İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS ÖZELLİKLİ KETONİK REÇİNELER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Özlem TAMKÜPELİ

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2004

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS ÖZELLİKLİ KETONİK REÇİNELER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Özlem TAMKÜPELİ

(509021207)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Nisan 2004

Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Mayıs 2004

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet AKAR

Prof.Dr. A. Tuncer ERCİYES

MAYIS 2004

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca her konuda desteğini gördüğüm hocam Doç.Dr.Nilgün KIZILCAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana her konuda yardımcı olan Doç.Dr.Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na, Yard.Doç.Dr.Nesrin ÖZ'e, Araş.Gör.Barış KIŞKAN'a, Araş.Gör.Abdullah AYDOĞAN'a, floresans spektrumlarının alınmasında emeği geçen Fizik Bölümü Araş.Gör.Şaziye UĞUR'a, Organik Kimya Anabilim Dalı'ndaki diğer tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Son olarak tüm eğitim yaşantım boyunca her konuda destek olan aileme ve eşim Okan KOŞAR'a gösterdikleri her türlü yardım ve özverileri için teşekkür ederim.

NİSAN 2004 Özlem TAMKÜPELİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **viii**
SUMMARY **x**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. TEORİK KISIM **3**
2.1. Karbonil Grubu 4
2.2. Karbon-Oksijen Çift Bağına Nükleofilik Katılma Reaksiyonu 4
2.2.1. Karbonil Grubuna Su Katılması 6
2.3. Cannizzaro Reaksiyonu 7
2.4. α-Hidrojenlerin Asitliği ve Reaksiyonları 8
2.4.1. Keto-Enol Tauotemetrisi 8
2.4.2. Aldol Kondenzasyonları 8
2.4.2.1. Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu 9
2.4.2.2. Asitli Ortamda Aldol Kondenzasyonu 10
2.4.2.3. Çapraz Aldol Kondenzasyonu 10
2.5. Mannich Reaksiyonu 11
2.5.1. Asetonun Dimetil Amin Varlığında Formaldehit ile Mannich Reaksiyon Mekanizması 12
2.6. Ketonik Reçineler 13
2.6.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 13
2.6.2. Asetofenon -Formaldehit Reçinesi 14
2.7. Ketonik Reçinelerin İn Situ Modifikasyonları 15
2.8. Karbazol 17
2.8.1. Karbazol–Formaldehit Reaksiyonu 17
2.8.1.1. Bazik Ortamda Karbazol–Formaldehit Reaksiyonu 18
2.8.1.2. Asitli Ortamda Karbazol–Formaldehit Reaksiyonu 18
2.9. Seryum Hakkında Genel Bilgi 18
2.9.1. Ce(IV)-İndirgen Bileşik Sisteminin Polimer Sentezlerinde Kullanımı 19
2.9.2. Ce (IV)-Organik İndirgen Bileşik Redoks Reaksiyon Mekanizması 20
2.10. Poli Karbazol 22
2.10.1. Karbazol - Seryum(IV) Amonyum Nitrat Reaksiyonları 23
2.11. Floresans Özellikler 23
2.12. Fotoiletkenlik 26
2.13. Fotoiletken Malzemeler 27

3. DENEYSEL KISIM **29**
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 29
3.2. Kullanılan Teknikler Ve Aletler 29
3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi 29
3.2.2. DSC Termogramları 29
3.2.3. Elektriksel İletkenlik 30
3.2.4. UV-Vis Spektrofotometresi 30
3.2.5. NMR Spektrofotometresi 30
3.2.6. Floresans Spektrofotometresi 30
3.3. Karbazol Oligomerleri Sentezi 30
3.4. Floresans Özellikli Ketonik Reçineler Sentezi 31
3.4.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 31
3.4.2. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi 31
3.4.3. Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit Reçinesi C-$(Cz)_4$-F 31
3.4.4. Asetonitril Ortamında Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi (C-Cz-F) 32
3.4.5.Karbazol- Siklohekzanon -Formaldehit-Karbazol Reçinesi (Cz-CF -Cz) 33
3.4.6. Siklohekzanon- Polikarbazol – Formaldehit Reçinesi (C-PCz-F) 33
3.5. Asetofenon-Formaldehit Reçinesinin İn Sitü Modifikasyonları 34
3.5.1. Asetofenon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi (A-Cz-F) 34
3.5.2.Karbazol- Asetofenon -Formaldehit-Karbazol Reçinesi (Cz-AF-Cz) 34

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **35**
4.1. Keton-Formaldehit Reçineleri 35
4.2. Üretim Esnasında (İn Sitü) Modifiye Edilmiş Ketonik Reçineler 37
4.2.1. Karbazollerle İn Sitü Modifiye Reçineler 39
4.2.1.1. Siklohekzanon- Karbazol-Formaldehit Reçinesi (C-Cz-F) 39
4.2.1.2. Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi(Cz-AF- Cz) 43
4.2.1.3. Asetofenon- Karbazol-Formaldehit Reçinesi (A-Cz-F) 44
4.2.1.4.Karbazol- Asetofenon -Formaldehit- Karbazol Reçinesi (Cz-AF-Cz) 46
4.2.2. Oligo Karbazollerle İn Sitü Modifiye Reçineler 48
4.2.2.1. Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit Reçinesi C-$(Cz)_4$-F 48
4.2.2.2. Siklohekzanon-Poli karbazol-Formaldehit Reçinesi (C-PCz-F) 50
4.3. Floresans Spektrum Ölçümleri 51
4.3.1. Floresans Spektrumunu Etkileyen Sebepler 52
4.3.2. UV-Vis Analizleri 53
4.3.3. İletkenlik Ölçümleri 53
4.3.4. Yüzey Fotoğrafları 53

5. SONUÇLAR **55**

KAYNAKLAR **56**

EKLER **61**

ÖZGEÇMİŞ **70**

KISALTMALAR

H	Hidrür
L	Ligand
M	Monomer
R*	Radikal
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
NVCz	N-Vinilkarbazol
PVCz	Poli(N-vinilkarbazol)
DMF	Dimetilformamid
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
CAN	Seryum Amonyum Nitrat
FTIR	Fourier Transform İnfrared
UV	Ultra Violet
^{1}H-NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo A.1. Reçinelerin fiziksel özellik tablosu .....…… 61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1 : Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi FTIR Spekturumu..... 36
Şekil 4.2 : Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spekturumu..... 36
Şekil 4.3 : Asetofenon-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu..... 38
Şekil 4.4 : Asetofenon-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu..... 38
Şekil 4.5 : Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu..... 40
Şekil 4.6 : Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu 40
Şekil 4.7 : (Siklohekzanon-Karbazol)-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu.... 42
Şekil 4.8 : (Siklohekzanon-Karbazol)-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu..... 42
Şekil 4.9 : Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi FTIR Spektrumu..... 43
Şekil 4.10 : Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu..... 44
Şekil 4.11 : Asetofenon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu..... 45
Şekil 4.12 : Asetofenon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu..... 46
Şekil 4.13 : Karbazol-Asetofenon -Formaldehit-Karbazol Reçinesi FTIR Spektrumu..... 47
Şekil 4.14 : Karbazol-Asetofenon -Formaldehit-Karbazol Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu..... 47
Şekil 4.15 : Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu..... 49
Şekil 4.16 : Siklohekzanon-Poli karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu 50
Şekil 4.17 : Floresans Spektrumları: (a) Beyaz haldeki PVCz, (b) Etil-Karbazol, (c) Düz CF reçinesi, (d) Düz AF reçinesi..... 51
Şekil 4.18 : Floresans Spektrumları: (a) C-Cz-F, (b) C-$(Cz)_4$-F, (c) C-Cz-CF, (d) C-PCz-F..... 52
Şekil 4.19 : Floresans Spektrumları: (a) Cz-CF-Cz, (b) A-Cz-F, (c) Cz-AF-Cz... 54
Şekil B.1 : Oligo Karbazol, C-Pcz-F, C-(Cz)4-F UV-VIS Spektrumları..... 62
Şekil B.2 : AF, A-Cz-F, Cz-AF-Cz UV-VIS Spektrumları..... 63
Şekil B.3 : Karbazol, CF, C-Cz-F UV-VIS Spektrumları..... 64
Şekil B.4 : C-Cz-CF, Cz-CF-Cz UV-VIS Spektrumları..... 65
Şekil C.1 : C-(Cz)4-F, C-PCz-F Yüzey Fotoğrafları..... 66
Şekil C.2 : C-Cz-F, Cz-CF-Cz Yüzey Fotoğrafları..... 67
Şekil C.3 : C-Cz-CF, A-Cz-F Yüzey Fotoğrafları..... 68
Şekil C.4 : Cz-AF-Cz Yüzey Fotoğrafı..... 69

FLORESANS ÖZELLİKLİ KETONİK REÇİNELER SENTEZİ

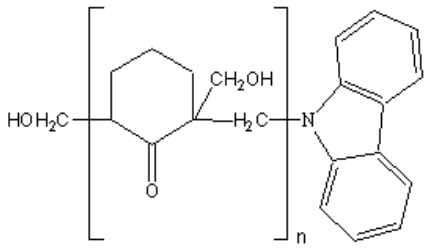
ÖZET

Ketonik reçineler α-hidrojeni içeren ketonlar ve formaldehit gibi reaktif aldehitlerin bazik ortamdaki reaksiyonundan elde edilir. En çok kullanılan ketonik reçineler siklohekzanon-formaldehit, asetofenon-formaldehit, metil etil keton-formaldehit gibi termoplastik reçinelerdir. Ticari bakımdan ilgi gören reçineler, çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı, kolayca ufalanabilen katı termoplastiklerdir. Tek başlarına kullanılamazlar. Çoğu kez nitro selüloz, alkid reçinesi gibi diğer polimerik maddelerle karıştırılarak yüzey kaplama sanayinde kullanılır.

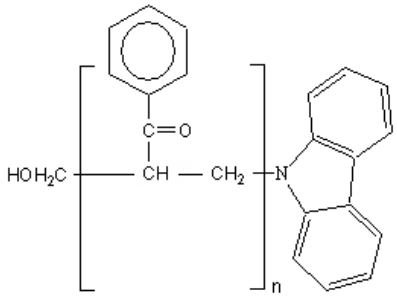
Kullanım alanı olarak yüzey kaplamadan başka, vernik, mürekkep, tekstil, kağıt sektörleri en önemli alanlar olarak söylenebilir. Ayrıca çeşitli alanlarda ketonik reçine kullanımı ile yapışmayı arttırıcı, parlaklık verici ve ışığa dayanımı arttırıcı özelliklerin gelişmesi sağlanır. Ketonik reçineler henüz Türkiye'de sanayi boyutunda üretilmemektedir.

Bu çalışmada; asetofenon, siklohekzanon gibi ketonların formaldehitle bazik ortamda reçine oluşumu sırasında ortama karbazol ve oligokarbazoller eklenerek yeni floresans özellikli reçineler sentezlenmiştir.

Fotoiletken ve iletken polimerler çok önemli elektriksel ve optik özelliklere sahiptir, görüntü kaydetme sistemleri, elektrolüminans gösterge, şarj edilebilir piller, fotovoltaik cihazlar, görüntüleme sistemleri, kimyasal sensörler ve antielektrostatik filmlerde kullanılırlar. Ancak bu yeni materyallerin endüstride kullanımında mekanik özelliklerinin zayıf, çözünürlüklerinin az olması gibi nedenlerden dolayı çeşitli zorluklar yaşanmaktadır.



C-Cz-F



A-Cz-F

Bu reçinelerin floresans spektrumları ölçülerek beyaz haldeki polivinil karbazol ve etil karbazolün floresans değerleri ile kıyaslanmıştır. Sentezlenen reçinelerin floresans özelliklerinde reçineye bağlanan karbazol halkası sayısının etkili olduğu görülmüştür. En yüksek floresans değeri polikarbazolle modifiye edilen siklohekzanon-formaldehit reçinesinde tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; çalışmadaki en önemli noktalardan biri, bazik ortamda yapılan çalışmaların N atomu üzerinden gerçekleşmesi, bu sayede reçinenin düzlemselliğinin ve aromatik yapısının bozulmaması nedeniyle floresans özelliğinin artmasıdır. Yarı iletken, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, floresans özellikli ve organik çözücülerde çözünebilen reçineler sentezlenmiştir.

Reçinelerin FTIR ve NMR spektrumlarına, floresans spektrumlarına, çözünürlük özelliklerine ve DSC'lerine bakılmıştır.

SYNTHESIS OF KETONIC RESINS WITH FLUORESCENCE PROPERTIES

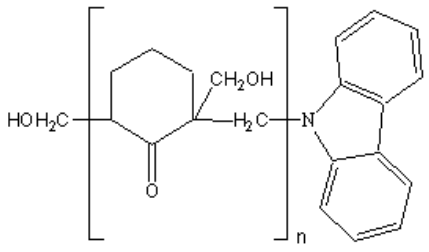
SUMMARY

Ketonic resins are prepared by reacting ketones containing α-hydrogen with reactive aldehydes such as formaldehyde. The most used ketonic resins are thermoplastic cyclohexanone-formaldehyde, acetophenone-formaldehyde, methyl ethyl ketone formaldehyde-formaldehyde resins.

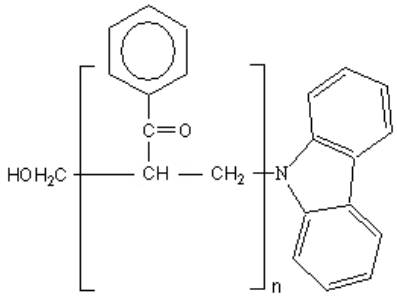
Ketonic resins have been used commercially, these resins are generally low molecular weight solid materials and they can be processed easily they are often mixed with cellulose nitrate and alkyd resins for surface coating applications. Ketonic resins are mainly used in surface coatings, varnishes, inks, textile and paper industries. Besides, ketone polymers give better adhesive properties, gloss and light stability to parent polymers. Ketonic resins have not been produced commercially in Turkey yet.

In this study, during the preparation of ketonic resin in the presence of basic catalyst from ketones such as acetophenone, cyclohexanone and formaldehyde, carbazole and oligocarbazole were added and new modified resins were produced.

Photoconductive and conductive polymers have important electrical and optical properties and they are used in image reording systems, electroluminesence displays, rechargable batteries, photovoltaic instruments, image storing systems, chemical sensors and antielectrostatic films. However, because of their solubility problems and poor mechanical properties, there are some difficulties in the industrial use and characterization of these materials.



C-Cz-F



A-Cz-F

Fluorescence spectra of this resins were measured and compared to fluorescence spectra of white form of polyvinyl carbazole and ethyl carbazole.

As a result, one of the most important points in this study is that; when basic catalyst reaction that occurs through the N atoms was used, the aromatic structure of the resin did not spoil and fluorescence properties of the resin increased. So, the resins, which

is semi conductor, high temperature resistant, soluble in organic solvents and have increased fluorescence properties, were synthesized.

FTIR and NMR spectra, fluoresence spectra, solubilities in organic solvents, and DCS of the modified resin were determined.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ketonik reçineler, termoplastik reçinelerdir. Ketonik reçineler, keton-formaldehit reçineleri olarak da bilinirler. α–hidrojeni içeren metiletilketon, siklohekzanon, asetofenon gibi ketonlar, formaldehitle aldol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli koşullarda reaksiyona girerlerse ketonik reçineleri oluştururlar.

Ketonik reçineler üzerine yapılan çalışmalar 1920'li yıllarda başlamıştır. Önem kazanan ketonik reçineler olarak asetofenon-formaldehit, siklohekzanon-formaldehit reçinelerini örnek gösterebiliriz. Bu reçineler çoğu kez nitro selüloz, alkid reçinesi gibi diğer polimerik maddelerle karıştırılarak kullanılır. Yüzey kaplama, vernik, mürekkep, tekstil, kağıt sektörleri en önemli kullanım alanları içerisinde yer alır. Ayrıca yapıştırıcı yapımı ve özel amaçlı olarak sayısız kullanım alanları vardır.

Ketonik reçinenin çeşitli alanlarda kullanımı ile yapışmayı arttırıcı, parlaklık verici ve ışığa dayanımı arttırıcı özellikler kazandırılır. Ketonik reçinelerin kullanım alanlarını daha yaygınlaştırmak ve fiziksel özelliklerini daha geliştirmek amacıyla modifikasyonları yapılmıştır. Ketonik reçinelerin modifikasyonları ile çözünürlük, erime noktası gibi fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirilebilmektedir. Bu sayede reçinede fonksiyonlu gruplar oluşturularak reçinenin diğer reçinelerle uyumu arttırılabilir. Ayrıca ketonik reçinelerin son yıllarda iletken polimerlerle kopolimerleri sentezlenmiş ve organik çözücülerde çözünebilir iletken kopolimerler elde edilmiştir.

Fotoiletken ve iletken polimerler çok önemli elektriksel ve optik özelliklere sahiptir ve görüntü depolama sistemleri, elektrolüminans gösterge, şarj edilebilir piller, fotovoltaik cihazlar, görüntüleme sistemleri, kimyasal sensörler ve antielektrostatik filmlerde kullanılırlar. Ancak bu yeni materyallerin endüstride kullanımında mekanik özelliklerinin zayıf, çözünürlüklerinin az olması gibi nedenlerle çeşitli zorluklar yaşanmaktadır. İlk iletken ve fotoiletken polimerlerin çözünürlük ve mekanik

özellikleri çok zayıftı. Bu tip polimerlerin pratik olarak kullanılabilmeleri için mekanik ve elektriksel özelliklerinin mükemmel olması, işlenebilmesi için eriyebilmesi ve çözünür olması gereklidir. Bu polimerler delokalize konjuge π-elektron yapıları içerdiğinden, bu yapılar, polimer ana zincirinin relatif olarak daha rigid olmasına ve polimerin işlenmesini ve çözünmesini engelleyen güçlü zincirler arası bir etkileşim oluşmasına sebep olur.

Bu tip polimerin daha iyi mekanik ve işlenebilme özelliklerine sahip olması için uygulanan iki genel proses bulunur.

1- Kimyasal modifikasyon: Polimerin ya da monomerin kimyasal modifikasyonu ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi veya iletken polimer ile mekanik özellikleri iyi olan polimerin karışımının kullanılması (örnek olarak kopolimerleşme),

2- Plastik, cam, metal gibi maddelerin iletken polimerler ile ince bir tabaka halinde kaplanması,

Ancak ikinci metodun uygulanması için dahi polimerin belirli bir düzeyde çözünürlüğe ve iyi mekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Son yıllarda bu tip polimerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çeşitli kimyasal modifikasyonlar yapılmıştır, ancak bu durum, polimerin mekanik özellikleri yanında elektriksel özelliklerini de değiştirebilmektir. Burada asıl amaç polimerin elektriksel ve floresans özelliklerini çok fazla değiştirmeden mekanik özelliklerini iyileştirebilmektir.

Bu çalışmada asetofenon, siklohekzanon gibi ketonların formaldehitle bazik ortamda kondenzasyonu sırasında ortama karbazol ve oligokarbazoller eklenerek, yeni floresans özellikli ketonik reçineler sentezlenmiştir. Bu reçineler, floresans özelliğinden dolayı fotoiletken polimerler sentezi için de önemli bir üründür.

2. TEORİK KISIM

α-hidrojeni içeren ketonlar, kendi kendilerine veya aldehitler ile aldol kondenzasyonundan daha bazik şartlarda reaksiyona girerse ketonik reçineler oluşur. 1920'li yıllardan beri üzerinde çalışılan ketonik reçineler ticari ürün haline dönüşmüştür. Reçine oluşumunda bütün reaksiyonlar keton-keton, keton-formaldehit ve keton-aldehit kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

Reçineler ile ilgili ilk patent W. Flemmimg ve D. Horst tarafından aseton-formaldehit reçinesi için 1932'de alınmıştır [1]. Siklohekzanon-formaldehit reçinesine ait çalışmalar 1950'li yıllardan itibaren artmıştır. Siklohekzanon-formaldehit reçinesi, 1952 yılında M. N. Tilichenko, L. V. Zykova tarafından sentezlenmiştir [2]. 1953 yılında G. A. Levkovich ve grubu siklohekzanon-formaldehit reçinesini boya ve cila gibi yüzey kaplama maddelerinde sertlik ve parlaklık yanında hızla kurumalarını sağlamak için kullanmışlardır [3]. Siklohekzanon-formaldehit reçinesine ait 1950-1958 yılları arasında 20 patent çalışması bulunmaktadır. Asetofenon-formaldehit reçinesi çalışmaları ile ilgili gelişmeler 1960'lı yıllarda artmıştır.

Ketonik reçineler üzerinde en çok çalışan grup Japon Kokai Tokkyo Koho ve HÜLS-Almanya grubudur ve bugüne kadar yaptıkları her çalışma patentlidir.

Son yıllarda ketonik reçinelerin iletken polimerlerle kimyasal ve elektrokimyasal kopolimerleri sentezi gerçekleştirilmiştir [4-7].

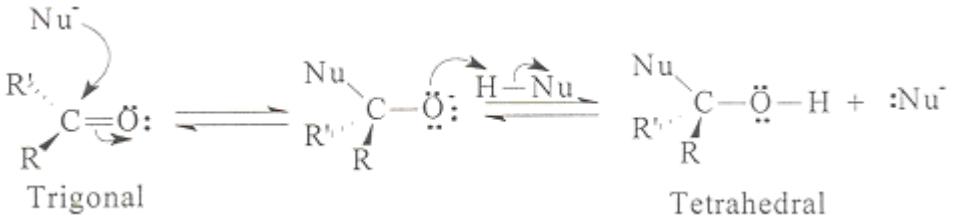
Ketonik reçinelerin oluşumundaki en önemli özellik ketonun α-hidrojeni içermesidir. Bu konuyla ilgili reaksiyonları daha geniş olarak ortaya koymak için ketonların özelliğini kısaca inceleyelim.

2.1. KARBONİL GRUBU

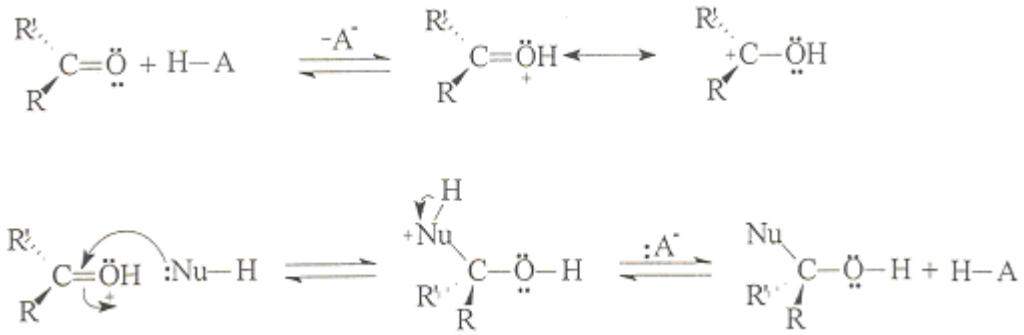
Bilindiği gibi yalnız fonksiyonel grup olarak karbonil grubu içeren aldehit ve ketonlar, karbon oksijen çift bağın özelliğinden dolayı çeşitli fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar verirler. Karbonil grubundaki karbon atomu kısmi pozitif yük taşıması nedeniyle nükleofilik katılma reaksiyonları verir. Diğer yandan karbonil grubundaki α-hidrojenlerinin asit karakterli olması (Ka=10-17-10-24) nedeniyle keto-enol tautomerisi gösterirler ve nükleofil gibi hareket ederek çeşitli reaksiyonlar verirler.

2.2. KARBON-OKSİJEN ÇİFT BAĞINA NÜKLEOFİLİK KATILMA REAKSİYONU

Keton ve aldehitlerin oldukça karakteristik bir reaksiyonudur. Karbonil grubunda Π elektronları oksijen atomu tarafından kuvvetle çekildikleri için karbon atomu kısmen pozitif, oksijen atomu ise kısmen negatif elektronik yapıdadır. Bu sebeple karbon atomu, negatif yüklü olan nükleofil reaktiflerin atakları için oldukça uygundur. Karbonil grubunun düzlemsel yapısı da bu atakları kolaylaştırır.



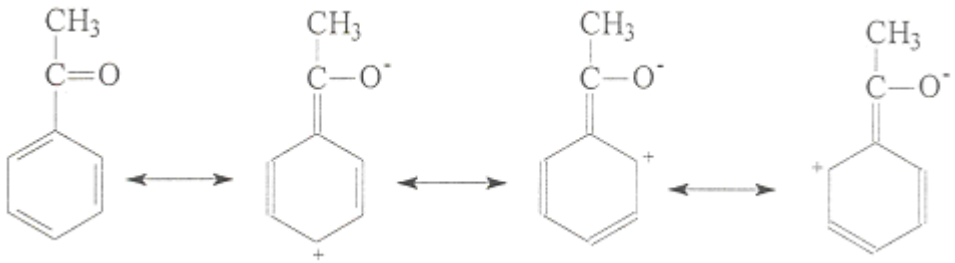
Asidik ortamda reaksiyon yapılırsa, karbon atomunun elektropozitifliği artar ve nükleofilin karbon ile bağ yapması kolaylaşır. Zayıf nükleofillerin katılması asit katalizörlü ortamda daha kolay olur. Çoğunlukla Lewis asitleri kullanılır. Asit protonu karbonil oksijenine bağlanarak oksonyum iyonu oluşturur. Böylece karbonil karbonu pozitif yüklenir ve nükleofille bağ yaparak katılma gerçekleşir.



Karbonil grubuna nükleofilik katılma hızı, karbon atomunun elektropozitifliği ile doğru orantılı olarak artar. Karbonil grubuna bağlı diğer grupların elektronik durumları karbon atomunun pozitifliğini etkileyeceğinden katılma reaksiyonuna da etkileri büyüktür. Bağlı grup elektron çekici bir grup ise karbonun pozitifliği artacağından nükleofilik katılma kolaylaşır. Buna göre karbonil bileşiklerinde genel olarak katılma kolaylığı şu şekildedir:

Formaldehit > Aldehit > Keton > Ester

Karbonil grubuna aromatik bir halka bağlıysa katılma reaksiyonuna karşı reaktivitesi azalır. Aromatik halka indüktif etki ile karbonil karbonundan elektron çekerek pozitifliğini arttırır, fakat rezonans yapı sayesinde elektron sağlayarak çift bağ özelliğini azaltır [8].



Aromatik halka, -OH, -NH_2, -R gibi elektron verici gruplar taşıyorsa, karbonil grubunun reaktifliği daha da azalır. Aromatik halkaya bağlı gruplar –NO_2 gibi elektron çekici gruplar ise aromatik halkanın karbonil grubuna etkisi azalır.

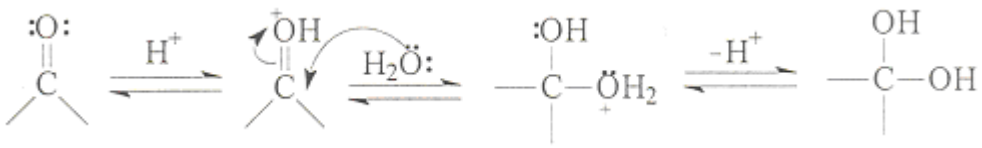
Alifatik gruplara bağlı diğer grupların karbonil grubu üzerinde etkileri daha belirgindir. Özellikle karbonil bileşiğinin α-karbonuna bağlı gruplar daha etkilidir. Eğer bu gruplar –NO_2, -X gibi elektron çekici gruplarsa, karbonil karbonunun pozitifliği artar.

Sterik etkiler de, nükleofilik katılma da önemlidir. Karbonil bileşiği ne kadar hacimliyse nükleofilin atak etmesi o kadar zorlaşacaktır. Aromatik bileşiklerde sterik etkilerin katılmayı zorlaştırıcı rolü büyüktür.

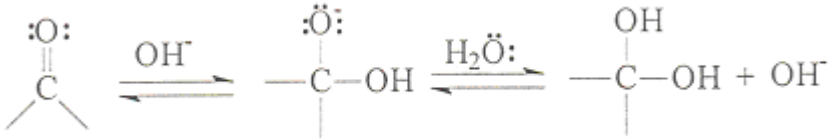
2.2.1. Karbonil Grubuna Su Katılması

Aldehitlerin bir çoğu su ile kararlı katılma ürünleri oluşturmazlar, ancak su ile az miktarda aldehit hidrat içeren bir denge karışımı meydana getirebilirler. Bir gem-diol olan aldehit hidratların bazıları kararlı bileşiklerdir ve bunlar elektron çekici indüktif etkiye sahip gruplar içeren aldehitlere su katılması ile elde edilebilirler. Asidik ve bazik şartlarda su katılması kolaylaşır.

Asidik şartlarda:



Bazik ortamdaki katılmada ise güçlü bir nükleofil olan –OH, karbonil karbonuna daha zayıf bir nükleofil olan sudan daha kolay atak eder.

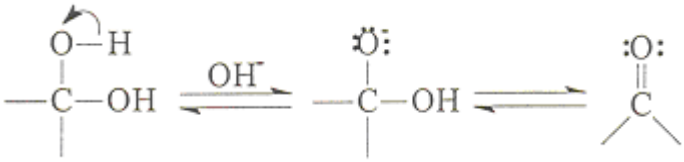


Her iki durumda da gem-diol bileşikleri hızla su kaybederek başlangıç karbonil bileşiğine dönebilirler.

Asit ortamda:



Bazik ortamda:

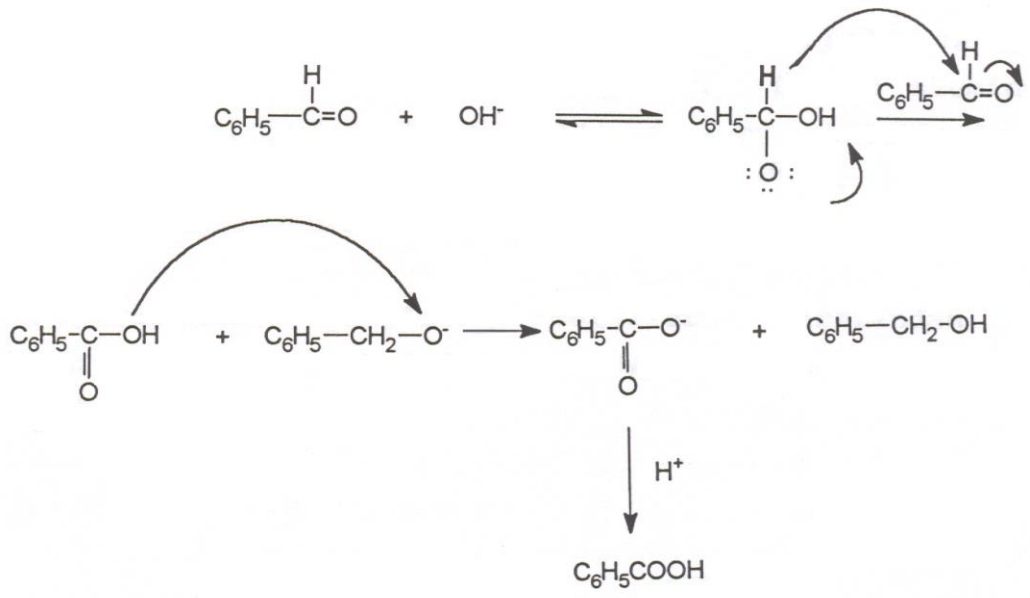


2.3. CANNİZZARO REAKSİYONU

α-hidrojeni içermeyen aldehitler, derişik alkali hidroksiller ile kendi molekülleri arasında redoks reaksiyonuna uğrayarak bir alkol ve bir karboksilli asit oluştururlar. α-hidrojeni içerenler aynı koşullarda aldol tipi kondenzasyonu verirler.

Cannizzaro reaksiyonunun 1. basamağında OH grubu aldehit molekülüne nükleofil olarak katılır ve bir ara ürün (I) iyonu oluşur. Bu iyondan bir : H (hidrür) iyonu ayrılarak ikinci aldehit molekülüne katılır ve alkol oluşur. Diğer molekül ise karboksilli aside yükseltgenmiştir.

Cannizzaro reaksiyonu α-hidrojeni içermeyen iki farklı aldehit arasında oluşabilir. Bu aldehitlerden birinin formaldehit olması halinde reaksiyon formaldehitin yükseltgenmesi ve diğer aldehitin indirgenmesi ile sonuçlanır.

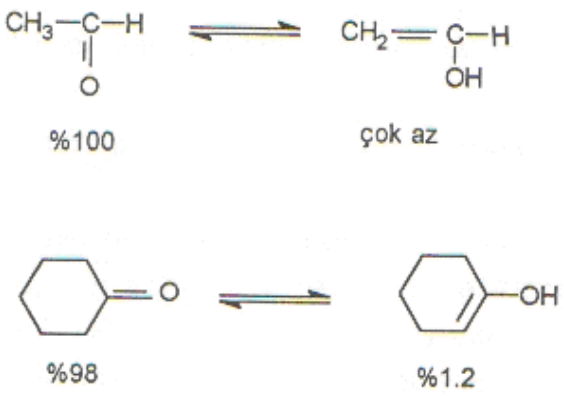


2.4. α-HİDROJENLERİN ASİTLİĞİ VE REAKSİYONLARI

Karbonil grubuna komşu, karbon atomuna bağlı hidrojenler, asetilen hidrojenin asitliğinden (Ka=10-25) daha fazla, alkolün asitliğinden (Ka=10-18) daha azdır. Bunun nedeni α-hidrojeni ayrıldığı zaman geri kalan anyonun rezonans kararlılığı kazanmasıdır. Genel olarak anyon ne kadar kararlı ise, protonun asitliği o kadar yüksektir.

2.4.1. Keto-Enol Tauotemerisi

Molekül içinde hidrojenin bağlandığı yerin farklı olmasıyla ortaya çıkar. Keto yapısı ile enol yapısı arasındaki denge, çok az miktarda asit ve bazın etkisiyle kolayca gerçekleşir. Basit bir karbonil bileşiğinde, dengedeki enol oranı çok azdır. Bunun nedeni karbon-oksijen π bağının karbon-karbon π bağından daha kuvvetli olmasıdır. Molekül içinde, diğer elektronik etkilerle enol yapısı oranı artabilir. (β-diketonlarda olduğu gibi)



2.4.2. Aldol Kondenzasyonları

α-hidrojeni içeren bir karbonil bileşiği, asitli ya da bazik ortamda aldol kondenzasyonuna girerek bir aldol oluşturur. İlk kondenzasyon 1872 yılında Wurtz tarafından iki asetaldehit molekülünün asit katalizör yanında 3-hidroksi bütanal (β-hidroksi aldehit) vermesiyle gerçekleştirilmiştir. Aldol kondenzasyonu oldukça önemli bir reaksiyondur. Hem yeni karbon-karbon bağı oluşumu sağlar, hem de

reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil gibi iki fonksiyonlu grup taşıdığından, bir dizi başka reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılır.

Bir aldehit veya ketonun R_2CHX, RCHXY(XY=-COOR, -CONHR, -CN, $-SO_2CH_3$, $-NO_2$) gibi aktif gruplar taşıyan maddelerle verdiği reaksiyonlara da "aldol tipi" kondenzasyonlar adı verilir.

Bu tür reaksiyonların sonunda da ya bir hidroksil bileşiği veya doymamış bir bileşik elde edilir ki, Claisen, Knovenagel, Doebner, Perkin, Stobbe, Reformatsky reaksiyonları da aldol tipi kondenzasyon reaksiyonları olarak tanımlanabilir [9]. Aldol kondenzasyonunun mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelliği ile açıklanır:

a) α-hidrojeninin asitliği,
b) Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi.

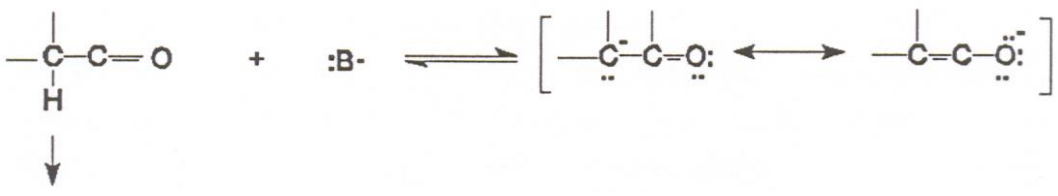
Reaksiyonun yürüyüş mekanizması bazik veya asit katalizöre göre değişir.

2.4.2.1. Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu

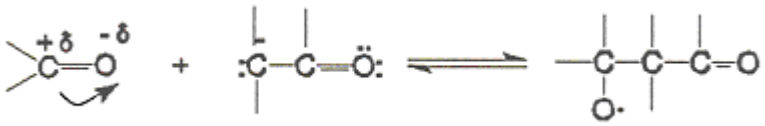
Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol kondenzasyonunun verimi açısından çok önemlidir. Bazik katalizör olarak NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, K_2CO_3, Na_2CO_3, KCN, toprak alkali metallerin alkoksitleri, Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır [10]. Uygun katalizör ve uygun katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük ph değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek ph değerlerinde ise reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır.

Bazik ortamda aldol kondenzasyonu da üç aşamada oluşur:

1. Aşama : - α-hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirir.



2. Aşama : Enolat anyonu nükleofil gibi (gerçekte bir karbanyon) diğer karbonil karbonuna katılır ve bir alkoksit anyonu oluşur.



3. Aşama : Alkoksit anyonu sudan bir proton koparak aldol şeklini alır.



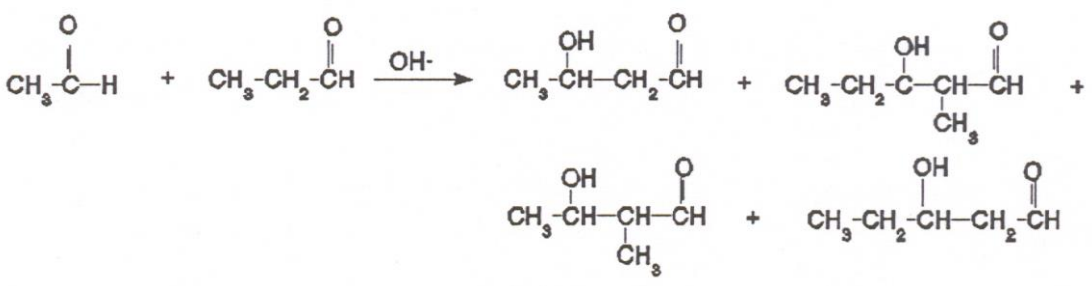
Aldol kondenzasyonu ile ele geçen β-hidroksi aldehit ya da β-hidroksi ketonlar kolaylıkla su kaybederek, α, β-doymamış aldehit ya da ketonlara dönüştürülebilirler.

2.4.2.2. Asitli Ortamda Aldol Kondenzasyonu

Asit katalizörler, aldol kondenzasyonunda doymamış ürün oluşumunu arttırdığından daha az kullanılır. Genel olarak asit katalizörlerle yapılan reaksiyonlarda verim düşüktür ve ürünün saflaştırılması oldukça güçtür, yani yan ürün oluşumu çok fazladır. En çok kullanılan asit katalizörler HCl, HBr, HI, CH_3COOH, H_2SO_4 ve asidik iyon değiştirici reçinelerdir.

2.4.3. Çapraz Aldol Kondenzasyonu

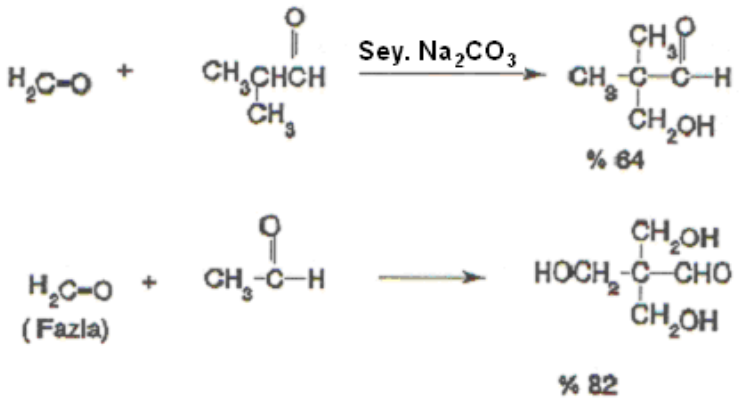
Eğer her ikisi de α-hidrojeni içeren iki farklı karbonil bileşiği aldol kondenzasyonuna girerse 4 ürün elde edilir. Bunlar her iki karbonilin kendi molekülleri arasında ve karşılıklı olarak yaptıkları aldol kondenzasyonlarıdır. Örneğin; 1 mol asetaldehit ile 1 mol propanol bazik ortamda aşağıdaki bileşiklerin karışımını verir:



Bu tür kondenzasyonlara çapraz aldol kondenzasyonu denir. Bu konuda Lieben bir seri çalışma yaparak reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kuralla açıklamaya çalışmıştır. Lieben'e göre; iki karbonil bileşiği α-hidrojeni taşıyorsa ve aldol reaksiyonlarından sonra oluşan ürün karışımlarındaki ana ürün α-karbonunda en az dallanmayı içeren aldol ürünüdür [11].

İlk kez 1880'de baz katalizör kullanılarak aseton veya asetaldehit, furfural ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon Claisen Schmidt reaksiyonu olarak da bilinmektedir [12].

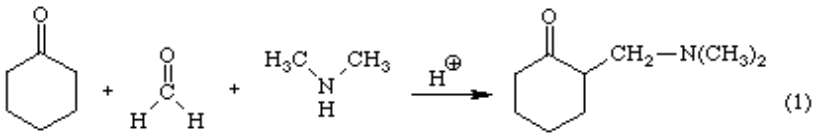
Genellikle ürünler karışımı istenmediğinden, bileşiklerden bir tanesi α-hidrojeni içermeyecek şekilde seçilir. Bu durumda çoğu kez tek ürün oluşur. α-hidrojen içermeyen bileşik olarak, formaldehit, benzaldehit, glioksal alınabilir. Çapraz aldol kondenzasyonu, aldehitlerden biri α-hidrojeni taşımadığı zaman önem kazanır. Reaksiyon tollens reaksiyonu olarak bilinir [13].



Bu reaksiyondan yararlanarak ticari önemi olan pentaeritritol üretimi yapılır.

2.5. MANNICH REAKSİYONU

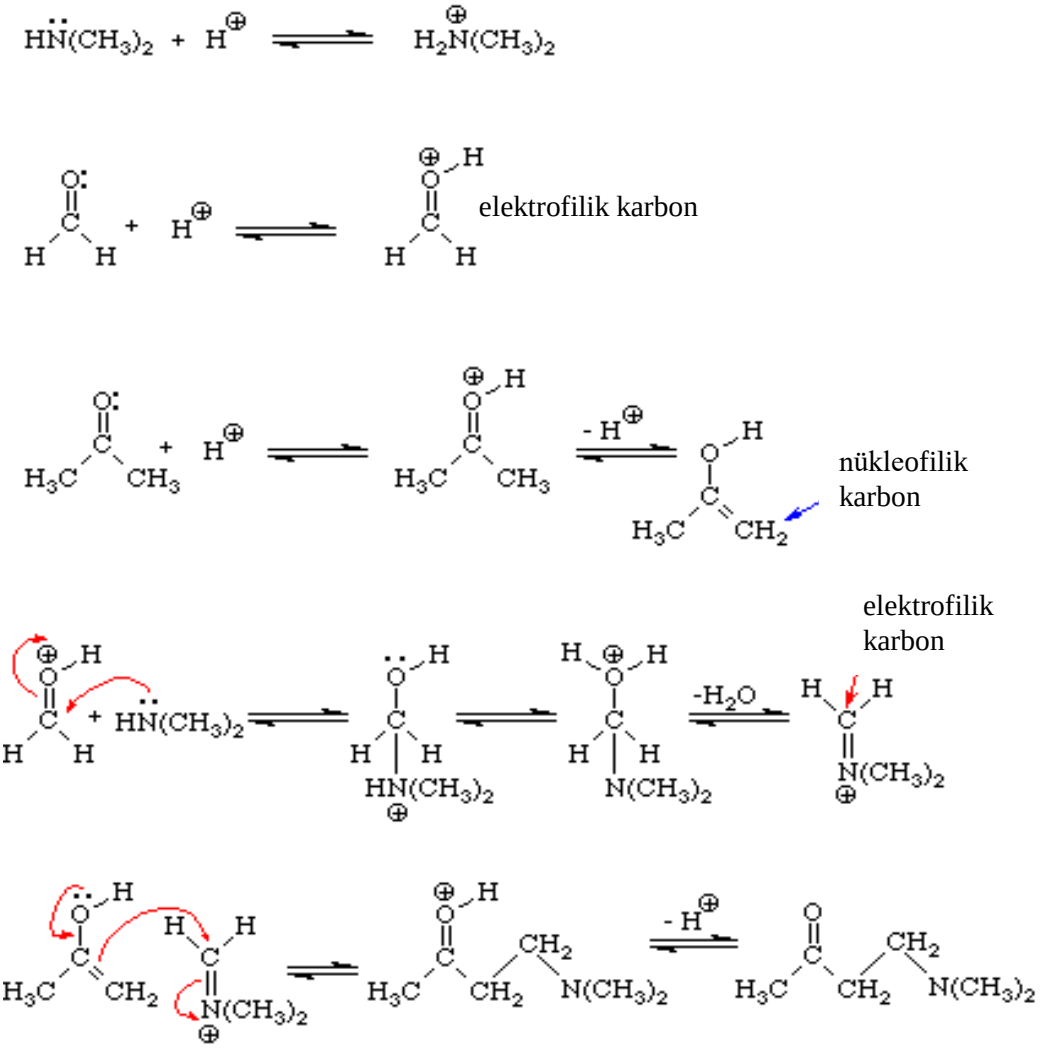
Enol yapısı oluşturabilen bileşikler formaldehitle ve birincil veya ikincil aminlerle tepkimeye girerek mannich bazı olarak adlandırılan bileşikleri meydana getirirler. Bu tepkimeye bir örnek olarak aşağıda siklohekzanon, formaldehit ve dimetilamin arasındaki tepkime verilmiştir [14].



(1)

Mannich reaksiyonu, reaktant ve uygulanan deneysel şartlara göre farklı mekanizmalar üzerinden oluşur. Nötr veya asidik ortamda meydana gelen tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir.

2.5.1. Asetonun Dimetil Amin Varlığında Formaldehit ile Mannich Reaksiyon Mekanizması



2.6. KETONİK REÇİNELER

α-hidrojeni içeren ketonlar, formaldehit ile aldol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda reaksiyona sokulursa keton-formaldehit reçineleri oluşur.

Keton reçineleri 1920 başlarından beri ticari olarak vardır. Bugüne kadar aseton, metil etil keton, siklohekzanon ve asetofenon gibi ketonların formaldehit ile kondenzasyon ürünü pratik önem kazanmıştır.

Küçük moleküllü ketonların formaldehit ile kondenzasyonunda reçineleşme tercihen iki kademede yürütülür. Reaksiyonun birinci basamağı, ekseriya suda çözünen katılma ürünlerinin elde edilmesidir ve en iyi pH=9-10'da sağlanır. Baz olarak NaOH katıldığında kolayca çözünmeyen karışık yapılı ve ekseriya renkli ürünler ele geçer.

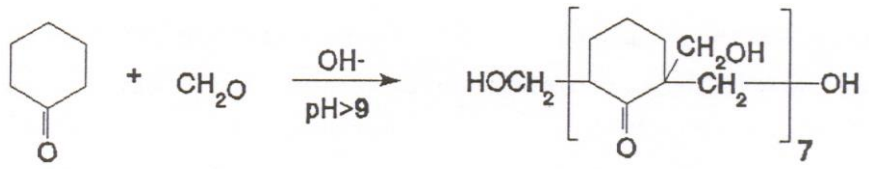
Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir. Zira yan reaksiyon olan Cannizzaro reaksiyonuyla formaldehit sürekli alkali kaybeder.

Birinci basamakta oluşan katılma ürünlerini takip eden kondenzasyon, çoğu kez zayıf alkali çözeltide sıcakta yapılır.

Yapay reçineler termoplastik ve termoset reçineleri olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler. Termoplastik reçineler ısı ile yumuşar, kolay şekil alır ve yapışır. Isı ile sertleşen reçinelerin çoğu polikondenzasyonla elde edilir. Termoset reçineler tekrar ısıtılmayla yumuşamazlar. Ketonik reçineler ise düşük molekül ağırlıklı, kolay ufalanabilir termoplastik katkılardır. Termoplastik keton reçineler, kaplama endüstrisinde, yapışkan hazırlamada katkı maddesi olarak kullanılırlar, tek başlarına kullanılmazlar. Boya, vernik, mürekkep sanayiinde, yüzey kaplamada parlaklık kazandırılması ve bağlayıcı olarak kullanılırlar.

2.6.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

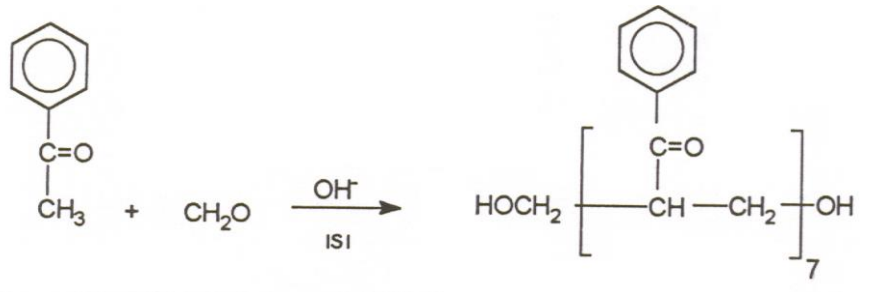
Siklohekzanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile ışık haslıklı lak reçineleri elde edilir. Siklohekzanon formaldehit reçinesi yapıştırıcı olarak kullanım alanına sahip termoplastik reçinedir.



Siklohekzanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır [15].

Otomobil sanayiinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için siklohekzanon-formaldehit reçinesinden elde edilen NCO- sonlu prepolimerler katkı maddesi olarak kullanılırlar [16].

2.6.2. Asetofenon -Formaldehit Reçinesi

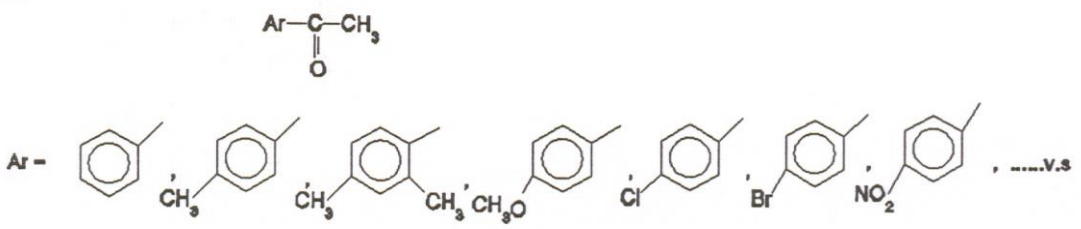


Yüksek moleküllü ketonlarla özellikle bir metilen veya metil grubu taşıyan asetofenon gibi ketonlarla ışık haslığına sahip lak reçineleri elde edilebilir. Bu reçineler bezir yağı gibi kuruyan yağlarda, oldukça az formaldehit kullanılması halinde (metilen köprüleri yerine metilol grupları) doğrudan doğruya çözünebilirler.

Özellikle sonradan hidrojene ederek açık renkli ürünler elde edilir. Böylece kuruyan yağlardaki çözünürlükleri daha iyi olur.

Asetofenon-formaldehit reçinesi, piyasada sentetik resin AP olarak bilinmektedir. Sentetik resin SK ise modifiye asetofenon formaldehit reçinesidir. Bu reçine nitroselüloz laklarının yapımı için kullanılabilir. Kağıt laklarında kullanıldığı zaman parlaklığı, ışığı geçirmesi ve sabunlaşması avantajıdır. Bu tür reçinelerde, daima zincir uçlarında ve zincir üzerinde %1-2 oranında hidroksil grupları bulunur. Genel olarak molekül ağırlıkları pek yüksek değildir. Ayrıca asetofenonun türevleriyle formaldehitin 1:1,5 keton : formaldehit mol oranında 0,5 N KOH kullanılarak 60°C'da düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon reçineleri elde edilmiştir [17].

Bu reçineler lak cila imalatında ve başka tür reçine modifikasyonlarında onların özelliklerini iyileştirmede kullanılabilir. Kullanılan bileşikler şunlardır:

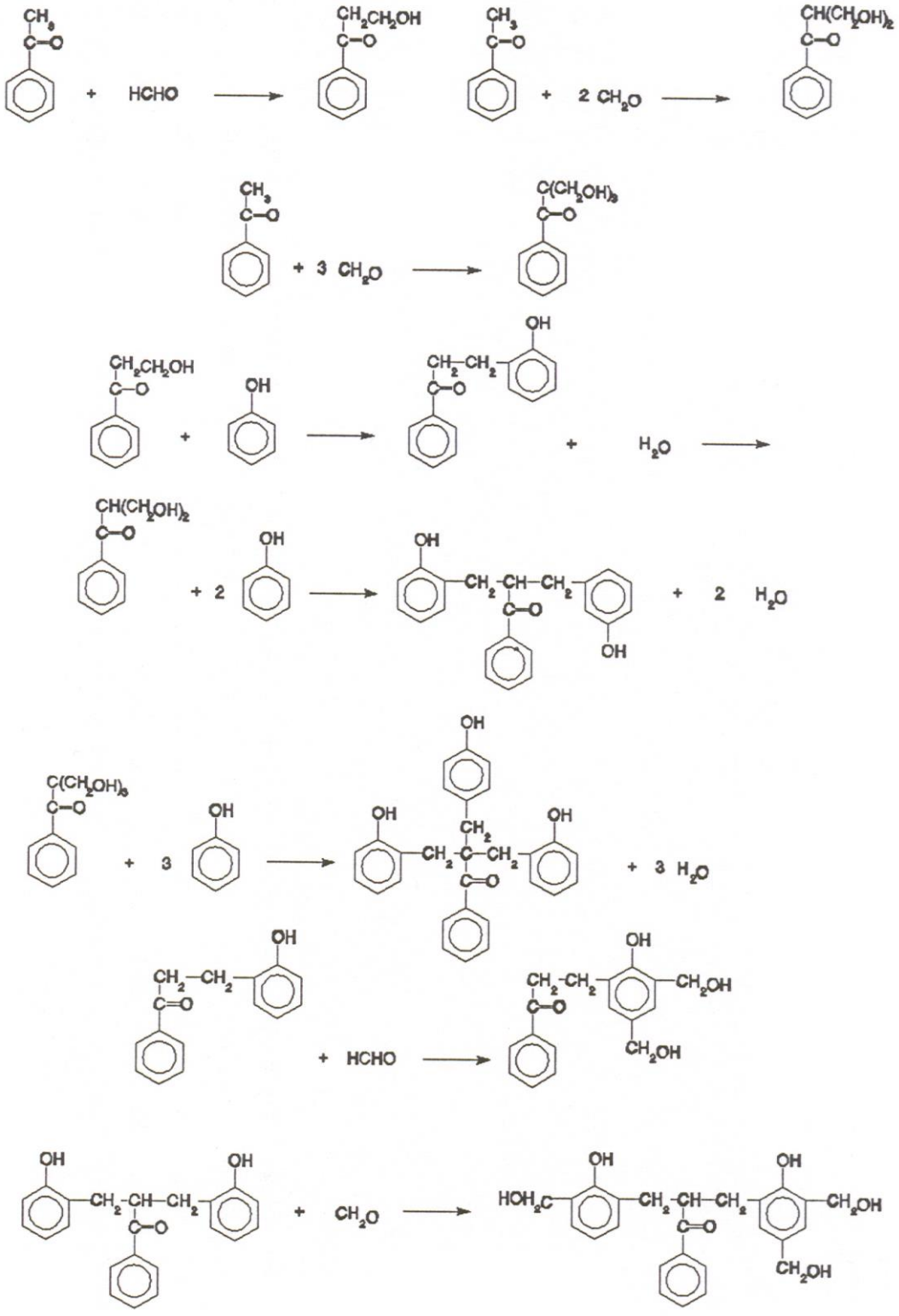


Aromatik halkaya metil grupları bağlandığında yumuşama noktalarının ve molekül ağırlıklarının düştüğü belirlenmiştir.

2.7. KETONİK REÇİNELERİN İN SİTU MODİFİKASYONLARI

Ketonik reçineler üretiminde, esas bileşikler keton ve formaldehittir. Eğer ortama formaldehit ile reaksiyon veren bileşikler katılırsa, bu bileşiğin formaldehit ile kondenzasyona girmesi sonucu metilol türü bileşiklerin oluşması söz konusu olabilir ve reaksiyon ortamında başlangıçta keton metilolleri ile karışım halinde bulunur. Reaksiyonun ileri aşamalarında bu metiloller kondenzasyona girerek kopolimer meydana gelebilir. Formaldehit ile Bisfenol A'nın reaksiyonunu göz önüne alıcak olursak; reaksiyonun başlangıcında oluşacak metiloller, hem siklohekzanon hem de bisfenol A metilolüdür. Kondenzasyon sonunda meydana gelen reçine yapısında keton ve bisfenol A moleküllerinin her ikisi de bulunmaktadır. Keton dışındaki formaldehit ile reaksiyona giren bileşiklerin miktarı ketonla kıyasla %10-20 civarında alındığı için oluşan kopolimerin ketonik reçineden farklı ve oluşan reçinenin molekül ağırlığının 1000 gibi düşük değerde olması nedeniyle kopolimer olarak adlandırılamaz. Bunun yerine reçineleşme yapı değişikliği meydana getirdiği için modifiye ketonik reçine olarak tanımlanmıştır. Karbazol ve oligokarbazoller hem siklohekzanon-formaldehit hem de asetofenon-formaldehit reçinesi üretimi sırasında, reçineleşme ortamına katılarak in situ modifikasyonu yapılmıştır.

Asetofenon-formaldehit ve siklohekzanon-formaldehit reçinesi üretimleri esnasında melamin, bisfenol-A, resorsinol, p-toluen sülfonamid, 1,4-siklohekzandion gibi bileşiklerle de modifiye edilebilmektedir [18].



Ayrıca asetofenon – formaldehit reçinesi üretim esnasında fenol ile modifiye edilerek inşaat malzemeleri ve kotroplak sanayiinde kullanılmak üzere yapıştırıcı ve bağlayıcı üretiminde kullanılabilmektedir [19]. Reçineleşme ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibi önerilebilir. Bu reaksiyon denklemlerinden asetofenonun metil grubunun sahip olduğu 3 hidrojenden de metilollerin oluştuğu anlaşılmaktadır.

Asetofenon-formaldehit reçinesi üretim esnasında p-kumil fenol (fenol-formaldehit oligomeri) ile modifiye edilerek bütadien-isopren kauçuk harmanında yanma geciktiricileri olarak kullanılmaktadır [20]. AF reçinesi p-krezol ile modifiye edildiğinde, alev geciktirici, iyi bir ısı direncine sahip molekül ağırlığı 1500'den büyük reçineler elde edilmektedir [21].

Siklohekzanon-formaldehit reçinesi, üretim esnasında MEK, MIBK, metil siklohekzanon, asetaldehit, anisaldehit, propanal, butanal, akrolein, kroton aldehit, benzaldehit ve sinnamaldehit ile modifiye edildiğinde, bağlayıcı olarak yapıştırıcı sanayiinde katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir [22].

2.8. KARBAZOL

Karbazol (Cz) 2-bifenilamin, 2-nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilen mat beyaz bir monomerdir. Alkol, benzen, toluen ve susuz asetik asitle kristallenebilir. Erime noktası 245 ºC'dir.

Uv ışığa maruz kaldığında kuvvetli floresans ve uzun floresans gösterir. Uv ışığa duyarlı fotografik levhalarının yapımında kullanılır. Suda çözünmez, kinolin, piridin, aseton, eter, benzen, asetonitrilde çözünür. Petrol eteri, klorlanmış hidrokarbonlar ve asetik asitte kısmen çözünür.

2.8.1. Karbazol–Formaldehit Reaksiyonu

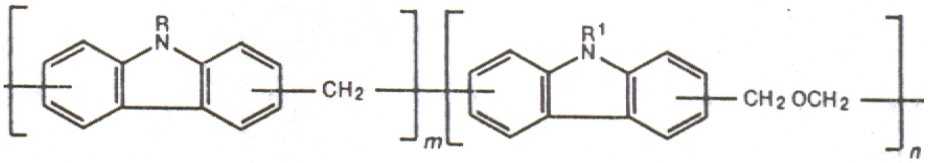
Karbazol, formaldehit ile asitli veya bazik ortamda reaksiyona girer.

2.8.1.1. Bazik Ortamda Karbazol–Formaldehit Reaksiyonu

Karbazol, formaldehitle %25'lik NH_4OH varlığında karbazolden daha yüksek reaktiviteli fakat kaynama noktası daha düşük olan N-Metilol karbazolü oluşturur. N-Metilol Karbazol daha sonra, formaldehit/keton mol oranı, ortamın sıcaklığı ve katalizörün etkisiyle %60'lık H_2SO_4 varlığında formolite bileşiğini oluşturur. Bazik ortamda yapılan çalışmalar N atomu üzerinden gerçekleşmektedir [23].

2.8.1.2. Asitli Ortamda Karbazol–Formaldehit Reaksiyonu

Karbazol-formaldehit reaksiyonu, konsantre H_2SO_4 varlığında halka üzerinden gerçekleşmektedir. Bu konuda bugüne kadar yapılmış birçok patent çalışması bulunmaktadır. P(VCz)'ün aktif olduğu konumlardan bağlanması muhtemeldir [24].



2.9. SERYUM HAKKINDA GENEL BİLGİ

Seryum (Ce), nadir toprak elementlerinin en nadir olanıdır. Seryum(III) ve Seryum (IV) değerliklidir. Seryum(III) tuzları renksiz ve dayanıklı, Seryum(IV) tuzları ise sarımsı, turuncu renkte ve kararsız yapıdadırlar. Ayrıca kolayca Seryum(III) tuzlarına indirgenirler. Yalnız Seryum(IV) oksid CeO_2 dayanıklıdır. Saf halde iken beyaz değilse de sarı veya kahve rengidir. Gaz lambası gömlekleri %1 CeO_2 ve %99 ThO_2'den yapılmıştır. Kalsiyumla ısıtıldığında Ce_2O_3'e dönüşür ve soğuk derişik HCI ile koyu kırmızı renk verir. Isıtıldığında klor açığa çıkar ve Seryum(III) klorür meydana gelir.

$$2CeO_2+8H^{+}+8Cl \rightarrow 2CeCl_3 +4H_2O + Cl_2$$

Seryum(III) hidroksit, $Ce(OH)_3$ renksiz bir bileşiktir. Seryum karbür üzerinden H_2O etkisi ile meydana gelir. Bir diğer elde şekli de klorür tuzunu alkali hidroksitle çöktürmektir. Havada yükseltgenerek sarı renkte Seryum(IV) hidroksit, $Ce(OH)_4$

verir. 600 ºC ‘ye kadar dayanıklı olup bu sıcaklıktan sonra kolayca su kaybederek CeO_2 verir.

Seryum(III) karbonat $Ce_2(CO_3)_3.5H_2O$ nitrat $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ve sülfat $Ce(SO_4)_2.8H_2O$ iyi bilinen tuzlardır. Hepsi renksizdir. Seryum tuzları nispeten az dayanıklıdır. Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve + 4 ‘tür. Seryum(IV)-Seryum(III) redoks çiftinin oldukça yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip olması, onun çok hızlı elektron transferi yapabilen oldukça kuvvetli yükseltgen bir madde olduğunu gösterir ve bu özelliklerden yararlanarak serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırlar.

$Ce^{+4}+e^{-} \rightarrow Ce^{+3}$ ‘e indirgenirken serbest kalan tek elektron bir organik madde ile kolayca serbest radikal verir ve polimerizasyon başlar.

$$Ce(IV) + HL(\text{organik madde}) \rightarrow Ce(III) + HL^{*}$$

Bu şekilde polimerizasyon çok kolay ve düşük sıcaklıklarda bile oldukça verimli olarak gerçekleşmektedir. Polimerizasyon sırasında Seryum(IV), Seryum(III)’e indirgenerek Seryum(III) veya Seryum(III)-sülfat halinde polimerizasyonu sonlandırabilmektedir. Seryum(IV) konsantrasyonu reaksiyon süresince sürekli düşmekte ve reaksiyon hızı azalmaktadır.

2.9.1. Ce(IV)-İndirgen Bileşik Sisteminin Polimer Sentezlerinde Kullanımı

Ce(IV)- indirgen bileşik redoks sisteminde; seryum tek başına veya formaldehit [25], malonik asit [26], dekstran [27], dimetilformamid, nişasta [28], pinakol [29, 30], aminler [31, 32], benzil alkol [33, 34], propan 1, 2-diol [35], 3-kloro-1-propanol [36], isopropil alkol [37], sorbitol, mannitol [38], glukoz [39], maltoz [40], tioüre [41, 42], aldehit [43], asetofenon [44], glikolik asit [45], sitrik asit [46], tiomalik asit, 2-merkaptoetanol [47], etilen glikol [48] içeren uygun indirgen bileşik karışımlarında kullanılmıştır. Burada, Ce(IV) tuzları indirgeyici grup içeren bir bileşikle redoks reaksiyonuna girerek vinil monomerlerinin radikal polimerleşmesini sağlayabilir. Indirgen bileşiğin yapısına bağlı olarak çeşitli uç gruplu polimerler elde etmek mümkündür. Seryumla indirgen bileşik arasındaki redoks reaksiyonunda polimerleşmeyi başlatan radikalin indirgen bileşik üzerinden meydana gelmesi nedeniyle, polimerin zincir uçlarında indirgen bileşiğe ait grup bulunur. Yani bir

çeşit istenen uç gruplu (fonksiyonel uç gruplu) polimer elde etmek mümkün olur. Eğer indirgen bileşik de bir polimer ise ve indirgen grup polimer zincir ucundaysa blok kopolimer sentezlenebilir. Eğer, indirgen bileşik polimer zincirinde yan grup olarak bulunuyorsa graft kopolimer elde edilebilir.

2.9.2. Ce (IV)-Organik İndirgen Bileşik Redoks Reaksiyon Mekanizması

Genel olarak Ce(IV)-organik indirgen bileşik redoks sistemi aşağıdaki gibi gösterilir. Önce, Ce(IV) ile organik bileşik arasında bir kompleks oluşur. Bu kompleksten, Ce(IV)-Ce(III)'e indirgenirken organik ligandın radikali açığa çıkar. Bu radikal polimerleşmeyi başlatır.

$$Ce(IV) + L \rightleftharpoons \underbrace{[Ce(IV)—L]}_{\text{Kompleks}}$$

$$[Ce(IV)—L] \xrightarrow{kd} \underbrace{L^{\cdot}}_{\text{Primer radikal}} + Ce(III)$$

$$L^{\cdot} + M \xrightarrow{ki} LM^{\cdot} \qquad \text{başlama}$$

$$LM^{\cdot} + nM \xrightarrow{kp} L(Mn)M^{\cdot} \qquad \text{ilerleme}$$

Seryum(IV) iyonuyla metil mekatrilatın polimerleşmesinin başlama mekanizması araştırılmış ve mekanizmanın seryum(IV) iyonuyla, kuvvetli asit ortama bağlı olduğu anyonun yapısından bağımsız olduğu bulunmuştur [49]. Asit ortamda, suyun seryum(IV) iyonu tarafından oksitlenmesiyle hidroksil iyonunun oluşumu temel reaksiyondur. Seryum sülfat kullanıldığında, bu hidroksil radikalleri polimerleşmeyi başlatır ve polimer molekülünde son gruplar olarak görülür. Seryum amonyum sülfat veya seryum sülfat ve amonyum sülfat kullanıldığında hidroksil radikalleri amonyum iyonuyla reaksiyona girer ve amonyum radikalleri oluşur. Bu radikaller, hidroksil ve amino sonlu polimer veren başlatıcılar olarak davranırlar.

Nişasta ve sellüloza bazı vinil monomerlerin graft bağlanması gerçekleştirilmiştir [50]. Aynı araştırmacılar, ilk olarak, bir elektron transferiyle seryum iyonunun

alkolleri oksitlediğini gözlemişlerdir. Sellüloz polihidrik bir alkoldür ve aşağıdaki gibi, Ce(IV) iyonlarının bir elektron transferi sağlamasıyla oksitlenmektedir.

$$R_{cell}OH + Ce(IV) \rightleftharpoons \text{Kompleks} \longrightarrow R_{cell}O^{\bullet} + Ce(III) + H^{+}$$

Bir grup Ce^{+4}- monomer kompleks oluşumunun temel işlem olduğuna inanırken, başka bir grup seryum iyonu-alkol sisteminde Ce(IV)-alkol kompleksinin bölünmesiyle serbest radikallerin oluştuğunu savunmuştur [51]. Ce(IV)-pinakol sisteminde, $(CH_3)_2COH$ serbest radikalinin başlatıcı ödevi gördüğü ve mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür.

$$\text{Pinakol} + Ce(IV) \rightleftharpoons \text{Kompleks} \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}OH + Ce(III) + H^{+}$$

Genellikle Ce(IV)-alkol redoks sisteminde, oksidasyonun ilk basamağında, başlatıcı serbest radikal oluşturulur. Akrilonitrilin, Ce(IV)-benzil alkolle başlatılmış polimerleşmesinde, polimerleşme hızının direkt olarak monomer [M], $[Ce(IV)]^{1/2}$ ve $[PhCH_2OH]$ konsantrasyonuyla değiştiği bulunmuştur ve serbest radikal oluşumu aşağıdaki gibi gösterilmiştir [33].

$$Ce(IV) + PhCH_2OH \longrightarrow Ce(III) + PhCH_2O^{\bullet} + H^{+}$$

Son yıllarda çalışılan Ce(IV)-diaseton alkolle başlatılmış, akrilonitrilin seyreltik H_2SO_4 de polimerleşmesinde, polimerleşme hızı, $[\text{diaseton alkol}]^{0.5}$ $[Ce(IV)]^{0.5}$ $[AN]^{1.5}$ ile Ce(IV)-gliserinle başlatılmış akrilonitrilin polimerleşmesinde, hızının $[AN]^{1.5}$ $[\text{gliserin}]^{0.5}$ $[Ce(IV)]^{0.5}$ ile orantılı olduğu ileri sürülmüştür [33].

Ce(IV)-propan 1,2-diol sisteminde normal sonlanma ihtimalinin olmadığı seryum(IV) iyonuyla lineer sonlanmanın meydana geldiği açıklanmıştır [35].

Seryum iyonuyla akrilonitrilin polimerleşmesinde sekonder ve tersiyer aminlerin polimerleşme hızını arttırdığı bulunmuştur [31]. Sübstitüentlerin elektron verme kabiliyetine bağlı olduğu için, seryum iyonlarıyla aminler arasında bir redoks reaksiyonunda hızlandırıcı sonuçlara neden olmuştur. Aminlerin aktiflik sırasının;

trietanolamin > trietilamin > dietanolamin > dietilamin şeklinde olduğu ve bu sonuçtan başka, polimerleşme hızının;

$R_p = K_ı [amin] [monomer] + K_c [monomer]^2$ olduğu ileri sürülmüştür.

Ce(IV)-tiomalik asit sistemi akrilamidin polimerleşmesinde kullanılmış ve asit ortamda, başlatıcı serbest radikalleri oluşturmak için bozunan sarımsı bir kompleksin oluşumu gözlenmiştir [52].

2.10. POLİ KARBAZOL

Poli (N-karbazol) koyu yeşil renkli iletken bir polimerdir. 10^{-3} M karbazolün 0,1 M tetrabutilamonyum perklorat içeren asetonitril ortamında 1.3 V'da Pt anodda elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu iletken bir film oluşur. Polipirol, politiyofen veya poliazulenin tersine bu film oldukça kırılgandır. Filmin elektriksel iletkenliği 300 ºK'de $10^{-4}<\sigma<10^{-1}$ cm^{-1} aralığındadır. Elementel analiz verilerine göre formülü $(C_{12}H_{13}N)$ $(ClO_4)_{0.45}$ şeklindedir. Filmin yapısı daha çok, düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin karışımı gibidir.

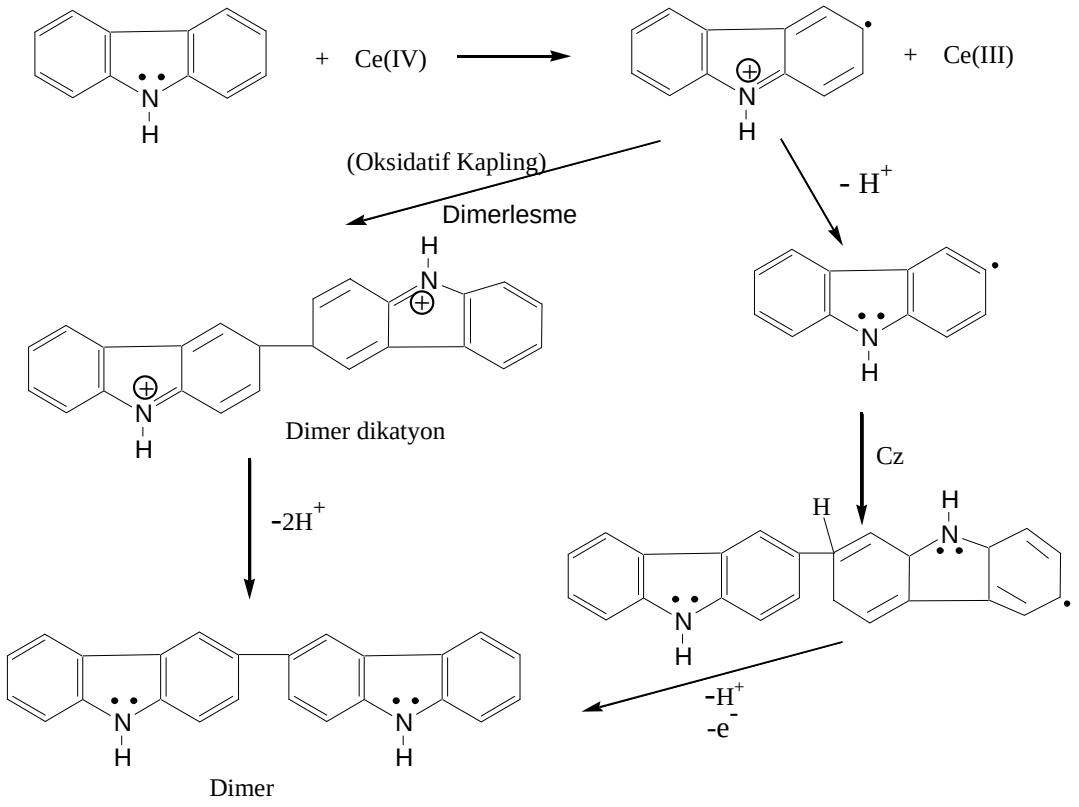
Elektrokimyasal yükseltgenme 3,3'-dikarbazil yapısının oluşmasını sağlar. 9,9' yapısı ise elektrolizin başında hidrojen iyonu konsantrasyonu yeterince olmadığı durumda olmaktadır. H_2SO_4 ilavesi 9,9' dimer oluşumunu arttırmaktadır.

Polimer oluşumu için dimerlerin yeniden oksitlenmesi gerekir. 3,3' dimerinin oksidasyon potansiyeli monomere göre daha küçük iken 9,9' dimerinin oksidasyon potansiyeli oldukça yüksektir ve daha fazla oksitlenmemektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyon dışında karbazol bilinen Grignard bileşikleri ile de polimerleştirilebilmektedir [53]. Ayrıca diiyodokarbazolde ergitilmiş iyot ortamında kimyasal olarak poli karbazol sentezlenebilmektedir [54]. Bu sistemde iyot, hem çözücü hem de yükseltgen kapling ajanı olarak işlev görmektedir [55].

2.10.1. Karbazol - Seryum(IV) Amonyum Nitrat Reaksiyonları

Karbazol halkası 3,6 pozisyonundan CAN ile oksidatif olarak katyon radikal üzerinden polimerleşir.



2.11. FLORESANS ÖZELLİKLER

Uyarılmış haldeki atom ya da molekül kararsızdır. Temel hale dönmek ister. Temel düzeye geçişte fazla enerjisinin tamamını veya bir kısmını ışık olarak atabilir. Buna Lüminesans denir. Uyarılma enerjisi kimyasal reaksiyondan alınıyorsa Kemilüminesans, elektrot tepkimesinden alınıyorsa Elektrolüminesans, fotonların absorplanmasıyla alınıyorsa Fotolüminesans olarak isimlendirilir.

Bu gözlenen lüminesansların üç şekli bulunmaktadır. Floresans, fosforesans ve ekzimer emisyonu. Ayrıca floresansın E-tipi ve P-tipi gecikmiş floresans olmak üzere iki türü daha bulunmaktadır.

Floresans: Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir.

$^1S_0 + h\upsilon_1 \longrightarrow {}^1S^*_{II}$ (uyarılma)

$^1S^*_I \longrightarrow {}^1S_0 + h\upsilon_1$ (floresans)

Fosforesans: Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa fosforesans denir.

$^1S_0 + h\upsilon_1 \longrightarrow {}^1S^*_{II}$ (uyarılma)

$^1S^*_I \longrightarrow {}^3T^*$ (sistemler arası geçiş)

$^3T^* \longrightarrow {}^1S_0 + h\upsilon_3$ (fosforesans)

Floresans olayı, sistemi uyaran ışıma ortadan kalkınca 10^{-6} veya 10^{-10} saniye kadar sürerken, fosforesans 10^{-6}-10^{-10} saniye kadar devam eder.

Ekzimer Emisyonu: Derişik bir çözeltide uyarılmış singlet molekül ile temel haldeki bir molekülün çarpışması sonucu uyarılmış bir dimer (ekzimer) oluşabilir. Lüminesans bu uyarılmış dimerden kaynaklanıyorsa, bu olaya Ekzimer Emisyonu denir. Bu olayda yayılan ışığın dalga boyu floresans dalga boylarından daha uzundur.

$^1S_0 + h\upsilon_1 \longrightarrow {}^1S^*$ (uyarılma)

$^1S^* + {}^1S_0 \longrightarrow {}^1S^*_2$ (ekzimer oluşumu)

$^1S^*_2 \longrightarrow {}^1S_0 + {}^1S_0 + h\upsilon_4$ (ekzimer emisyonu)

Floresansı arttıran etkiler: Düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon, halka sayısının artması.

Son yıllarda polimerin fotofiziksel özellikleri hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Bu polimerler içerisinde PVCz en çok çalışılan polimerdir. Aromatik grupların bağlı olduğu vinil polimerleri çözelti halde [56, 57] ve katı halde [58, 59] ekzimer floresans sergilemektedir. PVCz'un ilk ekzimer floresansı Klöpffer tarafından rapor edilmiştir [59], ve bir çok bilim adamı bu polimerin sıradışı floresans davranışını açıklamak için çalışmalar yapmışlardır. PVCz'un çözelti ve katı haldeki floresans spektrumu geniştir ve belirli bir yapısı yoktur.

Daha sonraki çalışmalar [57-62] PVCz'un floresans spektrumunun 380 ve 420 nm'ler olmak üzere iki bileşenden meydana geldiğini göstermiştir. 380 nm'deki emisyon normal karbazol emisyonudur, 420 nm'deki emisyon ise intra-zincir ekzimerden kaynaklanmaktadır. Itaya ve arkadaşları [63] karbazol gruplarının çakışmasıyla ekzimer oluştuğunu destekleyen çeşitli çalışmalar yaptılar ve iki tür ekzimer, yüksek ve düşük enerjili, olabileceğini savundular.

Bu çalışmaların bulguları son yıllardaki ekzimer oluşumun kinetiği ile ilgili çalışmalarla desteklenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda yüksek enerjili ekzimerin uyarılmadan hemen sonra oluştuğu, düşük enerjili ekzimerin ise daha sonra direk olarak ya da yüksek enerjili ekzimerlerin dönüşmesi ile oluştuğu bulundu [64].

Johnson, floresans spektrumun molekül ağırlığına bağlı olduğunu göstermiştir [57]. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça floresans kaybolmaktadır. Bunun sebebi, iki triplet uyarılmış molekülün tesadüfen karşılaşma olasılığının artmasından dolayıdır, çünkü bu tür uyarılmış moleküller birbirlerinin floresans özelliklerini yok ederler [65, 66].

PVCz floresans spektrumu polimerin taktisitesinden de etkilenmektedir. Itaya ve arkadaşları [63], sindiyotaktikçe zengin olan polimerin daha fazla yüksek enerjili ekzimer oluşturduğunu bulmuştur. Daha sonra bu Ledwith [67] ve arkadaşları tarafından da doğrulanmıştır.

PVCz'un floresansı bazı temel haldeki moleküller tarafından azaltılmaktadır (DMTF) [63, 68, 69]. Alternatif ve random kopolimerlerin floresans özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Ttoyo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda NVCz'un (1:1) fumaronitril, dietilfumarat ve dietilmaleat ile yapmış olduğu kopolimerlerde ekzimer emisyonu gözlenmemiş ancak random kopolimerlerde ekzimer emisyonun oluşması için kritik NVCz uzunluğunun gerekli olduğu tespit edilmiştir [70].

Çeşitli karbazol içeren polimerlerin ve kopolimerlerin floresans özellikleri, PVCz'un floresans özelliklerinin daha iyi anlaşılması ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çalışılmıştır.

Karbazol halkasına halojen sübstitüentler eklenmesi, PVCz'un emisyon özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Çözelti halde $PVCzX_2$ (X = Cl, Br, I) 77 ºK'de

MeTHF içersinde fosforesans gözlenmiştir ancak oda koşullarında gözlenmemiştir. Katı film halde ise 420 ve 380 nm'lerde PVCz'un floresansına çok benzer ekzimer floresans gözlenmiştir [62, 71].

Diğer bir yaklaşım da, esnek bileşenlerin karbazol ve polimer zinciri arasına sokulmasıdır. Örnek olarak poli(2-(N-Karbazil)-etil vinil eter)de olduğu gibi polimer(-O-CH_2CH_2-N---) fonksiyonu ile ana zincire bağlandığında, oluşan polimer [63] 360 nm ve 380 nm'de floresans bandlarına sahiptir.

2.12. FOTOİLETKENLİK

PVCz'un fotoiletkenliğinin keşfi ile birlikte fotoelektriksel olarak aktif materyallerin gelişimi hızlanmıştır ve sonuç olarak bu tür materyallerin ticari kullanımını da arttırmıştır. PVCz organik, polimerik fotoiletkendir. Fakat karanlıkta etkili bir yalıtkandır. UV ışığa maruz kaldığında iletken hale gelmektedir yani pozitif yüklerin ve boşlukların(hole) taşınmasını destekler.

Polimerin yapısına ışığa duyarlı boyaların ya da elektron alıcı maddelerin katılmasıyla iletkenlik görünür ve yakın IR alana kaydırılabilir. Fotoiletkenlik, radyasyon absorbsiyonu sonucu malzeme boyunca elektroda taşınımın olmasını sağlayacak serbest yük taşıyıcıların (elektron-hole) oluşturulması esasına dayanır. Bu yük taşıyıcıların oluşturulması ve hareketi uygulanan elektrik alana bağlıdır.

Dopantların mevcudiyedi fotoiletkenliği arttırır, genellikle bunlar elektron alıcıdır. Bunların en önemlisi 2,4,7-trinitrofluoren (TNF) 'dir. PVCz: TNF sistemi fotoreceiver olarak elektrofotoğrafide pratik öneme sahiptir.

Yalnız hole ile fotoiletken hale gelen doplanmış PVCz aksine PVCz: TNF kompleksinde fotoiletkenlik hem hole hem de elektronlar ile sağlanmaktadır, bu amipolar olarak adlandırılmaktadır.

Elektron alıcı boyalar iletken olarak kullanılırlar. En çok kullanılanlar siyanin, metin ve azo boyalarıdır. NVCz polikarbonatların ve azo boyalarının moleküller arası yük transfer komplekslerinin foto iletkenliği ile yüksek fotoakım elde edilmektedir.

PVCz'un çeşitli kopolimerlerinin de fotoiletkenliği incelenmiştir. Polimerin floresans spektrumları fotoiletkenlik hakkında fikir vermektedir. Bu nedenle kopolimerin bileşimi ile fotoiletkenliği arasındaki bağıntı florimetrik yöntemle incelenmiş ve blok kopolimerlerin, alternatif kopolimerlere göre daha yüksek fotoiletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Poli(N- metil-3-hidroksimetil karbazil akrilat-ko-akriloil-3-hidroksipropil 3,5 dinitrobenzoatin): TNF kompleksinin fotoiletkenliği PVCz : TNF kompleksi ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kopolimer için PVCz'e göre daha az fotoiletkenlik gözlenmesine rağmen IR bölgesinde iletkenliğe sahip olması, IR sensörü olarak kullanılma olasılığını arttırmaktadır.

NVCz'ün iyi fotoiletkenliği iyi ince filmlerin hazırlanmasıyla ilgilidir. Son yıllarda film hazırlamak için yeni ve kuru metodlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri plazma – CVD metodudur. Fakat tüm parametrelerin kontrolü nedeniyle uygulanması zordur.

2.13. FOTOİLETKEN MALZEMELER

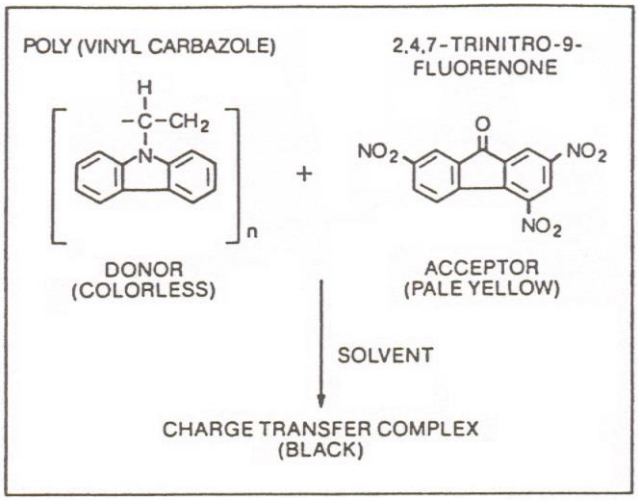
Xerografide değişik tipte fotoiletken malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında sülfür veya selenyum, selenyum alaşımları (örn. Se-As), çinkosit, kadminyum veya çinkosülfit yer almaktadır. Sayılan anorganik fotoiletken maddeler dışında bazı organik maddeler de ışık etkisiyle elektriksel iletkenlik göstermektedir. Organik polimerik fotoiletkenlerin elektrofotografik bellek sistemleri ile fotovoltaik hücreler gibi teknik proseslerdeki kullanımları önem kazanmıştır.

Fotoiletken polimerler anorganik malzemelerle kıyaslandıklarında pekçok üstünlüğe sahiptirler:

⇒ ışığa aşırı duyarlı fotoiletken polimerler üretilebilmektedir,
⇒ As, Se gibi anorganik kıyas malzemelerine oranla daha az zehirliliğe sahiptirler,
⇒ kolayca ince dielektrik filmleri haline getirilebilirler,
⇒ absorpsiyon özellikleri (fotoaktif dalgaboyu bölgesinin spektral durumu değişik senzibilizatörlerle belirlenebilir.

Fotoiletken organik maddeler arasında ftalosiyaninler, azo pigmentleri, perilen pigmentleri ve poli(N-vinilkarbazol)-trinitrofluorenon karışımları bulunmaktadır.

Fotoiletken organik maddeler arasında en yoğun araştırılan madde serbest radikal polimerizasyonuyla elde edilen poli(N-vinilkarbazol)'dür. PVCz yalnızca UV-bölgede fotoiletkenlik göstermektedir. PVCz'ü görünür bölgede fotoiletken hale getirmek için çalışmalar yapılmış, Hoegl ve Lardon'un araştırma grupları dopant maddeler kullanarak fotosenzibiliteyi yükseltmişlerdir [72, 73]. Bunlardan ilk ticari organik fotoiletken, PVCz ile trinitrofluorenonun oluşturduğu yük transferi üzerinde temellenmektedir [74].



Karbazolde 4 eVolan bağ aralığı yük transfer etkileşimiyle azaltılarak teknik kullanıma uygun hale getirilmiştir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Formaldehit	: J. T. Baker % 37 'lik sulu çözeltisi
Asetofenon	: Merck
Siklohekzanon	: Fluka Chemika
Siklohekzan	: Merck
Karbazol	: Merck
KOH	: Fluka Chemika
NaOH	: Fluka Chemika
Seryum Amonyum Nitrat (CAN)	: Merck
Asetonitril	: Merck

3.2. KULLANILAN TEKNİKLER VE ALETLER

3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi

Ürünlerin FT-IR spektrumları, KBr disk kullanılarak, Jasco FT-IR-5300 model cihazda kaydedilmiştir.

3.2.2. DSC Termogramları

DSC termogramları için Perkin-Elmer DSC-6 cihazı kullanılmıştır. Isıtma, azot atmosferi altında, 10 ˚C/ dakika hızla gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Elektriksel İletkenlik

Ürünlerin elektriksel iletkenliklerinin ölçümü için 10 ton basınç kullanılarak ince peletler hazırlanmıştır. Tipik örnek büyüklükleri 13 mm'dir ve kalınlıklar 0.30 mm ve 0.80 mm'dir. İletkenlik ölçümleri Dört Prob Tekniği (Four Probe Technique) kullanılarak aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır :

$$\sigma = V^{-1} * I (\ln 2 / \pi\, dn)$$

V, volt cinsinden potansiyel ; I amper cinsinden akım ; dn ise örneğin cm cinsinden kalınlığıdır.

3.2.4. UV-Vis Spektrofotometresi

Polimerlerin UV-Visible spektrumları, Shimadzu 164 A Spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

3.2.5. NMR Spektrofotometresi

Ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumları, İ. T. Ü. ' de, Bruker (250 MHz) cihazda, DMSO-d_6 kullanılarak alınmıştır.

3.2.6. Floresans Spektrofotometresi

Polimerlerin floresans spektrumları, Perkin Elmer LS 50 Spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

3.3. KARBAZOL OLİGOMERLERİ SENTEZİ

0,74 gr CAN 25 ml su içerisinde çözülür. 0,26 gr karbazol 75 ml asetonitril içerisinde çözülür. Hazırlanan iki çözelti birleştirilerek 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Başlangıçta açık yeşil renkli olan karışım 1 saat sonunda koyu yeşil renkli tetrameri oluşturur.

3.4. FLORESANS ÖZELLİKLİ KETONİK REÇİNELER SENTEZİ

3.4.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

2,5 ml formalin, 8 ml siklohekzanon, 2,5 ml siklohekzandan oluşan karışım 100 ml'lik 3 boyunlu balona konulur. 60 ^{o}C 'a kadar ısıtılan mekanik karıştırıcılı sisteme % 20'lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 ^{o}C olduğunda riflax görülür. Sıcaklık 70-80 ^{o}C iken içerisine 3,64 ml %20' lik NaOH çözeltisi katılmış olan 10 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır pH(10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 ^{o}C'da, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Açık sarı renkli macun kıvamındaki reçine etüvde yarım saat 105 ^{o}C'da tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120 ^{o}C'da 4-5 saat kurutulur. Sonunda sarı renkli katı reçine ele geçirildi.

3.4.2. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi

17 ml asetofenon, 22 ml formalin 250 ml'lik üç boyunlu balona konur. Sistem su banyosunda sıcaklık 85-90 ^{o}C'a gelene kadar tutulur. Bu arada 4 gr KOH çok az suda çözülerek süt görünümlü çözeltiye sekiz saat boyunca pH kontrolü yapılarak damla damla ilave edilir(pH=10). Sıcaklık 90 ^{o}C'a gelince balon ısıtmaya geçilir ve sistem 95 ^{o}C'da yüksek devirde karıştırılır. İlk 8 saat sonunda sisteme 2,5 gr çok az suda çözünmüş KOH, ortama 7 saat boyunca damla damla ilave edilir. Bu süre sonunda reaksiyon kabında üst kısımda bulunan su fazı dekante edilir. Reçine kısmı ise asetofenon kokusu kalmayana kadar 6-7 kez sıcak su ile yıkanır. Etüvde 105 ^{o}C'da 1 saat kurutulan reçine vakum etüvünde 120 ^{o}C'da 4 saat kurutulur. Açık renkli katı reçine ele geçer.

3.4.3. Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit Reçinesi C-(Cz)$_4$-F

2,5 ml formalin, 8 ml siklohekzanon, 2,5 ml siklohekzan ve deney 3.3 'te elde edilen yeni sentezlenmiş, oligo karbazol çözeltisi 100 ml'lik 3 boyunlu balona konulur. 60 ^{o}C 'a kadar ısıtılan mekanik karıştırıcılı sisteme % 20'lik NaOH çözeltisinden üç kez

0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 ^{o}C olduğunda riflax görülür. Sıcaklık 70-80 ^{o}C iken içerisine 3,64 ml %20' lik NaOH çözeltisi katılmış olan 10 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır pH(10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 ^{o}C'da, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon 5-6 saat sonunda tamamlanır. Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Sarı renkli macun kıvamındaki reçine etüvde yarım saat 105 ^{o}C'da tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120 ^{o}C'da 4-5 saat kurutulur. Siyaha yakın, kahve renkli katı reçine ele geçer.

3.4.4. Asetonitril Ortamında Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi (C-Cz-F)

a) 22 ml formalin, 26 ml siklohekzanon, 10 ml siklohekzandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur. 5,5 gr karbazol 35 ml asetonitril içerisinde çözülür ve elde edilen çözelti, üç boyunlu balon içerisine ilave edilir. Sıcaklık 60 ^{o}C olana kadar karıştırılan sisteme % 20'lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 ^{o}C olduğunda riflax görülür. Sıcaklık 70-80 ^{o}C iken içerisine 3,64 ml %20' lik NaOH çözeltisi katılmış olan 10 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır pH(10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 ^{o}C'da, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon 5-6 saat sonunda tamamlanır. Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Açık sarı renkli macun kıvamındaki reçine etüvde yarım saat 105 ^{o}C'da tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120 ^{o}C'da 4-5 saat kurutulur. Sonunda açık kahve renkli katı reçine ele geçer.

b) 8 ml formalin, 26 ml siklohekzanon, 10 ml siklohekzandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur. 5,5 gr karbazol 35 ml asetonitril içerisinde çözülür ve elde edilen çözelti, üç boyunlu balon içerisine ilave edilir. Sıcaklık 60 ^{o}C olana kadar karıştırılan sisteme % 20'lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 ^{o}C olduğunda riflax görülür. Sıcaklık 70-80 ^{o}C iken içerisine 3,64 ml %20' lik NaOH çözeltisi katılmış olan balona damla damla, otuz dakikada katılır pH(10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 ^{o}C'da, pH=10-11'de tutulur. 16 saat sonra reaksiyon sonlandırılır. Üstteki faz dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez

kaynar su ile yıkanır. Hardal renkli macun kıvamındaki reçine etüvde yarım saat 105 ^{o}C'da tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120 ^{o}C'da 4-5 saat kurutulur. Sonunda açık kahve renkli katı reçine ele geçer.

3.4.5. Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi (Cz-CF-Cz)

30 ml formalin, 26 ml siklohekzanon, 10 ml siklohekzan ve 10 gr karbazol 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur. Sıcaklık 60 ^{o}C olana kadar karıştırılan sisteme % 20'lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 ^{o}C olduğunda riflax görülür. Sıcaklık 70-80 ^{o}C iken içerisine 3,64 ml %20' lik NaOH çözeltisi katılmış olan 10 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır pH(10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 ^{o}C'da, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon 5-6 saat sonunda tamamlanır. Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Sarı renkli macun kıvamındaki reçine etüvde yarım saat 105 ^{o}C'da tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120 ^{o}C'da 4-5 saat kurutulur. Sonunda açık kahve renkli katı reçine ele geçer.

3.4.6. Siklohekzanon-Polikarbazol-Formaldehit Reçinesi (C-PCz-F)

0,74 gr CAN 25 ml su içerisinde çözülür. 1,26 gr karbazol 75 ml asetonitril içerisinde çözülür. Hazırlanan iki çözelti birleştirilerek 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Başlangıçta açık yeşil renkli olan karışım, 1 saat sonunda siyah-yeşil renkli çözelti oluşturur ve bir miktar polikarbazol çökeltisi görülür. Bu karışımın tamamı, 2,5 ml formalin, 8 ml siklohekzanon ve 2,5 ml siklohekzan 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur. 60 ^{o}C 'a kadar ısıtılan mekanik karıştırıcılı sisteme % 20'lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 ^{o}C olduğunda riflax görülür. Sıcaklık 70-80 ^{o}C iken içerisine 3,64 ml %20' lik NaOH çözeltisi katılmış olan 10 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır pH(10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 ^{o}C'da, pH=10-11'de tutulur. Reaksiyon 5-6 saat sonunda tamamlanır. Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Sarı renkli macun kıvamındaki reçine etüvde yarım saat 105 ^{o}C'da tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120^{o}C'da 4-5 saat kurutulur.Koyu kahve renkli katı reçine ele geçer.

3.5. ASETOFENON-FORMALDEHİT REÇİNESİNİN İN SİTÜ MODİFİKASYONLARI

3.5.1. Asetofenon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi (A-Cz-F)

17 ml asetofenon, 22 ml formalin ve 3,9 gr karbazol 250 ml'lik üç boyunlu balona konur. Sistem yağ banyosunda sıcaklık 85-90 ºC'a gelene kadar tutulur. Bu arada 4 gr KOH çok az suda çözülerek süt görünümlü çözeltiye sekiz saat boyunca pH kontrolü yapılarak damla damla ilave edilir(pH=10). Sistem 95 ºC'da yüksek devirde karıştırılır. İlk 8 saat sonunda sisteme 2,5 gr çok az suda çözünmüş KOH 7 saat boyunca damla damla ilave edilir. Bu süre sonunda reaksiyon kabında üst kısımda bulunan su fazı dekante edilir. Reçine kısmı ise asetofenon kokusu kalmayana kadar 6-7 kez sıcak su ile yıkanır. Etüvde 105 ºC'da 1 saat kurutulan reçine vakum etüvünde 140 ºC'da 4 saat kurutulur. Koyu renkli katı reçine ele geçer.

3.5.2. Karbazol-Asetofenon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi (Cz –AF-Cz)

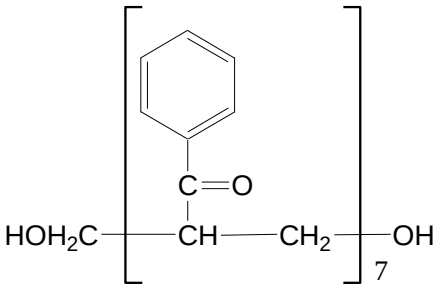
17 ml asetofenon, 22 ml formalin ve 8 gr karbazol 250 ml'lik üç boyunlu balona konur. Sistem yağ banyosunda sıcaklık 85-90 ºC'a gelene kadar tutulur. Bu arada 4 gr KOH çok az suda çözülerek süt görünümlü çözeltiye sekiz saat boyunca pH kontrolü yapılarak damla damla ilave edilir(pH=10). Sistem 95 ºC'da yüksek devirde karıştırılır. İlk 8 saat sonunda sisteme 2,5 gr çok az suda çözünmüş KOH 7 saat boyunca damla damla ilave edilir. Bu süre sonunda reaksiyon kabında üst kısımda bulunan su fazı dekante edilir. Reçine kısmı ise asetofenon kokusu kalmayana kadar 6-7 kez sıcak su ile yıkanır. Etüvde 105 ºC'da 1 saat kurutulan reçine vakum etüvünde 140 ºC'da 4 saat kurutulur. Koyu renkli katı reçine ele geçer.

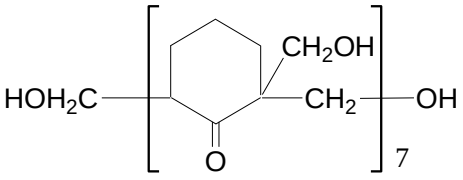
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. KETON-FORMALDEHİT REÇİNELERİ

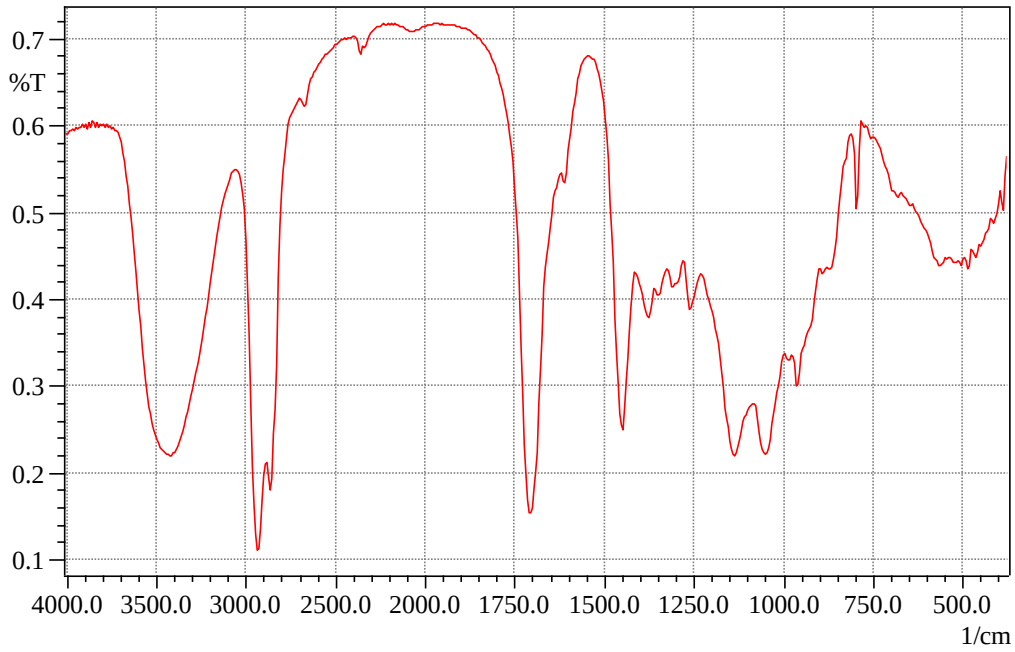
Ketonik reçinelerden siklohekzanon formaldehit reçinesi ve asetofenon formaldehit reçinesi, üretimleri esnasında formaldehitle kondenzasyon verebilecek bileşikler katılarak modifiye edilmiştir [18]. Bu reçineler yarı iletken, floresans özelliğe sahiptirler. Diğer yandan üretildikten sonra da içerdikleri hidroksil ve karbonil grubunun üzerinden çeşitli kimyasal reaksiyonlarla modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretim anında modifikasyon için kullanılan bileşikler karbazoller ve oligokarbazollerdir. Modifiye edilmiş reçinelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri modifiye edilmemiş reçinelerle karşılaştırılmıştır.

Siklohekzanon-formaldehit ve asetofenon formaldehit reçineleri ticari olarak üretilen reçinelerdir. Kimyasal yapısı hakkında daha önce çeşitli çalışmalar yapılmış ve bu reçineler karakterize edilmiştir. Reçinelerin ileri sürülen yapısı aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

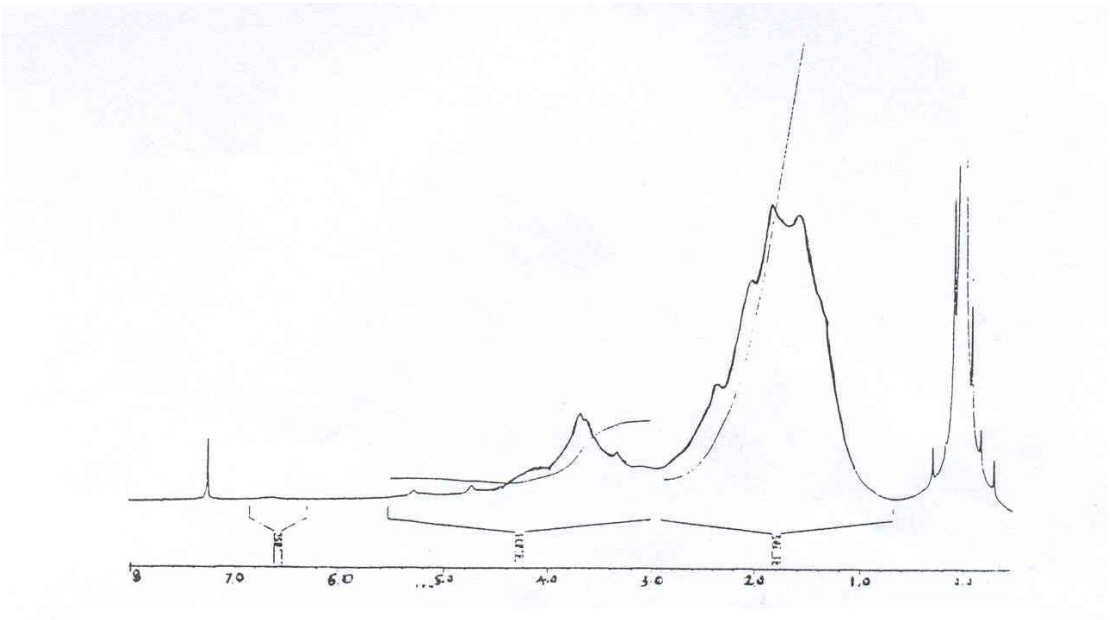




Bu yapı spektroskopik yöntemlerle ortaya konulabilir. CF ve AF reçinelerinin spektroskopik özelliklerini esas almak amacıyla FTIR ve ^{1}H-NMR spektrumları alınmıştır. CF reçinesine ait FTIR spektrumu şekil 4.1 ‘de görüldüğü gibi 3450 cm^{-1} ‘de geniş OH piki, 1700 cm^{-1}’de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1}’de –CH_2 grubu pikleri tesbit edilmiştir.



Şekil 4.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu



Şekil 4.2. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu

Reçinenin içerdiği ve vakum etüvünde kurutma ile de giderilemeyen % 2-3 civarındaki nemin etkisi de 3450 cm^{-1}'deki OH pikinde görülmektedir.

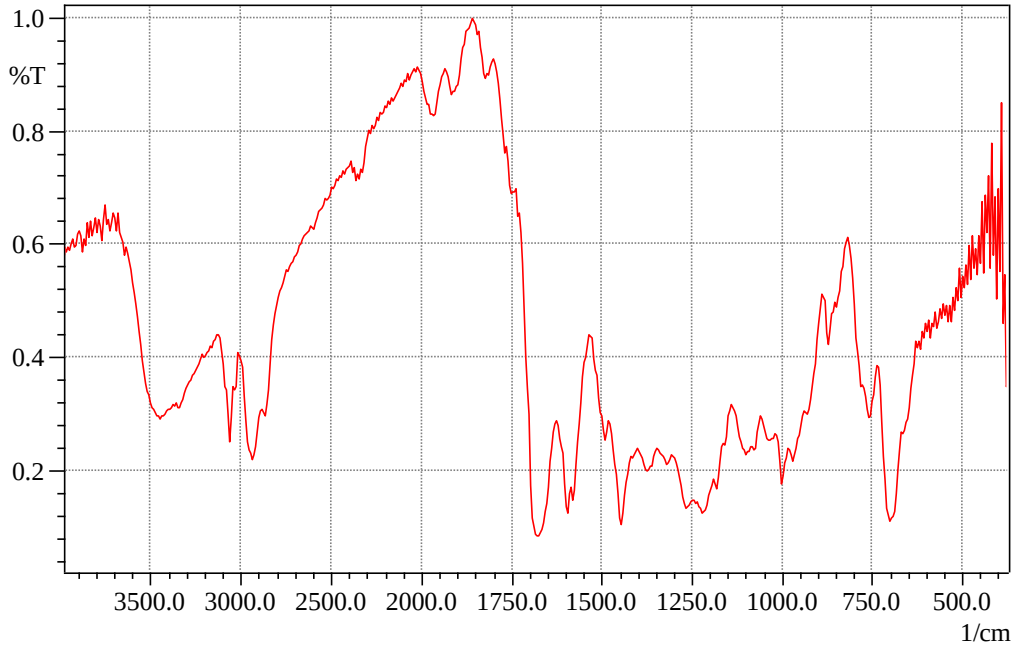
Aynı şekilde AF reçinesinin de FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.3) 3450 cm^{-1} 'de geniş bir OH piki, 3050 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 1680 cm^{-1} 'de aromatik karbonil, 1600 cm^{-1} 'de aromatik C-C gerilmesi ve 700 cm^{-1} 'de aromatik C-H eğilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.

NMR spektrumları incelendiği zaman her iki reçineye ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. CF reçinesinin NMR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. Buna göre halkadaki $–CH_2$ ve –CH grubuna ait protonlar 1,2 ile 2,3 ppm arasında, metilol grubu protonları 3,2-4,2 ppm arasında görülmektedir. Şekil 4.4 'de AF reçinesinin ^1H-NMR spektrumunda 1,7-2,6 ppm'deki geniş pikler karbonil grubuna komşu –CH'a ait protonlara, 3-3,5 ppm arasındaki pikler metilen köprüsüne ait $-CH_2$ protonlarına ve 3,7-4,9 ppm aralığında $-CH_2OH$ grubuna ait protonlara, 7,0-8,2 ppm aralığındaki pikler aromatik halka protonlarına aittir.

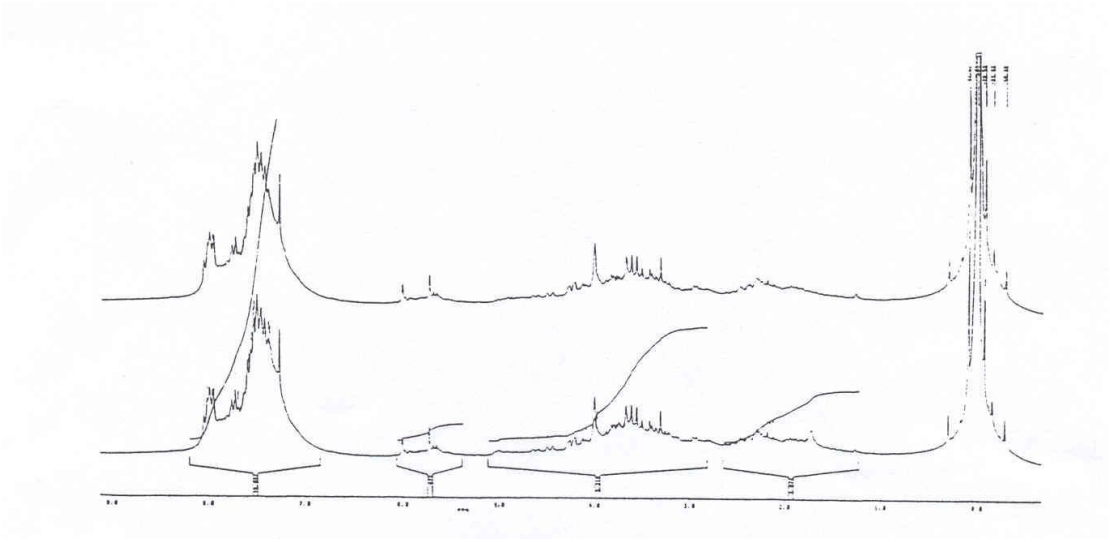
CF ve AF reçinelerinin yumuşama noktası (erime noktası), çözünürlük, hidroksil sayısı gibi özellikleri mukayese amacıyla tespit edilmiştir. Modifiye reçinelerin özellikleri incelenirken referans olarak bu değerler kullanılmıştır.

4.2. ÜRETİM ESNASINDA (İN SİTÜ) MODİFİYE EDİLMİŞ KETONİK REÇİNELER

Ketonik reçinelerin elde edildiği ortamda (pH=8-11) formaldehit ile reaksiyon veren veya reçine oluşturan bileşikler, ketonik reçinenin üretildiği ortama katılırsa, bu bileşikler de reçineye bağlanabilir. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda gerçekten de ortama katılan bileşiğin ketonik reçineye bağlandığı kanıtlanmıştır. Ortama katılan modifiye edici bileşiğin formaldehitle reaksiyon hızı, kullanılan ketona yakınsa reçineleşmenin başında, daha hızlı olduğu durumlarda, ketonik reçine oluşumu başladıktan belli bir süre sonra ortama katılır. Karbazol ve oligokarbazoller hem siklohekzanon-formaldehit hem de asetofenon-formaldehit reçinesi üretimi sırasında, belli bir süre sonra reçineleşme ortamına katılmıştır.

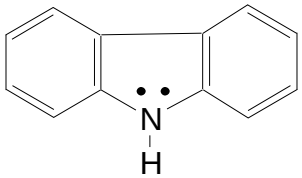


Şekil 4.3. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu



Şekil 4.4. Asetofenon-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu

4.2.1. Karbazollerle İn Sitü Modifiye Reçineler



CF reçinesi üretim esnasında karbazol ile üç farklı şekilde modifiye edilmiştir:

a)Karbazol, asetonitril içersinde çözülerek bir reçine bloğuna bir karbazol halkası bağlanacak şekilde eklenmiştir. Keton/formaldehit mol oranı 1/1.6, karbazol/reçine mol oranı 1/1 olarak alınmıştır.

b)Karbazol, asetonitril içersinde çözülerek birinci deneyden farklı olarak keton/formaldehit mol oranı 2.5/1, karbazol/reçine mol oranı 1/1 olarak alınmıştır.

c)Karbazol, asetonitril içersinde çözülmeden siklohekzanon-formaldehit-siklohekzan karışımına reaksiyon başlangıcında direkt olarak ilave edilmiştir. Keton/formaldehit mol oranı 1/1.8, karbazol/reçine mol oranı 2/1 olarak alınmıştır.

AF reçinesi üretimi esnasında, karbazol ortama doğrudan ilave edilerek iki farklı şekilde modifiye edilmiştir: (Her iki modifikasyonda da keton/formaldehit mol oranı 1/2 olarak alınmıştır.)

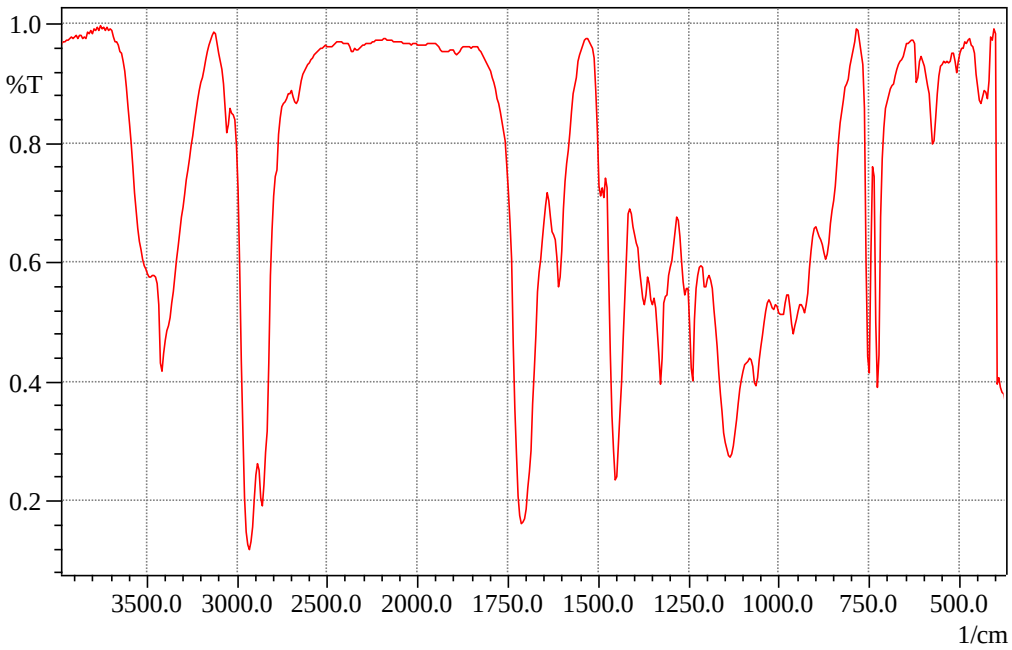
a)Reçine/karbazol mol oranı 1/1 olacak şekilde alınmıştır.

b)Reçine/karbazol mol oranı 1/2 olacak şekilde alınmıştır.

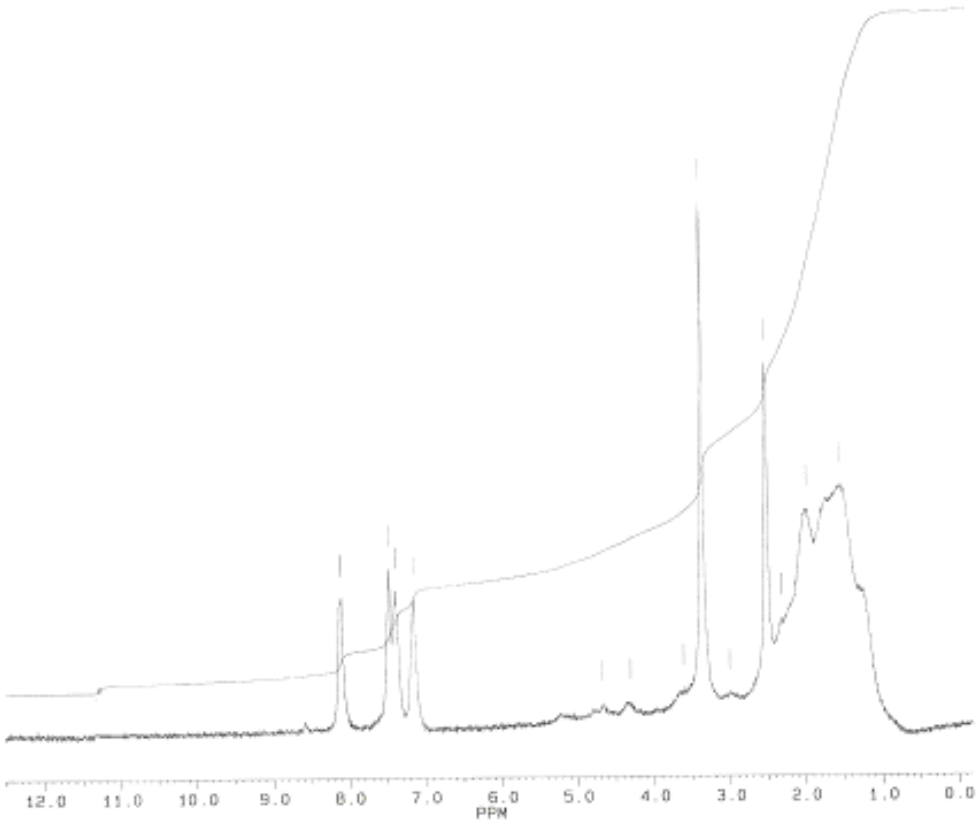
CF ve AF reçinelerinin fiziksel özellik tablosu Tablo A.1'de verilmiştir.

4.2.1.1. Siklohekzanon- Karbazol-Formaldehit Reçinesi (C-Cz-F)

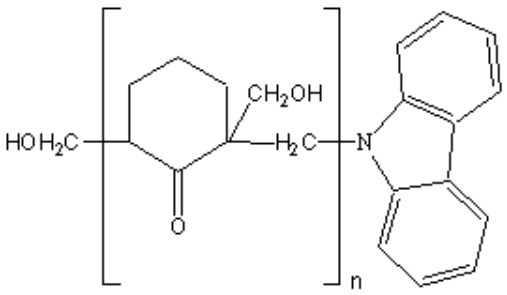
a) Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit reçinesinin (C-Cz-F) önerilen yapısı aşağıdaki gibidir ve FTIR spektrumu Şekil 4.5 'de, ^{1}H-NMR spektrumu ise Şekil 4.6 'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu



Şekil 4.6. Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu



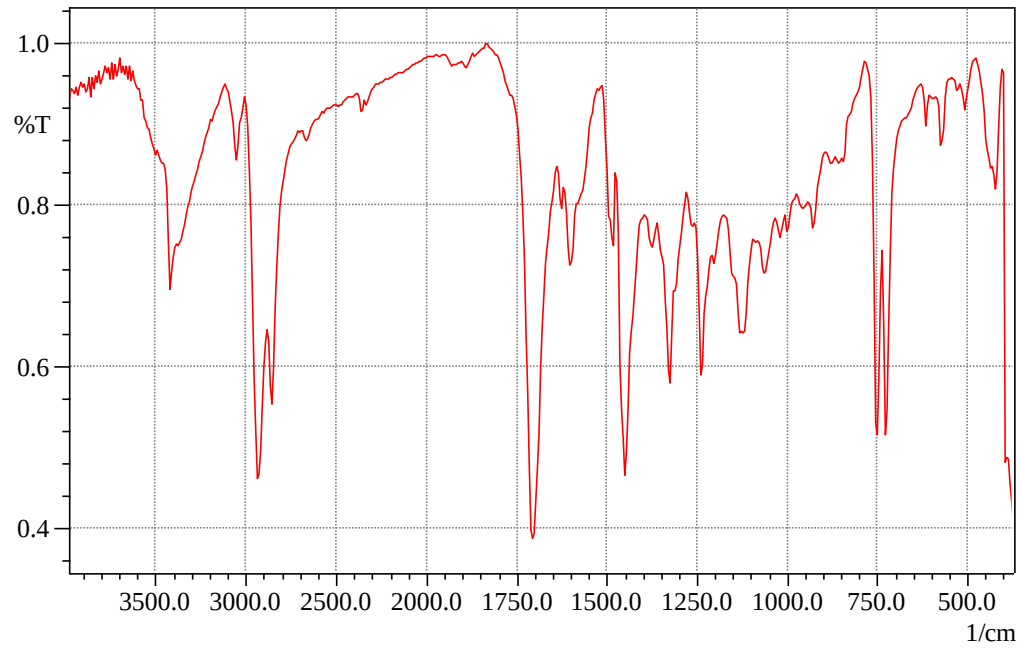
FTIR spektrumunda 3450 cm^{-1} 'de metilol hidroksil piki, 1700 cm^{-1} 'de siklik karbonil, 1150 cm^{-1} 'de C-O piki, 3050 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşimleri, 1600 cm^{-1} 'de karbazol halkasının yapısından gelen aromatik C-C piki, 1400 cm^{-1}, 900-950 cm^{-1} 'de aromatik C-H grubu eğilme titreşimleri pikleri, 700-750 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} civarında karbazol halkasının aromatik pikleri görülmektedir.

NMR spektrumunda halkadaki $–CH_2$ ve –CH grubuna ait protonlar 1,2 ile 2,3 ppm arasında, metilol grubu protonları 3,2-4,2 ppm arasında görülmektedir. CF reçinesi spektrumundan farklı olarak, karbazol halkasının yapıya girdiğini 7,15-8,10 ppm arasındaki aromatik halka protonlarının varlığından söyleyebiliriz. Reçine, Tablo A.1'deki fiziksel özellik tablosunda görüldüğü gibi 132 °C'de bir Tm değerine sahiptir. Düz CF reçinesi ile kıyaslandığında Tm değerinin daha yüksek olduğu fakat çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir.

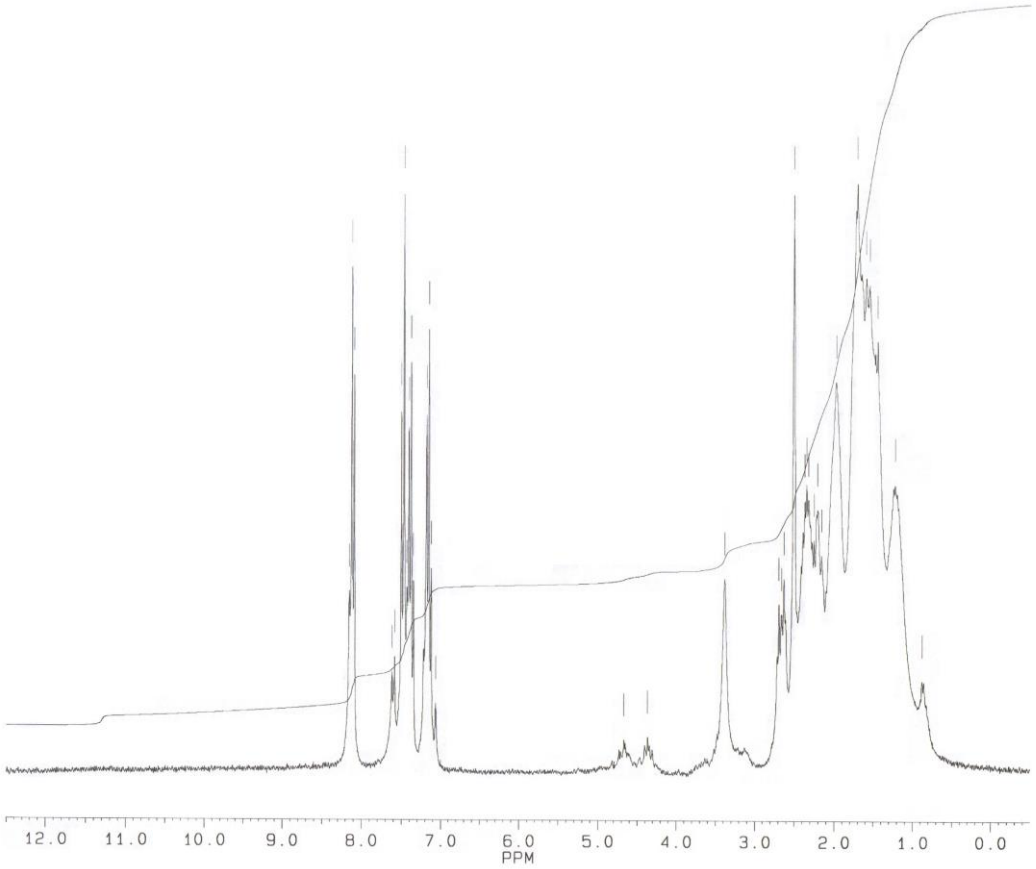
b) (Siklohekzanon-Karbazol)-Formaldehit reçinesi (C-Cz-CF) keton/formaldehit mol oranı 2.5/1, karbazol/reçine mol oranı 1/1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Reçinenin FTIR spektrumu Şekil 4.7 'de, ^1H NMR spektrumu ise Şekil 4.8 'de verilmiştir.

Şekil 4.5'teki FTIR spektrumundan farklı olarak 3450 cm^{-1}'deki metilol hidroksiline ait pikin şiddeti azalmış ve farklılaşmıştır. 3050 cm^{-1}'deki karbazol halkasına ait aromatik C-H pikinin şiddeti belirgin bir şekilde artmıştır. 1700 cm^{-1}'deki siklik karbonil piki aynen görülmektedir. 1150 cm^{-1}'deki C-O pikinin şiddeti azalmış ve farklılaşmıştır.

Şekil 4.8'deki NMR spektrumuna bakıldığında, alifatik-aromatik pik oranı 2 karbazol halkası ve 5 siklohekzanon halkasının yapıya girdiğini göstermektedir. Reçine, Tablo A.1'deki fiziksel özellik tablosunda görüldüğü gibi 150 °C'de bir Tm değerine sahiptir. Düz CF reçinesi ile kıyaslandığında Tm değerinin daha yüksek olduğu fakat çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir.



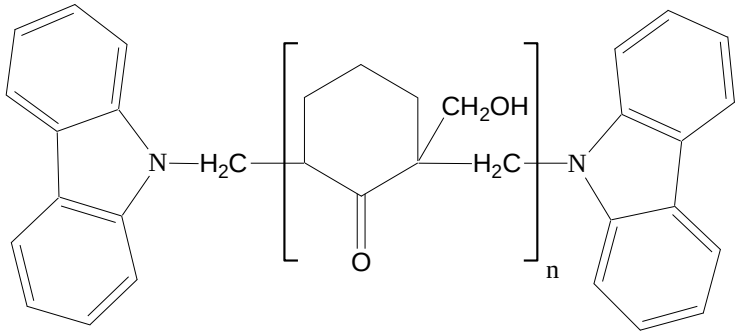
Şekil 4.7. (Siklohekzanon-Karbazol)-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu



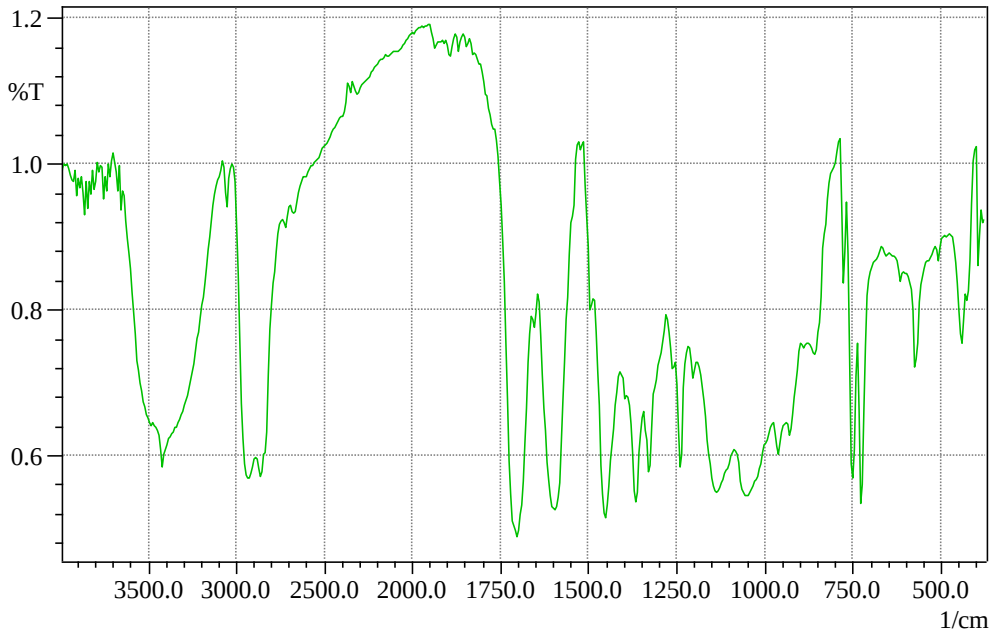
Şekil 4.8. (Siklohekzanon-Karbazol)-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu

4.2.1.2. Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit- Karbazol Reçinesi (Cz-CF-Cz)

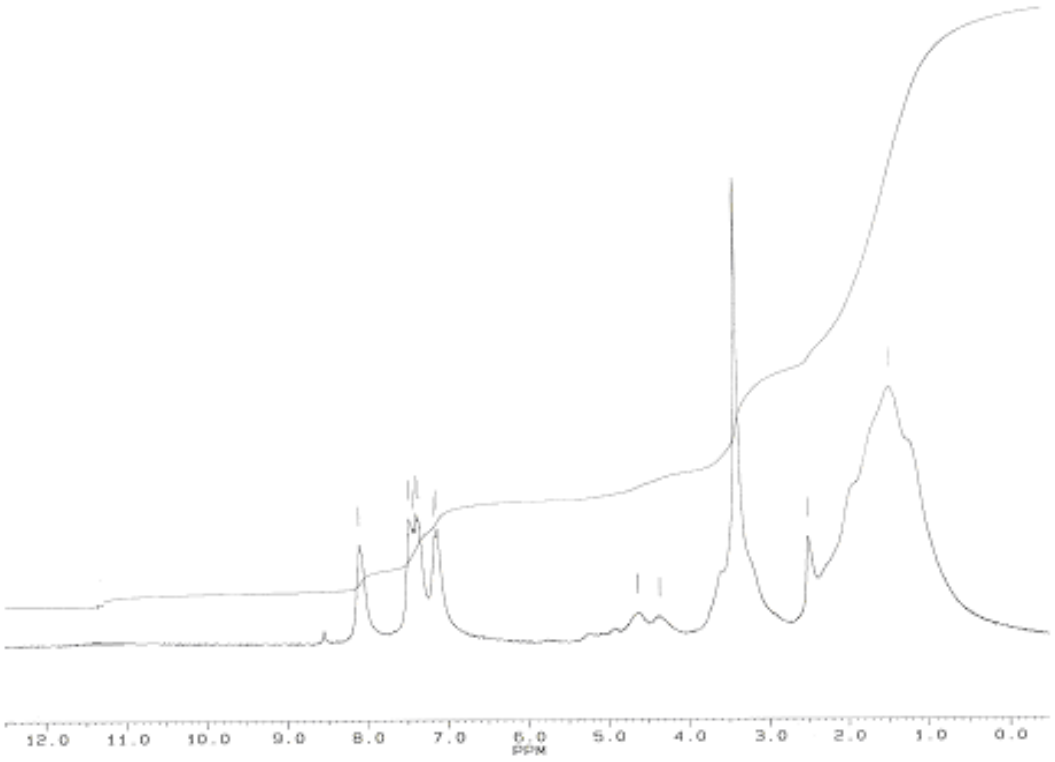
Karbazol-Siklohekzanon -Formaldehit-Karbazol reçinesinin (Cz-CF-Cz) 1 reçineye 2 karbazol halkası olacak şeklinde bağlanması sonucu önerilen yapı aşağıdaki gibidir ve FTIR spektrumu Şekil 4.9 'da, ^{1}H-NMR spektrumu ise Şekil 4.10 'da verilmiştir.



FTIR spektrumunda 3450 cm^{-1} 'de metilol hidroksil piki, 1700 cm^{-1}'de siklik karbonil, 1150 cm^{-1} 'de C-O piki, 3050 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşimleri, 1600 cm^{-1}'de karbazol halkasının yapısından gelen aromatik C-C piki, 1400 cm^{-1}, 900-950 cm^{-1} 'de aromatik C-H grubu eğilme titreşimleri pikleri, 700-750 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} civarında karbazol halkasının aromatik pikleri görülmektedir. Reçine, Tablo A.1'deki fiziksel özellik tablosunda görüldüğü gibi 122 °C'de bir Tm değerine sahiptir



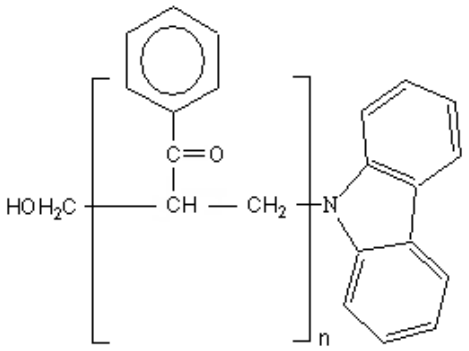
Şekil 4.9. Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi FTIR Spektrumu



Şekil 4.10. Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu

4.2.1.3. Asetofenon- Karbazol-Formaldehit Reçinesi (A-Cz-F)

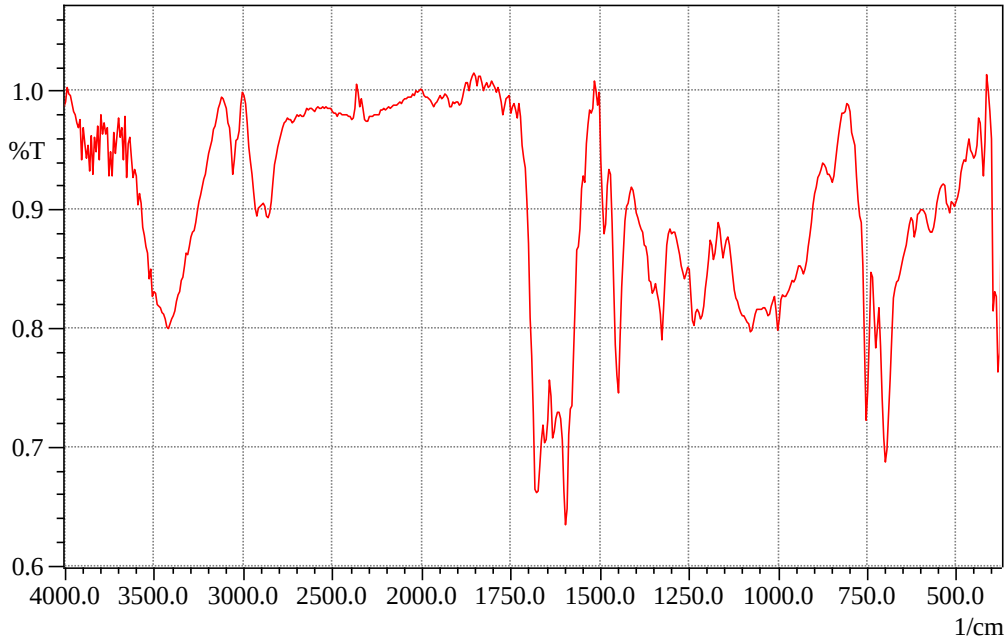
Asetofenon-Karbazol-Formaldehit reçinesinin (A-Cz-F) önerilen yapısı aşağıdaki gibidir ve FTIR spektrumu Şekil 4.11 ‘de, ^{1}H-NMR spektrumu ise Şekil 4.12 ‘de verilmiştir.



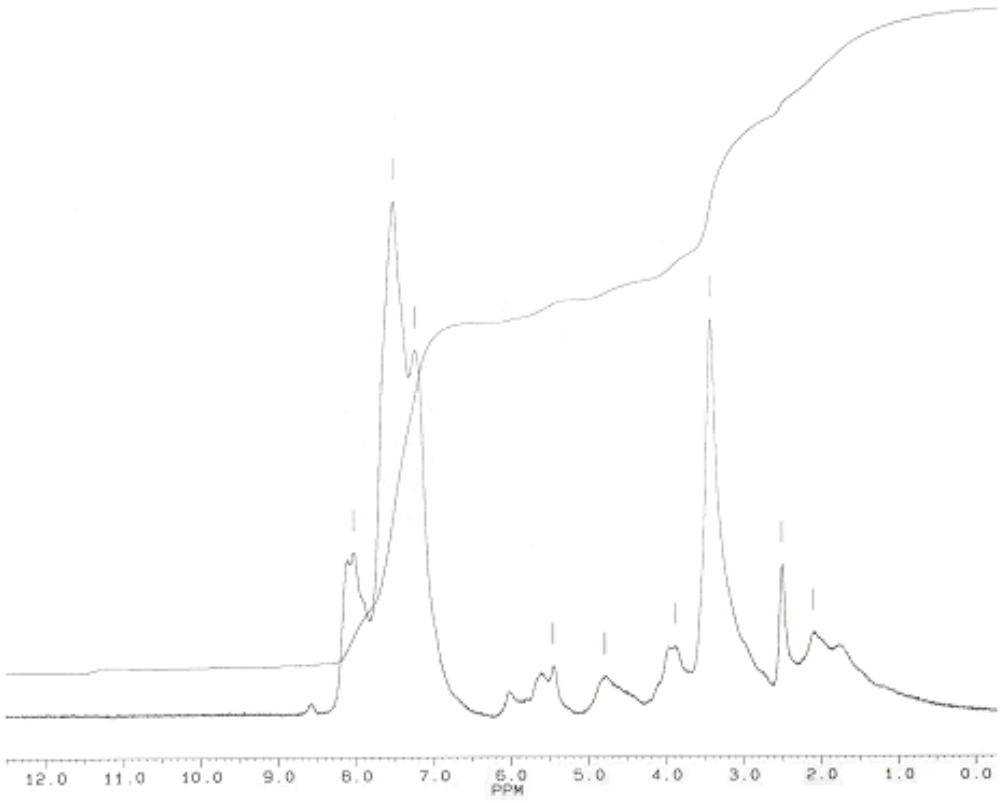
AF reçinesinin de FTIR spektrumu incelendiğinde 3450 cm^{-1} ‘de geniş bir OH piki, 3050 cm^{-1} ‘de aromatik C-H, 1680 cm^{-1} ‘de aromatik karbonil, 1600 cm^{-1} ‘de aromatik C-C gerilmesi ve 700 cm^{-1} ‘de aromatik C-H eğilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir.

Karbazol ile modifiye edilmiş Asetofenon-Karbazol-Formaldehit reçinesinin FTIR spektrumunda Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit reçinesininkinden farklı olarak 1680 cm^{-1} ‘de görülen aromatik karbonil pik şiddetinin asetofenonun aromatikliğinden dolayı daha fazla olduğu gözlenmiştir. Reçine, Tablo A.1’deki fiziksel özellik tablosunda görüldüğü gibi 140 °C’de bir Tm değerine sahiptir.

AF reçinesinin ^{1}H-NMR spektrumunda 1,7-2,6 ppm’deki geniş pikler karbonil grubuna komşu –CH’a ait protonlara, 3-3,5 ppm arasındaki pikler metilen köprüsüne ait -CH_2 protonlarına ve 3,7-4,9 ppm aralığında -CH_2OH grubuna ait protonlara, 7,0-8,2 ppm aralığındaki pikler aromatik halka protonlarına aittir



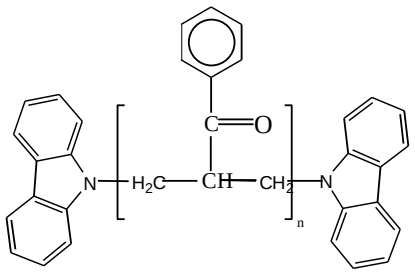
4.11. Asetofenon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu



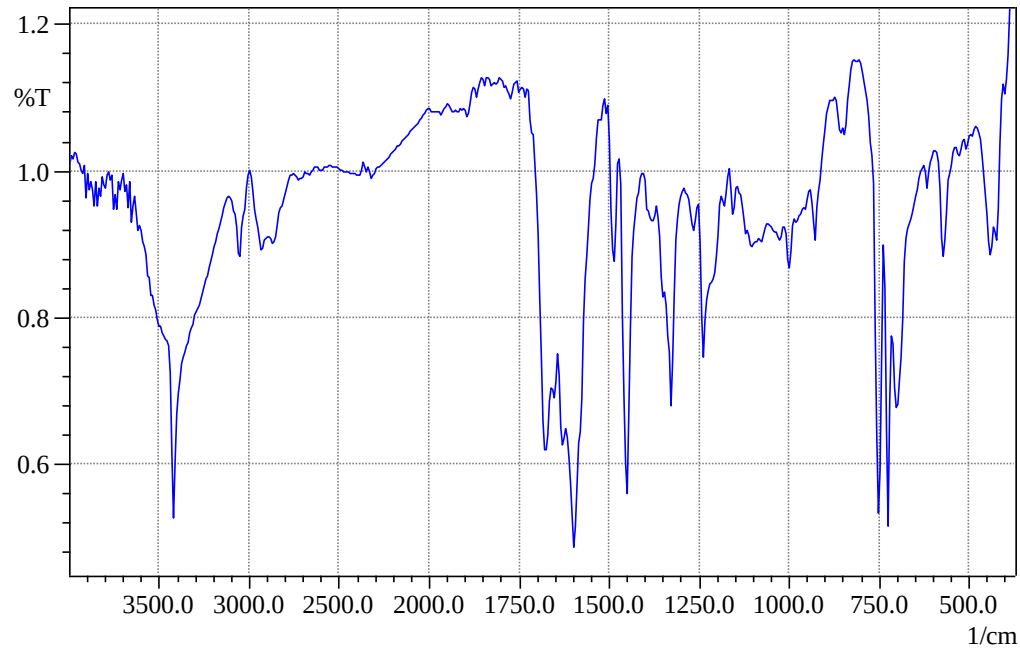
Şekil 4.12. Asetofenon-Karbazol-Formaldehit Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu

4.2.1.4. Karbazol-Asetofenon -Formaldehit- Karbazol Reçinesi (Cz-AF-Cz)

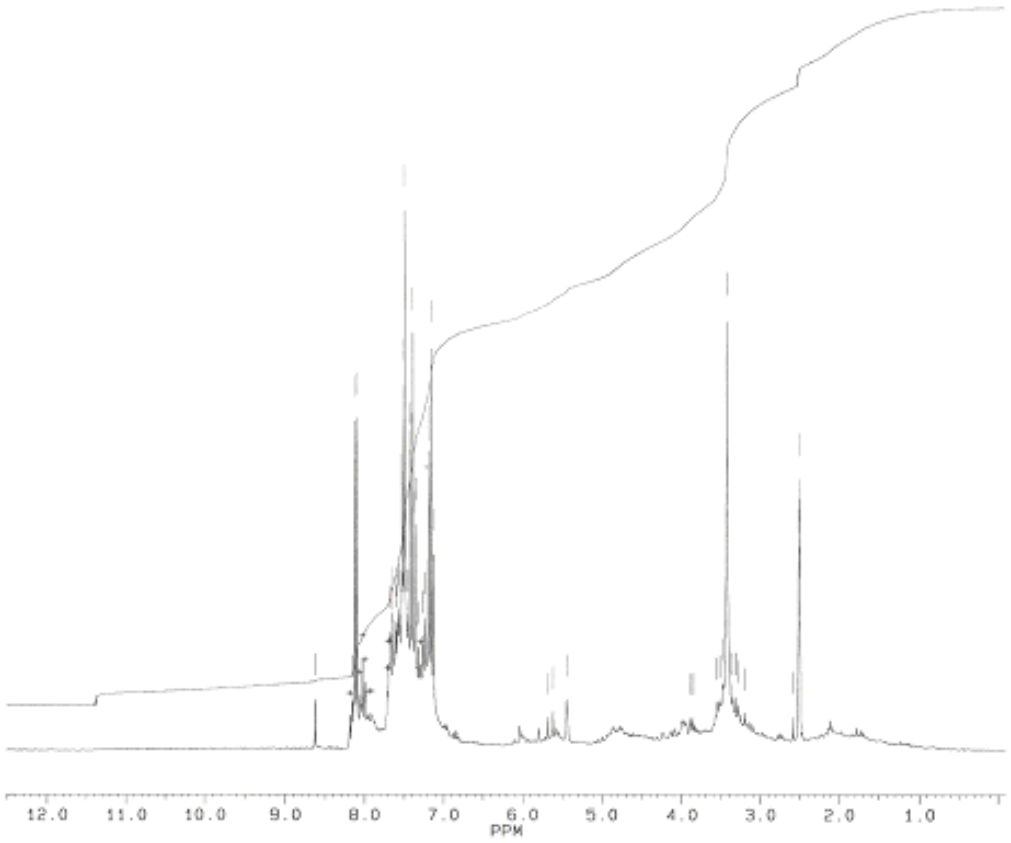
Karbazol-Asetofenon-Formaldehit-Karbazol**(**Cz-AF-Cz) reçinesinin önerilen yapısı aşağıdaki gibidir ve FTIR spektrumu Şekil 4.13 'te, ^{1}H-NMR spektrumu ise Şekil 4.14 'te verilmiştir.



Şekil 4.11'deki FTIR spektrumundan farklı olarak 3450 cm^{-1}'deki metilol hidroksiline ait pikin şiddeti artmış ve farklılaşmıştır. 700 cm^{-1} 'de aromatik C-H eğilme titreşimlerine ait pik şiddetleri artmış ve farklılaşmıştır. 1700 cm^{-1}'deki siklik karbonil piki aynen görülmektedir.



Şekil 4.13. Karbazol-Asetofenon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi FTIR Spektrumu

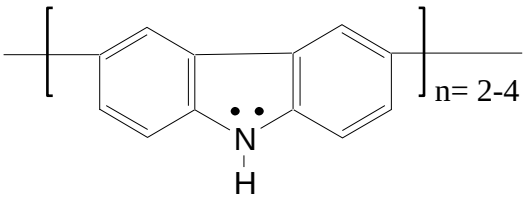


Şekil 4.14. Karbazol-Asetofenon-Formaldehit-Karbazol Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu

AF reçinesinin ^{1}H-NMR spektrumunda 1,7-2,6 ppm'deki geniş pikler karbonil grubuna komşu –CH'a ait protonlara, 3-3,5 ppm arasındaki pikler metilen köprüsüne ait -CH_2 protonlarına ve 3,7-4,9 ppm aralığında -CH_2OH grubuna ait protonlara, 7,0-8,2 ppm aralığındaki pikler aromatik halka protonlarına aittir. Reçine Tablo A.1'deki fiziksel özellik tablosunda görüldüğü gibi 141 °C'de bir Tm değerine sahiptir.

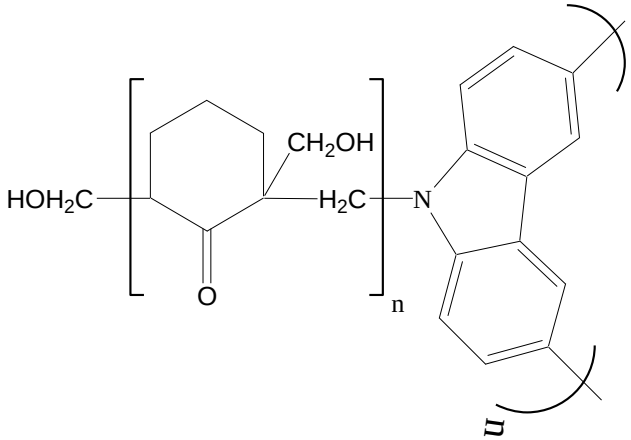
4.2.2. Oligo Karbazollerle İn Sitü Modifiye Reçineler

Karbazolün CAN ile asetonitril–su ortamındaki reaksiyonu sonucu katyon radikal reaksiyon mekanizması üzerinden 1 saat sonunda oluşan oligomerleri siklohekzanon-formaldehit ve asetofenon-formaldehit reçinelerinin üretimi esnasında in sitü olarak ortama katılmıştır.



4.2.2.1. Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit Reçinesi C-$(Cz)_4$-F

Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit reçinesinin C-$(Cz)_4$-F önerilen yapısı aşağıdaki gibidir ve FTIR spektrumu Şekil 4.15 'te verilmiştir.

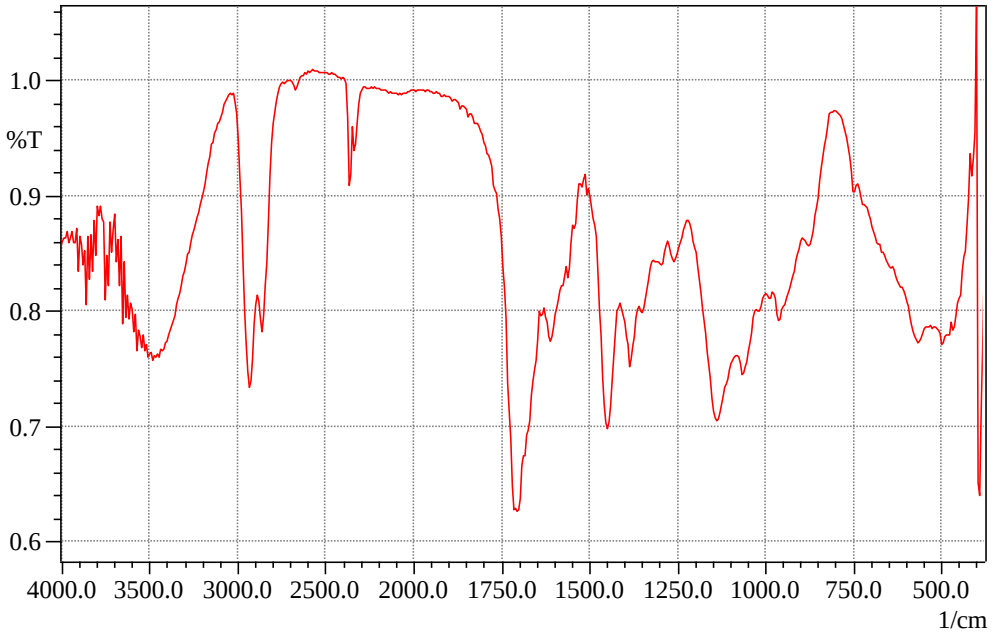


FTIR spektrumunda 3450 cm^{-1} 'de metilol hidroksil piki, 1700 cm^{-1} 'de siklik karbonil, 1150 cm^{-1} 'de C-O piki, 3050 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşimleri, 1600 cm^{-1} 'de karbazol halkasının yapısından gelen aromatik C-C piki, 1400 cm^{-1}, 900-950

cm^{-1} 'de aromatik C-H grubu eğilme titreşimleri pikleri, 700-750 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} civarında karbazol halkasının aromatik pikleri görülmektedir. Karbazol ile modifiye edilmiş reçinenin spektrumundan farklı olarak 3050 cm^{-1} 'de C-H gerilme titreşimleri pikleri daha küçüktür.

Ayrıca karbazol ile modifiye edilmiş reçinenin spektrumunda 750 cm^{-1} 'de gözlenen karbazol halkasına ait aromatik pikler oligokarbazolle modifiye edilen reçinede görülmemektedir. Bu da oligokarbazolle modifiye edilen reçinenin halkadan bağlanma gerçekleştirdiği için C-H aromatik sayısının azaldığını göstermektedir.

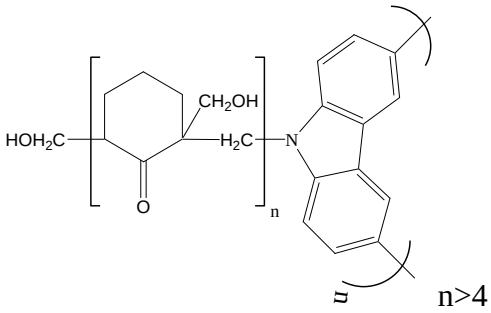
Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit reçinesi C-$(Cz)_4$-F DMSO içerisinde tam olarak çözünmediği için bu reçinenin ^{1}H-NMR spektrumuna bakılamamıştır. Reçine, Tablo A.1'deki fiziksel özellik tablosunda görüldüğü gibi 98 °C'de bir Tm değerine sahiptir.



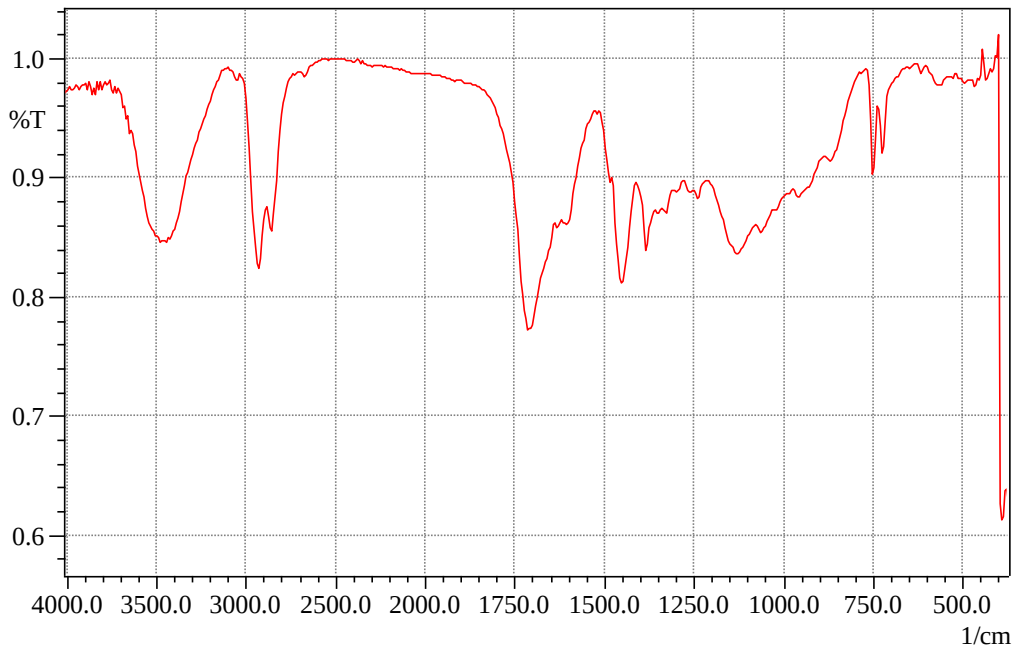
Şekil. 4.15. Siklohekzanon-Oligo karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu

4.2.2.2. Siklohekzanon-Poli karbazol-Formaldehit Reçinesi

Siklohekzanon-Polikarbazol-Formaldehit reçinesinin önerilen yapısı aşağıdaki gibidir ve FTIR spektrumu Şekil 4.16 ‘da verilmiştir.



Şekil 4.15’teki FTIR spektrumundan farklı olarak 750 cm^{-1} ve 3050 cm^{-1}’deki karbazol halkasının aromatik pik şiddetlerinde belirgin bir artış görülmektedir. DMSO’teki çözünürlüğü oldukça az olduğu için NMR spektrumuna bakılamamıştır. Reçine, Tablo A.1’deki fiziksel özellik tablosunda görüldüğü gibi 165 °C’de bir Tm değerine sahiptir.

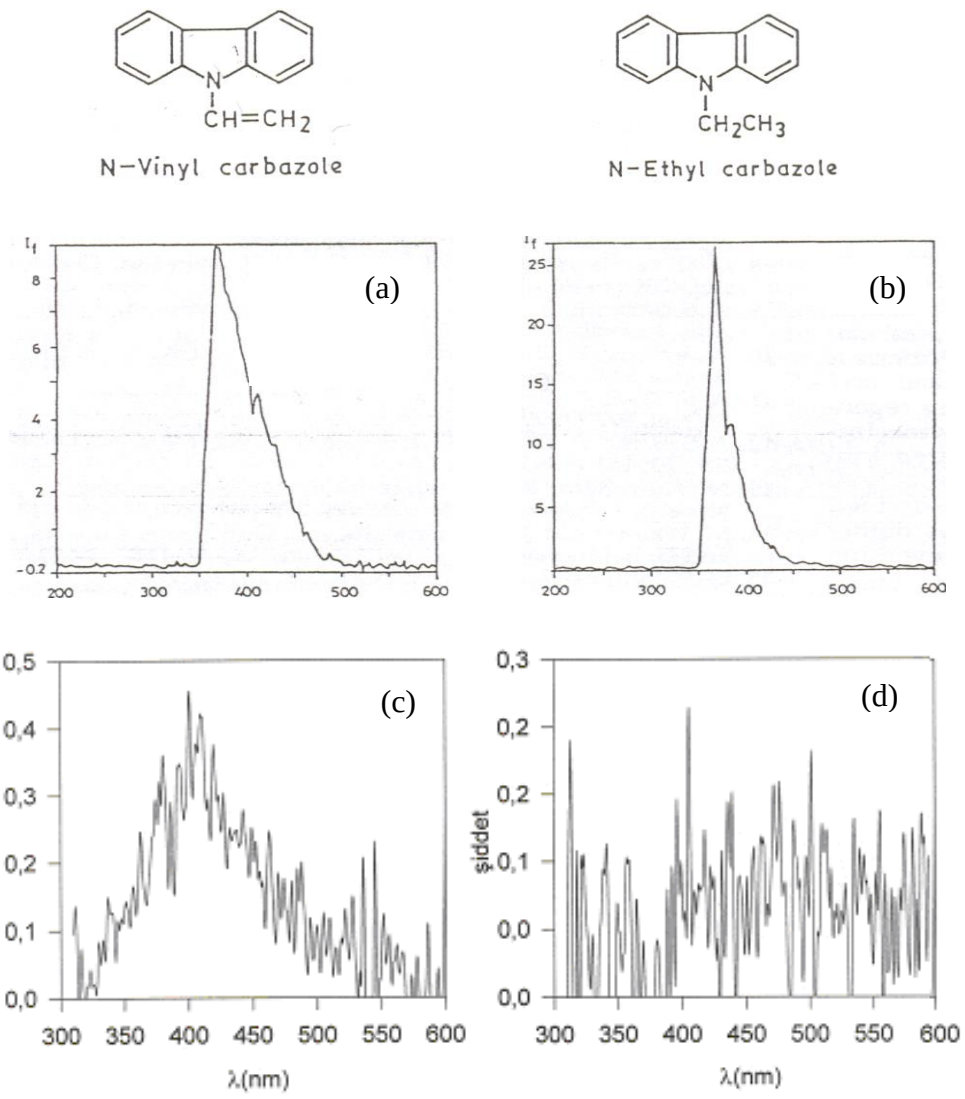


Şekil. 4.16. Siklohekzanon-Poli karbazol-Formaldehit Reçinesi FTIR Spektrumu

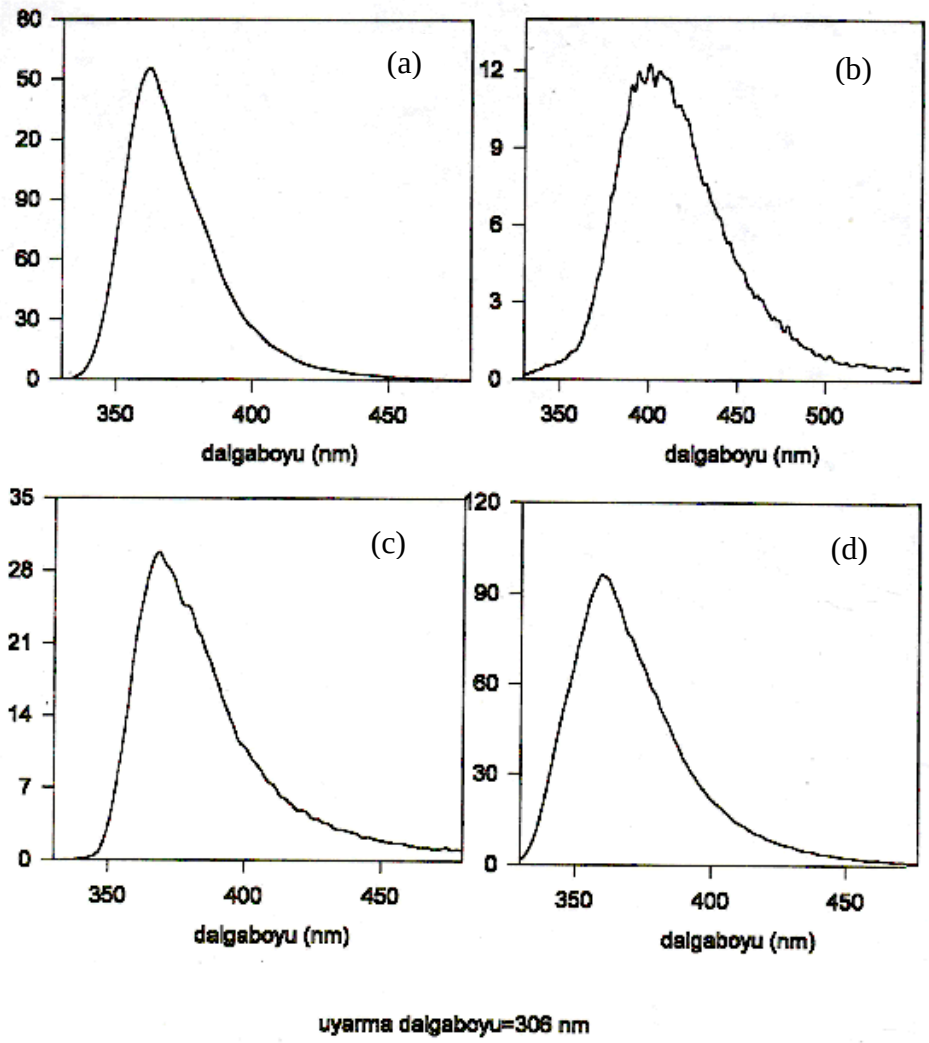
4.3. FLORESANS SPEKTRUM ÖLÇÜMLERİ

Sentezlenen ketonik reçineler 306 nm dalga boyunda uyarılarak, 365-370 nm aralığında floresans spektrumlarına bakılmıştır.

Pik şiddetlerinin, literatürde floresans özelliği bilinen etil karbazol ve vinil polimerizasyonu ile elde edilen polivinil karbazol ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 4.17. Floresans Spektrumları: (a) Beyaz haldeki PVCz, (b) Etil-Karbazol, (c) Düz CF reçinesi, (d) Düz AF reçinesi



Şekil 4.18. Floresans Spektrumları: (a) C-Cz-F, (b) C-$(Cz)_4$-F, (c) C-Cz-CF, (d) C-PCz-F

4.3.1. Floresans Spektrumunu Etkileyen Sebepler

Molekül ağırlığının düşük olması ($Mn<2x10^4$ olan düşük molekül ağırlıklı polimerlerin spektrumu hem şekil hem de uzun ömürlü fosforesans açısından N-alkil karbazole benzer.) gerekmektedir. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça emisyon spektrumu değişmekte ve fosforesans kaybolmaktadır. Bunun sebebi, iki triplet uyarılmış molekülün tesadüfen karşılaşma olasılığının artmasıdır, çünkü bu tür uyarılmış moleküller birbirlerinin floresans özelliklerini yok ederler.

Düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon, halka sayısının artması floresans özelliği arttırır. Karbazolün N atomundan metilen köprüleri ile reçineye bağlanması sonucu aromatik ve düzlemsel yapısı bozulmayacağından ve düşük molekül ağırlığına sahip olduğu için floresans özelliği artmıştır.

4.3.2. UV-Vis Analizleri

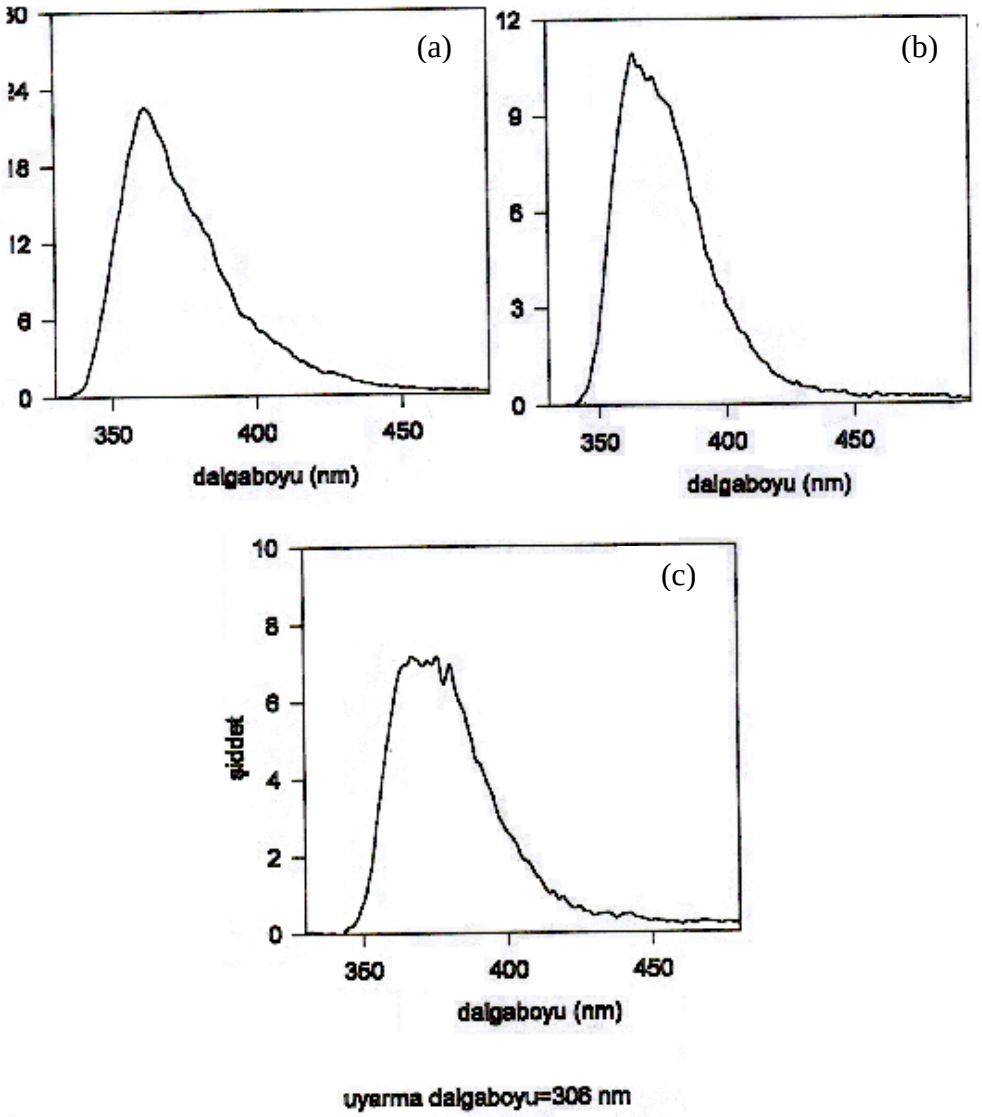
Elde edilen kopolimerler, DMF içerisinde çözünmüş ve UV-Vis analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm reçinelere ait UV-Vis spektrumları Ek B'de verilmiştir. Düz CF reçinesi için absorbans değeri 273 nm^{-1} 'de 1.2 iken, karbazol ile modifiye edilen CF reçinesinin absorbans değeri karbazolün yapıya girmesiyle 279 nm^{-1} 'de 2.12'ye çıkmıştır. Düz AF reçinesi için absorbans değeri 276 nm^{-1} 'de 2.2 iken karbazol ile modifiye edilen AF reçinesinin absorbans değeri 281 nm^{-1} 'de 2.5'e çıkmıştır. Sentezlenen diğer reçinelerde de artış görülmektedir. Bu da karbazol halkasının reçineye bağlandığını desteklemektedir. Tetramer ile modifiye edilmiş CF reçinesinin Ek B'de verildiği gibi pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca karbazol ile modifiye edilen CF reçinesinde 324 nm^{-1} 'de 0.847 absorbans şiddetinde karbazolün yapısından ileri gelen bir omuz belirmiştir. Karbazol ile modifiye edilen AF reçinesinde de 321 nm^{-1} 'de 1.442 absorbans şiddetinde karbazolün yapısından ileri gelen bir omuz görülmektedir. Sonuç olarak, bu veriler karbazolün yapıya girdiğini göstermektedir.

4.3.3. İletkenlik Ölçümleri

Tüm reçinelere ait iletkenlik değerleri Tablo A.1'de görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında, düz CF reçinesinin iletkenliği $1x10^{-7}$ Scm^{-1} iken karbazol ile modifiye edilen reçinenin iletkenliği $4x10^{-6}$ Scm^{-1} 'dir. Karbazolün yapıya girmesiyle iletkenlikte artış görülmektedir. Düz AF reçinesinin iletkenliği $1x10^{-7}$ Scm^{-1} iken karbazol ile modifiye edilen reçinenin iletkenliği $6.5x10^{-6}$ Scm^{-1} 'dir. Diğer reçinelerin iletkenlik değerleri Tablo A.1'de görülmektedir.

4.3.4. Yüzey Fotoğrafları

Tüm reçinelerin mikroskopta 160 kez büyütülüp yüzey fotoğrafları çekilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde her bir reçinenin kendine has bir renge sahip olduğu görülmüştür. Ek C'de tüm reçinelerin yüzey fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 4.19. Floresans Spektrumları: (a) Cz-CF-Cz, (b) A-Cz-F, (c) Cz-AF-Cz

5. SONUÇLAR

Çalışmadan elde edilen en önemli sonuç; floresans özellikli ketonik reçinelerin üretiminin sağlanması ve karbazolün yapısından dolayı fotoiletken polimer üretiminde monomer olarak kullanılabilecek olmasıdır. Karbazol halkasının azot atomundan reçineye bağlanması ile düzlemsel yapısının ve konjugasyonunun bozulmamasından dolayı floresans özelliği artmaktadır. Literatüre yeni floresans reçinelerin kazandırılması ve bu özelliklerin iletken polimerlere taşınarak çözünür ve iletken kopolimerlerin elde edilmesi uygulama açısından çok önemlidir ve sanayiye önemli katkılar sağlayacaktır.

Bu çalışmada; asetofenon, siklohekzanon gibi ketonların formaldehitle bazik ortamda reçine oluşumu sırasında, ortama karbazol ve oligokarbazoller eklenerek floresans özellikli, yarı iletken, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, organik çözücülerde çözünebilen reçineler sentezlenmiştir.

Düz CF ve AF reçinesi floresans özellik göstermezken, karbazol ve oligokarbazollerle modifiye edilen CF ve AF reçinelerinin floresans özelliğe sahip olduğu görülmüştür.

Reçinelerin FTIR ve NMR spektrumları, UV-Vis ölçümleri, çözünürlük özellikleri ve DSC ‘lerine bakılarak yapıları ortaya konulmuştur. İletkenlik ölçümlerindeki artış, DSC ölçümlerindeki Tm değerlerinin ve floresans özelliklerinin düz CF ve AF reçinelerine göre artmış olması, karbazol halkasının yapıya girdiğini desteklemektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Flemming, W., and Horst, D.,** 1932. (I.G.Farbeningdustrie) Verfahren Zur Darstellung Von Dimethylolaceton und Seinen Homologen German Pat. , 544, 887.

[2] **Tilichenko, M. N., Zykova, L. V.**, 1952. J. App. Chem. USSR (Engl. Transl.) 25, 62.

[3] **Blagoniavova, A. A., Levkovich, G. A., and Smilga, Kh. J.**, 1953. Cyclohexanone-Formaldehyde Resins, Khim.Prom. N:5, 23-4, C. A. Vol.52

[4] **Ustamehmetoğlu, B., Kızılcan, N., Saraç, S., Akar, A**., 2001. J. Appl. Polym.Sci., 82 (5):1098-1106.

[5] **Ustamehmetoğlu, B., Kızılcan, N., Saraç, S., Akar, A.,** 2003. Int. J. Polymeric Materials (in Print)***

[6] **Ustamehmetoğlu, B., Kelleboz, E., Kızılcan, N., Saraç, S., Akar, A.**, 2004. J. Appl. Polym.Sci., (submitted)

[7] **Ustamehmetoğlu, B., Saraç, S., Kızılcan, N., Akar, A**., 2003. Polymers for Advanced Tech. (in print)***3398a, 1958

[8] **Uyar, T.**, 1988. Organik Tepkimeler, 306-308.

[9] **Nielsen, A. T., Houlihan, W. J.,** 1968. Aldol Condensation, Organic Reactions, John Wiley and Sons Vol. 16, (1-40).

[10] **Talınlı, E. N.,** 1986. Hidroksi Ketonların Fenolik Bileşiklerle Reaksiyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

[11] **Ho, P. T.**, 1979. Aldol Reaction of Lineer Aldehydes with Formaldehyde, Can. J. Chem. 57, 381.

[12] **Masataka, N., Yasuhiro, O.**, 1970. Aldol Condensation of Isobutilaldehyde with Formaldehyde (73), 34798.

[13] **Tummes, H., Gerhard, S.**, 1972. Hydroxy Pivalaldehyde, Ger. Offen 2045 669.

[14] **Fryhle, G.**, 2002. Graham Solomons Organic Chemistry, pp.902-904, Literatür Yayıncılık, İstanbul

[15] **Matthaei, S. S., Holger, G.,** 1990. Dekorative Coating for Candles, C.A. Vol 110 p99531k.

[16] **Cung, W., Blank, Norman, E.**, 1990. (Grace W.R. and Co), Eur. Pat. Appl. E. P 364738 10 pp, Caster oil-based polyoxyalleylene-polurethanes for underbody coating and the like, C.A. Vol.113 p 99531k

[17] **Kravets, V. P., and Chervenyuk, G. I**., 1964. Lakokrasochnye Materialy, The Condensation of Resin Obtained from Aliphatic-Aromatic Ketones and Formaldehyde, C.A. 60 108775b.

[18] **Kızılcan, N.**, 1990. Ketonik Reçinelerin Modifikasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[19] **Nakamura, N., and Saeki, Y.**, 1979. Jpn.Kokai Tokkyo Koho 7, 957, 590, 1979 Chem. Abstr. 91, 141830 m.

[20] **Bochkareva, N., Gonchar, N. R., Kondauroya, L. I., Kosareva, E. P., and Chertkov, N. S.,** 1982. U.S.S.R., 891 709(1981) Chem.Abs.96 2011064.

[21] **Mitsii**, 1983. Petrochemical Ind. Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo KohoJP. 5, 811, 511 (8, 311, 551)

[22] **Nakane, S., Yoshida, A., and Takayashi, S.,** 1988. Jpn.Kokoi Tokkyo Koho Jp. 62, 179, 847 (87, 179, 847)(1987) . C.A. 108, 9590y.

[23] **Woodruff, F. O.**, 1907. Some Reactions of Formaldehyde in the Presence of Concentrated H_2SO_4, *Chemical Abstract*, 2273-2274.

[24] **Novikov, E. G., Aksenova, T. F., and Belyaeva, A. M**., 1965. Synthesis and properties of carbazole-phenol-formaldehyde resins, *Koks i Khim*, **8**, 39-42, C.A. 60, 12185d.

[25] **Subramanıum, S. V. and Santappa, M.,** 1968. Makromol Chem. 112, 1.

[26] **Subramanıum, S. V. and Santappa, M**., 1968. J. Polym. Sci. A-1 6(3), 493.

[27] **Wallace, R. A., and Young, D. G**., 1966. J. Polym.Sci. A-1, 4(5), 1179.

[28] **Kimura, S., and Imoto, M**., 1961. Chem. Abstr. 55, 14972.

[29] **Mino, G., Kaızerman, S. and Rasmussen, E.,** 1959. J. Am. Chem. Soc. 81, 1494.

[30] **Narita, H., Okamoto, S. and Machida, S.,** 1970. J. Polym.Sci. A-1, 8, 2725.

[31] **Saha, S. K. and Choudhary, A. K.,** 1972. J. Polym. Sci. A-1, 10(3), 797.

[32] **Lee, E. S., Shin, S. H. and Mah, S**., 1987. Han'guk Samyu Konghakhoechi, 24, 1 (Chem. Abstr., 107, 134722y).

[33] **Rao, K. N., Sondu, S., Sethuran, B. and Roo, T. N**., 1980. Polymer Bull. 2(1), 43.

[34] **Sajjad, K., Anwaruddın, Q. and Natarajan, L. V**., 1979. Letters to the Editor 48(4), 156-157.

[35] **Mohanty, N., Pradhan, B. and Mohantay, M. C.,** 1979. Eur. Polymer J. 15(8), 743.

[36] **Mino, G., Kaizermann, S. and Rasmussen, E**., 1959. J. Polym. Sci. 38, 393.

[37] **Fernández, M. D., Fernández, T., Fernández, J. M. and Guzman, G. M.**, 1984. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. Vol.22, 2733.

[38] **Rout, A., Rout, S. P., Sing, B. C. and Santappa, M**., 1977. Makromol Chem. 178 (3), 639-648.

[39] **Fernández, M. D. and Guman, G. M.,** 1989. Brit. Polym. J. 21, 413-419.

[40] **Fernández, M. D. and Guzman, G. M**., 1990. Brit. Polym. J: 22, 1-9.

[41] **Pramanıck, D. and Chattertee, A. K**., 1980. J. Polym. Sci. A-1, 18, 311.

[42] **Rout, A., Rout, S. P., Singh, B. C. and Santappa, M.**, 1977. Eur. Polym. J: 13, 497-499.

[43] **Subramanıam, S. V. and Santappa, M.,** 1968. Ibid, 112, 1.

[44] **Swayam, A. R., Rout, P., Mullıck, N. and Sıngh, B. C.**, 1978. J. Polym. Sci. A-116, 391.

[45] **Misra, G. S. and Arya, B. D**., 1983. J. Macromol. Sci. Chem. A19(2), 253-264.

[46] **Misra, G. S., Bassi, P. S. and Abrol, L. S**., 1985. J. Macromol. Sci. Chem. A22(8), 1167-1175.

[47] **Hussain, M. M. and Gupta, A**., 1977. J. Macromol. Sci. Chem. A11(72), 2177.

[48] **Katai, A. A., Kulsthrestha, V. K. and Maachessantt, R. H**., 1963. J.Polymer Sci. C-1, 403.

[49] **Connick, R. E,** 1949. J. Chem. Soc. (Suppl2), 5235.

[50] **Wiberg, K. B.**, 1965. Oxidation in Organic Chemistry, Part A, Akademic Press, New York.

[51] **Smith, G. F**., 1942. Cerate Oxidimetry, G. Frederic Smith, Chemical Co., Columbus, Ohio.

[52] **Sherill, M. S., King, C. B. and Spooner, R. C.,** J. Am. Chem. Soc. 65, 170 (1943). J. JMO and R.M. NOYES, J. Am. Chem. Soc. 97, 5422 (1975). A.M.C. AVLEY, Coord. Chem. Rev. 5, 245 (1970). HO. T.L., Synthesis 347 (1973).

[53] **Desbene-Monvernay, A., Dubois, J. E., and Lacaze, P. C.,** 1985. J. Chem. Soc. Chem.Com., 370-371.

[54] **Desbene-Monvernay, A.,Tsamantakıs , A., Lacaze, P. C. and Dubois, J. E.,** 1986. J. Electroanal. Chem.., 199, 449-453.

[55] **Desbene-Monvernay, A., Lacaze, P. C., Dubois, J. E and Desbene, P. L.**, 1983. J. Electroanal. Chem., 152,87.

[56] **Fox, R. B., Price, T. R., Cozzens, R. F. and McDonald, J. R.,** 1972. *J. Chem. Phys*., 57, 1746.

[57] **Johnson, G. E.,** 1975. *J. Chem. Phys*., 62, 4697.

[58] **Klöpffer, W. ,** 1969. *J. Chem. Phy*., 50, 2337.

[59] **David, C., Piens, M. and Geuskens, G.,** 1972. *Eur. Polym. J*., 8, 1291.

[60] **Yokoyama, M., Tamamura, T., Atsumi, M., Yoshimura, M., Shirota, Y., and Mikawa, H.**, 1975. *Macromolecules*, 8,101.

[61] **Johnson, P. C., and Offen, H. W.,** 1971. *J. Chem. Phys*., 55, 2945.

[62] **Klöpffer, W., Fisher, D.,** 1973. *J. Polym. Sci.*, C,40, 43.

[63] **Itaya, A., Okamoto, K., and Kusabayashi, S.**,1976. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 2082.

[64] **Ghiggino, K. P., Wright, R. D., and Philips, D. C.,** 1978. *Eur. Polym. J*.,14, 567.

[65] **Yokoyama, M., Tamamura, T., and Mikawa, H.**, 1973. *Chem. Lett.*, 509.

[66] **Klöpffer, W., Fisher, D. and Naundorf, G.,** 1977. *Macromolecules*,10, 450.

[67] **Holuben, J. L., Natucci, B., Solaro, R., Colella, O., Chiellini, E., and Ledwith**, **A.,** 1978. *Polymer* 19, 811.

[68] **Pfister, G., Williams, D. J. and Johnson, G. E.,** 1974. *J. Phys. Chem*., 78, 2009.

[69] **Okamoto, K., and Kusabayashi, S., and Mikawa, H.,** 1973. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2613.

[70] **Yokoyama, M., Tamamura, T., Atsumi, M., Yoshimura, M., Shirota, Y., and Mikawa, H.,** 1975. *Macromolecules*, 8,101.

[71] **Yokoyama, M., Tamamura, T., Nakano, T., and Mikawa, H.,** 1976. *J. Chem. Phys.*, 65, 272.

[72] **Hoegl, H.,** 1965. J.Phys. Chem**.** 69 755.

[73] **Lardon, M. , Lell-Doller, E.& Weigl**, 1956. J. W.Mol. Cryst. 2 518.

[74] **Kock-Yee, L**., 1993. Chem. Rev. 93 780.

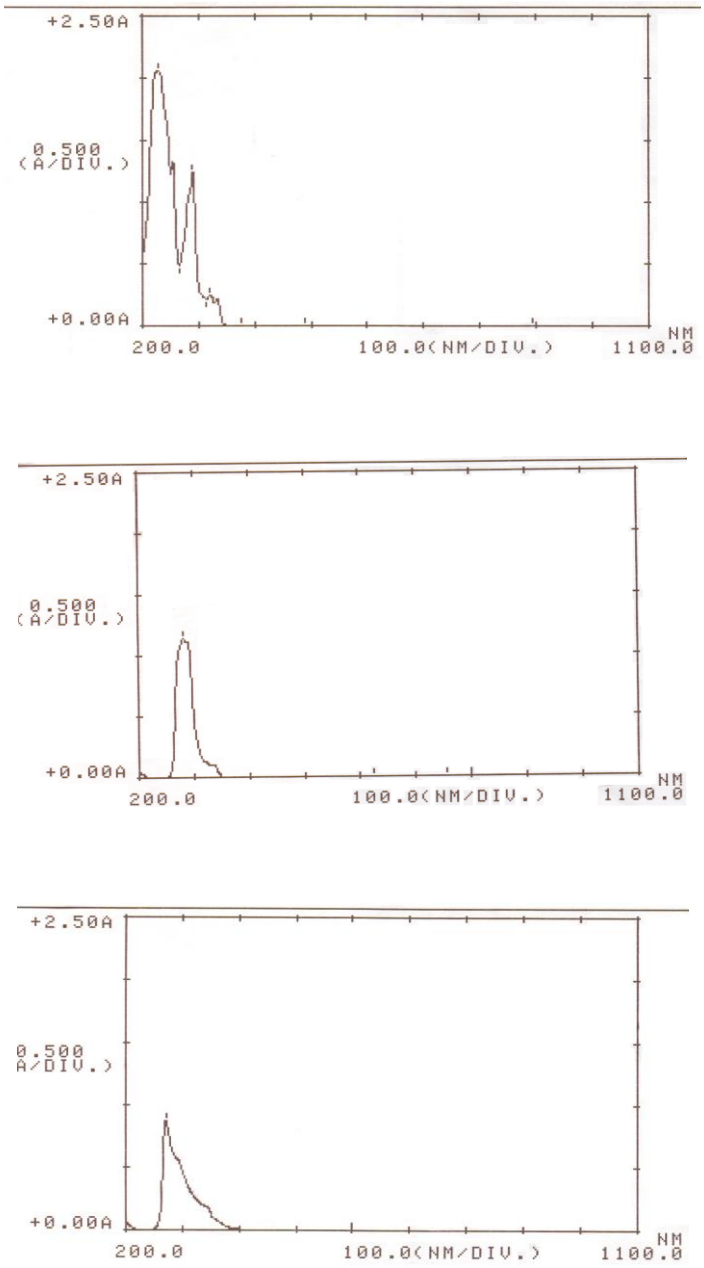
EK A REÇİNELERİN FİZİKSEL ÖZELLİK TABLOSU

Tablo A.1. Reçinelerin Fiziksel Özellik Tablosu

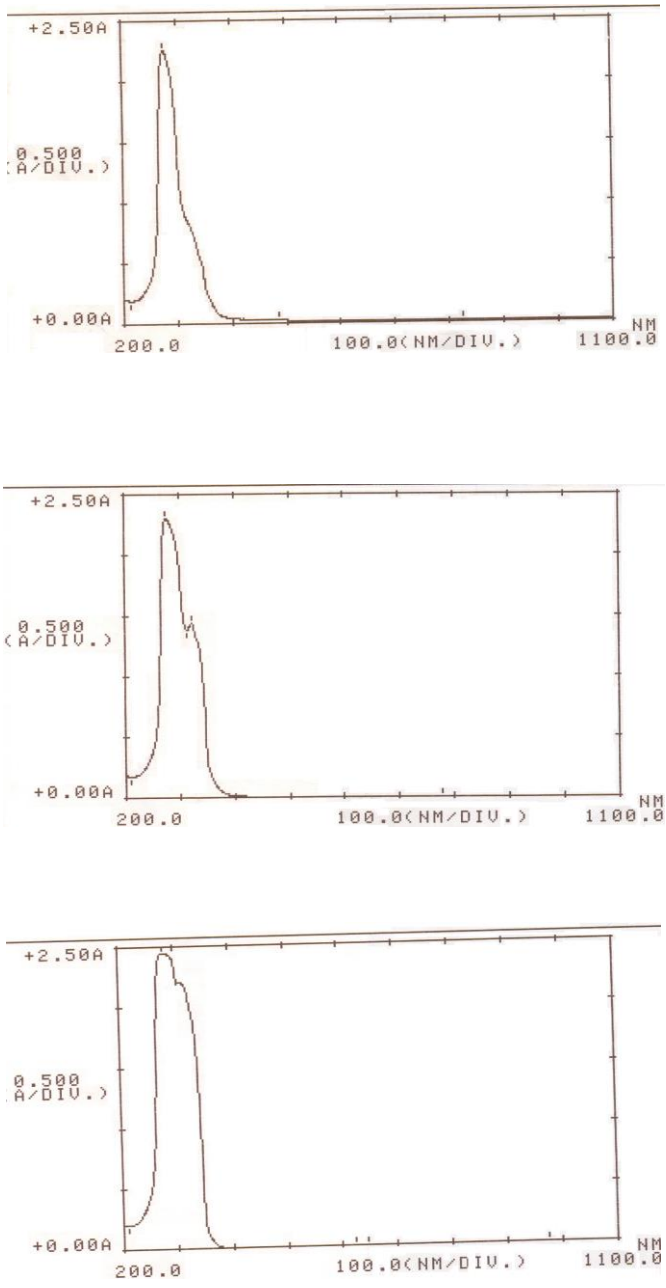
Reçine	İletkenlik	Tm	Çözünürlük					
	S/cm^{-1}	**ºC**	**THF**	**DMSO**	**$CHCl_3$**	**CH_3OH**	**$(CH_3)_2CO$**	**DMF**
Siklohekzanon-Formaldehit (CF)	$1x10^{-7}$	110	SL	S	S	SL	SL	SL
Asetofenon-Formaldehit (AF)	$1x10^{-7}$	65	S	S	S	HS	SL	S
Siklohekzanon-Karbazol-Formaldehit (C-Cz-F)	$4x10^{-6}$	132	S	S	S	S	S	S
(Siklohekzanon-Karbazol;)-Formaldehit (C-Cz-CF)	$1.1x10^{-5}$	150	S	S	S	S	S	S
Karbazol-Siklohekzanon-Formaldehit-Karbazol (Cz-CF-Cz)	$4x10^{-6}$	122	S	S	S	S	S	S
Asetofenon-Karbazol-Formaldehit (A-Cz-F)	$6.5x10^{-6}$	140	S	S	S	S	S	S
Karbazol-Asetofenon-Formaldehit-Karbazol (Cz-AF-Cz)	$6.5x10^{-6}$	141	S	S	S	S	S	S
Siklohekzanon-Poli Karbazol-Formaldehit (C-PCz-F)	$8.5x10^{-6}$	165	S	HSL	SL	S	S	S
Siklohekzanon-Oligo Karbazol-Formaldehit (C-$(Cz)_4$-F)	$8.5x10^{-6}$	98	S	HSL	SL	S	S	S

S: soluble, SL: slightly soluble, HS: hot soluble, HSL: hot slightly soluble, i:insoluble

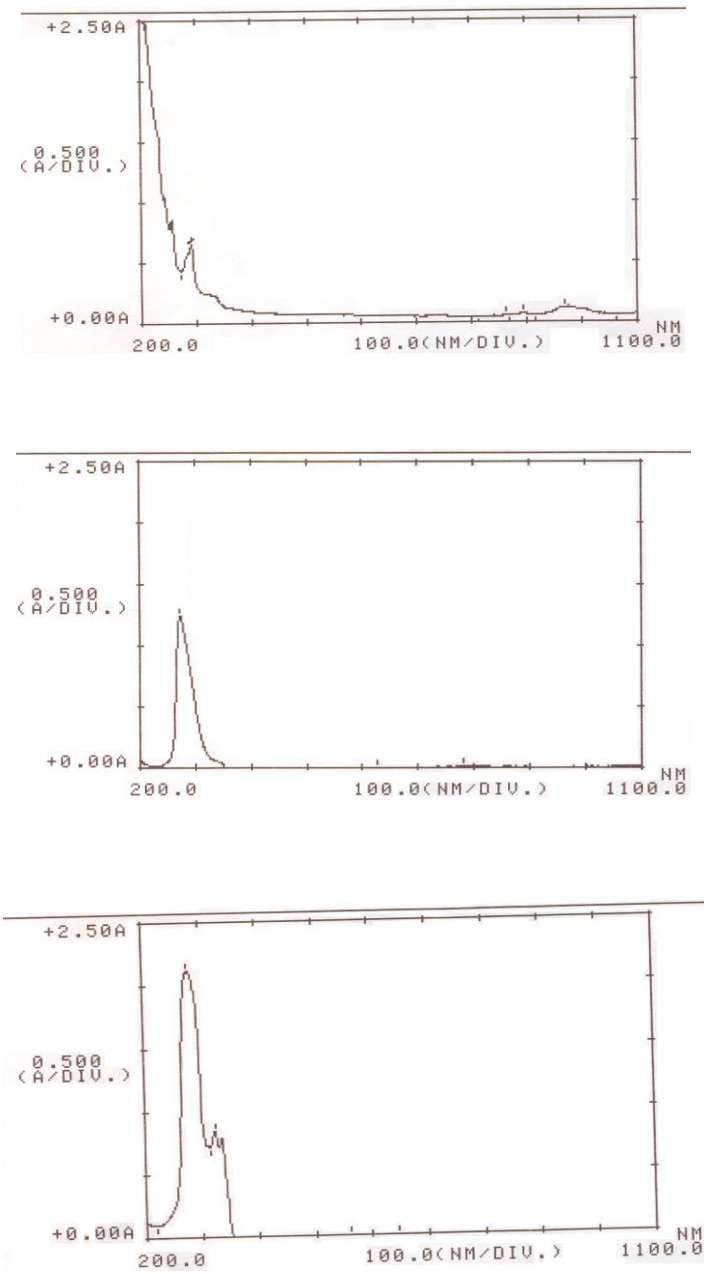
EK B UV-VİS SPEKTRUMLARI



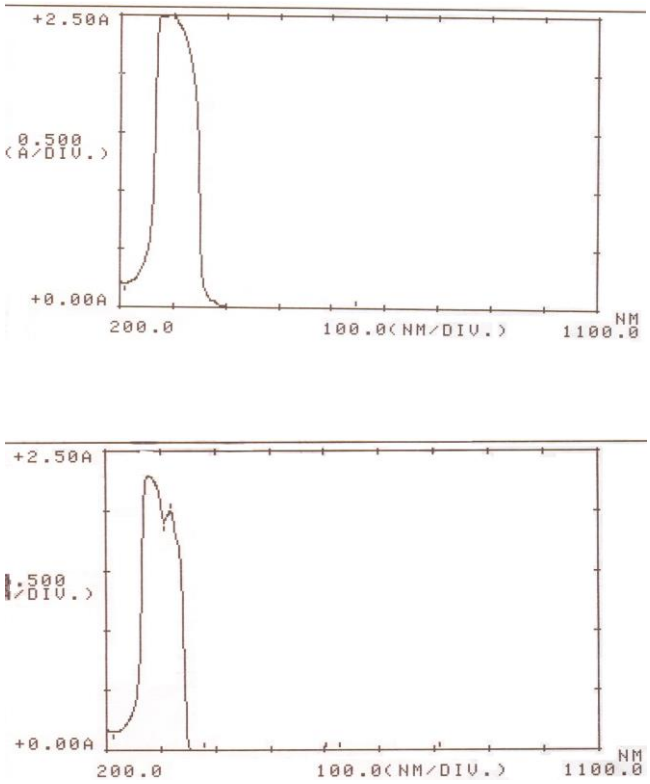
Şekil B.1. Oligo Karbazol, C-Pcz-F, C-$(Cz)_4$-F UV-VIS Spektrumları



Şekil B.2. AF, A-Cz-F, Cz-AF-Cz UV-VIS Spektrumları

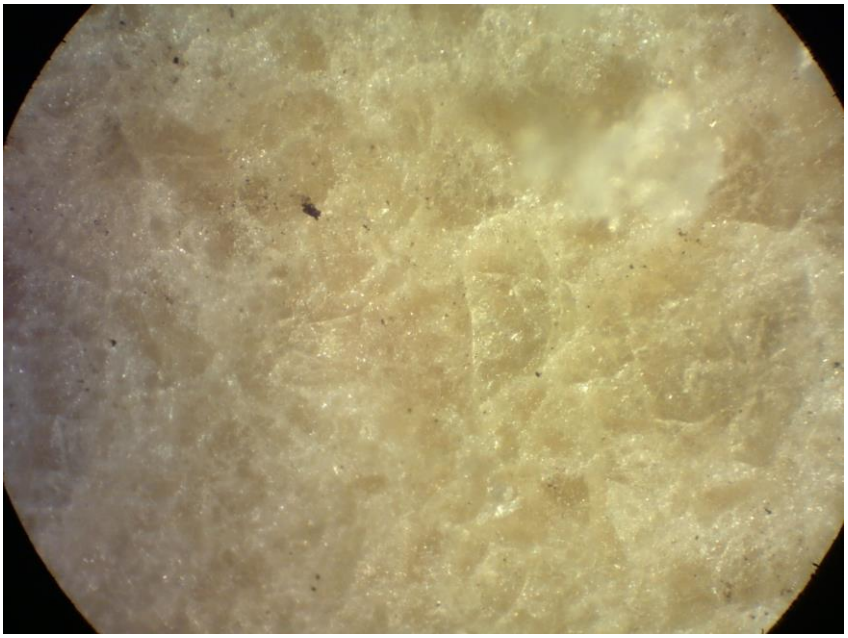


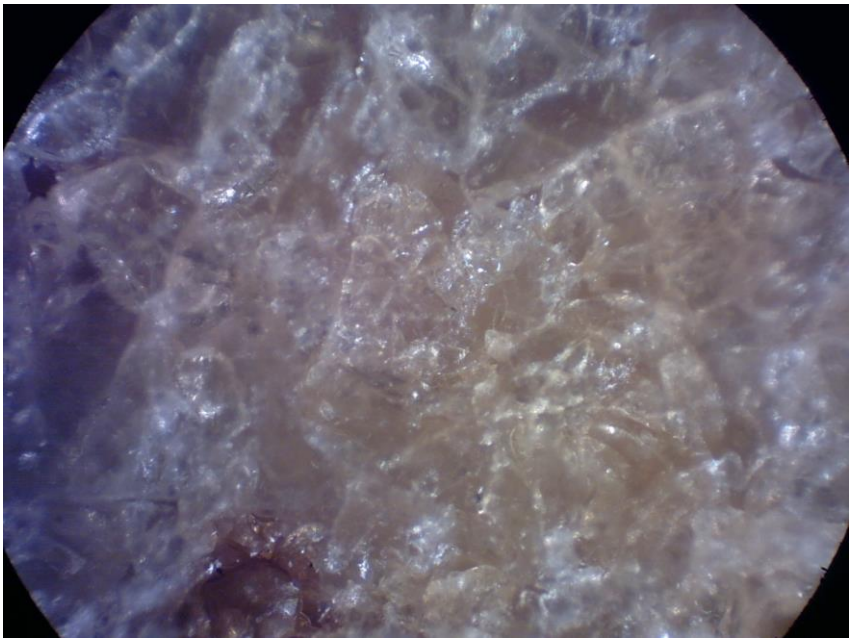
Şekil B.3. Karbazol, CF, C-Cz-F UV-VIS Spektrumları



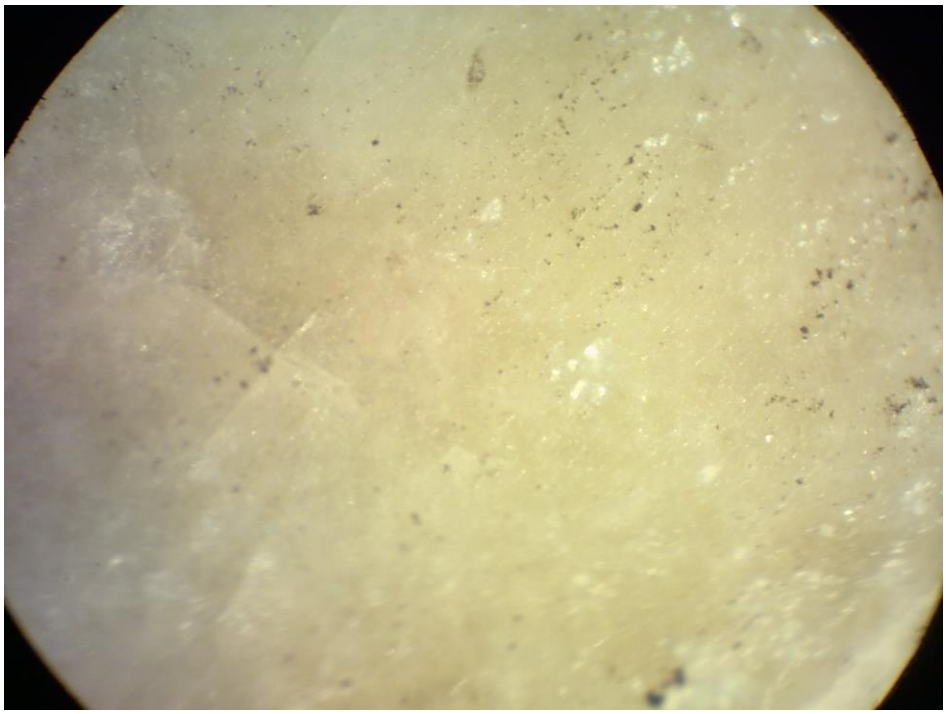
Şekil B.4. C-Cz-CF, Cz-CF-Cz UV-VIS Spektrumları

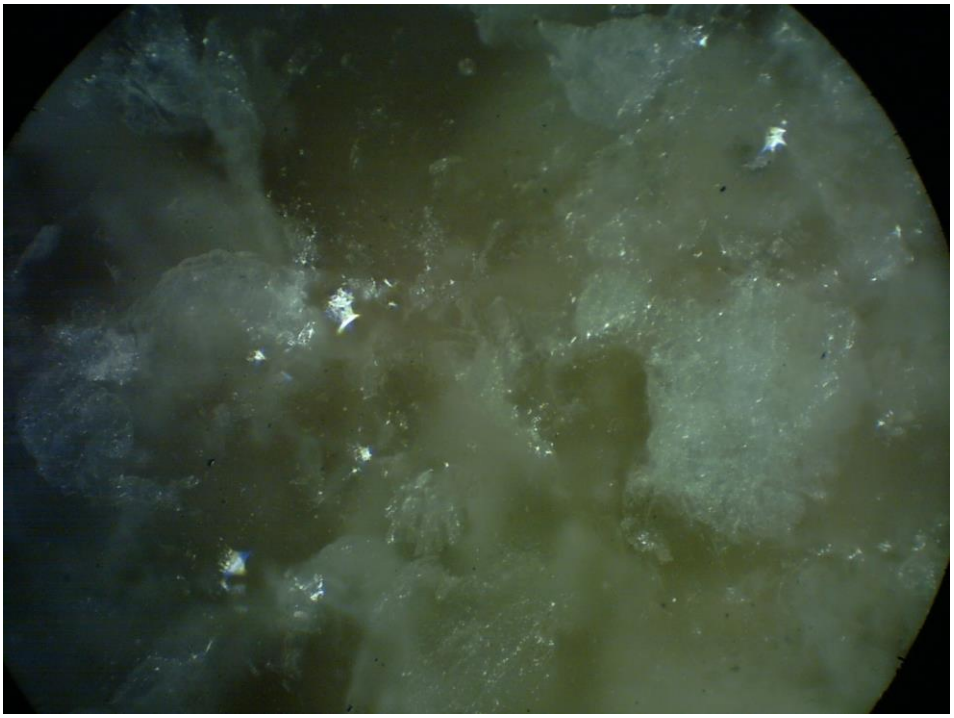
EK C REÇİNELERİN YÜZEY FOTOĞRAFLARI



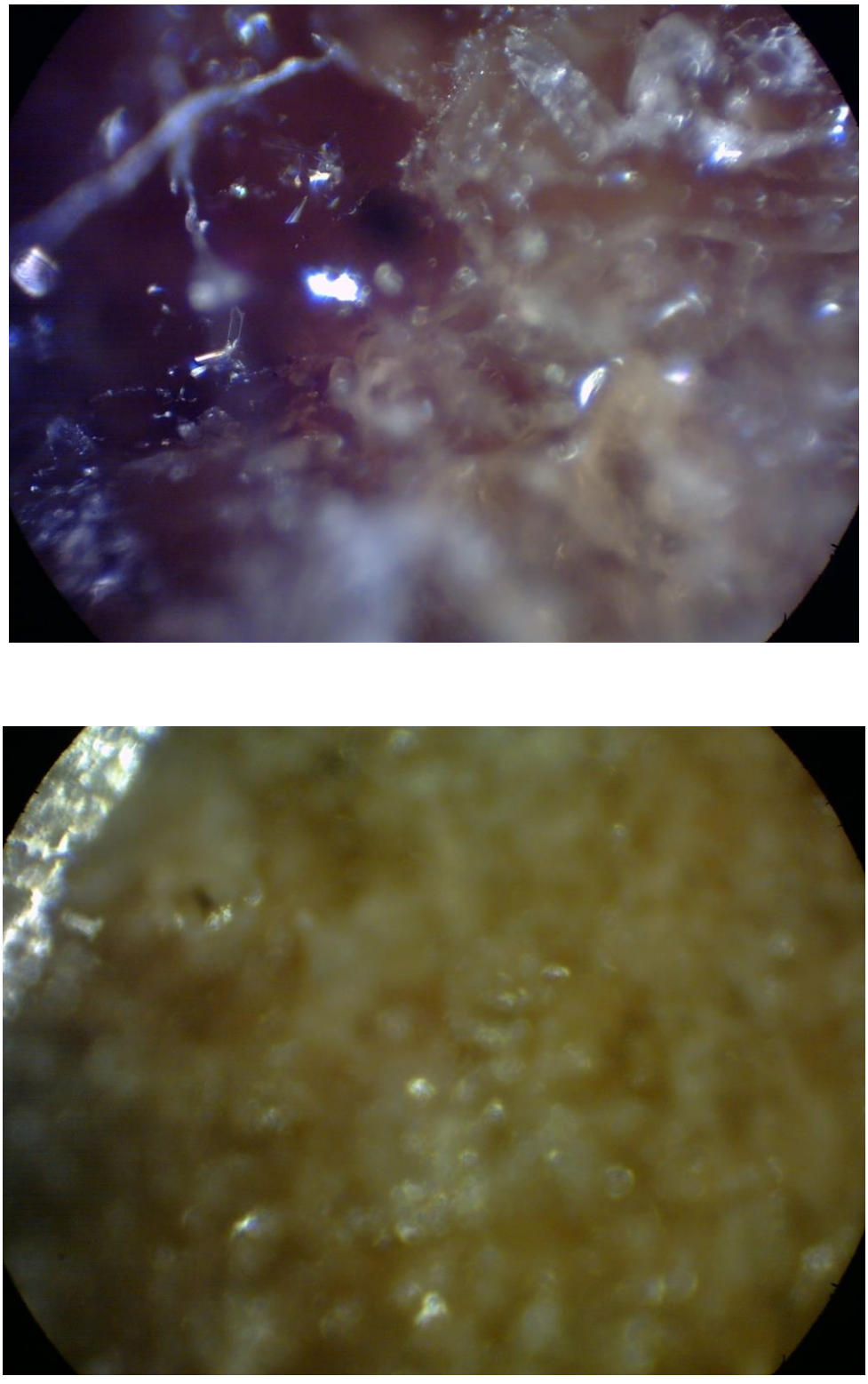


Şekil C.1. C-$(Cz)_4$-F, C-PCz-F Yüzey Fotoğrafları

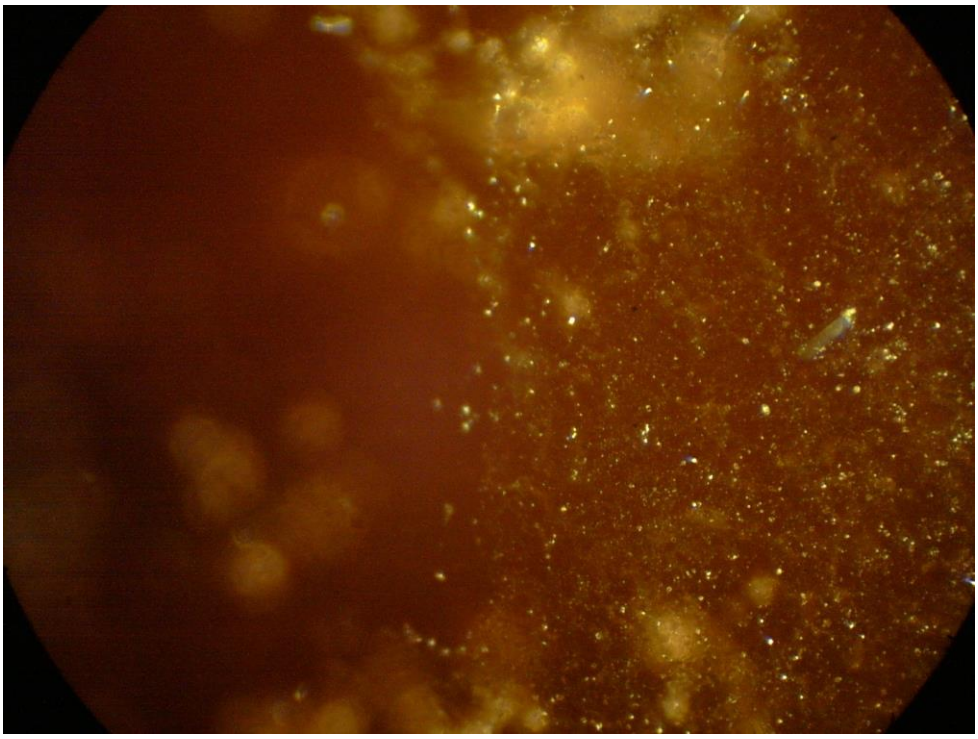




Şekil C.2. C-Cz-F, Cz-CF-Cz Yüzey Fotoğrafları



Şekil C.3. C-Cz-CF, A-Cz-F Yüzey Fotoğrafları



Şekil C.4. Cz-AF-Cz Yüzey Fotoğrafı

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Edirne'de doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Edirne'de tamamladı. 2002 yılında, Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimyagerlik Bölümü'nden bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik yüksek lisans programına başladı.