

172484

POLİDİASETİLENLERİN OPTİK VE İSİSAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet Gülce

Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Kimya Ana Bilim Dalı İçin Öngördüğü
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Eylül-1986

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

İş bu çalışma Jürimiz tarafından KİMYA Ana
Bilim Dalında BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak
kabul edilmiştir.

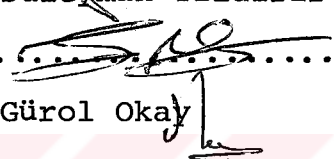
Doç.Dr. Nurettin Balcıoğlu

Başkan:



Doç.Dr. Süleyman Yıldırım

Üye :



Doç.Dr. Gürol Okay

Üye :

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait
olduğunu onaylarım.

/ /



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana her türlü desteği sağlayan Sayın Hocam Doç.Dr. Nurettin Balcıoğlu'na bilimsel desteği ve yönlendirici katkılarından dolayı teşekkür etmeyi borç bilirim.

Çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü üyelerine ve cam atelyesi personeline de teşekkür ederim.

ÖZET

Polidiasetilenlerin ısı, ışık ve çözücü etkisiyle optik özellikleri kuvvetle değişmektedir. Bu değişikliğe yol açan etkenlerin polimer moleküllerinde doğrudan deneysel olarak incelenmesi çözünürlüklerinin azlığı nedeniyle güçtür.

Bu çalışmada önce kolay çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polidiasetilen oligomerleri sentezlenerek bu özelliklerin incelenmesine çalışılmış ancak çözeltilerde elde edilen oligomerlerin karmaşık yapıda olması nedeniyle amaca uygun olmadığı saptanmıştır.

Model bileşik olarak sentezlenen trans-1,6-difenil-3-heksen-1,5-dien ve trans-1,6 - dimesitil-3-heksen-1,5-dien ısısal ve fotokimyasal olarak kolayca sis izomerlerine dönüşmektedir. Bu değişme ilk bileşiğin soğurma spektrumundan fazla belirgin bir değişiklik yaratmazken ikinci bileşikte orto-konumundaki metil gruplarının sterik etkileşmesi nedeniyle düzlemsellik engellenmekte ve konjugasyon derecesi düşerek spektrumda maviye kaymaya yol açmaktadır. Trans-1,6-dimesitil-3-heksen-1,5-dien ve trans polidiasetilenlerin davranışlarındaki benzerlik her iki durumda da optik özelliklerde gözlenen değişikliğin trans-sis izomerleşmesini izleyen substitüentlerin sterik etkileşmesini ve aynı zamanda moleküldeki konjugasyon derecesini azaltan bir konformasyon dönüşmesi sonucu olduğunu ortaya koymaktadır.

SUMMARY

The optic properties of polydiacetylenes are strongly changed by heat, light, and solvents. Experimental investigation of the effect of those parameter directly on polymer molecule is very diffucult due to their hard solubilities. In the present work, soluble low molecular weight olygomers of the diphenyldiacetylene are synthesized, thermally or in the presence of cationic species in the solution. Due to non-unique character of the obtained olygomers, however, this work did not continued

The synthesized model compounds trans-1,6-diphenyl-3-hexen-1,5-diyne and trans-1,6-dimesityl-3-hexen-1,5-diyne underwent readily to trans-cis isomerization by termal and photochemical treatment. Trans-cis isomerization did not affect the absorbtion spectra of the former compound enormously. There is a considerably blue-shift in the absorbtion spectra of the cis-isomer of the second model compound, however which is probably caused due to conformational rotation of the phenyl rings in order to reduce the steric effects of the ortho-substituents, This is also caused a shortening of the conjugation lenght of the molecule.

From the similarity, it is concluded that the change of the optical properties of the polydiacetylenes can be explained by the same mechanism.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET.....	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİMİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Polidiasetilenlerin Sentezi ve yapısı	1
1.2. Polidiasetilenlerin Isısal ve optik özellikleri	5
1.3. Materyal ve Metot	8
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	11
2.1. Genel	11
2.2. Diiyodoetilen Sentezi	11
2.3. Dibromostiren Sentezi	12
2.4. Fenil Asetilen Sentezi	12
2.5. Asetomesitilen Sentezi	14
2.6. Sim-trimetil- α - klorostiren sentezi	15
2.7. Mesitil Asetilen Sentezi	15
2.8. Bakır (I) Fenil Asetilit Sentezi	16
2.9. Bakır (I) Mesitil Asetilit Sentezi	17
2.10. 1, Difenil-3-heksen-1,5-diin Sentezi	17
2.11. 1,6-Dimesitil-3-heksen-1,5-diin Sentezi ...	18
2.12. Difenildiasetilen (DFDA) Sentezi	19
2.13. DFDA'nın Termal Polimerleşmesi	19
2.14. DFDA'nın Katyonik Polimerleşmesi	21

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.15. Işınla sis-trans izomerleşmesi	22
2.16. Isıyla sis-trans izomerleşmesi	23
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	24
3.1. Difenildiasetilen (DFDA) Oligomerlerinin ve Model Bileşiklerin Optik ve Isısal Dav- ranışları	24
4. SONUÇLAR	48
5. EK AÇIKLAMALAR	49
5.1. Azot Arıtma Düzeneği	49
5.2. Teknik Eterin Saflaştırılması	51
5.3. Kuru Piridin Eldesi	51
5.4. Kuru Benzen Eldesi	52
KAYNAKLAR	53

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Polidiasetlenlerin 1,4-tipi katılmayla oluşması	2
1.2. Hadicke tarafından poli-2,4-hekzadiin-1,6 diol için önerilen yapı	3
1.3. Patel ve arkadaşları tarafından poli-3BCMU için önerilen yapı	3
1.4. Berlin tarafından poli-DFDA için önerilen yapı	5
1.5. Sarı çözeltide PDA molekülleri için önerilen random flight (kuhn zinciri) modeli	6
1.6. Sarı çözeltide PDA molekülleri için önerilen worm-like modeli	7
1.7. Model bileşiklerin sentezi için akım şeması	10
2.1. DFDA'nın termal polimerleşme	20
2.2. Işınlama düzeneği	22
3.1. DFDA'nın katyonik polimerinin IR spektrumu	25
3.2. DFDA'nın termal polimerleşme ürününün IR spektrumu	26
3.3. DFDA'nın katyonik polimerleşme ürününün NMR spektrumu	27
3.4. DFDA'nın termal polimerleşme ürününün NMR spektrumu	28
3.5. DFDA'nın katyonik polimerinin ve ışınlanmış polimerin UV spektrumu	29

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.6. DFDA'nın termal polimerinin ve ışınlanmış polimerin UV spektrumu	29
3.7. DFENDİNİN'in IR spektrumu	31
3.8. DFENDİİN'in NMR spektrumu	32
3.9. DMENDİİN'in IR spektrumu	33
3.10. DMENDİİN'in NMR spektrumu	34
3.11. Işınlanmış DFENDİİN'in NMR spektrumu	37
3.12. Işınlanmış DMENDİİN'in NMR spektrumu	38
3.13. DFENDİİN'in UV spektrumu	39
3.14. DMENDİİN'in UV spektrumu	39
3.15. Işınlanmış DFENDİİN'in UV spektrumu	40
3.16. Işınlanmış DMENDİİN'in UV spektrumu	40
3.17. Isıtılmış DFENDİİN'in UV spektrumu	43
3.18. Isıtılmış DMENDİİN'in UV spektrumu	43
5.1. Azot arıtma düzeneği	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Model bileşikler ve ışınlama ürünlerinin R_f değerleri	41
3.2. DFENDİİN ve DMENDİİN'lerin ısısal dönüşme ürünlerinin R_f , λ_{max} ve ϵ değerleri	42
3.3. DFENDİİN ve DMENDİİN'in ısısal dönüşme ürünlerinin R_f , λ_{max} ve ϵ değerleri	44
3.4. Stiren ve Heksatrienin λ_{max} ve ϵ değerleri ..	47

1- GİRİŞ

Polidiasetilen, poliasetilen ve poliparafenilen gibi konjuge polimerlerin yarı iletken, foto iletken ve hatta bazan metalik özellik göstermeleri önemlerini artırmıştır (Whangbo 1979). Bu polimerler içinde saf, tek kristal olarak elde edilebilmesi ve ilginç optik özellikler göstermesinden dolayı polidiasetilenlerin özel bir yeri vardır.

Polidiasetilenlerin iletken özelliklerinin yanında optik özelliklerinin de olduğu saptanmıştır. Isı, ışık ve hatta çözücü etkisiyle renk değişimleri ortaya çıkmaktadır. Bu değişimlerin nedeni tam olarak anlaşılamamıştır. Polimerin çözünürlüğünün az olması, substitüe diasetilenler kullanılmamasından dolayı yapının spektral analizler için uygun olmaması gibi nedenlerle, spekülatif karakterli tartışmalar sürüp gitmektedir.

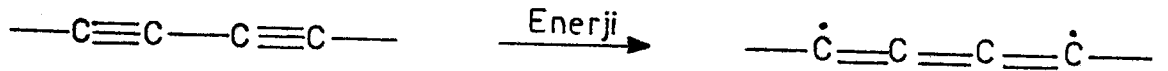
Bu çalışmayla küçük molekül ağırlıklı çözünebilen diasetilen oligomerlerinin ve uygun model bileşiklerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesiyle tartışmalara deneysel katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

1.1. Polidiasetilenlerin Sentezi ve Yapısı

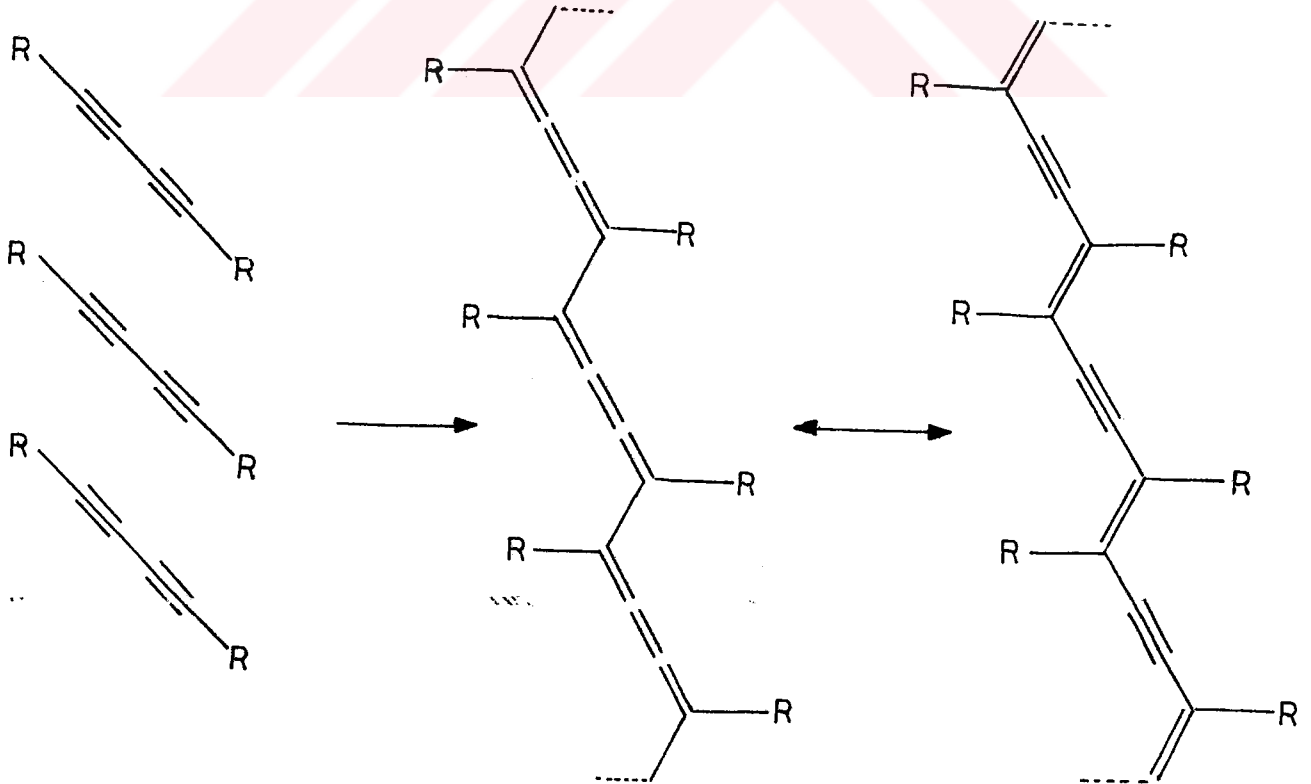
Polidiasetilenler süstitüe olmuş simetrik diasetilen monomerleri kullanılarak çeşitli polimerleştirme yöntemleriyle elde edilmişlerdir. En çok kullanılan süstitüe grup sülfonatlardır. Bunun yanında üretanlar, karbazoller, parafinik, alkolik, asidik, aromatik yapılar da kullanılmıştır.

Substitüe olmuş diasetilen monomerleri ya katı hal üzerinden ısı ve ışık etkisiyle, ya da çözeltide anyonik, katyonic ve radikalik olarak polimerleştirilmişlerdir. Difenil-diasetilen gibi bazı diasetilenlerin anyonik ve radikalik olarak polimerleşmediği saptanmıştır (Teyssie, 1964).

Diasetilenler bir enerjiyle uyarıldıklarında kümülenik bir yapıya dönüşürler (Viehe, 1969)

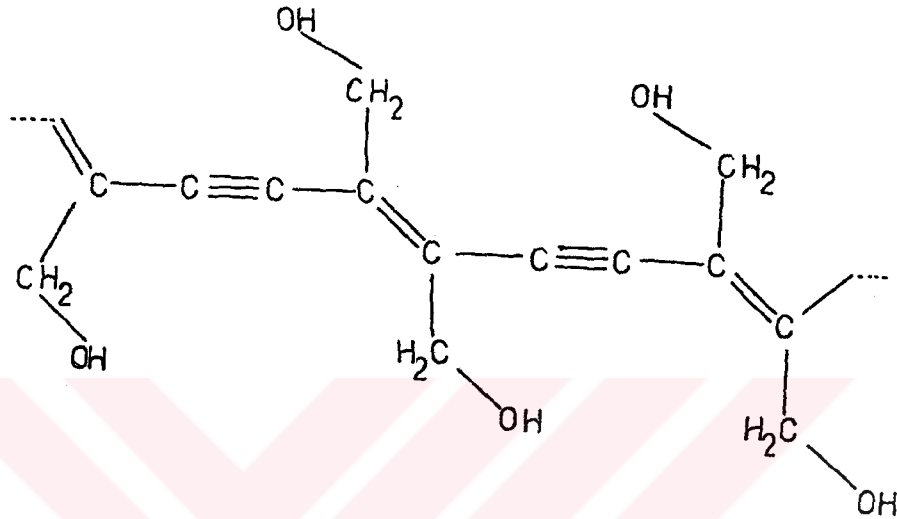


Wegner diasetilenlerin ısı, uv- ve γ -ışınları ile katıhal polimerleşmelerinin böyle kümülenik bir yapı üzerinden 1,4 katılması şeklinde gerçekleştiğini ileri sürmüştür (Wegner, 1970). Bu kümülenik yapının hızlı bir şekilde, R grupları trans olmak kaydıyla enin yapısına dönüştüğünü önerilmiştir (Şekil 1.1).

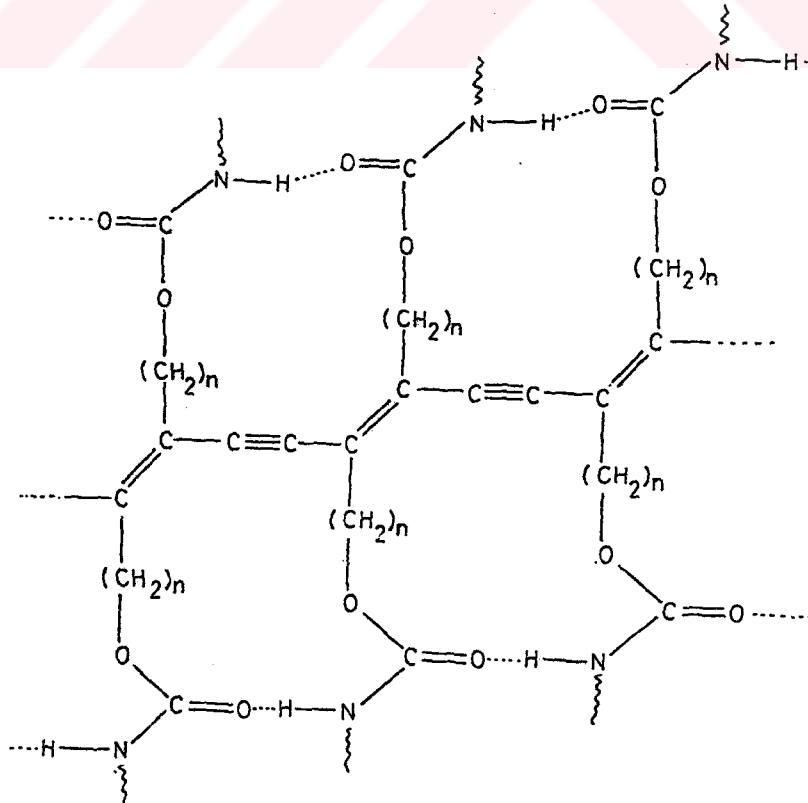


Şekil 1.1. Polidiasetilenlerin 1,4-tipi katılmayla oluşması

Hädicke ile arkadaşları poli-2,4- heksadiin-1,6- diol (Hädicke et al, 1971) ve Patel ve arkadaşları tarafından poli- butoksikarbonil metil üretanlar için (Patel et al, 1978) önerilen yapılar bu düşünceyi desteklemektedir. Şekil 1.2 ve 1.3)

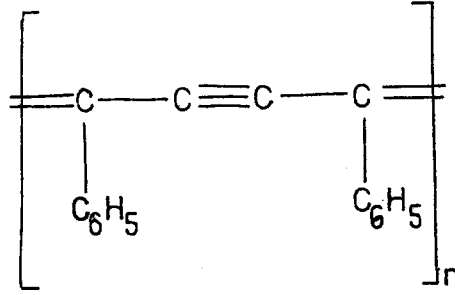


Şekil 1.2: Hädicke tarafından poli-2.4- heksadiin- 1,6- diol için önerilen yapı

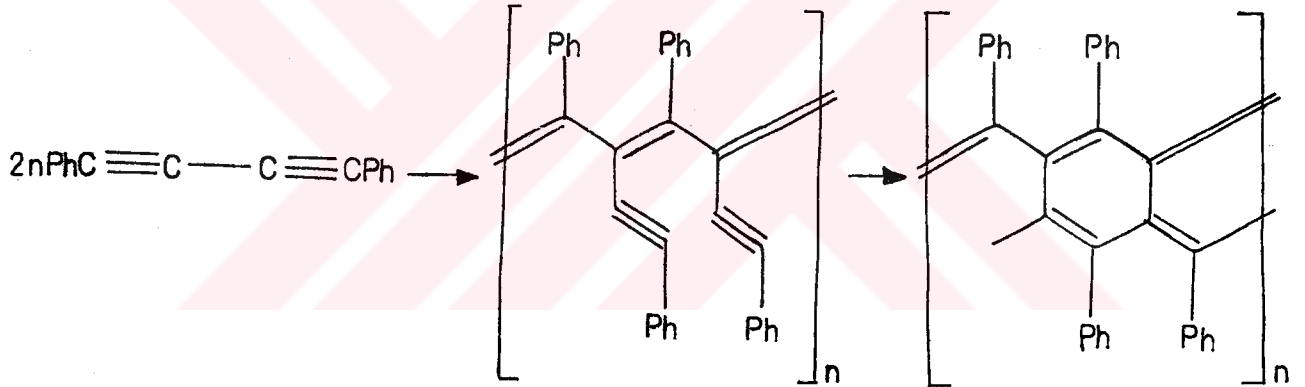


Şekil 1.3: Patel ve arkadaşları tarafından poli- BCMU için önerilen yapı

Ziegler tipi katalizörlerin difenildiasetilen polimerleşmesinde kullanılması ile iki tip polimer elde edilmiştir. (Teysié et al 1964). Çözeltide gerçekleştirilen bu polimerizasyondan elde edilen polimerlerden biri yine 1,4-katılması şeklinde oluşmuş üründür.

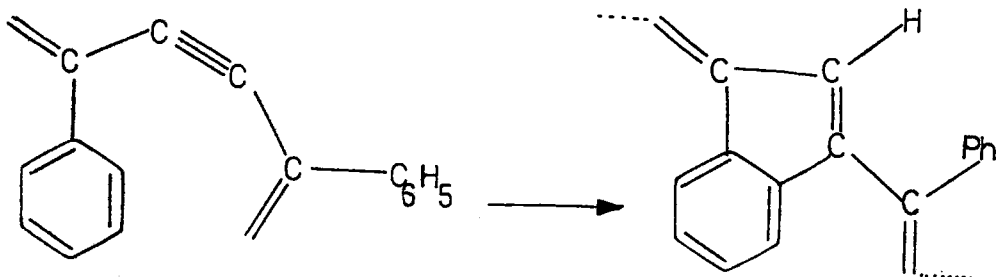


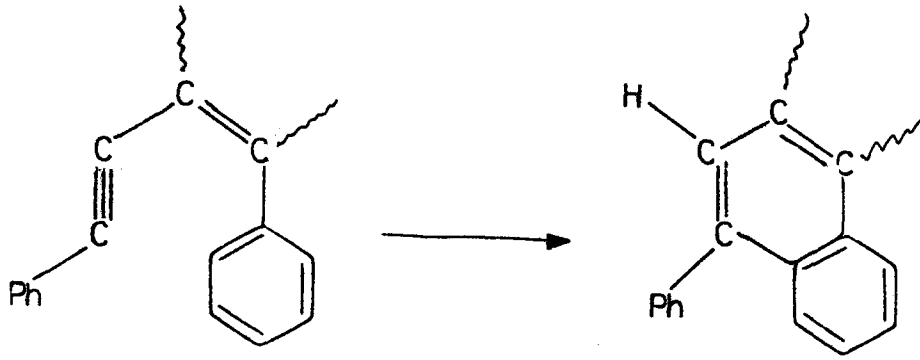
Diğer ürün ise 1,2 katılması şeklinde oluşmuştur.



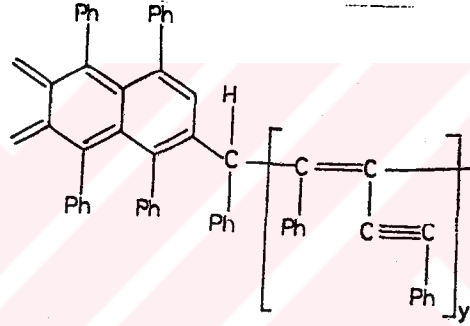
Molekül modellerinin incelenmesi her iki yapının akla yatkın olduğunu göstermektedir. Ancak 1,2- tipi katılma ürünü 1,4- tipi katılma ürününden sterik yönden daha fazla engellenmiştir.

Bu katılmalardan başka fenil substitüentlerinden dolayı iç moleküler halkalaşma tepkimelerinin de olduğu belirlenmiştir. (Teysié et al, 1964)





Difenildiasetylen için hem 1,2- katılmasını, hem de 1,4- katılmasını içeren bir polimer yapısı A.A Berlin tarafından 1966 yılında önerilmiştir. (Şekil 1.4) (Berlin, 1966)



Şekil 1.4: Berlin tarafından polidifenildiasetylen için önerilen yapı

1.2. Polidiasetylenlerin Isısal ve Optik Özellikleri

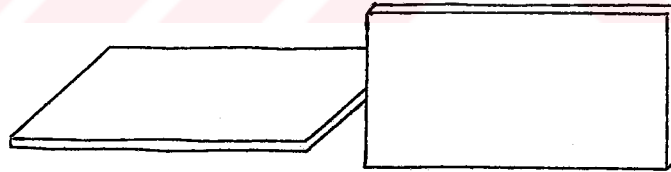
Polidiasetylenlerin özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu polikonjuge sistemler yüksek düzenlilikleri nedeniyle diğer polimerlerden farklıdır. Bu konjugepolimerler için etkin konjugasyon uzunluğu genellikle ortalama molekül uzunluğundan daha kısadır. Bu elektronik özelliklerde çok büyük bir etkiye sahiptir. (Baughman. 1976)

Polidiasetylenler genellikle iyi bilinen organik çözücülerde kolay çözünmezler. Normal polimer tanımlara tek-

nikleri kullanılarak tanımlanamazlar. Ancak üretan sübstitüe polidiasetlenler, bu sübstitüe grupların yüksek entropisinden dolayı CHCl_3 'de çözünürler. Sıcaklık ve çözücü etkisiyle çözünebilir diasetilenlerde renk değişimi gözlenmektedir.

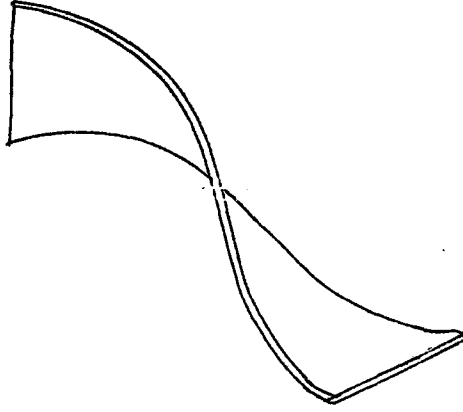
Renk değişimi derişimden tamamen bağımsızdır. Bu ise renk değişiminin bir zincir olayı olduğunu gösterir (Chance, 1985).

Çözeltide polidiasetlenlerin ilginç renk değiştirme özelliğinin açıklanması için farklı görüşler ileri sürülmüştür. Patel ve arkadaşları (Patel et al, 1979) seyreltik çözeltilerdeki bu renk değişimlerinin polidiasetlen makromoleküllerinin düzlemsel-düzlemsel olmayan geçişlerden olduğunu ileri sürmüşlerdir. Sonuçlarını "random-flight" zincir modeliyle açıklamışlardır. (Şekil 1.5).



Şekil. 1.5: Sarı çözeltide PDA molekülleri için önerilen "random flight" (Kuhn zinciri) modeli

Wenz ve arkadaşları (Wenz et al, 1984) bu renkli geçişi açıklamak için "worm like" modelini önermişlerdir. Bu model zincir iskeletinin sürekli büküldüğünü, bir limit değere sahip olmadığını açıklar.



Şekil. 1.6: Sarı çözeltilerdeki PDA molekülleri için önerilen worm-like modeli

Lim ve arkadaşları ise (Lim et al, 1985) bu olayı tersinir bir rod (çubuk) - coil (yumak) geçişiyle açıkladılar. Bu modele dayanarak sarı çözeltilerde polimerin yapısının tamamen sis olduğunu ileri sürdüler.

Balcıoğlu ve arkadaşları ise (Balcıoğlu et al, 1985) önerilen bu modellerin, polidiasetilen çözeltilerindeki ilginç özellikleri tatmin edici bir şekilde açıklamadığını ileri sürmüşlerdir. Bu araştırmacılar polidiasetilen için model bir bileşik olan 1,4- difenil butenin ile yaptıkları çalışma sonunda bu renkli geçişin bir sis- transizomerleşmesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Polimer zincirindeki iki ardışık sis çift bağ arasında yerleşmiş parçaların uzunluğunu belirlemek amacıyla CNDO/2 metoduyla E-ve Z-3- heksen-1,5-diin arasındaki enerji farkını hesaplamışlardır. Hesaplanan 1,14 kcal/mol değerinin 1/7 sis-trans oranına karşılık geldiği açıklamışlardır. Bu ise oda sıcaklığında serbest dönen polimer zincirinde

yedi ardışık trans çift bağa karşı iki ardışık sis-çift bağ olduğunu gösterir. Aynı zamanda etkin konjugasyon uzunluğu olarak UV-VIS spektradan tahmin edilen değerle tamamen uyuşmaktadır.

Polar gruplar içermeyen fenil sübstitüe polidiasetilenlerin yukarıda belirtilen polidiasetilenlerden farklı olarak bütün aromatik çözücülerde kolayca çözüldüğü ve paramagnetik özellik gösterdiği Wiley tarafından ileri sürülmüştür. (Wiley, 1971) Aynı polimerlerin büyük bir termal kararlılık gösterdiği de ileri sürülmüştür. Yee ve arkadaşları (Yee et al 1978) bu polimerlerin 350°C de ağırlığının ancak % 5 ini kaybettiğini, Davydov ise (Davydov, 1965) 500°C ye kadar ısıtıldıklarında bile bozunmadıklarını kanıtlamışlardır.

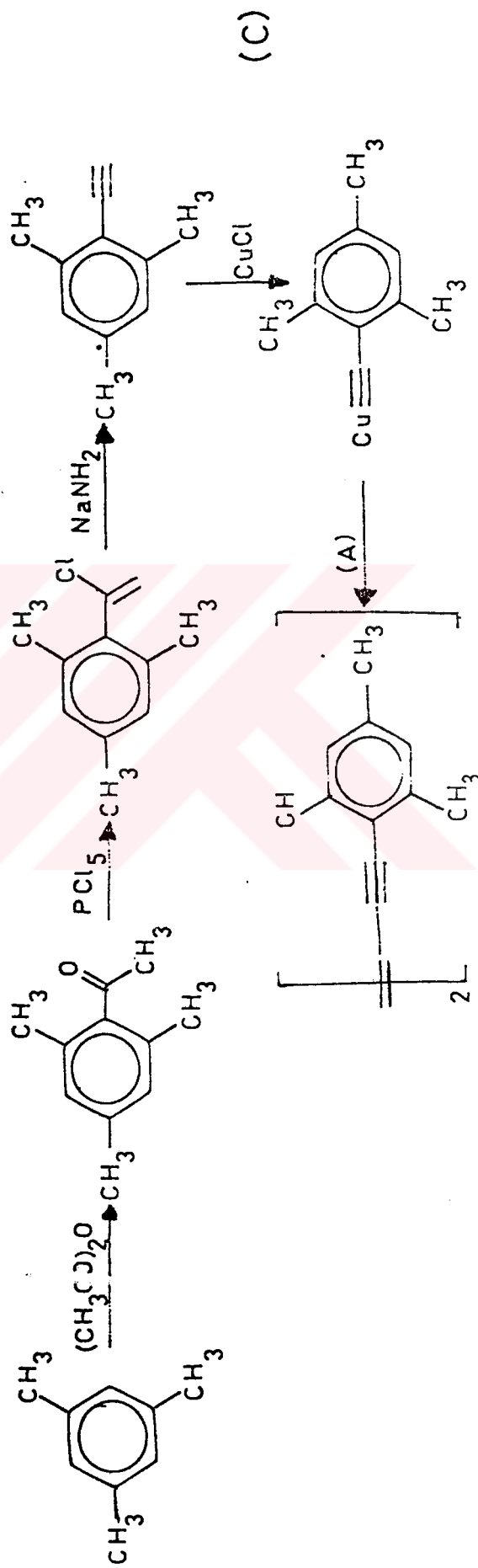
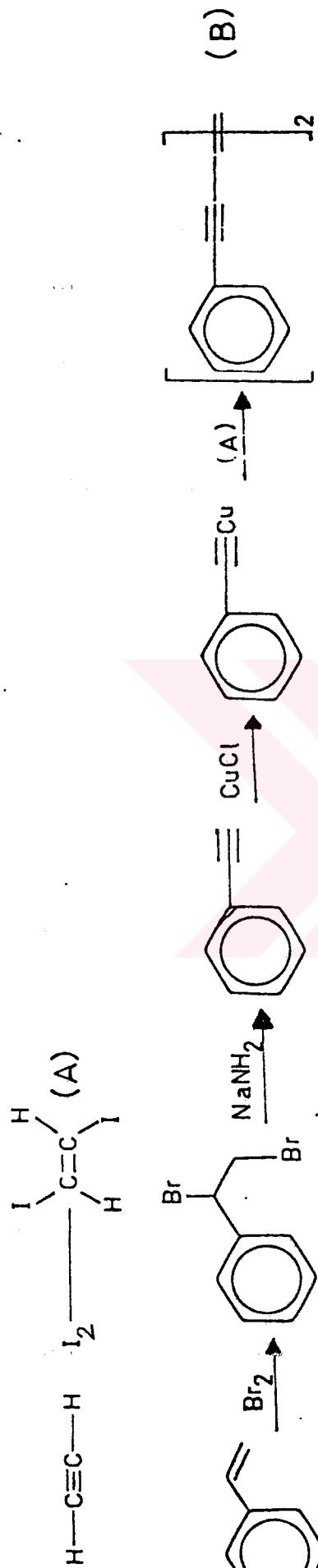
1.3. Materyal ve Metot

1,4- Difenil butadieni uygun koşullarda polimerleştirerek düşük molekül ağırlıklı polimer (oligomer) elde etmeyi tasarladık. Ayrıca sübstitüe polidiasetilenlerle spektral çalışma yapabilmenin zorluğunu da gözönüne alarak, bu polimerlerin optik ve termal özelliklerini kendilerine model olabilecek bileşiklerde incelemeye karar verdik. Bu amaçla polidiasetilen karbon iskelet yapısına uyan 1,6-difenil-3-heksen-1,5-diin ve 1,6-dimesitil 3-heksen-1,5-diin sentezlenmesine karar verdik. Bu bileşiklerin sentez şeması Şekil 1.7'de verilmiştir.

Bu bileşiklerin çözeltide ısı ve ışığa karşı davranışlarının polidiasetilenlere uygulanabileceğini düşündük. Bu amaç-

la bu bileşiklerin çözeltide sabit sıcaklıkta güneş ışığı lambasıyla fotokimyasal olarak ve kaynayan dekanol çözeltilisinde termal olarak işleme sokulması, bunun sonucunda oluşacak olan bir sis-trans ürün karışımının ayrılarak (ince tabaka ya da kolon kromatografisi gibi yöntemlerle) izomerlerin özelliklerinin polimerlere uygulanması planlanmıştır. Tüm işlemlerin, maddelerin zararlı gazlardan etkilenmesini önlemek amacıyla kuru azot atmosferinde yapılması uygun görülmüştür.





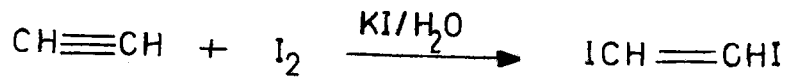
Şekil 1.7. Model bileşiklerin sentezi için akım şeması

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Genel

Elde edilen maddelerin NMR, IR ve UV spektrumları alınmıştır. NMR için örnekler dötöro kloroformda çözülüp VARIAN EM-360 NMR spektrofotometresi ile alındı. IR için maddeler potosyum bromürle disk haline getirildi ve HITACHI 270-30 model IR spektrofotometresi ile IR spektrumları çekildi. UV için her bir maddenin n-heksanda 10^{-5} M çözeltileri hazırlandı ve kalınlığı 1 cm olan kuvars küvetlerle UV spektrumları HITACHI MODEL 100-60 UV spektrofotometresi ile alındı. 30 nm/dk hız ve 0,5 400-200 nm arası tarandı. Bu spektrumlardan maddelerin λ_{max} değerleri Lambert-Beer kanunundan yararlanarak da ϵ değerleri hesaplandı. Bu spektral analizlere ilave olarak oluşan madde karışımları ince tabaka kromatografisi (ITK) ile ayrıldı.

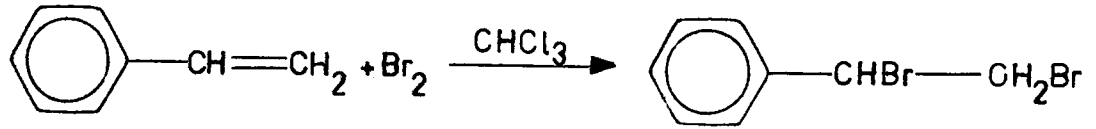
2.2. Diiyodoetilen Sentezi



1. lt.lik bir erlenmayer içerisinde 25,4 gram iyot ve 50,8 gram potasyum iyodür 1000 ml suda çözüldü. Bu çözeltiliden bir kapiler boru yardımıyla bir süre asetilen gazı geçirildi. Sonra sistem kapatılarak çözeltili asetilen basıncı altında bırakıldı. Birinci gün sonunda reaksiyon kabında sarımsı beyaz renkli, iğne şekilli kristaller oluşmaya başladı. Onuncu gün sonunda erlenmayer kristallerle dolu. Asetilen basıncı kaldırıldı kristaller çözeltilisinden süzülerek ayrıldı ve sırasıyla % 5'lik potasyum iyodür

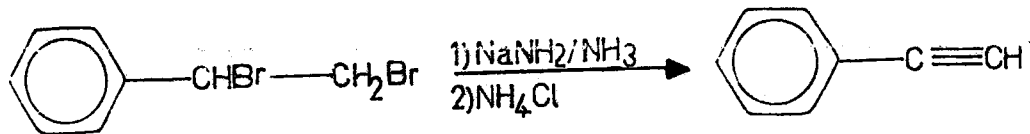
% 5'lik sodyum hidrokisit ve su ile yıkandı. Süzgeç kağıtları arasında kurutuldu. Etil alkolde yeniden kristallendirildi. Parlak beyaz kristaller halinde diiyodoetilen elde edildi. Lit E.N. 73°C Verim: 25 gram (%90) (Pappas 1948). E.N. 73°C Verim: 20 gram (%72)

2.3. Dibromostiren Sentezi



Önce BDH firmasından temin edilen stiren, damıtılarak polimerleşmiş kısmından ayrıldı. Sonra bu stirenden alınan 57ml'lik (0,5 mol, 52 gram) kısım 1 lt.lik bir beher içinde 100 ml kloroform ile çözüldü. Bu çözelti dışından buz ile soğutulurken üzerine 80 gram bromun 150 ml. kloroformdaki çözeltisi sürekli karıştırılarak damla damla ilave edildi. Brom çözeltisinin ilavesi bittikten sonra karışım bir damıtma balonuna alınarak kloroformun tamamı bir su banyosu üzerinde uçuruldu Geride kalan sıvı soğutulunca kırmızımsı sarı renkli bir katı oluştu. Metanolde yeniden kristallendirildi. Krem renkli, iğne şeklinde kristaller halinde dibromostiren elde edildi. Lit. E.N. 73.74°C verim kantitatif. (Vogel, 1967) E.N. 73°C Verim: % 100

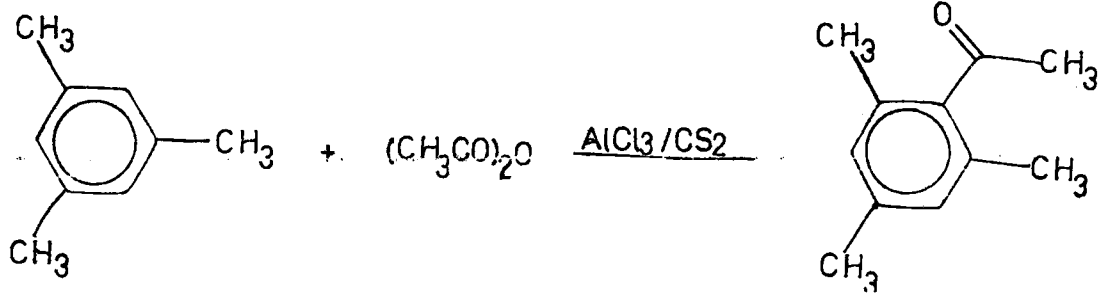
2.4. Fenil Asetilen



Bir devar kabına yaklaşık 3 lt. sıvı amonyak konuldu. Buna 1,5 gram demir (III) nitrat ve 5 gram temiz sodyum ilave edildi. Bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan bu karışma 2 dakika sonra, 160 gram temiz sodyum, 3 gramlık parçalar halinde 30 dakika müddetince eklendi. 20 dakika sonra başlangıçtaki koyu mavi renkli reaksiyon karışımı parlak gri bir renge dönüştü sonra 510 gram dibromostirenin 1500 ml. kuru eterdeki çözeltisi, 2 saat süresince yavaş bir şekilde bu reaksiyon karışımına eklendi. Şiddetli bir reaksiyon oldu ve buharlaşmayla biraz amonyak kayboldu. 4 saat sonra pasta hamuru görünümündeki reaksiyon karışımına 180 gram toz edilmiş amonyum klorür, sodyum türevlerinin bozundurulması için, ilave edildi. Bunu 500 ml. eter ilavesi izledi. Karıştırma bir süre daha devam etti. Reaksiyon karışımı, dışardan buz ile soğutulan bir kap içerisine döküldü. Bir gece boyunca amonyağın uçması için bekletildi. Eter eklendi ve inorganik tuzlar süzüldü, eter ile yıkandı. Eterli faz saklandı. İnorganik tuzlar suda çözüldü ve çözelti eterle özütlendi. Eterli fazlar birleştirildi. Sırasıyla seyreltik sülfürik asit ve su ile iyice yıkandı. Magnezyum sülfat üzerinde bir gün süreyle kurutuldu. Eter su banyosu üzerinde kısa fakat etkili bir kolonda damıtıldı. Kalan artık fraksiyonlandı.

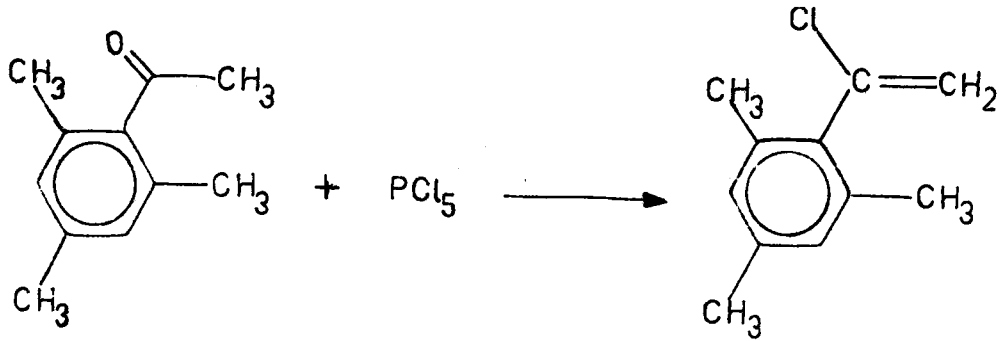
K.N. 142-143°C Verim: 156 gram (Voğel, 1967)

2.5. Asetomesitilen



Boyunlarından birine bir geri soğutucu ve diğerine bir damlatma hunisi takılmış iki boyunlu 1000 ml'lik bir balona 240 ml karbondisülfür ve 140 gram susuz alüminyumtriklorür konuldu. Oluşan süspansiyona bir yandan magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak, 60 gram mesitilenin 53 gram asetik anhidritteki çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözeltinin ilavesi bittikten sonra karıştırma ve yavaş geri döngülü ısıtma iki saat daha devam etti. 2 saat sonra, reaksiyon karışımı buz üzerinde soğutulan derişik HCl (%37) üzerine yavaşça dökülerek bozunduruldu. Sıvı faz katı fazdan dekantasyonla ayrıldıktan sonra eterle altı kez özütlendi. Adi damıtmayla eter ve karbondisülfür uzaklaştırıldı. Yeneden eter ilave edildi ve sırasıyla su, % 5'lik hidroklorik asit, su, %5'lik sodyum bikarbonat, su ile yıkandı. Eterli faz magnezyum sülfat üzerinde bir gece boyunca kurutuldu. Süzüldü ve eter adi damıtmayla uzaklaştırıldı. Geride kalan ürün karışımına vakum damıtması uygulandı. Renksiz sıvı olarak asetomesitilen elde edildi. K.N.103°C (4 mm H g) Verim 75 gram (%96,3) (Adams, 1943)

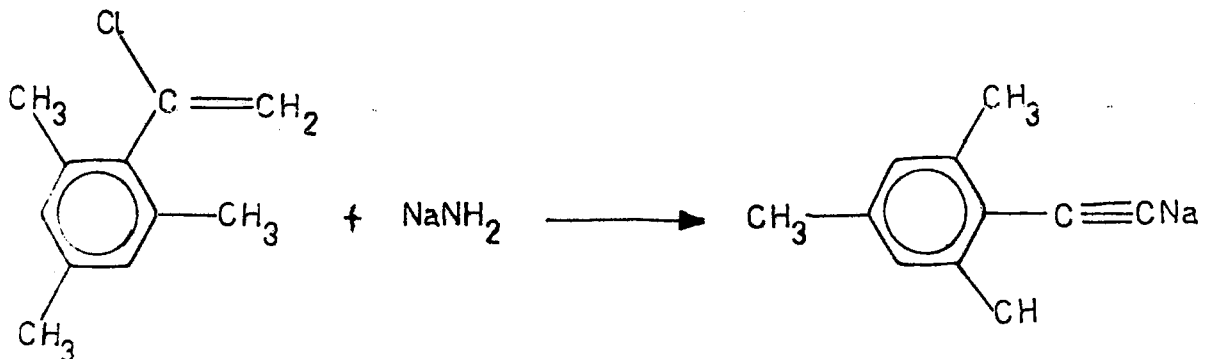
2.6. Sim-trimetil- α -klorostiren

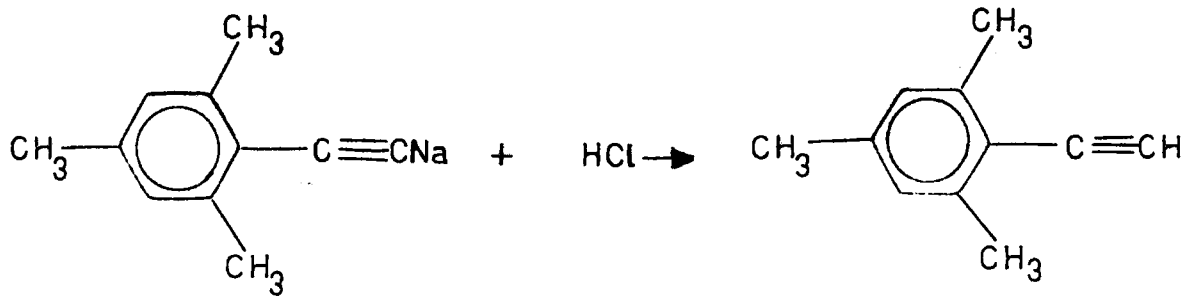


500 ml'lik bir boyunlu bir balon içerisine 55 gram aseto-
mesitilen ve 80 gram fosforpentaklorür konularak, balon
üzerine bir geri soğutucu takıldı. Soğutucunun tepesine
bir gaz tutucu düzenek monte edildi. Balon arasına el ile
çalkalanarak, bir su banyosu üzerinde 4 saat ısıtıldı. Bu
süre sonunda reaksiyon karışımı soğutuldu ve küçük parça-
lar halinde kırılmış buz üzerine döküldü. Oluşan sarı renk-
li yağimsı madde kabaca ayrıldı ve % 10'luk sodyum hidrok-
sit ile nötralleştirildi. Eterle özütlendi ve özüt sodyum
sülfat üzerinde bir gün süreyle kurutuldu. Süzüldü ve et-
er, su banyosu üzerinde uzaklaştırıldı. Geride kalan kısım
vakumda fraksiyonlandı ve sim-trimetil- α -klorostiren renk-
siz bir sıvı olarak elde edildi.

K.N.107-108°C (5 mmHg) Verim: %72, (44 gram) (Vaughn,1934)

2.7. Mesitil Asetilen Sentezi

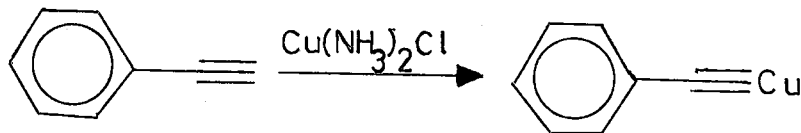




10 gram sodamidin 100 ml mineral yağ içindeki süspansiyonu hazırlandı. Bu süspansiyon 300 ml'lik bir balona aktarıldı. ve üzerine 43 gram sim-trimetil- α -klorostiren ilave edildi. Balona bir geri soğutucu takıldı. 150°C'deki bir yağ banyosu üzerinde, magnetik karıştırıcı ile karıştırarak 3 saat ısıtıldı. Sonra karışım soğutuldu ve kırılmış buz üzerine döküldü. %5'lik hidroklorik asit ile asitlendirildi. Eterle özütlendi ve özüt sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. Süzüldü ve eter su banyosu üzerinde uzaklaştırıldı. Geride kalan kısmın vakumda fraksiyonlanmasıyla renksiz sıvı olarak mesitil asetilen elde edildi.

K.N. 103-107°C (23 mmHg), Verim: 30 gram (%81) (Vaughn,1934)

2.8. Bakır (I) Fenil Asetilit Sentezi

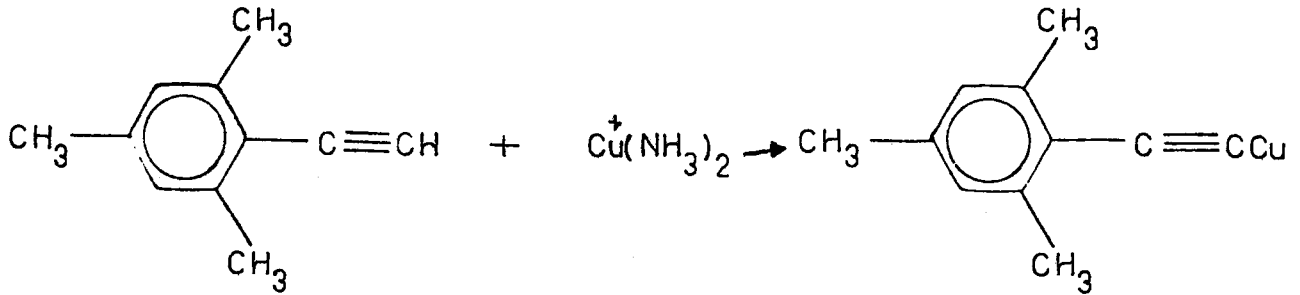


10,4 gram bakır (I) klorür sulu amonyakta çözüldü. Bu çözelti, bir beher içerisindeki 10,7 gram fenil asetilenin 500 ml etanoldeki çözeltisine bir yandan karıştırarak yavaşça ilave edildi. 15 dakika daha karıştırıldı. Parlak sarımsı yeşil renkli çökelek süzüldü. Sırasıyla ve herbiriyle beşer kez olmak üzere su, etil alkol ve eter

ile yıkandı. Parlak kanarya sarısı renkli bir katı olarak bakır (I) fenil asetilit elde edildi.

Verim: 8,7 gram (%50) (Stephens etal 1963)

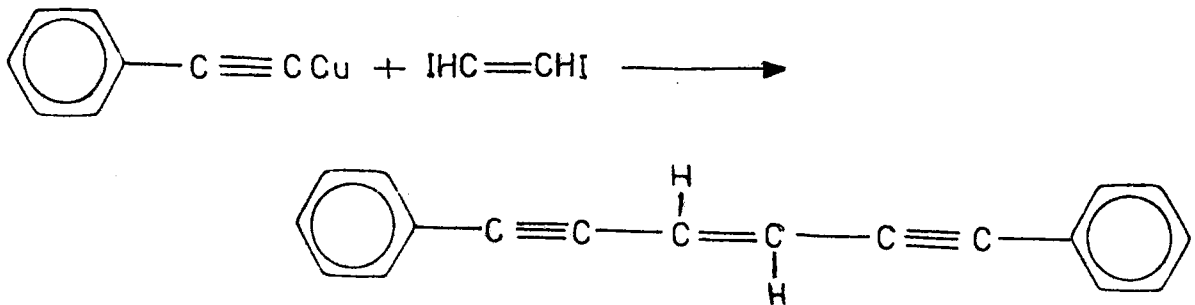
2.9. Bakır (I) Mesitil Asetilit Sentezi



Bakır (I) fenil asetilitin sentezinde izlenen yöntem bu sentez içinde kullanılmıştır. İşlemler 5,2 gram CuCl ve 7,6 gram mesitil asetilen kullanılarak tekrarlandı. Süzme yıkama ve kurutma işleminden sonra parlak kanarya sarısı renğinde katı bakır (I) mesitil asetilit elde edildi.

Verim: 4gram (%33) (Stephens etal, 1963)

2.10. 1,6.- Difenil-3-heksen-1,5-diin (DFENDİİN) Sentezi



300 ml'lik üç boyunlu bir balon bir geri soğutucu, bir azot giriş borusu ve bir azot çıkış borusuyla donatıldı. Balon bir mağnetik karıştırıcı seti üzerindeki su banyosu içine yerleştirildi. Hazırlanan bu sistem, kuru azotun kuvvetli bir şekilde geçirilmesiyle zehirli gazlardan arındı-

rıldı. Sonra azot geçişi devam ederken balona 100 ml piridin ve 4,24 gram diiyodoetilen konuldu. Hızla kuru azot gazı geçirilirken ve balondaki süspansiyon bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken balona 5 gram bakır (I) fenil asetilit ilave edildi. Kaynar su banyosu (95°C) üzerinde 4 saat süreyle ısıtıldı. Sonra reaksiyon karışımı soğutuldu ve 300 ml su ile seyreltildi. %5'lik hidroklorik asit ilave edildi ve eterle beş kez özütlendi. Özütler sırasıyla % 5'lik hidroklorik asit, % 5'lik sodyum bikarbonat ve su ile yıkandı. Eterli faz susuz magnezyum sülfat üzerinde birgece bekletildi. Süzüldü ve eter damıtıldı. Geride kalan katı n-heksanda yeniden kristallendirildi. 1,6-Difenil-3-heksen-1,5-diin iğne şeklinde kahverengimsi sarı renkli kristaller olarak elde edildi. (Stephens, 1963 ve Burdon 1967)

E.N: 111-112°C Verim: % 90

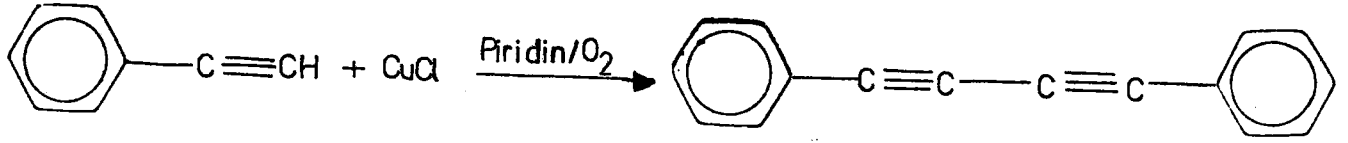
E.N: 111°C Verim: % 80 (2,76 gr)

2.11. 1,6. Dimesitil-3-heksen-1,5 diin (DMENDİİN) Sentezi
1,6- Difenil-3-heksen-1,5 diinin sentezinde uygulanan yöntem burada da takip edilmiştir 100 ml piridindeki 2,6 gram diiyodo etilen süspansiyonuna 4 gram bakır (I) mesitil asetilit ilave edildi . Diğer bütün işlemlerin aynen uygulanmasıyla açık kahverenkli, iğne şekilli 1,6-dimesitil-3-heksen-1,5 diin kristalleri elde edilmiştir (Stephens, 1963 and Burdon, 1967)

E.N. —

E.N. 181°C Verim: % 40 (1,16 gr)

2.1.2. Difenildiasetilen (DFDA)



300 ml'lik üç boyunlu bir balon oksijen gazı giriş-çıkış borusu ve bir termometre ile donatıldı. Balona 7 gram fenilasetilen ve 75 ml piriden konuldu. Bu çözeltiliye 1 gram toz edilmiş bakır (I) klorür ilave edildi. Karışım bir magnetik karıştırıcı ile kuvvetlice karıştırılırken oksijen gazı 150 ml/dk hızla geçirilmeye başlandı. Reaksiyon karışımının sıcaklığı ara sıra soğutulularak 35-40°C arasında tutuldu. 20 dakika sonra sıcaklık aniden düştü. Karıştırma ve oksijen geçirilmesi işlemi 5-10 dakika daha devam etti. Reaksiyon karışımını 300 ml buzlu suya döküldü. Eterle altı kez özütlendi. Özütler 2 N hidroklorik asit ve su ile yıkandı. Susuz magnezyum sülfat üzerinde bir gece kurutuldu. Süzüldü ve eterin vakumda uzaklaştırılmasından sonra hemen hemen saf 1,4-difenil butadien elde edildi. Etil alkolde yeniden kristallendirildi.

Lit E.N. 87-88°C Verim : 6,6 gram (%95) (Brandsma 1971)

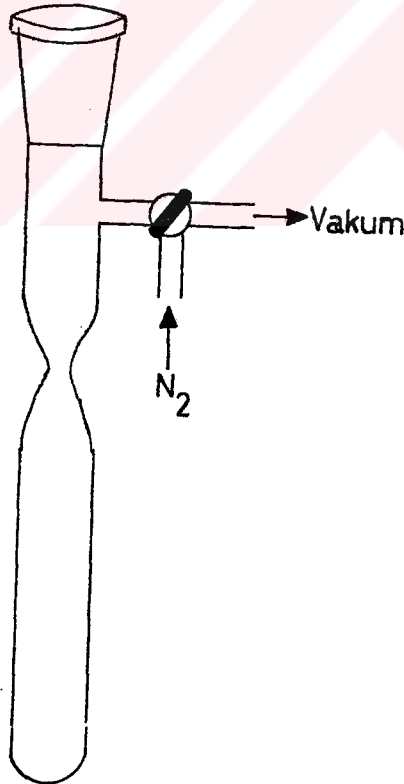
E.N. 87°C Verim : 6,1 gram (%89,7)

2.13. DFDA'nın termal polimerleşmesi

Şekil 2.1-de görüldüğü üzere içine 1,4 gram difenildiasetilen ve 1,5 ml yeni destillenmiş N,N-dimetilformamid konuldu. Tüp bir vakum pompasına bağlandı. Sistemin içindeki hava -78°C de vakumla boşaltıldı. Sistem kuru azot gazı ile

tekrar dolduruldu. Oda sıcaklığına kadar ısıtılarak donan çözeltinin erimesi sağlandı. Bu işlem üç kez tekrar edildi. Daha sonra 2,5 saat 4 ml'lik vakum basıncıyla boşaltıldı ve sıcaklığı $140 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ de sabit tutulan bir yağ banyosunda 67,8 saat bekletildi. Sonra soğutulan tüp azot atmosferi altında kırıldı ve reaksiyon karışımı 150 ml metanol içine döküldü. Süzüldü ve katı madde az benzende yeniden çözüldü. Bu çözeltinin aşırı metanol içerisinde damla damla dökülmesiyle kahverenkli bir polimer çöktü. Çökelek vakumda kurutuldu.

Verim : % 22,9 (Wiley 1971)



Şekil.2.1. Termal Polimerleşme düzeneği

2.14. DFDA'nın Katyonik Polimerleşmesi

İki boyunlu 100 ml'lik bir balona 30 ml kuru benzen ve 0,1 gram susuz alüminyum triklorür konuldu. Bir yandan magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken, diğer yandan sistem içerisinde kuru azot gazı başlangıçta şiddetli bir şekilde geçirildi. Azot gazı geçirilmesi devam ederken balondaki sarı çözeltiye 0,5 gram DFDA ilave edildi. Kısa bir süre sonra çözelti siyahımsı koyu bir yeşil renge dönüştü. Çözeltinin sıcaklığı bir yağ banyosu yardımıyla $60 \pm 2^\circ\text{C}$ de sabit tutuldu. 30 dakika sonra ısıtma ve karıştırma durduruldu. Soğutulan reaksiyon karışımı aşırı metanole damla damla ilave edildi. Toz şeklinde bir polimer çöktü. Süzüldü, az benzende yeniden çözüldü ve aşırı metanol içine damla damla ilave edildi. Çöken katı süzülerek çözeltiden ayrıldı ve vakumda kurutuldu.

Verim : 0,3 gram (Kasap, 1983)

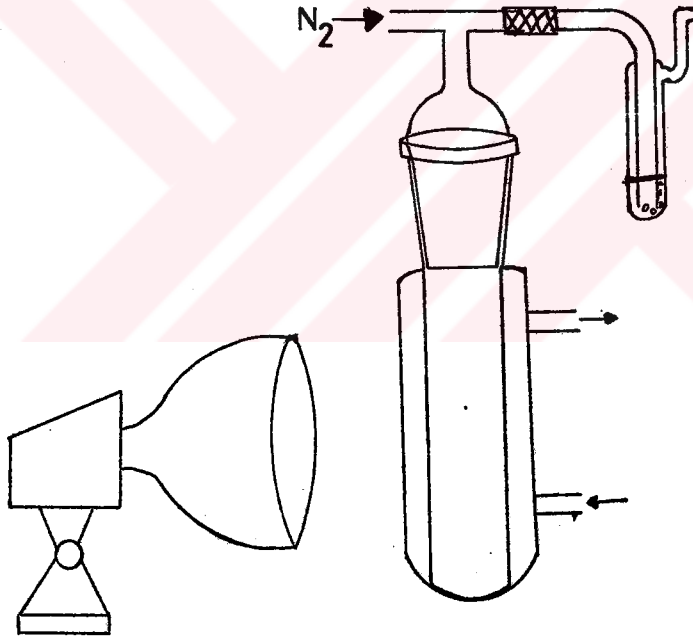
Termal ve katyonik polimerleşme sonucu elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları kriyoskopik olarak belirlenmiştir. Bu amaçla belirli bir miktar kamfor ($E.N. 179,5^\circ\text{C}$) ile belirli miktar polimer iyice karıştırılmış ve bu karışımın erime noktası belirlenmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$M_1 = \frac{K_d \cdot g_1 \cdot 1000}{(T_a - T_b) g_2}$$

- Burada; M_1 : Polimerin molekül ağırlığı
 K_d : Kamforun kriyoskopi sabiti
 T_a : Kamforun erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
 T_b : Kamfor-polimer karışımının erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
 g_1 : Polimerin ağırlığı (gram)
 g_2 : Kamforun ağırlığı (gram)

Kamfor, kriyoskopi sabitinin büyük (40) ve yüksek sıcaklıkta polimerleri iyi çözdüğünden seçilmiştir.

2.15 Işınla sis-trans izomerleşmesi



Şekil 2.2. Işınlama düzeneği

Elde edilen polimerler ve model bileşiklerin herbirininin 0,4 gram 20 ml n-heksan içinde çözülerek ışınlama tüpüne konuldu. Sistem kuru azot gazı geçirilerek zararlı gazlardan arındırıldı. Azot gazı geçerken ve ışınlanacak çözelti dışından su ile soğutulurken güneş ışığı lambasıyla çözelti ışınlandı ve lamba

sisteminden 10 cm uzakta tutuldu. Işınlama işlemi 3 saat devam etti. Işınlama süresi içerisinde 1,6-dimesitil-3-heksen-1,5 dinin rengi yeşilimsi mavi idi, diğerleri ise sarı bir çözeltili halindeydiler Işınlama işlemi bittikten sonra reaksiyon karışım ince tabaka kromatografisi ile ayrıldı.

2.16 Isıyla cis-trans izomerleşmesi

100 ml'lik bir balon içerisinde polimer ve model bileşiklerin herbirinden 0.4 gramlık parçalar 25 ml n-dekanol içerisinde çözüldü. Balona bir geri soğutucu ve soğutucunun tepesine kuru azot gazı giriş ve çıkışı için bir düzenek monte edildi. Sistem azotla iyice doldurulduktan sonra bir ısıtıcı tabla üzerinde 3 saat kaynatıldı. 1,6-dimesitil-3-Heksen-1,5- dinde dikroik bir özellik gözlemlendi. Sonra soğutulan reaksiyon karışımları ince tabaka kromatografisiyle ayrıldı.

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

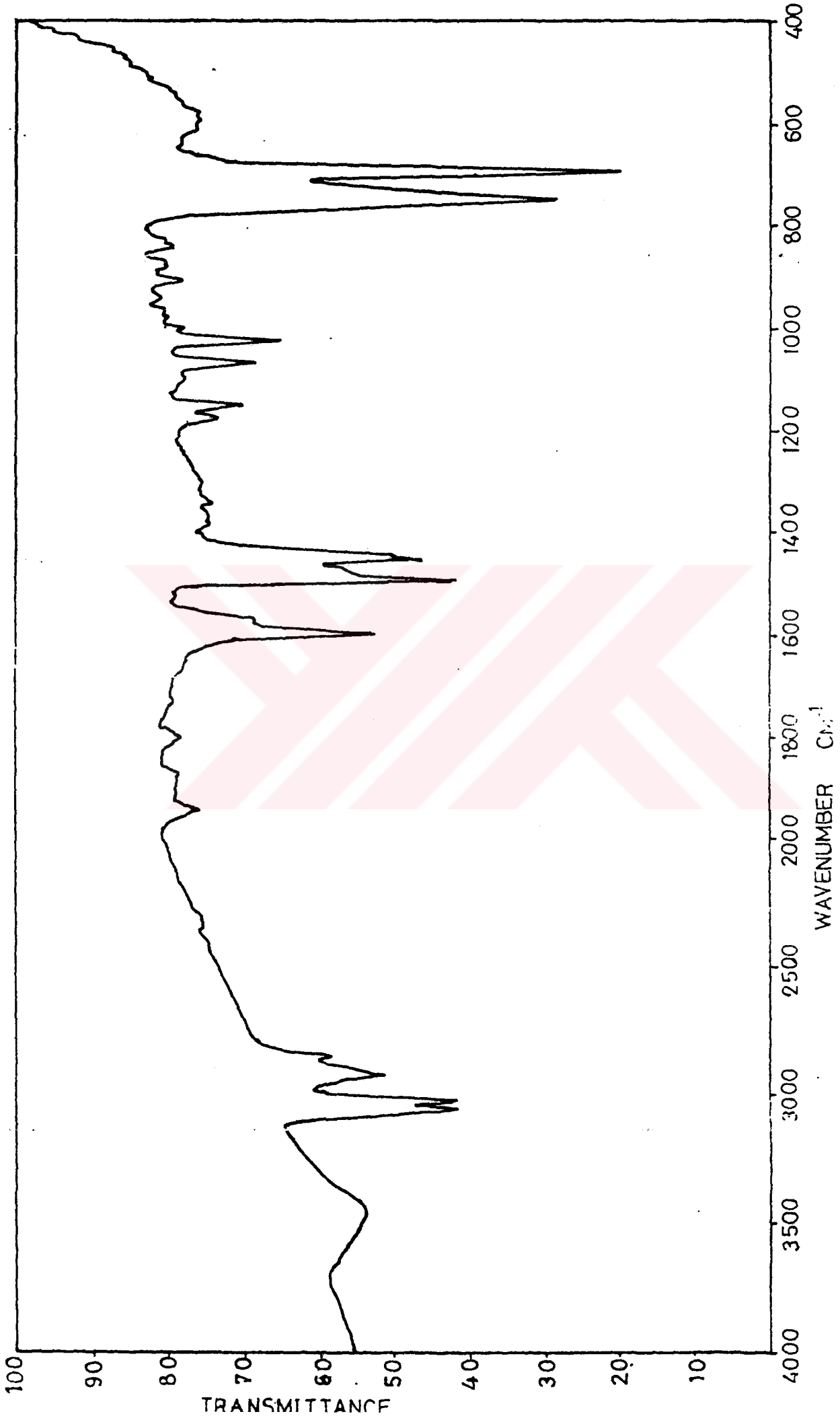
3.1. Difenildiasetilen (DFDA) Oligomerlerinin ve Model Bileşiklerin Optik ve Isısal Davranışları

Isısal ve katyonik olarak polimerleştirilen DFDA'nın kriyoskopik yoldan bulunan molekül ağırlıkları sırasıyla 434 ve 1152'dir. Her iki polimer benzen ve heksan gibi çözücülerde kolayca çözünebilmektedir. Polimerlerin IR spektrumları şekil.3.1 ile 3.2.de, NMR spektrumları ise şekil.33. ile 3.4.de verilmiştir. Spektrumlar polimerlerin yapısını belirleyebilecek kadar açık değildir. Ayrıca giriş bölümünde de belirtildiği gibi bu yöntemlerle 1,4-katılmasıyla oluşan polimerleşme ürünü yanında 1,2-katılma ürünü ve bunlardan türemiş daha karmaşık yapıda polimerik ürünlerde oluşabilmektedir.

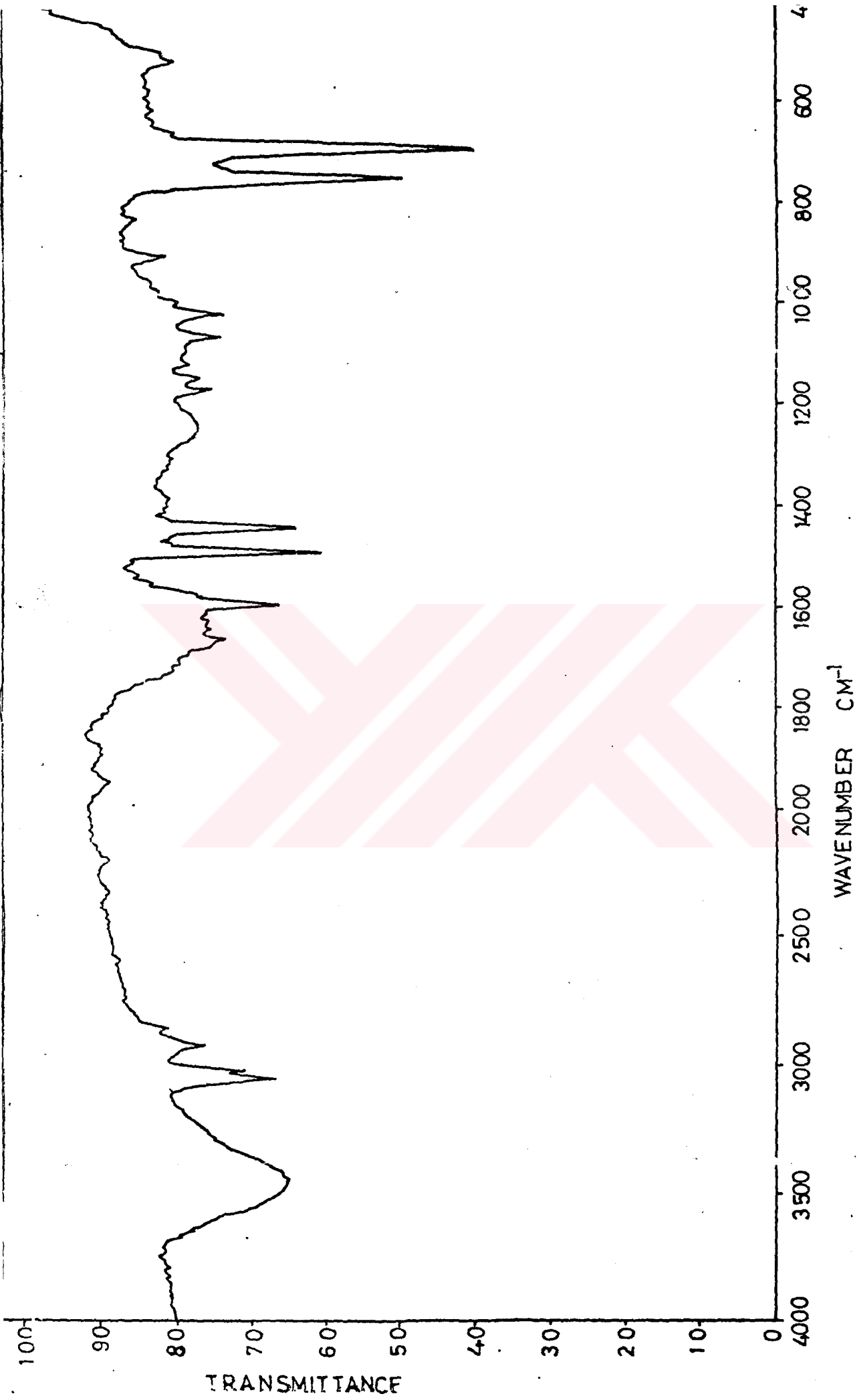
IR ve NMR spektrumlarında ikili bağların varlığını kanıtlayacak bantlar belirgin değildir. Polimerlerin UV spektrumlarında ışınlanma sonucu belirgin bir özellik ortaya çıkmamıştır. (Şekil. 3.5 ve 3.6)

Bütün bu nedenlerle seçimli model bileşikler sentezlenerek bu bileşiklerin optik ve ısısal davranışlarının incelenmesine geçilmiştir.

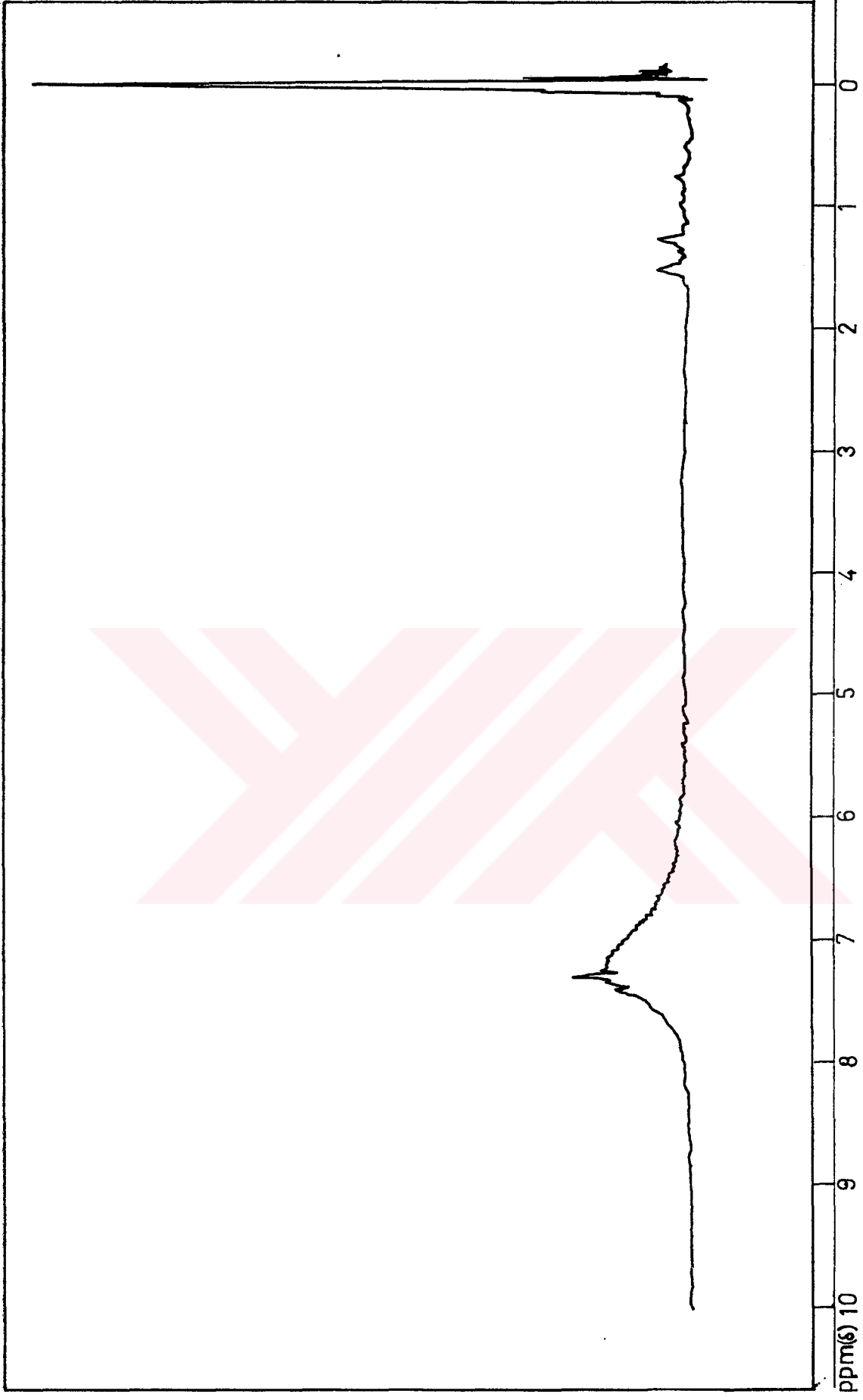
Model bileşik olarak seçilen ilk molekül trans-1,6-difenil-3-heksen-1,5-dien (DFENDİİN) literatürde bilinen yöntemlerle sentezlenmiştir. Bu bileşiğin erime noktası (111°C) literatür değerine uymakta, IR ve NMR spektrumları da yapıyı doğrulamaktadır (Şekil. 3.7 ve 3.8). IR spektrumunda



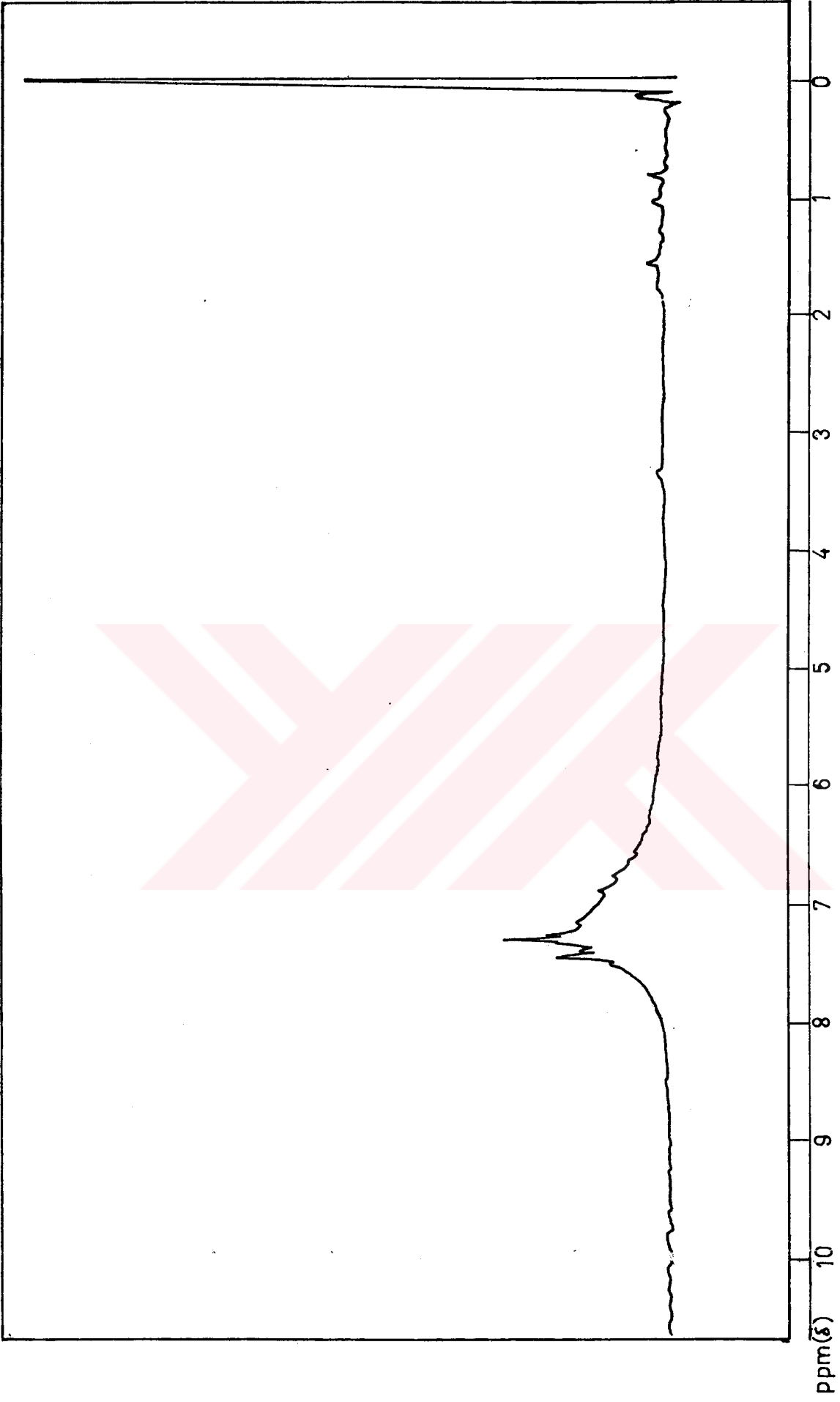
Şekil. 3. 1. DFDA' nin Katyonik polimerinin IR Spektrumu



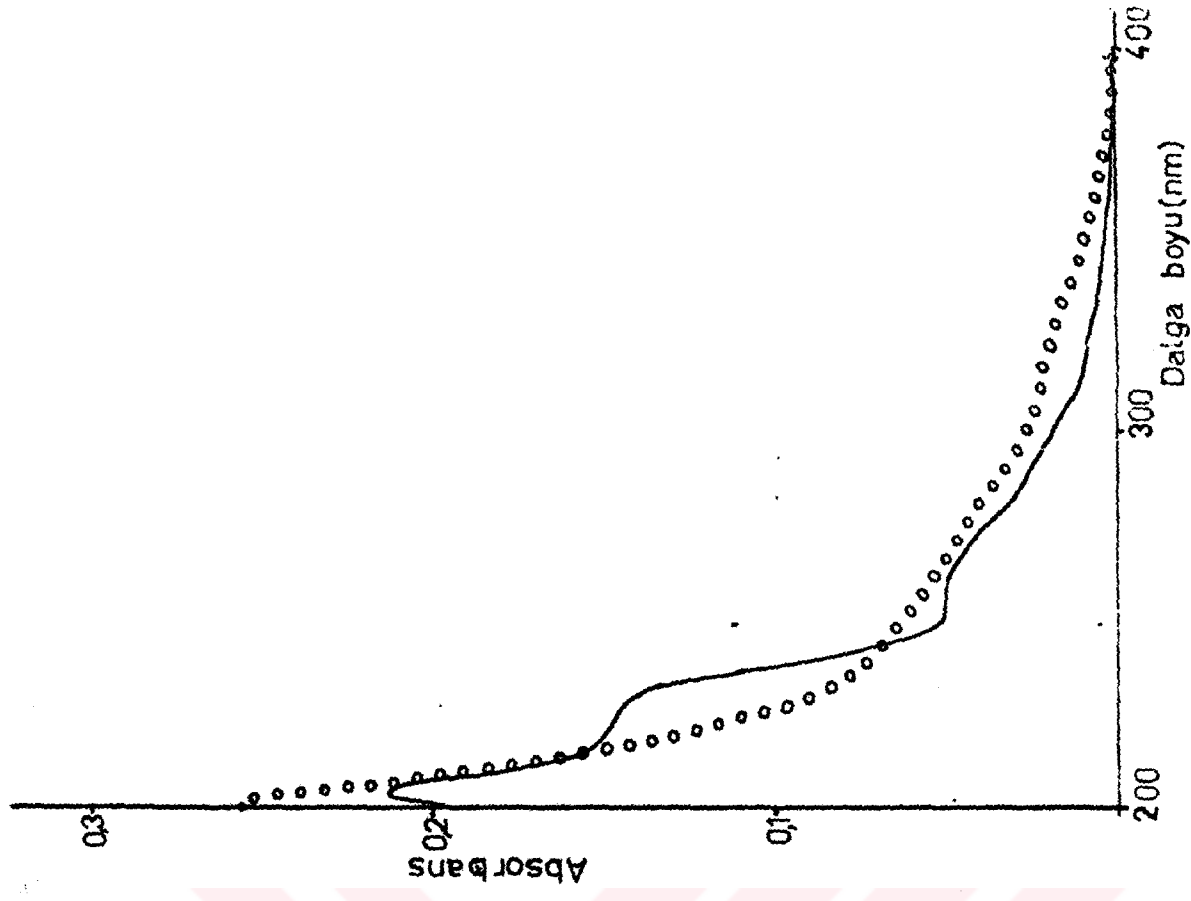
Şekil.3.2. DFDA'nın termal polimerleşme ürününün IR Spektrumu



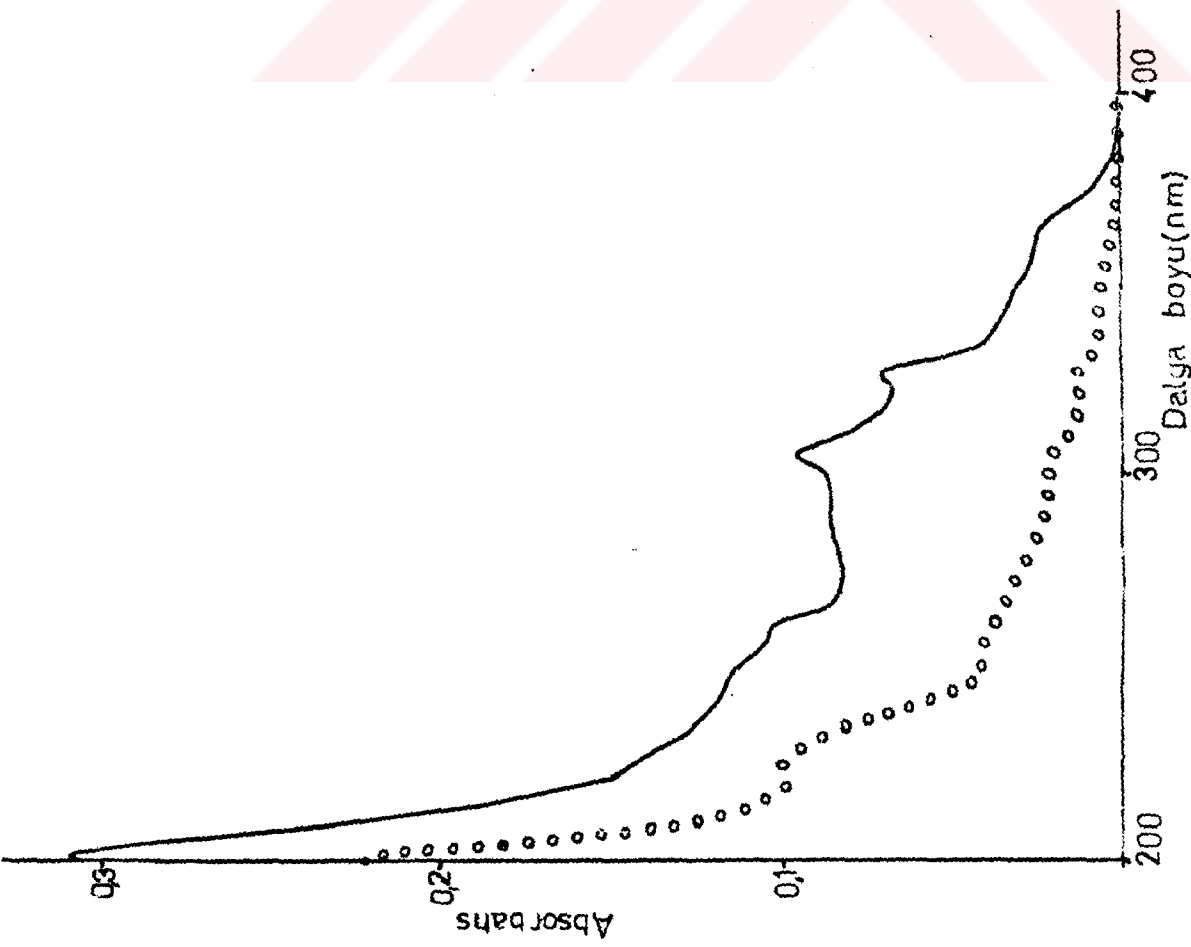
Şekil.3.3.3. DFDA'nın kationik polimerleşme ürününün NMR Spektrumu



Şekil.3.4.DFDA'nın termal polimerleşme ürününün NMR Spektrumu



Şekil.3.5. DFDA'nın kationik polimerinin (---) ışınlanmış polimerin (ooo) UV Spektrumu

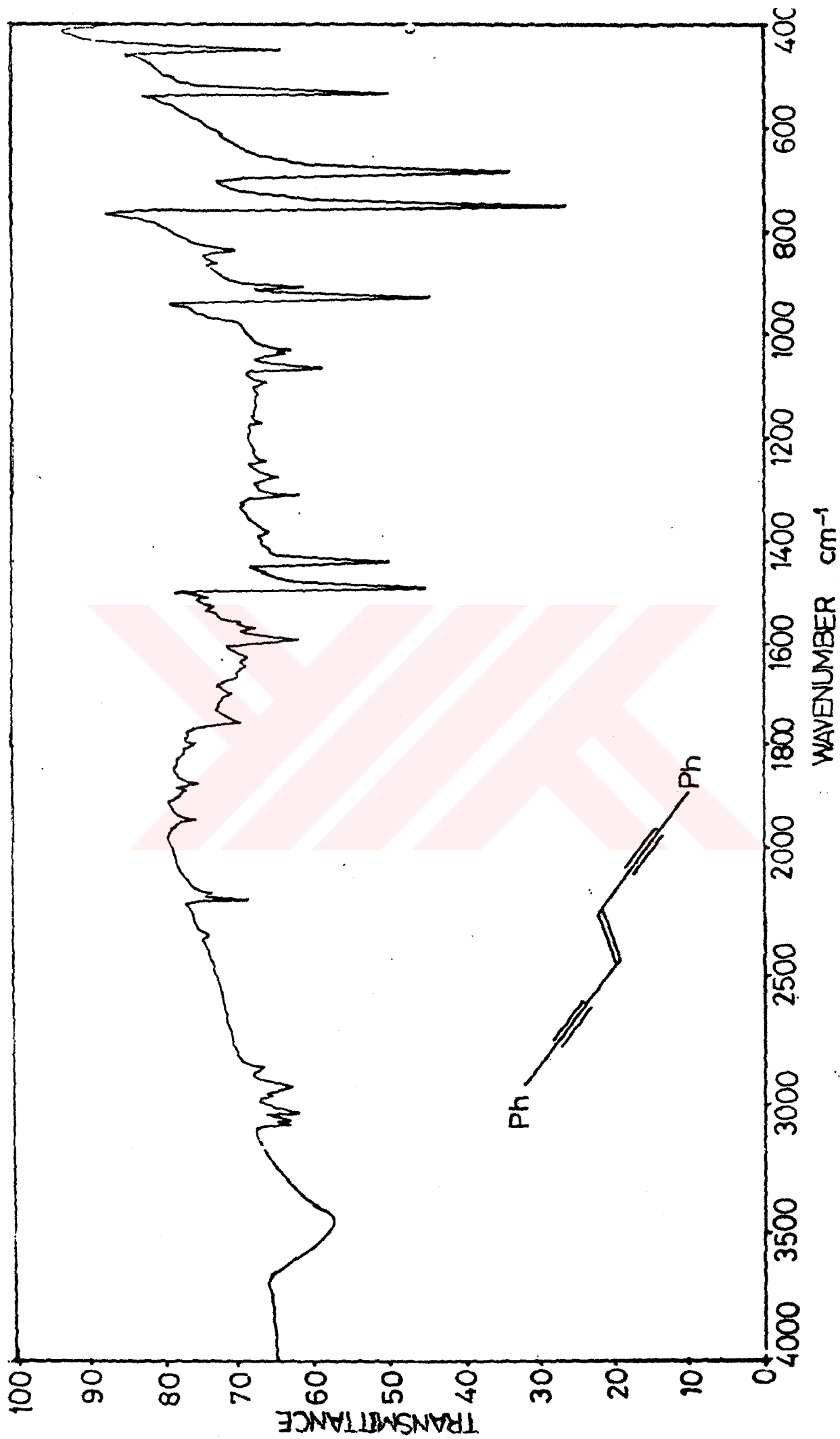


Şekil.3.6. DFDA'nın termal polimerinin (-) ve ışınlanmış polimerin (ooo) UV Spektrumu

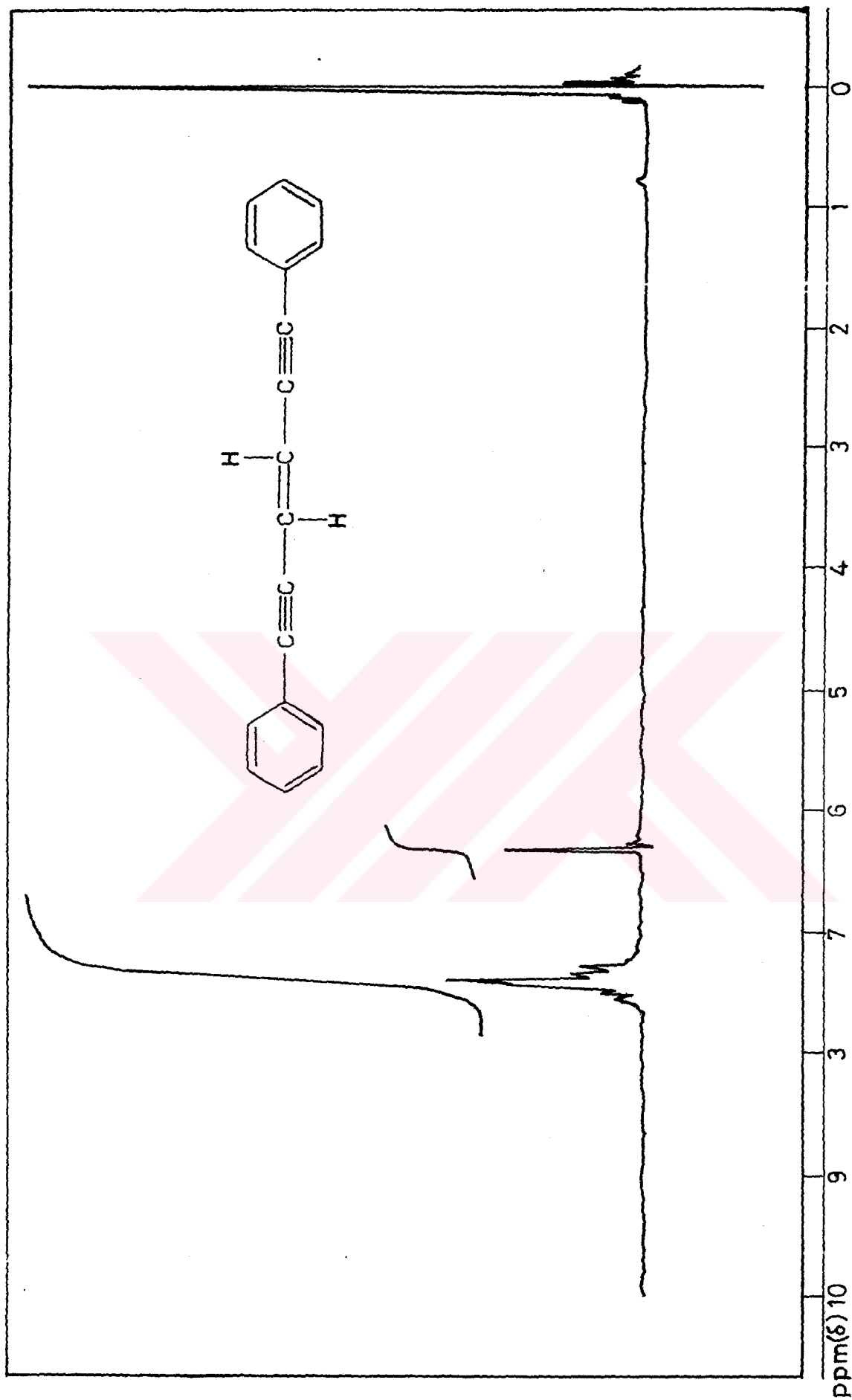
685 cm^{-1} ve 749 cm^{-1} de gözlenen bantlar monosubstitüe benzen için düzlem dışı C-H bükülme bantlarıdır. 932 cm^{-1} 'deki band trans çift bağdaki düzlem dışı bükülme bantıdır. 1600-1450 cm^{-1} arasında aromatik karbon-karbon ikili bağ gerilme bantları vardır. 1600-1680 arasında beklenen alifatik karbon-karbon ikili bağ gerilmesi bu bölgede potasyum bromürün içindeki safsızlığın pik vermesinden dolayı açıkça gözlenmemektedir. İç asetilenik yapıya ait karbon-karbon üçlü bağının gerilme bandı ise 2204 cm^{-1} de beklenildiği gibi çıkmıştır. Bu bileşiğin IR spektrumunda 2800-3000 cm^{-1} ve 3500 cm^{-1} civarındaki geniş bantlar yine potasyum bromürdeki safsızlıktan kaynaklanmaktadır. 3000-3100 arasında ise beklenen aromatik C-H gerilme bantları çıkmıştır. NMR spektrumunda ise iki pik gözlenmiştir. Bunlardan bir tanesi 6,3 ppm.de singlet olarak çıkan pik, alkenik yapıdaki trans hidrojenlere aittir.

7,3-7,6 ppm'deki çoklu yarılmış olarak çıkan pik ise fenil halkasındaki beş protona aittir.

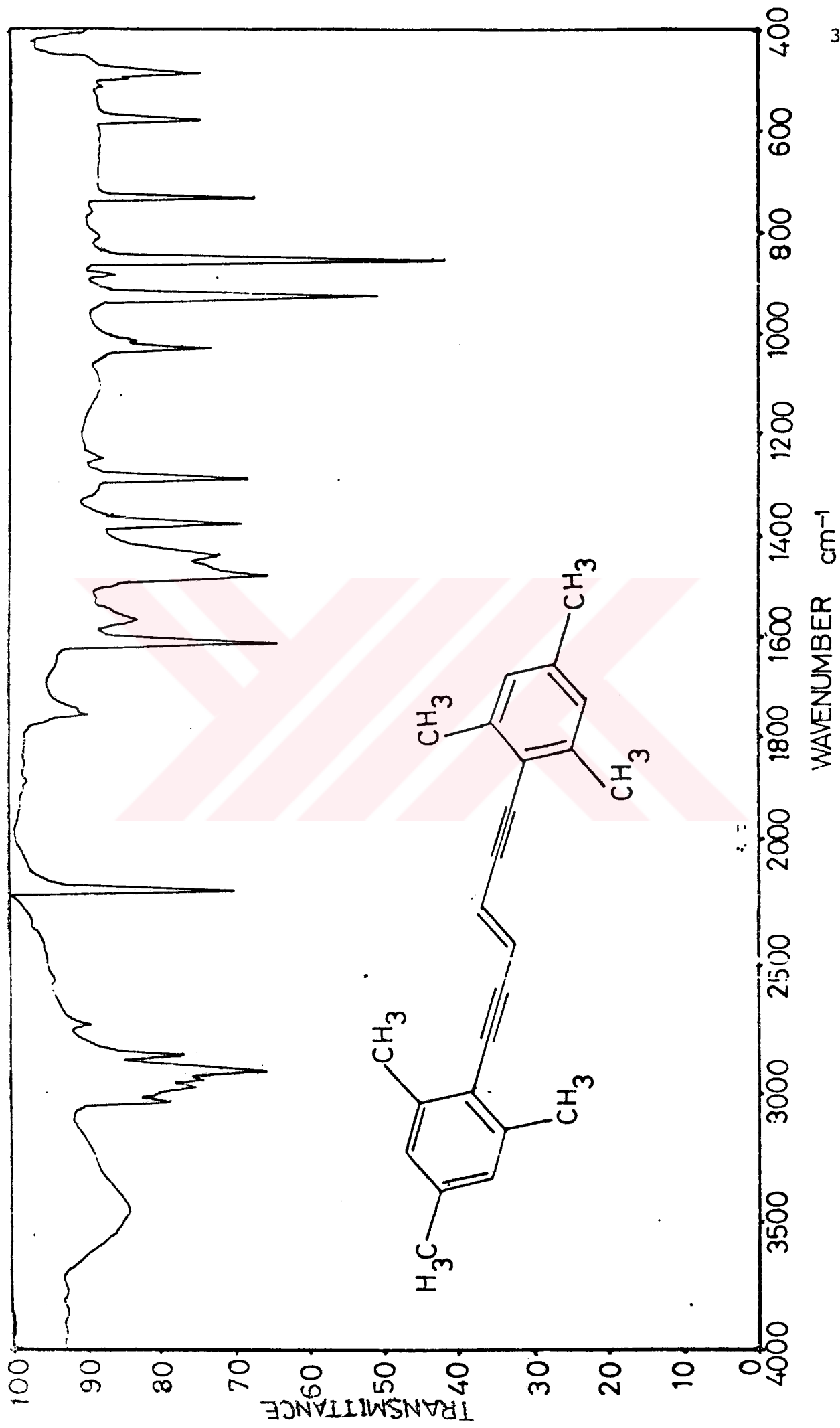
Orto konumundaki substitüentlerin etkisini incelemek amacıyla seçilen ikinci model bileşik olan trans-1,6-dimesitil-3-heksen-1,5-diin (DMENDİİN) molekülü benzer şekilde sentezlenmiştir. (E.N. 181°C) Bu bileşik üzerine kaynaklarda bilgiye rastlanmamıştır. Bileşiğin IR ve NMR spektrumları sırasıyla şekil 9.9 ve 3.10'da verilmiştir ve spektrumlar yapıyla uyum halindedirler. IR de 927 cm^{-1} 'deki band alkenik yapıdaki trans hidrojenlerin düzlem dışı bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. 1378 cm^{-1} 'deki band metil grubuna



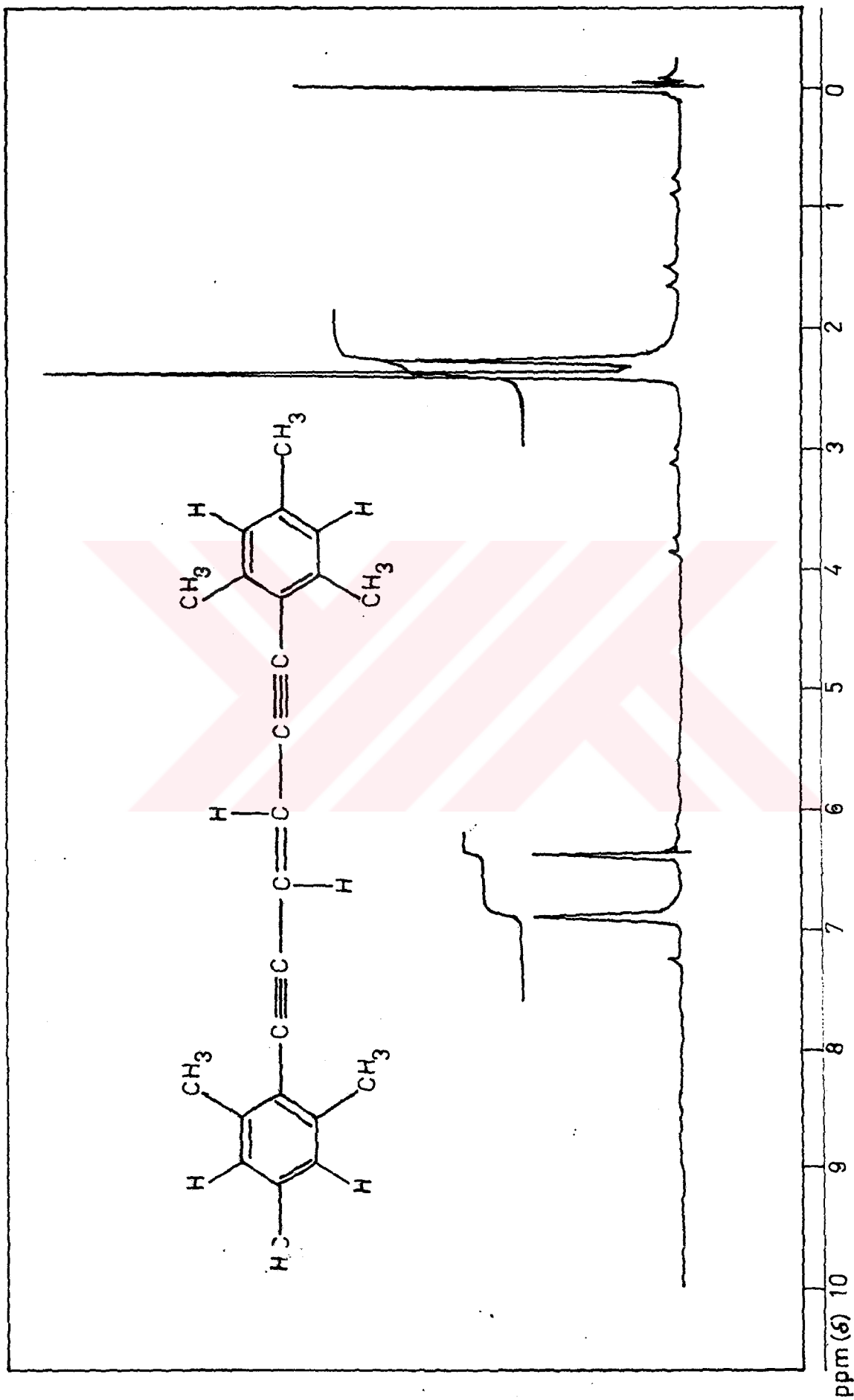
Şekil 3.7 DFENDIİN' in IR spektrumu



Şekil 3.8 DFENDİN' in NMR spektrumu



Şekil 3.9 DMENDIIN' in IR spektrumu

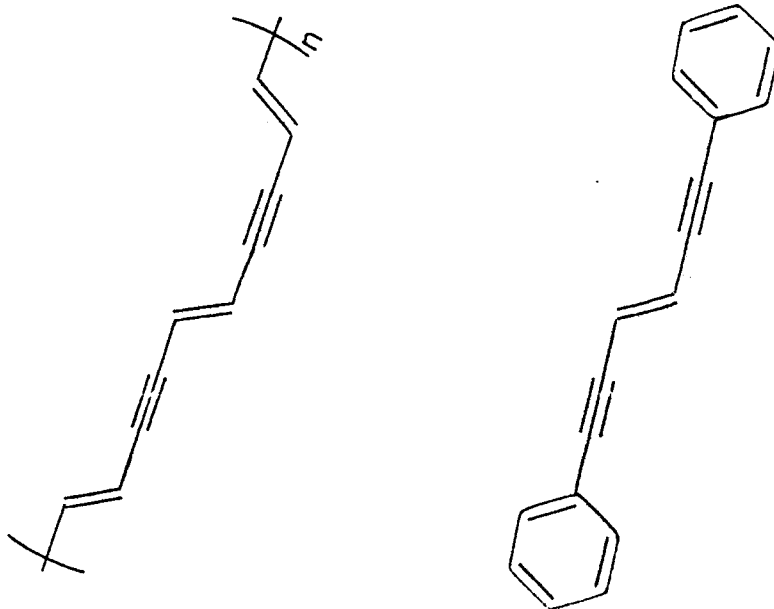


Şekil 3.10 DMENDİN'in NMR Spektrumu

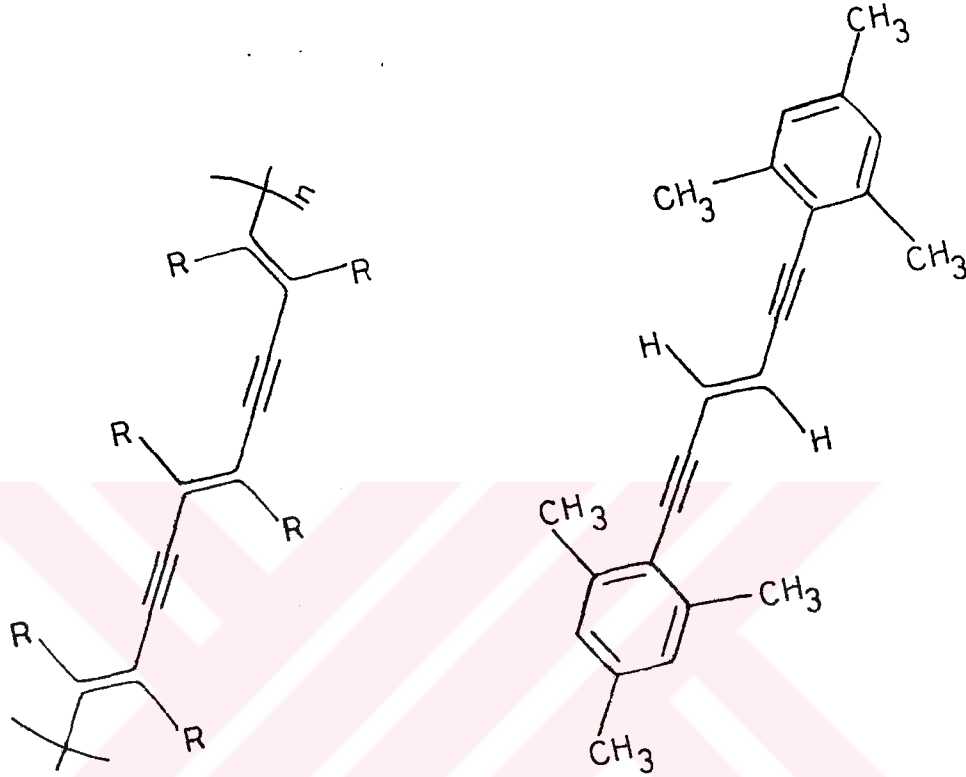
ait karbon-hidrojen bükülme bandıdır. $1600-1477\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar aromatik karbon-karbon ikili bağ gerilmelerine aittir. 1748 cm^{-1} deki band tetra süstitüe benzen halkasına ait süstitüsyon bantlarıdır. 2204 cm^{-1} 'de iç asetilenik karbon-karbon üçlü bağ gerilmesi, $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar alifatik karbon-hidrojen gerilmesi, $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ise aromatik ve olefinik karbon-hidrojen gerilmelerine aittir. 3500 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pik ise potasyum bromürdeki safsızlıktan kaynaklanmaktadır.

NMR spektrumunda beklenen dört pik çıkmıştır. $2,3\text{ ppm}$ 'deki pik para-pozisyonundaki metil hidrojenlerine, $2,4\text{ ppm}$ 'deki pik orto-pozisyonundaki metil hidrojenlerine $6,4\text{ ppm}$ 'deki pik alkenik trans-hidrojenlerine ve $7,0\text{ ppm}$ 'deki pik ise aromatik halka hidrojenlerine aittir.

Bu bileşiklerden ilki (DFENDİİN) süstitüent içermeyen polidiasetilenler için model oluştururken,

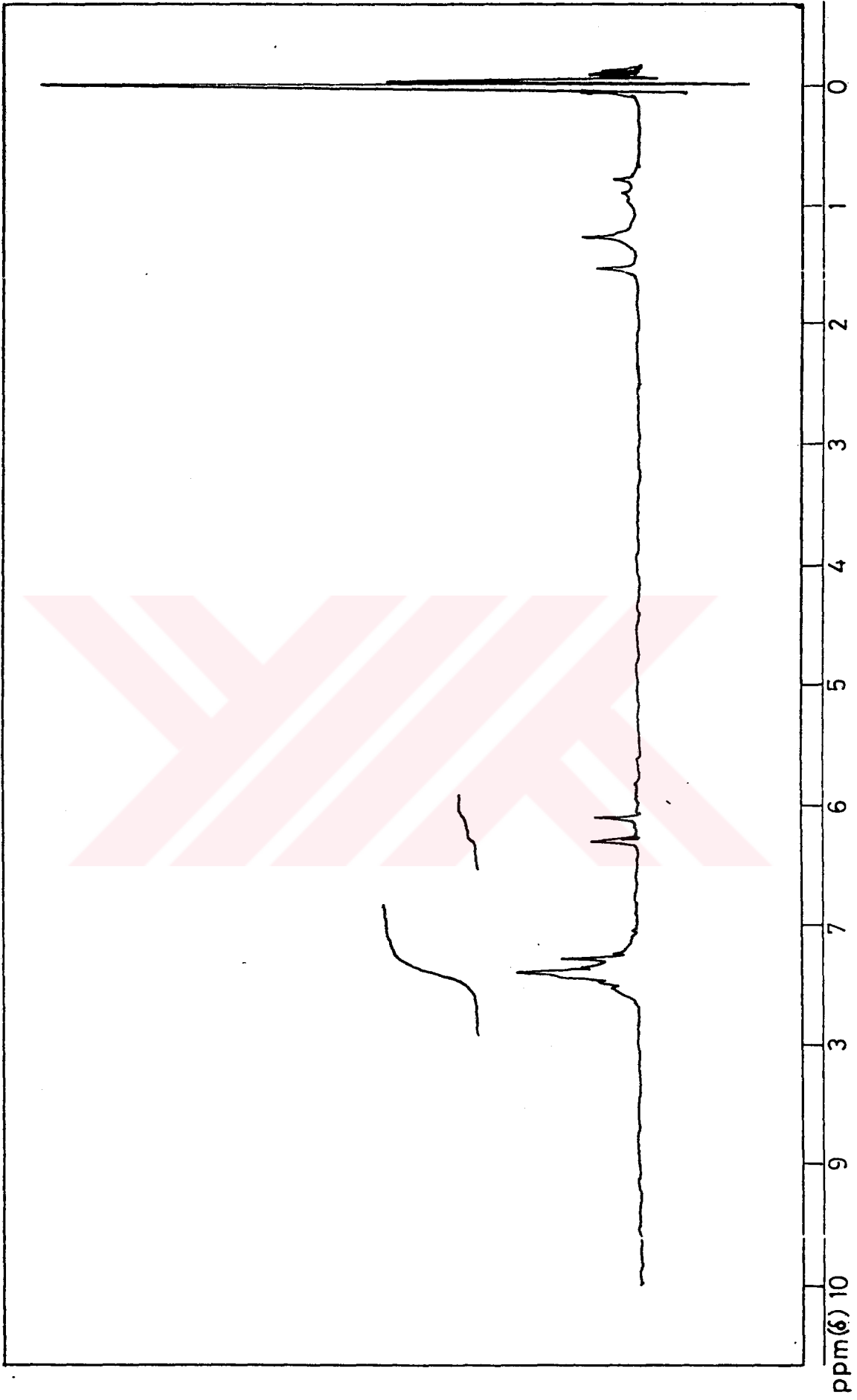


ikincisi (DMENDİN) substitüent taşıyan polidiasetilenlere model oluşturmaktadır.

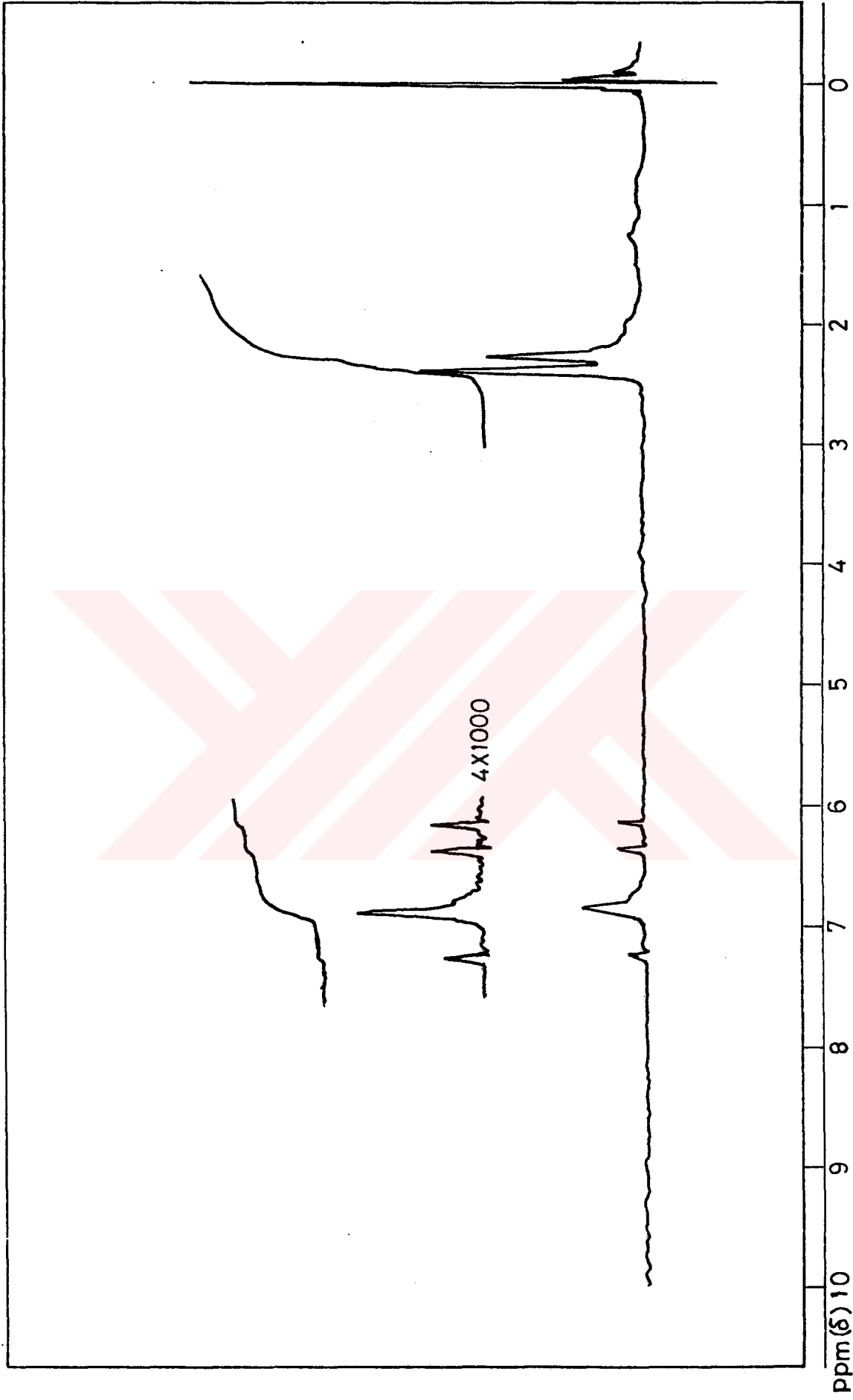


Bu bileşiklerin optik davranışlarını incelemek için alınan örnekler güneş lambasıyla, oda sıcaklığında 2,5 saat süreyle ışınlandı. Ürünün NMR spektrumunda alkenik hidrojenlere özgü yeni singlet bantların (6,2 ppm) ortaya çıkması (oran 1:1) 1,4-difenilbutenin örneğinde (Balcıoğlu etal 1985) gözlemlendiği gibi trans-sis izomerleşmesinin gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.11 ve 3.12).

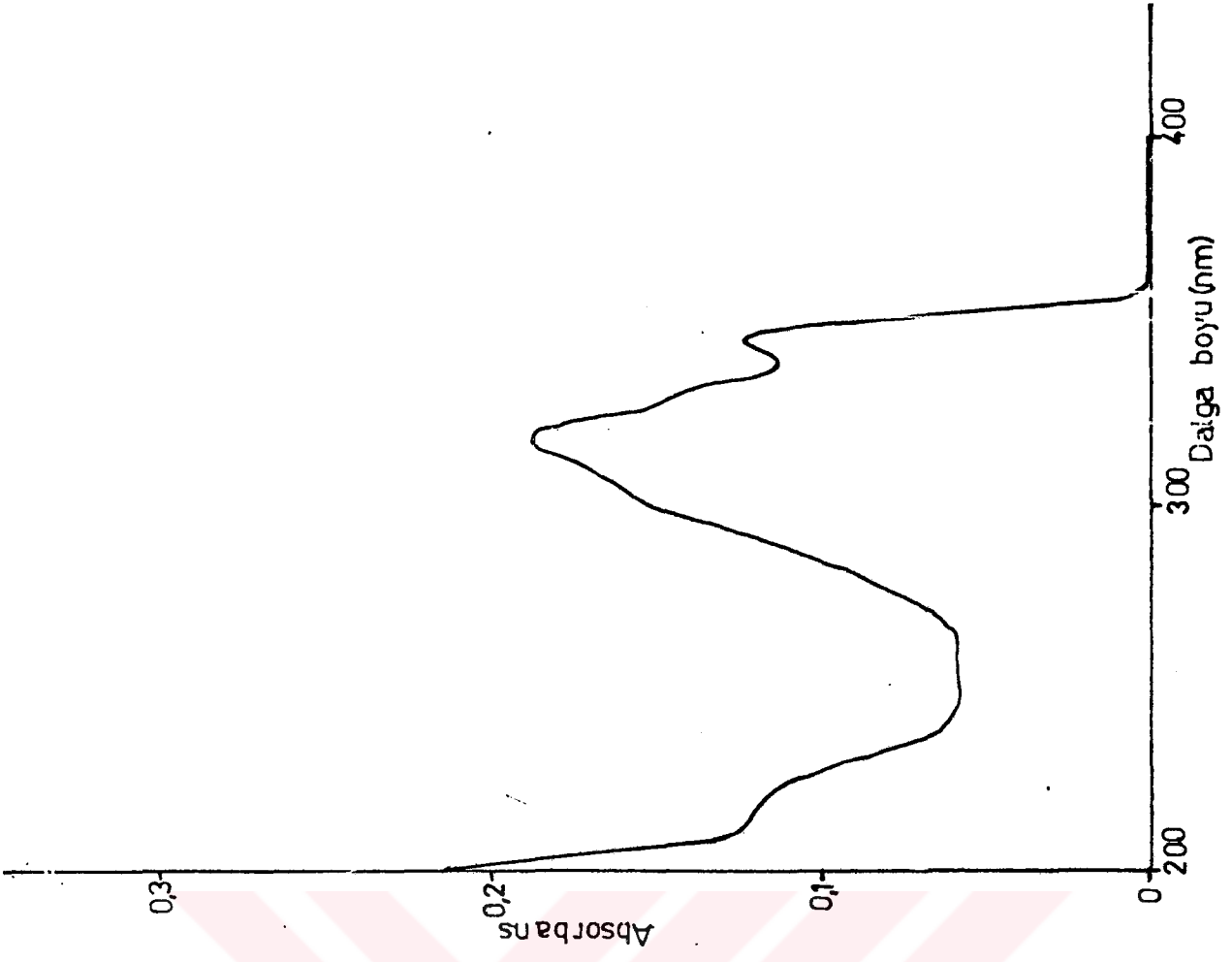
Ürün karışımlarına ITK uygulanarak, ürünlerin ayrılması sağlanmış ve bileşenler R_f değerlerinden yararlanarak belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de model bileşikler ve ışınlama ürünlerinin R_f değerleri verilmiştir.



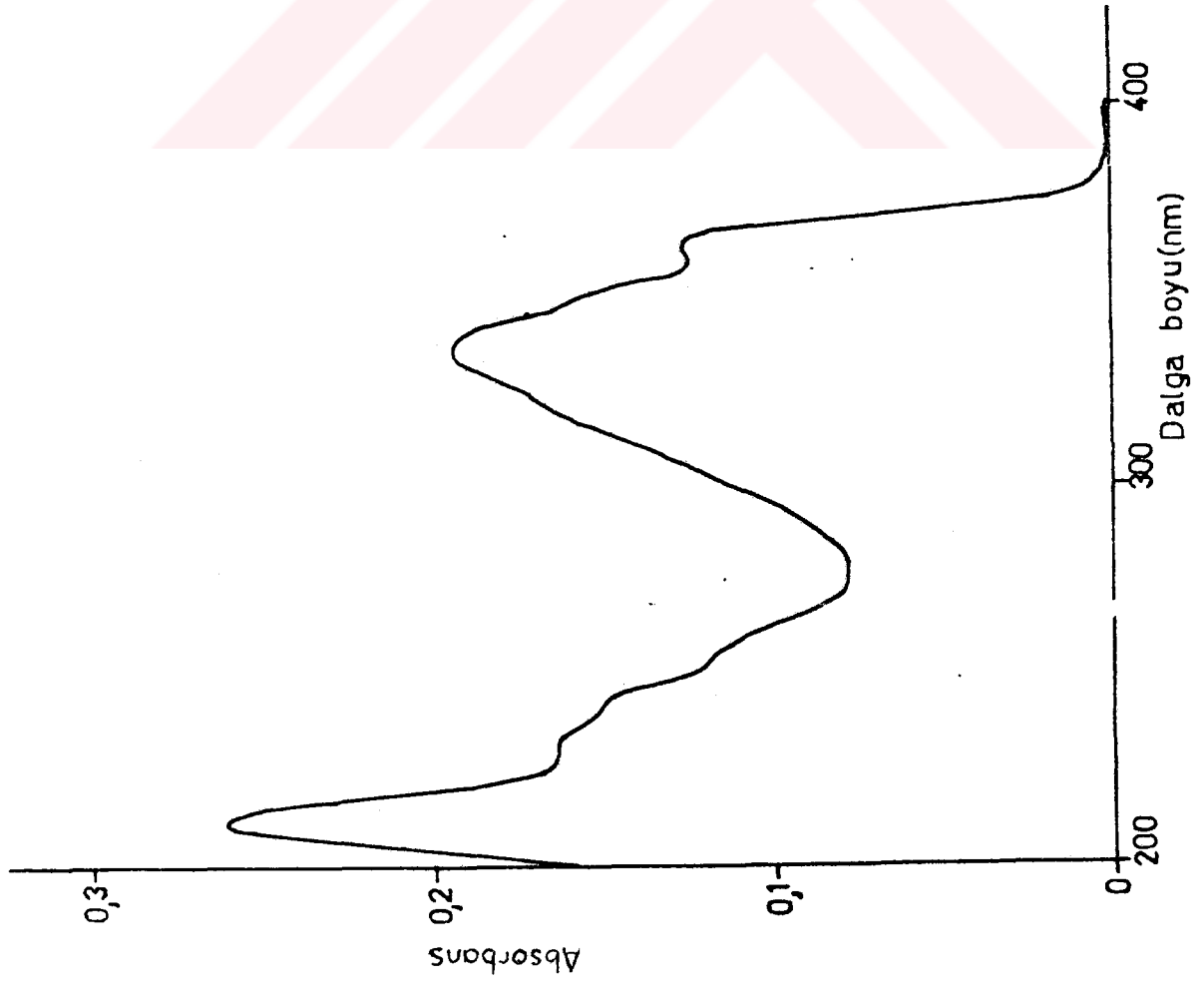
Şekil.3.11 Işınlanmış DFENDİN'in NMR Spektrumu



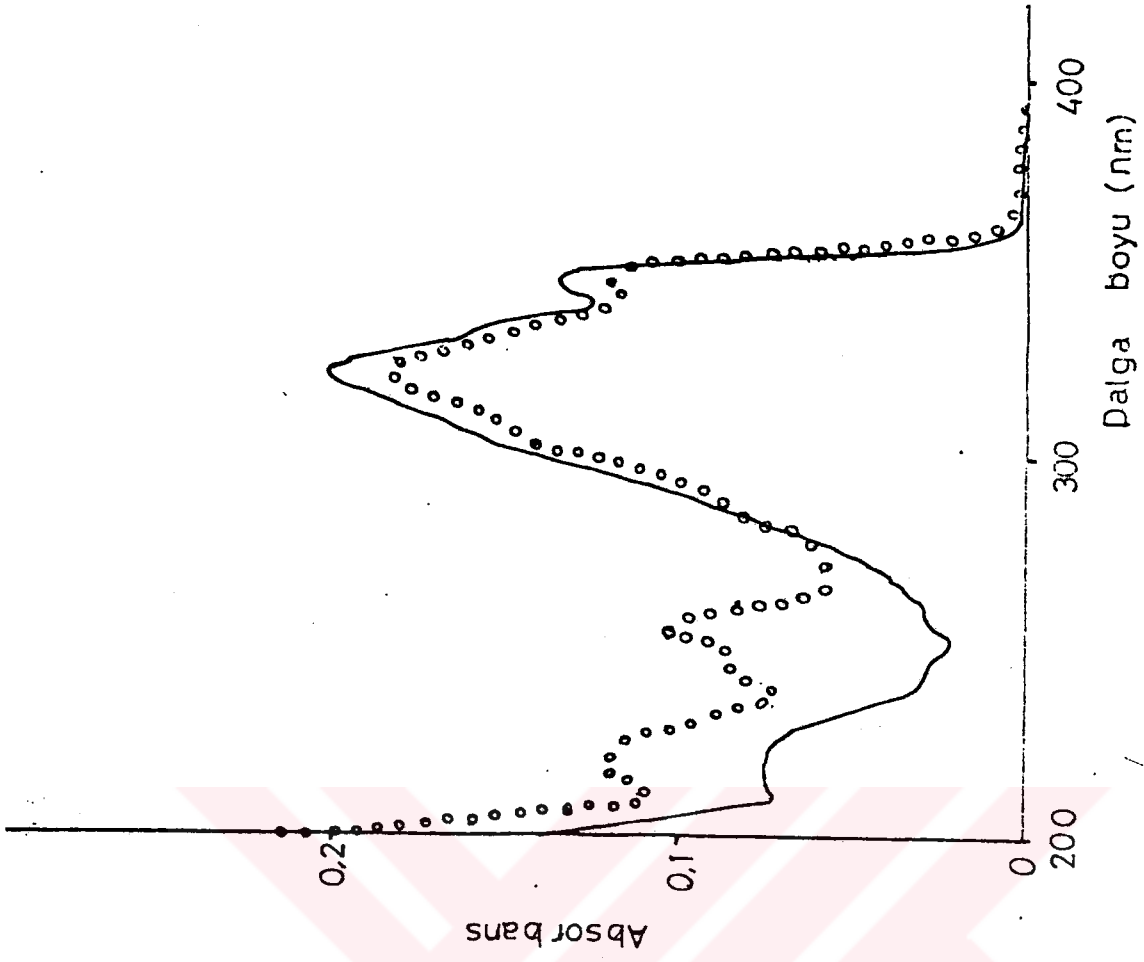
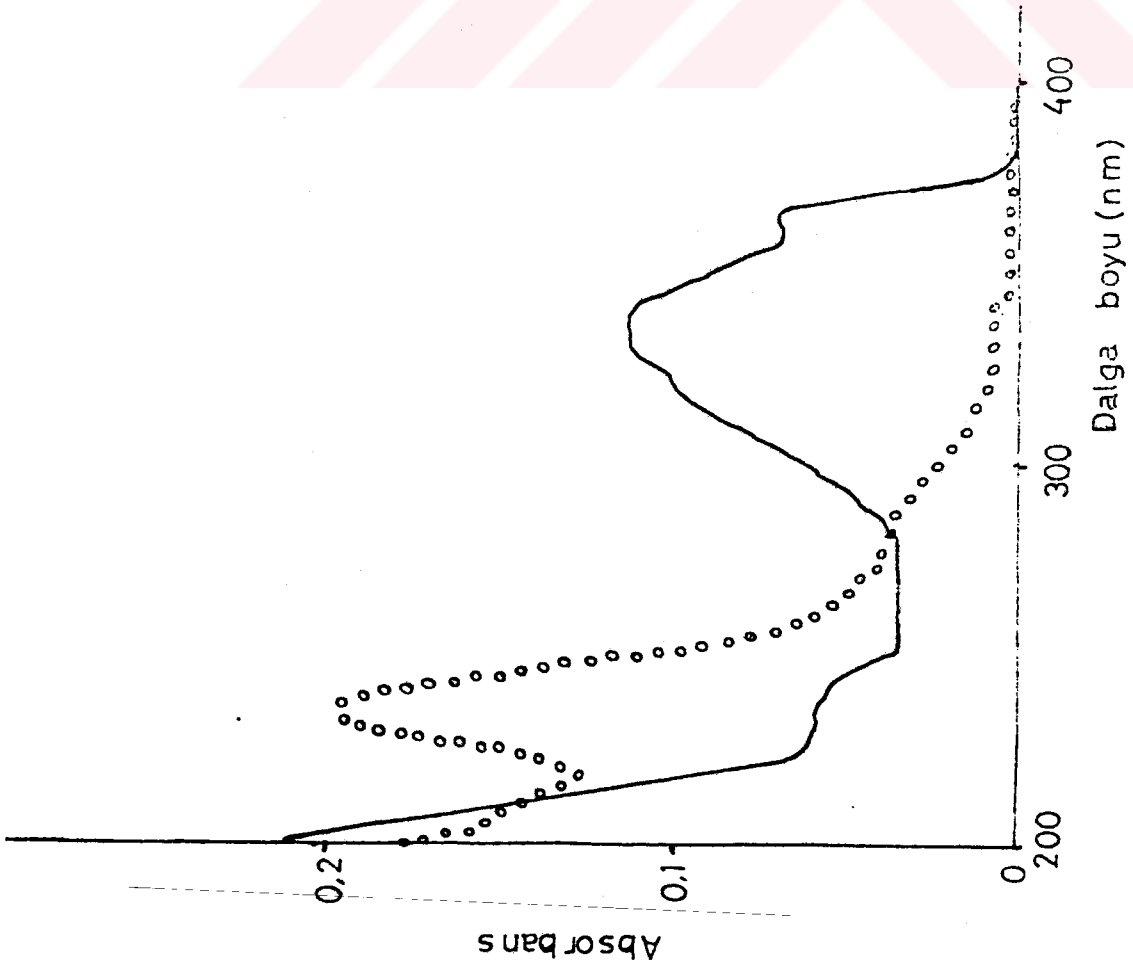
Şekil.3.12. Işınlanmış DMENDİN'in NMR Spektrumu



Şekil 3.13 DFENDIIN' in UV spektrumu



Şekil 3.14 DMENDIIN' in UV spektrumu



Çizelge 3.1. Model bileşikler ve ışınlama ürünlerinin R_f değerleri

Madde	R_f değeri
t- DFENDİİN Işınlama ürünü	0,81
I- FRAKSİYON	0,81
II- FRAKSİYON	0,72
t- DMENDİİN Işınlama ürünü	0,88
I- FRAKSİYON	0,87
II- FRAKSİYON	0,82

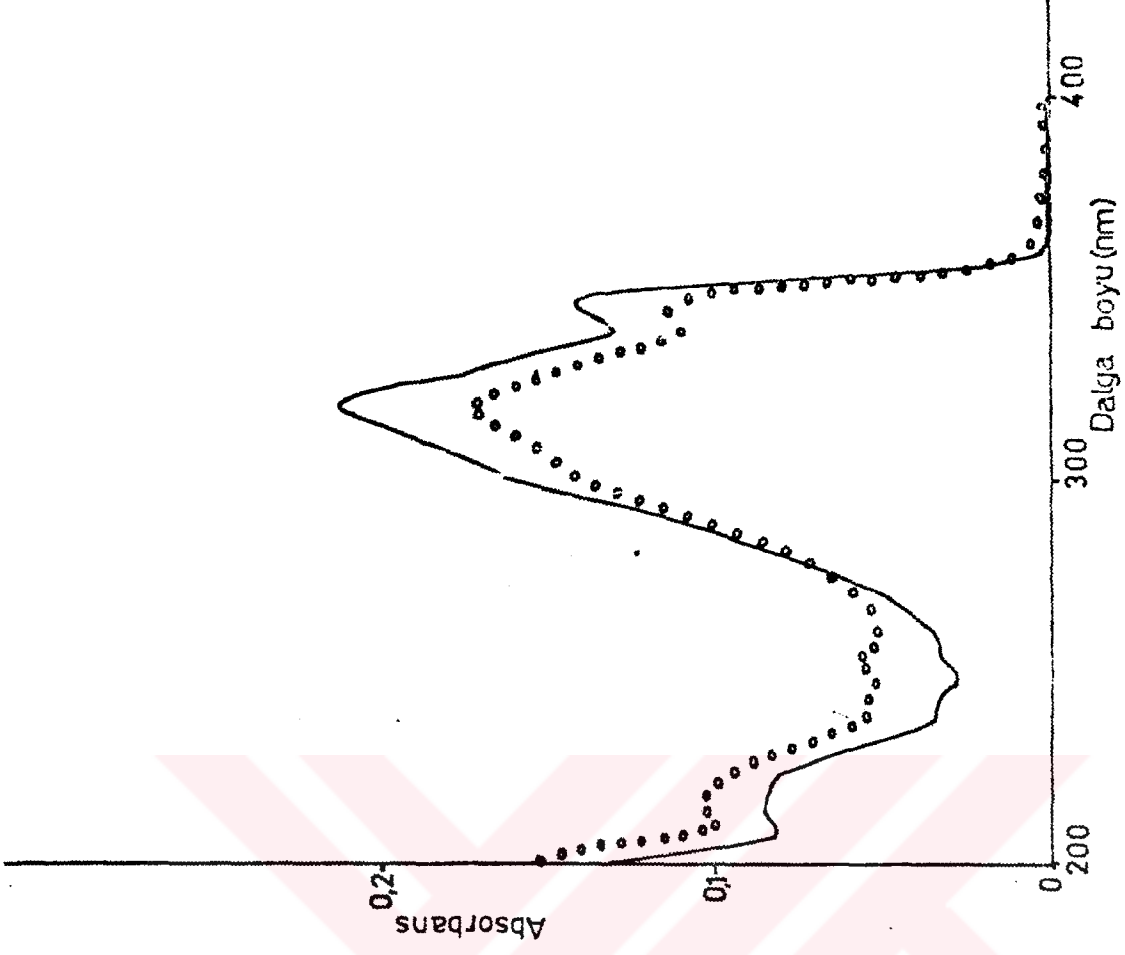
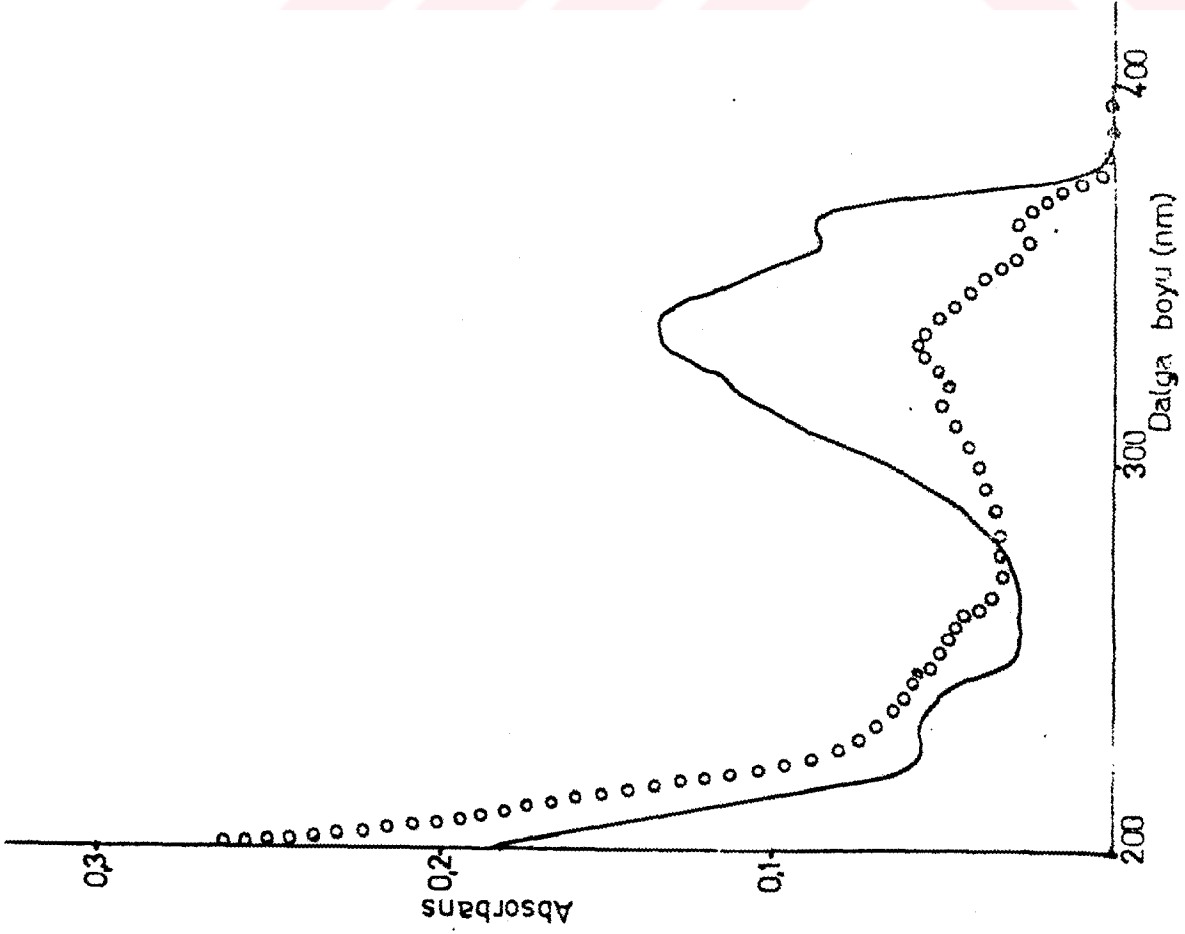
İzole edilen ilk fraksiyonların UV spektrumları da ilk fraksiyonların başlangıç maddeleri olduğunu göstermektedir. (Şekil. 3.13, 3.14 ve 3.16)

Çizelge 3.2. de ise DFENDİİN ve DMENDİİN'lerin λ_{max} ve ϵ değerleri birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.2: DFENDİİN ve DMENDİİN'lerin λ_{\max} ve ϵ değerleri

Madde	λ_{\max} (nm)	ϵ
DFENDİİN trans	200	-
	220	7500
	305 omuz	14500
	320	20030
	334	14500
	6 46	13500
	Sis	200
DMENDİİN trans	220	12000
	254	10300
	305 (omuz)	14500
	320	18400
	346	12000
	200	21000
	237 (omuz)	6000
Sis	320 (omuz)	10000
	335	11400
	363	7000
	200	-
	210 (omuz)	14000
	235	19600

Bu spektrumlarda göze çarpan en belirgin özellik, sis-DFENDİİN'in spektrumunda 254 nm de poli olefinlerde gözlenen karakteristik "sis-bandı"nın ortaya çıkması ve sis-DMENDİİN spektrumunda da çok kuvvetli bir maviye kaymanın olmasıdır.



Şekil 3.18 Isıtılmış DMENDIEN' in 1(-trans) ve 2(000 sis) fraksiyonunun UV spektrumu

Şekil 3.17 Isıtılmış DFENDIEN' in 1 (- trans) ve 2(000 sis) fraksiyonlarının UV spektrumu

Model bileşiklerin sis-trans izomerleşmesi ısısal yoldanda kolaylıkla gerçekleşebilmekte ve UV spektrumları da aynı sonucu göstermektedir. (şekil 3.17 ve 3.18) çizelge 3.3' de DFENDİİN ve DMENDİİN'in ısısal dönüşme ürünlerinin ITK analizi ve fraksiyonların UV spektrumları verilmiştir.

Çizelge 3.3: DFENDİİN ve DMENDİİN'in ısısal dönüşme ürünlerinin R_f λ_{max} ϵ değerleri

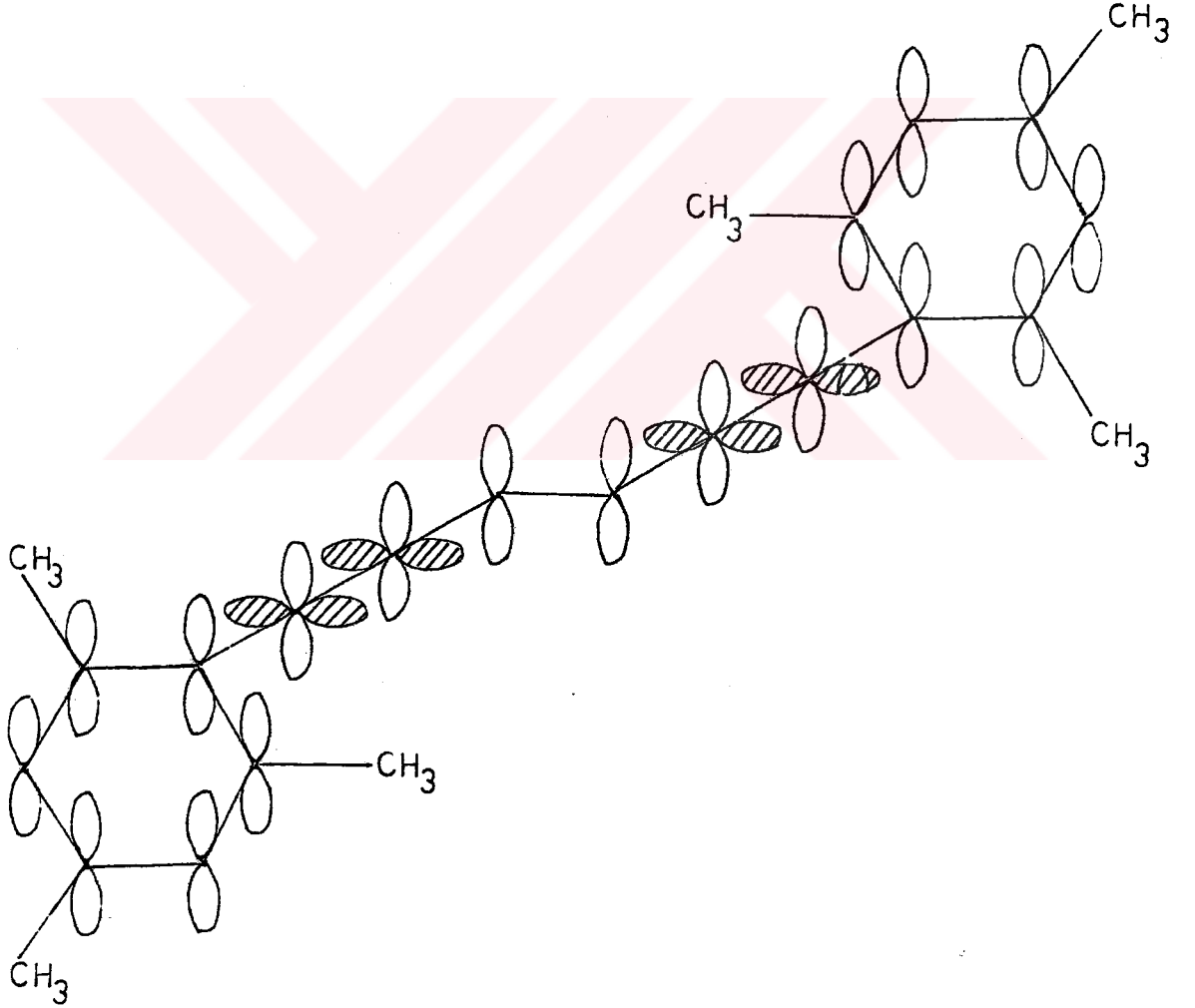
Madde	R_f	λ_{max} (nm)	ϵ
DFENDİİN trans	0,81	200	-
		218 (omuz)	8500
		305 (omuz)	17000
		320	21200
		330 (omuz)	17000
		346	14100
Sis	0,72	218 (omuz)	9900
		255	5500
		305 (omuz)	13500
		320	17000
		330 (omuz)	13.500
		346	11300

Çizelge 3.3.'ün devamı

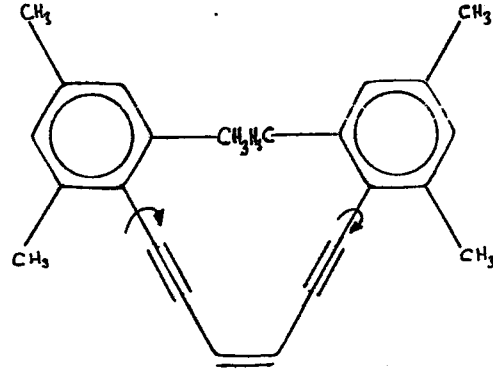
Madde	R_f	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ
DMENDİİN trans	0,87	200	-
		230 (omuz)	5600
		320 (omuz)	11000
		335	13300
		350 (omuz)	11000
		360 (omuz)	8530
		Sis	0,85
		235 (omuz)	6300
		260 (omuz)	5000
		320 (omuz)	5000
		330	5500
		360	3000

DMENDİİN'in ısısal dönüşme sonucu elde edilen sis izomerin UV spektrumu, fotokimyasal olarak elde edilen sis izomerin UV spektrumundan farklılık göstermektedir. Yüksek dalga boyundaki absorpsiyon bantları İTK'da iyi bir ayırma yapılmamasından dolayı sis izomer içinde kalmış trans izomerden geldiği sanılmaktadır. Ancak yine de bir omuz şeklinde belirmesine rağmen 235 nm'deki bantın şiddeti, ışınlama ürününde olduğu gibi artmıştır. DMENDİİN'in spektrumunda dik-kate değer bir fark yoktur. Sadece 255 nm'deki bantın şiddeti azalmıştır.

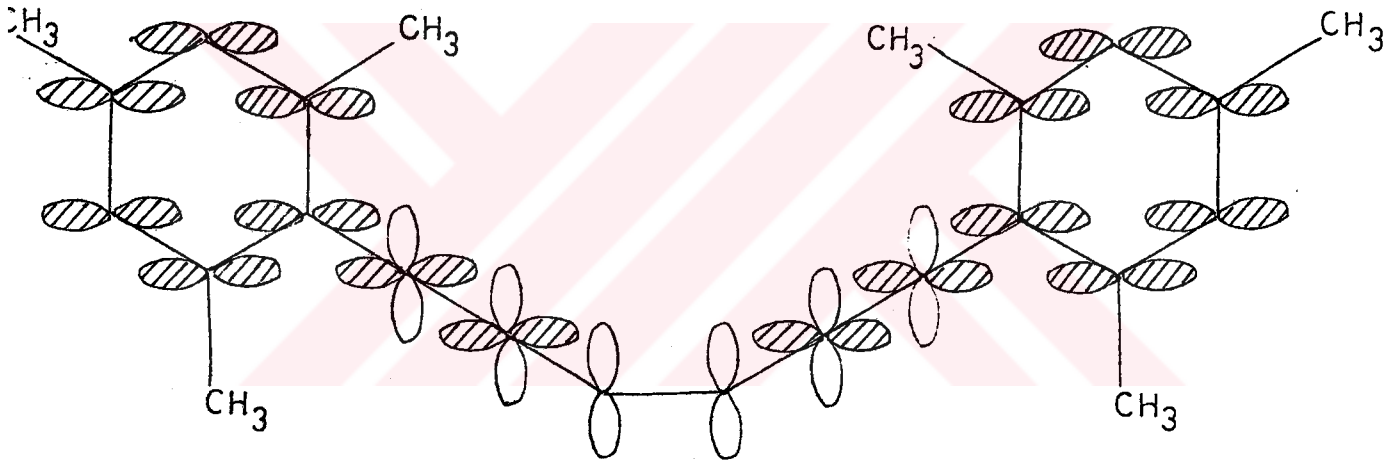
DFENDİİN'in trans-sis izomerleşmesi görüldüğü üzere soğurma spektrumunda önemli bir değişiklik yaratmamıştır. Bu sonuç 1,4-difenilbutenin için yapılan CNDO hesaplamalarıyla da uyum içindedir. Öbür taraftan DMENDİİN molekülünde maviye kayma, molekülde konjugasyon derecesinin düştüğünü göstermektedir. Trans-izomerinde fenil gruplarının düzlem içinde yer alması nedeniyle tam bir konjugasyon gerçekleşirken,



sis izomerinde orto-metil gruplarının etkileşmesi sonucu fenil grupları dikey konuma geçecek,



ve konjugasyon derecesi düşecektir.



Bu geometride molekülden 2 mol stiren ve 1 mol 1,3,5- heksatrien molekülünün karışım spektrumuna benzer bir spektrum ortaya çıkmalıdır. Gerçekten de bu iki molekül için ölçülen λ_{\max} ve ϵ değerleri sis-DMENDİİN'inki ile oldukça benzerlik göstermektedir (çizelge 3.4)

çizelge 3.4 stiren ve heksatrienin λ_{\max} ve ϵ değerleri

Madde	λ_{\max} (nm)	ϵ	
Heksatrien	258	35000	(Pavia 1979)
Stiren	244	12000	(Silverstein, 1974)
	288	450	

4- SONUÇLAR

Polidiasetlenlerde gözlenen optik özellikleri açıklamak için sentezlenen tr-1,6-difenil-3-heksen-1,5-dien ve tr-1,6-dimesitil-3-heksen-1,5-dien molekülleri ısısal ve fotokimyasal yoldan kolayca sis izomerlerine dönüşmektedir. Bu dönüşme ilk molekülün soğurma spektrumunda belirgin bir değişikliğe yol açmazken, ikinci moleküldeki orto-substitüentlerin etkileşmesiyle moleküldeki düzlemsellik; dolayısıyla tam konjugasyon ortadan kalkmakta ve spektrumda maviye kayma gözlenmektedir. Bu sonuçlar polidiasetlenlerde gözlenen ısı ve çözücü etkisinin substitüent etkisiyle sis-ikili bağı çevresinde konjugasyon derecesinin azalması sonucu ortaya çıktığı görüşünü (Balcıoğlu,1985) desteklemektedir.

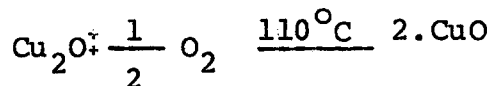
5- EK AÇIKLAMALAR

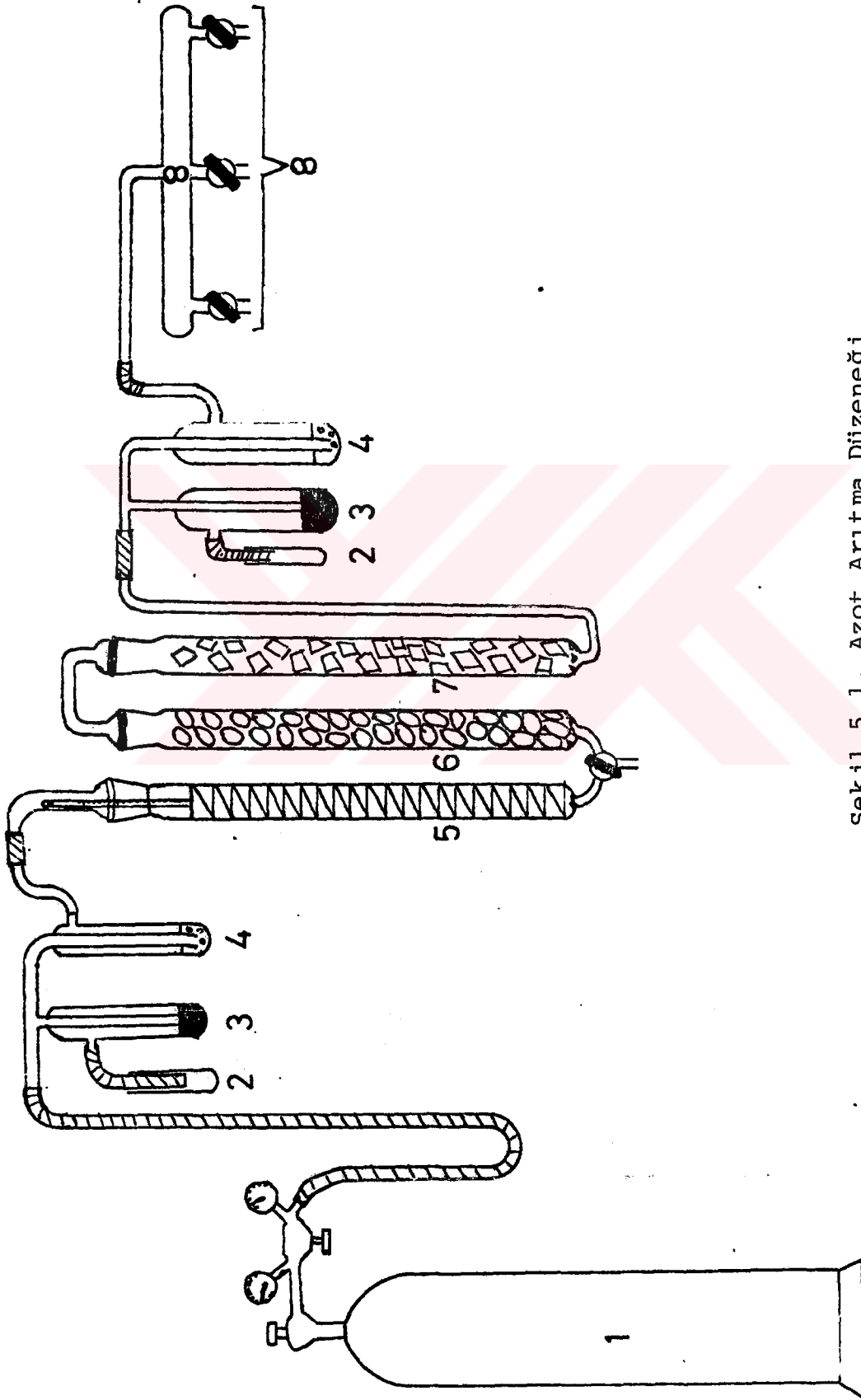
5.1. Azot arıtma düzeneği

Deneyler için gerekli olan kuru azot Şekil 5.1'de görülen düzende arıtılmıştır. Teknik azot gazı bu sistem ile içerisindeki nem ve oksijen gibi deneyler için zararlı olan maddelerden temizlenmiştir. Sistemi oluşturan elemanlar ve görevleri şunlardır.

1. Azot tüpü: Deney için gerekli azot gazı ihtiyacını karşılar.
2. Civalı emiyet şişeleri: vakum işleminde kolona giren ve kolondan arıtılmış olarak çıkan gazın birikimi nedeniyle olabilecek patlamaları önlemek amacıyla kullanılırlar.
3. Civa tuzakları: Kolondaki fazla basınçtan dolayı taşan civayı tutmak için kullanılırlar.
4. Gaz sayıcıları: Sistemden geçen gazın gözle izlenebilmesi amacıyla kullanılırlar. İçerisindeki sülfürik asit bazik safsızlıkların tutulmasında sağlar.
5. BTS katalizör kolonu: Kolonda katalizör olarak bakır (I) oksit vardır. Kolonun çevresi direnç telleriyle, tellerin üzeri ise ısı yalıtımını sağlamak amacıyla asbestle sarılmıştır. Çalışma sırasında kolon sıcaklığı bir varyak yardımıyla, katalizörün en aktif olduğu sıcaklık olan 110°C 'de sabit tutulmuştur.

Kolonda oluşan reaksiyon:





Şekil 5.1.1. Azot Arıtma Düzenneđi

Siyah renkli tabletler halinde olan katalizörün renginin yeşile dönmesi etkinliğini kaybetteğini gösterir. Tekrar etkin hale getirmek için kolondan 280°C sıcaklıkta hidrojen gazı geçirilir. Bu işlem sırasında kolonun sistemin diğer parçalarıyla olan bağlantısı kesilir. Oluşan reaksiyon,



6- KOH Kolonu: Bir miktar nemin ve asidik safsızlıkların tutulmasını sağlar.

7- P₂O₅ kolonu: Azot içindeki nemin tamamen uzaklaştırılmasını sağlar.

8- Kuru azot dağıtım şebekesi: Deney sistemlerine kuru azotun dağıtımını sağlar.

5.2. Teknik Eterin Saflaştırılması

Teknik eter başlıca su, etil alkol ve peroksitler gibi safsızlıkları ihtiva eder. Eteri bunlardan arıtmak için sırasıyla şu işlemler yapılır. 1.lt. teknik eter 20 ml demir (II) çözeltisi ile kuvvetlice çalkalanır. Ayırma huniseyle eter ve su fazı ayrılır. Eter fazına 200 gr. susuz kalsiyum klorür ilave edilir. 24 saat bekletilir. Kırmalı süzgeç kağıdı ile süzülür. Sonra içine sodyum teli çekilir. Gaz çıkışının bitiminden sonra damıtılır ve destilata yeniden sodyum teli çekilerek şişenin ağzı sıkıca kapatılır (Erdik, 1978).

5.3. Kuru Piridin Eldesi

500ml piridin 100 gram KOH ile bir geri soğutucu altında iki saat kaynatılır. Sonra nem kapmamasına dikkat edile-

lerek, kaynatma işleminde kullanılan balon kapalı bir damıtma sistemine monte edilir ve damıtılır. (Erdik 1978)

5.4. Kuru Benzen Eldesi

1.lt. ticari benzen 150 gram sülfürik asit ile çalkanır. Asit fazı atıldıktan sonra kalabilecek asidik safsızlıkları yok etmek için birkaç kez % 10 luk sodyum karbonat ile yıkanır. Kalsiyum klorür üzerinde bir gün süreyle kurutulur. Damıtılır ve incine sodyum teli çekilerek gaz çıkışının bitmesinden sonra şişenin ağzı iyice kapatılır. (Erdik 1978)

KAYNAKLAR

Whangbo, M.H., Hoffman, R., and Woodward, R.B., 1979 Conjugated one two dimensional polymers: Proc. R. Soc. A. 366, 23,46.

Teyssié, PH., and Korn-Girard, A.C., 1964, Synthesis of New Monomers and Polymers. IV. Synthesis and Properties of polydiphenyldiacetylenes: Journal of Polymer Science, Part A, Vol.2, pp 2849.

Viehe, H.G., 1969; Chemistry of Acetylenes, Marcel Decker, New York, p,59.

Wegner, G., 1970, Topochemical Reactions of Monomers With Conjugated Triple-Bonds: Die Makromolekulare Chemie, 145, 85-94.

Hädicke, E. Penzien, K., and Schnell, H.W., 1971, Crystal Structure of 2,4-Hexadiene-1,6-diol: Angew Chemistry International Edition, Vol. 10. 940-941.

Patel, G.N., Chance, R.R. and Witt, J.D., 1978, A Visual Conformational Transition in a Polymer Solution: Journal of Polymer Science polymer Letters Edition, Vol.16, 607-614

Teyssié, PH., and Korn-Girard, A.C., 1964, Synthesis of New Monomers and Polymers, IV. Synthesis and properties of polydiphenyldiacetylenes: Journal of Polymer Science, Part A, Vol.2. pp 2856.

Berlin, A.A., 1966, Bu kaynak M.G. Chausen ve çalışma arkadaşları tarafından Chemical Abstract 69, 19726, 1968, de refere edilmiştir.

Baughman R.H., and Chance, R.R., 1976, Comments on the optical properties of fully conjugated polymers. Analogy Between Polyenes and Polydiacetylenes: Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition, 14, 2037

- Chance, R.R., Washabaugh, M.N., and Hupe, D.V., 1985, Spectroscopy and Kinetics of A planar-Nonplanar Conformational Transition in Polydiacetylene Solutions: Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht/Boston/Lancaster, NATO ASI Series p.239
- Patel, G.N., Chance, R.R., and Witt, J.D., 1979, A Planar-Nonplanar Conformational Transition in Conjugated Polymer Solutions: Journal of Polymer Physics, 70, 4387.
- Wenz, G., Müller, M.A., Schmidt, M., and Wegner, G., 1984, Structure of Polydiacetylenes in Solution: Macromolecules 17, 837-850.
- Lim, K.C., Kaputilnik, A., Zacher, R., Casalnuova, S., Wudl, F., and Heeger, A.S., 1985, Polydiacetylene Macromolecules in Solution: Rods, Coil and Gels: Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht/Boston/Lancaster, NATO ASI Series, p.257.
- Balcioğlu, N., Ünaleroğlu, A., and Aydın, S., 1985 1,4, Diphenylbutenyne: A Model Compound For Polydiacetylenes (PDA), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht/Boston/Lancaster, NATO ASI Series p.291.
- Wiley, R.H., and Lee, J.Y., 1971, Thermal Polymerization of Diphenyldiacetylene: Journal of Macromolecular Science, chemistry, A. 5 (3), pp 513-527.
- Yee, K.C., and Chance R.R., 1978, Synthesis and Properties of A New Polydiacetylene: Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition, Vol, 16, 431-441.
- Davydov et al, 1965, Chemical Abstract 63. 14988
- Pappas, A.C., 1948, The Synthesis of 1,2-Diodoethen: Acta Chemical Scandinavica, 2, 292.
- Vogel, A.I., 1967, Practical Organic Chemistry, Longmans, London, p.900:

Adams, R., and Theobald, C.W., 1943, Restricted Rotation in Aryl olefins. VIII. The Synthesis and Resolution of Certain β -Substituted- β -arylacrylic Acids. Journal of the American Chemical Society, 65, 2385.

Vaughn, T.H., and Nieuland, J.A., 1934, Further Studies of Iodination in Liquid Ammonia: Journal of the American Chemical Society, 56, 1207.

Stephens, R.D., and Castro, C.E., 1963, The Substitution of Aryl Iodides With Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics: Journal of Organic Chemistry 28, 3314

Stephens, R.D., and Castro, C.E., 1963, (bir önceki kaynak) ve Burdon, J., Coe, P.L., Marsh, C.R., and Tatlow, J.C., 1967, Reactions of Organocopper With Halogeno-olefins: Journal of Chemical Society Chemical Communication, 1959 Adı geçen entezler bu kaynaklardan uyarlanmıştır).

Brandsma, L., 1971, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York, p.156.

Wiley, R.H., and Lee, J.Y., 1971, Thermal Polymerization of Diphenyldiacetylene: Journal of Macromolecular Science Chemistry, A 5 (3) pp. 514-515.

Kasap, N., 1983, Nonbornadienin Metal Katalizlenmiş Poli-merleşmesi, Master Tezi Ankara, s.53 (Adı geçen sentez bu kaynaktan uyarlanmıştır)

Balcıoğlu N. Ünaleroğlu, A., Aydın, S., 1985 1,4-Diphenylbutenine: A Model Compound For Polydiacetylenes (PDA), martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht/Boston/Lancaster, NATO ASI Series p.291.

Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz G.S., 1979, Introduction to Spectroscopy, Saunders Company, Philadelphia/London/Toronto, p.192.

Silverstein, R.M., Bassler C.G., Morrill, T.C., 1974, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, Inc. New York/London/Sydney/Toronto, p.235.

Balcıoğlu N.Ünaleroğlu, C., Aydın, S., 1985 1,4-Diphenylbutenine: A Model Compound for Polydiacetylenes (PDA), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht/Boston/Lancaster, NATO ASI series p.291.

Erdik. A., Obalı, M., Yüksekışık, N., Ökteker, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., Özgüner, S., 1978, Denel Organik kimya A.Ü.Yayınları, Ankara s. 23,23,26

