

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NORBORNADİEN KISIMLARI
İÇEREN GÜNEŞ IŞIĞINA DUYARLI
POLİAMİT TEMELLİ POLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Lutfiye KÜÇÜKDOĞRU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konya, 2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NORBORNADİEN KISIMLARI İÇEREN GÜNEŞ IŞIĞINA DUYARLI
POLİAMİT TEMELLİ POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

LUTFİYE KÜÇÜKDOĞRU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 10/09/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ahmet GÜLCE
(Danışman)

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
(Üye)

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****NORBORNADIEN KISIMLARI İÇEREN GÜNEŞ IŞIĞINA DUYARLI
POLİAMİT TEMELLİ POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Lutfiye KÜÇÜKDOĞRU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet GÜLCE

2009, 38 Sayfa

Jüri: Doç. Dr. Ahmet GÜLCE

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Yrd. Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Bu tez kapsamında norbornadien kısımları içeren poliamit temelli ışığa hassas polimerlerin sentezlenmesi amaçlandı. Bu amaç için önce dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat sentezlendi. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat aromatik ve alifatik diaminlerle kopolimerleşme reaksiyonuna sokuldu. Alifatik amin olan 1,2-diaminoeten ile kopolimer oluşturuldu. Oluşan polimerin ışıkla etkileştirilerek valas izomerleşmesi sağlandı. Aromatik aminlerle bir kopolimer oluşumu başarısız oldu.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu ¹H-NMR, ve FT-IR spektroskopisi ile TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: norbornadien, kuadrisiklan, enerji depolaması, solar enerji, fotokimyasal değerklik izomerleşmesi, poliamit, ışığa duyarlı polimer

ABSTRACT**Master Thesis****SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOTORESPONSIVE POLYMERS
CONTAINING NORBORNADIENE MOIETIES**

Lutfiye KÜÇÜKDOĞRU

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

2009, 38 Page

Jury: Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Asst. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

In this thesis, it has been aimed the synthesis of new photoresponsive polymer based on polyamide containing norbornadiene (NBD) moieties. For this aim, first, dimethyl 2,5-norbornadiene-2,3-dicarboxylate is synthesized. Then dimethyl 2,5-norbornadiene-2,3-dicarboxylate is reacted with aromatic and aliphatic diamines. It is made a copolymer with 1,2-diaminoethan that is aliphatic amine. Synthesized this copolymer is given valance isomerization with light. It isn't made any copolymer wiht aromatic diamines.

Synthesized compounds are characterized by ¹H-NMR and FT-IR spectroscopy, and TGA.

Keywords: norbornadiene, quadricyclane, stored energy, solar energy, photochemical valence isomerization, polyamide, photoresponsive polymer

ÖNSÖZ

Dünya artan ihtiyaçlar nedeniyle sürekli olarak daha fazla enerjiye gereksinim duymaktadır. Artan enerji ihtiyacını karşılamak üzere alternatif kaynaklar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar içinde güneş enerjisinin kullanımı önemli yer tutmaktadır. Güneş enerjisinin daha verimli kullanılması veya depolanarak farklı enerji türlerine dönüştürülerek amaca uygun kullanılması çalışmaları artarak devam etmektedir.

Bu çalışmada güneş enerjisinin kimyasal olarak depolanabilmesi için poliamit temelli ve yapısında ışığa duyarlı norbornadien çekirdeği bulunan polimerlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında 1,2-diaminoetan/Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 106T675 nolu araştırma projesi olarak desteklenmiştir.

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ahmet GÜLCE yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

İlgi, alaka ve katkılarından dolayı Danışmanım Doç. Dr. Ahmet GÜLCE'ye, her daim yanımda olup yardımını esirgemeyen arkadaşım Ebru ERKAYA'ya, çalışmalarım boyunca beni yalnız bırakmayan Aydın CİHANOĞLU, Nazan YILMAZ ve Abdullah KÜÇÜK'e, ve bıkmadan usanmadan sabırla daima yanımda olan aileme teşekkürü borç bilir, saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Polimerlerin Genel Tanıtımı	2
2.2. Işığa Duyarlı Polimerler	2
2.3. Güneş Enerjisinin Absorplanması İçin Polimerler	3
2.4. Enerjinin Korunumu ve Önemi	3
2.5. Enerji Depolamanın Önemi	4
2.6. Güneş Enerjisinin Depolanması	4
2.7. Norbornadienin Kuadrisiklana İzomerleşme Tepkimesi	6
2.8. Norbornadien Kısımları İçeren Polimerler	8
3. MATERYAL VE METOT	22
3.2. Sentez Çalışmaları	22
3.2.1. Disiklopentadienden Siklopentadien Eldesi	22
3.2.2. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-karboksilatın Sentezi	23
3.2.3. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminobenzofenonların kopolimerleşme reaksiyonları	24
3.2.4. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminoantrakinonların kopolimerleşme reaksiyonları	25
3.2.5. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 1,2-diaminoetanın kopolimerleşme reaksiyonu	26
3.2.6. 2,5-Norbornadien-2,5-dikarboksilik Asitin Eldesi	27
3.2.7. 2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilik asidin anhidrite dönüştürülmesi ile ilgili denemeler	27
3.2.8. 1,2-diaminoetan-Dimetil 2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilat Kopolimerinin Işıkla Etkileşimi	27

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	29
4.1. Dimetil norbornadien-2,3-karboksilatın Sentezi ile ilgili bulgular ve tartışmalar	29
4.2. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminobenzofenonların kopolimerleşme reaksiyonları denemesi ile ilgili bulgular ve tartışmalar	29
4.3. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminoantrakinonların kopolimerleşme reaksiyonları denemesi ile ilgili bulgular ve tartışmalar	30
4.4. 1,2-Diaminoetan ile Dimetil 2,3-Norbornadien-2,3-dikarboksilat Kopolimerinin Sentezi İlgili Bulgular ve Tartışmalar	30
4.5. Dimetil 2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilatın Hidrolizi ile 2,5-Norborna-dien-2,3-Dikarboksilik Asidin Anhidritine Dönüştürülmesi ile İlgili Bulgular ve Tartışmalar	32
4.6. 2,5-Norbornadien-2,3-Dikarboksilik Asidin Anhidritine Dönüştürülmesi ile İlgili Bulgular ve Tartışmalar	33
4.7. Norbornadien-Kuadrisiklan Dönüşümüyle İlgili Yapılan Çalışmaların Bulguları ve Tartışmaları	33
5. SONUÇ VE ÖNERİ	34
6. KAYNAKLAR	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1.: NBD-QC Dönüşümü	1
Şekil 2.6.1. Çevrimsel olarak enerji depolayan A ↔ B sisteminin enerji diyagramı	6
Şekil 2.8.1. 5-(4-metoksifenil)-1,4,6,7,7-pentametil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit ya da 5,6-bis(4-metoksifenil)-7,7-dimetil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asitin bisepoksitlerle polikatılma reaksiyonu	9
Şekil 2.8.2. Triflurometil sübstitue norbornadien kısımlarına bazı polimerler	10
Şekil 2.8.3. Amit zincirine eklenmiş pendant norbornadien gruplarıyla stiren polimerleri	11
Şekil 2.8.4. Nishikubo ve ark. çalıştığı yapılar	17
Şekil 2.8.5. Monomerlerin Sentez Reaksiyonları	19
Şekil 2.8.6. Maruyama ve arkadaşlarının çalıştığı yapılar	21
Şekil 3.2.1.1. Disiklopentadienden Siklopentadien Eldesi Reaksiyonu	22
Şekil 3.2.2.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-karboksilatın Sentez Reaksiyonu	23
Şekil 3.2.3.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminobenzofenonların kopolimerleşme reaksiyonları	24
Şekil 3.2.4.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminoantrakinonların kopolimerleşme reaksiyonları	25
Şekil 3.2.5.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 1,2-diaminoetanın kopolimerleşme reaksiyonu	26
Şekil 3.2.6.1. 2,5-Norbornadien-2,5-dikarboksilik Asitin Eldesi Reaksiyonu	27
Şekil 4.1.1.: Dimetil norbornadien-2,3-karboksilatın MS spektrumu	29
Şekil 4.4.1.: 1,2-Diaminoetan-dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimerinin IR spektrumu	31
Şekil 4.4.2.: 1,2-Diaminoetan-dimetil norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimerinin UV spektrumu	31

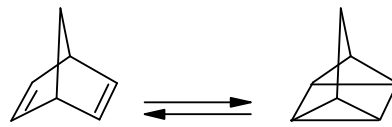
Şekil 4.5.1. : 2,3-Norbornadiendikarboksilik asidin IR spektrumu	32
Şekil 4.7.1. : Işınlanmış 1,2-Diaminoetan-dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimerinin IR spektrumu	33

1. GİRİŞ

Dünya artan ihtiyaçlar nedeniyle sürekli olarak daha fazla enerjiye gereksinim duymaktadır. Dünyada enerji kaynaklarının sınırlı ya da sonlu olması nedeniyle, araştırmacılar mevcut kaynakların daha verimli kullanılması için neler yapılması gerektiğinin yanında, yeni enerji kaynakları bulmanın yollarını da araştırmaktadırlar. Bu yollardan birisi de dünyanın doğal enerji kaynağı olan güneşten alınan enerjinin, daha verimli ve 24 saat kesintisiz kullanımına yönelik araştırmalardır.

Güneş enerjisinin daha verimli kullanılması veya depolanarak farklı enerji türlerine dönüştürülerek amaca uygun kullanılması çalışmaları artarak devam etmektedir. Bu çalışmalardan birisi de güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülerek depolanması ve tersinir bir reaksiyonla depolanan enerjinin geri kazanılıp, amaca uygun kullanılmasıdır. Kimyasal olarak depolama için norbornadien (NBD) molekülü, yapısı itibarı ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

NBD fotokimyasal olarak molekül içi 2+2 siklokatalma reaksiyonu ile kuadrisiklana (QC) dönüşür (Şekil 1.1.). QC molekülü NBD'e göre daha enerjili bir molekül olmasına rağmen, tersinir reaksiyon katalitik veya termal olarak gerçekleşmektedir. QC'ın NBD'e dönüşmesi için 33,5 kcal/mol aktivasyon enerjisine gereksinim vardır. Bu reaksiyonun sonucunda ise ~96 kcal/mol enerji açığa çıkmaktadır (Nishikubo 1994). Böyle bir durum araştırmacıların ilgisinin ötesinde iştahlarını kabartmaktadır. Dünyanın çeşitli yerlerinde birçok araştırma grubu bu konu üzerinde çalışmalar yapmaktadır.



Şekil 1.1.: NBD-QC Dönüşümü

Bu tez kapsamında, ışığa duyarlı norbornadien kısımları içeren poliamit temelli polimerlerin sentezlenmesi ve ışıkla NBD-QC dönüşümünün incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerlerin Genel Tanıtımı

Yüzlerce ve binlerce atom veya atom grupları içeren polimer molekülleri küçük molekülü bileşiklerin moleküllerinden daha büyük boyutlara sahiptirler. Bu nedenle, polimer moleküllerine makromoleküller de denir. Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük basit moleküllere ise monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise polimerleşme tepkimesi ya da sadece polimerleşme denir. Büyük boyutlu, uzun polimer zincirleri çok sayıda aynı atom veya gruplardan oluşan tekrarlanan birimlerden meydana gelir (Basan 2001).

2.2. Işığa Duyarlı Polimerler

Işığa duyarlı veren polimerler, kimyasal yapıları ve/veya fiziksel özelliklerinde tersinir değişimler meydana getirerek ışık ışınlarına cevap verme yeteneğinde olan maddelerdir. Polimerlerin ışığa yanıt verme yeteneklerinin izlenebilmesi için birçok yol vardır. Bu yollardan biri polimerik çözeltilerin viskozitelerinde, polimerik zincirlerinin büzülmesinde ve sol-jel geçişlerde elektriksel iletkenlik ya da uygun dalga boyu ışık yayılımının sonucu olarak renk değişimlerinin izlenmesidir. Diğer, bazı özel polimerlerdeki ışığa yanıt verme yeteneklerinin ilginç gösterimi olan filmlerde gazlara karşı seçimli geçirgenlikteki değişimin incelenmesidir. Bu değişimler birçok şekilde kullanılır. Örneğin, izomerleşmeden dolayı olan yapısal değişimler sıvı kristallerin düzene sokulması için kullanılır. Son 20 yılda, ışığa

duyarlı materyallerin pratik ve bilimsel önemi, bu gibi materyallerin birçok uygulama için kullanışlı olmasından dolayı artmıştır.

2.3. Güneş Enerjisinin Absorplanması İçin Polimerler

Işık enerjisinin absorplanmasının amacı, fotosentezi taklit edebilen polimerik materyalleri geliştirmektir. Bu gibi materyallerde kromoforların seçimi en kritik değişken niceliktir. Polimerik zincirler üzerindeki kromoforların yerleşimi ve polimerlerin yönlendirilmesi de çok önemlidir. Son zamanlarda görüntü cihazları v.b. için elektro cevap veren birçok polimerik materyaller, uzaktan algılama ve bilgi depolama gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ravve ve arkadaşları bu polimerlerin fotosentez için doğal yolla oluşan foton absorplayan polimerlerin etkinliği ile karşılaştırılmayacağı sonucuna varmışlardır (Ravve 2006).

2.4. Enerjinin Korunumu ve Önemi

Dünyamıza bir günde gelen güneş enerjisi, Güneş'in toplam saldıdığı enerjinin yaklaşık on milyarda biridir. Bunun değeri, $1,5 \times 10^{22}$ Joule'dür. Dünya'ya bir yılda düşen güneş enerjisi yaklaşık 200 trilyon ton kömüre eşdeğerdir. Bu değer günümüzde Dünya'da kullanılan toplam enerjinin 15-16 bin katına karşılık gelir. Sadece Türkiye üzerine bir yılda düşen güneş enerjisi, 80 milyar ton petrole eşdeğerdir. Bu sayılar, güneş enerjisinin büyüklüğünü tanımada yararlıdır (İnan 2001).

2.5. Enerji Depolamanın Önemi

İnsanlık tarihi boyunca çağdaşlaşma alanında en önemli gelişmeler, artan enerji tüketimiyle sağlanmıştır. Günümüzde enerji tüketimi, yaşam standartlarının düzeyi ve ülkelerin endüstrileşme derecesiyle doğrudan ilişkili olarak görülmektedir. Dünya nüfusunun yaşam düzeyini artırmak için, mevcut enerji tüketiminin önemli oranda artırılması gerekmektedir. Bu nedenle, artan enerji gereksiniminden dolayı enerji depolama yöntemleri uygulanması gerekir.

Günümüzde yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile etkin ve ucuz enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine yönelik yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Gece sürelerinde güneş enerjisi bulunmadığından, bu sürelerde oluşan enerji gereksinimini karşılamak için gündüz sürelerinde önemli miktarda enerji depolanır. Enerji kaynağının büyüklüğü, gündüz sürelerinde oluşan gereksinimi karşılamak ve gece sürelerinde kullanılmak üzere depolanmak amacıyla yeterince fazla olmalıdır (Öztürk 2002).

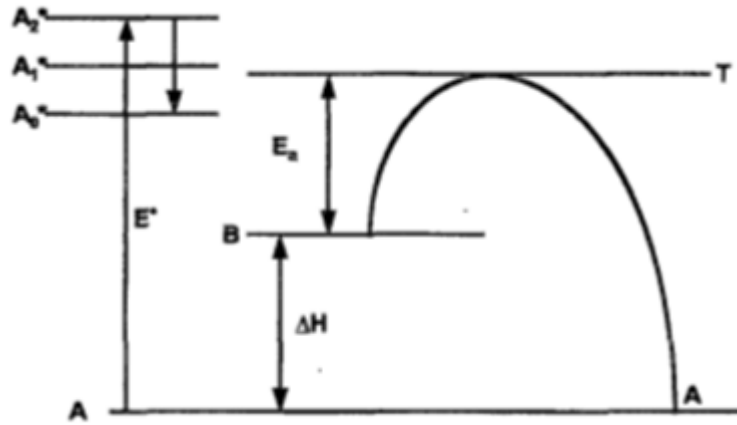
2.6. Güneş Enerjisinin Depolanması

Güneş enerjisinin uygulamada kullanılması için geniş alanlı kolektörlere ve enerjiyi depolayıcı büyük sistemlere gerek vardır. Güneş enerjisi tıpkı fotosentezde olduğu gibi fotokimyasal tepkimelerle kimyasal olarak depolanabilir. Fotokimyasal tepkimelerle kimyasal olarak depolanabilmektedir. Organik kimyada kullanılan güneş spektrumu 300-700 nm dalga boyunda, görünür bölgededir.

Güneş enerjisinin organik bileşiklerde fotokimyasal yolla istenildiği zaman ısıya dönüştürülmek üzere depolanmasını sağlayacak uygun bir A-B sisteminin (burada A bir fotokimyasal yakıt, güneş enerjisini absorplayarak B'ye dönüşür, B ise depolanan enerjiyi ısı olarak verir) şu nitelikleri taşıması gerekmektedir:

- Yararlanılacak tepkime endotermik olmalı ve yüksek kuantum verimiyle yürümeli,
- B güneş ışığını soğurmamalı ve $B \rightarrow A$ yeterince hızlı olmalı, ancak ısınma sırasında tümüyle geri dönecek kadar hızlı olmamalı,
- Güneş ışığının büyük kısmı uzun dalga boylarında (%50 görünür, %41 IR, %9 UV bölgesinde) olduğu için A, uzun dalga boylu ışınları soğurabilmeli,
- B'de gram başına depolanmış enerji yeterince yüksek ($50-100 \text{ cal.g}^{-1}$) olmalı,
- B uzun süre kararlı kalabilmelidir,
- Maddeler ucuz ve zararsız olmalıdır.

Şekil 2.6.1'de güneş enerjisini absorplayan A maddesinin Aktifleşmiş kompleks A^* üzerinden B maddesine dönüşmesi şematik olarak gösterilmektedir. Burada A maddesinde absorplanan güneş enerjisi B maddesinde kimyasal enerji olarak depolanmaktadır. Depolanan kimyasal enerji ΔH ile gösterilmiştir. Depolanan enerjinin geri kazanılması T üzerinden ısı ya da katalizör etkisiyle B'nin A'ya dönüştürülmesi ile gerçekleştirilmektedir. A tarafından soğurulmuş enerjinin tamamı kimyasal enerjiye dönüştürülemez. Dönüşmeyen enerji A_2^* ve A_0^* ile gösterilen ısı olarak ortamdaki ayrılacaktır.



Şekil 2.6.1. Çevrimsel olarak enerji depolayan $A \leftrightarrow B$ sisteminin enerji diyagramı (Özlü 1995)

2.7. Norbornadienin Kuadrisiklana İzomerleşme Tepkimesi

Norbornadien-kuadrisiklan izomerleşmesinin enerji depolama yönünden özellikle ilgi çekmesinin nedenleri şunlardır:

- Her iki madde sıvıdır.
- Norbornadien, disiklopentadien ve asetilen gibi ucuz başlangıç maddelerinden kolaylıkla elde edilebilir.
- Enerji depolama kapasitesi yüksektir (1200 J.g^{-1}).
- Her iki yöndeki tepkime verimi çok yüksektir.
- Fotokimyasal tepkime havadan fazla etkilenmemektedir.
- Kuadrisiklan, gerginliğin büyük olmasına karşın oldukça kararlı bir bileşiktir.
- Geçiş metalleri norbornadien-kuadrisiklan tepkimesini oda sıcaklığında katalizler.

Bunun yanında norbornadienin güneş enerjisinin depolanmasında kullanılmasının bazı dezavantajları vardır:

- Güneş ışığını görünür bölgede soğurmamaktadır.

- Ters yöndeki tepkime hızı yeterince yüksek değildir.
- Ters yöndeki tepkime hızının artırılması için katalizör kullanıldığında, katalizörün bozunma tehlikesi vardır.
- Sübstitüent takılarak soğurma bandının görünür bölgeye kaydırılması olası olmakla birlikte gram bileşik başına depolanan enerji miktarının yüksek olması gerekir.

Bu nedenle seçilecek bileşik küçük molekül kütesine sahip olmalı ve yüksek enerji depolayabilmelidir. Molekül kütesinin küçük olması ana bileşiğe takılacak sübstitüentlerin büyüklüğünü kısıtlamaktadır.

Norbornadienin kuadrisiklana dönüşümünde fotohassaslaştırıcılar kullanıldığında verim daha da artmaktadır. Örneğin asetofenon kullanıldığında verim, $\Phi=0,91$ 'dir. Norbornadien-kuadrisiklan dönüşümünde, asetofenon, o-benzilioksibenzaldehit ve 4-(N,N-dimetilamino)benzofenon son derece etkili hassaslaştırıcılarıdır.

Son yıllarda katalizör olarak ZnO, ZnS, CdS ve Ge gibi yarı iletken maddeler de kullanılmaktadır. Bunların kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, kimyasal olarak kararlılıkları, çözünmeyişleri ve de kuadrisiklan ile norbornadienden kolaylıkla ayrılabilmeleri önemlerini artırmaktadır. Cu(I) bileşikleri de oldukça fazla kullanılmaktadır.

Geçiş metali bileşiklerinin yakın UV-görünür dalga boyu bölgelerinde kuvvetlice soğurma yapmaları, bu bileşiklerin fotohassaslaştırıcı olarak kullanımlarını daha da ilginç kılmaktadır.

Norbornadien, 300 nm'den büyük dalga boylarında yani güneş ışığının etkin olduğu bölgede soğurma yapmaz. Bu nedenle çalışmalar;

- Norbornadienin kuadrisiklana güneş ışığıyla fotoizomerleşmesini destekleyen Cu(I) katalizörlerinin, polimerlerin, organik fotohassaslaştırıcıların kullanımı,
- Dimetoksikarbonil türevleri gibi uygun kromofor gruplar içeren norbornadien türevlerinin fotoizomerleşmesi konularında yoğunlaştırılmıştır.

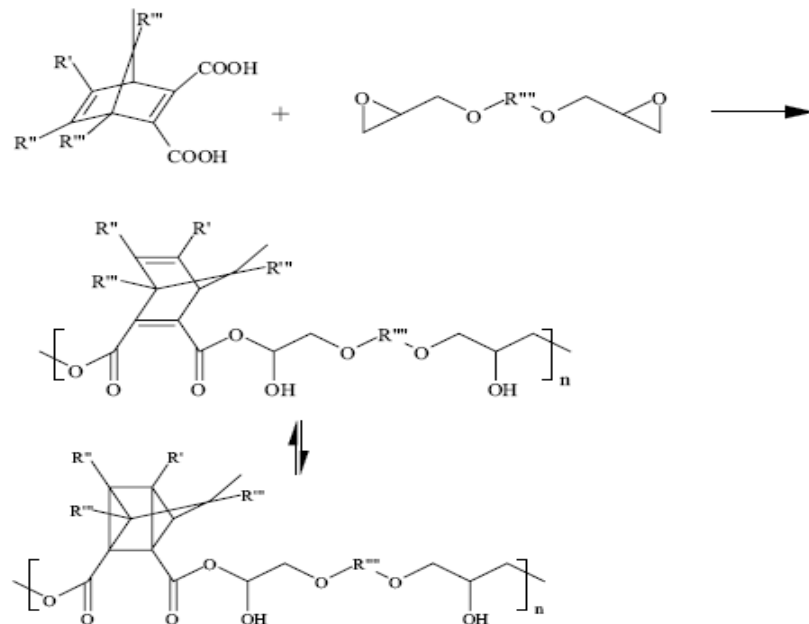
Her ne kadar oldukça basit süstitüe norbornadien türevlerinin fotokimyasal olarak kuadrisiklan türevlerine izomerleştikleri bilinse de, bunların hiçbiri 350 nm üzerindeki ışınları soğurmazlar. Bu problemi çözmek amacıyla norbornadien iskeletine dimetoksikarbonil, arilkarbamil ya da arilimit grupları eklenmiştir. Daha sonraları alıcı-verici grupların, norbornadien-kuadrisiklan sistemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır (Özlu 1995).

2.8. Norbornadien Kısımları İçeren Polimerler

Işık enerjisini absorplamaya farklı bir yaklaşım, ışık enerjisini tersinir olarak absorplayan, daha sonra orjinal yapıya tekrar dönerek absorplanmış bu enerjiyi serbest bırakan grupları kullanmaktır. Işığı kimyasal enerjiye dönüştürebilen polimerik materyalleri sistematik olarak geliştirmek için, çeşitli laboratuvarlarda araştırmalar devam etmektedir. Bunlar arasında norbornadienden kuadrisiklana

tersinir fotodüzenlenmesi büyük ilgi çekmektedir. Çünkü fotoenerji kuadrisiklan molekülünde gerilme enerjisi olarak depolanmakta ve daha sonra geri alınabilmektedir.

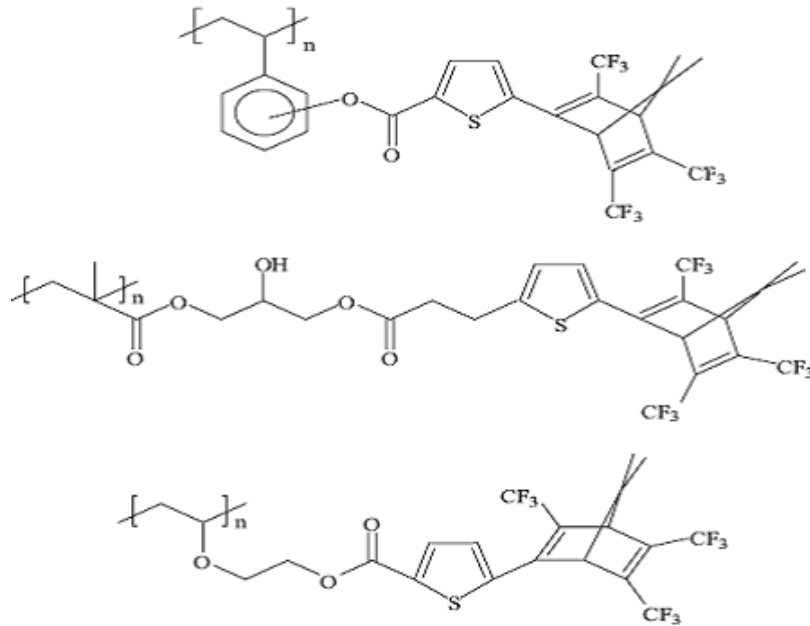
Elektron değişiminin meydana geldiği bir reaksiyon olan bu fotoizomerleşme reaksiyonu değerlik izomerleşmesi olarak da adlandırılır. Bu özellik nedeniyle zincir yapısına bağlı asılı (pendant) gruplar olarak norbornadien kısımlarına sahip birçok polimer hazırlanmıştır. Bunlar arasında 5-(4-metoksifenil)-1,4,6,7,7-pentametil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit ya da 5,6-bis(4-metoksifenil)-7,7-dimetil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asitin bisepoksitlerle polikatılma ile ana zincirde alıcı-verici norbornadien kısımlarıyla sentezlenen poliestерler bulunur. Polimerlerin hazırlanması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.8.1. 5-(4-metoksifenil)-1,4,6,7,7-pentametil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit ya da 5,6-bis(4-metoksifenil)-7,7-dimetil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asitin bisepoksitlerle polikatılma reaksiyonu (Ravve 2006)

Sonuçta polimerlerdeki norbornadien kısımlarının fotodüzenlenmeyle kuadrisiklan gruplarına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu polimerlerdeki norbornadien kısımlarının tekrarlanan döngülerde direnç gösterdiği bulunmuştur.

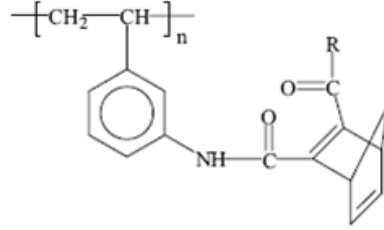
Solar enerji toplama ve depolama için kuadrisiklan ve norbornadien arasındaki fotokimyasal değerlik izomerleşmesi pek çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Nagai ve arkadaşları ana zincirde ve yan zincirlerde triflurometil sübstitue norbornadien kısımlarına sahip beş farklı polimer sentezlemişlerdir.



Şekil 2.8.2. Triflurometil sübstitue norbornadien kısımlarına bazı polimerler (Ravve 2006)

Bu polimerler görünür spektra bölgelerinde geniş absorpsiyon bantları göstermişler ve bu polimerlerdeki norbornadien kısımları çok hızlı izomerleşmiştir. Ayrıca norbornadien kısımları etkin direnç göstermişlerdir.

Kawatsuki ve arkadaşları amit zincirine eklenmiş pendant norbornadien gruplarıyla stiren polimerleri sentezlemişlerdir.



Şekil 2.8.3. Amit zincirine eklenmiş pendant norbornadien gruplarıyla stiren polimerleri (Ravve 2006)

Burada R metoksi ya da azot veya diğer pozisyon üzerinden eklenmiş süstitue anilin grubu halkasıdır. Bu pendant gruplar iki farklı dalga boyunda UV ışığa maruz bırakıldıkları zaman polimer filmlerinde kuadrisiklan birimlerine tersinir dönüşürler.

Sampei ve arkadaşları pendant gruplarda ve polimer zincirinde norbornadien kısımları içeren poliester veren adipoyl klorüre 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit diglisidil ester birimleri polikatılmayı gerçekleştirmişlerdir. Norbornadien kısımlarının fotokimyasal düzenlemesi polimerik filmde gerçekleştirildiği zaman polimer özelliklerinde fotokimyasal reaksiyonların hızının yan zincirde olanlardan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Kawashima ve arkadaşları dipropilkarbomil, metilfenilkarbomil, propilkarbomil ve fenil karbomil gibi karbomil gruplarıyla alıcı-verici tip norbornadien karboksilik asit bileşimlerinin hazırlanmasını gerçekleştirmiştir. Benzil esterler de böyle hazırlanmıştır. Polistirenlere bu grupların eklenmesi pendant alıcı-verici tip norbornadiene sahip polimerler oluşturmuştur. Bazıları %100 verimle

oluşmuştur. Özellikle fenilkarbomoil grupları içeren polimerlerin yüksek fotoaktivite sergiledikleri bulunmuştur. Ek olarak bu norbornadien polimerlerin filmlerindeki fotokimyasal reaksiyon hızı, 4,4'-bisdiethylaminobenzofenon fotohassalaştırıcısının eklenmesiyle etkin olarak artmaktadır. Sonuç olarak polimerin bütün norbornadien grupları 20 saniye kadar az bir sürede kuadrisiklan gruplarına izomerleşir. Işınlanmış polimerlerin depolanmış ısı enerjisi 32-52 kJ/mol olarak bulunmuştur (Ravve 2006).

Nishimura ve arkadaşları norbornadien kısımları içeren çeşitli epoksi monomerleri, faz transfer katalizörü olarak tetrabutylamonyum (TBAP) kullanılarak epiklorhidrin aşırısıyla norbornadien türevlerinin potasyum tuzlarının reaksiyonlarıyla hazırlamışlardır.

Tamamen yanmayan maddelerden dolayı asit yağmuru ve CO₂ üretiminden kaynaklanan küresel ısınma gibi ciddi çevresel problemlere sebep olan petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtların sınırlı olduğu gösterilmiştir. Bu yüzden, temiz ve sınırsız enerjiye sahip olmak için güneş ışığı kullanımının çok önemli olduğu söylenmektedir (Nishimura 1996).

Kuadrisiklanın norbornadiene izomerleşmesi solar enerji depolamadaki rolünden dolayı dikkat çekmektedir (Qin 2005).

Foto-enerji bir QC molekülünde gerilme enerjisi olarak depolanabilmektedir. Daha sonra QC molekülü uygun katalizörle teması üzerine yaklaşık 96 kJ/mol termal enerjiyi serbest bırakmaktadır. Ancak, NBD görünür ışığı absorplamadığı için

NBD'nin fotokimyasal reaksiyonu güneş ışığı ışıması üzerine fotohassaslaştırıcı olmaksızın genellikle oluşmaz. Bu problemi çözmek için, bu bileşiklerin fotokimyasal reaksiyonu ve güneş ışığını etkili absorplamak için uygun kromoforlar ve çeşitli fotohassaslaştırıcılar kullanılmıştır (Nishikubo 1994; Kawashima 2001; Maruyama 1985; Ikeda 1999; Konno 2001; Tsubata 1997; Zou 2008; Nishimura 1996).

Kassae ve arkadaşları norbornadien-kuadrisiklan sisteminde solar enerji depolamada hesaplamalar aracılığıyla araştırmışlardır. Norbornadien kuadrisiklan sisteminde solar enerji depolamadaki elektronik etkiler çeşitli metotlar kullanılarak uygulanmıştır (Kassae 2004).

Konno ve arkadaşları norbornadien dikarboksilik asit (NDC) polikatılmasıyla ana zincirde NBD kısımları içeren polimerlerin sentezini göstermişlerdir. Daha sonra, diaçilklorürlerle 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit diglisidil esterinin (NDGE) polieklenmesiyle, ana zincirde NBD kısımları içeren bir pendant klorometil grupla reaktif poliesterlerin sentezi gösterilmiştir ve pendant klorometil grupların süstitüsyon reaksiyonları bu polimerlerde bulunmaktadır. Ancak bu polimerlerin fotoreaktiviteleri yan zincirde NBD kısımları içeren polimerlerinki ile karşılaştırılmaktadır. Bu polimerlerin fotoreaktivitelerini artırmak için önceki çalışma da NDC türevlerinin polieklenmesiyle ana zincirde NBD kısımları alıcı-verici (D-A) içeren poliesterler sentezlemiştir ve bu poliesterlerin yüksek fotoreaktiviteye sahip olduklarını bulmuşlardır. Bunun yanında, yan ürün oluşumunun önlenmesi, QC kısımları ve NBD'nin inhibite edilmiş NBD iskeleti

etkileşimi içinde ortaya konulan süstitüenin sterik etkisinden dolayı ara çevirtimin tekrar edilen dönüşleri için iyi dayanıklılığa sahiptirler. Bir alıcı-verici norbornadien türevini, 5-(4-metoksifenil)-1,4,6,7,7-pentametil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit diglisidil ester (D-A NDGE), N-metilpirolidonda (NMP) epibromohidrinle 5-(4-metoksifenil)-1,4,6,7,7-pentametil-2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asitin sezyum tuzunun reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Polimerde alıcı-verici NBD kısmının fotoreaktivitesi tetrahidrofurandakilerden 60 kat daha yüksek ve film halindeki NBD kısımlarınınkinden 50 kat daha yüksektir. Polimerlerin kuadrisiklan gruplarında depolanmış enerji ışınlanmış polimer filmlerinin diferansiyel tarama kalorimetre analizlerine göre aşağı yukarı 45-55 kJ/mol olmuştur (Konno, 2001).

QC, hidrokarbon-esaslı roket yürütücüleri ya da yüksek potansiyel enerji değişimi olarak da tespit edilmiştir. Çünkü olağanüstü yüksek gerilme enerjisi, çok yüksek itici güç göstermektedir (Zou 2008).

Laine ve arkadaşları disiyanonorbornadienin bis(pentaaminrutenyum (II)) kompleksi hazırlamışlardır ve karakterize etmişlerdir. Metanolde ışıkla bir disiyanokuadrisiklan kompleksinde fotokimyasal dönüşümü, dönüşümlü voltametri, ¹H-NMR spektroskopisi, IR spektroskopisi ve UV spektroskopisiyle takip etmişlerdir. Disiyanonorbornadien kompleksi rutenyum (II)-rutenyum (III) haline yükseltgendiği zaman 1000-1600 nm aralığında bir ara değerlik geçişini gösterdiği bulmuşlardır. Bu, 0,023 eV olarak bulunan disiyanonorbornadien ligandı etkili bağlanmasının, V_{ab} 'nin, tespitine izin vermiştir. Böyle hiçbir bağ disiyanokuadrisiklan kompleksi halinde gözlemlenmemiştir. Bu sonuçlar

fotoizomerize edilebilir köprü ligandı kullanılmasıyla bir molekül içi elektron transfer prosesi değiştirmenin mümkün olduğunu göstermiştir (Laine 1996).

Ford ve arkadaşları bir heterojen kataliz reaksiyonu takibi için fiber optik Raman spektroskopisinin yararından bahsetmişlerdir. Kloroformda CuSO_4 'ın varlığında kuadrisiklanın norbornadiene dönüşümü bir otomatikleştirilmiş işlemle izlenmiştir. Her iki türün derişimi standart bir çözücünün kullanımıyla birkaç saatte 5 dakikada bir ölçülmüştür. İşlemin kolaylıkla gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Tespit sınırları yaklaşık 0,003 M'dır (Ford 1994).

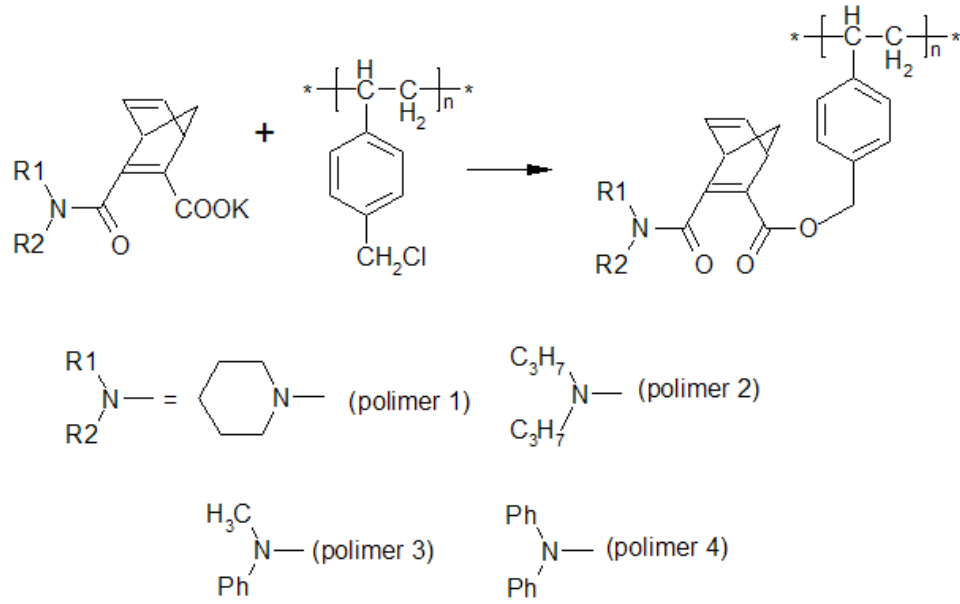
Phillpopoulos ve arkadaşları deneysel verilerle norbornadienin kuadrisiklana fotokimyasal dönüşümünü göstermişlerdir. Dönüşüm kinetikleri ve etkinlik parametreleri, ftohassaslaştırıcılar ve çözücülerin varlığında derişim etkileri incelenmiştir. Bir kesikli, düz-yüzey fotokimyasal kolektör güneşe maruz bırakılarak, deneysel veriler değerlendirilmiştir. Sistemin ilk ekonomik değerlendirmesi ve proses analizleri sonucunda teknik olarak uygun olduğu, fakat ekonomik olarak rekabetçi olmadığı gösterilmiştir. (Phillpopoulos 1983).

Ikeda ve arkadaşları N,N'-Bis[(3-karboksinorbornadien-2-yl) karbonil]-N,N'-difeniletildiamin (BNPE), N,N'-difeniletildiaminle 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asitin reaksiyonuyla %70 verimle sentezlemişlerdir. N,N'-disüstitüe olmuş amit gruplarına sahip norbornadien (NBD) çökelteleri içeren diğer dikarboksilik asit türevleri, belirli ikincil diaminlerle 2,5-NBD-2,3-dikarboksilik asit

anhidritin reaksiyonuyla da hazırlanmıştır. Bisfenol A diglisidil eter (BGGE) ile BNPE'nin polieklenmesi 12 saat 100°C'de N-metil-2-pirolidonda bir katalizör olarak tetrabütillüminyum bromür kullanarak uygulandığı zaman, ortalama 69.800 molekül kütleli bir polimeri %98 verimle elde edilmiştir. BPGE ile N,N'-disübstitüe olmuş amit grupları içeren diğer NBD dikarboksilik asit türevlerinin polieklenmesi de aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon iyi verimle NBD poliester-amitleri vermek için kolaylıkla ilerlemektedir. NBD çökeltlerinde N,N'-disübstitüe olmuş amit gruplarıyla elde edilmiş polimerlerin fotokimyasal reaksiyonları gözden geçirilmiştir ve film halinde 4-(N,N-dimetilamino)benzofenon ve 4,4'-bis(N,N-dietilamino)benzofenon gibi uygun fotohassaslaştırıcılar ilavesiyle duyarlı hale getirilmiş bu polimerler bulunmuştur (Ikeda 1999).

Ristic ve arkadaşları fotoizomerik norbornadien-kuadrisiklan sisteminde bir organik hassaslaştırıcı olan propiyofenonun duyarlılığının artan derişimle değişimini araştırmışlardır. Artan propiyofenon derişimlerinde de NBD-QC dönüşümünün arttığını bulmuşlardır (Ristic 1992).

Nishikubo ve grubu N,N-disübstitüe olmuş amit gruplarıyla pendant norbornadien kısımları içeren yeni fotoduyarlı polimerleri, yüksek dönüşümle sentezlemişlerdir. Polimerlerin yaklaşık 80-86 kJ/mol enerji depolayabildiğini bulmuşlardır. (Nishikubo 1994).

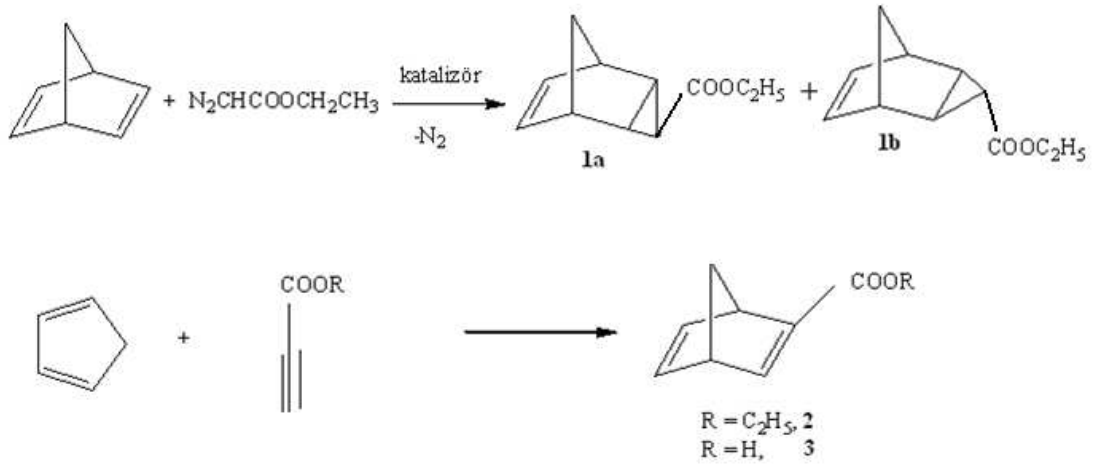


Şekil 2.8.4. Nishikubo ve ark. çalıştığı yapılar (Nishikubo 1994)

Kawashima ve arkadaşları elektron alıcı-verici tip norbornadien olan 1,4,5,6-tetrametil-3-fenil-2,5-norbornadien-2-karboksilik asidi 1,2,3,4-tetrametil-1,3-siklopentadienle metil-3-fenilprop-2-inoatın Diels-Alder reaksiyonuyla hazırlamışlardır. 1,4,5,6,7-pentametil-3-fenil-2,5-norbornadien-2-karboksilik asidi de aynı yolla sentezlenmiştir. Bütün NBD polimerlerinin fotokimyasal değerlik izomerleşmeleri film halinde ya da tetrahidrofuran çözeltilisinde UV ışınmasıyla kolaylıkla yürüdüğünü, NBD polimerlerinin fotokimyasal reaksiyon hızının, fotohassaslaştırıcı olarak 4,4'-bis(diethylamino)benzofenon eklenmesiyle etkili şekilde arttığını ifade etmişlerdir. Işınlanmış polimerlerin depolanmış termal enerjisini de 55-74 kJ/mol olarak diferansiyel tarama kalorimetrisiyle bulmuşlardır (Kawashima 2001).

Nishimura ve grubu karboksilik anhidritlerle belirli NBD kısımları içeren çeşitli epoksi monomerlerinin kopolimerizasyonları ile yüksek verimle NBD poliesterlerini elde etmişlerdir. Polimerlerdeki NBD kısımlarının NBD-QC dönüşümlerini, çözelti ortamında veya film halinde gerçekleştirmişlerdir. Polimerlerdeki NBD kısımlarının izomerleşme oranlarının, 4-(N,N-dimetilamino)benzofenon (DABP) fotouyarıcısının ilavesiyle önemli ölçüde arttığını bulmuşlardır. NBD kısımlarına sahip poliesterlerin T_g 'leri ve polimerlerde bulunan QC gruplarında depolanmış termal enerji DSC analizleriyle ölçmüşlerdir. NBD polimerlerinin T_g 'si 45-93°C'dır. Fotoışınlamadan sonra elde edilen QC gruplarına sahip poliesterler depoladıkları enerjilerini (yaklaşık 90 kJ/mol), karşılık gelen NBD polimerlerinin T_g 'leri üstündeki sıcaklıklarda salıverdiklerini bulmuşlardır (Nishimura 1996).

Alupei ve grubu üç norbornadien türevinin serbest radikal polimerleşme davranışlarını çalışmışlardır. Metil metakrilata oranla norbornadien türevlerinin serbest radikal polimerleşme davranışları üzerinde çalışmışlardır. Araştırdıkları bileşikler etil trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-karboksilat (**1**/sıvı), etil bisiklo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-karboksilat (**2**/sıvı) ve bisiklo[2.2.1]-2,5-heptadien-2-karboksilik asittir (**3**/katı). Araştırmacılar kütle polimerizasyonunu benzen çözeltilerinde gerçekleştirmişlerdir. Polimerizasyon sonuçları metil metakrilatın geleneksel çözelti polimerizasyonu için elde edilenlerle karşılaştırmışlardır. Radikal başlatıcılar varlığında 3etoksikarbonil-trisiklo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6en kararlı bir polimere dönüştürülmüştür. (Alupei 2004).



Şekil 2.8.5. Monomerlerin Sentez Reaksiyonları (Alupeı 2004)

Tsubata ve grubu N,N'-Bis[(3-karboxinorbornadien-2-il)karbonil]metilendianilini (BNMA), 4,4'-metilendianilinle 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik anhidritten %87 verimle sentezlemişlerdir. Norbornadien kısımları içeren diğer dikarboksilik asit türevleri belirli diaminlerle 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik anhidritin reaksiyonuyla hazırlamışlardır. Bisfenol A diglisidil eterle (BPGE) BNMA'nın polikatılması tetrabutylamonyum bromür katalizörlüğünde gerçekleştirilmiş ve ortalama 18.000 molekül kütleli bir polimer %91 verimle elde edilmiştir. BPGE ile diğer NBD dikarboksilik asit türevlerinin polieklenmesini aynı şartlar altında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonu yüksek verimle NBD poli(ester-amit)leri elde etmek için kolaylıkla uygulamışlardır. Ayrıca, NBD poli(ester-amit)lerin fotokimyasal reaksiyonları film halinde ya da çözeltide yapmışlardır. Polimer filmlerde NBD kısımlarının fotokimyasal değerlik izomerleşmesi güneş ışığı altında ışımaya QC gruplarından kolaylıkla sürdürülebilir. Polimer filmlerde QC gruplarının fotokimyasal dönüşümü 272 nm dalga boyunda ışınmasıyla etkili bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Polimerlerin QC gruplarında depolanan enerjiyi

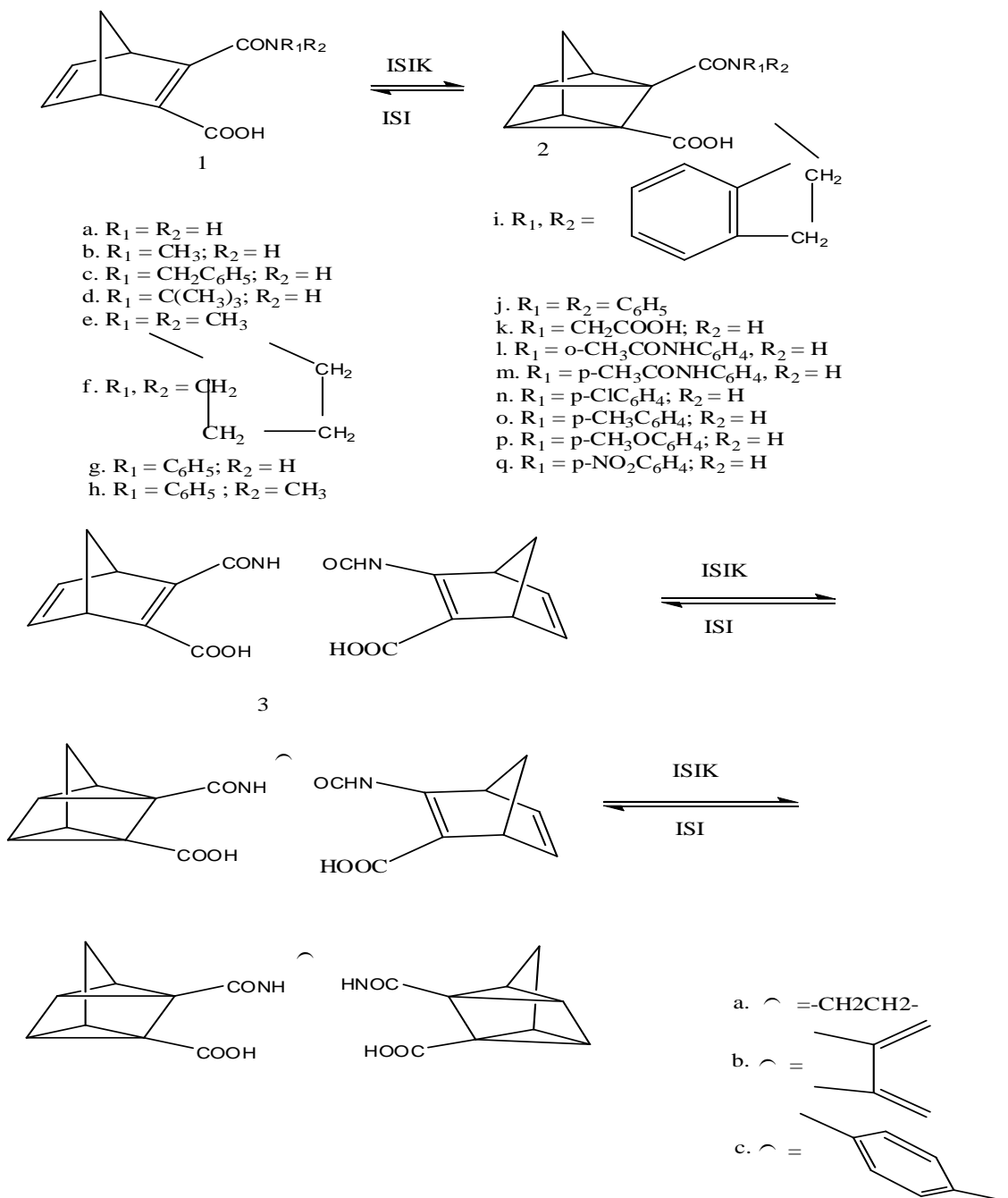
ışınlanmış polimer filmlerinin DSC ölçümüyle yaklaşık 84 kJ/mol olarak ölçmüşlerdir (Tsubata 1997).

Takahashi ve arkadaşları yakın-alan optik mikroskopi (NSOM) taramasıyla tekli polimer nanopartikülleri ve küçük alanlarda fotokimyasını araştırmışlardır.

Daha sonra üç aşama uygulamışlardır:

- ince polimer filminde p-nitrobenzil 9,10-dimetoksiantrasen-2-sülfonattan (NAS) fotoasit üretiminin kontrolü ve gözlemlemesi
- 3-fenil-2,5-norbornadien-2-karboksilik asitin (PNCA) fotoizomerleşmesiyle sapma değişimleri
- katı/sıvı ara yüzeyde hareketli nanopartiküllerin NSOM gözlemlenmesi (Takahashi 2001).

Maruyama ve grubu norbornadien türevlerinin kuadrisiklan türevlerine fotoizomerleşmesi araştırmışlardır. Güneş ışığı altında hava varlığında reaksiyon ortamı su olmasına rağmen **1a-g** **2a-g** ye izomerize olmuştur. Hatta **1h-j** aynı şartlar altında ışımayla istenmeyen bileşikler oluşturmuştur. Depolanmış enerjinin miktarını ve çözünürlüğü artırmak için aynı molekülde iki norbornadien kromoforuna sahip olan bileşikler sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin solar enerji depolama için umut vaat ettiğini öne sürmüşlerdir (Maruyama 1985).



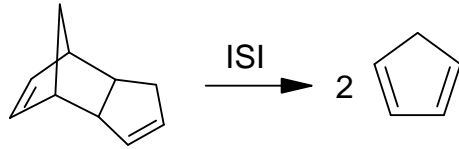
Şekil 2.8.6. Maruyama ve arkadaşlarının çalıştığı yapılar (Maruyama 1985)

3. MATERYAL VE METOT

Çalışmalarında kullanılan çözücüler uygun yöntemlerle saflaştırılmışlardır (Perrin and Armarego, 1988). Reaksiyon takibi İnce Tabaka Kromatografisi, ürünlerin birbirinden ayrılması ise Kolon Kromatografisi ile yapılmıştır. ¹H-NMR analizleri Varian 400 MR cihazı, IR analizleri Perkin-Elmer 1600 Series cihazı, Termal Gravimetri Analizleri SETARAM Instrumentation cihazı ile yapılmıştır.

3.2. Sentez Çalışmaları

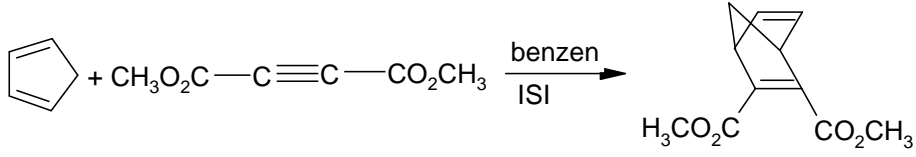
3.2.1. Disiklopentadienden Siklopentadien Eldesi



Şekil 3.2.1.1. Disiklopentadienden Siklopentadien Eldesi Reaksiyonu

Boyunlarından biri termometre, biri ayırım başlığı ve diğeri de bir damlatma hunisi ile donatılmış 500 mL'lik bir balon içerisine 200 mL mineral yağ konulur. Balon içeriğinin sıcaklığı 220°C'a çıkarılır. Ayırma hunisinden balona disiklopentadien damla damla ilave edilir. Disiklopentadienin ayrışmasıyla oluşan siklopentadien damıtılarak alınır (k.n.: 43°C). Destilat iyi soğutulan bir kaptaki biriktirilir ve derin dondurucuda (-20°C) saklanır.

3.2.2. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilatın Sentezi

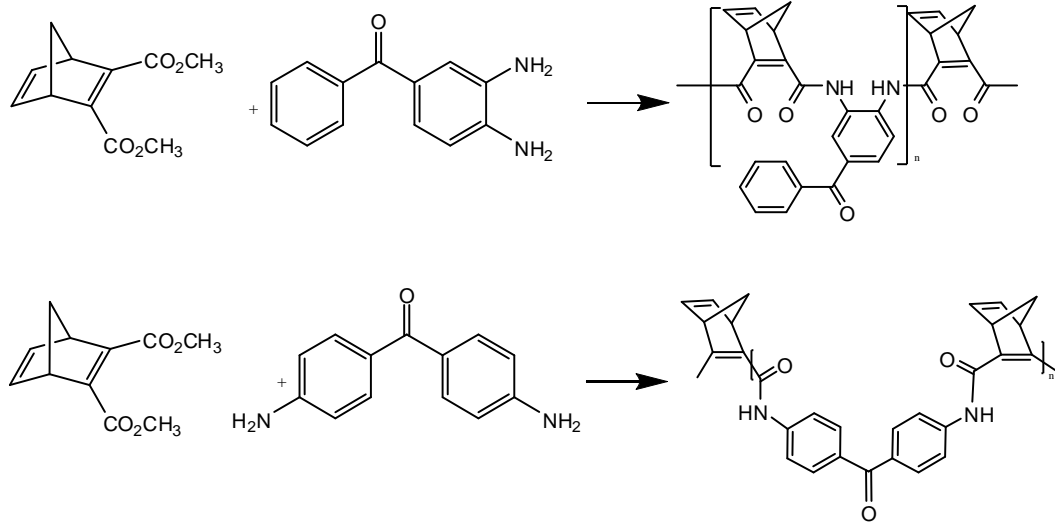


Şekil 3.2.2.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilatın Sentez Reaksiyonu

Boyunlarından biri bir geri soğutucu ve diğeri basınç dengeli bir damlatma hunisi ile donatılmış 250 mL'lik bir balon içerisine 17 g siklopentadien ve 50 mL kuru benzen konulur. Balon buz banyosu ile haricen soğutulur. Ayırma hunisine 30 mL kuru benzen ve 25 ml dimetil asetilendikarboksilattan oluşan karışım konulur. Balon içeriği haricen soğutulurken ve bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken, damlatma hunisindeki karışım balona azot atmosferi altında damla damla ilave edilir. İlave bittikten sonra balon içeriğinin sıcaklığı bir yağ banyosu yardımıyla haricen ısıtılarak, 60-65°C'a çıkarılır. Bu sıcaklıkta azot atmosferinde 24 saat karıştırılır. Benzen evaporasyonla uzaklaştırılır. Artık vakum damıtmasıyla fraksiyonlarına ayrılır. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilatın renksiz bir ürün olarak elde edilir (KN: 118°C, 1 mmHg).

Not: Dietil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat, benzer şekilde dimetil asetilendikarboksilat yerine dietil asetilendikarboksilat kullanılarak hazırlandı.

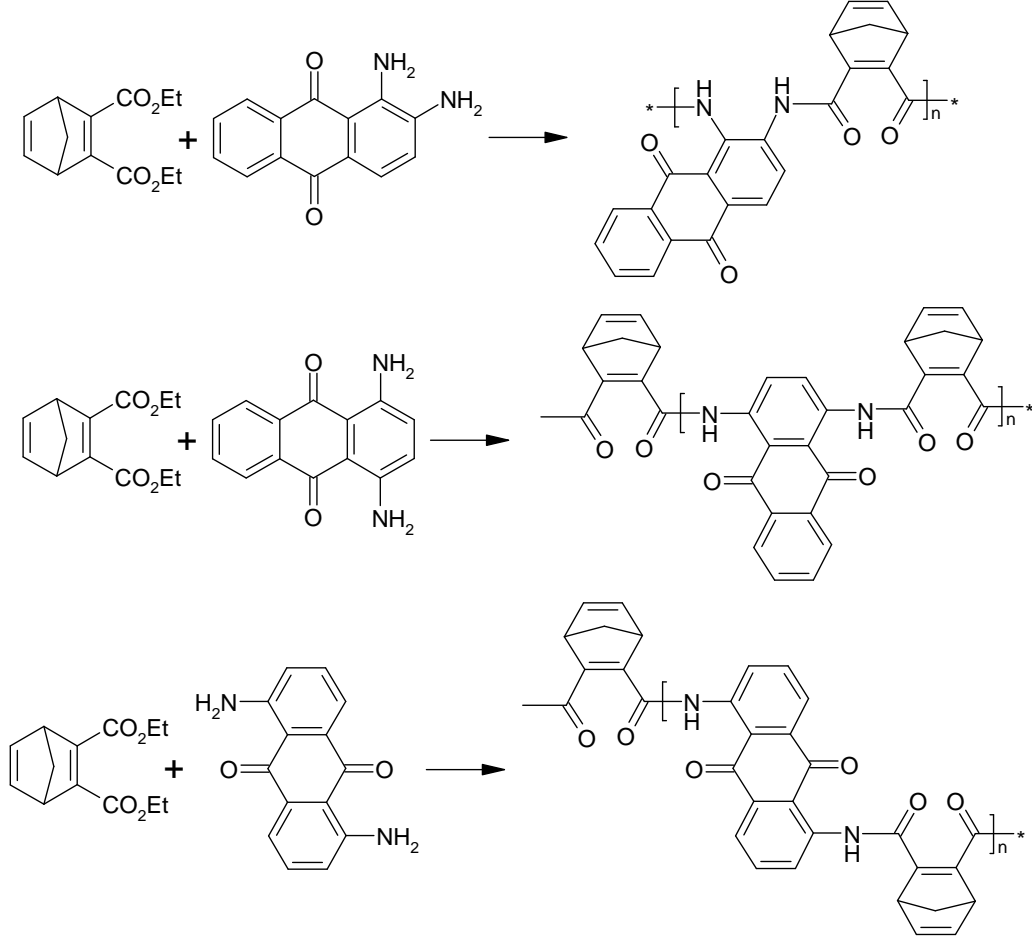
3.2.3. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminobenzofenonların kopolimerleşme reaksiyonları



Şekil 3.2.3.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminobenzofenonların kopolimerleşme reaksiyonları

Polimer ürünleri elde edebilmek için önce dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat (2 g, 8,5 mmol) ya da eşdeğer miktar dietil norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 4,4'-diaminobenzofenon (4 g, 19,0 mmol) ve ya eşdeğer miktar 3,4-diaminobenzofenon ayrı ayrı toluen çözücüsü içerisinde, N₂ atmosferi altında 40°C sıcaklıkta muamele edilmeye başlandı. Bir hafta süreyle ince tabaka kromatografisi (İTK) yöntemiyle bir reaksiyon olup olmadığı kontrol edildi. Bir değişim gözlenmediğinden sıcaklık kademeli olarak 60°C, 80°C, 100°C'a çıkarıldı. Yine İTK ile reaksiyon takip edildi ve her bir sıcaklık değeri için üç gün süreyle reaksiyon devam ettirildi ancak bir dönüşümün olmadığı gözlemlendi. Her bir deney seti etil alkol, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit çözücülerinde, aynı sıcaklık değerlerinde yapıldı ama yine bir dönüşüm kaydedilemedi. Sonuçta uygulanan yöntemle kopolimerleşmenin olmayacağına karar verildi.

3.2.4. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminoantrakinonların kopolimerleşme reaksiyonları

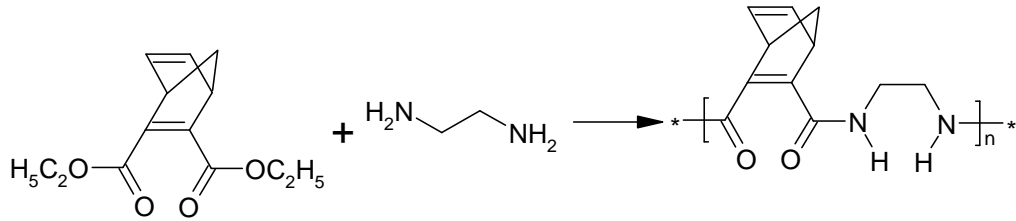


Şekil 3.2.4.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminoantrakinonların kopolimerleşme reaksiyonları

Polimer ürünleri elde edebilmek için önce dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat (2 g, 8,5 mmol) ya da eşdeğer miktar dietil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 1,2-diaminoantrakinon (4 g, 19,0 mmol) veya eşdeğer miktar 1,4-diaminoantrakinon ya da 1,5-diaminoantrakinon ayrı ayrı toluen çözücüsü içerisinde, N_2 atmosferi altında $40^\circ C$ sıcaklıkta, karıştırılarak muamele edilmeye başlandı. Bir hafta süreyle ince tabaka kromatografisi (İTK) yöntemiyle bir reaksiyon olup olmadığı kontrol edildi. Bir değişim gözlenmediğinden sıcaklık kademeli olarak

60°C, 80°C, 100°C'a çıkarıldı. Yine İTK ile reaksiyon takip edildi ve her bir sıcaklık değeri için üç gün süreyle reaksiyon devam ettirildi ancak bir dönüşümün olmadığı gözlemlendi. Her bir deney seti etil alkol, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit çözücülerinde, aynı sıcaklık değerlerinde yapıldı ama yine bir dönüşüm kaydedilemedi. Sonuçta uygulanan yöntemle göre polimerleşmenin olmayacağına karar verildi.

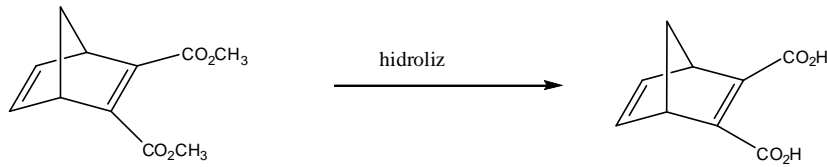
3.2.5. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 1,2-diaminoetanın kopolimerleşme reaksiyonu



Şekil 3.2.5.1. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 1,2-diaminoetanın kopolimerleşme reaksiyonu

1,2-diaminoetan (10 mL) ile dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat (2 g, 8,5 mmol) geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak N₂ atmosferi altında reaksiyona sokuldu. Reaksiyon 7 gün boyunca oda sıcaklığında devam ettirildi ve dimetil norbornadien-2,3-dikarboksilatın tamamen tükendiği İTK ile belirlendi. Sarımtırak bir katı ürünün çöktüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımına % 5'lik HCl'in aşırısı ilave edilerek reaksiyona girmeyen etilendiaminin tamamının sulu faza geçmesi sağlandı. Karışımın üzerine etil asetat ilave edilerek çökmüş katının çözünmesi sağlandı. Su ve etil asetat fazları ayrıldı. Etil asetat fazı ile birkaç kez yıkandı. Susuz MgSO₄ üzerinde 24 saat kurutuldu. Süzüldü ve etil asetat evaporatörde uzaklaştırıldı. Sarımtırak katı toz halinde bir ürün elde edildi. Ürünün 173-187°C aralığında eridiği gözlemlendi.

3.2.6. 2,5-Norbornadien-2,5-dikarboksilik Asitin Eldesi



Şekil 3.2.6.1. 2,5-Norbornadien-2,5-dikarboksilik Asitin Eldesi Reaksiyonu

2,3-norbornadiendikarboksilat (5 g, 0,022 mol) 100 mL %10'luk NaOH çözeltisi ile geri soğutucu atında, yağimsı madde kalmayıncaya kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımına pH 7 olana kadar %5'lik HCl ilave edildi. 2,3-Norbornadiendikarboksilik asit beyaz katı ürün olarak ayrıldı (EN: 175°C, bozunma)

3.2.7. 2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilik asidin anhidrite dönüştürülmesi ile ilgili denemeler

2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilik asidin 2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilik anhidrite dönüştürülmesi için disikloheksilkarbodiimit, tıyonil klorür/trietilamin ve asetik anhidrit ile yapılan anhidrite dönüşme reaksiyonlarında anhidrit oluşumu gözlenmemiştir.

3.2.8. 1,2-diaminoetan-Dimetil 2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilat Kopolimerinin Işıklı Etkileşimi

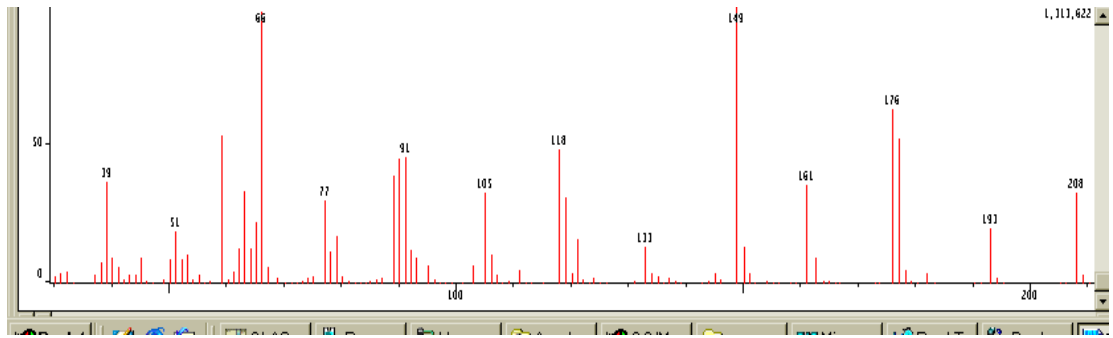
1 g 1,2-Diaminoetan-dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimeri asetonitrilde çözüldü. Yüksek şiddetli uzun dalga($\lambda=365$ nm) UV lambasıyla 1 saat

süreyle ışınladı. Asetonitril evaporatörde uzaklaştırılarak açık sarı renkli katı madde elde edildi (EN: 127-136°C).

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Dimetil norbornadien-2,3-dikarboksilatın sentezi ile ilgili bulgular ve tartışmalar

Tez çalışmamızın başında sentezlediğimiz bu bileşik, hedeflediğimiz poliamit temelli polimerler için anahtar bileşendir. Çünkü ışıkla etkileşim enerjisi depolanması bu bileşikteki norbornadien çekirdeği üzerinde olacaktır. Bileşiğin MS spektrumu Şekil 4.1.1.'de verilmektedir. Spektrumda gözlenen pikler sentezlenmesi hedeflenen yapı ile uyum içerisindedir. Bileşiğin hesaplanan molekül kütlesi 208, sentezlediğimiz bileşiğin en yüksek kütle değerine sahip pik (moleküler iyon piki) değeri de 208'dir. Ayrıca diğer pikler de yapıdan beklenen parçalanma sonucu oluşacak iyon pikleri ile uyumludur (Örneğin; 193: yapıdan metil ayrılması, 175: yapıdan metoksi ayrılması, 66: norbornadien halkasının parçalanması sonucu siklopentadien katyonu oluşumu gibi).



Şekil 4.1.1.: Dimetil norbornadien-2,3-dikarboksilatın MS spektrumu

4.2. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminobenzofenonların kopolimerleşme reaksiyonları denemesi ile ilgili bulgular ve tartışmalar

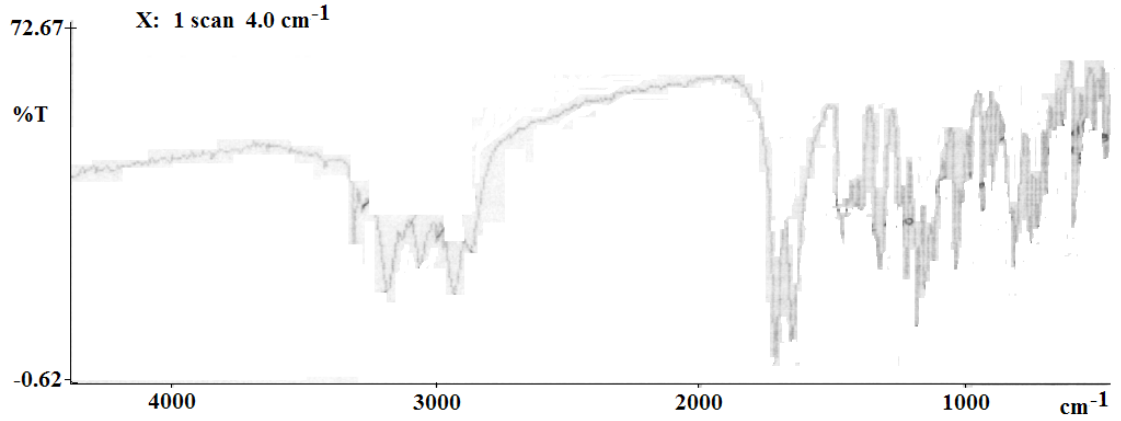
Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 1,4-diaminobenzofenon ve 4,4'-diaminobenzofenon sırasıyla 40°C, 60°C, 80°C ve 100°C sıcaklıklarda toluen, etil alkol, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit çözücülerinde uzun süreli (7 gün) muamele edilmişler, ancak aralarında bir reaksiyonun olmadığı İTK ile reaksiyonun takibi sırasında belirlenmiştir.

4.3. Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile diaminoantrakinonların kopolimerleşme reaksiyonları denemesi ile ilgili bulgular ve tartışmalar

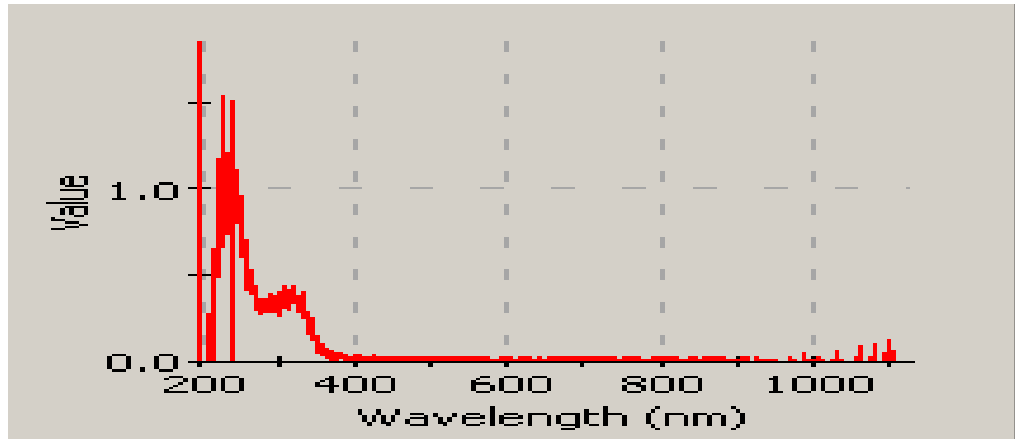
Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile 2,3-diaminoantrakinon, 1,4-diaminoantrakinon ve 1,5-diaminoantrakinon sırasıyla 40°C, 60°C, 80°C ve 100°C sıcaklıklarda toluen, etil alkol, dimetilsülfoksit ve dimetilformamit çözücülerinde uzun süreli (7 gün) muamele edilmişler, ancak aralarında bir reaksiyonun olmadığı İTK ile reaksiyonun takibi sırasında belirlenmiştir.

4.4. 1,2-Diaminoetan ile Dimetil 2,3-Norbornadien-2,3-dikarboksilat Kopolimerinin Sentezi İlgili Bulgular ve Tartışmalar

1,2-Diaminoetan ile dimetil 2,3-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile oda sıcaklığında azot atmosferinde etkileştirilmiş ve koyu kirli sarı bir ürün elde edilmiştir. Ürünün IR spektrumu Şekil 4.4.1.'de ve UV spektrumu Şekil 4.4.2.'de verilmektedir.



Şekil 4.4.1.: 1,2-Diaminoetan-dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimerinin IR spektrumu

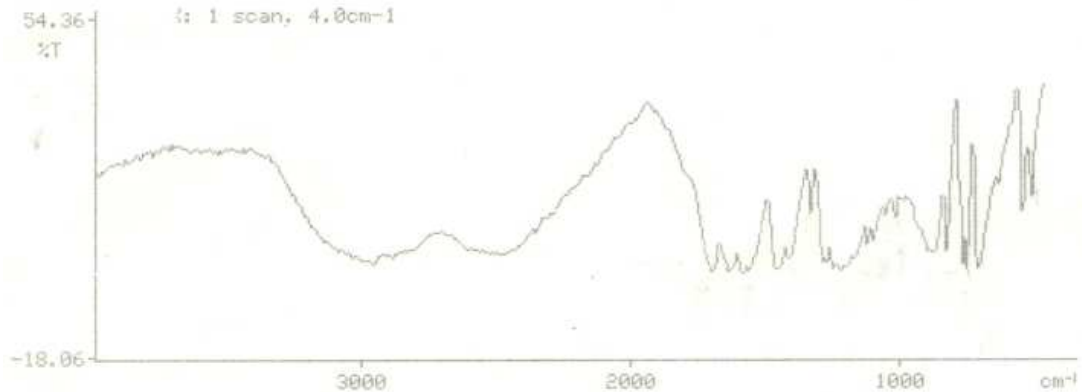


Şekil 4.4.2.: 1,2-Diaminoetan-dimetil norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimerinin UV spektrumu

IR spektrumunda 3187 cm^{-1} (N-H gerilme, sekonder amide ait), 3066 cm^{-1} (alken, C-H gerilme), $2940\text{-}2877\text{ cm}^{-1}$ (alifatik C-H gerilme), 1683 cm^{-1} (C=O gerilme, amit karbonili) ve 1641 cm^{-1} 'de (C=C gerilme, alken) görülen bantlar, yapıdan beklenen karakteristik bantlardır. UV spektrumunda da yapıdan beklenen $\pi\text{-}\pi^*$ ($\sim 230\text{ nm}$) ve $n\text{-}\pi^*$ ($\sim 320\text{ nm}$) geçişlerine ait absorpsiyon bantları kopolimerin oluştuğuna destek vermektedir.

4.5. Dimetil 2,5-Norbornadien-2,3-dikarboksilatın Hidrolizi ile 2,5-Norbornadien-2,3-Dikarboksilik Asidin Eldesi ile İlgili Bulgular ve Tartışmalar

Dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile aromatik diaminlerin reaksiyon vermemesi sonucunda, başka bir yönteme başvurulmuştur. Bu yöntem çerçevesinde dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat önce 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik aside dönüştürülecek, sonra bu asitten anhidriti elde edilecek ve daha sonra da anhidrit ile aromatik diaminlerin kopolimerleri elde edilecekti. Bu amaca ulaşmak için dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile %10'luk NaOH geri soğutucu altında reaksiyona sokularak hidroliz edilmiş ve 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Ürünün IR spektrumu (Şekil 4.5.1.) hidrolizin gerçekleştiğini göstermektedir. IR spektrumunda 3500-2100 cm^{-1} aralığındaki geniş bant (karboksilik asitlerde gözlenen OH gerilme bandı) ile 1760 cm^{-1} (C=O gerilme) ve 1250 cm^{-1} 'deki (C-O gerilme) bantları asit varlığının kanıtıdır.



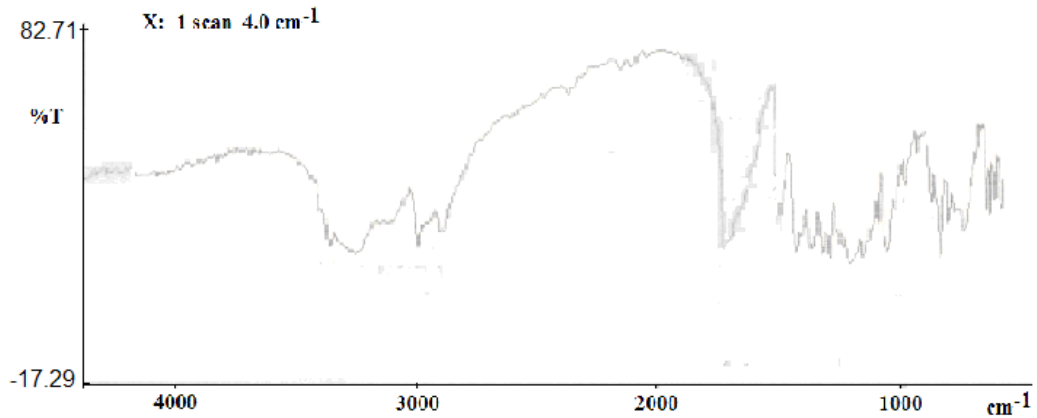
Şekil 4.5.1. : 2,3-Norbornadiendikarboksilik asidin IR spektrumu

4.6. 2,5-Norbornadien-2,3-Dikarboksilik Asidin Anhidritine Dönüştürülmesi ile İlgili Bulgular ve Tartışmalar

2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilik asit, sikloheksilkarbodiimit, tiyonil klorür/trietilamin ve asetik anhidrit gibi anhidrit yapıcı reaktiflerle muamele edilmiş ancak anhidrit oluşumu gözlenmemiştir.

4.7. Norbornadien-Kuadrisiklan Dönüşümüyle İlgili Yapılan Çalışmaların Bulguları ve Tartışmaları

Elde edilen katının IR spektrumu (Şekil 4.7.1.) alındı. Işınlanmamış (Şekil 4.7.1.) ve ışınlanmış (Şekil 4.4.1.) kopolimerin IR spektrumları karşılaştırıldığında, ışıkla muamele edilmemiş polimerde var olan C=C bağlarına ait bantların yok olduğu görülmektedir. Bu nedenle ışıkla muamele sonucu norbornadien-kuadrisiklan dönüşümü gerçekleşmiştir diyebiliriz.



Şekil 4.7.1. : Işınlanmış 1,2-Diaminoetan-dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat kopolimerinin IR spektrumu

5. SONUÇ VE ÖNERİ

Yaptığımız çalışma sonucunda dimetil 2,5-norbornadien-2,3-dikarboksilat ile bir alifatik amin olan 1,2-diaminoetan kopolimer oluşturmuş, ancak aromatik aminler bu kopolimerleşme reaksiyonunu vermemişlerdir.

Alifatik aminle elde edilen kopolimerin 365 nm dalga boyundaki ışıkla valans izomerleşme reaksiyonu vermesi umut verici olmuştur. Aromatik aminlerle kopolimer oluşması, oluşacak polimerin görünür bölgede ışıkla etkileşebileceği umudunu güçlendirmiştir. Çünkü bağlanacak aromatik yapılar iyi bir fotouyarıcıdır. Aromatik aminlerle bir polimer oluşumu gözlenememiş, ancak diaminoetanla polimer oluşması, aynı aromatik yapıya sahip benzilik aminlerin polimerleşme reaksiyonuna girmesi umutlarını güçlendirmiştir.

Elde edilen deneysel bulgular ileriki çalışmalarımız için umut vermiştir.

6. KAYNAKLAR

Alupei V., Choi S. W., Alupei I. C., Ritter H. 2004 Forgotten monomers: free radical polymerization behaviour of norbornadiene derivatives in comparison with methyl methacrylate, *Polymer*, 45, 2111-2117.

Basan, S. 2001 *Polimer Kimyası*. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.

Ford, J. F., Mann, C. K., Vickers, T. J. 1994 Monitoring the Heterogeneously Catalyzed Conversion of Quadricyclane to Norbornadiene by Raman Spectroscopy, 48, 5: 592-595

Ikeda A., Tsubata A., Kameyama A., Nishikubo T. 1999 Synthesis and Photochemical Properties of Poly(ester-amide)s Containing Norbornadiene (NBD) Residues, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 917-926

İnan, D. 2001 *Güneş Enerjisinin Isıl Uygulamaları*. Temiz Enerji Vakfı, Ankara.

Kassae, M. Z., Vessally E. 2004 Solar energy storage in norbornadiene-quadricyclane system: electronic effects via ab initio computations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 716, 159-163.

Kawashima N., Kameyama A., Nishikubo T., Nagai T. 2001 Synthesis and Photochemical Property of Polymers with Pendant Donor-Acceptor-Type Norbornadiene Moieties, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 39, 1764-1773

Konno Y., Kameyama A., Nishikubo T., Nagai T. 2001 Synthesis of New Photoresponsive Polyesters Containing Norbornadiene Residues by the Polyaddition of Donor-Acceptor Norbornadiene Dicarboxylic Acid Diglycidyl Ester with Dicarboxylic Acid and Their Photochemical Properties, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39, 2683-2690

Laine P., Marvaud V., Gourdon A., Launay J. P., Argazzi R. And Bignozzi C. A. 1996 Electron Transfer through Norbornadiene and Quadricyclane Moieties as a Model for Molecular Switching, *Inorganic Chemistry*, 35, 711-714.

Maruyama K., Tamiaki H. And Kawabata S. 1985 Development of a Solar Energy Storage Process. Photoisomerization of a Norbornadiene Derivative to a Quadricyclane Derivative in an Aqueous Alkaline Solution, *Journal Organic Chemistry*, 50, 4742-4749.

Nishikubo T., Kameyama A., Kishi K. And Mochizuki Y. 1994 Synthesis and Photochemical Properties of Solar Energy Storage-Exchange Polymers

Containing Pendant Norbornadiene Moieties, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 32, 2765-2773

Nishimura I., Kameyama A., Sakurai T., and Nishikubo T. 1996 Synthesis of Polyesters Carrying Norbornadiene (NBD) Moieties by the Ring-Opening Copolymerization of Glycidyl Esters Containing NBD Moieties with Carboxylic Anhydrides and Their Photochemical Reactions, Macromolecules, 29, 3818-3825

Özlu, T. 1995. Norbornadien-Kuadrisiklan Dönüşümüne Yapı ve Süstitüent Etkisinin Kuramsal İncelenmesi. Doktora Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

Öztürk, H. 2002 Isı Depolama Tekniği. Türkiye Ziraat Odaları Birliği, Ankara.

Philippopoulos, C. 1983 Norbornadiene-Quadricyclane System in the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 627-633.

Qin C., Zhao Z., Davis S. R. 2005 Ab initio study of the thermal isomerization of quadricyclane to norbornadiene, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 728 67-70.

Ravve, A. 2006. Light-Associated Reactions of Synthetic Polymers. Springer New York.

Ristic G. S. , Marinkovic M.D. , Comor J. J., Vasic V. M. , Ristic M. S. And Nikoli R. M. 1992 Possibility of Photochemical Energy Storage in the Norbornadiene-Quadricyclane System Part II Journal of Molecular Structure, 267, 7-12.

Tsubata A., Uchiyama T., Kameyama A. And Nishikubo T. 1997 Synthesis of Poly(ester-amide)s Containing Norbornadiene (NBD) Residues by the Polyaddition of NBD Dicarboxylic Acid Derivatives with Bis(epoxide)s and Their Photochemical Properties, Macromolecules, 30, 5649-5654

Zou, J. J. 2008 Zn- and La-modified TiO₂ photocatalysts for the isomerization of norbornadiene to quadricyclane, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 286, 63-69.