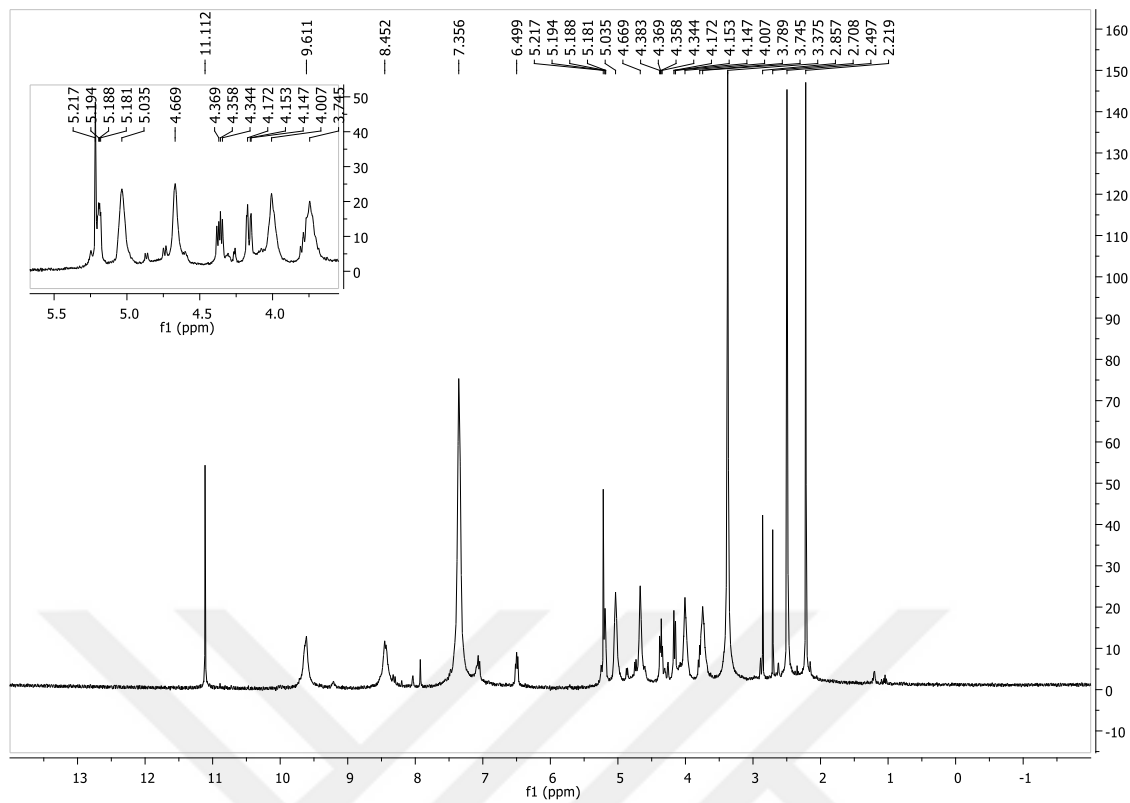
Spektrum 32. PU-2'nin DMSO- d_6 içindeki ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)



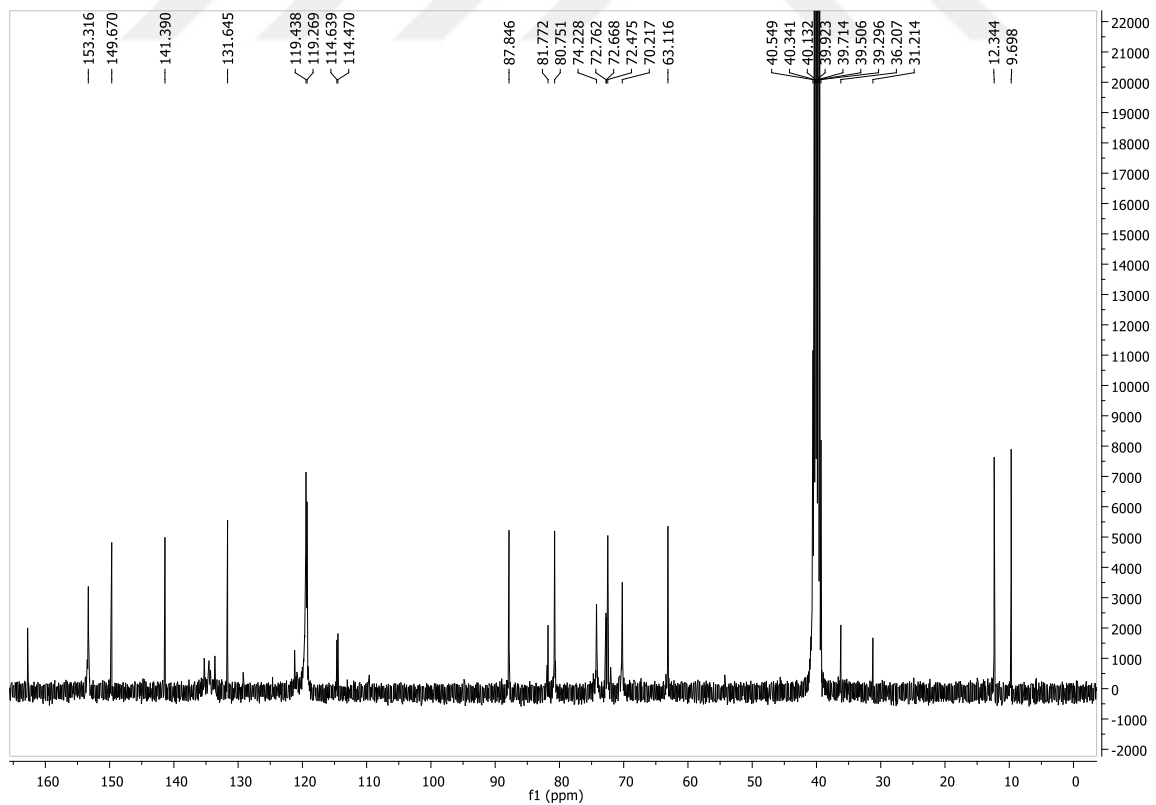
Spektrum 33. PU-3'ün KBr disk içindeki FTIR spektrumu



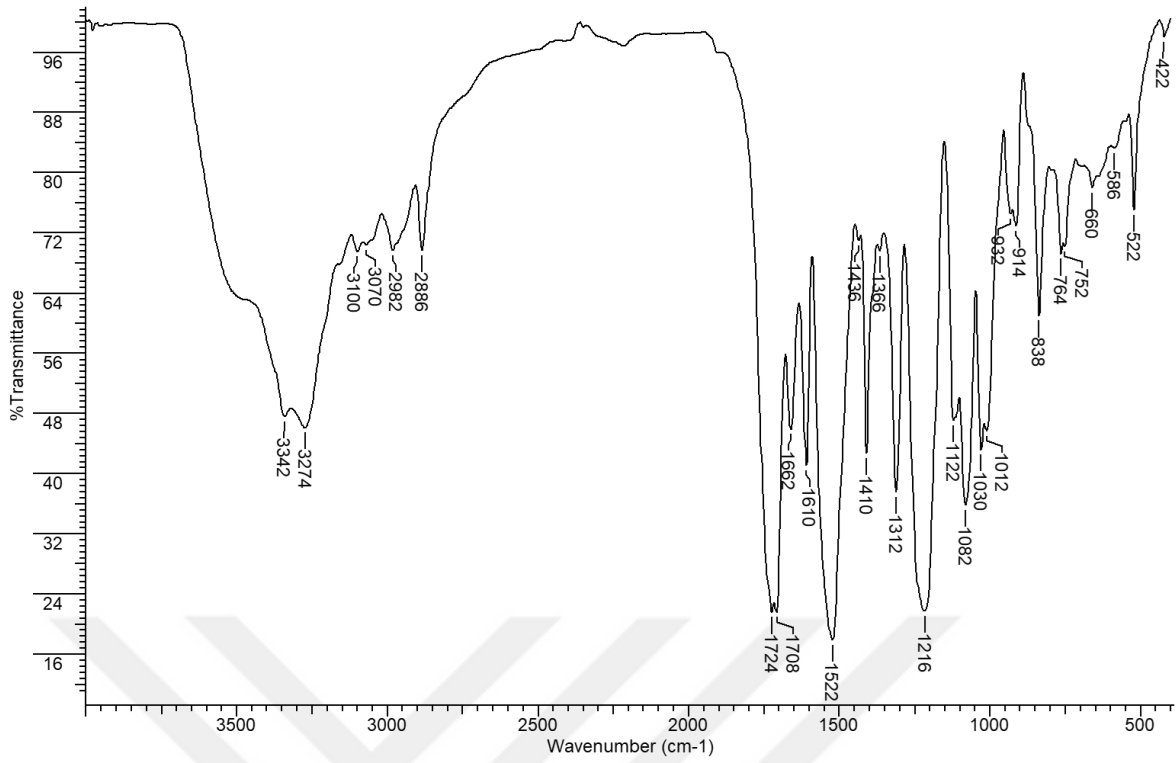
Spektrum 34. PU-3'ün ¹H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



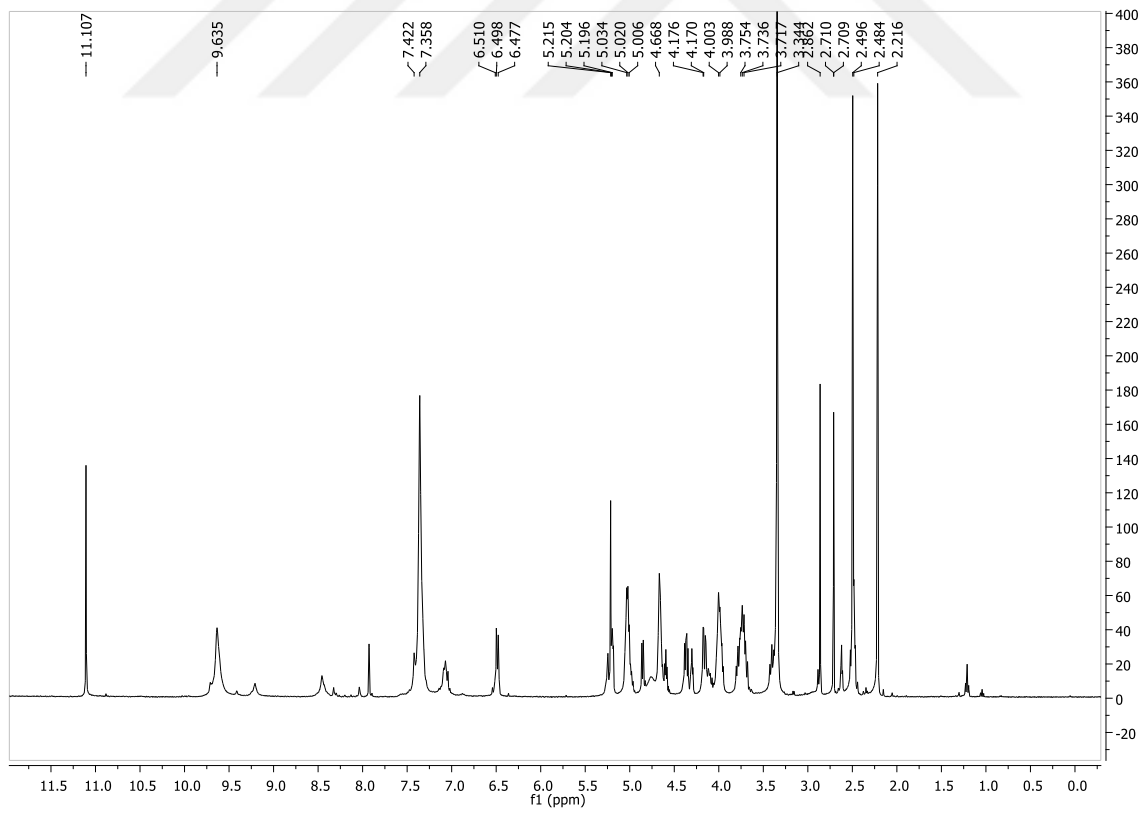
Spektrum 37. PU-4'ün ¹H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



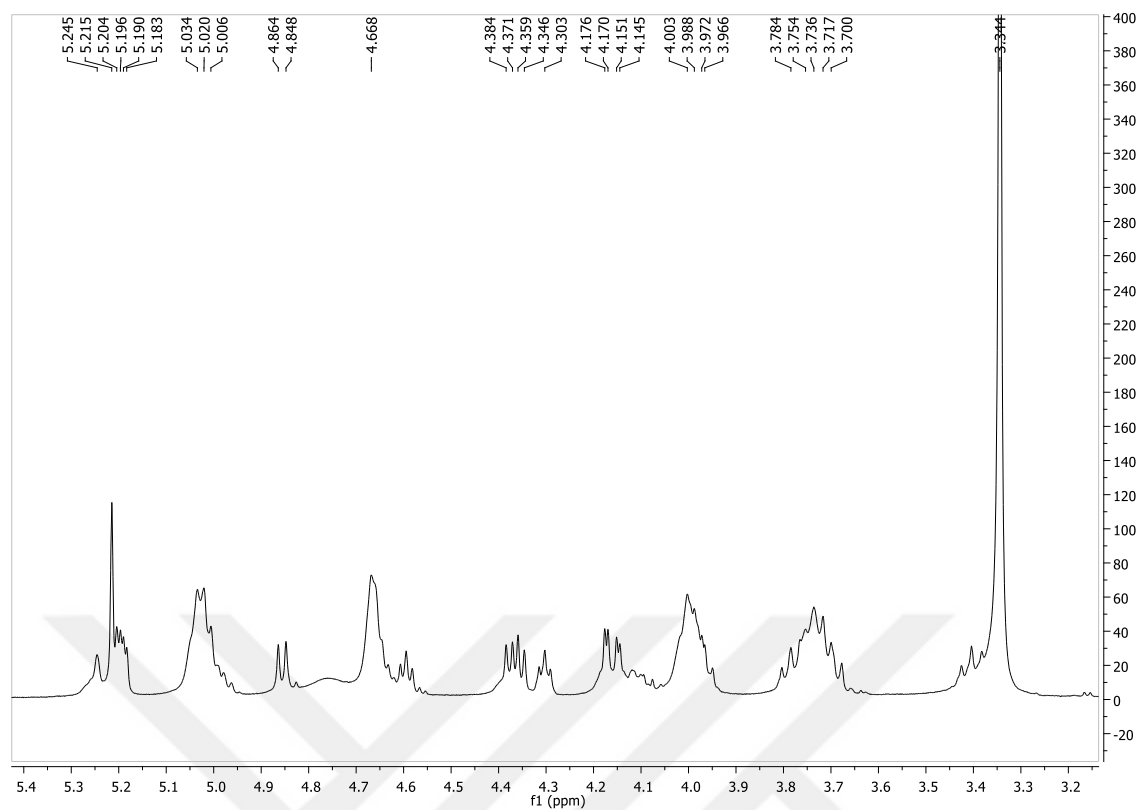
Spektrum 38. PU-5'in ¹³C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO-d₆)



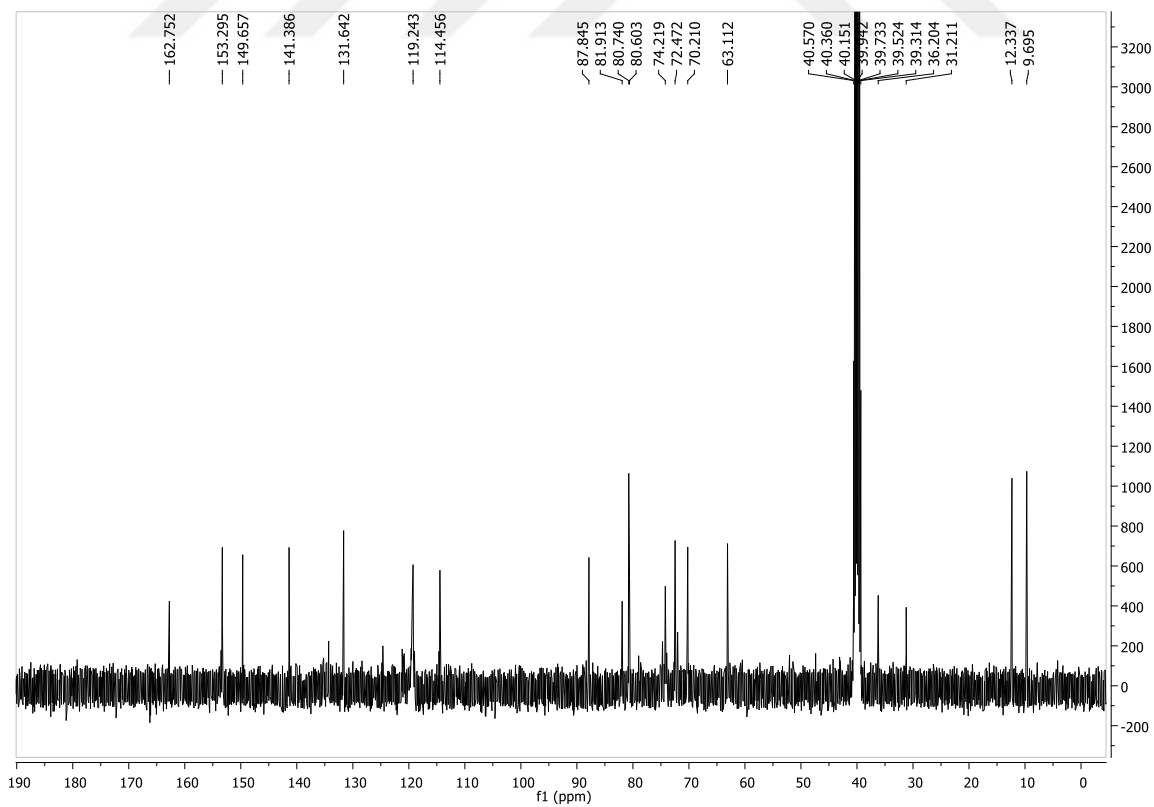
Spektrum 39. PU-5'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu



Spektrum 40. PU-5'in ¹H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)

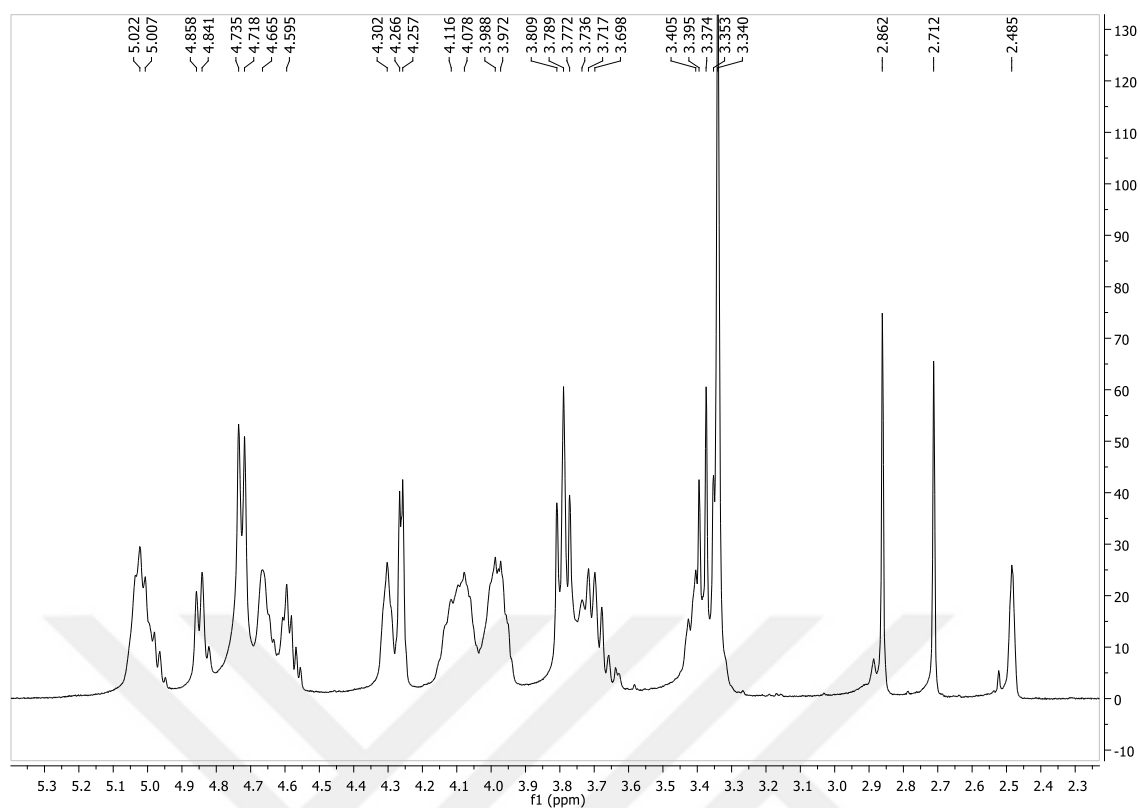


Spektrum 41. PU-5'in genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)

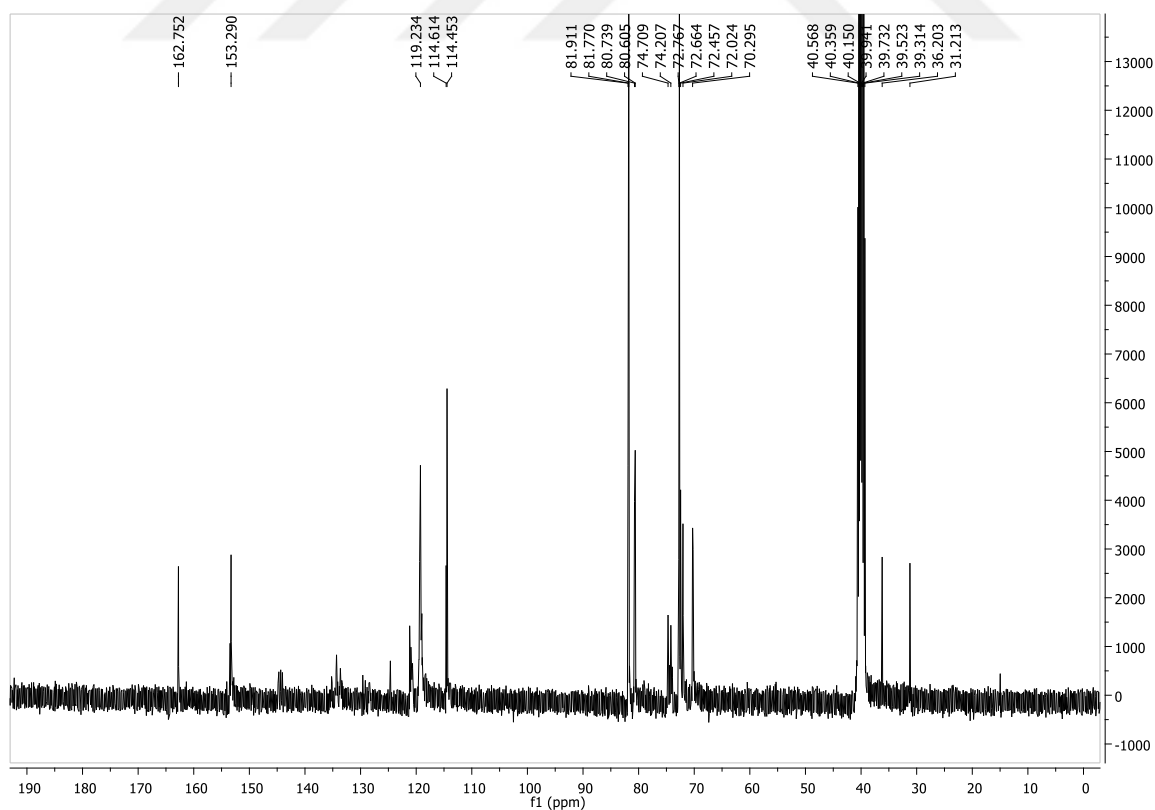


Spektrum 42. PU-5'in ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)

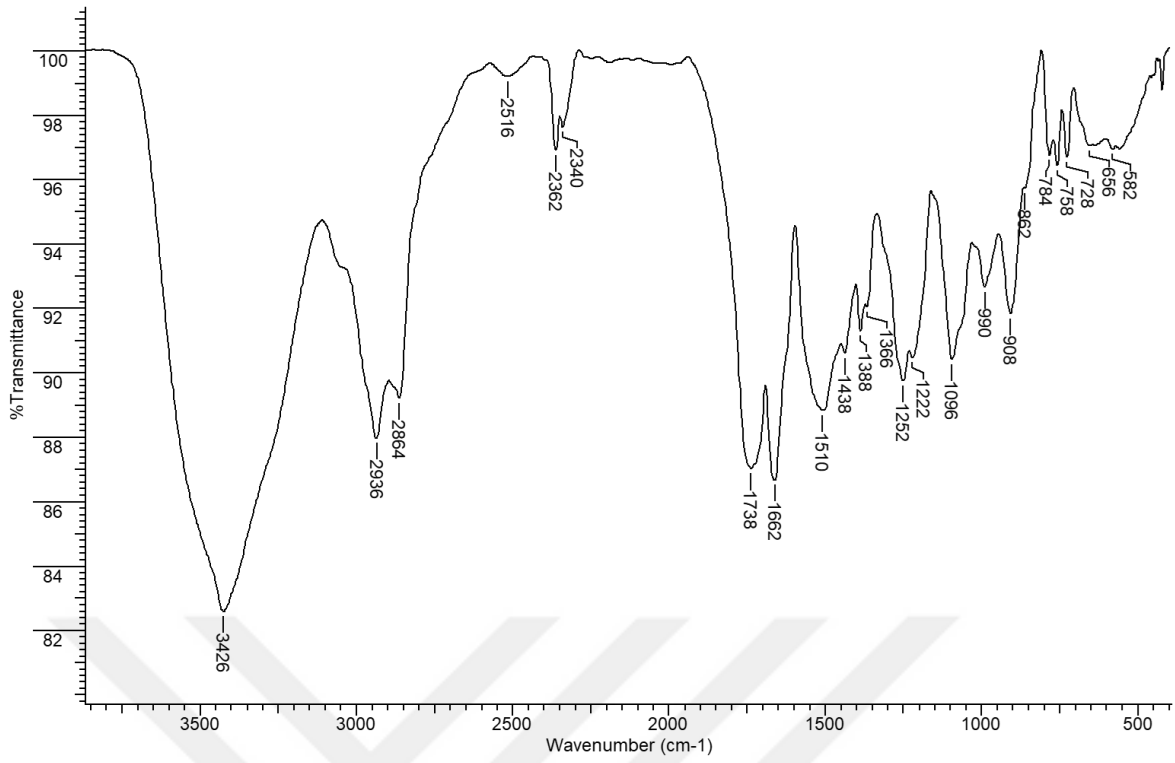




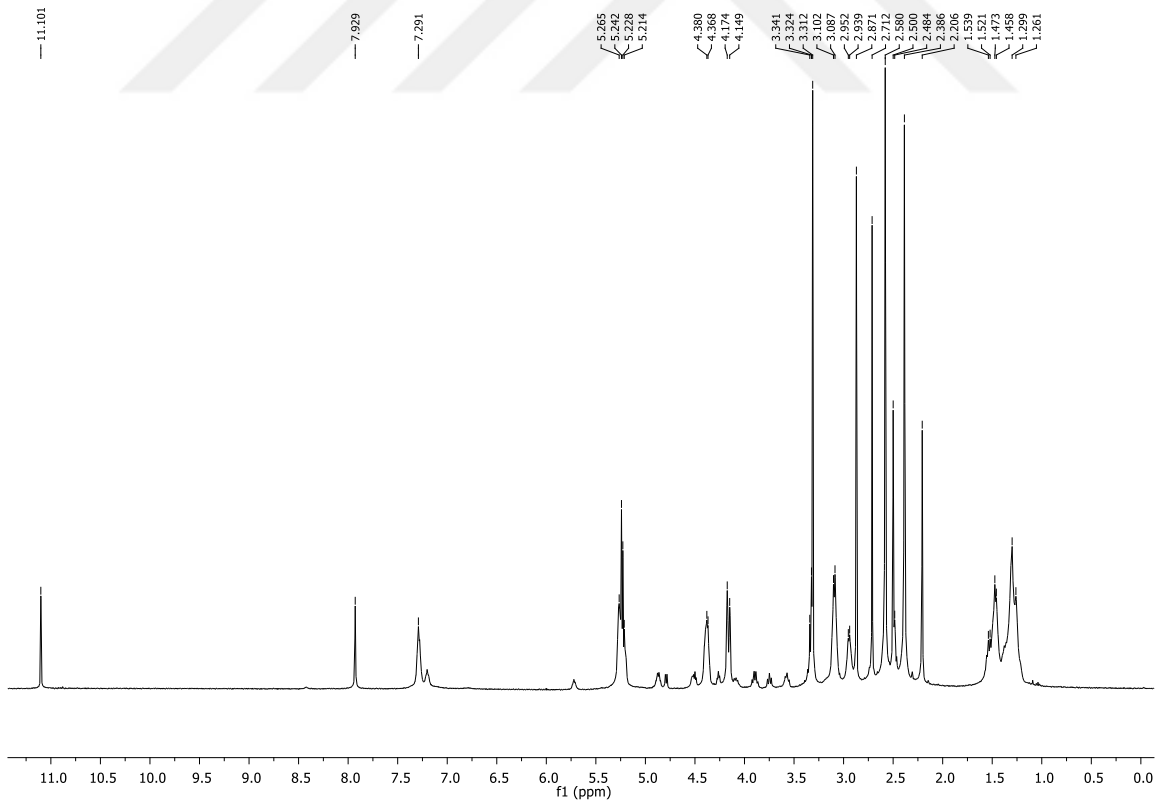
Spektrum 45. PU-6'nın genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)

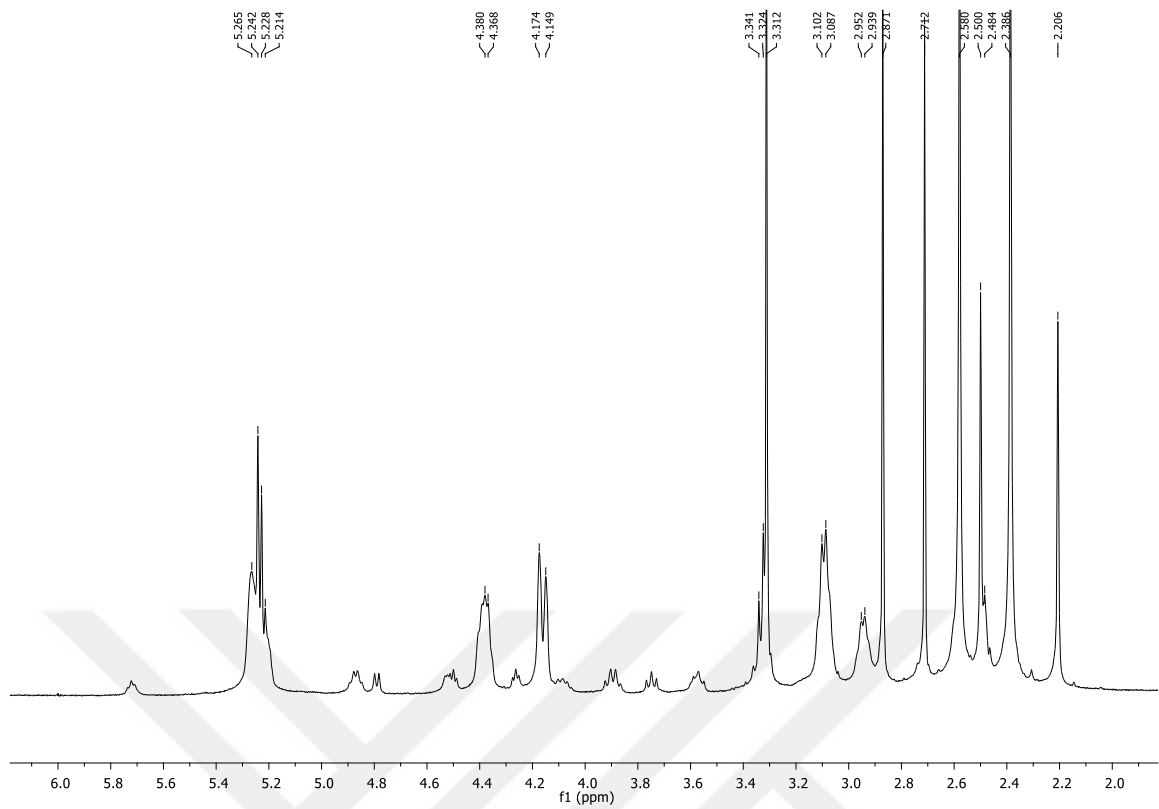


Spektrum 46. PU-6'nın ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)

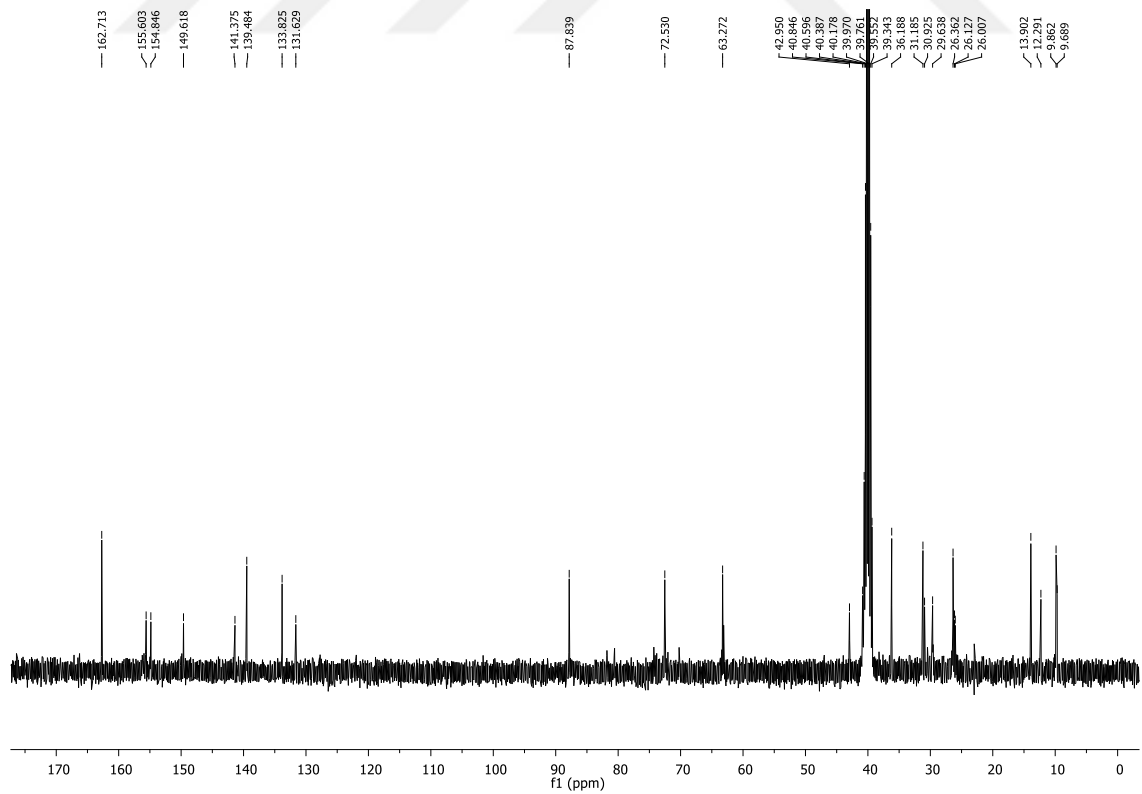


Spektrum 47. PU-7'nin KBr disk içindeki FTIR spektrumu

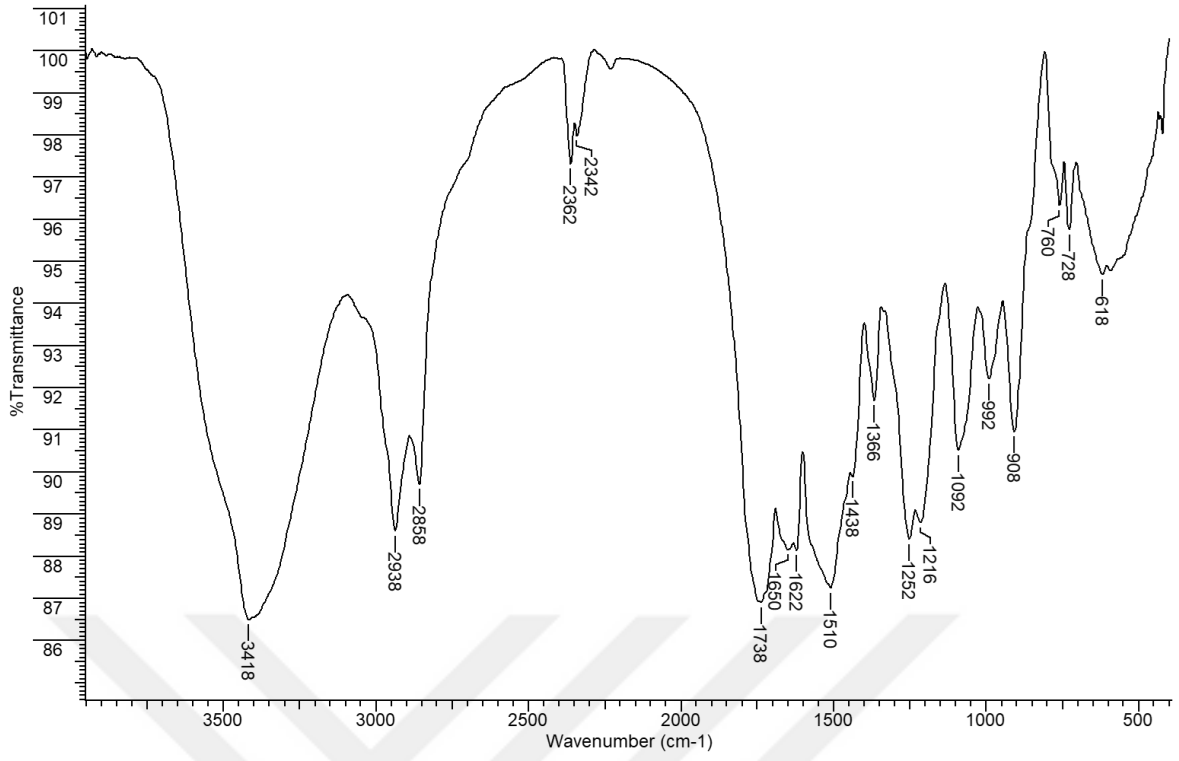




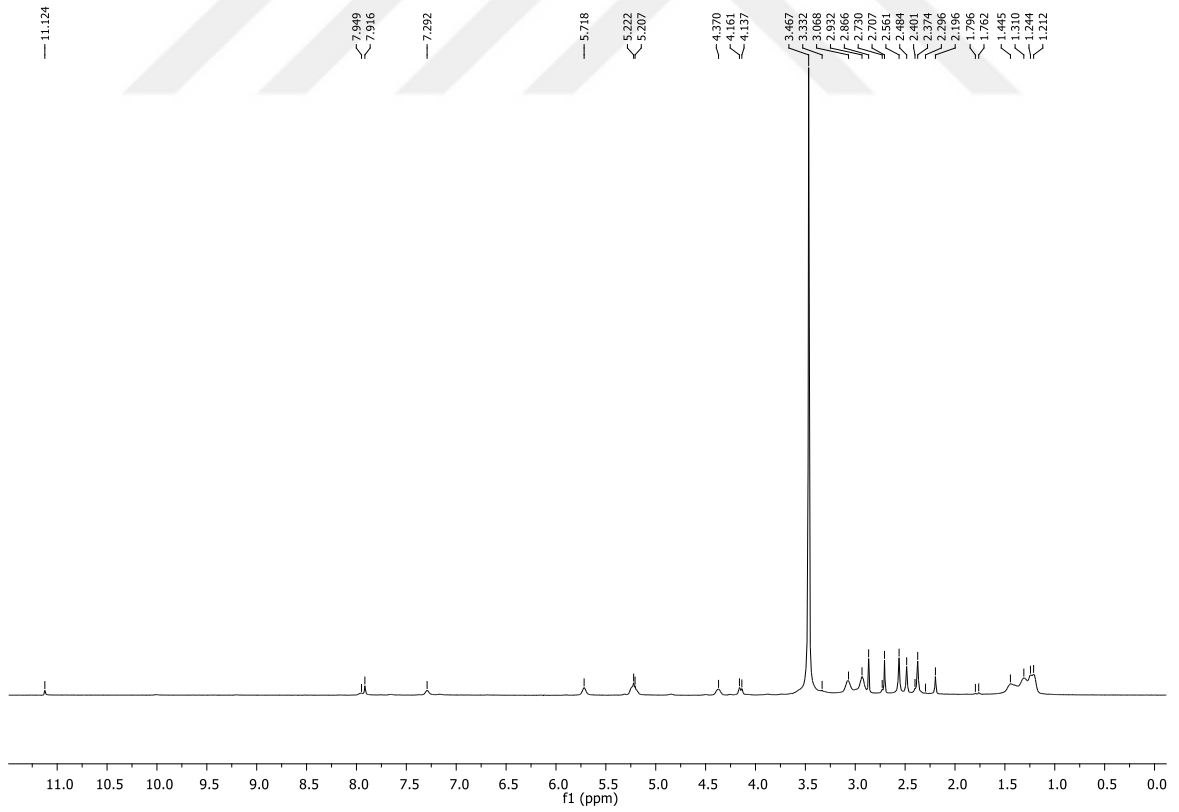
Spektrum 49. PU-7'nin genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)



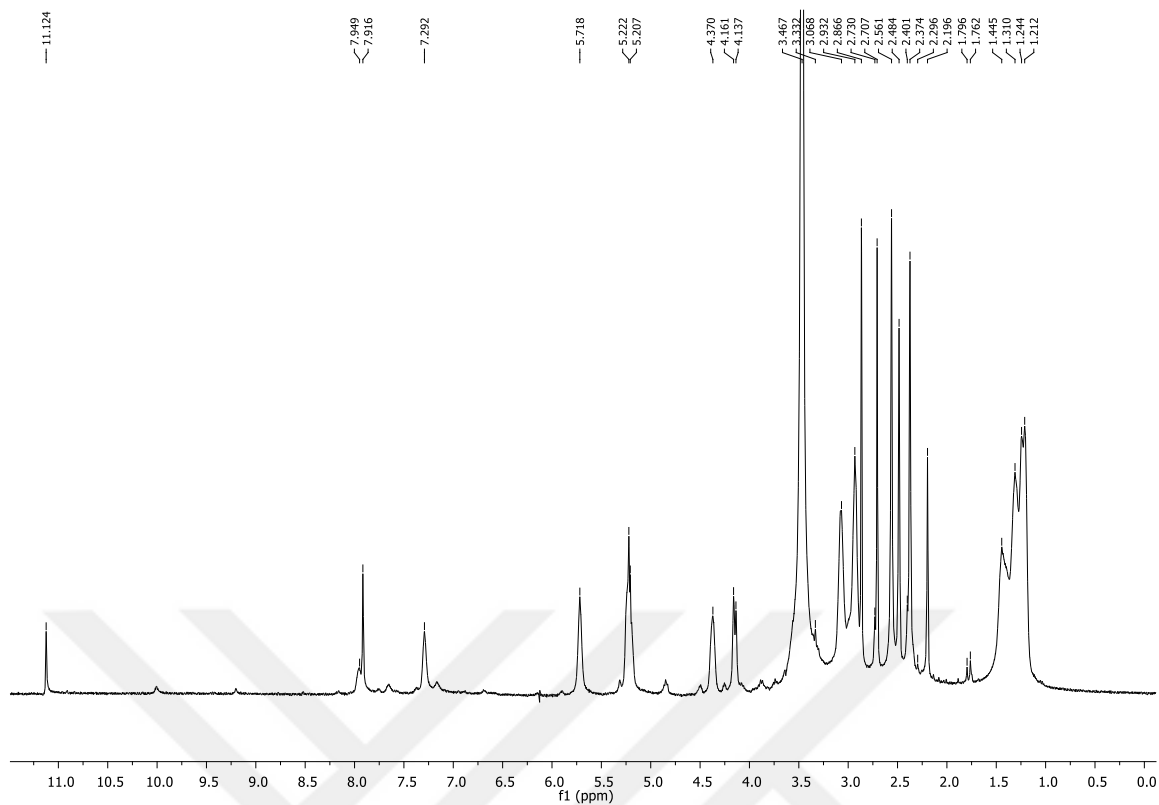
Spektrum 50. PU-7'nin ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)



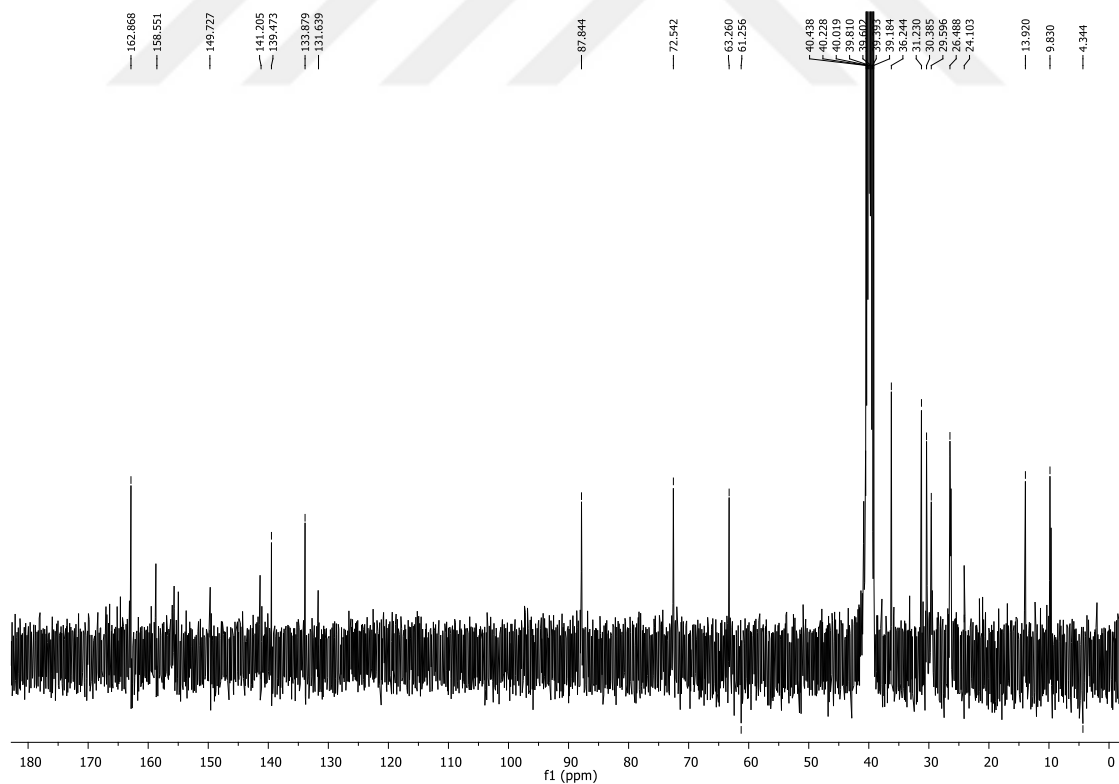
Spektrum 51. PU-8'in KBr disk içindeki FTIR spektrumu



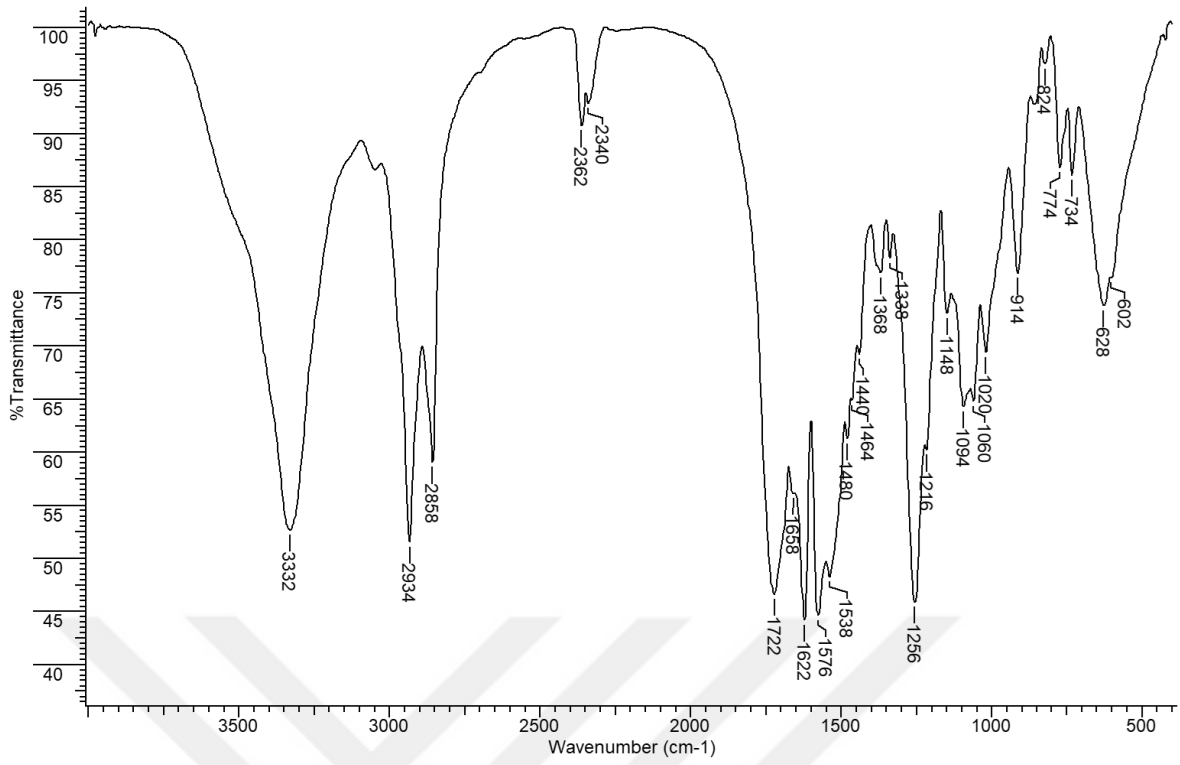
Spektrum 52. PU-8'in ¹H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-*d*₆)



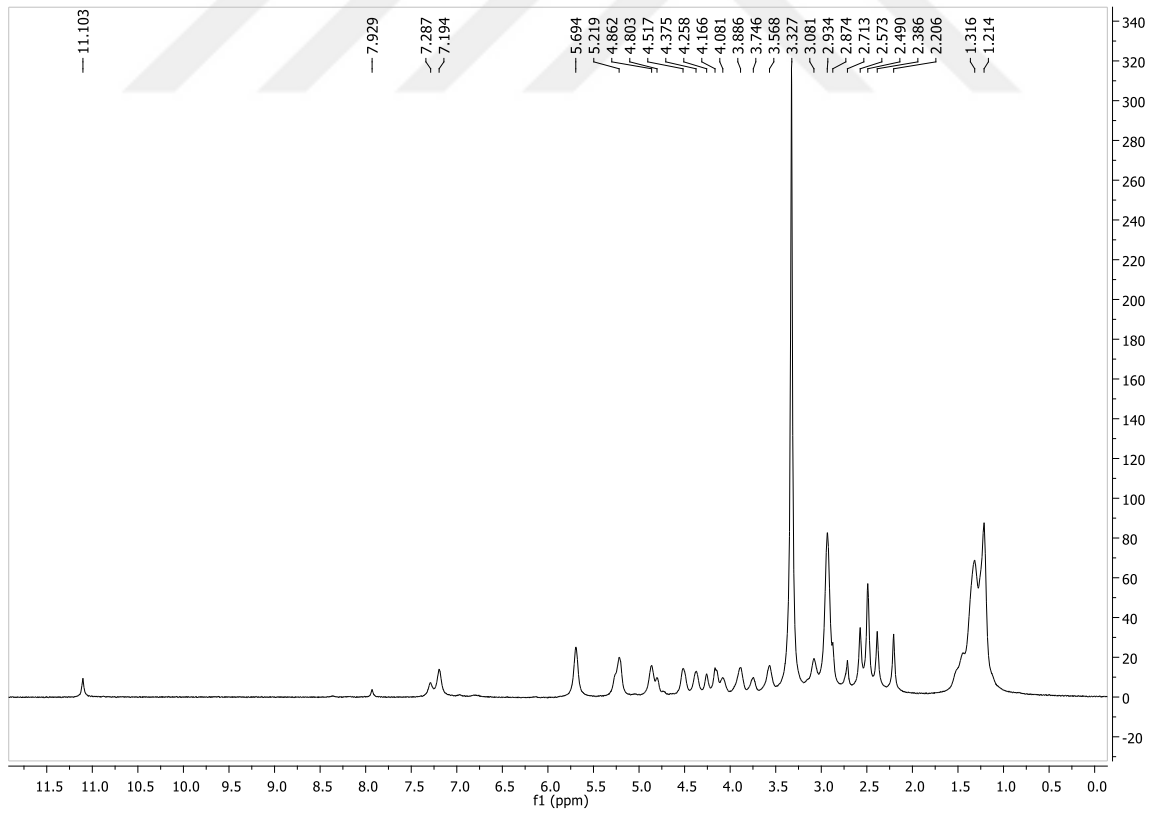
Spektrum 53. PU-8'in genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)



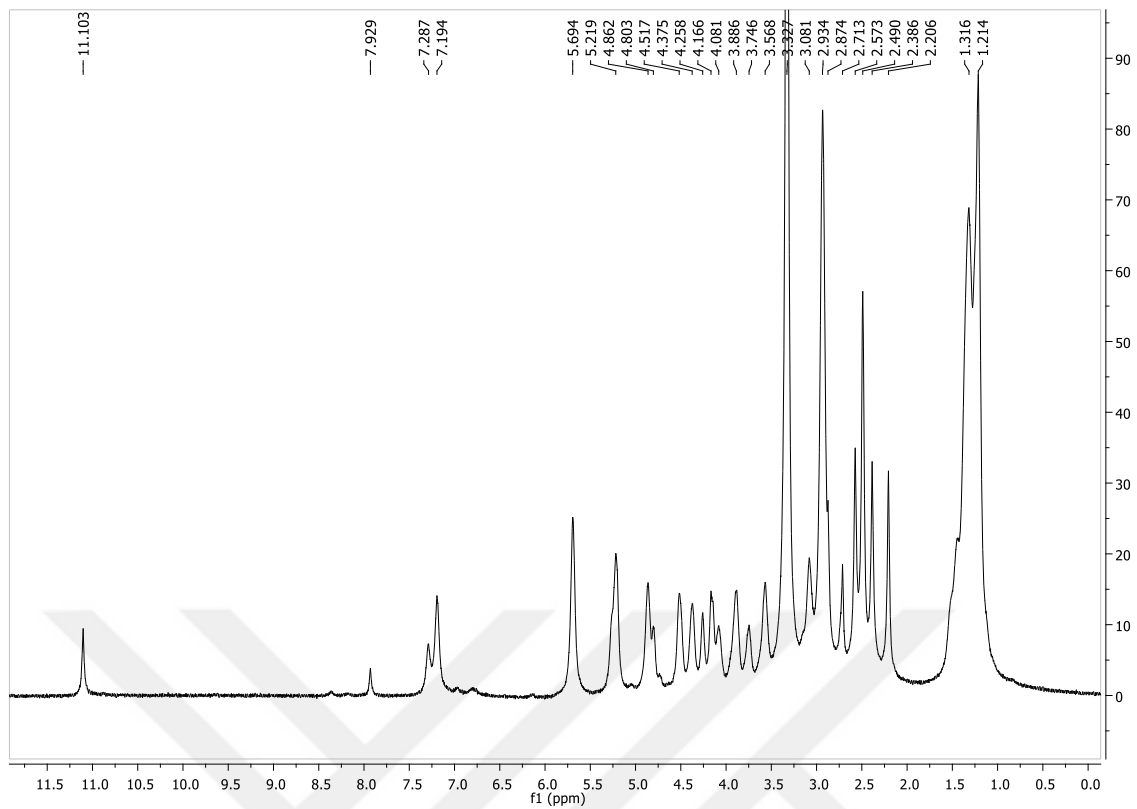
Spektrum 54. PU-8'in ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)



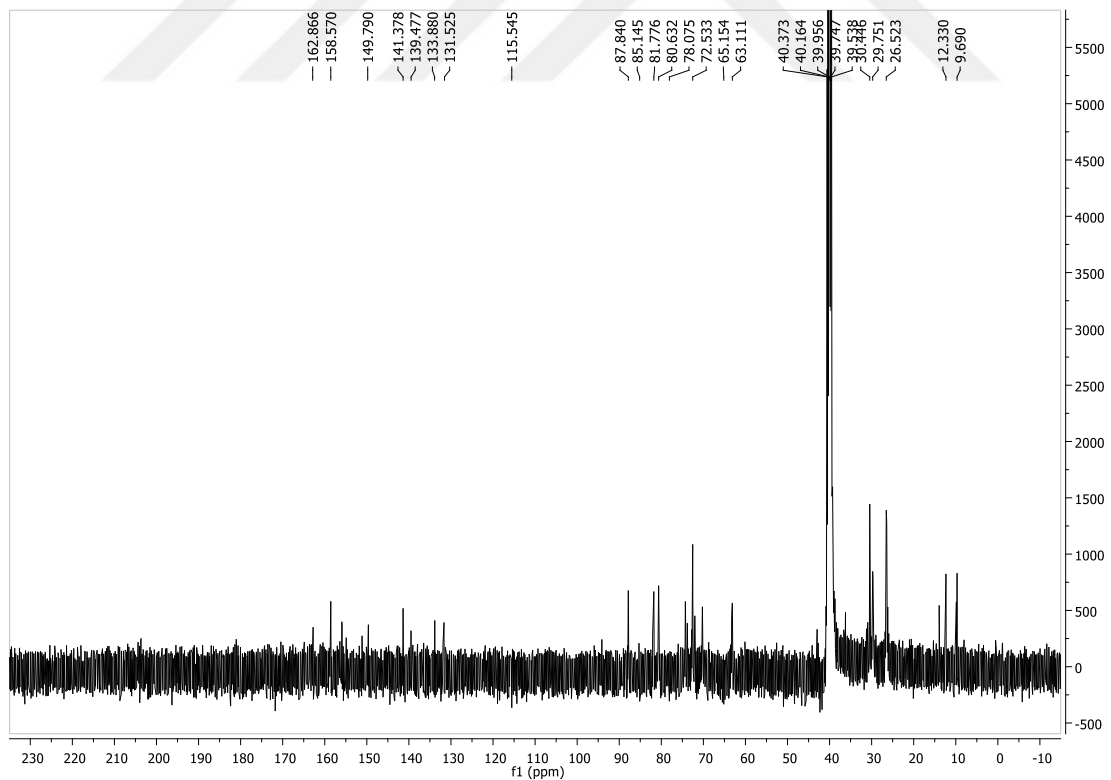
Spektrum 55. PU-9'un KBr disk içindeki FTIR spektrumu



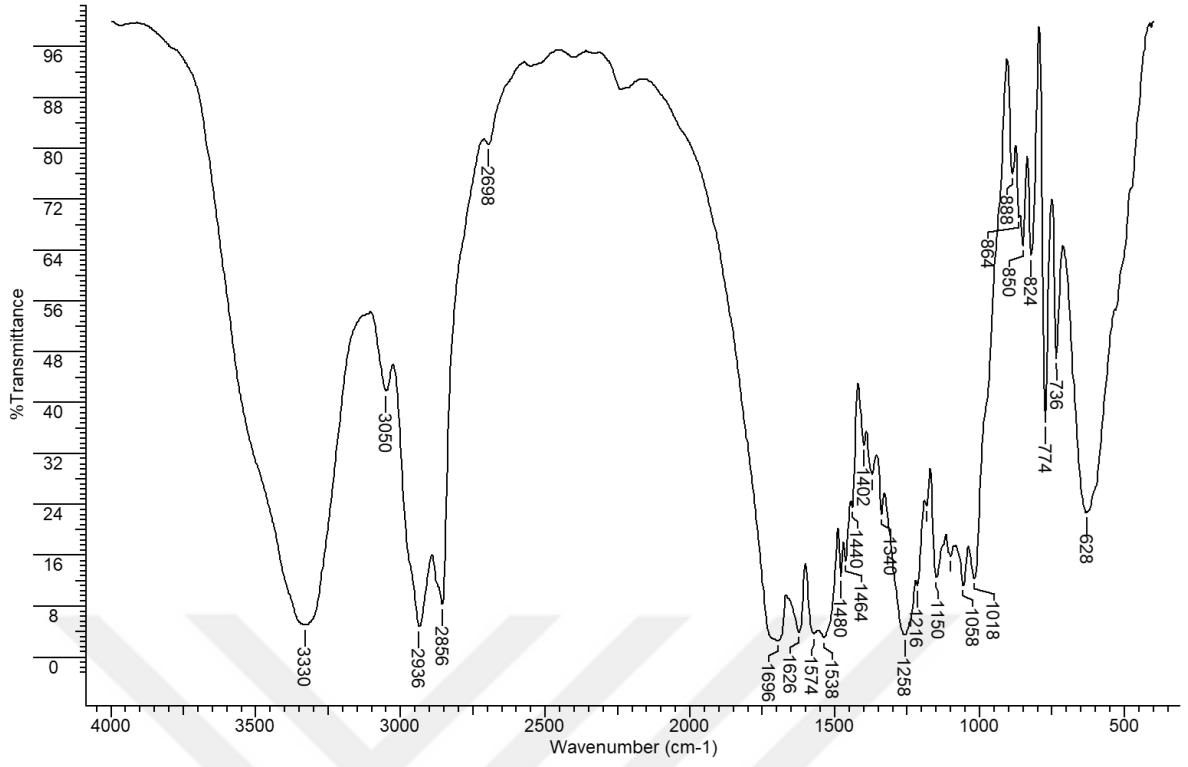
Spektrum 56. PU-9'un ¹H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)



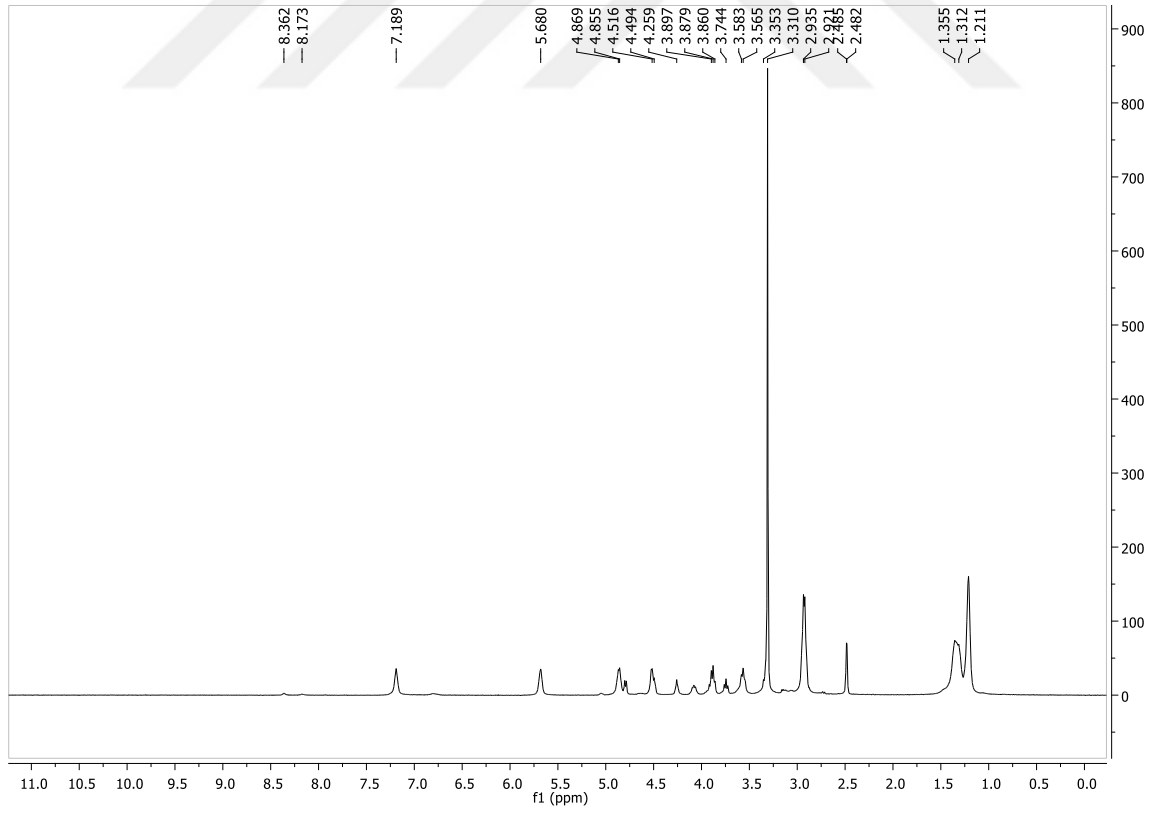
Spektrum 57. PU-9'un genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)



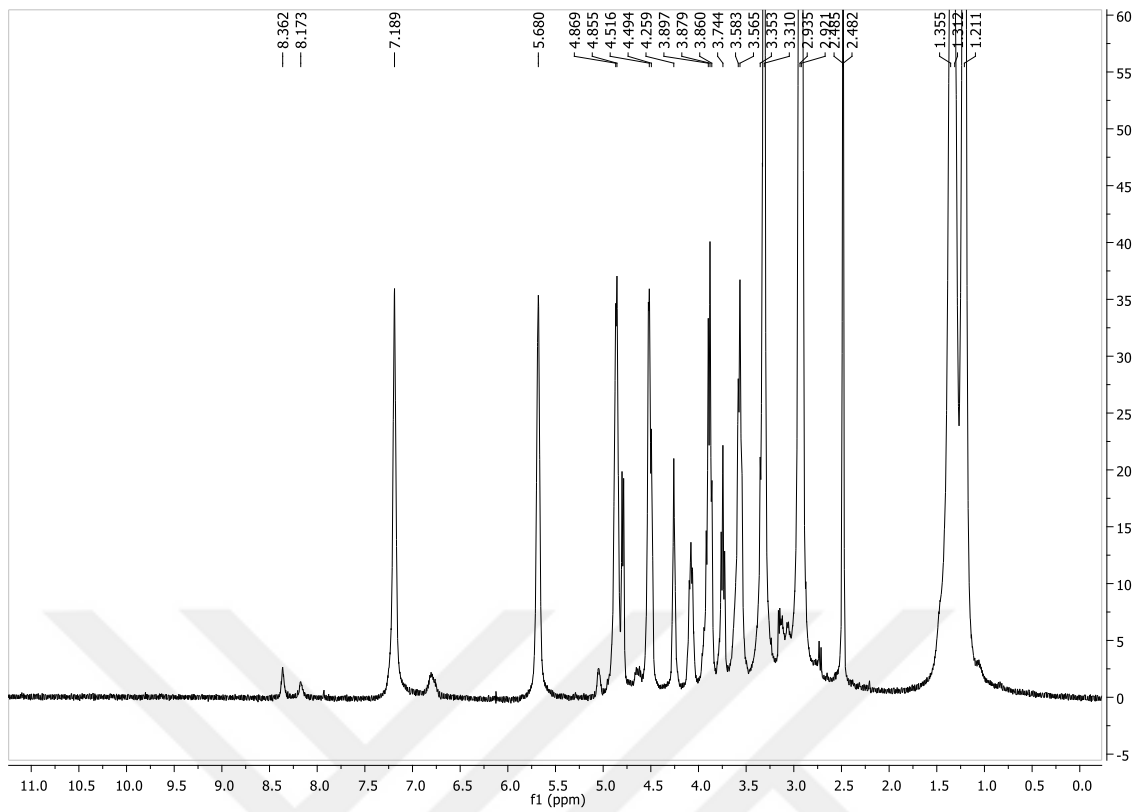
Spektrum 58. PU-9'un ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)



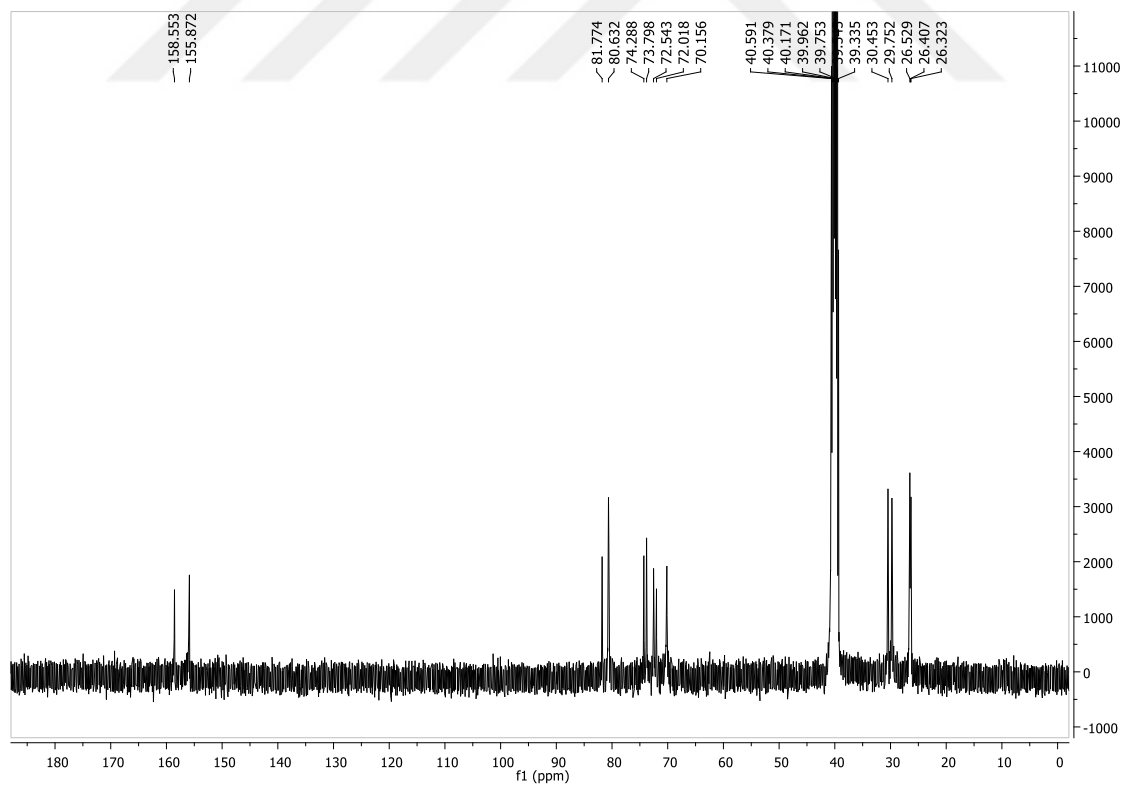
Spektrum 59. PU-10'un KBr disk içindeki FTIR spektrumu



Spektrum 60. PU-10'un genişletilmiş ¹H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO-d₆)

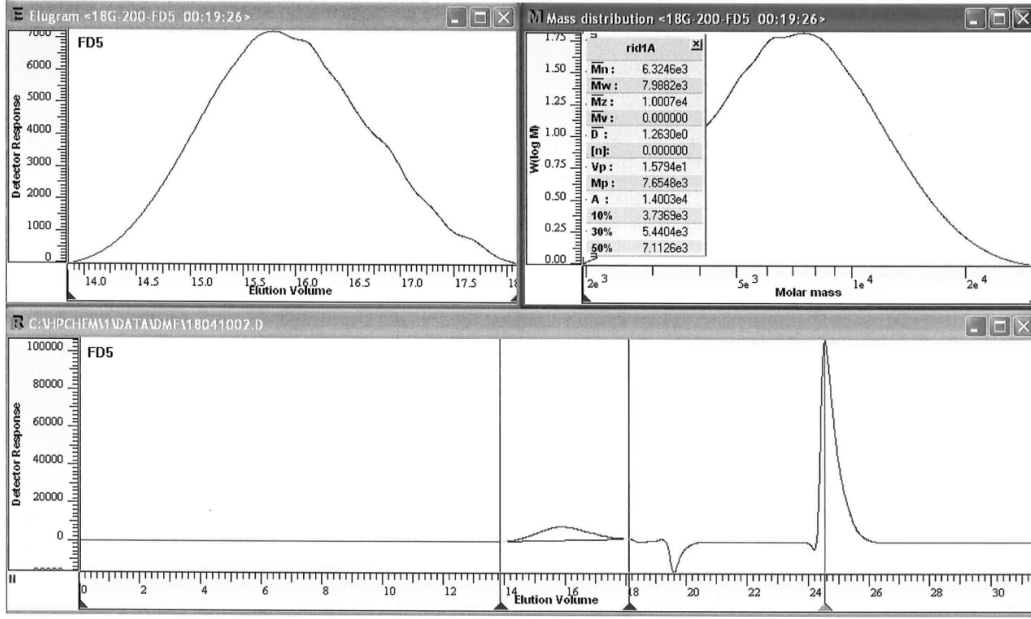


Spektrum 61. PU-10'un genişletilmiş ^1H NMR spektrumu (400 MHz, DMSO- d_6)

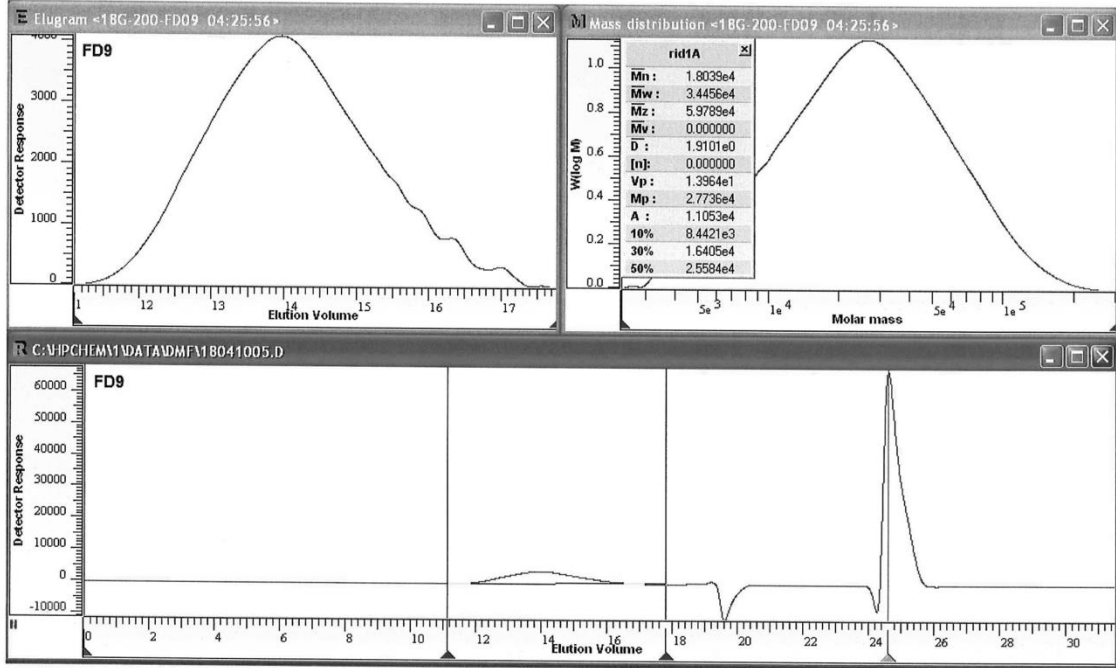


Spektrum 62. PU-10'un ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, DMSO- d_6)

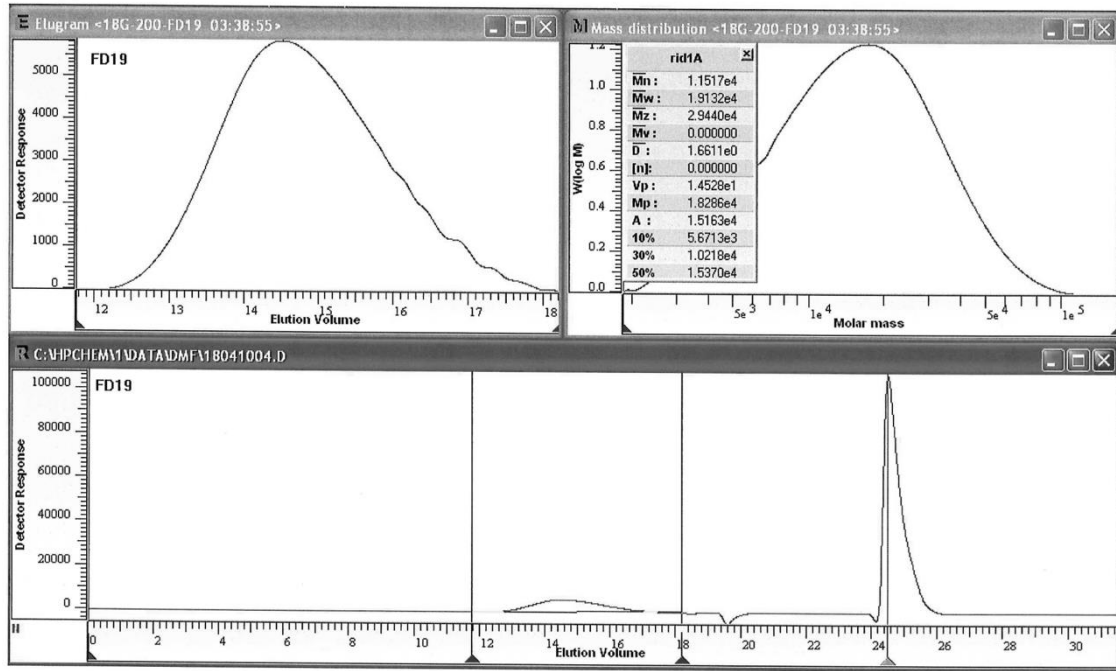
7.2. JEL GEÇİRGENLİK KROMATOGRAMLARI (GPC)



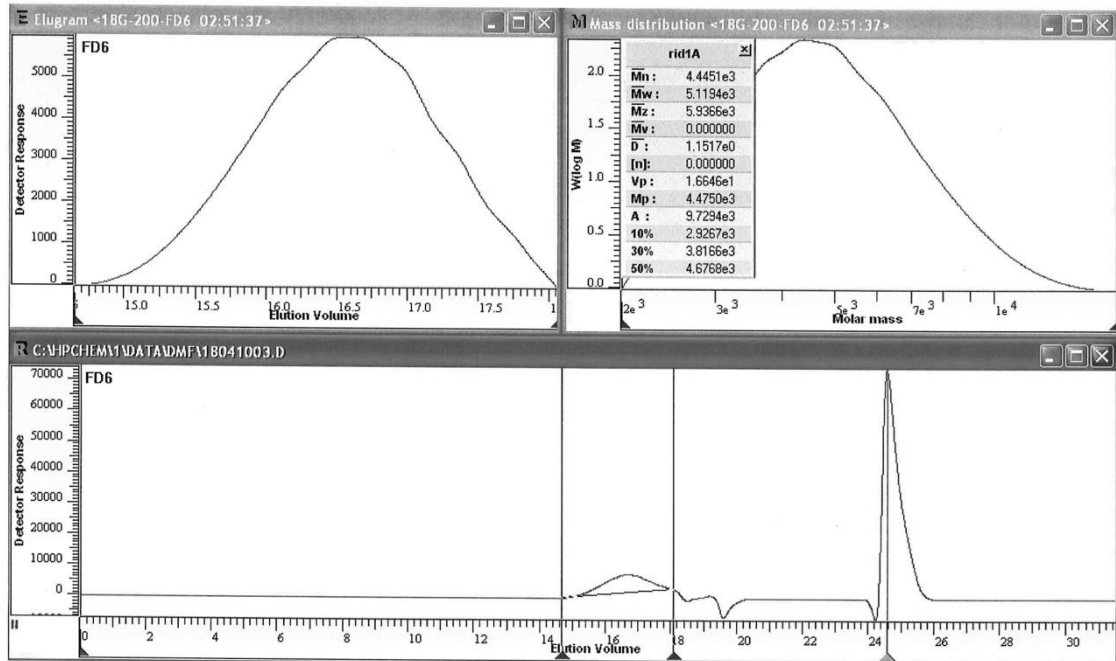
GPC 1. PU-1'in GPC kromatogramı (DMF elüent)



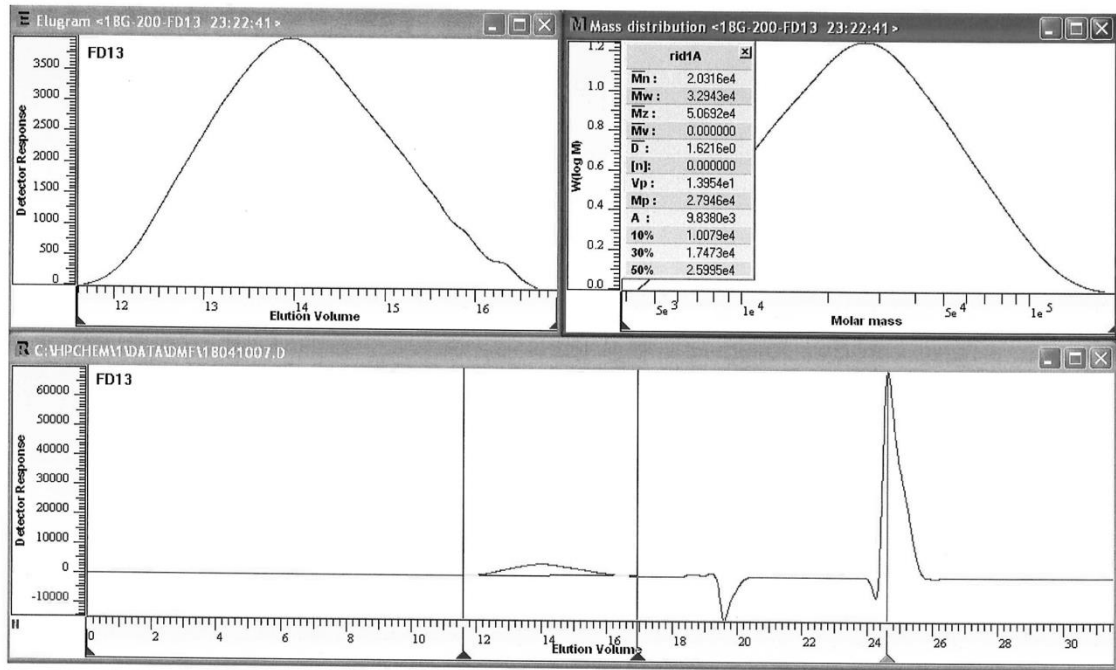
GPC 2. PU-2'nin GPC kromatogramı (DMF elüent)



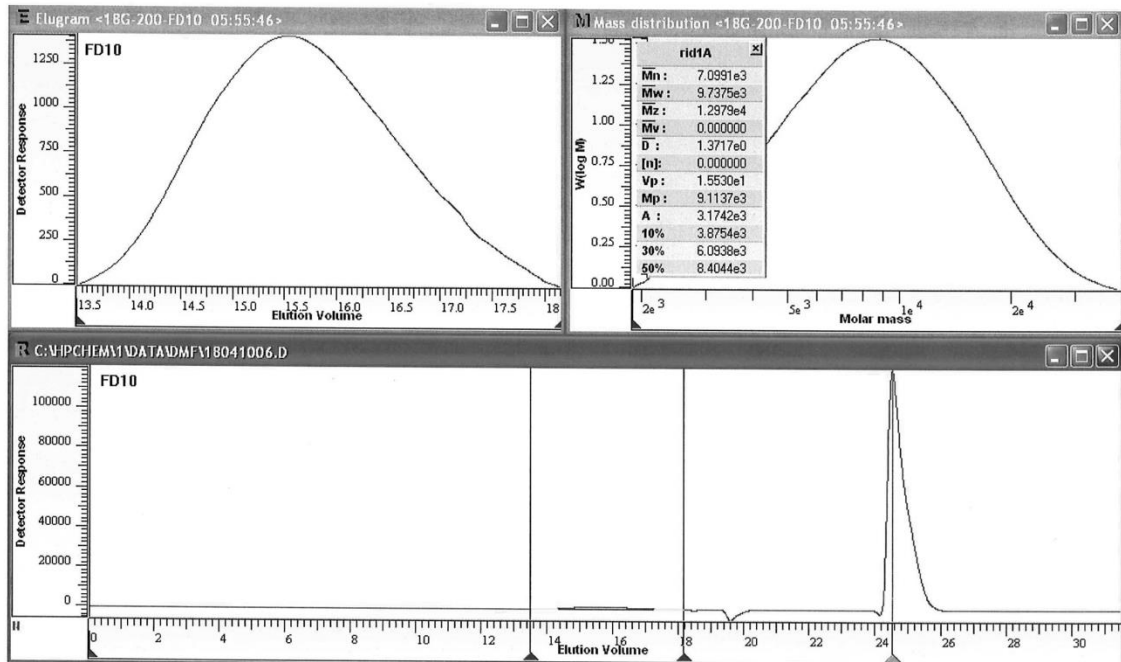
GPC 3. PU-3'ün GPC kromatogramı (DMF elüent)



GPC 4. PU-4'ün GPC kromatogramı (DMF elüent)

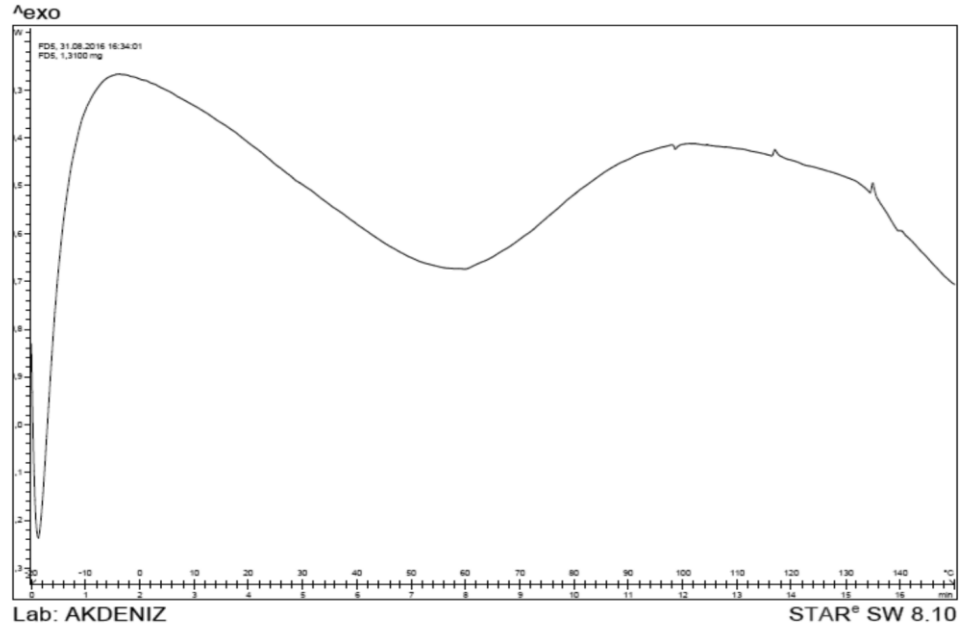


GPC 5. PU-7'nin GPC kromatogramı (DMF elüent)

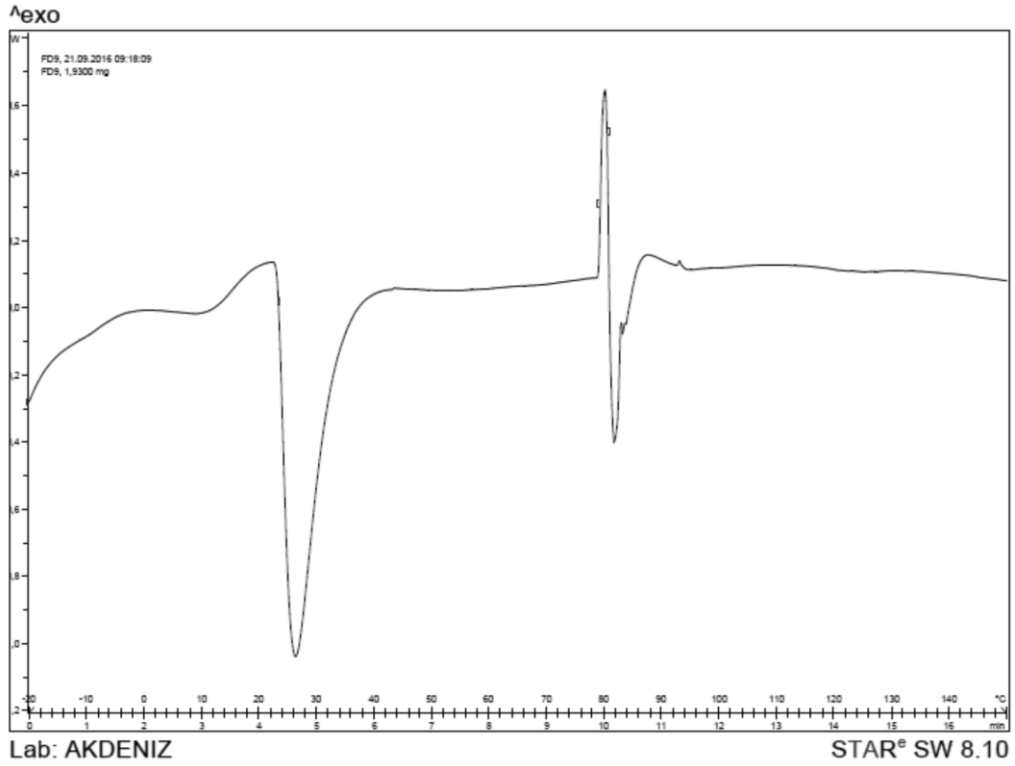


GPC 6. PU-8'in GPC kromatogramı (DMF elüent)

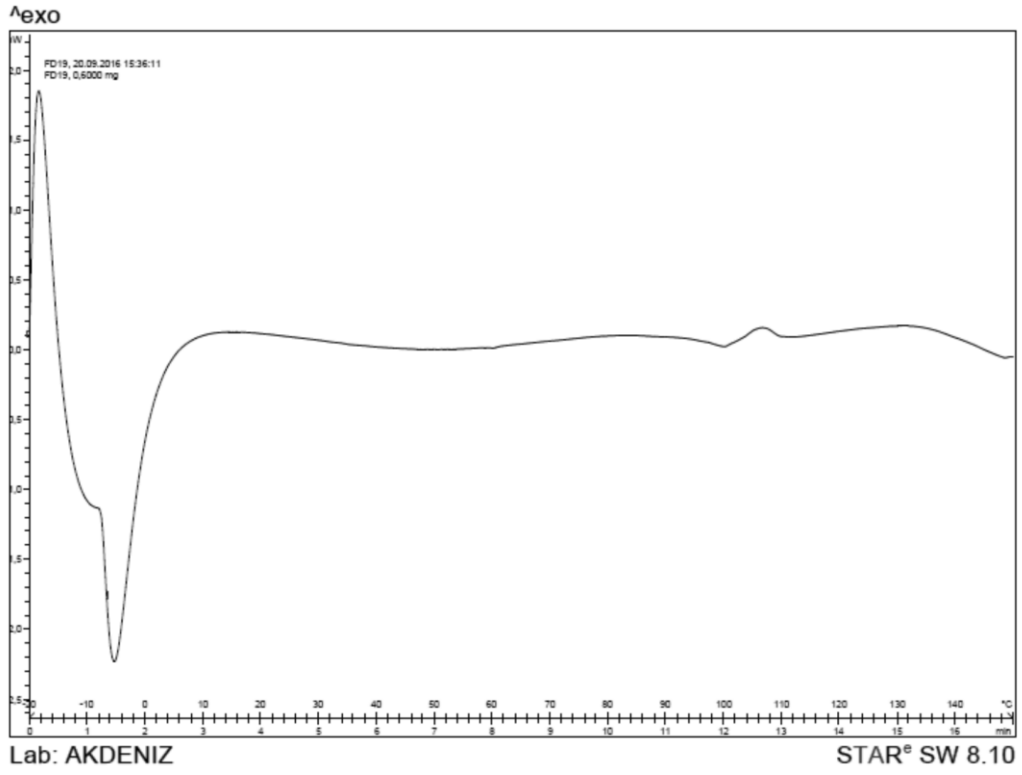
7.3. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC) GRAFİKLERİ



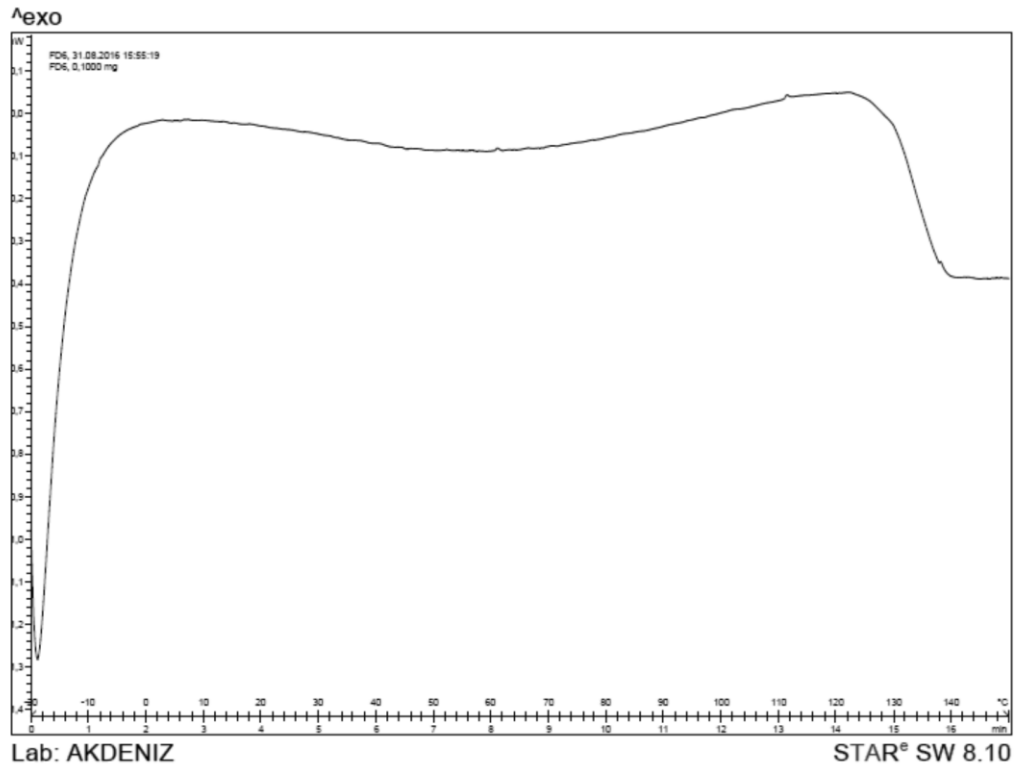
DSC 1. PU-1'in DSC grafiği



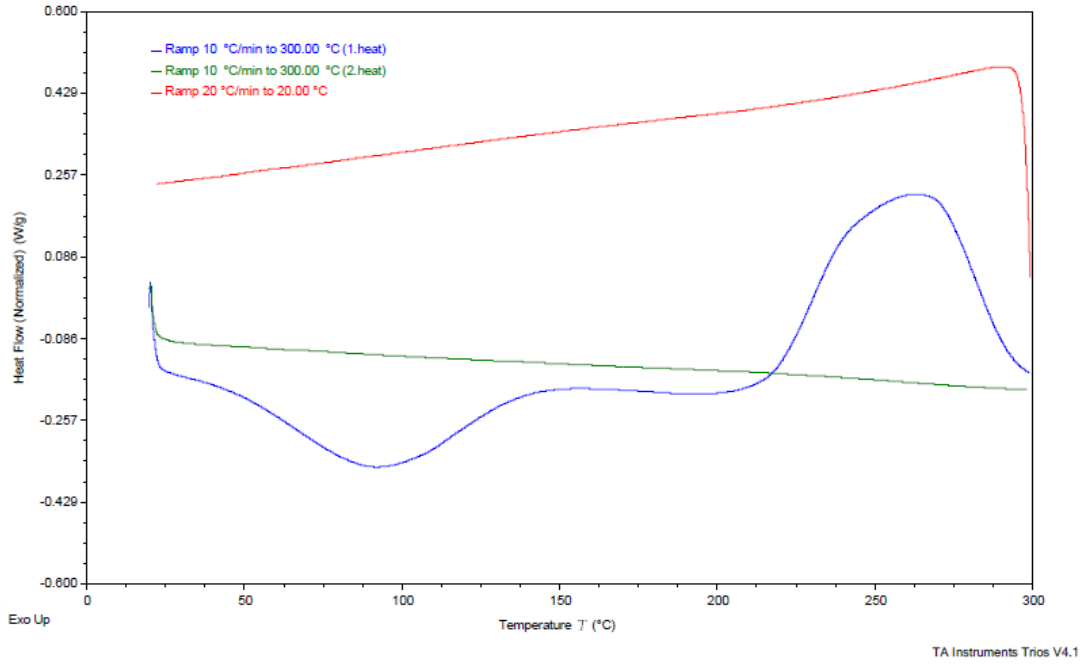
DSC 2. PU-2'nin DSC grafiği



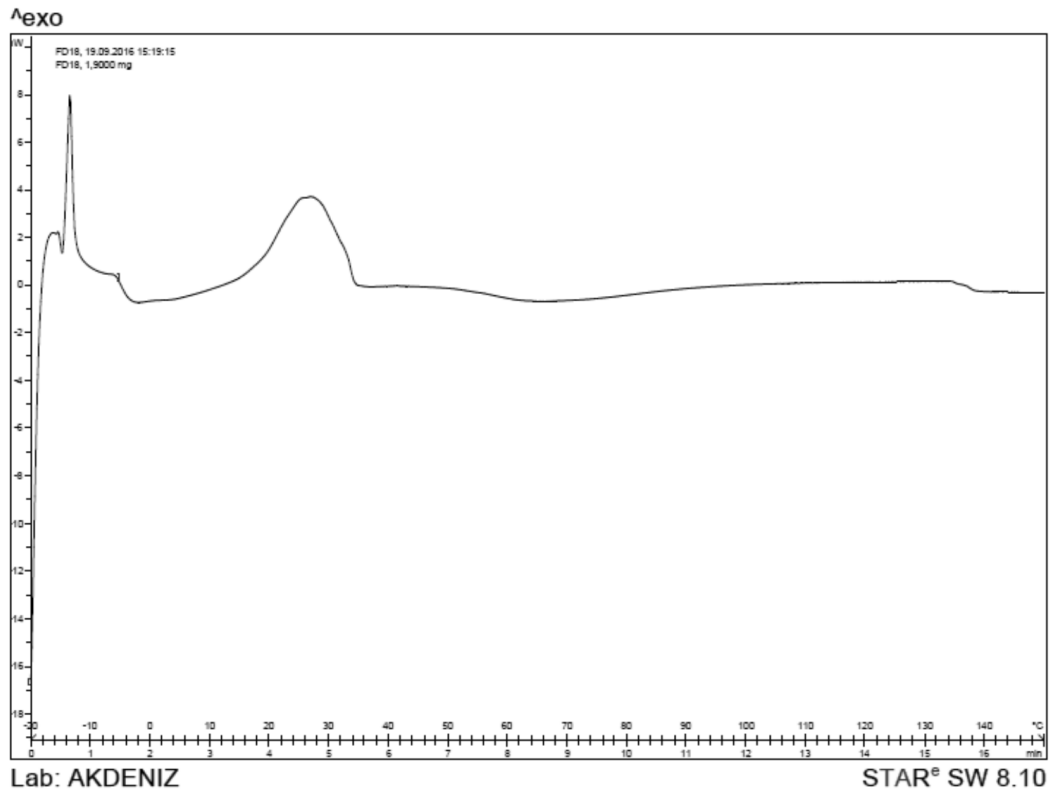
DSC 3. PU-3'ün DSC grafiği



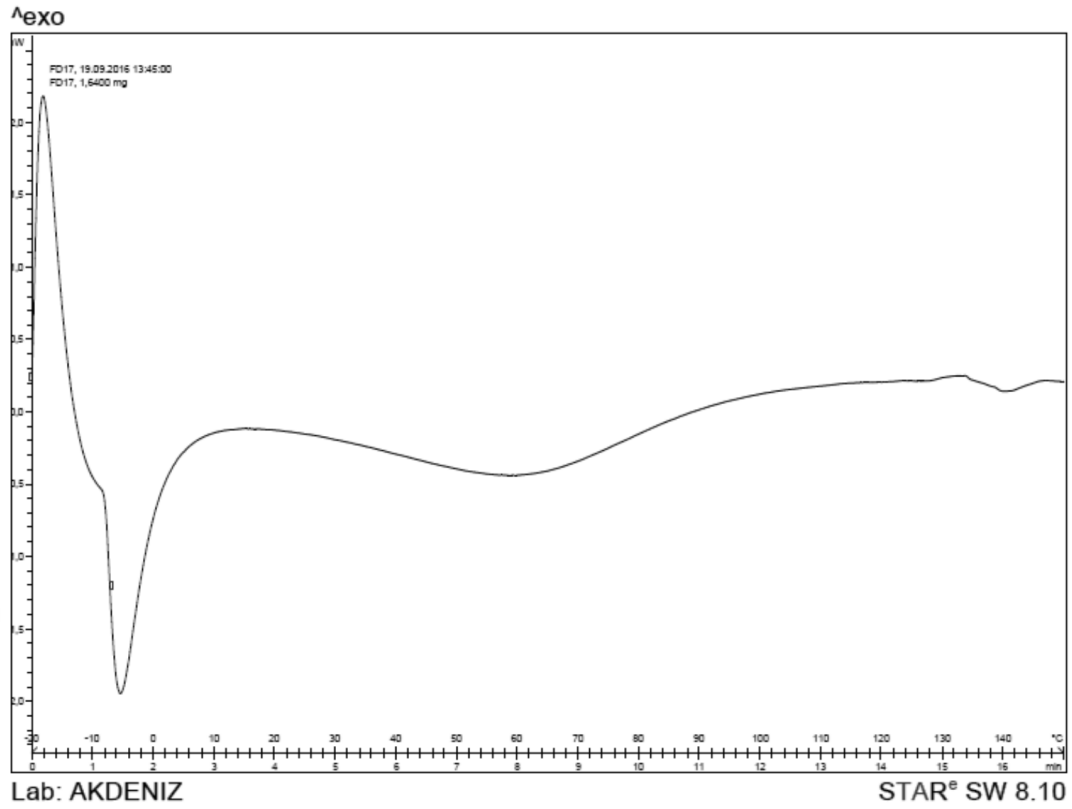
DSC 4. PU-4'ün DSC grafiği



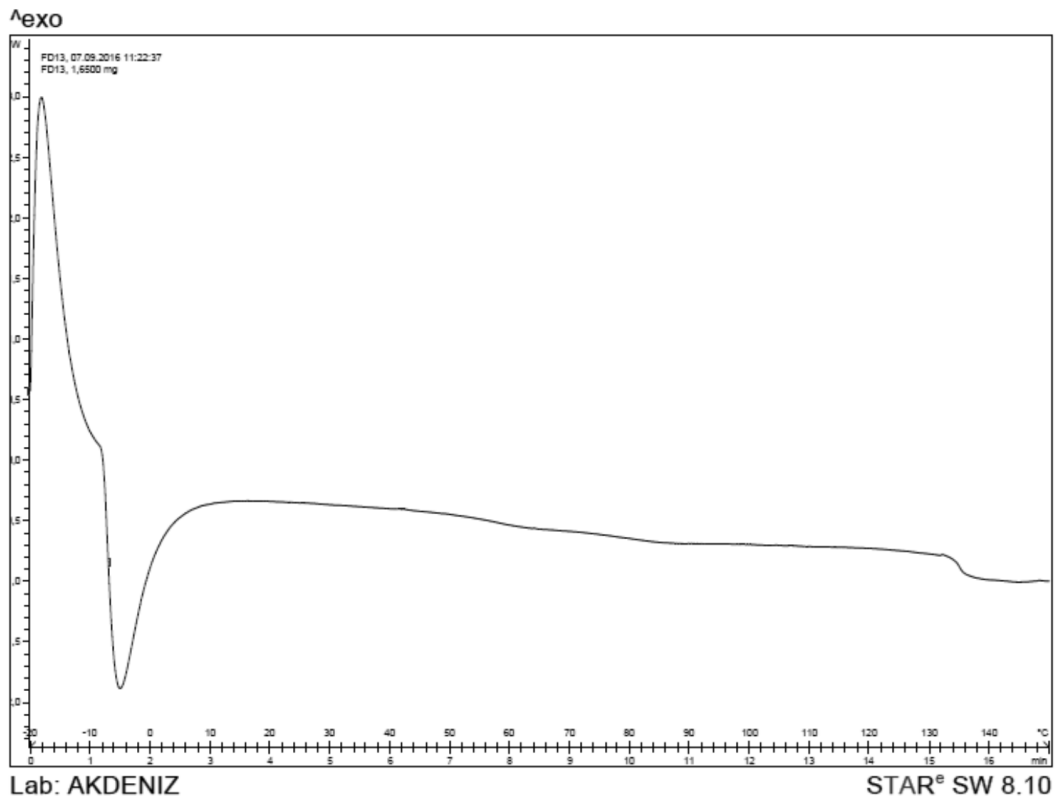
DSC 5. PU-4'ün farklı cihazla DSC grafiği



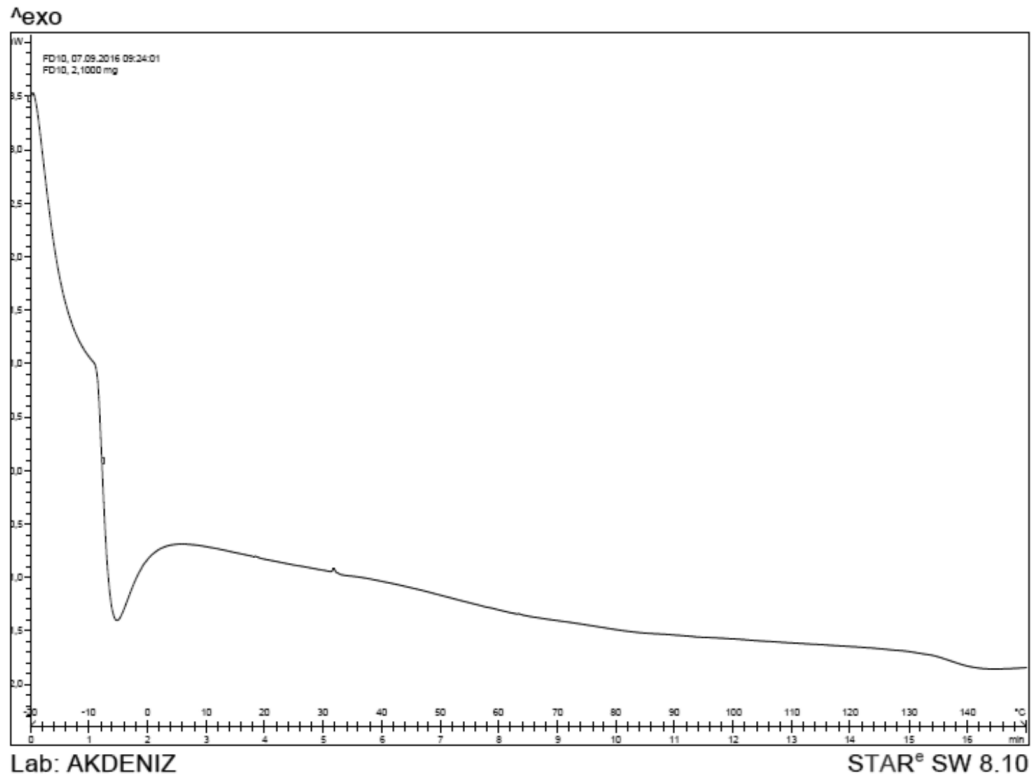
DSC 6. PU-5'in DSC grafiği



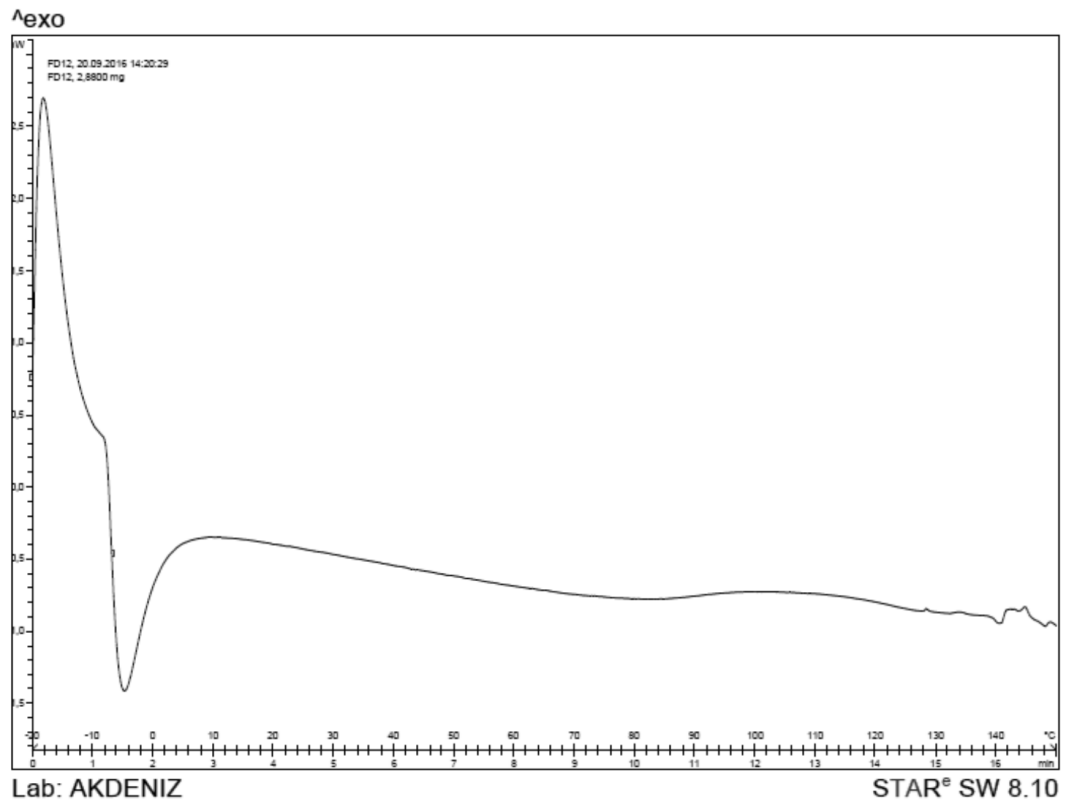
DSC 7. PU-6'nin DSC grafiği



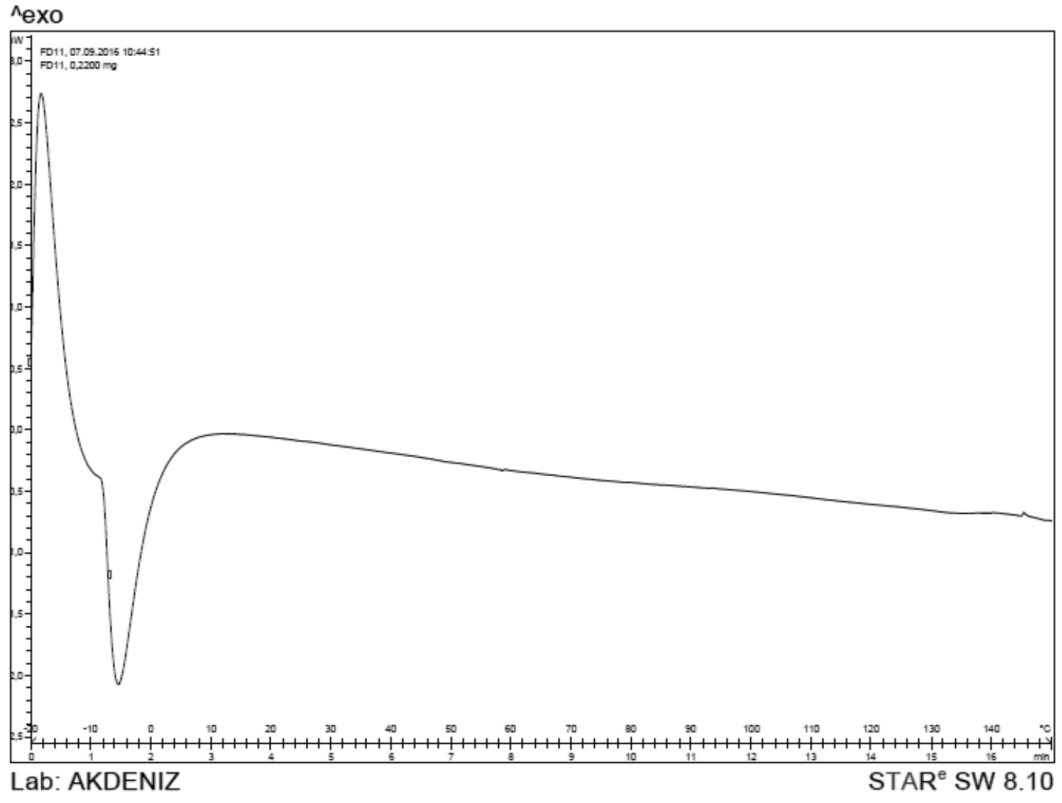
DSC 8. PU-7'nin DSC grafiği



DSC 9. PU-8'in DSC grafiği



DSC 10. PU-9'un DSC grafiği



DSC 11. PU-10'nun DSC grafiği