

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİAROMATİK FOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ: FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yük. Kimyager Demet KARACA BALTA

FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)
Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)
Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR (MÜ)
Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Prof. Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖNSÖZ	xvii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1 Işık	4
2.2 Elektromanyetik Spektum	6
2.3 Beer - Lambert Yasası	9
2.4 Moleküler Orbital Modeli	10
2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi	12
2.6 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu	12
2.6.1 Floresans ve Fosforesansın Kısa Tarihçesi	13
2.6.2 Elektronik Haller Arasında Işımalı ve Işımasız Geçişler	15
2.6.2.1 İç Dönüşüm	17
2.6.2.2 Floresans	18
2.6.2.3 Sistemler Arası Geçiş (ISC)	20
2.6.2.4 Fosforesansa Karşı Işımasız Uyarılmış Halden Kurtulma	21
2.6.2.5 Geciktirilmiş Floresans	21
2.6.2.6 Triplet- Triplet Geçişler	22
2.6.2.7 Kimyasal Tepkimelerle Deaktivasyon	22
2.6.2.8 Moleküler Yapının Floresans Üzerindeki Etkisi	23
2.7 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi	24
2.7.1 Monomerle Sönümlenme	24
2.7.2 Aminle Sönümlenme	25
2.7.3 Sönümlenmenin Floresans ile İncelenmesi	26
2.7.3.1 Dinamik Sönümlenme (Çarpışma)	26
2.7.3.2 Statik Sönümlenme (Kompleks oluşumu)	27
2.8 Oksijenin Geciktirici Etkisi	28
2.9 Singlet Oksijen Reaksiyonları	30
2.9.1 Fotooksidasyon	30
2.9.2 Singlet Oksijen Ömrü	31
2.9.3 Singlet Oksijen Üretimi	32
2.9.4 Ozondan Singlet Oksijen Üretimi	33

2.9.5	Fotosensitizasyonla Singlet Oksijen Üretimi	33
2.10	Benesi-Hildebrand Yöntemi	33
2.10.1	Yöntem	34
2.10.2	Benesi-Hildebrand Yönteminin Sınırlamaları	35
2.10.3	Benesi-Hildebrand Yönteminin Farklı Spektroskopik Uygulamaları	35
2.11	Siklodekstrin Kimyası	35
2.11.1	Siklodekstrinlerin Modifikasyon Reaksiyonları	38
2.12	UV ile Sertleştirme Reaksiyonları	39
2.13	Serbest Radikal Polimerizasyonu	40
2.13.1	Başlama	40
2.13.2	Çoğalma	41
2.13.3	Sonlanma	41
2.14	Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları	42
2.14.1	Orta Basıncılı Ark Lambalar	43
2.14.2	Ksenon Lambaları	44
2.15	Fotobaşlatıcı Sistemleri	45
2.15.1	I.Tip Fotobaşlatıcılar	46
2.15.2	II.Tip Fotobaşlatıcılar	47
2.15.2.1	Benzofenon/Amin Sistemleri	47
2.15.2.2	Tiyokzantonlar	48
2.15.3	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	49
2.15.3.1	2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)	49
2.15.3.2	Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri	50
2.15.4	Poliaromatik Fotobaşlatıcılar	51
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER	55
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	55
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	55
3.3	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü	56
3.4	Gerçek Zamanlı Infra Red Kullanılarak Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak Monomer Dönüşümünün İncelenmesi	57
3.5	Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi	57
3.6	Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Başlatıcıların Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması	57
3.7	Fotobaşlatıcıların Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	58
4.	DENEYSEL SONUÇLAR	60
4.1	Hava ortamında Tiyokzanton-Antrasen (TX-A)' in Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyon Mekanizması	60
4.1.1	Metil Metakrilat' ın TX-A Varlığında DMF' deki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	61
4.1.2	TX-A' nın Absorpsiyon ve Floresans Özelliği	61
4.1.3	TX-A' nın Asetonitrilde Gerçekleştirilen Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları	63
4.1.4	TX-A' nın Floresans ve Fosforesans Özellikleri	65
4.1.5	MMA' nın TX-A beraberinde CDCl ₃ ve CHCl ₃ içerisinde Fotopolimerizasyonu	66
4.1.6	TX-A' nın CHCl ₃ ' de Gerçekleştirilen Endoperoksit Reaksiyonu	68
4.2	TX-A' nın Dimerizasyonu ve Karakterizasyonu	71
4.2.1	di-TX-A' nın Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	75
4.2.2	di-TX-A' nın TX-A' ya Dönüşümü	77

4.3	7,12-difenil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-DPA)' un Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	79
4.3.1	7,12-difenil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-DPA)' un Sentezi ve Karakterizasyonu	79
4.3.2	TX-DPA' nın UV ve Absorpsiyon Özellikleri	81
4.3.3	TX-DPA' nın Fotolizi	82
4.3.4	TX-DPA' nın Floresans Özelliğinin İncelenmesi	84
4.3.5	TX-DPA' nın Amin (MDEA) ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrofotometresi ile İncelenmesi	85
4.3.6	TX-DPA' nın Lazer Flaş Fotoliz (LFP) Ölçümleri	86
4.3.6.1	TX-DPA' nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi	90
4.3.6.2	TX-DPA' nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin MDEA ile Söndürülmesi	90
4.3.7	Metil metakrilatın (MMA) TX-DPA Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	92
4.3.8	TX-DPA' nın Zamana Bağlı FTIR Çalışması (RT-FTIR)	96
4.3.9	TX-DPA' nın Foto-DSC Çalışmaları	100
4.3.10	TX-DPA' nın Fotobaşlatma Mekanizması	103
4.4	10-etil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-EA) Sentezi, Karakterizasyonu Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	105
4.4.1	10-etil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-EA) Sentezi ve Karakterizasyonu	105
4.4.2	TX-EA fotobaşlatıcısının UV Spekturumu ve Absorpsiyon Özellikleri	107
4.4.3	TX-EA' nın Fotolizi	108
4.4.4	TX-EA Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliğinin İncelenmesi	110
4.4.5	TX-EA' nın MDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi	110
4.4.6	TX-EA' nın Lazer Flaş Fotoliz (LFP) Ölçümleri	111
4.4.6.1	TX-EA' nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi	115
4.4.7	Metil Metakrilatın TX-EA Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	116
4.4.8	TX-EA' nın Zamana Bağlı FTIR Çalışmaları	120
4.4.9	TX-EA' nın Foto-DSC Çalışmaları	124
4.4.10	TX-EA' nın Fotobaşlatma Mekanizması	127
4.5	14H-fenantro[4,5-abc]tiyokzanten-14-on (TX-Py)' un Sentezi, Karakterizasyonu, Fotoziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	129
4.5.1	14H-fenantro[4,5-abc]tiyokzanten-14-on (TX-Py)' un Sentezi ve Karakterizasyonu	129
4.5.2	TX-Py' nin Absorpsiyon Özellikleri	131
4.5.3	TX-Py' nin Fotolizi	132
4.5.4	TX-Py' nin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	134
4.5.5	TX-Py Fotobaşlatıcısının Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile İncelenmesi	135
4.5.6	TX-Py' nin Lazer Flaş Fotoliz (LFP) Ölçümleri	136
4.5.6.1	TX-Py' nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi	139
4.5.6.2	TX-Py' nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin MDEA ile Söndürülmesi	139
4.5.7	Metil Metakrilatın TX-Py Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	141
4.5.8	TX-Py' nin Zamana Bağlı FTIR Çalışmaları	143
4.5.9	TX-Py' nin Foto-DSC Çalışmaları	145
4.5.10	TX-Py' nin Fotobaşlatma Mekanizması	147

4.6	Tiyokzanton-Siklodekstrin' in (TX- β -CD) Sentezi ve Metil Metakrilat (MMA) Polimerizasyonundaki Kullanımı	149
4.6.1	Tiyokzanton-Siklodekstrin' in (TX- β -CD) Sentezi ve Karakterizasyonu	149
4.6.2	TX - β -CD' nin Fotolizi.....	151
4.6.3	TX- β -CD' nin Floresans Özellikleri.....	153
4.6.4	TX- β -CD/MMA Kompleks Oluşumu ve Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	154
4.6.5	MMA / TX - β -CD Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması.....	155
4.7	5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A)' un β -CD ile Kompleks Oluşumu ve Su içerisinde Akrlamid (AAm)' in Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	157
4.7.1	5-Tiya-pentasen 14-on (TX-A)' un Sentezi, β -CD ile Kompleks Oluşumu ve Karakterizasyonu	157
4.7.2	Benesi-Hildebrand Metodu.....	160
4.7.3	Metil metakrilatın β -CD / TX-A Kompleksi Beraberinde Sudaki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	162
4.7.4	β -CD / TX-A Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması.....	165
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	167
KAYNAKLAR		173

SİMGE LİSTESİ

C	Işık hızı
λ	Dalga boyu
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
ε	Molar absorptivite katsayısı
Φ	Kuantum verimi
ν	Dalga sayısı
c	Konsantrasyon
τ_0	Uyarılmış hal ömrü

KISALTMA LİSTESİ

Aam	Akrilamid
β -CD	Beta-Siklodekstrin
CD	Siklodekstrin
CDCl_3	Dötoro kloroform
CHCl_3	Kloroform
CH_3COOH	Asetikasit
CH_2Cl_2	Diklorometan
DMF	<i>N,N</i> -Dimetil formamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
D_2O	Dötoryum oksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DPA	9,10-difenilantrasen
EA	2-Etil Antrasen
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared
GC	Gaz kromatografisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
^1H NMR	Proton NMR' 1
HO	En yüksek enerjili dolu orbital
H_2SO_4	Sülfirik asit
K_{sv}	Stern-Volmer sabiti
LFP	Lazer Flaş Fotoliz
LU	En düşük enerjili boş orbital
MDEA	<i>N</i> -Metildietanolamin
MMA	Metil metakrilat
MO	Moleküler orbital
PMMA	Poli(metil metakrilat)
Py	Piren
P-3016	Bisfenol A epoksi diakrilat
RT-FTIR	Zamana bağlı Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
St	Stiren
THF	Tetrahidrofuran
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat

TPGDA	Tripropilenglikoldiakrilat
TX	Tiyokzanton
TX-A	5-Tiya pentasen-14-on
TX-β-CD	Tiyokzanton-siklodekstrin
TX-DPA	7,12-difenil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on
TX-EA	Tiyokzanton etilantrasen
TX-Py	14H-fenantro[4,5-abc]tiyoksanten-14-on
TXSCH ₂ COOH	2-Tiyokzanton tiyoasetikasit
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga.....	5
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum	6
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	9
Şekil 2.4 Moleküler orbitaller ve olası elektronik geçişler.....	11
Şekil 2.5 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı).....	16
Şekil 2.6 Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu.....	19
Şekil 2.7 Franck – Condon geçişi.....	20
Şekil 2.8 Statik ve dinamik sönmelenmenin her ikisinde gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi.....	28
Şekil 2.9 Oksijenin aminler tarafından yokedilmesi (Davidson, 1999).	29
Şekil 2.10 Moleküler oksijenin enerji diyagramı	31
Şekil 2.11 Endoperoksite oluşumu ve termal dekompozisyonu	32
Şekil 2.12 α (1), β (2), γ (3) CD yapısı.....	36
Şekil 2.13 Glukopiranoz halkasının şematik gösterimi.....	37
Şekil 2.14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.....	41
Şekil 2.15 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.....	41
Şekil 2.16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.....	42
Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.....	42
Şekil 2.18 Orta basınçlı civa lambası	44
Şekil 2.19 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.....	46
Şekil 2.20 Benzofenonun <i>N</i> - metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.....	48
Şekil 2.21 Ticari tiyokzanton türevleri.....	48
Şekil 2.22 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	50
Şekil 2.23 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	51
Şekil 2.24 Bazı poliaromatik hidrokarbonlar.....	52
Şekil 2.25 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturmaları.....	52
Şekil 2.26 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	53
Şekil 2.27 II. tip poliaromatik bir fotobaşlatıcı olan TX-Np' nin fotobaşlatma mekanizması.....	54
Şekil 4.1 Tiyokzanton –Antrasen (TX-A)' in yapısı.....	60
Şekil 4.2 Tiyokzanton-Antrasen (TX-A)' in $[4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$ DMF' deki absorpsiyon spektrumu ($\epsilon_{327\text{nm}} = 36.485 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).....	62
Şekil 4.3 TX-A' nın asetonitrildeki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu ($\lambda_{\text{uyarma}} = 360$ nm).....	63

nm).	62
Şekil 4.4 23 °C’ de argonla doyurulmuş asetonitrilde 0,28-2,48 µs gecikme aralığında uyarılan TX-A’ nın triplet triplet absorpsiyon spektrumu.	63
Şekil 4.5 23 °C’ de argonla doyurulmuş asetonitrilde, antrasenin 421 nm’ deki (a) ve Tiyokzantonun 611 nm’ deki triplet-triplet absorpsiyon spektrumu (b).	64
Şekil 4.6 23 °C’ de argonla doyurulmuş asetonitrilde çözünmüş olan TX-A’ nın 420 nm’ deki triplet ömrü.....	64
Şekil 4.7 Hava ile doyurulmuş CDCl ₃ ’ de TX-A’ nın 355 nm’ de uyarılmasıyla elde edilen singlet oksijene ait fosforesans piki.	65
Şekil 4.8 TX-A’ nın 1270 nm’ deki uyarılma spektrumu () ve antrasenin absorpsiyon spektrumu ().	66
Şekil 4.9 Tiyokzanton-Antrasen’ den fotoindirgenmiş singlet oksijen oluşumu.	66
Şekil 4.10 Oksijen varlığında TX-A’ nın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu.....	68
Şekil 4.11 TX-A’ nın oksijen varlığında CDCl ₃ ’ de metilen mavisi beraberinde aydınlatmadan (>470 nm.) önce ve sonra alınan ¹ H-NMR spektrumu.	69
Şekil 4.12 Antrasenin dimerleşme mekanizması.....	71
Şekil 4.13 TX-A’ nın dimerleşme mekanizması.	72
Şekil 4.14 TX-A’ nın benzende aydınlatılması sonucunda antrasen kromoforunun bozunup TX kromoforunun oluştuğunu gösteren absorpsiyon spektrumu.....	73
Şekil 4.15 di-TX-A’ nın CDCl ₃ ’ de alınan ¹ H NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.16 TX-A ve di-TX-A’ nın FTIR spektrumları.	75
Şekil 4.17 TX-A ve di-TX-A’ nın etanoldeki floresans yayılım spektrumu (λ_{uyarma} = 360 nm).76	76
Şekil 4.18 di-TX-A’ nın etanolde 77K’ deki fosforesans spektrumu (λ_{uyarma} = 360 nm).....	77
Şekil 4.19 di-TX-A’ nın UVC lamba sisteminde TX-A’ ya dönüşümünün absorpsiyon spektrumu.....	78
Şekil 4.20 TX-DPA’ nın sentezi.....	80
Şekil 4.21 TX-DPA’ nın CDCl ₃ ’ de alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.22 TX-DPA’ nın CDCl ₃ ’ de alınan COSY NMR spektrumu.	81
Şekil 4.23 TX-DPA’ nın [6,45 x 10 ⁻⁵ M] CHCl ₃ ’ deki absorpsiyon spektrumu.	82
Şekil 4.24 (a) TX-DPA’ nın [4,10 x 10 ⁻⁵ M], (b) TX-DPA’ nın [4,60 x 10 ⁻⁵ M] MDEA [5x10 ⁻⁴ M] varlığında, CHCl ₃ ’ deki fotoağarması.....	83
Şekil 4.25 TX-DPA’ nın etanoldeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma}$ =390 nm).	84
Şekil 4.26 TX-DPA’ nın [1,0 ×10 ⁻⁵ M] etanoldeki değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi.....	86

Şekil 4.27 TX-DPA' nın $[2,4 \times 10^{-5} \text{ M}]$ argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,15; 2,75 ve 9,95 μs gecikmelerle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.....	87
Şekil 4.28 TX-DPA' nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C ' de 400 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	88
Şekil 4.29 TX-DPA' nın argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,15 μs ' de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.....	89
Şekil 4.30 TX-DPA' nın argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C ' de 400 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.	89
Şekil 4.31 TX-DPA' nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine MDEA katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 400 nm' de 25°C ' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.	91
Şekil 4.32 TX-DPA' nın sönmülendirme hız sabitinin MDEA konsantrasyonunun değişmesiyle LFP' den hesaplanması.	92
Şekil 4.33 TX-DPA ve hava ortamında elde edilen polimerinin THF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.	96
Şekil 4.34 TX-DPA' nın % 75 P-3016 + % 25 TPGDA ve MDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonların ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (b).....	97
Şekil 4.35 TX-DPA' nın TMPTA içeren formülasyonlarının MDEA varlığında ve yokluğunda ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (b).	99
Şekil 4.36 TX-DPA ile farklı monomer sistemlerinde gerçekleştirilen fopolimerizasyonların zamana karşı ısı akış grafiği.....	101
Şekil 4.37 TX-DPA ile farklı monomer sistemlerinde gerçekleştirilen fopolimerizasyonların zamana karşı polimerizasyon hız grafiği.	102
Şekil 4.38 TX-DPA ile farklı monomer sistemlerinde gerçekleştirilen fopolimerizasyonların zamana karşı % dönüşüm grafiği.	102
Şekil 4.39 TX-DPA' nın oksijen varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması.....	103
Şekil 4.40 TX-DPA' nın MDEA varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması.	104
Şekil 4.41 TX-EA' nın sentezi.	105
Şekil 4.42 TX-EA' nın CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumu.	106

Şekil 4.43 TX-EA' nın GC spektrumu.	106
Şekil 4.44 TX-EA' nın Kütle spektrumu.	107
Şekil 4.45 TX-EA' nın $[6,70 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF' deki absorpsiyon spektrumu.	108
Şekil 4.46 (a) TX-EA' nın $[6,70 \times 10^{-5} \text{ M}]$, (b) TX-EA' nın $[5,60 \times 10^{-5} \text{ M}]$ MDEA $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ varlığında, CHCl_3 ' deki fotoağarması.	109
Şekil 4.47 TX-EA' nın etilalkoldeki floresans spekturumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 350 \text{ nm}$).	110
Şekil 4.48 TX-EA fotobaşlatıcısının $[1,0 \times 10^{-5} \text{ M}]$ etanolde MDEA ile söndürülmesinin floresans spektrometrisinde incelenmesi (Stern-Volmer eğrisi).	111
Şekil 4.49 TX-EA' nın $[3 \times 10^{-3} \text{ M}]$ argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,84; 6,84 ve 24,8 μs ' de 25°C ' de elde edilen absorpsiyon spektrumu.	112
Şekil 4.50 TX-EA' nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C ' de 420 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	113
Şekil 4.51 TX-EA' nın argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,84 μs gecikmeyle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.	114
Şekil 4.52 TX-EA' nın argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C ' de 420 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.	114
Şekil 4.53 TX-EA' nın farklı konsantrasyonlardaki, argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisilerinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,84 μs ' de 25°C ' de elde edilen absorpsiyon spektrumu.	116
Şekil 4.54 TX-EA ve mor lamba sisteminden elde edilen polimerinin THF' deki UV spektrumları.	119
Şekil 4.55 TX-EA ve mor lamba sisteminden elde edilen polimerinin THF' deki floresans spektrumları.	120
Şekil 4.56 TX-EA (ağırlıkça % 0,1)' nın % 75 P-3016 + % 25 TPGDA ve MDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonların ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki (b) polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri.	122
Şekil 4.57 TX-EA (ağırlıkça % 0,1)' nın TMPTA içeren içeren formülasyonlarının MDEA varlığında ve yokluğunda ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki (b) polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri.	123
Şekil 4.58 % 75 P-3016 + % 25 TPGDA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve	

yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen ısı akış grafiği.	124
Şekil 4.59 % 75 P-3016 + % 25 TPGDA'nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı grafiği.	125
Şekil 4.60 % 75 P-3016 + % 25 TPGDA'nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen % dönüşüm grafiği.	125
Şekil 4.61 TMPTA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen ısı akış grafiği.....	126
Şekil 4.62 TMPTA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı grafiği.	126
Şekil 4.63 TMPTA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen % dönüşüm grafiği.	127
Şekil 4.64 TX-EA' nın MDEA yokluğunda olası fotobaşlatma mekanizması.....	128
Şekil 4.65 TX-EA' nın MDEA varlığında olası fotobaşlatma mekanizması.	128
Şekil 4.66 TX-Py' nin sentezi.	129
Şekil 4.67 TX-Py' nin CDCl ₃ ' de alınan ¹ H-NMR spektrumu.	130
Şekil 4.68 TX-Py' nin GC spektrumu.	130
Şekil 4.69 TX-Py' nin kütle spektrumu.....	131
Şekil 4.70 TX-Py' nin [5 x 10 ⁻⁵ M] DMF'deki UV spektrumu.....	132
Şekil 4.71 (a) TX-Py' nin [5 x 10 ⁻⁵ M], (b) TX-Py' nin [5 x 10 ⁻⁵ M], MDEA [5x10 ⁻⁴ M] varlığında, DMF' deki fotoağarması.....	133
Şekil 4.72 TX-Py [8,7 x 10 ⁻⁶ M]' nin etanoldeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma}$ =350 nm). ..	134
Şekil 4.73 TX-Py' nin [1,0 x 10 ⁻⁵ M] etanoldeki değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi.	135
Şekil 4.74 TX-Py [2,5 x 10 ⁻⁵ M]' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,9; 6,9 ve 24,9 μ s gecikmeyle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.....	136
Şekil 4.75 TX-Py' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C' de 590 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	137
Şekil 4.76 TX-Py' nin argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,9 μ s gecikmeli elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.....	138

Şekil 4.77 TX-Py' nin argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C' de 590 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.	138
Şekil 4.78 TX-Py' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine MDEA katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 590 nm' de 25 ⁰ C' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.....	140
Şekil 4.79 TX-Py' nin sönmülendirme hız sabitinin MDEA konsantrasyonunun değişmesiyle LFP' den hesaplanması.	141
Şekil 4.80 TX-Py ve polimerinin THF' deki absorpsiyon spektrumları.	143
Şekil 4.81 TX-Py' nin TMPTA içeren formülasyonlarının MDEA varlığında ve yokluğunda ilk 5 saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (b).	144
Şekil 4.82 TMPTA' nın TX-Py beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı grafiği.....	145
Şekil 4.83 TMPTA' nın TX-Py beraberinde, MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı grafiği.	146
Şekil 4.84 TMPTA' nın TX-Py beraberinde MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen % dönüşüm grafiği.	146
Şekil 4.85 Py' nin asetikasit varlığında fotolizi.....	147
Şekil 4.86 TX-Py' nin olası fotobaşlatma mekanizması.	148
Şekil 4.87 TX-Py' nin MDEA varlığında olası fotobaşlatma mekanizması.	148
Şekil 4.88 Tiyokzanton- β -siklodektrin (TX- β -CD)' in sentezi.....	150
Şekil 4.89 TX- β -CD' nin [9,0 x 10 ⁻⁴ M] CH ₂ Cl ₂ ' deki UV spektrumu.	151
Şekil 4.90 TX - β -CD' nin [9 x 10 ⁻⁴ M] CH ₂ Cl ₂ ' deki fotoağarması.	152
Şekil 4.91 TX- β -CD' nin [7 x 10 ⁻³ M], MDEA [5 x 10 ⁻² M] varlığında sudaki fotoağarması.	153
Şekil 4.92 TX- β -CD [1 x 10 ⁻⁵ M]' nin benzendeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma}$ =380 nm).	154
Şekil 4.93 Tiyokzanton- β -siklodekstrin (TX- β -CD) kullanarak MMA' nın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu.....	156
Şekil 4.94 Su içerisinde TX-A fotobaşlatıcısı (a), Suda TX-A / β -CD kompleksi (b).....	157
Şekil 4.95 Sudaki β -CD/TX-A kompleksinin oluşumu.....	158
Şekil 4.96 TX-A [1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹]' nın DMF, β -CD / TX-A kompleksinin [2,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹] ve β -CD [1,0 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹]' in sudaki absorpsiyon spektrumları. .	159
Şekil 4.97 TX-A [1 x 10 ⁻⁴ mol. L ⁻¹]' nın ve β -CD / TX-A [2x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹] kompleksinin sırasıyla DMF ve su içerisindeki floresans spektrumları λ_{uyarma} = 360 nm.	160
Şekil 4.98 β -CD' nin DMSO içerisindeki TX-A [1,0 x 10 ⁻³ mol. L ⁻¹]' nın floresans	

spektrumuna etkisi.	161
Şekil 4.99 Benesi –Hildebrand eğrisi.	162
Şekil 4.100 TX-A [1×10^{-4} mol.L ⁻¹]'nın DMF'de ve AAm' in β -CD / TX-A kompleksi varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu sonucu elde edilmiş poli(akrilamid) polimerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları.	165
Şekil 4.101 β -CD / TX-A kompleksi varlığında MDEA beraberinde AAm' in su içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	166

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler	12
Çizelge 2.2 Singlet oksijenin çözücüler içindeki yaşam ömrü	32
Çizelge 4.1 MMA' nın [4,7 mol L ⁻¹] farklı başlatıcılar beraberinde DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	61
Çizelge 4.2 MMA' nın orta basınçlı civa lamba sisteminde TX-A beraberinde CHCl ₃ ve CDCl ₃ ' deki fotopolimerizasyonu.....	67
Çizelge 4.3 MMA' nın [4,7 mol L ⁻¹] DMF' de hava veya azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu ^a	70
Çizelge 4.4 TX-DPA' nın [2,4 x 10 ⁻⁵ M] argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C' de farklı dalga boylarındaki triplet ömürleri.....	87
Çizelge 4.5 TX-DPA' nın 355 nm' de farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin triplet-triplet ömürleri.	90
Çizelge 4.6 TX-DPA' nın [2,4 x 10 ⁻⁵ M] farklı konsantrasyonlarda MDEA katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri.....	91
Çizelge 4.7 Ksenon lamba sisteminde MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın TX-DPA ile DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	93
Çizelge 4.8 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın TX-DPA ile CHCl ₃ ' deki orta basınçlı civa lambası kullanılarak hava ve azot atmosferindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu ^a ...	94
Çizelge 4.9 MMA [4,68 mol.L ⁻¹]' nın DPA beraberinde ksenon lamba sisteminde MDEA varlığında ve yokluğunda DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu ^a	95
Çizelge 4.10 MMA [4,68 mol.L ⁻¹]' nın DPA, TX ve A ile ksenon lamba sisteminde DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu ^a	95
Çizelge 4.11 TX-EA' nın [3 x 10 ⁻⁵ M] argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C' de farklı dalga boylarındaki triplet ömürleri.....	112
Çizelge 4.12 TX-EA' nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin triplet-triplet ömürleri.....	115
Çizelge 4.13 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın UV siyah lamba reaktöründe DMF' deki TX-EA fotobaşlatıcısı ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu ^a	117

Çizelge 4.14 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın orta basınçlı civa lamba sisteminde TX-EA fotobaşlatıcısı ile DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu ^a	118
Çizelge 4.15 TX-Py [2,5 x 10 ⁻⁵ M]' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C' de farklı dalgaboylarındaki triplet ömürleri.....	137
Çizelge 4.16 TX-Py' nin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin triplet-triplet ömürleri.....	139
Çizelge 4.17 TX-Py' nin farklı konsantrasyonlarda MDEA katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri.....	140
Çizelge 4.18 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın TX-Py ile DMF' de fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	142
Çizelge 4.19 Farklı konsantrasyonlardaki MMA / TX- β -CD kompleksinin sudaki fotopolimerizasyonu ^a	155
Çizelge 4.20 AAm' nin H ₂ O ve D ₂ O içerisinde β -CD / TX-A kompleksi varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	163

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne bu çalışma için gerekli imkanı sağladığından dolayı teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana, ayırım gözetmeksizin bizlere her konuda yardımcı olan, başımız her sıkıştığında yanımızda olup yardımlarını, anlayış ve önerilerini bizlerden esirgemeyen, bizler için gerçek anlamda çok emek harcayan tez danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Nergis ARSU' ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bitirme ödevi çalışmamız sırasında tanıştığımız andan itibaren bir hocadan çok benim için bir abla olan, her konuda güvenebileceğim, bilgi ve birikimiyle hep yanımda olan sayın hocam Yard. Doç. Dr. Meral AYDIN' a teşekkür ederim.

Çalışma hayatım boyunca bizlerden bilimsel katkısını esirgemeyen Prof. Dr. Yusuf YAĞCI' ya çok teşekkür ederim.

Hayatta gözlerim kapalı güvenebileceğim, sırtımı dayayabileceğim yegane dostum Yard. Doç. Dr. Gökhan TEMEL' e tüm bilimsel ve manevi desteğinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

¹H NMR ölçümlerinin yapılmasında bizlere yardımcı olan Binnur AYDOĞAN' a manevi desteğinden, güler yüzünden ve tüm yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Lisans eğitimime başladığım andan itibaren kader arkadaşım Feyza KARASU' ya her türlü desteğinden ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. “Eminim ki biz tüm bunların da üstesinden geleceğiz Feyza...”

Yapmış olduğum sentezlerin karakterizasyonu sırasında tüm içtenliğiyle bizlere vakit ayıran, yardımını ve bilgisini bizlerden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Nüket ÖCAL' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım Serena UZAŞCI, Gamze ÖZBAY, Ayla MUTLU, Nurcan KARACA, Duygu SEVİNÇ, Sevnur – Zekeriya DOĞRUYOL, Hale BERBER ve M. Arif KAYA' ya tüm destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca ihtiyacım olduğunda benden yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Zuhâl

TURGUT, Doç. Dr. Çiğdem YOLAÇAN, Doç. Dr. Feray AYDOĞAN, Arş. Gör. Emine BAĞDATLI ve Arş. Gör. Gökçe GÖKSU' ya teşekkür ederim.

Yavru kuşum Nihan KOCAMAN' a ve gülüm Büşra YÜRÜK' e destekleri ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İnsan onu tanıyınca ne kadar şanslı olduğunu anlıyor... Başım sıkıştığı her anımda bana el uzatan canım ablam Dilek BENÖN' e tüm maddi ve manevi desteğinden dolayı, ayrıca eniştem Onur BENÖN ve canım yeğenim Ela' ya minnet borçluyum.

Benim bugünlere gelmemde en büyük emeğe sahip annem Hülya KARACA ve babam İbrahim KARACA' ya tüm desteklerinden ve dualarından dolayı sevgi, saygı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca canım kardeşlerim Bitlis' in komandosu Mehmet KARACA' ya ve gördüğüm en mükemmel aşçı olan İsmail KARACA' ya yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans ve doktora hayatım boyunca karşılıksız beni destekleyen, anlayış ve sevgisiyle hayatıma anlam katan sevgili eşim Mehmet BALTA' ya ve hayatımın anlamı canım kızım Elif' e ve Onur BALTA' ya kocaman sevgiler ve sonsuz teşekkürler.

Bana ve bu teze emeği geçen herkese en içten teşekkürlerimi sunarım...

“ ...

*Bazen, sana bakıya bakıya kendime çektiğim ziyafetle,
Doydum sanırken, bir bakışın açlığıyla ölüyorum sonra,
Senin bana verdiğin ya da verebileceğinden öte,
Ne bir şeyden zevk alıyorum, ne de çabalıyorum almaya.
İşte böyle, her gün hem açlıktan ölüyor, hem tıkanıyorum;
Ya oburca her şeyi yiyorum, ya da hiçbir şeye dokunmuyorum.”*

William Shakespeare

ÖZET

Bu çalışmanın ilk bölümünde daha önceden sentezlemiş olduğumuz 5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A) fotobaşlatıcısının başlatma mekanizması aydınlatılarak, başlatıcı radikallerinin kimyasal yapısı ve oluşumu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla TX-A' nın polimerizasyon denemeleri yapıldı. Bunlara ek olarak lazer flaş fotoliz, floresans, fosforesans ve fotoliz deneyleri gerçekleştirildi. Yapılan tüm bu denemeler ışığında başlama aşaması için mümkün olan mekanizmanın, oksijen varlığında TX-A' nın uyarılmış triplet halinin singlet oksijen ile reaksiyona girerek endoperoksit oluşumuna dayandığı bulundu.

Antrasenin bimoleküler fotokimyasal reaktivitesi üzerine özel bir ilgi vardır ve bunların arasından en çok bilinen ve en eski olan reaksiyon türü fotodimerleşme reaksiyonudur. Antrasen ve tiyokzanton kromofor grubuna sahip olan TX-A fotobaşlatıcısının UV lamba sistemiyle (>350 nm) aydınlatılmasıyla fotodimerleşme reaksiyonu incelendi. Dimerleşme reaksiyonu UV spektroskopisi ile takip edildi ve elde edilen dimerleşme ürününde (di-TX-A) antrasen kromoforunun kaybolarak tiyokzanton kromoforunun oluştuğu FTIR, ¹H NMR, floresans ve fosforesans spektroskopi teknikleri kullanılarak belirlendi. Bilindiği üzere antrasen yapısı, 350 nm ve üzerinde aydınlatıldığında dimer oluşturur ve 254 nm' den daha kısa dalgaboyunda aydınlatıldığında ise oluşan dimer eski yapıya döner. Dimerleşme reaksiyonu sonucu elde edilen di-TX-A, dimer yapısının bozunup TX-A' ya dönüşmesi için benzende 3 adet 11 W' lık beyaz UVC lamba sistemin kullanılarak 30 saat süre ile aydınlatıldı ve kromofor gruplarındaki değişim UV spektroskopisiyle izlendi.

7,12-difenil-14H-nafto[2,3-b] tiyokzanten-14-on (TX-DPA), 10-etil-14H-nafto[2,3-b] tiyokzanten-14-on (TX-EA) ve 14H-fenantro[4,5-abc] tiyokzanten-14-on (TX-Py) yeni fotobaşlatıcılar olarak sentezlendi. TX-DPA, TX-EA ve TX-Py' nin yapısı ¹H NMR, elementel analiz, UV spektroskopisi, FTIR, GC-Mass spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Fotokimyasal özellikleri floresans spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. Her üç fotobaşlatıcısında tersiyer bir amin olan *N*-Metildietanolamin (MDEA) ile sönümlenme reaksiyonları yine floresans spektroskopisi kullanılarak incelendi ve Stern-Volmer sabitleri hesaplandı. Bu fotobaşlatıcıların, MMA' nın fotopolimerizasyonunu başlatma etkinliği MDEA varlığında ve yokluğunda, 400 W' lık orta basınçlı civa lamba sistemi, ksenon lamba sistemi veya 8 adet siyah lambadan oluşan UV lamba sistemi kullanılarak incelendi. TX-

DPA, TX-EA ve TX-Py fotobaşlatıcılarının fotopolimerizasyon mekanizmalarının aydınlatılabilmesi için üç farklı konsantrasyonda lazer flaş fotoliz denemeleri gerçekleştirildi ve triplet ömürlerinin oksijen ile snmlenmeleri saptandı.

Çok fonksiyonlu akrilatlardan % 75 epoksidiakrilat (P-3016) ile % 25 tripropanglikoldiakrilat (TPGDA) formlasyonunun ve ayrıca trimetilolpropantriakrilat (TMPTA)’ ın polimerizasyonu, bu üç başlatıcı kullanılarak MDEA varlığında ve yokluğunda eş zamanlı FTIR spektrofotometresi ve Foto-DSC yöntemiyle gerçekleştirilerek, polimerizasyon hızları ve monomerin polimere dönüşüm yüzde değerleri elde edildi.

Siklodekstrin kompleks kimyası kullanılarak polimerizasyon reaksiyonlarını suda gerçekleştirilebilmek amacı ile CD molekülüne kimyasal olarak bir fotobaşlatıcının takılması dşnld ve bunun için tiyokzanton türevi bir fotobaşlatıcı olan Tiyokzanton-tiyoasetikasit (TXSCH₂COOH) molekülü seçilerek basit bir esterleşme reaksiyonu ile β -CD’ ne takıldı. TX- β -CD’ nin yapısı ¹H NMR, elementel analiz, UV ve floresans spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edilip doğrulandı. Suda metilmetakrilat (MMA) monomeri ile TX- β -CD / MMA ev sahibi misafir kompleksi oluşturularak MMA’ nın fotobaşlatılmış polimerizasyonu gerçekleştirildi ve reaksiyonun mekanizması aydınlatıldı.

Son olarak organik czclerde cznebilen TX-A fotobaşlatıcısı, siklodekstrin kompleks kimyası kullanılarak suda cznr hale getirildi. Kompleks oluşumu UV spektroskopisi, FTIR ve floresans spektroskopik yöntemleri kullanılarak doğrulandı. β -siklodekstrinin su içerisinde TX-A fotobaşlatıcısı ile β -CD / TX-A ev sahibi misafir kompleksi oluşturularak, suda cznen monomer olan akrilamid beraberindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu gerçekleştirildi. β -CD / TX-A kompleksinin stokiyometrisi hakkında bilgi elde edebilmek için Benesi–Hildebrand metodu uygulandı. Farklı β -CD konsantrasyonlarında sabit TX-A konsantrasyonuyla oluşturulan β -CD / TX-A kompleksinin floresans emisyon spektrumundaki değişim incelendi ve β -CD ve TX-A arasındaki stokiyometrinin 2:1 olduğu saptandı.

Anahtar Kelimeler: Antrasen, β -siklodekstrin, dimerleşme, fotopolimerizasyon, fotobaşlatıcı, lazer flaş fotoliz, tiyokzanton.

ABSTRACT

In the first part of this thesis the initiation mechanism of photoinitiator 5-Thia-pentacen-14-one (TX-A), which was previously synthesized by our group, was clarified and polymerization studies of TX-A were carried out in order to get information about chemical structure and formation of initiating radicals. In addition to these studies, laser flash photolysis, fluorescence, phosphorescence and photolysis experiments were also performed. In the light of all these studies, possible initiation mechanism was found to be relying on the endoperoxide formed from the reaction of triplet excited state of TX-A with singlet oxygen.

There is a special interest on the bimolecular photochemical reactivity of anthracene and photodimerization reaction is the oldest and the most known reaction type for anthracene. Photodimerization reaction of TX-A photoinitiator, possessing both anthracene and thioxanthone chromophores, was investigated by the irradiation with UV light (>350 nm) system. Dimerization reaction was followed by UV spectroscopy and it was determined using FTIR, ^1H NMR, fluorescence and phosphorescence spectroscopy techniques that thioxanthone chromophore is formed while anthracene chromophore is disappearing in the obtained dimerization product (di-TX-A). As it is well known, anthracene structure forms a dimer when it is irradiated at 350 nm and above, and this dimer returns to previous structure when it is irradiated below 254 nm. di-TX-A, obtained after dimerization reaction, was irradiated in benzene using 3 11 W white UVC light systems for 30 hours in order to show that dimer retransforms to TX-A, and the change of chromophore groups was followed by UV spectroscopy.

7,12-diphenyl-14H-naphtho[2,3-b]thioxanthen-14-one (TX-DPA), 10-ethyl-14H-naphtho[2,3-b]thioxanthen-14-one (TX-EA) and 14H-phenanthro[4,5-abc]thioxanthen-14-one (TX-Py) were synthesized as new new photoinitiators. The structures of TX-DPA, TX-EA and TX-Py were characterized using ^1H NMR, elemental analysis, UV spectroscopy, FTIR and GC-MS spectroscopy. Photochemical properties were clarified by fluorescence spectroscopy. Quenching reactions of each photoinitiator with a tertiary amine *N*-Methyldiethanolamine (MDEA) were also investigated by fluorescence spectroscopy and Stern-Volmer constants were calculated. Initiation efficiency of these photoinitiators for the photopolymerization of MMA were investigated in the presence or absence of MDEA using 400 W medium pressure mercury lamp system, xenon lamp system or UV lamp system with 8 black lamps. In order to clarify the photopolymerization mechanism of TX-DPA, TX-EA and TX-Py laser flash

photolysis experiments were performed for three different concentrations and quenching of their triplet lives with oxygen were determined.

Polymerization of multifunctional acrylates, 75 % epoxydiacrylate (P-3016) with 25 % tripropanglycoldiacrylate (TPGDA) formulation and also trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA), was performed in the presence and absence of MDEA using Real Time FTIR and Photo-DSC. Polymerization rates and conversions of monomers to polymer were determined.

In order to perform polymerization reactions in water using cyclodextrine complex chemistry, it was thought to attach a photoinitiator to CD by chemical methods. Therefore, a thioxanthone derivative Thioxanthone-thioaceticacid (TXSCH₂COOH) was chosen and it was attached to β -cyclodextrin by a simple esterification reaction. The structure of TX- β -CD was characterized using ¹H NMR, elemental analysis, UV ve fluorescence spectroscopy methods. TX- β -CD/ MMA host guest complex was obtained in water using methyl methacrylate (MMA) monomer, the photoinduced polymerization of MMA was carried out and the polymerization mechanism was clarified.

Finally, an oil soluble photoinitiator TX-A was transformed to a water soluble photoinitiator using cyclodextrine complex chemistry. Complex formation was evidenced by UV spectroscopy, FTIR and fluorescence spectroscopy techniques. β -CD / TX-A host guest complex was prepared in water and photoinduced polymerization of a water soluble monomer acrlamide was carried out. Benesi–Hildebrand method was applied in order to obtain some information about the stoichiometry of β -CD / TX-A complex. The change in fluorescence emission spectra of β -CD / TX-A complex, prepared with different β -CD concentrations and constant TX-A concentration, was investigated and the stoichiometry between β -CD and TX-A was found to be 2:1.

Keywords: Anthracane, β -cyclodextrin, dimerization, photopolymerization, photoinitiator, laser flash photolysis, thioxanthone

1. GİRİŞ

Günümüzde, sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzeme performansındaki özellikler sürekli geliştirilmekte ve yeni kriterler eklenmektedir. Bu nedenle yeni ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir.

UV ile sertleştirme teknolojisi 60' lardan sonra geliştirilen bir teknolojidir ve özellikle baskı, ambalaj, elektronik ve ahşap endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugün UV ile sertleştirme endüstrisi ileri polimer teknoloji uygulamalarında yerini almıştır. Başlangıçta ahşap ve mobilya endüstrisinde yaygın olarak kullanılırken bugün farklı endüstrilerde de kullanım alanları bulmaktadır. UV ile sertleştirme çevresel avantajlar, özgün fiziksel özellikler ve üretim etkinliği açısından bir çok avantaja sahiptir.

Fotopolimerizasyon, yüzey kaplama ve baskı levhaları alanlarında olduğu gibi birçok önemli pratik uygulamaya temel oluşturur. Bu durumlarda düşük molar ağırlıklı sıvı bileşikler, çözücüler içerisinde erimeyen, esnek olmayan ve moleküller arası çapraz bağlı malzemelere dönüşürler. Bu teknolojik işlem *kürleşme* yani polimerin sertleşmesini sağlayan işlem olarak adlandırılır. Termal sertleşmenin aksine ışıqla sertleştirme, çözücüsüz formülasyonlarla, oda sıcaklıklarında gerçekleştirilebilir, çözücü kullanılmadığı için uçucu organik bileşikler (VOC) dışarıya salınmaz. Çoğu zaman, saniyenin onda birinden bile daha az bir zamanda gerçekleşen ışıqla sertleştirme, çözücü içeren formülasyonların termal olarak sertleştirme işlemlerinin yerini almıştır (Schnabel, 2007).

Endüstriyel olarak uygulanan belli başlı ışıqla sertleştirme işlemleri aydınlatmayla çapraz bağlı yapıya dönüşen dört kimyasal sisteme dayanır. (1) Doymamış maleik/ fumarik asit içeren, stiren içinde çözünmüş poliestерler; (2) Akrilat / metakrilat sistemler; (3) Tiyol/en sistemleri, (4) Epoksi veya vinil eter içeren sistemler. (1) ve (3). sistemde serbest radikal polimerizasyonu etkin durumdayken, son sistemde katyonik türler işin içindedir (Schnabel, 2007).

Endüstriyel olarak polimerleştirilebilen formülasyonlar, fotobaşlatıcı içeren tek ve çok fonksiyonlu monomer ve oligomerlerin karışımlarından oluşur. Bu formülasyonların içerisinde gerekli durumlarda prepolimer, reçine ve pigmentler gibi katkı maddeleri

kullanılabilir.

UV ile sertleştirme yöntemlerinde ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcı sentezi ve onların geliştirilmesi genellikle güç ve iddialı bir iştir. Dünyada farklı endüstrilerde yaklaşık olarak tüketilen fotobaşlatıcı miktarı 2500 ton/yıl civarındadır ve her yılki artış miktarı plastik endüstrisinin gelişimi ile orantılı olarak % 15 civarında düşünülmektedir.

Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve ağarması ayrıca kokusuz olması tercih edilir. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sisteminden bahsedilebilir. Bunlar aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrayan ve reaktif parçacıklar oluşturan I. tipler ve yardımcı başlatıcı varlığında aktif türler oluşturan II. tip fotobaşlatıcılar.

I. tipler düşük triplet ömürleri ve ışıktan aldıkları enerji ile kendi kendilerine α veya β bölünmesine uğrayarak radikal merkezler üretirler. Bu parçacıklardan en az bir tanesi aktiftir ve monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır.

Öte yandan görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirlikleri yüzünden fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda II. tip başlatıcılar yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar ve bu yardımcı molekül olmaksızın polimerizasyon gerçekleşmemektedir.

Son yıllarda II. tip başlatıcı / yardımcı başlatıcı kombinasyonları yerine II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri sentezlenmeye başlanmıştır. Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen kromoforik grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Tek bileşenli fotobaşlatıcıların çoğunun fotobaşlatma mekanizması molekül içi ve/veya moleküller arası gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada bilimsel ve teknolojik uygulamalara yönelik olarak yeni tek bileşenli II. tip poliaromatik fotobaşlatıcılar sentezlendi, fotokimyasal ve fotofiziksel incelendi. Antrasen bazlı fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizmalarının singlet oksijen ile endoperoksit oluşumu sonunda oluşan radikaller aracılığıyla gerçekleştiği bulundu. Su bazlı polimerizasyon

uygulamalarına duyulan talep nedeniyle çözücüde çözünme özelliğine sahip fotobaşlatıcıların siklodekstrin ile ya ev sahibi / konuk kompleksi oluşturarak ya da siklodekstrin molekülüne kovalent olarak bağlanması sonunda suda çözünür hale getirip monomerlerle fotobaşlatılmış polimerizasyonu incelendi.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Işık

*La lumière joue dans
notre vie un rôle essentiel:
elle intervient dans la
plupart de nos activités.
Les Grecs de l'Antiquité le
savaient bien déjà, eux
qui pour dire "mourir"
disaient "perdre la lumière".*

Louis de Broglie, 1941

*Işık hayatımızda
önemli bir rol oynuyor:
Aktivitelerimizin çoğunda
yer alıyor.
İlk çağların Yunanlıları
"ölmek" demek için
"ışığı kaybetmek"
diyorlardı.*

Louis de Broglie, 1941

19. yüzyılın başlarına kadar ışığın küçük parçacıkların akışından oluştuğu düşünülüyordu. Parçacık teorisinin baş mimarı olarak kabul edilen Newton, ışığın bir ışık kaynağından parçacıklar olarak yayıldığı ve bunların gözde meydana getirdiği uyarımlar sonucunda görme olayının gerçekleştiği görüşüyle yansıma ve kırılma olaylarını başarılı bir şekilde açıklamıştır.

Newton' un teorisi zamanının bilim adamları tarafından büyük kabul gördü. Onun yaşadığı zamanda ışığı açıklayan diğer bir teori daha ortaya atıldı. Bu teoriye göre, ışık bir çeşit dalga hareketi idi ki, 1678' de alman fizikçi ve gök bilimci Christian Huygens kırılma ve yansıma olaylarının dalga modeliyle de açıklanabileceğini gösterdi.

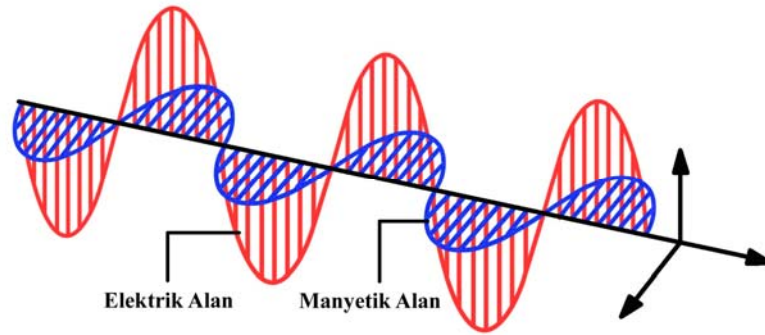
1801 yılında Thomas Young ışığın dalga teorisini destekleyen ilk gösteriyi gerçekleştirerek ışığın uygun koşullarda dalgalar gibi girişime uğradığını gösterdi. 19. yüzyılda (1873) Maxwell ışığın bir çeşit elektromanyetik dalga olduğunu öne sürdü. Daha sonraki yıllarda Hertz tarafından Maxwell' in teorisi ispatlanınca, dalga modeli daha fazla taraftar topladı.

19. yüzyılın sonlarında Planck ve Einstein' ın yaptıkları çalışmalar sonucu tekrar parçacık modeli güçlendi. Planck' a göre bir enerji türü olan ışığın yapısı kesikli yani tanecikli olmalıydı. Işık enerjisini taşıyan bu tanecikler daha sonra Einstein tarafından foton olarak adlandırıldı. Tanecik modeline göre foton, ışık enerjisini taşıdığı kabul edilen ve kütlesi olmayan çok hızlı taneciklerdir.

20. yüzyıla kadar iki farklı modelle açıklanmaya çalışılan ışık hakkındaki tartışmalara 1920' li

yıllarda De Broglie ve Scrödinger tarafından farklı bir bakış açısı getirildi. Bu bilim adamlarına göre ışığın tek bir modelle açıklanamayacağı hem dalga hem de parçacık özelliği gösteren bir yapıya sahip olduğu fikrini savundular. Işık hakkındaki bugün kabul edilen görüş bu teoriye dayanmaktadır. Kısaca ışık, bazen dalga bazen de parçacık davranışı gösteren bir tür enerjidir. Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır.

Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Wayne, 1970), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Herhangi bir dalganın iki temel özelliği dalgaboyu ve frekansıdır. Dalgaboyu, birbirine komşu iki dalganın tepe noktaları arasındaki mesafedir ve λ ile gösterilir. Frekans ise belli bir noktadan belli bir zaman birimi içinde geçen dalga sayısıdır ve ν ile gösterilir. Dalgaboyu ile frekansın çarpımı ışığın yayılma hızını verir. Işığın dalgaboyu, mavi ışık için yaklaşık 380 nanometre, kırmızı ışık için 760 nanometre' ye kadar uzanır. Işığın frekansı ise 600 milyar adettir. Bu ifadeye göre ışığın saniyede 600 milyar defa yanıp söndüğünü söyleyebiliriz.

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} \quad (2.1)$$

$$c = \lambda \nu$$

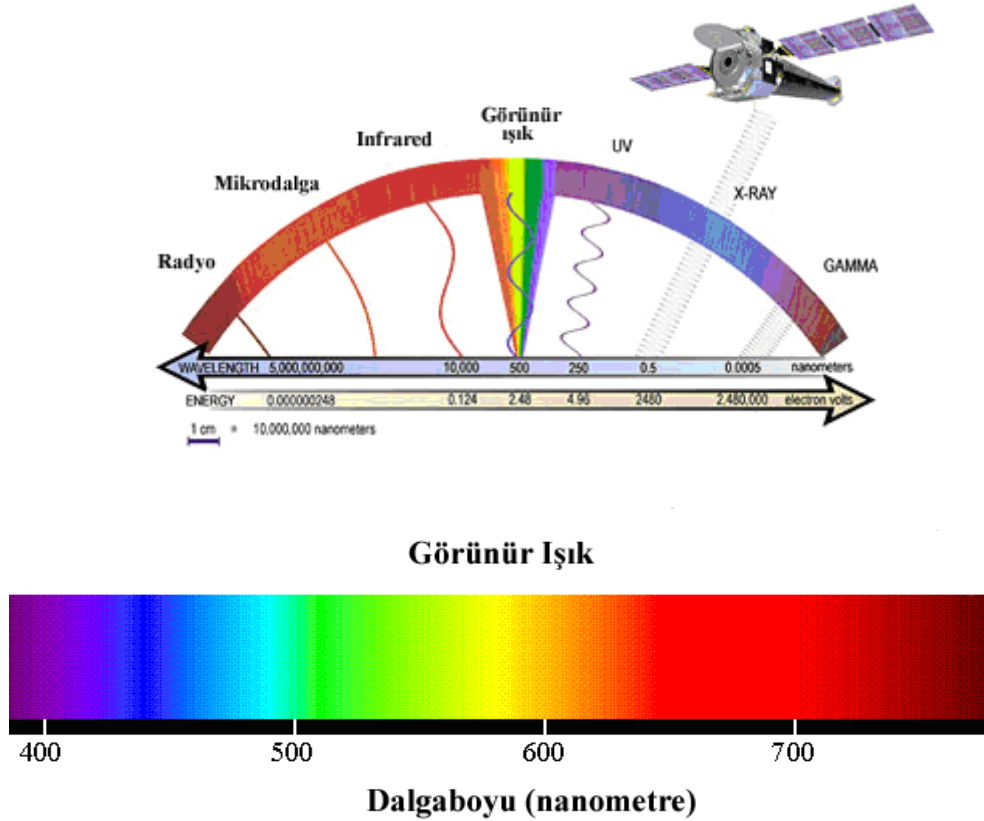
c = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalgaboyu

ν = Frekans

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Fotokimyada ışık, elektromanyetik spektrumun 200 nm ile 1500 nm' lik uzak ultraviyole ve yakın infrared bölümleriyle ilişkilidir. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ila 700 nm dalgaboyu aralığında gerçekleşir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir (Guillet, 1985).

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\nu \quad \text{J.foton}^{-1} \quad (2.2)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.foton⁻¹)

ν = Işığın frekansı (s⁻¹)

$c = \text{Işık hızı } (2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1})$

$\lambda = \text{Işığın dalgaboyu (m)}$

$\nu = \text{Dalga sayısı (m}^{-1}\text{)}$

Fotonlar, 10^{-15} s gibi çok kısa bir zaman diliminde maddeler tarafından absorplanırlar. Bu kısa zaman zarfında foton absorplayan molekülün elektronik yapısı değişirken, molekülün çekirdeğinin pozisyonunda herhangi bir değişim olmaz. Bir molekül tarafından fotonun absorplanabilmesi iki koşula bağlıdır:

- 1- Eşitlik 2.3' e göre uyarılmış enerjiye sahip olabilen bir molekül kromoforik gruplara sahip olmalıdır.

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (2.3)$$

E_n : Uyarılmış hal enerjisi

E_0 : Temel hal enerjisi

- 2- İki enerji seviyesi arasındaki geçiş, molekülün yük dağılımında bir değişikliğe neden olmalıdır (örneğin, dipol momentinde) (Schnabel, 2007).

Elektromanyetik spektrumun bir parçası olan ultraviyole ışığın dalgaboyu, 40 – 400 nm aralığındadır. Aşağıda belirtilen dört bölgeye bölünmüştür (Drobny, 2003):

Vakum UV: 40–200 nm

UV C: 200–280 nm

UV B: 280–315 nm

UV A: 315–400 nm

Vakum UV, ampullerin dış zarf malzemesi olarak kullanılan kuvartz tarafından güçlü bir şekilde emilir. Hem bu nedenle, hem de nüfuz etme derinliğinin az olması dolayısıyla vakum ultraviyole alışılagelmiş ışıkla kürleştirme işlemi için uygun değildir.

Elektromanyetik radyasyon fonksiyonel monomer, oligomer ve polimerleri içeren birçok işlemde enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Bu proseslerde esas olarak yeni kimyasal bağların oluşmasını etkilemek için değerlendirilirler. Polimerik sistemlerde kullanılan ışık, bazı özel durumlarda gözle görünür aralıkta 750 nm' ye varan dalga boylarını içerse de, ultraviyole spektral aralığı 200 nm' den 400 nm' ye uzanan dalga boylarına sahiptir. Radyasyon enerjisi, artan frekans (veya azalan dalgaboyu) ile arttığı için, kısa dalgalar büyük miktarda enerji

içerir. Bu enerji, ışığa duyarlı sistemlerde bazı kimyasal reaksiyonlara yol açarlar ve absorbe edilen enerji daha sonra polimerizasyon veya çapraz bağlama reaksiyonları başlatabilen türler oluşturur.

Gelen ışığın dalgaboyundaki bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir (Davidson, 1999).

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalgaboylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalgaboyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir (Dietliker, 1991).

Bunun için bir tüp içinde bulunan maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalgaboyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

Işığın absorpsiyonu formülasyonlar tarafından genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Eğer, formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcıyla aynı dalgaboyunda ışığı absorplıyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer bileşenler arasında bir yarışma oluşur ve başlatıcı radikallerin etkinliği azalır. Bu yüzden, kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması çok önemlidir (Dietliker, 1991).

Işık kuvantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “*kuvantum verimi*” olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (Eşitlik 2.4).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.4)$$

Kuvantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir. Bu değer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek, 1996).

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1$ ' dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı 1' e eşittir (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976).

2.3 Beer - Lambert Yasası

Deneysel olarak ışığın absorplanması, örnek üzerine gelen ışığın 1 cm' lik bir örnek içerisinde geçerken ışık şiddetinde meydana gelen değişimin ölçülmesiyle dalgaboyu λ ' nın veya dalgasayısı $\nu = \lambda^{-1}$ ' in bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

c konsantrasyonundaki homojen çözeltiler için Beer-Lambert kanunu olarak adlandırılan eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\log (I_0/I_t) = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.5)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

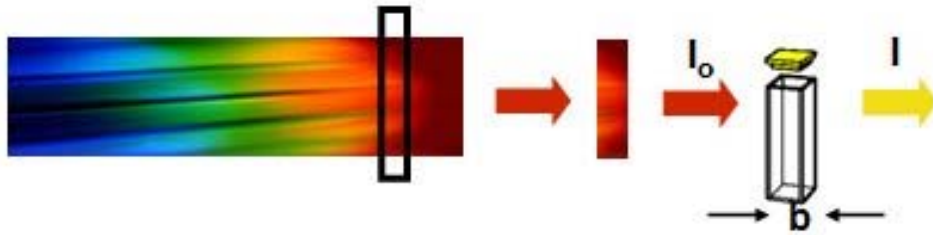
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$ = Molar konsantrasyon (mol.L^{-1})

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı)

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I_t), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Molar absorptivite katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar

absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalgaboyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir (Pappas, 1987).

2.4 Moleküler Orbital Modeli

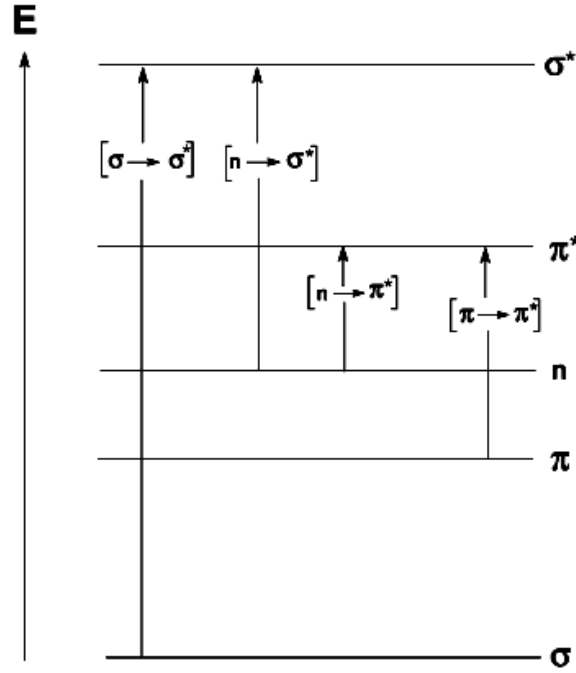
Bir molekülün elektronik yapısındaki değişiklikler, moleküler orbital modeli (MO) (Barrow, 1962; Becker, 1983) yardımıyla göz önünde canlandırılabilir. Moleküler orbitallerin, bir molekülde birbirine bağlanmış atomların valans kabuğu orbitallerinin doğrusal birleşimiyle meydana geldiği düşünülmektedir. İki komşu bitişik atomun orbitallerinin birleşimi sonucunda iki moleküler orbital oluşur. Bu orbitallerden birinin enerjisi birleşmeden önceki enerjisinden daha düşük, diğerkinin ise daha yüksektir. Daha düşük enerjiye sahip ve bağ orbitali olarak ifade edilen orbitalde anti-paralel spinli iki elektron bulunur. Yüksek enerjiye sahip moleküler orbitale anti bağ veya bağa karşı orbital adı verilir. Temel halde boş olan bu orbitalde, molekülün elektronik olarak uyarılması durumunda bir elektron bulunabilir.

Moleküler orbitallerin birçok çeşitleri vardır: Bağ yapan σ ve π orbitalleri, bağ yapmayan n orbitalleri ve anti bağ veya bağa karşı σ^* ve π^* orbitalleri.

σ ve σ^* orbitalleri, çekirdekler arası eksene göre tamamen simetriklerdir. Oysa π ve π^* orbitalleri çekirdekler arası eksenini de içeren bir düzleme göre antisimetriklerdir. Oksijen, nitrojen ve fosfor gibi hetero atomlarda bulunan n orbitalleri bağ yapmayan olarak nitelendirilirler ve hemen hemen izole bir atomun durumundaki enerjiye sahiptirler (Schnabel, 2007).

Basit bir MO modeli birtakım varsayımlara dayanır. Örneğin σ ve π orbitallerinin birbirleri ile etkileşime girmedikleri farzedilir. Ayrıca, moleküller, her biri sadece 2 çekirdek içeren lokalize orbitallerle tanımlanırlar. İki'den fazla çekirdeğe sahip delokalize orbitallerin sadece konjuge sistemlerdeki π bağı durumlarında var olduğu düşünülmektedir.

Temel haldeki bir molekül bir fotonu absorbe ettiği zaman σ , π veya n orbitalinde bulunan bir elektron daha yüksek enerjiye sahip σ^* veya π^* orbitallerine yükselir. Esas itibarıyla $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri mümkündür.



Şekil 2.4 Moleküler orbitaller ve olası elektronik geçişler

Şekil 2.4’ de de görüldüğü üzere, orbitallerin enerjileri $\sigma < \pi < n < \sigma^* < \pi^*$ sırasıyla artmaktadır (Schnabel, 2007).

Molekül bir foton absorbe ettiği zaman aşırı bir enerji kazanır, temel halde enerji bakımından kararsız hale gelir ve uyarılmış hale geçer. Elektronik olarak uyarılmış halin oluşması için molekül, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbitalin (LUMO) farkına eşit enerjili fotonu absorbe etmelidir.

$$h\nu = \Delta E = E_{(LUMO)} - E_{(HOMO)} \quad (2.6)$$

Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi, iki halin kuvantum sayıları sıfır olan titreşimsel seviyeleri arasındaki enerji farkı olarak tanımlanabilir. Birçok molekül için bu enerji, çok uzun dalgaboyundaki ışığın absorpsiyonunun temel haldeki molekülün titreşim ve dönme uyarılmasına neden olmasından dolayı elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölgesindeki (200-700 nm) radyasyona benzer.

Elverişli ve uygulanabilir şartlarda ($\lambda > 200\text{nm}$), foton absorpsiyonu σ elektronları yerine n veya π elektronlarının geçişini başlatır.

2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

Bir molekül bir foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve çevresindekilerle termal dengede olmadığından dolayı kısa ömre sahiptir.

Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler

<u>Fotofiziksel işlemler</u>	<u>Fotokimyasal işlemler</u>
Termal enerjiye dönüşüm	Serbest radikal oluşumu
Haller arasında dönüşüm	Halka kapanması
Enerji transferi	Molekül içi düzenleme
Işımalı dağılım	Eliminasyon

Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman çizelge 2.1’ de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

2.6 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu

Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile atom / molekülün temel enerji düzeyi veya temel hali oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom / molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış bir atom / molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak “*lüminesans*” denir.

Lüminesans, elektronik olarak uyarılmış türlerden ultraviyole, görünür ve infrared fotonların yayılmasıdır. Latince *lumen* = ışık’ tan gelen ışıldama kelimesi, ilk olarak fizikçi ve fen

tarihçisi Eilhart Wiedemann tarafından 1888 yılında *luminescenz* adıyla tanıtılmış ve akkor ışımının tersine, sadece ısıdaki değişim koşuluna bağlı olmayan tüm ışık olaylarını tanımlamıştır. Işıldama soğuk ışık, akkor ışıma ise sıcak ışıktır.

Floresans ve fosforesans, lüminesansın özel durumlarıdır. Uyarılma şekli foton absorpsiyonudur ki, bu da soğuran türü elektronik olarak uyarılmış hale getirir. Atomların düşük enerji seviyesine taşınmasına eşlik eden foton emisyonları da fotolüminesans olarak adlandırılır. Fotolüminesans, ışığın madde ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan, olası fiziksel etkilerden biridir.

2.6.1 Floresans ve Fosforesansın Kısa Tarihçesi

*La lumière (. . .) donne la
couleur et l'éclat à toutes
les productions de la
nature et de l'art; elle
multiplie l'univers en le
peignant dans les yeux de
tout ce qui respire.*

Abbé Nollet, 1783

*Işık (...) Sanatın
ve doğanın
tüm ürünlerine
renk ve parlaklık verir.
Nefes alan her şeyin
gözlerinde evreni
işleyerek çoğaltır.*

Abbé Nollet, 1783

Fosforesans terimi, Yunanca' dan gelir: $\Phi\omega\varsigma$ = ışık (iyelik hali: $\Phi\theta\tau\theta\varsigma \rightarrow$ foton) ve $\Phi\theta\rho\epsilon\iota\nu$ = taşımak. Bundan dolayı *fosfor* “ışık taşıyan” demektir. Fosfor terimi Orta Çağlardan beri ışığa maruz kaldıktan sonra karanlıkta parıldayan maddelere verilmiştir. Uzun zaman önce bulunan ve en meşhur olanı, hobisi simya olan ayakkabı tamircisi Vincenzo Cascariolo tarafından 1602 yılında Bolonya' da keşfedilen Bolonya fosforu' dur. Cascariolo bir gün Monte Paterno bölgesinde yürüyüşe çıkmış ve birtakım garip, ağır taşlar toplamıştır. Önce kömürle kavurduğu, yaktığı bu taşların, ışığa maruz kaldıktan sonra karanlıkta parıldadıklarını fark etmiştir. Daha sonra taşların baryum sülfat içerdikleri ve kömürle indirgenmeleri üzerine fosforesan bir bileşik olan sülfid oluşturdıkları belirlenmiştir. Daha sonra aynı isim *fosfor*, 1677' de Brandt tarafından yalıtılan elemente de kimyasal olarak çok farklı olmasına rağmen havaya çıkarıldığında yanmasından, karanlıkta parıldamasından ve buharlar yaymasından dolayı verilmiştir (Valeur, 2001).

Fosforesansın aksine floresans teriminin etimolojisi, hiç de belirgin değildir. Floresans terimi 19. yüzyılın ortasında, bir fizikçi ve Cambridge Üniversitesinde matematik profesörü olan Sir George Gabriel Stokes tarafından tanıtılmıştır. Stokes' un bu terimi neden türettiğini

açıklamadan önce, floresansın bildirilen ilk gözleminin bir İspanyol fizikçi olan Nicolas Monardes tarafından 1565 yılında yapıldığını hatırlamak gerekir. Monardes, Lignum Nephriticum isimli tahtanın infüzyonu (üzerine kaynar su dökülmesi) sonucunda çıkan harika mavi rengi betimlemiştir. Bu tahta daha sonra Boyle, Newton ve diğerleri tarafından da incelenmiş ancak fenomen anlaşılmamıştır.

1833 yılında David Brewster isimli bir rahip, yaprakların alkollü ekstresinin (klorofil) içinden geçen beyaz bir ışık demetinin, yandan bakıldığında kırmızı görüldüğünü bildirmiş ve fluorspat kristallerinden geçen ışık demetinden gelen mavi ışıkla olan benzerliğini belirtmiştir. 1845 yılında, ünlü astronom John Herschel, kinin sulfat ve Lignum Nephriticum çözeltilerinin yüzeyindeki mavi rengi, renksiz olan homojen bir sıvı tarafından ortaya konulan yüzeysel renk durumu olarak kabul etmiştir. Bu olguya da, Yunanca $\epsilon\pi\iota\pi\omicron\lambda\eta$ = yüzey kelimesinden *epipolik dağılım* adını vermiştir. Herschel’ in incelediği çözeltiler çok derişik olduğu için, düşen ışığın büyük bir bölümü absorbe edilmiş ve tüm mavi renk sadece yüzeydeymiş gibi görünmüştür. Herschel, epipolik dağılımın, spektrumun kırmızı değil, mavi ucuyla aydınlatılmasıyla gözlenebileceğini göstermek için prizma kullanmıştır. Prizmayla yapılan kabataslak spektral analizde mavi, yeşil ve küçük bir miktar da sarı ışık ortaya çıkarmıştır. Ancak Herschel, yüzeysel ışığın, prizmaya düşen ışıktan daha uzun bir dalgaboyuna sahip olduğunu fark edememiştir (Valeur, 2001).

Bu olgu 1852 yılında “ışığın kırılabilirliği üzerine” başlıklı ünlü makaleyi yayınlayan Stokes tarafından tekrar araştırılmıştır. Stokes bu olgunun ışığın absorpsiyonunu takip eden ışığın emisyonu olduğunu göstermiştir. Stokes’ un deneylerinden biri anlatılmaya değer, çünkü olağanüstüdür ve basitliği dikkat çekicidir. Stokes solar spektrumu bir prizma yardımıyla oluşturmuştur. Kinin sulfat çözeltisiyle dolu bir tüpü, spektrumun görünür bölgesinden geçirince hiçbirşey olmamış, çözelti şeffaf kalmıştır. Ancak spektrumun mor kısmının ötesinde, ultraviyole ışınlarına karşılık gelen görünür olmayan bölgesinde, çözelti mavi bir ışıkla parlamıştır. Stokes şöyle yazmıştır: “Tüpü görünür olmayan ışınlara tutunca birdenbire ışık saçması acayip ve görülmemiş bir olaydı”. Bu deney ışığın emisyonunun, ışığın absorpsiyonunu takip ettiği savına çok güçlü ve inandırıcı bir kanıt sağlamıştır. Stokes yayılan ışığın, cismin üzerine düşen ışıktan daha uzun bir dalgaboyuna sahip olduğunu da ifade etmiştir. Bu da daha sonra *Stokes Kanunu* adını almıştır.

Stokes’ un yazısı Fransız fizikçi Edmond Becquerel’ i bu tür bir deney için “öncelikli talep” e

yönlendirmiştir. Becquerel, 1842 yılında dikkat çeken bir makale yayınlamış ve bu makalede, spektrumun mor kısmının ötesinde güneş ışığına maruz kaldığı zaman kağıt üzerinde tortulaşan kalsiyum sülfite yaydığı ışığı tanımlamıştır. Stokes yayılan ışığın, cismin üzerine düşen ışıktan daha uzun bir dalgalı boyuna sahip olduğunu ifade eden ilk kişidir (Valeur, 2001).

İlk yazısında Stokes gözlemlenen olguyu *dispersiv yansıma* olarak tanımlamış ancak bir dip notta “Bu terimden hoşlanmadığımı itiraf etmeliyim. Neredeyse bir söz icat edip, hadiseyi fluorspar (fluorit)’ den gelen *fluoresans* diye adlandıracağım” demiştir. Fluorit veya fluorspath (kalsiyum fluorit içeren mineraller) yukarıda anlatılan özellikleri sergilerler. İkinci yazısında Stokes *fluoresans* kelimesinin kullanımını çözmüştür.

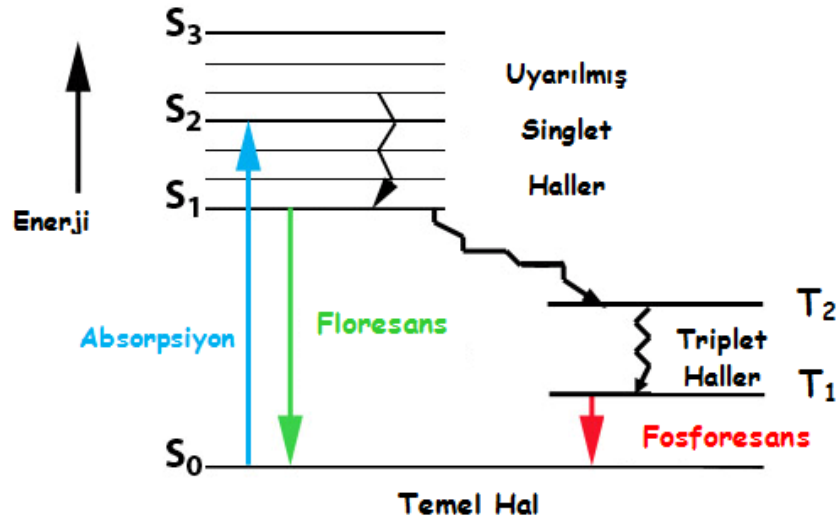
Yukarıda söz edilen Stokes ve Becquerel deneylerinin arasındaki fark, kalsiyum sülfite fosforesans iken kinin sülfat floresansdır ve her iki tür de fotoluminesansla ilgilidir. On dokuzuncu yüzyılda, fosforesans ile floresansın birbirlerinden ayırt edilişi, deneysel temele dayanıyordu: Floresans, uyarılmanın bitmesi ile aynı anda kaybolan bir ışık emisyonu olarak kabul ediliyordu. Oysa ki fosforesansda yayılan ışık, uyarılma sona erdikten sonra da devam ediyordu. Bugün, her iki durumda da emisyonun, uyarılmadan daha uzun sürdüğünü ve sadece emisyonun devam süresine dayanan bir ayırımın sağlıklı olamayacağını, çünkü uzun yaşam süreli floresanslar (uranil tuzları) olduğu gibi, kısa yaşam süreli fosforesansların (çinko sülfite mor ışıması) var olduğunu biliyoruz. Floresans ile fosforesans arasındaki ilk teorik ayırım Francis Perrin tarafından yapılmıştır: Eğer moleküller, absorpsiyon ve emisyon arasında, kararlı veya kararsız ara durumdan geçiyorlarsa ve ortamdan bir miktar enerji almadan emisyon hallerine ulaşamıyorlarsa, fosforesans vardır. Daha ileri çalışmalar, floresans, gecikmiş floresans ve fosforesans arasındaki farkı açıklığa kavuşturmuştur (Valeur, 2001).

2.6.2 Elektronik Haller Arasında Işımalı ve Işımasız Geçişler

Moleküllerin foton ile uyarılmaları aynı zamanda çekirdeğin de titreşimini kapsar. Bu olgu Jablonski diyagramı yardımıyla göz önünde canlandırılabilir (Şekil 2.5): Foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, geciktirilmiş floresans ve triplet – triplet geçişler (Schnabel, 2002).

Diyagram molekülün çeşitli enerji seviyelerini gösterir. Ayrıca uyarılmış hallerin oluşum ve

deaktivasyonlarına yönelik geçişleri de belirtir. Burada fotonun absorpsiyonu elektronların temel halden S_0 , uyarılmış hallere S_1 , S_2 vb. geçmelerine yol açar.



Şekil 2.5 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı)

Singlet elektronik haller S_0 (temel elektronik hal) S_1 , S_2 ve triplet haller T_1 , T_2 şeklinde gösterilir. Titreşimsel seviyeler elektronik hallerle bağlantılıdır. Absorpsiyon diğer proseslerle göre çok hızlıdır ($\approx 10^{-15}$ saniye) ki, böylece Franck-Condon ilkesine göre beraberinde çekirdek yer değiştirmesi olmaz. Absorpsiyona karşılık gelen dikey oklar, en düşük (0) titreşimsel enerji seviyesi S_0' dan başlar, moleküllerin çoğu, oda sıcaklığında bu seviyededir. Foton absorpsiyonu bir molekülü titreşimsel seviyelerden S_1 , S_2 birine getirebilir (Valeur, 2001).

UV ışığı için tipik kromoforik gruplar $C = O$, $ROOH$ ve aromatik gruplardır. Bunlar monomer, oligomer ve polimerlerin absorpsiyonlarını UV ışık aralığına genişletirler. Fotokimyasal reaksiyonlarla yarışan çeşitli intramoleküler işlemler vardır; bir fotonun floresans, fosforesans olarak yeniden emisyonu, temel hale radyasyonsuz bozunma ve bir uyarılmış halden diğerine geçiş gibi (Drobny, 2003).

Hemen hemen tüm organik bileşiklerin temel hallerinde elektron spinleri çiftlidir. Bir foton absorpsiyonu, elektroni singlet hal S_0' dan daha yüksek enerjili singlet hallere S_1 , S_2 S_n yükseltir. Singletler temel halin üzerinde, artan enerji seviyesine göre numaralanmışlardır. Elektronik olarak uyarılmış bir molekölün spin durumunda oluşacak bir değişiklik, sistemler

arası geçiş olarak adlandırılır ve iki eşleşmemiş spinli triplet türler $T_1, T_2 \dots T_n$ oluşur. Triplet hal, her zaman karşılık gelen singlet halden daha düşük enerjiye sahiptir. Singlet haller ışık yayıp, temel hale dönebilirler.

Basit olarak ifade edilirse:

- Bir fotonun bir kromofor tarafından absorpsiyonu, uyarılmış singlet hale geçişe yol açar.
- Genellikle uyarılmış moleküllerin absorbe edilen enerjiyi yaymak için iki olasılıkları vardır: Enerjiyi floresansla yayarak temel hale dönebilir veya uyarılmış triplet hale geçebilirler.

Triplet haldeki moleküller biradikallerdir, eğer enerji, bağı koparmaya yetecek kadar yüksekse, serbest radikaller oluştururlar. Serbest radikaller de sonradan polimerizasyon ve / veya çapraz bağlama reaksiyonlarını başlatırlar. Şekil 2.5' de gösterilen, değişik elektronik haller için bir enerji şeması olan belli başlı temel hale bozunma işlemleri şunlardır (Schnabel, 2002):

• *Işımalı işlemler:*

Absorpsiyon: $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$

Floresans : $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$

Fosforesans : $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$

Burada; h: Planck sabiti ; ν, ν', ν'' : Absorbe edilen veya yayılan ışığın frekanslarıdır.

• *Işımasız işlemler::*

İç dönüşüm : $S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$

Sistemler arası geçiş: $T_1 \rightarrow S_0$ veya $S_1 \rightarrow T_1$

2.6.2.1 İç Dönüşüm

İç dönüşüm, aynı spin çokluğundaki iki elektronik hal arasındaki ışımasız geçiştir. Çözeltide bu prosesi, en son elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesine doğru titreşimsel gevşeme takip eder. Fazla titreşimsel enerji, uyarılmış molekülün çevresindeki çözücü molekülleri ile

çarpışması sırasında çözücüye transfer edilebilir (Valeur, 2001).

Bir molekül birinci elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa, titreşimsel gevşeme (ve singlet uyarılmış hal S_1' den yüksekse iç dönüşüm) uyarılmış molekülüleri, S_1 singlet halin 0 titreşimsel seviyesine doğru $10^{-13} - 10^{-11}$ saniyelik bir zaman ölçeğiyle yönlendirir.

S_1' den S_0' a iç dönüşüm mümkündür, ancak S_1 ile S_0 arasındaki daha büyük enerji aralığından dolayı S_2' den S_1' e olan dönüşümden daha az elverişlidir. Bu nedenle S_1' den S_0' a iç dönüşüm fotonların emisyonu (floresans) ve foton emisyonlarının (fosforesans) gözlenebileceği triplet hale sistemler arası geçişle rekabet edebilir (Valeur, 2001).

2.6.2.2 Floresans

$S_1 \rightarrow S_0$ gevşemesine eşlik eden foton emisyonu *floresans* olarak adlandırılır. Birkaç istisna dışında, floresans emisyon S_1' den ortaya çıkar, bundan dolayı karakteristikleri (polarizasyon dışında) uyarılma temel halde sadece bir türün olması kaydıyla dalgaboyuna bağlı değildir.

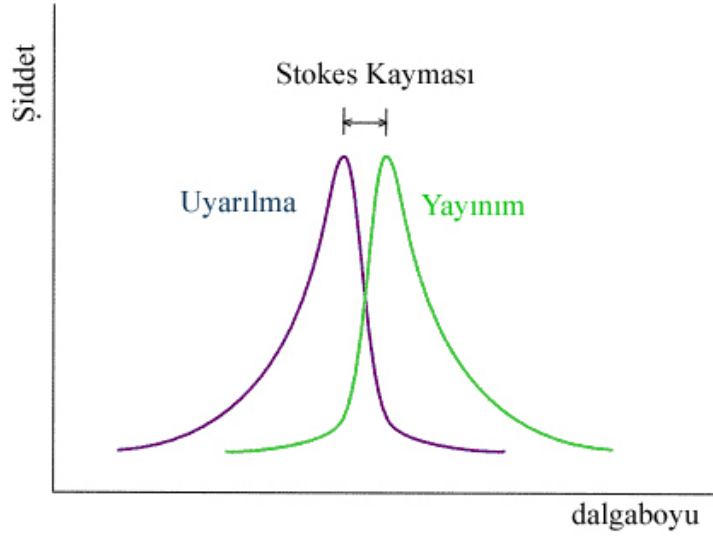
0 – 0 geçişi genellikle absorpsiyon ve floresans için aynıdır. Bununla birlikte, floresans spektrumu, absorpsiyon spektrumundan daha yüksek dalgaboylarında konumlanmıştır. Çünkü titreşimsel gevşeme nedeniyle, uyarılmış halde enerji kaybı oluşur. Stokes kuralına göre, floresans emisyonun dalgaboyu, her zaman absorpsiyon dalgaboyundan daha yüksek olmalıdır. Ancak çoğu durumda, absorpsiyon spektrumu kısmen floresans spektrumu ile örtüşür, yani küçük bir parça ışık absorbe edilen ışıktan daha kısa dalga boylarında yayılır. Böyle bir gözlem ilk bakışta enerji korunumuyla çelişir gibi görünebilir. Ancak bu enerji kusuru olarak karşılanabilir. Çünkü oda sıcaklığında, moleküllerin sadece çok küçük bir bölümü gerek temel, gerekse uyarılmış halde 0' dan yüksek bir titreşimsel seviyede bulunur. Stokes kanunundan bu sapma düşük ısıda kaybolacaktır (Valeur, 2001).

Genellikle titreşim seviyeleri arasındaki farklar, temel ve uyarılmış hallerde benzerdir, öyle ki floresans spektrumu çoğu kez ilk absorpsiyon bandına benzer (ayna görüntüsü kuralı). Birinci absorpsiyon bandının maksimumu ile floresansın maksimumu arasındaki boşluk, (dalga sayısı ile ifade edilen) *Stokes kayması* olarak adlandırılır (Şekil 2.6).

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f \quad (2.7)$$

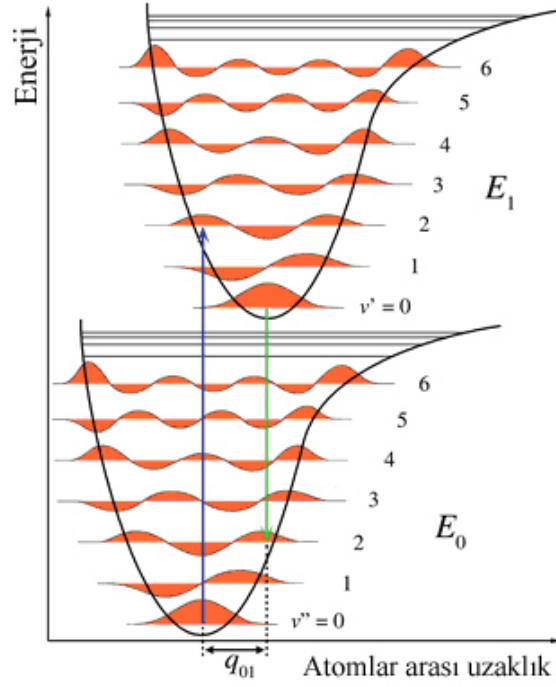
Bu önemli parametre, uyarılmış haller hakkında bilgi sağlar. Örneğin, floresans molekülün

dipol momenti, uyarılmış halde, temel haldekinden daha fazlaysa, Stokes kayması çözücü polaritesiyle birlikte artar. Stokes kayması büyükse, floresans türlerin saptanması daha kolaydır.



Şekil 2.6 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorpsiyon spektrumu.

Bu spektrumların genelde simetrik olan yapıları, aynı geçişlerin hem yayılım (emisyon) hem absorpsiyonda görülmesinden ve S_0 ile S_1 vibrasyonel enerji seviyelerinin arasındaki benzerliklerden kaynaklanır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri S_0 ve S_1 ' in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir; yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan ya da minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorpsiyonda en büyükse, emisyonda da ona karşılık gelen geçiş en muhtemel geçiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Franck – Condon geçişi.

Dikkat edilmelidir ki, bir fotonun emisyonu, bir fotonun absorpsiyonu hızındadır. ($\approx 10^{-15}$ saniye). Ancak uyarılmış moleküller, foton yaymadan veya başka bir uyarılmış halden kurtulma işlemlerine girmeden (iç dönüşüm, sistemler arası geçiş) belli bir süre (molekülün ve ortamın türüne bağlı olarak on pikosaniyelerden birkaç yüz nanosaniyelere) S_1 halinde kalırlar. Bir grup molekülün kısa bir ışık darbesiye uyarılmasından sonra, floresans şiddeti, eksponansiyel olarak S_1 uyarılmış haldeki moleküllerin ortalama yaşam sürelerini yansıtan karakteristik bir zamanla azalır. Böyle bir şiddet azalması, yine üstel olan radyoaktif süre denilen ve radyo elementin parçalanmadan önceki ortalama ömrünü yansıtan karakteristik zamanlı radyoaktif bozunum ile karşılaştırılabilir (Valeur, 2001).

2.6.2.3 Sistemler Arası Geçiş (ISC)

Olabilir üçüncü uyarılmış halden kurtulma işlemi, S_1 ' den T_1 triplet hale doğru sistemler arası geçiştir.

Sistemler arası geçiş, değişik çokluklardaki elektronik hallere ait, iki izoenerjik titreşim seviyeleri arasındaki ışımasız geçiştir. Örneğin, S_1 halinin 0 titreşimsel seviyesindeki uyarılmış bir molekül, T_n triplet halin izoenerjik titreşimsel seviyesine ilerleyebilir, sonra

titreşimsel gevşeme onu T_1 ' in en düşük titreşimsel seviyesine getirir. Sistemler arası geçiş, S_1 ' den diğer uyarılmış halden kurtulma yollarıyla yarışacak kadar hızlı ($10^{-7} - 10^{-9}$) olabilir. Değişik çokluklardaki haller arasında geçiş prensip olarak yasaktır ama spin-yörünge eşlemesi bunu mümkün kılacak kadar büyük olabilir. Sistemler arası geçişin olasılığı, dahil edilen singlet ve triplet hallere dayanır. Eğer geçiş $S_0 \rightarrow S_1$, $n \rightarrow \pi^*$ türündense, sistemler arası geçiş etkin ve verimlidir. Ağır atomların bulunması (örneğin Br, Pb) spin-yörünge eşlemesini artırır ve böylece sistemler arası geçişi destekler (Valeur, 2001).

2.6.2.4 Fosforesansa Karşı Işımasız Uyarılmış Halden Kurtulma

Oda sıcaklığındaki bir çözeltide triplet hal T_1 ' den ışımasız olarak uyarılmış halden kurtulma, fosforesans diye adlandırılan ışımalı olarak uyarılmış halden kurtulmaya göre daha baskındır. Aslınsa, $T_1 \rightarrow S_0$ yasaktır (spin-yörünge eşlemesi nedeniyle gözlemlenebilir) ve ışımsal hız sabiti de çok düşüktür. Böyle yavaş bir proses sırasında, çözücü molekülleri ile sayısız çarpışmalar, sistemler arası geçişi ve S_0 ' da titreşimsel gevşemeyi destekler.

Aksine, düşük ısılarda ve / veya esnek olmayan ortamlarda fosforesans gözlemlenebilir. Bu şartlar altında triplet halin yaşam süresi, saniyeler hatta dakikalara varan bir zaman çizelgesinde fosforesans gözlemleyecek kadar uzun olabilir.

Fosforesans spektrumu, floresans spektrumunkinden daha yüksek dalga boylarında konumlanmıştır, çünkü T_1 triplet halinin en düşük titreşimsel seviyesinin enerjisi, S_1 singlet halininden daha düşüktür (Valeur, 2001).

2.6.2.5 Geciktirilmiş Floresans

Isıyla aktifleşmiş geciktirilmiş floresans: Eğer S_1 ile T_1 arasındaki enerji farkı küçük ve T_1 ' in yaşam süresi yeterince uzunsa, sistemler arası geçişin tersi $T_1 \rightarrow S_1$ meydana gelebilir. Bu normal floresans gibi aynı spektral dağılıma sahip bir emisyondur. Ancak bozunum zaman sabiti daha uzundur çünkü moleküller S_1 ' den yayılmadan triplet halde kalırlar. Bu floresans emisyon, termal yolla aktifleşmiştir, sonuç olarak etkinliği artan ısıyla birlikte artar. İlk defa eozinle görüldüğü için aynı zamanda E-tipi geciktirilmiş floresans da denir. S_1 ile T_1 arasındaki büyük enerji farkından dolayı normal olarak aromatik hidrokarbonlarda oluşmaz. Geciktirilmiş floresans fullerenlerde etkili ve verimlidir (Valeur, 2001).

Triplet - triplet yok etme: Derişik çözeltelerde, T_1 halindeki iki molekül arasındaki çarpışma,

bunlardan birinin S₁ haline geri dönmesine yetecek enerjiyi sağlayabilir. Bu tür triplet-triplet yok etme geciktirilmiş floresans emisyonuna yol açar (aynı zamanda P-tipi geciktirilmiş floresans da denir, çünkü ilk kez pirenle görülmüştür). Geciktirilmiş floresans prosesin bozunum zaman sabiti, seyreltik çözeltideki triplet halin yaşam süresinin yarısıdır ve şiddetinin uyarılma ışık şiddetiyle kuadratik bağımlılığı vardır (Valeur, 2001).

2.6.2.6 Triplet- Triplet Geçişler

Molekül bir kere uyarılır ve T₁ triplet hale geçerse, başka bir dalgaboyunda bir başka foton daha absorbe edebilir çünkü triplet – triplet geçişler spin serbest geçişlerdir. Bu tarz geçişler triplet haldeki molekül sayılarının yeterice büyük olması durumunda gözlemlenebilirler ve bu da şiddetli bir ışık darbesiyle aydınlatılma sonucunda elde edilebilir (Valeur, 2001).

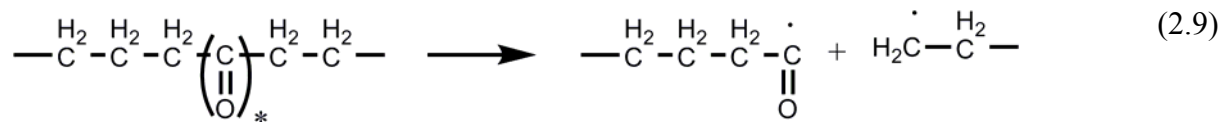
2.6.2.7 Kimyasal Tepkimelerle Deaktivasyon

Yoğunlaştırılmış ortamda oluşan triplet uyarılmış moleküller, bimoleküler reaksiyonlara girme eğilimindedirler, çünkü uzun yaşam süreleri reaksiyondaki diğer moleküller ile arasında çok sayıda karşılaşmaya olanak tanır.

Triplet uyarılmış karbonil gruplarının hidrojen abstraksiyonu reaksiyonu (Eşitlik 2.8) tipik bir örnektir.



Singlet uyarılmış moleküller genellikle kısa ömürlüdür ve bu nedenle bimoleküler reaksiyonlara girme olasılıkları düşüktür. Bununla birlikte çoğu durumlarda bağ kopması fiziksel monomoleküler deaktivasyon yolları ile rekabet eder. Örneğin polietilen zincirinde bulunun singlet uyarılmış karbonil grupları, sonucunda bir serbest radikal çifti oluşturan Norrish Tip I reaksiyonuna girebilirler.

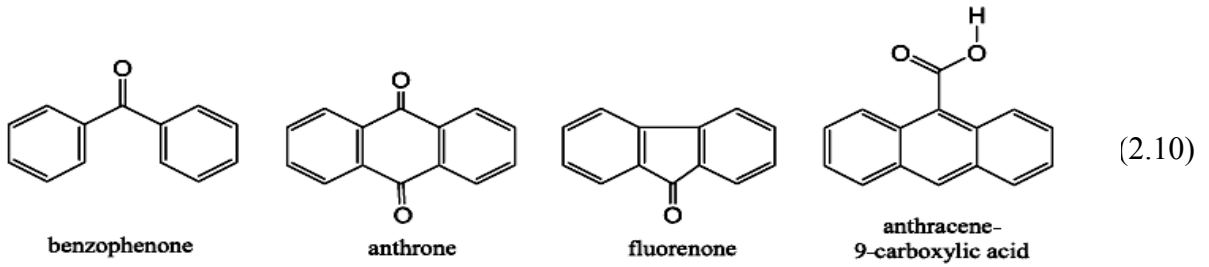


2.6.2.8 Moleküler Yapının Floresans Üzerindeki Etkisi

Elektron çekici süstitüentler: karbonil ve nitro bileşikler

Dioksijenin floresans ve fosforesansı söndürdüğü bilinmektedir, ancak kuvantum verimleri ve yaşam süreleri üzerindeki etkileri bileşiğin tabiatına ve ortama bağlıdır. Oksijen ile sönmelenme bir çarpışma prosesidir ve bu nedenle difüzyon kontrollüdür. Sonuç olarak naftalen, piren gibi uzun yaşam süreli bileşikler, oksijenin varlığına özellikle duyarlıdır. Ayrıca, oksijen ile sönmelenme, yüksek viskoziteli ortamlarda daha az etkindir.

Aromatik karbonil gruplarının floresans özellikleri karmaşık ve çoğu kez tahmini zordur. Birçok aromatik aldehit ve ketonların (benzofenon, antron, 1- ve 2- naftaldehitler) $n - \pi^*$ uyarılmış halleri düşük seviyededir, bu nedenle düşük floresans kuvantum verimleri sergilerler. Baskın olan uyarılmış halden kurtulma yolu, sistemler arası geçiştir.



Bazı aromatik karbonil bileşiklerinin $\pi - \pi^*$ uyarılmış halleri düşük seviyededir, bu nedenle makul kuvantum verimlerine sahiptirler (etanol içerisinde 77 K' de florenonun floresans kuvantum verimi 0,12 iken oda sıcaklığında 0,01' dir). Bununla birlikte eğer $n - \pi^*$ hali, biraz daha yüksek enerji seviyesindeyse, floresans kuvantum verimi çözücünün polaritesine bağlıdır. Aslında bazı çözücülerde, $n - \pi^*$ halinin enerjisi $\pi - \pi^*$ halinin enerjisinden daha düşüktür. Çözeltinin polarite ve hidrojen bağ gücü artarsa, $n - \pi^*$ hali daha yüksek enerjiye, buna karşılık $\pi - \pi^*$ hali daha düşük enerjiye kayar. Bu nedenle, polar çözücülerde şiddetli ve yoğun, apolar çözücülerde zayıf floresans gözlemlenebilir.

Bir aromatik molekülde süstitüent olarak karboksilik grup bulunuyorsa, üç boyutlu yapı değişikliğinden kaynaklanan fotofiziksel etkiler gözlemlenebilir. Örneğin, antrasen-9-

karboksilik asit, absorpsiyon spektrumu ve eşlenik bazın hem absorpsiyon, hem de floresans spektrumlarının aksine, belirgin titreşimsel bağlardan yoksun geniş bir floresans spektrumu sergiler. Asidik ve bazik hallerin floresans spektrumları arasındaki bu fark, karboksilat grubun $-\text{COO}^-$ üç boyutlu yapısıyla açıklanabilir. Bu yapı halkaya neredeyse diktir, böylelikle antrasen halkasının π sistemi sadece biraz bozulmuştur. Karboksilik grup $-\text{COOH}$ ise, halkanın eşdüzlemliliğine yakın bir pozisyonda olabilir. Sonucunda meydana gelen tepkileşim, $\pi - \pi^*$ geçişe, molekül içi yük transferi karakteri yükler. Yük transferi floresans bantları çoğu zaman geniş ve yapısızdır. Ancak, asidik halin absorpsiyon spektrumu titreşimsel bantlar sergilediği için, $-\text{COOH}$ ' ın rotasyonunun fotouyarılmış olması muhtemeldir.

2.7 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi

2.7.1 Monomerle Sönümlenme

Monomer, başlatıcının triplet uyarılmış hali ve başlatıcı radikali ile etkileşime girerek ilk monomer radikalini oluşturur. Bimoleküler sönümlenme hız sabitleri k_q klasik Stern-Volmer eğrilerinden elde edilen triplet hal ömrünün veya radikal ömrünün iki taraflı değerlerinden monomer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. k_q değerleri, monomer tarafından gerçekleştirilen triplet deaktivasyonu ve radikalın monomere olan reaktivitesinin etkinliği hakkında bilgi vermektedir (Fouassier, 1995).

Ketonlar ve doymamış bileşikler arasında bilinen pek çok etkileşim mevcuttur: 1,4-biradikallerinin oluşumu, H abstraksiyonu, enerji transferi ve yük transfer etkileşimleri. En önemli proses son prosestir. Bu prosesi takiben bir biradikal, bir ketil türü radikal ve bir oksetan oluşumu gerçekleşir veya başlangıç molekülü geri elektron transfer reaksiyonu ile tekrar oluşturulur. Genellikle karşılaşılan bir durum olan kimyasal sönümlenmenin gerçekleşmemesi durumunda (örneğin; fotoliz ürünlerinin önemli bir miktarının yokluğunda), triplet halin radikal türleri oluşmaksızın deaktivasyonuna sebep olan bir fiziksel sönümlenme işlemi açığa çıkar (bununla birlikte, MMA' nın polimerizasyonu bazı durumlarda benzofenon tek başına kullanıldığında etkilidir, ancak dönüşüm benzofenon-amin kullanılan durumdan daha düşük kalmaktadır). Elektronca zengin doymamış monomerler kullanıldığında, keton bir elektron alıcı olarak davranırken elektronca fakir monomerler kullanıldığında elektron verici olarak davranır.

2.7.2 Aminle Sönümlenme

Fotobaşlatılmış elektron transfer reaksiyonları fotokimyada yaygın bir şekilde kullanılıp çalışılmaktadır ve literatürde iyi bir şekilde yer almaktadır. Araştırmaların büyük bir kısmı keton ile amin arasındaki etkileşim mekanizmasına yoğunlaştırılmıştır; mekanizma ile ilgili bazı noktalar hala araştırılmaktadır. İlk model H transferinin, yük transfer kompleksi (CTC) vasıtasıyla iki basamakta gerçekleştiğini öne sürmektedir. Günümüzde ise ilk basamağın, bir kontak iyon çifti (CIP) ve çözücü tarafından ayrılmış bir iyon çiftinin (SSIP) (her iki çift de dengededir) oluşumuna sebep olan kısa ömürlü CTC' nin olduğu basamak olduğu düşünülmektedir. Orjinal olarak, polar çözücülerde ilk oluşturulan çiftin SSIP ve alkolde ilk oluşturulan çiftin CIP olduğu iddia edilmekteydi. Daha yenilenmiş bir işlem CIP' ye benzer bir ara ürünün oluşumuna dayalıydı: apolar çözücülerde ketil radikali üretilir; polar aprotik çözücülerde SSIP, CIP' den oluşturulur. Yeni bir araştırma üç farklı tipte radikal çiftinin oluştuğunu gösterdi. Geri elektron transferi ve/veya serbest iyon oluşumu SSIP çiftinden meydana gelmektedir; proton transferi CIP çiftinde gerçekleşmekte ancak ayrıca serbest iyonlardan da gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, yük transfer kompleksinin proton transferini etkili bir şekilde gerçekleştirme yeteneği çözücü veya monomer matrisi (hidrojen bağlanma karakteri, polarite), baziklik ve aminin kimyasal yapısı tarafından etkilenmektedir (Fouassier, 1995).

Elektron transfer hız sabiti k_e , lazer spektroskopisi kullanılarak kolaylıkla bulunmaktadır ve k_e aminin iyonizasyon potansiyeline bağlıdır. Triplet benzofenonun elektron vericiler vasıtasıyla sönümlenmesi hakkında elde edilen bilgilerden Rehm-Weller eşitliğinden iki denklem, bir tane alifatik vericiler ve bir tane aromatik vericiler için, çıkarılmaktadır. Daha kesin bir uygulama n' in doğasının veya elektronun çifte bağının (π) hesaba katılması gerektiğini doğrulamaktadır. Bu da en düşük iyonizasyon potansiyeline sahip bir elektron vericinin neden en iyi sönümleyici olmadığına sebepidir.

Diğer yandan, sonraki proton transfer basamağı hakkındaki bilgiler reaktivitelerin sınıflandırılmasından öte daha da yetersizdir.

Esas çalışmalar yapılmış olsa da radyasyonla sertleştirme için elverişli olan sistemler (benzofenon, tiyokzanton, benzil ve antrakınon) hakkında çok az şey bilinmektedir. UV-sertleştirme alanında tersiyer alifatik veya aromatik aminlerin diğerlerinden daha iyi olduğunu

bilmek gibi bazı kalitatif tanımlar ve trendlerle yetinmeyi bilmemiz gerekmektedir. Bazen, fotopolimerizasyon aktivitesi (verilen bir zamandaki % dönüşüm olarak tanımlanan) ve iyonizasyon potansiyeli arasında, 2-hidroksietil metakrilatın suda çözünebilen bir benzofenon varlığındaki polimerizasyonunda gösterildiği gibi, doğru bağıntılar bulunmaktadır: N-metildietanolamin (7,20 eV; % 2,3); tribütil amin (7,40 eV; % 2); trietilamin (7,85 eV; % 0,1); dietilamin (8,40 eV; % 0,03); ve disikloheksilamin (9,20 eV; % 0,01).

Ketonlar ve aminler arasındaki etkileşimin mekanizmasının hala kompleks olduğunu gösteren pek çok başka çalışma gerçekleştirilmiştir.

2.7.3 Sönümlenmenin Floresans ile İncelenmesi

Bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bu işlemler uyarılmış hal sürecinde oluşur; örneğin, çarpışmayla sönümlenme, enerji transferi, yük transfer reaksiyonları veya fotokimya ya da temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Sönümlenme olayının iki önemli sebebi, dinamik (çarpışma) ve statik (kompleks oluşumu) sönümlenmedir.

2.7.3.1 Dinamik Sönümlenme (Çarpışma)

Çarpışma ile sönümlenme uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur ve temel hale ışımasız geçişi sağlar.

Çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali, *Stern-Volmer* eşitliği ile verilir.

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.11)$$

K_{SV} = Stern-Volmer sönümlenme katsayısı ise aşağıdaki eşitlikten elde edilir:

$$K_{SV} = K_q \tau_0 \quad (2.12)$$

K_q = Bimoleküler sönümlenme hız sabiti

τ_0 : Sönümleyicinin yokluğunda uyarılmış hal ömrü

Saf çarpışmayla sönümlenme halinde, dinamik sönümleme de;

$$F_0 / F = \tau_0 / \tau \quad (2.13)$$

eşitliği ile verilir.

Bu durumda,

$$T_0 / \tau = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.14)$$

olur.

2.7.3.2 Statik Sönümlenme (Kompleks oluşumu)

Bazı durumlarda, florofoz diğzer bir molekülle kararlı kompleks oluşturur. Eğer bu termal hal floresans değilse, florofozun statik olarak sönümlendiğini söyleyebiliriz. Böyle bir durumda, sönümleyicinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak floresansa bağıllık aşağıdaki eşitlikle verilir:

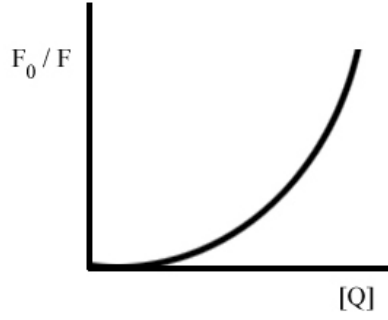
$$F_0 / F = 1 + K_a [Q] \quad (2.15)$$

K_a : Kompleksin assosiasyon sabiti

Statik sönümlenmede örneğin ömrü azalmayacaktır, çünkü florofozlar kompleks oluşturmayacağından – böylece uyarılmadan sonra yayımlarlar – normal uyarılmış hal özelliğine sahip olacaktır. Eğer statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinde oluşuyorsa eşitlik aşağıdaki şekilde olur.

$$F_0 / F = (1 + K_q \tau [Q]) (1 + K_a [Q]) \quad (2.16)$$

Bu durumda eğri,



Şekil 2.8 Statik ve dinamik sönmülenmenin her ikisinde gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi.

şeklinde olur.

2.8 Oksijenin Geciktirici Etkisi

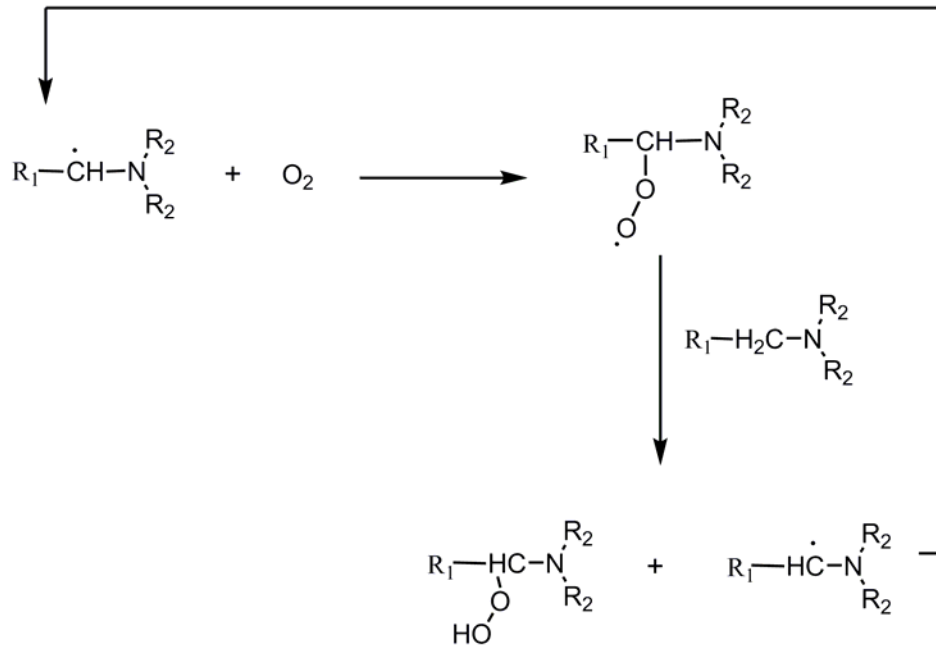
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır (Lee vd., 2004). Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı

oksijenden etkilenmemektedir.

Işıklı sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşiklerini ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.9’ da gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki amininden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991).



Şekil 2.9 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999).

Aminin etkinliği ve oksijenin geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının

reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

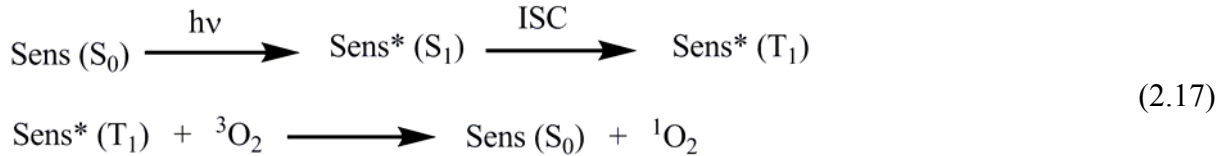
2.9 Singlet Oksijen Reaksiyonları

Singlet oksijen astrofizikçiler tarafından 1924’ de bulundu ve az rastlanan uyarılmış parçacık olarak adlandırıldı. 1963 yılında, Khan & Kasha & Ogryzlo et al. kararlı moleküler oksijeni tanımladılar.

Singlet oksijen ile ilgili spektroskopi, kinetik çalışmalar, organik ve inorganik kimyasal reaksiyonlar, biyokimya, endüstriyel polimerler gibi çok farklı alanlarda her yıl yüzlerce yayın yayınlanmaktadır.

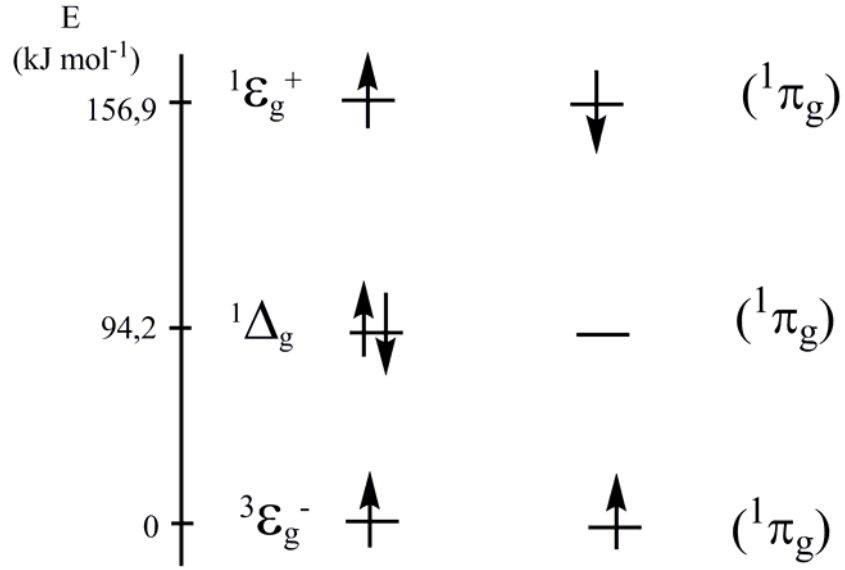
2.9.1 Fotooksidasyon

Plastik malzemelerin bozunması ve biyolojik maddelerin parçalanmasına yol açan temel işlemler arasında fotooksidasyon reaksiyonları da yer alır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için ışık ve oksijenin birleştirilmiş etkisinin olması zorunludur. Ayrıca fotooksidasyon çok önemli bir sentez metodudur. Fotooksidasyon reaksiyonlarının büyük bir kısmında reaktif ara ürün “*singlet oksijen*” dir. Moleküler oksijenin aktif parçacığı olan singlet oksijen, fotosensitizasyonla üretilir, genellikle bir boyar maddeden (ki buna sensitizer denir) uyarılmış triplet halinden enerji transferi ile oluşur.



Bazı deneylerde, fotooksidasyon reaksiyonlarının bir kısmının süperoksit anyonu (O_2^-) ile oluştuğunu göstermektedir.

Moleküler oksijenin (${}^3\text{O}_2$) temel hali, iki çiftleşmemiş elektronlu triplet haldir. Moleküler oksijenin temel hal ve birinci uyarılmış hal arasındaki enerji farkı $94,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve temel hal ile ikinci uyarılmış hal arasındaki enerji farkı $156,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, dir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Moleküler oksijenin enerji diyagramı

$^1\Delta_g$ de yani birinci uyarılmış halde iki elektronun spinleri çift halinde olduğundan, bu halin enerjisini ikinci uyarılmış hale göre düşürmektedir.

Triplet hal ve uyarılmış singlet haller arasındaki elektronik geçişler spin yasaklıdır. Oksijenin absorpsiyon katsayısı oldukça zayıftır ve direkt uyarılma ile singlet oksijen oluşumu sadece özel koşullarda geçerlidir.

2.9.2 Singlet Oksijen Ömrü

Oksijenin uyarılmış singlet halinin deaktivasyonuna neden olan elektronik geçişler spin yasaklı geçişlerdir. Bunun sonucunda da $^1\Delta_g$ ve $^1\varepsilon_g^+$ uyarılmış hallerin ömürleri oldukça uzundur. Gaz fazında $^1\Delta_g$ halinin ömrü 45 dakika iken $^1\varepsilon_g^+$ nin ömrü 7-12 saniye aralığındadır. $^1\varepsilon_g^+$ nin ömrünün diğerine göre daha kısa olmasının nedeni spin izinli geçiş olmasıdır.

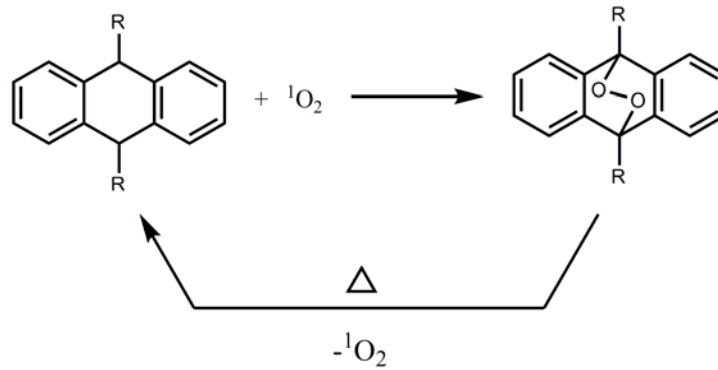
Singlet oksijenin ömrü çözücünün yapısına göre değişmektedir. Özellikle dötoro çözücülerde ve özellikle perflor içeren çözücülerde çok daha uzundur (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Singlet oksijenin çözücüler içindeki yaşam ömrü

Aseton	34-65 μ s
Aseton-d ₆	588-838 μ s
Kloroform	160-265 μ s
Kloroform-d ₁	640-9400 μ s
Pentakloroetan	480 μ s
Pentafloroetileter	1100 μ s

2.9.3 Singlet Oksijen Üretimi

Endoperoksitlerin termal bozunması Şekil 2.11' de gösterilmektedir.



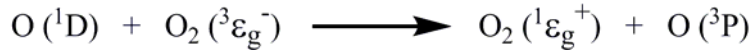
Şekil 2.11 Endoperoksit oluşumu ve termal dekompozisyonu

Endoperoksit genellikle düşük sıcaklıklarda hazırlanırlar ve ısıtmayla bozunurlar. Singlet oksijenin üretimindeki diğer kimyasal metodlar şunlardır:

- Organik perasitlerin dekompozisyonu,
- Hidrojenperoksit tarafından nitrillerin dekompozisyonu,
- Potasyum perkromatın dekompozisyonu.

2.9.4 Ozondan Singlet Oksijen Üretimi

UV aydınlatmasıyla ozonun dekompozisyonu gaz sisteminde $^1\Delta_g$ ve $^1\varepsilon_g^+$ oksijen üretimi için kullanılan önemli metodlardandır.



2.9.5 Fotosensitizasyonla Singlet Oksijen Üretimi

Fotosensitizasyon ($^1\Delta_g$) oksijen üretiminde en pahalı ve en çok kullanılan metoddur.

1930 yılında Kautsky, bir boyar maddenin (sensitizer) oksijen varlığındaki fotooksidasyonunda gözlemlemiştir. Boyar madde tarafından absorplanan enerji Eşitlik 2.17' de gösterildiği gibi oksijene transfer edilir.

Sensitizer ışık absorpsiyonu ile uyarılır. Triplet halin ömrü singlet halden çok daha uzundur ve sensitizasyon genellikle sensitizerin triplet halinden gerçekleşir.

2.10 Benesi-Hildebrand Yöntemi

Benesi-Hildebrand, denge sabiti olan K ile aralarında bağ oluşturmeyen türlerin etkileşimlerini gösteren matematiksel bir yaklaşımdır. Bu yöntem misafir ev sahibi komplekslerinin 1:1 stokiyometrik etkileşimlerini incelemektedir.

Reaksiyon :



şeklinde tanımlanır.

Bu yaklaşıma göre; reaksiyona giren türlerden biri diğerine göre daha fazla ortama eklenerek aşırı eklenmiş olan türün absorpsiyonunun, toplam absorpsiyon / emisyon oranı içerisinde değişiklik göstermediği incelenmektedir. Bu yöntem, reaksiyondan önce ve reaksiyon sırasında absorpsiyon verilerinin toplanması sayesinde, meydana gelen etkileşimler ve

dengeye gelme noktasının belirlenebilmesine olanak vermektedir.

Bu metod ilk olarak Benesi ve Hildebrand tarafından 1949 yılında iyotun farklı aromatik çözücülerde neden renk değiştirdiğini açıklamak için geliştirildi (Benesi vd., 1949). Bu değişim iyotun farklı çözücülerdeki asit-baz etkileşimlerinden ileri gelmekte ve farklı çözücülerde elde edilen absorpsiyon değerlerinin kaydı olduğu görülmektedir. Bu deneyden sonra Benesi-Hildebrand metodu, absorpsiyon değerleri kullanılarak denge sabitlerinin belirlenmesinde en yaygın yöntemlerden biri olmuştur.

2.10.1 Yöntem

Yöntem uygulanmak istendiğinde 3 önemli bileşen bilinmelidir.

Misafirin (G), evsahibinin (H) ve misafir/ev sahibi kompleksinin (HG) absorpsiyon değerleri ölçülmelidir.

$$A = A^{HG} + A^G + A^H \quad (2.20)$$

Yöntem uygulanırken başlangıçtaki misafir molekülün konsantrasyonu ev sahibine göre fazla olduğu için A^H konsantrasyonu ihmal edilebilecek düzeydedir.

$$A = A^{HG} + A^G \quad (2.21)$$

Misafir konsantrasyonunun arttırılmasıyla absorpsiyondaki değişim (ΔA), misafir/ev sahibi kompleksi oluşmadan önceki konsantrasyon (A_0) ve reaksiyon oluşumunun herhangi bir t zamanında alınan absorpsiyon değeri (A) ile gösterilmektedir.

$$\Delta A = A - A_0 \quad (2.22)$$

Bu absorpsiyon değerlerinin yerine Beer-Lambert denklemindeki eşitlik değerleri yazıldığında;

$$\Delta A = \epsilon^{HG}[HG]b + \epsilon^G[G]b - \epsilon^G[G]_0b \quad (2.23)$$

ve $[G]_0 \gg [H]_0$, olduğuna göre $[G] = [G]_0$ eşitliği kullanılabilir ve $\Delta\epsilon$, ϵ^{HG} ve ϵ^G arasındaki değişimi göstermektedir. Buna göre absorpsiyon değişimi,

$$\Delta A = \Delta\epsilon[HG]b \quad (2.24)$$

olmaktadır.

Bu denklem denge sabiti (K_a) cinsinden yazıldığında,

$$[HG] = \frac{[H]_0 K_a [G]}{1 + K_a [G]} \quad (2.25)$$

ve

$$\Delta A = b \Delta \epsilon \frac{[H]_0 K_a [G]_0}{1 + K_a [G]_0} \quad (2.26)$$

elde edilir. Denklem,

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{b \Delta \epsilon [G]_0 [H]_0 K_a} + \frac{1}{b \Delta \epsilon [G]_0} \quad (2.27)$$

haline gelir. Bu denklemin eğimi K_a denge sabitini vermektedir.

2.10.2 Benesi-Hildebrand Yönteminin Sınırlamaları

Yöntem genellikle doğru sonuçlar, düzgün lineer doğrular ve mantıklı K_a ve ϵ değerleri vermektedir. Ancak zaman zaman farklı konsantrasyonlarda farklı ϵ değerleri verdiği veya negatif eğimler elde edildiği görülmektedir. Bu yüzden başlangıçtaki misafir konsantrasyonu (G_0), başlangıçtaki ev sahibi konsantrasyonundan (H_0) çok fazla tutulmalıdır.

2.10.3 Benesi-Hildebrand Yönteminin Farklı Spektroskopik Uygulamaları

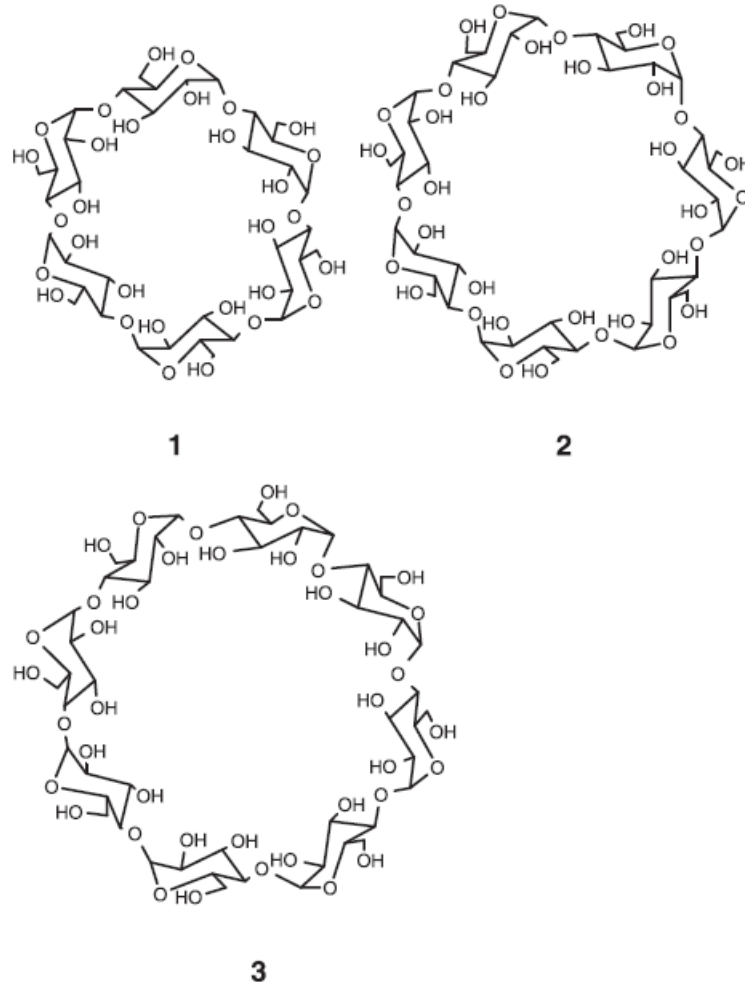
Benesi-Hildebrand yönteminin UV-vis spektroskopisiyle uygulanmasından sonra floresans, FT-IR ve NMR ile de bu metod çeşitli sistemlere uygulanarak denge sabiti bulunmuştur (Mukhopadhyay vd., 2005; Wong vd., 1975).

2.11 Siklodekstrin Kimyası

Siklodekstrinler (CD), sırasıyla α , β , γ CD isimlerini taşıyan 6, 7 veya 8 glukoz benzeri ünitelerden oluşan makrosiklik oligosakkaritlerdir (Szejtli, 1996 ve Bender vd., 1978). Diğer ve genellikle de daha küçük moleküller (konuk adı verilir) bunların boşluklarına girerek kuşatan kompleksler (konuk-ev sahibi kompleksi) oluşturular. α ve β siklodekstrinler ilk defa 19. yüzyılın sonlarında bulunmuş olup, ilk kompleksleri de 20. yüzyılın başlarında bildirilmiştir (Schardinger, 1911). Bununla birlikte, siklodekstrinlerin yapısını belirlemek ve doğrulamak,

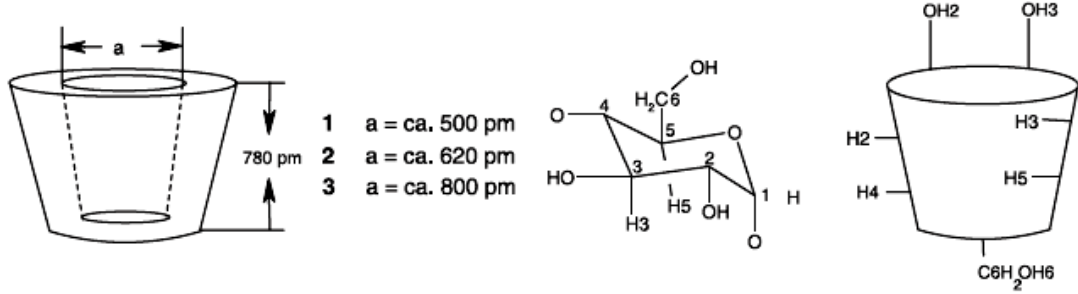
elli yıldan fazla zaman almıştır. Günümüzde bizler, bu konuk-ev sahibi fikrini sorgusuz sualsiz doğru kabul ederiz, ancak bu fikir 1940' larda Cramer tarafından ortaya atıldığında herkes tarafından kabul görmemişti. Cramer daha sonra oldukça büyük bir zevkle şöyle demişti (Stoddart, 1989): “Sonuçlarımı ilk defa Konstanz gölü– Lindau’ daki toplantıda açıkladığımda, kuruluşun bazı kısımları buna şiddetle karşı çıktılar. Benden yaşça büyük çalışma arkadaşlarımdan biri açık açık bu tür çılgın fikirlere sahip bir gencin akademik sahneden çıkarılması gerektiğini söyledi. Ancak beni destekleyenler de vardı ve sonunda başardım.”

Studdart’ a göre “Siklodekstrinler nötr, katyonik, anyonik ve hatta radikal olabilen; organik, inorganik, organometalik ve metalorganik bileşikler için çok amaçlı konteynerlerdir”. Genellikle 4C_1 konformasyonundaki glukopiranoz birimlerinden inşa edilmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 α (1), β (2), γ (3) CD yapısı.

Bu ev sahibi moleküller çoğu zaman, H3 ve H5 protonları arasında bir boşluk ile bir düzlemde yatan glikosidik oksijen atomlarının yalın çiftlerinin bulunduğu kesik koni şeklindedir. Bu da boşluğa hidrofob bir özellik, birincil ve ikincil OH gruplarının oluşturduğu kısımlara da hidrofilik bir özellik verir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Glukopiranoz halkasının şematik gösterimi.

Siklodekstrinlerin gerek araştırma gerekse uygulamadaki büyük önemi, onların diğer moleküller, iyonlar hatta radikallerle, seçici olarak konuk-ev sahibi kompleksler kurabilme özellikleridir. Bu olgu, moleküler tanıma adını taşır ve enantiyomerik türlerle, bu türlerin konuk olduğu kompleksler oluşturmadaki seçicilik de kiral tanıma olarak adlandırılır. Kompleks oluşumlar hem ev sahibi hem de konuk özelliklerini değiştirir, bu da işlemin, çeşitli deneysel tekniklerle izlenmesini sağlar. X-ray ölçümlerine dayanılarak, doğal siklodekstrinlerin 1 – 3, uzun yıllar boyunca sert, kesik koni yapısına sahip oldukları kabul edilmiştir (Saenger, 1980; Harata 1996; Zabel vd., 1986). Bu görüş, siklodekstrinlerin hem çeşitli şekillerdeki konuklarla seçici bir şekilde kompleksler oluşturmaları deneysel ve teorik bulgularla bağdaşmamaktadır. Bu veriler CD' lerin makro döngülerinin şaşırtan esnekliğini ortaya çıkarmıştır.

Siklodekstrinler tarafından tanınma yeteneği özellikle ilaç üreticileri için çok önemli olacaktır. Bu nedenle, literatürde çok çeşitli siklodekstrinler tarafından kiral tanıma modelleri önerilmiştir.

Kompleks oluşturma yeteneklerini geliştirmek ve çeşitli uygulamalara uygun hale getirmek, özellikle de bir siklodekstrin türeviyle kompleks oluşturan bir ilacın alınması sonrası etkinleşmesi için gereken süreyi (biyoyayarlılık) artırmak amacıyla, çok sayıda siklodekstrin türevi sentezlenmiştir. Uygun ev sahibi ve konuk seçimi ile yüksek seçicilik elde edilebilir.

Dana önce de belirtildiği üzere, CD' ler ve onların kompleksleri, moleküler tanıma olarak adlandırılan seçici kompleks oluşturmaya yönlendiren faktörleri incelememize olanak veren sistemler olarak ilgi çekerler. En büyük ilgi CD' lerle kompleks oluşturmaları vasıtasıyla konuk moleküllerin enantiyomerleri arasındaki farklılaşmaya; kiral tanıma odaklanmıştır. Bu gelecekteki CD uygulamalarında, özellikle de ilaç endüstrisinde büyük önem taşıyacaktır (Leffingwell, 2003).

2.11.1 Siklodekstrinlerin Modifikasyon Reaksiyonları

Suda yüksek çözünürlüğe sahip CD türevleri ilaç formüllerinde kullanılmak için araştırıldığında, hidroksil gruplarının hidroksipropil, sülfopropil, karboksimetil veya silil gruplarına çeşitli modifikasyonları kolayca elde edilir. Öte yandan, eğer supramoleküler bir davranış CD türevleri kullanılarak incelenecekse, bileşiğin saf ve iyi nitelendirilmiş olması gereklidir. Supramoleküler davranışlar hakkında bilgi güvenilir bir şekilde elde edilmeden önce, asıl bileşimde bulunan atomun yerini alan başka atomların sayısı ve doğru pozisyonları belirlenmelidir. Bu kısım, CD işlevselleştirmelerinin herhangi bir detaylı müzakeresi için ön koşul olan modifikasyon metodlarının sistematik tanımını verir. CD içeren modifikasyon reaksiyonları için ağır basan iki faktör dikkate alınmalıdır: Bunlardan ilki C₂-, C₃- ve C₆- pozisyonlarının hidroksil gruplarının nükleofilik özellikleri ve diğeri ise CD' lerin kullanılan ayıraçlarla kompleks oluşturma yetenekleri. Hidroksil gruplar yapıları itibarıyla nükleofilik oldukları için, başlangıçtaki reaksiyon, bu pozisyonlara elektrofilik bir saldırı şeklindedir. Üç çeşit hidroksil grupları arasında birincil taraf C₆ – OH grupları en bazik ve en nükleofilik, C₂ – OH grupları en asidik ve C₃ – OH grupları da en erişilmez olanlardır. Bu nedenle elektrofilik ayıraçlar en önce C₆ – OH grupları ile reaksiyona girerler. Daha reaktif ayıraçlar C₆ – OH gruplarıyla beraber, hem C₂ – OH hem de C₃ – OH gruplarıyla da reaksiyona girerler. Boşluğun büyüklüğü de ara kompleksin kuvvet ve yönelimi üzerinde etki yapar ve ürün yapısını etkiler. Örneğin alkalın sulu çözeltisinde, tosil klorür α-CD ile reaksiyona girerek C₂-tosil α-CD meydana getirir, oysa β-CD ile C₆ tosil β-CD oluşturur (Jicsinsky, 1996).

CD' lerin polimerik malzemelere dönüştürülmesi, CD' lerin ilaç sanayi alanında ve çevresel uygulamalarda (ilaç çıkışı, konuk moleküllerin yavaş salıverilmesi ve çevre kirleticilerin sökülmesi gibi) pratik ve elverişli kullanımı açısından büyük önem taşımakla beraber birçok yazı ve patentte tanımlanmıştır.

2.12 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları

*The world of fluorescence
is a world of beautiful
color. In the darkness all
the ordinary colors of our
daylight world disappear.
Only the intensely
glowing hues of
fluorescent substances
touched by the ultraviolet
beam shine out with
striking clarity.*

Sterling Gleason, 1960

*Saçılan ışığın dünyası
güzel rengin
dünyasıdır...
Karanlıkta dünyamızın
tüm sıradan
renkleri görünmez olur...
Sadece morötesi ışığın
temas ettiği
ışık saçan maddelerin
ölesiye parlak renkleri
çarpıcı bir berraklıkla ışıldar...*

Sterling Gleason, 1960

Birçok polimer ışıkla uyarılmış kimyasal proseslerle sentezlenebilir ki bu teknik yaygın olarak fotopolimerizasyon adı ile ifade edilir. Yaygın olarak kabul gören terminoloji uyarınca polimerizasyon bir zincirleme reaksiyonu gösterir, bundan dolayı da fotopolimerizasyon, polimerlerin polimerleşebilen bir sistemin ışık absorpsiyonu üzerine başlayan zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Özellikle ışık bir başlatıcı araç olarak rol oynar. Zincirleme işlemin ilerlemesi veya sonlanması aşamalarına müdahale etmez. Hem radikal, hem de iyonik zincirleme polimerizasyonları uygun reaksiyon başlatıcı maddeler ve monomerler kullanılması kaydıyla ışıkla başlayabilir. Formülasyonlara polimerleşebilmeleri için küçük miktarlarda fotobaşlatıcılar eklenmesi yaygın bir uygulamadır. Fotobaşlatıcılar termal olarak kararlı bileşiklerdir ve ultraviyole ve/veya gözle görünebilir dalgaboyu aralıklarında oldukça yüksek absorpsiyon katsayılarıyla ışığı absorbe etme özelliğine sahiptirler. Endüstriyel alanda kullanılan polimerizasyon işlemleri büyük bir çoğunlukla 300-400 nm dalgaboyu aralığında ışık yayan, kolaylıkla bulunabilen ultraviyole ışık kaynaklarına dayanır. Aslında piyasada birçok yüksek derecede etkin ve ışık almadığı sürece kararlı olan fotobaşlatıcılar mevcuttur. Birçok durumda, fotobaşlatma termo-kimyasal veya elektro-kimyasal başlatma gibi diğer başlatma tekniklerinin de yerine geçebilir. Fotobaşlatma, polimerizasyon reaksiyonlarını γ - radyasyonu veya elektron bombardımanı gibi yüksek enerjili ışıkla paralel gerçekleştirir. Yüksek enerjili ışıkla başlatmada, başlama aşaması, başlatıcının yokluğunda devam eder. Ancak bu UV ışıkla fotobaşlatma kadar belirli değildir çünkü yüksek enerjili radyasyon aynı zamanda serbest iyonlar ve değişik reaktiflikte serbest radikaller de üretir (Schnabel, 2002).

Kaplamadaki UV sertleştirme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal

polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyondur. En yaygın kullanılan üç aşamadan oluşan, zincir reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

- 1- Başlama
- 2- Çoğalma
- 3- Sonlanma

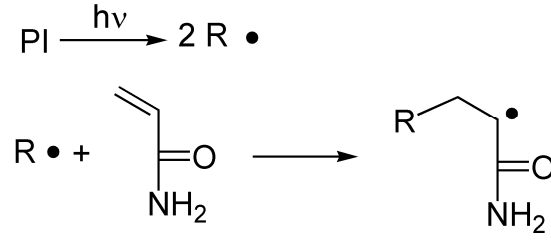
Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler kullanılarak gerçekleştirilir. UV kaplama ile serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürümü ya da deaktivasyonu mümkündür. Ayrıca büyüyen polimer radikalleri oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerinin oluşumuna neden olur. Bu da kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur. Birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

2.13 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşur.

2.13.1 Başlama

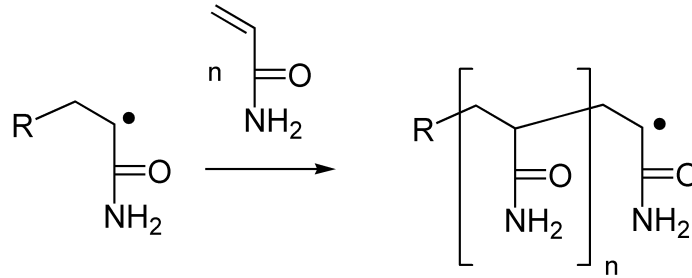
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

2.13.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (Şekil 2.15).

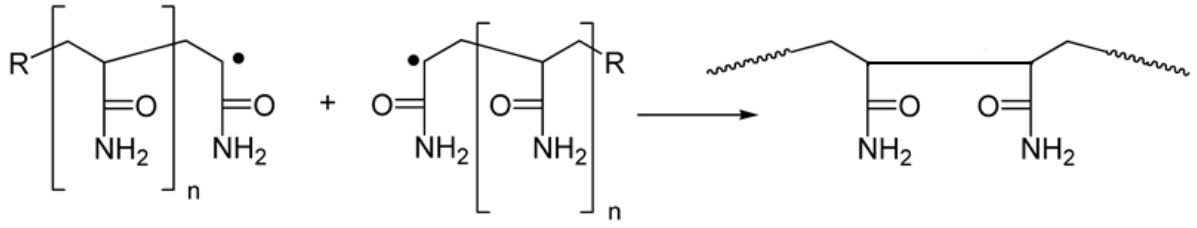


Şekil 2.15 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

2.13.3 Sonlanma

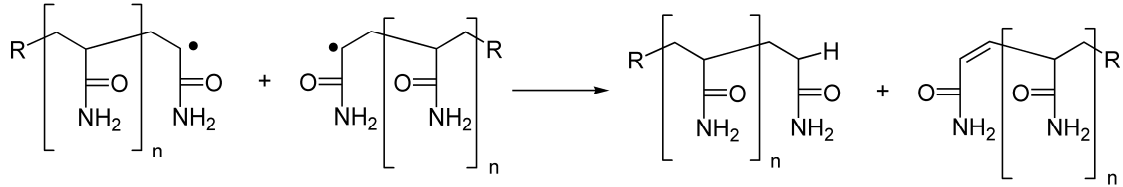
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma adımı, birleşme ile sonlanma (Şekil 2.16) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.17) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



Şekil 2.16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.

2.14 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları

Bir seri lamba polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

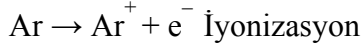
- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar
- Eksimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot kürleştirme lambaları
- Devamlı dalga (c.w.) ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodlarıdır.

Yukarıda yazılan kaynaklardan belirli uygulamalarda yer bulsalar da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılanlardır (Drobny, 2003).

2.14.1 Orta Basınçlı Ark Lambalar

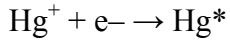
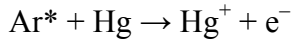
UV ile sertleştirme işlemi için en sıklıkla kullanılan lamba türü orta basınçlı civa lambalardır. Emisyon spektrumu, yaygın biçimde kullanılan başlatıcıları uyarmak için kullanılmaktadır. Bundan başka, bu tip lambanın oldukça basit bir tasarımı vardır ve üretim için kolayca uyarlanabilir. Genellikle kullanılan güç seviyeleri 40 ile 200 W/cm aralığında olup, özel uygulamalar için daha yüksek seviyeleri de mevcuttur (Drobny, 2003).

Orta basınçlı civa lambaları, her ucunda tungsten elektrodları olan silindirik bir kuvartz tüpten oluşur. Tüp az bir miktar civa metali, buhar ve bir başlatıcı gaz (genellikle argon) içerir. Elektrodlara yüksek voltaj uygulandığı zaman, başlatıcı gaz iyonize olur :



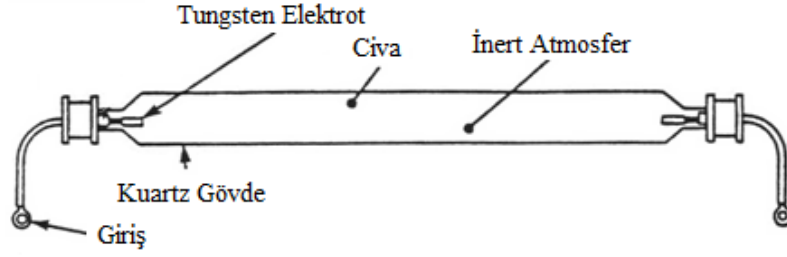
Ar^* : Argonun uyarılmış hali

İyonize edilen elektronun argon katyonu ile birleşimi, bir civa atomuna enerji veren ve sonradan onu iyonize eden, elektronik olarak uyarılmış civa atomu üretir:



Hg^* : Civanın uyarılmış hali

Civa katyonunun bir elektron ile birleşiminden ortaya çıkan, elektronik olarak uyarılmış civa atomu, enerjisini ışımalı olarak kaybeder. Yukarıdakiler, lambada meydana gelen proseslerin sadece ufak bir bölümüdür ancak birleşik etkisi, UV ve gözle görünür bölgede ışık emisyonu ile ısı oluşumudur (Drobny, 2003). Isı, civa metalinin bir kısmını buharlaştırır. Civa katyonları iletkenler ve elektrodlardan geçen akım, kararlı hale ulaşıncaya kadar artar. Şekil 2.18' de bu tür bir lamba örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.18 Orta basınçlı cıva lambası

Orta basınçlı lambanın spektral çıktısı katkılama yani gaz karışımına küçük bir miktar metal halojenür eklenmesiyle değiştirilebilir. Genellikle katkılanan lambalar demir ve galyum lambalarıdır. Yayılan ışığın yoğunluğu ile spektral çizgilerin göreceli yoğunluklarının zaman içinde değişmesine rağmen, orta basınçlı cıva lambaların uzun yaşam süreleri vardır (genellikle 3000 saatten fazla). Bu da performansı etkiler, öyle ki lamba yanabilir ancak çıktı o kadar düşüktür ki reaksiyonu başlatamaz. Bu nedenle ışık yoğunluğunun bir radyometre kullanılarak periyodik olarak kontrol edilmesi gerekir (Drobny, 2003).

2.14.2 Ksenon Lambaları

Ksenon lambalar tüp biçimli ve noktasal kaynak ampüller olarak bulunurlar. Bu tür bir lambanın ürettiği radyasyon, 400 nm' nin altındaki dalga boylarında özellikle zengin ve canlı değildir, bundan dolayı da uygulamaları biraz sınırlıdır. Bununla birlikte, ksenon lambaları darbeli hale getirmek mümkündür, bu da onların en üst değer parlaklık, aydınlığı elde etmelerini sağlar. Ticari olarak mevcut olan darbeli ksenon lambalarının, UV ve görünür spektral aralıkta emisyonları vardır. Gaz dolgusunu değiştirmek UV açısından zengin bir çıktı meydana getirir.

Darbeli ksenon lambaların avantajları şunlardır:

- Darbeler kısadır; böylelikle belirgin bir ısı birikimi oluşmaz,
- Cıvayı buharlaştırmak için dereceyi artırmak gerekmez; bu nedenle ksenon lambalar oldukça düşük ısılarda çalışırlar,
- Lambalar mikrosaniyeler içinde kapatılabilir, böylece sürekli infrared radyasyon ve ışık kesici panjur montajı gerekmez,

- Araya azot gazı eklemeye gerek yoktur,
- Yüksek değerdeki gücü ile, darbeli ışık opak malzemelerin içinden, sürekli ışıktan daha etkin bir şekilde geçer,
- Darbeler arasındaki soğuma periyodu nedeniyle, bu lambalar oldukça düşük ısılarda çalışırlar ve böylelikle de ürünün yüksek ısıları tolere etmediği imalat prosesleri için uygundurlar.

Ksenon lambalar ozon gazı üretmezler ama malzemelerin ozona karşı duyarlı olduğu proseslerde kullanılabilirler. İlave bir avantajı da ozonun kaldırılması için fabrika havalandırma sistemine gereksinim duyulmamasıdır.

Darbeli kürleştirme sistemleri tıbbi cihazlar, elektronik, yarı iletkenler ve optik fiberlerin üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Darbeli ksenon lambaları, 360° aydınlatma gibi, belirli gereksinimleri karşılamak için çok değişik şekillerde üretilirler (Drobny, 2003).

Bu lambalar kullanılırken alınması gereken önlemler şunlardır:

- Lambalar çıplak elle tutulmamalıdır, çünkü bu sonradan, lamba çalışırken karbonlaşan proteinlerin ve başka maddelerin kuvarz zarfının üzerinde birikmesine yol açar. Bu tortular ışık filtresi gibi davranırlar.
- Lambaların kullanımına özen gösterilmeli, çünkü lambaların toksik madde bulundurdukları unutulmamalıdır. Lambanın bileşenleri basınç altındadır, bu yüzden patlama riski vardır. Lambalar civa taşıdıkları için dikkatle kullanılmalıdır.

2.15 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I. tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı),

diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

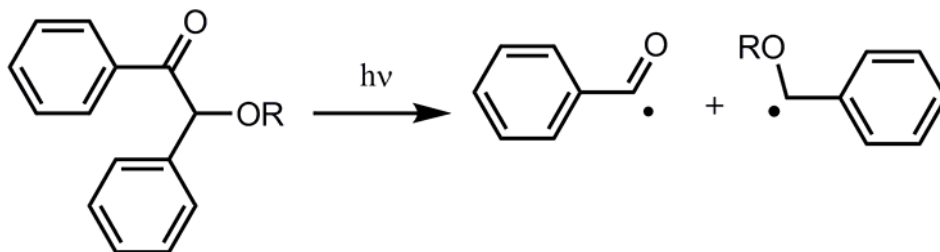
2.15.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

Tipik I. tip fotobaşlatıcılar çoğu kromofor vazifesi gören aromatik karbonil gruplar içerirler.

Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Yağcı vd., 1998).

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa “ α -bölünmesi”, eğer bağ β pozisyonunda ise “ β -bölünmesi” gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu *Birinci Tip Norrish Reaksiyonu* olarak adlandırılır.

Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla sertleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede $\lambda = 300-400$ nm ($\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier, 1995; Davidson, 1999).



Şekil 2.19 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.

Benzil ketaller, α -amino asetofenon türevleri, α - hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılardır.

2.15.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar

Karbonil kromoforlar içeren tipik II. tip fotobaşlatıcılar foton absorpsiyonu ile α - bölünme reaksiyonlarına girmeyen uzun ömürlü triplet haller oluştururlar, çünkü triplet enerjileri bağ ayrışma enerjilerinden daha düşük seviyededir (Schnabel, 2002).

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere '*uyarıcı (sensitizer)*' denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

2.15.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β

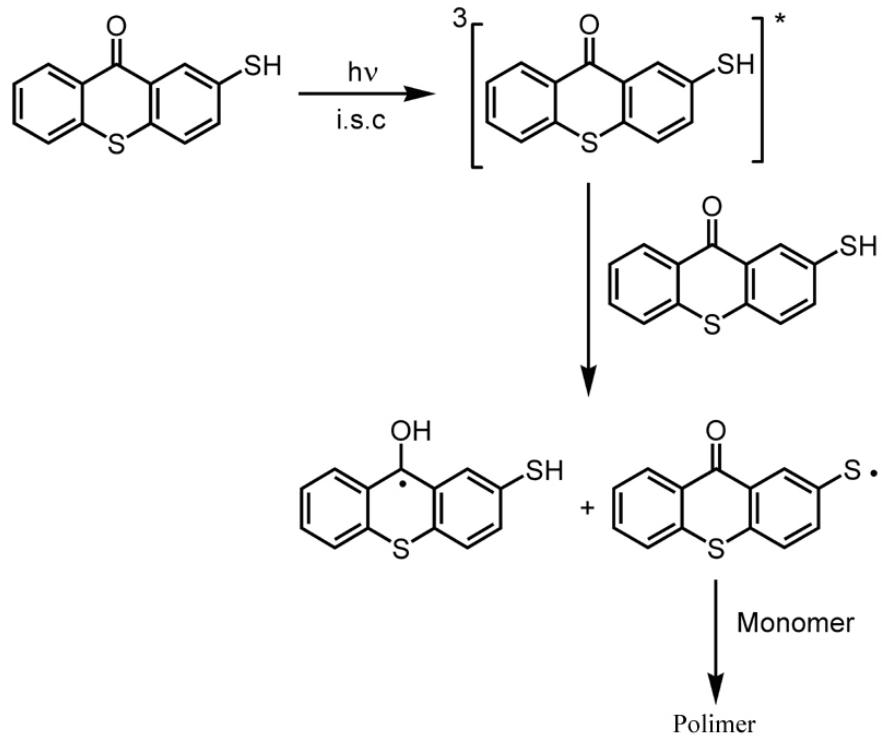
tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzanların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

2.15.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

2.15.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

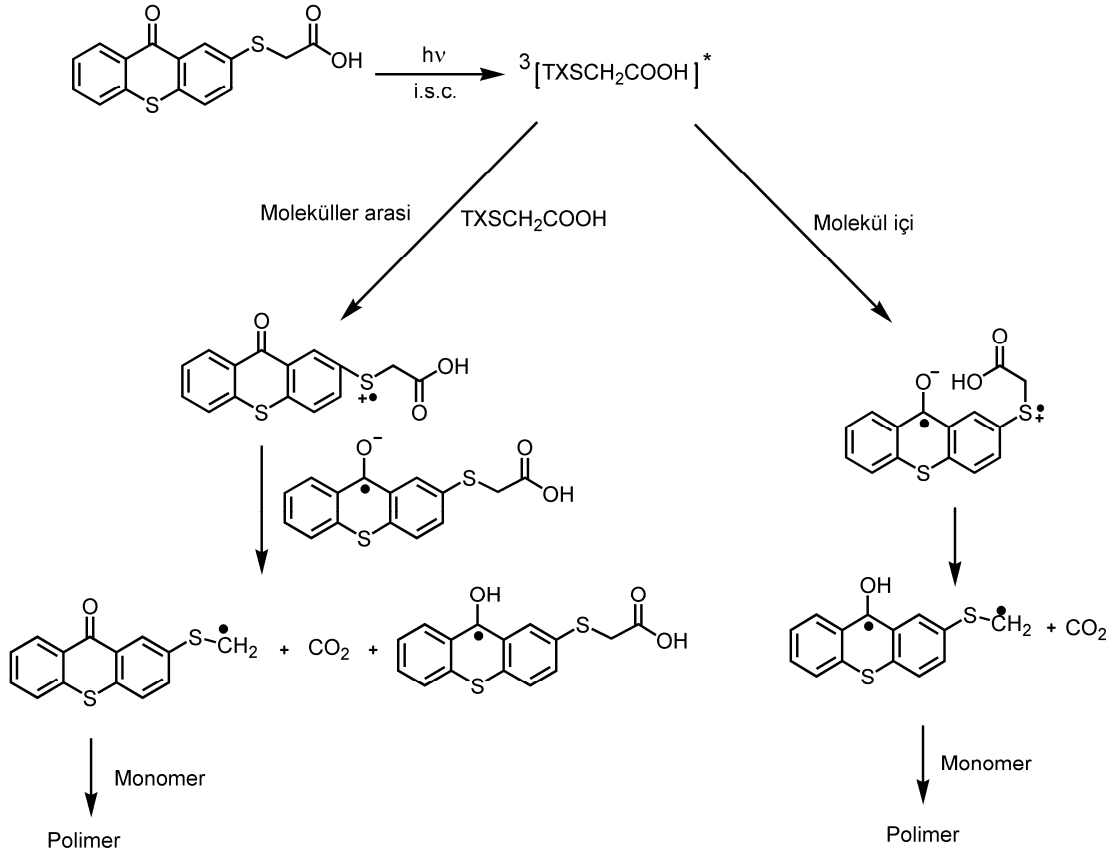
TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerinin yanı sıra stirenik monomerlere karşı başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.22). Bununla birlikte yapıda bulunan tiyol grubu transfer ajanı görevi görmektedir. Fotobaşlatıcının bu özelliğinden dolayı TX-SH ile fotobaşlatılmış polimerizasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının diğer sistemlerden elde edilen polimerlerinkine göre daha düşük olduğu saptanmıştır (Çokbağlan vd., 2003).



Şekil 2.22 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.15.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

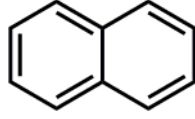
2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ($\text{TXSCH}_2\text{COOH}$) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton ($\text{TXOCH}_2\text{COOH}$) tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerini başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan karboksilli asit grubu triplet uyarılmış hale geçtikten sonra karbondioksit salınımı yaparak polimerizasyon için aktif radikaller oluşturmaktadır. Yapılan fotofiziksel çalışmalar sonucunda $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$ molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun baskın olarak molekül içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.23) (Aydın vd., 2003 ve Aydın vd., 2005).



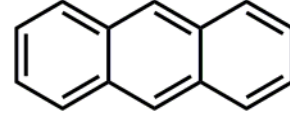
Şekil 2.23 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.15.4 Poliaromatik Fotobaşlatıcılar

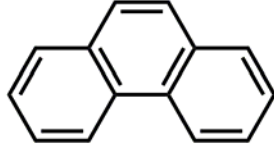
Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) büyük ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlar olup oldukça tehlikelidir. Tipik olarak, bu çevresel kirletici maddeler yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin tam yanmaması sonucu oluşur. Bunlardan iki halkalı olanı naftalen, üç halkalı olanları antrasen, fenantren ve halka sayısı daha fazla olan poliaromatik hidrokarbonlar da kendilerine özgü adlarla ifade edilirler (Şekil 2.24) (Fetzer, 2000).



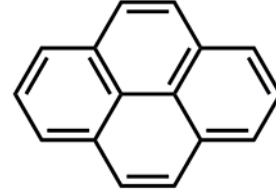
Naftalen



Antrasen



Fenantren



Piren

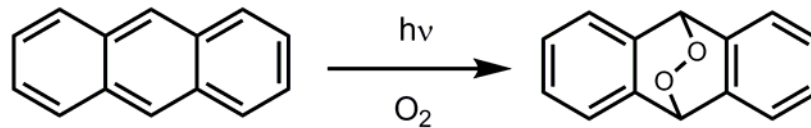
Şekil 2.24 Bazı poliaromatik hidrokarbonlar.

PAH' ların, hidrokarbonların yüksek sıcaklıkta pirolizi sonucunda olduğu uzun süreden beri bilinmektedir (Larsson, 1983 ve Luch, 2005). Ayrıca yakın zamanlarda ortaya konan bulgular PAH' ların bakteri ve bitkilerce de oluşturulabildiğini göstermektedir (Mulas , 2006).

Poliaromatik fotobaşlatıcıların görünür bölgede absorpsiyonları olduğu için diğer başlatıcılara göre daha fazla tercih edilmektedirler.

Daha önceki yıllarda sentezlenen 5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A) (Balta vd., 2007) ve 5-Tiya-naftasen-12-on (TX-Np) tiyokzanton türevi poliaromatik fotobaşlatıcılara tipik örnektir (Balta vd., 2008).

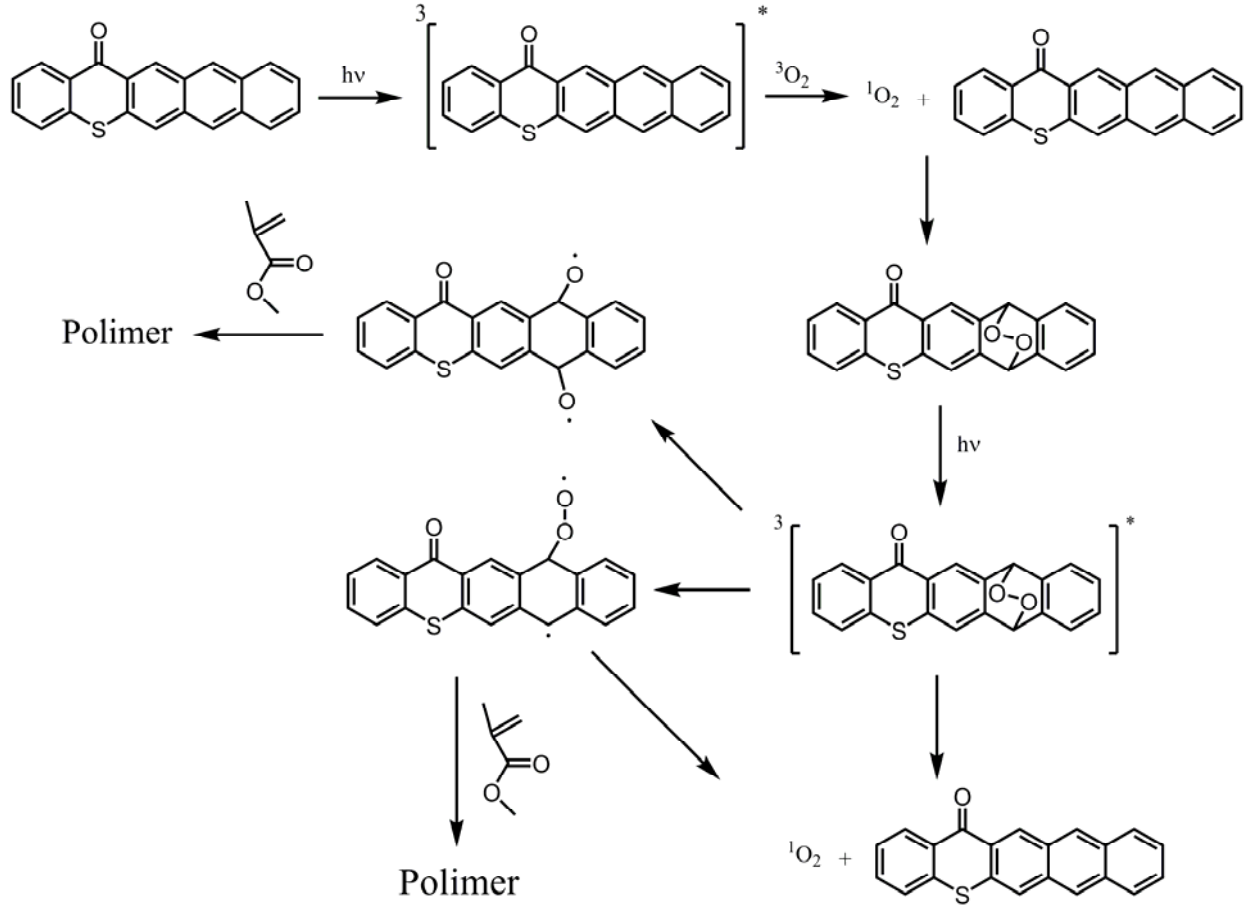
Poliaromatik bir birleşik olan antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan vd., 1976). Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (Şekil 2.25). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.25 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması.

Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal

oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava ortamında hem akrilat hem de stiren monomerlerinin polimerizasyonlarını başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde oksijen ortamında aydınlatıldığında aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (Şekil 2.26) (Balta vd., 2007).

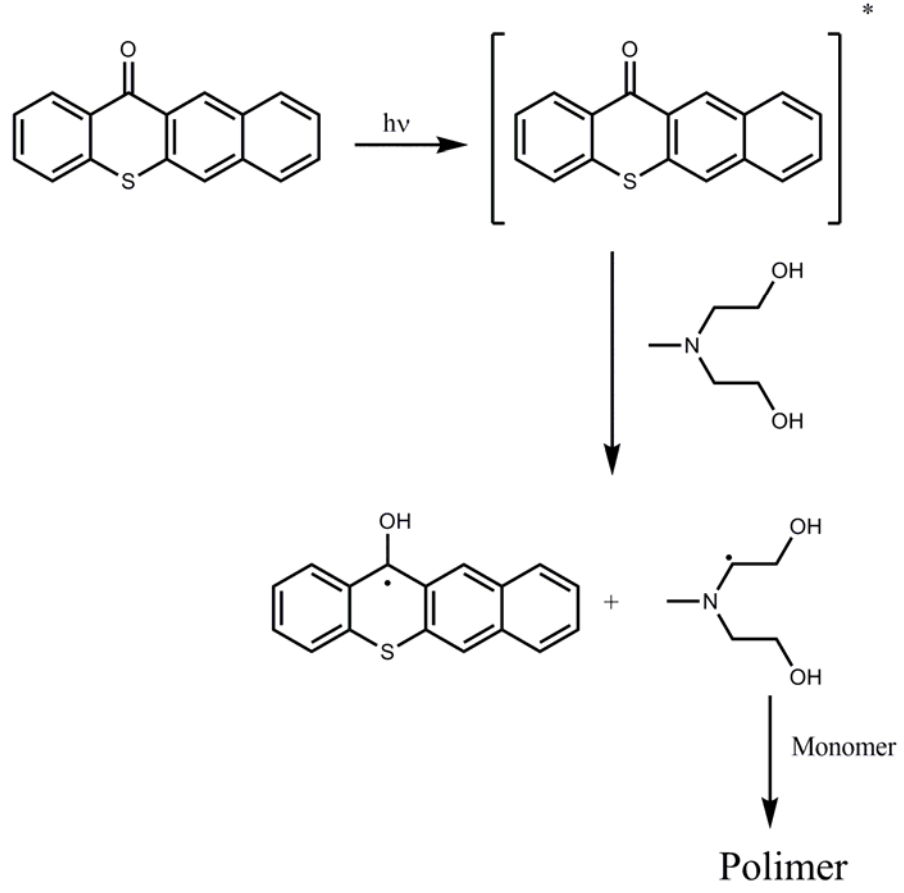


Şekil 2.26 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2007 yılında yayınladığımız bir çalışmada poliaromatik II. tip fotobaşlatıcı olan tiyokzanton naftalenin serbest radikal polimerizasyonu için tersiyer bir amin olan MDEA varlığında etkili bir fotobaşlatıcı olduğunu bildirdik.

Bilindiği gibi, II.tip fotobaşlatıcılarda yardımcı başlatıcı olarak ilave edilen aminler oksijen konsantrasyonunu reaksiyon ortamında azaltırken aynı zamanda oluşan α -aminoalkil radikalleri de polimerizasyonda başlatıcı radikal görevi yapmaktadır. II. tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu gözlenen 'TX-Np' nin triplet hali amin varlığında, aşağıdaki mekanizmaya uygun bir şekilde aminden bir proton alarak ketil radikali oluşturmuş ve oluşan

α -amino alkil radikali polimerizasyonda başlatıcı görevi görmüştür (Şekil 2.27) (Balta vd., 2008).



Şekil 2.27 II. tip poliaromatik bir fotobaşlatıcı olan TX-Np' nin fotobaşlatma mekanizması.

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

β -Siklodekstrin (β -CD, 99%, Acros), *N*-metildietanolamin (MDEA, 99%, Aldrich), benzen ($\geq 99\%$, Aldrich), petrol eteri (Aldrich), etilasetat (99,5%, HPLC saflıkta, Acros), tetrahidrofuran (THF, $\geq 99,9\%$, HPLC saflıkta, Aldrich), 9, 10-difenil antrasen (DPA, 97%, Aldrich), 2- etil antrasen (EA, %98, Aldrich), Piren (Py, %98, Aldrich), akrilamid (AAm, 97%, Merck), metanol ($\geq 99\%$, Merck), *N*, *N'*-dimetilformamid (DMF, 99,8%, Sigma-Aldrich), dimetilsülfoksit (DMSO, $\geq 99,5\%$, Sigma), döteryumoksit (D₂O, 99,96%, Merck), kloroform (CHCl₃, 99,9%, Acros), etanol (C₂H₅OH, 96%, Merck), sülfirikasit (H₂SO₄, %98, Merck), asetikasit (CH₃COOH, 99,5%, Acros), dietileter (99+%, Acros), asetonitril (99,8%, Sigma-Aldrich), dötro kloroform (CDCl₃, 99,8%, Merck), metilen mavisi (Acros) ve hekzan (95+%, Acros) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Akrilamid polimerizasyonları distile su içerisinde gerçekleştirildi.

Epoksidiakrilat (P-3016), Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) ve Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ise Cognis France firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Metilmetakrilat (MMA, $\geq 99\%$, Fluka) ve Stiren (St, 99%, Aldrich) % 5 sulu NaOH çözeltisi ile yıkandı ve CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan (DCM, 99,9%, HPLC saflıkta, Aldrich) CaH₂ üzerinden distillenerek kullanıldı. Tiyozanton-tiyoasetikasit (TXSCH₂COOH) (Aydın vd., 2003) ve 5-Tiya pentasen-14-on (TX-A) (Balta vd., 2007) literatürde belirtildiği gibi sentezlendi.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-vis spektrumları, Varian Cary 50 Conic spektrofotometresi, Infrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi. ¹H-NMR ölçümleri, Bruker 250 Mhz cihazında çözücü olarak CDCl₃ ve DMSO-*d*6 kullanılarak alındı. COSY NMR ölçümü ise Varian UNITY INOVA 500 MHz NMR Spektrometresi cihazında çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak alındı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 ml/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S)

kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapıldı. Molekül ağırlıkları için standart olarak polistiren standartları kullanıldı. Suda çözünen polimerlerin molekül ağırlıkları ise 0,5 ml/dak akış hızında elüent olarak destile su ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü Waters kolon (AQ3.0, AQ4.0 ve AQ5.0) kullanılarak, (sırasıyla 1000-60,000, 10,000-400,000 ve 50,000-4,000,000 arasındaki molekül ağırlığı dağılımında etkidirler), bir pompa (HP 1050) ve refraktif indeks dedektörü (HP 1047 A) varlığında oda sıcaklığında yapıldı. Molekül ağırlıkları için standart olarak polietilenoksit standartları kullanıldı. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı, Foto-DSC ölçümleri ise orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirildi. PCA ünitesi 220-400 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radiometer ile ölçülebilen 0-80 mW/cm² arası ışık şiddeti sağlar. Macam Flexicure cihazı, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. Lazer flaş fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm’ de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirildi.

3.3 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, yardımcı başlatıcı, çözücü ve monomer karışımları homojen halde pyreks tüplerde hazırlandıktan sonra 400 W’ lık su soğutuculu orta basınçlı civa lambası veya 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 8 adet 11 W’ lık siyah lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktörlerde ya da 1000 W’ lık ksenon lamba sisteminde ışığa maruz bırakıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler, metanol içerisinde çöktürülerek krozelere süzüldü. Elde edilen polimerler sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutuldu ve gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri Eşitlik 3.1’ e göre hesaplandı.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (3.1)$$

Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları THF bazlı ve su bazlı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı yardımıyla hesaplandı.

3.4 Gerçek Zamanlı Infra Red Kullanılarak Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak Monomer Dönüşümünün İncelenmesi

Formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiği RT-FTIR (Eş zamanlı Infrared Spektroskopisi) yöntemiyle de incelendi. Aminli ve aminsiz olarak hazırlanan formülasyonların, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış peletler üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrometresi ile IR spektrumları alındı. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir cıva lambası ve kuvarz uçlu fiber optik esnek kablodan oluşmaktadır. Aydınlatmalar örnek hücresinde gerçekleştirilmiş ve formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile 810 cm^{-1} de akrilatlar için karakteristik $[-\text{CH}_2-\text{CHR}-]$ bükülme bandındaki değişim izlendi. Dönüşüm yüzdeleri IR absorpsiyonunun azalması ile ilişkilidir (Arsu, Davidson, 1995). Elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri Eşitlik 3.2' e göre hesaplandı.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (3.2)$$

3.5 Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi.

Formülasyonlar alüminyum penler içine uygun miktarlarda tartılarak $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de izotermal olarak fotokalorimetre ünitesine ait olan UV spot lamba ile farklı ışık yoğunluklarında ışığa maruz bırakıldı. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedi ve elde edilen veriler ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının ısı akışları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen deney sonuçlarına göre fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslandı.

3.6 Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Başlatıcıların Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanan örnekler uygun çözücülerde çözüldükten sonra 355 nm ' deki UV spektrumundaki absorpsiyonları 0,3 olacak şekilde ayarlandı ve ağzı musluklu lazer küvetlerine aktarıldı. Çözeltilerden 30 dakika argon geçirilerek çözeltilerdeki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumları $280\text{--}800\text{ nm}$ dalgaboyu aralığında taratılarak elde edildi ve elde edilen bu spektrumların maksimum noktalarındaki triplet ömürleri de

hesaplandı.

3.7 Fotobaşlatıcıların Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için floresans ve fosforesans spektroskopik yöntemleri kullanıldı. Uygun çözücü içerisinde çözülen fotobaşlatıcı belirli dalgaboyunda aydınlatılarak floresans yayılım spektrumu, ve bu yayılım spektrumunun maksimumundan yararlanılarak fotobaşlatıcıya ait floresans uyarılma spektrumu elde edildi. Floresans kuvantum verimini hesaplamak için, standart olarak 9, 10-difenil antrasen kullanıldı ve Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplamalar yapıldı.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (3.3)$$

$\Phi_{f(\text{örnek})}$ = Örneğin floresans kuvantum verimi.

$\Phi_{f(\text{standart})}$ = 9,10-difenil antrasenin floresans kuvantum verimi ($\phi = 0,95$) (Morris vd., 1976).

$\text{Alan}_{(\text{örnek})}$ = Örneğin floresans yayılım grafiğinin altında kalan alan.

$\text{Alan}_{(\text{standart})}$ = 9,10-difenil antrasenin floresans yayılım grafiğinin altında kalan alan.

Fotobaşlatıcıların singlet enerjileri (E^S), floresans uyarma ve yayılım spektrumlarının çakıştığı dalgaboyuna karşılık gelen enerji değeri bulunarak saptandı.

Uyarılmış hal süresince oluşan bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bunlar, çarpışmayla sönmelenme, enerji transferi ve yük transfer reaksiyonlarıdır. Çarpışmayla sönmelenme (dinamik) uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur, temel hale ışımasız geçişi sağlar.

Fotobaşlatıcıların sönmelenmesinin incelenmesi, Stern-Volmer eşitliğine göre gerçekleştirildi. (Eşitlik 3.4).

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q] \quad (3.4)$$

I_0 : Başlatıcının başlangıçtaki floresans şiddeti

I : Başlatıcının, sönmüleyici ilavesi sonrasındaki floresans şiddeti

[Q]: Sönümleyici konsantrasyonu

Başlatıcıların sönümlenmesi sonucunda floresans şiddetlerindeki azalma, sönümleyici konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilerek sönümlenme hız sabiti (K_{SV}) hesaplandı.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

*Experiments never
deceive. It is our
judgement that deceives
itself because it expects
results which experiments
do not give.*

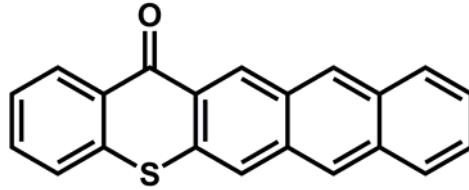
*Leonardo da Vinci,
15th century*

*Deneyler asla yalan söylemez...
Bu bizim kendisini
yalanlayan hükmümüzdür.
Çünkü deneylerin
vermeyeceği sonuçları
vereceği tahmin edilir...*

*Leonardo da Vinci,
15. yy*

4.1 Hava ortamında Tiyokzanton-Antrasen (TX-A)' in Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyon Mekanizması

Daha önce sentezlemiş olduğumuz 5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A) (Şekil 4.1) klasik Tiyokzanton (TX) fotobaşlatıcı türevlerinden farklı bir fotokimyasal davranışa sahiptir.



Şekil 4.1 Tiyokzanton –Antrasen (TX-A)' in yapısı.

TX-A her iki antrasen ve TX grubunun absorpsiyon karakteristiğini göstermekle beraber yapıdaki antrasen kısmı başlatıcı radikallerin oluşumunda baskın olan kromofor gruptur. Oksijen, TX türevi II. tip fotobaşlatıcıların uyarılmış triplet halini yüksek hız sabitiyle sönmülendirdiği için polimerizasyonu önler. Oysa, TX türü fotobaşlatıcıların aksine bu fotobaşlatıcı oksijen varlığında ve hidrojen verici olmadan akrilik ve stirenik tipi monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunda etkili bir fotobaşlatıcıdır. Tüm bunlar göz önüne alındığında TX-A' nın polimerizasyonu, antrasen kromoforu üzerinden başlattığı ve oksijenin zaruri bir ihtiyaç olduğu görülmektedir. Bununla beraber TX-A' nın başlatma mekanizmasına ilişkin, başlatıcı radikallerin kimyasal yapısı ve oluşumu hakkında sonuca ulaşmak zordur. Bu amaçla TX-A' nın polimerizasyon denemelerine ilave olarak lazer flaş fotoliz, floresans, fosforesans ve fotoliz deneyleri de gerçekleştirildi.

4.1.1 Metil Metakrilat' ın TX-A Varlığında DMF' deki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

1,6 mg (5,0 mmol) TX-A 0,5 mL DMF' de çözüldü ve içerisine 0,5 mL (4,7 mol) MMA ilave edildi. Formülasyon payreks tüpler içerisinde 400 W' lık dıştan soğutmalı orta basınçlı civa lamba sisteminde 15 dakika süre ile hava atmosferinde aydınlatıldı. Oluşan poli(metil metakrilat) fazla miktarda metanolde çöktürüldü ve krozedden süzülüp sabit tartıma gelinceye dek vakum etüvünde kurutuldu (Verim: 4,5; $M_n = 20000 \text{ g mol}^{-1}$). Diğer polimerizasyonlar, farklı çözücüler ve farklı konsantrasyonlarda hava ve/veya azot atmosferinde aynı koşullarda gerçekleştirildi. Tüm örnekler için dönüşüm yüzdeleri gravimetrik olarak hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.1' de verildi.

Çizelge 4.1 MMA' nın $[4,7 \text{ mol L}^{-1}]$ farklı başlatıcılar beraberinde DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

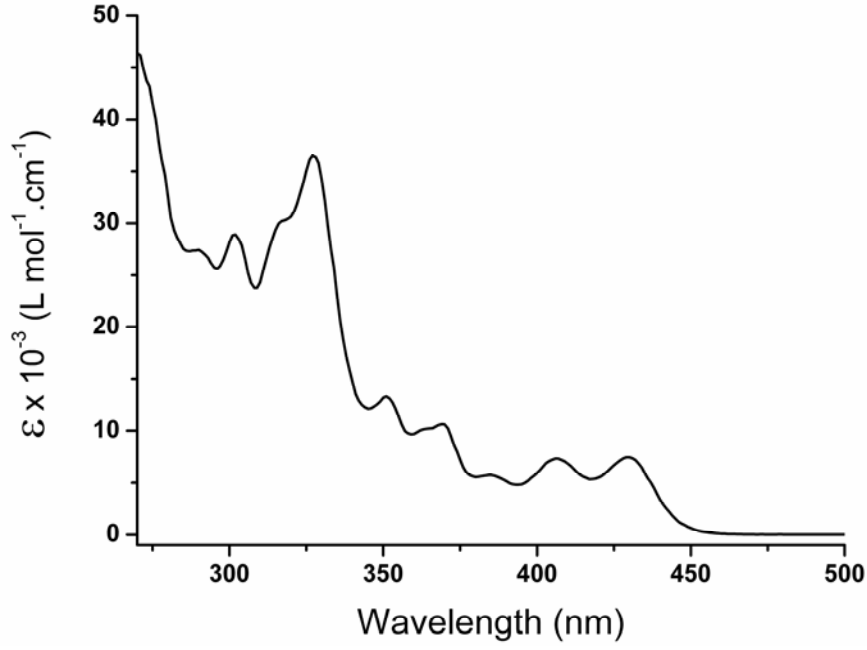
Fotobaşlatıcı ^a	Azot atmosferi	Dönüşüm ^b (%)
TX-A	+	0,0
TX-A	-	4,5
TX	-	0,0
TX + A	-	0,0
A	-	0,7

^a[Fotobaşlatıcı] = $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

^bAydınlatma süresi = 15 dakika.

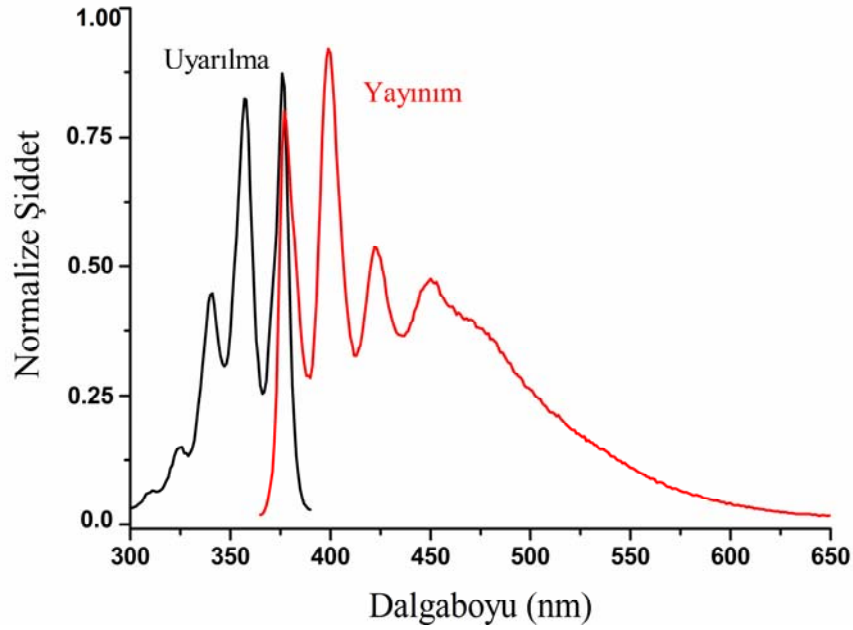
4.1.2 TX-A' nın Absorpsiyon ve Floresans Özelliği

Şekil 4.2' de, TX-A' nın iyi absorpsiyon özelliğini ve her iki kromoforik grubun karakteristiğini görebildiğimiz UV absorpsiyon grafiği verildi.



Şekil 4.2 Tiyokzanton-Antrasen (TX-A)' in $[4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$ DMF' deki absorpsiyon spektrumu ($\epsilon_{327\text{nm}} = 36.485 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

Şekil 4.3' de TX-A' nın asetonitrilde farklı uyarma dalgalıboylarından elde edilmiş floresans uyarılma ve yayınım spektrumu verildi.



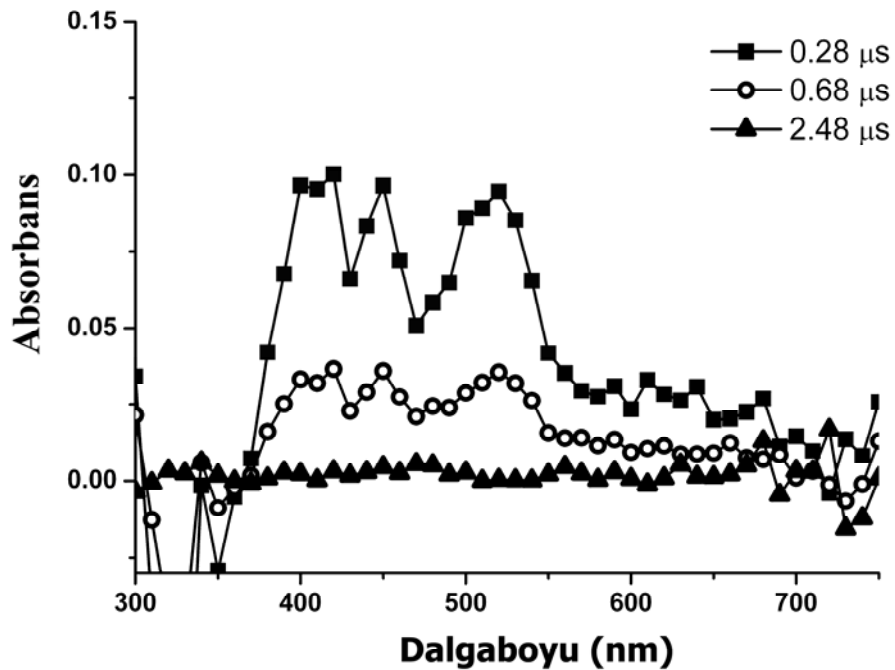
Şekil 4.3 TX-A' nın asetonitrildeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu ($\lambda_{\text{uyarma}} = 360 \text{ nm}$).

TX-A' nın yayılım spektrumunun maksimum noktası olan 400 nm' ye ait olan uyarılma spektrumu, benzer antrasen karakteristiği göstermesine rağmen daha düşük şiddettedir, bununla beraber floresans kuvantum verimi $\Phi_{TX-A} = 0,038$ olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında TX-A' nın floresans karakterinde antrasen kromoforunun daha baskın olduğu görüldü.

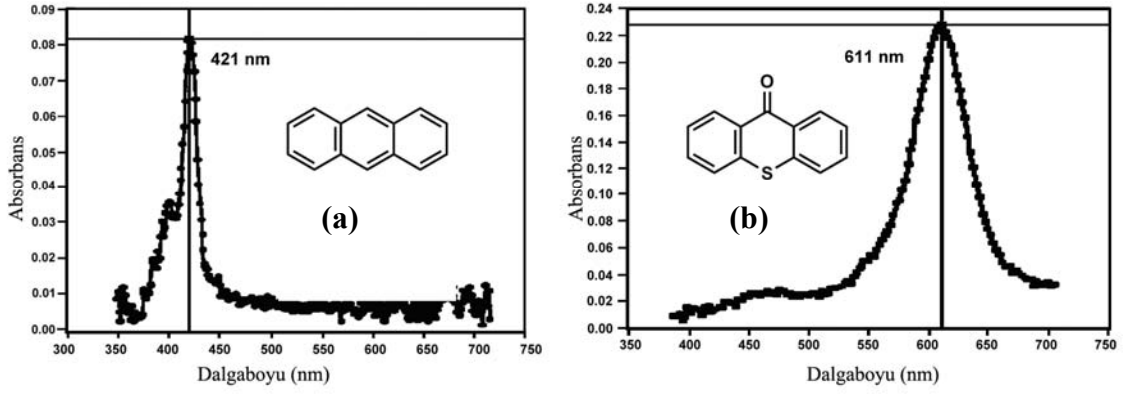
4.1.3 TX-A' nın Asetonitrilde Gerçekleştirilen Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları

TX-A' nın fotokimyasında, antrasen kromoforunun etkin olduğunu göstermek amacıyla ek olarak asetonitrilde lazer flaş fotoliz çalışmaları yapıldı.

Şekil 4.4' de 23 °C' de argonla doyurulmuş asetonitrilde 0,28-2,48 μ s gecikme aralığında uyarılan TX-A' nın triplet-triplet absorpsiyon spektrumu görülmektedir. TX-A, 421 nm' de görülen saf antrasenin karakteristik pikine (Şekil 4.5.a) benzer 420 nm' de bir pik verdi. Bunun yanında, TX' in 611 nm' de gözlemlenen triplet-triplet absorpsiyonu TX-A yapısında gözlemlenmedi (Şekil 4.5.b).

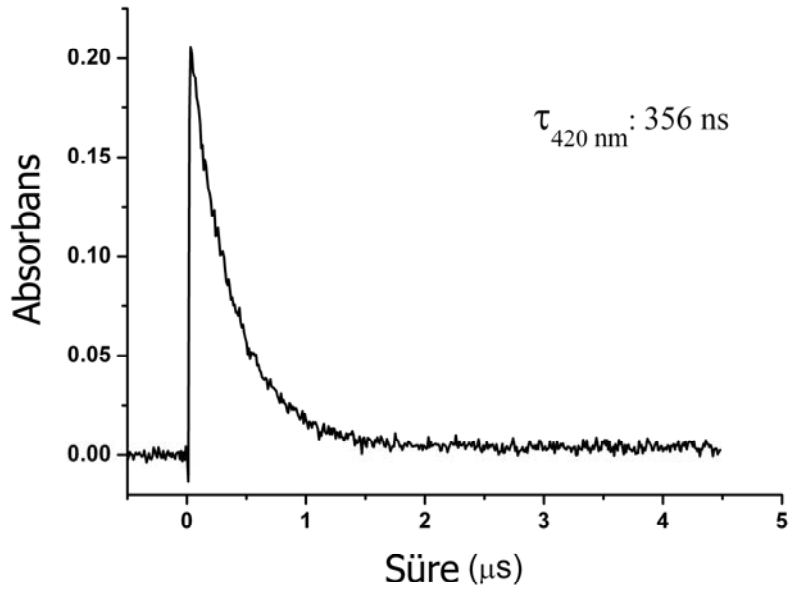


Şekil 4.4 23 °C' de argonla doyurulmuş asetonitrilde 0,28-2,48 μ s gecikme aralığında uyarılan TX-A' nın triplet triplet absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.5 23 °C’ de argonla doyurulmuş asetonitrilde, antrasenin 421 nm’ deki (a) ve Tiyokzantonun 611 nm’ deki triplet-triplet absorpsiyon spektrumu (b).

TX-A’ nın 420 nm’ deki bozunma eğrisinden hesaplanan triplet ömrü, 356 ns bulundu (Şekil 4.6).

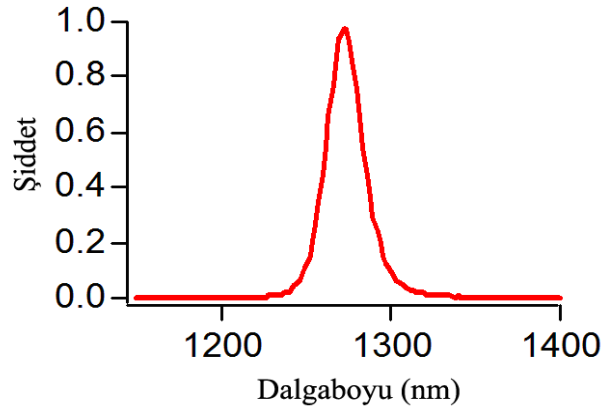


Şekil 4.6 23 °C’ de argonla doyurulmuş asetonitrilde çözülmüş olan TX-A’ nın 420 nm’ deki triplet ömrü.

Oksijenin varlığında ve yokluğunda yürütülen polimerizasyon deneyleri (Çizelge 4.1) oksijenin TX-A fotobaşlatıcı üzerindeki önemli rolünü göstermektedir.

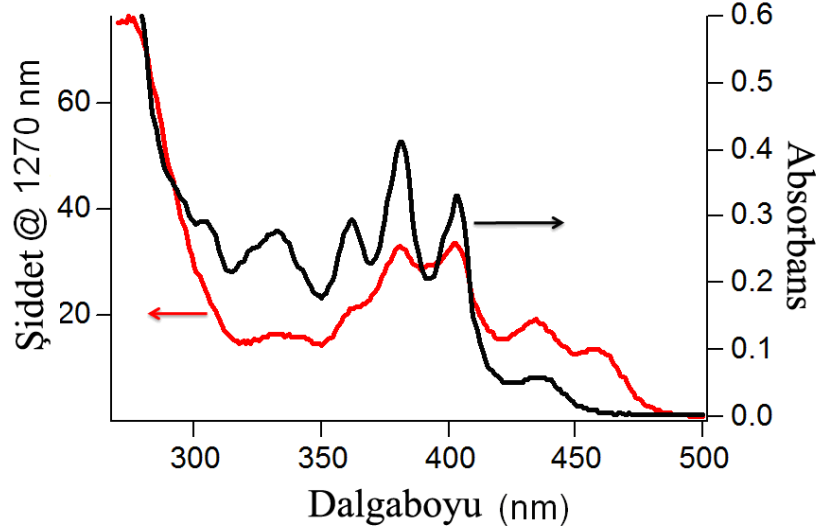
4.1.4 TX-A' nın Floresans ve Fosforesans Özellikleri

TX-A' nın radikal üretiminde oksijenin varlığını doğrulamak amacıyla hava ile doyurulmuş CDCl_3 ' de TX-A' nın fosforesans spektrumu alındı. 355 nm' de uyarılan TX-A' nın fosforesans spektrumu olmamasına rağmen elde edilen fosforesans spektrumunda 1270 nm' de singlet oksijen oluşumunu gösteren güçlü bir emisyon piki gözlemlendi (Şekil 4.7).



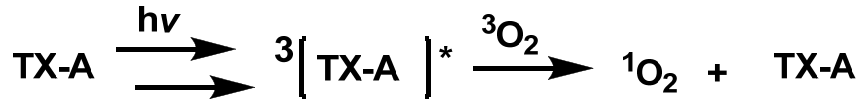
Şekil 4.7 Hava ile doyurulmuş CDCl_3 ' de TX-A' nın 355 nm' de uyarılmasıyla elde edilen singlet oksijene ait fosforesans piki.

Bununla beraber 1270 nm' de emisyon veren TX-A' nın, bu dalgaboyuna karşılık elde edilen uyarılma spektrumu antrasen kromoforunun absorpsiyonuna çok benzediği görüldü (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 TX-A' nın 1270 nm' deki uyarılma spektrumu (—) ve antrasenin absorpsiyon spektrumu (—).

Tüm bu sonuçlar oksijenin, TX-A' nın antrasen kromoforu ile singlet oksijen oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini açıkça ortaya koymaktadır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 Tiyokzanton-Antrasen' den fotoindirgenmiş singlet oksijen oluşumu.

4.1.5 MMA' nın TX-A beraberinde CDCl_3 ve CHCl_3 içerisinde Fotopolimerizasyonu

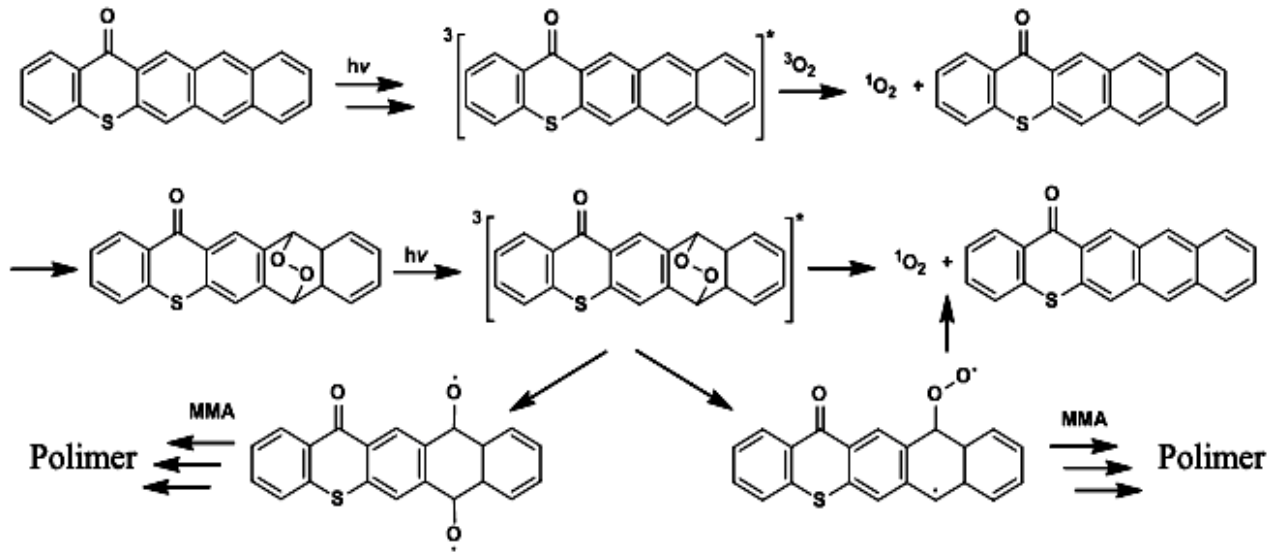
Bilindiği gibi singlet oksijenin yaşam ömrü dötoro çözücüler içerisinde daha uzundur (Turro, 1991 ve Jenny vd., 1982). Bu nedenle, CDCl_3 ve CHCl_3 içerisinde TX-A fotobaşlatıcısı beraberinde bir seri polimerizasyon gerçekleştirildi. Hızlı zincir büyümesini sağlamak amacıyla aydınlatmaya bağlı olarak düşük konsantrasyonda MMA kullanıldı. Sonuçlar Çizelge 4.2' de verildi.

Çizelge 4.2 MMA' nın orta basınçlı civa lamba sisteminde TX-A beraberinde CHCl₃ ve CDCl₃' deki fotopolimerizasyonu.

Çözücü	[MMA] (mol L ⁻¹)	Aydınlatma Zamanı (dak.)	Dönüşüm ^a (%)
CHCl ₃	0,94	30	0,5
CDCl ₃	0,94	30	1,1
CHCl ₃	1,87	15	0,3
CDCl ₃	1,87	15	0,8

^a[Fotobaşlatıcı]= 6,4 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

Çok düşük monomer konsantrasyonu kullanıldığı için beklenildiği gibi düşük dönüşümler elde edildi. Yine de, CDCl₃' de yürütülen polimerizasyon reaksiyonlarından elde edilen dönüşümlerin, CHCl₃' de yürütülenlere oranla daha yüksek olduğu görüldü. Bu sonuçlar, singlet oksijenin daha uzun yaşam ömrü olduğunda, başlama aşamasının daha etkili olduğunu ve oksijenin başlama aşamasının önemli bir parçası olduğunu gösterdi. Yapılan tüm bu denemeler ışığında başlama aşaması için mümkün olan mekanizmanın, oksijen varlığında TX-A' nın uyarılmış triplet halinden singlet oksijen ile reaksiyona girerek endoperoksit oluşumuna dayandığı bulundu (Şekil 4.10).

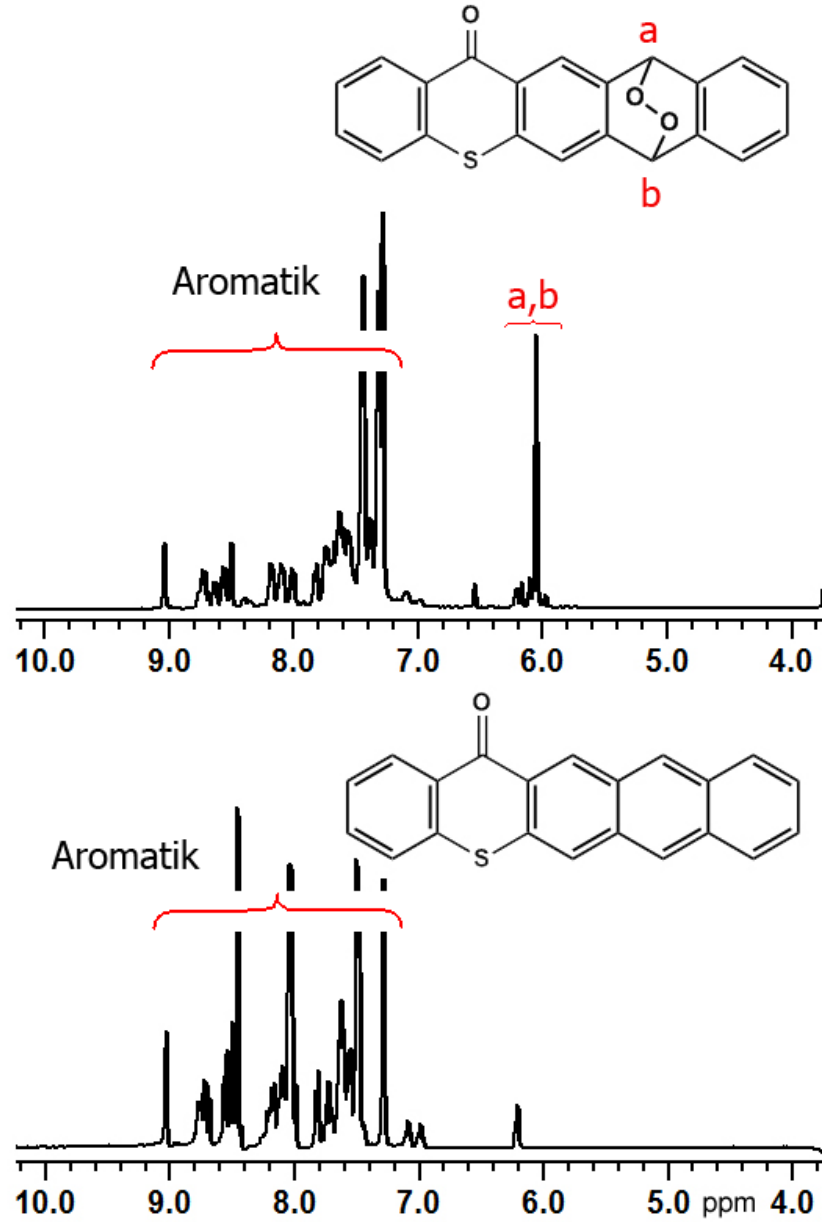


Şekil 4.10 Oksijen varlığında TX-A' nın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu

4.1.6 TX-A' nın CHCl₃' de Gerçekleştirilen Endoperoksit Reaksiyonu

Başlama aşamasının Tiyokzanton-Antrasen Endoperoksit (TX-AEP)' nin üzerinden olduğunu doğrulamak amacıyla monomersiz ortamda TX-A ile endoperoksit reaksiyonu gerçekleştirildi.

2,8 mg TX-A 600 µL CDCl₃' de çözüldü ve içerisine $\lambda > 470$ nm' de singlet oksijen kaynağı olarak 50 µL metilen mavisi eklendi. 0°C' de gerçekleştirilen reaksiyon süresince kaptan oksijen geçirildi. 30 dakika sonucunda TX-A' nın absorbensında % 50 azalma gözlemlendi. Elde edilen TX-AEP' nin CDCl₃' de alınan ¹H NMR spektrumu Şekil 4.11' de verildi.



Şekil 4.11 TX-A' nın oksijen varlığında CDCl_3 ' de metilen mavisı beraberinde aydınlatmadan (>470 nm.) önce ve sonra alınan ^1H -NMR spektrumu.

TX-A' nın aromatik protonlarına ait sinyallerin çoğu değişmeden kalırken, 6.1 ppm' de bulunan pikin, endoperpksit oluşumundan dolayı antrasen üzerinde merkez halkaya ait alifatik protonlardan kaynaklandığı görüldü.

NMR' da metilen mavisine ait herhangi bir pik, çok düşük konsantrasyonda kullanılmasından dolayı gözlenmedi.

Bir ara ürün olan endoperoksitin, MMA' nın serbest radikal polimerizasyonunu başlatma etkisi ayrıca incelendi ve TX-AEP' nin polimerizasyonu, MDEA varlığında ve yokluğunda, 400 W' lık orta basınçlı civa lamba sisteminde gerçekleştirildi. Sonuç olarak TX-AEP' nin TX-A' ya göre daha etkili başlattığı görüldü (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 MMA' nın [4,7 mol L⁻¹] DMF' de hava veya azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu^a.

Fotobaşlatıcı^b	Azot atmosferi	[MDEA] (mol.L⁻¹)	Dönüşüm^c (%)
TX-AEP	-	-	0,35
TX-AEP	+	-	0,73
TX-AEP	-	5 x 10 ⁻³	3,20
TX	+	-	0,70
TX	-	5 x 10 ⁻³	2,10

^aI_{0UVA}=270 W.m⁻²

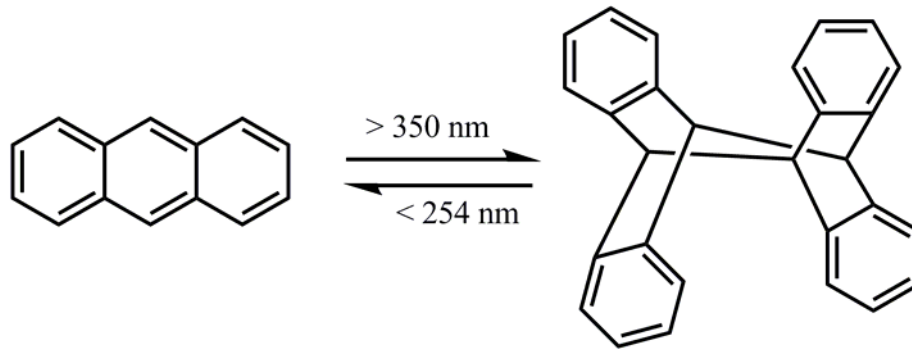
^b[Fotobaşlatıcı]= 1,0 x 10⁻³ M

^cAydınlatma süresi= 15 dakika

4.2 TX-A' nın Dimerizasyonu ve Karakterizasyonu

PAH (polisiklik aromatik hidrokarbonlar)' lar arasında antrasen ve türevleri en çok incelenen konulardır ve 1967-1998 yılları arasında yaklaşık 4000 tanesi fotokimyasal çalışmalar olmak üzere 38000 civarında makale yayınlanmıştır.

Antrasenin bimoleküler fotokimyasal reaktivitesi üzerine özel bir ilgi vardır ve bunların arasından en çok bilinen ve en eski olan reaksiyon türü fotodimerleşme reaksiyonudur. 1867' de Fritzsche (Fritzsche, 1867) antrasen çözeltisinin güneş ışığına maruz bırakıldığında fotodimer oluşturduğunu belirledi ve daha sonraları Fritzsche (Fritzsche, 1867), Elbs (Elbs, 1891) ve Orndorff ve Cameron (Orndorff vd., 1895) tarafından bunun yapısının bir diantrasen olduğu bulundu. Antrasenin fotodimerleşme reaksiyonu katı halde de yapılıyor olmasına rağmen genelde toluen, benzen, ksilen, etilalkol, asetikasit ve nitrobenzen (Ocampo, 1946) gibi çözücü içerisinde yapılır. Bununla beraber Dufraisse ve Gérard (Dufraisse, 1937), kloroform ve karbondisülfidin antrasenin fotodimerleşmesini engellediğini rapor ederlerken eterin bu reaksiyonun gerçekleşme olasılığını arttırdığını bulmuşlardır. Antrasenin diantrasen oluşturması geri dönüşümlü bir reaksiyondur (Şekil 4.12).

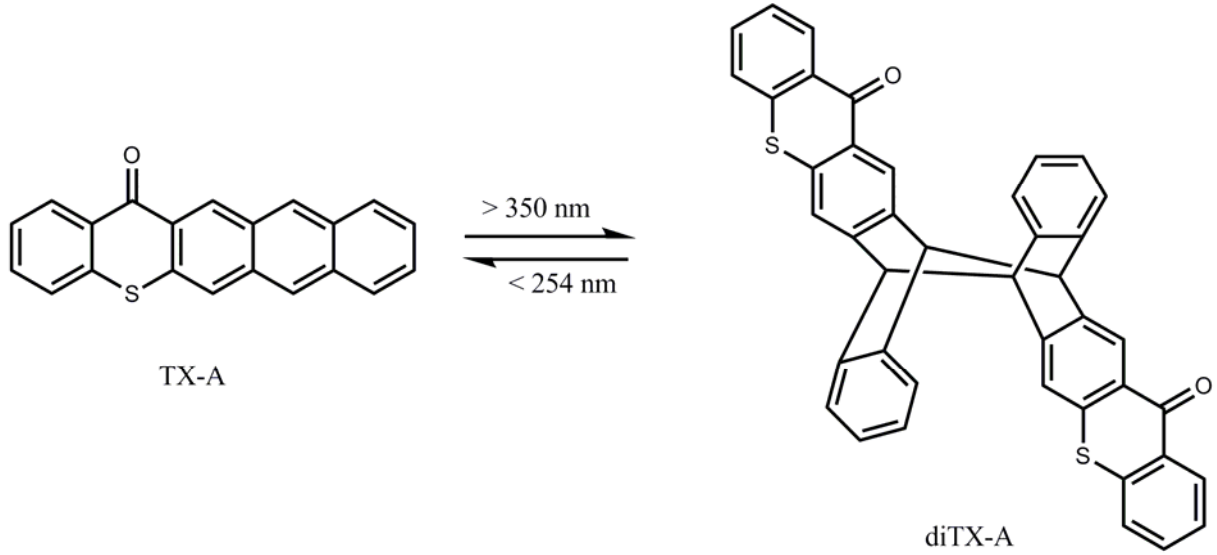


Şekil 4.12 Antrasenin dimerleşme mekanizması.

Antrasen ve türevlerinin 350 nm üzerindeki dalgaboyuna sahip ışık kaynağıyla oluşan dimerleşme ürünü, çözünürlüğü az olduğundan, ya reaksiyon ortamında çöker ya da reaksiyon balonunun duvarlarına yapışır. Elde edilen ürünün çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra reaksiyona girmeden kalan kısımları uzaklaştırmak için, ürün çokça çözücü ile yıkanır (Örneğin 400 mg dimerleşme ürünü, benzen içerisindeki çözünürlüğünün az olmasından

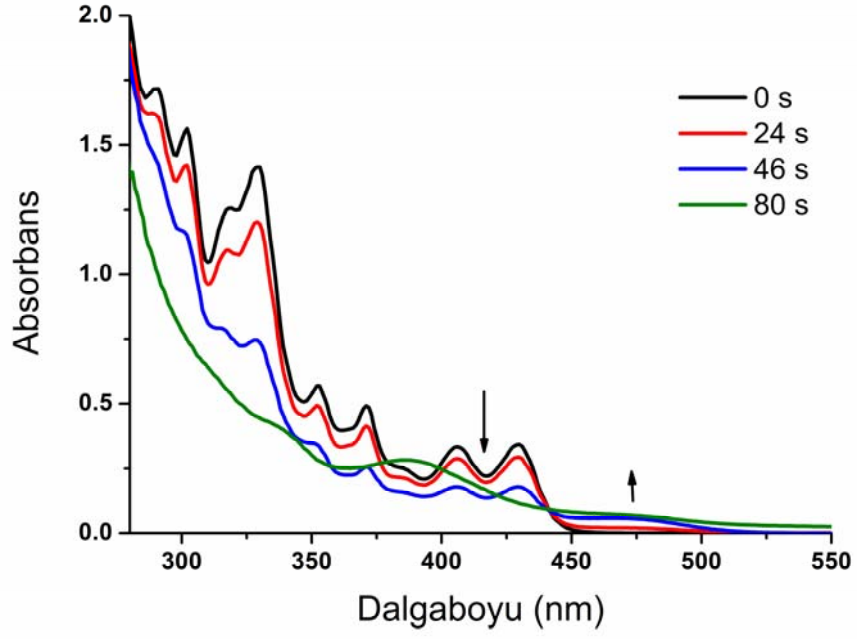
dolayı, yaklaşık olarak 1 L benzenden kristallendirilir) (Bouas-Laurent vd., 1980).

Buradan yola çıkarak benzen içerisinde hazırlanan TX-A' nın doymun çözeltisi payreks balon joje içerisinde $I_{0(UV-A)} = 13 \text{ W.m}^{-2}$ ışık yoğunluğuna sahip 8 adet 11 W' lık siyah lamba sisteminde 80 saat süre ile aydınlatıldı (Şekil 4.13).



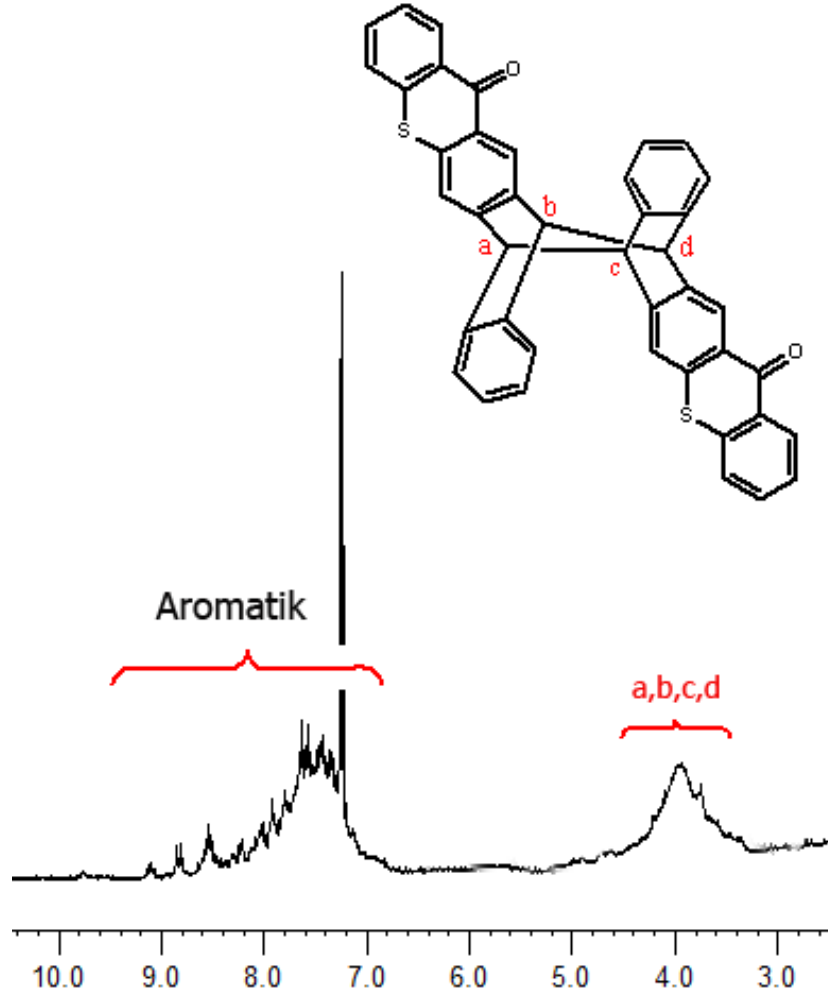
Şekil 4.13 TX-A' nın dimerleşme mekanizması.

Dimer oluşumu belli sürelerde UV spektroskopisi ile kontrol edildi (Şekil 4.14). Aydınlatma süresince benzende TX-A çözeltisinin rengi sarıdan turuncuya doğru döndü ve çökme gözlemlendi.



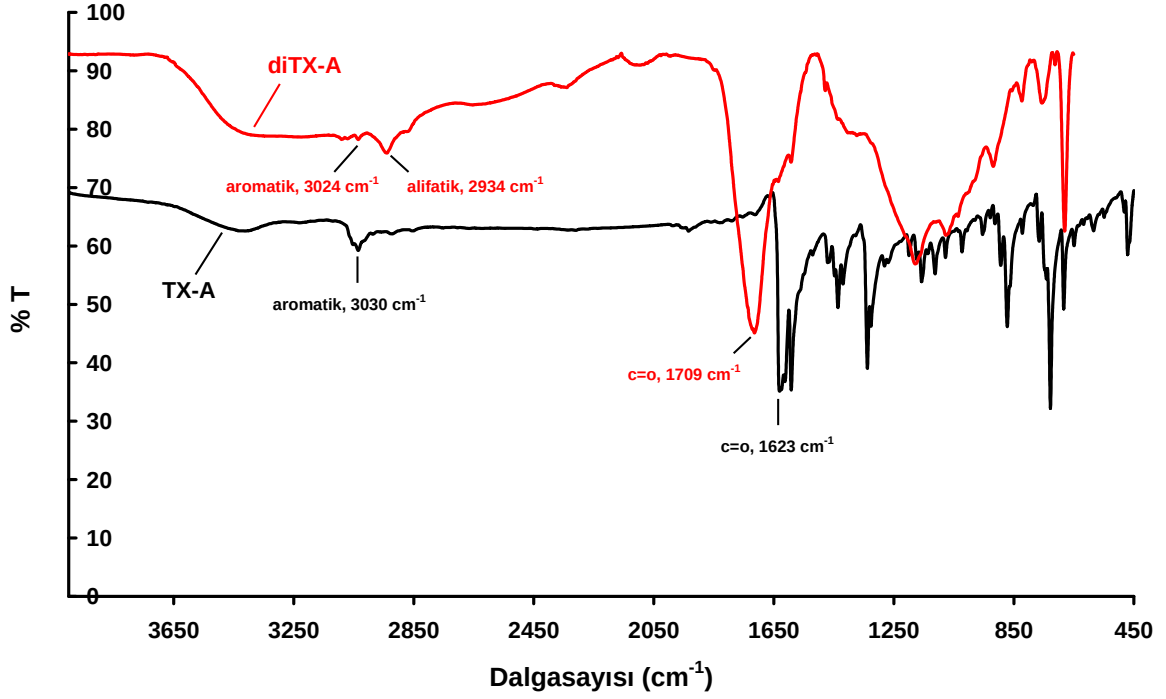
Şekil 4.14 TX-A' nın benzende aydınlatılması sonucunda antrasen kromoforunun bozunup TX kromoforunun oluştuğunu gösteren absorpsiyon spektrumu.

Benzende, 80 saat aydınlatmanın sonucunda oluşan di-TX-A' nın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra tekrar benzenle yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen ürünün CDCl_3 ' de alınan ^1H NMR spektrumundan antrasen kromoforu üzerinden dimerleşmenin gerçekleştiği görüldü (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 di-TX-A' nın CDCl₃' de alınan ¹H NMR spektrumu.

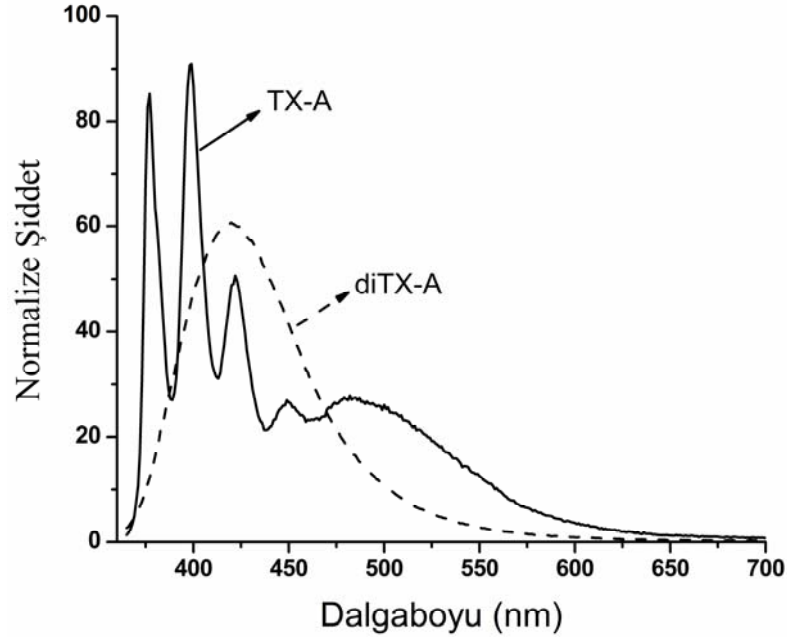
TX-A ve di-TX-A' nın alınan FTIR spektrumlarına bakıldığında, di-TX-A' nın antrasen kromoforu üzerinden dimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesinden dolayı oluşan, 2934 cm⁻¹ de alifatik piklere ait sinyal görüldü (Şekil 4.16). TX-A' nın 1623 cm⁻¹ de görülen C=O' ya ait sinyalinin, konjügasyonun bozunmasından dolayı di-TX-A' da 1709 cm⁻¹ e kaydığı gözlemlendi. Her iki maddede de 3000 cm⁻¹ in üzerinde var olan sinyaller TX-A ve di-TX-A' nın aromatik kısımlarına aittir.



Şekil 4.16 TX-A ve di-TX-A' nın FTIR spektrumları.

4.2.1 di-TX-A' nın Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen di-TX-A' nın etanolde hazırlanmış çözeltisinin 360 nm' de uyarılmasıyla floresans yayılım spektrumu alındı. Aynı koşullarda hazırlanan TX-A' nın etanoldeki çözeltisinin de floresans yayılım spektrumu alınarak Şekil 4.17' de verildi.

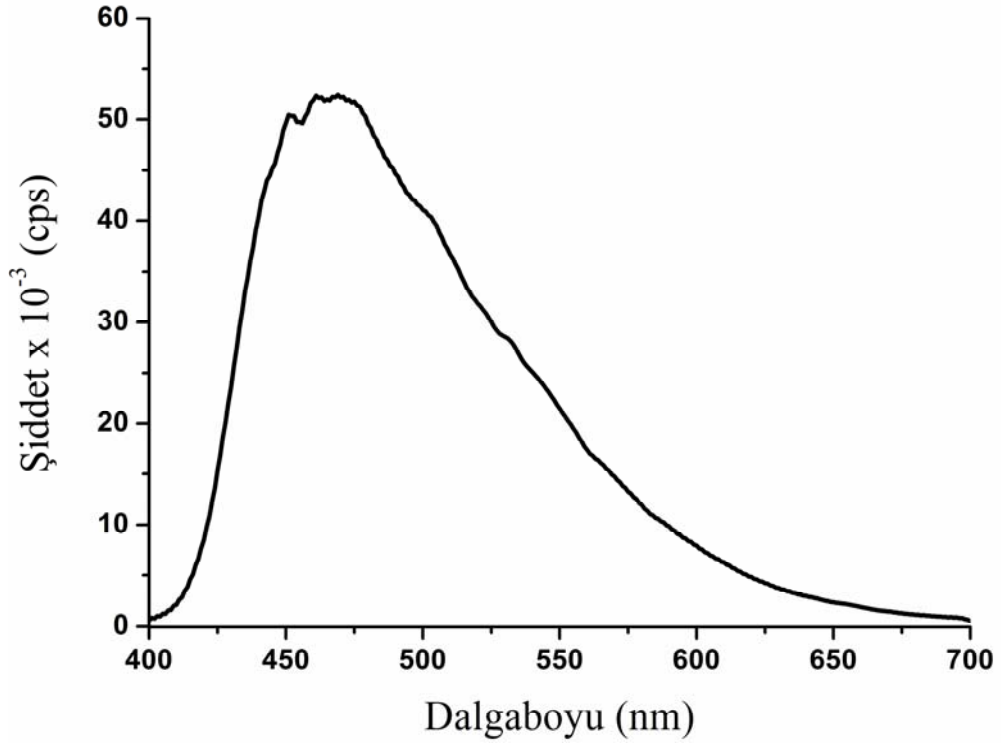


Şekil 4.17 TX-A ve di-TX-A' nın etanoldeki floresans yayılım spektrumu ($\lambda_{uyarma}= 360$ nm).

TX-A' nın kendine özgü 4 parmak izine benzer floresans yayılım spektrumu di-TX-A' da gözlenmedi. Bununla beraber di-TX-A 360 nm' de uyarıldığında elde edilen yayılım spektrumunun ($\lambda_{mak}= 425$ nm), tiyokzanton türevlerinin verdiği yayılım spektrumuna benzer olduğu görüldü (Şekil 4.17). Bu da bize TX-A yapısındaki antrasen kromoforunun bozulduğunu ve geriye TX-A' nın dimerleşmesi sonucu tiyokzanton kromoforunun kaldığını gösterdi.

Floresans ölçümlerinin yanısıra di-TX-A' nın etanolde hazırlanan çözeltisinin 77K' de fosforesans ölçümü gerçekleştirildi (Şekil 4.18).

TX-A, antrasen ve antrasen türevlerinde olduğu gibi fosforesans yayılım spektrumuna sahip değildir (Balta vd., 2007). TX-A' nın dimerleşmesi sonucu elde edilen di-TX-A 77K' de fosforesans yayılım spektrumu verdiğiinden, dimerleşme sonucunda TX-A' nın antrasen kromoforunun yok olduğu ve di-TX-A yapısının tiyokzanton kromoforuna sahip olduğu bu yolla da ispatlandı.

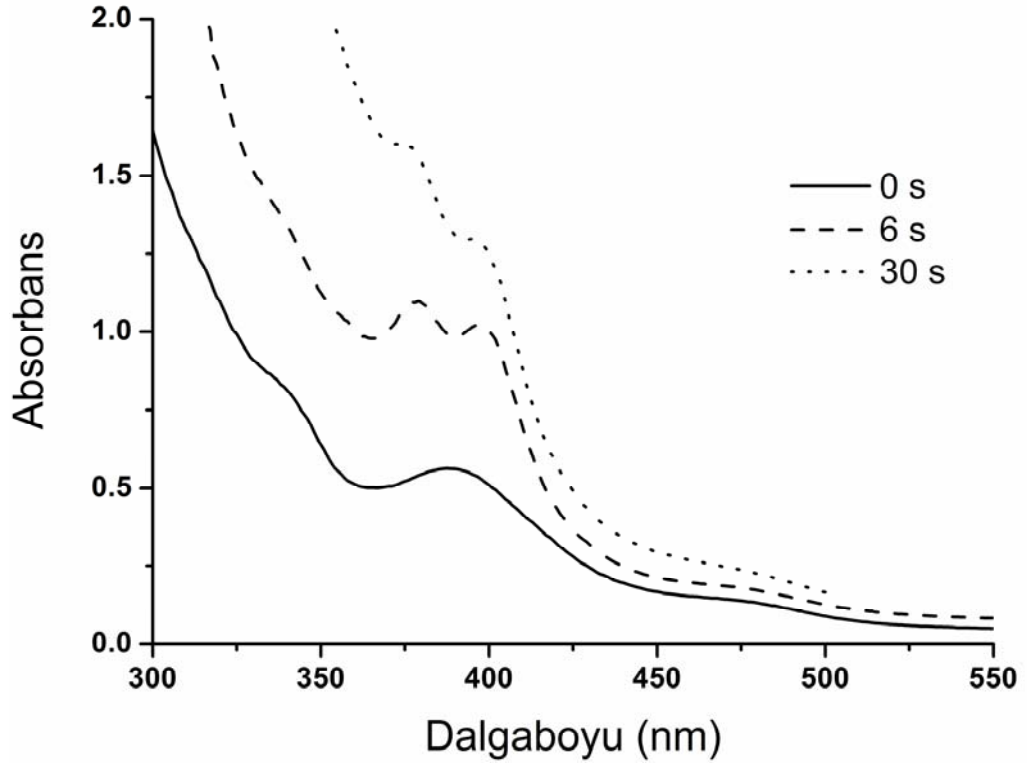


Şekil 4.18 di-TX-A' nın etanolde 77K' deki fosforesans spektrumu (λ_{uyarma} = 360 nm).

4.2.2 di-TX-A' nın TX-A' ya Dönüşümü

Antrasen yapısının, 350 nm ve üzerinde aydınlatılmasıyla dimer oluşturduğu ve 254 nm' den daha kısa dalgaboyunda aydınlatıldığında ise oluşan dimerin eski yapıya döndüğü bilinmektedir (Şekil 4.12) (Zheng vd., 2002).

Dimerleşme reaksiyonu sonucu elde edilen di-TX-A, dimer yapısının bozunup TX-A' ya dönüşmesi için musluklu kuvartz küvet içerisinde 3 adet 11 W' lık beyaz UVC lamba sisteminde 30 saat süre ile aydınlatıldı. Reaksiyonun gerçekleşmesi UV spektroskopisiyle izlendi (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 di-TX-A' nın UVC lamba sisteminde TX-A' ya dönüşümünün absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.19' dan da görüldüğü gibi di-TX-A yapısının, hızlı olmamakla beraber, bozunmaya uğradığı ve 378 ve 400 nm' de antrasen' e ait piklerin oluşmaya başladığı gözlemlendi. Aydınlatma devam ettikçe reaksiyon kabı içerisinde çökme gerçekleşti.

4.3 7,12-difenil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-DPA)' un Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

9,10 –Difenil antresinin (DPA) fotofiziksel özelliğinden genellikle floresans kuvantum verimi ölçümlerinde standart olarak kullanılarak yararlanılmaktadır. Antrasen ve diğer aromatik hidrokarbonların tersine, DPA oldukça düşük sistemlerarası geçiş verimine sahiptir. Bu çalışmada, tiyokzanton grubunun DPA molekülüne katılmasıyla fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerindeki değişimler incelendi. Tek ve çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerizasyonunda yeni bir fotobaşlatıcı olarak kullanıldı ve fotobaşlatma etkinliği diğer ticari fotobaşlatıcılarla kıyaslandı.

4.3.1 7,12-difenil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-DPA)' un Sentezi ve Karakterizasyonu

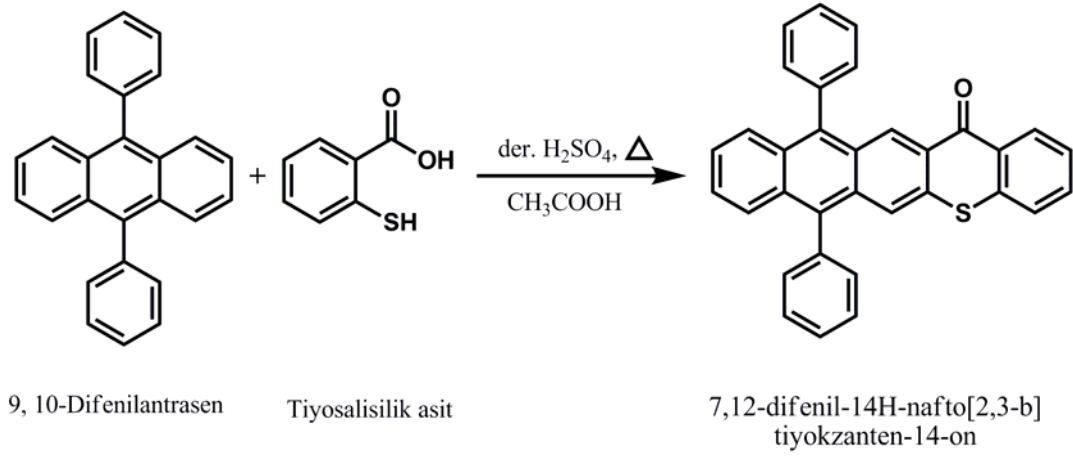
İki boyunlu reaksiyon balonu içerisinde 0,66 g (2×10^{-3} mol) 9,10-difenilantrasen (DPA), 15 mL asetik asit ilavesiyle 120°C' de reflüks sıcaklığında çözüldü. İçerisine 3,1 g (2×10^{-2} mol) tiyosalisilik asit ve 5 mL derişik sülfirik asit eklenerek 5 saat boyunca ışıktan korunarak reflüks edildi. Reaksiyon karışımı 5 saatin sonunda hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek, süzgeç kağıdından süzöldü. Elde edilen ürün çözücü olarak kloroform kullanılarak kolon yapıldı ve saflaştırıldı (Verim: % 52) (Şekil 4.20).

M_A ($C_{33}H_{20}OS$): 464 g mol⁻¹, e.n: 263-266 °C.

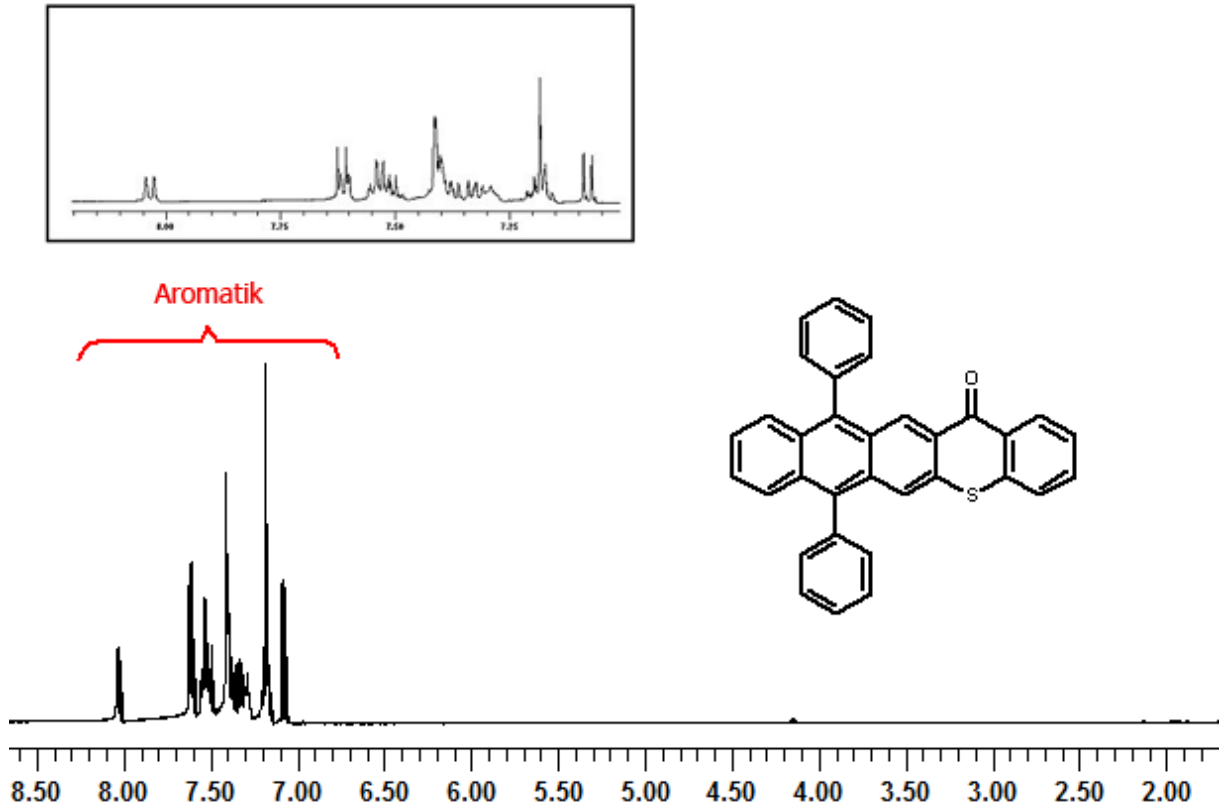
¹H-NMR (250 MHz) CDCl₃: 7,13-8,12 (m, 20H, aromatik) (Şekil 4.21).

Elemental Analiz (464 g mol⁻¹): Teorik: C, 85,3; H, 4,34; O, 3,44; S, 6,90. Hesaplanan: C, 84,53; H, 5,34; S, 6,59.

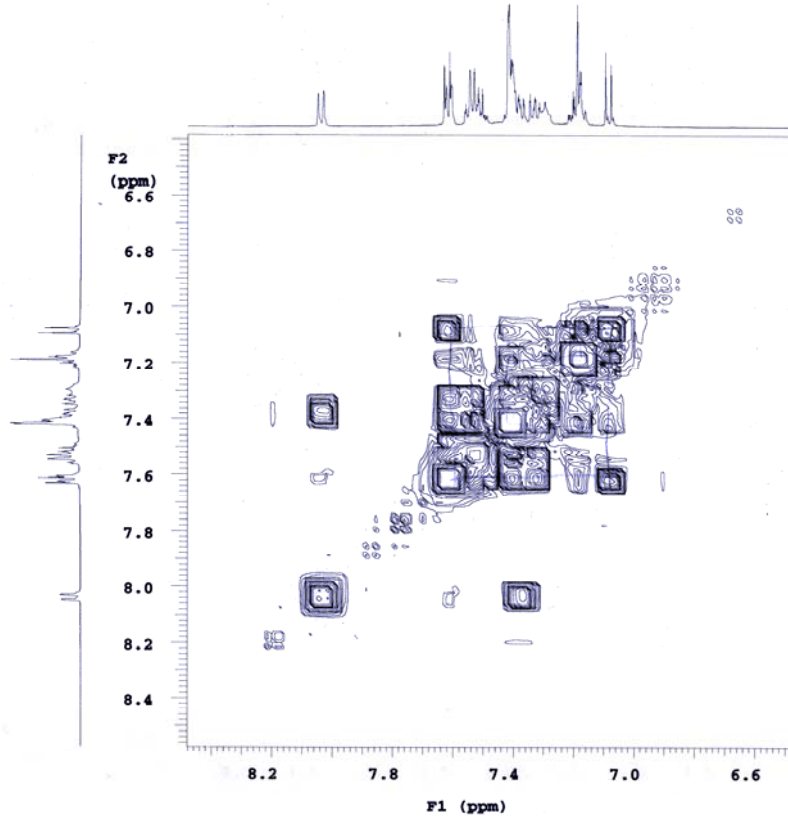
FTIR: ν Aromatik (C-H: 3053), keton (C=O: 1634), (C=C: 1590) cm⁻¹.



Şekil 4.20 TX-DPA' nın sentezi.



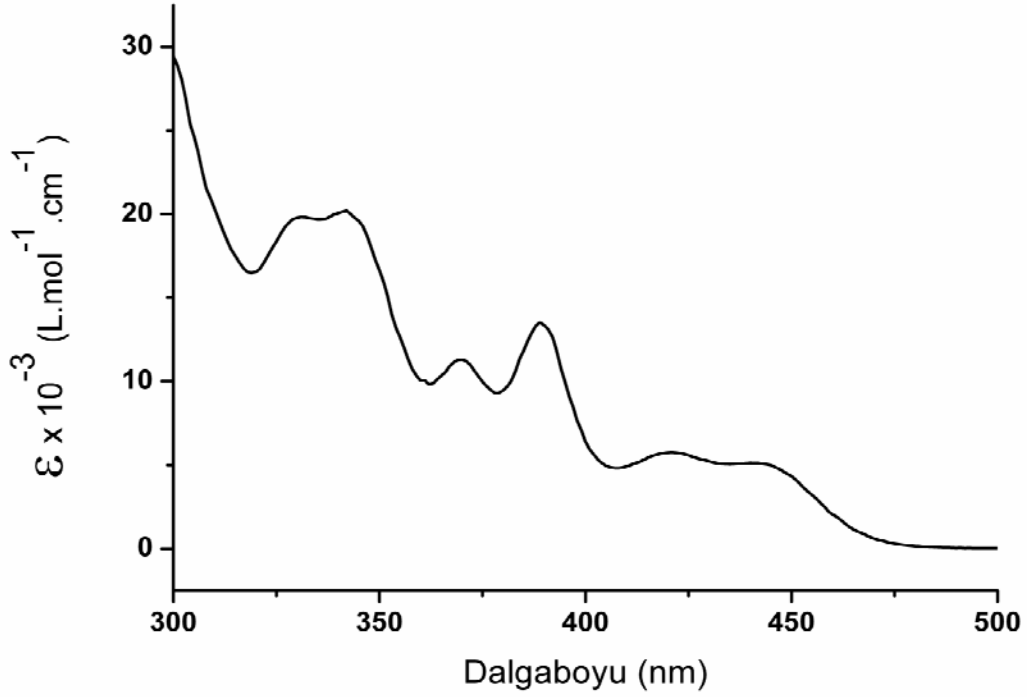
Şekil 4.21 TX-DPA' nın CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.22 TX-DPA' nın CDCl_3 ' de alınan COSY NMR spektrumu.

4.3.2 TX-DPA' nın UV ve Absorpsiyon Özellikleri

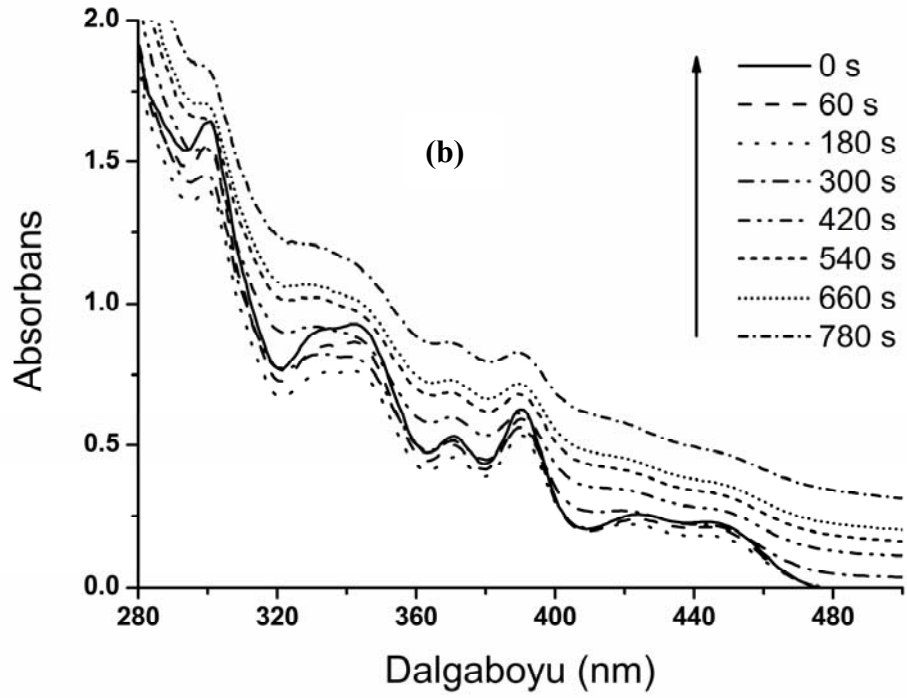
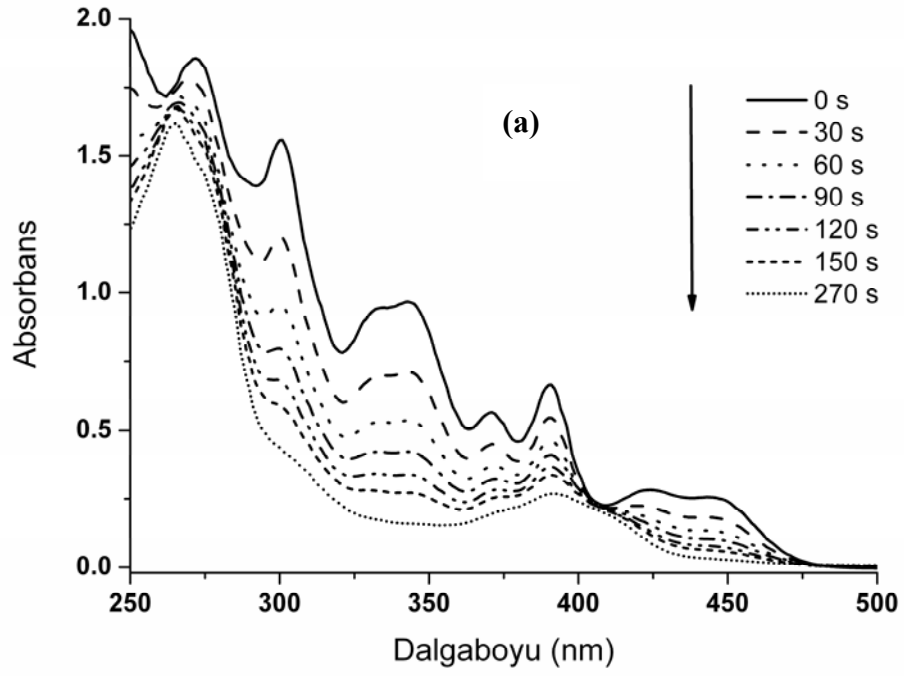
Sentezlenen TX-DPA fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu çözücü olarak kloroform kullanılarak çekildi ve Şekil 4.23' de gösterildi. Molar absorptivite katsayıları dalga boylarına göre ϵ_{342} : 20200, ϵ_{370} : 11290, ϵ_{390} : 13350, ϵ_{421} : 5755 ve ϵ_{440} : 5118 olarak hesaplandı.



Şekil 4.23 TX-DPA' nın $[6,45 \times 10^{-5} \text{ M}]$ CHCl_3 ' deki absorpsiyon spektrumu.

4.3.3 TX-DPA' nın Fotolizi

TX-DPA' nın CHCl_3 ' deki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. Aydınlatma, 400 W' lık orta basınçlı civa lambası içeren Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. İlk 60 s' lik aydınlatma süresi sonunda yaklaşık % 50 azalma, 270 saniye sonunda da başlatıcının tamamen dekompoze olduğu görüldü (Şekil 4.24.a). TX-DPA' nın kloroformdaki çözeltisine $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ *N*-metildietanolamin (MDEA) ilave edilerek aydınlatma zamanına karşı fotobaşlatıcının absorpsiyon spekturumundaki değişim izlendi. 300 s' lik aydınlatma süresi sonunda çözeltide çökelti oluştuğu gözlemlendi (Şekil 4.24.b).

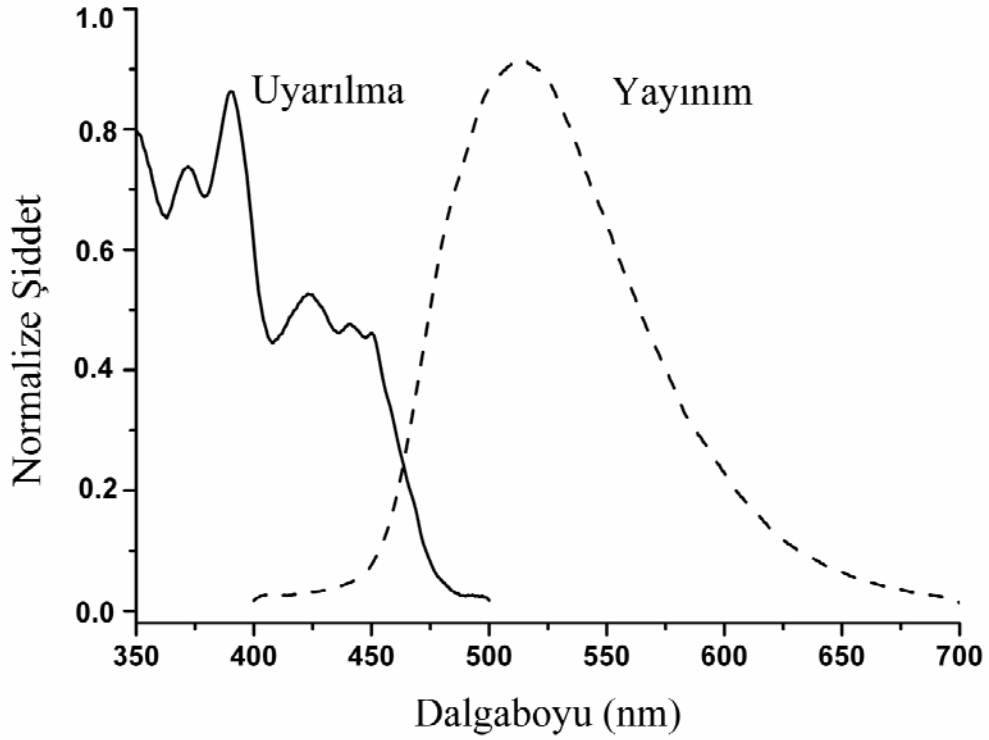


Şekil 4.24 (a) TX-DPA' nın $[4,10 \times 10^{-5} \text{ M}]$, (b) TX-DPA' nın $[4,60 \times 10^{-5} \text{ M}]$ MDEA $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ varlığında, CHCl_3 ' deki fotoağarması.

4.3.4 TX-DPA' nın Floresans Özelliğinin İncelenmesi

Sentezlenen TX-DPA fotobaşlatıcısının etanolde hazırlanmış çözeltisinin 390 nm' de uyarılmasıyla floresans uyarılma ve yayılım spektrumu elde edildi (Şekil 4.25).

TX-DPA' nın floresans kuvantum verimi etil alkol içerisinde, standart olarak 9, 10-difenil antrasen ($\phi_f = 0,95$)' in kullanılmasıyla Eşitlik 3.3' e göre; $\phi_f = 0,45$ olarak hesaplandı. TX-DPA' nın uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 464 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak $257,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulundu.



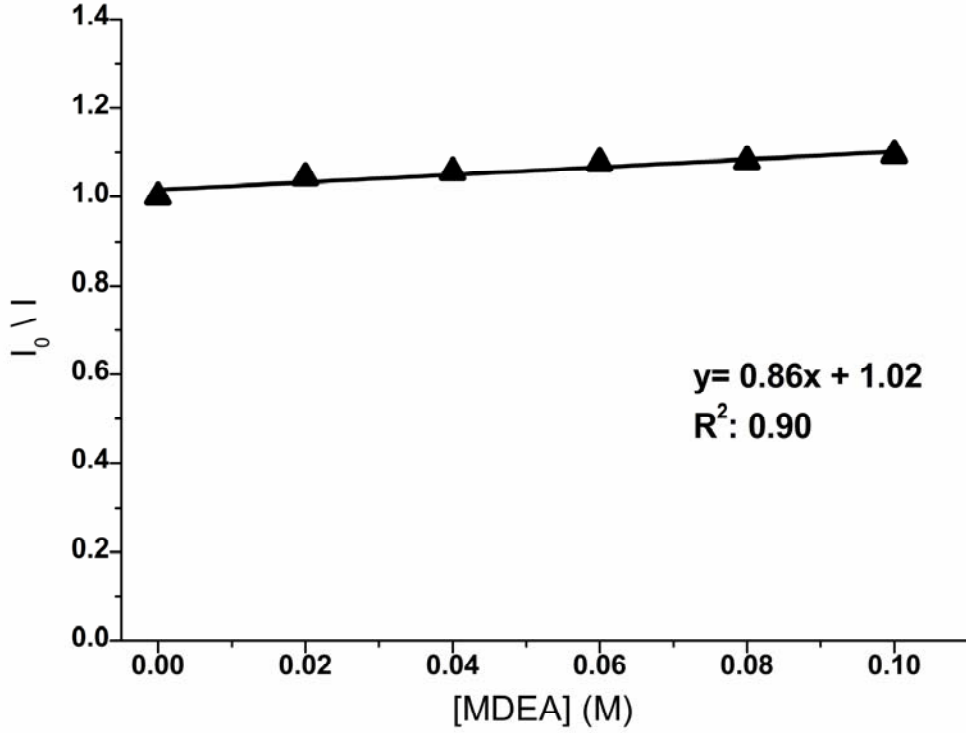
Şekil 4.25 TX-DPA' nın etanoldeki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 390 \text{ nm}$).

TX-DPA' nın triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla etanol çözeltisi içerisinde 77 K' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi ancak antrasen ve antrasen türevlerinde olduğu gibi TX-DPA' nın da fosforesans yayılım spektrumu elde edilemedi (Murov, 1993).

4.3.5 TX-DPA' nın Amin (MDEA) ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrofotometresi ile İncelenmesi

Floresans sönümlenmesi tipik olarak statik ya da dinamik sönümlenme mekanizmalarından biri ile oluşur. Dinamik sönümlenmede, sönümlendirici ve florofor arasındaki çarpışma floroforun uyarılma ömrü sırasında oluşur. Bu nedenle dinamik sönümlenme etkinliği, floroforun uyarılmış hal ömrü ve sönümlendirici konsantrasyonu ile sınırlıdır. Statik sönümlenmede ise kompleks oluşumu florofor ve sönümlendirici parçacık arasında temel halden oluşur. Bu mekanizmada, uyarılmış floroforun kompleks sönümlendirici tarafından sönümlenmesi aydınlatmayla oluşur.

Sönümlenme çalışmalarında, TX-DPA' nın etanol içerisinde $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda MDEA ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumundaki şiddetin değişimi sönümlenmenin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve aminin konsantrasyonunun artmasıyla floresans şiddetindeki azalma olarak etkin sönümlenme görüldü. Bunun sonucunda en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi ve lineer regresyon sabiti 0,90 olarak bulundu. Sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyonun Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu ($K_{SV} = 0,86$) (Şekil 4.26).

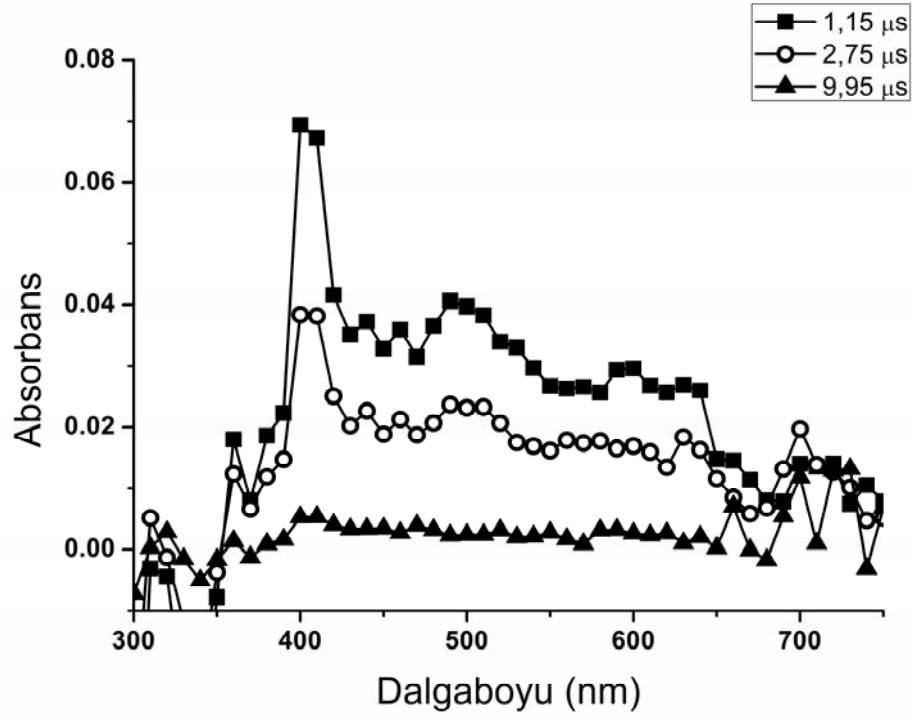


Şekil 4.26 TX-DPA' nın $[1,0 \times 10^{-5} \text{ M}]$ etanoldeki değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi.

4.3.6 TX-DPA' nın Lazer Flaş Fotoliz (LFP) Ölçümleri

1949 yılında Norrish ve Porter tarafından ortaya konulan flaş fotoliz tekniği fotokimyasal reaksiyonlarda kullanılan hızlı bir reaksiyon tekniğidir. Lazer flaş fotoliz uyarılmış hallerin ve kısa ömürlü ara ürünlerin mutlak reaksiyon hızlarını saptamada kullanılan önemli bir metoddur (Jockusch vd., 1998). Bununla birlikte LFP, reaksiyondaki reaktif ara ürünlerin kimyasal yapısına yönelik direkt bilgi sağlamaz.

TX-DPA' nın triplet-triplet absorpsiyon spektrumunun 400-490 nm' de ve ilave olarak 590 nm' de maksimum verdiği bulundu (Şekil 4.27). Chattopadhyaya vd. difenilantrasenin tirplet-tirplet absorpsiyonunun maksimumunun 440- 455 nm' de olduğunu ve 425 nm' de bir omuzun bulunduğunu bildirmiştir (Chattopadhyaya vd, 1983).

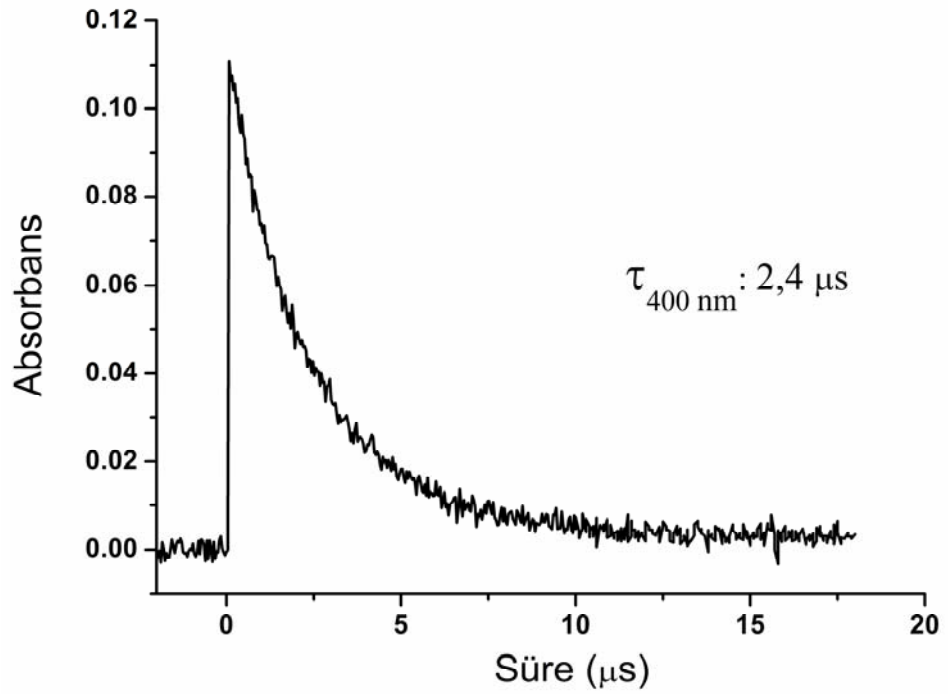


Şekil 4.27 TX-DPA' nın $[2,4 \times 10^{-5} \text{ M}]$ argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,15; 2,75 ve 9,95 μs gecikmelerle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.

400 nm' de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 2,4 μs ömründe azalmaktadır (Şekil 4.28). 500 nm ve 590 nm' deki triplet-triplet absorpsiyonları ise 1. derece kinetiğe göre 2,6 μs ömründe azalmaktadır (Çizelge 4.4).

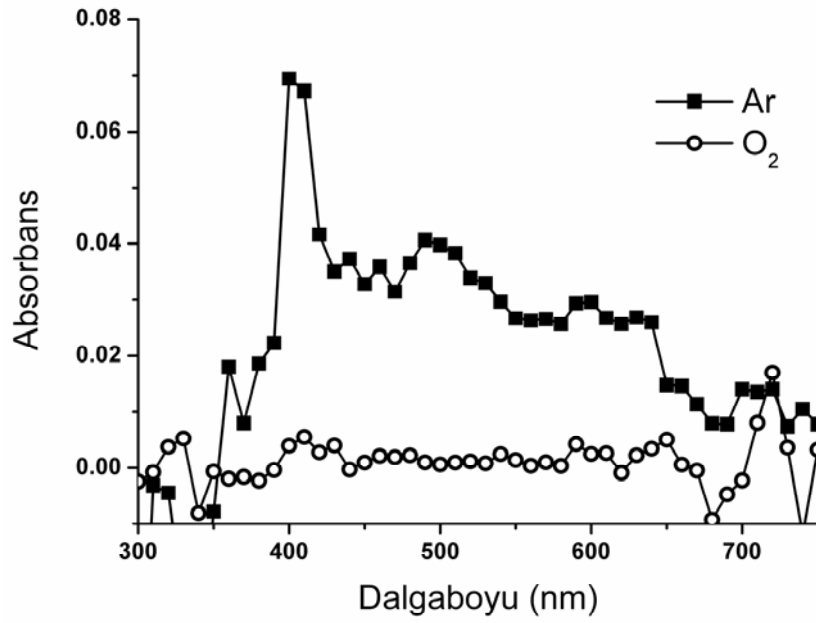
Çizelge 4.4 TX-DPA' nın $[2,4 \times 10^{-5} \text{ M}]$ argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C ' de farklı dalgalıylarındaki triplet ömürleri.

[TX-DPA]	Triplet Ömrü		
	400 nm	500 nm	590 nm
$2,4 \times 10^{-5} \text{ M}$	2,4 μs	2,6 μs	2,6 μs

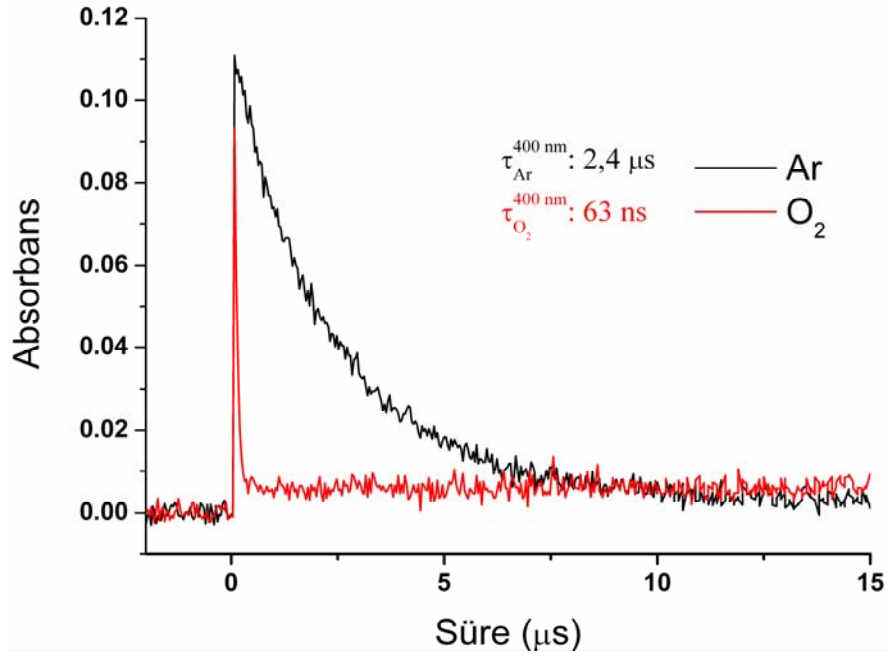


Şekil 4.28 TX-DPA' nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C' de 400 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

TX-DPA fotobaşlatıcısının üç farklı dalgaboyunda izlenen geçişlerin oksijen tarafından söndümlendiği Şekil 4.29 ve Şekil 4.30' da gösterilmektedir. Bu söndümleme her üç geçişin de bir radikal veya triplet hal olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.29 TX-DPA' nın argon ve oksijen ile doydurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,15 μ s' de 25⁰C' de elde edilen absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.30 TX-DPA' nın argon ve oksijen ile doydurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C' de 400 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

4.3.6.1 TX-DPA' nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi

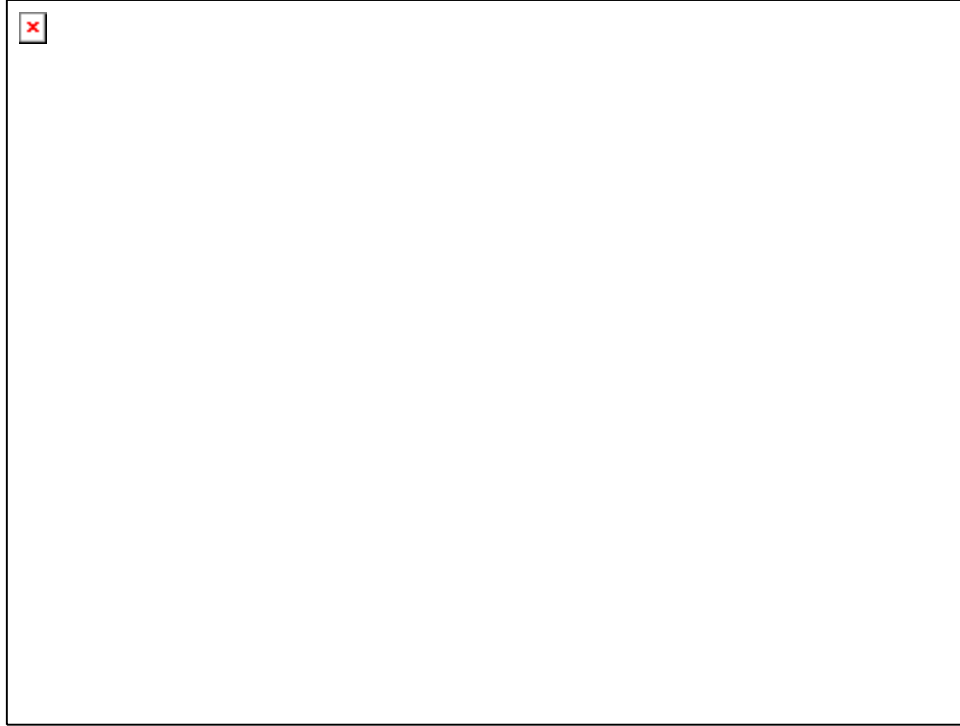
Triplet sönümlenmenin moleküllerarası veya moleküliçi işlemlerden hangisi ile yürüdüğünü incelemek amacıyla TX-DPA' nın üç farklı konsantrasyonda argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C' de elde edilen triplet ömürleri Çizelge 4.5' de verildi. Her üç konsantrasyonda elde edilen triplet ömürleri farklı bulundu.

Çizelge 4.5 TX-DPA' nın 355 nm' de farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin triplet-triplet ömürleri.

Dalgaboyu (nm)	Triplet Ömrü		
	[2,4 x 10 ⁻⁵ M]	[4,0 x 10 ⁻⁵ M]	[8,0 x 10 ⁻⁵ M]
400	2,4 µs	4,1 µs	407 ns
500	2,6 µs	5,4 µs	422 ns
590	2,6 µs	6,1 µs	405 ns

4.3.6.2 TX-DPA' nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin MDEA ile Söndürülmesi

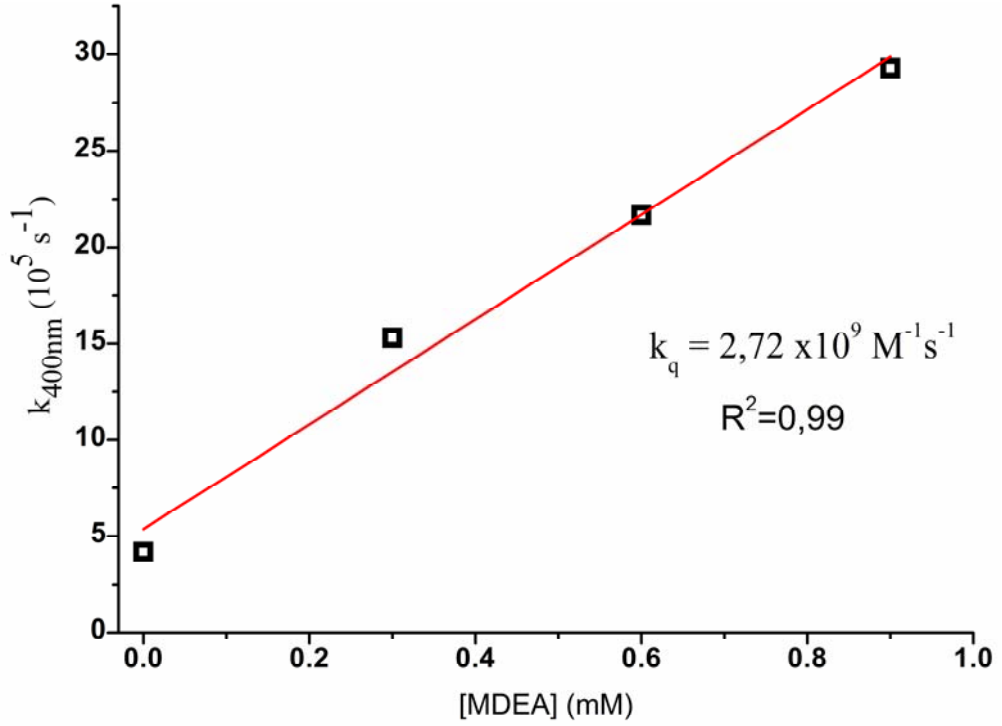
TX-DPA' nın [2,4 x 10⁻⁵ M] asetonitrilde hazırlanan çözeltisinin bimoleküler sönümlenmesinin incelenmesinde model bir bileşik olarak MDEA, sönümlendirici olarak kullanılmıştır. LFP deneyi, argonla doyurulmuş asetonitril çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. TX-DPA' nın sabit ve MDEA' nın farklı konsantrasyonlarında, sönümlenme hız sabiti $k_q = 2,72 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.31, 4.32, Çizelge 4.6). Elde sonuçlardan da görüldüğü gibi TX-DPA' nın triplet ömrü, sönümlendirici konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Bu da TX-DPA' nın fotobaşlatma mekanizmasının kısmen intermoleküler hidrojen abstraksiyonuyla yürüdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.31 TX-DPA' nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine MDEA katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 400 nm' de 25⁰C' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

Çizelge 4.6 TX-DPA' nın [2,4 x 10⁻⁵ M] farklı konsantrasyonlarda MDEA katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri.

[MDEA] (mM)	Hız Sabiti x 10 ⁻⁶ (s ⁻¹)	Triplet Ömrü (µs)
0	0,419	2,4
0,3	1,53	0,65
0,6	2.17	0,48
0,9	2,93	0,34



Şekil 4.32 TX-DPA' nın sönmülendirme hız sabitinin MDEA konsantrasyonunun değişmesiyle LFP' den hesaplanması.

4.3.7 Metil metakrilatın (MMA) TX-DPA Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

MMA' nın TX-DPA ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu DMF' de ksenon lamba ile aydınlatılarak gerçekleştirildi ($I_{0(UV-A)}=175 \text{ W.m}^{-2}$). Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılan TX-DPA' nın oksijen ortamında ve yardımcı başlatıcı olarak *N*-metildietanolamin (MDEA) ilavesiyle fotobaşlatma etkinliği incelendi ve sonuçlar inert atmosferde elde edilen sonuçlarla kıyaslandı (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 Ksenon lamba sisteminde MMA [4,68 mol L⁻¹]'nın TX-DPA ile DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

[TX-DPA] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %	$M_n \times 10^{-4}$ (g.mol ⁻¹)	M_w / M_n
5 x 10 ⁻⁵	-	0,0	-	-
5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻²	3,5	2,51	1,39
1 x 10 ⁻⁴	-	0,7	3,50	1,40
1 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻²	4,5	2,30	1,32
5 x 10 ⁻⁴	-	5,3	4,33	2,09
5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻²	3,8	2,04	1,25
^a 5 x 10 ⁻⁴	-	2,9	3,22	1,44
1 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²	1,2	2,39	1,24
1 x 10 ⁻³	-	1,0	3,65	1,48

t_{aydınlatma} = 60 dakika.

^a Azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

Görünür bölgede çok iyi absorpsiyon karakteristiğine sahip olan TX-DPA' nın fotobaşlatma etkinliğine kullanılan ışık kaynağının etkisini gözlemlemek amacıyla, Çizelge 4.7' de verilen formülasyonlar orta basınçlı civa lambasında aydınlatıldı ve sonuçlar Çizelge 4.8' de verildi. Çizelge 4.7' de görüldüğü gibi fotobaşlatıcının çok düşük konsantrasyonlarında ([PI]= 5x10⁻⁵ M) hava atmosferinde polimer elde edilememiştir. Aynı konsantrasyonda formülasyona amin ilave edildiğinde % 3,5' luk monomerin polimere dönüşümü sağlanmıştır. Fotobaşlatıcı konsantrasyonu 1x10⁻⁴ M' a çıkarıldığında monomer dönüşümünün % 0,7 olduğu ve 5x10⁻⁴ M' a arttırıldığında ise dönüşümün % 5,3' e ulaştığı görüldü. Formülasyonlara ilave edilen aminin, fotobaşlatıcının düşük konsantrasyonlarında dönüşüm yüzdesinin artması yönünde pozitif bir katkı sağladığı, başlatma konsantrasyonunun artmasıyla da bu etkinin azaldığı görülmektedir. Tiyokzanton kromofor grubuna sahip olan TX-DPA başlatıcısının amin varlığında MMA' nın dönüşüm yüzdesini arttırmasının nedeni ise ketonun yardımcı başlatıcı olarak davranan MDEA' den bir proton abstraksiyonuyla oluşan α -aminoalkil radikalinin de polimerizasyonda başlatıcı davranışı göstermesinden kaynaklandığı düşünülürken, hava

ortamında amin ilavesi olmadan gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonunda TX-DPA başlatıcısının singlet oksijen ile oluşturacağı endoperoksitin sorumlu olduğu düşünüldü.

Çizelge 4.8 MMA [$4,68 \text{ mol L}^{-1}$]'nın TX-DPA ile CHCl_3 'deki orta basınçlı civa lambası kullanılarak hava ve azot atmosferindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu^a.

[TX-DPA] (mol.L^{-1})	[MDEA] (mol.L^{-1})	Dönüşüm %	$M_n \times 10^4$ (g.mol^{-1})	M_w / M_n
1×10^{-4}	-	0,3	-	-
1×10^{-4}	5×10^{-2}	1,8	2,7	1,8
^b 1×10^{-4}	-	1,2	3,7	1,9
^b 1×10^{-4}	5×10^{-2}	1,6	5,6	2,2
5×10^{-4}	-	0,5	-	-
5×10^{-4}	5×10^{-2}	0,9	-	-
^b 5×10^{-4}	-	-	-	-
^b 5×10^{-4}	5×10^{-2}	2,9	5,0	2,9
1×10^{-3}	-	0,2	-	-
1×10^{-3}	5×10^{-2}	0,4	-	-
^b 1×10^{-3}	-	-	-	-
^b 1×10^{-3}	5×10^{-2}	2,4	4,7	3,7

^a $t_{\text{aydınlatma}} = 15$ dakika

^b Azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

TX-DPA'nın MMA'nın fotopolimerizasyonundaki etkinliğini açıklayabilmek için hem farklı bir lamba hem de daha ayrıntılı polimerizasyon deneyleri gerçekleştirildi (Çizelge 4.8). Kullanılan ışık kaynağının farklılığından dolayı monomerin polimere dönüşüm yüzde değerlerinde düşüş saptandı. TX-DPA'nın endoperoksit oluşturma eğilimi bu çizelgeden çok daha açık olarak görülmektedir. 1×10^{-3} ve 5×10^{-4} M başlatıcı konsantrasyonlarında oksijen ortamında polimer eldesi gerçekleşirken azot atmosferinde polimer elde edilememiştir. Formülasyonlara ilave edilen aminin fotopolimerizasyonda iki görevinin olduğu bilinmektedir. Bunlardan birincisi oksijen giderici etkisidir ki; aminin ilave edildiği formülasyonları azot atmosferinde aydınlatarak sadece aminden oluşan α -aminoalkil

radikalinin başlatıcı etkisini görmek amacıyla gerçekleştirdik. Ve oksijenin çok az da olsa geciktirici etkisinin olduğu görüldü. Tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan TX-DPA' nın etkinliğini görmek ve fotobaşlatma mekanizmasını aydınlatmak amacıyla DPA, fotobaşlatıcı olarak kullanıldı. Amin varlığı ve yokluğunda ve tiyokzanton beraberinde bir seri deney gerçekleştirildi. Sonuçlar Çizelge 4.9 ve 4.10' da verildi.

Çizelge 4.9 MMA [4,68 mol.L⁻¹]' nın DPA beraberinde ksenon lamba sisteminde MDEA varlığında ve yokluğunda DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu^a

[DPA] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %
5 x 10 ⁻⁵	-	0,0
5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻²	3,8
1 x 10 ⁻⁴	-	0,0
1 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻²	4,6
5 x 10 ⁻⁴	-	0,3
5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻²	6,7
1 x 10 ⁻³	-	0,6
1 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²	7,9

^a t_{aydınlatma} = 60 dakika

Çizelge 4.10 MMA [4,68 mol.L⁻¹]' nın DPA, TX ve A ile ksenon lamba sisteminde DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu^a

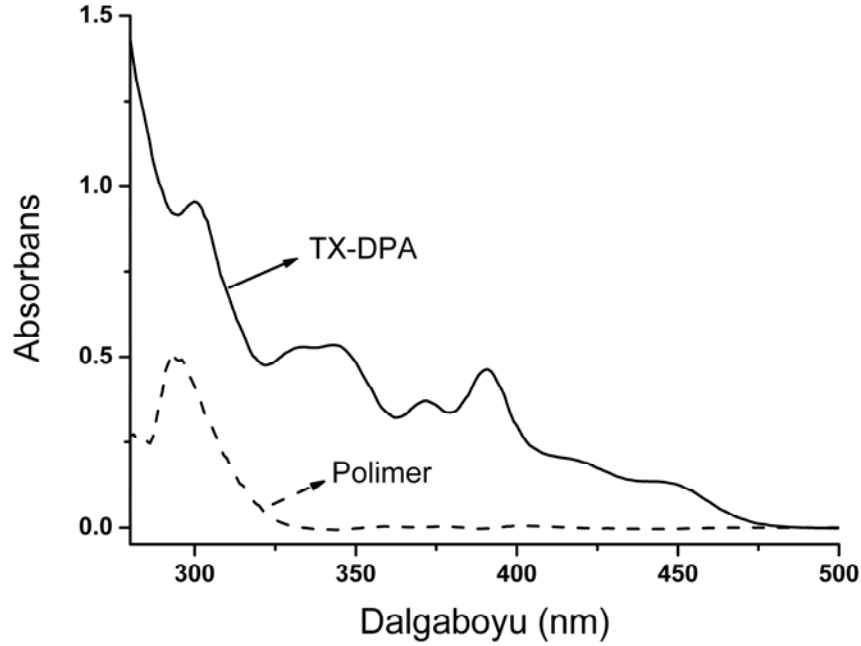
[DPA] (mol.L ⁻¹)	[TX] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %
5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻⁴	-	0,6
5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻²	2,3

^a t_{aydınlatma} = 60 dakika

DPA' nın oksijen varlığında MMA' nın fotopolimerizasyonunun tiyokzanton varlığı ve yokluğunda başlatması endoperoksit oluşumunun bir kanıtı olarak görüldü.

TX-DPA fotobaşlatıcısının [5 x 10⁻⁴ M] konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonunun ksenon lamba sistemiyle 1 saat aydınlatılması sonucu elde edilen poli(metilmetakrilat) polimerinin THF' de UV spektrumu alındı. Şekil 4.33' de de görüldüğü üzere fotobaşlatıcının

polimerin ucuna az bir oranda takılmış olduğu saptandı.



Şekil 4.33 TX-DPA ve hava ortamında elde edilen polimerinin THF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

4.3.8 TX-DPA' nın Zamana Bağlı FTIR Çalışması (RT-FTIR)

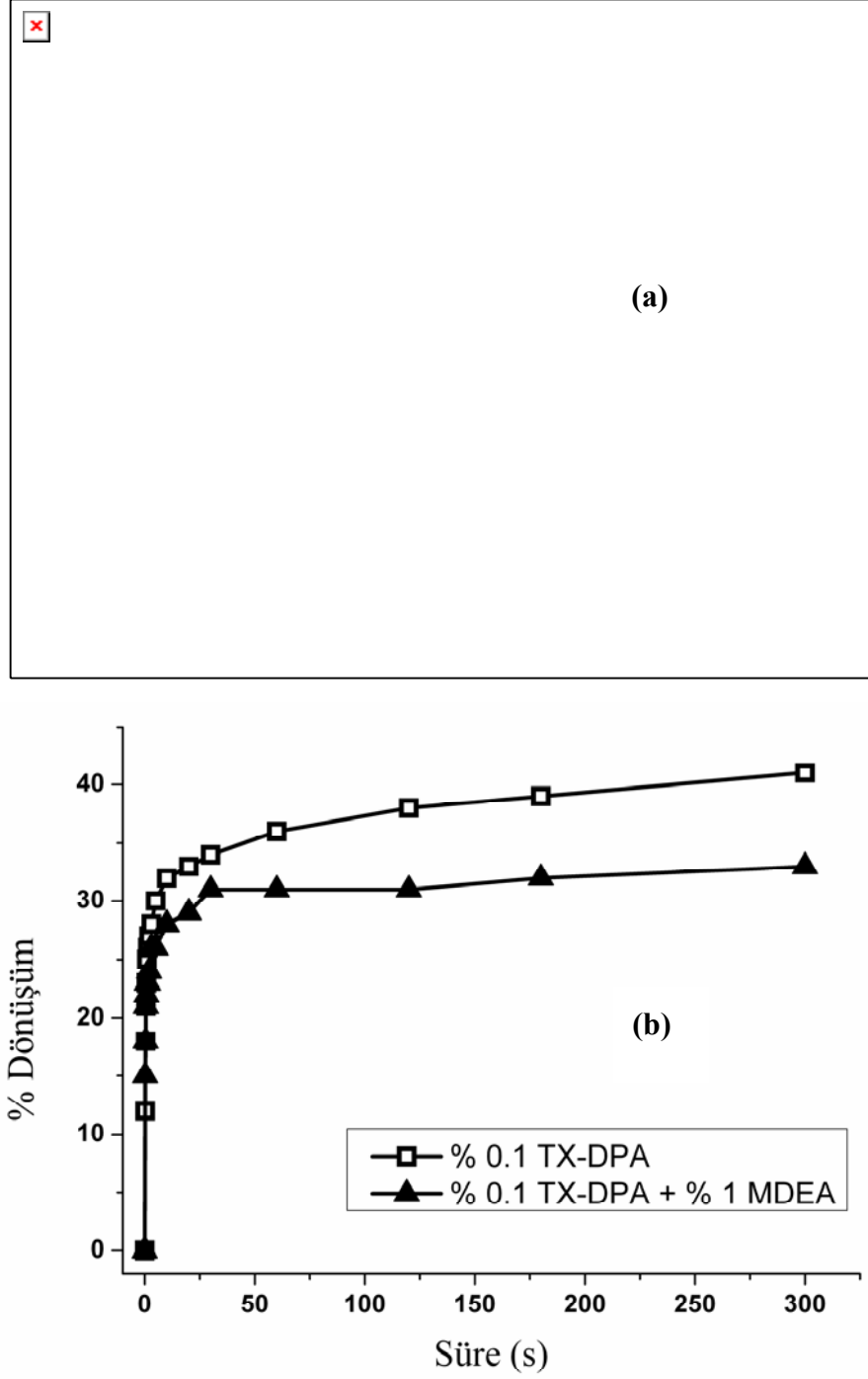
TX-DPA' nın çok fonksiyonlu akrilatlar varlığında fotobaşlatma etkinliği ve kinetiği zamana bağlı FTIR ve Foto-DSC metodları kullanılarak incelendi.

RT-FTIR, çok kısa sürede gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Epoksidiakrilat (P-3016) ve tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA)' ın monomer olarak kullanıldığı formülasyonlara TX-DPA ilave edilerek, amin varlığı ve yokluğunda akrilat bağındaki değişim zamana bağlı olarak FTIR ile izlendi ve monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri hesaplandı.

TX-DPA' nın % 75 P-3016 + % 25 TPGDA içerisinde % 0,1 (w/w)' lik fotobaşlatıcı konsantrasyonunda aminli ve aminsiz olarak hazırlanan formülasyonlarının, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış peletler üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrometresi ile Bölüm 3.4' de anlatıldığı gibi IR spektrumları

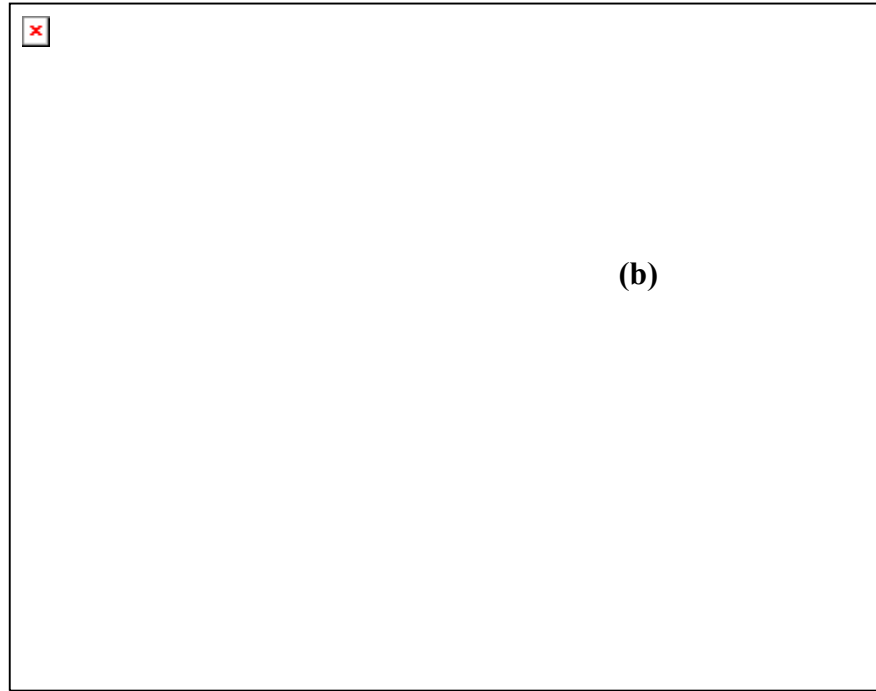
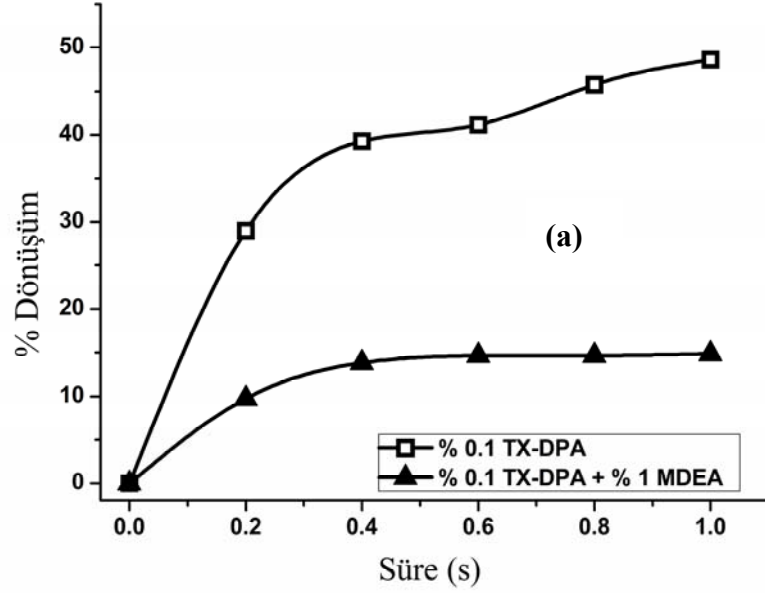
alındı ve Eşitlik 3.2' ye göre polimerizasyonun dönüşüm yüzdeleri hesaplandı (Şekil 4.34). Yapılan ölçümler sırasında lambanın ışık yoğunluğu $I_{0(UV-A)}=340 \text{ W.m}^{-2}$ olarak ölçüldü.



Şekil 4.34 TX-DPA' nın % 75 P-3016 + % 25 TPGDA ve MDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonların ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (b).

TX-DPA' nın ağırlıkça % 0,1 fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı %75 P-3016 + % 25 TPGDA içeren formülasyonun aydınlatma sürelerine bağlı olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre, ilk bir saniyede ve tüm aydınlatma boyunca MDEA' nın bulunmadığı formülasyonlarda dönüşüm yüzdelerinin daha yüksek olduğu görüldü. TX-DPA fotobaşlatıcısı ile, MDEA' nın ilave edilmediği ilk bir saniyelik aydınlatma sonucunda % 25' lik bir dönüşüme ulaşıldı (Şekil 4.34.a). Aynı formülasyona ağırlıkça % 1 MDEA ilavesiyle dönüşüm yüzdesinin 21' lerde kaldığı görülürken, 300 saniyenin sonucunda dönüşüm yüzdesinin 32 olduğu görüldü. Buna karşılık MDEA içermeyen formülasyonlarda dönüşüm yüzdesinin 41' e ulaştığı Şekil 4.34.b' de görülmektedir.

Çok fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ile benzer formülasyonlar hazırlandı ve sonuçlar Şekil 4.35' de verildi.



Şekil 4.35 TX-DPA' nın TMPTA içeren formülasyonlarının MDEA varlığında ve yokluğunda ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (b).

TX-DPA' nın ağırlıkça % 0,1 fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı TMPTA içeren formülasyonun MDEA varlığında ve yokluğunda, aydınlatma sürelerine bağlı olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre, ilk bir saniyede ve tüm aydınlatma boyunca MDEA'

nın bulunmadığı formülasyonlarda dönüşüm yüzdelерinin daha yüksek olduğu görüldü. TX-DPA, MDEA' nın bulunmadığı durumda ilk bir saniyelik aydınlatma sonucunda % 47' lik bir dönüşüme ulaşıldığı gözlenirken aynı formülasyona ağırlıkça % 1 MDEA ilavesiyle dönüşüm yüzdesinin 13' lerde kaldığı görüldü (Şekil 4.35.a). Aydınlatma süresi 300 saniyeye çıkarıldığında ise dönüşüm yüzdesinin amin içermeyen formülasyonda 55 olduğu, buna karşılık amin içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesinin maksimum 19' a ulaşıldığı görüldü (Şekil 4.35.b).

4.3.9 TX-DPA' nın Foto-DSC Çalışmaları

Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını hızlı bir şekilde ölçmek için kullanılan etkin bir yöntemdir. Foto-DSC denemeleri sonucunda elde edilen ısı akış değeri polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzde grafiklerine dönüştürölerek kinetik incelemeler yapılabilmesine olanak sağlar (Doğruyol vd., 2008; Doğruyol vd., 2009; Cho vd., 2002).

% 75 P-3016 ve % 25 TPGDA monomer karışımının ve ayrıca TMPTA monomerinin, TX-DPA fotobaşlatıcısı ile başlatılmış fotopolimerizasyonları, orta basınçlı civa lambası içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirildi. Bu ünite 220–400 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radiometer ile ölçöllebilen 0–80 mW/cm² arası ışık şiddeti sağlar. Örneklerin ağırlığı 2 ± 0,1 mg' dır ve ölçölmler azot atmosferinde (akış 50 ml/dak) oda sıcaklığında yapılmaktadır.

Örnekler oda sıcaklığında 7 dakika aydınlatıldı. Isı akışı, sabit sıcaklıkta reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak elde edildi. Polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi zamanın fonksiyonu olarak hesaplandı. Akrilat çifte bağları için reaksiyon ısı değeri teorik olarak $\Delta H_p^{teor} = 86$ kJ/mol olarak kullanıldı (Andrejewska vd., 1998).

Sabit sıcaklıkta, Foto-DSC' den ısı akışı (H_t) reaksiyon süresine karşı elde edilir. Polimerizasyon hızı (R_p), monomer dönüşüm yüzdeleri (C) zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıda belirtilen formüller ile hesaplandı.

Polimerizasyon hızı;

Q/s : Saniyedeki ısı akışı,

M: Monomerin molar kütlesi,

n: Her bir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı,

m: Örnekteki monomer kütlesi olmak üzere,

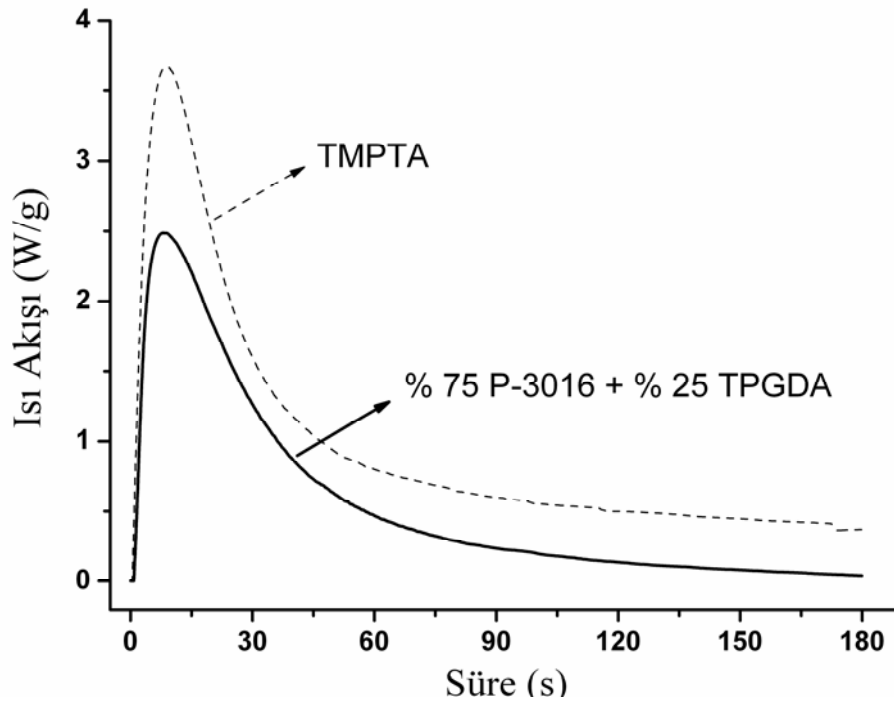
$$R_p = (Q/s)M/n \Delta H_p m \quad (4.1)$$

4.1 ile gösterilen eşitlikle bulunur. Monomer dönüşüm yüzdesi direkt ısı akışı eğrilerinden $C = \Delta H_t / \Delta H_p$ (Jiang vd., 2004; Maffezoli vd., 1998), formülü ile hesaplanabilir.

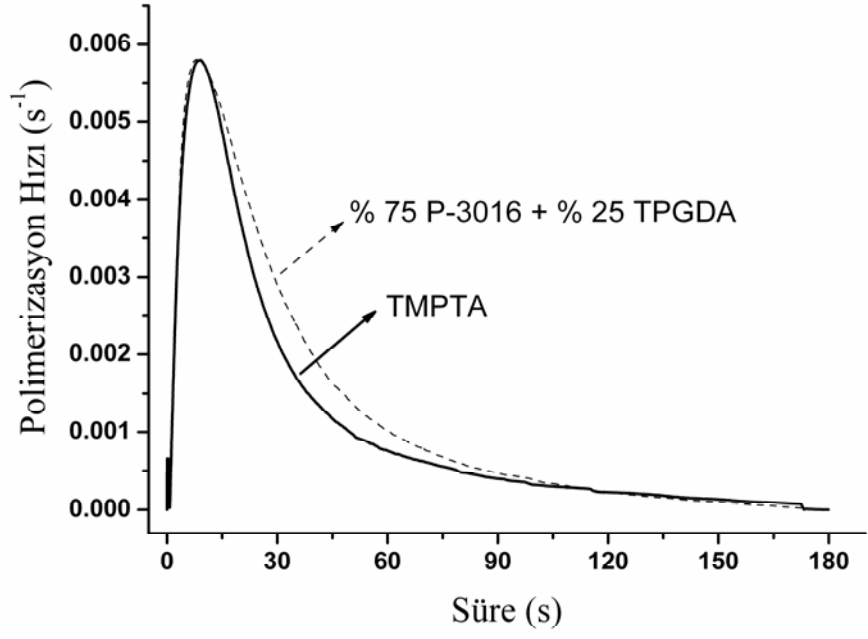
$$R_p = dC/dt = (dH_t/dt)/\Delta H_p \quad (4.2)$$

formülü (Eşitlik 4.2) ile verilmiştir.

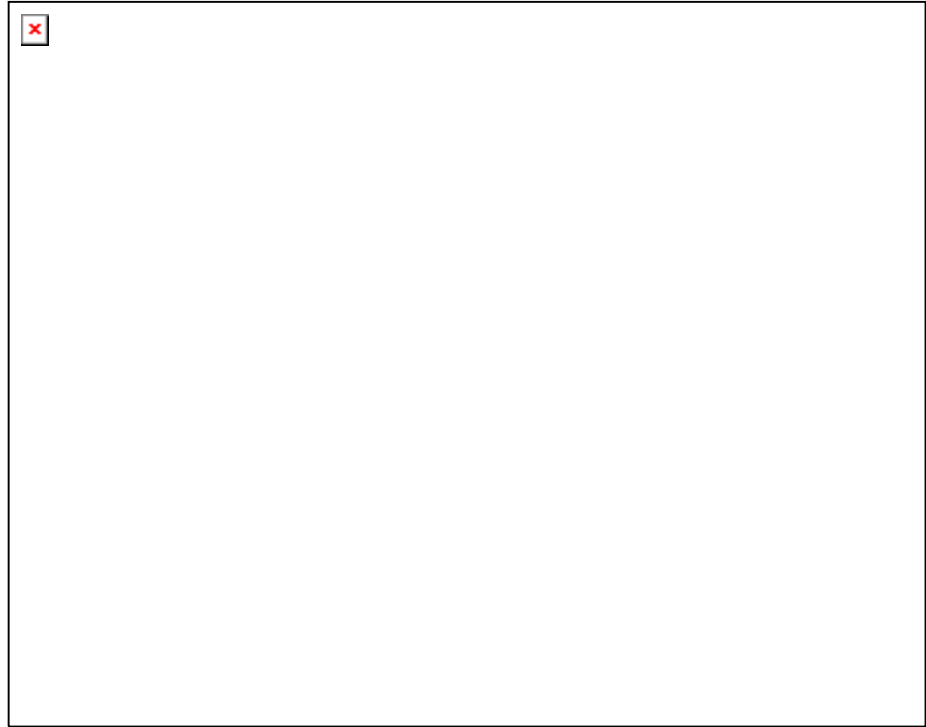
% 75 P-3016 + % 25 TPGDA monomer karışımının ve TMPTA monomerinin % 0,1 TX-DPA fotobaşlatıcısı ve % 1 MDEA ile gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun zamana karşı ısı akış grafiği “Q series explorer” programı ile “TA DSCQ100” cihazından doğrudan elde edildi. Sonuçlar Şekil 4.36, 4.37 ve 4.38’ de verilmektedir.



Şekil 4.36 TX-DPA ile farklı monomer sistemlerinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonların zamana karşı ısı akış grafiği.



Şekil 4.37 TX-DPA ile farklı monomer sistemlerinde gerçekleştirilen fopolimerizasyonların zamana karşı polimerizasyon hız grafiği.

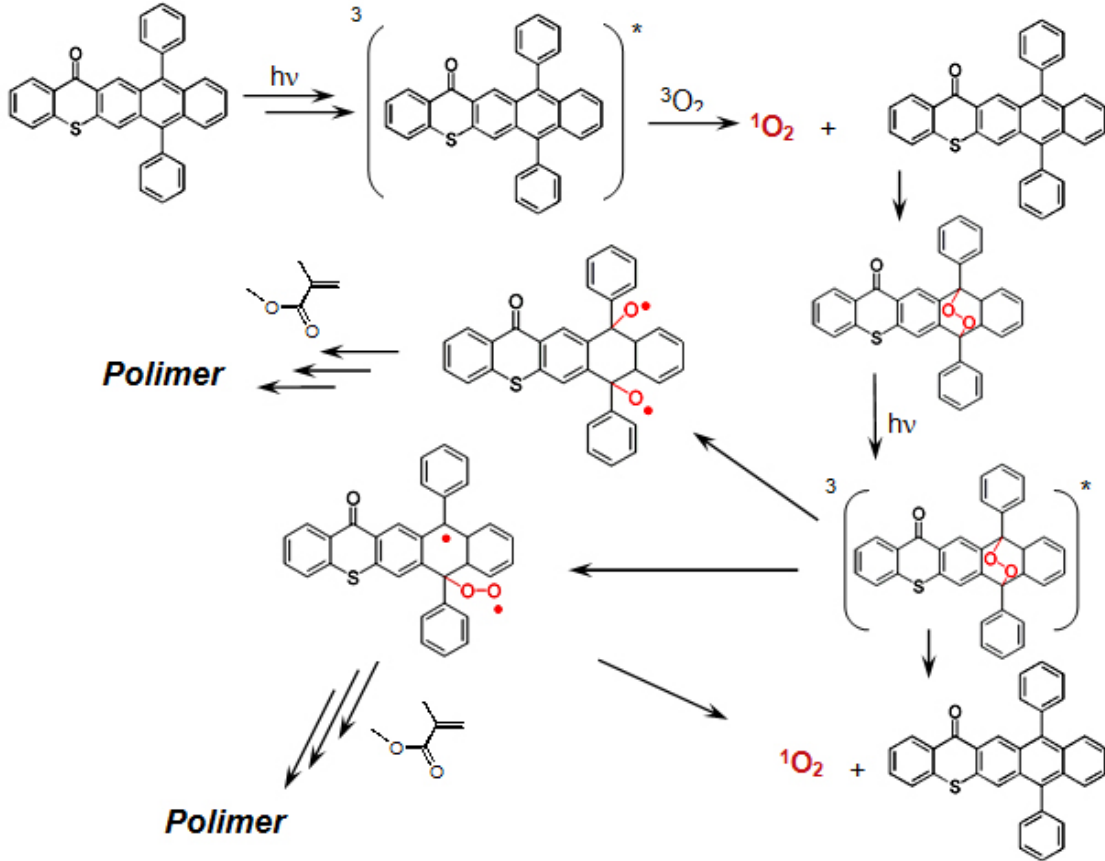


Şekil 4.38 TX-DPA ile farklı monomer sistemlerinde gerçekleştirilen fopolimerizasyonların zamana karşı % dönüşüm grafiği.

Foto-DSC ile gerçekleştirilen deneyler azot atmosferi altında gerçekleştirildiğinden dönüşüm yüzde değerleri çok düşük olarak elde edildi. TX-DPA' nın fotobaşlatma mekanizması oksijenin gerekliliğini göstermektedir. Her iki akrilat sisteminde de reaksiyon hızları birbirine oldukça yakın olmakla beraber, üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA' in polimerizasyonunun dönüşüm yüzdesinin (% 17), iki fonksiyonlu akrilat karışımı içeren formülasyona oranla (% 22) daha düşük olduğu bulundu.

4.3.10 TX-DPA' nın Fotobaşlatma Mekanizması

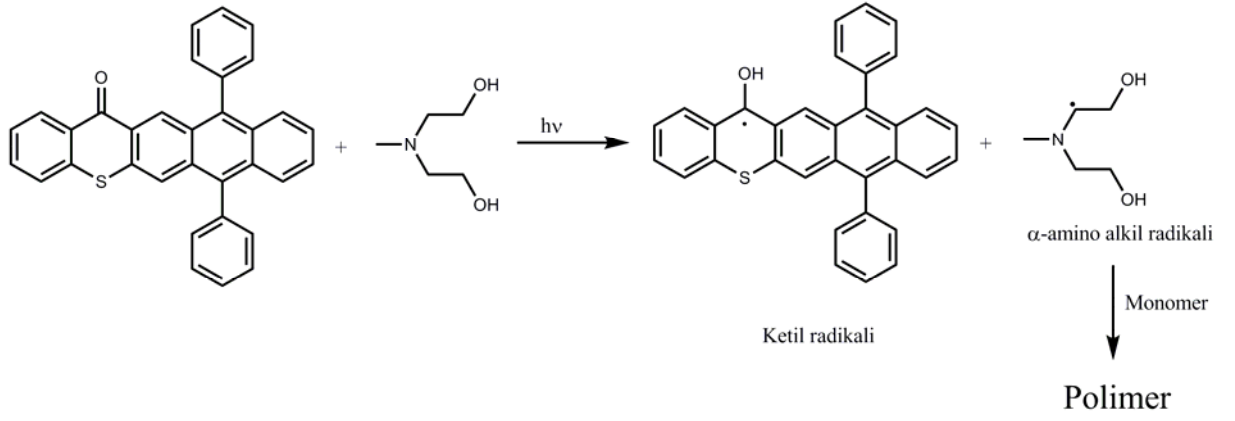
TX-DPA' nın fotobaşlatma mekanizmasını açıklayabilmek amacıyla floresans ve lazer flaş fotoliz ve fotopolimerizasyon sonuçlarına ilave olarak hava ortamında elde edilen PMMA' nın UV spektrumu alındığında polimere başlatıcının takılı olduğu görüldü (Şekil 4.39). Benzer olarak azot atmosferinde elde edilen polimerin bir UV absorpsiyonunun olmadığı görüldü.



Şekil 4.39 TX-DPA' nın oksijen varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması.

TX-DPA' nın oksijen ortamındaki olası fotobaşlatma mekanizması singlet oksijen ile

endoperoksit oluşumu ve aydınlatma sonunda oluşan radikaller aracılığı ile Şekil 4.39’ da gösterildiği gibi gerçekleştiği düşünüldü. Ortama ilave edilen amin ile dönüşüm veriminin artması ise Şekil 4.40’ da gösterildiği gibi α -amino alkil radikalinin katkısının sonucunda oluşmaktadır.



Şekil 4.40 TX-DPA’ nın MDEA varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması.

4.4 10-etil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-EA) Sentezi, Karakterizasyonu Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

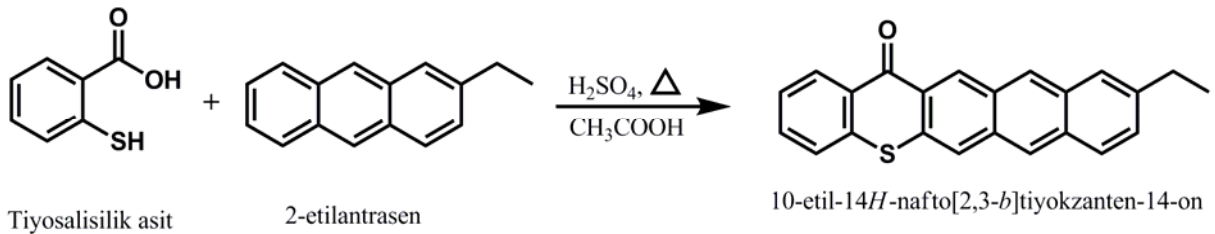
4.4.1 10-etil-14H-nafto[2,3-b]tiyokzanten-14-on (TX-EA) Sentezi ve Karakterizasyonu

İki boyunlu reaksiyon balonu içerisinde 0,38 g (4×10^{-3} mol) 2-etil antrasen (EA) 12 mL asetik asit içerisinde reflüks edilerek çözüldü. Reflüks olan çözelti içerisinde 0,12 g (8×10^{-4} mol) tiyosalisilik asit ve 2 mL derişik sülfirik asit eklenerek 5 saat boyunca ışıktan korunarak reflüks edildi. Reaksiyon karışımı 5 saatin sonunda hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek, süzgeç kağıdından süzöldü. Elde edilen ürün dietileterden saflaştırıldı (Verim: % 65) (Şekil 4.41).

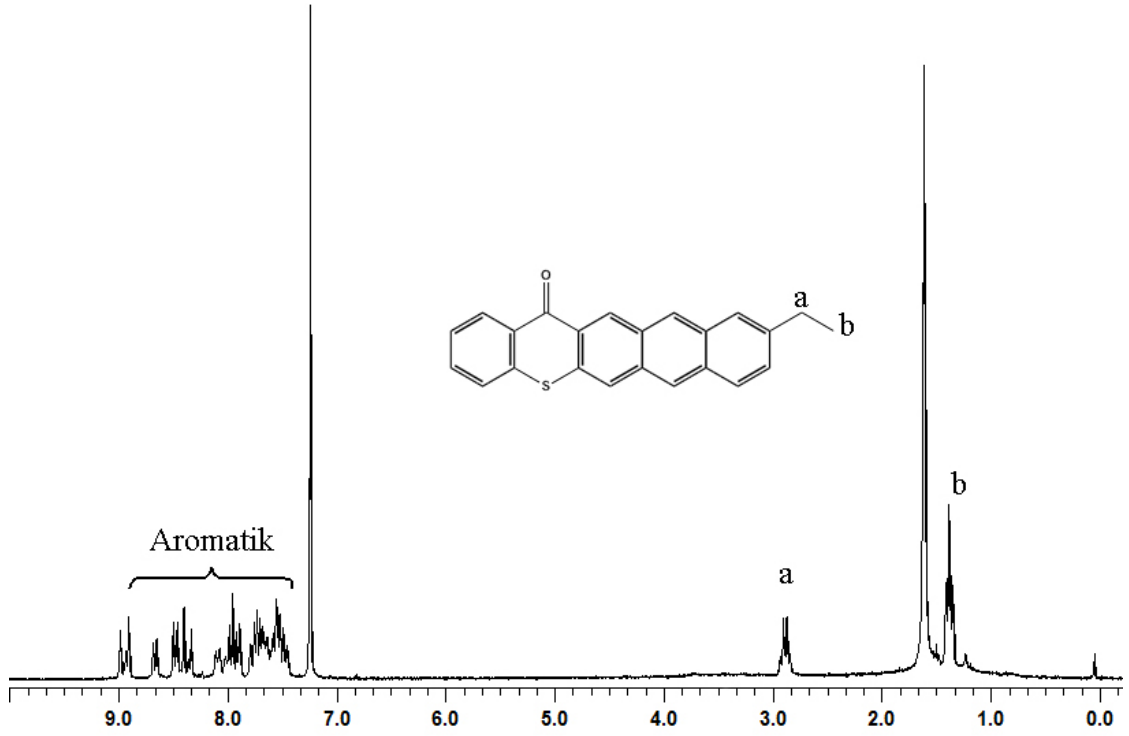
M_A ($C_{23}H_{16}OS$): 464 g mol^{-1} , d.p. madde: $100-115^\circ\text{C}$ (bozunuyor).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz) CDCl_3 : 7,41-9,03 (m, 11H, aromatik), 2,80-2,96 (q, 2H, alifatik), 1,29-1,46 (t, 3H, alifatik) (Şekil 4.42).

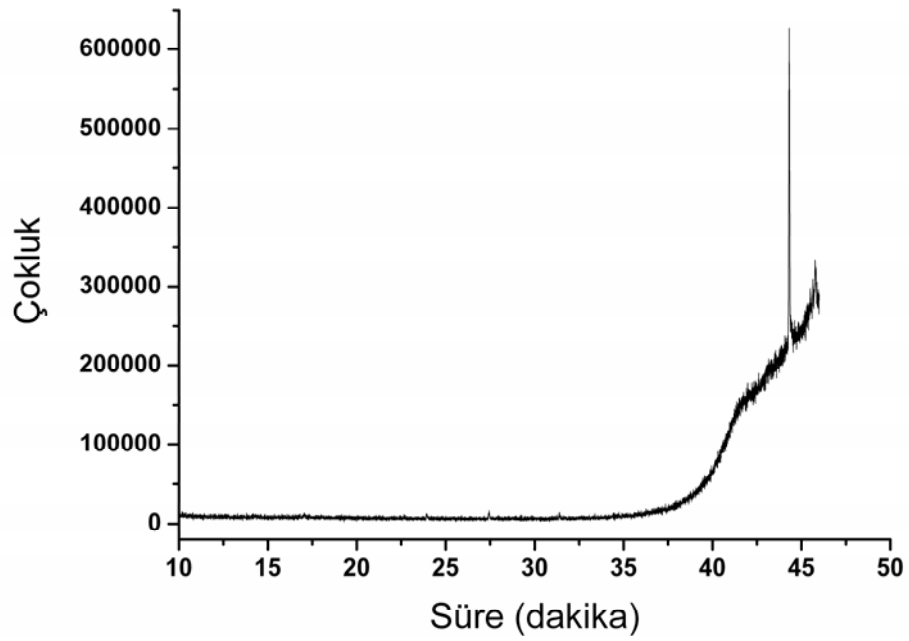
FT-IR: ν Aromatik (C-H: 3054), Alifatik (C-C: 2962), (C=O: 1625, 1612), (C=C: 1589), (CH_3 : 1332) cm^{-1} .



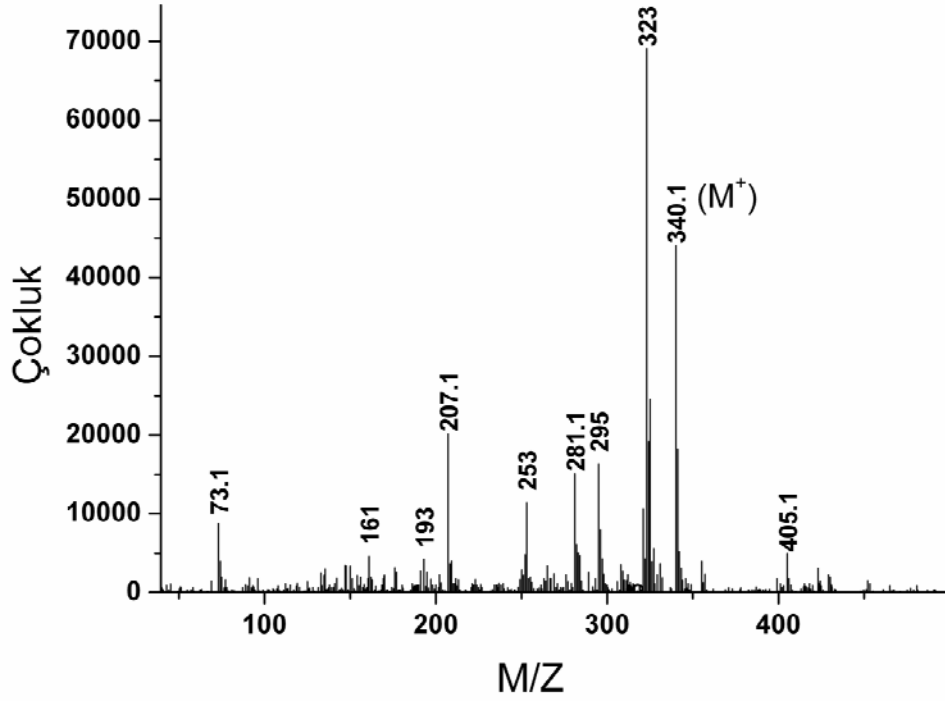
Şekil 4.41 TX-EA' nın sentezi.



Şekil 4.42 TX-EA' nın CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumu.



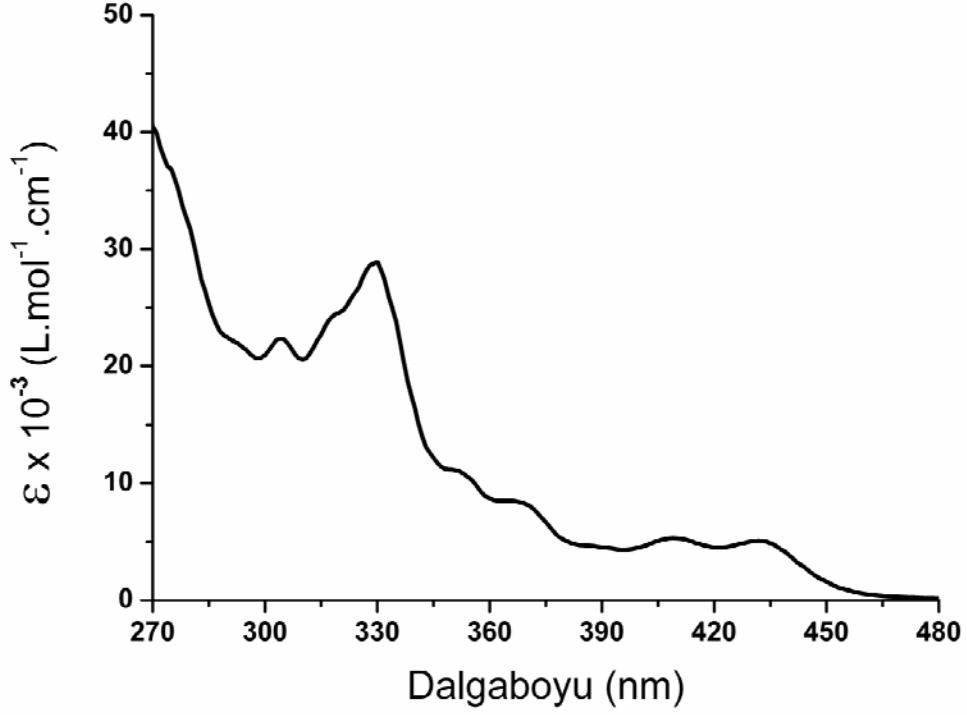
Şekil 4.43 TX-EA' nın GC spektrumu.



Şekil 4.44 TX-EA' nın Kütle spektrumu.

4.4.2 TX-EA fotobaşlatıcısının UV Spekturumu ve Absorpsiyon Özellikleri

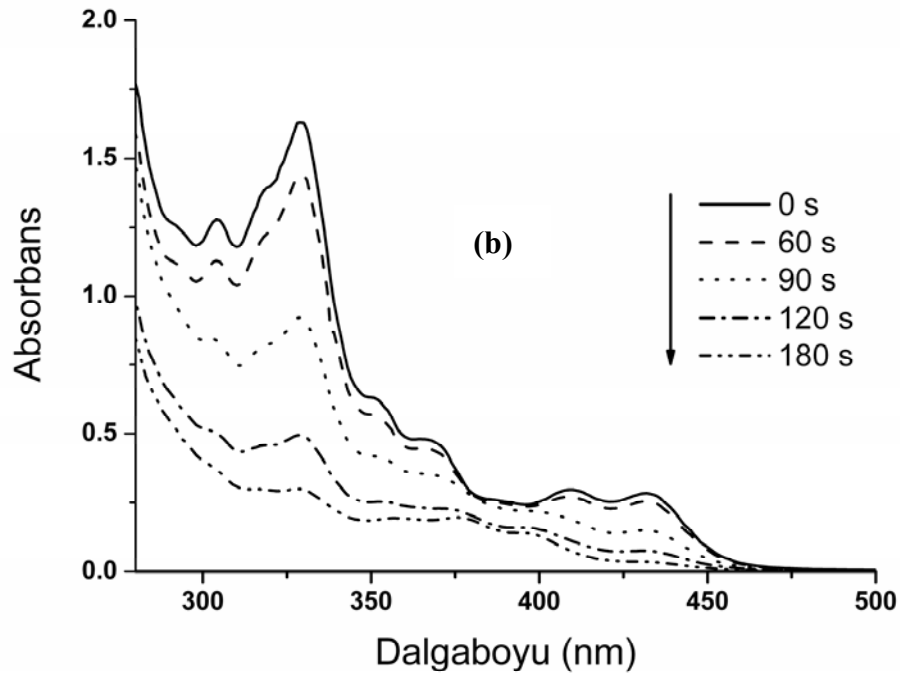
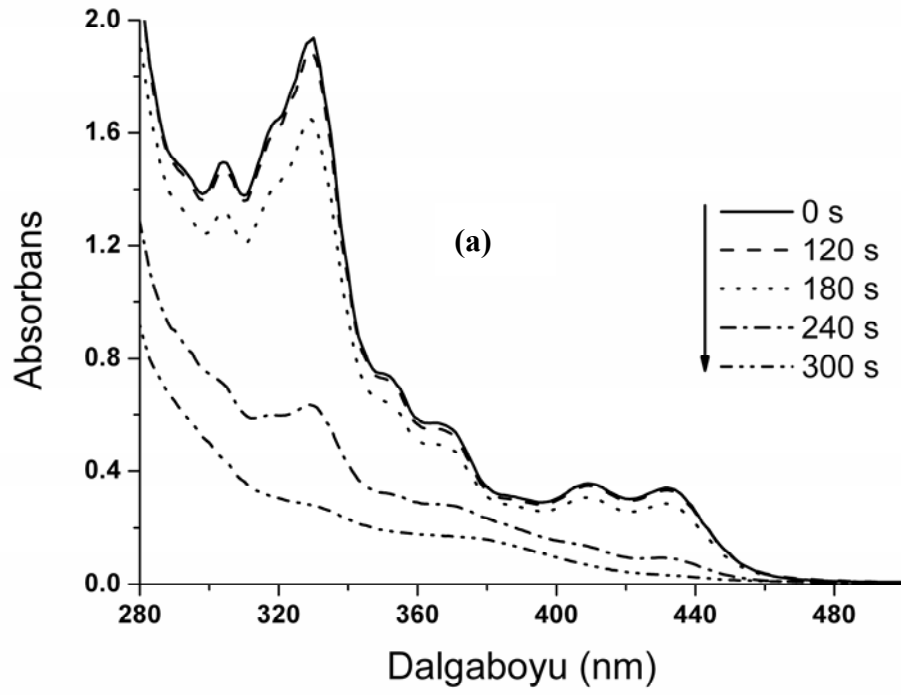
TX-EA fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu $6,70 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda DMF' de alındı (Şekil 4.45). Görünür bölgede absorpsiyona sahip olan başlatıcının farklı dalgaboyu maksimumlarında molar absorptivite katsayıları sırasıyla ϵ_{330} : 29000 ϵ_{365} : 8500, ϵ_{409} : 5300 ve ϵ_{431} : 5080 olarak hesaplandı.



Şekil 4.45 TX-EA' nın $[6,70 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF' deki absorpsiyon spektrumu.

4.4.3 TX-EA' nın Fotolizi

TX-EA' nın DMF' deki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. Aydınlatma fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak yapıldı ve 370 saniye sonunda başlatıcının absorpsiyon pikinin Şekil 4.46.a' da gösterildiği gibi tamamen yok olduğu görüldü. TX-EA' nın konsantrasyonunun 10 katı kadar MDEA $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ ilavesiyle yapılan fotoliz çalışması sonucunda ise, başlatıcının UV absorpsiyonunun 180 saniye sonunda tamamen yok olduğu görüldü (Şekil 4.46.b).

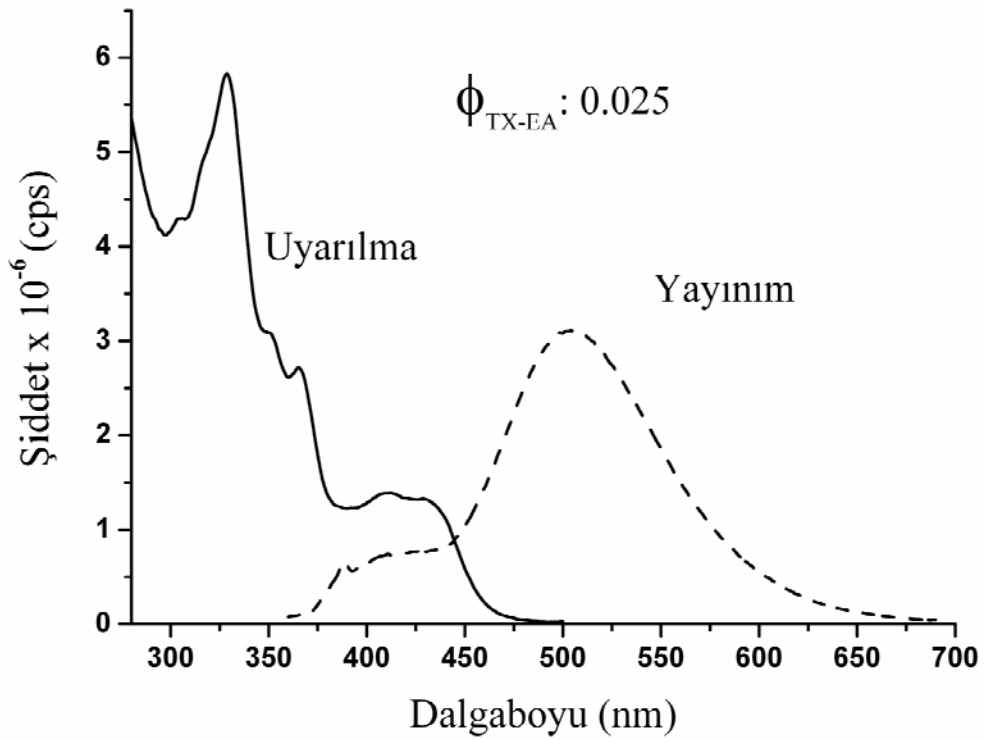


Şekil 4.46 (a) TX-EA' nın $[6,70 \times 10^{-5} \text{ M}]$, (b) TX-EA' nın $[5,60 \times 10^{-5} \text{ M}]$ MDEA $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ varlığında, CHCl_3 ' deki fotoağarması.

4.4.4 TX-EA Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliğinin İncelenmesi

Sentezlenen TX-EA fotobaşlatıcısının etilalkolde hazırlanan çözeltisinin 350 nm’ de uyarılmasıyla floresans uyarılma ve yayılım spektrumu elde edildi (Şekil 4.47).

TX-EA’ nın etanoldeki floresans kuvantum verimi, standart olarak 9, 10-difenil antrasen’ in kullanılmasıyla Eşitlik 3.3’ e göre; $\phi_f = 0,025$ olarak hesaplandı. TX-EA’ nın uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 447 nm’ deki kesişim noktasından yararlanılarak $267,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulundu.



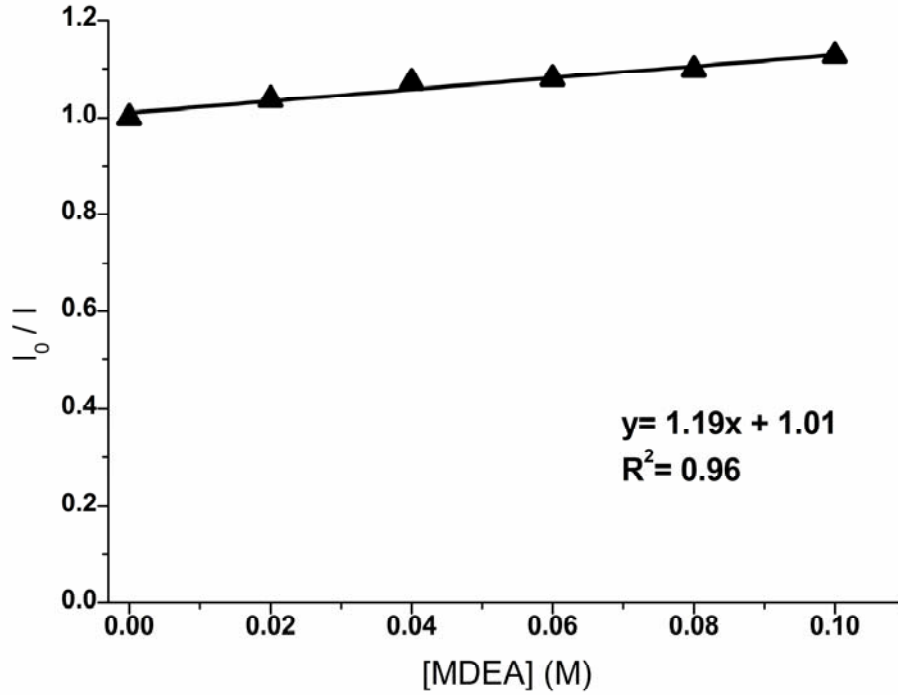
Şekil 4.47 TX-EA’ nın etilalkoldeki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 350 \text{ nm}$).

4.4.5 TX-EA’ nın MDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi

Sönümleme çalışmalarında, TX-EA’ nın $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyonunda etanolde hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda MDEA ilave edilerek, floresans

spektrometresiyle yayınım spektrumlarındaki şiddetin değişimi sönmüleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve aminin artan konsantrasyonuyla floresans şiddetindeki azalma etkin sönmülenmeyi göstermektedir.

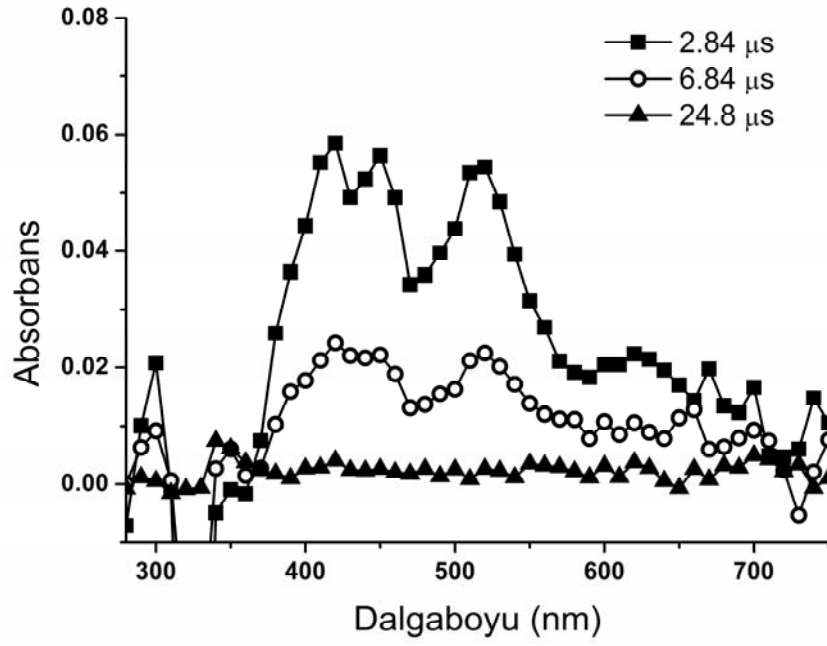
Elde edilen verilerle en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti 0,96 bulunurken Stern-Volmer sabiti $K_{SV} = 1,19$ olarak hesaplandı (Şekil 4.48).



Şekil 4.48 TX-EA fotobaşlatıcısının $[1,0 \times 10^{-5} \text{ M}]$ etanolde MDEA ile söndürülmesinin floresans spektrometrisinde incelenmesi (Stern-Volmer eğrisi).

4.4.6 TX-EA' nın Lazer Flaş Fotoliz (LFP) Ölçümleri

TX-EA' nın triplet özelliği lazer flaş fotoliz tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.49' da TX-EA' nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin geçiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar 355 nm' de lazer ile aydınlatılarak 5 ns' de kayıt edilmiştir. Spektrum 420, 450, 520 ve 620 nm' de pikler göstermektedir.

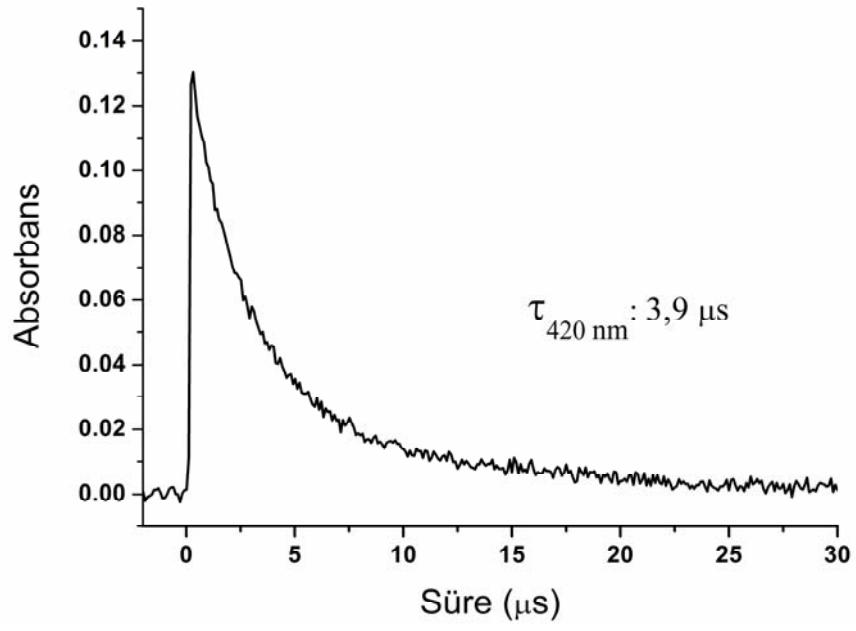


Şekil 4.49 TX-EA' nın $[3 \times 10^{-3} \text{ M}]$ argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,84; 6,84 ve 24,8 μs ' de 25°C ' de elde edilen absorpsiyon spektrumu.

420 nm' de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 3,9 μs ömründe azalmaktadır (Şekil 4.50). 450 nm, 520 nm ve 620 nm' deki triplet-triplet absorpsiyonları ise 1. derece kinetiğe göre sırasıyla 3,7; 3,8 ve 4,3 μs ömründe azalmaktadır (Çizelge 4.11).

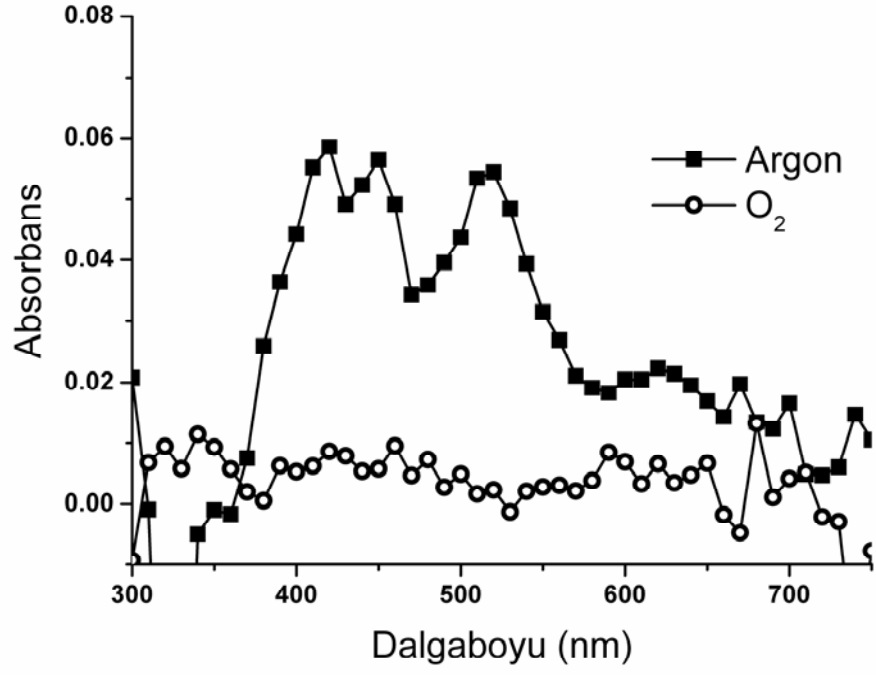
Çizelge 4.11 TX-EA' nın $[3 \times 10^{-5} \text{ M}]$ argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C ' de farklı dalgalıylarındaki triplet ömürleri.

Dalgalıylu (nm)	$[3 \times 10^{-5} \text{ M}]$ Triplet Ömrü (μs)
420	3,9
450	3,7
520	3,8
620	4,3

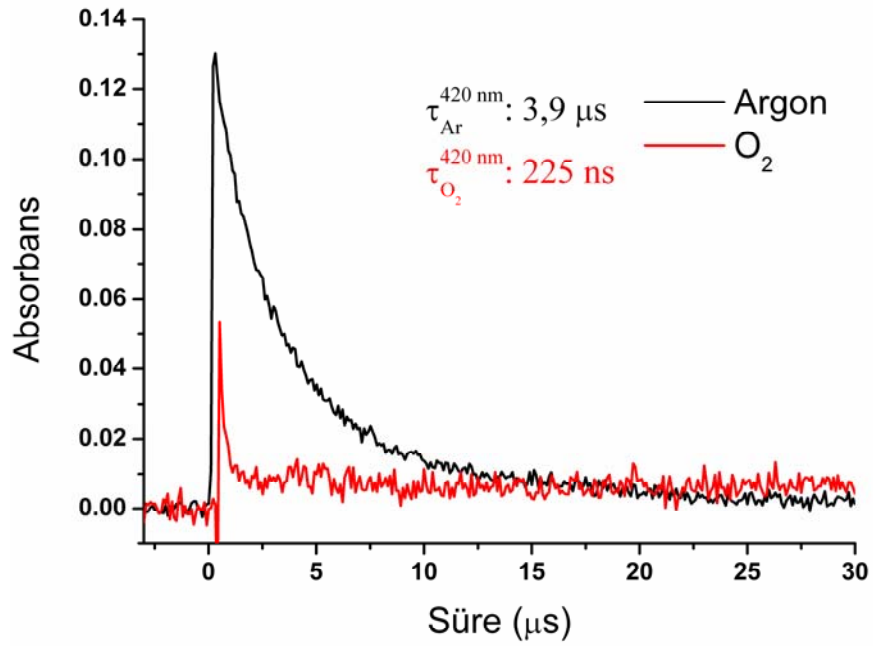


Şekil 4.50 TX-EA' nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C' de 420 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

TX-EA fotobaşlatıcısının üç farklı dalgaboyunda izlenen geçişlerin oksijen tarafından sönmüldüğü Şekil 4.51 ve Şekil 4.52' de gösterilmektedir. Bu sönmüleme her üç geçişin de bir radikal veya triplet hal olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.51 TX-EA' nın argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,84 μ s gecikmeyle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.



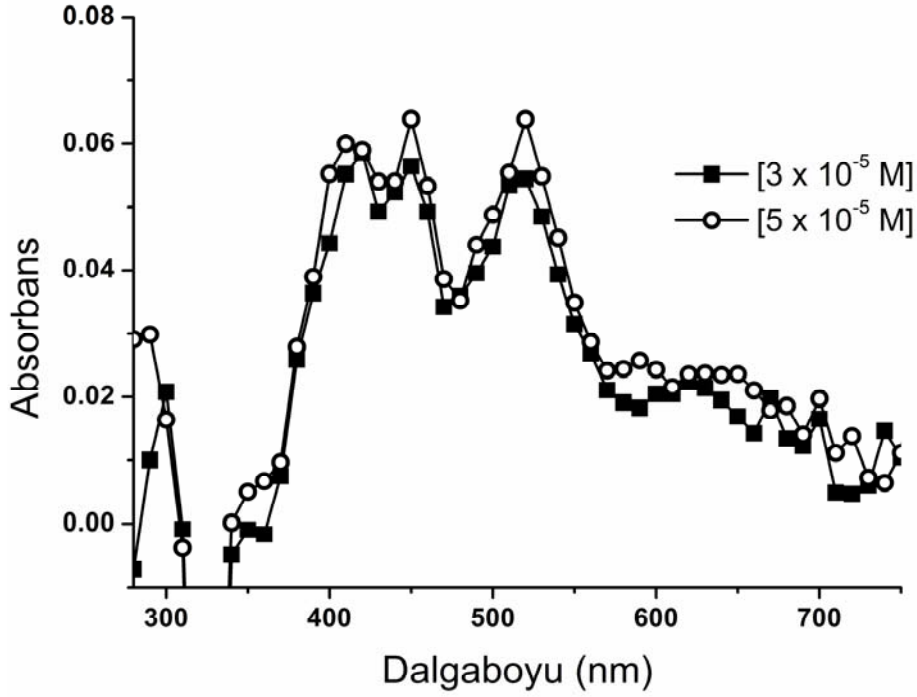
Şekil 4.52 TX-EA' nın argon ve oksijen ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C' de 420 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

4.4.6.1 TX-EA' nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi

Triplet sönümlenmenin moleküllerarası veya moleküliçi işlemlerden hangisi ile yürüdüğünü incelemek amacıyla TX-EA' nın iki farklı konsantrasyondaki çözeltileri (3×10^{-5} M ve 5×10^{-5} M konsantrasyonlarında) kullanıldı (Şekil 4.53). Her iki konsantrasyon değeri 420, 450, 520 ve 620 nm' deki geçişlere ait triplet ömürleri Çizelge 4.12' de verildi. Çizelge 4.12' den de görüleceği gibi konsantrasyon artışıyla triplet ömürlerinde azalma görüldü.

Çizelge 4.12 TX-EA' nın farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin triplet-triplet ömürleri.

Dalgaboyu (nm)	Triplet Ömrü (μ s)	
	[3×10^{-5} M]	[5×10^{-5} M]
420	3,9	2,3
450	3,7	2,2
520	3,8	2,2
620	4,3	3,2



Şekil 4.53 TX-EA' nın farklı konsantrasyonlardaki, argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilislerinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,84 μ s' de 25⁰C' de elde edilen absorpsiyon spektrumu.

4.4.7 Metil Metakrilatın TX-EA Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Metil metakrilatın, farklı konsantrasyonlardaki TX-EA ile fotobaşlatılmış polimerizasyonunu DMF' de farklı iki ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak, $I_{0(UV-A)} = 13$ W.m⁻² ışık yoğunluğuna sahip 8 adet 11 W' lık siyah lamba sistemi ve $I_{0(UV-A)} = 270$ W.m⁻² ışık yoğunluğuna sahip orta basınçlı civa lambası kullanıldı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan *N*-metildietanolamin (MDEA) varlığında ve yokluğunda ve/veya azot atmosferi altında yürütüldü.

TX-EA fotobaşlatıcısının MMA fotopolimerizasyonundaki etkinliğini saptamak amacıyla fotobaşlatıcının DMF' deki farklı konsantrasyonlarında, MDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonlar eş zamanlı olarak UV lamba ve orta basınçlı civa lamba sisteminde aydınlatıldı. Sonuçlar Çizelge 4.13 ve 4.14' de verildi.

Çizelge 4.13 MMA [4,68 mol L⁻¹]'nın UV siyah lamba reaktöründe DMF' deki TX-EA fotobaşlatıcısı ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu^a.

[TX-EA] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %	$M_n \times 10^{-4}$ (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
5 x 10 ⁻⁵	-	1,80	3,04	1,60
5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	8,00	3,45	1,82
1 x 10 ⁻⁴	-	3,90	-	-
1 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	9,50	3,67	1,19
5 x 10 ⁻⁴	-	4,20	4,77	2,19
5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	8,20	2,94	2,23
1 x 10 ⁻³	-	2,20	3,55	1,95
1 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻³	5,40	5,26	2,02

^at_{aydınlatma}= 60 dakika

Çizelge 4.14 MMA [4,68 mol L⁻¹]'nın orta basınçlı civa lamba sisteminde TX-EA fotobaşlatıcısı ile DMF' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu^a.

[TX-EA] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %	$M_n \times 10^{-4}$ (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
5 x 10 ⁻⁵	-	< 1,00	-	-
5 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻³	3,20	1,81	1,65
1 x 10 ⁻⁴	-	1,10	2,46	1,32
1 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	3,60	2,21	1,40
^b 1 x 10 ⁻⁴	-	1,22	2,65	1,43
^b 1 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	4,70	2,05	1,90
5 x 10 ⁻⁴	-	2,30	2,25	1,40
5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	6,30	2,56	1,60
^b 5 x 10 ⁻⁴	-	3,78	2,26	1,35
^b 5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	7,70	1,79	1,25
1 x 10 ⁻³	-	1,20	2,90	1,37
1 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻³	4,40	2,54	2,08
^b 1 x 10 ⁻³	-	1,22	2,33	1,83
^b 1 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻³	4,70	2,78	4,50

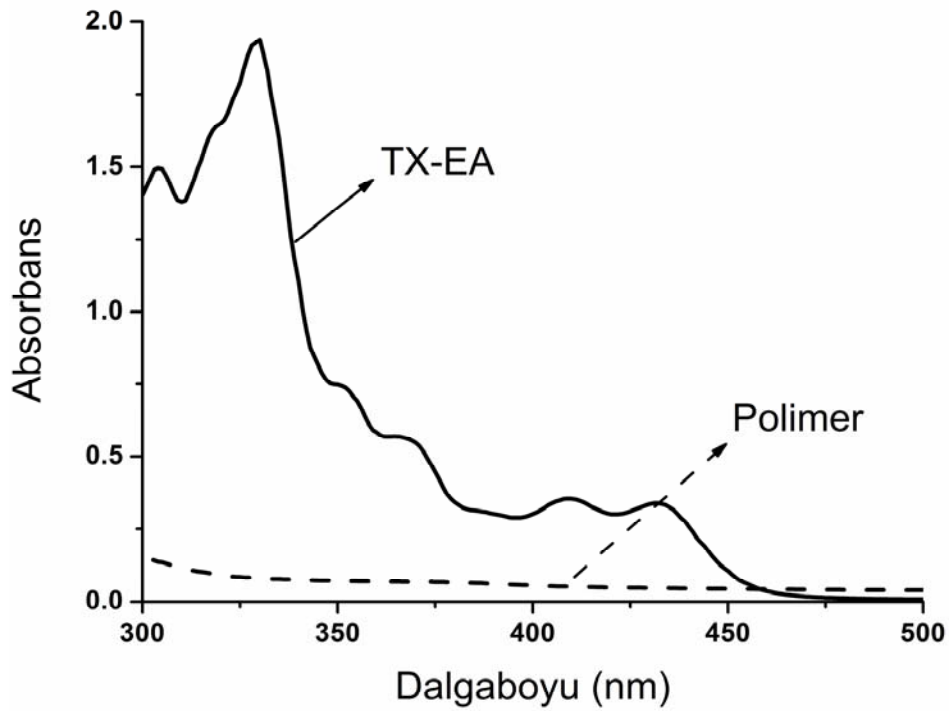
^at_{aydınlatma} = 15 dakika

^bAzot atmosferinde gerçekleştirildi.

Ketonun aminden proton alması sonucu oluşan olan α -amino alkil radikalının polimerizasyondaki rolünü daha iyi anlamak için MDEA' nın ilave edildiği örneklerin fotopolimerizasyonu azot atmosferi altında gerçekleştirildi (Çizelge 4.14).

Çizelgelerden de görüldüğü gibi polimerizasyonda MDEA ilavesi ile oluşan α -amino alkil radikalının oksijen giderici etkisi mevcuttur. Amin ilavesiyle aydınlatılan örneklerden elde edilen poli(metil metakrilat) polimerlerinin molekül ağırlıklarının aminsiz örneklerin molekül ağırlıklarından daha düşük olması, aminlerin polimerizasyon reaksiyonlarında zincir transfer ajanı olarak davrandığını göstermektedir.

TX-EA fotobaşlatıcısının [5×10^{-4} M] konsantrasyonunda hazırlanan formölasyonunun siyah UV lamba sistemiyle 1 saat aydınlatılması sonucu elde edilen poli(metilmetakrilat) polimerinin THF’ de UV spektrumu alındı. Şekil 4.54’ de görüldüğü üzere UV spektrumunda herhangi bir kromofor gruba rastlanmazken aynı çözeltinin floresans spektrumu alındığında zayıf şiddette bir pike rastlandı (Şekil 4.55). Bu da az miktarda TX-EA fotobaşlatıcısının polimerinin ucuna takıldığını gösteriyor.



Şekil 4.54 TX-EA ve mor lamba sisteminden elde edilen polimerinin THF’ deki UV spektrumları.



Şekil 4.55 TX-EA ve mor lamba sisteminden elde edilen polimerinin THF’ deki floresans spektrumları.

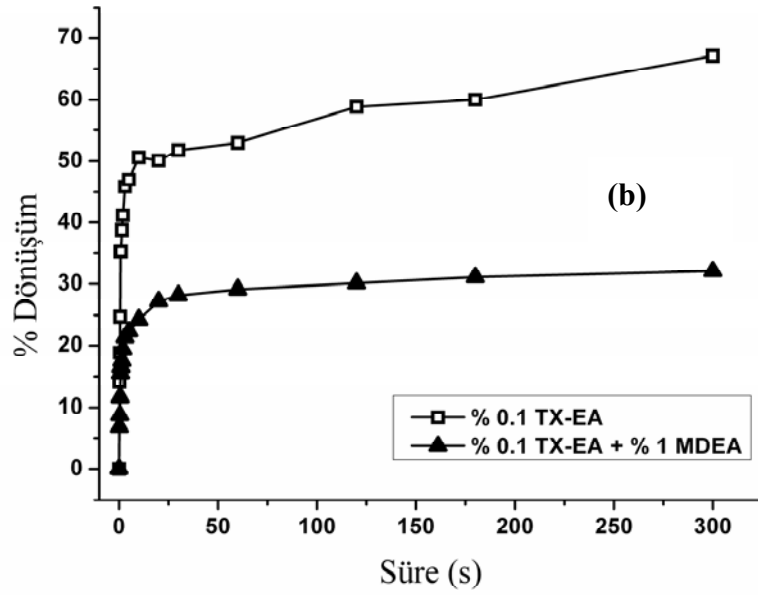
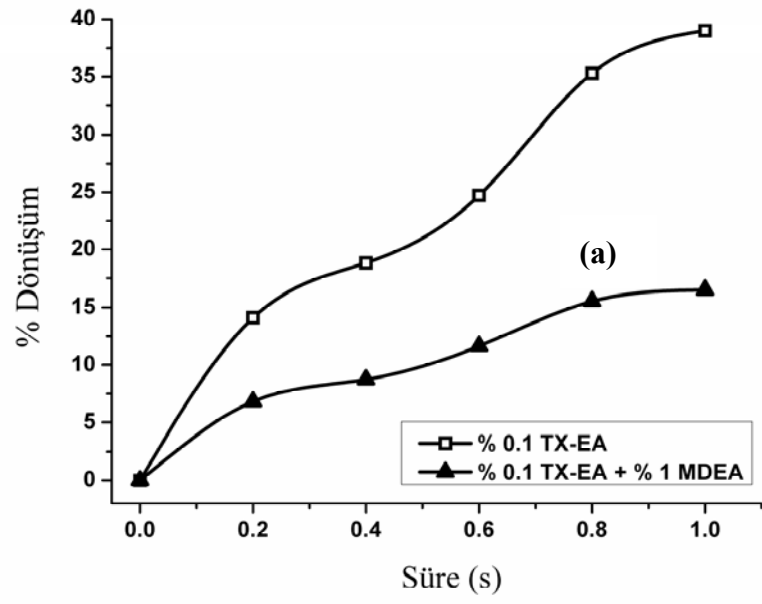
4.4.8 TX-EA’ nın Zamana Bağlı FTIR Çalışmaları

Sentezlenen TX-EA fotobaşlatıcısının, iki fonksiyonlu bir akrilat olan Bisfenol A epoksi diakrilat (P-3016) ve tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) formülasyonların karışımında ve üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA beraberinde, MDEA yardımcı başlatıcısı varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonları (bakınız bölüm 3.4), zamana bağlı olarak aydınlatıldı ve her bir aydınlatma zamanından sonra IR spekturumları alındı. 810 cm^{-1} ’ deki akrilatlar için karakteristik olan bükülme bandındaki değişim kullanılarak Eşitlik 3.2’ ye göre monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri hesaplandı ve Şekil 4.56’ da ve 4.57’ de verildi.

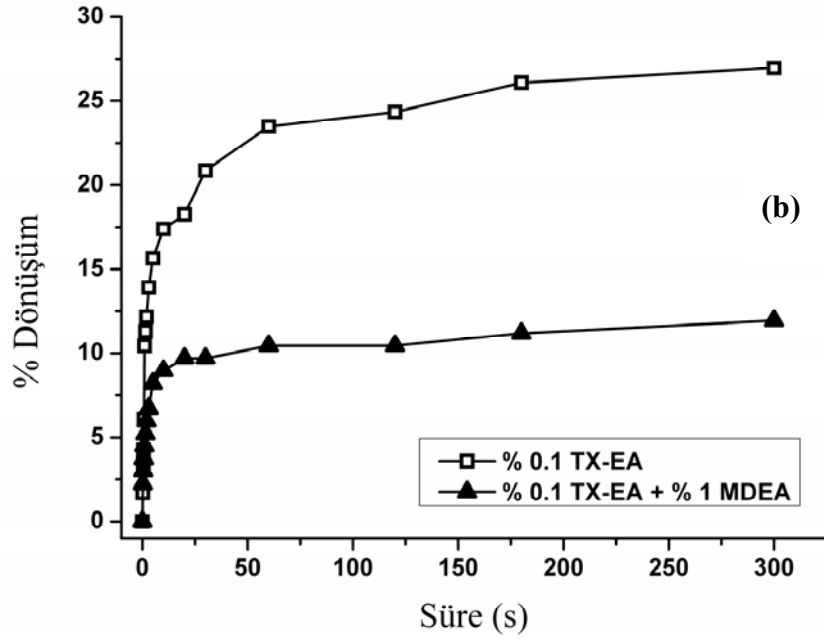
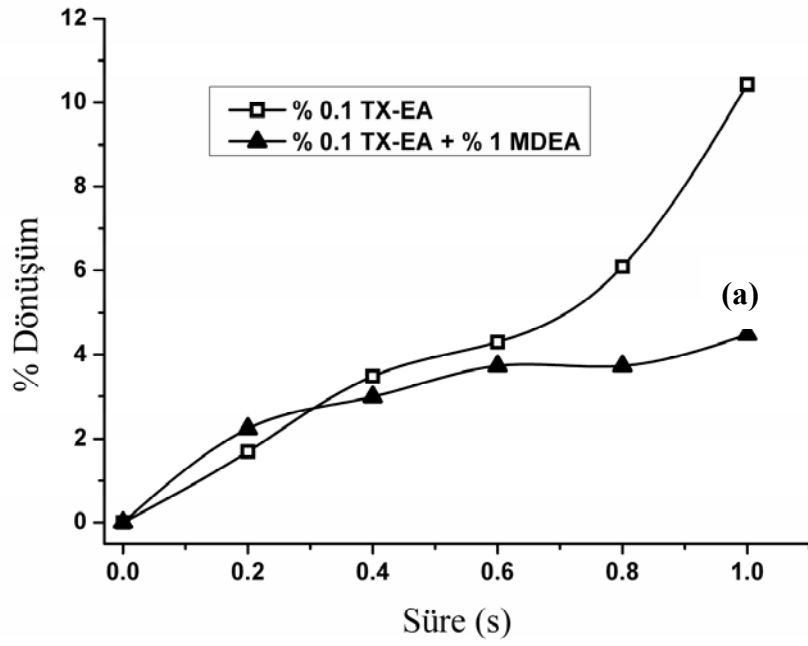
Her iki şekilde de görüldüğü gibi sadece P-3016 + TPGDA ve TX-EA fotobaşlatıcısı içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesi hava atmosferinde ilk 1 saniyede 40’ a ulaşırken, % 1 MDEA ilave edildiğinde dönüşüm yüzdesinin 15 olduğu görülmektedir. Aydınlatma süresi 300 saniyeye çıkarıldığında amin içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesi 30’ da kalırken, aminsiz formülasyonun dönüşüm yüzdesinin 67’ ye ulaştığı görüldü (Şekil 4.56 b).

Üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA’ nın kullanıldığı formülasyonlarda ise beklenildiği gibi dönüşüm yüzdeleri diakrilatlara kıyasla daha düşük elde edildi. Ancak hava

atmosferindeki dönüşüm yüzdelerinin amin içeren formülasyondan çok daha yüksek olduğu saptandı. Üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA' nın kullanıldığı formülasyonların hızlı viskozite artışı nedeniyle camsılaşması sonucunda polimerizasyonun veriminin düşüşüne neden olduğu düşünülmektedir.



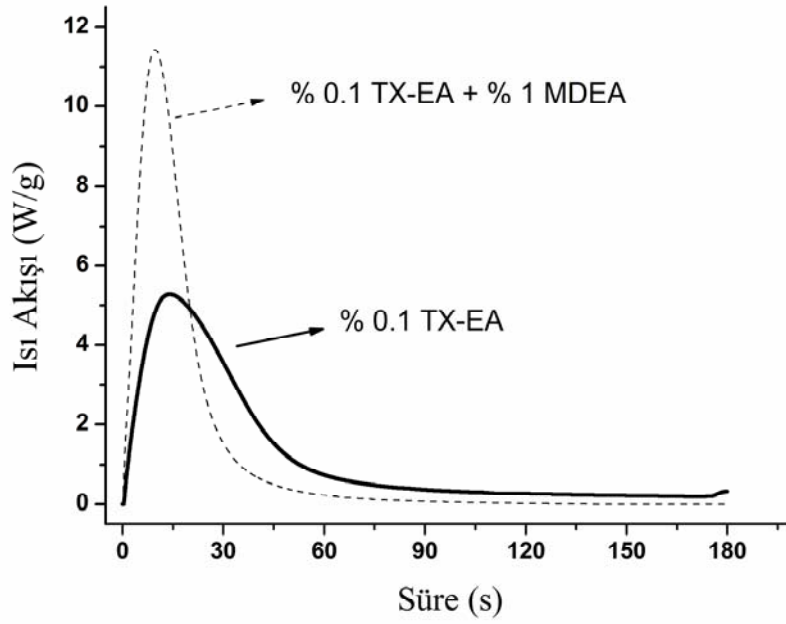
Şekil 4.56 TX-EA (ağırlıkça % 0,1)' nin % 75 P-3016 + % 25 TPGDA ve MDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonların ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki (b) polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri.



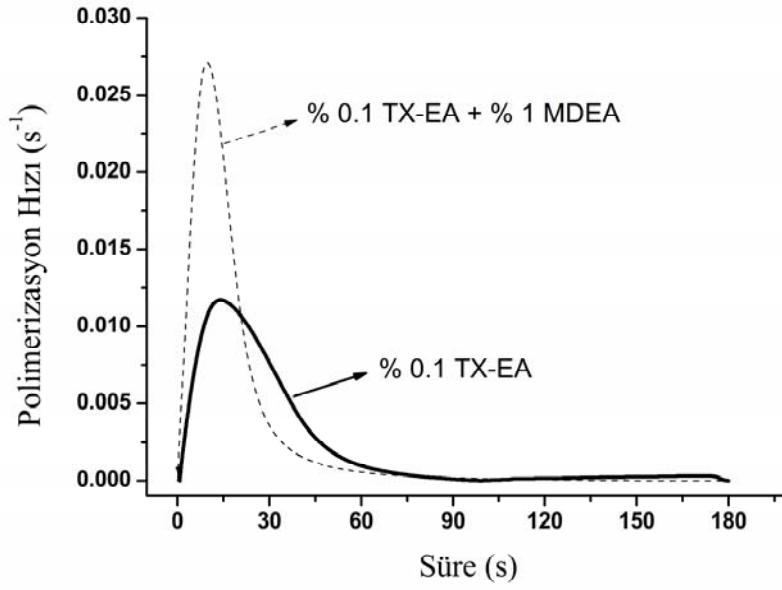
Şekil 4.57 TX-EA (ağırlıkça % 0,1)' nın TMPTA içeren içeren formülasyonlarının MDEA varlığında ve yokluğunda ilk bir saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki (b) polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri.

4.4.9 TX-EA' nın Foto-DSC Çalışmaları

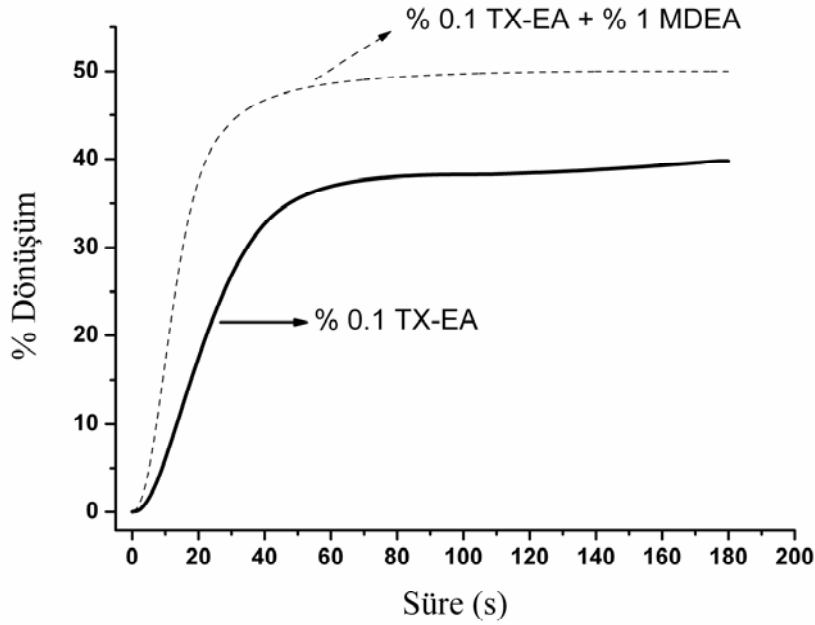
% 75 P-3016 + % 25 TPGDA monomer karışımı beraberinde hazırlanan TX-EA fotobaşlatıcısının ağırlıkça % 0,1' lik formülasyonunun MDEA varlığına (ağırlıkça % 1) ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akış grafiği “Q series explorer” programı ile “TA DSCQ100” cihazından doğrudan elde edildi. P-3016 + TPGDA monomer karışımı ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.58, 4.59 ve 4.60’ da verilirken, TMPTA içeren formülasyonla elde edilen sonuçlar 4.61, 4.62 ve 4.63’ de verildi.



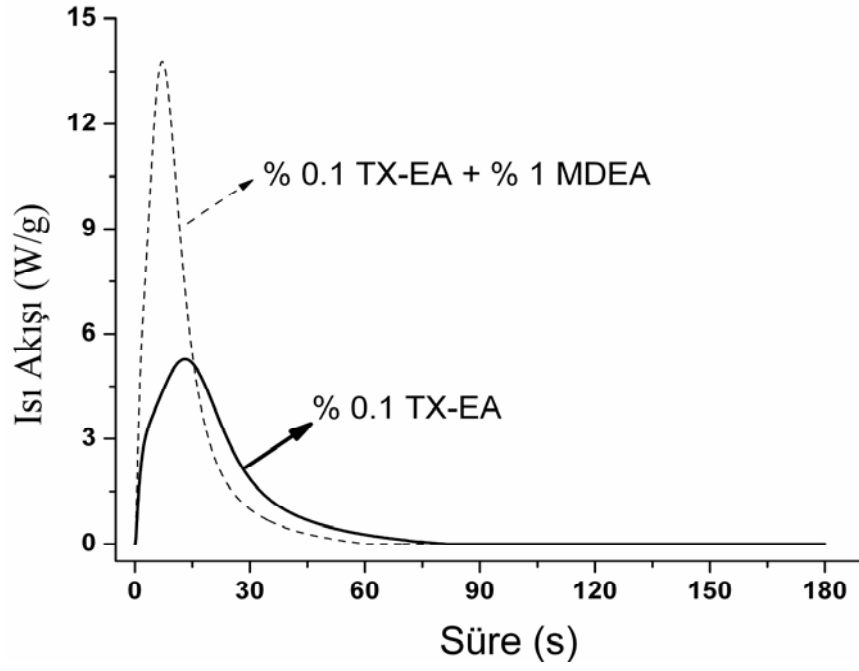
Şekil 4.58 % 75 P-3016 + % 25 TPGDA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen ısı akış grafiği.



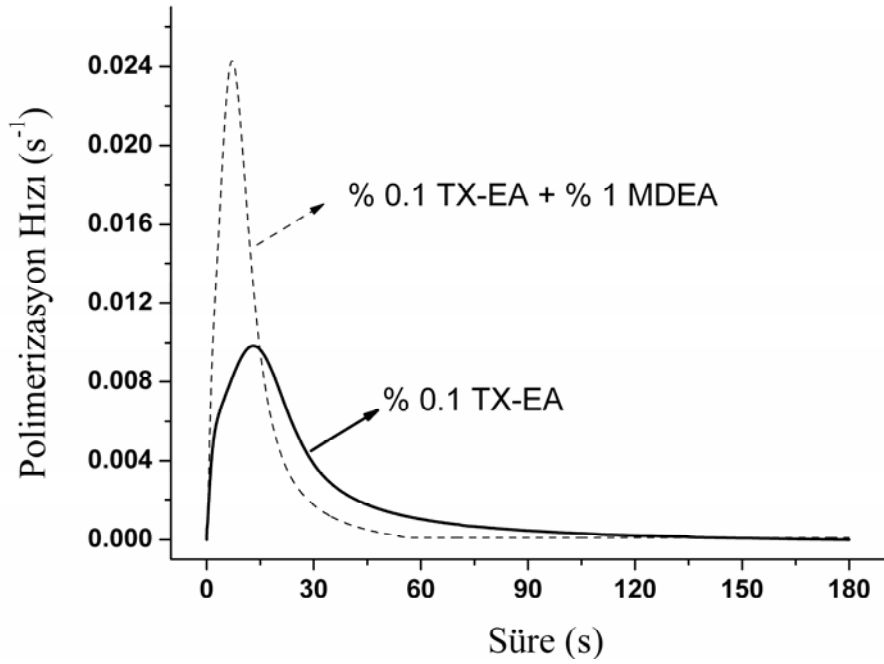
Şekil 4.59 % 75 P-3016 + % 25 TPGDA'nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı grafiği.



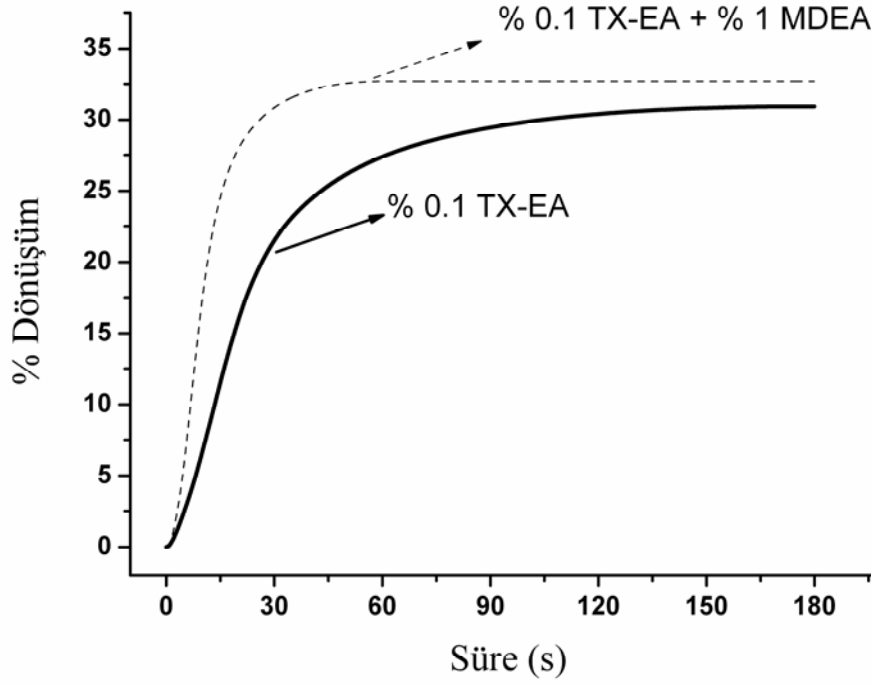
Şekil 4.60 % 75 P-3016 + % 25 TPGDA'nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen % dönüşüm grafiği.



Şekil 4.61 TMPTA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen ısı akış grafiği.



Şekil 4.62 TMPTA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı grafiği.



Şekil 4.63 TMPTA' nın TX-EA beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen % dönüşüm grafiği.

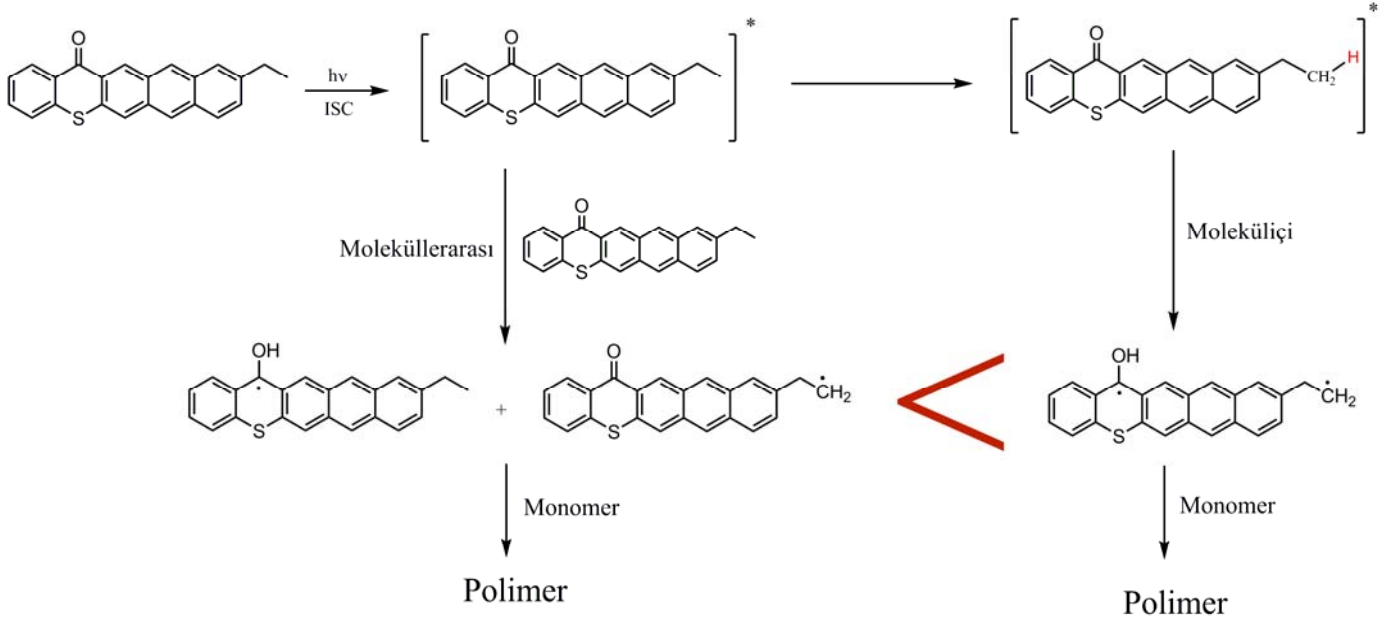
% 75 P-3016 + % 25 TPGDA' nın TX-EA beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sonuçlarından, MDEA içeren formülasyonların fotopolimerizasyonunun, amin ilavesiz formülasyona göre daha yüksek hızlarda gerçekleştiği bulundu. Amin ilavesinin dönüşüm yüzdesinde de değişime yol açtığı, aminsiz formülasyonun dönüşümünün % 35' lerde kaldığı, formülasyona % 1 oranında eklenen MDEA' in dönüşümü % 50' ye yükselttiği görüldü.

TMPTA' in TX-EA beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonunda da, amin varlığında ve yokluğunda elde edilen dönüşüm yüzdelерinin birbirine yakın olduğu, ancak MDEA içeren formülasyonunun sonuç dönüşüm yüzdesine daha kısa sürede ulaştığı bulundu.

4.4.10 TX-EA' nın Fotobaşlatma Mekanizması

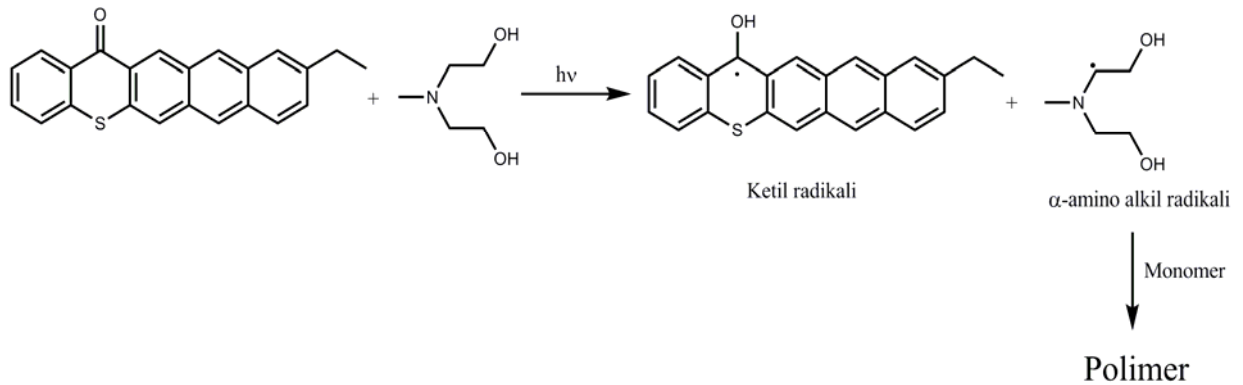
TX-EA' nın fotobaşlatma mekanizmasını aydınlatmak amacıyla hava ortamında yürütülen polimerizasyon reaksiyonundan elde edilen polimerin UV' si alındığında (Şekil 4.54) herhangi bir kromoforik gruba rastlanmazken aynı polimerin THF içerisinde floresans spektrumu alındığında şiddeti düşük bir floresans spektrumuna rastlandı (Şekil 4.55) ve çok az miktarda TX-EA başlatıcısının polimere takıldığı düşünüldü. LFP ve floresans

spektroskopisi sonuçlarına göre TX-EA' nın az oranda moleküllerarası hidrojen abstraksiyonu ile başlatıcı radikalleri oluşturduğu düşünülürken UV spektrumunda herhangi bir kromoforik gruba rastlanmamasından dolayı aynı zamanda daha fazla oranda moleküliçi hidrojen abstraksiyonunun polimerizasyon mekanizmasında rol oynadığı düşünüldü. (Şekil 4.64).



Şekil 4.64 TX-EA' nın MDEA yokluğunda olası fotobaşlatma mekanizması.

Aminin ilave edildiği formülasyonlarda TX-EA' nın fotobaşlatma mekanizmasının II. tip mekanizmasına uygun olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.65).



Şekil 4.65 TX-EA' nın MDEA varlığında olası fotobaşlatma mekanizması.

4.5 14H-fenantro[4,5-abc]tiyokzanten-14-on (TX-Py)' un Sentezi, Karakterizasyonu, Fotoziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

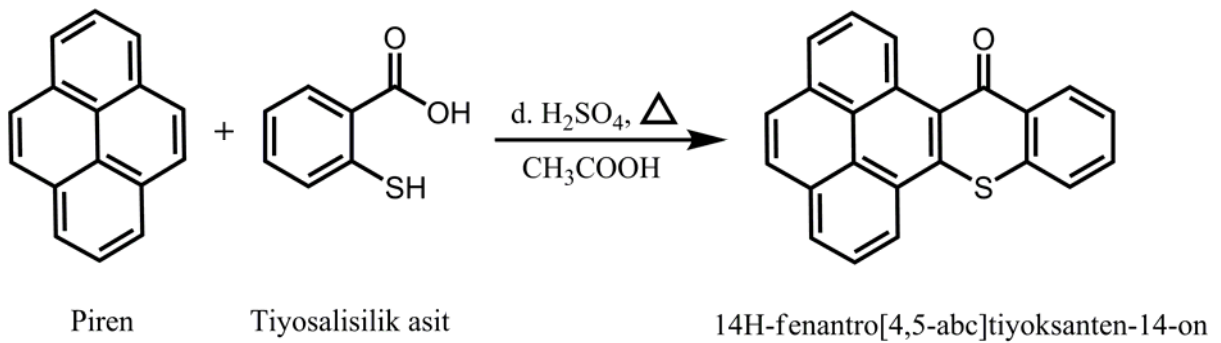
4.5.1 14H-fenantro[4,5-abc]tiyokzanten-14-on (TX-Py)' un Sentezi ve Karakterizasyonu

İki boyunlu reaksiyon balonu içerisinde 0,6 g (3×10^{-3} mol) piren (Py) 15 mL asetik asit içerisinde 120 °C' de reflüks edilerek çözüldü. Çözelti içerisine 1,54 g (1×10^{-2} mol) tiyosalisilik asit ve 4 mL derişik sülfirik asit eklenerek 5 saat boyunca ışıktan korunarak 120 °C' de ısıtılmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı 5 saatin sonunda hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek, süzgeç kağıdından süzöldü. Ürün hekzandan kristallendirildi (Verim: % 40) (Şekil 4.66).

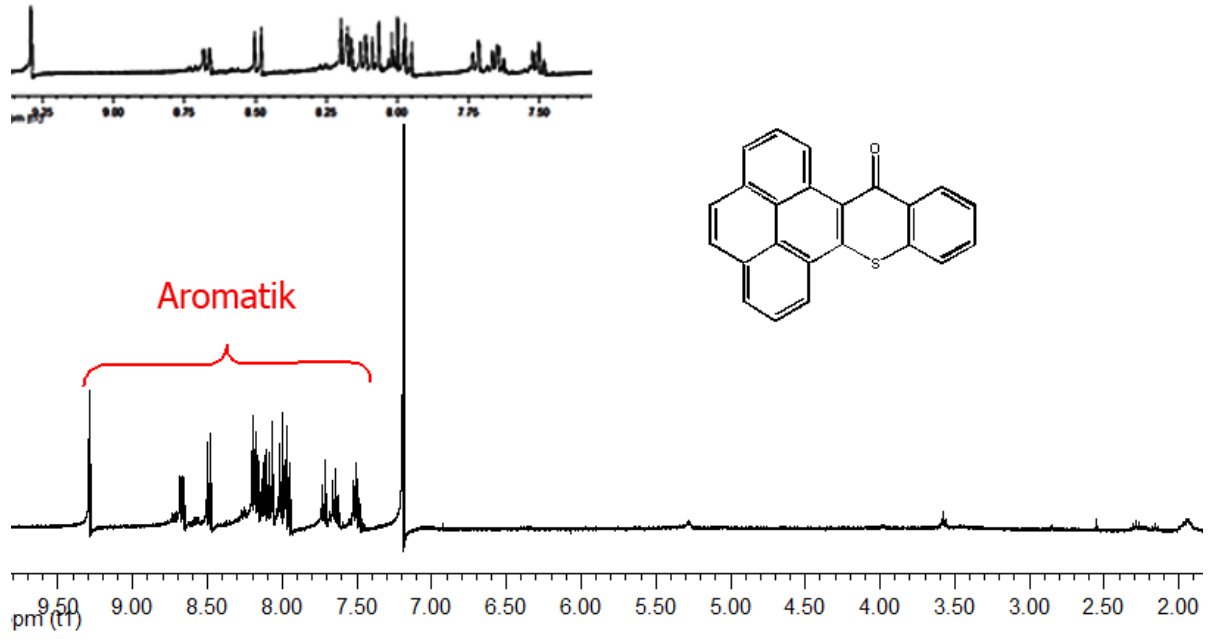
M_A ($C_{23}H_{12}OS$): 336 g mol⁻¹, d.p. madde: 180-185 °C (bozunuyor).

¹H-NMR (250 MHz) $CDCl_3$: 7,44 - 9,33 (m, 12H, aromatik) (Şekil 4.67).

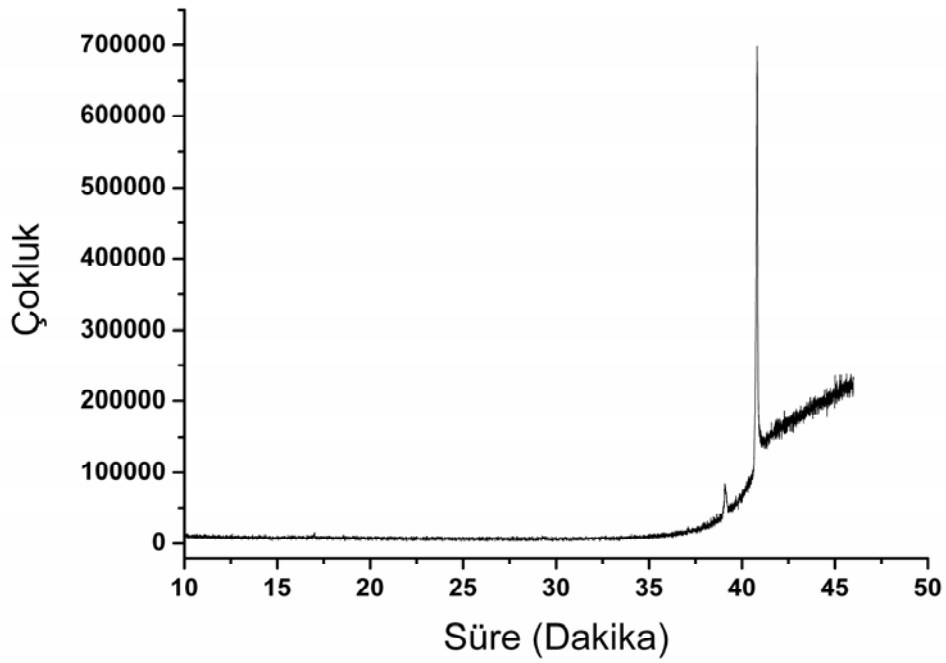
FT-IR: ν Aromatik (C-H: 3040), keton (C=O: 1653), (C=C: 1589) cm⁻¹.



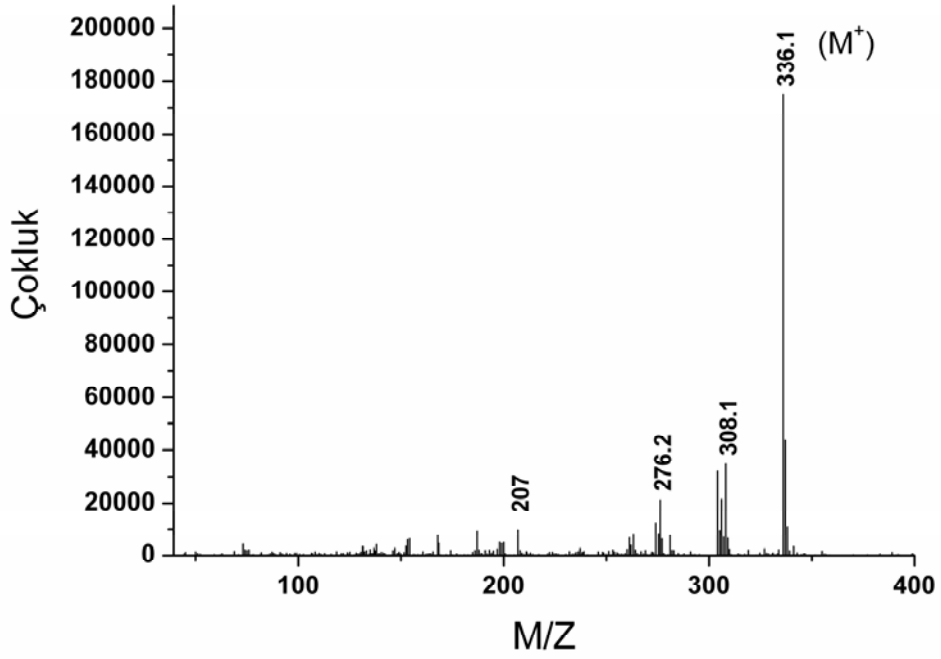
Şekil 4.66 TX-Py' nin sentezi.



Şekil 4.67 TX-Py' nin CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumu.



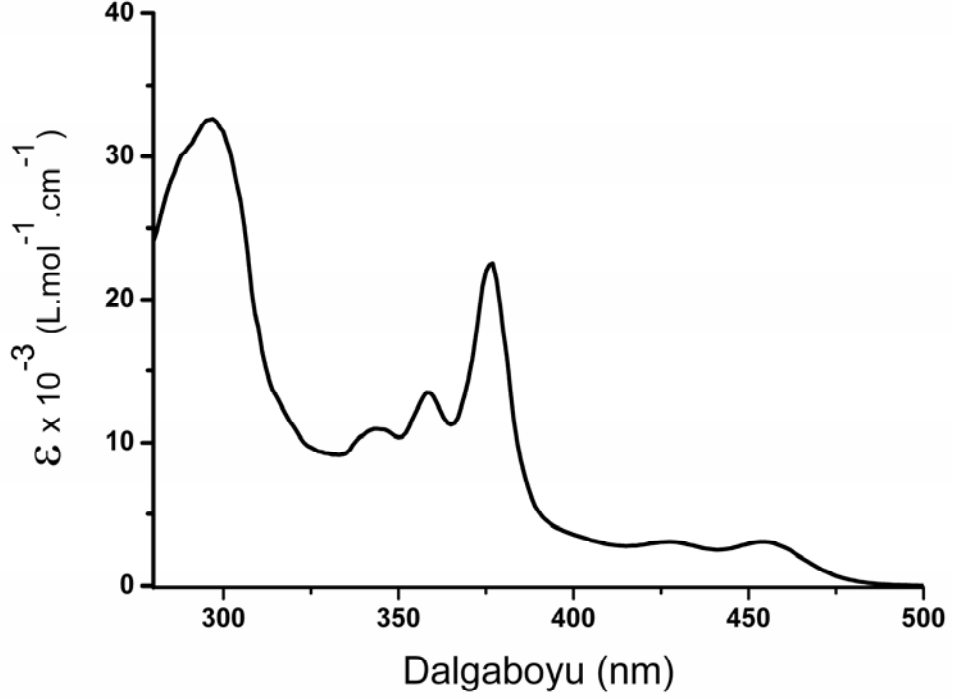
Şekil 4.68 TX-Py' nin GC spektrumu.



Şekil 4.69 TX-Py' nin kütle spektrumu.

4.5.2 TX-Py' nin Absorpsiyon Özellikleri

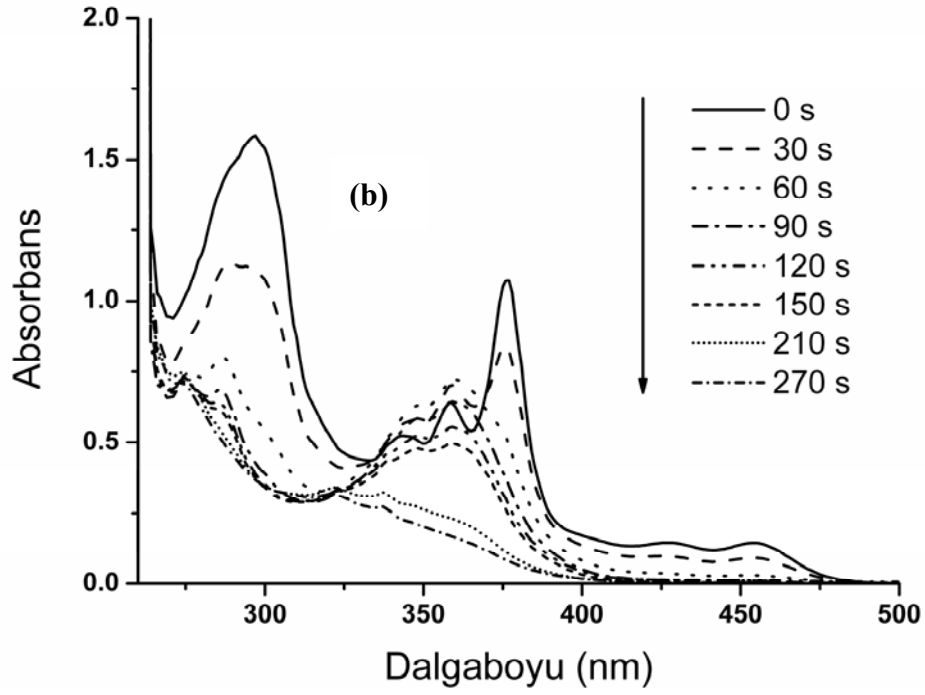
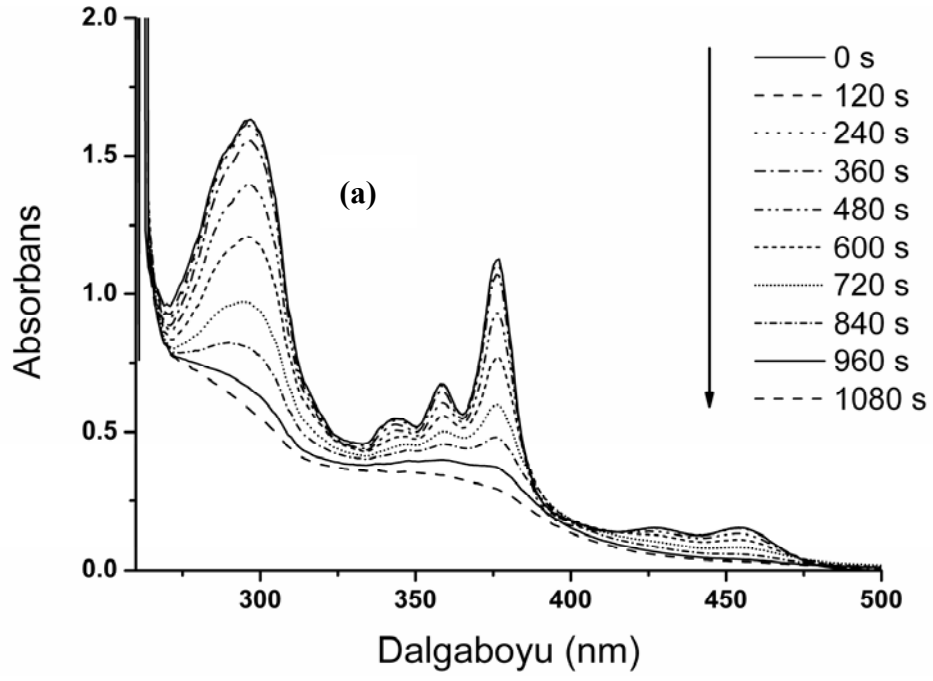
TX-Py fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu 5×10^{-5} M konsantrasyonda DMF' de alındı ve Şekil 4.70' de gösterildi. Görünür bölgede absorpsiyona sahip olan başlatıcının farklı dalgaboyu maksimumlarında molar absorptivite katsayıları sırasıyla ϵ_{297} : 32625 ϵ_{357} : 13475, ϵ_{377} : 22520 ve ϵ_{454} : 3060 olarak hesaplandı.



Şekil 4.70 TX-Py' nin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF'deki UV spektrumu.

4.5.3 TX-Py' nin Fotolizi

Zamana bağlı olarak TX-Py' nin DMF' deki çözeltisinin UV absorpsiyonundaki değişim incelendi. Çözelti $I_{0(\text{UV-A})} = 340 \text{ W.m}^{-2}$ ışık yoğunluğundaki fleksi-kür spot aydınlatma cihazı ile aydınlatılarak, herbir aydınlatma zamanına karşı değişen UV absorpsiyonu kayıt edildi (Şekil 4.71). Şekil 4.71.a' da gösterildiği gibi TX-Py' nin absorpsiyon spektrumunun 1080 saniye sonunda kaybolduğu görüldü. Çözeltiye $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ konsantrasyonda MDEA ilave edildikten sonra gerçekleştirilen fotoliz sonuçları Şekil 4.71.b' de verildi. İlk 60 saniyede 425 ve 450 nm' deki pikler kaybolurken 270 saniye sonunda 380 nm' deki pikinde kaybolduğu görüldü.



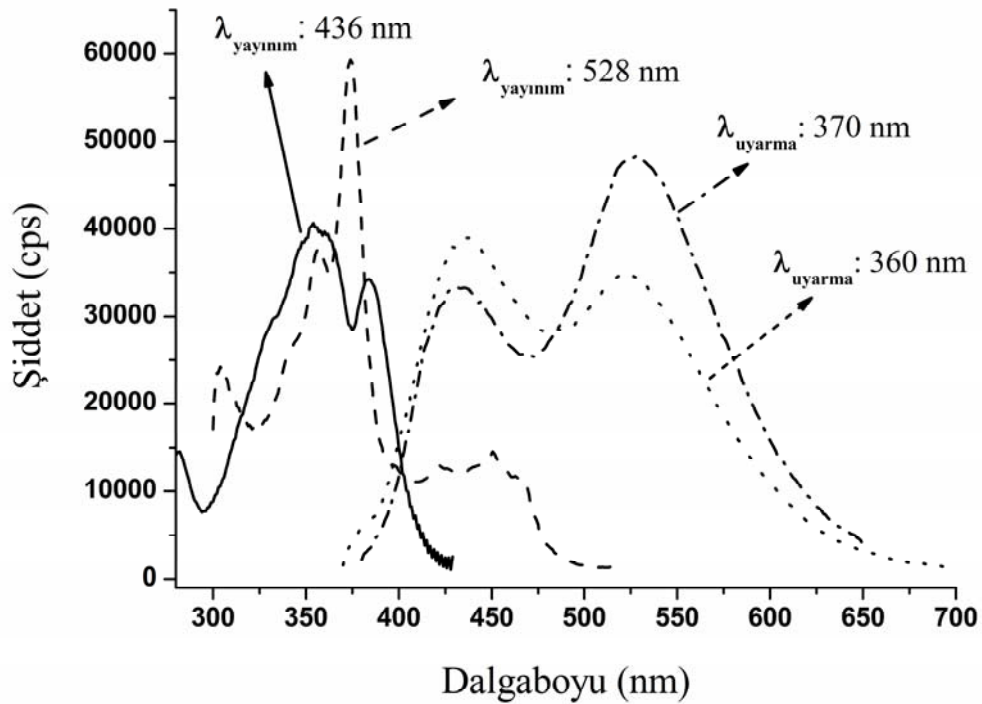
Şekil 4.71 (a) TX-Py' nin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$, (b) TX-Py' nin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$, MDEA $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ varlığında, DMF' deki fotoağarması.

4.5.4 TX-Py' nin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen TX-Py' nin etanolde hazırlanmış çözeltisinin 360 ve 370 nm' de uyarılmasıyla iki farklı floresans yayılım spektrumu elde edildi. Yayılım spektrumları ve yayılım spektrumunun iki farklı maksimum noktasını kullanarak elde edilen uyarılma spektrumları Şekil 4.72' de gösterilmektedir.

TX-Py' nin 370 nm' de uyarılmasıyla elde edilen spektrumun altında kalan alan yardımıyla floresans kuvantum verimi etanolde, standart olarak 9, 10-difenil antrasen' in kullanılmasıyla Eşitlik 3.3' e göre; $\phi_f = 0,065$ olarak hesaplandı. Tiyokzantonun polar çözücülerdeki (etanol) floresans kuvantum verimi literatürden 0,12 olarak bulunurken, pirenin polar çözücülerdeki floresans kuvantum verimi ise 0,75 olarak bulundu (Murov, 1993).

TX-Py' nin singlet enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 400 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak 299 kJ.mol^{-1} olarak bulundu.

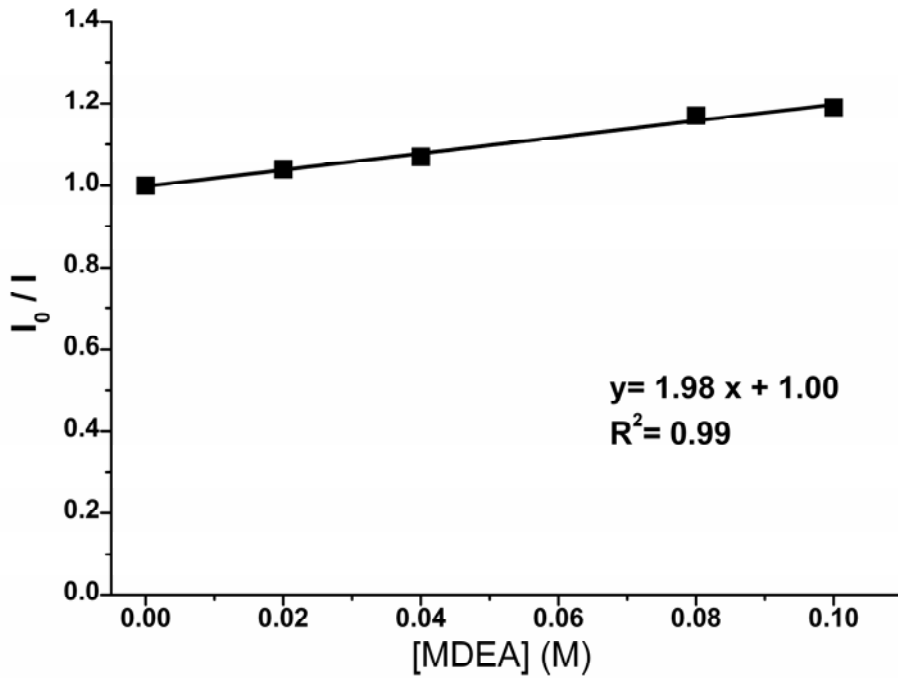


Şekil 4.72 TX-Py [$8,7 \times 10^{-6} \text{ M}$]’ nin etanoldeki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 350 \text{ nm}$).

4.5.5 TX-Py Fotobaşlatıcının Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile İncelenmesi

Sönümlenme çalışmalarında, TX-Py' nin 1×10^{-5} mol L⁻¹ konsantrasyonunda etanolde hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda MDEA ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumlarının şiddetinde meydana gelen değişim, sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve aminin konsantrasyonunun artmasıyla floresans şiddetindeki azalma olarak etkin sönümlenmeyi gösterdiği saptandı.

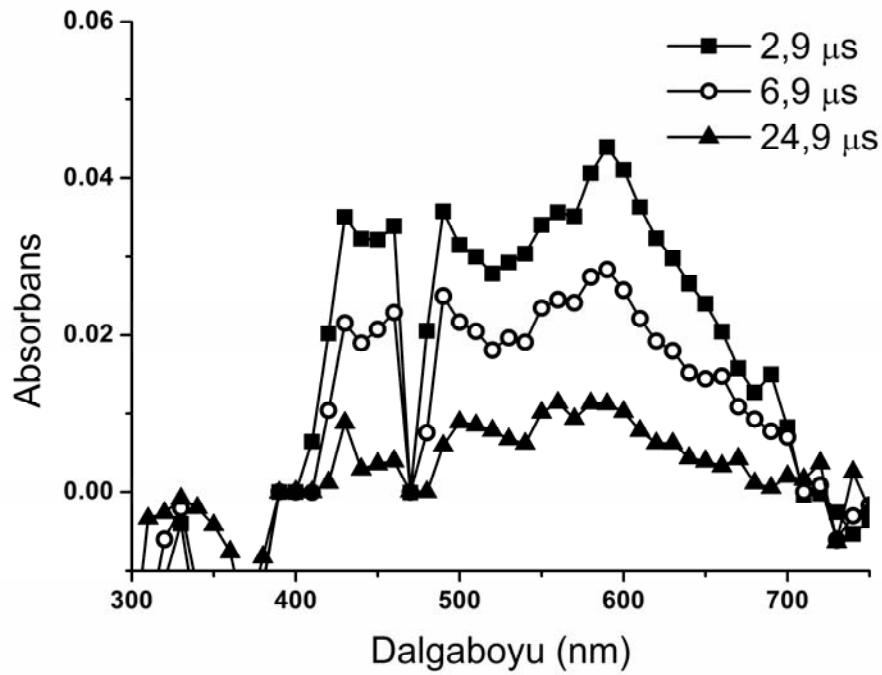
Elde edilen veriler grafiğe aktarıldığında en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti 0,99 olarak bulunurken sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyonun Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu ($K_{SV}= 1,98$) (Şekil 4.73).



Şekil 4.73 TX-Py' nin $[1,0 \times 10^{-5}$ M] etanoldeki değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi.

4.5.6 TX-Py' nin Lazer Flaş Fotoliz (LFP) Ölçümleri

TX-Py' nin triplet özelliği lazer flaş fotoliz tekniği kullanılarak incelendi. Şekil 4.74' de TX-Py' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin geçiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar 355 nm' de lazer ile aydınlatılarak 5 ns' de kayıt edildi. Spektrum 430, 490 ve 590 nm' de pikler göstermektedir.

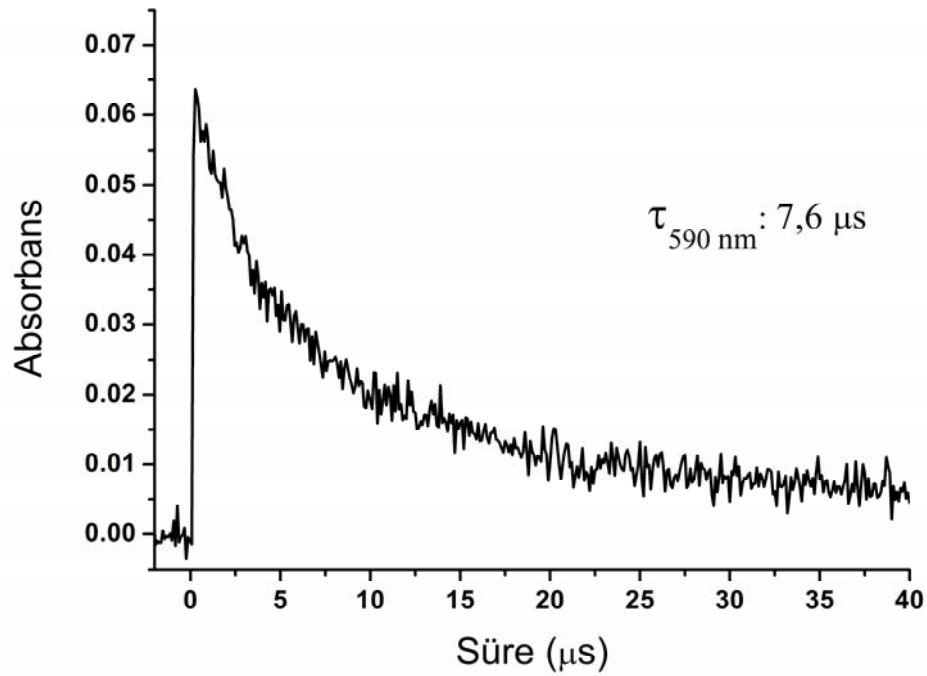


Şekil 4.74 TX-Py [$2,5 \times 10^{-5}$ M]' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,9; 6,9 ve 24,9 μ s gecikmeyle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.

430 nm' de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 6,2 μ s ömründe azalmaktadır (Şekil 4.75). 490 nm ve 590 nm' deki triplet-triplet absorpsiyonları ise 1. derece kinetiğe göre sırasıyla 11 μ s ve 7,6 μ s ömründe azalmaktadır (Çizelge 4.15).

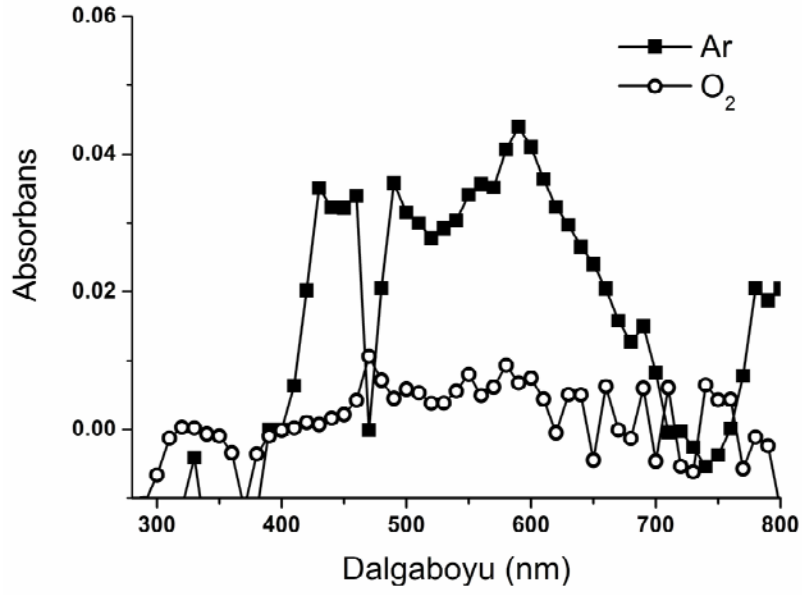
Çizelge 4.15 TX-Py [$2,5 \times 10^{-5}$ M]'nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C' de farklı dalgaboylarındaki triplet ömürleri.

Triplet Ömrü			
[TX-Py]	430 nm	490 nm	590 nm
$2,5 \times 10^{-5}$ M	6,2 μ s	11 μ s	7,6 μ s

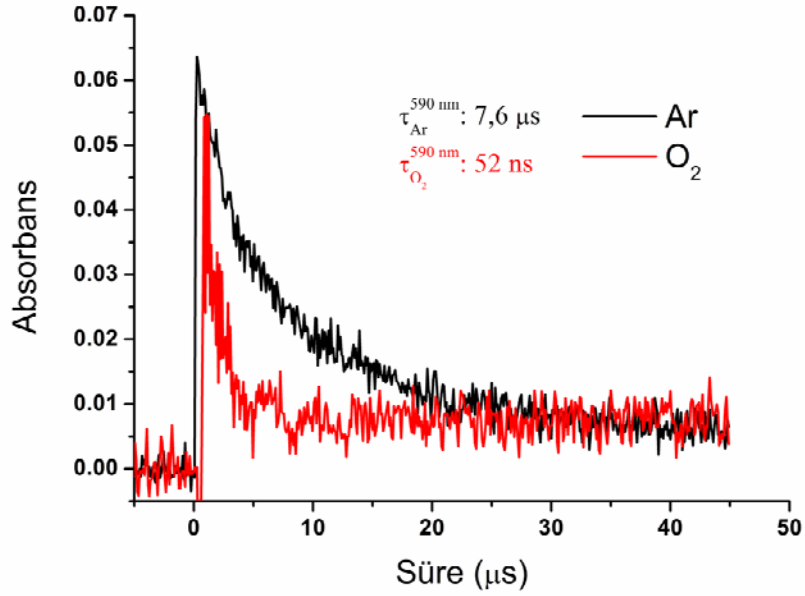


Şekil 4.75 TX-Py' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C' de 590 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

TX-Py fotobaşlatıcısının üç farklı dalgaboyunda izlenen geçişlerin oksijen tarafından sönmüldüğü Şekil 4.76 ve Şekil 4.77' de gösterilmektedir. Bu sönmüleme her üç geçişin de bir radikal veya triplet hal olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.76 TX-Py' nin argon ve oksijen ile doyumlanmış asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 2,9 μ s gecikmeli elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.77 TX-Py' nin argon ve oksijen ile doyumlanmış asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C' de 590 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

4.5.6.1 TX-Py' nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi

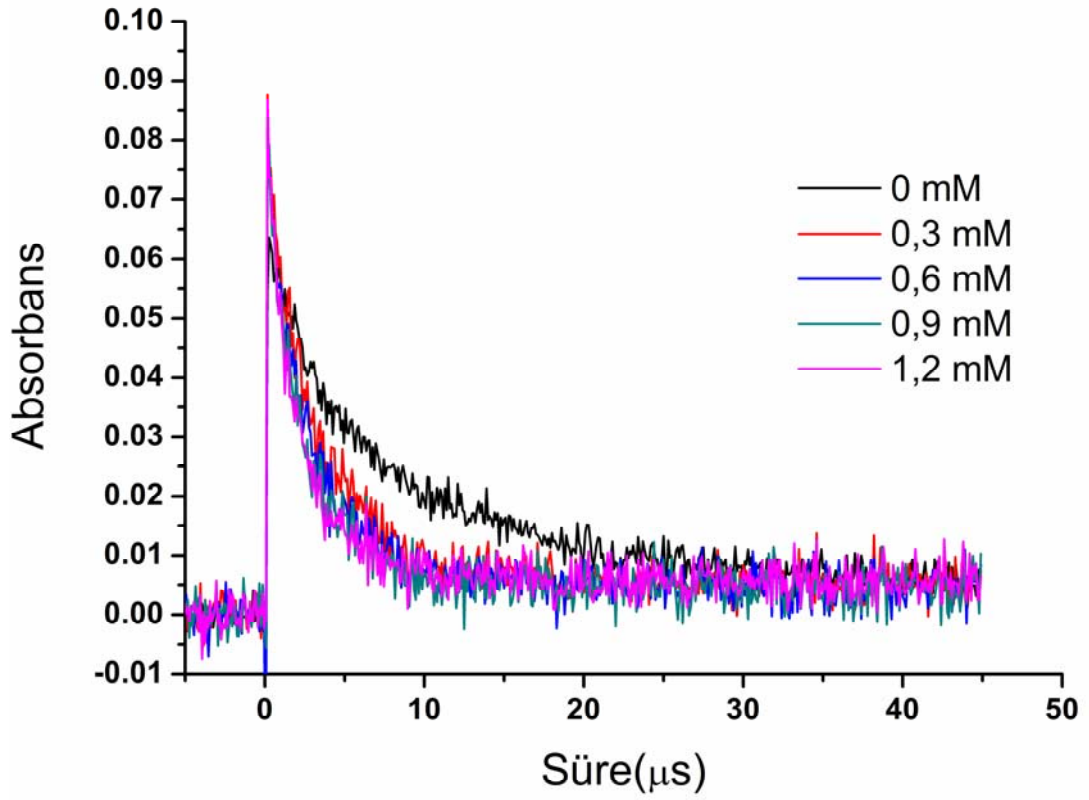
Triplet sönümlenmenin moleküllerarası veya moleküliçi işlemlerden hangisi ile yürüdüğünü incelemek amacıyla TX-Py' nin asetonitrildeki üç farklı konsantrasyonunu içeren ($2,5 \times 10^{-5}$ M, 4×10^{-5} M, 8×10^{-5} M konsantrasyonlarında) çözeltilerinin herbiri argon ile doyurularak 355 nm' de lazer ile uyarılarak (355 nm, 5 ns) elde edilen triplet geçişlere ait ömürleri Çizelge 4.16' da verildi.

Çizelge 4.16 TX-Py' nin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerinin triplet-triplet ömürleri.

Dalgaboyu (nm)	Triplet Ömrü		
	$[2,5 \times 10^{-5} \text{ M}]$	$[4 \times 10^{-5} \text{ M}]$	$[8 \times 10^{-5} \text{ M}]$
430	6,2 μs	3 μs (440 nm)	4,9 μs (450 nm)
490	11 μs	4,1 μs (500 nm)	-
590	7,6 μs	3 μs	5,8 μs

4.5.6.2 TX-Py' nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin MDEA ile Söndürülmesi

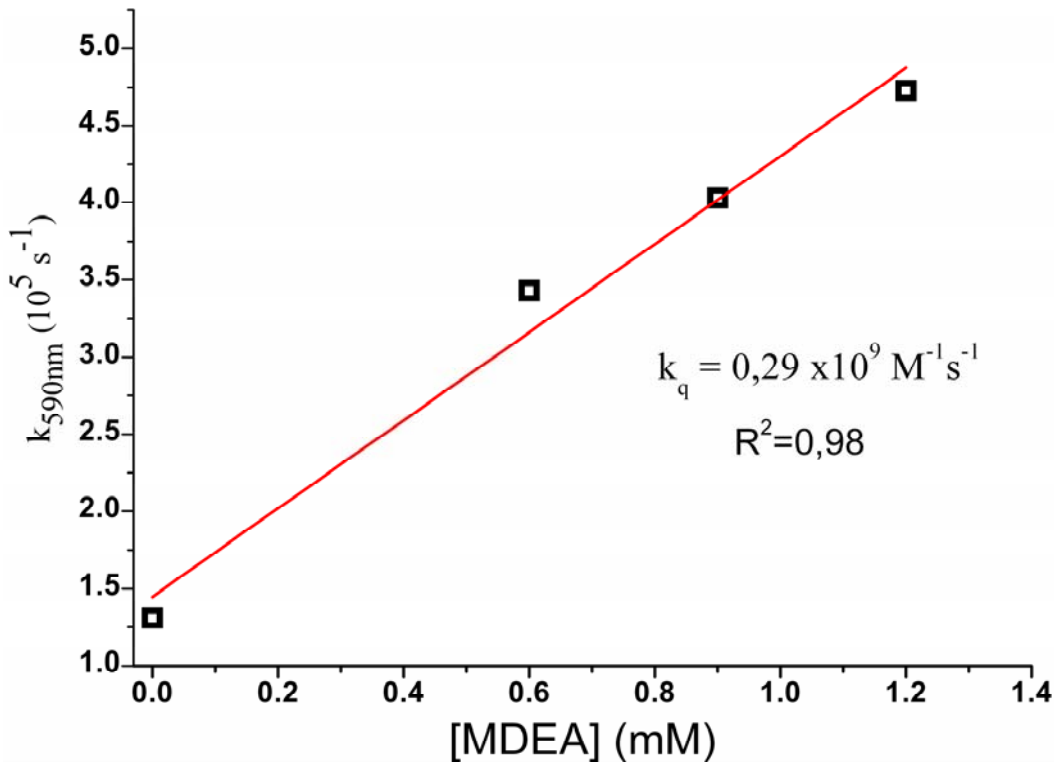
TX-Py' nin $[2,5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ konsantrasyonunda asetonitrilde hazırlanan çözeltisinin bimoleküler sönümlenmesinin incelenmesinde model bir bileşik olarak MDEA, sönümlendirici olarak kullanılmıştır. LFP, argonla doyurulmuş asetonitril çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. TX-Py' nin sabit ve MDEA' nın farklı konsantrasyonlarında, sönümlenme hız sabiti $k_q = 2,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.78, 4.79, Çizelge 4.17). TX-Py' nin triplet ömrü sönümlendiricinin konsantrasyonuna bağlı olduğundan, bu işlemin bimoleküler (moleküllerarası) bir işlem olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.78 TX-Py' nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine MDEA katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 590 nm' de 25⁰C' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

Çizelge 4.17 TX-Py' nin farklı konsantrasyonlarda MDEA katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri.

[MDEA] (mM)	Hız Sabiti x 10 ⁵ (s ⁻¹)	Triplet Ömrü (μs)
0	1,31	7,6
0,3	2,92	3,4
0,6	3,43	2,9
0,9	4,03	2,5
1,2	4,73	2,1



Şekil 4.79 TX-Py' nin sönmölendirme hız sabitinin MDEA konsantrasyonunun değışmesiyle LFP' den hesaplanması.

4.5.7 Metil Metakrilatın TX-Py Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Metil metakrilatın, farklı konsantrasyonlardaki TX-Py ile fotobaşlatılmış polimerizasyonunu DMF' de gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak, $I_{0(UV-A)} = 13 \text{ W.m}^{-2}$ ışık yoğunluğuna sahip 8 adet 11 W' lık siyah lamba sistemi kullanıldı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan *N*-metildietanolamin (MDEA) varlığında ve yokluğunda ve/veya azot atmosferi altında yürütüldü.

TX-Py fotobaşlatıcısının MMA fotopolimerizasyonundaki etkinliğini saptamak amacıyla fotobaşlatıcının DMF' deki farklı konsantrasyonlarında, MDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonları UV lamba sisteminde aydınlatıldı. Sonuçlar Çizelge 4.18' de verildi.

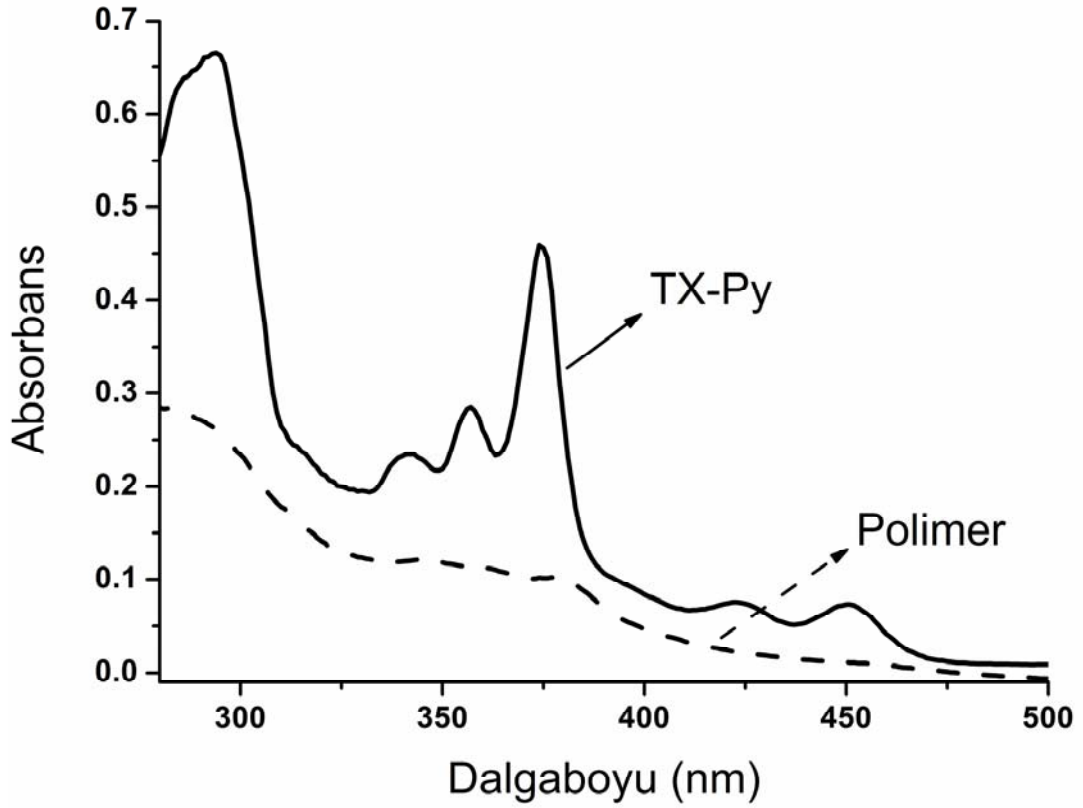
Çizelge 4.18 MMA [4,68 mol L⁻¹]'nın TX-Py ile DMF' de fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

[TX-Py] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %	$M_n \times 10^{-4}$ (g.mol ⁻¹)	M_w / M_n
1 x 10 ⁻⁴	-	4,8	7,20	2,80
1 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	17,0	4,36	3,20
^a 1 x 10 ⁻⁴	-	5,0	5,97	2,70
^a 1 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	11,5	4,81	2,12
5 x 10 ⁻⁴	-	< 1,0	7,26	3,60
5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	10,1	7,02	2,50
^a 5 x 10 ⁻⁴	-	2,1	9,47	2,10
^a 5 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻³	12,5	4,95	2,30
1 x 10 ⁻³	-	< 1,0	5,35	2,72
1 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻³	9,7	4,02	2,60
^a 1 x 10 ⁻³	-	< 1,0	6,10	2,13
^a 1 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻³	13,0	4,52	1,96

^aAzot atmosferi altında gerçekleştirildi.

t_{aydınlatma} = 120 dakika.

TX-Py fotobaşlatıcısının [1 x 10⁻⁴ M] konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonunun siyah UV lamba sistemiyle 2 saat aydınlatılması sonucu elde edilen poli(metilmetakrilat) polimerinin THF içerisinde UV spektrumu alındı ve TX-Py fotobaşlatıcısının polimerin ucuna takılmış olduğu saptandı (Şekil 4.80).

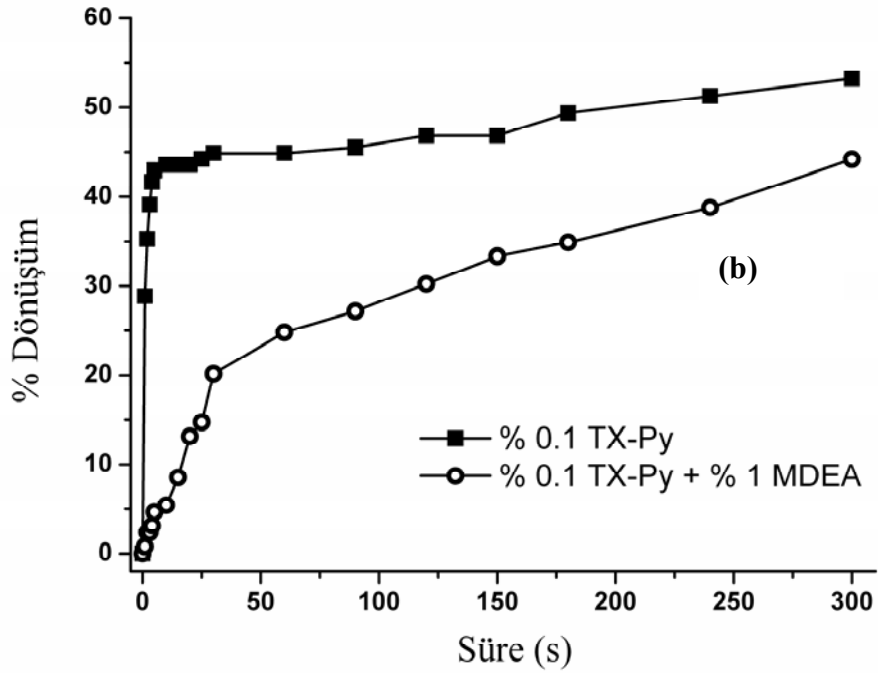
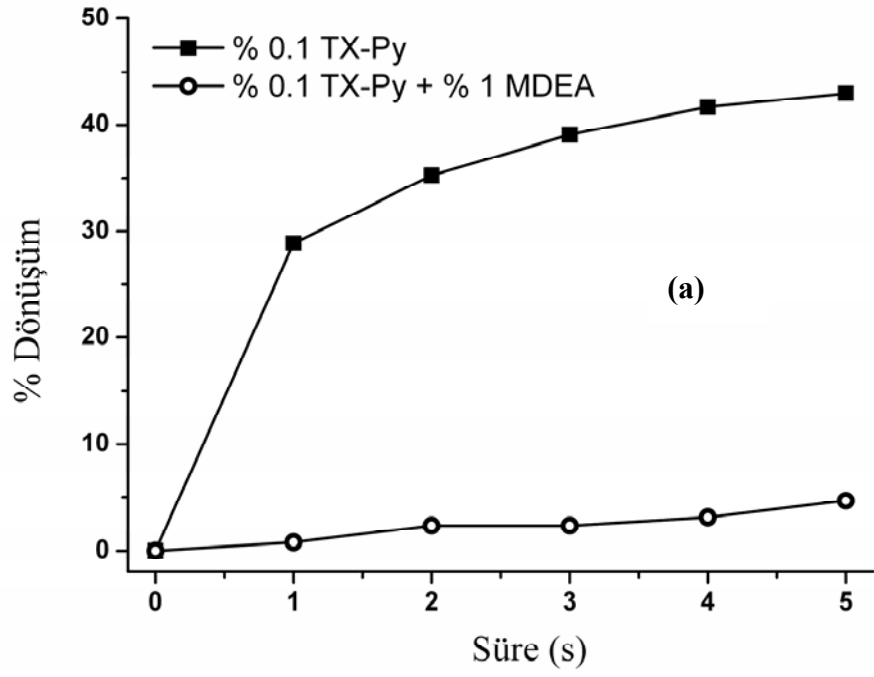


Şekil 4.80 TX-Py ve polimerinin THF’ deki absorpsiyon spektrumları.

4.5.8 TX-Py’ nin Zamana Bağlı FTIR Çalışmaları

Sentezlenen TX-Py fotobaşlatıcısının, üç fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) monomeri ile MDEA yardımcı başlatıcısı varlığında ve yokluğunda yüzde dönüşümü, zamana bağlı olarak incelendi.

TX-Py’ nin TMPTA içerisinde % 0,1 (w/w)’ lik fotobaşlatıcı konsantrasyonunda aminli ve aminsiz olarak hazırlanan formülasyonlarının spot lamba sistemi ile her bir aydınlatmadan sonra Bölüm 3.4’ de anlatıldığı şekilde polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Şekil 4.81’ de verildi.

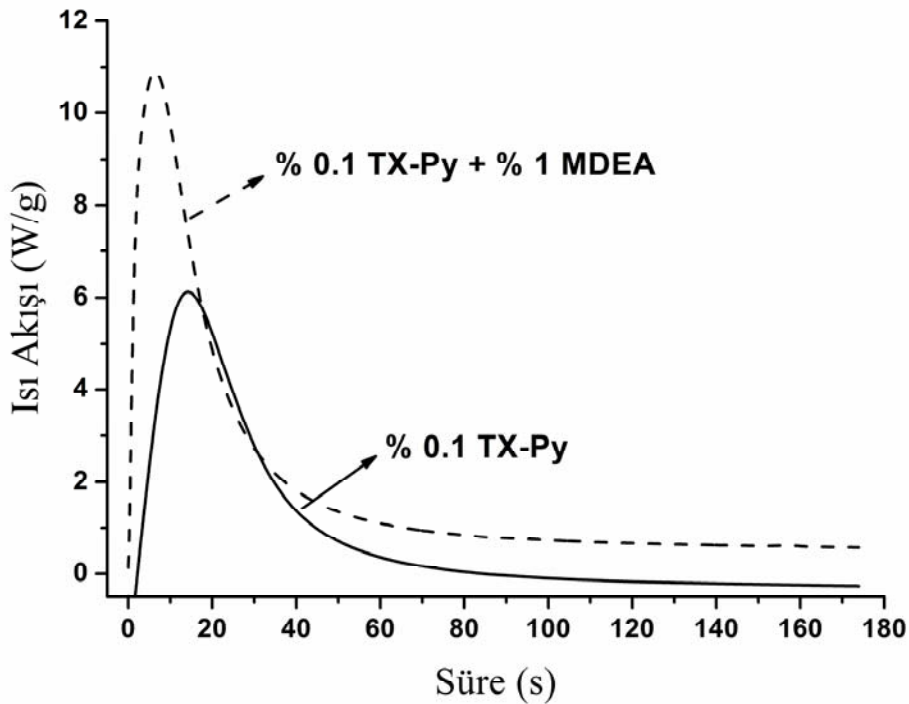


Şekil 4.81 TX-Py' nin TMPTA içeren formülasyonlarının MDEA varlığında ve yokluğunda ilk 5 saniyedeki (a) ve 300 saniye sonucundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (b).

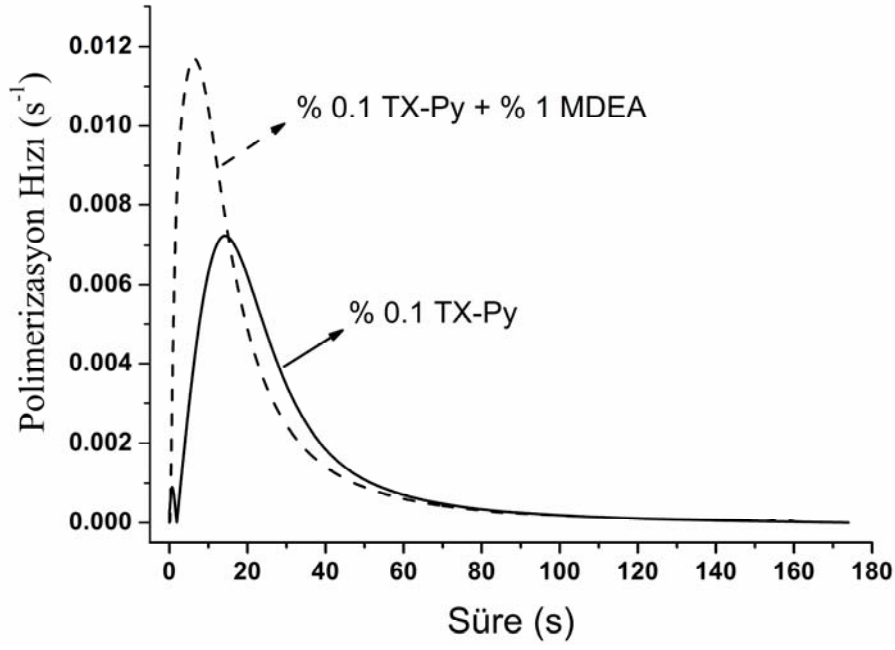
TX-Py' nin ağırlıkça % 0,1 fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı TMPTA içeren formülasyonun MDEA varlığında ve yokluğunda, aydınlatma sürelerine bağlı olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre, ilk beş saniyede ve tüm aydınlatma boyunca MDEA' nin olmadığı formülasyonlarda dönüşüm yüzdelерinin daha yüksek olduğu görüldü. TX-Py, MDEA' in bulunmadığı durumda ilk beş saniyelik aydınlatma sonucunda % 41' lik bir dönüşüme ulaşırken aynı formülasyona ağırlıkça % 1 MDEA ilavesiyle dönüşüm yüzdesinin 5' lerde kaldığı görüldü (Şekil 4.81.a). 300 saniyenin sonucunda ise dönüşüm yüzdesinin amin içermeyen formülasyonda 52, buna karşılık amin içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesinin 40 olduğu görüldü (Şekil 4.81.b).

4.5.9 TX-Py' nin Foto-DSC Çalışmaları

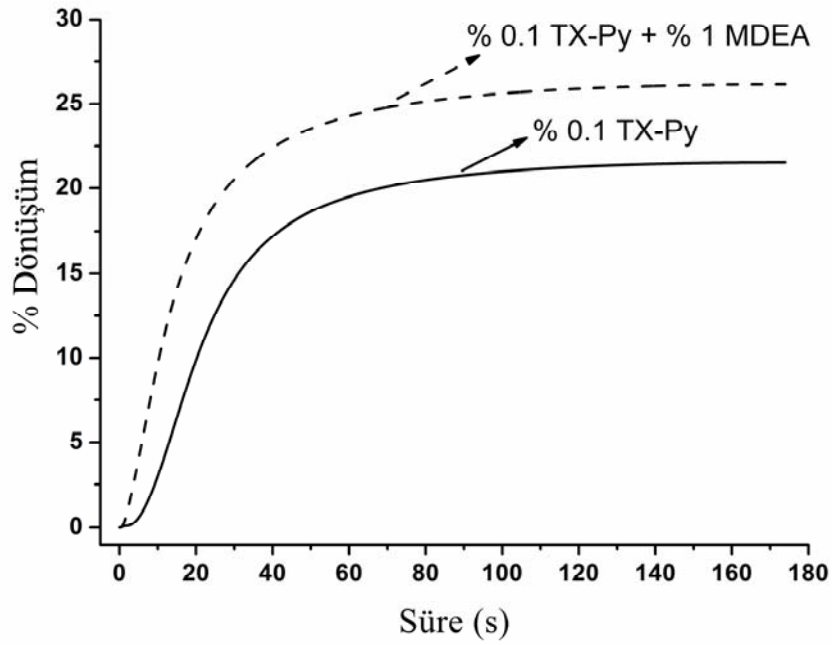
TMPTA monomerinin ağırlıkça % 0,1' lik TX-Py fotobaşlatıcısı ile MDEA varlığında (% 1) ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akış grafiğı "Q series explorer" programı ile "TA DSCQ100" cihazından doğrudan elde edildi. TMPTA içeren formülasyonla elde edilen sonuçlar Şekil 4.82, 4.83 ve 4.84' de verildi.



Şekil 4.82 TMPTA' nın TX-Py beraberinde ve MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı grafiğı.



Şekil 4.83 TMPTA' nın TX-Py beraberinde, MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı grafiği.



Şekil 4.84 TMPTA' nın TX-Py beraberinde MDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun Foto-DSC ile elde edilen % dönüşüm grafiği.

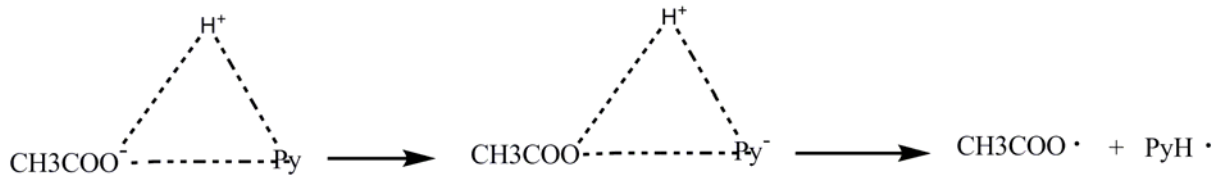
Üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA' in TX-Py beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sonuçlarından, MDEA içeren formülasyonların fotopolimerizasyonunun, amin ilavesiz formülasyona göre daha yüksek hızlarda ve daha kısa sürede gerçekleştiği bulundu. Formülasyonlara amin ilavesinin polimerizasyon dönüşüm yüzdesinde de % 5' lik artışa sebep olduğu gözlemlendi (MDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonların dönüşüm yüzdeleri sırasıyla; %15 ve %20' dir).

4.5.10 TX-Py' nin Fotobaşlatma Mekanizması

Literatürde piren molekülünün lazer flaş fotoliz sonuçlarında farklı çözücülerde 428-440 nm aralığında triplet-triplet absorpsiyonunun görüldüğü rapor edilmiştir (Kumar vd., 1983).

TX-Py' nin asetonitrildeki lazer flaş fotoliz denemelerinde piren'e ait olan triplet-triplet absorpsiyonu 430 nm' de görüldü ve ömrü 6,2 µs olarak bulundu. Buna ilave olarak 490 nm' de 11 µs ömürlü bir triplet geçiş ve 590 nm' de tiyokzanton tripletine ait 7,6 µs ömürlü bir diğer geçiş saptandı. TX-Py' nin değişen konsantrasyonlarında triplet ömürlerinin yine µs mertebesinde azaldığı görüldü.

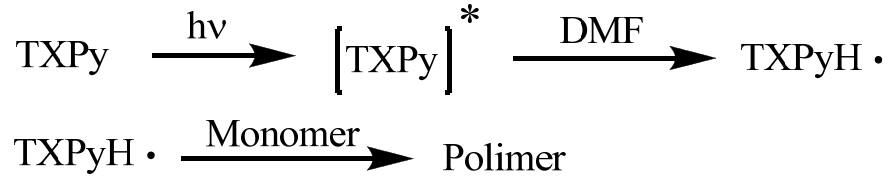
Literatürde pirenin polar çözücüler varlığında (özellikle asetik asit ile) radikal mekanizması üzerinden çok hızlı fotoliz olduğu ve PyH $\cdot$ radikali oluşturduğu belirtilmiştir (Şekil 4.85).



Şekil 4.85 Py' nin asetik asit varlığında fotolizi.

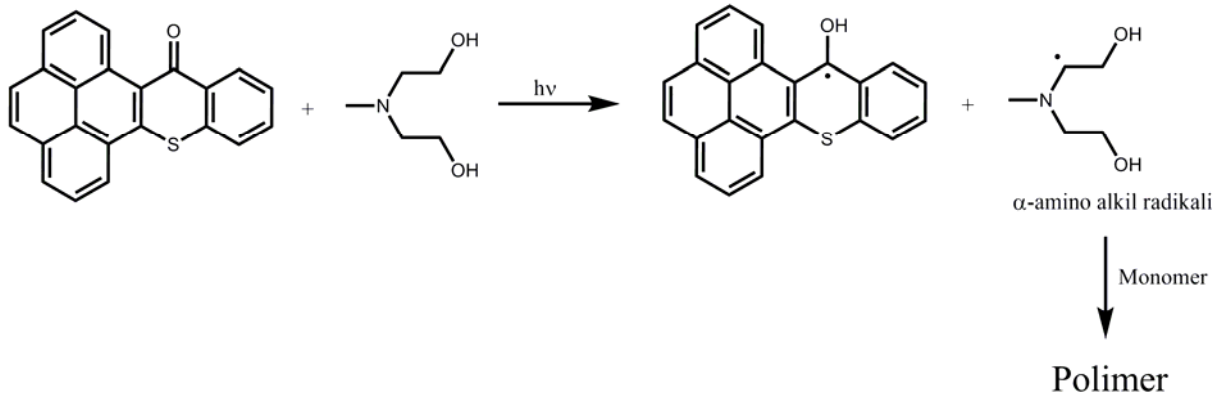
TX-Py' nin fotobaşlatma mekanizmasını açıklayabilmek amacıyla floresans ve lazer flaş fotoliz ve fotopolimerizasyon sonuçlarına ilave olarak hava ortamında elde edilen PMMA' nın UV spektrumu alındığında polimere başlatıcının takılı olduğu görüldü (Şekil 4.80).

TX-Py fotobaşlatıcısının polimerizasyon mekanizmasının polar çözücü olan DMF varlığında ara ürün olarak radikal oluşturduğu ve polimerizasyonun Şekil 4.86' da gösterildiği gibi olduğu düşünüldü.



Şekil 4.86 TX-Py' nin olası fotobaşlatma mekanizması.

Aminin ilave edildiği formülasyonlarda α -aminoalkil radikalinin katkısı polimerizasyon sonuçlarına yansıdığı görüldü ve MDEA varlığında TX-Py' nin fotobaşlatma mekanizmasının II. tip mekanizmasına uygun olduğu düşünüldü (Şekil 4.87).



Şekil 4.87 TX-Py' nin MDEA varlığında olası fotobaşlatma mekanizması.

4.6 Tiyokzanton-Siklodekstrin' in (TX- β -CD) Sentezi ve Metil Metakrilat (MMA) Polimerizasyonundaki Kullanımı

Polimerizasyon reaksiyonlarında siklodekstrin kullanımı iki farklı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Tüm bu işlemlerin amacı polimerizasyon reaksiyonlarını suda gerçekleştirebilmektir. Birincisi, hidrobifik bir monomerin CD ile kompleks oluşturması ve suda çözünür bir başlatıcı yardımıyla su içerisinde fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesidir. Buna alternatif olarak öngörülen ikinci yöntem ise, hidrofobik bir başlatıcı CD' nin kompleks oluşturması ve suda çözünen bir monomer varlığında polimerizasyon reaksiyonlarının yürütülmesidir. Fakat tüm bu sistemlerde monomer ile oluşan fotobaşlatıcı radikallerinin etkileşimi sınırlıdır. Bu nedenle CD molekülüne kimyasal olarak bir fotobaşlatıcının takılması düşünüldü ve bunun için tiyokzanton türevi bir fotobaşlatıcı olan Tiyokzanton-tiyoasetikasit (TXSCH₂COOH) molekülü seçilerek aşağıda verildiği gibi basit bir esterleşme reaksiyonu ile β -CD' ne takıldı (Şekil 4.88).

4.6.1 Tiyokzanton-Siklodekstrin' in (TX- β -CD) Sentezi ve Karakterizasyonu

İki boyunlu bir reaksiyon balonu içerisinde, β -CD.H₂O (0,60 g, 5,2 x 10⁻⁴ mol) ve TXSCH₂COOH (0,16 g, 5,2 x 10⁻⁴ mol) benzen:etilasetat (15:2, 15 mL) karışımında çözülerek içerisine damla damla derişik sülfirik asit eklendi. Karışım reflüks sıcaklığında 7 saat karıştırıldı. 7 saatin sonunda elde edilen ürün süzgeç kağıdından süzülerek çözücü döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırıldı. Geriye kalan siyah yağimsı madde petrol eteriyle 2 kere yıkanarak saflaştırıldı ve havada kurutuldu (Verim: 0,53 g, 77.5 %).

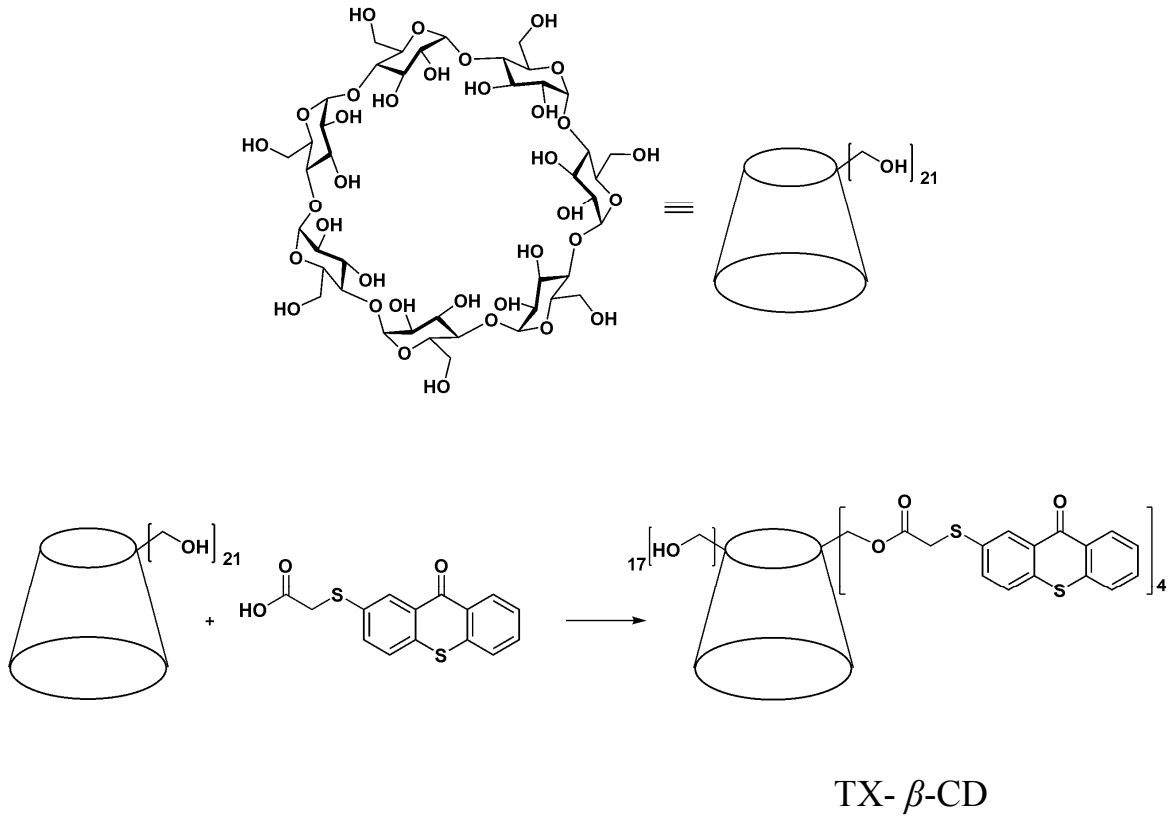
R_f: 0,71 (Benzen: etil asetat (v / v); 15: 2)

IR (KBr): 3411 (OH), 3054 (aromatik), 2928 ve 2906 (CH₂), 1742 ve 1709 (C=O), 1633 (C=C), 1285 ve 1171 (C-O), 577 (C-S) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz) δ ppm: 2.53-2.64 (m, 21H; 14H, CHOH ve 7H, CHCH₂OH); 2.71-2.77 (m, 14H, O-CHO); 3.68-3.77 (m, 14H, CH₂OH ve -S-CH₂CO-); 4.07 (s, -COOCH₂, 2H); 4.10 (s, -COOCH₂, 2H); 4.11 (s, -COOCH₂, 2H); 4.13 (s, -COOCH₂, 2H); 4.58-5.00 (m, 17H, -OH, D₂O ile proton değiştirme); 7.45-7.66 (m, 16H, aromatik); 8.58-8.62 (m, 12H,

aromatik).

UV (CH₂Cl₂): $\epsilon_{385}=1700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

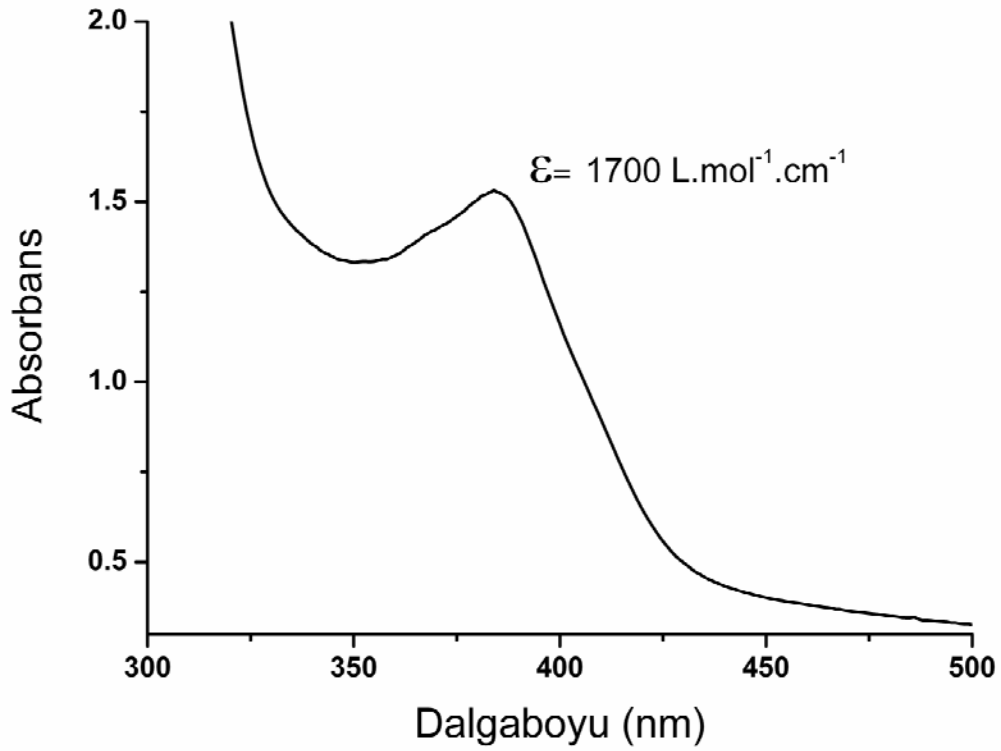


Şekil 4.88 Tiyoکزanton-β-siklodektrin (TX-β-CD)' in sentezi.

Çözücüde çözünebilen tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olan TXSCH₂COOH (Aydın vd., 2003) kimyasal olarak β-CD' e takılınca suda çözünür bir sistem elde edildi.

TX-β-CD' nin yapısı spektroskopik yöntemlerle ve elementel analiz yöntemiyle karakterize edilip doğrulandı. CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumunda, TX-β-CD yapısında 4 oksimetilen sinyali görüldü (δ 4.07, 4.10, 4.11, 4.13 ppm). Bununla beraber spektrumda, esterleşme reaksiyonu sonucunda reaksiyona girmeden kalan 17 hidroksi protonu (δ 4.58-5.00 ppm) izlendi.

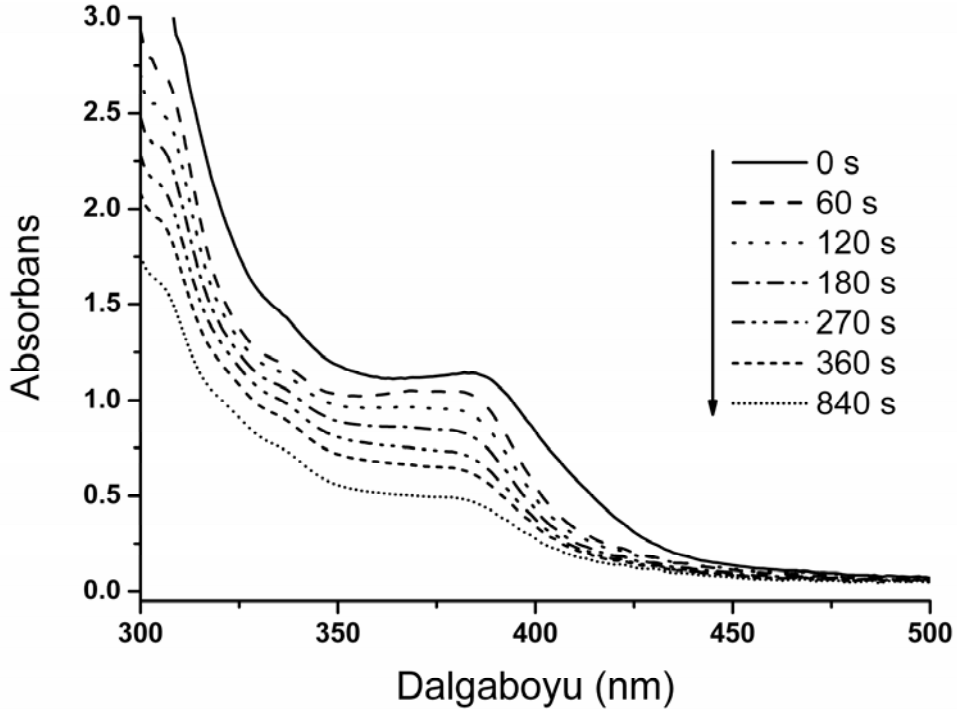
CH₂Cl₂ içerisinde hazırlanan TX-β-CD' nin $9,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ konsantrasyondaki UV spektrumuna bakıldığında TX-β-CD' nin, TXSCH₂COOH' a benzer fakat daha düşük absorbansa sahip bir spektrum verdiği Şekil 4.89' dan görüldü.



Şekil 4.89 TX-β-CD' nin $[9,0 \times 10^{-4} \text{ M}]$ CH₂Cl₂' deki UV spektrumu.

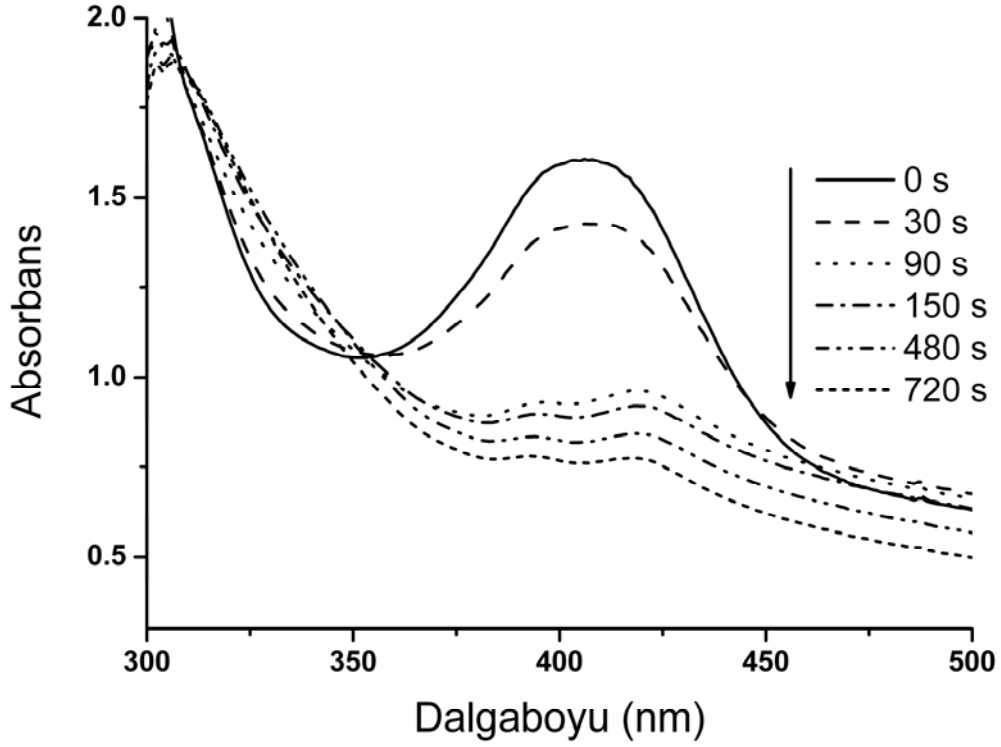
4.6.2 TX - β-CD' nin Fotolizi

TX - β-CD' nin $[9,0 \times 10^{-4} \text{ M}]$ CH₂Cl₂' deki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. 840 saniye sonunda başlatıcının absorpsiyon pikinin Şekil 4.90' da gösterildiği gibi tamamen azaldığı görüldü.



Şekil 4.90 TX - β -CD' nin $[9 \times 10^{-4} \text{ M}]$ CH_2Cl_2 ' deki fotoağarması.

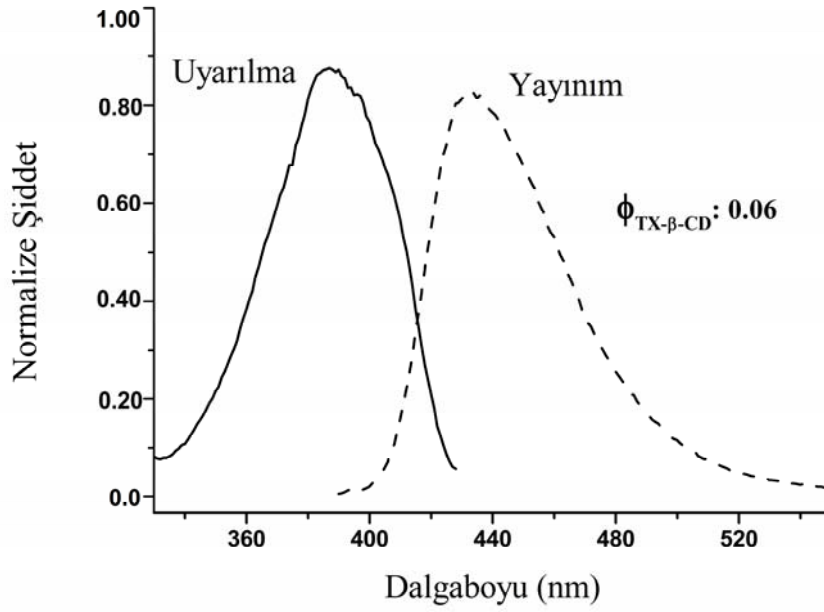
Ayrıca TX- β -CD' nin sudaki $[7,0 \times 10^{-3} \text{ M}]$, MDEA $[5 \times 10^{-2} \text{ M}]$ ilavesiyle yapılan fotoliz çalışması sonucunda ise, UV absorpsiyonunun 720 saniye sonunda tamamen yok olduğu görüldü (Şekil 4.91). Şekil 4.91' de görüldüğü gibi, TX- β -CD' nin sudaki fotolizi sırasında eklenen MDEA ile uyumluluğu absorbands karakteristiği ve spektral değişimlerinden gözlemlendi. Ayrıca, MDEA ilavesi sonucunda 330 nm' de yeni bir ürün absorpsiyonu gözlemlendi.



Şekil 4.91 TX- β -CD' nin $[7 \times 10^{-3} \text{ M}]$, MDEA $[5 \times 10^{-2} \text{ M}]$ varlığında sudaki fotoağarması.

4.6.3 TX- β -CD' nin Floresans Özellikleri

Sentezlenmiş olan TX- β -CD' nin benzende hazırlanmış olan çözeltisinin 380 nm' de uyarılmasıyla elde edilen floresans uyarılma ve yayılım spektrumu birbirinin ayna görüntüsündedir (Şekil 4.92). TX- β -CD' nin benzendeki floresans kuvantum verimi standart olarak 9, 10-difenil antrasenin kullanılmasıyla Eşitlik 3.3' e göre; $\phi_f = 0,06$ olarak hesaplandı (Balta vd., 2008). TX- β -CD' nin singlet enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 416 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak $287,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulundu.



Şekil 4.92 TX- β -CD [1×10^{-5} M]’ nin benzendeki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 380$ nm).

4.6.4 TX- β -CD/MMA Kompleks Oluşumu ve Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

0,23 g ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) TX- β -CD 100 mL suda çözülüp içerisine 0,2 mL ($2,0 \times 10^{-2}$ mol) MMA eklendi. Çözelti, kompleks oluşumu için 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. TX- β -CD / MMA kompleksinin fotobaşlatılmış polimerizasyondaki etkinliğini incelemek için, yardımcı başlatıcı olarak MDEA kullanılarak sudaki polimerizasyonu gerçekleştirildi. Payreks balon joje içerisinde 0,20 g MMA ($2,0 \times 10^{-2}$ M) ve 0,23 g TX- β -CD ($1,0 \times 10^{-3}$ M)’ in 100 mL suda hazırlanan kompleksi 6 g ($5,0 \times 10^{-2}$ M) MDEA varlığında 400 W’ lık orta basınçlı civa lambasından oluşan bir fotoreaktör içerisinde 15’ er dakika süre ile hava atmosferinde aydınlatılarak fotopolimerizasyonu gerçekleştirildi. 15 dakikanın sonunda suda çöken poli(metilmetakrilat) vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye dek kurutuldu ve Eşitlik 3.1’ e göre gravimetrik olarak dönüşüm yüzdesi hesaplandı (Dönüşüm: $41,5 \pm 0,2$ %; $M_n = 52120$ g/mol). Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan komplekslerin fotopolimerizasyonları da benzer metod kullanılarak gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19’ da verildi.

Çizelge 4.19 Farklı konsantrasyonlardaki MMA / TX- β -CD kompleksinin sudaki fotopolimerizasyonu^a

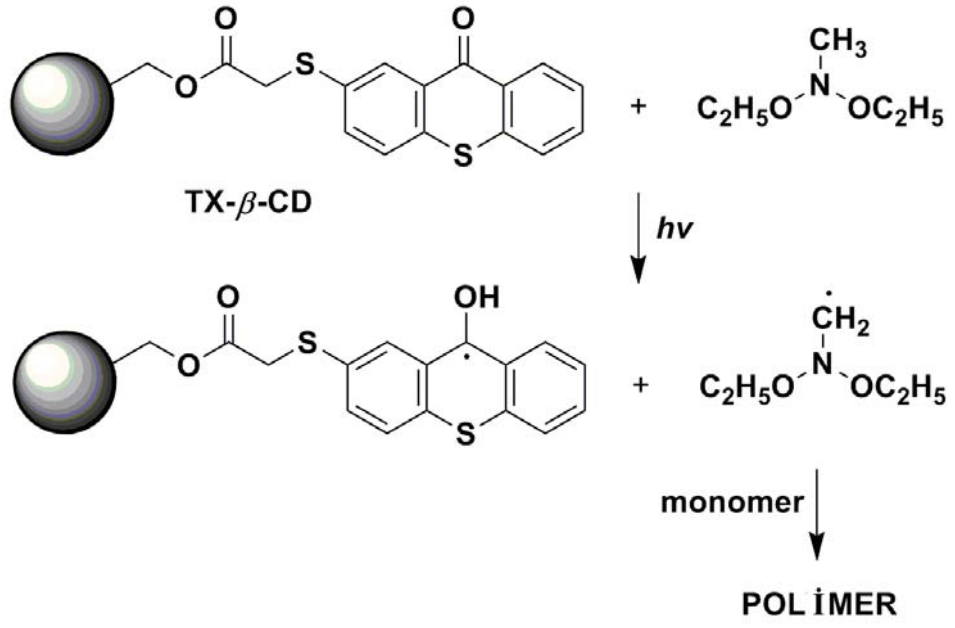
[TX- β -CD]	[MMA]	Dönüşüm	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
(mol.L ⁻¹)	(mol.L ⁻¹)	(%)	(g.mol ⁻¹)	
8,0 x 10 ⁻⁴	5 x 10 ⁻²	25,0	0,90	1,65
1,0 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²	27,0	4,03	1,09
2,4 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻²	37,0	0,56	1,57
8,0 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻²	<1,0	-	-
1,0 x 10 ⁻³	2 x 10 ⁻²	41,5	5,21	1,52

^a [MDEA] = 5 x 10⁻² mol.L⁻¹
 $t_{\text{aydınlatma}}$ = 120 dakika.

Çizelge 4.19' a bakıldığında fotobaşlatıcı ve monomer konsantrasyonunun polimerizasyonun yüzde dönüşümü üzerindeki etkisinin görülmesiyle beraber, sonuçlar formülasyonlara eklenen hidrojen verici MDEA' nin de etkisini göstermektedir. Amin ilave edilmeyen formülasyonlarda polimer oluşumuna rastlanmamıştır. Bu da CD kısmından istenmeyen intramoleküler H abstraksiyonunu göstermektedir.

4.6.5 MMA / TX - β -CD Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması

Hidrojen verici MDEA varlığında TX - β -CD yapısının hızlı hidrojen abstraksiyonu sonucunda biri amin üzerinde oluşan radikal, diğeri ketil radikali olmak üzere 2 radikal oluşturduğu ve TX yapısının bozulduğu düşünülmektedir (Şekil 4.93).



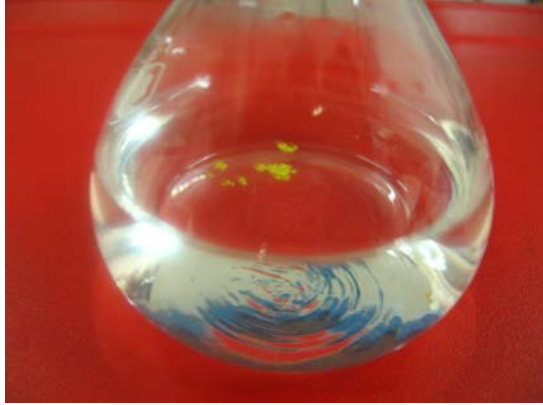
Şekil 4.93 Tiyokzanton- β -siklodekstrin (TX- β -CD) kullanarak MMA' nın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu.

4.7 5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A)' un β -CD ile Kompleks Oluşumu ve Su içerisinde Akrilamid (AAm)' in Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Siklodekstrinlerin gerek araştırma gerekse uygulamadaki büyük önemi, onların diğer moleküller, seçici olarak konuk-evsahibi kompleksler kurabilme özellikleridir. Kompleks oluşumlar hem ev sahibi hem de konuk özelliklerini değiştirir, bu da oluşumun çeşitli deneysel tekniklerle izlenmesini sağlar.

4.7.1 5-Tiya-pentasen 14-on (TX-A)' un Sentezi, β -CD ile Kompleks Oluşumu ve Karakterizasyonu

5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A) literatürde verildiği gibi sentezlendi (Balta vd., 2007). 0,57 g (0,5 mmol) β -CD 50°C' de 100 mL destile suda çözüldü. İçerisine 0,0312 g (0,1 mmol) fotobaşlatıcı ilave edildi (Şekil 4.94) ve sarı berrak çözelti elde edinceye kadar (yaklaşık 30 dk.) ultrasonik banyoda tutuldu (Şekil 4.95). Kompleks oluşumu sırasında sırasıyla β -CD/TX-A oranı 5:1, 10:1, 50:1 ve 100:1 olacak şekilde kullanıldı.

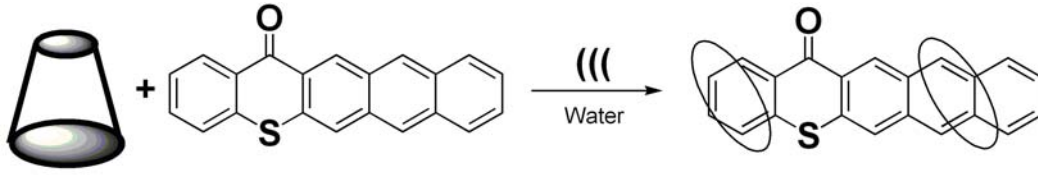


(a)



(b)

Şekil 4.94 Su içerisinde TX-A fotobaşlatıcısı (a), Suda TX-A / β -CD kompleksi (b).

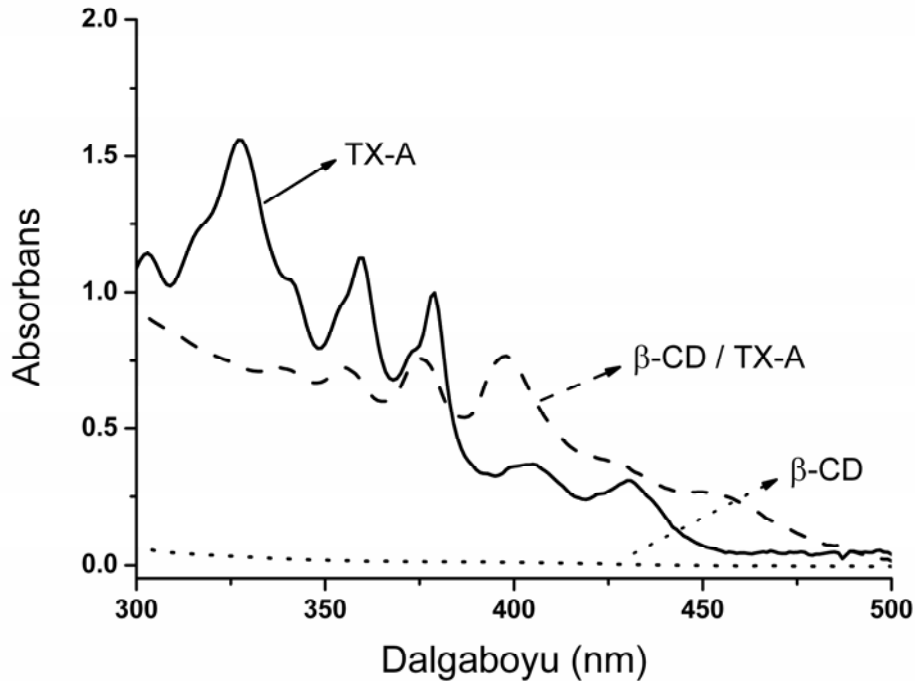


Şekil 4.95 Sudaki β -CD/TX-A kompleksinin oluşumu.

Organik çözücülerde çözünebilen TX-A, suda β -CD ile kompleks oluşturduktan sonra tamamen suda çözünür hale geldi. Elde edilen kompleksin karakterizasyonu spektroskopik yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi. Suda çözünmeyen TX-A, DMF’ de çözünerek absorpsiyon spektrumu alındı ve β -CD ile oluşturulan β -CD/TX-A evsahibi/konuk kompleksinin absorpsiyon spektrumu suda alındı. Kıyaslamak amacıyla β -CD’ nin sudaki absorpsiyon spektrumunda çekilerek Şekil 4.96’ da verildi. Ev sahibi/konuk β -CD/TX-A kompleksinin absorpsiyon spektrumunun TX-A’ ya benzer olduğu görüldü.

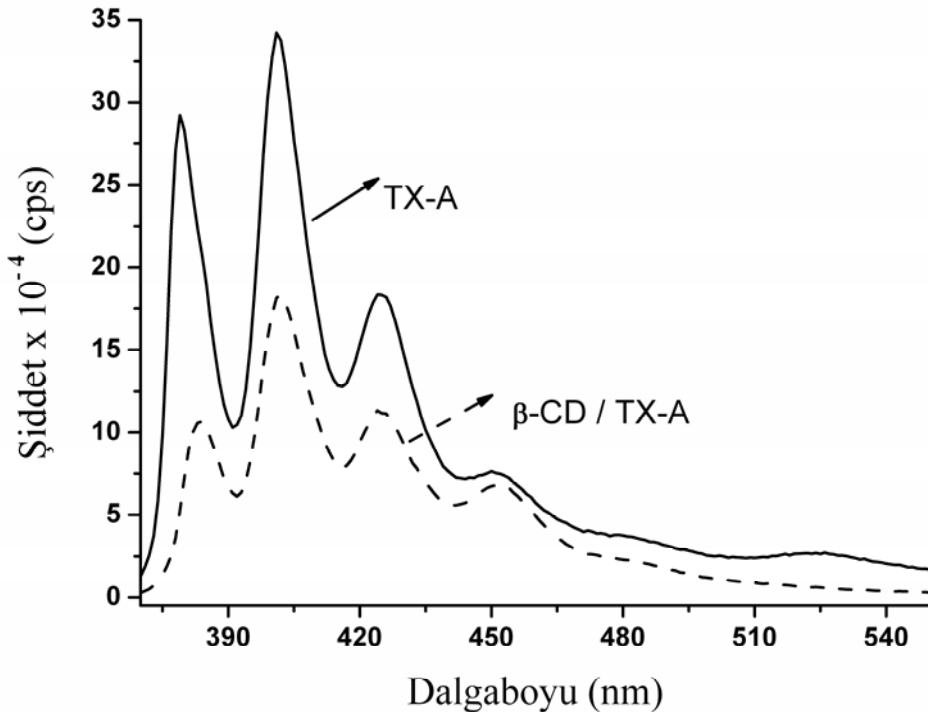
Kompleksin karakterizasyonu IR spektroskopisi ile de gerçekleştirildi. β -CD/TX-A kompleksinin IR spektrumu TX-A’ nın IR spektrumuyla karşılaştırıldığında karbonil grubunun 1630 cm^{-1} ’ lerde çıkan karakteristik bandının, β -CD’ nin ev sahipliği etkisinden dolayı daha yüksek frekansa kaydığı 1651 cm^{-1} görüldü (Alupei vd., 2002).

Şekil 4.96’ da TX-A ve β -CD/TX-A kompleksinin sırasıyla DMF ve su içerisindeki UV spektrumları verildi. β -CD/TX-A kompleksi, TX-A ile benzer bir spektruma fakat daha düşük absorbansa sahiptir.



Şekil 4.96 TX-A [$1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$]'nın DMF, β -CD / TX-A kompleksinin [$2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$] ve β -CD [$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$]'in sudaki absorpsiyon spektrumları.

β -CD / TX-A kompleksinin floresans spektrumunda, emisyon bandının tiyokzantondan çok antrasenin karakteristik emisyon bandıyla örtüştüğü görülmektedir (Şekil 4.97).



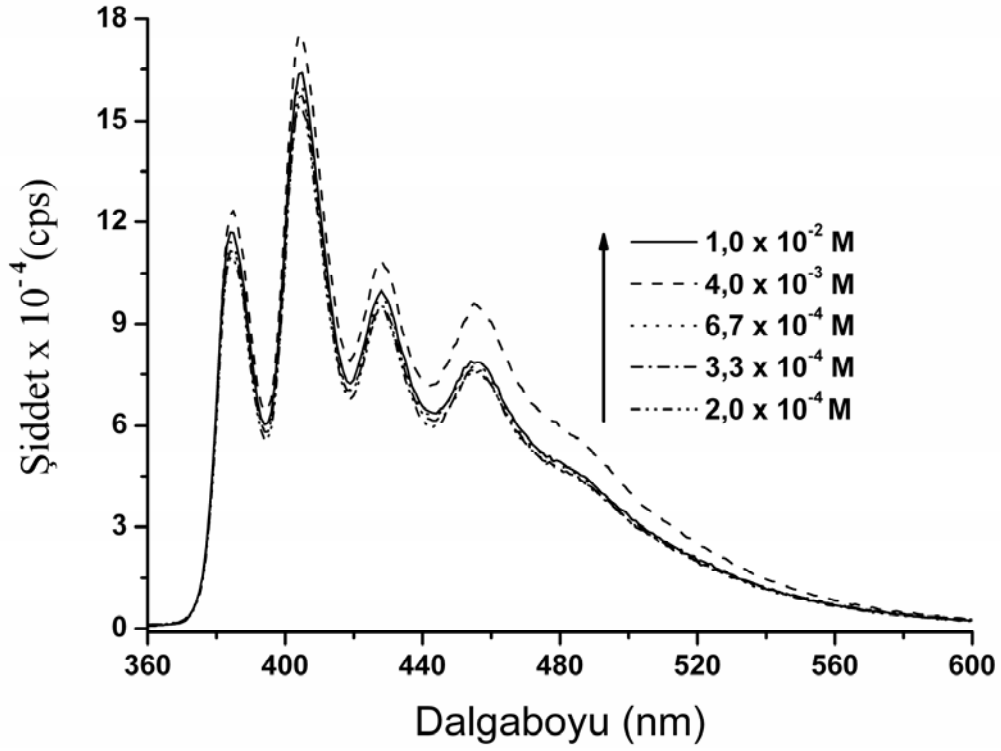
Şekil 4.97 TX-A [1×10^{-4} mol. L $^{-1}$]'nin ve β -CD / TX-A [2×10^{-4} mol.L $^{-1}$] kompleksinin sırasıyla DMF ve su içerisindeki floresans spektrumları $\lambda_{uyarma} = 360$ nm.

4.7.2 Benesi-Hildebrand Metodu

Benesi-Hildebrand, denge sabiti olan K ile aralarında bağ oluşturmayan türlerin etkileşimlerini gösteren matematiksel bir yaklaşımdır. Bu yöntem misafir ev sahibi komplekslerinin 1:1 stokiyometrik etkileşimlerini incelemektedir.

β -CD/TX-A kompleksinin stokiyometrisi hakkında bilgi elde edebilmek için Benesi-Hildebrand metodu uygulandı (Indirapriyadharshini vd., 2001.; Abdel-Shafi, 2007; Mukhopadhyay vd., 2005).

Farklı β -CD konsantrasyonlarında sabit TX-A konsantrasyonuyla oluşturulan β -CD/TX-A kompleksinin floresans emisyon spektrumundaki değişim incelendi. TX-A'nın floresans şiddetinin, β -CD'nin artan konsantrasyonuna karşılık, TX-A'nın β -CD'nin apolar boşluğuna misafir olarak girmesinden dolayı, arttığı gözlemlendi (Şekil 4.98).



Şekil 4.98 β -CD' nin DMSO içerisindeki TX-A [$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$]' nın floresans spektrumuna etkisi.

Eşitlik (4.4) (1:1 katılma) ve (4.5) (2:1 katılma)' deki Benesi-Hildebrand denklemlerini kullanarak Şekil 4.99' daki Benesi-Hildebrand doğrusu elde edildi.

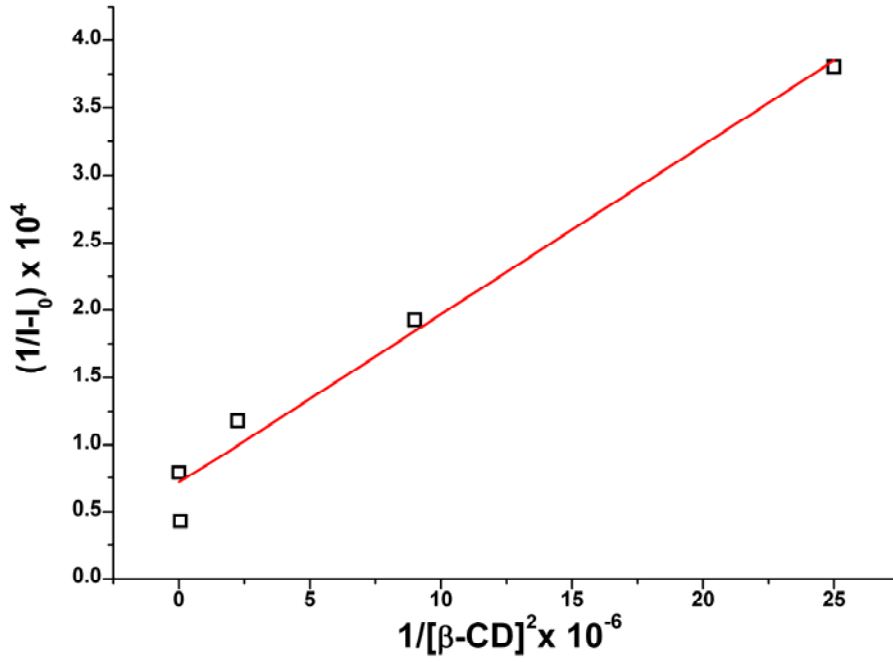
$$\frac{1}{I - I_0} = \frac{1}{I_1 - I_0} + \frac{1}{(I_1 - I_0)K[\beta - CD]} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{I - I_0} = \frac{1}{I_1 - I_0} + \frac{1}{(I_1 - I_0)K[\beta - CD]^2} \quad (4.4)$$

I : Başlatıcının floresans şiddeti

I_0 : Başlatıcının β -CD varlığında floresans şiddeti

I_1 : Tüm başlatıcının, kompleksin yapısına katıldığındaki floresans şiddeti



Şekil 4.99 Benesi –Hildebrand eğrisi.

Eşitlik 4.4' e göre çizilen $1/I - I_0$ & $1/[\beta\text{-CD}]^2$ eğrisinin lineerliği (R^2) 0,98 ve K sabiti $5,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplandı. Eşitlik 4.3 kullanılarak çizilen eğrinin lineerliği uygun olmadığından $\beta\text{-CD}$ ve TX-A arasındaki stokiometrinin 2:1 olduğu saptandı.

4.7.3 Metil metakrilatın $\beta\text{-CD}$ / TX-A Kompleksi Beraberinde Sudaki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

$\beta\text{-CD}$ / TX-A kompleksinin fotobaşlatılmış polimerizasyondaki etkinliğini incelemek için, yardımcı başlatıcı olarak MDEA kullanılarak su içerisinde Akrilamid (AAM) polimerizasyonu gerçekleştirildi. $\beta\text{-CD}$ / TX-A kompleksinin su içerisinde farklı oranlardaki çözeltileri, MDEA varlığında ve yokluğunda, monomer olarak 1M AAM kullanılarak hazırlandı. Örnekler payreks tüpler içerisinde 400 W' lık orta basınçlı civa lambasından oluşan bir fotoreaktör içerisinde 15' er dakika süre ile hava atmosferinde Bölüm 3.3' te anlatıldığı gibi aydınlatılarak gerçekleştirildi. Kullanılan civa lambası reaksiyon süresince musluk suyu (soğutma suyu) ile soğutuldu. Eşitlik 3.1' e göre elde edilen polimerlerin dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.20' de verildi.

Çizelge 4.20 AAm' nin H₂O ve D₂O içerisinde β -CD / TX-A kompleksi varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX-A] (mol.L ⁻¹)	[AAm] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm ^a (%)	Dönüşüm ^b (%)
5,0 x 10 ⁻⁵	0,25	5x10 ⁻³	10,3	<1
	0,25	-	-	-
	0,50	5x10 ⁻³	36,0	32,0
	0,50	-	-	-
	1,00	5x10 ⁻³	67,5	50,9
1,0 x 10 ⁻⁴	1,00	-	1,2	-
	1,00	5x10 ⁻³	-	24,8
5,0 x 10 ⁻⁴	1,00	5x10 ⁻³	-	24,8
1,0 x 10 ⁻³	1,00	5x10 ⁻³	-	14,0

[β -CD]: 5 x 10⁻³ M

^a D₂O içerisindeki dönüşüm değerleri

^b H₂O içerisindeki dönüşüm değerleri

β -CD / TX-A kompleksiyle yapılan AAm polimerizasyonunda en yüksek dönüşüm özellikle başlatıcının en düşük olduğu konsantrasyonda elde edildi (Çizelge 4.20). Fotobaşlatıcı konsantrasyonun yükselmesiyle dönüşüm yüzdesinde düşme görüldü. Bunun nedeni olarak, fotobaşlatıcının konsantrasyonunun arttırıldığında radikal üretiminin fazlalığı nedeniyle çözelti yüzeyinde filtre etkisine neden olacağından dönüşüm yüzdesinin azalmasına neden olduğu düşünüldü. Aynı zamanda eğer ışığın, başlatıcı konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı tamamen içeriye nüfuz edememesi durumunda çözeltide polimerizasyon dönüşümünü arttıracak kadar radikal oluşumunun gerçekleşmemesi diğer bir sebep olabilir (Arsu vd., 1999; Arsu, 2002; Keskin vd., 2006).

Polimerizasyon hava atmosferinde MDEA ilave edilmeden gerçekleşmemiştir. Bu nedenle mekanizmayı açıklayabilme adına β -CD / TX-A kompleksinin akrilamid polimerizasyonları hava atmosferinde H₂O ve D₂O içerisinde yürütülmüştür (Çizelge 4.20). Bilindiği gibi antrasen ve türevleri aydınlatıldıklarında kararsız endoperoksit yapısı oluştururlar. Bu endoperoksitler polimerizasyon reaksiyonunu başlatan bir radikal ara ürüne dönüşürler.

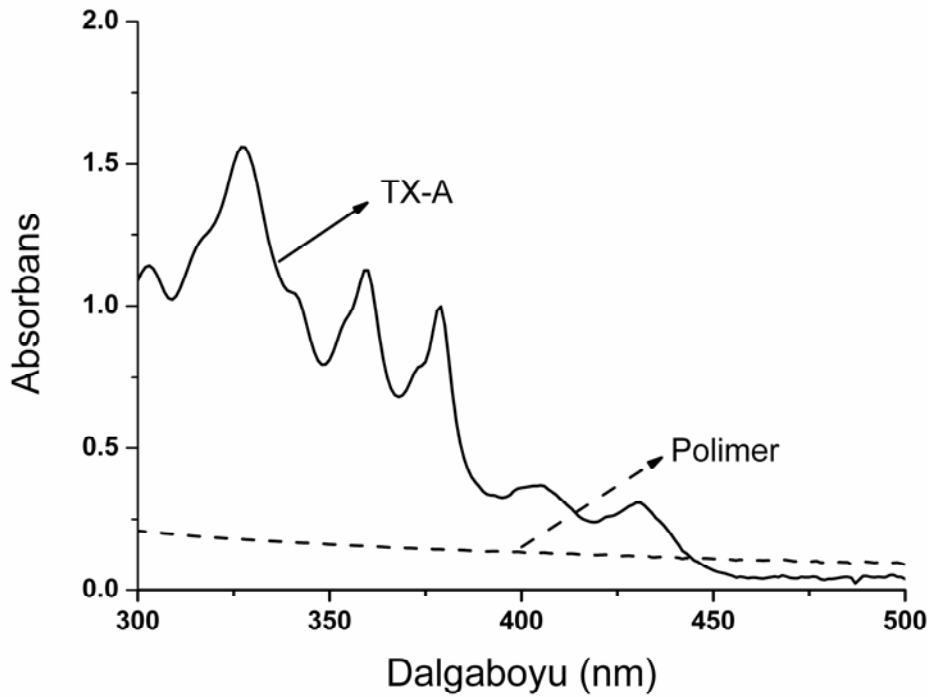
Singlet oksijenlerin dötoro çözücülerde (D₂O) daha uzun yaşadığı bilinmektedir (Balta vd.,

2007; Indirapriyadharshini vd., 2001). β -CD/TX-A kompleksinin akrilamid polimerizasyonları hava atmosferinde D₂O içerisinde yalnızca TX-A' nın 5×10^{-5} M konsantrasyonunda yürütülmüş ve AAm' nin 1 M olduğu polimerizasyon reaksiyonlarında MDEA içermeyen formülasyonun aydınlatılmasıyla polimer oluştuğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.20). Amin ilave edildiğinde ise H₂O içerisinde elde edilen dönüşümlerden daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Ayrıca düşük monomer konsantrasyonu kullanıldığında ortamda amin olmadığında polimer elde edilememiştir.

Su içerisinde singlet oksijenin ömrü diğer organik çözücülere göre daha kısa olduğundan antrasenle singlet oksijenin reaksiyonu yani endoperoksit oluşum şansı çok azdır. Çizelge 4.20' de elde edilen sonuçlarda bunu doğrulamaktadır.

Ayrıca, antrasenin 9,10 pozisyonu CD tarafından kapanmış ve endoperoksit oluşu engellenmiştir diye düşünülebilir. Sonuç olarak; β -CD / TX-A kompleksi, TX-A başlatıcısına göre daha farklı bir fotobaşlatma mekanizmasına sahiptir.

Şekil 4.100' deki UV spektrumuna bakıldığında poliakrilamid polimerizasyonunda TX-A' nın polimere takılmadığı ve muhtemel başlatıcı radikalın α -aminoalkil radikali olduğu görülmüştür.



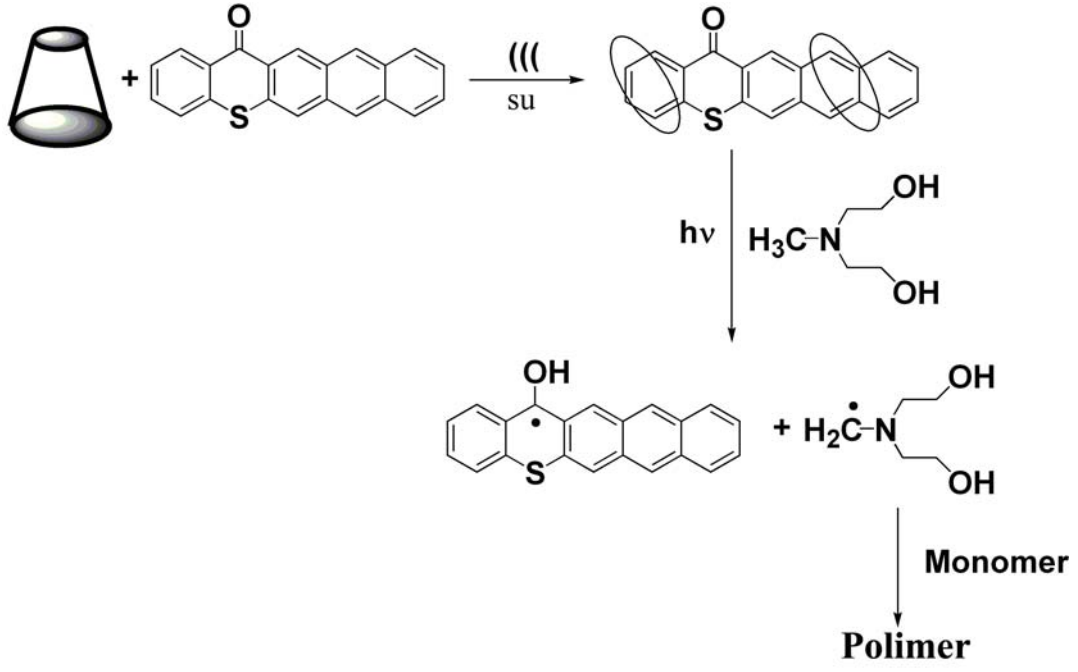
Şekil 4.100 TX-A [1×10^{-4} mol.L $^{-1}$]'nin DMF'de ve AAm' in β -CD / TX-A kompleksi varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu sonucu elde edilmiş poli(akrilamid) polimerinin su içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

4.7.4 β -CD / TX-A Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması

Önceki çalışmalarımız sırasında TX-A fotobaşlatıcısının, MMA polimerizasyonunu hava ortamında da etkin bir şekilde başlattığı bulunmuştu (Balta vd., 2007). β -CD / TX-A kompleksi ile elde edilen sonuçlar ile TX-A' nın sonuçları karşılaştırıldığında, β -CD / TX-A kompleksinin MMA' nın polimerizasyonunu başlatmadığı görülmüştür. TX-A' nın MMA' nın polimerizasyonunu başlattığı bilinmektedir (Balta vd., 2007).

IR, UV ve floresans spektrumlarından elde edilen verilere göre β -CD' nin TX-A' nın hem antrasen kısmından hem de karbonil kromoforunun yan grubu olan fenil halkasından yapıya girdiği düşünülmektedir. Buna göre karbonil grubu açıkta kalmaktadır (Şekil 4.95).

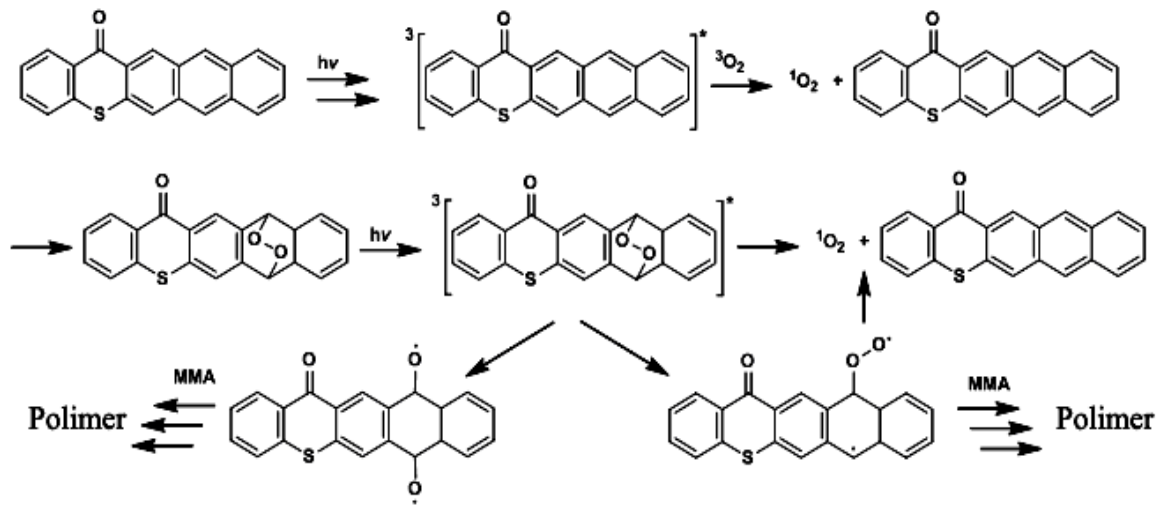
Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda; β -CD / TX-A kompleksinde karbonil grubunun tersiyer aminden (MDEA) bir hidrojen alarak akrilamid polimerizasyonunu başlatacak α -aminoalkil radikalini oluşturduğu düşünülmektedir. Öngörülen mekanizma Şekil 4.101' de gösterilmektedir (Balta vd., 2008).



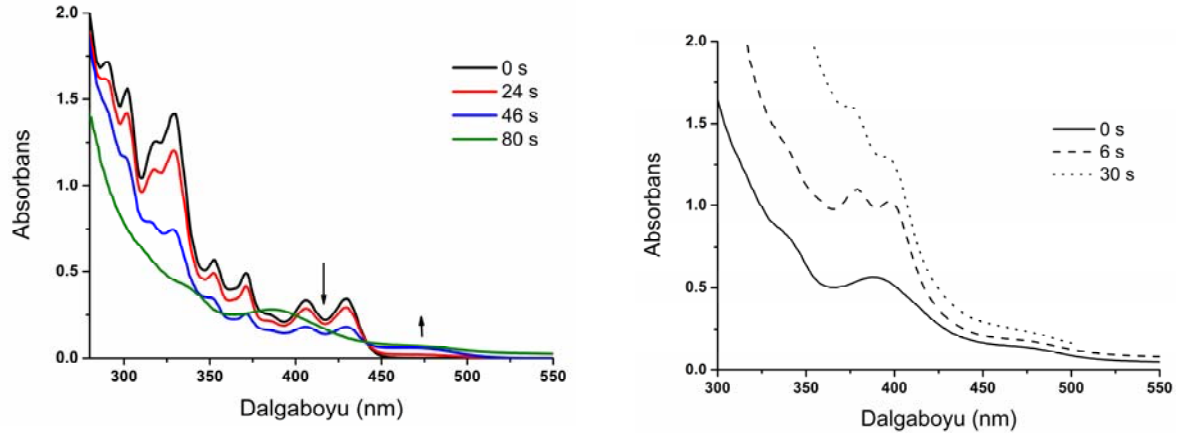
Şekil 4.101 β -CD / TX-A kompleksi varlığında MDEA beraberinde AAm' in su içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada daha önce sentezlenen ve fotopolimerizasyon deneyleri gerçekleştirilen TX-A' nın fotobaşlatma mekanizmasının incelenmesine yönelik olarak polimerizasyon denemelerine ilave olarak lazer flaş fotoliz, floresans, fosforesans ve fotoliz deneyleri başarıyla gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar ışığında TX-A' nın fotokimyasında, antrasen kromoforunun etkin olduğunu ve başlama aşaması için mümkün olan mekanizmanın, oksijen varlığında TX-A' nın uyarılmış triplet halinden singlet oksijen ile reaksiyona girerek endoperoksit oluşumuna dayandığı bulundu (Şekil 4.10).

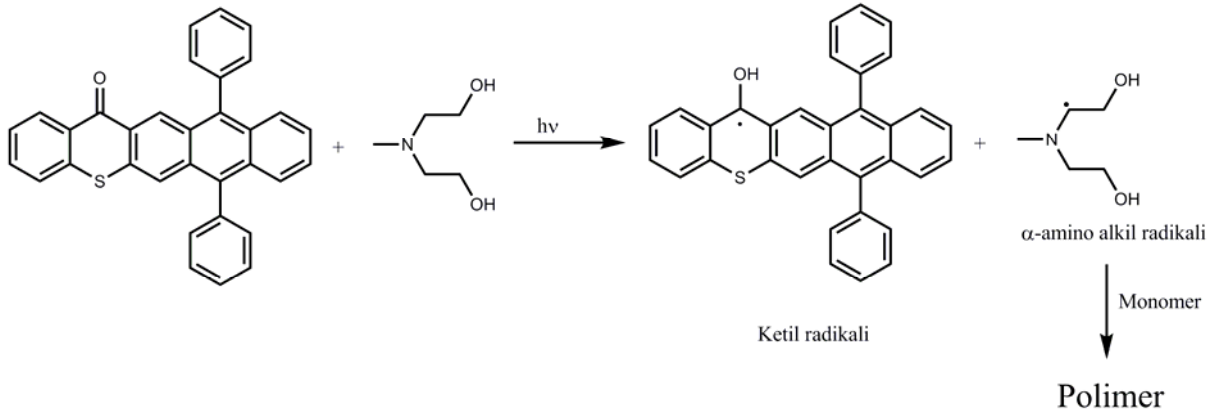
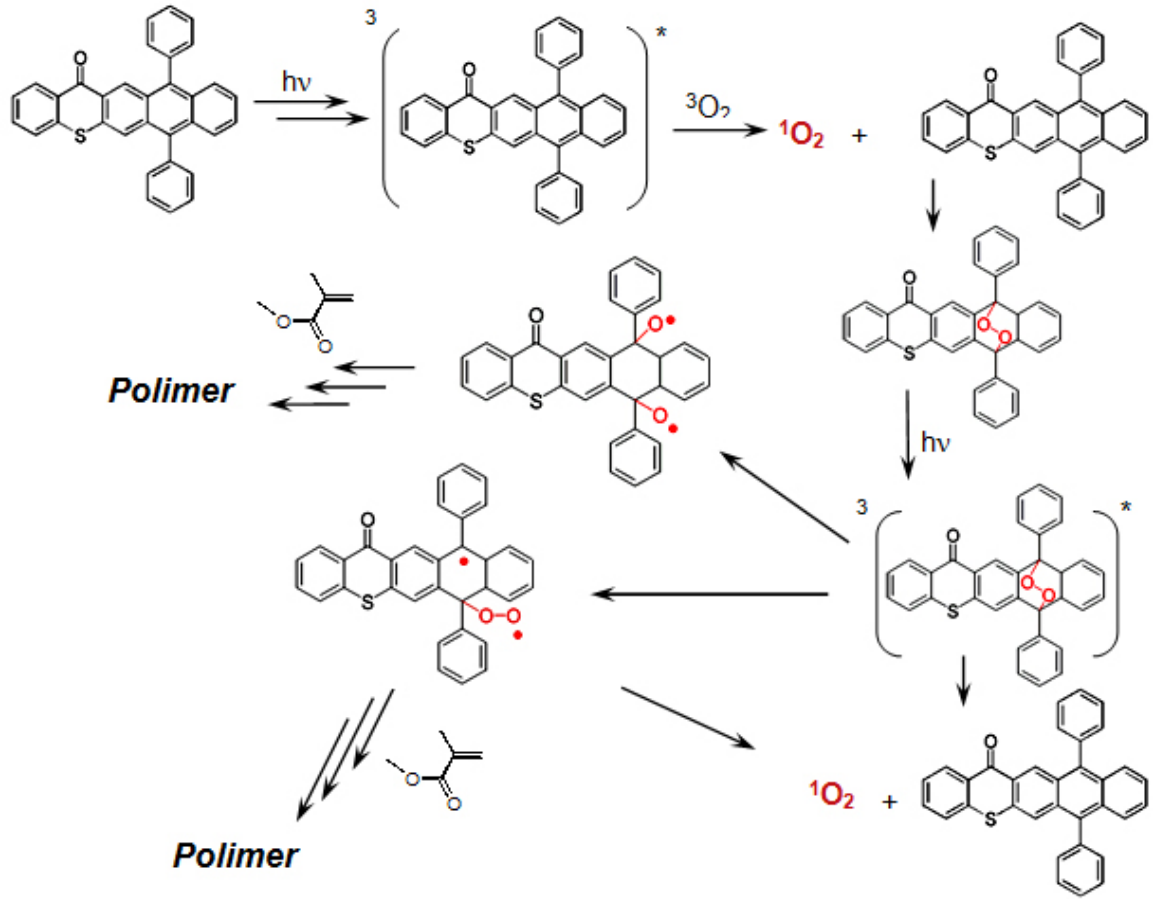


Antrasen yapısının, 350 nm ve üzerinde aydınlatılmasıyla dimer oluşturduğu ve 254 nm' den daha kısa dalgaboyunda aydınlatıldığında ise oluşan dimerin eski yapıya döndüğü bilinmektedir. TX-A fotobaşlatıcısının UV lamba sistemiyle (>350 nm) aydınlatılmasıyla fotodimerleşme reaksiyonu başarıyla gerçekleştirildi. Antrasen kromoforunun bozunduğu ve absorpsiyon spektrumunda 380-400 nm aralığında maksimum veren tiyokzanton kromoforu gözlemlendi (Şekil 4.14). Dimerleşme sonucu elde edilen di-TX-A' nın yapısı FTIR, 1H NMR, floresans ve fosforesans spektroskopisi teknikleri kullanılarak belirlendi. Dimerleşme reaksiyonu sonucu elde edilen di-TX-A' nın benzende, 3 adet 11 W' lık beyaz UVC lamba sisteminde aydınlatılmasıyla dimer yapısındaki bozunma UV spektroskopisiyle izlendi (Şekil 4.19).



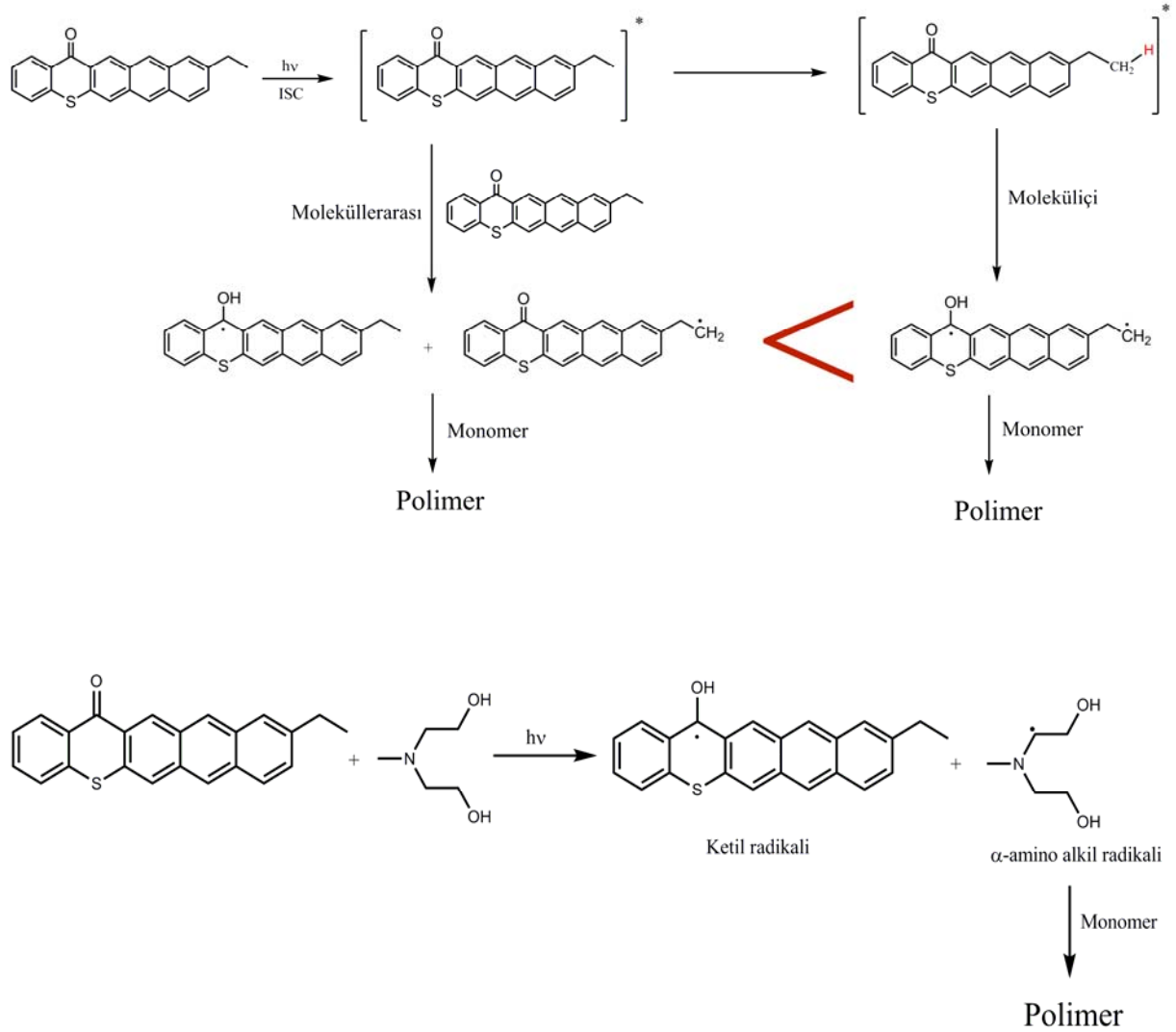
7,12-difenil-14H-nafto[2,3-b] tiyokzanten-14-on (TX-DPA) fotobaşlatıcısı başarıyla sentezlendi ve ^1H ve COSY NMR, elementel analiz, UV-Vis spektroskopisi, FTIR, GC-Mass spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Floresans spektroskopisi kullanılarak fotofiziksel özellikleri ve lazer flaş fotoliz ile triplet ömrü ve fotobaşlatma mekanizması belirlendi. MMA' nın fotopolimerizasyonu başlatma etkinliği MDEA varlığında ve yokluğunda, 400 W' lık orta basınçlı civa lamba sistemi ve ksenon lamba sistemi kullanılarak gerçekteştirildi. TX-DPA' nın oksijen ortamındaki olası fotobaşlatma mekanizması singlet oksijen ile endoperoksit oluşumu ve aydınlatma sonunda oluşan radikaller aracılığı ile (şekil 4.39) gerçekteştiği düşünöldü. Ortama ilave edilen amin ile dönüşüm veriminin artması ise (şekil 4.40) α -amino alkil radikalinin katkısının sonucunda oluştuğu bulundu.

Çok fonksiyonlu akrilat olan epoksidiakrilat (P-3016) ve tripropanglikoldiakrilat (TPGDA) (% 75 P-3016 + % 25 TPGDA)' ın ve ayrıca trimetilolpropantriakrilat (TMPTA)' ın polimerizasyonu TX-DPA beraberinde, MDEA varlığında ve yokluğunda eş zamanlı FTIR spektrofotometresi ve Foto-DSC yöntemiyle gerçekteştirilerek polimerizasyon hızları ve monomerin polimere dönüşüm yüzde değerleri elde edildi.



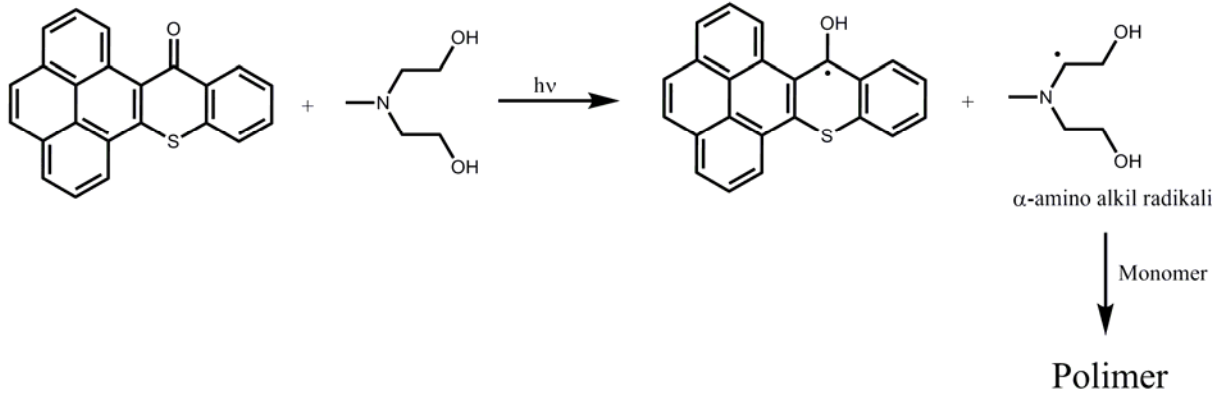
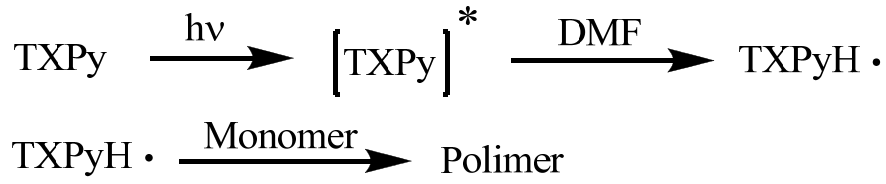
10-etil-14H-nafto[2,3-b] tiyokzanten-14-on (TX-EA) fotobaşlatıcısı başarıyla sentezlendi ve 1H NMR, UV-Vis spektroskopisi, FTIR, GC-Mass spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Floresans spektroskopisi kullanılarak fotofiziksel özellikleri ve lazer flaş fotoliz ile triplet ömrü ve fotobaşlatma mekanizması belirlendi. MMA' nın fotopolimerizasyonunu başlatma etkinliği MDEA varlığında ve yokluğunda, 400 W' lık orta basınçlı civa lamba

sistemi ve siyah UV lamba sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Fotobaşlatıcının tersiyer bir amin olan *N*-Metildietanolamin (MDEA) ile sönümlenme reaksiyonu floresans spektroskopisi kullanılarak incelendi ve Stern-Volmer sabiti bulundu. TX-EA' nın MDEA varlığında (Şekil 4.64) ve yokluğundaki (Şekil 4.65) mekanizmaları belirlendi.

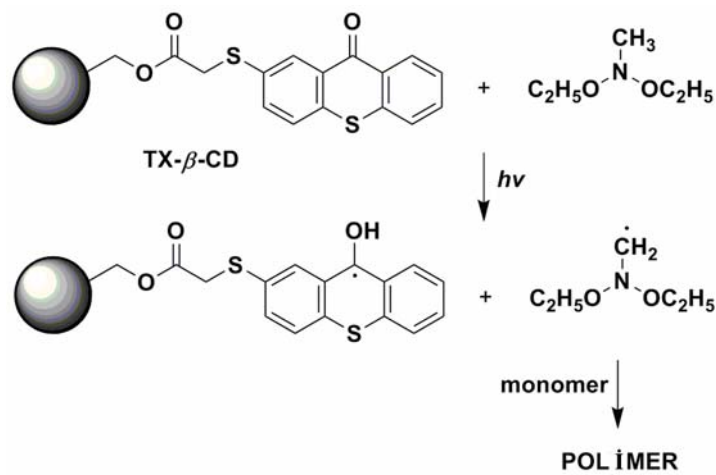


14H-fenantro[4,5-abc] tiyokzanten-14-on (TX-Py) fotobaşlatıcısı başarıyla sentezlendi ve ^1H NMR, UV-Vis spektroskopisi, FTIR, GC-Mass spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Floresans spektroskopisi kullanılarak fotofiziksel özellikleri ve lazer flaş fotoliz ile triplet ömrü ve fotobaşlatma mekanizması belirlendi. MMA' nın fotopolimerizasyonu başlatma etkinliği MDEA varlığında ve yokluğunda, siyah UV lamba sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Fotobaşlatıcının tersiyer bir amin olan *N*-Metildietanolamin (MDEA) ile sönümlenme reaksiyonu floresans spektroskopisi kullanılarak incelendi ve Stern-Volmer sabiti bulundu. TX-Py' nin MDEA varlığında (Şekil 4.86) ve yokluğundaki (Şekil 4.87)

mekanizmaları belirlendi.

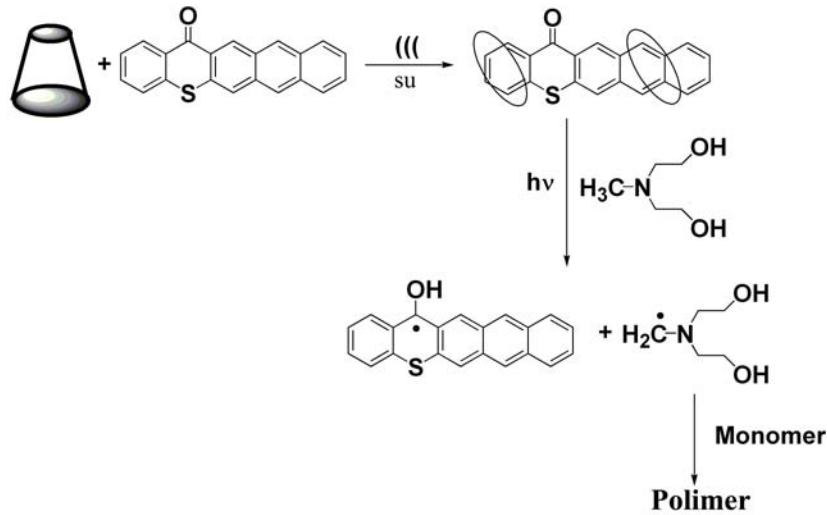


Tiyokzanton türevi bir fotobaşlatıcı olan Tiyokzanton-tiyoasetikasit ($\text{TXSCH}_2\text{COOH}$) molekülü seçilerek basit bir esterleşme reaksiyonu ile β -CD' ne takıldı. TX- β -CD' nin yapısı ^1H NMR, elementel analiz, UV ve floresans spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edilip doğrulandı. Suda metilmetakrilat (MMA) monomeri ile TX- β -CD / MMA ev sahibi misafir kompleksi oluşturularak TX- β -CD' nin fotobaşlatılmış polimerizasyonu gerçekleştirilerek reaksiyonun mekanizması aydınlatıldı (Şekil 4.93).



Organik çözücülerde çözünebilen TX-A fotobaşlatıcısı, siklodekstrin kompleks kimyası

kullanılarak suda çözünür hale getirildi. Kompleks oluşumu UV spektroskopisi, FTIR ve floresans spektroskopik yöntemleri kullanılarak doğrulandı. β -siklodektrinin su içerisinde TX-A fotobaşlatıcısı ile β -CD / TX-A ev sahibi misafir kompleksi oluşturularak, suda çözünen monomer olan akrilamid beraberindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu gerçekleştirildi. β -CD / TX-A kompleksinin stokiyometrisi hakkında bilgi elde edebilmek için Benesi–Hildebrand metodu uygulandı. Farklı β -CD konsantrasyonlarında sabit TX-A konsantrasyonuyla oluşturulan β -CD / TX-A kompleksinin floresans emisyon spektrumundaki değişim incelendi ve β -CD ve TX-A arasındaki stokiyometrinin 2:1 olduğu saptandı. β -CD / TX-A kompleksinin fotobaşlatma mekanizması olarak β -CD / TX-A kompleksinde karbonil grubun tersiyer aminden (MDEA) bir hidrojen alarak akrilamid polimerizasyonunu başlatacak α -aminoalkil radikalini oluşturduğunu düşünülmektedir (Şekil 4.101).



KAYNAKLAR

- Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and E.B. Curing", SITA Technology Ltd., London.
- Wayne, R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.
- Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.III "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Cowan, D.O., Drisko R.L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenum Press, NewYork and London.
- Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Turro, N.J., (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, N.Y.
- Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.
- Odian, G., (1981), "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience Press.
- Pappas, S.P., (1987), "UV Curing Science and Technology", Vol. I, Technology Marketing Corporation, Standford, C.A.
- Schnabel, W., (2007), "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- Drobny, J.G., (2003), "Radiation Technology for Polymers", CRC Press LLC.
- Barrow, G.M., (1962), "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo.
- Becker, H.G.O. (ed.), (1983), "Einführung in die Photochemie", Thieme, Stuttgart.
- Valeur, B., (2001), "Molecular Fluorescence, Principles and Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- Fouassier, J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring", Munich: Hanser Publishers.

- Lee T.Y., Guymon C.A., Jönsson E.S. ve Hoyle C.E., (2004), "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.
- Benesi, H.A ve Hildebrand J.H., (1949), *J. Am. Chem. Soc.* 71: 2703-2707.
- Mukhopadhyay, M., Banerjee, D., Koll, A., Mandal, A., Filarowski, A., Fitzmaurice, D., Das, R., Mukherjee, S., (2005), "Excited state intermolecular proton transfer and caging of salicylidine-3,4,7-methyl amine in cyclodextrins" *J. Photochem. Photobiol. A* 175(2-3): 94-99.
- Wong, K., Ng, S., (1975), "On the use of the modified Benesi-Hildebrand equation to process NMR hydrogen bonding data", *Spectrochimica Acta A* 32: 455-456.
- Szejtli, J., (1996), "Comprehensive Supramolecular Chemistry; Pergamon", Oxford, Vol. 3.
- Bender, M. L., Momiyama, M., (1978), *Cyclodextrin Chemistry*; Springer: Berlin.
- Chattopadhyay, S.K., Kuhl, C.V., Das, P.K., (1983), "Triplet-Related Photophysics of 9.10-Diphenylanthracene. A Kinetic Study Of Reversible Energy Transfer From Anthracene Triplet By Nanosecond Laser Flash Photolysis", 98, 250-254.
- Schardinger, F. ve Bacteriol, Parasitenkd., (1911) *Infektionskrank. Hyg. Abt.2 Naturwiss: Mikrobiol. Landwirtschaft Technol. Umweltschutzes*, 29: 188.
- Stoddart, J. F., (1989), *Carbohydr. Res.*, 192, 12-15.
- Saenger, W. (1983), "Flip-Flop Hydrogen Bonds in β -Cyclodextrin - A Generally Valid Principle in Polysaccharides" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 19: 883-884.
- Harata, K. (1996), "In Comprehensive Supramolecular Chemistry; Szejtli, J., Ed.; Pergamon: Oxford,; Vol. 3, s 279.
- Zabel, W., Saenger, W., Mason, S.A., (1986), *J. Am. Chem. Soc.*, 108: 3664–3673.
- Leffingwell, J. C. (2003), *Leffingwell Reports*, 3, 1–27.
- Jicsinszky, L., Hashimoto, H., Fenyvesi, E., Ueno, A., (1996) "In Comprehensive Supramolecular Chemistry", Pergamon: Oxford, Vol. 3.
- Fouassier, J.P., (1995), *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, Munich:

Hanser Publishers.

Mishra, M.K, Yagci, Y., (1998), Handbook of Radical Vinyl Polymerization, New York.

Cokbaglan L., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36:2649-2653.

Aydin M., Arsu N., ve Yagci Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromol.Rapid Commun.*, 24:718-723.

Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2005), "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133-4138.

Balta, D.K., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro N.J., (2007), "Thioxanthone-anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygen" *Macromolecules* 40:4138-4141.

Balta, D.K., Cetiner, N., Temel, G., Turgut, Z., Arsu, N., (2008), "An annelated thioxanthone as a new Type II initiator", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 199(2-3): 316-32.

Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), "Factors Affecting The Photoyellowing Which Occurs Photoinitiated Polymerization Of Acrylates", *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169-175.

Murov, S.L., Gordon, L.H., Carmichael, I., (1993), Handbook of Photochemistry, 2nd edition, Marcel Decker, New York.

Morris, J.V., Mahaney, M.A., Huber, J.R., (1976), "Fluorescence quantum yield determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a reference standard in different solvents" *J. Phys. Chem.* 80:969–974.

Turro, N.J., (1991), Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, Sausalito, CA,.

Jenny, T.A., Turro, N.J., (1982), "Solvent and deuterium isotope effects on the lifetime of singlet oxygen determined by direct emission spectroscopy at 1.27 μm " *Tetrahedron Lett.* 23: 2923–2926.

Alupei, I.C., Alupei, V., Ritter, H., (2002), "Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Photoinitiated Free-Radical Polymerization of N-Isopropylacrylamide in Water Initiated by a Methylated beta-Cyclodextrin/2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one Host/Guest Complex" *Macromol. Rapid Commun.* 23:55–58.

Indirapriyadharshini, V.K., Karunanithi, P., Ramamurthy, P., (2001), "Inclusion of resorcinol-based acridinedione dyes in cyclodextrins: fluorescence enhancement" *Langmuir* 17:4056–4060.

Abdel-Shafi, A.A., (2007), "Inclusion complex of 2-naphthylamine-6-sulfonate with β -cyclodextrin: intramolecular charge transfer versus hydrogen bonding effects" *Spectrochim. Acta Part A* 66:732–738.

Arsu, N., Aydin, M., (1999), "Photoinduced free radical polymerization initiated with quinoxalines" *Die. Angew. Makromol. Chem.* 266: 70–74.

Arsu, N., (2002), "Use of 2-(N-methyl-N-phenylamino)-1-phenylethanol as synergist in UV-curing applications" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 153: 129–133.

Keskin, S., Arsu, N., (2006), "Using 2-(N-Methyl-N-Phenylamino) acetophenone as photoinitiator for the polymerization of methyl methacrylate" *Polym. Bull.* 57: 643–650.

Fritzsche, J., (1867), *J. Prakt. Chem.* [I] 101, 337; (1867), *Z. Angew. Chem.* 10, 290.

Elbs, K., (1891), *J. Prakt. Chem.* 44,467.

Orndorff, W. R., and Cameron, F. K., (1895), *Am. Chem. J.* 17,658.

Ocampo, H. E., (1946), *Quimica (Mex.)* 4, 70; (1946) *Chem. Abstracts* 40, 6458.

Dufraisse, C., and Gerard, M., (1937): *Bull. SOC. chim. France* [5] 4, 2052.

Bouas-Laurent, H., Castellan, A., Desvergne, J.P., (1980), *Pure Appl. Chem.*, 52, 2633 and references therein.

Fetzer, J.C., (2000), *The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: Wiley.

Larsson, B.K. (1983), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled food", *J. Agric. Food*

Chem. 31 (4): 867–873.

Luch, A. (2005), *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. London: Imperial College Pres.

Mulas, G., Malloci, G., Joblin, C., Toubanc, D. (2006), “Estimated IR and phosphorescence emission fluxes for specific polycyclic aromatic hydrocarbons in the Red Rectangle”, 446:537-544.

Zheng, Y., Micic, M., Mello, S.V., Mabrouki, M., Andreopoulos, F.M., Konka, V., Pham, S.M., and Leblanc, R.M., (2002), “PEG-Based Hydrogel Synthesis via the Photodimerization of Anthracene Groups” *Macromolecules*, 35: 5228-5234.

Jockusch S., ve Turro N.J., (1998), “Phosphinoyl Radicals Structure and Reactivity. A Laser Flash Photolysis and Time Resolved ESR Investigation”, *J.Am.Chem.Soc.*, 120:11773-11777.

Doğruyol Z., Karasu F., Balta D.K., Arsu N. ve Pekcan Ö., (2008), “Universality in Gelation of Epoxy acrylate with Various Photoinitiators: A Photo Differential Scanning Calorimetric Study”, *Phase Transitions*, 81:935-947.

Doğruyol Z., Arsu N. ve Pekcan Ö., (2009), “Critical Exponents of Photoinitiated Gelation at Different Light Intensities”, *J.of Macromol.Sci.Part B*, 48 (4): 745-754.

Cho J.D., Kim E.O., Kim H.K., Hong J.W., (2002), “An investigation of the Surface Properties and Curing Behavior of Photocurable Cationic Films Photosensitized by Anthracene”, *Polym Test.*, 21:781-791.

Balta, D.K., Arsu N., (2008), “Host/guest complex of β -cyclodextrin/5-thia pentacene-14-one for photoinitiated polymerization of acrylamide in water” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 200 (2-3): 377-380.

Balta, D.K., Bağdatlı, E., Arsu N., Öcal N., Yağcı Y., (2008), “Chemical incorporation of thioxanthone into beta-cyclodextrin and its use in aqueous photopolymerization of methyl methacrylate” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 191 (2-3): 149-152.

Kumar, C.V., Chattopadhyay, S.K., Das, P.K., (1983), “A Laser Flash Photolysis Study of Pyrene-1-aldehyde. Intersystem Crossing Efficiency, Photoreactivity and Triplet State

Properties in Various Solvents” *Photochem. and Photobiol.*, 38(2): 141-152.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.06.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1994-1998	Kabataş Erkek Lisesi
Lisans	1998-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı
Doktora	2005-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı