

39760.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

39760

POLİMERİK PİRİDİNYUM TUZLARI SENTEZİ VE
KATYONİK FOTOBAŞLATICI OLARAK KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Okşan KARAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Şubat 1994

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Ayşen ÖNEN

Doç.Dr. Gürkan HIZAL

İ.T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ŞUBAT 1994

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenen ve her konuda destek olan Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya teşekkür ederim. Ayrıca göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ayşen ÖNEN'e teşekkür ederim.

Tez aşamasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Ümit TUNCA, Doç. Dr. Metin ACAR, Yrd. Doç. Dr. Selçuk DENİZLİGİL, Araş. Gör. Ersin SERHATLI'ya, Nejat DİZDAR'a ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm yardımları ve gösterdikleri özveri için aileme teşekkür ederim.

Şubat, 1994

Okşan KARAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	2
2.1. Katyonik Polimerizasyon	2
2.1.1. Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu	4
2.2. Katyonik Başlatıcılar	6
2.2.1. Katyonik Polimerizasyonda Kullanılan Fotobaşlatıcılar	10
2.2.1.1. Onyum Tuzları	10
2.2.1.2. Piridinyum Tuzları	18
2.3. Piridinyum Tuzu Sentezi	23
2.4. Fotokimyanın Genel Prensipleri	23
2.4.1. Aromatik Karbonil Gruplarının Fotokimyası	26
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.2. Maddelerin Hazırlanması	32
3.3. Kullanılan Yöntemler	34
3.4. Kullanılan Aletler	34
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
4.1. Polimerik Piridinyum Tuzları Sentezi	36
4.2. Polimerik Piridinyum Tuzlarının Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonda Başlatıcı Olarak Kullanımı	40
4.3. Sikloheksenoksit'in Polimerizasyonu	44
4.4. Bütilvinileter'in Polimerizasyonu	51
4.5. N-vinilkarbazol'ün Polimerizasyonu	52
4.6. Polimerik Piridinyum Tuzlarının Fotorezist Uygulamalarda Kullanımı	54

KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	60



ÖZET

Düşük nükleofilik anyonlu piridinyum tuzları fotokimyasal katyonik başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada polimerik piridinyum tuzları sentez edilmiştir. Bu amaçla, değişik bileşimlerde 2-vinil piridin - stiren kopolimerleri serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentez edilmiştir.

Ele geçen kopolimerler m-kloroperbenzoik asit yardımıyla N-oksit haline dönüştürülmüş ve trietiloksonyum hekzaflorofosfat yardımıyla polimerik piridinyum tuzlarını vermek üzere alkilendirilmiştir.

Bu polimerler asetonitril (CH_3CN) gibi polar bir çözücünde çözünürken diklormetandaki (CH_2Cl_2) çözünürlüğü polimer içindeki piridinyum miktarı ile orantılıdır. Vinil piridin içeriği yüksek polimerlerde zincirler arası iyonik etkileşim sebebiyle çözünürlük azdır.

Polimerin fotokimyasal davranışları ve başlatıcı özellikleri sikloheksenoksit, bütül vinil eter, N-vinil karbazol gibi monomerler üzerinde denenmiştir.

THE SYNTHESIS OF POLYMERIC PYRIDINIUM SALTS AND THEIR USE IN PHOTOINITIATED CATIONIC POLYMERIZATION

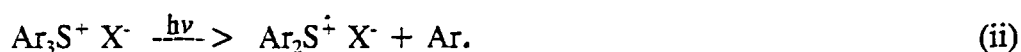
SUMMARY

Photopolymerization plays an important role in various modern technical process. Typical applications pertain to uv curing of coatings on various substrates and hardening of inks and adhesives. The advantages of uv curing over other techniques include shorter curing cycles, reduced emission of volatile compounds, lower energy consumption and long time storage of fully formulated systems.

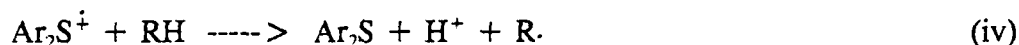
Polymerizations may be initiated by polymeric or low molar mass initiators capable of becoming reactive after irradiation with electromagnetic radiation. The potential advantages of polymeric photoinitiators over conventional low molar mass analogous can be summarized as follows. First, low molar mass photoinitiators suffer from high volatility. Secondly, those photolysis products which are not consumed during the polymerization process may cause some undesired properties in the coatings such as acute smell. The use of polymeric photoinitiators, generally with photodissociable side groups, avoids these drawbacks. Additionally, graft copolymers or crosslinked networks may conveniently be prepared by selecting the number of photoactive groups along the polymer chain. The latter case has special importance in photocurable coatings.

There is growing interest in industrial applications of cationic polymerization process for various techniques. Cationic polymerizations are initiated by substances (initiators) capable of either reacting spontaneously with polymerizable monomers upon mixing or becoming reactive after mixing upon heating or irradiation with electromagnetic radiation.

Effective photoinitiators for cationic polymerizations are iodonium salts ($R_2I^+X^-$), sulfonium salts ($R_3S^+X^-$) and selenium salts ($R_3Se^+X^-$), where X^- is BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- or SbF_6^- . Notably iodonium and sulphonium salts are thermally rather stable and, moreover, unreactive towards monomers capable of undergoing cationic polymerization. The reaction mechanism, which is generally accepted, at present, is described in the following:

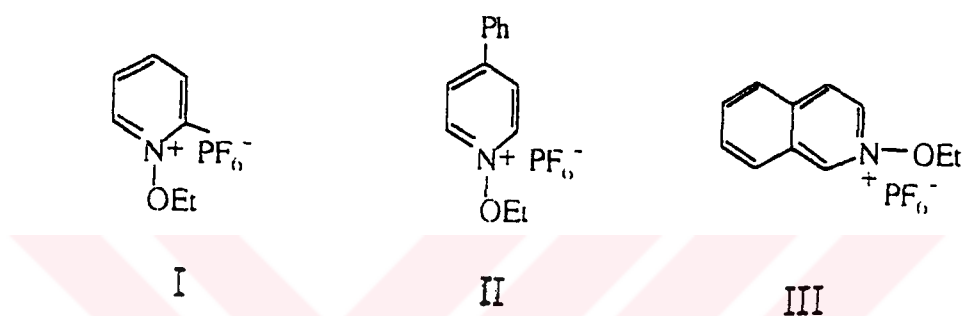


Subsequent hydrogen abstraction from solvent or monomer yields Bronsted acid which can initiate the polymerization of appropriate monomers.

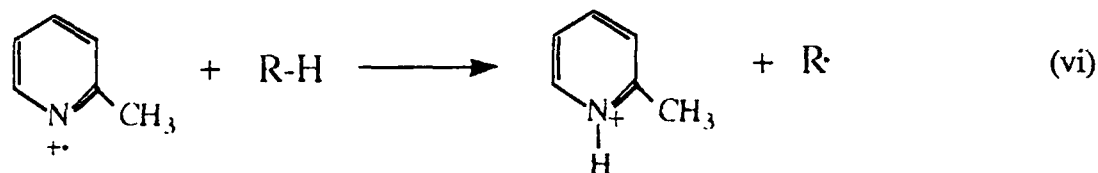
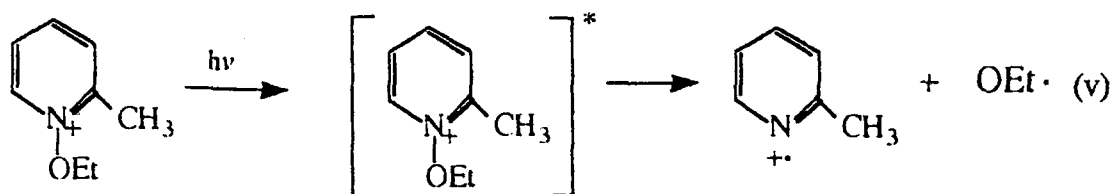


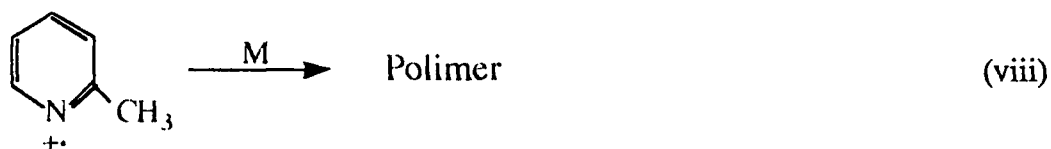
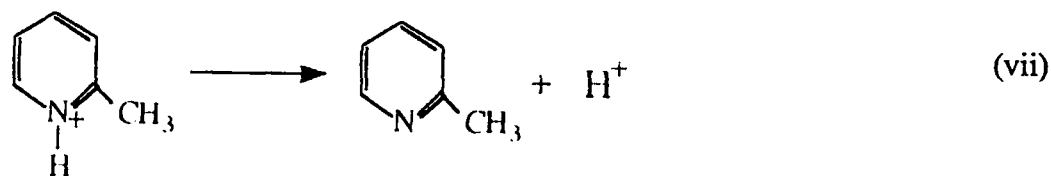
The pyridinium salts, a new class of photoinitiators are also effective photoinitiators for cationic polymerizations of cyclic ethers such as cyclohexene oxide and vinyl ethers such as n-butyl vinyl ether.

N-alkoxy pyridinium and N-alkoxy-quinolinium salts of the general structure



can act indirectly as photoinitiators of the cationic polymerization of appropriate compounds. In this case they do not absorb light but oxidize photolytically formed free carbon centered radicals. This reaction results in the formation of reactive carbocations. Moreover, pyridinium and isoquinolinium salts were found also to act directly as photoinitiators provided the irradiation is performed at wavelengths corresponding to their absorption bands. If the pyridinium ring is appropriately substituted, the absorption band is shifted to longer wavelengths. A mechanism put forward to explain the ability of pyridinium salts such as N-Ethoxy-2-Methylpyridinium Hexafluorophosphate (I) to induce the polymerization appropriate monomers is shown below.



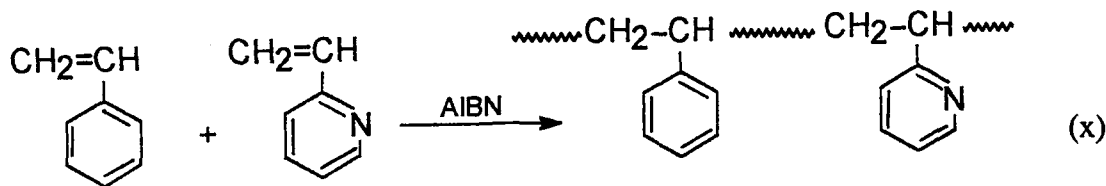


Notably, radical cations formed upon irradiation, and/or protons, can be responsible for polymerization. This mechanism was substantiated by recent flash photolysis studies.

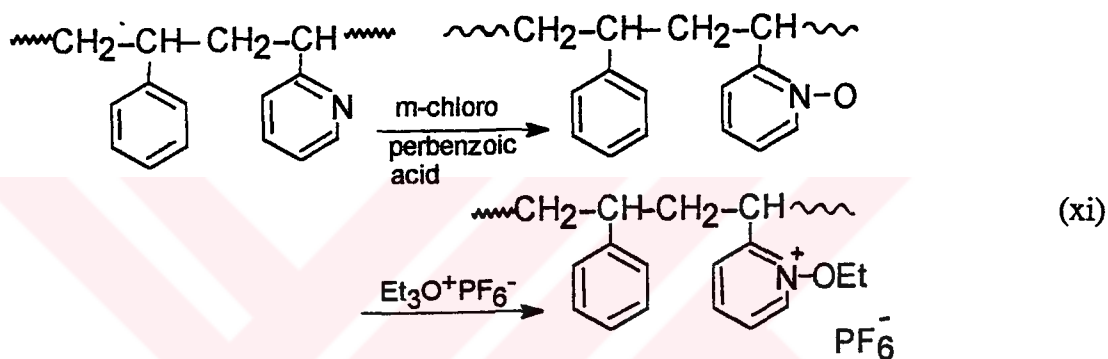
Polymeric pyridinium salts were synthesised in analogy to the method described by Reichardt. For this purpose, copolymers of poly 2-vinylpyridine with polystyrene in different ratios have been synthesised. The copolymers (PSV) were prepared using the related monomers in free radical polymerization process in bulk. 2,2 Azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as an initiator. The results of the copolymer ratios of 2-vinylpyridine with styrene are presented in Table 1.

Table 1. Copolymer Ratios of 2-Vinylpyridine with Styrene

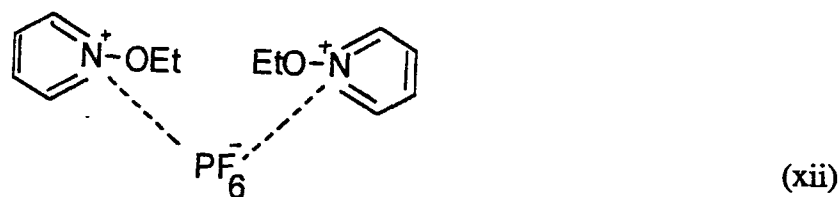
Code	2-Vinyl pyridine (%)	Styrene (%)
PSV1	20	80
PSV2	40	60
PSV3	60	40
PSV4	80	20
PSV5	100	0



Each copolymer sample was then oxidized by using *m*-chloroperbenzoic acid to give N-oxide derivative of the corresponding polymer. Subsequently N-oxide polymers were treated with triethyloxonium hexafluorophosphate.



Polymeric pyridinium salts are soluble in acetonitrile but the solubilities of polymers in dichloromethane are proportional to pyridinium ion content. Insoluble fractions were much higher for those with high vinyl pyridine content. This behavior may be explained by the possibility of ionic interaction between chains.



Optical absorption spectra of monomeric and polymeric pyridinium salts (a) and (b) are shown in Figure 1. The absorption maxima are located at 265 nm which indicates spectral similarity in both cases.

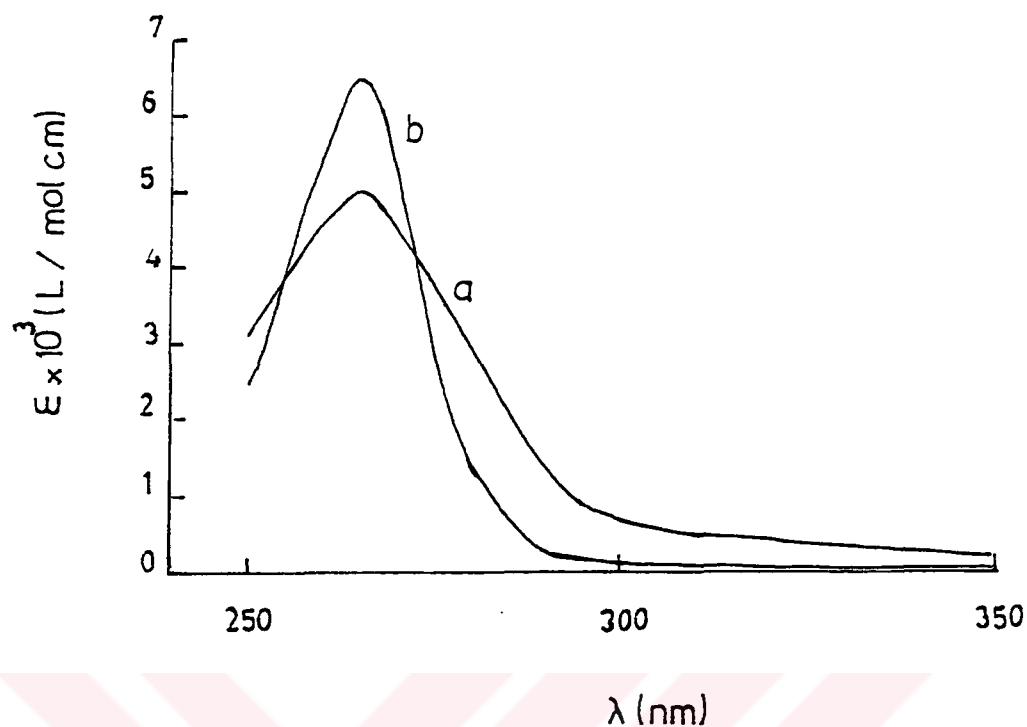


Figure 1. Optical absorption spectra of the compounds (a) and (b) recorded in acetonitrile solution at room temperature.

- (a) Poly-(N-Ethoxy-2-Vinylpyridinium Hexafluorophosphate)
 (b) N-Ethoxy 2-Methylpyridinium Hexafluorophosphate

Polymeric pyridinium salts are capable of acting as photoinitiators for the polymerization of appropriate compounds such as epoxides and alkyl vinyl ethers that can not be polymerized by a free radical mechanism. In this work, we have used cyclohexeneoxide (CHO), butyl vinyl ether (BVE) and N-vinyl carbazole (NVC) as cationically polymerizable monomers. Typical results concerning the polymerization of these monomers initiated by polymeric pyridinium salts are also presented in Table 2.

Polymerizations are carried out in bulk, in acetonitrile and in dichloromethane according to their solubilities. The rate of polymerization depends on the initiator concentration and photolysis time. The conversion to polymer increases with increasing the pyridinium ion content in the polymeric initiator.

The possibility of using these polymers as positive photoresist material was also checked. As a crude demonstration, a film of polymeric pyridinium salt was irradiated at around 300 nm. The insoluble polymer became soluble in dichloromethane after photolysis.

Table 2. Photopolymerization of Various Monomers Using Pyridinium Salts as Initiator

Monomer	[Monomer] (mol/l)	PP Code	[PP] (g/l)	Time of Irradiation (min)	Conversion (%)	$M_n^d \times 10^3$
BVE ^a	2.58	PP5	3.33	15	55.63	----
CHO ^b	4.94	PP1	5	120	18.28	----
CHO ^c	9.88	PP5	10	120	5.00	----
	9.88	PP4	10	120	3.44	----
NVC ^b	----	PP1	5	3	49.25	20.6

a = Acetonitrile

b = Dichloromethane

c = Bulk

d = M_n measurements determined by GPC

BVE: Butyl vinyl ether

CHO: Cyclohexeneoxide

NVC: N-vinyl carbazole

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Fotopolimerizasyon endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. En önemli uygulama alanları çeşitli yüzeylerin kaplanması, baskı mürekkeplerinin hazırlanması, fotorezist teknolojisi, yapıştırıcılar olarak sıralanabilir. Fotokimyasal polimerizasyonun diğer yöntemlere kıyasla özellikle daha az enerji gereksinimi ve çevre kirliliği bakımından avantajları vardır. Monomer ve başlatıcı bir fotopolimerizasyon sisteminin en önemli bileşenleridir. Özellikle bu iki bileşenin yapısal olarak uyum göstermesi son ürünün özellikleri bakımından kaplama teknolojisinde önem taşımaktadır. Bu yüzden çeşitli fonksiyonel gruplar içeren oligomerik yapıların çapraz bağlanarak sertleştirilmesinde başlatıcının kimyasal yapısı önem taşımaktadır. Polimerik başlatıcılar bu anlamda en uygun uyumluluğu sağlayabilecek nitelikte başlatıcılardır. Ayrıca fotoliz sonucu oluşan ürünlerin küçük moleküllü yapılar olmaması nedeniyle sağlığa zararlı maddelerin oluşması engellenir. Ayrıca polimer üzerinde çok sayıda fotoaktif grup bulunmasıyla çapraz bağlanma süresinde (cure speed) belirgin üstünlükler sağlanabilir.

Bu çalışmada son yıllarda geliştirilen piridinyum tuzu fotobaşlatıcılarının polimerik analogları sentez edilip başlatıcı etkinliklerinin ortaya konması amaçlanmıştır. Fotoaktif grup sayısının ayarlanması 2-vinil piridin'in stiren ile değişik oranlarda kopolimerizasyonu ile mümkündür. Zira başlatıcı fonksiyonu gören piridinyum tuzu, piridin halkasının oksitlendirilmesi ve alkilendirilmesi ile gerçekleştirilecektir.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

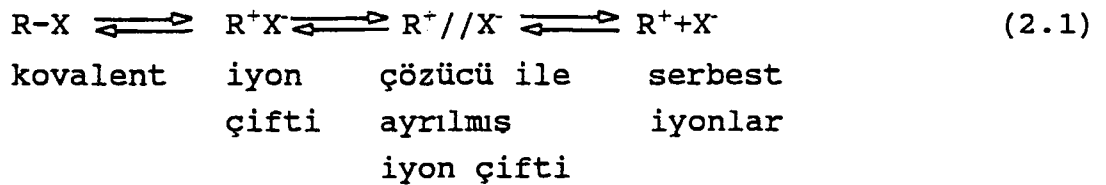
2.1. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, karbonyum (R_3C^+), karboksonyum ($RO^+=CR_2$), oksonyum (R_3O^+), sülfonyum (R_3S^+) veya imonyum ($R_2N^+=CR_2$) iyonlarının adım adım büyümeyi sağlayan bir mekanizma ile düşük molekül ağırlıklı monomer moleküllerinin yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dönüştürülmesi olayıdır [1].

Olefinik monomerin doğrusal polimerlere dönüşümü ile ilgili tepkime yalnız, doymamışlığın yitilmesiyle birlikte serbest enerji azalması içerdiği zaman olanaklıdır. Halkalı monomerler için doğrusal polimerik zincir oluşumu yalnız varolan halka gerilimi ile ortaya çıkar. Bu termodinamik özellik, ya halka arasındaki bağların açılma titreşimi ya da halka atomlarındaki sübstitüentlerin etkileşimleri ile olur.

Katyonik polimerizasyon başlama , çoğalma ve sonlanma aşamalarını içerir. Polimerizasyonun çoğalma hız sabitinin büyüklüğü ve çoğalma reaksiyonunun mekanizması başlıca dört etkenle belirlenir: Monomerin yapısı (Rezonans, sterik ve polar etkiler), karşı iyonun türü, çözücü (Polarlık ve hidrojen bağı verebilme yeteneği) ve sıcaklık [2].

Oluşan karbenyum iyonu polimerizasyon ortamında aşağıda gösterilen şu yapılardan herhangi biri halinde bulunabilir [2,3].



İyon çifti, çözücü yardımıyla ne kadar iyi ayrılabilirse, ilerleme hızı o kadar yüksek olur. Bu ise çözücünün dipol momentinin yüksek olması ile sağlanır [3].

Başlama:

Kuvvetli elektrofilik katyon Y ile zayıf nükleofilik anyon içeren bir iyon çifti ile monomer arasındaki reaksiyon katyonik polimerleşmenin başlama aşamasını oluşturur.



Çoğalma:

Yukardaki denklemde üretilen aktif zincir taşıyıcı merkezin, monomer moleküllerini ardışık katarak büyümesi çoğalma aşamasını oluşturur.



Büyüyen zincir pozitif yük taşır ve başlatıcı türlerin karşı iyonları ile dengelenir [4]. Bazı monomerlerde, oluşan karbokatyonun kararlılığını artırıcı yönde molekül içi düzenleme reaksiyonları gerçekleşir ve bu tür monomerlerin katyonik polimerizasyonunda zincir boyunca farklı düzenlenmiş birimlerin her ikisinde bulunur (İzomerizasyon Polimerizasyonu).

Sonlanma:

Sonlanma, monomere zincir transferi, karşı iyonla zincir transferi, polimere zincir transferi reaksiyonları ile gerçekleşir. Anyonun kararlılığı polimer molekül ağırlığını ayarlar. Çünkü olası bir sonlanma aşaması polimer zinciri ile anyonun tepkimesi sonucu oluşur. Genel olarak yazarsak;



Buradaki X^- durdurucu anyondur. Durma aşaması sistemdeki safsızlıklardan ya da bilinerek katılmış H_2O 'dan ileri gelen OH^- anyonundan olabilir.

2.1.1. Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

Çeşitli heterohalkalı monomerlerin katyonik polimerizasyonu monomerin alkillenmesi sonucu oluşan oksonyum iyonu yardımıyla olur.



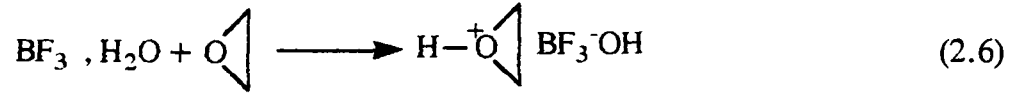
Zincir büyüme mekanizması monomerin oksijeninin, oksonyum iyonunun α -pozisyonundaki karbonuna nükleofilik atağı ile gerçekleşir, halka açılır ve yeni bir oksonyum iyonu oluşur.

Katyonik halka açılması polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılarla aynıdır.

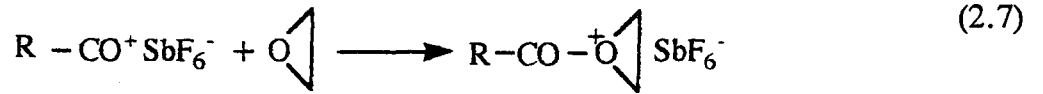
Başlama:

Kuvvetli elektrofilik katyon (R^+) ve düşük nükleofilik güçte anyon (X^-) içeren bir iyon çifti ile eter oksijeni arasındaki reaksiyon heterohalkalı monomerlerin polimerizasyonunda başlama aşamasını oluşturur. Başlama, hem protonlama hem de alkilleme reaksiyonları ile gerçekleşebilir. Bazı durumlarda hidrojen iyon transferi reaksiyonu ile de olur.

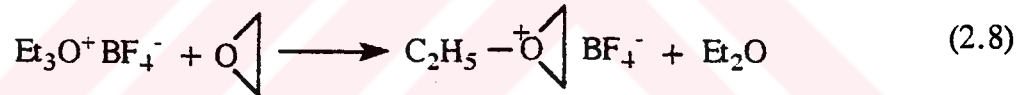
(i) Protonlama:



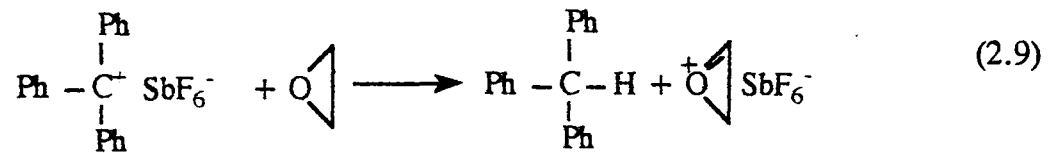
(ii) Açılma:



(iii) Alkilleme:

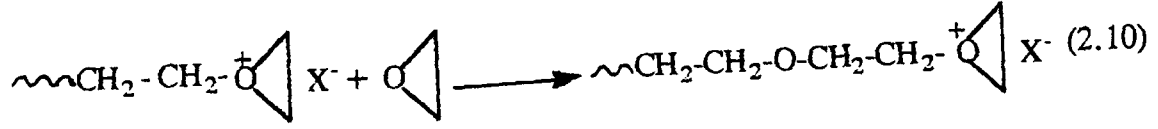


(iv) Hidrojen Transferi:

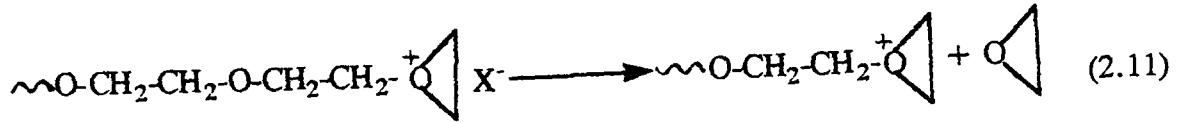


Çoğalma:

Başlama aşamasında olduğu gibi monomerin, oksanyum iyonunun α -karbonuna tekrarlanan nükleofilik atakları ile polimer zinciri oluşur.

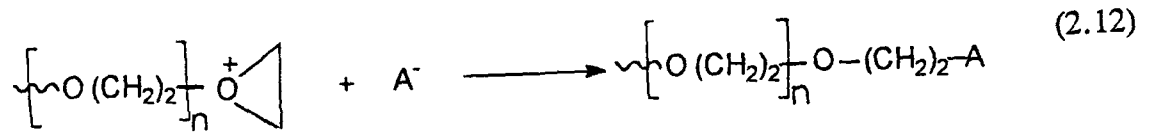


Depropagasyon reaksiyonu da benzer şekilde, polimer zinciri üzerindeki oksijen atomunun nükleofilik atağı sonucu zincir ucundan bir monomer molekülünün ayrılması ile gerçekleşir.



Sonlanma:

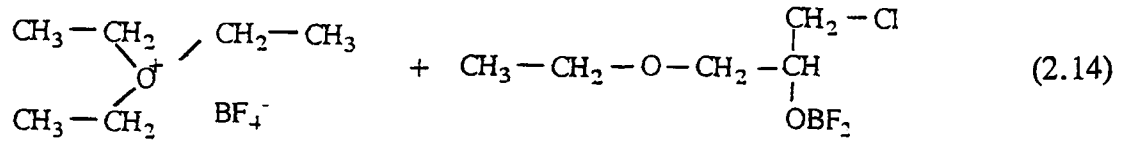
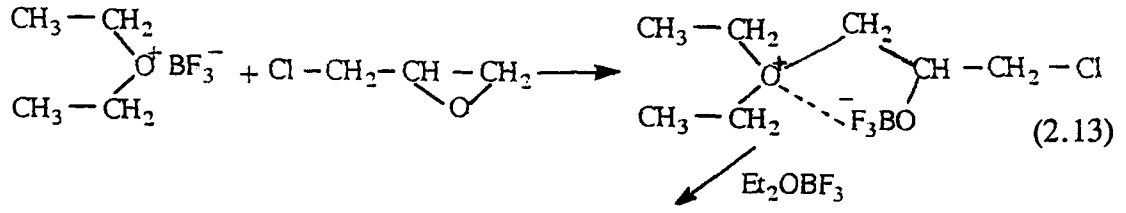
Büyüyen zincir ucundaki oksonyum iyonu ortamdaki nükleofilik taneciklerle halka açılması reaksiyonu sonucunda kovalent bağ vererek kararlı bir yapı oluşturur ve polimerizasyon sonlanır.



2.2. Katyonik Başlatıcılar

(1) Oksonyum Tuzları:

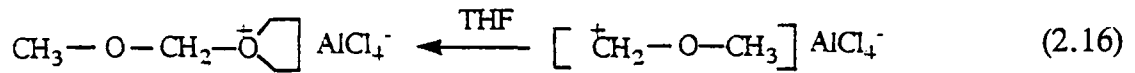
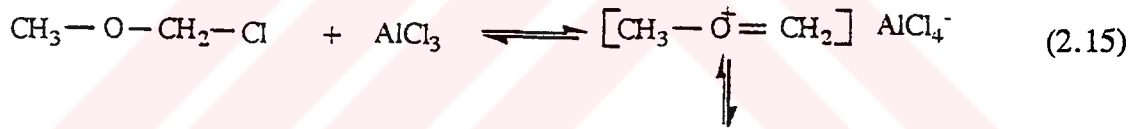
Bu tuzlar, dietil eterdeki epoksit ve Friedel-Crafts halojenürlerinin reaksiyonu ile hazırlanır [5]. Epoksit olarak epiklorhidrin, bor triflorürdieterat ile reaksiyona girerse;



Benzer olarak, SbCl_6^- , FeCl_4^- ve AlCl_4^- anyonları ile de tuzlar hazırlanabilir. Bu katalizörleri kullanan başlama aşaması alkilendirme ile oluşur.

(2) Karboksanyum İyonu Tuzları:

AlCl_3 , FeCl_3 ve BF_3 gibi Lewis asitlerinin aktif halojen içeren bileşiklerin reaksiyonu sonucu karboksanyum tuzları elde edilir.



Bu tuzların hazırlanışında α -kloro eterlerin Lewis asitleri arasındaki reaksiyonun yanısıra orto esterler ya da asetallerde kullanılabilir.

(3) Protonik Asitler:

Bir protonik asitin başlatıcı olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirleyen etken anyonun nükleofilik kuvvetidir [5]. Örneğin, sülfürik asit (H_2SO_4) bisülfat anyonunun tetrahidrofuran'dan (THF) daha kuvvetli nükleofil olmasından dolayı uygun bir başlatıcı değildir.

Floro ve kloro sülfürik asitler (HSO_3F ve HSO_3Cl) bütünüyle uygun başlatıcılardır. Düşük nükleofilik anyonlara sahip olan (HFeCl_4 , HBF_4 , HSbCl_6 , HPF_6) protonik asitler THF ile sekonder oksonyum iyonu oluşturarak polimerizasyonu başlatırlar.



(4) Lewis Asitleri:

SnCl_4 , AlCl_3 , BF_3 gibi Lewis asitleri bazı nükleofilik bileşiklerle reaksiyona girdikleri zaman vinil tipi monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilir.

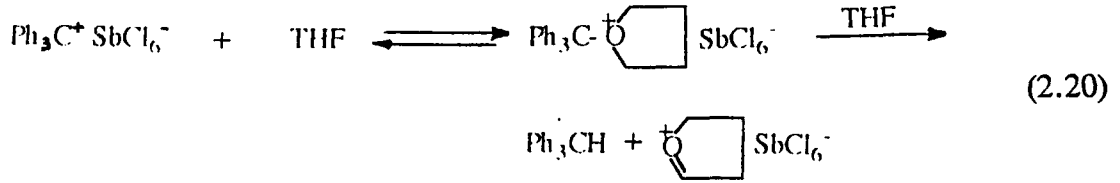


Lewis asitleri, eş katalizörler (co-catalyst) varlığında başlatıcı olarak kullanılmakla beraber V. grup elementlerden oluşan Lewis asitleri özellikle PF_5 'in eş katalizörsüz ortamda da polimerizasyonu başlattığı gözlenmiştir [6]. III A grubu elementlerden oluşan Lewis asitleri için ise bu durum geçerli değildir.

(5) Kararlı Karbokasyon Tuzları:

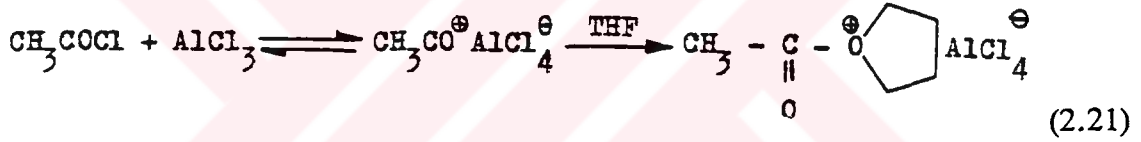
Özellikle trifenilmetil (Ph_3C^+) ve sikloheptatrienil (C_7H_7^+) gibi kararlı karbokasyon tuzları, her zaman oluşturulabilir başlangıç mekanizması ve polimerleştirmede tam bir karakterizasyon sağlarlar [7].

Kararlı karbokatyon tuzlarının yardımıyla THF polimerizasyonunun başlama aşaması hidrojen iyonu transferi mekanizmasıyla gerçekleşir.



(6) Açilyum İyon Tuzları:

Asit klorürler ile Friedel Crafts halojenürlerinin reaksiyonu sonucu oluşan açilyum iyonu tuzları halkalı eterlerin polimerizasyonunu kolaylıkla başlatabilir.



(7) Friedel-Crafts Halojenürleri:

Friedel-Crafts halojenürleri, birçok eş katalizör ile değişik reaktif katyonları üretmek üzere kullanılmışlardır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bu halojenürlerin bir çoğunun eş kataliz olmadan da halkalı eter polimerleşmesini başlatabileceğini ortaya koymuşlardır [8].

(8) Gümüş Tuzları:

AgPF_6 , AgAsF_6 , AgClO_4 gibi çeşitli kriterlere uygun gelen ve kolaylıkla hazırlanabilen bu gümüş tuzları katyonik polimerleşmede kullanılmaktadır. Serbest radikal başlatıcılar varlığında, katyonik polimerleşmenin daha iyi duruma

getirilmesinde özellikle AgPF_6 tuzunun etkin olduğu kanıtlanmıştır [9].

2.2.1. Katyonik Polimerleşmede Kullanılan Fotobaşlatıcılar

2.2.1.1. Onyum Tuzları

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon, onyum tuzlarının etkisiyle kolaylıkla gerçekleşir.

Onyum Tuzları:

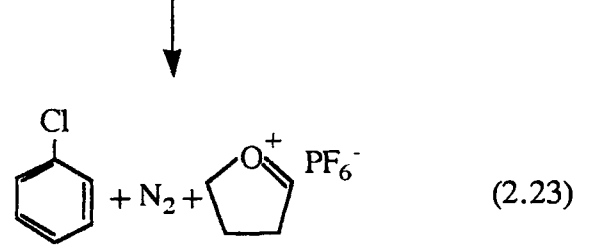
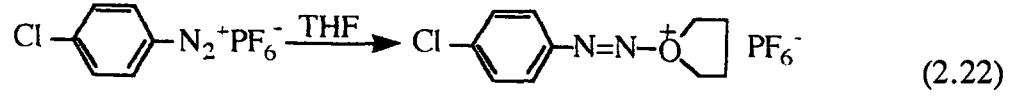
- (1) Arildiazonyum tuzu (ArN_2^+X^-)
- (2) Diariliyodonyum tuzu ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$)
- (3) Triarilsülfonyum tuzu ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$)

($\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$)

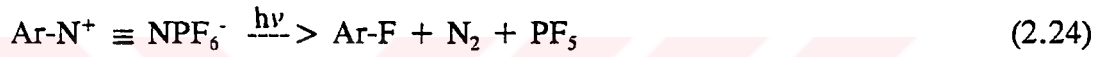
İyodonyum ve sülfonyum tuzları ısısız kararlı tuzlardır ve daha kullanışlıdır. Diazonyum tuzu ısısız kararlı değildir. Isıtıldığı zaman parçalanarak polimerleşmeyi başlatır [10].

(1) Arildiazonyum Tuzları:

Arildiazonyum tuzları termal ya da fotokimyasal olarak bozunmaya uğratılabilir. Dreyfuss ve Dreyfuss [11,12] bu reaksiyonların halkalı eterlerin polimerleştirilmesinin başlangıç aşamasında etkili olduğu, p-klorofenildiazonyum hekzaflorofosfat kullanarak göstermiştir. Başlangıç aşamasının hidrür iyonu abstraksiyonu sonucu olduğu düşünülmüştür.

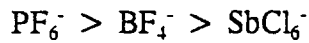


Bu tuzlar ışığa karşı duyarlıdırlar ve fotoliz sonucunda aril halojenürleri oluştururlar [13,14]. Arildiazonyum tuzlarının fotolizi sonucunda aril halojenür, azot gazı ve Lewis asidi elde edilir. Örneğin,



Fotoliz, polimerleşebilen bir monomer ile gerçekleştiği zaman elde edilen Lewis asit katyonik polimerizasyonu başlatır. Epoksitlerin halka açılması polimerizasyonunda da arildiazonyum tuzları etkili fotobaşlatıcılardır.

Arildiazonyum tuzlarının fotobaşlatıcı olarak katyonik polimerizasyondaki etkisi, bu tuzların hem anyonik hem de katyonik oranlarına bağlıdır [15]. Dreyfuss ve Dreyfuss [6], anyonların kararlılık sıralarını şu şekilde vermişlerdir.



Yukarıdaki sıra, anyonların polimerleşmedeki başlatma etkinliğini göstermektedir.

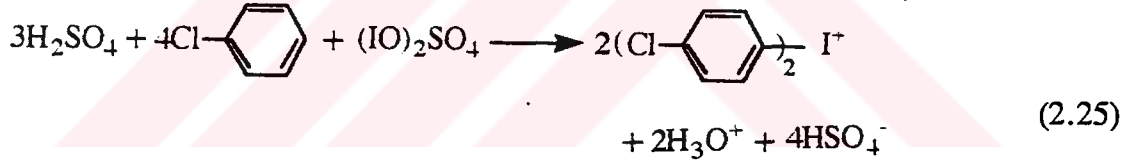
(2) Diariliyodonyum Tuzları

Crivello ve Lam [16,17], kompleks metal halojenür anyonlarına (MX_n^-) sahip olan diariliyodonyum tuzlarının katyonik polimerleşmenin aktif fotokimyasal başlatıcıları olduğunu ortaya koydular.

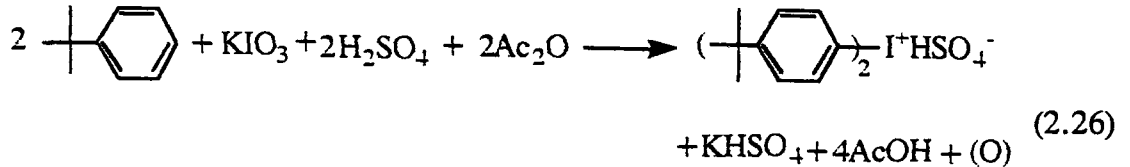
Diarilyodonyum tuzları kararlı tuzlardır. Bu tuzlar ışığın yokluğunda katyonik olarak polimerleşebilen yüksek reaktif monomerlerin varlığında bile süresiz kararlıdır.

(a) Diarilyodonyum Tuzlarının Hazırlanması

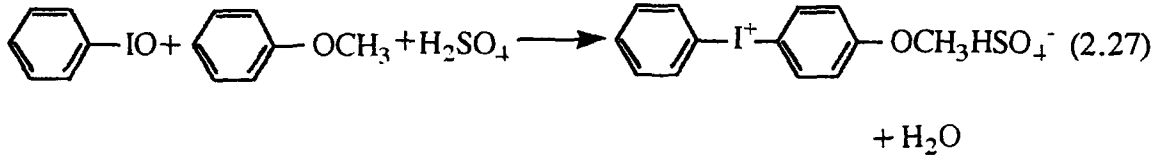
Bu tuzlar ilk kez Hartmann ve Meyer [18] tarafından hazırlanmıştır. Daha sonradan bu tuzların hazırlanmasında pek çok yöntem geliştirilmiştir. Yöntemin seçimi ya istenilen diarilyodonyum tuzunun taşıdığı sübstitüentlere ya da sübstitüentlerin yerleşim durumlarına göredir. Simetrik olarak yerleştirilmiş sübstitüentlere sahip iyodonyum tuzları için, elektrofilik sübstitüsyon ile aromatik bir maddenin iki molekülünün birleştirilmesini sağlayan iki yöntem kullanılmaktadır. $-NO_2$, $-COOH$, $CH_3SO_2^-$ ya da halojen gibi halkayı deaktifleyici sübstitüentler taşıyan aromatik moleküller Masson ve arkadaşları [19] tarafından şu şekilde birleştirilmişlerdir.



Elektron verici sübstitüentleri içeren diarilyodonyum tuzları asetik asit, asetik anhidrit ve sülfürik asit karışımında alkali iyodat kullanılarak aromatik moleküllerin birleştirilmesiyle kolaylıkla hazırlanabilir [20].

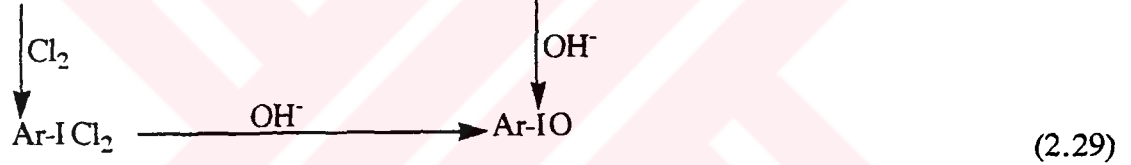
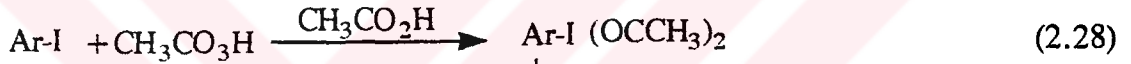


Simetrik olmayan iyodonyum tuzları, kuvvetli bir protonik asitin varlığında iyodoso bileşiği ile aromatik bileşiğin doğrudan bağlanmasıyla kolaylıkla hazırlanır [21].

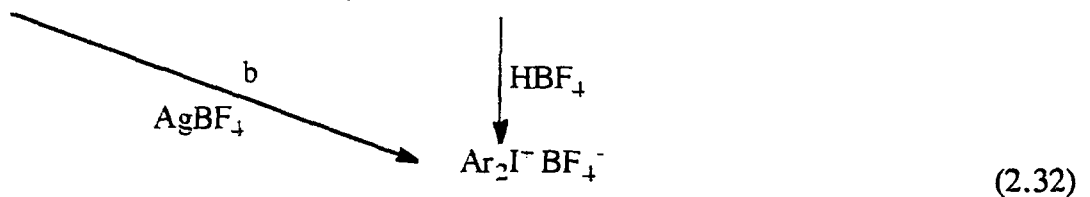
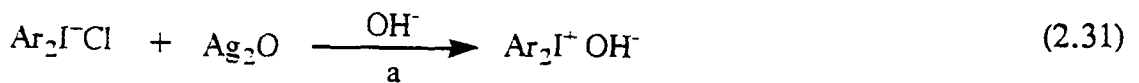


Aromatik iyodoso bileşiği ya iyodo aromatik bileşiğin oksitlenmesi ve sonradan hidrolizi, ya da iyodo aromatik diklorürlerin hidrolizi ile elde edilir.

Yukarıda açıklanan yöntemlerle hazırlanan iyodonyum tuzları, anyon olarak bisülfat iyonlarını içermektedirler. Bisülfat tuzları, daha fazla su çekici ve kararsız olduklarından dolayı halojenür tuzları, anyon değiştirme reaksiyonu ile elde edilebilirler.



Bisülfat ya da halojenür anyonlarını içeren diariliyodonyum tuzları fotokimyasal olarak duyarlı olmalarına rağmen, anyonun nükleofilliğinden dolayı katyonik polimerleşme için uygun fotokimyasal başlatıcı değildirler. İyodonyumfloroboratların hazırlanışı için literatürde iki yöntem verilmiştir.



Crivello ve Lam, PF_6^- , AsF_6^- ya da SbF_6^- anyonlarını içeren diariliyodonyum tuzlarını, kolaylıkla doğrudan uygun bisülfatlardan HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6 gibi asitlerle ya da alkali metal tuzları ile anyon değiştirme reaksiyonları sonucu hazırladılar.

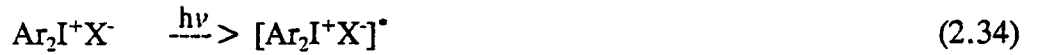


Burada $\text{Y} = \text{H, Na, C vb}$ ve $\text{MX}_n^- = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$ dir. Aynı katyonik yapıya sahip bulunan bir seri iyodonyum tuzu için MX_n^- anyonunun karakterinin, NMR ve IR spektralleri sonucu çok az etkisinin olduğu ortaya konulmuştur. Bu durum diariliyodonyum tuzlarının, doğal olarak iyonik bir yapı gösterdiğinin belirtisidir [22].

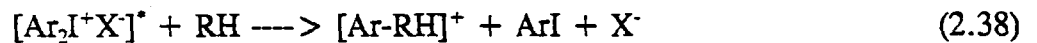
(b) Diariliyodonyum Tuzlarının Fotokimyasal Olarak Bozunması

Diariliyodonyum tuzları ışığa karşı oldukça duyarlıdır. Crivello ve Lam [17], diariliyodonyum tuzlarının fotoliz mekanizmasının iki şekilde olduğunu belirttiler.

(i) Temel Mekanizma:

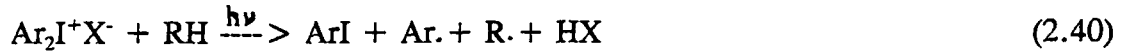


(ii) İkinci Mekanizma:



Temel mekanizma, ışığın etkisiyle diariliyodonyum tuzunun homolitik olarak yarılmayı göstermektedir. Bu yarıma sonunda radikal, radikal kation ve radikal anyonlar oluşur. Radikal kationun (ArI^+) bir monomer molekülü ya da çözücü ile etkileşimi sonucu $Ar-I^+-H$ oluşur.

İkinci mekanizma, fotouyarılmış diariliyodonyum tuzu üzerine çözücü ya da monomerin nükleofilik atağını göstermektedir. Sonuçta, $Ar-R$ ve bir proton oluşur. Tüm fotoliz sonunda iyotlu aromatik bileşik, radikal ve asit (HX) elde edilir.

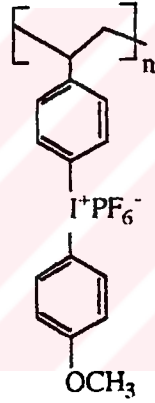
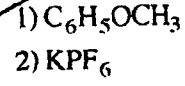
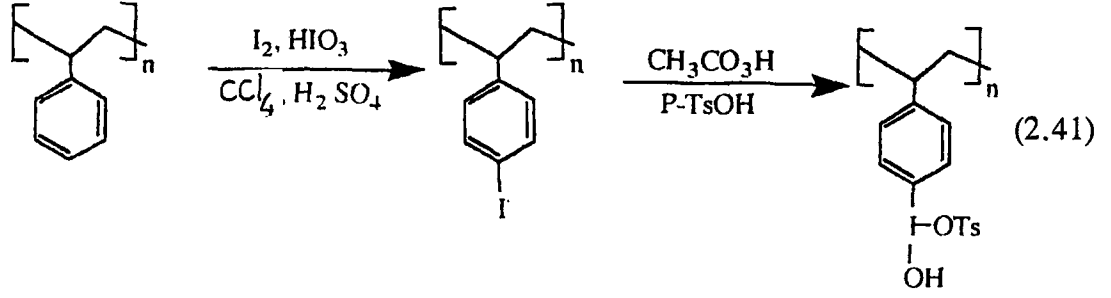


Yukarıdaki mekanizmaya bağlı olarak Knapczyk ve çalışma arkadaşları [23] tarafından da varılan sonuç, diariliyodonyum tuzlarının fotolizi sonucunda HBF_4 , $HAsF_6$, HPF_6 , $HSbF_6$ gibi güçlü protonik asitlerinin oluşmasıdır.

(c) Polimerik Diariliyodonyum Tuzlarının Hazırlanması

Düşük nükleofilik anyon içeren diariliyodonyum tuzları katyonik polimerizasyonda fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Gerçekte bu fotobaşlatıcılar fotoliz sonucu güçlü protonik asitleri oluştururlar ve tüm katyonik olarak polimerleşebilen monomerik maddelerin polimerleşmesini başlatmada etkilidirler.

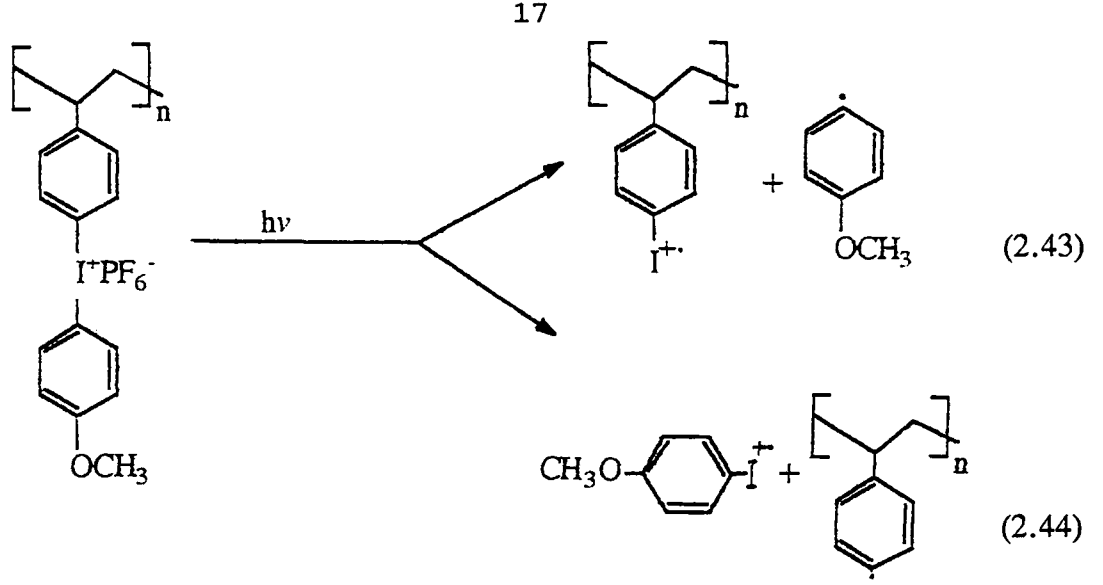
Aynı araştırma grubu polimerik iyodonyum tuzlarını hazırladılar. Düşük molekülü iyodonyum tuzlarının yanısıra polimerik iyodonyum tuzlarının da katyonik polimerleşmede hem termal hem de fotobaşlatıcı olarak etkili olduğu anlaşılmıştır. Heterohalkalı monomerlerin halka açılması polimerizasyonunda olduğu gibi vinil monomerlerinin polimerizasyonunda da bu tuzlar etkindirler.



(2.42)

Polimerik diariyodonyum tuzunun hazırlanmasında ilk önce polistiren, para pozisyonunda iyotlanır [24]. Sübstitüsyonu % 82 oranında gerçekleştirilen bu iyotlu polimer perasetik asit ve p-toluen sülfonik asit ile tepkimeye sokularak polimerik hidroksitosilat türevi elde edilir. Bu da doğrudan anisol ile etkileştiğinde polimerik iyodonyum tosilat tuzu oluşur. Son olarak, tosilat'ın KAsF_6 ya da KPF_6 ile reaksiyonu sonucu polimerik diariyodonyum tuzu ele geçer.

Ele geçen polimerik diariyodonyum tuzu, düşük moleküllü iyodonyum tuzlarının davranışına benzer davranışlar gösterir. Katyonik polimerizasyonda hem fotobaşlatıcı hem de termal başlatıcı olarak etkilidir.



Elde edilen bu polimerik diariliyodonyum tuzu Crivello ve Lee [25] tarafından epiklorohidrin'in polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanıldı. 1977'de Crivello ve Lam oksiren'in polimerleştirilmesinde AsF_6^- içeren polimerin, PF_6^- içeren polimere oranla daha etkili bir başlatıcı olduğunu tespit ettiler [26].

AsF_6^- karşı iyonu içeren polimerik diariliyodonyum tuzu epiklorohidrin'in termal katyonik polimerizasyonunda da başlatıcı olarak kullanıldı. Bu polimerizasyonda bakır benzoat eş katalizör olarak, kalay oktoat ise indirgeyen madde (reducing agent) olarak kullanıldı. Polimerleşme, başlangıçta $50^\circ C$ 'de çok hızlı gerçekleşti ve % 28 dönüşüm sağlandı.

(3) Triarilsülfonyum Tuzları:

Son yıllarda Crivello ve Lam [27] BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- tipindeki nükleofil olmayan metal kompleks halojenür anyonlarını taşıyan triarilsülfonyum tuzlarının katyonik polimerleşme için çok etkili fotokimyasal başlatıcılar olduklarını ortaya koydular.



Triarilsülfonyum tuzlarının fotoliz mekanizması, diariliyodonyum tuzlarının mekanizmasına benzer şekildedir.



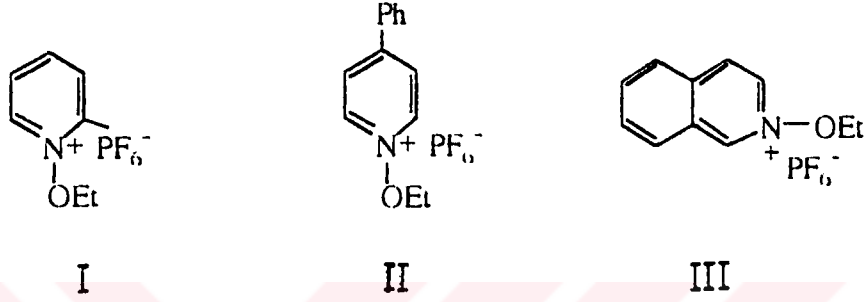
R-H çözücü ya da monomer molekülüdür. Çözücü ya da monomerden hidrojen abstraksiyonu sonucu oluşan proton uygun monomer ile etkileştiği zaman polimerizasyonu başlatabilir. Diariliyodonyum tuzlarında olduğu gibi, triarilsülfonyum tuzlarında fotoliz sonunda katyonik polimerleşme başlatıcısı olan protonik asitleri verir.

2.2.1.2. Piridinyum Tuzları

İyodonyum ve sülfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle birtakım dezavantajlara sahiptir. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan ışınlama kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm dalga boyu civarında ışığı absorplamaktadır. Bu uyumsuzluk sebebiyle bu tuzlar yaygın olarak kullanılamamaktadır. O nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boylarına taşımak için yoğun bilimsel ve endüstriyel araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda, laboratuarlarda basit

bir yöntemle sentez edilebilen piridinyum tuzları geliştirilmiştir. Bu tuzlar yapısında bulunan sübstitüente göre geniş bir dalga boyu aralığına sahip olmakta ve istenilen dalga boyunda aktivite göstermektedir.

N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinyum tuzlarının genel yapıları şu şekildedir [28,29]:



- (I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorofosfat
 (II) N-Etoksi-4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorofosfat
 (III) N-Etoksi-İzokinolinyum-Hekzaflorofosfat

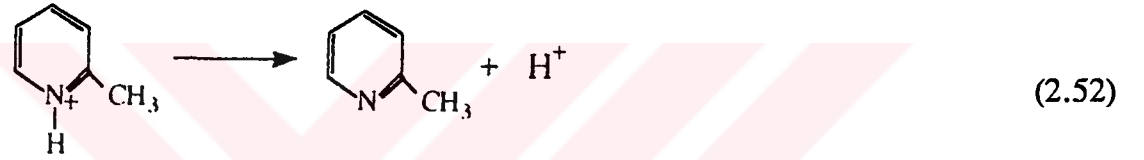
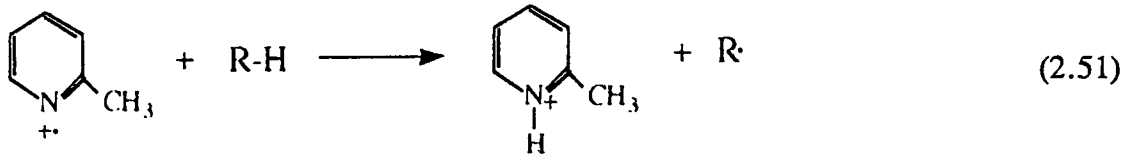
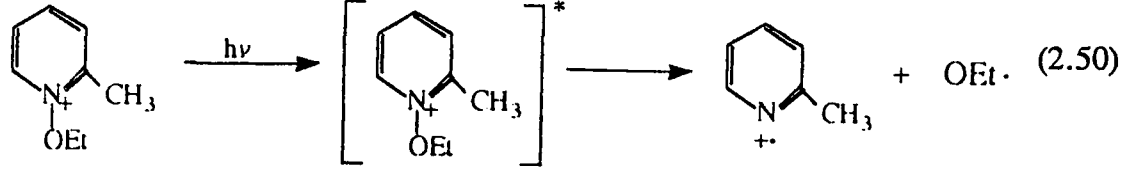
Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak sikloheksenoksit gibi halkalı eterlerin ve n-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir:

- 1) Doğrudan Polimerizasyon
- 2) Dolaylı Polimerizasyon

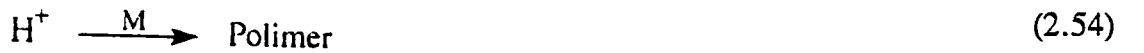
1) Doğrudan Polimerizasyon:

Piridinyum tuzları (I,II,III) eğer kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırılsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına sübstitüentler bağlı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boylarına kayar. Örneğin; bifenilpiridinyum'un absorpsiyon spektrası piridinyum'un absorpsiyon spektrasına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır [28].

Fotoliz edildiklerindeki ayrışma mekanizmaları incelenmiş ve polimerizasyonu nasıl başlattıkları ortaya konmuştur. N-Etoksi-2-Metilpiridinyum Hekzaflorofosfat'ın polimerleşme mekanizması şu şekildedir:



Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonunda oluşan radikal kation veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton polimerizasyonu başlatabilir.



Bu mekanizma yakın zamanda yapılan flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulandı [30].

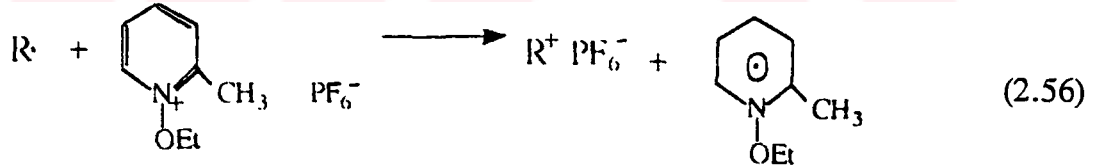
2) Dolaylı Polimerizasyon:

Pratik uygulamalarda fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermeleri gerekir. Piridinyum tuzlarının bu istenen dalga boylarında absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum

tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Dalga boylarında sağlanan bu spektral genişliğin dolaylı olarak da gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu durumda ışığı piridinyum tuzu değil başka bir madde absorplar ve dolaylı olarak piridinyum tuzunu aktive eder. Dolaylı polimerizasyon için iki farklı mekanizma söz konusudur. Bunlar elektron transferi ve fotosensitizasyon mekanizmalarıdır.

(a) Elektron Transferi:

Bu durumda radikal kaynakları ışığı absorplar ve elektron verici radikalleri oluştururlar. Bu radikallerin piridinyum tuzuna bir elektron vermeleri ile aynı kimyasal yapıdaki karbokatyona dönüşmesi gerçekleşir. İyodonyum tuzları gibi piridinyum tuzları da serbest radikallerin yükseltgenmesinde yükseltgen olarak kullanılır [31]. Oluşan karbokatyonlar uygun monomerlerin (sikloheksenoksit, bütülvini eter, vb.) polimerizasyonunu başlatır.



Benzoin türevleri, açıl fosfin oksitler, benzofenon/ THF, polisilanlar [32], benzoin sonlu polimerler [33] en kullanışlı radikal üreten bileşiklerdir.

(b) Fotosensitizasyon:

350 nm'nin üzerindeki dalga boylarında ışık absorplayan uygun maddelerin yardımıyla yapılan fotosensitizasyon piridinyum tuzlarının fotobaşlatıcı olarak

kullanılabilmesine yardım eder. Bu amaçla uyarılmış tioksanton, perilen, antrasen ve fenotiazin'in N-Etoksi-2-Metilpiridinyum Hekzaflorofosfat (EMP⁺) ile reaksiyonları çalışıldı [34]. Bu maddeler temel halde iken 350-400 nm arasında ışığı absorplar. Piridinyum tuzunun olmadığı durumlarda hiçbir fotouyarıcı polimerleşmeyi başlatamamıştır. Fotosensitizasyon mekanizması yapılan flaş fotoliz deneyleri ile aydınlatılmıştır.

Fotouyarıcılar yardımıyla dolaylı polimerizasyon iki şekilde gerçekleşir:

- i) Enerji Transferi
- ii) Elektron Transferi

(i) Enerji Transferi

Piridinyum tuzunun absorbansının olmadığı dalga boyunda ışınlandırıldığında sensitizer uyarılmış hale geçer. Uyarılmış sensitizerden piridinyum iyonuna enerji transferi olur ve piridinyum iyonu uyarılmış hale geçer (I⁺)^{*}.



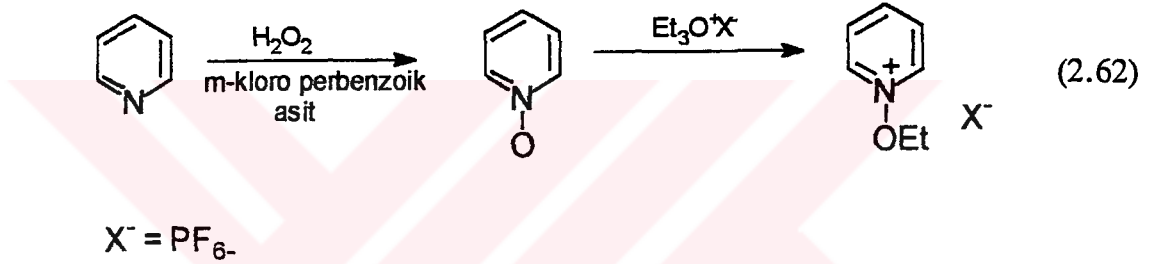
(ii) Elektron Transferi

Elektron transferi sonunda fotouyarıcı radikal katyona dönüşür (PS⁺) ve bu radikal katyon uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatır.



2.3. Piridinyum Tuzu Sentezi

Bütün piridinyum tuzları sentezinde aşağıdaki genel yöntem izlendi. Piridin yapısındaki bileşik, m-kloro perbenzoik asit veya hidrojen peroksit (H_2O_2) yardımıyla N-oksit haline dönüştürülür. Ele geçen madde uygun çözücüde çözülerek trietiloksonyum hekzaflorofosfat yardımıyla piridinyum tuzlarını vermek üzere alkilendirilir ve kristalik yapıdaki madde etanol çözeltisinden tekrar kristallendirilir [35].



2.4. Fotokimyanın Genel Prensipleri

Bir fotokimyasal reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Işık absorpsiyonu ile elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilir ve molekül uyarılmış hale geçer.

Elektronik olarak uyarılmış hal farklı orbitallerde iki paylaşılmamış elektron içerir. Bu elektronların spinlerinin paralel yönde olması uyarılmış halin triplet, zıt yönde olması uyarılmış halin singlet olduğunu gösterir. Aynı spinli elektronların birbirlerini itme eğiliminden dolayı, triplet hal kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerji içerir.

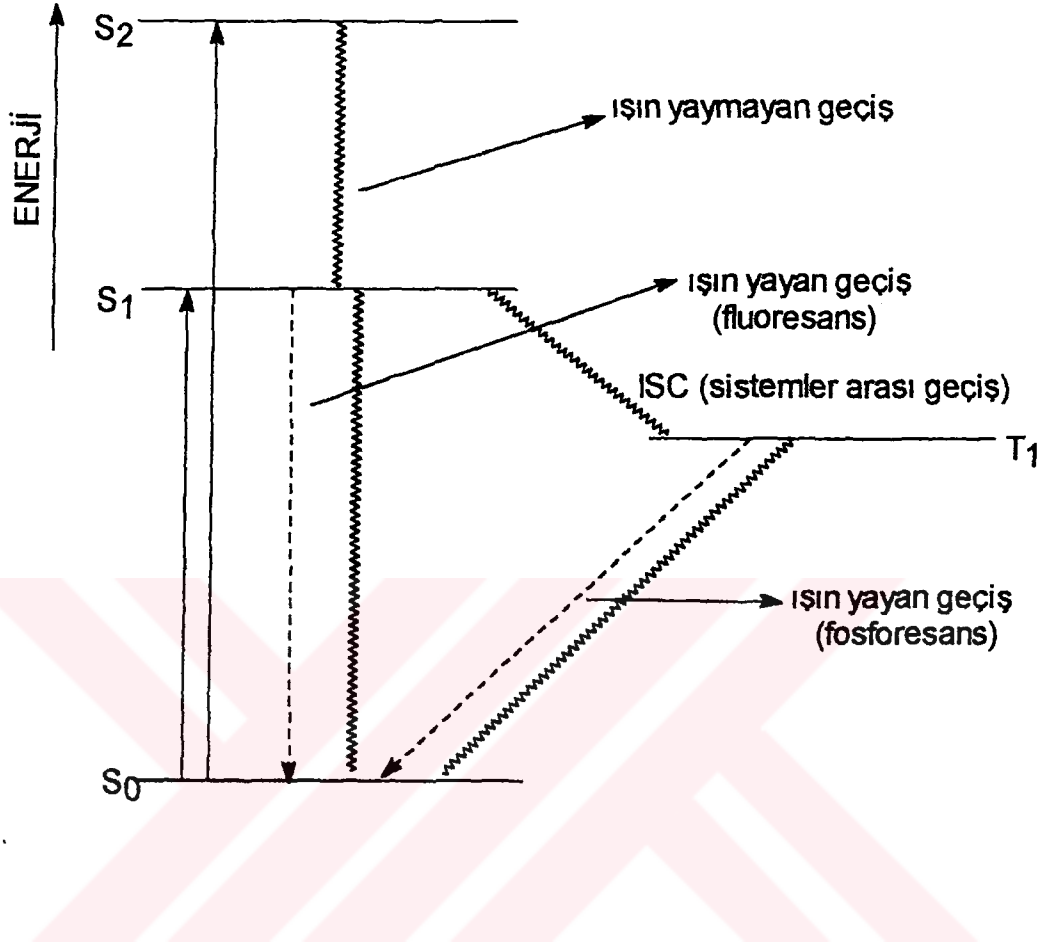
Jablonski diyagramı (Şekil 2.1), bir molekülde ışıkla uyarıldıktan sonra meydana gelen elektronik geçişleri gösterir. Çoğu moleküller temel halde singlet

türünde oldukları için, uyarıldıklarında da singlet uyarılmış hale geçeceklerdir. Bazen ışın yaymadan meydana gelen geçişler ile elektronlar uyarılmış halin en düşük enerjili düzeyine yerleşir. S_1 hali enerjisini aşağıda belirtilen yöntemler ile kaybedebilir.

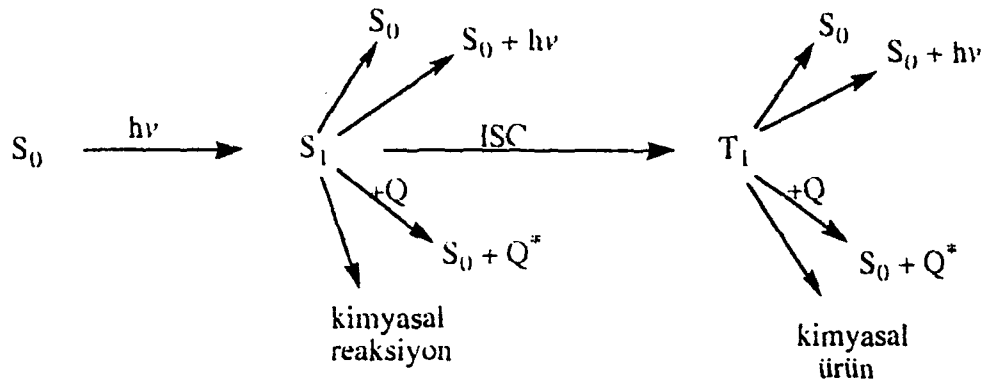
- (1) Çarpışarak deaktivasyon yolu ile ışın yaymadan S_0 'a geri dönme (Non-radiative - Işın Sönmesi)
- (2) Işın yayarak S_0 'a geri dönme (Fluoresans)
- (3) Sistemin diğer öğelerinin etkisiyle S_1 'in sönmesi (Quenching)
- (4) Uyarılmış triplet hale geçmek (Sistemler arası geçiş - ISC). Triplet hal her zaman kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerjilidir.
- (5) Sistemin bir başka öğesine molekül içinde enerji transferiyle ışığa hassas hale geçme (Fotosensitizasyon)

$T_1 \rightarrow S_0$ geçişi, fosforesans olarak bilinir ve yasak geçiş sayıldığı için meydana gelme olasılığı azdır. Bu T_1 'in S_1 'den daha uzun ışın yayma ömrünün olduğunu gösterir (T_1 'in ömrü 10^{-4} saniye iken S_1 'in ömrü 10^{-9} ile 10^{-7} saniyedir). Birçok kimyasal reaksiyonun uyarılmış seviyede olması bu olayın önemli bir sonucudur.

Her uyarılmış hal kimyasal reaksiyona ve enerji transferine yol açar. Daha sonra gerçekleşen reaksiyon bimoleküler (moleküller arası) reaksiyondur (Quenching). Bu durumda quencher, uyarılmış haldeki molekülü temel hale döndürür ve kendisi daha yüksek enerji seviyesine uyarılır. Bu durumda ışın yayılmayan (non-radiative) enerji transferi gerçekleşir. Bu proses Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Jablonski Diyagramı

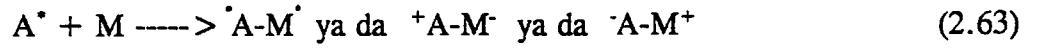


Şekil 2.2 Jablonski Diyagramının Bir Başka Gösterim Şekli

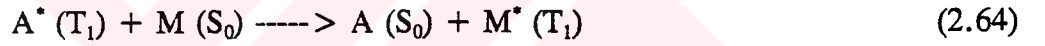
2.4.1. Aromatik Karbonil Gruplarının Fotokimyası

Fotouyarılmış bir molekülün (A^*) polimerizasyonu başlatabilmesi için beş önemli mekanizma vardır [36].

(1) Uyarılmış (A^*) molekülünün monomere doğrudan eklenerek biradikal veya dipolar tanecikler oluşturması



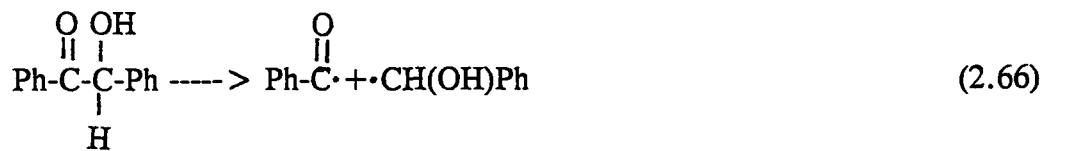
(2) Uyarılmış A^* molekülünden (genelde triplet haldedir) monomere enerji transferi



(3) Fotouyarılmış molekülün homolitik yarılmaması



Örnek: Benzoin'in aromatik karbonil bileşikler [37]



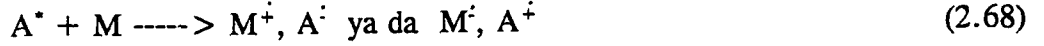
Benzoin

(4) Monomerden veya çözücünden A^* uyarılmış moleküle hidrojen abstraksiyonu



Örnek: Benzofenon ile alkoller [38]

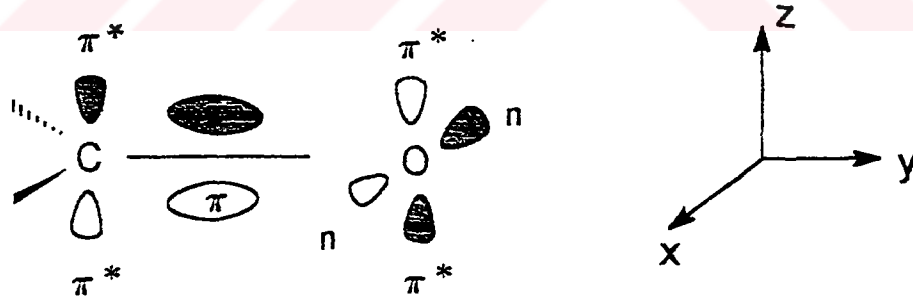
(5) Fotouyarılmış molekül (A^*) ile monomer veya çözücü arasında elektron transferi



Örnek: Florenon ve aminler [39]

(1) ve (2) den meydana gelen biradikal ara bileşiği kolayca halka yapar ve sonuç olarak bu mekanizmalar başlatıcı sistem olarak çok etkili değildir. Diğer yandan (3), (4) ve (5) mekanizmaları serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için çok etkilidir.

Aromatik karbonil grupları ile ilgili orbitaller Şekil 2.3 de gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Karbonil grubu orbitalleri

Oksijen atomunun bağ yapmayan (n) orbitallerinin herbiri iki elektron içerir. Bu elektronlardan biri uyarıldığında σ^* veya π^* orbitaline geçer. Moleküller için orbital enerjileri $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ şeklinde artarak sıralanmışlardır. En çok

gözlenen geçişler, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ şeklindedir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden daha az enerji gerektirir.

(n, π^*) ve (π, π^*) uyarılmış hallerin hem elektronik yapısında hem de kimyasal reaktivitelerinde önemli farklılıklar bulunur. Karbonil grubunun orbitallerine bakıldığında, oksijen atomunda n orbitalindeki elektronun uyarılma sonucu π^* orbitaline geçişi ile elektron yoğunluğu yer değiştirir. Bu nedenle (n, π^*) uyarılmış hali alkoksi radikallerine benzer şekilde reaktiflik gösterir. Örneğin hidrojen abstraksiyonu reaksiyonlarında tam tersine oksijen atomunun (π, π^*) uyarılmış hali daha fazla elektron yoğunluğuna sahiptir ve sonuç olarak karbonil grubu daha polardır.

Elektronik geçişlerin çeşitlerinde çözücü polaritesi önemli bir rol oynar. Çözücü polaritesinin artması $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisinin azalmasına ve polaritesi yüksek uyarılmış halin daha kararlı olmasından dolayı uzun dalga boylarına kaymaya sebep olur. $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde çözücü polarlığının artması, hidrojen bağının ve diğer polar ilişkilerin artması ile n orbitali kararlı hal aldığından dolayı, geçiş için gerekli enerjinin artmasına sebep olur ve daha kısa dalga boylarına kayma söz konusudur.

Sonuç olarak, aromatik karbonil bileşiklerinde onların en yüksek n ve π orbitalleri arasındaki enerji farkının az olmasından dolayı, ışık absorpsiyonu sonucu oluşacak (n, π^*) ve (π, π^*) uyarılmış halleri polarlığa bağlıdır.

(n, π^*) ve (π, π^*) halleri arasındaki bir diğer önemli fark, sistemler arası geçiş (Inter System Crossing-ISC) dir. S_1-T_1 geçişi (n, π^*) halinde daha kolay olur. Triplet hal fotokimyada daha uzun ömürlü olduğu için önemli bir ara haldir. Triplet oluşumunun kolay gerçekleşmesinin iki sebebi vardır.

(1) $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ters proseste de yasaklanmıştır. Bu $S_1 (n, \pi^*)$ 'ın $S_1 (\pi, \pi^*)$ dan daha uzun ömürlü olmasını ve daha fazla triplet hal oluşturma olasılığını gösterir.

(2) S_1-T_1 geçişi iki hal arasında enerji farkı az olduğu zaman daha kolaydır. (n, π^*) halleri arasındaki enerji farkı $1500-5000 \text{ cm}^{-1}$ iken, (π, π^*) için bu fark $10000-15000 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

En Düşük Uyarılmış Hali (n, π^*) Şeklinde Olan Karbonil Bileşikleri:

Benzofenon ve türevleri en önemlileridir. Sistemler arası geçiş (ISC) verimi yüksektir. Kolaylıkla triplet hal oluştururlar. Bu nedenle fotokimyada özellikle fotouyarıcı olarak kullanılırlar.

En Düşük Uyarılmış Hali (π, π^*) Şeklinde Olan Karbonil Bileşikleri

Benzofenondan daha konjuge olan bazı aromatik karbonil bileşikleri düşük uyarılmış hal içeren (π, π^*) karakteri taşırlar. Fluorenon ve türevleri bu sınıfa girerler [40,41].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

(1) Monomerler

2-Vinil Piridin

Kalsiyum hidrür (CaH_2) ile 24 saat karıştırıldıktan sonra, CaH_2 süzüldü ve monomer vakum destilasyon yöntemi ile temizlendi (k.n. $79-82^\circ\text{C}/29$ mm Hg).

Stiren

İnhibitörü ayırmak için stiren NaOH ile yıkandı. Daha sonra monomer doğrudan su ile yıkanarak kalsiyum klorür (CaCl_2) ile kurutuldu ve vakum destilasyon yöntemi ile temizlendi (k.n. $145.2^\circ\text{C}/760$ mm Hg, $50^\circ\text{C}/25$ mm Hg).

Sikloheksenoksit

Kullanılmadan önce vakum destilasyon yöntemi izlenerek temizlendi.

N-Bütül Vinil Eter

İlk olarak monomer su ile birkaç kez ekstrakte edildi. Üzerinden sodyum geçirildi ve bir süre bekletildikten sonra sodyum ayrılarak vakum hattında destile edildi (k.n. 83°C).

N-Vinil Karbazol

Herhangibir işlem yapılmadan kullanıldı.

(2) Çözücüler

Diklormetan

Merck firmasından sağlandı. Asit faz renksizleşinceye kadar seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) ile ekstrakte edildi. Daha sonra sırayla damıtık su, % 5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve tekrar damıtık su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma işleminden sonra destilasyon yapılarak temizlendi (k.n.40°C). 4 A moleküler elek üzerinde ışıktan korunarak saklandı.

Asetonitril

Asetonitril, fosforpentaoksit (P_2O_5) üzerinden 2 saat reflux edildi. P_2O_5 üzerinden damıtılarak orta fraksiyon (k.n.81.5°C) alındı.

Metanol

Metanol damıtılmadan kullanıldı.

(3) Başlatıcılar

Azobisisobütironitril (AIBN)

AIBN, etanolde yeniden kristallendirilmiştir. Beyaz kristaller (e.n.103°C) yüksek vakum sisteminde kurutularak, bir kap içinde karanlıkta korunmuştur.

N-Etoksi-2-Metilpiridinyum Hekzaflorofosfat (EMP⁺)

Bu tuzun hazırlanmasında, Reichardt [35] tarafından geliştirilen genel yöntem izlendi. Bu amaçla, 2-Metilpiridin N-oksit uygun çözücüde çözülerek belli miktarda trietiloksonyum hekzaflorofosfat ile belli bir süre geri soğutma işlemi uygulanır. Bu aşamadan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulur. Kristal madde etanol çözeltisinden tekrar kristallendirilir. e.n. 89°C; verim: % 35.

(4) Kullanılan Diğer Maddeler

m-kloro perbenzoik asit

Herhangibir işlem yapılmaksızın kullanıldı.

Trietiloksonyum Hekzaflorofosfat

Herhangibir işlem yapılmaksızın kullanıldı.

3.2. Maddelerin Hazırlanması

(1) Poli-2-Vinil Piridin

2-vinil piridin monomeri, AIBN (0.0246 g) yardımıyla çözücüsüz ortamda 10 dakika degas edildikten sonra 60°C'lik sabit sıcaklık banyosunda 2 saat polimerleştirildi ve su içinde çöktürülerek, süzüldü ve ele geçen poli-2-vinil piridin vakum etüvünde kurutuldu.

(2) Poli-2-Vinil Piridin-N-Oksit

1.05 g poli-2-vinil piridin diklormetan (CH_2Cl_2) içinde çözüldü. Aynı bir balon içinde hazırlanan diklormetan içinde m-kloro perbenzoik asit (1.72 g) çözeltisi ilk olarak hazırlanan çözeltinin içine damla damla eklenerek 4 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözücü (CH_2Cl_2) uçuruldu ve ele geçen poli-2-vinil piridin N-oksit vakum etüvünde kurutuldu.

(3) Poli-N-Etoksi-2-Vinilpiridinyum Hekzaflorofosfat

Polimerik piridinyum tuzlarının hazırlanmasında Reichardt [35] tarafından monomerik piridinyum tuzları için geliştirilen genel yöntem izlendi. Bu amaçla, elde edilen poli-2-vinil piridin N-oksit'den 0.73 g alınarak kloroform içinde çözüldükten sonra, üzerine 1.5 g trietiloksonyumhekzaflorofosfat eklendi ve 30 dakika reflux edildikten sonra çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Ele geçen madde (Poli-N-Etoksi-2-Vinilpiridinyum Hekzafloro fosfat) çözücüden ayrılarak etanol ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı.

(4) Poli-2-Vinil Piridin - Stiren Kopolimerleri

Dört değişik bileşimde % 20, % 40, % 60, % 80 oranında 2-vinil piridin içeren stiren - 2-vinil piridin monomer karışımı dört ayrı tüp içine konuldu. Her bir deneyde başlatıcı olarak AIBN (0.0246 g) kullanıldı. 10 dakika azot hattında degas edildikten sonra tüpler sıcak su banyosuna yerleştirilerek 60°C 'de 2 saat süre ile polimerleştirildi. Polimerleşme çözücsüz ortamda (bulk) gerçekleştirildi. Elde edilen viskoz polimer heptan içinde çöktürülerek süzülde ve ele geçen kopolimerler vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen kopolimerler, yukarıda anlatılan yöntem ile m-kloro perbenzoik asit yardımıyla N-oksit haline dönüştürüldü ve sonuçta trietiloksonyum hekzaflorofosfat yardımıyla değişik oranlarda polimerik piridinyum tuzlarını vermek üzere alkilendirildi.

3.3. Kullanılan Yöntemler

Polimerizasyon Yöntemi

Başlatıcı (polimerik piridinyum tuzu) ve monomer pyrex tüplere konuldu. Polimerizasyonlar çözünürlüklerine bağlı olarak doğrudan monomerde, diklormetanda ve asetonitrilde gerçekleştirildi. Karışım azot hattında degas edildi. Bu sistemde azot gazı önce moleküler elekten, sonra P₂O₅ ve ardından silika jelden geçirilmek suretiyle kurutulmuş reaksiyon tüplerine ulaştırıldı. Tüpler fotoreaktöre yerleştirildi. Belli sürelerde aydınlatma (fotoliz) sonucunda elde edilen polimer metanolde çöktürüldü ve vakumda 24 saat kurutuldu. Tartılarak yüzde dönüşüm hesaplandı.

Yüzde Dönüşüm:

Yüzde dönüşüm, elde edilen polimerin ağırlığının (W) başlangıçta alınan monomerin ağırlığına (M) oranı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{W}{M} \times 100$$

3.4. Kullanılan Aletler

(1) Sabit Sıcaklık Banyosu

"Grant" marka sabit sıcaklık banyosu, bir kontakt termometre ve ısıtıcı içermektedir.

(2) Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (U.V)

PERKIN-ELMER Lambda 2 spektrofotometresi kullanıldı. Çözücü olarak asetonitril kullanıldı.

(3) Fotoreaktör

Polimerizasyon deneyleri fotoreaktör kullanılarak (Applied Photophysics) APQ 40 kullanılarak yapıldı. 350 nm dalga boyunda ışık yayan lamba ve 400 W'lık güç kaynağı kullanıldı.

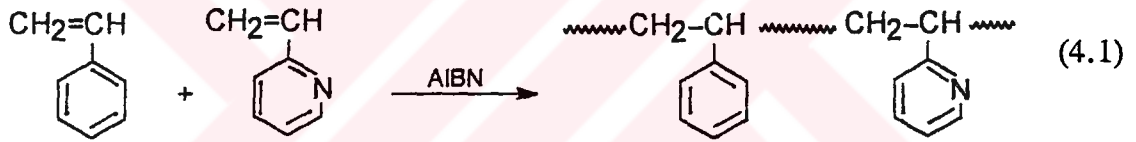
(4) Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri GPC Knauer M 64 aleti kullanılarak saptandı. Çözücü olarak akış hızı 25°C de 1ml/dakika şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı. Polistiren standartlara göre kalibre edilmiş 10^4 Å ve 500 Å porozitelere sahip iki adet ULTRASTYRAGEL kolonları kullanıldı.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Polimerik Piridinyum Tuzları Sentezi

Polimerik piridinyum tuzlarının hazırlanmasında, Reichardt tarafından geliştirilen genel yöntem izlendi[35]. Bu amaçla yapısında değişik oranlarda 2-vinil piridin içeren stiren - 2-vinil piridin kopolimerleri hazırlandı. 2,2 Azobisisobütiro-nitril (AIBN) başlatıcısı kullanılarak bulk polimerizasyon ile sentez edilmiştir.

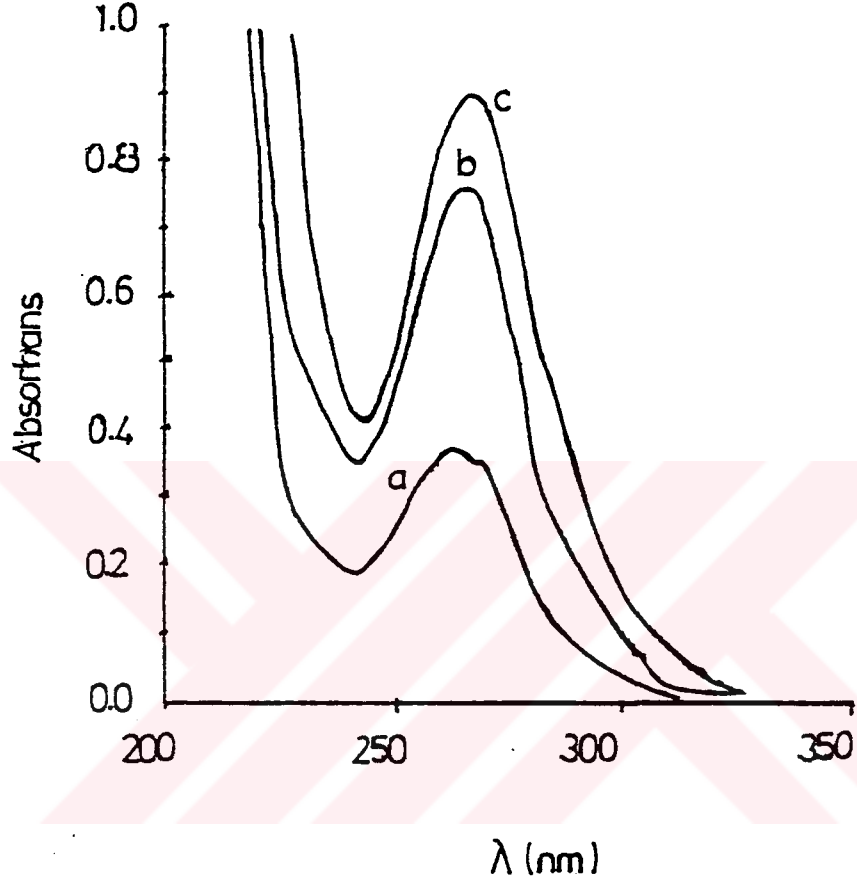


Ele geçen polimerlerin bileşimleri aşağıda tabloda belirtilmiştir:

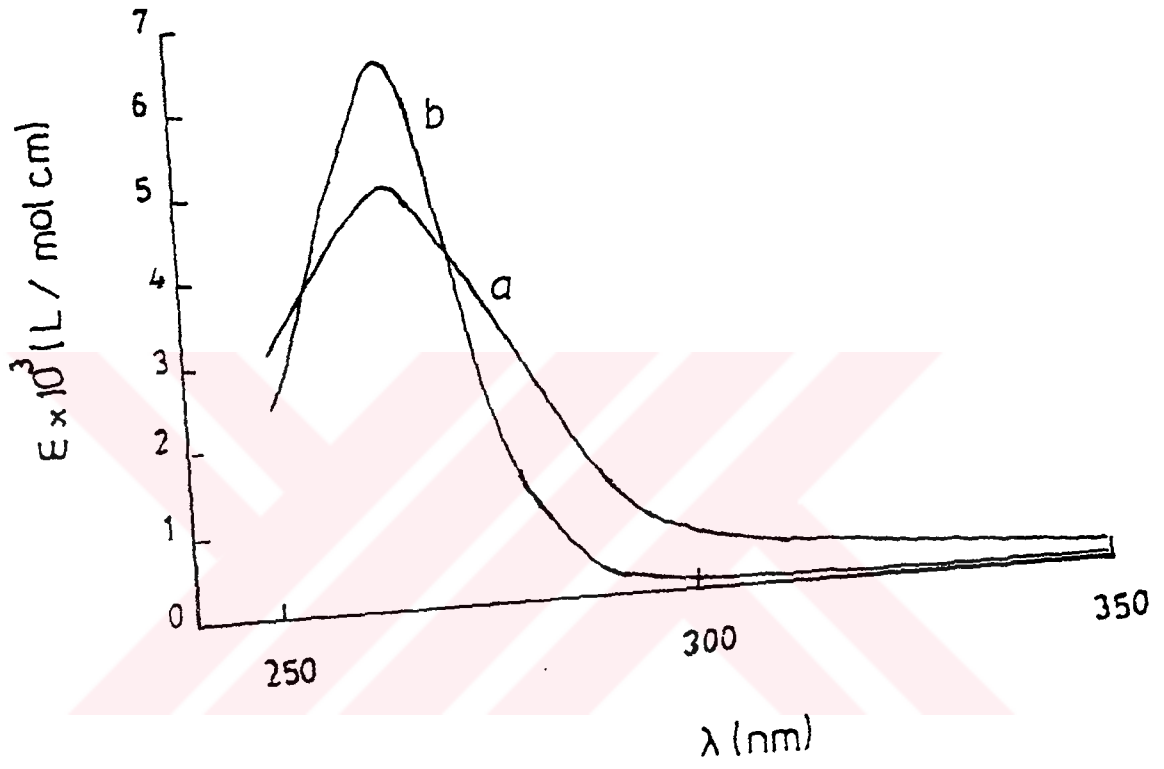
Tablo 4.1. Stiren - 2-Vinil Piridin Kopolimer Bileşimleri

Kodu	2-Vinil Piridin (%)	Stiren (%)
PSV1	20	80
PSV2	40	60
PSV3	60	40
PSV4	80	20
PSV5	100	0

Bu kopolimerler (PSV) m-kloro perbenzoik asit yardımıyla N-oksit haline dönüştürülmüş ve trietiloksonyum hekzaflorofosfat kullanarak polimerik piridinyum



Şekil 4.1. Polimerik Piridinyum Tuzlarının UV Absorpsiyon Spektrumları
(a) PP1 (b) PP2 (c) PP4



Şekil 4.2. Monomerik ve Polimerik Piridinyum Tuzlarının Optik Absorpsiyon Spektrumları

- (a) Poli-(N-Etoksi-2-Vinilpiridinyum Hekzaflorofosfat)
(b) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum Hekzaflorofosfat

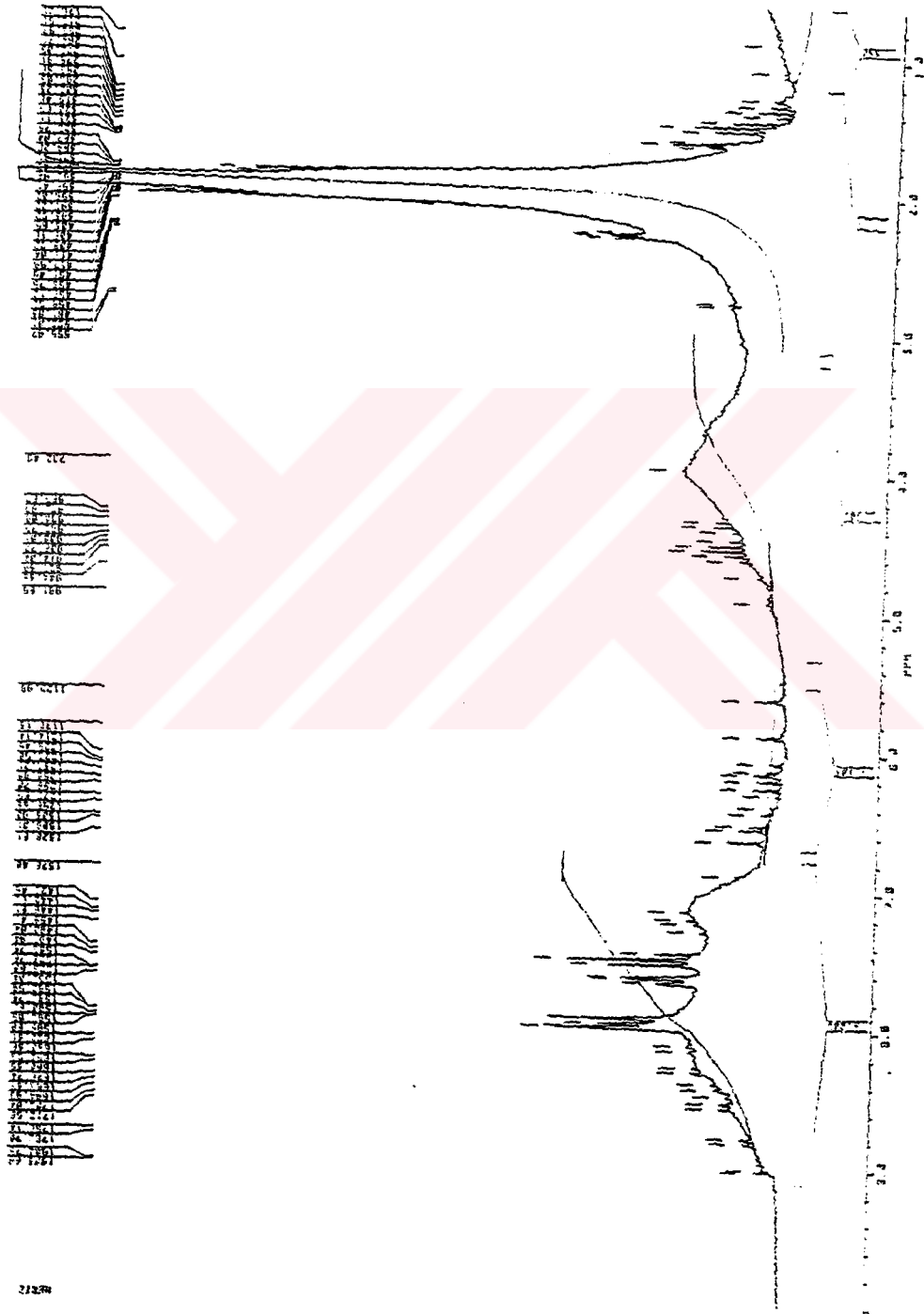
(b) NMR Spektrumu ile İlgili Sonuçlar

Polimerik piridinyum tuzunun (piridin: % 80) NMR spektrumu incelendiğinde, metilen grubuna ait pikler ve vinil proton pikleri 1.2 - 2.4 ppm civarında gözlenmektedir. Ayrıca piridin ve stirene ait aromatik halka pikleri 7 - 9 ppm civarında gözlenmektedir (Şekil 4.3).

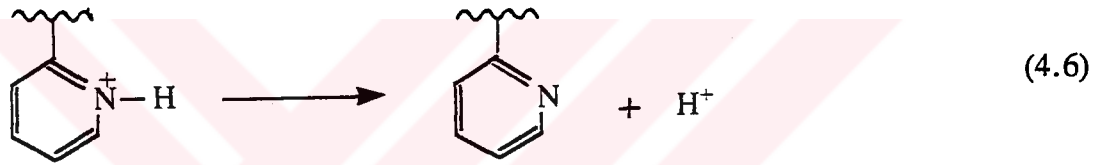
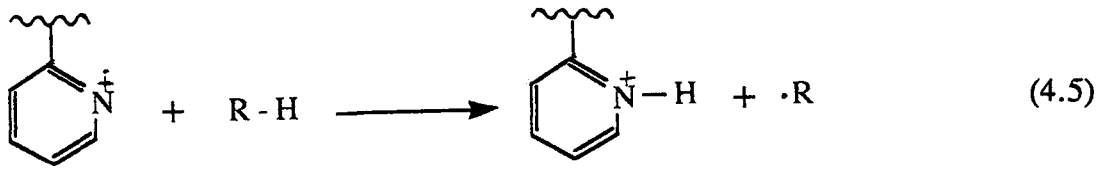
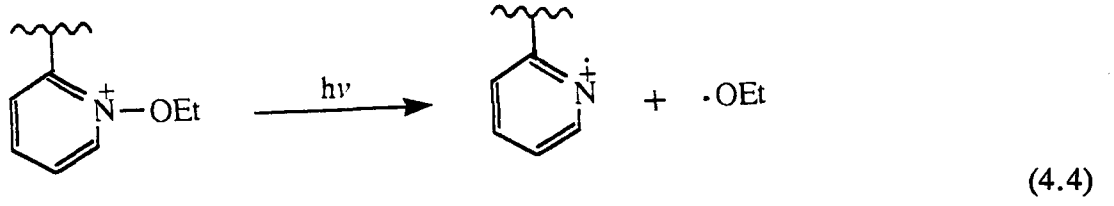
4.2. Polimerik Piridinyum Tuzlarının Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonda Başlatıcı Olarak Kullanımı

Polimerik piridinyum tuzları, polimerleşebilen değişik monomerlerin polimerizasyonunda monomerik analoglarına benzer şekilde başlatıcı olarak kullanılabilir. Bu çalışmada katyonik polimerleşebilen monomerler olarak bütül vinil eter (BVE), sikloheksenoksit (CHO) ve N-vinil karbazol (NVC) kullanılmıştır.

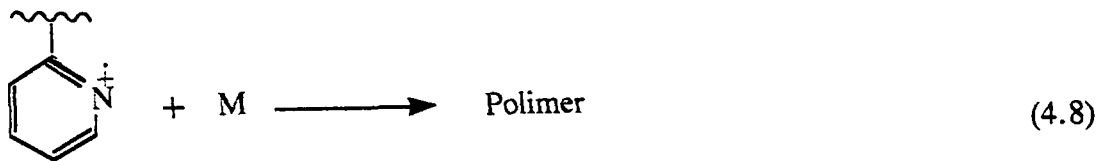
Tablo 4.2'de bu monomerlerin polimerik piridinyum tuzları ile fotokimyasal katyonik polimerizasyon sonuçları verilmiştir. Polimerizasyonlar çözünürlüklerine bağlı olarak doğrudan monomerde, diklormetanda ve asetonitrilde gerçekleştirilmiştir. Daha çok elektron verici gruplara sahip (daha kolay polimerleşebilen) BVE ve NVC durumunda daha az aydınlatma sürelerinde daha yüksek verimler elde edilmiştir. Bu polimerizasyonlarda aktif ışınlandırma sonucu, aktif merkez üretimi monomerik analoglarına benzer şekilde gerçekleştiği beklenir.



Şekil 4.3 .Polimerik Piridinyum Tuzunun (vinil piridin:% 80) NMR spektrumu



Ayrıca oluşan radikal katyonların monomer ile doğrudan etkileşimi sonucunda da polimerizasyon söz konusudur. Zira lazer flaş fotoliz sonuçları, piridinyum radikal katyonlarının monomer ile etkin bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermiştir.



Tablo 4.2. Değişik Monomerlerin Polimerik Piridinyum Tuzları ile Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu

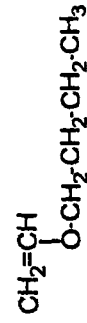
Monomer	[Monomer] (mol/lit)	PP Kodu	[PP] (g/lit)	Aydınlatma süresi (dak)	Verim (%)	$M_n^d \times 10^3$
BVE ^a	2.58	PP5	3.33	15	55.63	----
CHO ^b	4.94	PP1	5	120	18.28	----
CHO ^c	9.88	PP5	10	120	5.00	----
	9.88	PP4	10	120	3.44	----
NVC ^b	-----	PP1	5	3	49.25	20.6

a = Asetonitril

b = Diklorometan

c = Bulk

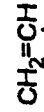
d = Jel Geçirgenlik Kromatografisi ile bulunan sayıca ortalama molekül ağırlığı



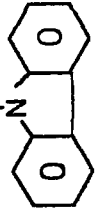
BVE: Bütil vinil eter,



CHO: Sikloheksenoksit,



NVC: N-vinil karbazol,

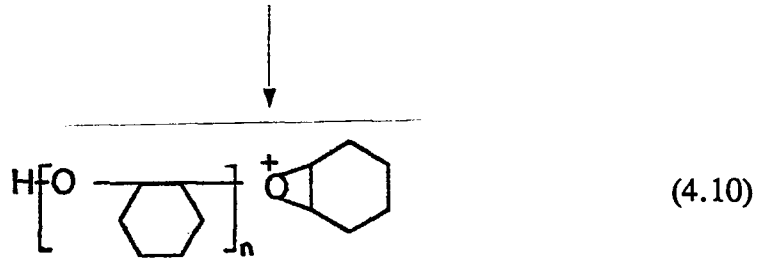
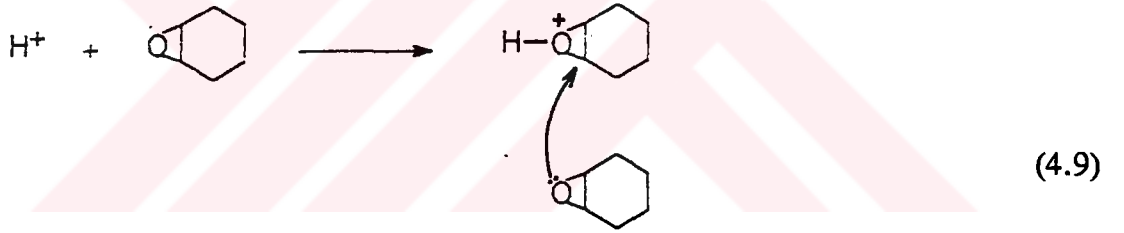


4.3. Sikloheksenoksit'in Polimerizasyonu

Halkalı eter yapısındaki sikloheksenoksit (CHO), polimerik piridinyum tuzları ile etkin bir şekilde polimerleşir. Polimerizasyon polimerik piridinyum tuzu içindeki piridinyum tuzu oranına , bulk ya da çözücü içinde oluşuna ve aydınlatma süresine bağlıdır (Tablo 4.3).

Polimerleşme yüzdesi her piridinyum tuzu oranında ışınlandırma süresi ile lineer bir şekilde artmaktadır (Şekil 4.4.1., 4.4.2., 4.4.3., 4.4.4., 4.4.5.)

Sikloheksenoksit durumunda polimerizasyon oksanyum iyonu üzerinden yürür (Reaksiyon (4.9),(4.10)).



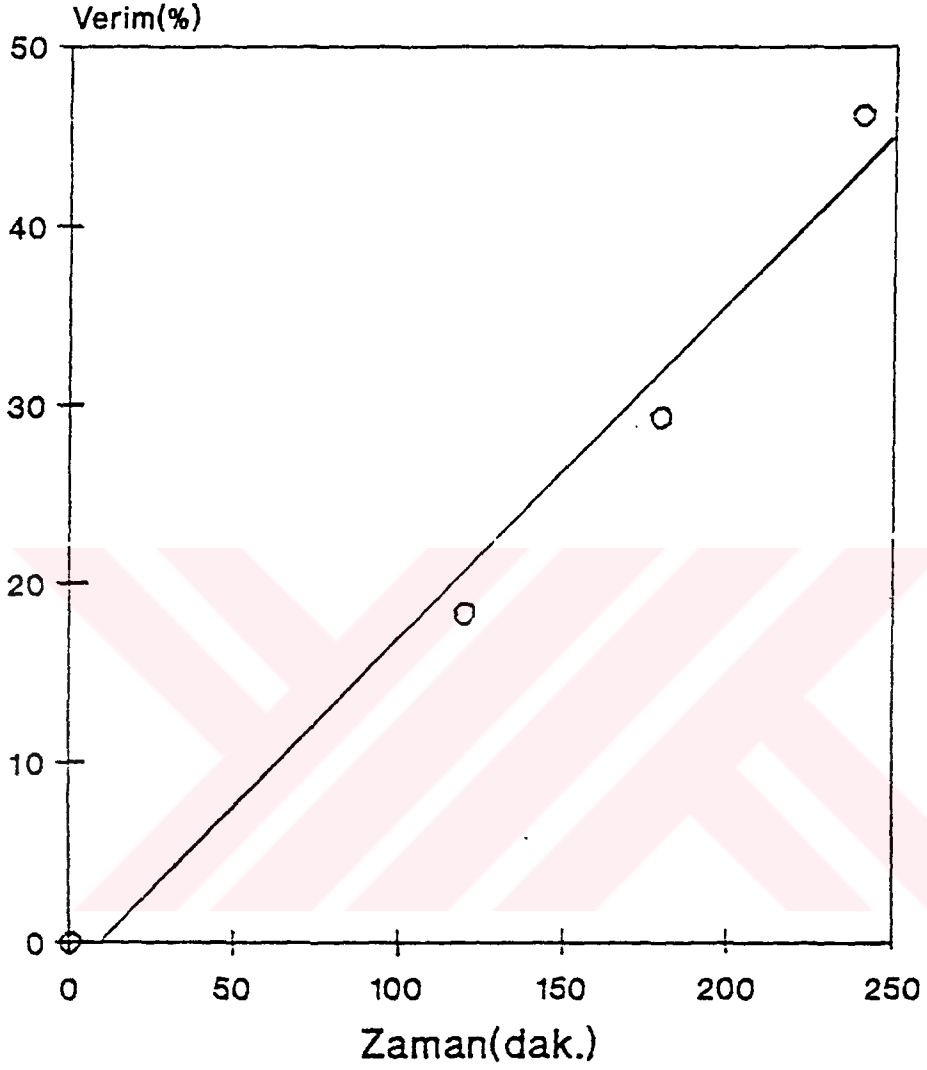
Üretilen proton monomer (CHO) ile etkileşerek oksanyum iyonunu oluşturur ve çoğalma gerçekleşir.

Tablo 4.3. Sikloheksenoksit'in Polimerik Piridinyum Tuzları ile Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu

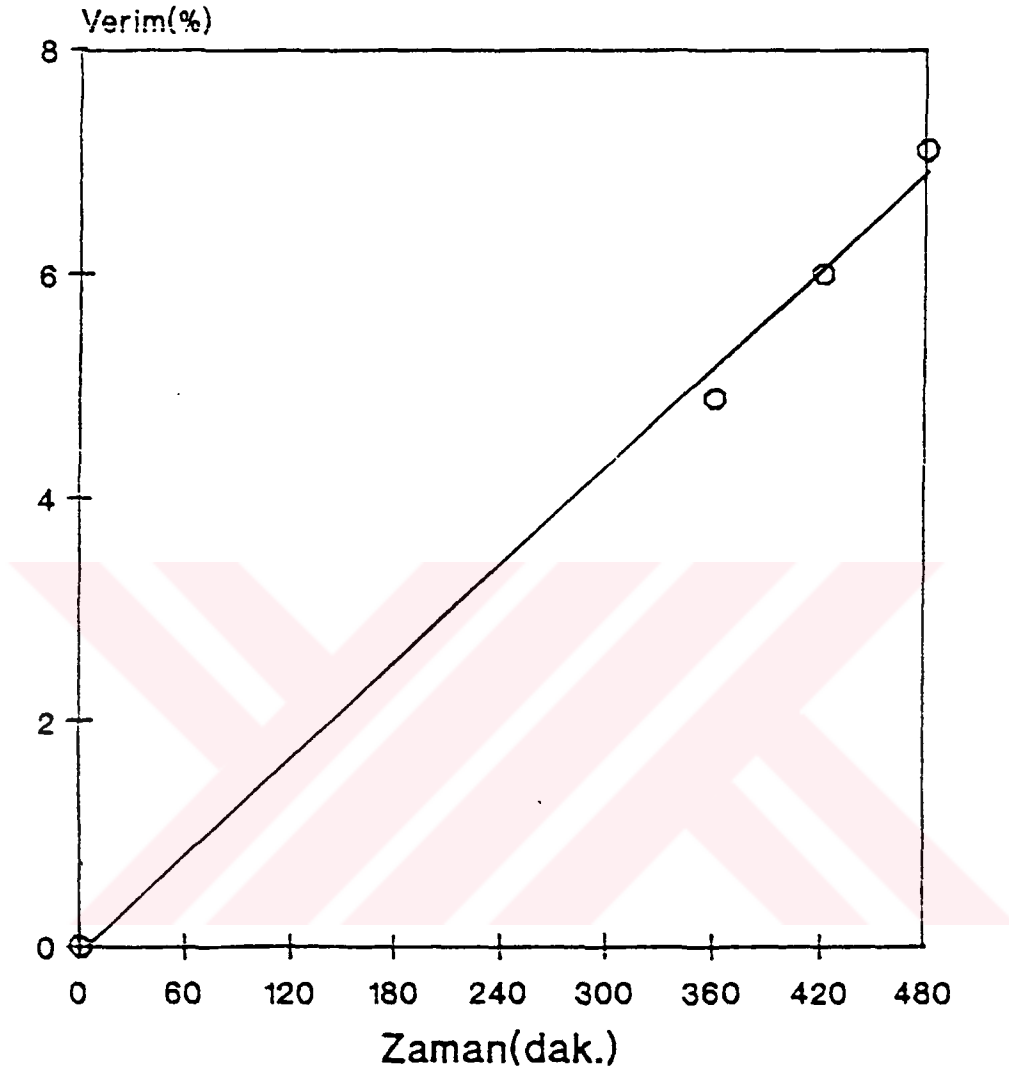
Monomer (mol/lt)	PP Kodu	[PP] (g/lt)	Aydınlatma süresi (dak.)	Verim (%)
4.94 ^a	PP1	5	120	18.28
			180	29.30
			240	46.16
9.88 ^b	PP2	10	360	4.88
			420	6.00
			480	7.10
9.88 ^b	PP3	10	240	7.80
			300	10.68
			360	14.12
9.88 ^b	PP4	10	120	3.44
			180	6.00
			240	8.08
9.88 ^b	PP5	10	60	2.33
			90	2.99
			120	5.00
			150	5.80

a: Diklormetan

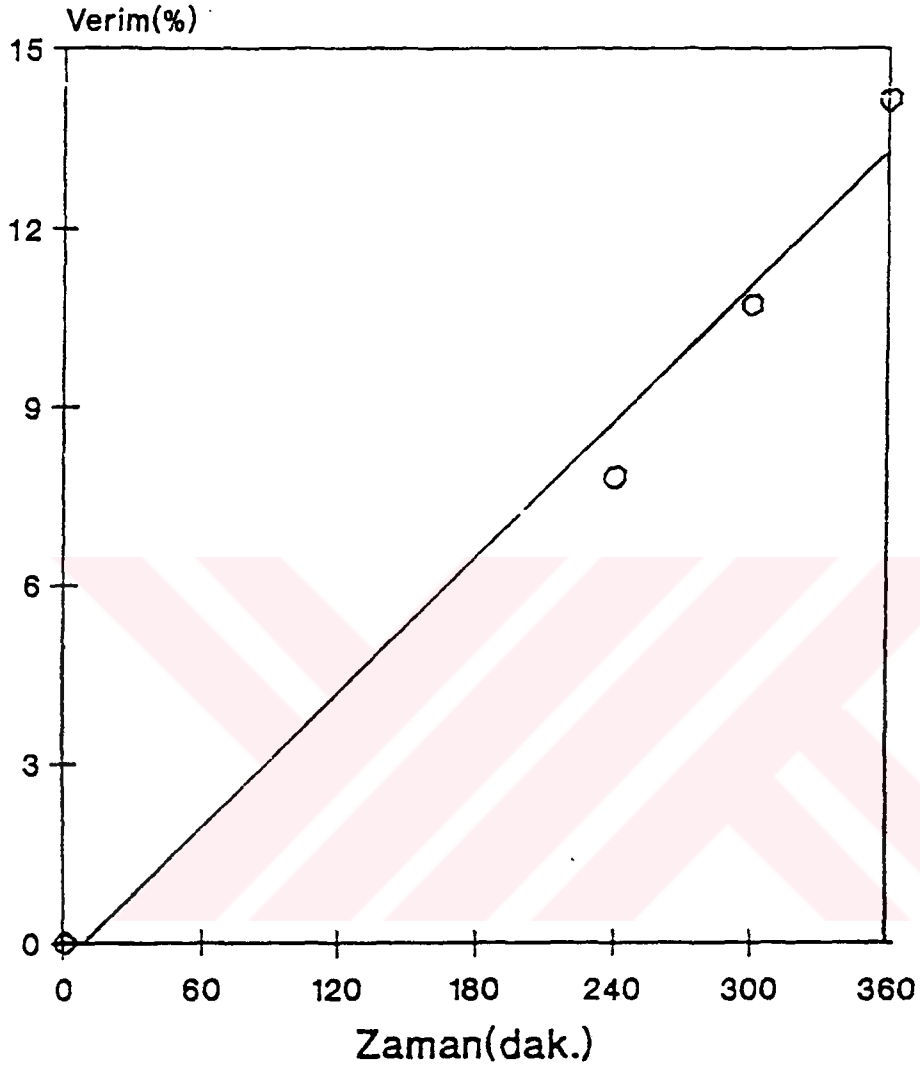
b: Bulk



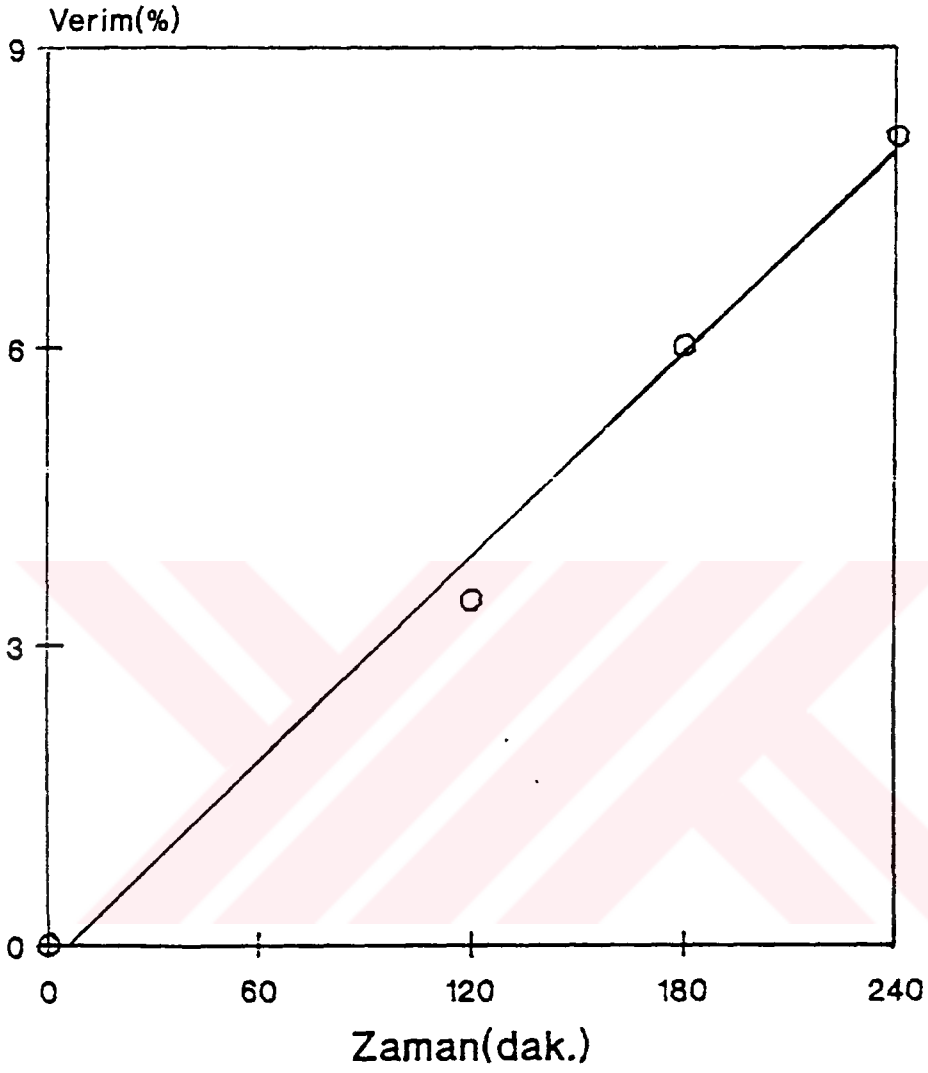
Şekil 4.4.1. Sikloheksenoksit'in Diklormetan Çözeltisindeki Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu
[PP1]=5g/lt., [CHO]=4.94mol/lt.



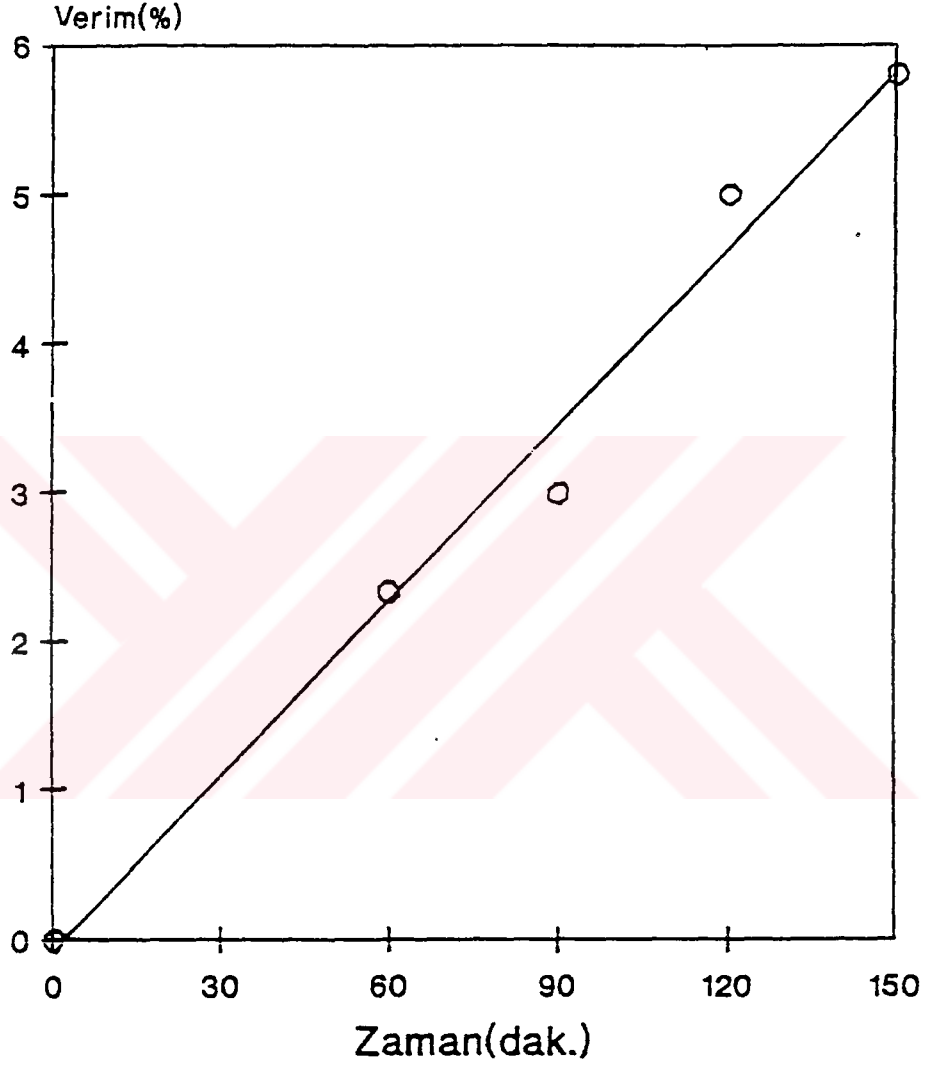
Şekil 4.4.2. Sikloheksenoksit'in Polimerik Piridinyum Tuzu ile Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu
[PP2]=10g/lt., [CHO]=9.88mol/lt.



Şekil 4.4.3. Sikloheksenoksit'in Polimerik Piridinyum Tuzu ile Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu
[PP3]=10g/lt., [CHO]=9.88mol/lt.



Şekil 4.4.4. Sikloheksenoksit'in Polimerik Piridinyum Tuzu ile Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu
[PP4]=10g/lt., [CHO]=9.88mol/lt.

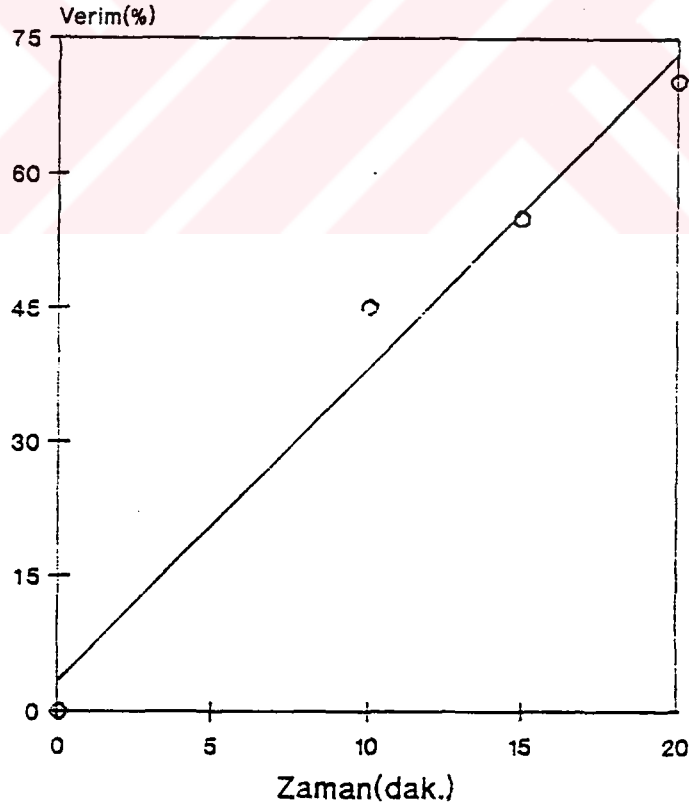


Şekil 4.4.5. Sikloheksenoksit' in Polimerik Piridinyum Tuzu ile Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu
[PP5]=10g/lt., [CHO]=9.88mol/lt.

4.4. Bütül Vinil Eter'in Polimerizasyonu

Bütül vinil eter (BVE) hızlı bir polimerizasyona uğradığı halde ancak % 100 piridinyum tuzu içeren başlatıcı ile polimerleştirilebilmiştir. BVE monomer olarak kullanıldığında polimerik piridinyum tuzu ancak asetonitrilde çözünebilmektedir ve polimerizasyon bu durumda gerçekleşir. BVE'in polimerizasyonunu başlatıcının çözünürlüğü, ortamın polaritesi ve fotoaktif grup sayısının etkilediği söylenebilir. Benzeri davranış fotouyarıcı kullanarak dolaylı polimerizasyonda da gözlenmiştir.

% 100'lük polimerik piridinyum tuzu kullanılarak yapılan polimerleşmede BVE için polimerleşme yüzdesi ışınlandırma süresi ile lineer bir şekilde artmaktadır (Şekil 4.5).

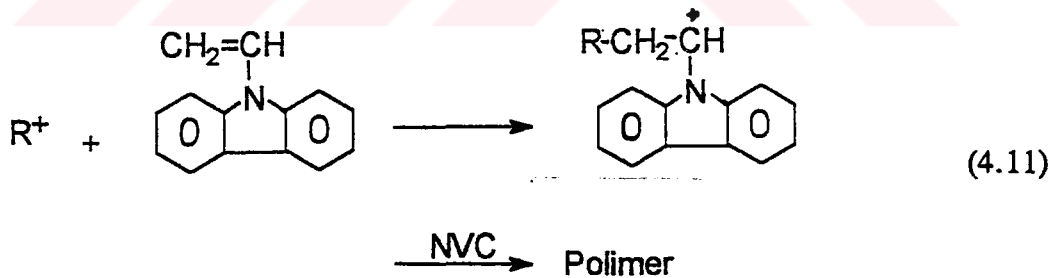


Şekil 4.5. Bütül Vinil Eter'in Asetonitril Çözeltisindeki Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu
[PP5]=3.33g/lt., [BVE]=2.58mol/lt.

4.5. N-Vinil Karbazol'ün Polimerizasyonu

N-vinil karbazol (NVC), CHO gibi etkin bir şekilde polimerik piridinyum tuzları ile polimerleştirilmiştir. Tablo 4.4'de değişik oranlarda piridinyum iyonu içeren polimerik piridinyum tuzları ile gerçekleştirilmiş polimerizasyon sonuçları gösterilmiştir. Piridinyum iyonu miktarı arttıkça polimerizasyon verimi artmaktadır. % 20 piridinyum iyonu içeren başlatıcı kullanıldığında etkinlik başlatıcının çözünürlüğüne bağlıdır. Diğer durumlarda başlatıcı çözünmemekte ve heterojen bir polimerizasyon gerçekleştirilmektedir. Başlatıcının tam çözündüğü koşulda aydınlatma süresinin polimerizasyona etkisi incelenmiştir. Tablo 4.5'den görüleceği gibi aydınlatma süresi ile polimerizasyon verimi artmaktadır.

Bir vinil monomeri olan NVC'ün polimerizasyonunda başlama aşamasında, aktif kation monomerle etkileşerek monomer karbokasyonunu oluşturur (Reaksiyon(4.11)).



Kuvvetli elektron verici bir monomer olan NVC'ün piridinyum tuzu ile yük transfer kompleksi oluşturarak polimerizasyonun başlatılması göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 4.4. N-Vinil Karbazol'ün Polimerik Piridinyum Tuzları İle Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu

PP-Kodu	[PP] (g/lt)	Aydınlatma süresi(dak)	Verim (%)	$M_n \times 10^4$
PP1	5	3	49.25	2.057
PP2	5	3	42.80	3.699
PP3	5	3	46.29	6.785
PP4	5	3	55.75	6.829
PP5	5	3	62.50	3.069

a: Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile bulunan sayıca ortalama molekül ağırlığı

Tablo 4.5. NVC'ün % 20 lik Polimerik Piridinyum Tuzu İle Değişik Aydınlatma Sürelerinde Yapılan Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu

PP-Kodu	[PP] (g/lt)	Aydınlatma süresi (dak.)	Verim (%)	$M_n \times 10^4$
PP1	5	3	49.25	2.057
PP1	5	4	72.54	----
PP1	5	5	94.33	----

a: GPC ile bulunan sayıca ortalama molekül ağırlığı

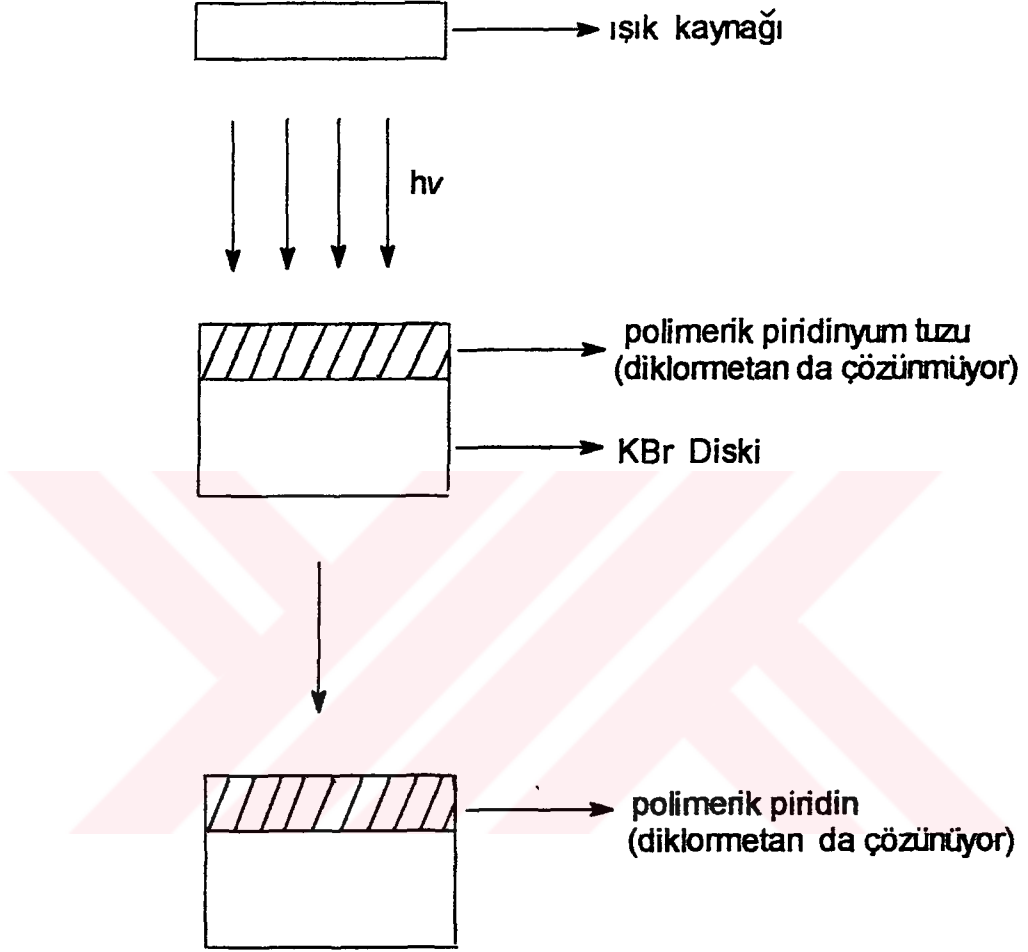
4.6. Polimerik Piridinyum Tuzlarının Fotorezist Uygulamalarda Kullanımı

Bilindiği gibi ışıkla etkileşebilen polimerlerden yararlanarak elektronik endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan fotorezist uygulamaları gerçekleştirilmektedir. Bu uygulamalarda ya polimer aydınlanma sonucu çapraz bağlı hale dönüşerek çözünmemekte (negatif fotorezist) ya da çözünmez durumdaki polimer ışıkla parçalanarak çözünür hale (pozitif fotorezist) dönüşmektedir.

Polimerik piridinyum tuzlarının fotoaktif ve çözünürlük özelliklerinden yararlanarak fotorezist uygulamalarda kullanılabilirliğini denemeyi uygun gördük. Bu amaçla potasyum bromür (KBr) disk üzerinde film haline getirilmiş polimerik piridinyum tuzu diklormetanda çözünmez iken, ışınlandırma sonucu çözünür hale dönüşmektedir(Şekil 4.6).

Bu sonuç polimerik piridinyum tuzlarının pozitif fotorezist de uygun koşullarda kullanılabilirliğini göstermektedir. Burada piridinyum tuzu aydınlanma sonucu piridine dönüşmekte ve diklormetanda çözünmektedir (Reaksiyon (4.4)-(4.7)).

Sonuç olarak, polimerik piridinyum tuzlarının etkin bir katyonik başlatıcı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Polimerizasyona başta çözünürlük ve polimerdeki piridinyum iyonu miktarı olmak üzere çeşitli parametreler etki etmektedir. Polimerizasyon, piridinyum tuzunun çözünmediği durumlarda bile heterojen bir sistem içinde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.6. Polimerik Piridinyum Tuzunun (PP5) Pozitif Fotorezistte Kullanımı

KAYNAKLAR

- [1] LEDWITH, A., SHERRINGTON, D.C., Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, (Ed, JENKINS, A.D., and LEDWITH, A.), Wiley, London,9(1974).
- [2] EASTHAM, A.M., Cationic Polymerization in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers Inc., (1965).
- [3] PLESCH, P.M., The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York, (1963).
- [4] PEPPER, D.C., Ionic Polymerization, Quart.Reviews.,8, p 88-121, (1954).
- [5] MEERWEIN, H., Angew.Chem., 59, 168(1947).
- [6] DREYFUSS, P., DREYFUSS, M.P., Polytetrahydrofuran, Adv.Polym.Sci., p 528-590, (1967).
- [7] BAWN, C.E., BELL, R.M., FITZSIMMONDS, C., LEDWITH, A., Monomer Polymer Equilibrium and Ceiling Temperature for Tetrahydrofuran Polymerization, Polymer, 6,661(1965).
- [8] LEDWITH, A., FITZSIMMONDS, C., p 394, Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Pt. I, Ed. KENNEDY, J.P., TORNQUIST, E., WILEY (Interscience), NY, (1968).
- [9] RASOUL, Abdoul F.A.M., LEDWITH, A., YAĞCI, Y., Thermal Cationic Polymerizations Induced by $AgPF_6$ in the Presence of Free Radical Initiators, Polymer Bull., 1,1,(1978).
- [10] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., Light Induced Cationic Polymerization, Macromol.Chem., 13/14,p 161-174, (1988).
- [11] DREYFUSS, M.P., and DREYFUSS, P., Living Polymer After Cationic Initiation, Polymer,6,93(1965).
- [12] DREYFUSS, M.P., and DREYFUSS, P., Chlorophenyldiazoniumhexafluorophosphate as a Catalyst in the Polymerization of Tetrahydrofuran and other Cyclic

- Ethers, *J. Polym. Sci.*, A-I, 4, 2179(1966).
- [13] ROE, A., Preparation of Heterocyclic F Compounds (II) monofluoroquinolines, *Org. Reactions*, 5, 193,228(1949).
- [14] CALVERT, J., PITTS, J.N., "Photochemistry"(book), WILLEY, J., and Sons Inc., New York, (1966).
- [15] SCHESSINGER, S.I., *Photogr. Sci., and Eng.*, 18(4),387(1974).
- [16] CRIVELLO, J.V., and LAM, J.H.W., Diaryliodonium Salts. A new Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977).
- [17] CRIVELLO, J.V., LAM, J.H.W., New Photoinitiators for Cationic Polymerization, 4th.Int.Symp., on Cationic Polym., Akron, Ohio, June 24 1976; *J. Polym. Sci. Symposium No.S6*, 1-11(1976).
- [18] HARTMANN, C., and MEYER, V., *Ber.*, 27,426(1894).
- [19] MASSON, I., *Nature(London)*, 139, 150(1931);
- [20] BERRY, O.A., GREENLEE, R.W., ELLIS, W.C., BALDWIN M.M., 12th Int.Congress of Pure and App.Chem., N.Y., December 1950, Abstract, p 465.
- [21] SANDIN, R.B., *Organic Compounds of Multivalent I*, *Chem.Rev.*, 32, 249(1943).
- [22] BANKS, D.F., Free Radical Reactions of Iodobenzene dichloride with Hydrocarbons, *Chem.Rev.*, 66, 243(1965).
- [23] KNAPCZYK, J.W., LUBINKOWSKI, J.J., McEWEN, W.E., Photolysis of Diphenyliodonium Salts in Alcohol Solutions, *Tetrahedron Lett.*, 35, 3739(1972).
- [24] BRAUN, D., and WIRTH, B.O., Polystyrene Metalated in the para Position, *Ger.Pat.*, 1, 088, 227, Sept.1, 1960, to Badische, *Chem.Abstr.*55,19339d(1961)
- [25] CRIVELLO, J.V., LEE, J.L., Redox-initiated Cationic Polymerization: The Diaryliodonium Salt/ Benzoin Redox Couple, Triarylsulfonium Salts, *Macromol.Chem.*, 184,463(1983).

- [26] CRIVELLO, J.V., LAM, J.H.W., and VOLANTE, C.N., Photoinitiated Cationic Polymerization Using Diaryliodonium Salts, *J.Rad.Curing*, 2(1977).
- [27] CRIVELLO, J.V., LAM, J.H.W., Complex Triarylsulfonium Salt, 18,2677(1980), *J.Polym.Sci.*, CRIVELLO, J.V., Belg.Patent 828, 670, May 2(1974).
- [28] YAĞCI, Y., KORNOWSKI, A., SCHNABEL, W., N-Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Photopolymerization, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, 30, 1987(1992).
- [29] YAĞCI, Y., KORNOWSKI, A., MASSONE, A., SCHNABEL, W., Verfahren Zur Kationischen Photopolymerisation, Patent DE-P-4103906, February(1991).
- [30] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., Flash Photolysis Experiments with Pyridinium Salts Regarding the Initiation of Cationic Polymerizations, *Macromol.Reports*, A 30(Suppl.3 and 4), 175(1993).
- [31] BOTTCHER, A., HASEBE, K., HIZAL, G., STELBERG, P., YAĞCI, Y., Initiation of Cationic Polymerization via Oxidation of Free Radicals Using Pyridinium Salts, *Polymer*, 32, 2289(1989).
- [32] YAĞCI, Y., KMINEK, I., SCHNABEL, W., Photochemical Cationic Polymerization of Cyclohexene oxide in Solution Containing Pyridinium Salt and Polysilane, *Eur.Polym.J.*, 28, 387(1992).
- [33] YAĞCI, Y., ÖNEN, A., SCHNABEL, W., Block Copolymers by Combination of Radical and Promoted Cationic Polymerization Routes, *Macromolecules*, 24, 4620(1991).
- [34] YAĞCI, Y., LUKAC, I., SCHNABEL, W., Photosensitized Cationic Polymerization Using N-Ethoxy-2-Methylpyridinium Hexafluorophosphate, *Polymer*, 34, 1130(1993).
- [35] REICHARDT, C., Preparation of N-Ethoxypyridinium and Quinolinium Salts, *Chem.Ber.*, 99, 1769(1966).
- [36] HUTCHINSON, J., and LEDWITH, A., Mechanism and Relative Efficiencies in Radical Polymerization Photoinitiated by Benzoin Methyl Ether and Benzyl, *Adv.Polym.Sci.*, 14, 50(1974).
- [37] HUTCHINSON, J., and LEDWITH, A., Role of Semipinacol Radicals in the Benzophenone-Photoinitiated Polymerization of Methylmethacrylate,

Polymer, 14, 405(1973).

- [38] COHEN, S.G., and BAUMGARTEN, R.J., Photoreduction of Benzophenon by Amines-Photochemical Oxidative Deamination, J.Amer.Chem.Soc., 87, 2996(1965).
- [39] COHEN, S.G., PAROLA, A., and PARSONS, G.H., Photoreduction by Amines, Chem.Revs., 73, 141(1973).
- [40] YOSHIHARA, K., and KEARNS, D.R., Spectroscopic Properties of the Lower Lying Excited States of Fluorenone, J.Chem.Phys., 45, 1991(1966).
- [41] KUBOYAMA, A., Electron Structure of Fluorenone, Bull.Chem.Soc., Jpn., 37, 1540(1964).



ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1987 yılında Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümüne girdi. 1992 yılında mezun oldu.

1992 yılında Yüksek Lisans Öğrencisi olarak girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Ana Bilim Dalında halen Polimer üzerine çalışmalarına devam etmektedir.



Anabilim Dalı: Kimya
Çalışmayı Yapan: Okşan KARAL
Danışmanı: Prof.Dr.Yusuf YAĞCI
Bitiriş Tarihi: 11 Şubat 1994

POLİMERİK PİRİDİNYUM TUZLARI SENTEZİ VE KATYONİK FOTABAŞLATICI OLARAK KULLANIMI

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Katyonik polimerizasyon, piridinyum tuzu, fotobaşlatıcı.

Düşük nükleofilik anyonlu piridinyum tuzları fotokimyasal katyonik başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada polimerik piridinyum tuzları sentez edilmiştir. Bu amaçla, değişik bileşimlerde 2-vinil piridin - stiren kopolimerleri serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentez edilmiştir.

Ele geçen kopolimerler m-kloroperbenzoik asit yardımıyla N-oksit haline dönüştürülmüş ve trietiloksonyum hekzaflorofosfat yardımıyla polimerik piridinyum tuzlarını vermek üzere alkillendirilmiştir.

Bu polimerler asetonitril (CH_3CN) gibi polar bir çözücüde çözünürken diklormetandaki (CH_2Cl_2) çözünürlüğü polimer içindeki piridinyum miktarı ile orantılıdır. Vinil piridin içeriği yüksek polimerlerde zincirler arası iyonik etkileşim sebebiyle çözünürlük azdır.

Polimerin fotokimyasal davranışları ve başlatıcı özellikleri sikloheksenoksit, bütil vinil eter, N-vinil karbazol gibi monomerler üzerinde denenmiştir. Polimerizasyona çözünürlük ve polimerdeki piridinyum iyonu miktarı olmak üzere çeşitli parametreler etki etmektedir.