

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKSANTON BAZLI KİNOKSALİN İÇEREN TEK
BİLEŞENLİ FOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Mine MANAP

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	2
2.1 Fotokimyaya Giriş.....	2
2.2 Işık Absorpsiyonu	4
2.3 Kuantum Verimi ve Etkinliği.....	6
2.4 Elektronik Olarak Uyarılmış Haller	7
2.4.1 Elektronik Geçiş.....	7
2.4.2 Singlet ve Triplet Haller	8
2.4.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	4
2.5 Molekülün Uyarılması.....	12
2.5.1 Franck-Condon Prensipleri	12
2.5.2 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi	13
2.5.3 Floresans.....	15
2.5.4 Fosforesans	17
2.6 Kromofor Grupların Uyarılması	18
2.7 Uyarılmış Halleri Söndürme İşlemleri	20
2.8 Çözeltilerde Söndürme İşlemleri.....	21
2.9 Konjuge olmayan Bikromoforik Sistemlerin Polimerizasyonunun Kinetikleri ve Mekanizması.....	21
2.10 Karbonil İçeren Polimerlerin Fotokimyası.....	23
2.10.1 Keton İçeren Polimerler.....	23
2.10.1.1 Keton ve Aldehit Karbonillerinin Uyarılmış Halleri.....	23
2.10.2 Ketonlarda Fotokimyasal Reaksiyonlar	26
2.10.3 α -Ayrılması İçeren Reaksiyonlar	26
2.10.4 Hidrojen Atom Abstraksiyonu	28
2.10.5 Fotosiklizasyon	29
2.10.6 Yük Transfer Kompleksleri İçeren Reaksiyonlar	32
2.10.7 α -Substituentlerin Eliminasyonu.....	34
2.10.8 Kuantum Verimine Moleküler Ağırlığının ve Keton Yapısının Etkileri.....	34
2.11 Serbest radikal polimerizasyonu	35

2.12	Fotobaşlatıcı sistemleri	38
2.12.1	I.Tip	39
2.12.1.1	I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	39
2.12.2	II.Tip Fotobaşlatıcılar	43
2.13	Kinoksalin.....	49
3.	DENEYSEL BÖLÜM	51
3.1	Kimyasal Maddeler	51
3.2	Cihazlar.....	51
3.3	6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un sentezi	51
3.4	2,3-Dimetyl-6-thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un sentezi.....	54
3.5	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	56
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
4.1	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Sonuçları	57
4.2	Foto-DSC sonuçları.....	64
4.3	Fotobeyazlaşma.....	76
4.4	Floresans Spektrum Ölçümleri	77
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	80
	KAYNAKLAR	82
	ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık hızı
E	Fotonların enerjisi
h	Planck sabiti
I	Işık yoğunluğu
k	Hız sabiti
R _p	Polimerizasyon hızı
S	Açısal momentum
T	Transmitans
t	Süre
λ	Dalga boyu
ν	Dalga sayısı
ν	Işığın frekansı
Φ	Kuantum verimi
ϵ	Molar absorptivite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
¹ H NMR	Proton NMR' 1
MMA	Metilmetakrilat
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
P3038	Photomer(3038)
TMPTA	Trimetilol propan triakrilat
TX	Tiyozanton
TX-Q	Tiyozanton kinoksalin
TX-DMQ	Tiyozanton 2,3-dimetilkinoksalin
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Elektrik ve manyetik alanların gösterimi.....	2
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum.....	3
Şekil 2.3 Absorbsiyon spektrumu.....	6
Şekil 2.4a Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu	7
Şekil 2.4b temel hal GS (ground state) ve uyarılmış halin ES (excited state) enerji diyagramı	7
Şekil 2.5 Elektron konfigürasyonları	8
Şekil 2.6 Bir etilen bağında π ve π^* orbitallerinin oluşumu	10
Şekil 2.7 Bir karbonil grubunun moleküler orbitalleri.....	11
Şekil 2.8 AB gibi bir molekülün temel ve uyarılmış halinin potansiyel enerji diyagramları; dikey elektronik geçiş (absorpsiyon).....	13
Şekil 2.9 Jablonski diyagramı.....	14
Şekil 2.10 Floresans mekanizması.....	16
Şekil 2.11 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorpsiyon spektrumu	17
Şekil 2.12 Fosforesans mekanizması	18
Şekil 2.13 Formaldehitte moleküler orbitaller ve yaklaşık enerji seviyeleri	24
Şekil 2.14 Karbonil grupta temel ve $n-\pi^*$ uyarılmış hallerine bağlı yük dağılımları.....	25
Şekil 3.1 6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un sentezi	52
Şekil 3.2 TX-Q'nun [1×10^{-3}] absorpsiyon spektrumu	52
Şekil 3.3. TX-Q'nun infrared spektrumu	53
Şekil 3.4 TX-Q'nun $^1\text{HNMR}$ spektrumu	53
Şekil 3.5 2,3-Dimetyl-6-thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un sentezi.....	54
Şekil 3.6 TX-DMQ'nun [1×10^{-3}] absorpsiyon spektrumu	54
Şekil 3.7 TX-DMQ'nun infrared spektrumu.....	55
Şekil 3.8 TX-DMQ'nun $^1\text{HNMR}$ spektrumu	55
Şekil 4.1 TX-DMQ'nun(%0.5) P3038(EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı	65
Şekil 4.2 TX-DMQ'nun(%0.5) amin varlığında P3038(EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı.....	65
Şekil 4.3 TX-Q'nun (%0.5) P3038(EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı	66
Şekil 4.4 TX-Q'nun (%0.5) amin varlığında P3038(EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı	66

Şekil 4.5	TX-DMQ(%0.5)'nun(%0.5) amin varlığında TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı	67
Şekil 4.6	TX-DMQ'nun(%0.5) TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı	67
Şekil 4.7	TX-DMQ'nun(%0.5) TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı	68
Şekil 4.8	TX-Q'nun(%0.5) TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı	68
Şekil 4.9	TX-Q(%0.5) ve TX-DMQ'nun(%0.5) amin varlığında P3038(EA + TPGDA) ile polimerizasyon hızı	69
Şekil 4.10	TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında P3038(EA + TPGDA) ile dönüşümü.....	70
Şekil 4.11	TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun(%0.5) P3038(EA + TPGDA) ile polimerizasyon hızı	71
Şekil 4.12	TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) P3038(EA + TPGDA) ile dönüşümü	72
Şekil 4.13	TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında TMPTA ile polimerizasyon hızı	73
Şekil 4.14	TX-Q(%0.5) ve TX-DMQ'nun(%0.5) amin varlığında TMPTA ile dönüşümü	74
Şekil 4.15	TX-DMQ'nun(%0.5) TMPTA ile dönüşümü.....	75
Şekil 4.16	TX-DMQ'nun (%0.5) TMPTA ile polimerizasyon hızı.....	75
Şekil 4.17	TX-Q'nun [1×10^{-3} M] NMDEA [5×10^{-2} M] varlığında DMF içinde absorpsiyon spektrumu	76
Şekil 4.18	TX-Q'nun [1×10^{-3} M] DMF içinde absorpsiyon spektrumu	76
Şekil 4.19	TX-DMQ'nun [1×10^{-3} M] NMDEA [5×10^{-2} M] varlığında DMF içinde absorpsiyon spektrumu	77
Şekil 4.20	TX-DMQ'nun [1×10^{-3} M] DMF içinde absorpsiyon spektrumu	77
Şekil 4.21	TX-DMQ'nun [$6,35 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹] etanolde floresans uyarılma ve emisyon spektrumu	78
Şekil 4.22	TX-Q'nun [$2,57 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹] etanolde floresans uyarılma ve emisyon spektrumu	79

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler..... 13
Çizelge 2.2	Organik ve polimerik moleküllerdeki uyarılmış hal reaksiyon tipleri..... 19
Çizelge 2.3	Söndürme işlemlerindeki fotofiziksel işlemler21
Çizelge 2.4	α -Ayrılması için hız sabitleri.....27
Çizelge 2.5	Tiyozanton türevleri.....46
Çizelge 4.1	MMA' nın DMF içerisindeki TX-Q ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....58
Çizelge 4.2	MMA' nın DMF içerisindeki TX-DMQ ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu 59
Çizelge 4.3	MMA'ın DMF içinde TX ve Q ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu...61
Çizelge 4.4	MMA'ın DMF içinde TX ve DMQ ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....62
Çizelge 4.5	MMA'ın azot atmosferinde TX-Q ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu63
Çizelge 4.6	MMA'ın azot atmosferinde TX-DMQ ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....63
Çizelge 4.7	Foto-DSC'den elde edilen polimerizasyon entalpi değerleri69

ÖNSÖZ

Öncelikle, her an herşey için yanımda olan , beni bıkmadan usanmadan büyüten canım aileme teşekkür etmek istiyorum.

Lisans eğitimim sırasında tanıdığım o zamanlar da verdiği bilgiler ve fikirlerle varlığını hissettiren hocam Sayın Prof. Dr. Nergis ARSU'ya öğrencisi olmamı kabul ettiği için, her türlü sorunumda yanımda oluşu ve anlayışı için , en çok da bütün birikimini bizlere aktardığı için teşekkür etmek istiyorum. Ayrıca böyle bir çalışma grubunda yer almanın da gururunu tadmamı sağladığınız için minnetarım.

Sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Meral AYDIN; manevi desteğinizle ve bilgilerinizle yanımda olduğunuz için teşekkür ederim.

Laboratuvarda bütün sorularıma bıkmaksızın cevap veren, bilgilerini paylaşan, sohbetini benden hiçbir zaman esirgemeyen Gökhan TEMEL'e bu tezde ve yüksek lisans hayatımda bana yaptığı tüm yardımlar ve arkadaşlığı için teşekkür ederim.

Bana ablalık yapan, deneylerimde yardımcı olan güzel anne Demet Karaca BALTA'ya teşekkür ederim.

Arkadaşlığı, sıkılmadan bana yardımcı olduğu ve güler yüzü için Feyza KARASU'ya teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana bir asistandan çok bir arkadaş olan Murat KILIÇ'a teşekkür ederim.

Güler yüzü, arkadaşlığı ve yardımları için Binnur AYDOĞAN'a teşekkür ederim.

Fizikokimya laboratuvarında çalışmalarını yapan herkese başarılar diler ve paylaştıkları anları için teşekkür ederim.

Dostluğu ve en kötü zamanlarımda bile yanımda olduğu, Davutpaşa yollarını daha katlanılabilir kıldığı için Uğur DOĞAN'a, geri kalan bütün ömrüm boyunca benden dostluklarını esirgemiyeceğini bildiğim Selay SARAÇOĞLU ve Pelin DEMİRÇİVİ'ye, bu tez yazımı aşamasında bütün sıkıntılara katlanan, her umutsuzluğumda umut veren Yener TORUN'a, varlığı ve yanımda oluşu için Murat GÜZELGÜN'e, bitmez tükenmez dostlukları için canımın parçaları olan Pınar ATEŞ, İdil KANDEMİR ve Neşe OLURDAĞ'a, Selmin GÜRPINAR, Melisa ÖZYOL, Işıl BULUTSUZ ve Bengi YALÇIN'a ve Pınar KARAKAŞ'a sonsuz teşekkür ederim, iyi ki varsınız ve iyi ki hep olacaksınız.

İstanbul, 2007

Mine MANAP

ÖZET

6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un (TX-Q) ve 2,3-Dimethyl-6-thia-1,4-diaza-naphthacen-11-one (TX-DMQ) yeni birer fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. MMA'nın fotobaşlatılmış kütle polimerizasyonu TX-Q ve TX-DMQ beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda bir fotoreaktör içerisinde gerçekleştirildi. İlave olarak, deneyler azot atmosferi altında da gerçekleştirilmiştir.

Çok fonksiyonlu akrilatlar (EA+TPGDA ve TMPTA) ile polimerizasyon dönüşüm ve ısıları Foto-DSC kullanarak gerçekleştirildi. Bu iki yeni fotobaşlatıcının fotolizi gerçekleştirildi ve fotobeyazlaşması da izlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, serbest radikal polimerizasyonu, 6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one (TX-Q), 2,3-Dimethyl-6-thia-1,4-diaza-naphthacen-11-one (TX-Q), monomer, akrilat.

ABSTRACT

6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un (TX-Q) and 2,3-Dimethyl-6-thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one (TX-DMQ) were synthesized as a novel photoinitiator and were characterized. Photoinitiated bulk polymerization of MMA in the presence of TX-Q and TX-DMQ were also carried out in the presence and absence of NMDEA by using of a photoreactor. Additional experiments were carried out under nitrogen atmosphere.

Polymerization conversion and temperatures of acrylates (EA+TPGDA and TMPTA) as multifunctional acrylates were performed by using Photo-DSC. Photolysis of this two novel photoinitiators were performed and their photobleaching were observed.

Keywords: Photoinitiator, free radical polymerization, 6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one (TX-Q), 2,3-Dimethyl-6-thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one (TX-DMQ), monomer, acrylate.

1.GİRİŞ

Ultraviyole ile kürleştirme işlemi çok önemli bir fotokimyasal işlemdir. Birçok endüstriyel alanda UV ile kürleştirme işlemleri kullanılmaktadır. Baskı ve paketlenme, ahşap kaplama, yapıştırıcı, optik fiber, baskı plakaları ve 3D fotomodelleme alanlarında radyasyonla kürleştirme teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Işıkla başlatılan polimerizasyonlarda kullanılan en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. 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 beyazlaşması ayrıca kokusuz olması tercih edilir.

UV ile sertleştirme endüstrisinin %80'i serbest radikal polimerizasyon yöntemini kullanmaktadır. Hemen hemen tüm UV ile sertleştirme işlemleri hava ortamında yürütüldüğünden atmosferdeki oksijenin geciktirici etkisi, başlatıcı radikalleri ve büyüyen polimer radikallerini yok ederek kendini gösterir. Bu nedenle, formülasyonlara yardımcı başlatıcı olarak amin ilave edilerek II. tip fotobaşlatıcılar kullanılır; ya da oksijenden daha az etkilenen I. tip fotobaşlatıcılar tercih edilir.

Fotobaşlatıcı sentezi ve geliştirilmesi genellikle güç ve iddialı bir işdir. Bu nedenle radyasyonla kürleştirme proseslerinde, ürün ve market gelişimi açısından çok büyük öneme sahiptir. Dünyada farklı endüstrilerde yaklaşık olarak tüketilen fotobaşlatıcı miktarı 25000 ton/yıl civarındadır ve her yılki artış miktarı %15 olarak düşünülmektedir. Ayrıca etkin fotobaşlatıcıların sentezlenmesi fotopolimerizasyonun verimine önemli katkıda bulunmaktadır.

Tüm bunlar göz önünde bulundurularak bu çalışmada, tek bileşenli yeni birer fotobaşlatıcı olan 6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one (TX-Q) ve 2,3-Dimethyl-6-thia-1,4-diaza-naphthacen-11-one (TX-DMQ) sentezlenmiş ve karakterize edilerek fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir.

2.TEORİK BÖLÜM

2.1.Fotokimyaya Giriş

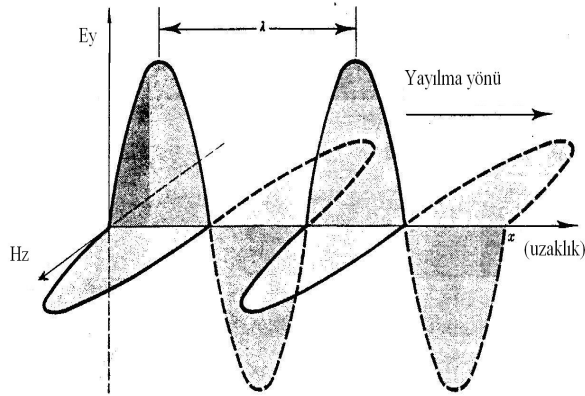
Vinil monomerlerin polimerizasyonunu başlatmak için ışık kullanımı polimerler için uzun zamandır bilinmektedir. Fotobaşlatılmış reaksiyonlar, polimerizasyon hakkında fotokimya bilgilerimizin çoğunluğunun temelini oluşturur ve vinil polimerizasyonun temel kinetiğinin anlamak için kullanılır. Geleneksel polimerizasyonlarda, ışık sadece başlangıç basamağında, yüksek molekül ağırlıklı ürünler vermek için zincir mekanizması ile devam eden serbest radikaller ya da iyonlar oluşturmak için işine girer.

Son zamanlarda, buna rağmen ileri fotokimyasal olarak uyarılmış hallerin polimerizasyon reaksiyonunun her basamağında görüldüğü polimerizasyonun yeni tipleri tanımlanmıştır.

Bu tipteki reaksiyonlar en az üç yolla gerçekleşmesi için planlanabilir, (i) singlet uyarılmış haller, (ii) triplet uyarılmış haller ve (iii) ışığın absorpsiyonu sonucu olmuş uyarılmış ara ürünlerin reaksiyonu (örneğin bir radikaller).

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler (Gilbert, 1970).

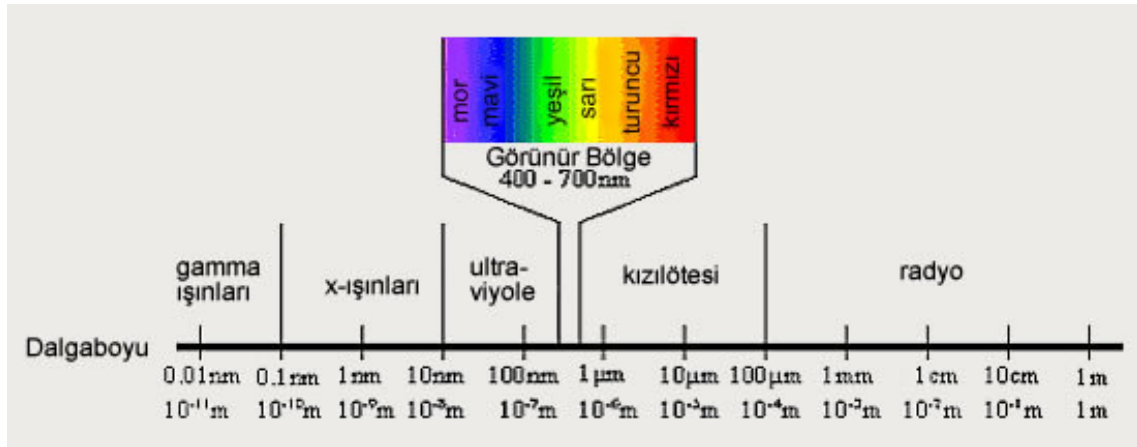
Elektromanyetik radyasyon *foton* adı verilen ayrı enerji paketlerinden oluşur. Bir foton titreşim yapan bir magnetik alan bir de elektrik alan bileşenine sahiptir. Bu elektrik ve magnetik alanların yönü hem birbirine, hem de fotonun hareket yönüne diktir. Foton hareket ederken elektrik ve manyetik alanlar titreşir. Bir saniyede olan titreşim sayısına frekans denir ve birimi ' s^{-1} ' dir (Gilbert, 1970).



Şekil 2.1 Elektrik ve manyetik alanların gösterimi

Işığın rengi radyasyonun dalgaboyu ile hesaplanır Dalgaboyu, uzayda dalgalar halinde yayılan elektromanyetik radyasyonun ardarda gelen tepe noktaları arasındaki doğrusal uzaklıktır. Dalganın frekansı ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

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 dalga boyu aralığında gerçekleşir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Genel bir ifade ile ışık elektromanyetik bir dalgadır ve uzayda $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ hızla yayılır.

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

c = Işık hızı

Fakat ışık, ortamda bir madde varsa farklı hızda hareket edecektir (Guillet, 1985). Bu hız c' ile gösterilirse;

$$c' = c / (\epsilon/\eta)^{1/2} \quad (2.2)$$

c = Işık hızı

ϵ = Ortamın dielektrik sabiti

η = Manyetik geçirgenlik

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).

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\acute{\nu} \quad \text{J.foton}^{-1} \quad (2.3)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

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

ν = Işığın frekansı (s⁻¹)

c = Işık hızı ($2,9979 \times 10^8$ m.s⁻¹)

λ = Işığın dalga boyu (m)

$\acute{\nu}$ = Dalga sayısı (m⁻¹)

Bir fotonun enerjisi o fotonun frekansı, dalga boyu ve bundan dolayı da dalga sayısı ile ilişkilidir.

1

$$\text{Enerji } \propto \frac{\text{Frekans } \alpha}{\text{Dalga boyu}} \propto \alpha \text{ Dalga sayısı} \quad (2.4)$$

Eşitlik ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlarını hesaplayabiliriz.

2.2 Işık Absorpsiyonu

Işığın absorblanması kromofor grupların varlığı ile olur. Eğer monomer böyle bir grup içeriyorsa direkt olarak aydınlatma ile polimerizasyon başlar. Çoğu zaman monomerler ($\lambda > 320$ nm) ışığı geçirgendirler. Bu durumda fotobaşlatıcılar kullanılır (Yağcı, 1998).

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu Beer ve Lambert'in kanunları ile birleştirilmiş 'Lambert – Beer Kanunu' ile açıklanır;

$$I = I_0 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} = e^{-2,303 \epsilon \cdot c \cdot l} \quad (2.5)$$

$$A = \log_{10} (I_0 / I) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.6)$$

A = Absorbans veya Optik Yoğunluk (OD)

I = Örnek çözeltilerden yansıyan radyasyon yoğunluğu

I_0 = Örneğe gelen radyasyon yoğunluğu

ϵ = Molar absorbtivite katsayısı ($\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

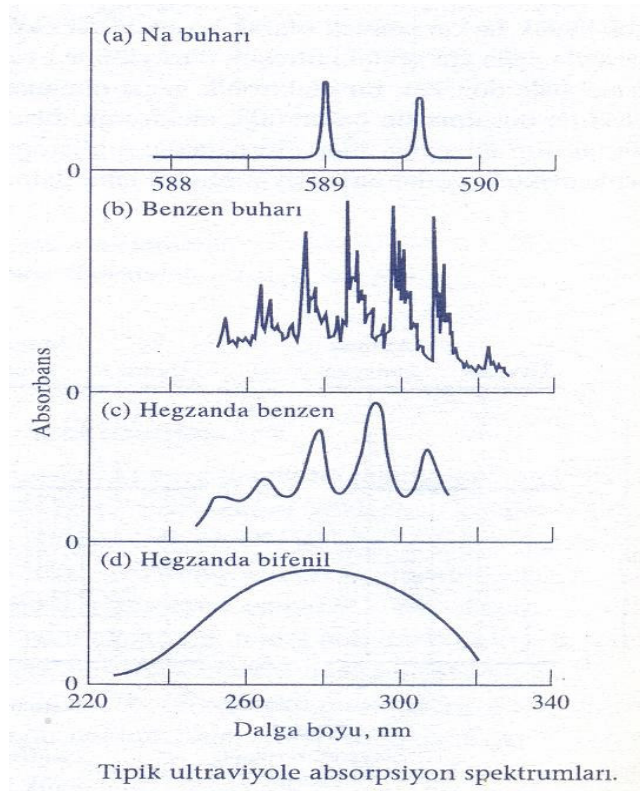
l = Örneğin kalınlığı

c = Molar konsantrasyon (mol.l^{-1})

Çözelti veya film halindeki absorblayıcı bir örnek tarafından absorblanan ışık yoğunluğu (I_a), aşağıdaki eşitlikle tanımlanır;

$$I_a = I_0 - I = I_0 (1 - 10^{-A}) = I_0 (1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}) \quad (2.7)$$

Radyasyonun absorpsiyonu dalgaboyunun fonksiyonudur. Şekil 2.3' de bir molekülün absorpsiyonu $\log \epsilon = f(\lambda)$ olarak gösterilmektedir. Şekilde optik örnek kalınlığının bir fonksiyonu olarak, çeşitli dalgaboylarındaki yüzde geçirgenlik (%T) gösterilmiştir (Rabek, 1996).



Şekil 2.3 Absorpsiyon spektrumu

Molar absorbtivite katsayısı, belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorblayacağı ışık kuantumunun olasılığının bir ölçüsüdür. Bir homojen karışımda birden fazla absorblayıcı parçacık bulunursa Beer-Lambert kanunu; eşitlik (2.8) ile ifade edilir.

$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i]l} \quad (2.8)$$

Deneyssel olarak gözlenen absorpsiyon A ile gösterilir.

$$A = \log_{10} (I/I_0) = \epsilon.c.l \quad (2.9)$$

olarak verilir.

Lambert–Beer eşitliği sadece, absorblayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonda olması ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında geçerlidir, çünkü yüksek radyasyon yoğunluğunda iki fotonun absorpsiyonu gerçekleşebilir (Rabek, 1996).

2.3 Kuantum Verimi ve Etkinliği

Stark ve Einstein'a göre absorpsiyonu takip eden bir dizi işlemlerin yeterliliği kuantum verimi ile ölçülebilir (Gilbert, 1970).

Bir fotokimyasal reaksiyonda reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasında kantitatif ilişki, ve birim zamanda absorblanan foton sayısı 'kuantum verimi' olarak tanımlanır (Φ). Bir molekül tarafından absorbe edilen ışık bir kuantum işlemidir ve temel işlemin kuantum verimi başlangıç işlemleri için ($\Phi_i = 1$) dir.

Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorblanan foton sayısı}} \quad (2.10)$$

Sistem tarafından absorblanan foton sayısı

Kuantum verim değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından çok önemlidir. Eğer,

$\Phi = 1$ ise, absorblanan her bir kuant (foton) bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

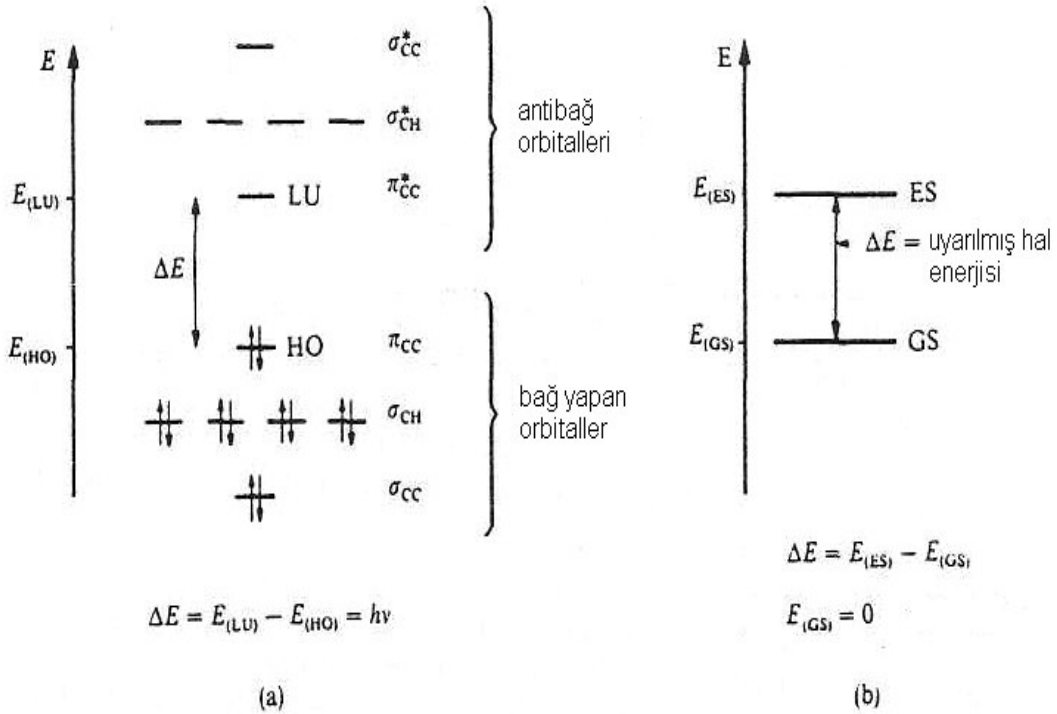
$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

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

2.4 Elektronik Olarak Uyarılmış Haller

2.4.1 Elektronik Geçiş

Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Bu hal elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere (MO) yerleşmesiyle karakterize edilir (Dewar ve Dougherty, 1975); her bir moleküler orbital en çok iki elektron içerir ve ters spinli olmalıdır. Bir moleküldeki elektronlar *Pauli dışlama prensibine* uyarlar: aynı atomda bulunan iki elektronun dört kuantum sayısı bütünüyle birbirinin aynı olamaz. Genel olarak organik moleküller çift sayılı elektronlara sahiptirler, bu yüzden bütün elektronları temel halin elektronik konfigürasyonunda dizilmişlerdir (Şekil (2.4 (a))). Elektronik olarak uyarılmış hal üzere bir molekül en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 (a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; (b) temel hal GS (ground state) ve uyarılmış halin ES (excited state) enerji diyagramı

Fotonun enerjisi absorplandığı sırada,

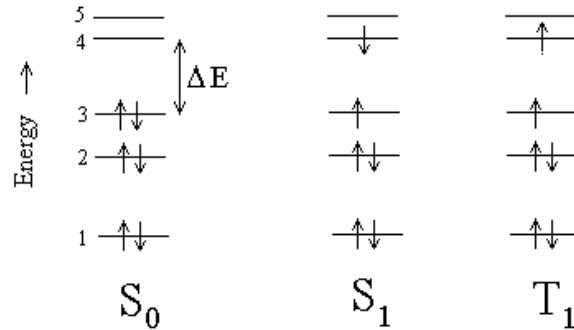
$$h\nu = \Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} \quad (2.11)$$

bir elektron HOMO' dan LUMO' ya çıkar: molekülün temel halinden uyarılmış haline elektronik geçiş gerçekleşir. Böyle bir uyarılmış hal bir enerjiye, bir yapıya ve bir ömre (lifetime) sahiptir. Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi uyarılmış hal enerjisi ile temel hal enerjisi arasındaki farktır (Braun vd., 1991).

2.4.2 Singlet ve Triplet Haller

Singlet ve triplet hal terimleri, elektronların spin momentumlarından elde edilen uyarılmış elektronik hallerin spin çokluğundan belirlenir.

Şekil 2.5' teki diyagram 6 elektronlu bir molekülün moleküler orbitallerini gösteriyor. S_0 ile tanımlanan ilk konfigürasyon en düşük enerjiye sahip olanıdır. Çünkü bütün elektronlar mümkün olan en düşük enerji seviyelerindedirler. Buna molekülün temel hali denir.



Şekil 2.5 Elektron konfigürasyonları

S_1 konfigürasyonu daha yüksek enerjilidir, bir elektronun 3. orbitalden 4. orbitale geçmesi için ihtiyacı olan (ΔE) enerji toplamına sahiptir. T_1 halinde orbitaller aynı şekilde doludur; fakat çiftleşmemiş elektronlar paralel spinlidir; buna triplet hal denir. Bunlardan daha yüksek enerjili konfigürasyonlar da mümkündür (S_2 , T_2 , S_3 , vb...).

Moleküldeki her elektronun, kuantum sayısı $S = \frac{1}{2}$ olan ve spin momentumu olarak saptanan bir spini vardır. Bu nedenle manyetik alan varlığında, bu spin iki yönlendirmeden birini alır. Ya manyetik alan yönünde sıraya dizilir, ya da buna karşı çıkar. Bu, elektron için olabilir iki enerji

durumu doğurur ve bir enerji seviyesinden diğerine dönüştürüm, elektronun spinini değiştirmesini gerektirir; bu nedenle elektronun manyetik momentinin düzeni değişir.

Açısal momentum spininin kuvantum sayısı pozitif veya negatiftir. Bu, elektronun spinine bağlıdır. Elektron spinini yukarı doğru ise (\uparrow) sembolü ile gösterilir ve pozitif değerdedir. Spin aşağı doğru ise (\downarrow) sembolü ile gösterilir ve değeri negatiftir.

$$S = +1/2 (\uparrow \text{ için}) \quad (2.12)$$

$$S = -1/2 (\downarrow \text{ için})$$

Elektronik halin spin çokluğu, manyetik momentin ortaya çıkan spin momentum kuvantum sayıları ile ilişkilidir ve şu eşitlikle ifade edilir:

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.13)$$

Eğer iki elektronun spinleri antiparalel ise spinleri çiftleşmiştir denir. Sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) sıfırdır. Bu nedenle spin çokluğu tektir ve singlet haldedir denir. Bununla birlikte, eğer çiftleşmemiş iki elektronun spinleri paralel ise (ya $\uparrow\uparrow$, ya da $\downarrow\downarrow$) bu sefer sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) tektir ve spin çokluğu üçtür. Bu triplet hal olarak bilinir.

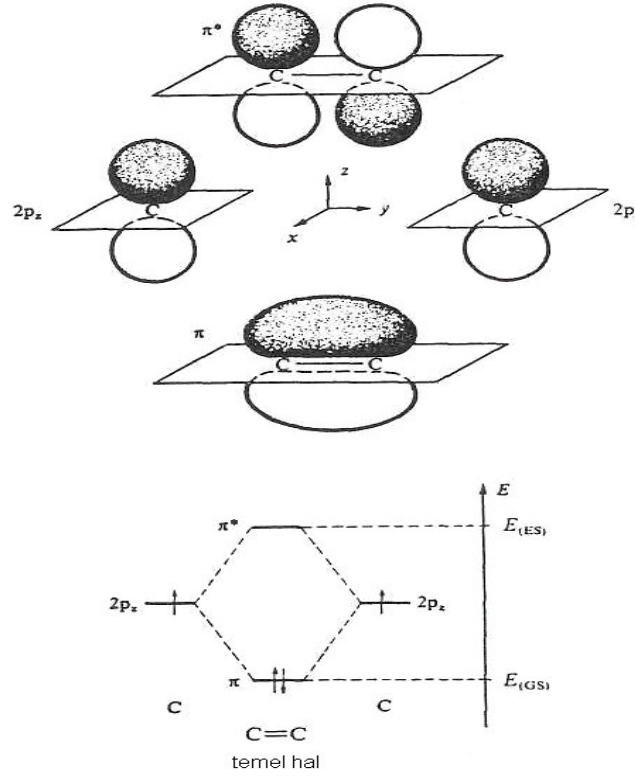
Elektronun HOMO' dan LUMO' ya yükselmesi tercihen toplam spinde değişme olmaksızın meydana gelir; bu Wigners Kuralı olarak bilinir. Absorpsiyon spektrumunda çok güçlü bant olarak karakterize edilir ve $S_0 \longrightarrow S_1'$ e geçiştir.

S_0' dan T_1' e geçiş Wigners kuralına uymaz; bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve spin yasaklı denir. Yine de spin – yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır.

Bir elektronun spin – yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.4.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri

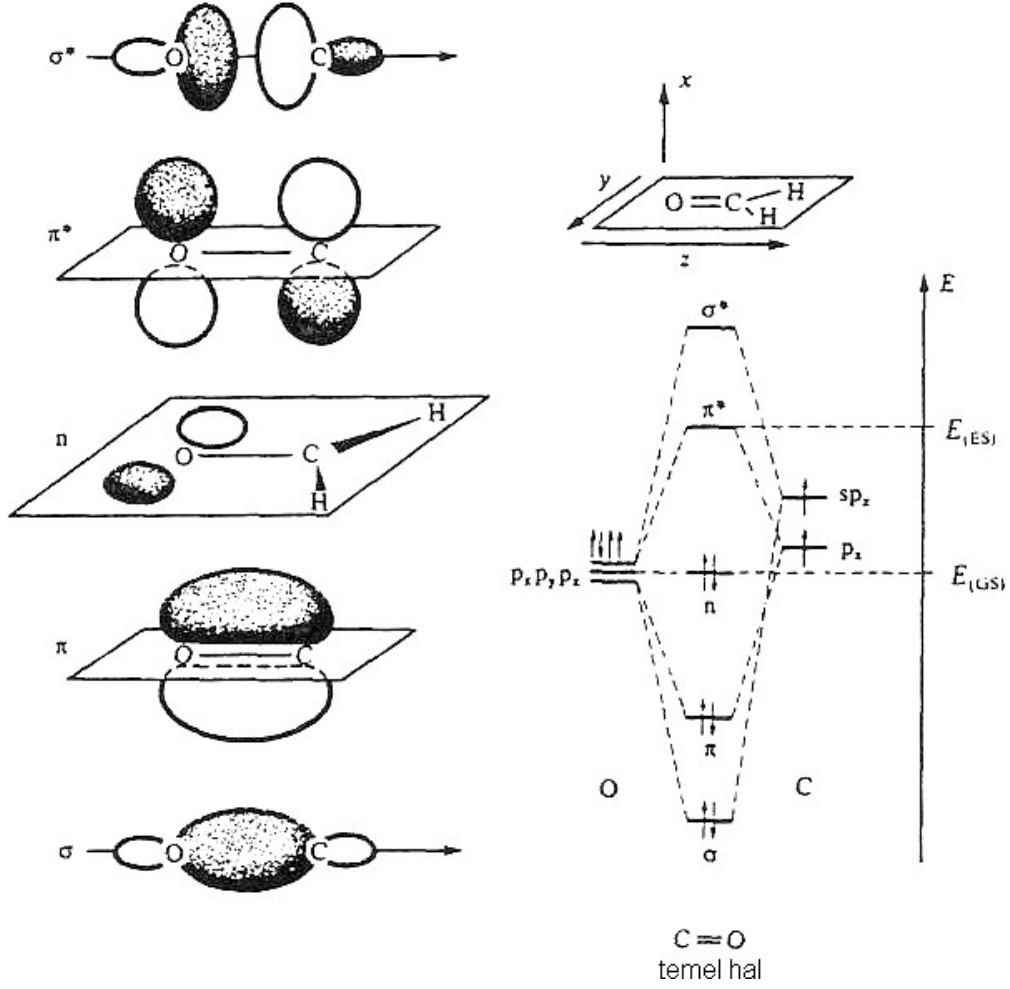
Fotokimyadaki geçişler iki temel tipe ayrılabilir: (1) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri (Şekil 2.6); (2) $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Bir etilen bağında π ve π^* orbitallerinin oluşumu

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi bir bağ yapan π orbitali ve bir anti-bağ π^* orbitali arasında oluşur. Bu tip bir geçişe örnek olarak etilenik (olefinik) ve aromatik karbon bileşiklerindeki geçişler gösterilebilir.

Bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ise bir bağ yapmayan n orbitali ve bir anti-bağ π^* orbitali arasında oluşur. Buna örnek olarak çiftleşmemiş elektronlara sahip heteroatomları (oksijen, nitrojen) yapısında bulunduran ketonlar ve aromatik aminlerdeki geçişler gösterilebilir. Şekil bir karbonil grubunun bağ yapan, bağ yapmayan ve anti-bağ orbitallerinin oluşumunu ve enerji hiyerarşisini göstermektedir (Dewar ve Dougherty, 1975).



Şekil 2.7 Bir karbonil grubunun moleküler orbitalleri

Delokalize olmuş π elektronları ve bağ yapmayan n elektronları kolayca uyarılabilirler ve bu durum onların organik fotokimyaadaki önemlerini artırır.

Bir π ve bir π^* orbitali arasında oluşan elektronik geçişler ile yaratılan uyarılmış singlet ya da triplet halleri $^1(\pi, \pi^*)$ ve $^3(\pi, \pi^*)$ şeklinde gösterilir. Aynı şekilde bir n orbitali ve bir π^* orbitali arasındaki elektronik geçiş tarafından türetilen uyarılmış haller $^1(n, \pi^*)$ ve $^3(n, \pi^*)$ şeklinde belirtilir.

$n \rightarrow \pi^*$ tipinin $S_0 \rightarrow S_1$ geçişleri yapma olasılığı $\pi \rightarrow \pi^*$ tipinin $S_0 \rightarrow S_1$ geçişi yapma olasılığından daha düşüktür, bunun nedeni n ve π^* orbitalleri arasındaki orbital çakışmasının zayıf olmasıdır (Braun vd., 1991) (Şekil 2.7).

2.5 Molekölün Uyarılması

Işığa hassas olan bir sistem ışığı absorbe etmeli ve bunu polimerizasyon başlatacak veya çapraz bağlanma reaksiyonu verecek türlerin oluşumunda kullanılmalıdır (Davidson, 1999).

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeye uyarılmasında absorblanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışımaya enerjileri 200 – 600 kJ/mol' dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeylerarası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Bu nedenle moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir, ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken, elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişmesi için çok kısadır, ayrıca oluşan uyarılmış düzey temel halle aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. (Cowan, Drisko, 1976).

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur, ve her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Uyarılmış bir sistemdeki bir molekülün toplam enerjisi;

$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.14)$$

olarak verilir

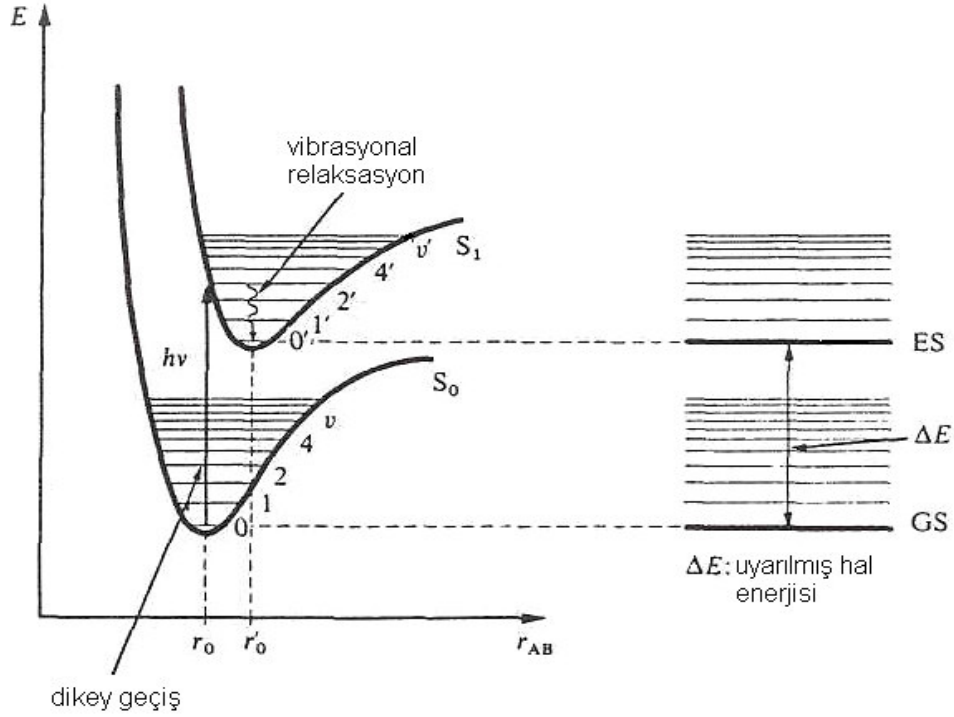
E_E : Elektronik enerji

E_T : Titreşim enerjisi

E_D : Dönme enerjisi

2.5.1 Franck-Condon Prensibi

Franck-Condon prensibine göre bir elektronik geçiş sırasında çekirdeklerin göreceli pozisyonları ve kinetik enerjileri değişmez. Yani elektronlar çok hızlı hareket ettikleri ve çekirdeklere oranla daha hafif oldukları için bir seviyeden diğer bir seviyeye geçerken çekirdekleri rahatsız etmezler. Elektronik geçiş esnasında moleküler geometri değişmez ve moleküler geometriyi değiştirmeyen dikey geçiş en olası geçiştir (Braun vd., 1991) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 AB gibi bir molekülün temel ve uyarılmış halinin potansiyel enerji diyagramları; dikey elektronik geçiş (absorpsiyon)

2.5.2 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

Fotofiziksel işlemler

Termal enerjiye dönüşüm

Haller arasında dönüşüm

Enerji transferi

Işımalı dağılım

Fotokimyasal işlemler

Serbest radikal oluşumu

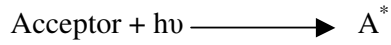
Halka kapanması

Molekül içi düzenleme

Eliminasyon

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

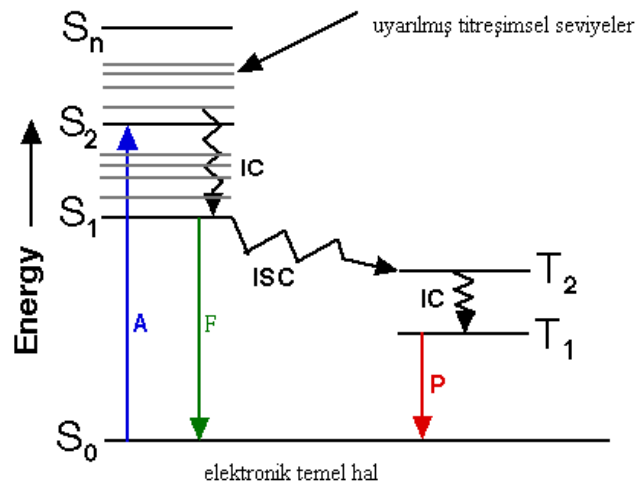
Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışımali enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür:



$\text{D}^* \longrightarrow \text{D}'$ ye bozunur ve A tarafından bu emisyon tekrar absorbe edilerek $\text{A} \longrightarrow \text{A}^*$ 'ya dönüşür. Bu işlem D^* 'ın emisyon spektrumunda ayrılma sağlar ve A^* 'ın absorpsiyon spektrumu ile üst üste çakıştırır.

Elektronik enerji transferlerinin ikinci mekanizması ışımsız enerji transferidir. Enerji transferi ile D^* ve A etkileşimine gereksinim duyar; bu işlemin $[\text{D}^* \text{A}]$ ikili kompleksinin oluşumuyla yürüdüğü düşünülmektedir.

Olası uyarılmış hallerden enerji dağılım biçimleri Jablonski diyagramında verilmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Jablonski diyagramı

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S_0 , S_1 , S_2 ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken T_1 ve

T_2 , triplet halleri göstermektedir (Cowan ve Drisko, 1976).

Jablonski diyagramında gösterilen ışımalı işlemler ışık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans; ışısız işlemler ise sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçişlerdir (ISC) (Cowan ve Drisko, 1976).

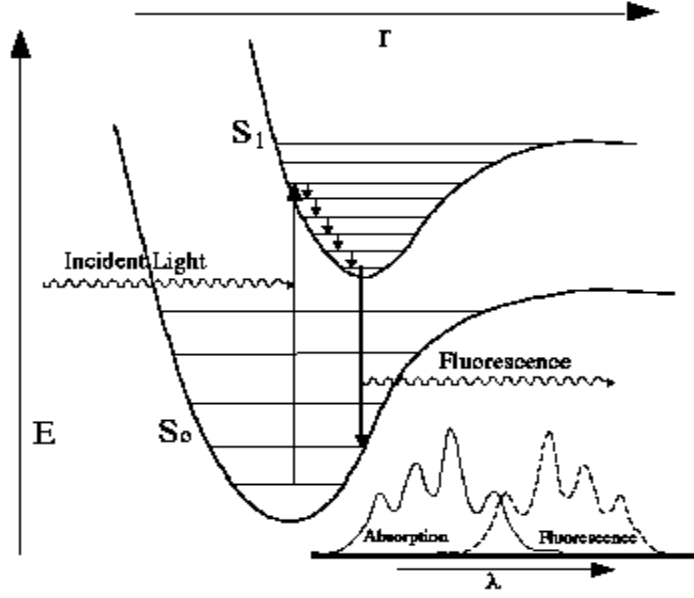
S_0 ile S_1 arasındaki dikey uzaklık temel haldeki molekülün uyarılmış ilk elektronik hale ilerlemesi için gerekli olan enerji (ΔE) miktarıdır. Aynı zamanda T_1 her zaman için S_1 ' den daha düşük enerjilidir.

Spin çevrilme işlemi "Sistemler Arası Geçiş (ISC)" olarak adlandırılır ve genellikle absorpsiyon süreciyle alakalıdır, yavaştır ($\sim 10^{-9}$ saniye). Triplet durumda, temel duruma dönüş için spin çevrilmesi oluşmalıdır ve bu yavaş olduğu için triplet durumlar çoğu kez uzun ömürlüdür ($\sim 10^{-8} - 10^{-3}$ saniye). Triplet hallerin, singlet uyarılmış durumlardan daha uzun ömürlü olması normaldir ve bunun sonucu olarak, bimoleküler tepkimelere, kısa ömürlü uyarılmış singlet durumlara göre daha çok uğrayabilirler.

Uyarılmış singlet durumlar temel hale spin dönüşümü gerektirmeyen bir işlemle döndüklerinden kısa ömürlüdürler ($\sim 10^{-12} - 10^{-9}$ saniye). Bir molekülde ilk geçiş olduğu zaman, bir foton daha yüksek enerji geçişi yerleşimine yol açacak şekilde absorplanabilir. Normal olarak bu uyarılmış durum ısı enerjisi şeklinde enerji kaybeder, etraftaki moleküller en düşük uyarılmış singlet hale yerleşirse sistemler arası geçişe uğrayabilirler. Tüm bu işlemleri şekil 2.9'daki Jablonski diyagramı yardımıyla özetleyebiliriz.

2.5.3 Floresans

Floresans, aynı spin çokluğundaki iki hal arasında gözlenen emisyon olarak tanımlanabilir. Örneğin, S_1 ve S_0 arasında gözlenen floresansın mekanizması şekil 2.10'da gösterilmiştir. Uyarıcı ışın yok olduktan sonra floresans genellikle çok hızlı bir şekilde durur ($\sim < 20$ ns).



Şekil 2.10 Floresans mekanizması

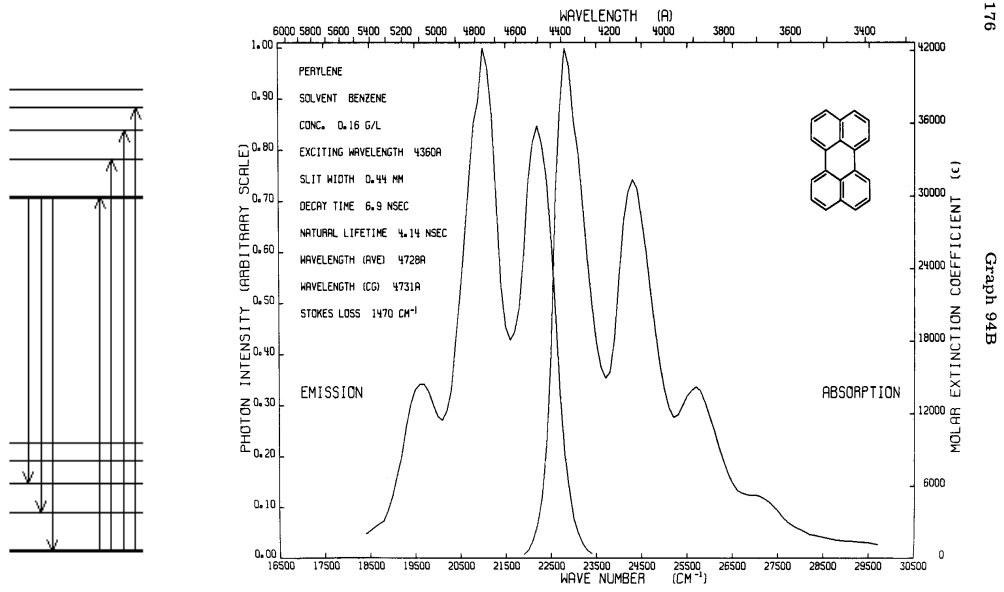
Şekil ışığın, temel haldeki molekülü singlet halden (S_0) uyarılmış singlet hale (S_1) uyarmasını göstermektedir. Ayrıca buna göre molekül, uyarılmış singlet halin titreşimsel seviyelerine uyarılır. Bu olay, hızlı bir şekilde ışısız deaktivasyon aşaması üzerinden yürür, molekül en düşük uyarılmış singlet hale erişinceye dek bulunduğu ortamda çarpışmalar gerçekleştirerek indüklenir. Daha sonra molekül, ya solvent tarafından tamamen deaktive edilir ya da floresans ışınması yapar.

Floresans olayının oluşumunu birkaç faktör kontrol eder:

Eğer uyarılmış moleküller ve çevre arasındaki etkileşim güçlü ise ışısız bozunma etkin olacaktır. Fakat uyarılmış moleküller ve çevre arasındaki etkileşim, molekülün düşük elektronik hale geçmesi için ihtiyacı olan enerji transferini karşılamada yetersiz ise o zaman ışıklı bozunma etkin olur ve molekül floresans ışınması yapar.

Gözlenen floresans iki önemli karakteristik özellik gösterir. Bunlardan ilki şudur:

Floresans, düşük enerji seviyesinde absorpsiyon spektrumunun yaklaşık olarak ayna görüntüsü gibi oluşur ve bu nedenle absorpsiyondan daha düşük frekansta, yüksek dalga boyunda oluşur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorpsiyon spektrumu

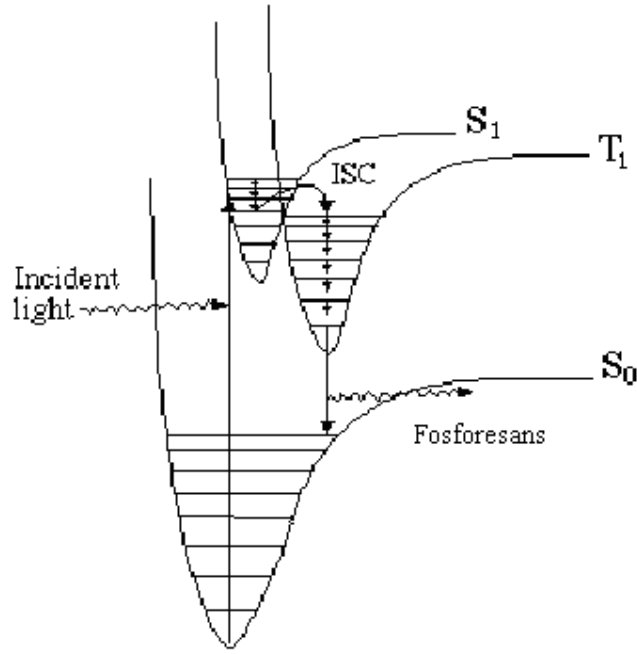
İki benzer bant arasındaki fark (dalga sayılarındaki) Stokes Kayması olarak bilinir.

İkincisi ise; floresans ışıması, molekülün temel haldeki kuvvet sabiti hakkında bilgi sağlayabilen titreşimsel yapısını gösterir (elektronik yapı, uyarılmış haldeki kuvvet sabiti hakkında bilgi sağlar). Floresans, uyarılmış singlet halin enerjisi ve ömrü hakkında bilgi sağlamakta da kullanılır.

2.5.4 Fosforesans

Fosforesans, farklı spin çokluğundaki iki hal arasında ışımali geçişe göre gerçekleşen emisyon olarak tanımlanabilir.

Örneğin, T_1 ve S_0 arasında uyarıcı kaynak yok olduktan sonra fosforesans ışıması birkaç saniye devam eder. Fosforesansın mekanizması şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Fosforesans mekanizması.

Bu grafik, gelen ışığın temel haldeki S_0 singlet molekülünün nasıl uyarılmış S_1 haline geçtiğini göstermektedir. Işımsız bozunma, aynı noktaya kadar gerçekleşir. Uygun enerjideki triplet hal eğer yakın ise, molekül spin - orbit çiftleşme etkisi altında triplet hale dönüşebilir. Sistemler arası geçiş işleminden sonra ışısız bozunma devam eder; fakat bundan sonra molekülün triplet halinde devam eder. En düşük uyarılmış triplet hal (T_1) yakalandığı zaman, devam eden deaktivasyon seçimlilik kuralına göre spin yasaklı olan triplet - singlet geçişini gerektirir. Bununla birlikte sistemler arası geçiş olduğu gibi bu geçiş, spin - yörünge çiftleşmesinin, singlet - triplet seçim kurallarını kısmen bozmak için yeterli olduğunu gösterir ve bu geçişi “zayıfça” izinli yapar. Çünkü $T_1 \rightarrow S_1$ geçişi sadece zayıfça izinlidir. Bu nedenle gelen ışın durduktan sonra, ışıma birkaç saniye devam edebilir.

2.6 Kromofor Grupların Uyarılması

Belirli dalgaboylarındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar “kromofor grup” olarak adlandırılır. Kromofor gruplar π ve n elektronlarına sahiptir. Radyasyonun absorplanması, kromofor grubun π ve n elektronlarının temel singlet halden (S_0) uyarılmış

singlet (S_1) ve triplet (T_3) seviyelerine geçişi ile sonuçlanır, ve bu uyarılmış seviyelerden farklı tipte reaksiyonlar oluşabilir (Çizelge 2.2) (Rabek, 1996).

Çizelge 2.2 Organik ve polimerik moleküllerdeki uyarılmış hal reaksiyon tipleri

$\pi \rightarrow \pi^*$ Singlet Haller

- Proton transfer reaksiyonları
- Çifte bağ etrafında bükülme
- Siklokatılma ve sikloeliminasyon
- Sigmatropik düzenleme
- Nükleofilik ve elektrofilik katılma
- Siklik düzenlenme

$\pi \rightarrow \pi^*$ Triplet Haller

- Hidrojen atomu abstraksiyonu
- Doymamış bağlara katılma
- Radikalik düzenlenme

$n \rightarrow \pi^*$ Halleri

- Atom abstraksiyonu
- Radikal katılma
- Elektron abstraksiyonu ve elektron transferi
- $-\alpha$ ve β bölünmesi

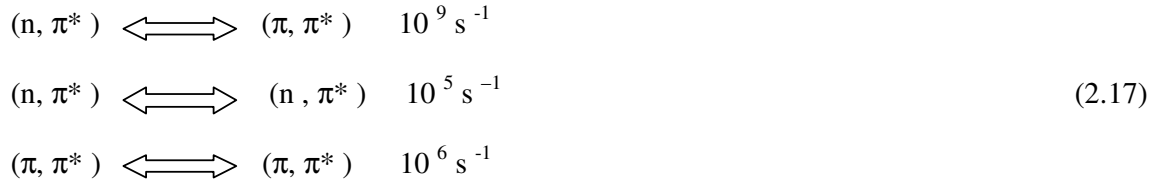
Alifatik ve aromatik ketonların $^3(n, \pi^*)$ hali, bir alkoksil veya ariloksil radikaline benzer, ve eğer uyarılmış molekül disosye olmazsa elektronca yetersiz oksijen atomunda tipik serbest radikal reaksiyonu verebilir. (Örneğin; molekülüçü veya moleküllerarası hidrojen abstraksiyonu.) (Rabek, 1996).

Sistemlerarası geçişin olasılığı ;



İki (π, π^*) veya iki (n, π^*) halleri arasındaki geçişten 10^3 kez daha büyüktür.

Sistemlerarası geçişin hız sabitleri Eşitlik (2.17)'de gösterilmektedir (Rabek, 1996).



2.7 Uyarılmış Halleri Söndürme İşlemleri

Uyarılmış singlet (S_1), ve/veya triplet (T_1) halleri, uyarılmış moleküller ile sistemi oluşturan bileşenlerin etkileşimi sonucunda deaktive olabilirler, ve bu işlem bimoleküler olarak kabul edilebilir. Söndürme işlemleri tiplerine göre beş sınıfa ayrılırlar;

- Çarpışmayla söndürme (difüzyon kontrollü veya difüzyon kontrolsüz)
- Konsantrasyonla söndürme
- Oksijenle söndürme
- Enerji transferi
- Işımalı göç (kendi kendine söndürme)

Söndürme işlemleri ayrıca; viskoziteye bağlı (dinamik tip), ve viskoziteden bağımsız (statik tip) olarak da sınıflandırılabilir. (Rabek, 1996)

2.8 Çözeltide Söndürme İşlemleri

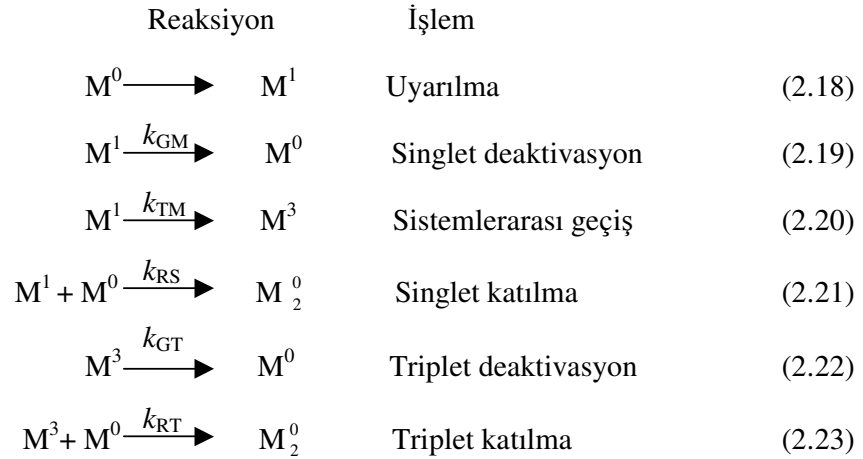
Basitleştirilmiş kinetik hesaplamalarda, uyarılmış haldeki moleküle (D^*), söndürücü molekülün (Q) katılmasıyla gerçekleşen söndürme işleminde dikkate alınacak fotofiziksel işlemler Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 Söndürme işlemlerindeki fotofiziksel işlemler

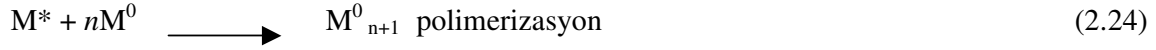
Basamak		Hız
Uyarılma	$D_0 + h\gamma \longrightarrow D^*$	I_a
Emisyon	$D^* \longrightarrow D_0 + h\gamma'$	$k_E [D^*]$
Deaktivasyon	$D^* \longrightarrow D_0 + ısı$	$k_D [D^*]$
Söndürme	$D^* + Q \longrightarrow D_0 + Q^*$	$k_Q [D^*] Q$

2.9 Konjuge olmayan Bikromoforik Sistemlerin Polimerizasyonunun Kinetikleri ve Mekanizması

Aşağıdaki reaksiyonlar fotopolimerizasyonu hem çözeltide hem de kütle fazında geçirmek için ispatlanmış bikromoforik bileşiklerin bir sınıfını oluşturur. Bu tür reaksiyonlar için genel mekanizma De Schryver tarafından ana hatları ile çıkarılmıştır (Guillet, 1985).



(2.21)ve (2.23)'deki denklemler sırasıyla çeşitli singlet ve tripletlerden dimer oluşumunu gösterir. Bunlar polimerizasyon reaksiyonunun ilk basamağını ve eğer n kere devam ederse n üniteli uzunluklu bir polimerin oluşacağını gösterir,örneğin ,



Singletten polimerizasyon hızı ifadesi kolaylıkla bu şekilde gösterilir;

$$\frac{-d[M]}{dt} = \frac{k_{RS}[M^0]I_{abs}}{k_{GM} + k_{TM} + k_{RS}[M^0]} \quad (2.25)$$

ve tripletten ;

$$\frac{-d[M]}{dt} = \frac{k_{RT}[M^0]\phi_{TM}I_{abs}}{k_{GT} + k_{RT}[M^0]} \quad (2.26)$$

Polimerizasyonun sadece tripletten oluştuğu ve esasen bütün düşen ışığın absorbe edildiği durumda, (2.26)

$$(k_{GT}/k_{RT})\ln[1/(1-P)] + P[M^0]_0 = I_0\phi_{TM}t \quad (2.27)$$

vermek için birleştirilebilir.

Burada P reaksiyonun uzunluğu ve Mo orijinal monomer konsantrasyonudur.

Polimerizasyon derecesi X_n ile verilir.

$$X_n = 1/(1-P) \quad (2.28)$$

ve bu yüzden (2.27)

$$(k_{GT}/k_{RT})\ln [X_n + X_n - 1]/ X_n] [M^0]_0 = I_0\phi_{TM}t \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilir.

2.10 Karbonil İçeren Polimerlerin Fotokimyası

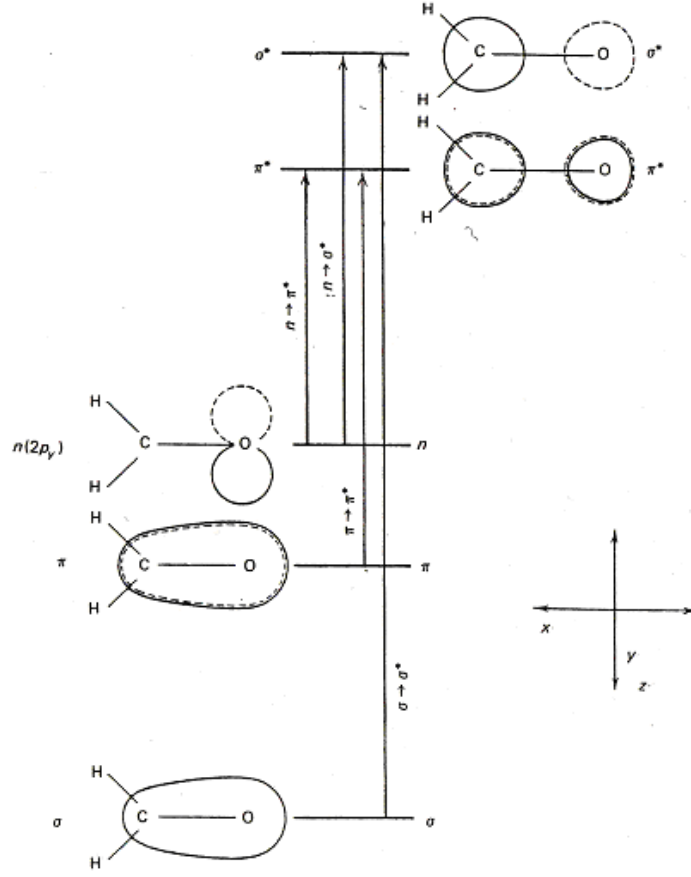
2.10.1 Keton İçeren Polimerler

2.10.1.1 Keton ve Aldehit Karbonillerinin Uyarılmış Halleri

Keton grubu C=O fotokimya açısından en önemli kromofor gruplardan biridir. Tarihsel olarak, en önce yapılan çalışma Bodenstein ve Lind'inkidir fakat gerçek ilerlemeler Bamford ve Norrish (1935,1938 a,b)'in klasik çalışmalarını izler.

Aldehit ve keton karbonillerinin bir özel avantajı fotokimyasal olarak kararsız olsalar da termal olarak kararlı olmalarıdır. Üstelik, yakın kızılötesinde absorblarlar ve bu yüzden çok sayıda kimyasal grubunun varlığında seçici olarak uyarılabilirler. Özellikle sentetik polimerlerde önemlidir, çünkü radyasyonların ortaya çıkmasında hidrokarbon polimerlerinde gerçekleşen fotooksidasyon işlemlerinde temel bir rol oynarlar.

Basit keton ve aldehitlerin çoğunda moleküler orbitalin (MO) dolu en yüksek enerjisi non-bonding (n)'dir ve en düşük boş MO ise π^* orbitalidir. Fotokimyacıların özel ilgisi olan geçişler ise şekil 2.13'de gösterilmiş UV ışına ile aydınlatma sırasında gerçekleşen n- π^* ve π - π^* geçişleridir. Zayıf absorpsiyon S_1 (n- π^*) halinden n-n* geçişlerine ait alifatik ve aromatik ketonlarda genellikle 280-350 nm arasında görülür. Uyarılmış hallerin bu genel belirtilmesi S_1 (birinci uyarılmış hal) halinin ve tek başına dolu orbitallerinin (n- π^*) çokluğunu tanımlar. T_1 , T_2 ve T_3 sırasıyla 1.,2. ve 3. uyarılmış triplet halleri belirtir. n ve π^* orbitalleri dikey olunca, n- π^* geçişi simetriyi ve orbital seçim kurallarını bozar. Bu bu absorpsiyonların, genellikle 180 nm'de gözlenen karbonillerde π - π^* geçişi gibi ϵ_{\max} 'ı 10^5 'lerde olan tamamen izinli geçişlerin tersine genellikle ϵ_{\max} 10'dan 100'e düşük olan yoğunluğunu açıklar. Aromatik ketonlarda n- π^* absorpsiyon maksimumu ϵ 'da 100-150 mol⁻¹ cm⁻¹ artışına bağlı daha uzun dalga boylarına (~320 nm) kaymıştır. Bu kayma keton grubunun π^* enerji seviyesini düşüren ve ketonun n- π^* hallerini fenil sisteminin n- π^* hallerini karıştıran fenil halkasının π sisteminin indirgeyici etkisi sonucudur.

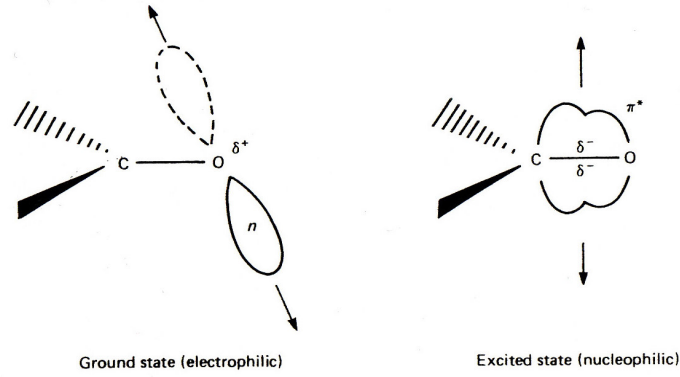


Şekil 2.13 Formaldehitte moleküler orbitaller ve yaklaşık enerji seviyeleri

fotokimya da önemli olan keton karbonil orbitallerinin bir taslağını gösterir. Bütün karbonil fonksiyonunda π^* orbitali delokalize iken, n orbitali karbonil oksijen atomunda lokalizedir . Böylece n orbitalinden π^* orbitaline bir elektron taşımak diradikalın birçok özelliğini taşıyan bir ürün veren oksijenin en yakın çevresinden bir elektron uzaklaştırmaya yöneltecektir. Bu sebepten dolayı $n-\pi^*$ halleri (1) oksijen atomun yakınında karbonil fonksiyonunun seviyesinde yarı boş n orbitalinin sonucu olarak elektrofilik ve radikal-sevendir.

(2) Karbonilin moleküler seviyesi altında ve üstünde π^* elektronundan dolayı nükleofiliktir. Ayrıca bu sebepten dolayı karbonil tripletleri alkoksi radikalleri gibi tepki verir.

Alifatik ketonlar 400 nm maksimum civarında çok zayıf floresans ışığı yayır. Bu S_1 ($n-n^*$) halinden emisyon verir ve kuvantum verimleri ve ömürleri tipik olarak sırasıyla 0.01 ve 10^{-9} s'dir. Alifatik ketonların fosforesans oda sıcaklığında ölçülebilmek için çok zayıftır, fakat düşük sıcaklıklarda camsı matrislerde ve bazen oda sıcaklığına yakın polimer matrislerinde gözlemlenebilir. Doğal triplet ömürleri (${}^3\tau_0$)nde daha yeni saptamalar $\sim 10^{-5}$ s değeri vermiştir.



Şekil 2.14 Karbonil grupta temel ve $n-\pi^*$ uyarılmış hallerine bağlı yük dağılımları

Alifatik ketonların tersine, aromatik ketonlar floresans vermezler çünkü singletten triplet hale sistemler arası geçişler çok etkilidir. Aromatik ketonların çoğunda Φ_{ISC} bire eşit farz edilir ve $\pi-\pi^*$ singlet ile gerekli spin-orbital coupling etkileşimini sağlayan yakın olan $\pi-\pi^*$ triplet halin varlığının sonucu olduğu sayılır. El Sayed farklı elektronik konfigürasyonların halleri arasında bu spin-orbital couplingin aynı elektronik konfigürasyonların halleri arasındakine göre yaklaşık 100 kere büyük olduğunu göstermiştir. Böylece $n-\pi^*$ singlet ve triplet halleri gösteren aromatik ketonlar, alifatik ketonları gösterdiğine göre daha yüksek sistemler arası geçiş göstermelidir. Örneğin, k_{ISC} değeri $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ 'e eşit olan asetonun yaklaşık 10^{11} s^{-1} olan benzofenonla karşılaştırılması.

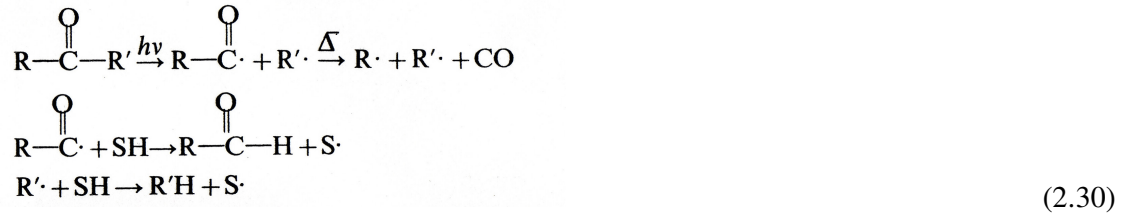
k_{ISC} 'nin aromatik ketonlarda ayrıca başka bir özelliği Franck-Condon üst üste çakışma faktörünü arttıran S_1 ve T_1 arasındaki daha düşük enerji farkından dolayıdır. Benzofenonlarda enerji boşluğu 25 kJ mol^{-1} iken asetonunda 42 kJ 'dür. Fenil ketonlar ayrıca temel halin üstünde 310 kJ mol^{-1} den az bulunan bir ikinci uyarılmış $\pi-\pi^*$ triplet T_2 'ye sahiptir. Bu genellikle iki halin enerji seviyelerini tersine çeviren ketondaki sübstituentleri yada çözücüyü değiştirerek fotokimyasal olarak büyük değişiklikleri açıklar. Örneğin, asetofenonda, en düşük triplet T_1 $n-\pi^*$ ($E_T=310 \text{ kJ/mol}$) iken p-metoksi asetofenon için $\pi-\pi^*$ ($E_T=301 \text{ kJ/mol}$)'dir. Üstelik, $n-\pi^*$ geçişleri hidroksilik çözücüler varlığında hidrojen bağından kaynaklanan kayma gösterir, ve kısmen güçlü polariteli çözücülerde meydana gelebilen $\pi-\pi^*$ hallerinin ters çevrilmesinden sorumludur.

Alifatik bileşiklerde absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında titreşimsel yapının eksikliğinden dolayı, 0-0 geçiş enerjisi genellikle ayırt edilebilir değildir. Diğer metodlarla, S_1 ve T_1 enerji seviyelerinin yaklaşık değerleri sırasıyla 351 ve 326 kJ/mol olarak

belirlenmiştir. Fenil alkil ketonların $n-\pi^*$ triplet enerji seviyeleri 300 kJ/mol civarında iken, benzofenon temel halin üstünde T_1 ve S_1 sırasıyla 284 ve 309 kJ/mol'dür (Guillet, 1985).

2.10.2 Ketonlarda Fotokimyasal Reaksiyonlar

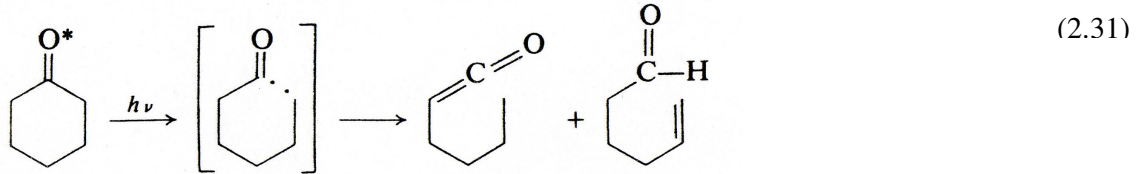
Daha önceden belirtildiği gibi lüminesansın düşük etkinliğinden dolayı, $n-\pi^*$ hallerine ayrıldıklarında keton ve aldehit karbonilleri göreceli yüksek etkinlik ile kimyasal değişikliklere uğrayabilir. Buna rağmen, oluşan bütün kimyasal ürünler sadece dört öncelikli reaksiyondan meydana gelebilir; α -ayrılması, hidrojen atom abstraksiyonu, yük transfer kompleksi ve α -sübstitüentlerin eliminasyonu (Guillet, 1985).



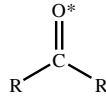
2.10.3 α -Ayrılması İçeren Reaksiyonlar

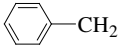
Asiklik ketonlarda, α -ayrılması genellikle Norrish tip 1 reaksiyonudur.

Oluşan öncelikli radikallerin geleceği deneysel koşullara bağlıdır, özellikle çözücü ortamı doğasına (SH), fakat bir hidrojen atomu genellikle çözücünden kopar, bir aldehit ve bir doymuş hidrokarbon verir. Yüksek sıcaklıklarda açıl grubu bir ikinci alkil radikal vermek için karbon monoksiti elimine edecektir. Siklik ketonlarda α -ayrılması bir foto-yeniden düzenleme(photo-rearrangement) ile sonuçlanır; örneğin



α -ayrılmasının etkinliği karbonil grubunun yapısına ve ortamın viskozitesine bağlıdır ve hız sabiti oluşan radikallerin kararlığına da son derece bağlıdır. Örneğin, daha kararlı radikallerin ayrılma için hız sabitleri çizelge 2.4'de gösterilmiştir, burda α -karbondaki sübstitüsyonun artması ile 1.tip işlemler için öncelikli kuvantum veriminin arttığını görüyoruz.

Çizelge 2.4 α -Ayrılması için hız sabitleri

Radikal, R	kc (s ⁻¹)
CH ₃	10 ³ -10 ⁴
CH ₃ CH ₂	10 ⁶ -10 ⁷
CH ₃ CHCH ₃	10 ⁸
(CH ₃) ₃ C	2x10 ⁹
	10 ¹⁰

Hızlı titreşimsel deaktivasyon ve kafes etkisi çözeltide 1.tip işlemin başlatma etkinliğini azaltabilir, fakat yüksek seyreltikte gaz fazında gerçekleşmez. Çözeltide başlangıçta oluşan başlangıç keton için öncelikli radikallerin rekombinasyon olasılığını yeniden oluşturmak için arttıran serbest radikaller çözücü moleküllerinin kafesi tarafından etrafında tutulurlar. Keton simetrik değilse, ilk bağ kırılmasından oluşan ürün daha kararlı alkil radikaldir, bununla beraber daha kısa dalgaboylarında ürün dağılımında rasstgele gözlemlenmiştir. Oluşan başlatıcılar birbirleriyle birleşme sonucunda başlangıç ürününü tekrar oluştururlar. Çözeltide, dekarboksilasyon sadece eğer açıl grubu 3.dereceden alkil veya benzil gibi çok kararlı bir radikal oluşturmak için dekompoze olursa oda sıcaklığında meydana gelir.

Alkil ketonlarda 1.tip reaksiyon singlet veya triplet halden çıkabilir, 3.dereceden butil ketonların uyarılmış halleri α -ayrılması sadece tripletleri kadar hızlı 10^{-2} altında yürür. Fenil ketonlarda, bununla birlikte sistemler arası geçişin yalnız birim kuvantum verimi nedeniyle, fotoreaksiyon çoğunlukla yalnız triplet halden ilerler. Bununla birlikte, 3.dereceden alkil fenil ketonlarda 1.tip ayrılma alifatik ketonların %100 oranıyla meydana gelir. Üstelik, substitüe fenil ketonlar üstündeki çalışmalar π - π^* tripletten α -ayrılması hızının n - π^* göre daha düşük olduğunu gösterir, bu da belirtir ki n - π^* uyarılması α -ayrılmasını tercih eder çünkü karbonil- α -karbon bağı zayıflatır.

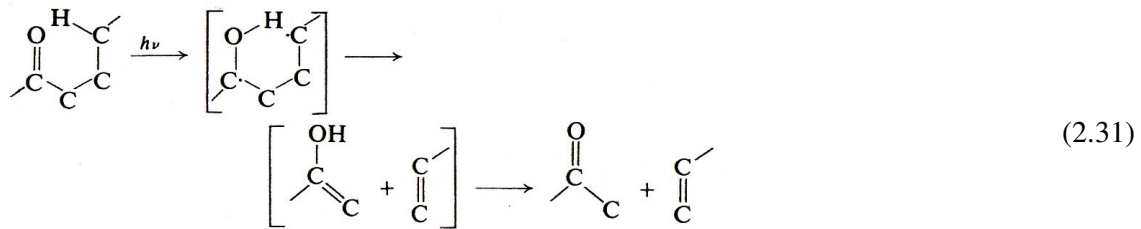
Tip 1 reaksiyonunun gerçekleşmesi için titreşimsel uyarılma gerekmektedir. Öncelikle Φ_1 genellikle gaz fazında çözeltiye göre daha büyüktür ve ikinci olarak, genellikle Φ_1' de sıcaklıkla büyük bir artış vardır. Üstelik, Berger ve Steel S_1 halinde uyarılmış asetofenonun düşük tip 1 kuvantum verimi ile dekompoze olmuş, fakat Φ_1' in S_1 haline uyarıldığında çok artmış olduğunu bulmuştur. Bu durumda var olan deneysel kanıtların az olmasına rağmen bir titreşimsel olarak uyarılmış triplet hali reaksiyon araürünü olarak kabul etmişlerdir. 4-metil-2-pentanon ve 2-butanonda triplet tip 1 prosesi için sırasıyla 60.2 ve 53.1 kJ/mol olan göreceli geniş aktivasyon enerjileri titreşimsel olarak uyarılmış halin katılımına kanıtları gösterir. Bu aktivasyon enerjileri kafes etkisi ve mikroviskozite içeren basit muamelelerden ön görüldenden önemli derecede daha büyüktür. Karbonil bileşiklerinde teorik hesaplamaları n orbitali ve C-C σ orbitallerinin karışık olduğunu göstermiştir. Bu sebeple, n - π^* uyarılması gerçekte karbonil- α -karbon bağı zayıflatır ve bu bağı kopmaya müsait hale getirir. Potansiyel yüzeyler ihtiva eden β -ayrılma reaksiyonlarında alkoksi radikalleri ile izleyenlere benzer olabilir ve son çalışmalarda bu kavram artan biçimde n - π^* triplet hallerin reaksiyonlarını açıklamaya ve tahmin etmeye çok yardımcı olmuştur (Guillet, 1985).

2.10.4 Hidrojen Atom Abstraksiyonu

Uyarılmış karbonil bileşiklerinin belki de en önemli reaksiyonu molekül yapısal özelliklerine bağlı olarak reaksiyonun sonraki akışında moleküller arası ya da molekül içi gerçekleşebilen bir protonun abstraksiyonudur. Ayrıca bir miktar çeşitliliğe ve uyarılmış halin elektronik konfigürasyonuna bağlıdır. Örneğin, genellikle n - π^* triplet halinin hidrojen abstraksiyonunda π - π^* triplet hale göre daha etkili olduğu kabul edilir. Bu n - π^* halin genel olarak daha elektrofilik olmasından ve sonraki reaksiyonlarının boş non-bonding orbitaldeki elektronun yerini alabilen tipte olmasından kaynaklanır. Bununla birlikte, π - π^* triplet halinde, oksijende

negatif yükün artışı vardır, bu nedenle hidrojen abstraksiyonu altında ilerleme eğilimi ve elektrofilikliği azalır. Bununla birlikte, daha düşük $\pi-\pi^*$ triplet haline sahip bazı ketonlar hidrojen abstraksiyonuna karşı tamamen tepkisiz değildir. Örneğin, Wagner üstteki $n-\pi$ triplet yeterli olarak daha düşük bir $\pi-\pi^*$ triplete yakında iki halin titreşimsel karışımı hidrojen abstraksiyonuna karşı reaktivlik sağlayabilir olduğunu belirtmiştir.

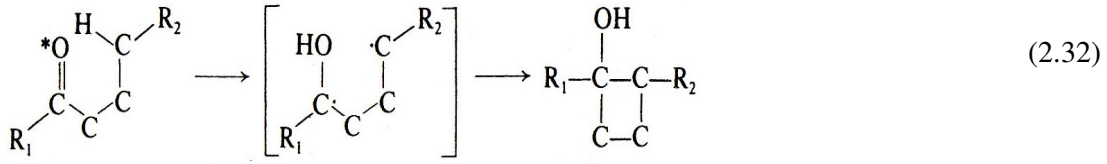
Uyarılmış ketonlarda en önemli hidrojen abstraksiyon prosesi Norrish tip 2 fotoeliminasyon olarak bilinir. Bu bir $\alpha-\beta$ C-C bağının ayrılmasına sebep olan ve enol ve terminal olefinin oluşumu ile sonuçlanan karbon γ dan karbonil gruba moleküllerarası hidrojen abstraksiyonudur. Enol sonra daha kararlı ketona tautomerleşir.



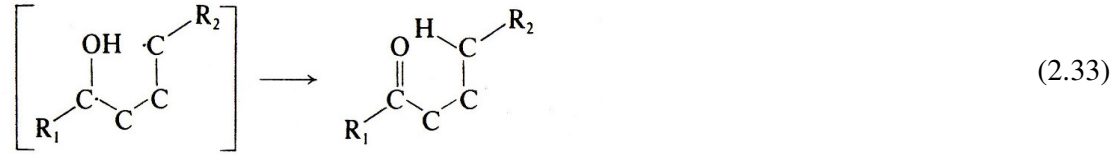
Alifatik ketonların singlet ve triplet hallerin ikisi de bu tip reaksiyon altında ilerler fakat sadece triplet hal fenil ketonlarda reaktiftir. Küçük molekül ketonlarda 2.tip bölünme için kuvantum verimi genellikle keton konsantrasyonundan, çözelti viskozitesinden, sıcaklıktan ve oksijen varlığından bağımsızdır. Alkil zincir uzunluğunun arttığı n-alkil ketonlarda fenil ketonlar dışında zincir uzunluğu arttıkça kuvantum veriminde azalma olur ve bu bölünme prosesi için gerekli olan halka üyelerinden sıklık ara ürünün oluşumunun büyük zorluğunu yansıtır. γ -karbonunda substitüsyonu arttırmak aynı zamanda proton parçasını ilerleterek geliştirerek reaksiyonun etkinliğini de artırır (Guillet, 1985).

2.10.5 Fotosiklizasyon

1,4-biradikal, bununla birlikte, başka rekabet edici alternatifte sahiptir. Birinci siklobutanol oluşturmak için siklizasyondur.



Bu reaksiyon daha kararlı stereoizomer vermek için yüksek stereo özelliklere sahiptir. Bir diğer olasılık başlangıç ketonuna doğru yeniden yerleşme ile sonuçlanan dahili oransızlaşmadır.



Eliminasyon ve siklizasyonun düşük birleştirilmiş kuvantum verimleri genellikle bu orantısızlaşma reaksiyonunun yüksek etkinliğinden kaynaklanır.

Ne yazık ki ketonların fotoliz prosesleri birden fazla geçici ara ürün içerir ve bu yüzden β bölünmenin siklizasyon mekanizmasının detaylı bir açıklaması sadece 1,4-biradikal kimyası önceki uyarılmış hallerinkinden ayrıştırılabilirse mümkündür.

Fenil alkil ketonlarda tip 2 kuvantum verimleri reaksiyon alkol gibi gerçekleştiği zaman polar çözücülerde bire yaklaşır. Hidrojen bağlarının oluşumu başlangıç ketonuna doğru orantısız reaksiyon altında ilerlemeye uygun olmayan bir konformasyonda 1,4-hidroksi biradikalleri sabitleştirir. Bununla birlikte, alifatik ketonlar muhtemelen alifatik 1,4-biradikallerin daha kısa ömürleri yüzünden, saf alkolde bile unit kuvantum verimlerine ulaşamazlar.

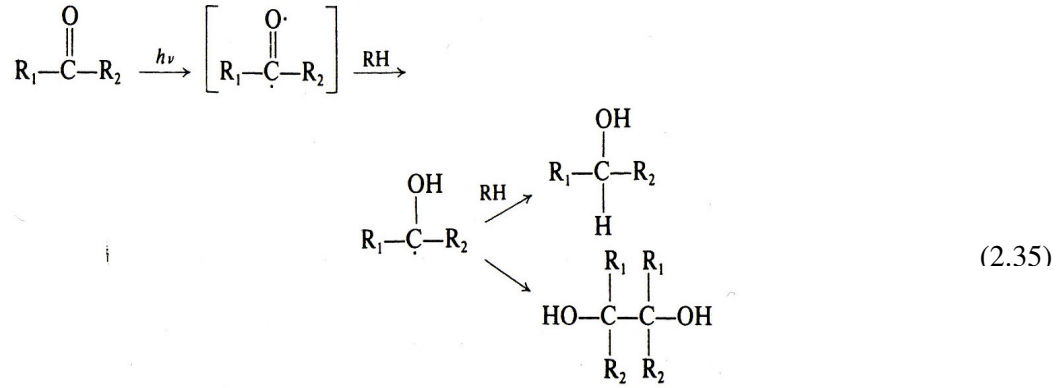
1,4-biradikaller orijinal uyarılmış halin çeşitliliğine ve moleküller arası geçişin etkinliğine bağlı olarak singlet yada triplet olarak düşünülebilir. Triplet biradikal singlet biradikale göre daha uzun bir ömürlü olduğu ve bu singlet biradikalin olefin ve enole α -ayrılması altında β - γ C yönünde 10-20 kere daha hızlı ilerlediği öne sürülmüştür. Karbon atomlarındaki substitüsyon bu bağ etrafında rotasyonel hızlarda tesir etmesi beklendiğinden beri, 1,4-biradikalin reaktivitesini belirlemek için önemli olmuştur. Fenil alkil ketonlarda oluşan biradikallerin ömürlerinin 100 ns civarında olması beklenir ve sıcaklıktaki değişimlere, substitüsyona ve çözücüye oldukça duyarsızdır. Bununla birlikte, oksijen difüzyon limitine yakın olan metanolde 7.10^9 l/mol.s hız sabiti ile radikal yakalayıcıdır.

Enolün ara ürünü deneysel olarak kanıtlanmıştır. Örneğin, 2-pentanonun 2.tip ayrılmasından enol NMR ile saptanmış ve ömürleri 200 K'de 5000 s'dan daha fazla olarak hesaplanmıştır. Bazı orta substitue alkil aril ketonlarda fotoenolizasyon major reaksiyon olarak gözükür. Substituent hidroksi grup olduğu zaman, bu reaksiyon sınıanmış olur.



Bu tip proses Baum tarafından substitue butirofenonlarda tip 2 ayrılmasının yokluğunun nedeni olarak gösterilmiştir.

Daha önceden belirtildiği gibi uyarılmış singlet ve triplet uyarılmış halde elektronik yükün dağılımından ötürü biradikal ara ürünün bazı karakteristiklerini taşır. Güçlü hidrojen vericilerinin varlığında, ketonun fotoindirgemesi bir ketil radikal ara ürününün vasıtasıyla yer alır.



Keto radikalleri yeterince yüksek konsantrasyonlarda ise veya uzun ömürleri olacak kadar kararlı ise pinakoller oluşturmak için birleşebilirler. Bu moleküller arası hidrojen abstraksiyonu için hız sabiti tipik olarak 10^4 - 10^6 $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ kadardır, tip 2 reaksiyonlarında molekül içine göre 100-1000 kere daha azdır. Örneğin, sikloheksandan asetofenona hidrojen abstraksiyon hız sabiti $3,7 \cdot 10^5 \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ kadarken butirofenon için tek moleküler hız sabiti $1,2 \cdot 10^8 \text{s}^{-1}$ 'dir. Moleküller arası ve içi hız sabitleri arasındaki bu büyük fark moleküller arası reaksiyonun γ -hidrojen abstraksiyonu altında yürüyebilen ketonlarda önemsiz olduğunu

göstermektedir. Üstelik, molekül içi reaksiyonlar difüzyondan ürünlerin ayrılmasının karşılaştırma çiftini oluşturmak için ayrıçaların difüzyonuna ihtiyaç duymaz.

Hidrojen abstraksiyon hızları indüktiv substituent etkileri, bağ kuvvetleri ve sterik özellik gibi faktörlere kesinlikle bağlıdır. γ -karbon atomuna bağlı elektron verici gruplar elektron eksikli oksijenin $n-\pi^*$ hali tarafından yakalanmak için daha hassas hale getirdiklerinden beri, protonların abstrakte olma olasılıklarını artırır. Bundan başka kuvvetli elektron çekici grup deaktive edicidir. Reaktivite ayrıca γ C'nuna bağlı H bağının kuvvetine bağlıdır. Örneğin, benzoil triplet için alkoksi radikallerin seçiciliği tarafından gösterilene benzer olarak üçüncü ikinci ve birinci dereceden C-H bağlarının reaktiviteleri 180:24:1'dir.

Tip 2 reaksiyonda abstrakte edilebilir hidrojene ulaşabilirliği sınırlayan polimerlerdeki konformasyonel etkiler ilk olarak Hartley ve Guillet (1968 a,b) tarafından görülmüştür. Karbonil bileşiğinin zincir uzunluğunun artması ile birlikte tip 2 kuvantum veriminde bir düşüşü gözlemlenmiştir. Üstelik, polimerlerde konformasyonel geçişler için moleküler hareketin esas olarak azaldığı camsı geçiş sıcaklıklarının altında 2.tip prosesin kuvantum veriminde şiddetli bir düşüş olmuştur. Molekül içi γ -hidrojen abstraksiyonu için geçiş hali bükülme-germe zincir konformasyonudur.

Eğer uyarılmış halin ömrü süresince bu konformasyonu başarmak için yeterli uygun boş hacim yoksa, reaksiyon bu konformasyona uyarılma zamanında sahip olan nispeten küçük sayıda konformasyonlara sınırlandırılacaktır (Guillet, 1985).

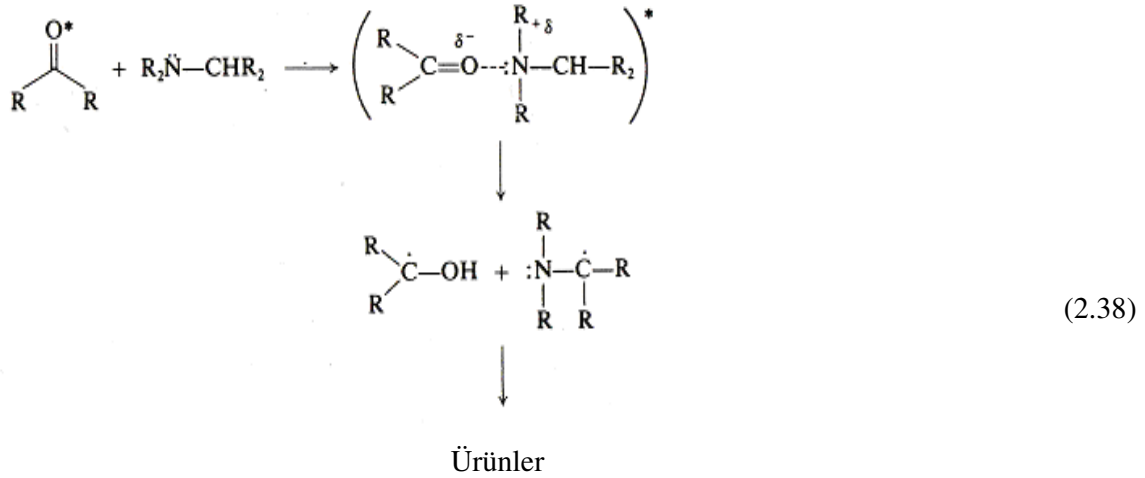
2.10.6 Yük Transfer Kompleksleri İçeren Reaksiyonlar

Ketonlar uyarılmış halde, bir elektron yüksek enerjili daha kolay yükseltgenen ya da indirgenen anti-bonding orbitali içerir. Elektron verici ve birçok elektron alıcı arasında oluşan eksipleksler ile temel hale dönebilen ya da reaktanlarına etkili bir kimyasal reaksiyona yol açabilen nerdeyse bütün uyarılmış karbonil bileşiklerini gösterir. Karbonil bileşiklerinin eksipleks içeren iki reaksiyon örneği karbonil bileşiklerinin olefinlere fotosiklokatalması ve aminler tarafından fotoindirgemeleridir.

Fotosiklokatalıma(Paterno-Buchi reaksiyonu) Reaksiyonun genel mekanizması



Aminler tarafından fotoindirgeme: Aminler tarafından karbonil bileşiklerinin fotoindirgeme kuvantum verimlerinin belirlenmesi ve kinetik çalışmalar bir eksipleks ara ürününü desteklemek için kullanılmıştır.



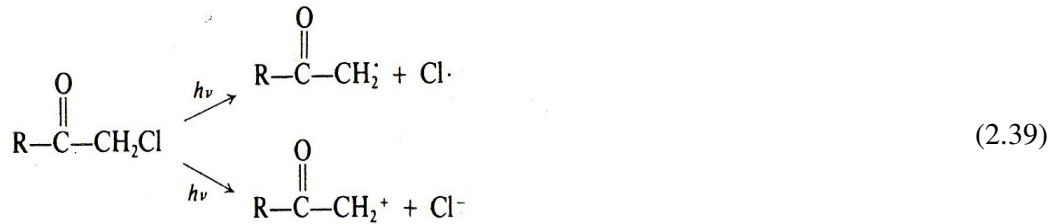
Bu mekanizma bu fotondirgemenin özelliklerini açıklar. Örneğin, söndürme hızları , kuvantum verimleri normale göre daha düşük ve $\pi-\pi^*$ halleri normal hidrojen abstraksiyonunda etkisiz iken etkili bir şekilde aminler tarafından indirgenğinde moleküller arası fotoindirgemedede gözlenenenden daha hızlıdır. Üstelik, çözücünün daha yüksek polariteleri hızları yükseltir ve reaksiyon için kuvantum verimleri ve bazı durumlarda , 600nm'den absorpsiyon maksimumu ile geçici türler gözlenmiş ve bir eksipleks tür absorpsiyonuna atfedilmiştir. Sulfidler, fosfenler ve fosfitler gibi hetero atom içeren diğer moleküllerin karbonilleri etkili bir şekilde söndürdüğü bulunmuştur. Bununla birlikte, konu ile ilgili eksipleks mekanizmaları hala tartışma konusudur.

Pavlik alifatik ve aromatik ketonların karbon tetraklorürdeki fotolizinin beklenen keton ürünleri yerine çok yüksek verimli klor atomları ve triklorometil radikalleri verdiğini

yayınlanmıştır. Ketonların floresansının sönmesini gözlemlemiş ve uyarılmış ketondan CCl_4 'e enerji transferinin bir eksipleks mekanizması aracılığıyla gerçekleştiğini saptamışlardır (Guillet, 1985).

2.10.7 α -Substituentlerin Eliminasyonu

α -Halo ve α -amino ketonları gibi α pozisyonunda substituent içeren hetero atomlu karbonil bileşiklerinde, karbonil grupta lokalize olmuş enerji moleküle doğru delokalize olabilir, bu bir radikal ya da bir iyonun eliminasyonu ile sonuçlanır. Örneğin, α -kloroasetonda reaksiyonlar:



Bu işlemler yeterince hızlıdır, gerçekleştikleri zaman Norrish tip 1 veya 2 proseslerinin üstünlüğüne dair bir kanıt yoktur (Guillet, 1985)..

2.10.8 Kuantum Verimine Moleküler Ağırlığının ve Keton Yapısının Etkileri

Polietilen ve polipropilen gibi hidrokarbon polimerlerinin fotoyükseltgenmesinin mekanizmasını anlamakta ketonun önemi çözeltilerde model alifatik ketonlar üzerine polimerik boyutlara zincir uzunluğunun uzamasının beklenebilecek etkilerini saptamak için bir seri çalışma yapılmasına sevk etmiştir. Bu sonuçlardan çıkan ana sonuç keton zincir uzunluğu beş ya da altı karbonu aştıktan sonra kuantum veriminde zincir uzunluğu ile çok küçük bir değişim (iki faktörden fazla değil) olduğudur. Eğer karbonil grubu bir ikinci dereceden yada üçüncü dereceden karbon atomuna bağlıysa tip 1 kuantum veriminde 20-30 kat artış olacaktır (%0,05'e, Φ_{II} benzer bir değere geldiği takdirde) (Guillet, 1985).

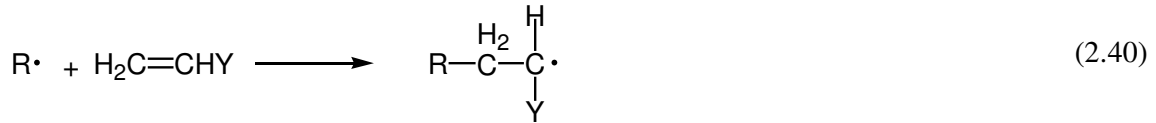
2.11 Serbest radikal polimerizasyonu

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

a-Başlama

Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (Ođian, 1981).

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 (Solomon, 1995), (2.40)

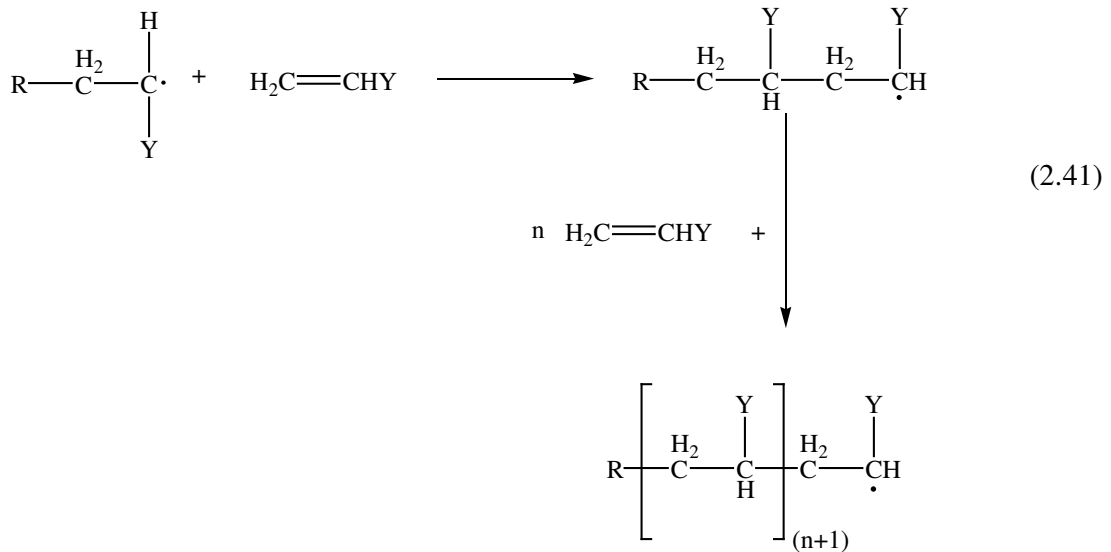


Radikallerin kararlılığı;

Primer > sekonder > tersiyer şeklindedir.

b-Büyüme

Aktif polimer zincirlerinin, monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır (2.41).



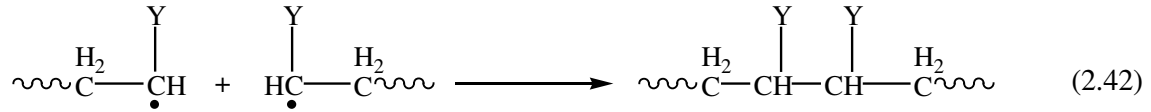
c-Sonlanma

Sonlanma adımı aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler.

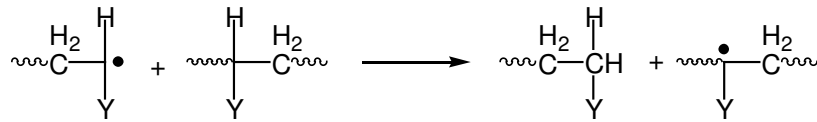
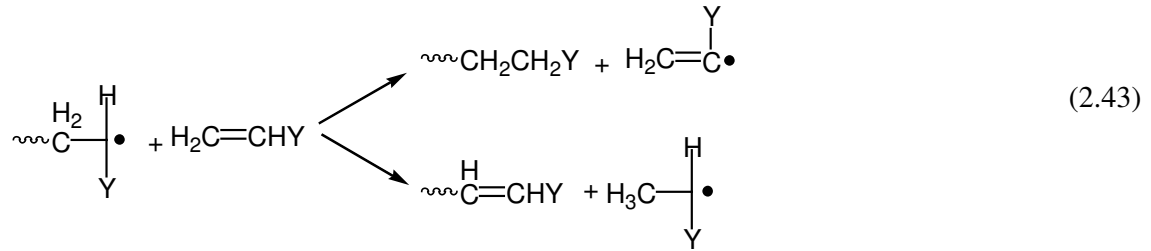
Sonlanma adımı iki mekanizma üzerinden yürür:

- Birleşme ile sonlanma
- Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanma, bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti arasındaki katılmalardır. Zincirlerin birleşme noktalarında, baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar (2.42).



Orantısız sonlanma ise, doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zinciri arasında hidrojen transferi sonucu oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar (ayrı-ayrı sonlanma), (2.43).



Sonlanmanın birleşerek ya da ayrı ayrı ilerlemesi monomer yapısına ve polimerizasyon sıcaklığına yakından bağlıdır. Her iki sonlanmanın yürüme olasılığı; k_{tc} , birleşerek sonlanma hız sabitini; k_{td} , ayrı-ayrı sonlanma (orantısız sonlanma) tepkimesinin hız sabitini; A ve E, Arrhenius sabitlerini göstermek üzere:

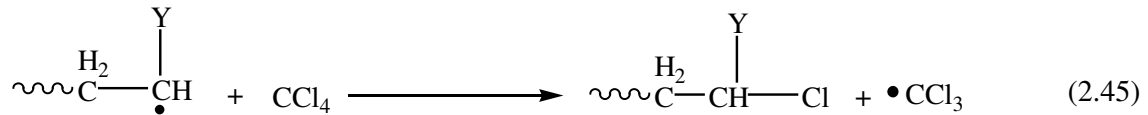
$$\text{Birleşerek sonlanma olasılığı} = \frac{k_{tc}}{k_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc} \cdot e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}} \cdot e^{(E_{td} - E_{tc})/RT} \quad (2.44)$$

$$\text{Orantısız sonlanma olasılığı} = \frac{k_{td}}{k_{tc}} = \frac{A_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT}}{A_{tc} \cdot e^{-E_{tc}/RT}}$$

oranıyla yorumlanır.

Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın orantısız sonlanmada bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, birleşerek sonlanma reaksiyonu çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda etkindir. Orantısız (ayrı-ayrı) sonlanmanın daha etkin olduğu polimerizasyon sistemleri de bulunmaktadır.

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücüden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Odian, 1981), (2.45).



Sonlanma reaksiyonları, radikalleri başka radikaller meydana getirmeksizin harcar ve oluşum hızları, reaksiyon hızını ve üretilen polimerlerin ortalama moleküler ağırlığını düşürür. Sonlanma reaksiyonlarının katılımını kolaylaştıran iki önemli faktör vardır. Bunlar:

- a- Radikallerin yüksek konsantrasyonu
- b- Düşük viskoziteye sahip ortamdan yararlanabilen radikallerin yüksek hareketliliği

2.12 Fotobaşlatıcı sistemleri

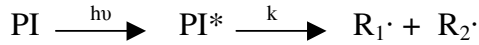
2.12.1 I.Tip

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığıyla oluşan polimerizasyon reaksiyonlarını da başlatmak için kullanılabilirler. Katyonik başlatıcılardan olan iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri, serbest radikal mekanizmasıyla da polimerizasyonu başlatabilirler (Davidson, 1999).

Serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılır.

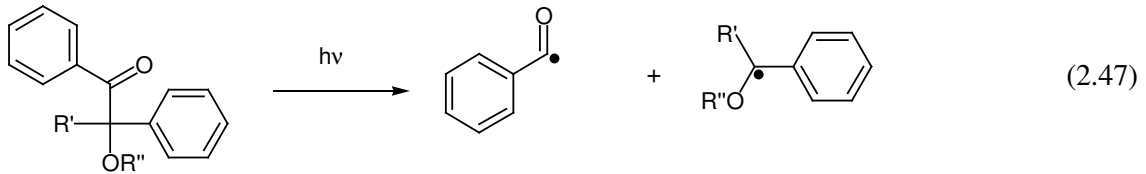
I.Tip Fotobaşlatıcılar

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



$$d[R_1\cdot]/dt = d[R_2\cdot] / dt = k[PI^*] \quad (2.46)$$

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.



R' = H, Alkil, Süstitüe alkil

R'' = H, Alkil, Süstitüe alkil

α -Bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığında genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur ($k_{dis} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$). Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Stiren gibi düşük triplet enerjiye sahip ($E_T = 259 \text{ kJmol}^{-1}$) monomerlerin söndürücü etkisi bazen görülür (Yağcı, 1998).

Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalgaboyunda absorblama gibi) "sensitizer" kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar ve triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir. Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınınkinden büyük olmalıdır (Yağcı, 1998).



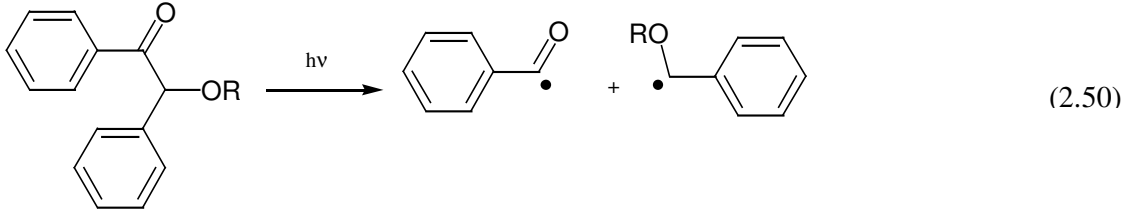
2.12.1.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

A. Aromatik karbonil bileşikleri

1. Benzoin ve türevleri

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

Ürün analizi, radikal yakalanması, ${}^1\text{H}$ NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzoil radikali olduğu saptanmıştır (Dietliker, 1991).



R = H veya alkil

Benzoil radikal

α -süstitüentli benzil radikali

Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da, bu radikalın reaktif olmadığı ve akrilatların kürleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Davidson, 1999).

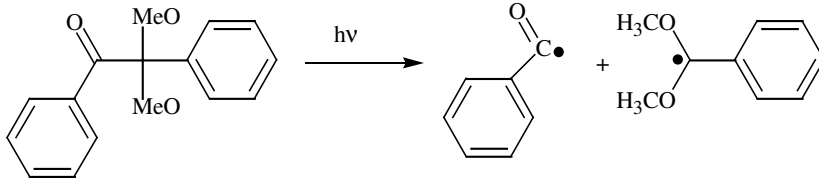
Benzoin türevleri α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikallerini oluşturur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerinin reaktivitesi radikalın konsantrasyonu düşük, monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer taraftan, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet söndürücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa ömre sahip olması bunda en büyük etkidir. Bu nedenle, benzoin fotobaşlatıcıları stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır (Yağcı, 1998).

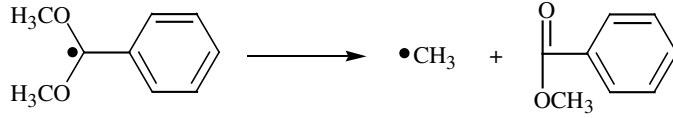
2. Benzil Ketaller

Vinil polimerizasyonu için geliştirilmiş ve sanayide en çok kullanılan I. tip başlatıcılardandır. Benzil ketaller, benzilik hidrojenin yokluğundan dolayı benzoin bileşiklerine göre daha yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Bu nedenle uzun süre dayanırlar. Benzil ketallerin en bilinen örneği ticari olarak bulunabilen 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenondur (DMPA). Hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmaları bu başlatıcının en önemli özelliklerindedir (Yağcı,1998).

Benzoin eterler gibi benzil ketaller de α -bölünmesi sonucunda bir benzoil radikali ve bir de dialkoksi radikali oluştururlar. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı reaksiyon verirken, dialkoksi radikalının reaktivitesi düşüktür. Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dimetoksi benzil radikali parçalanma reaksiyonu vererek yine başlatıcı özelliğe sahip olan metil radikalini oluşturur (Yağcı,1998).



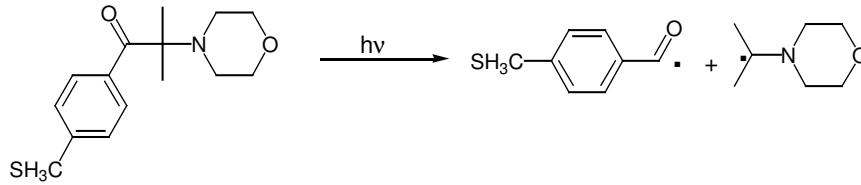
(2.51)



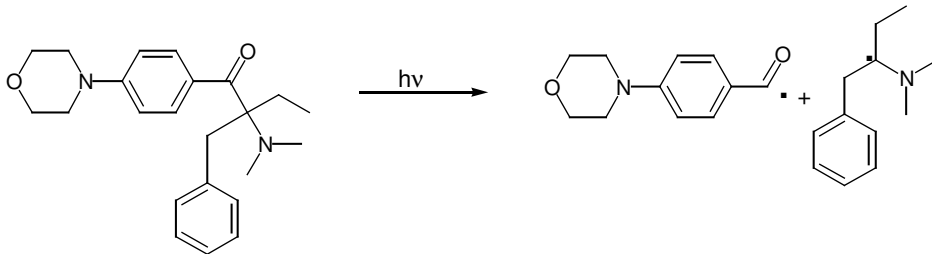
3. α -Amino asetofenon türevleri

α -Bölünmesine uğrayarak tersiyer hidroksi alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkin olanları, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici süstitüentlerin yani alkil tiyo veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir (Dietliker, 1991; Arsu ve Davidson, 1995; Jockush ve Turro, 1998; Aydın ve Arsu, 1999).

Bu başlatıcılar diğer aromatik ketonlara göre daha iyi absorpsiyon karakteristiğine sahiptir ve yüksek dalga boylarında kolayca kullanılabilirler.



(2.52)



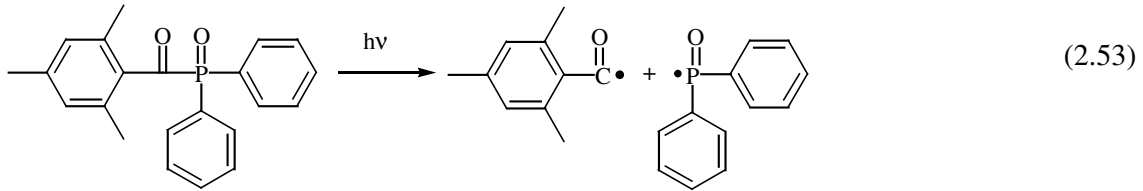
Bu bileşikler tiyozanton veya diğer yardımcı başlatıcılar ile sensitize edilebilirler. Böylece spektrumun yakın UV ve hatta görünür bölgesine kadar çıkılabilir (Yağcı, 1998).

Son zamanlarda amonyum grubu içeren benzoin eterlerin, trimetilpropantriakrilat (TMPTA)'ın polimerizasyonunda suda çözünebilen fotobaşlatıcılar olarak etkili olduğu anlaşılmıştır (Yağcı, 1998).

4. Açıl Fosfin Oksitler ve Açıl Fosfonatlar

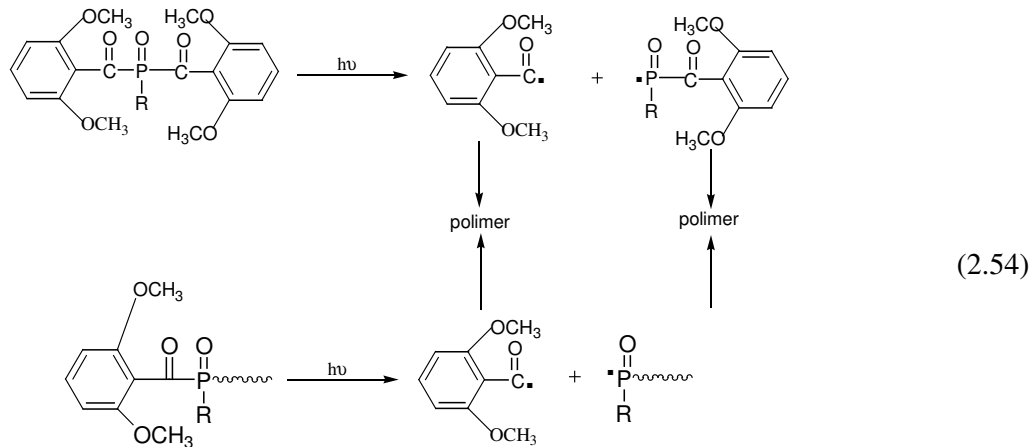
Değişik yapılarıyla serbest radikalik fotopolimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar. Bunlar süstitüe benzoil radikalleri ve fosfor merkezli radikalleri verecek şekilde karbon-fosfor (C-F) bağ bölünmesine uğrarlar.

380 nm ve üzerindeki UV-görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucunda renksizleşirler. Uzun dalga boyundaki absorpsiyon özellikleri ile stiren ve akrilat tipi monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilirler. Her iki radikal de, akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu başlatırlar (Dietliker, 1991; Fouassier, 1995; Davidson, 1999).



Açıl fosfin oksitler yüksek verimlerle bölünme vermektedir. Ayrıca fosfonil radikalleri vinil monomerlere karşı oldukça reaktiftir (Yağcı, 1998).

Bisaçılıfosfin oksitin fotodekompozisyonu sonucu oluşan benzoil ve fosfonil radikallerinden, fosfonil radikalinin benzoil radikalinden en az 3 kat daha reaktif olduğu saptanmıştır (Davidson, 1999; Jockush ve Turro, 1998).



Fosfonil radikalinin bu mükemmel reaktivitesi fosfor atomundaki yüksek elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca piramit şeklindeki yapısıyla, radikalın monomerle reaksiyon vermesi için uygun sterik ortam sağlanmış olmaktadır (Yağcı, 1998).

2.12.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I. tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir; düşüktür. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.



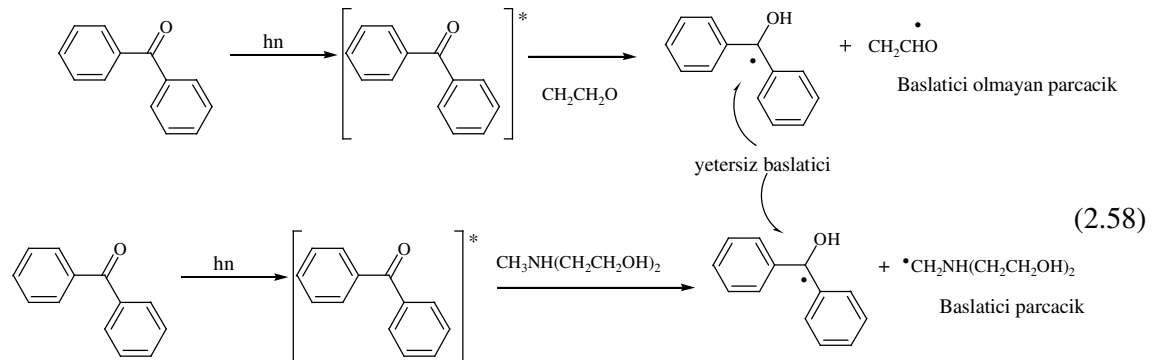
$$d[\text{R}_1\cdot] / dt = d[\text{R}_2\cdot] / dt = k[\text{PI}^*] [\text{CoI}] \quad (2.57)$$

II. tip başlatma sistemiyle radikal oluşumu için iki temel reaksiyon bulunmaktadır;

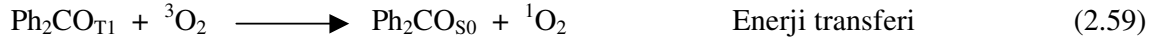
1- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu

2- Fotoindüklenmiş elektron transferi

Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır. Bunlar; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvvetidir. Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Eşitlik 2.47' de hidrojen vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (benzofenon) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu gösterilmektedir (Davidson,1999).



Yukarıda görüldüğü gibi, radikalik başlatıcı olarak kullanılan benzofenon 10^{-3} sn^{-1} gibi uzun triplet ömre sahiptir ve H veya elektron abstraksiyonu ile indirgenirken, oksijene enerji transferiyle de deaktive olur.



Gerçekte bütün II. tip başlatıcılarda, sinerjist ile reaksiyon verme ve oksijene enerji transferi arasında bir yarış vardır. Hatta stiren, akrilat ve metakrilat grupları yüksek enerjili triplet halleri benzofenonda olduğu gibi söndürürler. II tip sistemlerde sinerjist önemli bir role sahiptir. Genellikle tersiyer aminler sinerjist olarak kullanılır. Çünkü hem triplet haller ile çok etkin reaksiyon verirler, hem de oksijenin küreleşmedeki negatif etkisini geciktirirler (Davidson, 1999).

Triplet ketonlar alkanları, eterleri ve alkolleri içeren çeşitli maddelerden H atomu ayırırlar. Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom veya grupları içeren bileşikler, elektron transfer işlemiyle uyarılmış ya da singlet hallerle reaksiyon verebilirler. Bu da proton transferi reaksiyonuna dönüşerek radikalik reaksiyon oluşturur (Hageman, 1989).

2.12.2.1 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

A. Aromatik Keton –Sinerjist / Yardımcı Başlatıcı Sistemi

Benzofenon gibi aromatik ketonların hidrojen verici gruplar (alkol, amin veya tioller) varlığında fotolizi radikal oluşumuna neden olur. Bu radikallerden biri karbonil bileşiğinden, diğeri ise H verici molekülden oluşur. Ortamda bir vinil monomeri varsa, ikinci radikal bir zincir reaksiyonunu başlatır. Karbonilden oluşan radikal ise genelde reaktif değildir (Yağcı, 1998).

Benzofenonlardan başka tiyozanton, antrakinonlar, ketokumarinler ve bazı 1,2-diketonlar yardımcı başlatıcılar (sinerjist) ile beraber vinil polimerizasyonu başlatmada kullanılırlar. II. tip başlatıcılarda, başlatıcının ve sinerjistin tipine bağlı olarak elektron veya hidrojen transferi ile radikaller oluşmaktadır. Bazı sistemlerde ikisi birden kullanılmaktadır (Yağcı, 1998). Alkoller, eterler, tiyoller ve aminler fotoindirgenme sırasında uyarılmış ketonla reaksiyona girebilirler (Davidson, 1999).

Bimoleküler bir reaksiyon olduğundan dolayı, II. tip başlatıcılar diğer I. tip başlatıcılara göre polimerizasyonu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesine

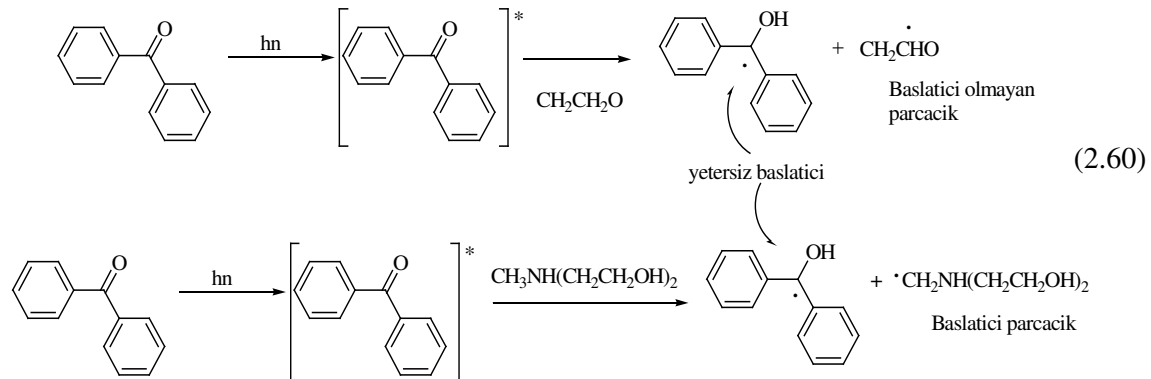
(quench edilmesine) karşı daha hassastırlar. Düşük triplet enerjije sahip monomerlerle (örnek olarak; stiren veya N-vinil karbazol) veya oksijen ile söndürme işlemi sonucunda kürleşme hızlarının azaldığı görülür (Yağcı, 1998).

Uygulamalarda yardımcı başlatıcı seçimi çok önem taşır. Uygun fiyatlarda olmaları ve yüksek etkiye sahip olmaları nedeniyle genellikle aminler kullanılır. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol ve eterlerden çok aminlere karşı iki ya da üç kez daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

1. Benzofenonlar

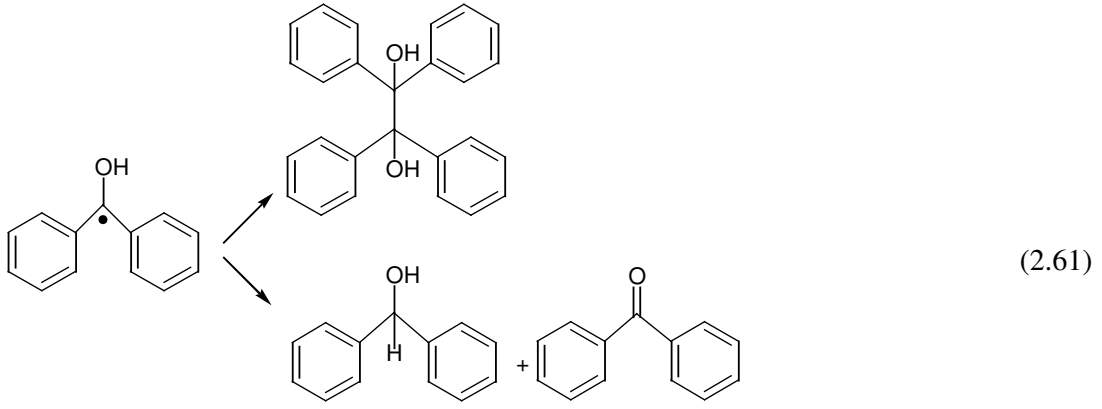
En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü ketil radikalının sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun için N-metil grubu içeren aminler kullanılır ve bunlar çok reaktiftir (Dietliker, 1991).

Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir:



Aminden oluşan karbon merkezli radikal, uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilir. α -Aminoalkil radikalleri özellikle akrilatların polimerizasyonu için uygundur. Stiren polimerizasyonunda daha az etkilidir.

Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir.



Ayrıca ketil radikalleri zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onyum tuzları veya bazı bromo bileşikleri kullanılabilir (Yağcı, 1998).

Benzofenon aromatik halkasına substitüentlerin takılması ile absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar. İyi derecede küreştirme oranına ve hacmine sahip olan 4,4-difenoksi benzofenonda olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi substitüentler absorpsiyonu kırmızıya kaydırırlar. Sülfür substitüentinin varlığı temel absorpsiyon bandını kırmızıya daha fazla kaydırır (Davidson, 1999; Dietliker, 1991).

2. Tiyoantonlar

Tiyoantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm ($\epsilon = 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998).

Çizelge 2.5 Tiyoanton türevleri

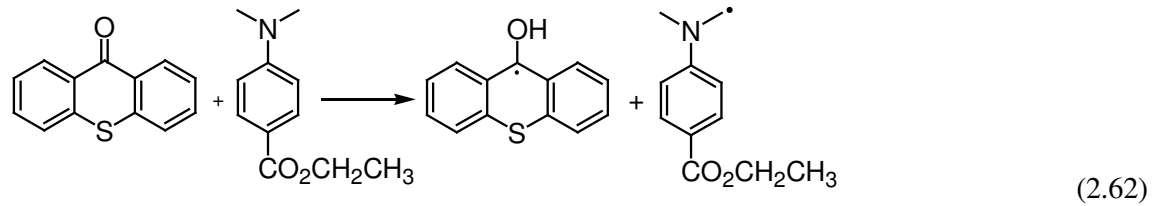
2-izopropil tiyoanton	2-kloro tiyoanton	2,4-dietil tiyoanton

En yaygın kullanıma sahip olan ticari türevleri 2-kloro tiyoanton ve 2-izopropil tiyoanton'dur. İyonik tiyoanton (TX) türevleri de geliştirilmiştir ve bunlar, su bazlı küreşme

formülasyonlarında kullanılmaktadır. Tiyozantonların renksiz olmaları ve son üründe sarılaşmaya neden olmamaları büyük bir avantajdır. Kullanırken diğer II. tip başlatıcılarda olduğu gibi, düşük triplet enerjili monomerlerin söndürücü etkisi göz önüne alınmalıdır.

N-etoksi-2-metil piridinyum tuzu, tiyozanton ve monomer (metilmetakrilat) içeren karışıma eklendiğinde reaksiyon hızında bir artış olduğu gözlenir. Bu etki, tiyozantondan oluşan ketil radikalının piridinyum tuzu ile reaksiyon verip başlatıcı özelliğe sahip etoksi radikallerini oluşturmasıyla olur (Yağcı, 1998).

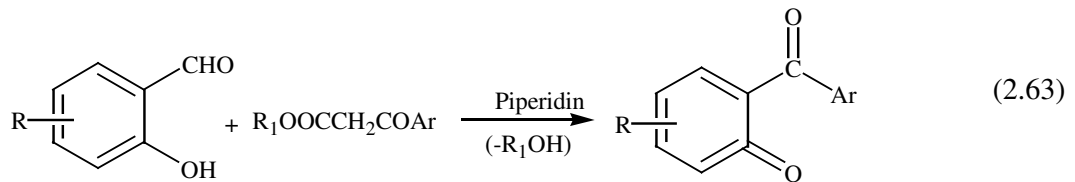
Son zamanlarda 400 nm' de absorpsiyon veren tiyozantonlar sentezlenmiştir. Tiyozantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de kullanılabilirler. Örneğin; etil-4-dimetil amino benzoat ve ilgili esterleri sinercist olarak kullanılırlar (Davidson, 1999).



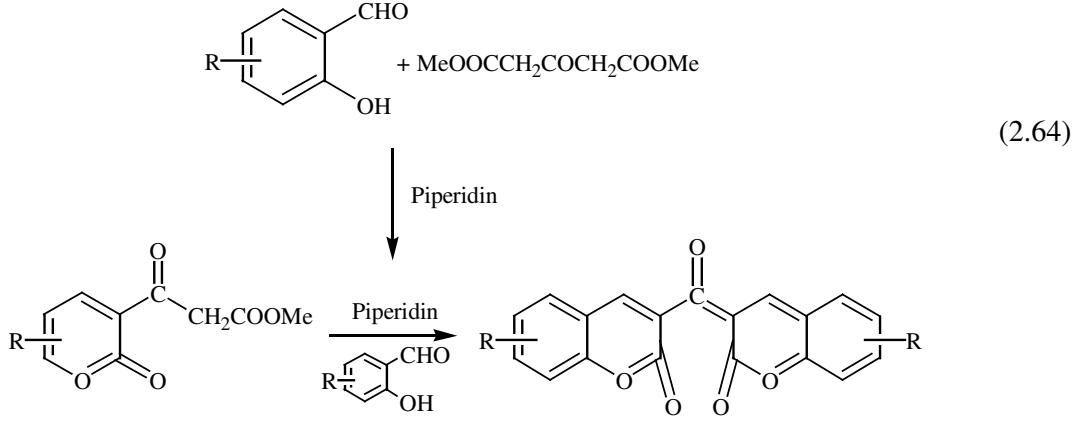
3. Ketokumarinler

Tersiyer aminlerle yüksek verim veren II. tip başlatıcılardır. Uygun sübstüent seçimiyle, spektrumun görünür bölgesinde çeşitli dalgalılarına kadar gidilebilir. Yine takılan bileşiklere göre, kumarin elektron verici veya elektron alıcı olarak davranır. 5- ve 7-konumuna alkoksi grupları takılı olan 3-ketokumarinler iyi elektron alıcılardır ve yakın UV bölgesinde iyi absorpsiyon verirler. Sinerjistik olarak alkilaminler en uygun olanlarıdır (Yağcı, 1998).

Ketokumarinlerin sensitizerleri, salisilaldehit türevlerinin β -ketoesterlerle kondenzasyonu sonucu kolayca hazırlanırlar (2.60).



Bisketokumarinler, benzer olarak ketodiesterlerden hazırlanırlar .



Ketokumatinlerin absorpsiyon maksimumları 330 – 470 nm arasında değişmektedir.

B. Benzil ve Kinonlar

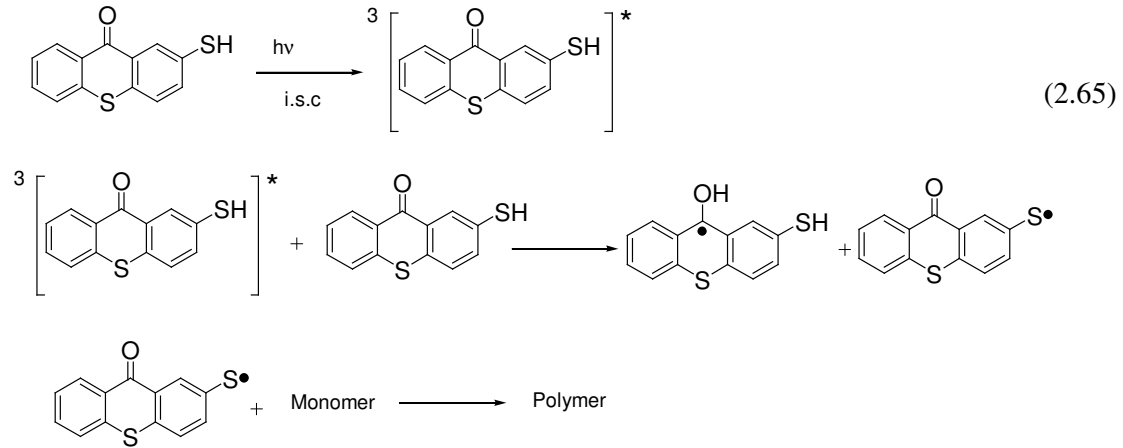
Benzil ve kinonlar (9,10- fenantren kinon ve kamfor kinon gibi) hidrojen verici gruplarla UV ve görünür bölgede fotobaşlatıcı olarak kullanılır. MMA' nın benzil ile fotopolimerizasyonu Hutchinson ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Sonuçta, tetrahidrofuran (THF) gibi H verici bir çözücü kullanıldığında polimerizasyon hızının 3 kat daha arttığı gözlemlenmiştir (Yağcı, 1998).

2.12.3 Tek Bileşenli Sistemler

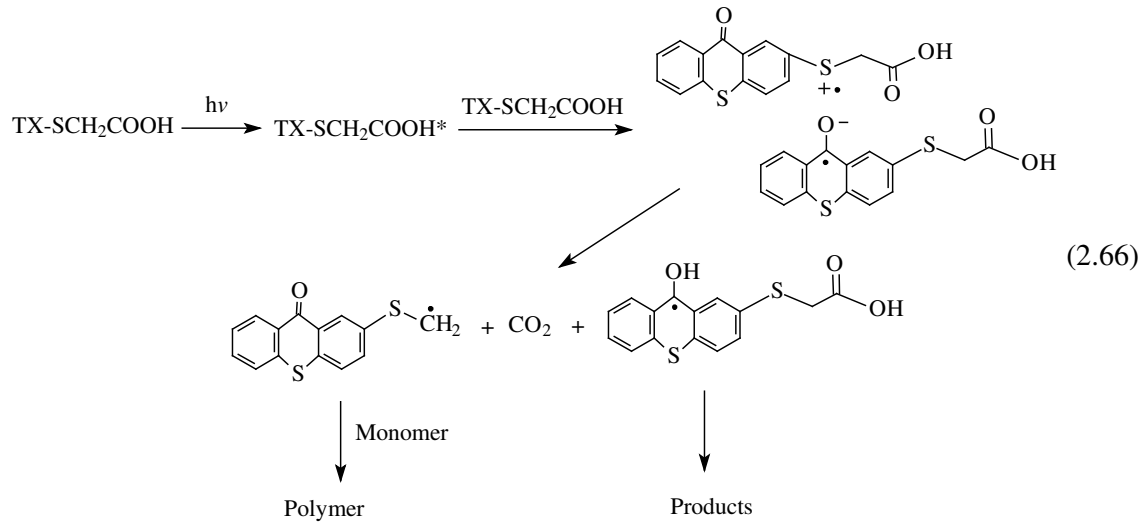
Serbest radikal polimerizasyonu için hidrojen abstraksiyonu yapan fotobaşlatıcı tipidir. II. tip fotobaşlatıcıların yanında büyük bir avantaja sahip olan tek bileşenli fotobaşlatıcılarda, fotobaşlatıcılar çalışmak için ayrıca yardımcı başlatıcıya gerek duymazlar, örneğin üçüncü dereceden aminlere. Yardımcı başlatıcılar olmamasının sağladığı avantajı UV kürleştirmede farkedebiliriz; örneğin bir yardımcı başlatıcı olan aminler kürleştirmede yüksek konstrasyonlarda buldukları takdirde, aminlerin plastikleştirme etkisi nedeniyle kürleşmiş filmin pendulum sertliğinin azalmasına yol açtığı görüşmüştür.

Tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri polimerizasyonu iki bileşenli sistemlere göre çok daha verimli bir şekilde başlatırlar. Bu tip fotobaşlatıcılara örnek olarak TX-SH , TX-S-CH₂COOH ve TX-O-CH₂COOH gösterilebilir. (Arsu vd., 2005)

Arsu vd. tarafından sentezlenen 2-Merkaptotiyozantonun tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olarak çalışma mekanizması (2.65)'te gösterilmiştir.



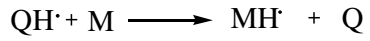
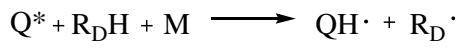
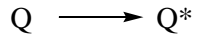
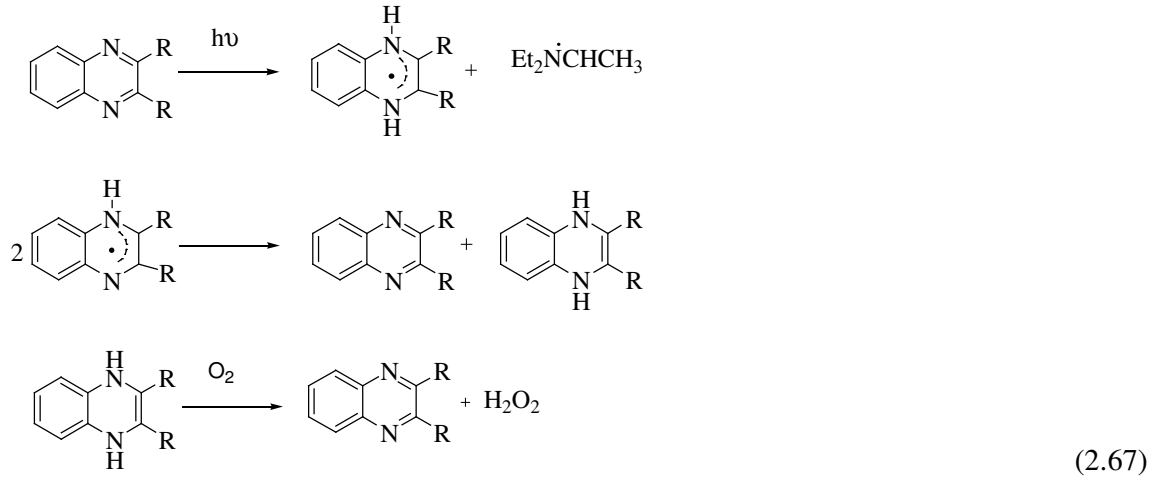
Tiyozanton tiyoasetik asidin (TX-S-CH₂COOH) tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olarak dekarboksilasyon sonucunda başlatıcı radikalleri üretecek etkin başlatıcı davranışına sahip olduğu bulunmuştur, mekanizması (2.66)'da görülmektedir.



2.13 Kinoksalin

Kinoksalin yapısı bazı boyar maddelerde ve riboflavin gibi benzer yapılarda bulunur. Kinoksalinler, kinolinler gibi, alkanlardan hidrojen abstraksiyonu ile serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirirler. Bu maddeler fotobeyazlaşabilir ve geri dönüştürülebilir fotobaşlatıcılar olarak sınıflandırılabilir. Davidson tarafından gerçekleştirilen bazı çalışmalarda kinoksalinlerin tersiyer aminler tarafından fotoindirgendiği ve bu indirgeme

ürünlerinin oksijenle yeniden oksitlenerek başlangıç maddesini verdiği saptanmıştır (2.67)(Aydın, M., Arsu, N., 1999,2006).



Q= Quinoxaline

M= Monomer

R_DH= H-Donör

(2.68)

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit Fluka firmasından, Sülfirik asit (%98) Riedel firmasından sağlanıp sentez sırasında doğrudan kullanılmıştır. Polimerizasyon sonucu oluşan polimerleri çöktürmede kullanılan metanol Merck ürünüdür ve destilasyon yolu ile saflaştırıldıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutulmuş kullanılmıştır. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-metil-dietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının ürünüdür ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmışlardır. %75 Epoksi akrilat (EA) ve %25 tripropilenglikol diakrilattan (TPGDA) oluşan P3038 Henkel firmasının ürünüdür. N,N-dietanol amin Acros firmasından alınmış ve doğrudan kullanılmıştır. Monomer olarak kullanılan Metilmetakrilat (MMA) %5' lik NaOH ile yıkandıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve vakum destilasyonundan saflaştırılarak kullanılmıştır.

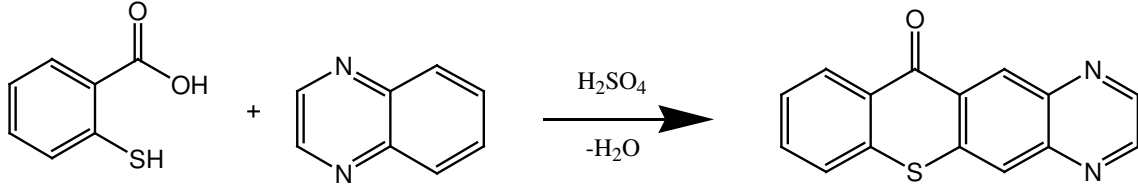
3.2 Cihazlar

UV-Vis spektrumları Agilent 8453 UV-Vis spektrofotometresinde çözücü olarak DMF kullanılarak alınmıştır. Infrared spektrum ölçümleri için Perkin Elmer Spektrum One spektrofotometresi kullanılmıştır. Floresans spektrumları eldesinde Fluoromax-P spektrofotometresi kullanılmıştır. Foto-DSC ölçümleri TA Q100 Fotokalorimetrede yapılmıştır. ¹HNMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak d-DMSO kullanılarak alınmıştır. Fotopolimerizasyon işleminde mor lamba kullanılmıştır. Macam Flexicure cihazı spot aydınlatmalar için kullanılmıştır. Bu cihaz iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber optik bir kablo ve aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır.

3.3 6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un sentezi

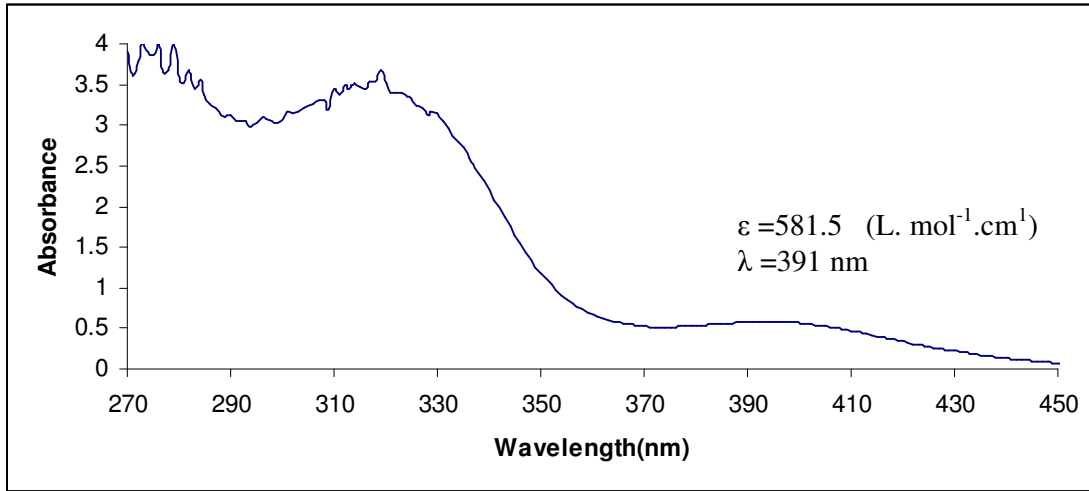
Tiyosalisilik asit (0,3 g, 0,0019 mol) bir reaksiyon balonu içerisine konulur. Üzerine konsantre sülfirik asit (10 ml) ayırma hunisinden yavaşça ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. Kinoksalin (0,126 g, 9,7x10⁻⁴ mol) spatül yardımı ile karışıma yaklaşık 30 dakika içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır, 60-80 °C' de 3 saat ısıtılır ve zamanla çözeltinin sarı renkten kırmızıya döndüğü gözlenir. Sonra bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı 15 katı hacmindeki kaynayan suya yavaşça karıştırarak dökülür ve 5

dakika daha karıştırılır. Solüsyon bir gece dinlendirilir ve filtre edilir. Sonuçta sarı-turuncu renkli tiyozanton quinoxaline (TX-Q) elde edilir. Elde edilen maddenin sentezi (Şekil 3.1), UV spektrumu (Şekil 3.2), IR spektrumu (Şekil 3.3), ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.4) verildi.

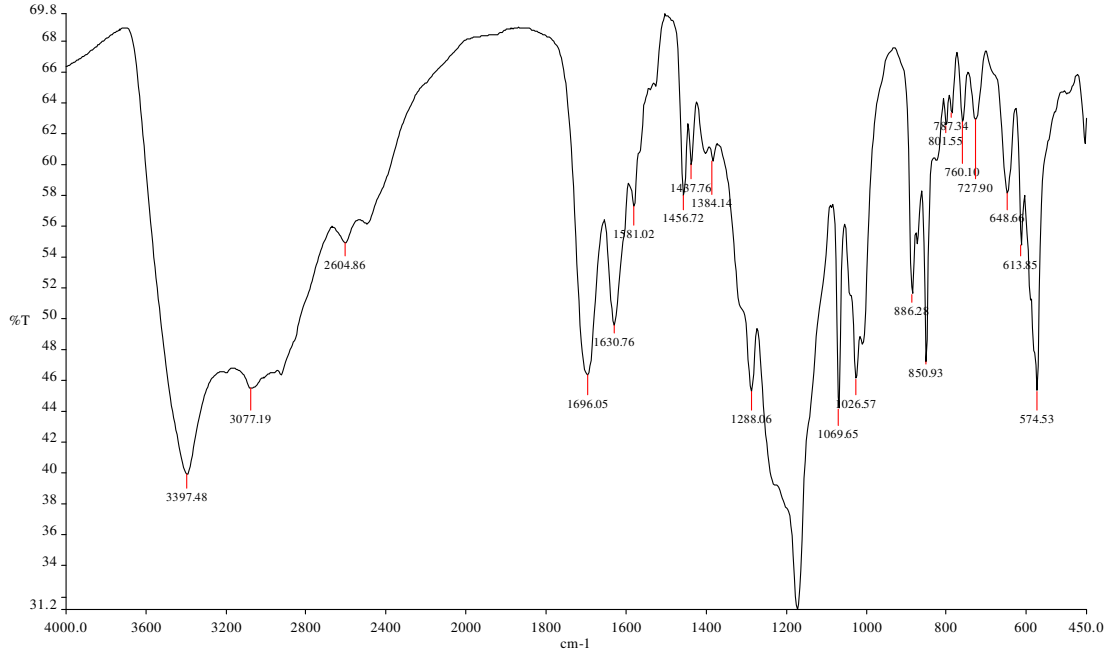


6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one

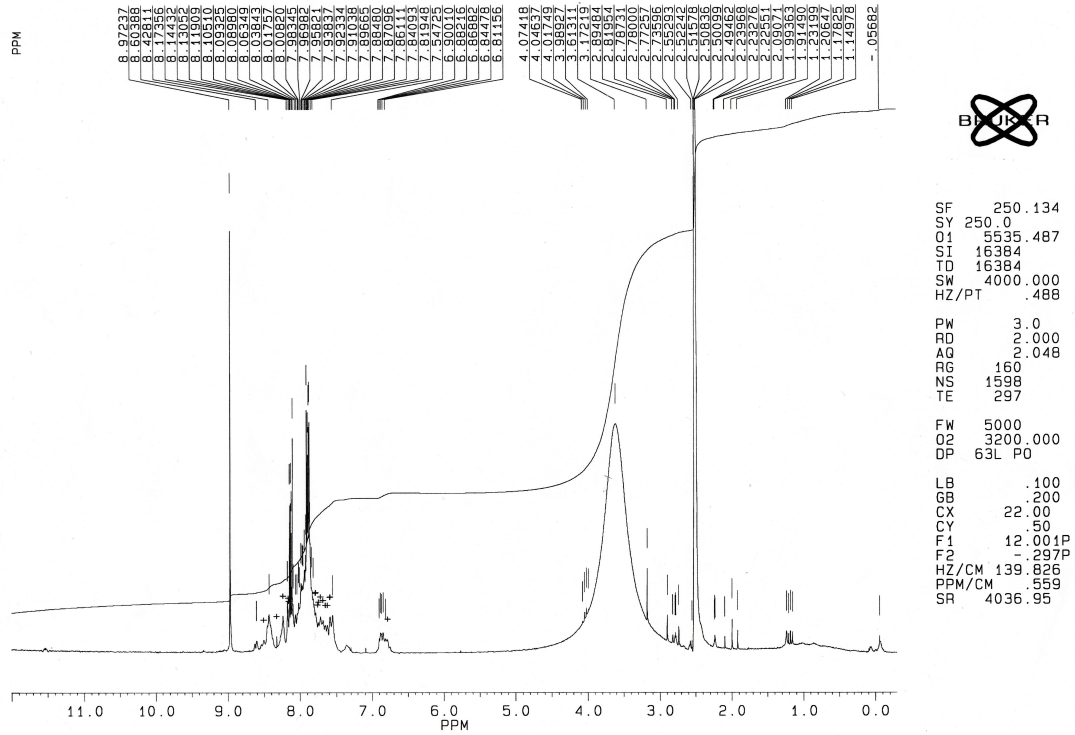
Şekil 3.1 6-Thia-1,4-diaza-naphtacen-11-one'un sentezi



Şekil 3.2 TX-Q'nun $[1 \times 10^{-3} \text{ M}]$ absorpsiyon spektrumu

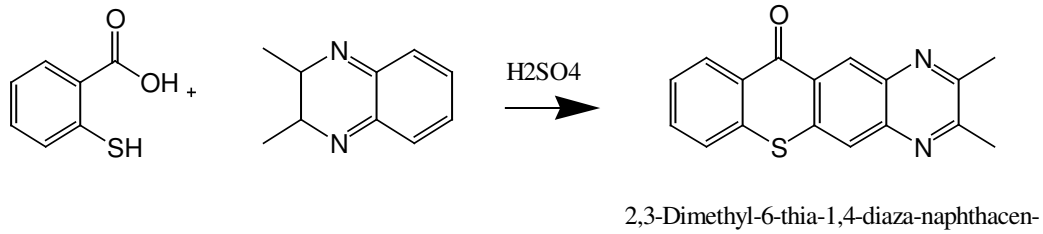


Şekil 3.3 TX-Q'nun infrared spektrumu

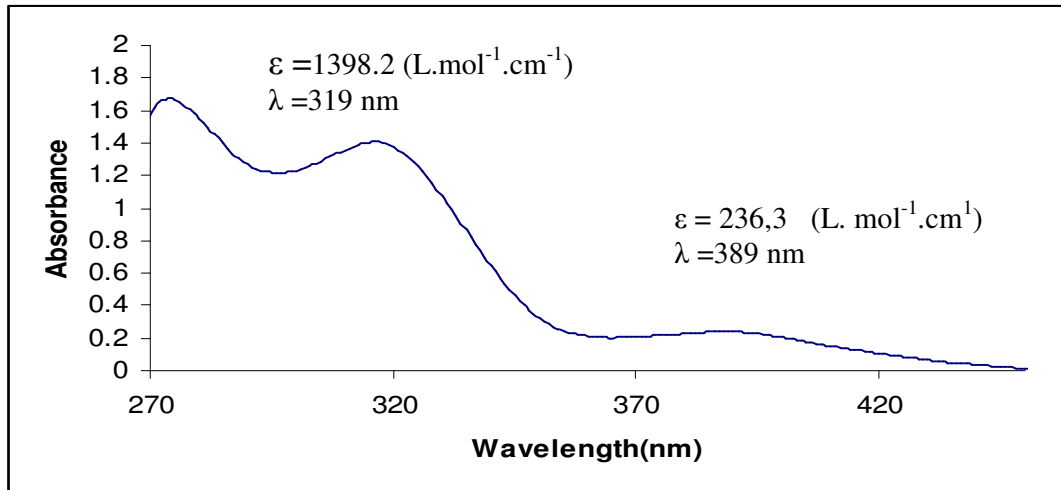


3.4 2,3-Dimethyl-6-thia-1,4-diaza-naphthacen-11-one'un sentezi

Tiyosalisilik asit (0,3 g, 0,0019 mol) bir reaksiyon balonu içerisine konulur. Üzerine konsantre sülfürik asit (10 ml) ayırma hunisinden yavaşça ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. 1,2-Dimetilkinoksalin (0,2716 g , $9,7 \cdot 10^{-4}$ mol) spatül yardımı ile karışıma yaklaşık 30 dakika içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır, 60-80 $^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat ısıtılır ve zamanla çözeltinin sarı renkten kırmızıya döndüğü gözlenir. Sonra bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı 15 katı hacmindeki kaynayan suya yavaşça karıştırarak dökülür ve 5 dakika daha karıştırılır. Solüsyon bir gece dinlendirilir ve filtre edilir. Sonuçta turuncu renkli tiyozanton quinoxaline (TX-DMQ) elde edilir. Elde edilen maddenin sentezi (Şekil 3.5), UV spektrumu (Şekil 3.6), IR spektrumu (Şekil 3.7), $^1\text{HNMR}$ spektrumu (Şekil 3.8) verildi.



Şekil 3.5 2,3-Dimethyl-6-thia-1,4-diaza-naphthacen-11-one'un sentezi



3.5 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

TX-Q VE TX-DMQ' nın DMF içerisinde farklı konsantrasyondaki çözeltileri, NMDEA varlığında ve yokluğunda, monomer olarak MMA kullanılarak hazırlandı. Örnekler pyrex tüpler içerisinde mor lambadan($\lambda = 350$ nm) oluşan bir fotoreaktör içerisinde 1 saat süre ile hava ve azot atmosferinde aydınlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler, metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelerden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları eşitlik (3.1) ve (3.2)'e göre hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.1 ve 4.2' de verilmektedir.

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

$$R_p = \frac{W \times 1000}{M \times V \times t} \quad (3.2)$$

W : Polimerin ağırlığı (g)

M : Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)

V : Çözelti hacmi (mL)

t : Polimerizasyon süresi (s)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tek bileşenli tiyozanton içeren yeni fotobaşlatıcılar TX-Q ve TX-DMQ sentezlendi ve karakterize edildi. Her iki fotobaşlatıcının monofonksiyonlu (MMA) ve çok fonksiyonlu akrilatların(TMPTA ve P3038) fotopolimerizasyonundaki fotobaşlatma etkinlikleri farklı yöntemlerle incelendi.

4.1 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Sonuçları

TX-Q VE TX-DMQ' nun metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonundaki etkinliğini incelemek amacıyla, amin varlığında ve yokluğunda çözücü olarak DMF kullanılarak gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.1 ve 4.2'de verildi

Çizelge 4.1 MMA' nın DMF içerisindeki TX-Q ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX-Q] (mol.l ⁻¹)	[NMDEA] (mol.l ⁻¹)	Dönüşüm %	R _p x10 ⁴ M _n (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	D	
2x10 ⁻⁴	–	7,9	0,98	21170	1,25
2x10 ⁻⁴	5x10 ⁻²	15,3	1,99	37050	1,74
1x10 ⁻⁴	–	7,3	0,95	25130	2,16
1x10 ⁻⁴	5x10 ⁻²	13,5	1,76	41120	1,68
1x10 ⁻³	–	9,9	1,29	53700	1,85
1x10 ⁻³	5x10 ⁻²	19,6	2,54	43130	1,51
1x10 ⁻²	–	20,4	2,64	20130	1,28
1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	23,1	2,99	25000	1,99

[MMA] : 4.68 mol.l⁻¹t_{aydınlatma} : 1 saat

Çizelge 4.2 MMA' nın DMF içerisindeki TX-DMQ ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX-DMQ] (mol.l ⁻¹)	[NMDEA] (mol.l ⁻¹)	Dönüşüm %	$R_p \times 10^4$ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	Mn	D
2×10^{-4}	–	3,6	0,47	25180	1,40
2×10^{-4}	5×10^{-2}	16,9	2,15	39630	1,61
1×10^{-4}	–	2,6	0,34	19850	1,41
1×10^{-4}	5×10^{-2}	15,9	2,06	20020	3,36
1×10^{-3}	–	4,0	0,53	26400	1,35
1×10^{-3}	5×10^{-2}	19,1	2,47	28920	1,56
1×10^{-2}	–	23,5	3,05	22000	1,48
1×10^{-2}	5×10^{-2}	25,4	3,30	26550	2,17

[MMA] : 4.68 mol.l⁻¹

$t_{\text{aydınlatma}}$: 1 saat

TX-Q ve TX-DMQ fotobaşlatıcıları tiyozanton ve kinoksalin gibi iki kromoforik grubu içermektedir. Her iki kromoforik bileşen tek başlarına kullanıldıklarında II.tip fotobaşlatıcı davranışı sergilemekte ve oksijenin söndürme etkisinden dolayı uyarıldıklarında hava atmosferinde başlatıcı etkinliği göstermemektedir.

TX-Q ve TX-DMQ MMA'nın fotobařlatılmıř polimerizasyonunda hava atmosferinde kullanıldıđında dūřuk bařlatıcı konsantrasyonlarında %7,5-10 civarlarında dōnūřim yūzdesi TX-Q için elde edilirken, TX-DMQ için bu deęer %4 civarındadır.

Fotobařlatıcı konsantrasyonu arttırıldıđında [1×10^{-2} M] MMA için dōnūřim yūzdesi TX-Q kullanıldıđında %20, TX-DMQ için %23.5 olarak bulunmuřtur.

Oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacıyla formūlasyonlara bir tersiyer alkil amin olan NMDEA ilave edilerek aynı deneyler tekrarlanmıřtır. Dūřuk fotobařlatıcı konsantrasyonlarında oksijenin olumsuz etkisi saptanmıřtır (izelge 4.1 ve 4.2).

Çizelge 4.3 ve 4.4'de tek bileřenli bařlatıcıların her iki kromofor grubu formūlasyonlarda ayrı ayrı kullanıldıđındaki fotobařlatma etkinlikleri verilmiřtir. Formūlasyonlarda ōzūcū olarak DMF ve yardımcı bařlatıcı olarak N-metildietanol amin kullanıldı.

Çizelge 4.3 MMA'nın DMF içinde TX ve Q ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX] (mol.L ⁻¹)	[Kinoksalin] (mol.L ⁻¹)	[NMDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %	<i>R_p</i> 10 ⁴ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻³	–	0,12	0,01
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻³	5x10 ⁻²	8,88	1,15
1x10 ⁻³	1x10 ⁻²	–	0,64	0,08
1x10 ⁻³	1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	2,79	0,36
2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	–	0,17	0,02
2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	4,12	0,53
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	–	0,12	0,01
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	4,48	0,58

[MMA] : 4.68 mol.L⁻¹

*t*_{aydınlatma} : 1 saat.

Çizelge 4.4 MMA'nın DMF içinde TX ve DMQ ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX] (mol.L ⁻¹)	[2,3-Dimetilkinoksalin] (mol.L ⁻¹)	[NMDEA] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm %	<i>R_p</i> x10 ⁴ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻³	–	0,48	0,06
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻³	5x10 ⁻²	7,26	0,94
1x10 ⁻³	1x10 ⁻²	–	0,19	0,02
1x10 ⁻³	1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	3,05	0,40
2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	–	0,36	0,05
2x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	3,96	0,51
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	–	0,14	0,02
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	4,25	0,55

[MMA] : 4.68 mol.L⁻¹

*t*_{aydınlatma} : 1 saat

Çizelge 4.3 ve 4.4'deki sonuçlara bakıldığında TX ve Q, TX ve DMQ ayrı ayrı kullanıldığında NMDEA varlığında bile metilmetakrilatın dönüşüm yüzdesi tek bileşenli başlatıcılarıyla kıyaslanamayacak kadar düşük kalmaktadır.

Formülasyonlara ilave edilen tersiyer aminin polimerizasyondaki etkinliğini saptamak amacıyla formülasyonlar azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 MMA'nın azot atmosferinde TX-Q ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX-Q]	Dönüşüm	$R_p \times 10^4$
2×10^{-4}	5,44	0,7
1×10^{-3}	10,08	1,31
1×10^{-2}	12,04	1,56

[MMA] : 4.68 mol.L⁻¹

$t_{\text{aydınlatma}}$: 1 saat.

Çizelge 4.6 MMA'nın azot atmosferinde TX-DMQ ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX-DMQ]	Dönüşüm	$R_p \times 10^4$
2×10^{-4}	3,5	0,45
1×10^{-3}	9,06	1,17
1×10^{-2}	12,02	1,56

[MMA] : 4.68 mol.L⁻¹

$t_{\text{aydınlatma}}$: 1 saat.

TX-Q ve TX-DMQ'nun MMA'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonunda amin beraberinde ve yokluğunda gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında, başlatıcıların havanın oksijeninden nasıl etkilendiği çizelge 4.1 ve 4.2'de görülmektedir. Polimerizasyon reaksiyonlarında formülasyonlara tersiyer bir amin olan N-metildietanol aminin ilavesi düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında dönüşüm yüzdesini %50 oranında arttırmıştır. Bu etkinin oksijenin amin tarafından söndürülmesi veya oluşan α -aminoalkil radikalinin polimerizasyondaki başlatıcı olarak görev alma davranışından mı kaynaklandığı aynı deneylerin azot atmosferinde gerçekleştirilmesiyle açıklanmaya çalışıldı. Çizelge 4.5'e bakıldığında, TX-Q azot atmosferinde, oksijenin bulunduğu ortamdaki daha zayıf başlatıcı davranışı göstermektedir. Kinoksalinler oksijenli ortamda rejenere olan başlatıcılar olarak bilinmektedir. Bu deney sonucunda kinoksalinin polimerizasyon esnasında proton abstraksiyonu ile indirgenmesi ve indirgenen kinoksalinin oksijen ile rejenere olduğu (2.67) ve polimerizasyonun hızına pozitif etkide bulunduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.6'de TX-DMQ'nun yüksek konsantrasyonlarında benzer etki görülmektedir.

4.2 Foto-DSC sonuçları

Trimetilolpropantriakrilat(TMPTA) ve P3038(%75 EA + %25 TPGDA) polimerizasyonunun TA-DSC Q100 cihazı ile yürütülmüştür. Işık yoğunluğu 60 mW/cm^2 olarak belirlenmiştir. İzotermal olarak ışık akışı zamana karşı herbir formülasyon için kaydedilmiştir. Polimerizasyonda açığa çıkan reaksiyon ısı, sistemde reaksiyona giren vinil gruplarının sayısı ile de direkt olarak orantılıdır. Ekzotermik pikin altındaki alanın integrasyonu vinil gruplarının dönüşümüdür, veya

$$c = \Delta H_t / \Delta H_0^{\text{teo}} \quad (4.1)$$

ΔH_t = t zamanda açığa çıkan reaksiyon ısı

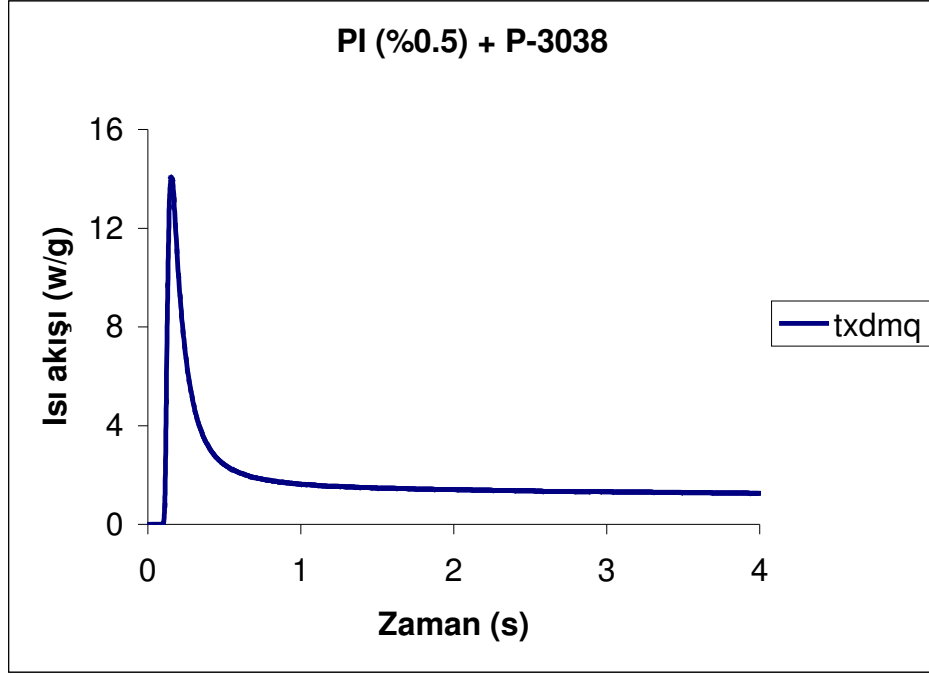
$$\Delta H_0^{\text{teo}} = \text{Teorik ısı}$$

(4.1)'e göre $\Delta H_0^{\text{teo}} = 86 \text{ kJ/mol}$ akrilik çifte bağ ısıdır.

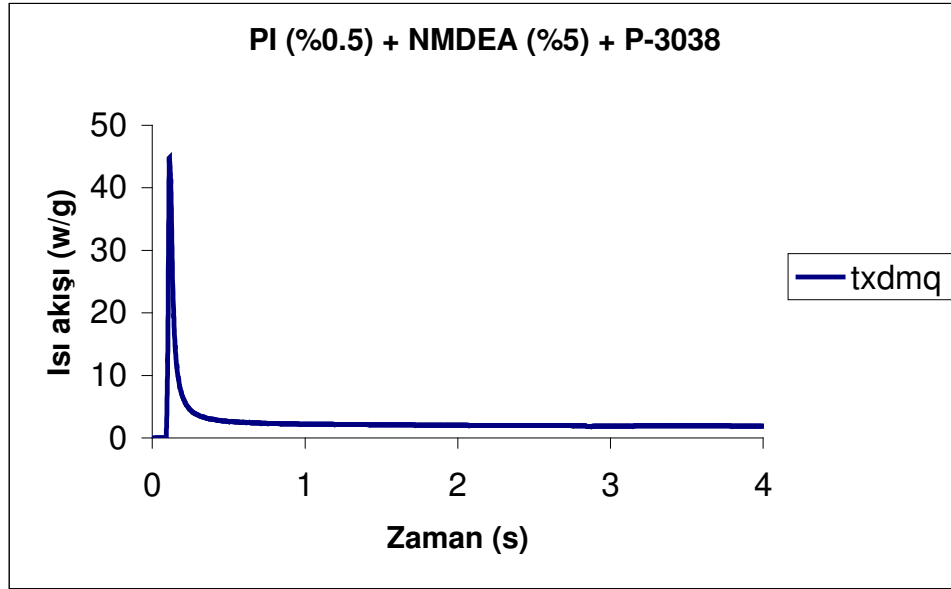
Polimerizasyon hızı ise ısı akışıyla direkt olarak ilişkilidir ve eşitlik (4.2) ile verilir.

$$R_p = dc/dt = (dH/dt) / \Delta H_0^{\text{teo}} \quad (4.2)$$

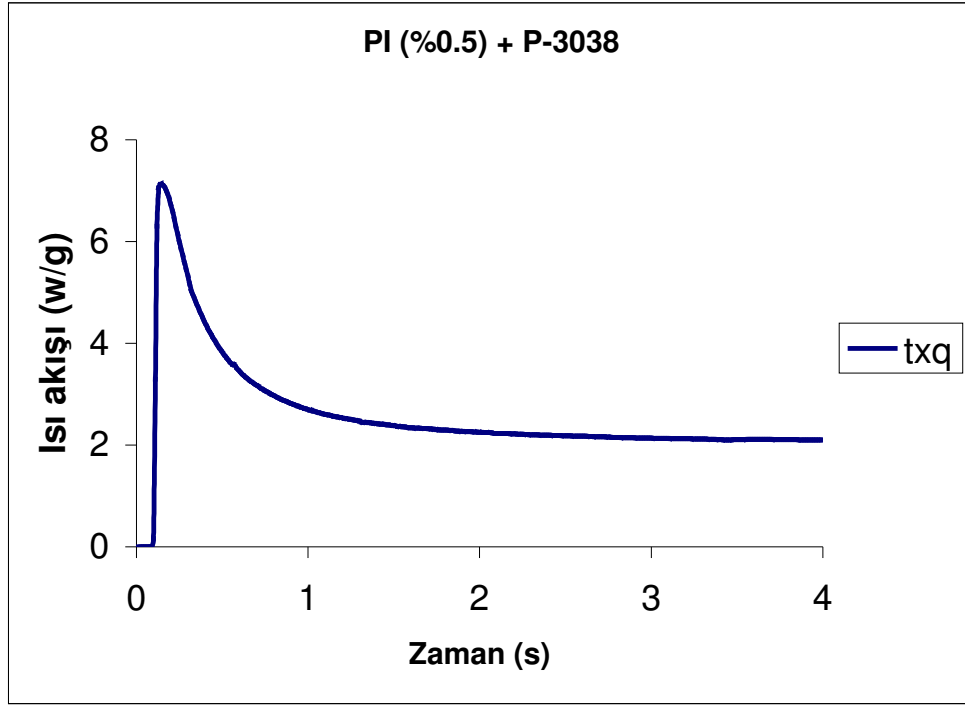
Formülasyonlardan Foto-DSC ile elde edilen veriler Şekil 4.1-4.10' a kadar verilmiştir.



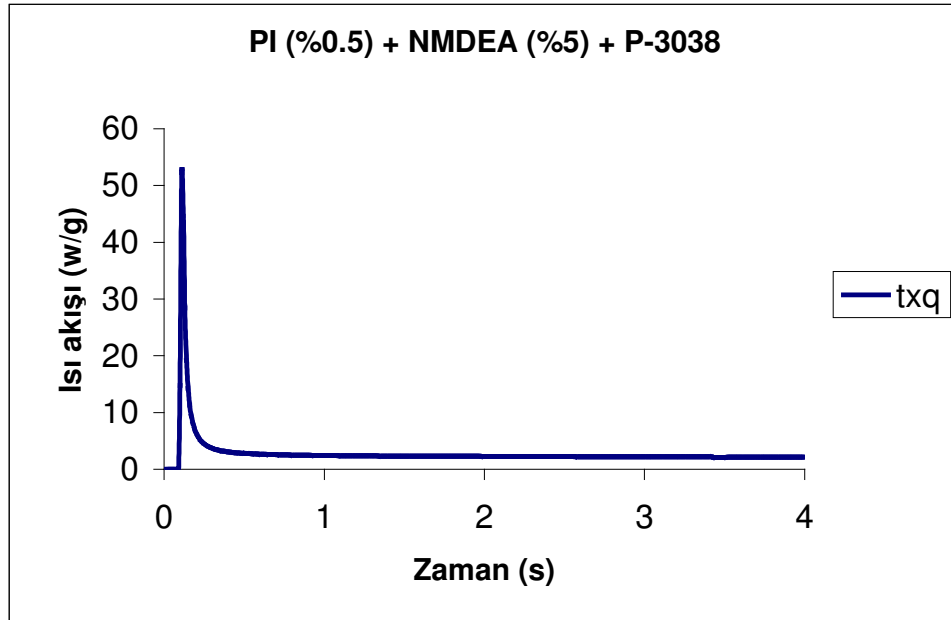
Şekil 4.1 TX-DMQ'nun (%0.5) P3038 (EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı



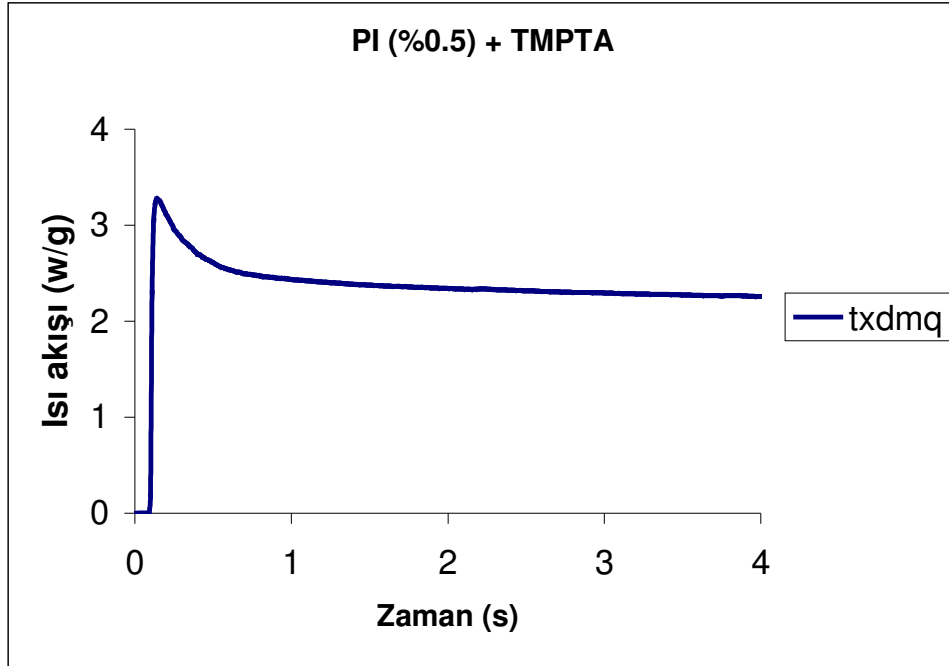
Şekil 4.2 TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında P3038 (EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı



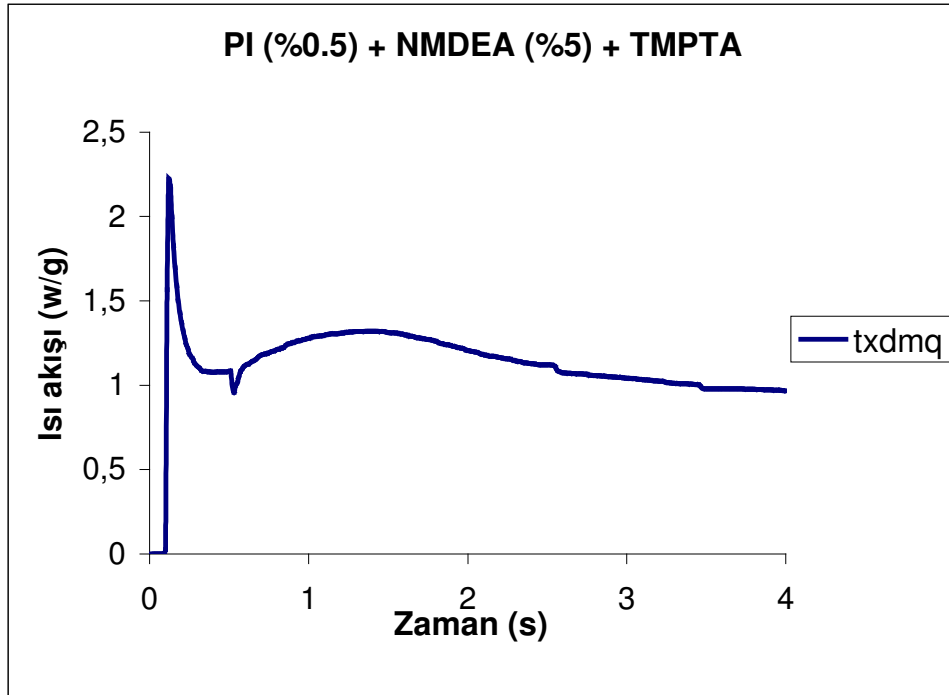
Şekil 4.3 TX-Q'nun (%0.5) P3038 (EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı



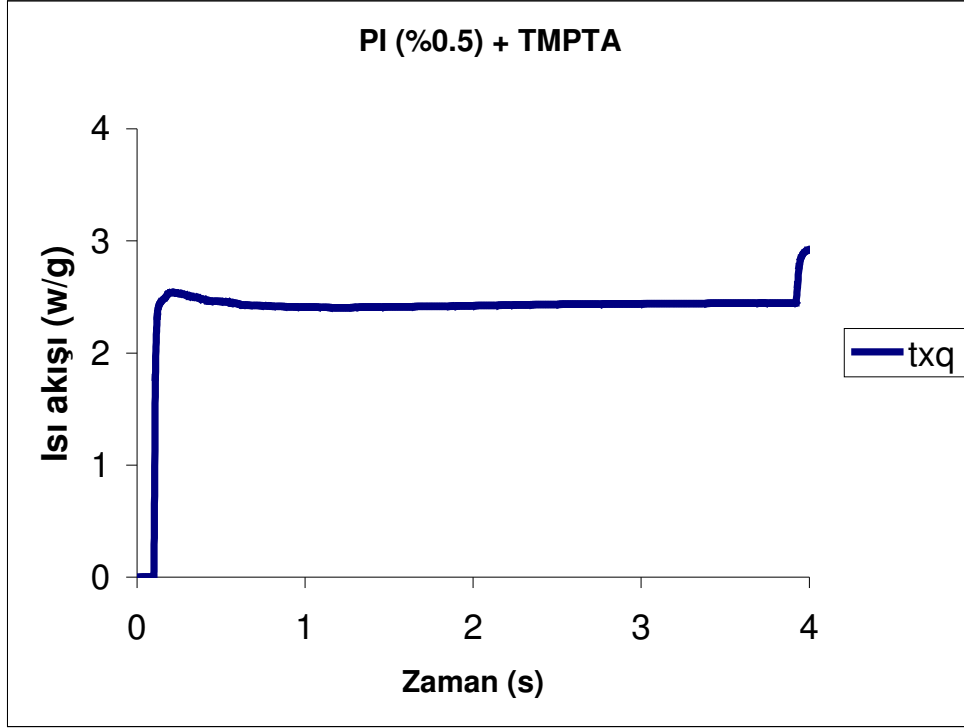
Şekil 4.4 TX-Q'nun (%0.5) amin varlığında P3038 (EA + TPGDA) içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı



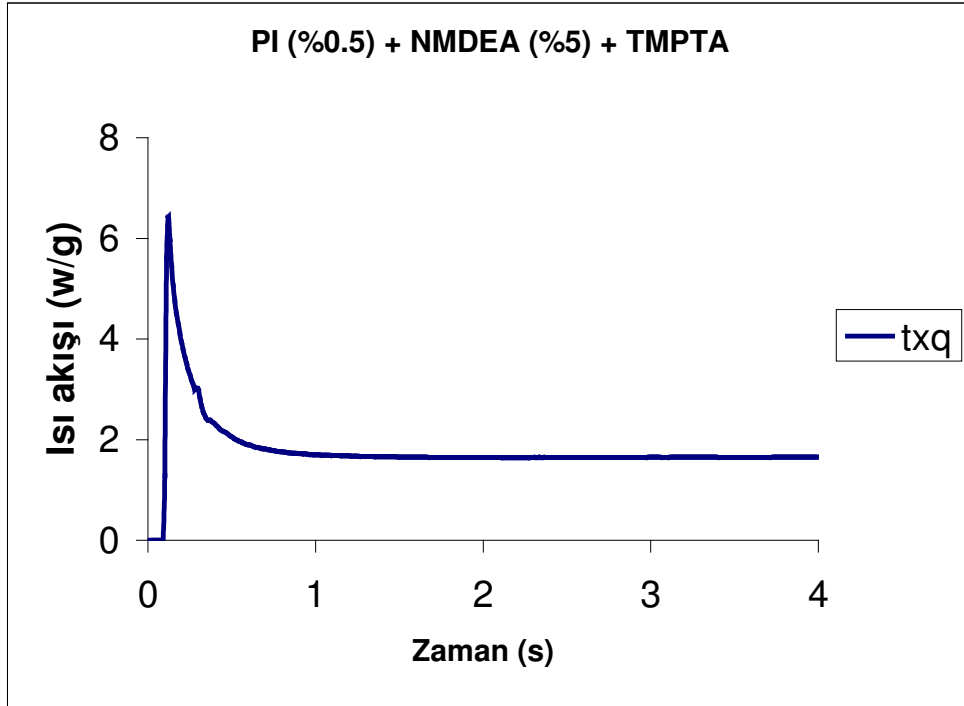
Şekil 4.5 TX-DMQ'nun(%0.5) TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı



Şekil 4.6 TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı



Şekil 4.7 TX-Q'nun(%0.5) TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı

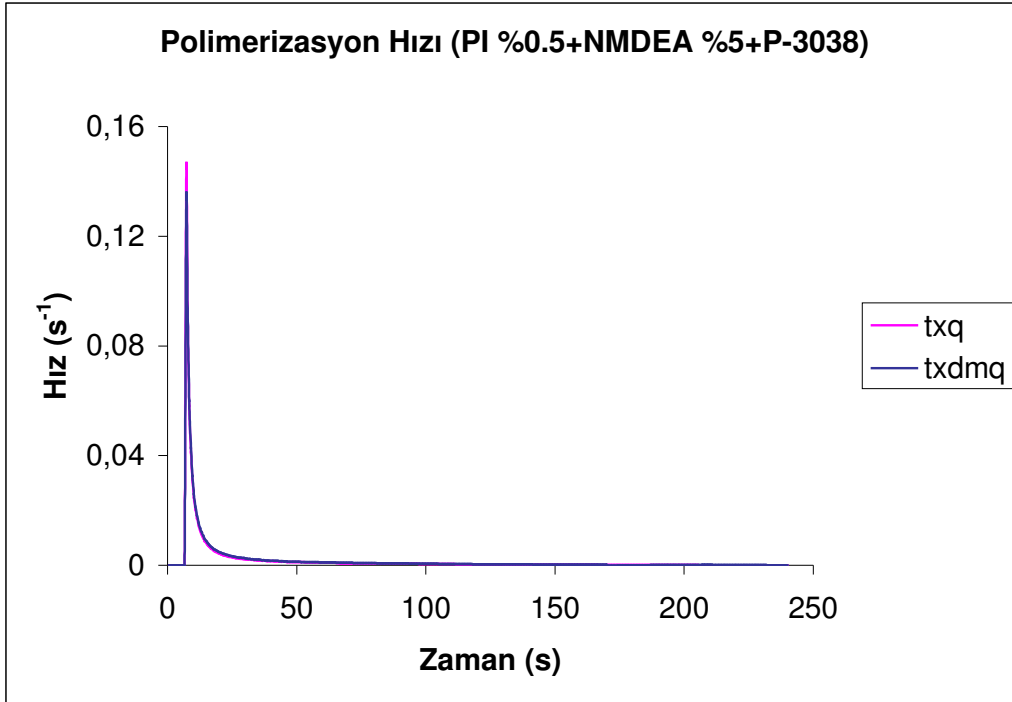


Şekil 4.8 TX-Q'nun(%0.5) amin varlığında TMPTA içinde Foto-DSC'den elde edilen ısı akışı

Foto-DSC ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ısı akışı değerleri çizelge 4.7'de verilmiştir.

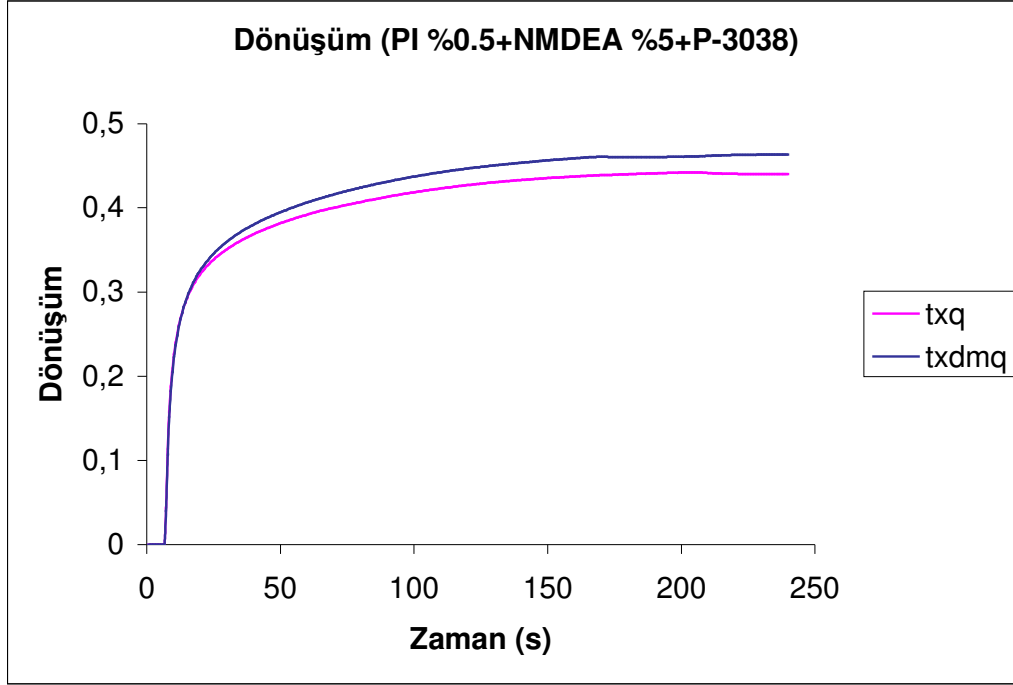
Çizelge 4.7 Foto-DSC'den elde edilen polimerizasyon entalpi değerleri

PI	Amin	P-3038 ΔH (J/g)	TMPTA ΔH (J/g)
TX-Q	-	124,5	-
TX-Q	+	199,8	48,39
TX-DMQ	-	137,7	23,56
TX-DMQ	+	156	50,85

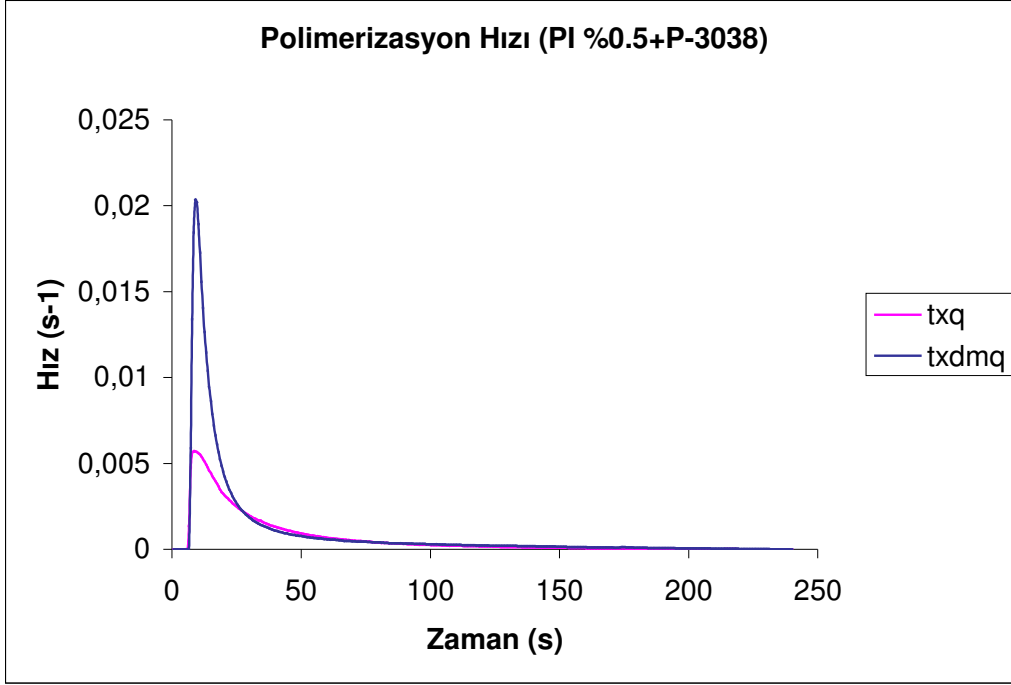


Şekil 4.9 TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında P3038 (EA + TPGDA) ile polimerizasyon hızı

Foto-DSC'den elde edilen sonuçlara göre, P3038 formülasyonunda amin varlığında TX-DMQ beraberinde ilk 50 sn'de dönüşüm yüzdesi 40'a yakın iken , TX-Q beraberinde polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi 35-37 civarında gerçekleşmiştir(Şekil 4.10).

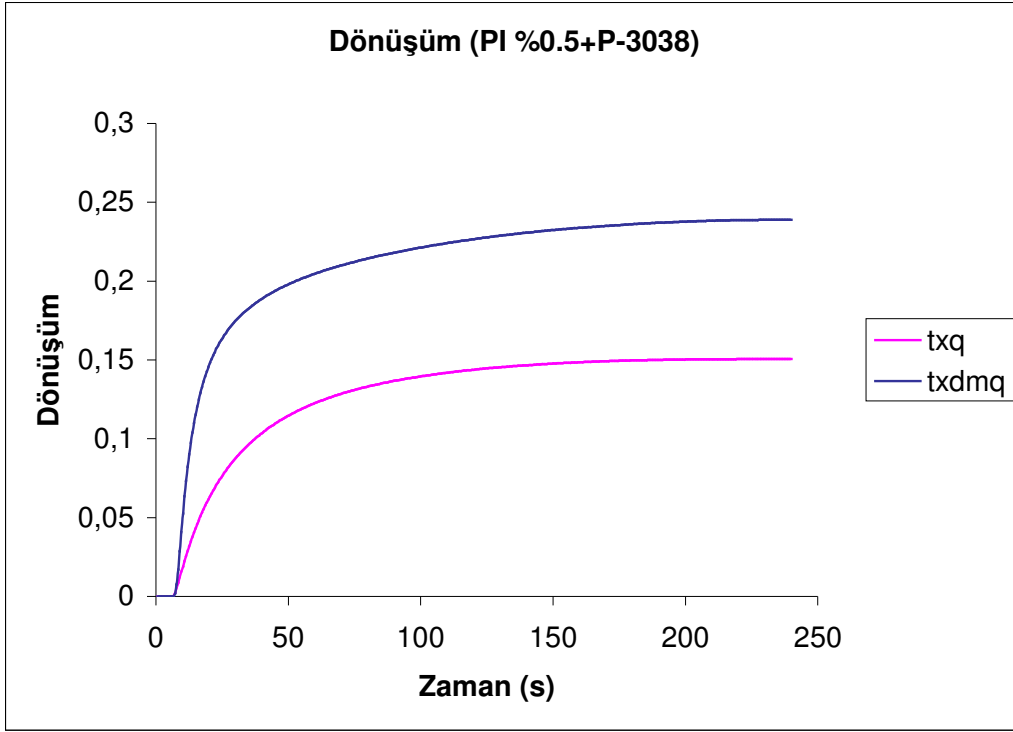


Şekil 4.10 TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında P3038 (EA + TPGDA) ile dönüşümü



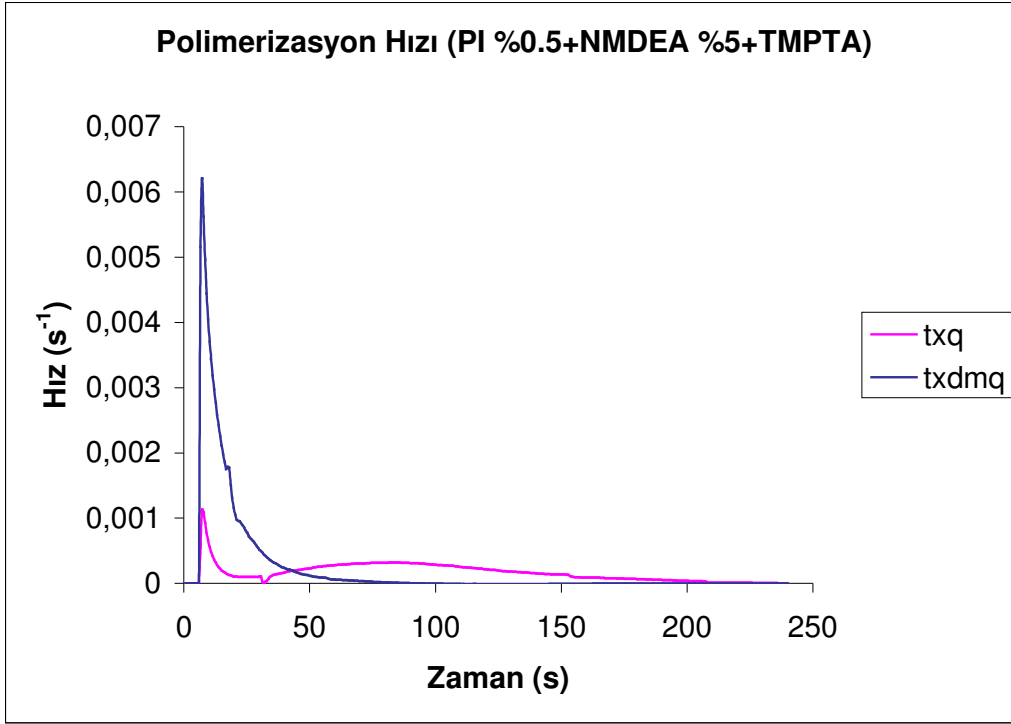
Şekil 4.11 TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) P3038 (EA + TPGDA) ile polimerizasyon hızı

Formülasyondan amin çıkarıldığında dönüşüm yüzdeleri hemen hemen yarıya düşmektedir; TX-DMQ için 20 iken TX-Q için 12 olmuştur.(Şekil 4.11-4.12)



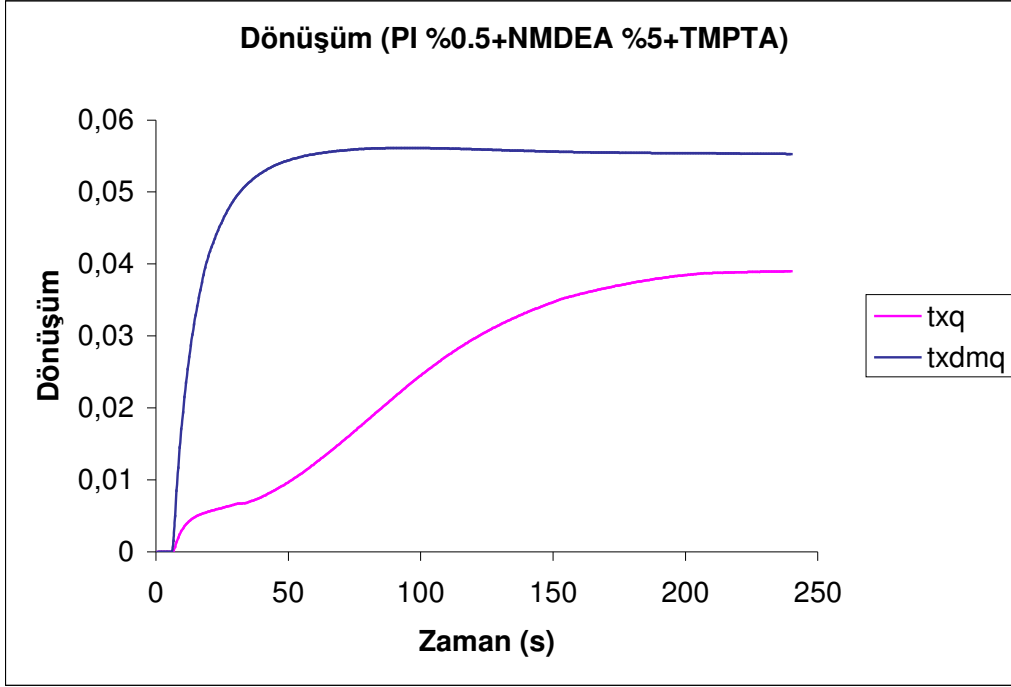
Şekil 4.12 TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) P3038 ile dönüşümü

Polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı etkisinden başka formülasyonda kullanılan akrilatların polimerizasyon hızına etkisi de incelendi. Epoksi akrilat ve TPGDA'ya alternatif olarak Trimetilpropandiakrilat kullanılarak iki başlatıcı beraberinde amin varlığında ve yokluğunda formülasyonlar hazırlandı ve Foto-DSC ile polimerizasyon ısısı, polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzde değerleri saptandı (Şekil 4.13-4.16).



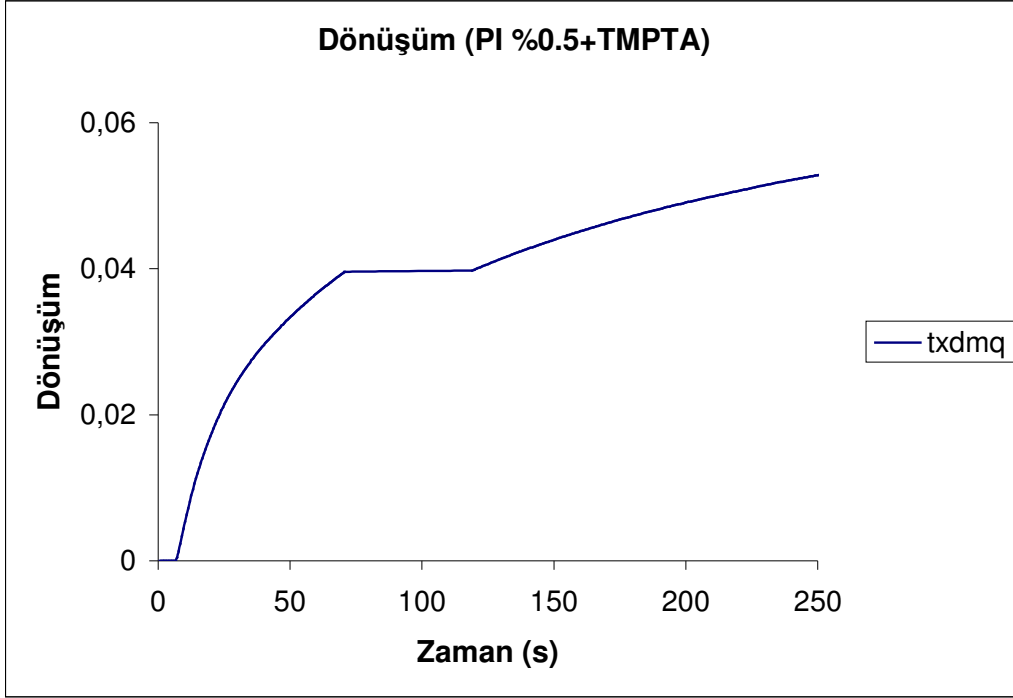
Şekil 4.13 TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında TMPTA ile polimerizasyon hızı

TX-DMQ+NMDEA , TMPTA ile birlikte ilk 50 sn'de dönüşüm yüzdesi 5,5 , TX-Q beraberinde 0,8 olarak saptanmıştır (Şekil 4.14).

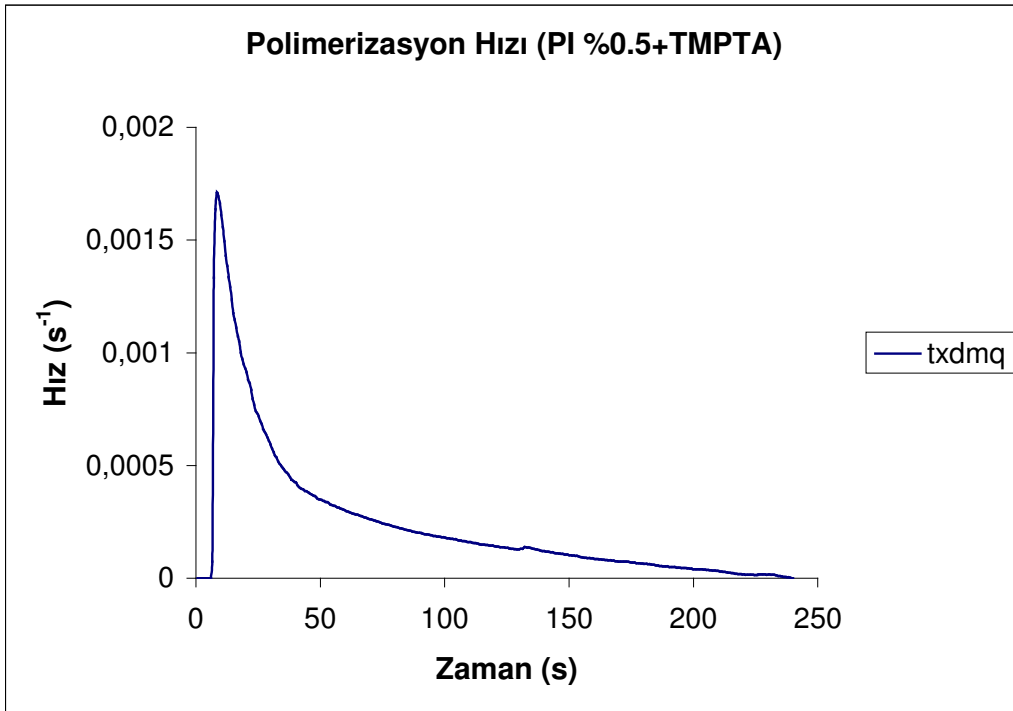


Şekil 4.14 TX-Q (%0.5) ve TX-DMQ'nun (%0.5) amin varlığında TMPTA ile dönüşümü

Formülasyondan amin çıkarıldığında 50 sn sonunda TX-DMQ beraberinde TMPTA için dönüşüm yüzdesi 3,5-4 civarında iken TX-Q beraberinde TMPTA'nin polimerizasyonu gerçekleşmemiştir (Şekil 4.15-4.16).



Şekil 4.15 TX-DMQ'nun(%0.5) TMPTA ile dönüşümü

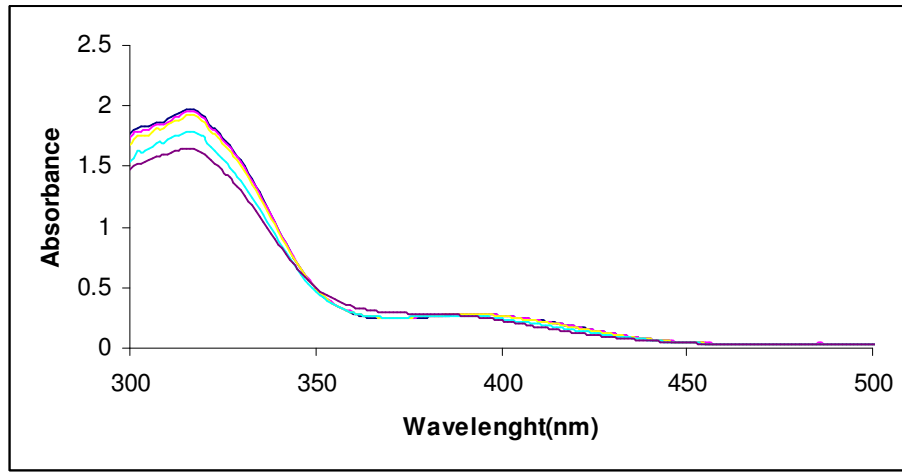


Şekil 4.16 TX-DMQ'nun (%0.5) TMPTA ile polimerizasyon hızı

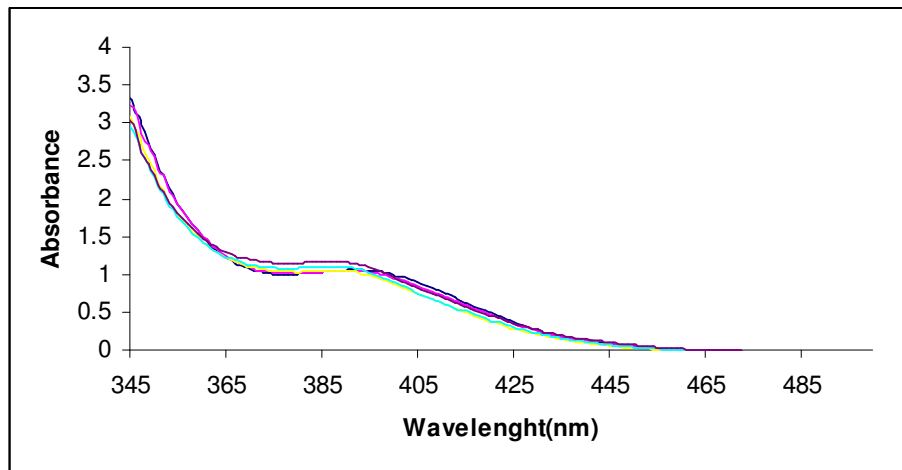
EA+TPGDA'ya göre TMPTA kullanıldığında elde edilen düşük dönüşüm yüzdeleri bir triakrilat olan TMPTA'nin polimerizasyon sırasında hızlı viskozite artışı ve vitrifikasyonu nedeniyle elde edildiği düşünülmektedir.

4.3 Fotobeyazlaşma

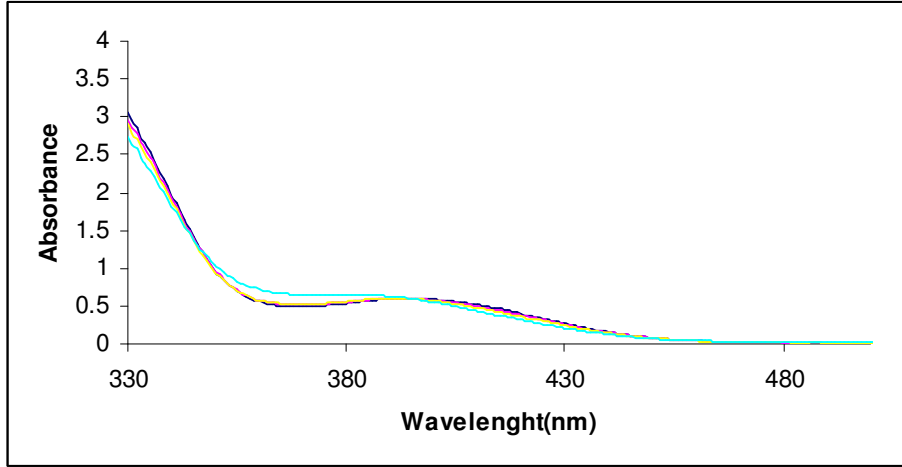
1×10^{-3} M konsantrasyonunda, DMF içerisinde hazırlanan TX-Q ve TX-DMQ çözeltileri, orta basınçlı civa lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak çözeltilerinin fotobeyazlaşmaları incelenmiştir (Şekil 4.17 - 4.20).



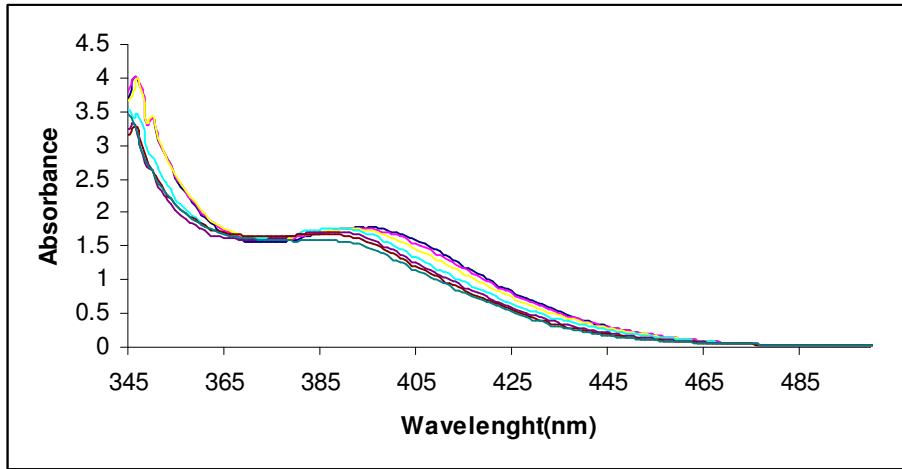
Şekil 4.17 TX-Q'nun $[1 \times 10^{-3}$ M] NMDEA $[5 \times 10^{-2}$ M] varlığında DMF içinde absorpsiyon spektrumu ($t= 480$ s)



Şekil 4.18 TX-Q'nun $[1 \times 10^{-3}$ M] DMF içinde absorpsiyon spektrumu ($t= 3000$ s)



Şekil 4.19 TX-DMQ'nun $[1 \times 10^{-3} \text{ M}]$ NMDEA $[5 \times 10^{-2} \text{ M}]$ varlığında DMF içinde absorpsiyon spektrumu ($t= 720\text{s}$)



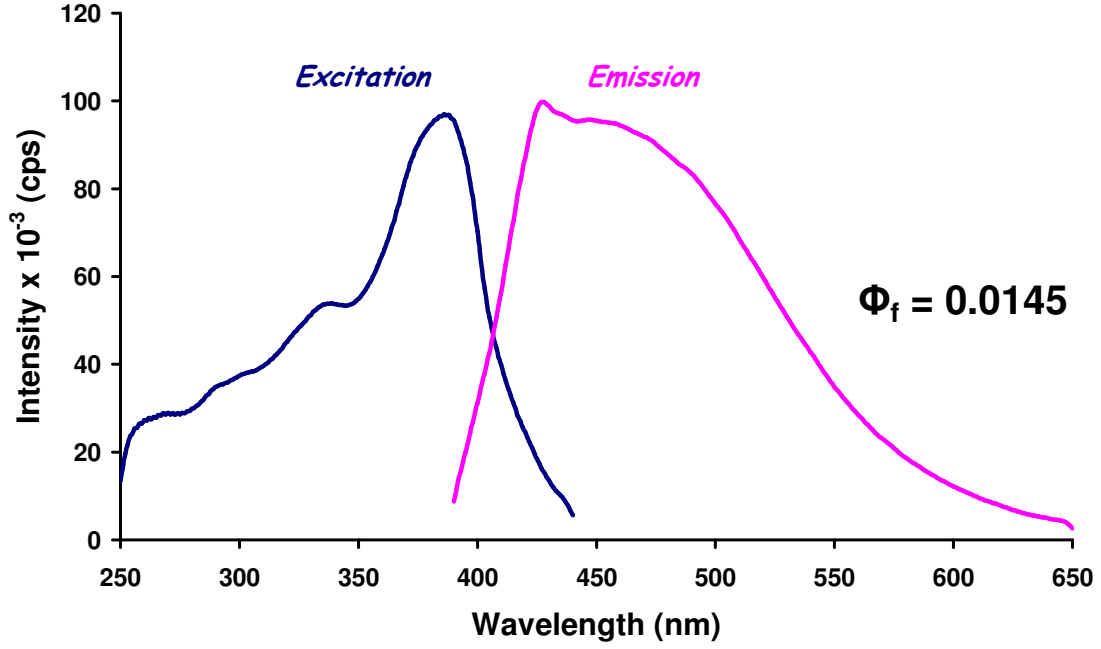
Şekil 4.20 TX-DMQ'nun $[1 \times 10^{-3} \text{ M}]$ DMF içinde absorpsiyon spektrumu ($t= 4800 \text{ s}$)

Amin varlığı ve yokluğunda gerçekleştirilen fotobeyazlaşma reaksiyonlarında fotobaşlatıcıların etkin olarak reaksiyona girmediği görülmüştür.

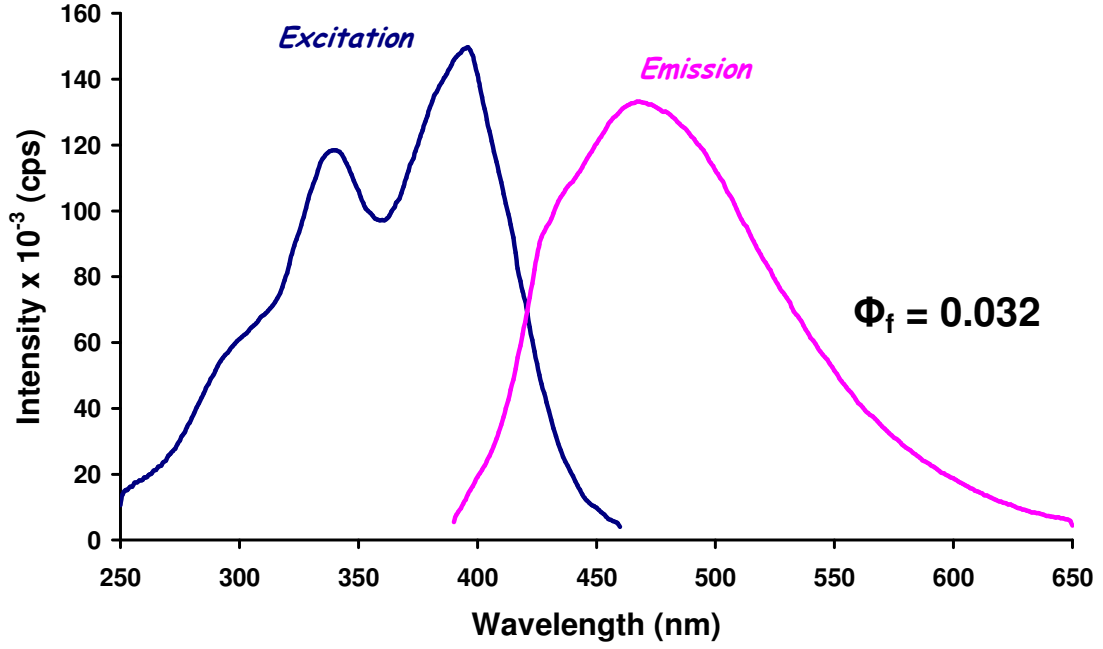
4.4 Floresans Spektrum Ölçümleri

Floresans spektrum ölçümleri için, TX-DMQ ve TX-Q'nun etanol içerisindeki çözeltileri sırasıyla $6,35 \times 10^{-4}$ ve $2,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Ölçümler Jobin Yvon spektrofotometresinde, $1 \times 1 \text{ cm}$ suprasil kuvartz hücrelerde, uyarma dalga boyu 380 nm seçilerek alınmıştır. Uyarıldıkları dalga boyunda UV absorbansları $\sim 0,15$ tir. Standart olarak

9,10-Difenil antrasen kullanılmıştır. 9,10-Difenil antrasenin etanol içerisinde Φ_f değeri 0.95'tir ,bu değer referans olarak alınmıştır (Şekil 4.21-4.22).



Şekil 4.21 TX-DMQ'nun [$6,35 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$] etanolde floresans uyarılma ve emisyon spektrumu ($\lambda_{\text{excitation}}=380 \text{ nm}$)



Şekil 4.22 TX-Q'nun [$2,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$] etanolde floresans uyarılma ve emisyon spektrumu ($\lambda_{\text{excitation}}=380 \text{ nm}$)

Her iki başlatıcı için elde edilen floresans kuvantum verimleri TX-DMQ ve TX-Q için sırasıyla 0,0145 ve 0,032 bulunmuştur. Floresans kuvantum veriminin TX-DMQ için 0,0145 bulunması bu başlatıcının tüm polimerizasyon reaksiyonlarında TX-Q'ya göre daha iyi başlatıcı etkinliğine sahip olduğuna yönelik açıklama getirmektedir (Şekil 4.21-4.22).

5. SONUÇ ve ÖNERİ

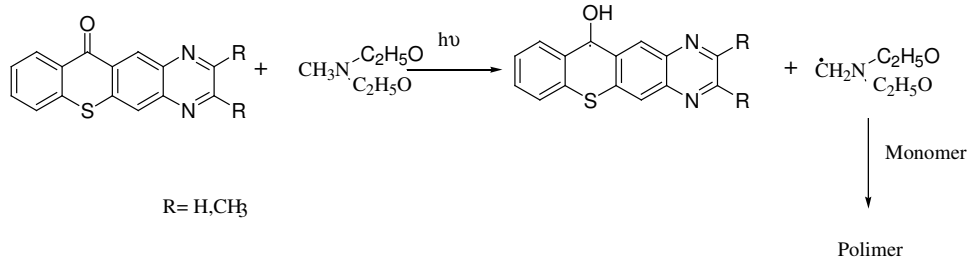
II.Tip başlatıcı davranışına sahip olan tiyozanton ve kinoksalinler bir ışık kaynağı tarafından uyarıldıklarında havanın oksijeni bu moleküllerin uyarılmış hallerini deaktifte ederek söndürür, bu nedenle bu bileşiklerle gerçekleştirilen fotopolimerizasyon reaksiyonları ya azot altında ya da bir yardımcı başlatıcı beraberinde gerçekleştirilir.

Bu çalışmada sentezlenen ve tek bileşenli fotobaşlatıcılar sınıfına giren TX-Q ve TX-DMQ çizelge 4.1 ve 4.2'den de görüleceği gibi hava atmosferinde özellikle yüksek konsantrasyonlarda etkin fotobaşlatıcı davranışı göstermektedir ve TX-Q konsantrasyonu 1×10^{-2} M olduğu değerinde MMA'ın dönüşüm yüzdesi 23'e ulaşmaktadır, TX-DMQ'nun ise konsantrasyonu 1×10^{-2} M olduğu değerinde MMA'ın dönüşüm yüzdesi 25 civarındadır.

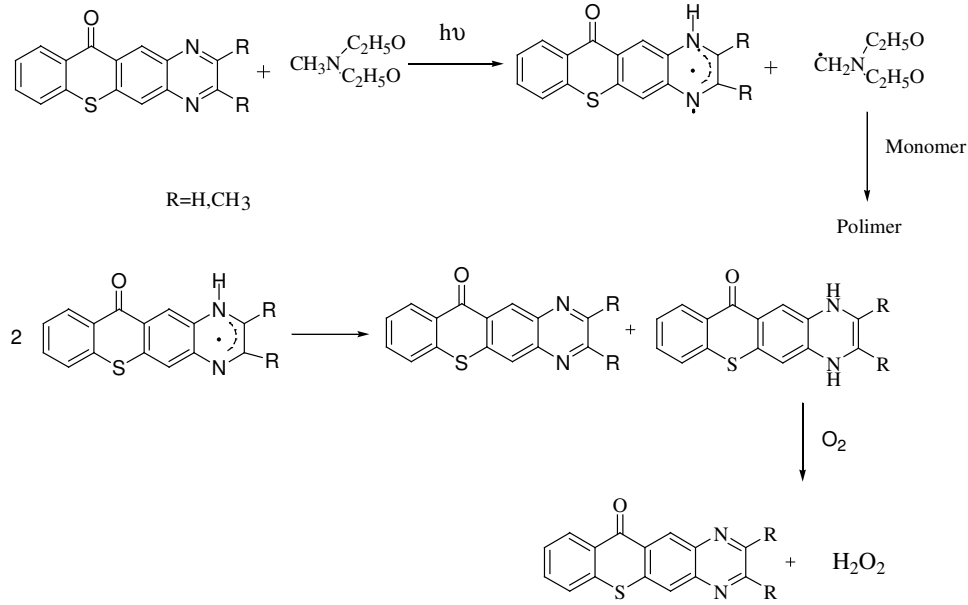
Polimerizasyon reaksiyonlarının DMF içinde yürütülmesi nedeniyle ve çözücünden bir proton abstrakte edilmesi polimerizasyonun amin ilavesi olmaksızın başlamasının bir nedeni olabilir. Amin yokluğunda MMA'ın polimerizasyonun başlamasının ikinci nedeni Braun tarafından 1990 yılında yayınlanmıştır. Braun, uyarılmış kinoksalinin MMA'ın allilik pozisyonundan bir proton abstrakte ederek polimerizasyonu başlattığını öne sürmüştür.

TX-Q ve TX-DMQ beraberinde başlatılan monofonksiyonel (MMA) ve çok fonksiyonlu akrilatların (EA+TPGDA ve TMPTA) polimerizasyonda başlatıcı görevi gördüğü saptanmıştır (Şekil 4.1-4.16) (Çizelge 4.1-4.2).

TX-Q ve TX-DMQ'nun tersiyer bir amin olan N-metildietanol amin beraberindeki MMA'ın başlatılmış polimerizasyon mekanizmasının aşağıda Şekil 5.1 ve 5.2'de verilen her iki yol ile yürüdüğü düşünülmektedir. Mekanizmanın aydınlatılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 5.1 Reaksiyon Mekanizması I.yol



Şekil 5.2 Reaksiyon Mekanizması II.yol

Bu çalışmada yeni fotobaşlatıcı olarak sentezlenen TX-Q ve TX-DMQ'nun tek bileşenli fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu saptanmıştır. Fotobaşlatıcıların varsayılan fotobaşlatma mekanizmasının ileri teknikler kullanılarak incelenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169.
- Aydın, M., Arsu, N., *Die Angew.*, (1999), *Macromol.Chem.* 270, 1-4.
- Aydın, M., Arsu, N., *Progress in Organic.Coatings.*, (2006), *Macromol.Chem.* 338-342.
- Aydın, M., Arsu, N., Die, A., (1999), *Macromol.Chem.* 266, 70.
- Aydın, M., Arsu, N., Yagci, Y., Jockush, S., Turro, N.J., (2005), *Macromolecules* 38, 4133-4138.
- Bamford, C.H. and Norrish, R. G. W. (1935). *J. Chem .Soc.* 1504
- Bamford, C.H. and Norrish, R. G. W. (1938a). *J. Chem .Soc.* 1521
- Bamford, C.H. and Norrish, R. G. W. (1938b). *J. Chem .Soc.* 1544
- Braun, D., *Die Angew.*, (1990), *Macromol.Chem.* 17-43
- Cokbaglan, L, Arsu, N., Yagci, Y., Jockush, S., Turro, N.J., (2003), *Macromolecules* 36, 2649-2653.
- Cowan, D.O., Drisko, R.L., (1976), “ *Elements of Organic Photochemistry*” Plenum Press, NewYork and London.
- Cundall, R.B., Gilbert, A., (1970), “ *Photochemistry*”, Pitman Pres, Great Britain.
- Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing ", SITA Technology Ltd., London.
- Dietliker, K., (1991), “Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints”, Vol.3 “ *Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization* ”, Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Fouassier, J.P., (1995), “*Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications*”, Henser Publishers.
- Guillet, J., (1985), “*Polymer Photophysics and Photochemistry*”, Cambridge University Press, Cambridge.
- Hagemen, H.S., (1989), “*Photopolymerization and Photoimaging Science and Tecnology*” Allen, N.S.(Ed.) Elsevier Applied Science; London.
- Jockush, S., Turro, N.J., (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11773-11777.
- Lu, Q., Liu, M., (2001), *J.Photochem&Photobiol A: Chem*, 144, 159-165.
- Odian, G., (1981), “ *Principles of Polymerization* ”, Wiley-Interscience Pres.
- Papas, S.P., (1978), “*UV Curing Science and Technology*”, Vol I, Technology Marketing Corporation, Standford; C.A.
- Rabek, J.F., (1996), “*Photodegradation of Polymers*”, Springer, Berlin and NewYork.
- Roffey, G.G., (1982), “*Photopolymerization of Surface Coatings*”, Wiley-Interscience.
- Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Solomon, D., Moad, G., (1995), *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science.
- Wayne, R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.
- Yagci, Y, Mishra, M.K., (1998), “*Handbook of Radical Vinyl Polymerization*”, Marcel

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 11.09.1982

Doğum yeri İstanbul

Lise 1998-2001 Özel Saint Joseph Fransız Lisesi

Lisans 2001-2005 Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi.
Kimya Bölümü