

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yener GÖKBULUT

**OPTİK BEYAZLATICI SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
OPTİK BEYAZLATICI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2018

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OPTİK BEYAZLATICI SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTİK
BEYAZLATICI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Yener GÖKBULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 27/12/2018 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No : FYL-2016-3811**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OPTİK BEYAZLATICI SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTİK BEYAZLATICI OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Yener GÖKBULUT

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Selahattin SERİN
Yıl: 2018, Sayfa: 53
Jüri : Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Doç. Dr. M. Kemal SANGÜN

Bu çalışmada amino kumarin yapısındaki optik beyazlatıcı sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-VİS, Elementel Analiz ve H^1 -NMR - ^{13}C -NMR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Teorik ve deneysel veriler birbiri ile uyum içerisindedir. Sentezlenen amino kumarin türevi bileşiğinin optik beyazlatıcı olarak kullanılabilirliği ve fotolüminesans özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Optik Beyazlatıcı, Deterjan, Plastik, fotolüminesans

ABSTRACT

MSc THESIS

OPTIC BRIGHTENER MATERIAL SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE USE AS A OPTIC BRIGHTENER

Yener GÖKBULUT

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Prof. Dr. Selahattin SERİN
Year: 2018, Pages: 53
Jury : Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Assoc. Prof. Dr. M.Kemal SANGÜN

In this study, the optical brightener in amino coumarin structure was synthesized. The structures of the synthesized compounds are characterized by spectroscopic methods such as FT-IR, Elemental Analysis and ¹H-NMR- ¹³ C-NMR. Theoretical and experimental data were found in harmony with each results. The use of the synthesized amino coumarin derivative compound as an optical brightener and luminescence properties were determined.

Keywords: Optical brighteners, detergents, plastics, luminescence

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Proje kapsamında sentezleyeceğimiz ana ürün, amino kumarin grubu olup deterjan, tekstil, plastik ve kâğıt sektörlerinde optik beyazlatıcı olarak kullanılacaktır.

Yaptığımız ön hazırlık ve literatür arama çalışmalarında, kullanacağımız Kumarin grubu içeren moleküllerin halen piyasada kullanılan diğer optik parlaticılar gibi UV- ışınlarını (320 - 360 nm) absorblayarak, mavi - viyole ışın halinde (440-460 nm), görünür bölgede bu ışınları tekrar geri vermektedirler. Kumarin türevi içeren optik beyazlatıcılar deterjan ve plastik sektöründe kullanılabilecektir.

Günümüzde üretilen optik beyazlatıcıların yarısı gibi yüksek bir oran deterjan katkı maddesi olarak kullanılmaktadır; kullanılan bu optik beyazlatıcılar, UV ışınlarını mavi- viyole bölgeye kaydırarak yansıyan ışınları mavimsi bir nüans kazandırarak kumaşın daha beyaz görünmesini sağlamaktadırlar ve ayrıca kozmetik, fotoğrafçılık, diş hekimliğinde, mühendislikte ve gıda endüstrisinde kullanılır.

Bu çalışmada optik parlaticı özelliğine sahip amino kumarin türevi organik bileşik elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler; oda koşullarında stabil ve katı halde bulunmakta ve organik çözücülerde çözünmektedir. Yapıların DSC testlerinde yüksek erime noktası ve termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR gibi analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen yapıların, suda çok az çözündüğü organik çözücülerde ise iyi çözündüğü görülmüştür. Sentezlenen yapıların farklı çözücüler içerisindeki çözeltilerinin fotoluminesans özellikleri incelenmiş ve plastik içerisinde ve deterjanda optik parlaticı olarak kullanılabilirliği incelendi. Sonuç olarak sentezlenen bileşiğin plastik sektöründe optik parlaticı olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Dr. Burak AY, Öğr. Gör. Serkan KARACA, Arş. Gör. Gizem GÜMÜŞGÖZ ÇELİK, Seda İPEKBAYRAK ve Abdullah AVŞAR' a teşekkür ederim.

Sentezler ve yapı analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullandığım tüm alt yapı olanakları için Kimya Bölüm Başkanlığına teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren karım Gül GÖKBULUT ' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Optik Beyazlatıcılar.....	1
1.1.1. Optik Beyazlatıcıların Tarihçesi.....	1
1.1.2. Optik Beyazlatıcıların Mekanizması.....	4
1.1.3. Optik Beyazlatıcıların Kimyasal Yapısı.....	7
1.1.4. Dünyada ve Türkiye'de Optik Beyazlatıcı Tüketimi.....	8
1.1.5. Optik Beyazlatıcıların Çevresel Etkisi	10
1.2. Optik Beyazlatıcıların Uygulamaları.....	10
1.2.1. Renk ve Renk Hesapları	11
1.3. Çalışmanın Amacı	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Materyal.....	19
3.1.1. Kullanılacak Kimyasallar	19
3.1.1.1. Organik Bileşik Sentezi İçin	19
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	20

3.2 Metot	20
3.2.1. 3-Hydroxy diphenylamine [3-(fenilamino) fenol] (L1)	
Sentezi	20
3.2.2. 4-Metil-7-(fenilamino)- 2 <i>H</i> -kromen-2-on (L2) Sentezi	21
3.2.3. Erime Noktası Tayini	21
3.2.4. Fotolüminesans Analizleri.....	21
3.3. Uygulama Yöntemleri	22
3.3.1. Deterjanda Optik İçermeyen Kumaşlarda Uygulama	22
3.3.2. Plastikte Uygulama	22
3.4. Renk Verilerinin Değerlendirilmesi	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Verim ve Erime Noktası Bulgularının Değerlendirilmesi.....	25
4.2. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	26
4.3. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrum Bulgularının	
Değerlendirilmesi	27
4.4. Elementel Analiz Sonuçları.....	30
4.5. Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi	30
4.6. Renk Verilerinin Değerlendirilmesi	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	35
5.1. Sonuçlar.....	35
5.2. Öneriler.....	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	39
EKLER.....	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. İthalat Miktarları.....	9
Çizelge 1.2. Optik Beyazlatıcı Tüketiminin Endüstri Olanlarına Göre Dağılımı.....	11
Çizelge 3.1. Kullanılan Bileşikler.....	22
Çizelge 4.1. Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri.....	25
Çizelge 4.2. Bileşiklerin FT-IR Spektrum Verileri	27
Çizelge 4.3. Bileşiklere Ait Elementel Analiz Sonuçları.....	30
Çizelge 4.4. Fotolüminisensans Spektrofotometri Analiz Sonuçları	31
Çizelge 4.5. EMPA 221 Renk Yıkama Sonuçları.....	32
Çizelge 4.6. EMPA 222 Renk Yıkama Sonuçları.....	32
Çizelge 4.7. Polimer Plaka Renk Test Sonuçları.....	32



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Stokes Kayması.....	2
Şekil 1.2. Esculetine ve Umbelliferon bileşiklerinin molekül yapıları	3
Şekil 1.3. Optik Parlaticıların Absorbsiyon ve Yansıma Eğrileri	5
Şekil 1.4. Floresans Olayı	6
Şekil 1.5. Optik Beyazlatıcılar	8
Şekil 1.6. Işık Spektrumu	11
Şekil 1.7. L,a,b Renk Spektrumu	13
Şekil 2.1. Sentezlenen Bileşikler.....	15
Şekil 2.2. 4-alkoxyl ve 4-aryloxy- <i>N</i> -aryl- 1,8-naphthalimide Bileşiğinin Yapısı	16
Şekil 2.3. Aminopridin Bazlı Schiff Bazları	16
Şekil 2.4. Quinolinone ve R-salicilaldehit Türevi Schiff Bazları.....	17
Şekil 2.5. Cu (II) Dimerik Kompleksi.....	17
Şekil 2.6. 3-amino Kumarin Kompleksleri	18
Şekil 2.7. 2-methoxyphenothiazine Sentezi	18
Şekil 3.1. L1 Sentezi	20
Şekil 3.2. L2 Sentezi	21
Şekil 4.1. (a)L1 Bileşiği DSC Analiz Grafiği, (b)L2 Bileşiği DSC Analiz Grafiği	26
Şekil 4.2. L2 Bileşiği ¹ H NMR Spektrumu	29
Şekil 4.3. L2 Bileşiği ¹³ C NMR Spektrumu	29



SİMGELER VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
nm	: Nanometre
mmol	: Mili mol
mL	: Mililitre
T	: Sıcaklık
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultra viyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
^1H -NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
^{13}C -NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
M.A.	: Molekül Ağırlığı
E.N.	: Erime Noktası



1. GİRİŞ

1.1. Optik Beyazlatıcılar

Optik beyazlatıcılar, sabun ve deterjan sanayiinde tüketimi gittikçe artan ve tekstil sanayiinde de çok kullanılan yardımcı maddelerdir. 50 yıl kadar önce bulunan bu organik bileşikler sadece tekstil ve deterjan sanayiinde kullanılmayıp, kâğıt, plastik ve boya sanayiinde de kullanılmaktadır.

Optik beyazlatıcılar insan gözünün göremediği mor ötesi ışınları (UV: $\lambda < 400\text{nm}$) absorbe eden ve bu ışınları insan gözünün görebildiği görünür bölgeye (mavi-viyole alanı) kaydırıp yansıtan maddelerdir. Yani insan gözünün görebildiği görünür bölgedeki yansıtılan toplam ışının miktarını arttırmaktadır. Başka bir deyişle “Floresans” özellik göstermektedir.

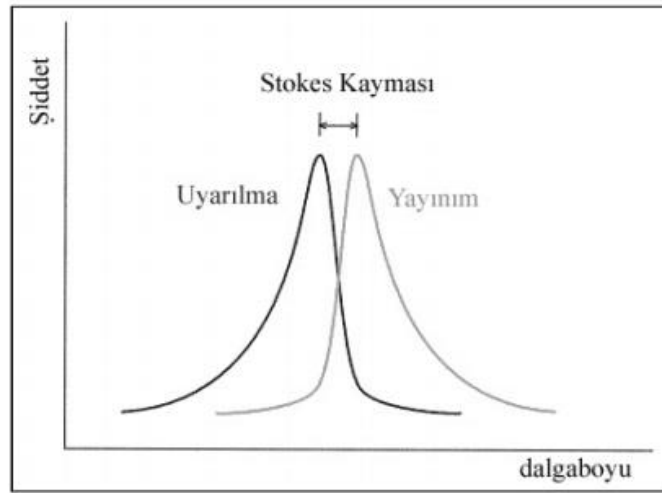
Optik beyazlatıcılar literatür ve piyasada değişik isimlerle adlandırılmaktadır. Örneğin; “ağartıcılar”, “floresan ağartma maddeleri”, “beyazlatıcılar”, “parlaklık verici maddeler” vb. terimler kullanılmaktadır. Ancak daha çok “optik beyazlatıcılar=optical brighteners” ve “floresan beyazlatma maddeleri=florescent whitening agents” terimleri tercih edilmektedir (M.Emre Şener ve Arkadaşları, 1990).

1.1.1. Optik Beyazlatıcıların Tarihçesi

Genellikle beyaz olarak nitelendirilen maddelerin çoğu tam beyaz değildir. Özellikle beyaz tekstil materyallerinde, bir temizlik göstergesi olarak tam beyazlık aranır. Eski çağlardan beri, tekstil materyalindeki sarımsı görünümü gidermek amacıyla çaba harcanmıştır. Güneşte ağartma, mavi nüans verme ve daha sonra kimyasal ağartma yöntemleriyle bu sarımsı-grimsi görünüm bir ölçüde giderilmiştir (Seventekin, N;1999).

1852 yılında ünlü fizikçi George Gabriel Stokes (1820-1903), floresanlığın yasalarını ortaya çıkarmıştır. Stokes kayması; aynı elektronik geçişin, emisyon

(yayma) ve absorpsiyon (soğurma) eğrilerinin maksimumlarının arasındaki (dalga boyu veya frekans) farkı olarak tanımlanır. Bir sistem düşünelim (molekül veya atom) bu kuantum sistemi bir foton soğurduğunda enerji kazanarak uyarılmış duruma geçer. Ancak sistem kararlı hale gelmek için foton yayarak yani ışıma yaparak enerjiyi vermesidir. Yayılan bu fotonun enerjisi soğrulan fotonun enerjisinden daha az bir enerjiye sahiptir. Bu enerji farkı Stokes Kayması (Stokes Shift) olarak adlandırılır. Eğer yayınlanan fotonun enerjisi başlangıçta soğrulan fotonun enerjisinden daha fazla ise bu olay Anti-Stokes Kayması olarak adlandırılır. Açığa çıkan bu ekstra enerji kristalin enerji kaybederek (soğuma sürecinde) kristal örgüsündeki fotonların etkileşmelerinden kaynaklanır.

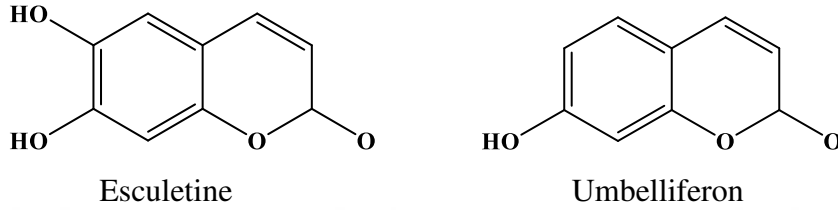


Şekil 1.1. Stokes Kayması

1921 yılında Lagorio, floresan boyaların absorbe ettiği daha fazla ışığı geri gönderdiğini keşfetmiştir. Bu gözlemiyle, floresan maddelerin ultraviyole ışınlarını absorbe ederek görünür alanda geri verdiği sonucuna varmıştır.

1929 yılında Paul Kraus keten iplikleri Esculetine çözeltisine daldırdığında, daha beyaz ve parlak olduğunu görmüştür. Esculetine, dihidroksikumarenin glikosidi olup at kestanesinden ekstraksiyon yoluyla elde edilmektedir.

1933 yılında Ultrazell firması, nişastayı umbelliferon'un asetat bileşiğiyle işleme sokarak optik beyazlık gösteren bir yapı elde etmiştir. Umbelliferon, bazı ağaç kabuklarından elde edilen doğal bir kumarin bileşiğidir.



Şekil 1.2. Esculetine ve Umbelliferon bileşiklerinin molekül yapıları

1940 yılında ilk optik beyazlatıcılar IG – Faben Industrie tarafından üretilmiştir. Bu bileşikler diaminostilben disülfonik asit türevleri yapısındadır.

1934 yılında ICI firması çalışanları, 4,4'-diaminostilben – 2,2'-disülfonik asidi yani ilk sentetik optik beyazlatıcıyı elde etmişlerdir. Bir yıl sonra “Hoffmannsche Stärkefabrik Ultracell GmbH” firması umbelliferonasetik asidi üretmiştir. Bu yapılar daha sonra üretilen çeşitli optik beyazlatıcıların temelini oluşturmuştur. 1937 yılında umbelliferonasetik asit türevleri gıda endüstrisinde optik filtre olarak besinleri korumak amacıyla kullanılmaya başladı. 1940 yılında IG Farben firması DAS (diaminostilben sülfonik asit) esaslı optik beyazlatıcı paletini piyasaya çıkarmıştır. Bu ürünlerin başarısı, optik beyazlatıcıların hızla gelişmesine yol açmıştır. Giderek, daha dayanıklı ürünler talep edilmiş, ayrıca pamuk dışında sentetik lifleri beyazlatabilen ürünler de istenmiştir.

1942 yılında Ciba firması pamuk ve poliamid için kullanılan bis-benzimidazol esaslı ürününü piyasaya çıkarmıştır.

1943 yılında Ciba firması CC/DAS olarak adlandırılan optik ağartıcı ürünlerini çıkarmıştır. Siyanürilklorün 4,4'-diaminostilben - 2,2'-disülfonik asit ile kondensasyonu sonucu kolayca elde edilen ve uygulaması da mükemmel olan bu ürün, bir çok yeni maddenin yaratılmasına yol açmıştır. Bu gruptaki maddeler suda çözünür; özellikle selülozik liflere afinitesi yüksektir. Beyazlatma özellikleri

mükemmeldir ve kimyasal ağartmada sırasında bazik maddelere dayanıklıdır. Esas olarak deterjan karışımlarına ilave edilerek kullanılmaktadır. 1944 yılında IG Farben firması da çamaşır tozlarında kullanılan bir DAS türevini üretmiştir.

İkinci Dünya Savaşından sonra, bu alanda büyük gelişmeler kaydedilmiştir. 1945 yılında Ciba firması, plastikler ve sentetik ürünler için bis-benzoksazol türevlerini geliştirmiş, kısa bir süre sonra, yün ve poliamidin beyazlatılmasında kullanılan 7-amino-kumarin türevlerini çıkarmıştır. 1948 yılında, pamuk, yün ve sentetik lifleri beyazlatabilen 1,4-bis-stirilbenzen ve 4,4-bis-naftotriazolil stilben üretilmiştir. 1949 yılında Ilford firması poliamid ve poliakrilonitril için kullanılabilen pirazolin esaslı yeni bir grup bulmuşlardır. 1951 yılında Geigy firması stilbil triazolleri, 1952 yılında BASF firması naftoik asit imidlerini, 1954 yılında Geigy, 3-fenil-7 aminokumarini ve 1957’de pirazin türevlerini piyasaya sürmüşler ve 1955 yılından sonra Sovyet Rusya, Polonya, eski Doğu Almanya, Çekoslovakya ve en son olarak da Japonya bu konuda çalışmalar yaparak yeni ürünler geliştirmişlerdir. (BULUT, Ş.2009);

1970 yılından sonraki yirmi yıl içerisinde ise binlerce yeni optik beyazlatıcı adı ortaya çıkmış olmasına karşın, temelde yeni kimyasal yapı sayısı oldukça azdır.

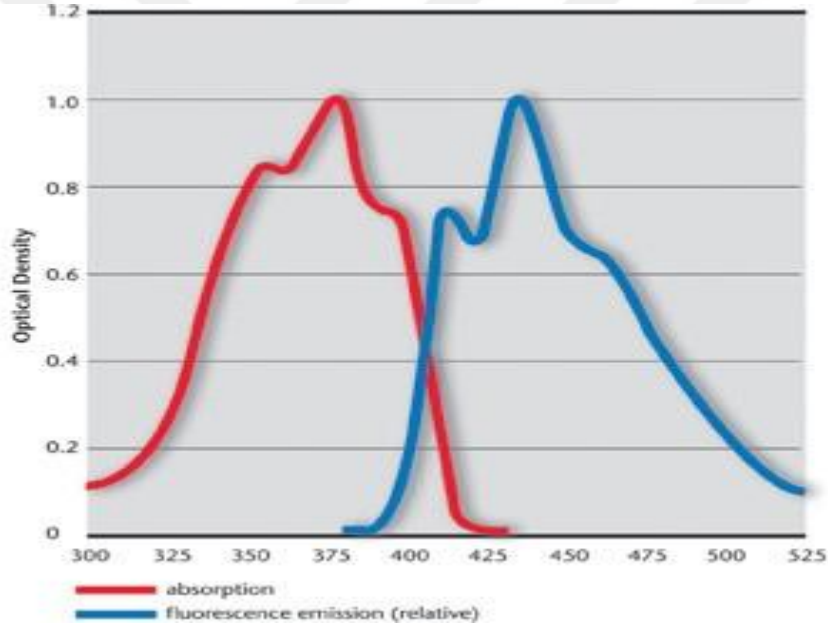
Günümüzde 2500’den fazla ticari isimde ürün bulunmaktadır. Bunlar 15’ten fazla temel kimyasal yapıdaki 200 çeşit ürünün ticari adlarıdır. 30’dan fazla üretici bulunmaktadır (İŞLER, M ve arkadaşları ;2000)

1.1.2. Optik Beyazlatıcıların Mekanizması

Floresans olarak belirtilen bazı maddeler insan gözünün görmediği UV-ışınlarını (320- 400 nm) absorblayarak, mavi- viyole ışın halinde (440 nm), görünen bölgede tekrar geri verilmektedirler. Başka bir deyişle UV- ışınlarnı insan gözünün görebildiği spektrum bölgesine kaydırmaktadırlar. Ağartılmış olan kumaş, bu maddelerle aplike edildikten sonra UV- ışınları içeren bir ışık altında tutulduğunda, emisyon nedeniyle sarı görünüş örtölmektedir.

Diğer taraftan bu maddeler (optik beyazlatıcılar), UV ışınlarını mavi-viyole bölgeye kaydardıklarından yansıyan ışınlar mavimsi bir nüans kazanmaktadır. Hem yansıyan ışın miktarını arttırarak hem de mavimsi bir nüans kazandırarak, beyaz mamulün daha beyaz, temiz ve parlak görünmesini sağlamaktadır. Bu duruma “Aktif Optik Beyazlık” veya sadece “Optik Beyazlık” denilmektedir (Setaş, 2000).

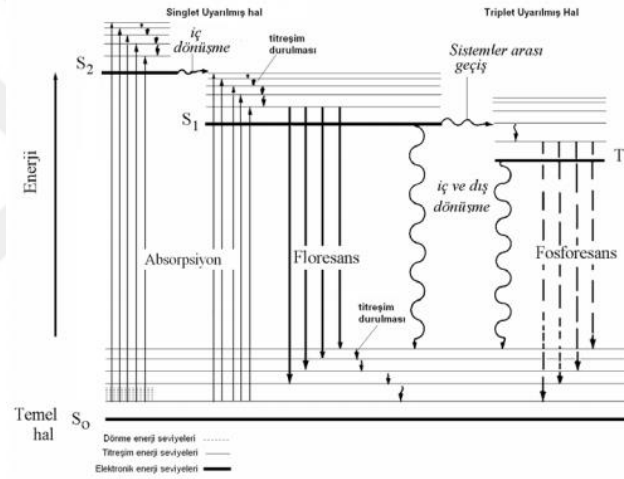
Optik beyazlatıcıların UV - ışınlarını absorblayarak mavi - viyole ışın halinde görünen bölgede tekrar geri vermesi mekanizması, sulu çözeltisinin absorpsiyon ve emisyon eğrileri şekil 1.3. 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Optik Parlaticıların Absorbsiyon ve Yansıma Eğrileri

Elektronları çiftleşmiş ve stabil orbitallerde bulunan bir molekül en düşük enerji seviyesinde bulunmaktadır (ground singlet state = S_0). Optik beyazlatıcının bir molekülü bir ışık fotonu absorbladığında, elektronlardan bir tanesi uyarılarak daha yüksek enerji seviyesine çıkar (S_a = excited singlet state). Molekül bu halde

dayanıklı değildir ve elektron en kolay şekilde enerjice daha düşük bir orbitale dönmeye çabalar. Eğer S_2 orbitalinin enerjisi, molekülün S_1 orbitalinin (Frist excited singlet) enerjisinden büyükse, elektron 10^{-11} saniyede bu orbitale döner. Bu olay bir iç dönüşüm olup ışımasızdır. Elektronun S_1 orbitalindeki yaşam süresi S_2 orbitalinden 10^3 - 10^4 defa daha uzundur (10^{-8} - 10^{-7} s). Eğer elektron S_0 orbitaline geri dönerse daha önce absorbe ettiği fotonun enerjisinden daha az enerjiyi ışık fotonu halinde geri verirse bu olaya Floresans denir. Şekil 4’de görülebileceği gibi floresans ışığın dalga boyu daha uzun olmaktadır.



Şekil 1.4. Floresans Olayı

Floresans enerjisi, absorblanan ışık enerjisinden daha küçüktür. Bu nedenle Floresans daima absorblanan ışıktan daha uzun dalga boyundadır. Absorblanan ışık enerjisinin bir kısmı, molekül içinde ışımasız işlemlerle kaybolduğundan, Floresans şiddeti absorbsiyon şiddetinden daima daha küçüktür. Stokes'un birinci yasasına göre geri verilen ışığın enerjisi düşük, yani dalga boyu daima daha uzundur.

$$E = h\nu = h.c/\lambda \text{ (gelen ışık)}$$

$$E' = h.c/\lambda' \text{ (geri verilen ışık) } E > E', \lambda < \lambda' \text{ (BULUT, Ş.2009);}$$

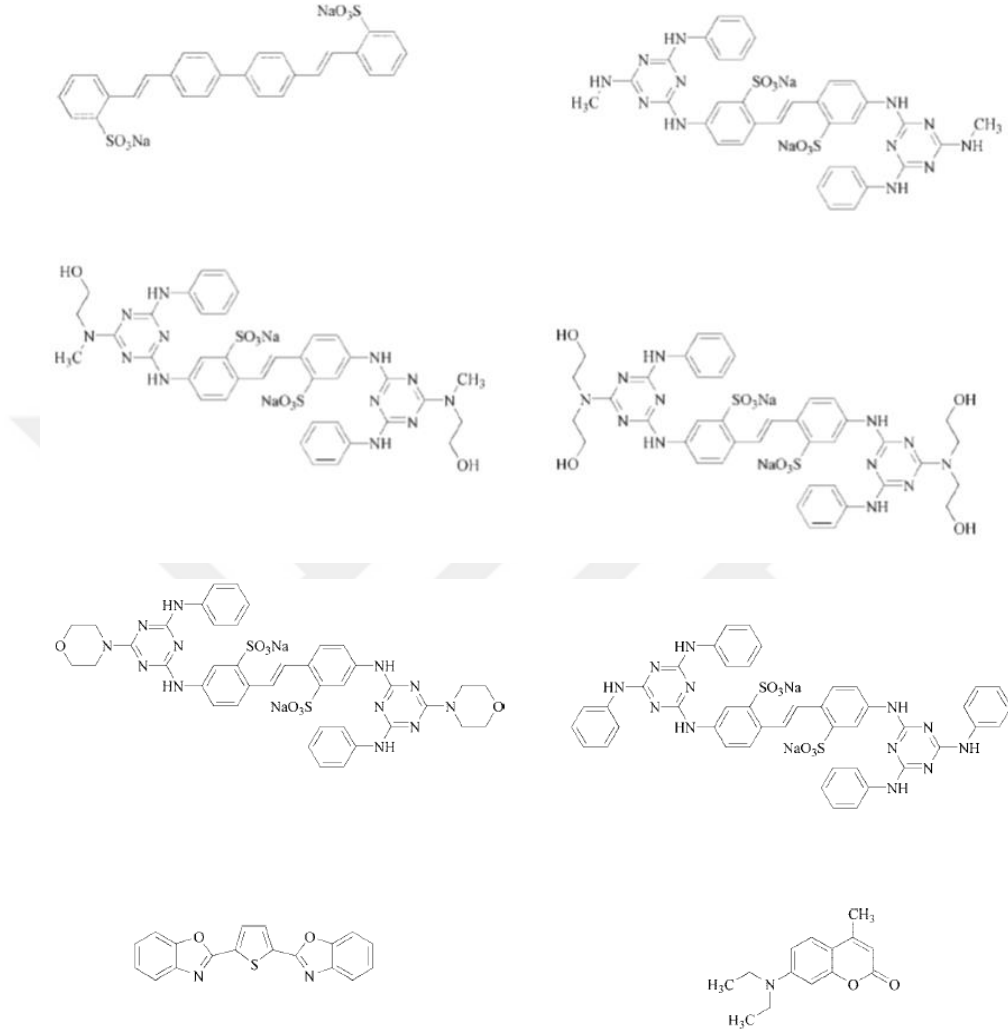
1.1.3. Optik Beyazlatıcıların Kimyasal Yapısı

Optik beyazlatıcılar organik bileşikler olup yapılarında ışık ile kolaylıkla uyarılabilen π elektron sistemleri bulunmaktadır. Bu sistemler konjuge çift bağ içeren aromatik ve heterosiklik bileşiklerdir. Optik beyazlatıcılar düz, uzun zincir yapısında olup, 300-400nm dalga boyundaki ultraviyole ışığı absorbe etmektedirler.

Son yıllarda birçok aromatik ve heterosiklik sistemin floresanslığı ve beyazlatma özelliği incelenmiş, bu konuda birçok bilgi yayınlanmış, çok sayıda bileşiğin de patenti alınmıştır. Yalnızca birkaçının ticari önemi bulunan bu maddelerden bazıları şunlardır;

- 1-Aril-1,2,3-Triazoller ve Pirazoller
- Benzotiazoller, Benzimidazoller ve Benzoksazoller
- 1,3,4-Oksadiazoller
- Kumarinler
- Pirazolinler
- Naftalimidler
- Stilbenler
- 2,6 Diamino-Dibenztiyofendioksit-3,7-Disulfonik Asit

Deterjan sektöründe ise aşağıda gösterilen Stilben esaslı 8 çeşit optik beyazlatıcı kullanılmaktadır.



Şekil 1.5. Optik Beyazlatıcılar

1.1.4. Dünyada ve Türkiye'de Optik Beyazlatıcı Tüketimi

Optik beyazlatıcılar, üretici için gelişen ve yılda 100 milyon \$ (1970 yılı) değerini aşan bir iş alanıdır.

1968 yılında yalnız A.B.D.'de yıllık üretim yaklaşık 15 bin ton ve satış 53 milyon \$ olmuştur. 1970 yılına dek iki binden fazla patent çıkmıştır; bunlar çok sayıda aromatik ve heterosiklik optik beyazlatıcı sistemi içermekte ve çok çeşitli

kullanım alanı bulmaktadır. 1972’de ABD’de optik beyazlatıcıların tüm boya üretimindeki payı %10,4 iken 1974’te %14,9’a yükselmiştir. Dünyada üretim ve tüketimin yıllık artışı ise %10-12 olarak bilinmektedir. 1982 yılında dünyada optik beyazlatıcı üretimi 120 bin tondan fazla olmuştur.

Günümüzde üretilen optik beyazlatıcıların %40-45 gibi yüksek bir oranı deterjan katkı maddesi olarak kullanılmaktadır; geri kalanın ise hemen hemen tümü tekstil ve kâğıt endüstrisinde uygulanır. (BULUT, Ş. 2009);

TÜİK verilerine göre 2012 ve 2017 yılları arasında ülkemizi ithal edilen optik parlaticıların miktarları aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 1.1 İthalat Miktarları

Flüoresanlı aydınlatmada kullanılan sentetik Organik ürünler		
Yıl	İthalat Miktarı (kg)	İthalat (Dolar)
2012	2 843 344	14 405 741
2013	2 561 252	14 670 029
2014	2 782 803	15 246 717
2015	3 195 347	14 576 979
2016	2 937 643	13 751 352
2017	3 514 717	15 778 303

Türkiye’de deterjan tüketimi kişi başına 3 kg/yıl olarak tahmin edilmektedir. Bir ton deterjana yaklaşık 2,5 kg optik beyazlatıcı katılmaktadır. Yıllık deterjan üretiminin 150 bin ton civarında olduğu göz önüne alınırsa, yalnız deterjanda kullanılan optik beyazlatıcı miktarının yaklaşık 300 ton olduğu düşünülebilir.

Türkiye'de devlet tekelinde olan kâğıt endüstrisinin optik beyazlatıcı tüketimi çok düşüktür. Seka-İzmit 10 ton/yıl, Seka-Dalaman ise 20-25 ton/yıl düşük aktiviteli optik beyazlatıcı kullanmaktadır.

Dünyada ve Türkiye'de en fazla kullanılan bileşikler stilben esaslı olanlardır. Diklortriazin grubu içeren stilben türlerinde klorların yerinde anilin, morfolin ve/veya metanilik radikalleri bulunmaktadır.

En fazla bilinen ticari adlar ve üretici firmalar ise şunlardır:

Blankophor (Bayer), Blankit, Blanilweiss, Ultraphor (BASF), Uvitex (Ciba), Hostalux (Hoechst), Tinopal (Geigy), Photin (Hickson and Welch), Fluolite (ICI), Leukophor (Sandoz), Whitex (Sumitomo).

1.1.5. Optik Beyazlatıcıların Çevresel Etkisi

Çevre Koruma Ajansının (Environmental Protection Agency EPA) verilerine göre, Optik parlaticıların kolayca biyodegradasyona uğramadıkları ve biyobirikim gösterdikleri ve bu nedenle suda yaşayan hayvan ve bitki hayatı için potansiyel tehlike ortaya koymaktadır. Ayrıca Avrupa Çevre dostu Komisyonu 2011 raporuna göre deterjan sektöründe kullanılan optik parlaticıların, fotodegradasyona uğradıkları hala kanıtlanmadığından çevreye vereceği potansiyel etkisi bilinmediği söylenmektedir.

1.2. Optik Beyazlatıcıların Uygulamaları

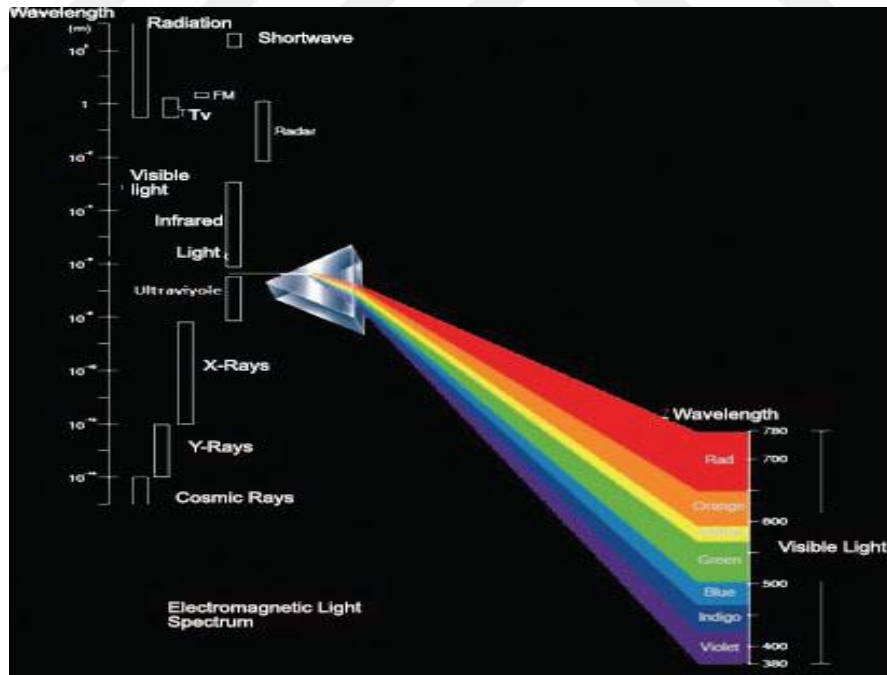
Üretilen optik beyazlatıcıların kullanım alanları içinde birinci sıra deterjan endüstrisininidir. Bunu, sırasıyla kâğıt, tekstil ve plastik endüstrileri izlemektedir. Tablo I'de bu sektörlerin payı verilmiştir. (BULUT, Ş.2009);

Çizelge 1.2. Optik Beyazlatıcı Tüketiminin Endüstri Olanlarına Göre Dağılımı

Sektör	Oran
Deterjan karışımları	%40
Kâğıt	%30
Sentetik lifler ve plastik	%5
Tekstil	%25

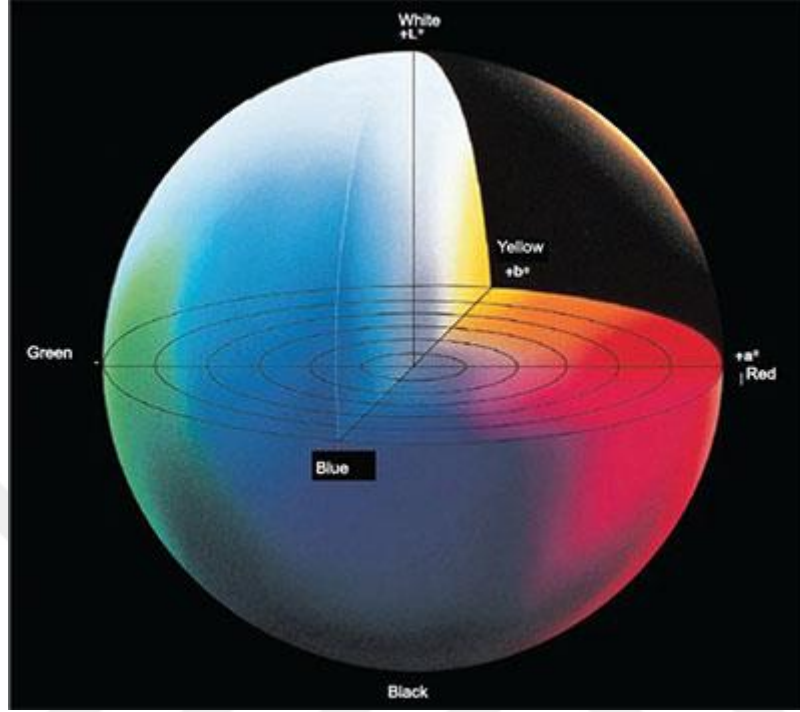
1.2.1. Renk ve Renk Hesapları

Renk, ışığın objeye çarptıktan sonra yansıyarak insan gözüyle algılanmasına denir. İnsan gözü 360 nm ile 740 nm (Görünür bölge) arasındaki dalga boylarını algılayabilir. Elektromanyetik spektrumun bu bölümünde yer alan, algıladığımız kısma görünen ışık denir. Işık olmadığında rengi algılayamadığımız gibi nesne olmadığı zaman da rengi ifade edemeyiz



Şekil 1.6. Işık Spektrumu

Rengi sayısal olarak ifade etmenin birçok metodu vardır. En bilinen metotlar CIE (Commission internationale de l'éclairage) tarafından 1931 yılında XYZ tristimulus değerlerinden yola çıkılan Yxz metodu ve 1976 yılında yine XYZ tristimulus değerlerinden yola çıkılan $L^*a^*b^*$ metodudur. Renk ölçüm cihazlarında kullanılan metotlar iki türdür: Tristimulus metot ve spektrofotometrik metot. Üç ana renk olarak kırmızı, yeşil ve mavi (RGB: red, green, blue) tanımlanmıştır. Gözde de bu üç rengi algılayacak göz hücreleri vardır. Tristimulus metot ile ölçüm yapan cihazlarda gözdeki hücreler yerine $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$ sensörleri vardır. Cihazın işlemcisi bu sensördeki değerleri X, Y, Z tristimulus değerlere çevirir. Bu değerler sonra seçilen metoda dönüştürülür. Spektrofotometrik metot ise görünür bölge 360-740 nm arasında 10 nm atımlar ile ölçüm alıp cihazın işlemcisi ile X, Y, Z tristimulus değerlerden istenilen metoda dönüştürülür. Spektrofotometreler ayrıca çoklu sensörler kullanılarak her dalga boyunda veya her dalga boyu aralığında spektral yansımayı ölçer ve daha sonra spektral grafik üzerinde verileri gösterebilir. L^* açıklığı/koyuluğu gösterir ve a^* ve b^* kromatiklik koordinatlarıdır. $+a^*$ yönde kırmızı, $-a^*$ yönde yeşil, $+b^*$ yönde sarı ve $-b^*$ yönde ise mavidir. Merkez akromatiktir; a^* ve b^* değerleri artarken ve merkezden uzaklaşarak hareket ederken, rengin canlılığı da artar.



Şekil 1.7. L,a,b Renk Spektrumu

Bir renk ölçüm cihazı ile çok küçük renk farklılıkları bile sayısal olarak ifade edilebilir ve kolaylıkla anlaşılabilir. L*a*b* renk metodunda renk farkı, renklerin ne şekilde farklı olduğunu değil renk metodunun boyutunu gösteren tek bir sayısal değer ΔE^*_{ab} olarak ifade edilebilir. ΔE^*_{ab} formülasyonu aşağıdaki şekildedir.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Beyazlık, kalite açısından, beyazlatmayı kontrol etmek ve görünür beyazlığı tespit etmek için ölçülür. Herhangi bir renkte olduğu gibi, beyazlığı tanımlamak için de 3 sayıya gereksinim vardır. Bunlar CIE renk koordinat sistemi Y, x ve y ya da Hunter L, a, b sistemidir. Beyazlık herhangi bir objenin beyaz

olarak kabul edilmesidir. Görünür bölgedeki ortalama yansıma, beyazlığın ölçüsü olarak kabul edilir. Mavi boyanın katılması ortalama yansımayı değiştirir, ancak beyazlığı artırır. Beyazlık indeksi beyaz ürünlerde kullanılır. Beyazlık ilk zamanlarda görünür bölgedeki ortalama reflektans olarak tanımlanırdı. İlk beyazlık indeksi eşitliklerinde nötral beyazlık standardı olarak MgO kullanılıyordu ve en yüksek değeri $WI = 100$ şeklindeydi. Günümüzde ise ASTM standardı, CIE lab ve Hunter Lab gibi uluslararası standartlara uygun olarak ölçülmektedir ve aşağıda gösterilen hesaplamalar kullanılmaktadır.

$$W_{CIE} = Y + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y)$$
$$W_{Ganz} = Y - 1868.322x + -3695.690y + 1809.441$$

Y değerinin numunenin Y-tristimulus değeri olduğu yerde, x ve y değerleri numunenin x, y kromatiklik koordinatlarıdır. x_n ve y_n değerleri CIE 1964 standart kolorimetrik tahminine göre mükemmel ışık yayıcının kromatiklik koordinatlarıdır.

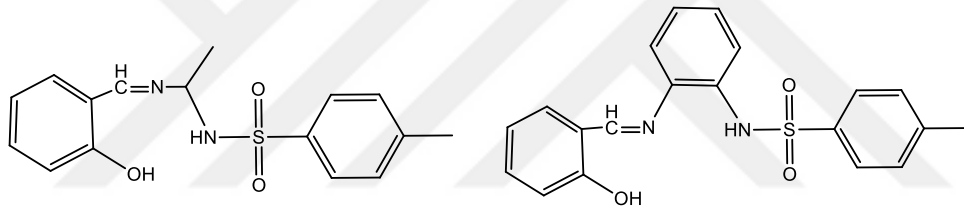
1.3. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada piyasada hali hazırda bulunan optik parlaticılar yerine kullanılabilecek Amino Kumarin yapısında bulunan moleküller sentezlenmiş ve optik parlaticı olarak plastik, deterjan ve tekstil sektörlerinde kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

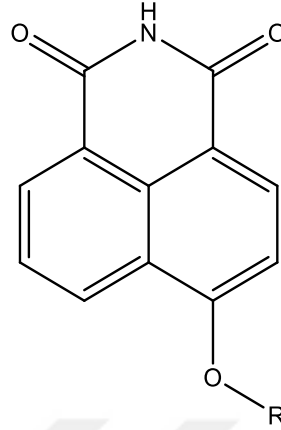
Philippe MEUS ve arkadaşları; Stilben türevi floresans izleyiciler yerine renksiz sodium naphthionate (NAP) ve amino G acit (AGA) izleyiciler kullanarak spektrofotometrik yöntem ile analiz (315 nm ve 365 nm) ederek içme suyunun dağıtımı sırasında oluşabilecek riskleri azaltmada yardımcı olunacağı rapor etmişlerdir.

Shu Ni Li ve arkadaşları; *N*-tosyl-1,2-diaminopropane ve *N*-tosyl-1,2-diaminobenzene ile salisilaldehit formlarının reaksiyonu ile elde ettikleri 2 yeni asimetrik sülfonamid Schiff bazının karakterizasyonunu gerçekleştirmişler ve fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir.

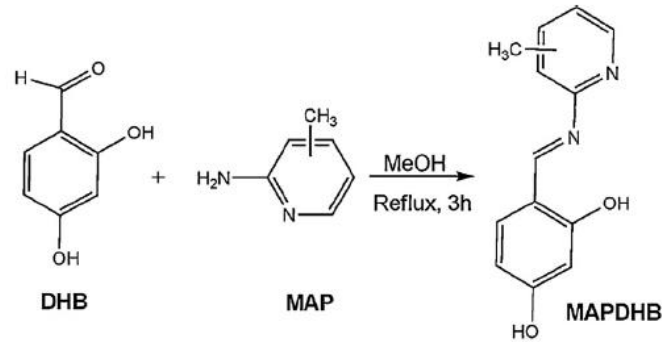


Şekil 2.1. Sentezlenen Bileşikler

Tianchai Chooppawa ve arkadaşları; 4-alkoxyl ve 4-aryloxy-*N*-aryl- 1,8-naphthalimide türevleri sentezleyerek termal kararlılıklarını ve optik özelliklerini incelemişlerdir. 350-370 nm arasında absorpsiyon yapan bu bileşiklerin 420-440 nm arasında emisyon pikleri verdiği gözleyerek bu bileşiklerin optik parlatici olarak uygulamalara uygun olduğunu belirtmişlerdir.

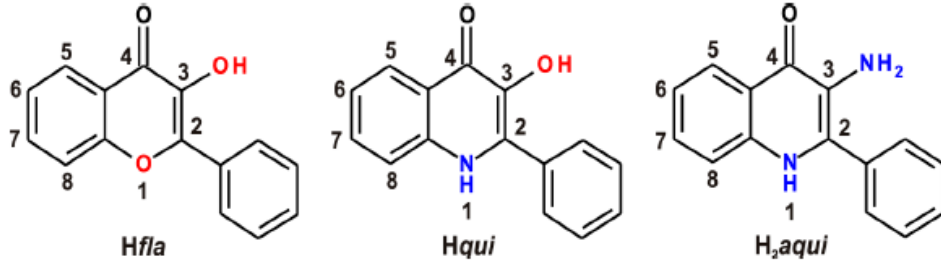
Şekil 2.2. 4-alkoxy ve 4-aryloxy-*N*-aryl- 1,8-naphthalimide Bileşiğinin Yapısı

Kaya ve arkadaşları; Metil sübstitüe aminopridin bazlı Schiff bazlarının sentezi ve polimerizasyonu ve karakterizasyonu incelemişler ve elde ettikleri bu bileşiklerdeki sübstitüentlerin optik ve floresans özelliklerine etkilerini araştırmışlardır.



Şekil 2.3. Aminopridin Bazlı Schiff Bazları

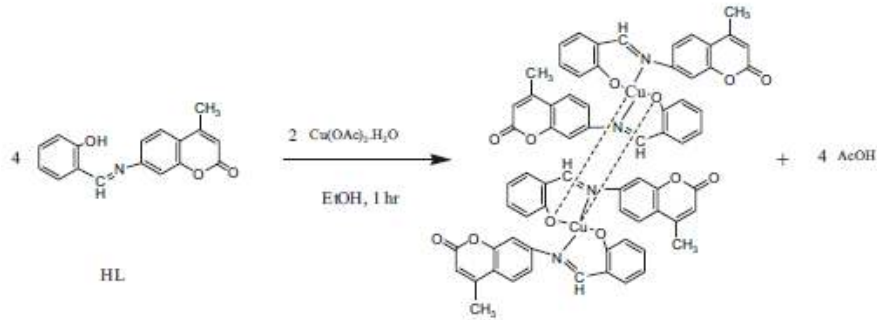
Zdeněk Trávníček ve arkadaşları; 2-phenyl-3-amino-4(1*H*)-quinolinone ve R-salicilaldehit türevlerinden bir seri Schiff bazı sentezi gerçekleştirerek bunların X ray ile yapı tayini ve floresans özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.4. Quinolinone ve R-salicilaldehit Türevi Schiff Bazları

Lijun Tang ve arkadaşları; Karbzaol bazlı Schiff bazı sentezleyerek bunların sulu çözeltide eser miktardaki metal iyon analizi için yüksek seçicilik de floresans proplara uygun olup olmadıkları incelemişlerdir. Sulu çözeltide bulunan Cu(II) iyonunun 475 nm de iyi bir floresans özellik gösterdiği ve diğer metal iyonlarına göre çok iyi yüksek seçicilik gösterdiğini belirtmişlerdir.

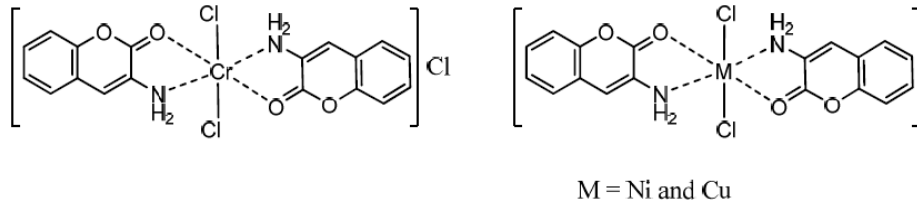
Elham S. Aazam ve arkadaşları; 4-metil-7-(salisiliden amino)kumarin bileşiğinin Cu (II) Dimerik kompleksini sentezleyerek XRF yöntemi ile yapı aydınlatmasını gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.5. Cu (II) Dimerik Kompleksi

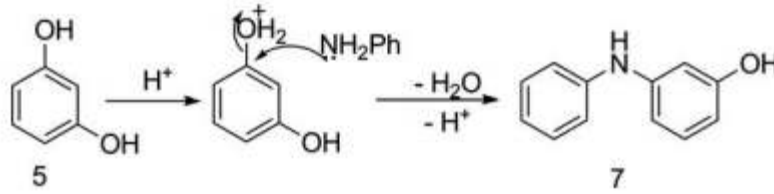
Amir H. Kadhum ve arkadaşları; 3-amino Kumarin bileşiğinin Cr(III), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini başarı ile sentezleyerek çeşitli spektroskopik

metotlar ile karakterizasyonunu gerçekleştirmişler ve bu komplekslerin antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerini kıyaslamışlardır.



Şekil 2.6. 3-amino Kumarin Kompleksleri

Jian-Cheng Ruan ve arkadaşları; Resorsinol ve anilinin kondensasyonundan yola çıkarak 2-methoxyphenothiazine sentezlediler. Bu kondensasyon reaksiyonunu ise p-Toluen sülfonik asit ve polisüstitüte aromatik bileşikler katalizör olarak kullanarak %92'lik verimle gerçekleştirdiler.



Şekil 2.7. 2-methoxyphenothiazine Sentezi

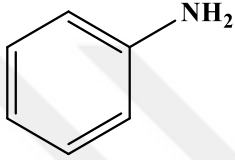
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

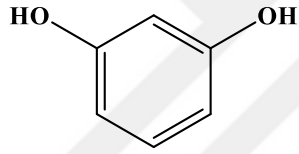
3.1.1. Kullanılacak Kimyasallar

3.1.1.1. Organik Bileşik Sentezi İçin

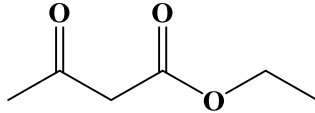
- (A1) Anilin



- (B1) Rezorsinol



- (C1) Etilaseto asetat



etilaseto asetat

- KHSO₄
- ZnCl₂
- Metanol
- Etanol
- Saf su

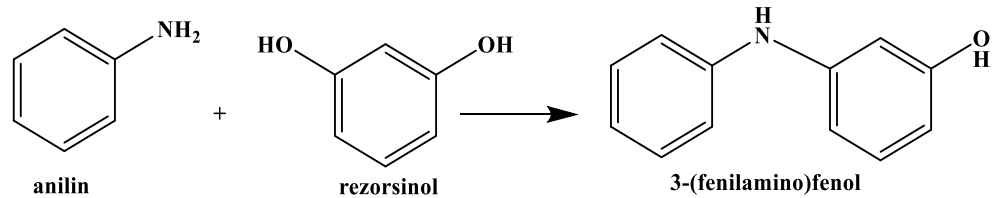
3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- Isıticılı Magnetik Karıştırıcı : Are marka
- Terazı : And hr-120 (10 -3 hassasiyet) marka.
- Vakumlu Etüv : Elektro-mag EV-018 marka.
- UV-Vis. : Perkin ElmerLambda 25 UV-Vis
- DSC : Perkin Elmer DSC 4400
- Rotary Evaporatör : Buchi R-210
- Infrared (IR) Spektrofotometre : Perkin Elmer RX-1FT-IR
- NMR Cihazı : Bruker Biospin 300 MHz
- Elementel Analiz Cihazı : Thermo scientific flash 2000, CHNS
- Fotoluminesans : Perkin Elmer LS55 luminesans spektrometresi
- SPEKTROFOTOMETRE : X-Rite 4200
- Torquometer : Haake

3.2 Metot

3.2.1. 3-Hydroxy diphenylamine [3-(fenilamino) fenol] (L1) Sentezi

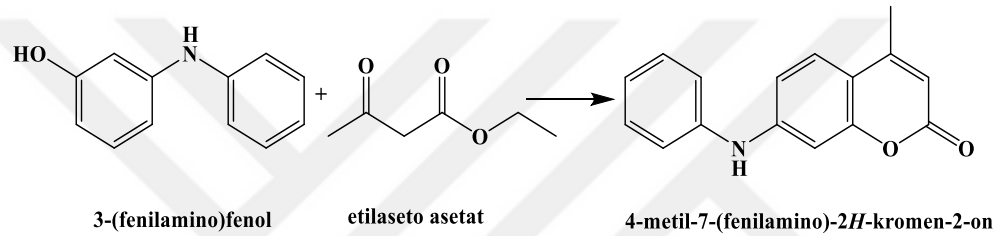
Rezorsinol (16.50 g, 0.15 mol) anilin (16.70 g, 0.18 mol) üzerine eklendi. Anilin içerisinde tamamen çözünene kadar ısıtıldı. Çözünme işlemi tamamlandığında üzerine 1.6 g KHSO₄ (1.60 g, 0.0112 mol) eklendi ve 190 °C'de 2 saat karıştırıldı. Oluşan karışım içerisindeki anilin evaporatör yardımı ile uzaklaştırıldı. Karışım su ile yıkandı ve kurutuldu (Verim %84, E.N. 86.5 °C).



Şekil 3.1. L1 Sentezi

3.2.2. 4-Metil-7-(fenilamino)- 2H-kromen-2-on (L2) Sentezi

Elde edilen L1 bileşiği (4.63 g, 0.025 mol) ve etilaseto asetat (3.26 g, 0.025 mol) 25 mL etil alkol içerisinde alınarak karıştırma yardımı ile çözüldü. Homojen karışım üzerine katalizör olarak $ZnCl_2$ (2.56 g, 0.019 mol) ilave edilerek 12 saat refluks edildikten sonra soğumaya bırakıldı. pH ayarlaması yapılarak sarı renkli maddeler çöktürüldü. Uygun bir çözücü yardımı ile tekrar kristallendirmeye bırakıldı (Verim %93, E.N 183 °C).



Şekil 3.2. L2 Sentezi

3.2.3. Erime Noktası Tayini

L1 ve L2 molekülleri Alüminyum numune kabına 0.08 g alınarak ağzı tamamen kapatıldı. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazında dakikada 50 ml akıştaki azot gazı varlığında 50 °C den başlayarak 5 °C/dk artış ile 300 °C'ye kadar ısıtıldı. Ölçüm sonucunda gözlenen grafiklerdeki değerler program yardımı ile belirlendi.

3.2.4. Fotolüminesans Analizleri

Aşağıda yapısı verilen moleküllerin farklı çözücüler ve konsantrasyonlarda optik özelliklerinin belirlenmesi için Perkin Elmer LS 55 Fotolüminesans cihazı ile emisyon eksitasyon ölçümleri alınmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan Bileşikler

Adı	Molekül Yapısı
Tinopal	Stilben
L2	Amino Kumarin
L2	Amino Kumarin
L3	4-amino-3-hidroksinaftalen sülfanilik asit
L4	Sodyum(E)-3-hidroksi-4-((2-hidroksibenziliden)amino) naftalen-1-sülfonat
L5	Sodyum 4-hidroksi-3-((2-hidroksibenziliden)amino) benzen sülfonat
L6	Sodyum(E)-4-((5-bromo-2-hidroksibenziliden)amino)-3-hidroksinaftalen-1- sülfonat

3.3. Uygulama Yöntemleri

3.3.1. Deterjanda Optik İçermeyen Kumaşlarda Uygulama

Piyasada hali hazırda deterjan sektöründe kullanılan Tinopal CBS-X ve Tinopal DMA-X ile L2 bileşiğinin aynı metot ile kütlece %0.03'lük Etil alkol ile çözeltisi hazırlandı ve bu karışımlar Empa 221 ve Empa 222 kumaşlarının 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Yıkanan kumaşlar karanlıkta kurutularak renk değerleri ölçüldü.

3.3.2. Plastikte Uygulama

Piyasada hali hazırda deterjan sektöründe kullanılan BlueMarine ve L2 bileşiğinin aynı metot ile kütlece %0.3'lük oranda LyonDellBasel H5416 Polipropilen (Tip 3) ile 230 °C'de Torkmetreden geçirilerek katı karışımı hazırlanarak plaka elde edildi ve bu plakanın renk değerleri ölçüldü.

3.4. Renk Verilerinin Değerlendirilmesi

Elde edilen plakalar ve kumaşlardan alınan renk ölçümleri X-Rite spektrofotometre cihazının yazılım programı kullanılarak CIE LAB ve ASTM metotlarına göre beyazlık indeksleri hesaplanmıştır.





4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, amino kumarin yapısındaki molekül rezorsinol ve anilin kullanılarak sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR,DSC elementel analiz, gibi yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin su ve etanol içerisindeki fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.

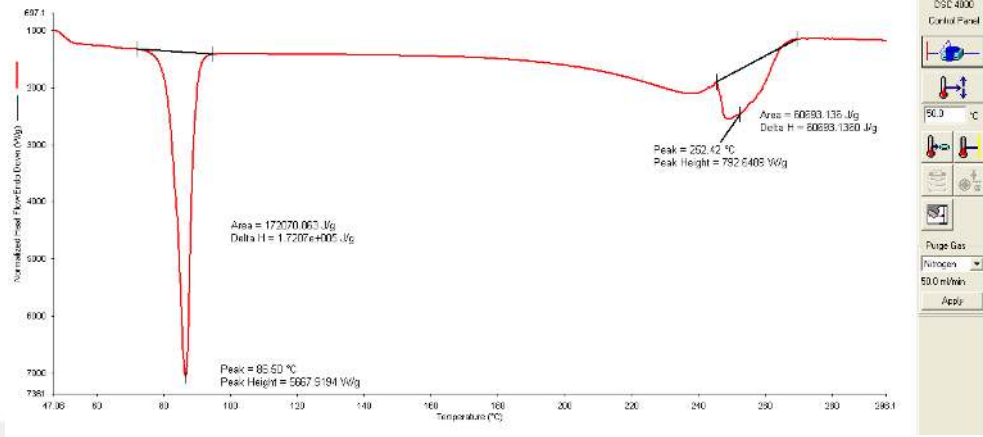
Sentezlenen bileşiğin optik parlatici olarak deterjan, tekstil ve plastik sektöründe kullanılabilirliği incelenmiştir.

4.1. Verim ve Erime Noktası Bulgularının Değerlendirilmesi

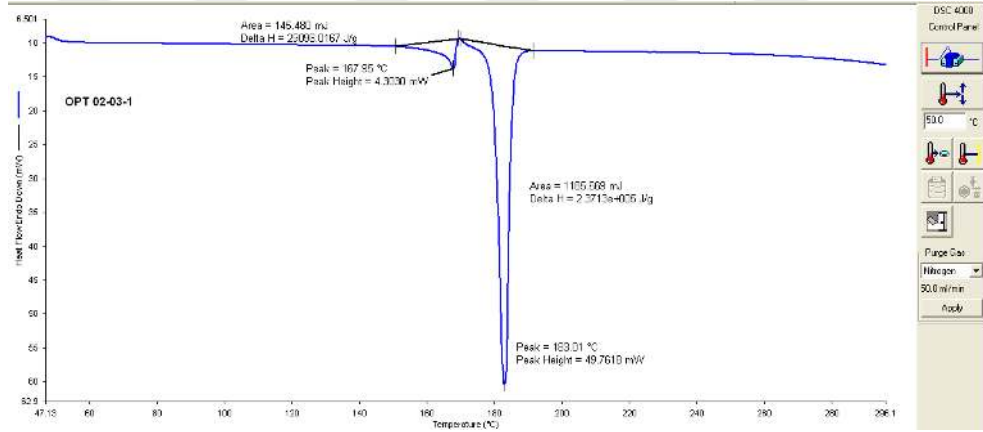
Bu çalışmada, sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, DSC cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

Bileşik	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)	M.A. (g/mol)
L1	Kahverengi	84	86.5	185.23
L2	Sarı	93	183	251.28



(a) L1 Bileşiği DSC Analiz Grafiği



(b) L2 Bileşiği DSC Analiz Grafiği

Şekil 4.1. (a) L1 Bileşiği DSC Analiz Grafiği, (b) L2 Bileşiği DSC Analiz Grafiği

4.2. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Elde edilen yapıların FT-IR spektrumu incelendiğinde, L1 bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (EK 1) yapıdaki $\nu(\text{N-H})$ grubuna ait pik 3371 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Benzer şekilde $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimi 3296 cm^{-1} de görülmüştür. Yapıda bulunan $\nu(\text{C-N})$ gerilme titreşimi beklendiği üzere 1458 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait spesifik pikler ise sırasıyla $683, 737 \text{ cm}^{-1}$ ve 1492 ve 1590 cm^{-1} değerlerinde gözlenmiştir. L1 bileşiği kullanılarak sentezlenen L2 bileşiğine ait

FT-IR spektrumu EK 2’de verilmiştir. Yapıda bulunan $\nu(\text{N-H})$ pikinin 3320 cm^{-1} ’e kaydığı ve L1 bileşiğinde bulunan $\nu(\text{O-H})$ pikine ait 3296 cm^{-1} de bulunan pikin olmadığı görülmüştür. Bu durum L2 bileşiğinin sentezlendiğini desteklemektedir. Ayrıca L1 bileşiğinde olmayıp L2 bileşiğinde bulunan alifatik $-\text{CH}_3$ grubuna ait $\nu(\text{C-H})$ piki de 3000 cm^{-1} ’in altında görülmektedir. L2 bileşiğinin yapısında bulunan $\nu(\text{C=O})$ piki 1687 cm^{-1} de görülmüştür. L1 bileşiğinin spektrumunda bu pik bulunmamaktadır. Bileşikte bulunan $\nu(\text{C-N})$ grubuna ait gerilme titreşimi 1495 cm^{-1} değerine kayarken aromatik halkaya ait spesifik pikler sırasıyla $797, 842\text{ cm}^{-1}$ ve $1592, 1629\text{ cm}^{-1}$ şeklinde ikili pikler olarak görülmektedir. FT-IR spektrumlarından elde edilen bulgular bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. Bileşiklere ait spektrum verileri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

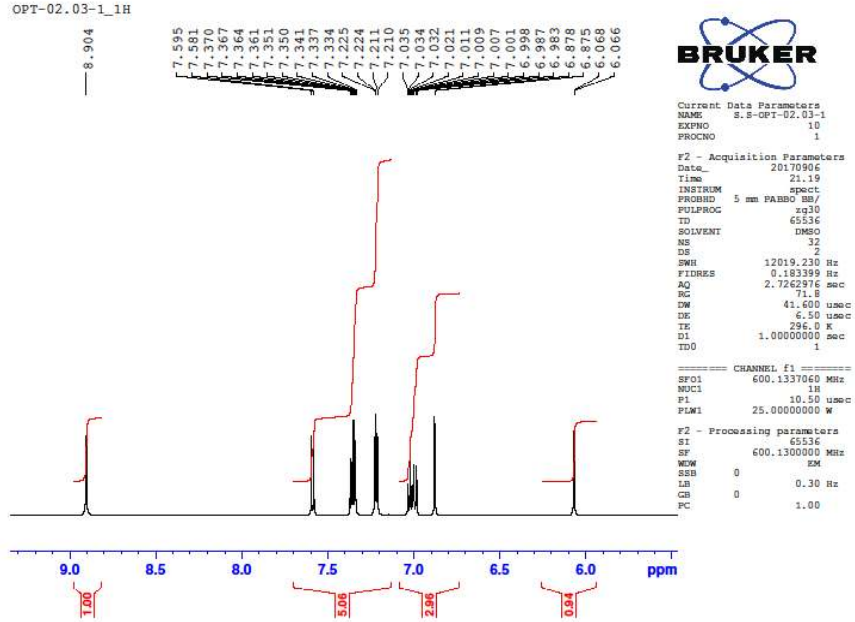
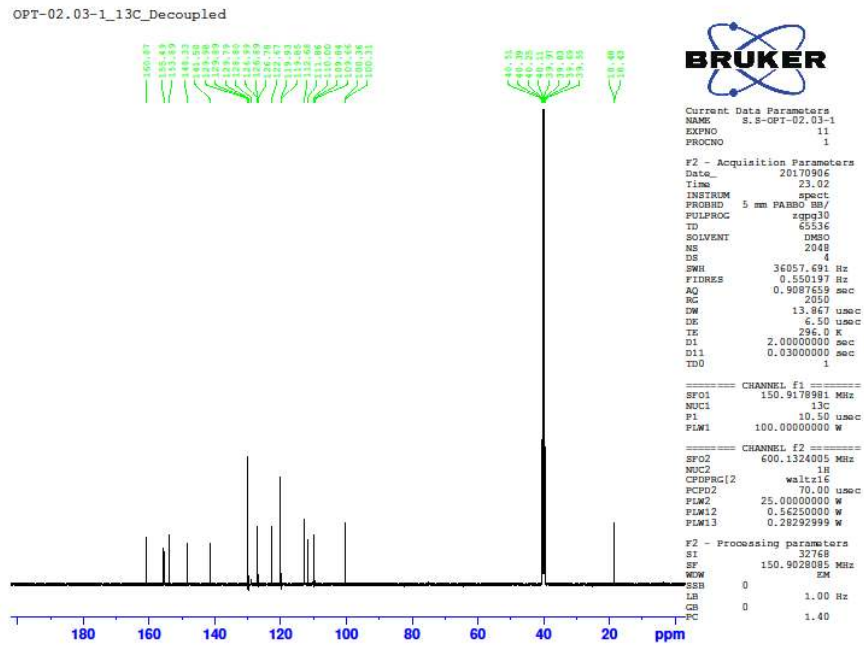
Çizelge 4.2. Bileşiklerin FT-IR Spektrum Verileri

Bileşik	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-H})$
L1	3296	1458	3371	-	-
L2	-	1495	3320	1687	<3000

4.3. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

L1 bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları EK 3-4’de detaylı bir şekilde verilmiştir. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde aromatik halkadaki C-H protonlarına ait sinyal pikleri $6.2-7.3\text{ ppm}$ aralığında çoklu yarılmalara şeklinde gözlenmiştir. Yapıda bulunan N-H grubuna ait sinyal 8.04 ppm değerinde, O-H grubuna ait sinyal piki ise 9.21 ppm ’de tekli sinyaller olarak gözlenmiştir. L1 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu EK 4’de görülmektedir. $-\text{C-OH}$ grubunda bulunan karbona ait sinyal 158.65 ppm değerinde görülmektedir. $-\text{C-NH-C-}$ grubunda bulunan karbonlara ait sinyaller sırasıyla 143.8 ve 145.10 ppm

değerlerinde görülmektedir. Son olarak aromatik halkada bulunan karbonlara ait sinyaller 103.76 ile 130.27 ppm aralıklarında gözlenmiştir. L2 bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları EK 5-6'de detaylı bir şekilde verilmiştir. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde aromatik halkadaki C-H protonlarına ait sinyal pikleri 6.87-7.59 ppm aralığında çoklu yarılmalar şeklinde gözlenmiştir. Yapıda bulunan N-H grubuna ait sinyal 8.90 ppm değerinde, alifatik CH_3 grubuna sinyal piki ise 3.35 ppm'de tekli sinyal olarak gözlenmiştir. L2 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu EK 6'de görülmektedir. $-\text{C}=\text{O}$ grubunda bulunan karbona ait sinyal beklendiği üzere 160.8 ppm değerinde görülmektedir. $-\text{C}=\text{O}$ grubunda bulunan karbona ait pik 155.4 ppm'de görülmüştür. $-\text{C}-\text{NH}-\text{C}-$ grubunda bulunan karbonlara ait sinyaller sırasıyla 141.5 ve 148.3 ppm değerlerinde görülmektedir. Aromatik halkada bulunan karbonlara ait sinyaller 100.3 ile 129.9 ppm aralıklarında gözlenmiştir. Son olarak alifatik CH_3 grubuna ait karbona ait pik sinyali 18.4 ppm değerinde gözlenmiştir. NMR sonuçları incelendiğinde tüm verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu ve sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Bileşiklere ait detaylandırılmamış veriler Şekil 4.3-4.6'da görülmektedir.

Şekil 4.2. L2 Bileşiği ¹H NMR SpektrumuŞekil 4.3. L2 Bileşiği ¹³C NMR Spektrumu

4.4. Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin % C, H, N değerleri elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir. Teorik ve deneysel analiz sonuçları birbiri ile uyum içinde olup Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bileşiklere Ait Elementel Analiz Sonuçları

Bileşik	% Deneysel				% Teorik			
	C	H	N	O	C	H	N	O
L1	76.84	5.84	7.72	-	77.81	5.99	7.56	8.64
L2	74.88	5.61	5.75	-	76.48	5.21	5.75	12.73

4.5. Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Bileşiklerin fotolüminesans özellikleri ve optik parlaticı olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi için ölçümler alınmıştır. L2 bileşiğinin etanol içerisinde çözöldüğünde 300 nm değerinde uyarıldığında 496 nm değerinde emisyon verdiği gözlenmiştir. Bu durum L2 bileşiğinin etanol çözeltisi içerisinde optik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. L2 bileşiğinin suda çözünürlüğünün çok düşük olması nedeni ile HCl asit ile asitlendirilerek çözöldüğünde eksitasyon ve emisyon özelliklerinde herhangi bir değişim olduğu görölmemiştir. Bu durum bu ürünün deterjan ve tekstil sektöründe optik parlaticı olarak kullanılamayacağını göstermektedir. L3, L4, L5 ve L6 yapılarının fotolüminesans sonuçlarına göre optik parlaticı özelliği gösterdiği fakat piyasada bulunan Tinopal CBX bileşiği ile kıyaslandığında çok yüksek derişimlerde kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.4. Fotolüminisensans Spektrofotometri Analiz Sonuçları

Adı	Molekül Yapısı	Çözücü	Derişim	λ_{ex}	λ_{em}	Şiddet
Tinopal	Stilben	H ₂ O	$0.4 \cdot 10^{-6}$ M	417	469	160
L2	Amino Kumarin	H ₂ O (Seyreltik HCl)	$0.4 \cdot 10^{-6}$ M	534	534	119
L2	Amino Kumarin	C ₂ H ₅ OH	$0.4 \cdot 10^{-6}$ M	300	496	75
L3	4-amino-3-hidroksinaftalen sülfanilik asit	H ₂ O	$0.4 \cdot 10^{-4}$ M	377	447	230
L4	Sodyum(E)-3-hidroksi-4-((2- hidroksibenziliden)amino) naftalen-1-sülfonat	H ₂ O	$0.4 \cdot 10^{-4}$ M	377	451	130
L5	Sodyum 4-hidroksi-3-((2- hidroksibenziliden)amino) benzen sülfonat	H ₂ O	$0.4 \cdot 10^{-4}$ M	383	523	2,3
L6	Sodyum(E)-4-((5-bromo-2- hidroksibenziliden)amino)-3- hidroksinaftalen-1- sülfonat	H ₂ O	$0.4 \cdot 10^{-4}$ M	377	447	232

4.6. Renk Verilerinin Değerlendirilmesi

EMPA 221 Pamuklu kumaş, çamaşır suyu ile beyazlatılmış, optik parlatıcı içermeyen test kumaşının ham hali ile Uygulama sonucu elde edilen kumaşların renk karşılaştırmaları yapılmıştır. L beyazlık değerinde piyasada optik parlatıcı olarak kullanılan diğer ürünler kadar L değerini arttırmadığı gözlenmiştir. Beyazlık indeksleri incelendiğinde ise L2 bileşiğinin rengi olan sarılığını kumaşa aktardığı ve bu nedenle yapılan hesaplamalarda beyazlık indeksini olumsuz etkilediği görülmüştür.

Çizelge 4.5. EMPA 221 Renk Yıkama Sonuçları

İsim	L*	a*	b*
Empa 221 Ref	94.45	-0.96	1.61

İsim	L*	a*	b*	DE*	DL*	Da*	Db*	WI-ASTM	WI-CIE
Tinopal CBS-X	95.29	-0.13	-3.81	5.55	0.84 L	0.83 R	-5.42 B	109.77	105.50
Tinopal DMA-X	95.12	-0.95	-1.01	2.70	0.66 L	0.02	-2.62 B	93.46	92.42
L2	94.93	-3.37	4.53	3.82	0.47 L	-2.41 G	2.92 Y	63.15	66.63

EMPA 222 Pamuklu ham kumaş, beyazlatılmamış, optik parlatici içermeyen test kumaşı ile Uygulama sonucu elde edilen kumaşların renk karşılaştırmaları yapılmıştır. L* beyazlık değerinin arttırmadığı gözlenmiştir. Beyazlık indeksleri incelendiğinde ise L2 bileşiğinin yine rengini kumaşa aktardığı ve bu nedenle yapılan hesaplamalarda beyazlık indeksini olumsuz etkilediği görülmüştür.

Çizelge 4.6. EMPA 222 Renk Yıkama Sonuçları

İsim	L*	a*	b*
Empa 222 Ref	85.68	1.98	15.88

İsim	L*	a*	b*	DE*	DL*	Da*	Db*	WI-ASTM	WI-CIE
Tinopal CBS-X	85.95	2.25	15.13	0.84	0.27 L	0.27 R	-0.75 B	3.63	-6.31
Tinopal DMA-X	86.15	1.77	15.95	0.51	0.46 L	-0.21 G	0.07 Y	0.60	-9.87
L2	85.74	1.62	17.38	1.55	0.06 L	-0.36 G	1.51 Y	-5.07	-18.02

LyonDellBasel firmasından temin edilen optik parlatici içermeyen PP Tip3 H5416 kodlu ürününden elde edilen plaka ile içerisine optik parlatici ilave edilmiş plakaların renk karşılaştırmaları yapılmıştır.

L* beyazlık değerinin piyasadaki rakibine göre daha fazla arttığı ve beyazlık indeksleri incelendiğinde ise L2 bileşiğinin elde edilen plakanın beyazlık indisi değerinin yükseldiği görülmüştür.

Çizelge 4.7. Polimer Plaka Renk Test Sonuçları

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yener GÖKBULUT

İsim	L*	a*	b*
H5416 (PP)	90.20	-0.36	3.38

İsim	L*	a*	b*	DE*	DL*	Da*	Db*	WI-ASTM	WI-CIE
BlueMarine	90.81	-6.50	14.02	12.29	-0.39 D	-6.14 G	10.64 Y	11.14	8.03
L2	91.67	-1.46	7.11	4.18	-1.53 D	-1.10 G	3.73 Y	40.07	39.08



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada optik parlaticı özelliğine sahip kumarin türevi organik bileşik elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler; oda koşullarında stabil ve katı halde bulunmakta ve organik çözücülerde çözünmektedir. Yapıların DSC testlerinde yüksek erime noktası ve termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, elementel analiz, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR gibi analitik ve spektroskopi yöntemlerle aydınlatılmıştır. Sentezlenen yapıların, suda çok az çözündüğü organik çözücülerde ise iyi çözündüğü görülmüştür. Sentezlenen yapıların etanol içerisindeki çözeltilerinin fotoluminesans özellikleri incelenmiş ve plastik içerisinde, deterjanda ve tekstil sektöründe optik parlaticı olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Yapılan uygulamalardaki renk sonuçlarına göre plastikte toplam beyazlık değerinin daha yüksek olduğu görülür iken deterjan ve tekstilde ise hammaddenin rengini vermiş olmasından dolayı test kumaşının rengine sarı renkte artma görülmüştür. Sonuç olarak sentezlenen bileşiğin plastik sektöründe optik parlaticı olarak kullanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

5.2. Öneriler

Sentezlenen bileşiklere farklı fonksiyonel grupların bağlanması sonucu suda çözünür özellik kazandırılarak deterjan sektöründe optik parlaticı olarak kullanabileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Bulut Ş., 2009, Tekstilde Optik Beyazlatıcıların Uygulanması ve Beyazlık Dayanımlarının İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Duran K., Ekmekçi A., 1995, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, Eylül-Ekim, : 440-446.
- <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC96846/laundry%20pubsy%2020151104>, Erişim Tarihi 01.12.2018.
- İsmet K., 2010, Synthetic Metals, 160 (9-10): 911-920.
- Koygun, N., 2009, Optik Ağartma işlemi görmüş kumaşlarda renk ölçümü ve renk eşleme işlemi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 109 sayfa.
- Lijun Tang, 2014, Korean Chem. Soc., Vol. 35, 2326.
- MEUS P., 2014, Geologica Belgica, 17/1: 90-95.
- Seventekin, N., 1999, Tekstil Teknik Dergisi, Sayı:63-64, 98-108
- Shu-Ni Li, 2009, Journal of Coordination Chemistry, 2709-2718.
- Smulders E., 2002, Laundry Detergent, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
Printed in the Federal Republic of Germany.
- Şener, M.E., 1990, Tekstil ve Makine, 4.22.
- Trávníček, Z., 2014, *Molecules*, 19, 13509-13525.
- Türkiye İstatistik Kurumu, 2018, Erişim Tarihi 01.12.2018.
- Yüksek Lisans Tezi, 174 sayfa.



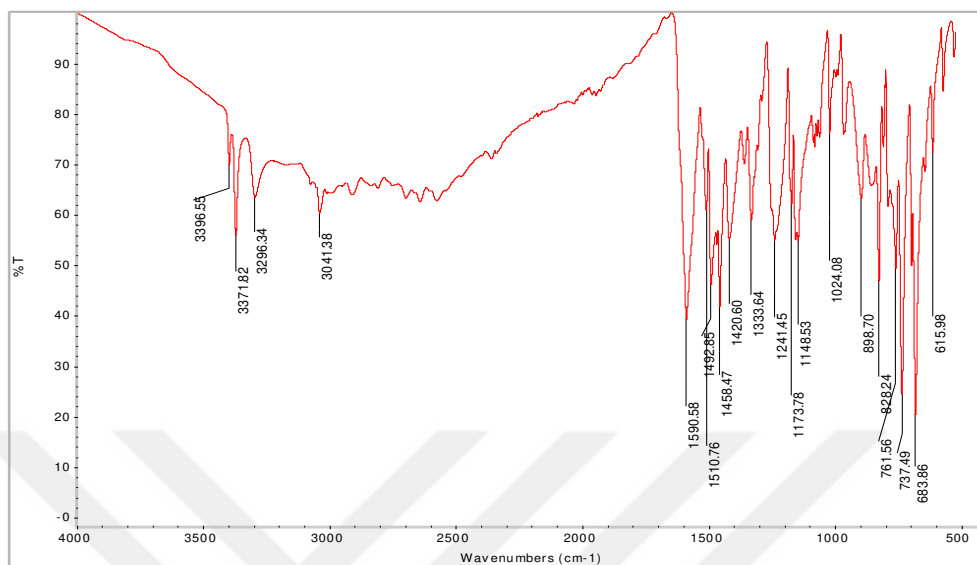
ÖZGEÇMİŞ

16/07/1983 yılında Adana’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İbn-i Sina İ.O. ve Dede Korkut İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Ahmet Kurttepelı Lisesi’nde tamamladı. 2000-2002 yılların arasında Çanakkale 18 Mart Üniversite’sinde Kimya bölümünde eğitim aldı daha sonra 2002 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2005 yılında mezun oldu. 2012 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi İnorganik Kimya bölümünde yüksek lisansa başladı. 2008-2010 yılları arası SaSA polyester fabrikasında Kalite kontrol uzmanı, 2014-2016 yılları arasında Beyaz Kâğıt Tem. Ürünleri A.Ş.’ nde Ar-Ge Uzmanı olarak görev yaptıktan sonra 2016 Haziran ayından bu yana Wavin TR Plastik Sanayi A.Ş. şirketinde Kalite Kontrol Yöneticisi olarak görevine devam etmektedir.

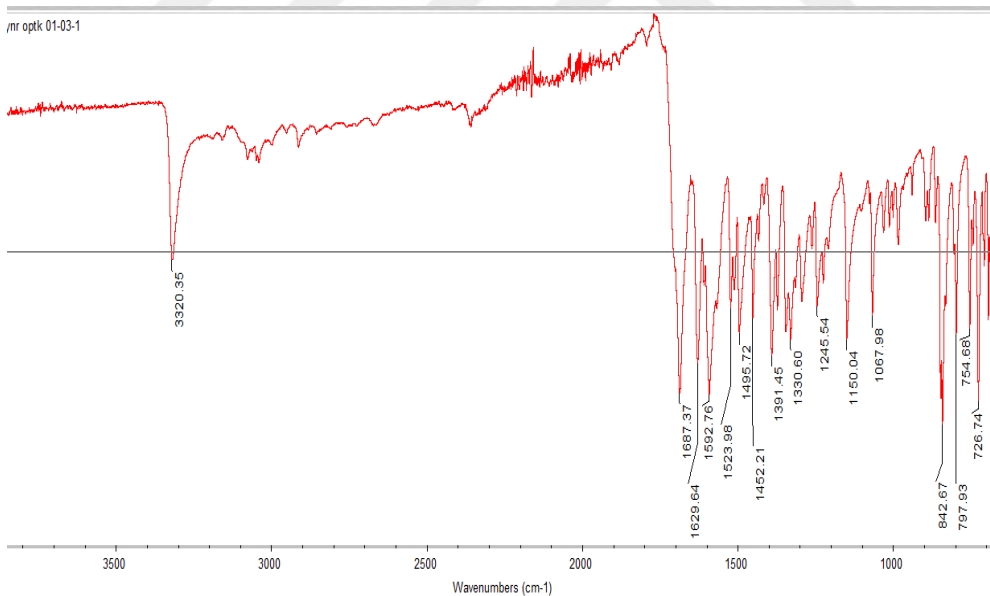


EKLER



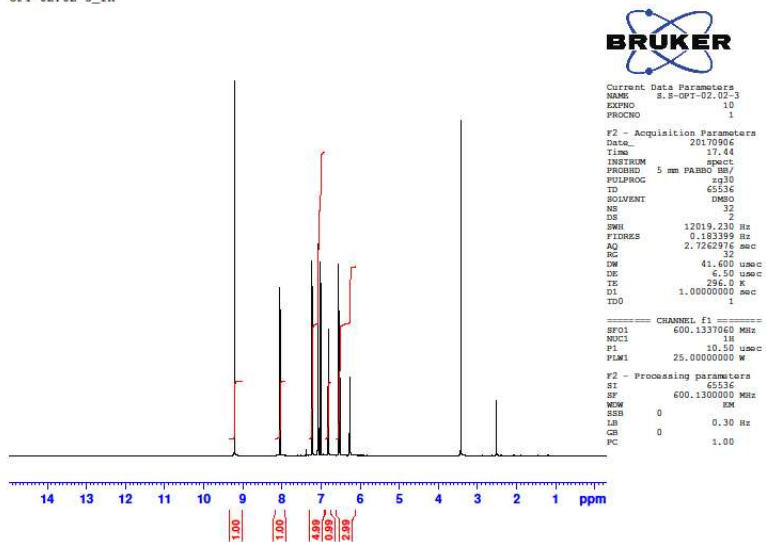


Ek1- L1 FT-IR Grafiği

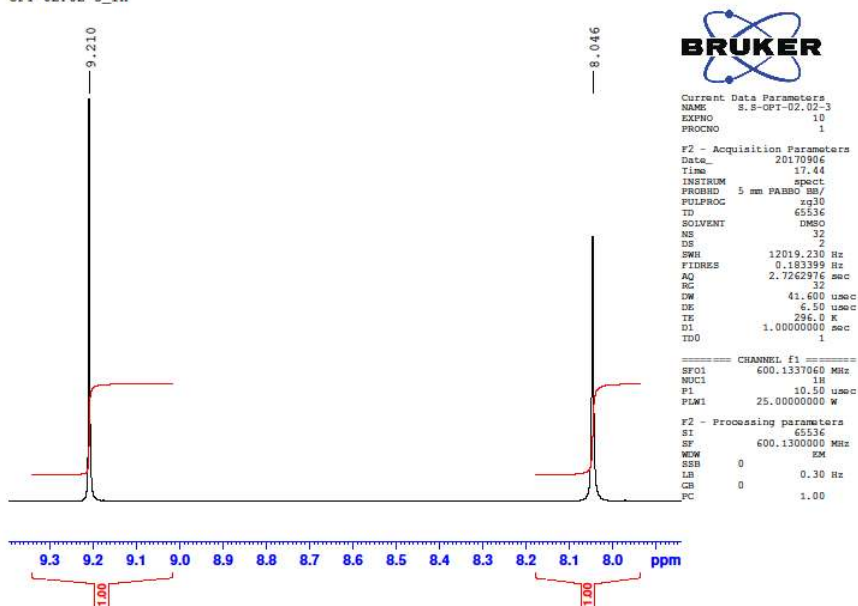


Ek2- L2 FT-IR Grafiği

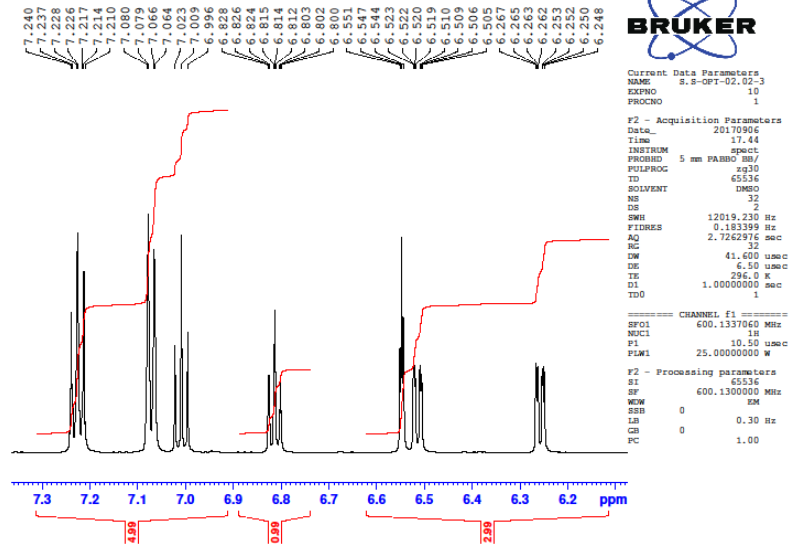
OPT-02.02-3_1H



OPT-02.02-3_1H

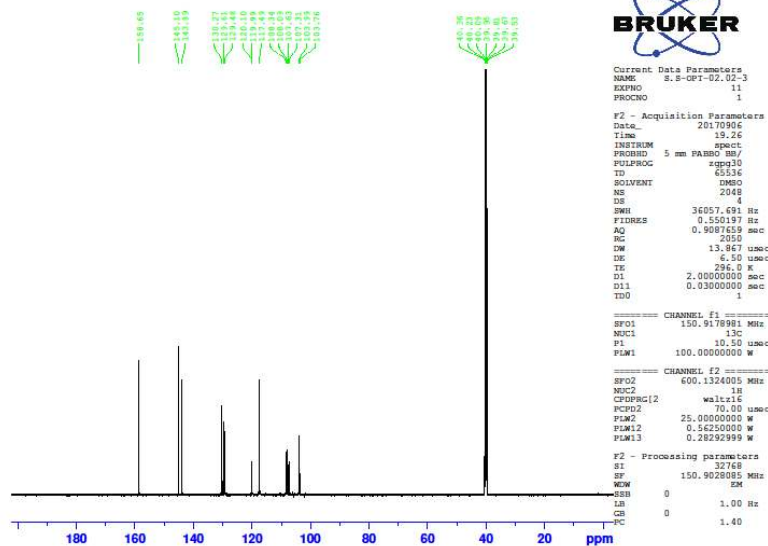


OPT-02.02-3_1H

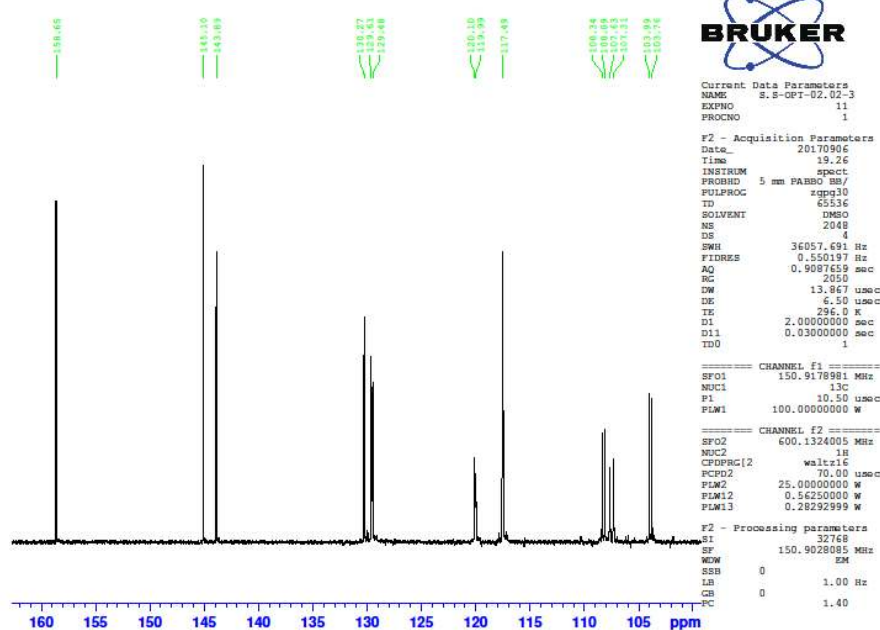


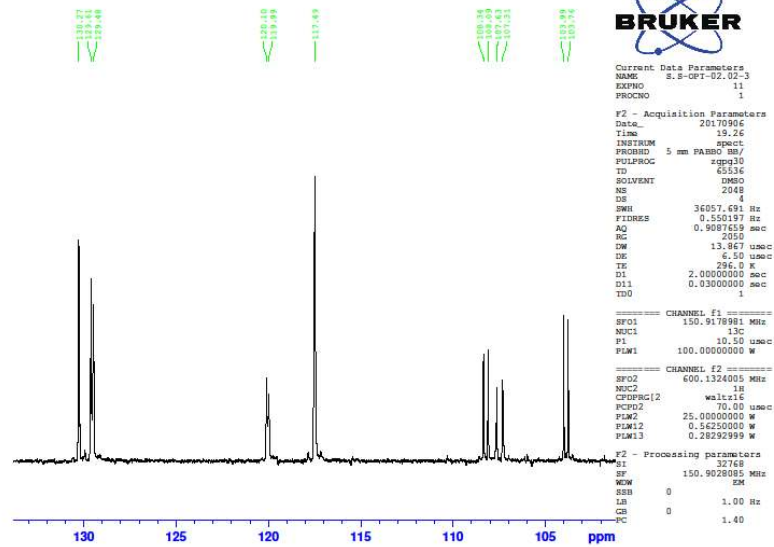
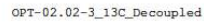
EK 3 L1 Bileşiği ¹H NMR Spektrumları

OPT-02.02-3_13C_Decoupled



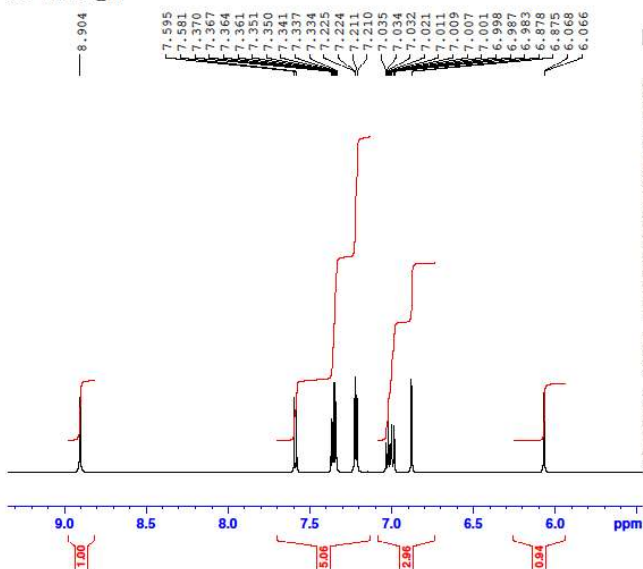
OPT-02.02-3_13C_Decoupled





EK 4 L1 Bileşiği ^{13}C NMR Spektrumları

OPT-02.03-1_1H



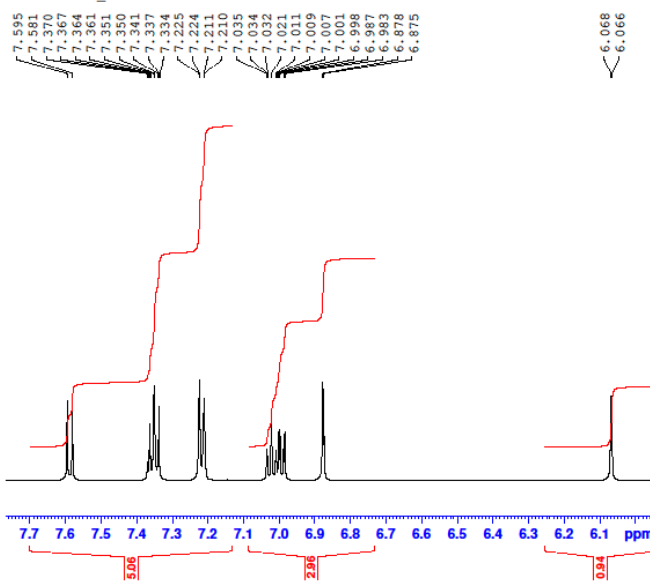
Current Data Parameters
NAME: S.S-OPT-02.03-1
EXPNO: 10
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20170906
Time: 21.19
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB/
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 32
DS: 2
SWH: 12019.230 Hz
FIDRES: 0.183399 Hz
AQ: 2.7262976 sec
RG: 71.8
DM: 41.600 usec
DE: 6.50 usec
TE: 296.0 K
D1: 1.00000000 sec
TD0: 1

==== CHANNEL f1 =====
SFO1: 600.1337060 MHz
NUC1: 1H
P1: 10.50 usec
PLM1: 25.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 600.1300000 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

OPT-02.03-1_1H

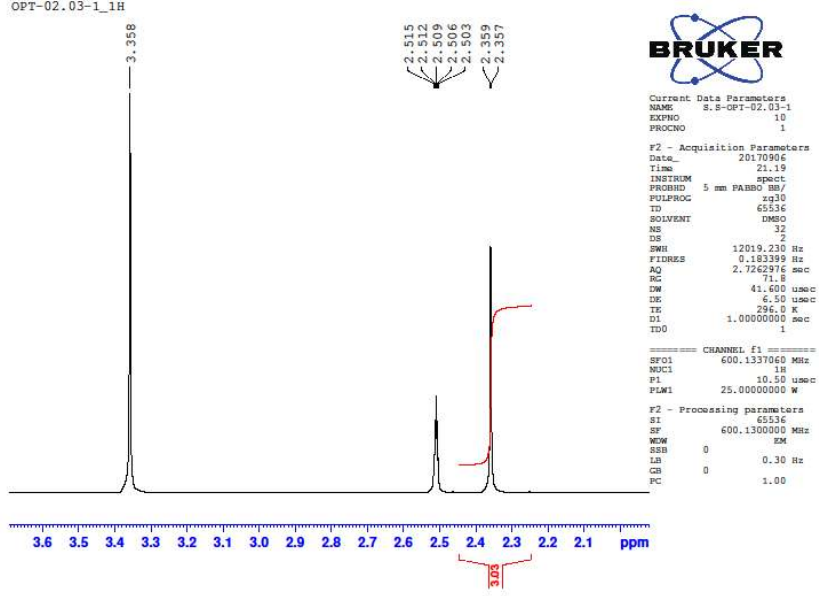


Current Data Parameters
NAME: S.S-OPT-02.03-1
EXPNO: 10
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_: 20170906
Time: 21.19
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm PABBO BB/
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: DMSO
NS: 32
DS: 2
SWH: 12019.230 Hz
FIDRES: 0.183399 Hz
AQ: 2.7262976 sec
RG: 71.8
DM: 41.600 usec
DE: 6.50 usec
TE: 1.00000000 sec
D1: 1

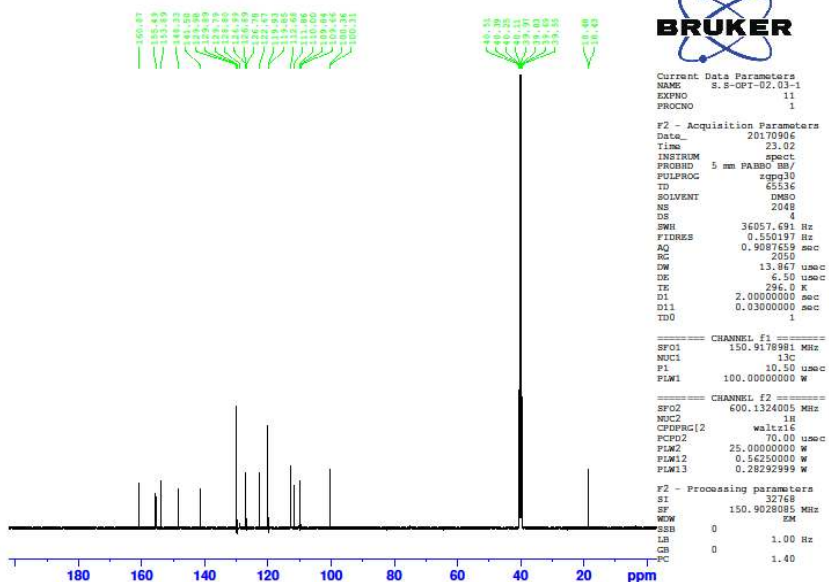
==== CHANNEL f1 =====
SFO1: 600.1337060 MHz
NUC1: 1H
P1: 10.50 usec
PLM1: 25.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI: 65536
SF: 600.1300000 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

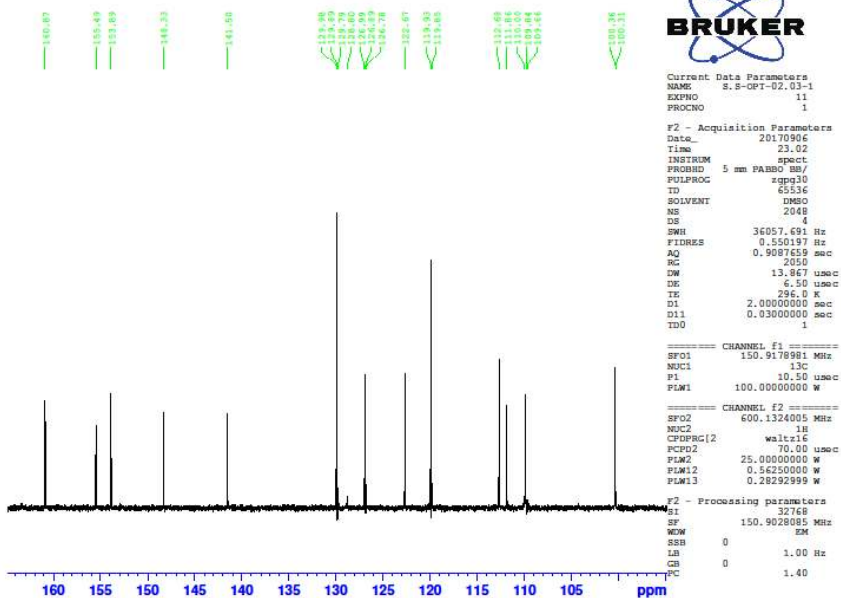


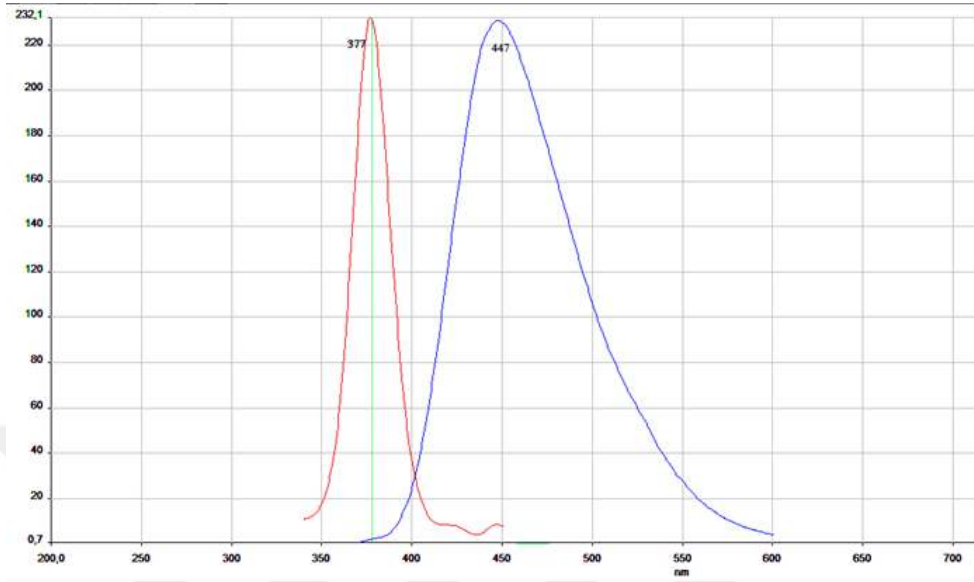
EK 5 L2 Bileşigi ^1H NMR Spektrumları

OPT-02.03-1_13C_Decoupled

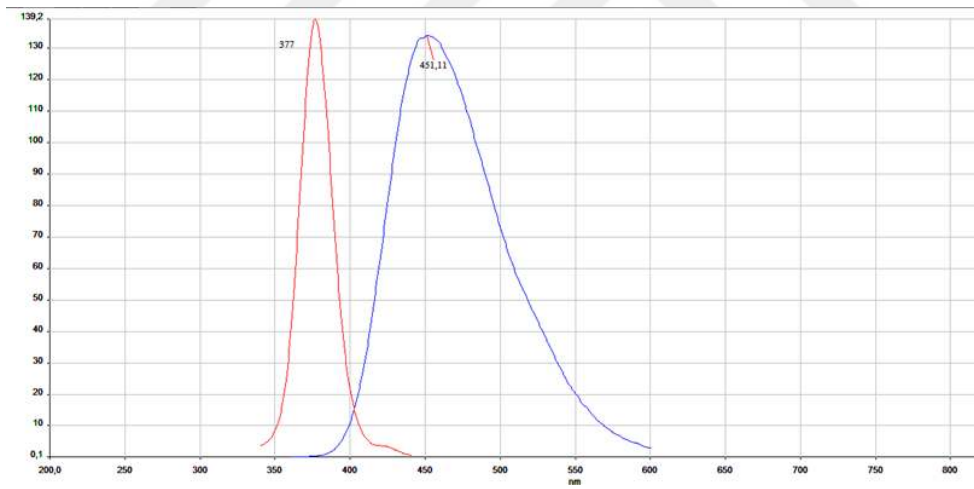


OPT-02.03-1_13C_Decoupled

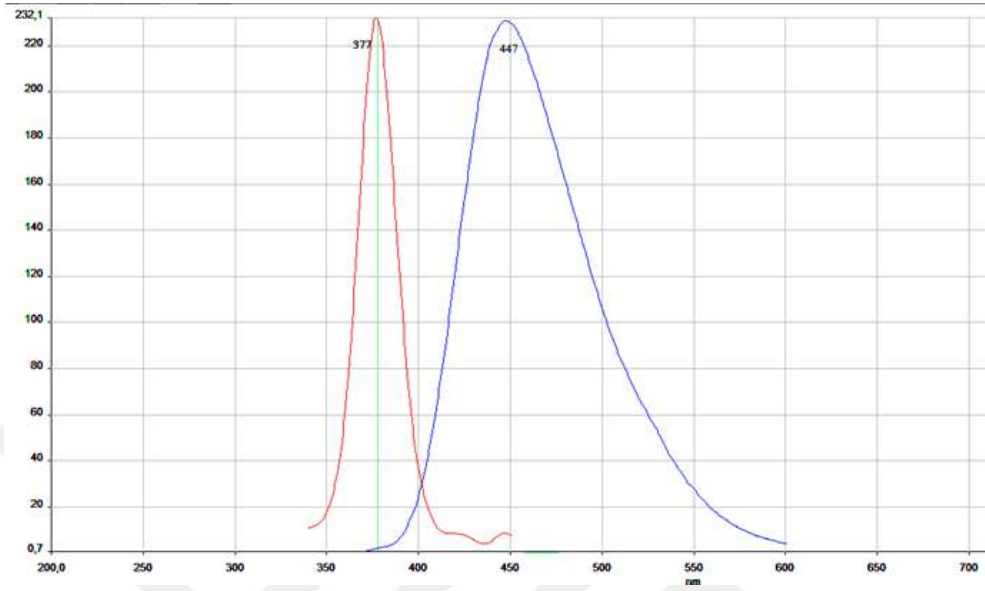




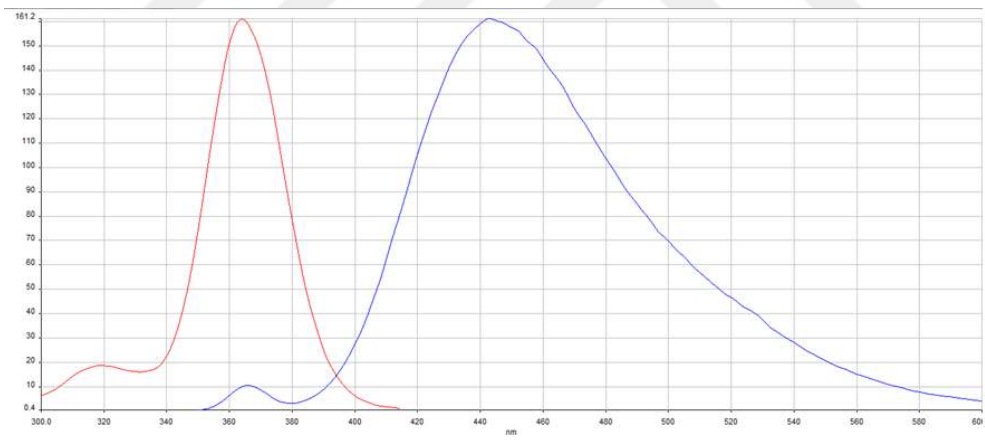
EK 7 L3 Bileşigi Floresans Spektrofotometri Spektrumu



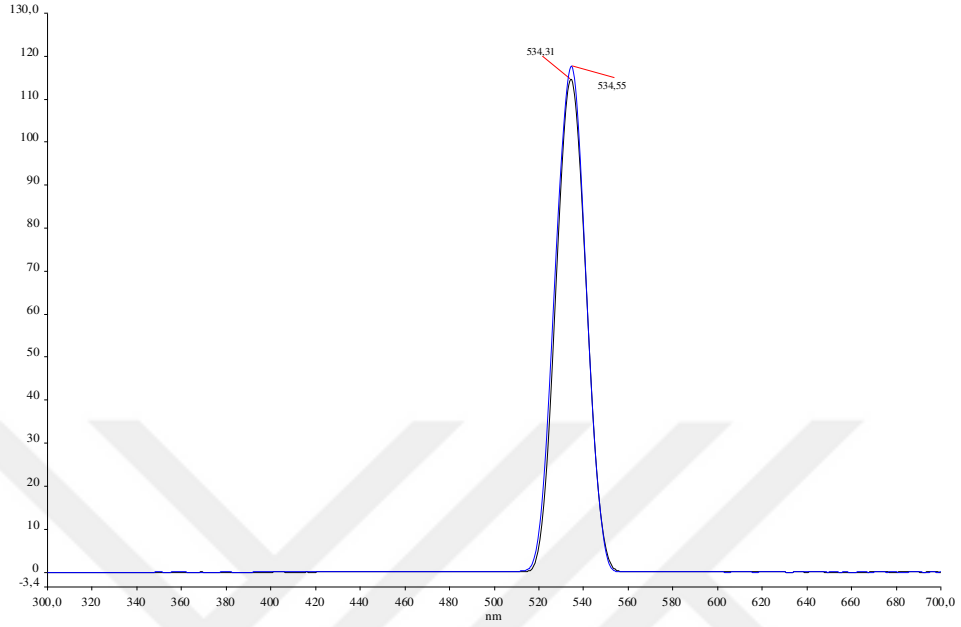
EK 8 L4 Bileşigi Floresans Spektrofotometri Spektrumu



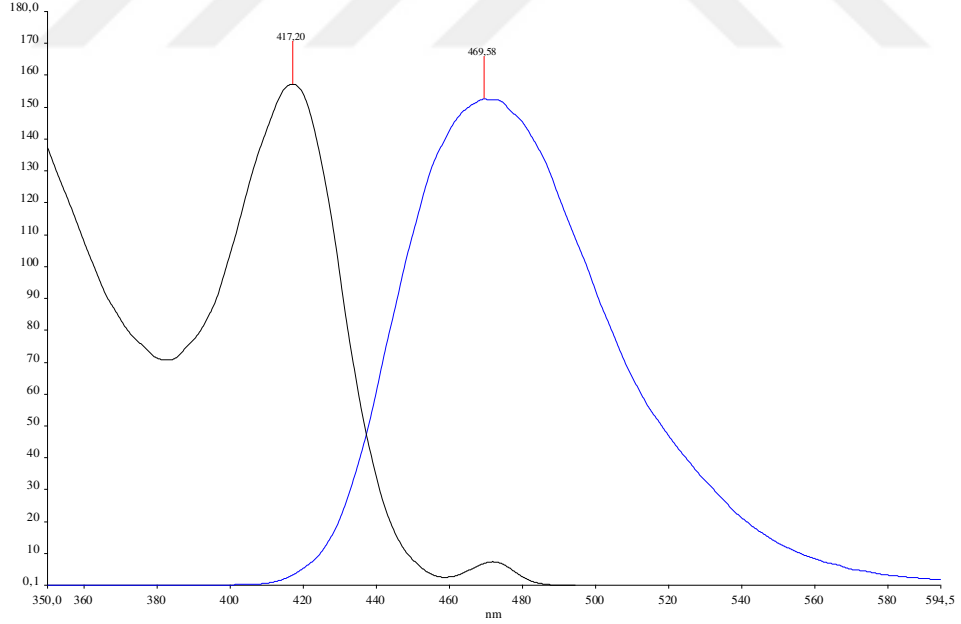
EK 9 L5 Bileşigi Floresans Spektrofotometri Spektrumu



EK 10 L6 Bileşigi Floresans Spektrofotometri Spektrumu



EK 11 L2-Su(Seyrelik HCL) Floresans Spektrofotometri Spektrumu



EK 12 Tinapol -Su Çözeltisi Floresans Spektrofotometri Spektrumu