

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENZOİN TÜREVİ FOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ORKUN TUĞAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2011

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENZOİN TÜREVİ FOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ORKUN TUĞAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2011

ÖNSÖZ

Üniversite hayatım boyunca bilgi ve birikimi ile bana yol gösteren, desteğini hiç esirgemeyen sayın hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Nergis ARSU' ya,

Lisansüstü eğitimim boyunca her zaman yanımda olan ve bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Gökhan TEMEL, Ar. Gör. Dr. Demet KARACA BALTA ve Ar. Gör. Feyza KARASU KILIÇ' a,

Deneysel çalışmalarımda büyük katkısı bulunan ve lisansüstü eğitimim boyunca bana her zaman destek olan değerli arkadaşım Duygu SEVİNÇ ESEN' e,

Çalışmalarımdaki desteklerinden dolayı Yrd. Doç Dr. Meral AYDIN, Ar. Gör. Dr. Sevnur DOĞRUYOL ve Zekeriya DOĞRUYOL' a,

Gerek lisans gerekse lisansüstü eğitimim boyunca, beni hiç yalnız bırakmayan ve bu yıllar boyunca pek çok anı paylaştığımız Çağdaş BÜYÜKPINAR, Canan ŞEKERCİ VE tüm diğer arkadaşlarıma,

Özellikle hayatım boyunca aldığım her kararda yanımda olan ve beni destekleyen beni ben yapan CANIM AİLEME,

Gerek bu çalışma için gerekse hayatımın diğer tüm anları için desteklerinden ve katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs, 2011

Orkun TUĞAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
TEORİK BÖLÜM	3
2.1 Işık	3
2.2 Elektromanyetik Spektrum	4
2.3 Işık Absorpsiyonu	5
2.4 Işığın Madde ile Etkileşimi	5
2.5 Beer – Lambert Kanunu	6
2.6 Elektronik Geçişler	9
2.7 Uyarılmış Elektronik Haller	10
2.8 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitalerinin Yapısı	10
2.8.1 Sigma Orbitaleri	11
2.8.2 π Orbitaleri.....	11
2.8.3 Bağ Yapmayan Orbitaler	12
2.9 Elektronik Haller Arasında Işımalı ve Işımasız Geçişler	13
2.9.1 İç Dönüşüm	15
2.9.2 Floresans.....	16
2.9.3 Sistemler Arası Geçiş (ISC)	18

2.9.4	Fosforesansa Karşı Işımasız Uyarılmış Halden Kurtulma	19
2.9.5	Moleküler Yapının Floresans Üzerine Etkisi	19
2.10	Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi.....	21
2.10.1	Monomer ile Sönümlenme.....	21
2.10.2	Amin ile Sönümlenme.....	22
2.11	Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları.....	23
2.11.1	Unimoleküler Reaksiyonlar.....	23
2.11.1.1	Direkt Bölünme	23
2.11.1.2	Karbonil Grubunun Norrish Reaksiyonları	24
2.11.2	Bimoleküler Reaksiyonlar	25
2.12	Fotobaşlatıcı Sistemleri.....	27
2.12.1	Unimoleküler Fotobaşlatıcılar (Tip I).....	27
2.12.1.1	Benzoin ve Türevleri.....	28
2.12.1.2	Benzoinmetileter ve Türevleri.....	30
2.13	Bimoleküler Fotobaşlatıcı Sistemleri	30
2.13.1	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	31
2.14	Fotobaşlatıcı Seçimi	31
2.15	İnhibisyon ve Geciktirme	32
2.16	Serbest Radikal Polimerizasyonunda İnhibitör Etkisi.....	36
2.17	UV Stabilizatörler	37
2.18	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu.....	38
2.19	Oksijenin Geciktirici Etkisi	39
2.20	Flaş Fotoliz	40
2.20.1	Lazer Flaş Fotoliz.....	41
2.21	Aktinometrik Yöntem.....	41

BÖLÜM 3

DENEYSEL BÖLÜM.....	44
---------------------	----

3.1	Kullanılan Malzemeler	44
3.1.1	Kullanılan Kimyasal Malzemeler	44
3.1.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	44

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR	46
-------------------------	----

4.1	1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon Sentezi	46
4.1.1	1,2-bis(3-(dietilamino)-5-hidroksifenil)-2-hidroksietanonun Karakterizasyonu	47
4.1.1.1	DEASA' nın Absorpsiyon Özelliği	47
4.1.1.2	DEASA' nın NMR Spektrumu	49
4.1.1.3	DEASA' nın IR Spektrumu	49
4.1.2	DEASA' in Fotolizi.....	50
4.1.3	DEASA' in Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	51
4.1.3.1	DEASA' in Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	51
4.1.3.2	DEASA' in Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	52

4.1.4	DEASA' in NMDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi.....	53
4.1.5	DEASA' nın Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları	54
4.1.6	DEASA' nın İnhibitör Olarak Davranışının İncelenmesi.....	55
4.1.7	DEASA' nın UV Stabilizatör Olarak Davranışının İncelenmesi	56
4.1.8	Aktinometrik Yöntem	56
4.2	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon (DMSA) Sentezi	59
4.2.1	DMSA' nın Karakterizasyonu	60
4.2.1.1	DMSA' nın Absorpsiyon Özelliği	60
4.2.1.2	DMSA' nın NMR Spektrumu	62
4.2.1.3	DMSA' nın IR Spektrumu.....	62
4.2.2	DMSA' nın Fotolizi	63
4.2.3	DMSA' nın Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	64
4.2.3.1	DMSA' nın Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	64
4.2.3.2	DMSA' nın Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	65
4.2.4	DMSA' nın NMDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi.....	66
4.2.5	DMSA' nın Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları	67
4.2.6	DMSA' nın İnhibitör Olarak Davranışının İncelenmesi	67
4.2.7	DMSA' nın UV Stabilizatör Olarak Davranışının İncelenmesi	68
4.2.8	Aktinometrik Yöntem	69
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		72
KAYNAKLAR.....		75

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
°C	Celsius
I	Çıkan ışık yoğunluğu
λ	Dalgaboyu
eV	Elektron volt
E	Enerji
ΔE	Enerji farkı
ν	Frekans
I_0	Gelen ışık yoğunluğu
c	Işık hızı
l	Işık yolu uzunluğu
°K	Kelvin
c	Konsantrasyon
Φ	Kuantum verimi
mW	Miliwatt
ϵ	Molar absorptivite katsayısı
nm	Nanometre
h	Planck sabiti
hu	Radyasyon
M_n	Sayica ortalama molekül ağırlığı
t	Süre
E_T	Triplet enerji
GS	Temel hal enerjisi
ES	Uyarılmış hal enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

DEASA	1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon
DMSA	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IC	İç Dönüşüm
IR	Kızıl ötesi
ISC	Sistemler Arası Geçiş
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Orbital
¹ H NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopi
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MO	Moleküler Orbital
MMA	Metil Metakrilat
NMDEA	N-Metildietanol Amin
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultra Viyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Elektromanyetik Dalga 3
Şekil 2.2	Elektromanyetik Spektrum 4
Şekil 2.3	Beer – Lambert Yasasının Şematik Gösterimi 7
Şekil 2.4	Temel ve uyarılmış haller 9
Şekil 2.5	Sigma Orbitalleri..... 11
Şekil 2.6	π bağı..... 12
Şekil 2.7	Bağ yapmayan orbital..... 13
Şekil 2.8	Elektronik Geçişler..... 13
Şekil 2.9	Jablonski diyagramı 14
Şekil 2.10	Floresans ve absorbands arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbands spektrumu 17
Şekil 2.11	Franck – Condon geçişi..... 18
Şekil 2.12	Katekol ve Resorsinolun molekül şekilleri..... 35
Şekil 2.13	Stirenin 100°C'deki termal polimerizasyonuna önleyici ve geciktirici maddelerin etkisi 1-saf stiren; 2- % 0.1 benzokinon; 3-% 0.5 nitrobenzen; 4- % 0.2 nitrobenzen 37
Şekil 2.14	Oksijenin amin tarafından söndürülmesi..... 40
Şekil 4.1	1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon Sentezi 47
Şekil 4.2	1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF içerisindeki UV spektrumu..... 48
Şekil 4.3	1 ,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un DMSO' da alınan ^1H NMR spektrumu 49
Şekil 4.4	1 ,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un IR spektrumu 49
Şekil 4.5	1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ aminsiz ortamda DMF içerisindeki fotoağarması 50
Şekil 4.6	1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ aminli $[5 \times 10^{-4} \text{ M NMDEA}]$ ortamda DMF içerisinde fotoağarması 51
Şekil 4.7	DEASA' in DMF içerisindeki floresans spektrumu 52
Şekil 4.8	DEASA' in 2-metil-THF içerisindeki fosforesans spektrumu..... 53
Şekil 4.9	DEASA fotobaşlatıcısının DMF' te NMDEA ile söndürülmesinin floresans spektrometrisinde incelenmesi..... 54

Şekil 4.10	Termal yolla elde edilen PMMA' nın tek başına ve DEASA ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,016 g/mL, DMF' te) 56
Şekil 4.11	DEASA fotobaşlatıcısının NMDEA varlığında 372 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu 58
Şekil 4.12	DEASA fotobaşlatıcısını 372 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu 59
Şekil 4.13	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon Sentezi 60
Şekil 4.14	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF içerisindeki UV spektrumu..... 61
Şekil 4.15	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un DMSO' da alınan ^1H NMR Spektrumu..... 62
Şekil 4.16	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un IR Spektrumu 62
Şekil 4.17	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ aminli ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$ NMDEA) ortamda DMF içerisinde fotoağarması 63
Şekil 4.18	2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ aminsiz ortamda fotoağarması 64
Şekil 4.19	DMSA' nın DMF içerisindeki Floresans Spektrumu 65
Şekil 4.20	DMSA' nın 2-metil-THF içerisindeki fosforesans spektrumu 66
Şekil 4.21	DMSA fotobaşlatıcısının DMF' te NMDEA ile söndürülmesinin floresans spektrometrisinde incelenmesi..... 67
Şekil 4.22	Termal yolla elde edilen PMMA' nın tek başına ve DMSA ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,016 g/mL, DMF' te) 68
Şekil 4.23	DMSA fotobaşlatıcısının NMDEA varlığında 423 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu 70
Şekil 4.24	DMSA fotobaşlatıcısının 423 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu 71
Şekil 5.1	DEASA fotobaşlatıcısının inhibitör davranışı 73

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1	MMA' ın 70°C' de, AIBN varlığında, radikal yakalayıcı yokluğunda ve radikal yakalayıcı olarak DEASA' ın kullanıldığı termal polimerizasyon sonuçları.....	55
Çizelge 5.1	DEASA ve DMSA maddelerinin fotofiziksel özelliklerinin benzoin ile kıyaslanması.....	72

BENZOİN TÜREVİ FOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Orkun TUĞAN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Bu çalışmada, 1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon (DEASA) ile 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon (DMSA) sentezlendi ve karakterize edildi. Bu iki fotobaşlatıcı da benzoin türevi fotobaşlatıcılardır. Benzoin türevi başlatıcıların benzoinler gibi I. Tip fotobaşlatıcı özelliği gösterip göstermedikleri çeşitli teknikler ve fotopolimerizasyon reaksiyonları ile incelendi.

I. Tip fotobaşlatıcılar aydınlatma ile homolitik bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir. Bu başlatıcıları çoğunluğu uygun sübstitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak foto parçalanmayı kolaylaştırarak başlatıcı radikalleri üretirler. Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. Tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve UV ile kürleştirmede çok etkin oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler.

Sentezlenen iki fotobaşlatıcının fotoağarma işlemleri orta basınçlı cıva lambası altında aminli ve aminsiz ortamlarda belirli zamanlarda aydınlatılarak gerçekleştirildi. Her iki maddenin de 420 sn ve üzerinde fotoağarmaya devam ettiği görüldü.

340 ve 355 nm' de uyarılan örneklerin floresans ve fosforesans yayılım spektrumları elde edildi. 1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un (DEASA) kuantum verimi 0,02 ve 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un (DMSA) kuantum verimi 0,2 olarak bulunmuştur. Lazer flaş fotoliz deneyleri sonucunda her iki fotobaşlatıcı içinde herhangi bir dalgaboyunda nanosaniye ölçeğinde bir triplet hale ait geçiş ürünü spektrumu elde edilememiştir. Fotobaşaltıcıların akrilat ve metakrilatların polimerizasyonunda başlatıcı görev görmedikleri ancak görünür bölgedeki olağanüstü absorpsiyonları ($\epsilon_{\text{DEASA-372nm}}=9600 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{\text{DMSA-423nm}}=8800 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) nedeniyle stabilizatör ve/ veya inhibitör etkisi davranışına sahip olup olmadıkları araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, benzoin, karakterizasyon

**THE SYNTHESIS OF BENZOIN DERIVATIVE PHOTOINITIATORS AND
STUDYING OF THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES**

Orkun TUĞAN

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

In this paper, 1,2-bis(4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl)-2-hydroxyethanone (DEASA) and 2-hydroxy-1,2-bis(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)ethanone (DMSA) were synthesized and characterized. These two photoinitiators are both benzoin derivatives and their photoinitiation abilities are examined with various methods and polymerization reactions to determine if they show characteristics of type I photoinitiators like benzoin.

Type I photoinitiators show homolytic bond cleavage upon irradiation. For such a cleavage to occur; excitation energy of the photoinitiator must exceed the cleavage energy of the bond. These type of photoinitiators are mostly aromatic carbonyl compounds with appropriate substituents. They produce photo initiating radicals by directly ease photo-cleavage. Benzoin and its derivatives are firstly used type I photoinitiators and they are known for their efficiency in UV curing. Benzoin and its ether derivatives are colourless solids and they are very soluble.

Photobleaching of the two synthesized photoinitiators were conducted with medium pressured mercury lamp both with and without amine presence. Both substances kept bleaching even after 420 seconds.

Fluorescence and phosphorescence spectrum analysis were made by exciting the photoinitiators at 340 and 355 nm wavelengths. 1,2-bis(4-(diethylamino)-2-hydroxyphenyl)-2-hydroxyethanone' s (DEASA) quantum yield was found as 0,02 and 2-hydroxy-1,2-bis(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)ethanone' s (DMSA) quantum yield was found as 0,2. After the laser flash photolysis study, no evidence for a triplet state transition product absorption at nanosecond scale for both photoinitiators. These photoinitiators can not start the photopolymerization reactions for acrylates and methacrylates but because of their extraordinary absorptions at visible spectra their ability as stabilizer and inhibitory were examined.

Key words: Photoinitiator, benzoin, characterization

1.1 Literatür Özeti

Fotokimya, kimyanın ışık absorpsiyonu ile gerçekleşen kimyasal reaksiyonları inceleyen alt bilim dalıdır. Artık günümüzde fotokimya hayatımızın her alanında bulunmakta ve bizlere kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca bitkilerde fotosentez ve insanlarda D vitamini oluşumunda fotokimyasal süreçler içermektedir.

Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve ağarması ayrıca kokusuz olması tercih edilir. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sistemi mevcuttur. Bunlar aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrayan ve reaktif parçacıklar oluşturan I. tip ve yardımcı başlatıcı varlığında aktif türler oluşturan II. tip fotobaşlatıcılardır [1].

I. tip fotobaşlatıcılar aydınlatma ile homolitik bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcıları büyük çoğunluğu uygun sübstitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak foto parçalanmayı kolaylaştırarak başlatıcı radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır.

Benzoin ve eterleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla kürleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak-UV

bölgede $\lambda=300-400$ nm ($\epsilon \geq 100-200$ Lmol⁻¹cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiptir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler [2].

1.2 Tezin Amacı

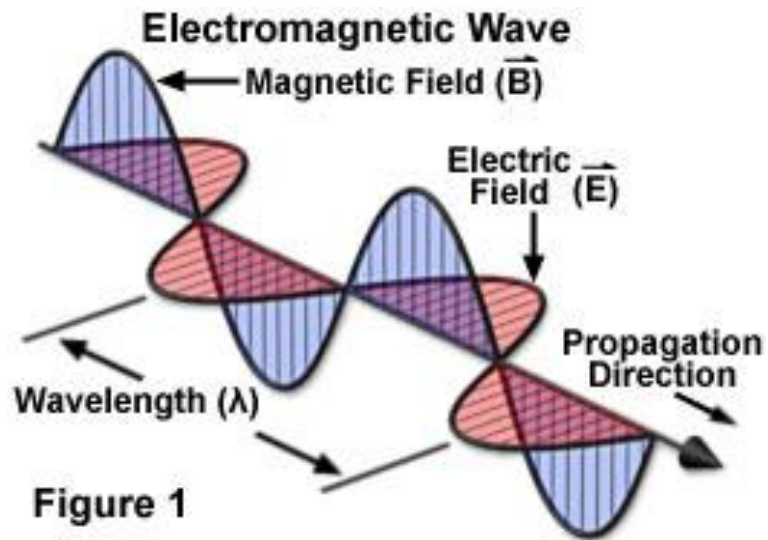
Bugüne kadar yapılan çalışmalarda görünür bölgede absorpsiyon özelliğine sahip I.tip fotobaşlatıcı sentezi gerçekleştirilmemiştir. Bu tezin amacı görünür bölgede fotobaşlatma özelliğine sahip etkin bir fotobaşlatıcı sentezleyerek fotopolimerizasyon reaksiyonlarında güneş ışığından yararlanabilmektir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, benzoin türevi iki fotobaşlatıcının sentezi gerçekleştirildi. Bu fotobaşlatıcıların karakterizasyonundan sonra fotofiziksel özellikleri floresans, fosforesans ve lazer flaş fotoliz yöntemleri kullanılarak saptandı. Ayrıca sentezlenen fotobaşlatıcıların stabilizatör ve inhibitör özellikleri incelendi.

2.1 Işık

Işık, elektromanyetik dalga'nın insan gözüyle görülebilen kısmıdır ve görmeden sorumludur. Görülebilen ışık 380 veya 400 nm' den 760 - 780 nm dalgaboyu aralığını kapsar. Işık, elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalga'nın, dalga'nın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik (E) bir de manyetik alanı (M) vardır [3].



Şekil 2.1 Elektromanyetik Dalga

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır [3].

$$c' = \lambda \nu \quad (2.1)$$

c' = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

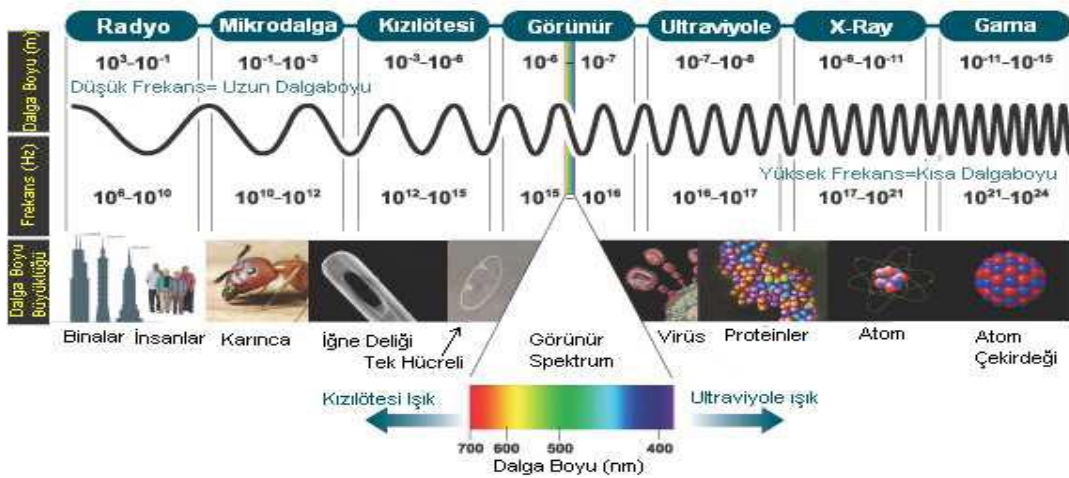
Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir. Yayımlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

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

bağıntısı bulunur.

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boyulu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum kapsar. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ila 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Şekil 2.2) [4].



Şekil 2.2 Elektromanyetik Spektrum

Ultraviyole (UV) ışık, görünür ışığın dalgaboyundan daha kısa ve 10-400 nm aralığındaki X-ışınlarının dalgaboylarından daha uzun bir dalgaboyuna sahip elektromanyetik radyasyondur. UV spektrumu; vakum UV (40-190 nm), uzak UV (190-220 nm), UVC (220-290 nm), UVB (290-320nm) olarak bölünmüştür.

2.3 Işık Absorpsiyonu

Gelen ışığın dalga boyunda bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile bir serbest radikal, katyon veya anyon üretimi ile sonuçlanmaz.

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatma sırasında kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir [5].

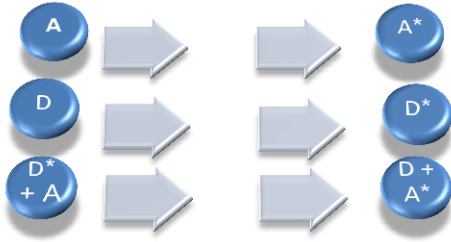
Işığın etkin bir şekilde absorplanması ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için, tamamlanması gereken bazı kriterler vardır;

- Molekül, istenilen dalgaboylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır,
- Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir,
- Bu olay, sadece belirli dalgaboylarında gerçekleşmelidir,
- Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır,

Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı dalgaboylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir.

2.4 Işığın Madde ile Etkileşimi

Bir sistemin ışığa duyarlı olabilmesi için onu absorplama yeteneğine sahip olması ve bunu ya polimerizasyonu başlatacak ya da çapraz bağlayıcı reaksiyona uğratacak türleri yaygınlaştırmak için kullanması gerekmektedir.



(2.3)

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olay oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı kuantum verimi olarak tanımlanır.

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

Kuantum verim değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından büyük önem taşır. Eğer;

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

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

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir [6].

2.5 Beer – Lambert Kanunu

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Lambert-Beer kanunu ile açıklanır [7].

Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir [8].

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektrofotometre ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I_t ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilir [9].

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer yasası ile verilmektedir (şekil 2.3).

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.6)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

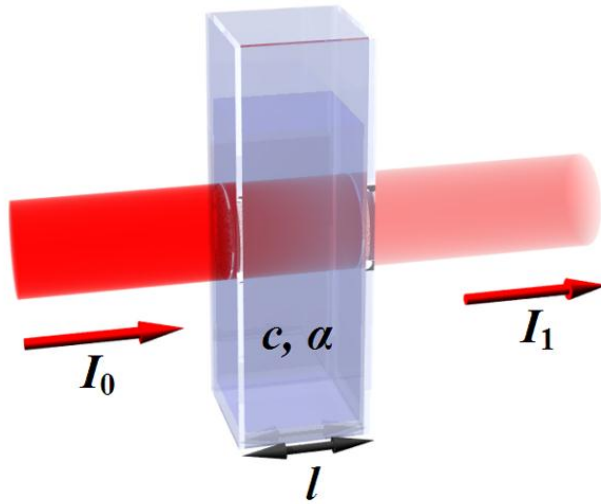
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

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

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

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin, yol uzunluğu ve örnek konsantrasyonunun artması ile azalacağını gösterir.



Şekil 2.3 Beer – Lambert Yasasının Şematik Gösterimi

Eşitliğin düzenlenmesi ile I_t / I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilebilir;

$$-\ln(I_t/I_0) = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte A, absorbans, T ise transmittans olarak ifade edilir.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.8)$$

Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir [4].

Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.9)$$

Lambert-Beer kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablativ sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar [6].

Fotobaşlatıcılar için, ışığın kaplama boyunca verimli bir şekilde absorbe edilmesi çok önemlidir. Kaplamanın altındaki zayıf absorpsiyon eksik kürleşmeye yol açar. Bunun nedenlerinden biri fotobaşlatıcı konsantrasyonudur. Eğer fotobaşlatıcı konsantrasyonu yüksek ise tüm ışık kaplamanın üst taraflarında absorbe edilir. Kullanılan lambanın temel emisyon spektrumunu bilmek ve böylece başlatıcının bu dalga boylarındaki molar absorptivite katsayılarını hesaplamak yararlıdır. Bir molar absorptivite katsayısının ve kaplamanın kalınlığının bilinmesiyle, belli bir dalga boyunun absorbe edildiği değer hesaplanabilir. Bunu yapmak özellikle, yeterli ışık absorpsiyonunu sağlamak için eksimer lambalar tarafından dağıtılan monokromatik radyasyon kullanırken önemlidir.

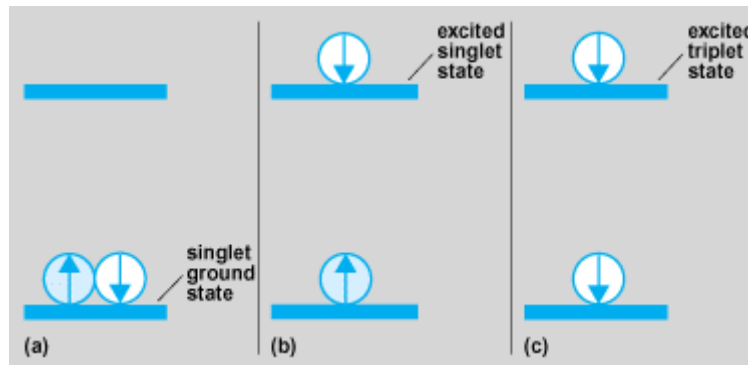
Lambert-Beer kuralının değerlendirilmesine göre, yüksek transfer işlemi ışığın etkin absorpsiyonu ile ilişkilidir ve sonuçta ince filmlerde düşük konsantrasyonda materyal yeterli olacaktır. Kalın filmler kullanıldığı zaman, eğer ışık filmin altına ulaşmak zorundaysa, maddenin konsantrasyonu azaltılmalıdır. Eğer ışık kalın bir filmin altına ulaşmak zorundaysa, özellikle düşük molar absorptivite katsayılarına sahip maddeler

yararlıdır. Eğer herhangi bir bileşen UV filtresi gibi hareket ediyor ve ışığın başlatıcılarca verimli bir şekilde absorbe edilmesini önliyorsa bir UV küreleştirme formülasyonunun mümkün olan tüm bileşenlerinin absorpsiyon spektrumunun kaydedilmesi yararlı olacaktır [10].

2.6 Elektronik Geçişler

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.

Bir atom veya molekülün kararlı elektronik konfigürasyonu elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı' na göre yerleşimi ile ortaya çıkar ve bu durum atom veya molekülün temel enerji düzeyini ve temel halini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur.



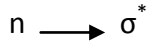
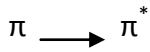
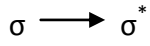
Şekil 2.4 Temel ve uyarılmış haller

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında 'uyarılmış singlet hal' (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron, spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, atom veya molekülün bu haline 'triplet hal' (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli prensibi uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur [11].

2.7 Uyarılmış Elektronik Haller

Moleküler Orbital Teorisi'nde iki atom arasındaki kimyasal bağın, bonding, anti-bonding ve non-bonding orbitallerden meydana geldiği düşünülmektedir. Non-bonding bir orbital için ön koşul; çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir heteroatom (oksijen veya azot gibi) içermesidir. Bir bonding orbital, bir non-bonding orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-bonding orbital ise en yüksek enerjiye sahiptir [5].

Elektronik geçişler;



orbitallerinde meydana gelmektedir. Bütün moleküller d bağlarına sahiptir. p veya p* orbitalleriyle ilgili geçişler, yapıda çift bağların varlığını gerektirir [5].

Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi alınabilir. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar; radyasyon kürleştirmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir [11].

2.8 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı

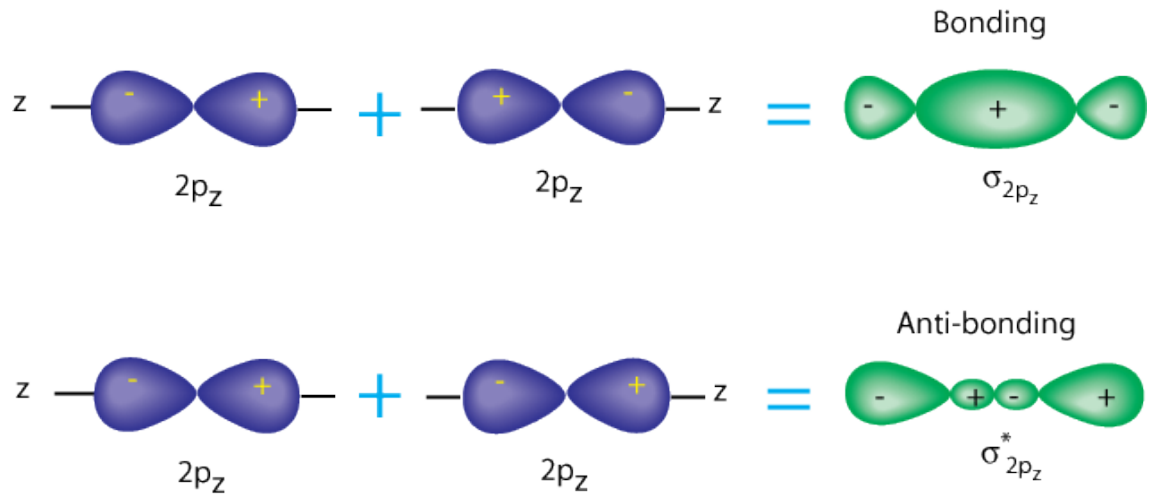
Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimya ile ilişkili 5 tip moleküler orbital yapısı mevcuttur. Bunlar:

1. Sigma bağlanma orbitalleri (s, σ)
2. Sigma antibağlanma orbitalleri (s^*, σ^*)
3. Pi bağlanma orbitalleri ($^1, \pi$)
4. Pi antibağlanma orbitalleri ($^{1*}, \pi^*$)
5. Bağ yapmayan orbitaller (n)

2.8.1 Sigma Orbitalleri

Sigma bağlanma orbitalleri (σ), π ve n orbitallerine göre daha düşük enerjilidir. Fakat sigma antibağlanma (σ^*) orbitali, π antibağlanma orbitaline (π^*) göre daha yüksek enerjiye sahiptir ve π^* orbitaline göre daha az rastlanır.

Sigma bağları, spinleri paylaşılmış iki sıkıca bağlı elektron tarafından oluşturulurlar. İçerdikleri iki çekirdek etrafında sınırlandırılmış olmuşturlar ve bağın dışındaki atomların etkilerine karşı çok hassas değildirler [12].

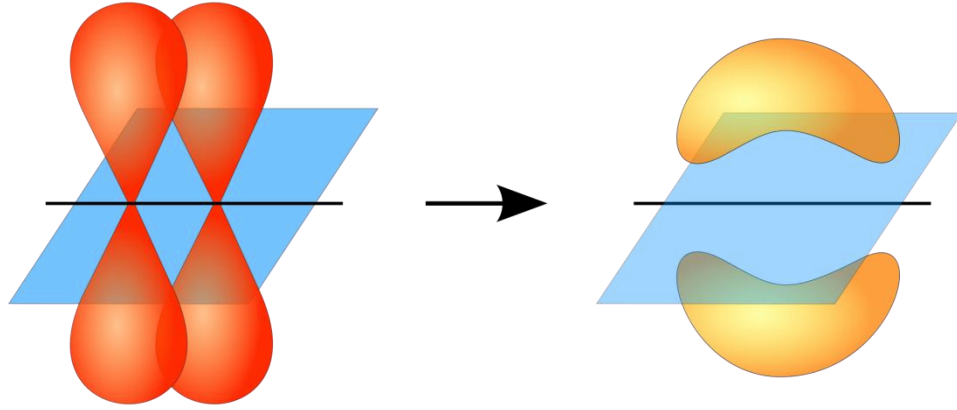


Şekil 2.5 Sigma Orbitalleri

2.8.2 π Orbitalleri

π (π) orbitalleri iki veya daha fazla çekirdek üzerinde delokalize haldedirler. π bağları çoklu bağlarda gözlenir ve atomik p orbitallerinin kombinasyonundan doğar. Örneğin; etilen molekülünde her bir karbon atomunun p atomik orbitalindeki elektronu, delokalize moleküler π orbitallerini oluşturmak için üst üste çakışır [12].

π ve π^* orbitallerinin her ikisinde moleküler düzlem boyunca anti-simetri düzlemine sahiptirler. Bu, fotokimya da en önemli orbitaldir. Çünkü hemen hemen tüm elektronik geçişler bir π ya da π^* orbitali içerirler (Şekil 2.6).



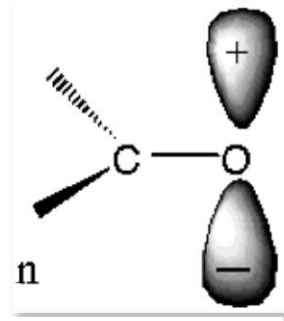
Şekil 2.6 π bağı

2.8.3 Bağı Yapmayan Orbitaler

n orbitalleri genellikle heteroatom içeren moleküller için mümkün olan en düşük enerji geçişini içerirler [12]. Bağı yapmayan orbital olarak bilinirler, çünkü bağlanmada yer alan kısımları çok küçüktür.

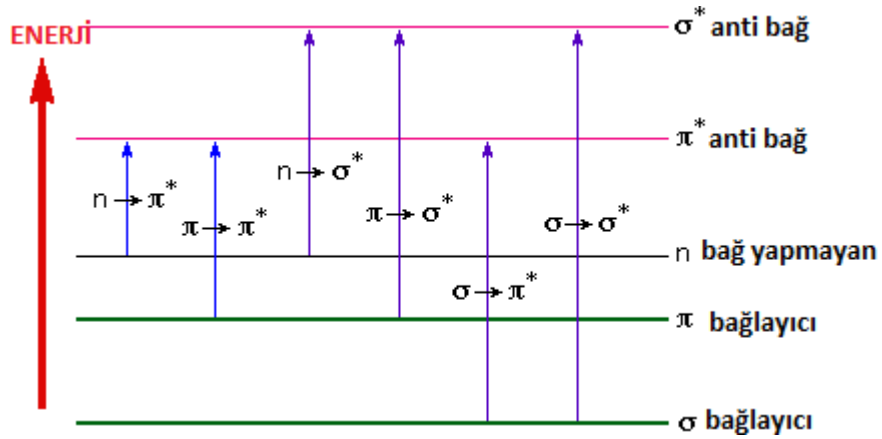
Karbonil örneğindeki oksijen için, n orbitali hemen hemen saf p karakterindedir. n orbitali, düşük iyonlaşma potansiyeli ve spektroskopik titreşim sabitlerinin göreceli hassaslığı (çünkü katkıları çok küçüktür) ile karakterize edilirler.

Bağı yapmayan n orbitalleri bağlanmaya çok az katkıda bulunmalarına rağmen uyarılmış hale geçişte önemli bir rol oynarlar (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Bağ yapmayan orbital

Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekil 2.8 ' de gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır: $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$

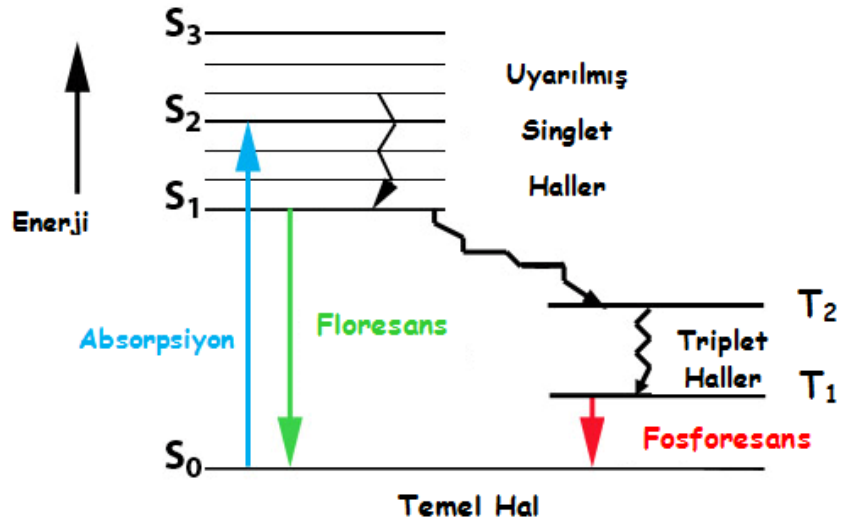


Şekil 2.8 Elektronik Geçişler

2.9 Elektronik Haller Arasında Işımalı ve Işımasız Geçişler

Moleküllerin foton ile uyarılmaları aynı zamanda çekirdeğin de titreşimini kapsar. Bu olgu Jablonski diyagramı ile gösterilebilir (Şekil 2.9). Foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, geciktirilmiş floresans ve triplet-triplet geçişler [13].

Diyagram molekülün çeşitli enerji seviyelerini gösterir. Ayrıca uyarılmış hallerin oluşum ve deaktivasyonlarına yönelik geçişleri de belirtir. Burada fotonun absorpsiyonu elektronların temel halden S_0 , uyarılmış hallere S_1 , S_2 , vb. geçmelerine yol açar.



Şekil 2.9 Jablonski diyagramı

Singlet elektronik haller S_0 (temel elektronik hal) S_1 , S_2 ve triplet haller T_1 , T_2 şeklinde gösterilir. Titreşimsel seviyeler elektronik hallerle bağlantılıdır. Absorbsiyon diğer proseslerle göre çok hızlıdır ($\approx 10^{-15}$ saniye) ki, böylece Franck-Condon ilkesine göre beraberinde çekirdek yer değiştirmesi olmaz. Absorbsiyona karşılık gelen dikey oklar, en düşük (0) titreşimsel enerji seviyesi S_0' dan başlar, moleküllerin çoğu, oda sıcaklığında bu seviyededir. Foton absorpsiyonu bir molekülü titreşimsel seviyelerden S_1 , S_2 birine getirebilir [14].

Hemen hemen tüm organik bileşiklerin temel hallerinde elektron spinleri çiftlidir. Bir foton absorpsiyonu, elektronu singlet hal S_0' dan daha yüksek enerjili singlet hallere S_1 , S_2 S_n yükseltir. Singletler temel halin üzerinde, artan enerji seviyesine göre numaralanmışlardır. Elektronik olarak uyarılmış bir molekülün spin durumunda oluşacak bir değişiklik, sistemler arası geçiş olarak adlandırılır ve iki eşleşmemiş spinli triplet türler T_1 , T_2 T_n oluşur. Triplet hal, her zaman karşılık gelen singlet halden daha düşük enerjiye sahiptir. Singlet haller ışık yayıp, temel hale dönebilirler.

Basit olarak ifade edilirse:

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

Triplet haldeki moleküller biradikallerdir, eğer enerji, bağı koparmaya yetecek kadar yüksekse, serbest radikaller oluştururlar. Serbest radikaller de sonradan polimerizasyon ve / veya çapraz bağlama reaksiyonlarını başlatırlar. Şekil 2.9' da gösterilen, değişik elektronik haller için bir enerji şeması olan belli başlı temel hale bozunma işlemleri şunlardır [13]:

• *Işımalı işlemler:*

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

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

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

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

• *Işımasız işlemler:*

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

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

2.9.1 İç Dönüşüm

İç dönüşüm aynı spin çokluğundaki iki elektronik hal arasındaki ışımasız geçiştir. Çözeltide bu prosesi, en son elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesine doğru

titreşimsel gevşeme takip eder. Fazla titreşimsel enerji, uyarılmış molekülün çevresindeki çözücü molekülleri ile çarpışması sırasında çözücüye transfer edilebilir [14].

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

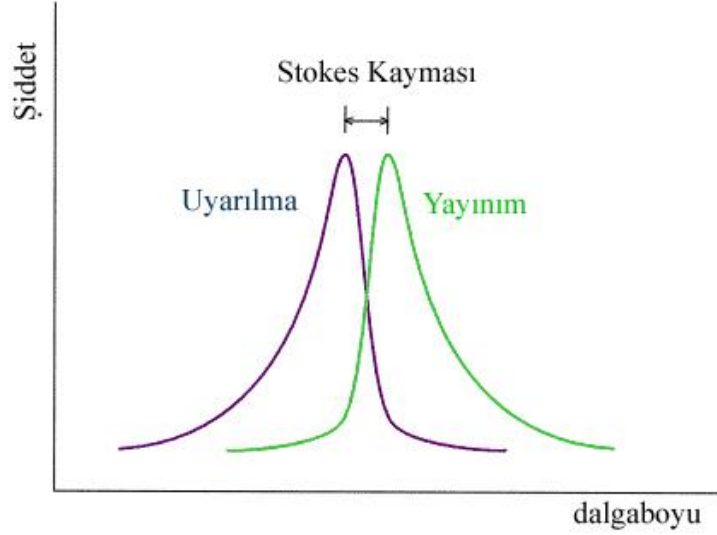
S_1' den S_0' a iç dönüşüm mümkündür, ancak S_1 ile S_0 arasındaki daha büyük enerji aralığından dolayı S_2' den S_1' e olan dönüşümden daha az elverişlidir. Bu nedenle S_1' den S_0' a iç dönüşüm fotonların emisyonu (floresans) ve foton emisyonlarının (fosforesans) gözlenebileceği triplet hale sistemler arası geçişle rekabet edebilir [14].

2.9.2 Floresans

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

0 - 0 geçişi genellikle absorpsiyon ve floresans için aynıdır. Bununla birlikte floresans spektrumu, absorpsiyon spektrumundan daha yüksek dalgalarda konumlanmıştır. Çünkü titreşimsel gevşeme sebebiyle, uyarılmış halde enerji kaybı oluşur. Stokes kuralına göre, floresans emisyonunun dalgaboyu, her zaman absorpsiyon dalgaboyundan daha yüksek olmalıdır. Ancak çoğu durumda, absorpsiyon spektrumu kısmen floresans spektrumu ile örtüşür, yani küçük bir parça ışık absorbe edilen ışıktan daha kısa dalgalarda yayılır. Böyle bir gözlem ilk bakışta enerji korunumuyla çelişir gibi görünebilir. Ancak bu enerji kusuru olarak karşılanabilir. Çünkü oda sıcaklığında, moleküllerin sadece çok küçük bir bölümü gerek temel, gerekse uyarılmış halde 0' dan yüksek bir titreşimsel seviyede bulunur. Stokes kanunundan bu sapma düşük ısıda kaybolacaktır (şekil 2.10).

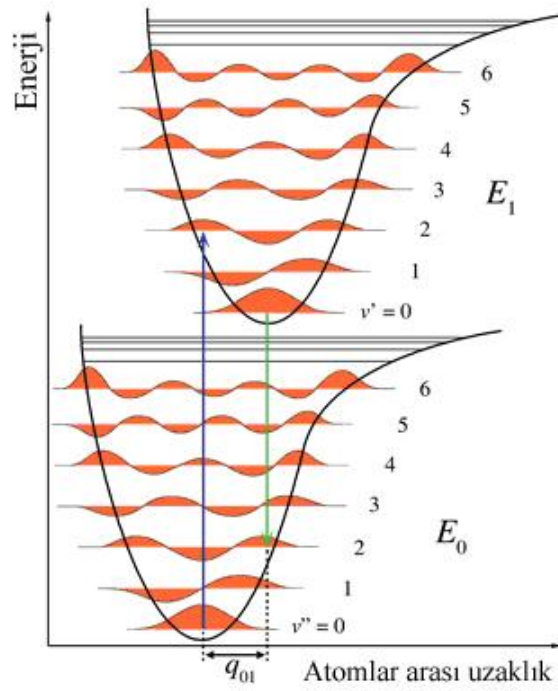
$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f \quad (2.10)$$



Şekil 2.10 Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu

Bu önemli parametre, uyarılmış haller hakkında bilgi sağlar. Örneğin, floresans molekülünün dipole moment, uyarılmış halde, temel haldekinden daha fazlaysa, Stokes kayması çözücü polaritesiyle birlikte artar. Stokes kayması büyükse, floresans türlerin saptanması daha kolaydır.

Bu spektrumların genelde simetrik olan yapıları, aynı geçişlerin hem yayınım (emisyon) hem absorbsiyonda görülmesinden ve S_0 ile S_1 vibrasyonel enerji seviyelerinin arasındaki benzerliklerden kaynaklanır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri S_0 ve S_1' in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir; yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan ya da minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorbsiyonda en büyükse, emisyonunda da ona karşılık gelen geçiş en muhtemel geçiştir (Şekil 2.11) [15].



Şekil 2.11 Franck – Condon geçişi

Dikkat edilmelidir ki, bir fotonun emisyonu, bir fotonun absorpsiyonu hızındadır. ($\approx 10^{-15}$ saniye). Ancak uyarılmış moleküller, foton yaymadan veya başka bir uyarılmış halden kurtulma işlemlerine girmeden (iç dönüşüm, sistemler arası geçiş) belli bir süre (molekülün ve ortamın türüne bağlı olarak on pikosaniyelerden birkaç yüz nanosaniyelere) S_1 halinde kalırlar. Bir grup molekülün kısa bir ışık darbesiye uyarılmasından sonra, floresans şiddeti, eksponansiyel olarak S_1 uyarılmış haldeki moleküllerin ortalama yaşam sürelerini yansıtan karakteristik bir zamanla azalır. Böyle bir şiddet azalması, yine üstel olan radyoaktif süre denilen ve radyo elementin parçalanmadan önceki ortalama ömrünü yansıtan karakteristik zamanlı radyoaktif bozunum ile karşılaştırılabilir [14].

2.9.3 Sistemler Arası Geçiş (ISC)

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

Sistemler arası geçiş, değişik okluklardaki elektronik hallere ait, iki izoenerjik titreşim seviyeleri arasındaki ışımasız geçiştir. Örneğin, S_1 halinin 0 titreşimsel seviyesindeki uyarılmış bir molekül, T_n triplet halin izoenerjik titreşimsel seviyesine ilerleyebilir, sonra titreşimsel gevşeme onu T_1' in en düşük titreşimsel seviyesine getirir. Sistemler arası geçiş, S_1' den diğer uyarılmış halden kurtulma yollarıyla yarışacak kadar hızlı ($10^{-7} - 10^{-9}$) olabilir. Değişik okluklardaki haller arasında geçiş prensip olarak yasaktır ama spin-yörünge eşlemesi bunu mümkün kılacak kadar büyük olabilir. Sistemler arası geçişin olasılığı, dâhil edilen singlet ve triplet hallere dayanır. Eğer geçiş $S_0 \rightarrow S_1$, $n \rightarrow \pi^*$ türündense, sistemler arası geçiş etkin ve verimlidir. Ağır atomların bulunması (örneğin Br, Pb) spin-yörünge eşlemesini artırır ve böylece sistemler arası geçişi destekler [14].

2.9.4 Fosforesansa Karşı Işımasız Uyarılmış Halden Kurtulma

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

Aksine, düşük ısılarda ve / veya esnek olmayan ortamlarda fosforesans gözlemlenebilir. Bu şartlar altında triplet halin yaşam süresi, saniyeler hatta dakikalara varan bir zaman çizelgesinde fosforesans gözlemleyecek kadar uzun olabilir [15].

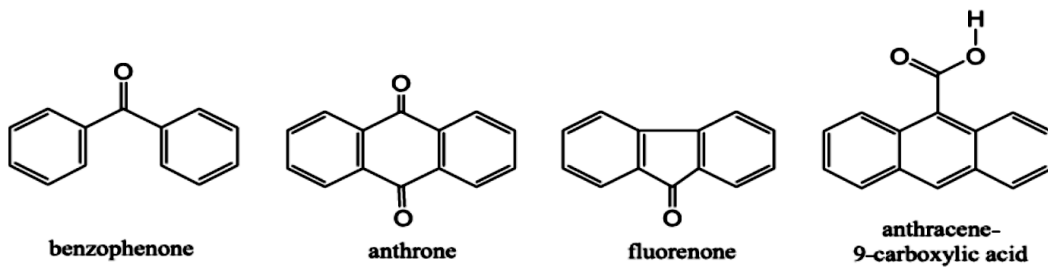
Fosforesans spektrumu, floresans spektrumunkinden daha yüksek dalgaboylarında konumlanmıştır. Çünkü T_1 triplet halinin en düşük titreşimsel seviyesinin enerjisi, S_1 singlet halinden daha düşüktür [14].

2.9.5 Moleküler Yapının Floresans Üzerine Etkisi

Dioksijenin floresans ve fosforesansı söndürdüğü bilinmektedir, ancak kuvantum verimleri ve yaşam süreleri üzerindeki etkileri bileşimin tabiatına ve ortama bağlıdır. Oksijen ile sönümlenme bir çarpışma prosesidir ve bu nedenle difüzyon kontrollüdür.

Sonuç olarak naftalen, piren gibi uzun yaşam süreli bileşikler, oksijenin varlığına özellikle duyarlıdır. Ayrıca, oksijen ile sönmelenme, yüksek viskoziteli ortamlarda daha az etkindir.

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



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

Bir aromatik molekülde süstitüent olarak karboksilik grup bulunuyorsa, üç boyutlu yapı değişikliğinden kaynaklanan fotofiziksel etkiler gözlemlenebilir. Örneğin, antrasen-9-karboksilik asit, absorpsiyon spektrumu ve eşlenik bazın hem absorpsiyon, hem de floresans spektrumlarının aksine, belirgin titreşimsel bağlardan yoksun geniş bir floresans spektrumu sergiler. Asidik ve bazik hallerin floresans spektrumları arasındaki bu fark, karboksilat grubun $-COO^-$ üç boyutlu yapısıyla açıklanabilir. Bu yapı halkaya

neredeyse diktir, böylelikle antrasen halkasının π sistemi sadece biraz bozulmuştur. Karboksilik grup $-\text{COOH}$ ise, halkanın eşdüzlemliliğine yakın bir pozisyonda olabilir. Sonucunda meydana gelen tepkileşim, $\pi - \pi^*$ geçişe, molekül içi yük transferi karakteri yükler. Yük transferi floresans bantları çoğu zaman geniş ve yapısızdır. Ancak, asidik halin absorpsiyon spektrumu titreşimsel bantlar sergilediği için, $-\text{COOH}'$ in rotasyonunun fotouyarılmış olması muhtemeldir.

2.10 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi

2.10.1 Monomer ile Sönümlenme

Monomer, başlatıcının triplet uyarılmış hali ve başlatıcı radikali ile etkileşime girerek ilk monomer radikalini oluşturur. Bimoleküler sönümlenme hız sabitleri k_q klasik Stern-Volmer eğrilerinden elde edilen triplet hal ömrünün veya radikal ömrünün iki taraflı değerlerinden monomer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. k_q değerleri, monomer tarafından gerçekleştirilen triplet deaktivasyonu ve radikalin monomere olan reaktivitesinin etkinliği hakkında bilgi vermektedir [16].

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

2.10.2 Amin ile Sönümlleme

Fotobaşlatılmış elektron transfer reaksiyonları fotokimyada yaygın bir şekilde kullanılıp çalışılmaktadır ve literatürde iyi bir şekilde yer almaktadır. Araştırmaların büyük bir kısmı keton ile amin arasındaki etkileşim mekanizmasına yoğunlaştırılmıştır; mekanizma ile ilgili bazı noktalar hala araştırılmaktadır. İlk model H transferinin, yük transfer kompleksi (CTC) vasıtasıyla iki basamakta gerçekleştiğini öne sürmektedir. Günümüzde ise ilk basamağın, bir kontak iyon çifti (CIP) ve çözücü tarafından ayrılmış bir iyon çiftinin (SSIP) (her iki çift de dengededir) oluşumuna sebep olan kısa ömürlü CTC' nin oluştuğu basamak olduğu düşünülmektedir. Orjinal olarak, polar çözücülerde ilk oluşturulan çiftin SSIP ve alkollerde ilk oluşturulan çiftin CIP olduğu iddia edilmekteydi. Daha yenilenmiş bir işlem CIP' ye benzer bir ara ürünün oluşumuna dayalıydı: apolar çözücülerde ketil radikali üretilir; polar aprotik çözücülerde SSIP, CIP' den oluşturulur. Yeni bir araştırma üç farklı tipte radikal çiftinin oluştuğunu gösterdi. Geri elektron transferi ve / veya serbest iyon oluşumu SSIP çiftinden meydana gelmektedir; proton transferi CIP çiftinde gerçekleşmekte ancak ayrıca serbest iyonlardan da gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, yük transfer kompleksinin proton transferini etkili bir şekilde gerçekleştirme yeteneği çözücü veya monomer matrisi (hidrojen bağlanma karakteri, polarite), baziklik ve aminin kimyasal yapısı tarafından etkilenmektedir [16].

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

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

Esas çalışmalar yapılmış olsa da radyasyonla sertleştirme için elverişli olan sistemler (benzofenon, tiyokzanton, benzil ve antrakınon) hakkında çok az şey bilinmektedir. UV-

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

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

2.11 Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları

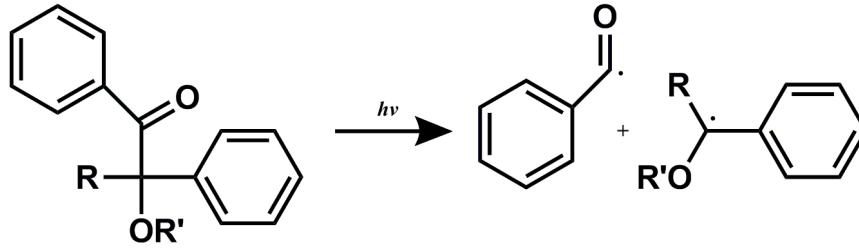
Fotokimyasal bir reaksiyon farklı mekanizmalar üzerinden meydana gelebilir [5]. Bunlar;

- Unimoleküler reaksiyonlar (Tip I)
- Bimoleküler reaksiyonlar (Tip II)
- Enerji transferi

2.11.1 Unimoleküler Reaksiyonlar

2.11.1.1 Direkt Bölünme

Eğer bir fotobaşlatıcı, uyarılmış halin enerjisinden daha düşük bir bölünme enerjisine sahip bir bağ içeriyorsa, bu bağ reaktif parçacıkları oluşturmak üzere bölünür. Bu olaya direkt bölünme denir ve bu tip fotobaşlatıcılar da I.Tip fotobaşlatıcılar olarak bilinir. Fakat bağın enerjisi fotobaşlatıcının genellikle maruz kaldığı sıcaklıklarda kolaylıkla parçalanabilecek kadar da düşük olmamalıdır. Bu yüzden de; fotobaşlatıcının iyi bir termal kararlılığa sahip olması gerekir. Bu tip fotobaşlatıcılar hem serbest radikal polimerizasyonunda hem de, katyonik polimerizasyonda kullanılabilirler [5].



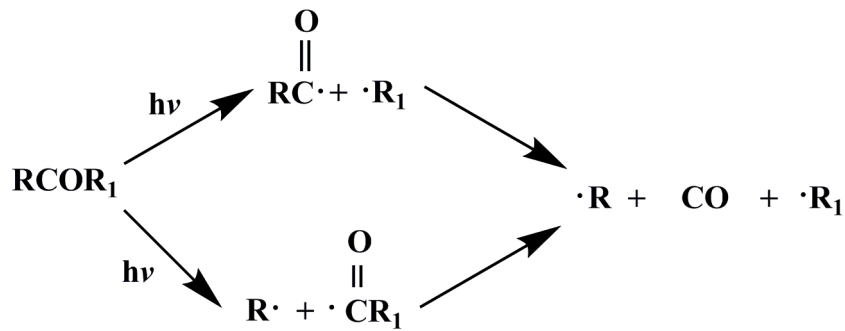
(2.11)

2.11.1.2 Karbonil Grubunun Norrish Reaksiyonları

Karbonil grubu, UV veya görünür ışık kullanılarak serbest radikal mekanizmasıyla kürleştirilebilen kaplamalarda gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonların merkezinde yer alır. Uyarılmış organik karbonil bileşikleri, çok çeşitli fotokimyasal reaksiyonlara uğrayabilirler fakat unimoleküler fotokimyasal reaksiyonlarda, sadece Norrish I.Tip bölünmesi polimerizasyonu başlatacak radikalleri üretebilir. Norrish Tip II reaksiyonları da radikal üretir ancak; bu radikaller her zaman polimerizasyonu başlatmazlar, diğer proseslere katılırlar [5].

a) Norrish Tip I Reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda, karbonil grubu ve komşu α - karbonu arasındaki bağın bölünmesi sonucu, homolitik parçalanma meydana gelir [5].

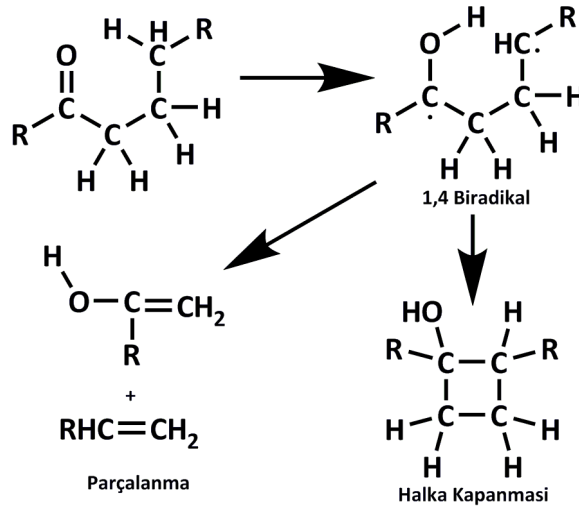


(2.12)

b) Norrish Tip II Reaksiyonu

Norrish Tip II reaksiyonları, γ pozisyonundan bir hidrojen atomu abstraksiyonu ile meydana gelir ve bu da ilk olarak, 1,4-biradikal bir molekülün oluşumuyla ya da; yapıya bağlı olarak gerçekleşir.

Karbonil bileşiğinin yapısı, foton absorpsiyonundan sonra hangi reaksiyon yolunun izleneceğini belirler. Sadece Norrish Tip I bölünmesi sonucu oluşan ürünler başlatma proseslerinde faydalı olduğu için, α -bölünmesi yapan I.Tip fotobaşlatıcıların geliştirilmesi büyük bir amaç haline gelmiştir [5].



(2.13)

2.11.2 Bimoleküler Reaksiyonlar

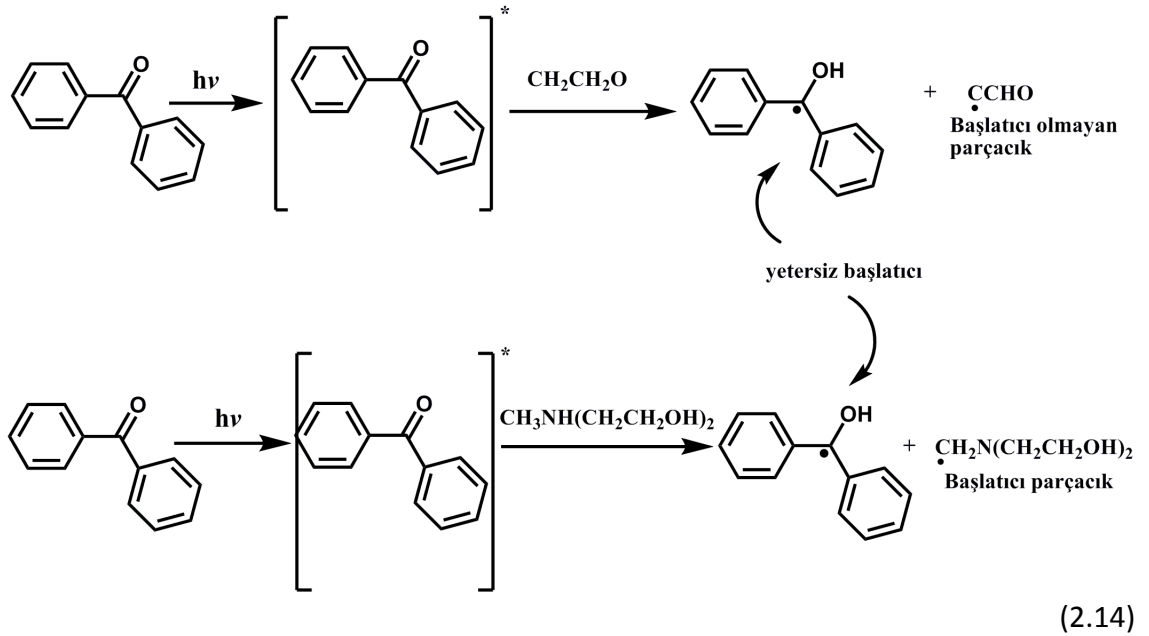
Bir molekülün uyarılmış hali, her zaman bölünme reaksiyonuna uğramaz. Fakat molekül başka bir molekülle bimoleküler bir reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkları üretebilir. Bu başlatıcı sistemler, bimoleküler veya II. Tip başlatıcılar olarak anılırlar. Işığı absorplayan molekül sensitizer ve diğer molekül yardımcı başlatıcı olarak adlandırılır. Böyle bir sistemde, hem sensitizerın hem de yardımcı başlatıcının varlığı başlama işlemi açısından zorunludur [5].

Aynı zamanda, fotobaşlatıcıyı veya başlatıcı sistemini enerji yoluyla veya sensitizer molekülünden elektron transferi yoluyla aktive etmek de mümkündür. Bu durumda, fotobaşlatıcı sensitizer yokluğunda bile polimerizasyonu başlatabilir [5].

I. Hidrojen Abstraksiyonu :

Bütün uyarılmış karbonil bileşikleri unimoleküler bağ bölünmesi reaksiyonuna uğramayabilirler. Örneğin; diarilketonlar homolitik bölünme için uygun α -bağına sahip değildirler. Fakat diarilketonlar bimoleküler proseslerde polimerizasyonu başlatacak yararlı radikalleri üretecek başka bir yol izlerler [5].

Bazı aromatik ketonların serbest radikal oluşturabilmek için, sistemde bulunan ve hidrojen verici olarak adlandırılan başka bir molekülünden hidrojen abstraksiyonu yapmaları mümkündür. Çok etkili yardımcı başlatıcılar oldukları için, bu hidrojen verici moleküller genellikle aminlerdir. Bu özellikle, UV ile kürleştirilen kaplama ve mürekkep formülasyonları için geçerlidir [5].



Eşitlik 2.14' te hidrojen vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (benzofenon) hidrojen abstraksiyon reaksiyonları gösterilmektedir [2].

Bazı fotobaşlatıcılar, hem I.Tip hem de II.Tip mekanizmasıyla çalışabilir fakat etkin bir başlatıcı olabilmesi için sadece bir mekanizmanın üstün olarak çalışması gerekir [5].

Serbest radikal mekanizması ile kürleştirilen UV sistemlerinde tersiyer aminler iki farklı rol oynarlar. Oksijenin radikal parçacıklarıyla etkileşerek meydana getirdiği peroksi radikallerini söndürürler ya da; α -aminoalkil radikalleri oluşturarak oksijenin kürleşme hızı üzerindeki olumsuz etkisini yok ederler [5].

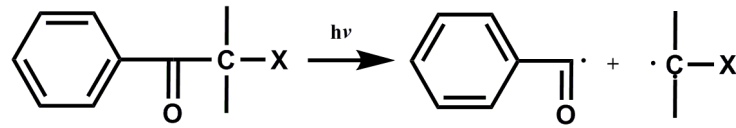
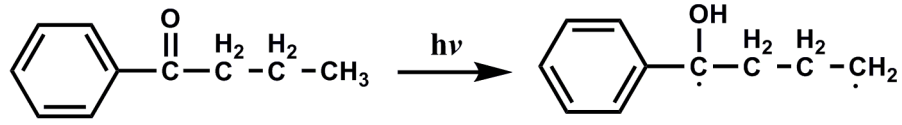
2.12 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Yaygın olarak kullanılan çoğu monomer, UV ışığa maruz kaldığında serbest radikalleri üretmez. Bu nedenle, aydınlatma sonrası serbest radikalleri üreterek polimerizasyon sürecini başlatacak fotobaşlatıcıların eklenmesi gereklidir. Belirli bir frekanstaki ışığı absorplayan fotobaşlatıcı molekülleri temel haldeki elektron düzeyinden uyarılmış singlet veya triplet elektron düzeyine geçerler. Bu uyarılmış moleküller daha sonra ayrılarak veya başka bir molekül ile etkileşime girerek serbest radikalleri oluştururlar. Fotobaşlatıcı gelen ışığın absorplanmasında, başlamanın etkinliğinde ve dolayısıyla kürleşmenin derinliğinde kilit rol oynamaktadır. Serbest radikal fotobaşlatıcı sistemleri tip 1 ve tip 2 olmak üzere ikiye ayrılırlar [17].

2.12.1 Unimoleküler Fotobaşlatıcılar (Tip I)

I.Tip fotobaşlatıcılar genellikle ünimoleküler olarak adlandırılırlar çünkü başlatma sistemleri sadece bir molekül türün ışık ile etkileşime girip serbest radikalleri oluşturmasına dayanır. 2.15.' te görüldüğü gibi fotobaşlatıcı molekülünün bölünmesi sonucu radikaller meydana gelir. Bu bölünme karbonil grubunun α veya β pozisyonunda gerçekleşir. Bölünme genellikle aromatik karbonil bileşiklerinde meydana gelir; α -bölünmesi, karbonile komşu bağın kırılarak bir benzoil ve bir fragment radikali oluşturması ile meydana gelir. Benzoil radikali ana başlatıcı radikaldir; diğer oluşan radikal ise başlatmaya nadiren katkıda bulunur. β -bölünmesi ise benzoil kromoforuna komşu karbon-sülfür veya karbon-oksijen bağı içeren fotobaşlatıcılarda baskın olarak meydana gelir. 2.15' de molekül içi hidrojen abstraksiyonu ile biradikal oluşturan ikinci sınıf ünimoleküler fotobaşlatıcı

görülmektedir. Bu mekanizma genellikle ketonlarda görülür ve bir ketil radikali oluşur. Bu ketil radikali sonlanmada rol alır ve bir başka radikal polimer zincirinin büyümesini sağlar [17].

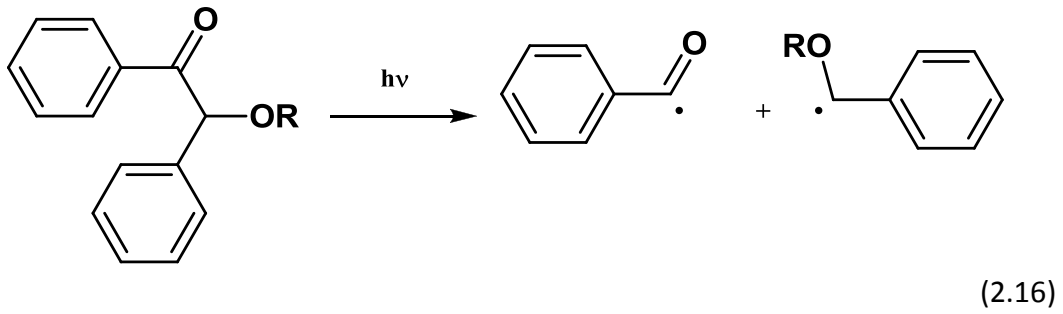


(2.15)

2.12.1.1 Benzoin ve Türevleri

İlk kullanılmaya başlanan I. Tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla kürleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede $\lambda=300\text{-}400\text{ nm}$ ($\epsilon \geq 100\text{-}200\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiptirler. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler [18].

Ürün analizi, radikal yakalanması, ^1H 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 [2, 10].



R = H veya alkil

Benzoil radikal

α -süstitüentli benzil radikal

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.

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 [19].

Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet söndürücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa ömre sahip olması bunda en büyük etkindir. Bu nedenle, benzoin fotobaşlatıcıları stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır [19].

Bunların dışında benzil ketal türevleri, α -Aminoasetofenon türevleri ve Açıl fosfin oksitler de I. Tip Fotobaşlatıcı olarak kullanılırlar.

Benzoin ve türevleri UV ile kürleşebilen kaplamaların ticari uygulamalarında da yaygın olarak bilinen fotobaşlatıcılardır. İşlem esas olarak uygun monomerlerin, fotokimyasal şekilde oluşturulmuş alkoksi benzil ve benzoil radikalleri ile polimerizasyonudur.

Benzoin grubunu içeren polimerler blok ve graft kopolimer sentezi için büyük öneme sahiptir. Zincir sonunda bu fotoreaktif grubu içeren polimerler ile blok kopolimerler, yan-zincir fotoaktif polimerler ile de graft polimerler elde edilir.

2.12.1.2 Benzoinmetileter ve Türevleri

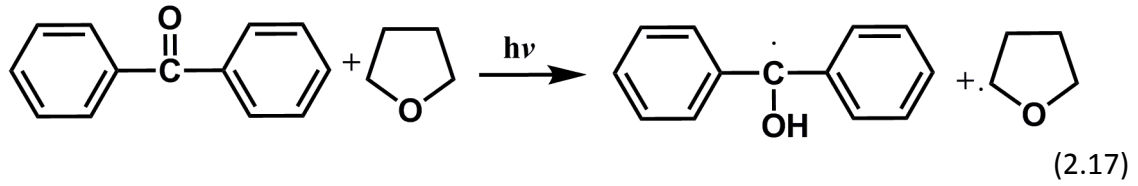
Uzun zamandır benzoin eter türevleri polimerizasyon ve mono ve multi fonksiyonel doymamış monomerlerin çapraz bağlanmasında etkin UV radikal fotobaşlatıcılar olarak bilinmektedirler. Yüzey koruyucu kaplamalar, foto-dayanıklılık gibi pek çok alanda çeşitli UV-polimerleşebilen sistemlere uygulanabilmektedirler. Parçalanmanın fotokimyasal mekanizmasına yönelik çalışmalar sonucunda, aydınlatma sonrası norrish tip I parçalanmasının gerçekleştiği ve benzoil ve alfa-alkoksibenzil primer radikallerinin oluştuğu bulunmuştur.

C₁₄-işaretli benzoin eterler ile olan çalışmalarda her iki radikalinde başlatma ve hidrojen abstraksiyonu işlemlerinde aynı etkinlikte olduğu görülse de benzoil radikallerinin daha yüksek reaktiviteye sahip olduğu bulunmuştur [17].

2.13 Bimoleküler Fotobaşlatıcı Sistemleri

Eğer uyarılmış haldeki fotobaşlatıcı 2.17'de ki gibi ikinci bir yardımcı başlatıcı molekülü ile radikalleri oluşturmak için bimoleküler reaksiyona giriyorsa, bu başlatıcı sistemine bimoleküler ya da tip II denir. Fotobaşlatıcı uyarılmış hale geçtiğinde yardımcı başlatıcı, genellikle bir eter veya alkol, hidrojen veya elektron verici olarak davranır. Reaksiyon bir veya birden fazla fotopolimerizasyon işlemini başlatacak serbest radikallerin oluşumu ile sonlanır. Bu sınıftaki fotobaşlatıcılar, benzofenon türevleri, tiyokzantonlar, kamforkinonlar, benziler ve ketokumarinlerdir.

Bimoleküler sistemler daha uzun dalgaboylarına ve dolayısıyla ünimoleküler sistemlere kıyasla daha az enerji gerektirirler. Ünimoleküler sistemler benzoil kromoforunun absorpsiyon karakteristiği sebebiyle genellikle spektrumun UV bölgesi ile kısıtlıdır.



Ancak, bimoleküler sistemlerde oluşan serbest radikaller sistemlerin camlaşmasını, başlatıcı ve yardımcı başlatıcı moleküllerinin difüzyonunu oldukça bastırarak, azaltır.

2.13.1 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar yardımcı bir başlatıcıya gereksinim duymadan polimerizasyon reaksiyonunu tek başlarına başlatabilen II. Tip fotobaşlatıcılardır. Işık absorplama, proton verme ve reaksiyonu başlatma işlemleri tek bir molekül tarafından gerçekleşir ve bu nedenle daha yüksek polimerizasyon hızına sahiptirler. II. Tip fotobaşlatıcıların yanında büyük bir avantaja sahip olan tek bileşenli fotobaşlatıcılar polimerizasyonu iki bileşenli sistemlere göre çok daha verimli bir şekilde başlatırlar.

Tek bileşenli fotobaşlatıcılar olarak tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılar tercih edilir. Tiyokzanton molekülleri iki nedenden dolayı seçilir. Birincisi; serbest radikal polimerizasyonundaki uygulamalarda çok sık problemlere rastlanır ama bu problemler de uygun fotobaşlatıcı seçimine ve ışık absorpsiyonuna dayanır. Bu açıdan tiyokzanton türevleri görünür UV bölgesine yakın absorpsiyon karakterlerine sahip olduklarından dolayı serbest radikal polimerizasyonunda meydana gelen problemlerin üstesinden gelmesi açısından önemli başlatıcılardır. İkincisi ise; istenilen substituentlerin basit bir birleşme reaksiyonu ile tiyokzanton yapısına bağlanabilmeleridir. Tiyokzanton molekülünün tiyol ve asetik asit türevleri serbest radikal polimerizasyonunda etkili fotobaşlatıcılardır [20].

2.14 Fotobaşlatıcı Seçimi

Yeni formülasyonlar geliştirmede fotobaşlatıcı seçimi çok büyük öneme sahiptir. Fotokürleştirilebilen sistemlerde kullanılan fotobaşlatıcılar için önemli olan üç faktör vardır [10] :

- Kürleşme hızı

- Sarılaşma

- Maliyet

Kürleştirme etkinliği kesinlikle en önemli özelliktir ancak; aşağıda sayılan diğer özellikler de fotobaşlatıcı seçiminde çok önemli unsurlardır:

a-) Kür sisteminde iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalı; 300-400 nm aralığında olması tercih edilir,

b-) Vinil monomerlerin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin etkin üretimi,

c-) Pre-polimer/ Polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,

d-) Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması ve ideal olarak kuantum veriminin 1 olması arzu edilir,

e-) Fotobaşlatıcı termal dayanıklılık dâhil olmak üzere uzun süre saklanabilmeli, yüksek sıcaklıkta bile sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,

f-) Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,

g-) Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,

h-) Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalı,

i-) Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolayca erimesi kullanım açısından tercih edilir.

2.15 İnhibisyon ve Geciktirme

Serbest radikal polimerizasyonları çeşitli moleküller ile yan tepkimeler vererek inhibisyona ve gecikmeye maruz kalabilir. Bu tür polimerizasyonu engelleyiciler reaksiyon üzerine yaptıkları etkiye göre sınıflandırılırlar. İnhibitörler, oluşan her bir başlatıcı serbest radikal ile hızlıca etkileşen bileşiklerdir. İnhibitörler, reaksiyon

içerisinde tamamen tüketilene kadar polimerizasyonun gerçekleşmesini önlerler. Sonuç olarak, iyi tanımlanmış bir indüksiyon dönemi var olur.

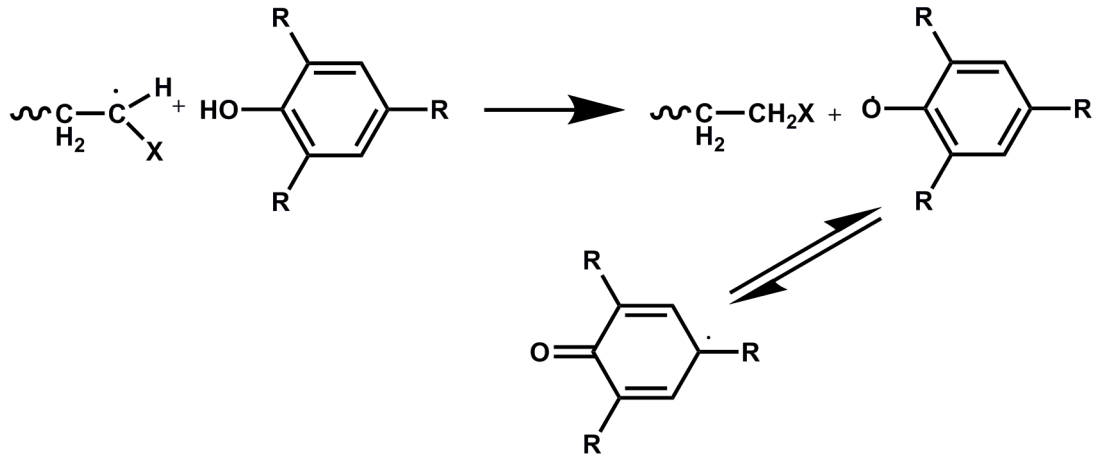
İnhibitörlerin başlatıcı radikaller ile reaksiyonu yeni serbest radikallerin oluşmasına yol açar. Ancak bu yeni serbest radikaller, zincir büyümesini başlatamayacak kadar dengelidirler. Ortamdaki tüm inhibitör tüketildiğinde polimerizasyon normal hızında devam eder.

Geciktiriciler de başlatıcı radikaller ile etkileşen bileşiklerdir. İnhibitörler kadar aktif reaksiyon vermezler böylece bazı başlatıcı radikaller kaçıp zincir büyümesini başlatabilir. Bu durum reaksiyonun yavaşlamasına yol açar. Bir indüksiyon durumu burada söz konusu değildir ve geciktiriciler polimerizasyon süresince aktiftirler.

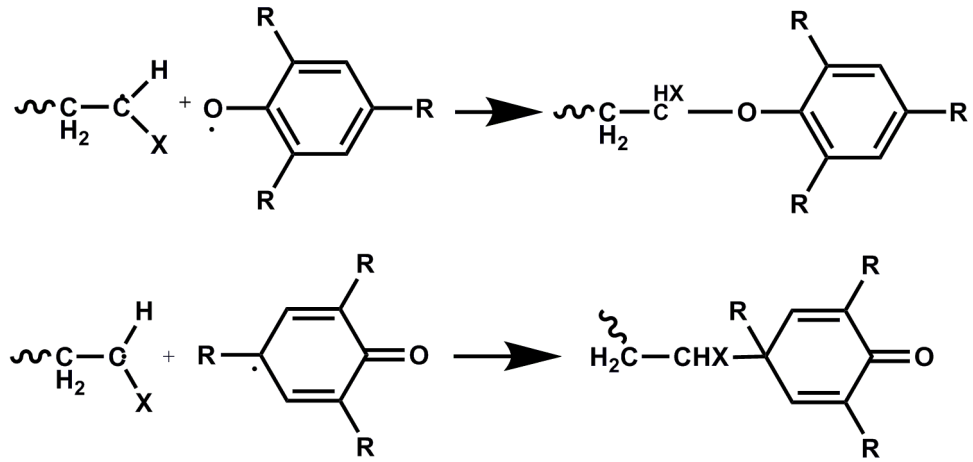
Bir inhibitörün etkinliği üç faktöre bağlıdır:

- Kullanılan monomere karşı inhibitörün zincir transfer sabitine
- Oluşan inhibitör radikalının reaktifliğine
- Kullanılan monomerin etkinliğine

Fenol ve arilaminler en çok bilinen zincir transfer inhibitörleridir. Fenollerin reaksiyonu, henüz tam olarak aydınlatılamamış olsa da aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir.

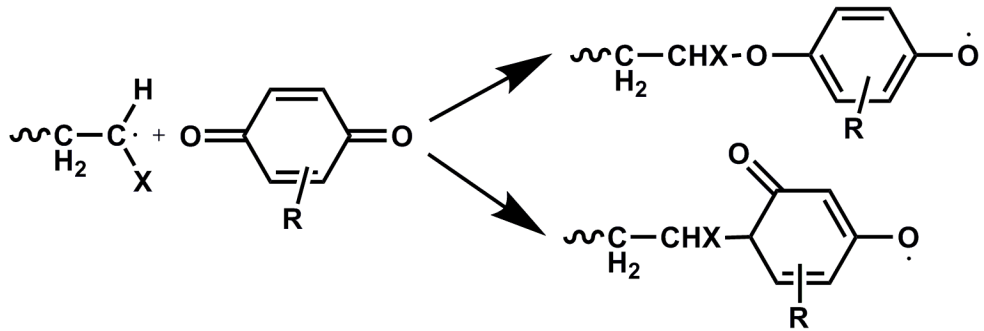


(2.18)



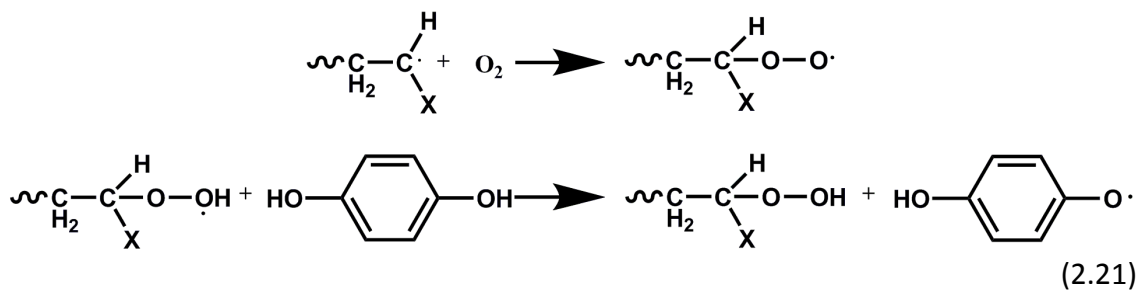
(2.19)

Kinonlar pek çok polimerizasyon reaksiyonu için etkin inhibitörlerdir. Reaksiyon oksijende ya da halka karbonunda gerçekleşebilir (2.20).



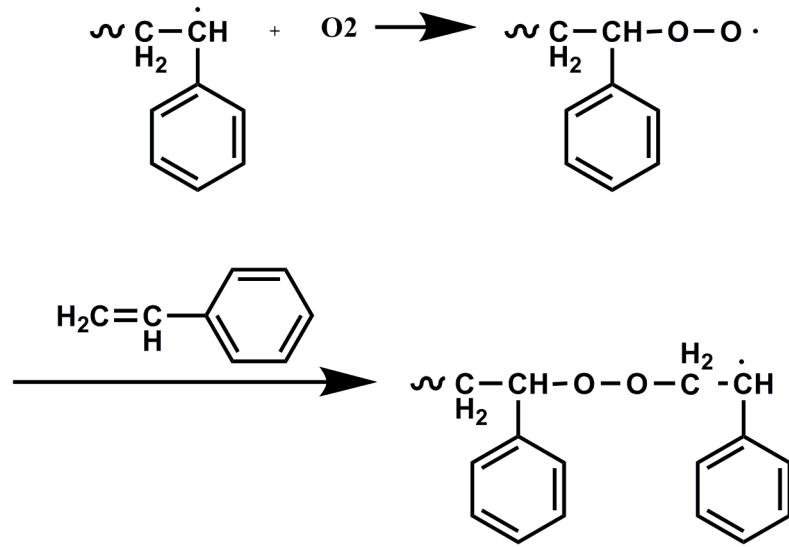
(2.20)

Ancak reaksiyon her zaman inhibisyon olmaz. Örneğin hidrokinon metilmetakrilat radikali için etkin bir inhibitör olmasına karşın stiren radikali için sadece geciktiricidir. Hidrokinon genellikle inhibitör olarak katılır ancak çalışması için oksijen gereklidir (2.21).



(2.21)

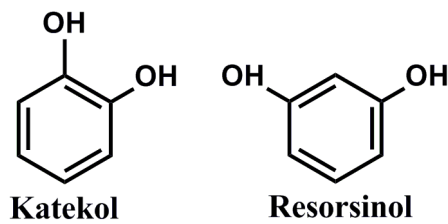
Ancak oksijen bir stiren polimerizasyonunda yardımcı monomer olarak da davranabilir (2.22).



(2.22)

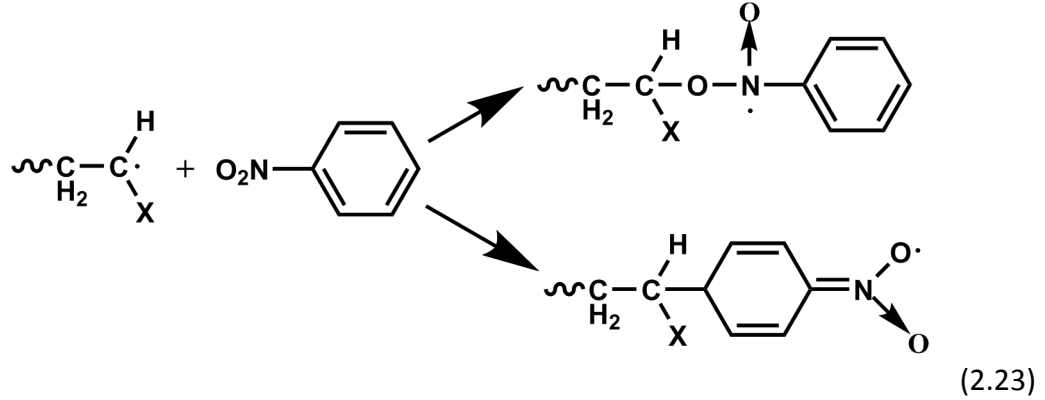
Bu durum metil metakrilatın polimerizasyonunda işaretlenmiş gecikmeye yol açar. Aynı durum pek çok sebest radikal polimerizasyonu için de geçerlidir.

Fenollerin serbest radikal polimerizasyonlarını inhibe etme yeteneği molekül üzerinde bulunan hidroksil gruplarının sayısı ile birlikte artar. Bu hidroksil gruplarının benzen halkası üzerindeki konumları ve birbirleri ile etkileşimleri çok önemlidir. Örneğin, katekol resorsinole kıyasla daha etkin bir inhibitördür.



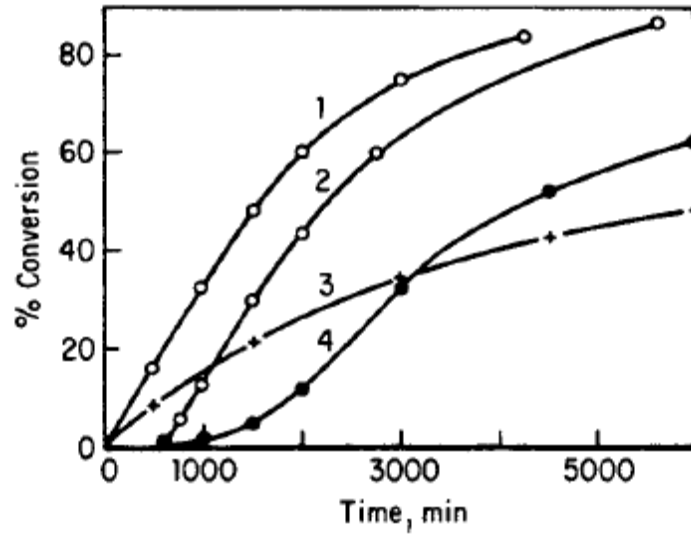
Şekil 2.12 Katekol ve Resorsinolün molekül şekilleri

Aromatik nitro bileşikler güçlü geciktiriciler olarak davranırlar. Etkileri molekülde bulunan nitro gruplarının sayısı ile orantılı olarak artar [21].



2.16 Serbest Radikal Polimerizasyonunda İnhibitör Etkisi

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılması ile monomerlerin polimerleşmesi yavaşlatılabilir veya durdurulabilir. Bu tür maddeler, zincir başlatıcı radikallerle veya büyümekte olan zincir radikalleri ile reaksiyon vererek, bunları, radikal olmayan moleküllere ya da etkinliği çok düşük olan başka radikallere dönüştürürler. Polimerizasyon hızını sıfıra düşürebilen maddelere önleyici denir. Polimerizasyonu tamamen önlemeyen ancak reaksiyon hızını azaltan maddelere ise geciktirici denir. Bu iki terimle tanımlanan maddeler arasında sadece etkinlik bakımından derece farkı vardır. Şekil 2.13' de stirenin termal polimerizasyonuna önleyici ve geciktirici maddelerin etkisi gösterilmiştir. Stirene, %0,10 oranında benzokinon eklendiğinde polimerizasyonun bir süre için tamamen durduğu görülmüştür (eğri 2). Önleme süresi denilen bu sürede benzokinon termal yolla oluşan radikallerle harcanmaktadır. Bu sürenin sonunda polimerizasyon, önleyicinin bulunmadığı durumdaki hızla ilerler (eğri 1). Sisteme daha fazla miktarda katılan nitrobenzen (%0,5) polimerizasyon hızını azaltır, fakat bir önleme süresi göstermez (eğri 3). Burada benzokinon bir önleyici, nitrobenzen ise geciktiricidir. Nitrobenzenin davranışı ise daha karmaşıktır (eğri 4). Başlangıçta bir önleyici gibi davranır ancak önleme süresinin sonunda geciktirici etkisi yapan bir türe dönüşür [22].



Şekil 2.13 Stirenin 100°C'deki termal polimerizasyonuna önleyici ve geciktirici maddelerin etkisi 1-saf stiren; 2- % 0.1 benzokinon; 3-% 0.5 nitrobenzen; 4- % 0.2 nitrobenzen

Önleyici ve geciktirici maddeler, yeterince saflaştırılmamış monomerlerde tekrarlanmayan reaksiyon hızlarının gözlenmesine sebep olurlar. Öbür taraftan, kullanılmadıkları sürece termal polimerizasyonu engellemek üzere önleyici maddeler saf monomerlere katılmaktadırlar. Polimerizasyondan önce bu maddelerin monomerden uzaklaştırılması ya da sisteme daha fazla başlatıcı katılması gerekir.

2.17 UV Stabilizatörler

Ultraviyole ışığın polimer kararlılığına olan zararlı etkisinin incelenmesi önemli bir araştırma konusudur. Polimerlerin UV ve görünür bölge ışınları ile fotooksidatif degradasyona uğraması istenmeyen bir etkidir. Doğaya atılmasından dolayı oluşabilecek zararlı etkilere karşı polimerlerin stabilize edilmesi polimerik materyallerin kullanımı, atılması veya daha yüksek enerji kaynaklarına dönüştürülmesi açısından büyük önem taşır. Sonuç olarak polimerler fotodegradasyona karşı stabilize edilmelidir [23].

Fotodegradasyonun kimyasal ilk basamağı, kimyasal bağın homolitik parçalanmasıyla serbest radikallerin oluşmasıdır. Eğer ortamda oksijen varsa, bu serbest radikaller hızlıca moleküler oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikalleri meydana getirirler. Bu

peroksi radikalleri çok reaktiftirler ve komşu atomdan hidrojen abstrakte edebilir ve yeni bir serbest radikal ile hidroperoksit meydana getirebilirler. Böylece, görünür ve özellikle UV radyasyon fotodegradasyonda etkili başlatıcılar oluşmuş olur. Bu tip degradasyonlar plastiklerin renk değiştirmesinde, örneğin sararmasında ve / veya fiziksel özelliklerinin bozulmasında önemlidir [23].

Degradasyonun engellenmesi, kalıcı UV absorbanlar eklenerek veya hidroperoksitlerin fotoayrılmasına müdahale eden amin ışık stabilizörleri ile yapılır. İlk stabilizatörler, güneş kreminin formülasyonunda bulunan aminobenzoat türevleridir [23].

Yıllar boyunca UV stabilizatörlerin bu etkisi, bu tür moleküllerin fotokimyasal ve fotofiziksel mekanizmalarının açıklanmasıyla daha iyi anlaşıldı. Stabilizatörün etkinliğinde önemli olanın stabilizatörün yapısı olduğu anlaşıldı. Aynı zamanda stabilizatörün polimer matriksinde dağılımı, polimer matriksindeki yeri ve stabilizatör moleküllerinin olası kümelenmesi de önemlidir [23].

2.18 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyondaki artışın kür hızındaki bir artışa neden olacağı umulur. Bu konuda yapılan çeşitli araştırmalarda kür hızı ve polimerizasyon derecesi ilk önce artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile artar, maksimum ve optimum konsantrasyona ulaştıktan sonra bu etki azalır.

Bu etki geniş anlamda fotobaşlatıcının ve UV ile kürleşen karışımın absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır. Kür hızında gözlenen önemli değişiklikler özellikle çok kalın ve çok ince filmler üzerinde gerçekleşir.

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarlar ve film içine geçmesini önlerler. Polimerizasyon hızı da buna bağlı olarak azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu bir çok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi yer almaktadır. Fotobaşlatıcılar ışıkla sertleştirilen formüllerde

kullanılan bileşenlerin en pahalı olanlarındandır. Fiyatları monomer ve oligomerlerin 10 kat veya daha fazlasıdır. Bu yüzden optimum konsantrasyonun sağlanması önemlidir [1].

2.19 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Işıkla başlatılan polimerizasyon uygulamalarının birçoğu hava ortamında yürütülür. Oksijenin geciktirici etkisi, başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve düşük polimerizasyon derecesi ve buna bağlı olarak kısmen kürleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanır. Oksijen etkisi özellikle ince filmlerde çok belirgindir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini aşağıdaki şekilde etkileyebilir [24];

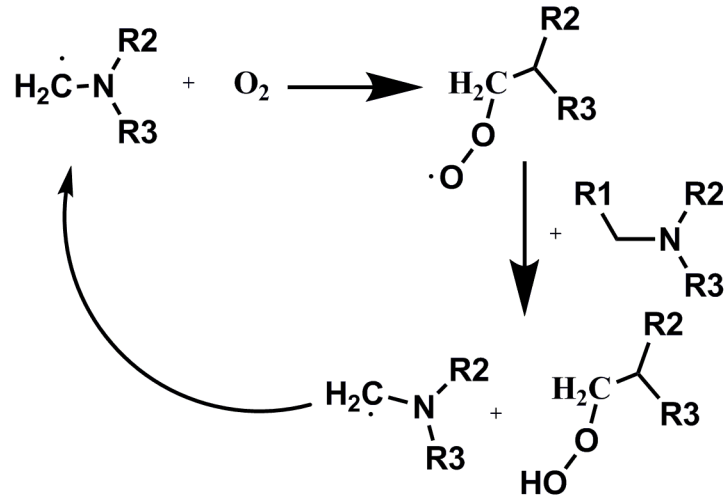
a) Fotobaşlatıcının triplet halini söndürür. Bu yüzden primer radikallerin oluşumunu engeller.

b) Karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I.Tip Fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet hallerine sahiptir, bu yüzden bimoleküler triplet yok olmasında, bir anlamda kaçınılabılır. Ancak; birçok I.Tip Fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$ büyüklüğündedir). Böylece moleküler oksijen tarafından triplet yok olması kaçınılabılır. Oksijen konsantrasyonu normal olarak pratikte $[\text{O}_2] \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ bulunmaktadır [2].

II. Tip fotobaşlatıcılar için oksijenin geciktirici etkisi çok önemlidir. I.Tip Fotobaşlatıcılar için bile oksijenin triplet halleri yok etmesi değil, reaktif radikalleri bitirmesidir [1].

Oksijenin bu radikalleri söndürücü ve polimerizasyonu geciktirici etkisini yok etmek için ortama tiol, amin gibi, oksijenin bu olumsuz etkisini yok edecek maddeler ilave edilebilir. Ortama tersiyer bir amin ilave edildiğinde, α -aminoalkil radikalleri oluşur ve bunlar oksijenin etkisini yok ederler.



Şekil 2.14 Oksijenin amin tarafından söndürülmesi

2.20 Flaş Fotoliz

Flaş fotoliz, fotokimyasal reaksiyonlar için kullanılan bir hızlı reaksiyon tekniğidir. Orta hızlı reaksiyonlar için de flaş lambalar yeterli cevap zamanı sağlarlar. Tipik bir flaş lambasına örnek olarak standart bir kamera içerisindeki ksenon lambayı verebiliriz. Ancak çok hızlı reaksiyonlar için flaş lambanın ışık emisyonunun düşük sönmüleme süresi reaksiyonun ilerlemesini kapsar. Genel olarak, ışık kaynağının puls genişliği kimyasal reaksiyonun yarı ömründen çok daha kısa olmalıdır. Ksenon flaş lambaların puls genişliği, fotoğrafçılıkta kullanılanlar gibi, mikrosaniye zaman aralığındadır. Hızlı reaksiyonlar için, puls genişliği (aralığı) nanosaniye aralığında olan özel tasarlanmış lazerler kullanılması zorunludur. Ultra hızlı pulslu lazerlerin kullanılması alt-femtosaniye zaman ölçeğinde çalışmaya olanak sağlar.

Lazer kullanan sistemlerin bir dezavantajı ultraviyole lazerlerin sabit bir dalgaboyuna sahip olmalarıdır. Fotokimyasal reaksiyonlardaki reaktanlar geniş bir dalgaboyu absorpsiyonuna sahip olabilirler. Bu durumda eldeki lazer kaynağı yetersiz kalabilir. Bu

nedenle, yaygın organik ve anorganik reaktanların UV absorpsiyonlarını kapsayabilmek için farklı çeşitlerde lazerler kullanılması gerekebilir.

2.20.1 Lazer Flaş Fotoliz

Lazer flaş fotoliz tekniği, radikaller, uyarılmış haller veya iyonlar gibi kısa süreli türlerin reaksiyonlarının direkt ölçümünde kullanılan en etkin yöntemlerden biridir.

Uyarılma işlemi için lazer kullanımı tek bir dalgaboyunda uyarılma ve nanosaniye ölçeğinde çözünürlük sağlar. Kimyasal araştırmalarda yaygın olarak kullanılan lazer flaş fotoliz tekniği biyoinorganik reaksiyon mekanizmalarında da yaygınlaşmaya başlamıştır.

Flaş fotoliz konsepti oldukça basittir. Işık kaynağının kısa bir atımı spektrometrenin optik yoluna konan örnek ile etkileşir. Bu etkileşimin sonucu kısa süreli bir absorpsiyon veya emisyon işlemi olabilir. Lazer uyarılma sonrası dedektör sinyalindeki değişimler elektronik uyarılma sonucu oluşan triplet hallerin, radikal oluşumunun, elektron transferinin veya moleküler yeniden düzenlenmenin sonucu olabilir.

Örneğin lazer ile etkileşimi genelde geri dönüşümsüz değişimlere yol açtığından her bir ölçüm için örneğin değiştirilmesi gerekebilmektedir. Ek olarak, ölçümlerin çoğu oksijen yokluğunda yapılması gerektiğinden örneklerin ölçüm öncesinde inert gazdan geçirilmesi veya freze-pump-thaw yöntemi ile oksijen gazının giderilmesi gerekmektedir.

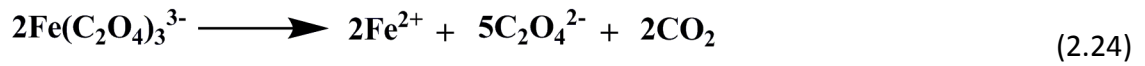
2.21 Aktinometrik Yöntem

Aktinometrik ölçüm için “Parker ve Hatchard” tarafından geliştirilmiş olan “potasyumferriokzalat” sistemi kullanılmıştır. Potasyumferriokzalat aktinometrisi, fotokimyasal araştırmalarda kullanılan en iyi sıvı faz aktinometrisidir. Bu sistemin duyarlılığı, çok geniş bir dalgaboyu aralığını kapsar ve kullanımı da oldukça basittir.

Potasyumferriokzalat, $K_3Fe(C_2O_4)_3$ ' in sülfürik asit ile asitlendirilmiş sulu çözeltileri dalgaboyu 250-577 nm aralığında olan ışık ile aydınlatıldığında, okzalat iyonu oksitlenir, Fe^{3+} Fe^{2+} ye indirgenir. Potasyumferriokzalat sistemi için Fe^{2+} oluşumunun kuantum verimleri kesin olarak bilinmektedir. Ayrıca; sistemin 480-253.7 nm aralığındaki ışık absorpsiyonu da oldukça yüksektir.

Fotoliz sonucunda ürün olarak meydana gelen Fe^{2+} iyonu ve Fe^{2+} in okzalat kompleksi çözeltiye gelen ışığı absorbe edemezler. Fakat fotolizden sonra Fe^{2+} iyonları kırmızı renkli 1,10-fenantrolindemir(II) kompleksine dönüştürülerek ışığı çok iyi absorplayıcı hale getirilebilir ve bu şekilde de analizler yapılabilir. Tablodan da görüldüğü gibi bu sistem için kuantum verimleri dalgaboyundaki azalma ile düzgün ve yavaş bir artış göstermektedir. Ayrıca, tabloda yer alan kuantum verimleri reaktif ve ürün konsantrasyonlarına, çözeltiye gelen ışığın şiddetine ve sistemin sıcaklığına çok az bağlıdır. Bu da potasyumferriokzalat aktinometrisinin fotokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılmasının ayrı bir nedenidir.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi sülfürik asit içerdiğinden Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} iyonlarına indirgenmesi ışık etkisi ile gerçekleşir. Bu arada, okzalat iyonlarının oksidasyonu meydana gelir. Reaksiyon mekanizması oldukça karmaşıktır. Bu karmaşık mekanizma eşitlik 2.25 ile kısaca özetlenebilir.



Fotoliz sırasında meydana gelen Fe^{2+} iyonlarının sayısı,

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 \log_{10}(I_0/I)}{V_2 l \epsilon}$$

(2.25)

Eşitliği ile hesaplanabilir. Bu eşitlikte;

$n_{\text{Fe}^{2+}}$: fotoliz sırasında meydana gelen Fe^{2+} iyonlarının sayısı

V_1 : Işıklandırılmış aktinometrik çözelti hacmi (ml)

V_2 : Analiz için alınan örneğin hacmi (ml)

V_3 :Örneğin son hacmi (ml)

$\log(I_0/I)$: 510 nm de çözeltinin optik yoğunluğu

l : spektrofotometre küvetinin boyutu (cm)

ϵ : Fe^{2+} kompleksinin molar ekstinksiyon katsayısı

dir.

Eşitlik 2.26 ile hesaplanmış olan $n_{Fe^{2+}}$, kullanılan dalgaboyuna karşı gelen tablodaki kuantum verimi, ışıklandırma süresi ve absorbe edilen ışık miktarı göz önünde bulundurularak, gelen ışığın şiddeti;

$$I_0 = \frac{n_{Fe^{2+}}}{\phi \cdot t(1 - 10^{-\epsilon[A]t})} \text{ (foton/s)} \quad (2.26)$$

Eşitliği ile bulunabilir. Bu eşitlikte; t ışıklandırma süresini, [A] ise ışıklandırılan çözeltinin absorbansını göstermektedir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Malzemeler

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

4-(dietilamino)-salisilaldehit ve 4,6-(dimetoksi)-salisilaldehit Aldrich firmasından alınmış olup sentez sırasında doğrudan kullanılmıştır. Potasyum siyanür (KCN) sentez sırasında saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. Sentez reaksiyonu sonucu oluşan ürünleri saflaştırmak için kullanılan kloroform Merck firmasının ürünüdür ve saflaştırma sonrası kurutma işleminde Na_2SO_4 kullanılmıştır.

N,N-dimetilformamit (DMF, %99) Merck firmasının ürünüdür. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerinde çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF, %99.5) Merck firmasından sağlanmış olup doğrudan kullanılmıştır. Monomer olarak kullanılan metilmetakrilat (MMA) bazik alüminadan geçirildikten sonra Na_2SO_4 ile kurutularak kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-Vis spektrumları, Varian UV-Visible Carry 50 spektrofotometresi ile çekildi. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazında kaydedilirken, FT-IR spektrumları Perkin-Elmer spektrometresi kullanılarak alındı. Fotoğrafma deneyleri için gerçek zamanlı aydınlatmalar, Macam Flexicure cihazı ile yapıldı. Cihaz, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa

lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. ^1H -NMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak DMSO kullanılarak alındı. Aydınlatma işleminde orta basınçlı 11 W' lık 12 mor lambadan oluşan bir fotoreaktör kullanıldı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapıldı. Lazer flaş fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm' de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirildi.

BÖLÜM 4

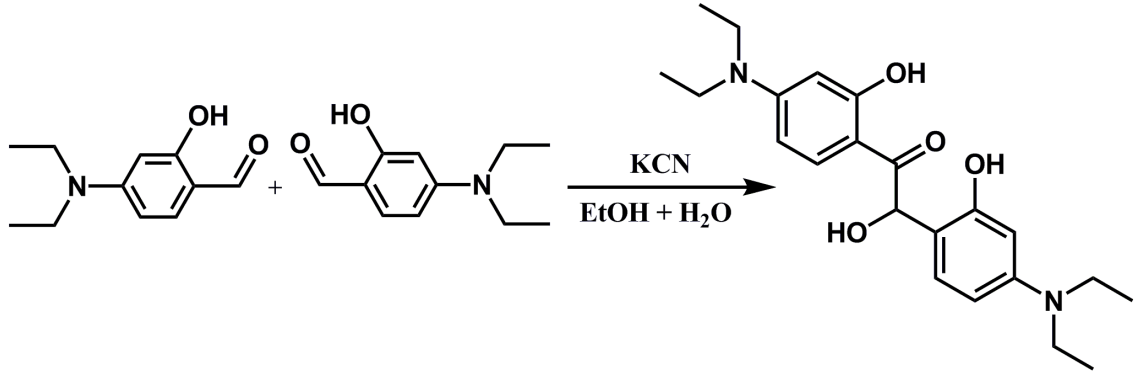
DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon Sentezi

Potasyum siyanür (0,2g) 3mL etanol ve 1,5 mL saf su içerisinde çözöldükten sonra oda sıcaklığında reaksiyon balonuna konuldu. 0,01 mol 4-dietilamino-salisilaldehit (1,93g) 3mL metanol ve 1,5 mL saf su içerisinde çözöldü ve reaksiyon balonu içerisindeki potasyum siyanür çözeltisinin içerisinde damla damla, manyetik karıştırıcı ile karıştırarak, ilave edildi. 4-dietilamino-salisilaldehit çözeltisinin tamamı ilave edildikten sonra karışım 100 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 12 saat süre ile refluks edildi. Bu süre sonunda, reaksiyon balonu buz banyosunda soğutuldu ve süzgeç kâğıdından süzöldükten sonra siyah renkli çökelti elde edildi. Çökelti kloroform ile 3 kere ekstrakte edilerek saflaştırılıp kurutularak siyah renkli kristaller elde edildi.

Ma: 386 g/mol

m.p. : >300 °C

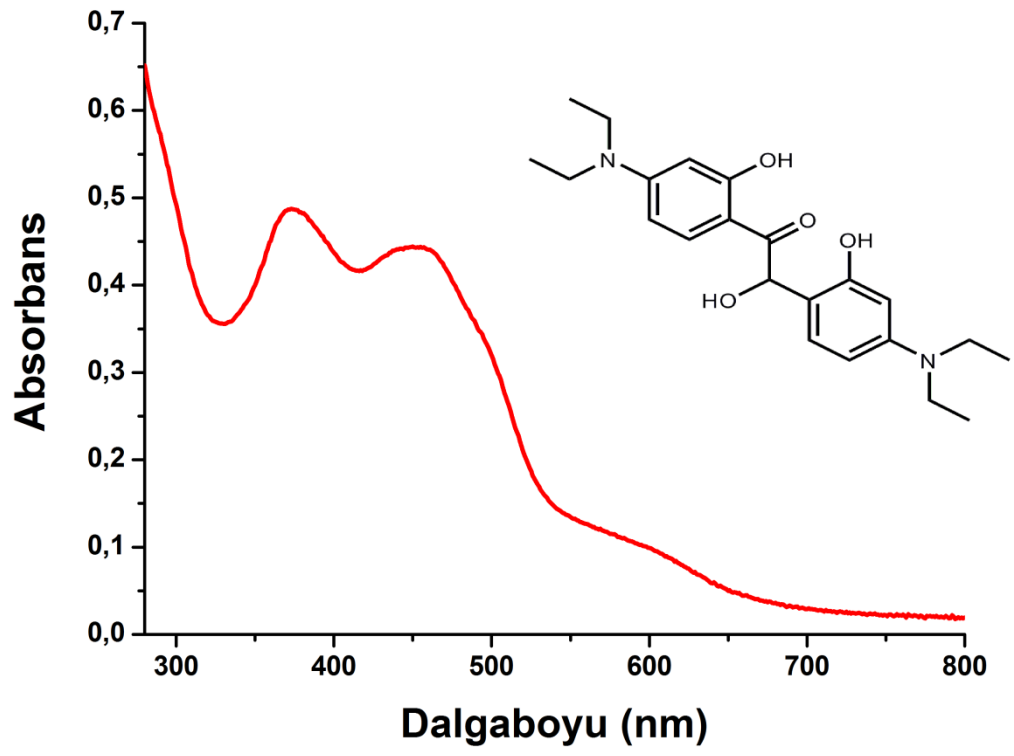


Şekil 4.1 1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon Sentezi

4.1.1 1,2-bis(3-(dietilamino)-5-hidroksifenil)-2-hidroksietanonun Karakterizasyonu

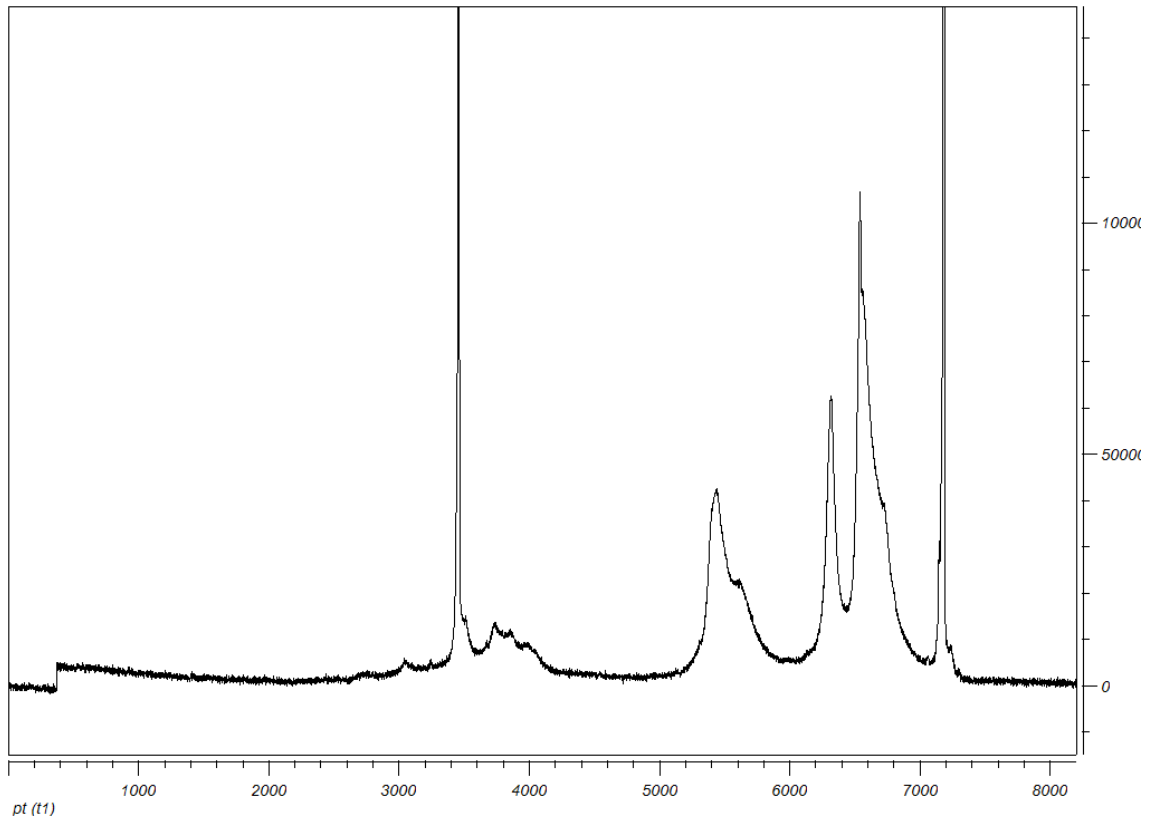
4.1.1.1 DEASA' nın Absorpsiyon Özelliği

Sentezlenen DEASA fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu 5×10^{-5} M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisinde alındı ve 372 nm' de maksimum absorbansa sahip olduğu görüldü ($\epsilon_{372} = 9600 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (şekil 4.2).



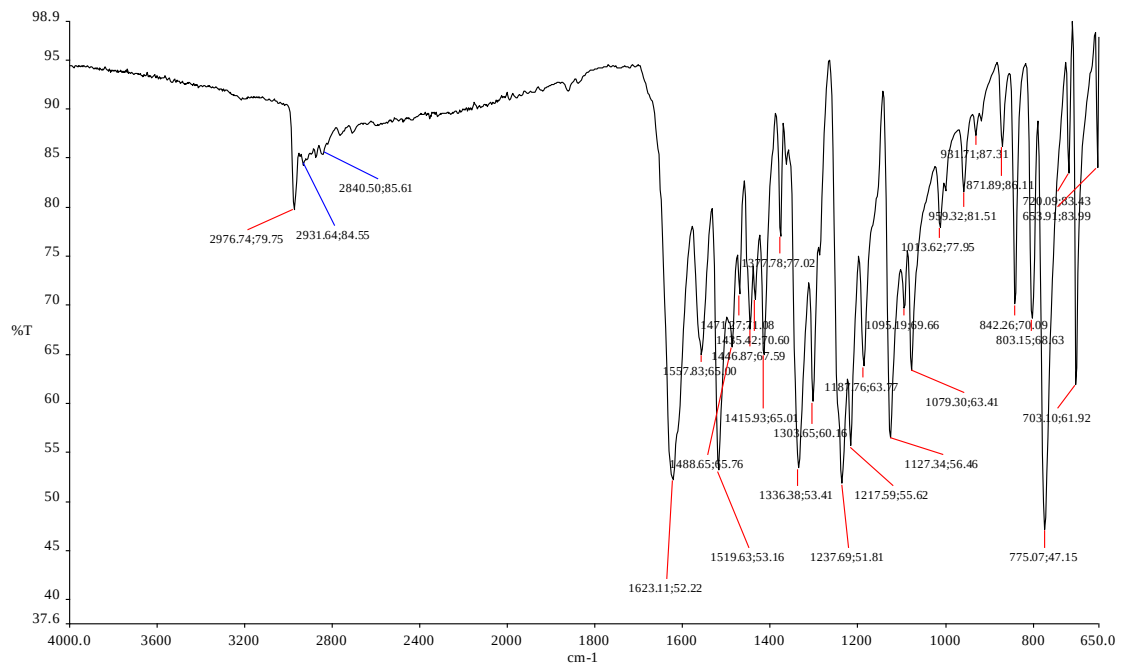
Şekil 4.2 1,2-bis(4-(diethylamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF içerisindeki UV spektrumu

4.1.1.2 DEASA' nın NMR Spektrumu



Şekil 4.3 1,2-bis(4-(diethylamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un DMSO' da alınan 1H NMR spektrumu

4.1.1.3 DEASA' nın IR Spektrumu

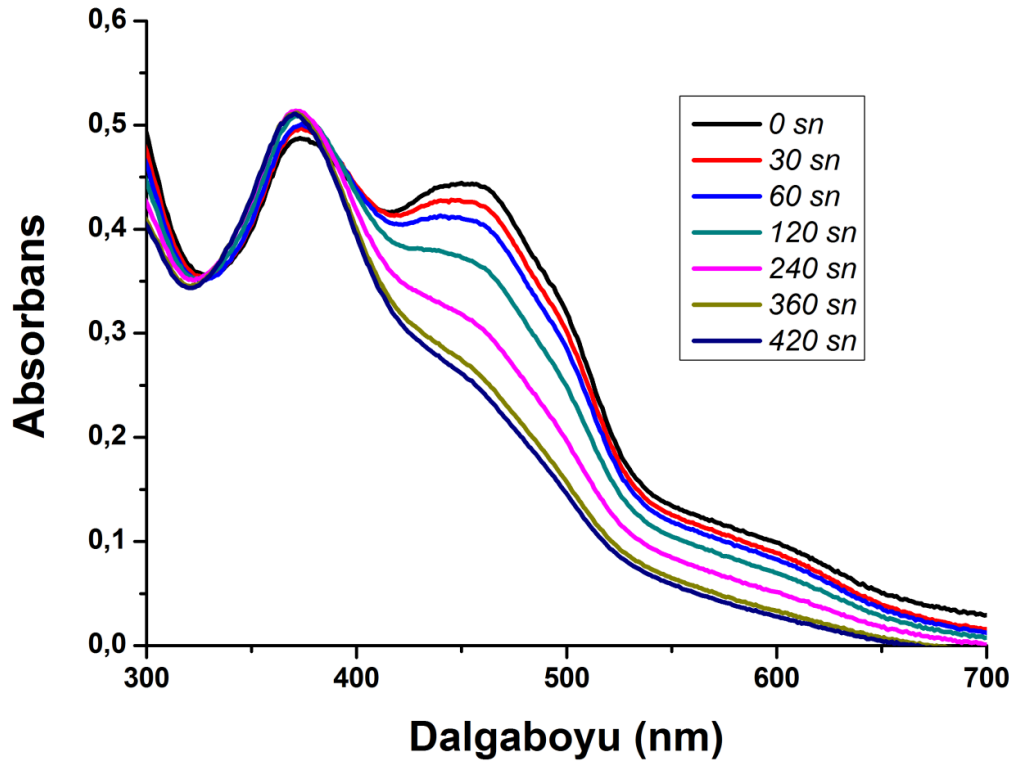


Şekil 4.4 1,2-bis(4-(diethylamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un IR spektrumu

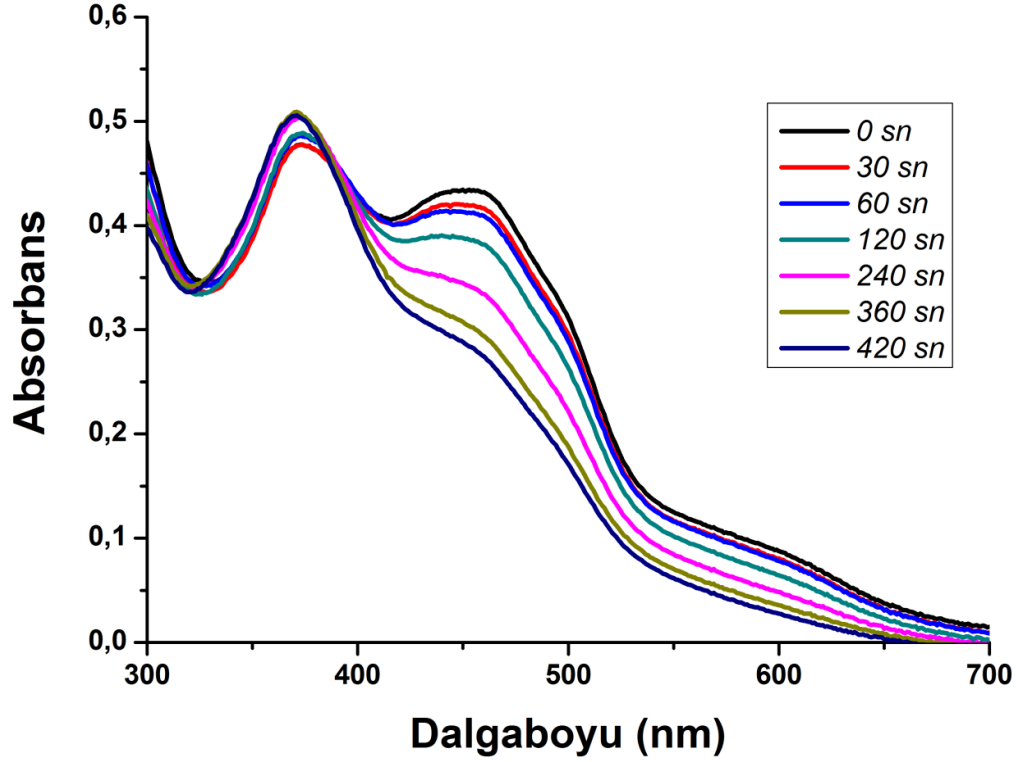
4.1.2 DEASA' in Fotolizi

5×10^{-5} M konsantrasyonda, DMF' te hazırlanan DEASA çözeltisi, orta basınçlı cıva lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belirli süreler ile aydınlatılarak hem aminli (NMDEA, 5×10^{-4} M) hem de aminsiz ortamda fotoağarması incelendi. 420 sn' lik bir aydınlatma sonucunda DEASA' in tamamen dekompoze olduğu gözlemlendi (şekil 4.5).

5×10^{-5} M DEASA' in DMF içerisindeki çözeltisine 5×10^{-4} M N-metildietanolamin (NMDEA) ilave edilerek aydınlatıldığında ise yine 420 sn' de tamamen dekompoze olduğu görüldü (şekil 4.6). Bu sonuçlardan, ortamda amin varlığının DEASA' in dekompozisyonuna bir etkisi olmadığı görüldü.



Şekil 4.5 1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un [5×10^{-5} M] aminsiz ortamda DMF içerisindeki fotoağarması

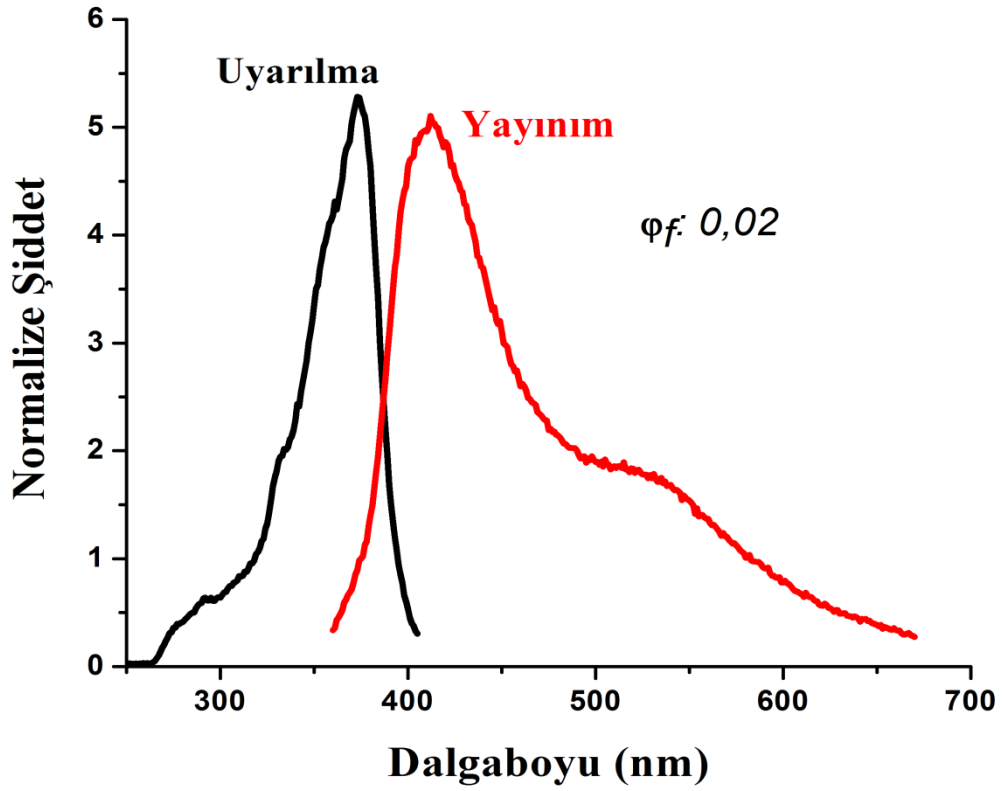


Şekil 4.6 1,2-bis(4-(dietilamino)-2-hidroksifenil)-2-hidroksietanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ aminli $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ NMDEA ortamda DMF içerisinde fotoağarması

4.1.3 DEASA' in Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.1.3.1 DEASA' in Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

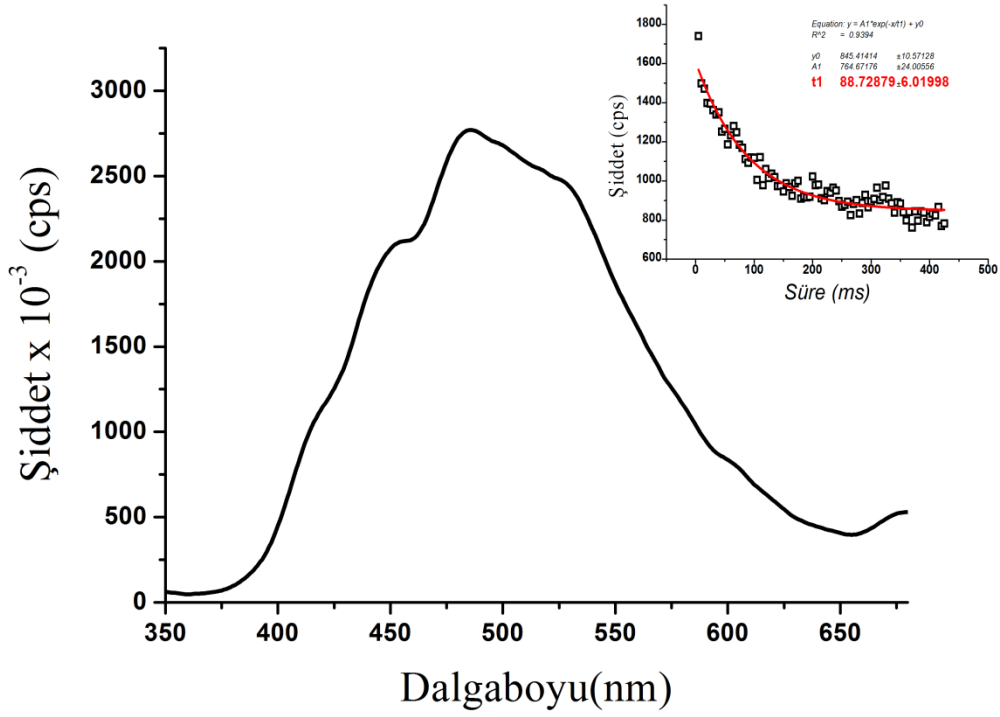
$1,56 \times 10^{-5} \text{ M}$ DEASA' in floresans ölçümleri DMF çözücüsü içerisinde ve uyarma dalgaboyu olarak 355 nm seçilerek gerçekleştirildi (şekil 4.7). Uyarılmış singlet hal enerjisi ayna görüntüsüne sahip uyarma ve yayılım spektrumlarının kesişim noktalarına karşılık gelen dalgaboyu dikkate alınarak DEASA için 387 nm' de $E_{\text{singlet}} = 309,112 \text{ kJ/mol}$ olarak bulundu.



Şekil 4.7 DEASA' in DMF içerisindeki floresans spektrumu

4.1.3.2 DEASA' in Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

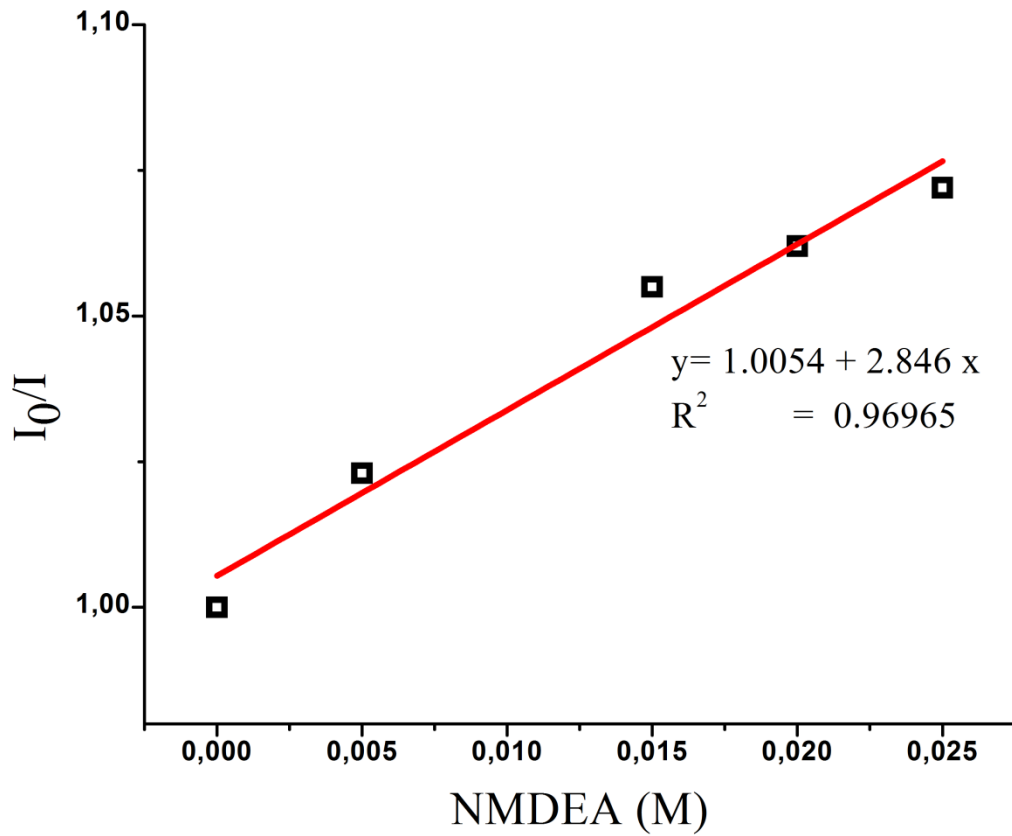
DEASA fotobaşlatıcısının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri DEASA' in $[1,05 \times 10^{-5} \text{ M}]$ 2-metil-THF çözücüsü ile hazırlanan çözeltisiyle 77 °K' de gerçekleştirildi (Şekil 4.8). DEASA' in fosforesans yayınım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin ($\lambda_{\text{maks}} = 417 \text{ nm}$) triplet enerjisi $E_T = 287 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırken DEASA' in fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 88,72 ms olarak bulundu.



Şekil 4.8 DEASA' in 2-metil-THF içerisindeki fosforesans spektrumu

4.1.4 DEASA' in NMDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi

Sönümlenme çalışmalarında, DEASA' in DMF' te hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumlarındaki şiddetin değişimi sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve aminin artan konsantrasyonu ile floresans şiddetindeki azalma etkin sönümlenmeyi göstermektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 DEASA fotobaşlatıcısının DMF' te NMDEA ile söndürülmesinin floresans spektrometrisinde incelenmesi

Elde edilen verilerle en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti 0,96 bulunurken Stern-Volmer sabiti $K_{SV} = 2,84$ olarak hesaplandı.

4.1.5 DEASA' nın Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları

DEASA fotobaşlatıcısının triplet hali ve aktivitesinin aydınlatılması amacıyla lazer flaş fotoliz çalışması gerçekleştirilmiştir. 300-800 nm arasında lazer ışığı ile uyarılan fotobaşlatıcının herhangi bir dalga boyunda absorbansına rastlanmamıştır. Bunun sonucunda fotobaşlatıcının triplet ömrünün nanosaniye ölçeğinden daha kısa olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.6 DEASA' nın İnhibitör Olarak Davranışının İncelenmesi

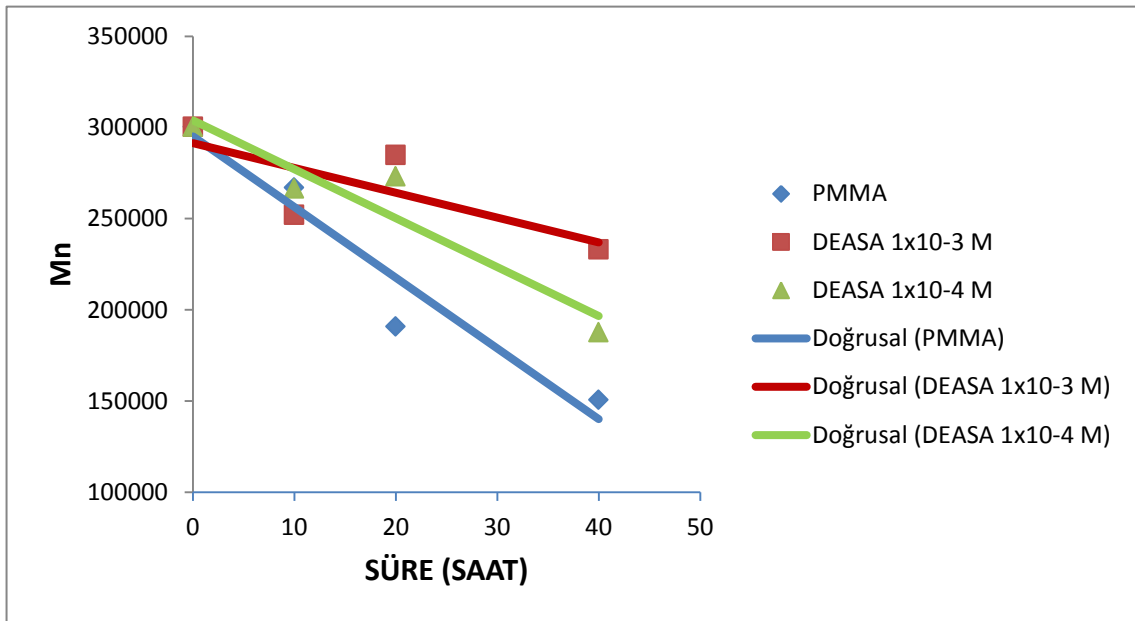
MMA' ın AIBN varlığında gerçekleştirilen termal polimerizasyonu DEASA ilavesiz ve değişen DEASA konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Bunun için; 1 mL kloroform içerisinde değişen konsantrasyonlarda DEASA çözülerek hazırlanan çözeltilere 1×10^{-3} M AIBN içeren MMA çözeltisinden 1mL ilave edildi ve hazırlanan formülasyonlar 70 °C' lik su banyosu içerisinde 1,5 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Termal polimerizasyon sonucu oluşan polimetilmetakrilat metanol içerisinde çöktürüldü ve açık havada kurutulmaya bırakıldı. Polimerizasyon verimleri ağırlıkça hesaplandı ve sonuçlar çizelge 4.1' de verildi. Sonuçlara bakıldığında artan DEASA konsantrasyonunun çöken polimer miktarları karşılaştırıldığında azalmaya neden olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 MMA' ın 70°C' de, AIBN varlığında, radikal yakalayıcı yokluğunda ve radikal yakalayıcı olarak DEASA' ın kullanıldığı termal polimerizasyon sonuçları

PMMA	FORMÜLASYON 1	% DEĞİŞİM	FORMÜLASYON 2	% DEĞİŞİM
0,0583	0,0287	51	0,0389	34
0,0476	0,0377	21	0,0508	6
0,0501	0,0339	33	0,0479	5
Formülasyon 1: PMMA + 1×10^{-4} M DEASA Formülasyon 2: PMMA + 1×10^{-5} M DEASA				

4.1.7 DEASA' nın UV Stabilizatör Olarak Davranışının İncelenmesi

MMA' ın AIBN varlığında termal polimerizasyonla elde edilen PMMA polimerleri 0.016 gr ağırlığında tartılıp pyreks tüpler içine konulduktan sonra DEASA olmadan ve DEASA' ın farklı konsantrasyonlarında formülasyonlar hazırlandı. Hazırlanan formülasyonlar 12 adet floresans lamba içeren fotoreaktör içerisinde farklı sürelerde aydınlatıldı. Aydınlatılan polimerler daha sonra metanol içerisinde çöktürüldü ve elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarındaki değişim jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlendi (şekil 4.10).



Şekil 4.10 Termal yolla elde edilen PMMA' nın tek başına ve DEASA ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,016 g/mL, DMF' te)

10, 20 ve 40 saatlik aydınlatmalar sonucunda DEASA' ın UV stabilizatör olarak etkin olduğu gözlenirken artan konsantrasyon miktarı ile stabilizatör etkisinin daha belirgin olduğu gözlemlendi.

4.1.8 Aktinometrik Yöntem

Aktinometrik yöntem için, ilk olarak kullanılan lambanın saniyede gönderdiği foton sayısı bulundu. Bunun için 0,15 g $K_3Fe(C_2O_4)_3$ tartıldıktan sonra 40 mL saf su içerisinde çözüldü. Üzerine 5 mL 1N sülfürik asit ilave edildikten sonra saf su ile 50 mL' ye

tamamlandı. Tampon çözelti içinse 1,22 g NaHCO₃ 15 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra üzerine 9 mL 1N sülfürik asit ilave edildi ve saf su ile 25 mL' ye tamamlandı. 1,10-fenantrolinmonohidrat çözeltisi ise 0,01 g fenantrolinmonohidratın 10 mL saf su içerisinde çözülmesi ile hazırlanmıştır.

Daha sonra potasyumferraokzalat çözeltisinden alınan 5 mL ksenon lamba önüne yerleştirilerek 3 dakika süre ile aydınlatıldı. Aydınlatılan çözelti 25 mL' lik balon jöjeye aktarılıp üzerine 2 mL fenantrolin çözeltisi ile 5 mL tampon çözelti ilave edilerek saf su ile 25 mL' ye tamamlandı.

Aynı potasyumferraokzalat çözeltisinden bir 5 mL daha alındı ve bu sefer aydınlatılmadan 25mL' lik balon jöjeye konuldu. Üzerine 2 mL fenantrolin çözeltisi ile 5 mL tampon çözeltisi ilave edildi v2 saf su ile 25mL' ye seyreltilerek şahit çözelti hazırlandı.

Hazırlanan her iki çözeltide karanlıkta 1 saat bekletildikten sonra absoprbansları UV spektrofotometresinde okutularak aradaki farktan lambanın saniyede gönderdiği foton sayısı hesaplandı.

$$n_{Fe}^{2+} = 6023 \times 10^{20} \times V_1 \times V_3 \times \log_{10}(I_0/I) / V_2 \times l \times \epsilon$$

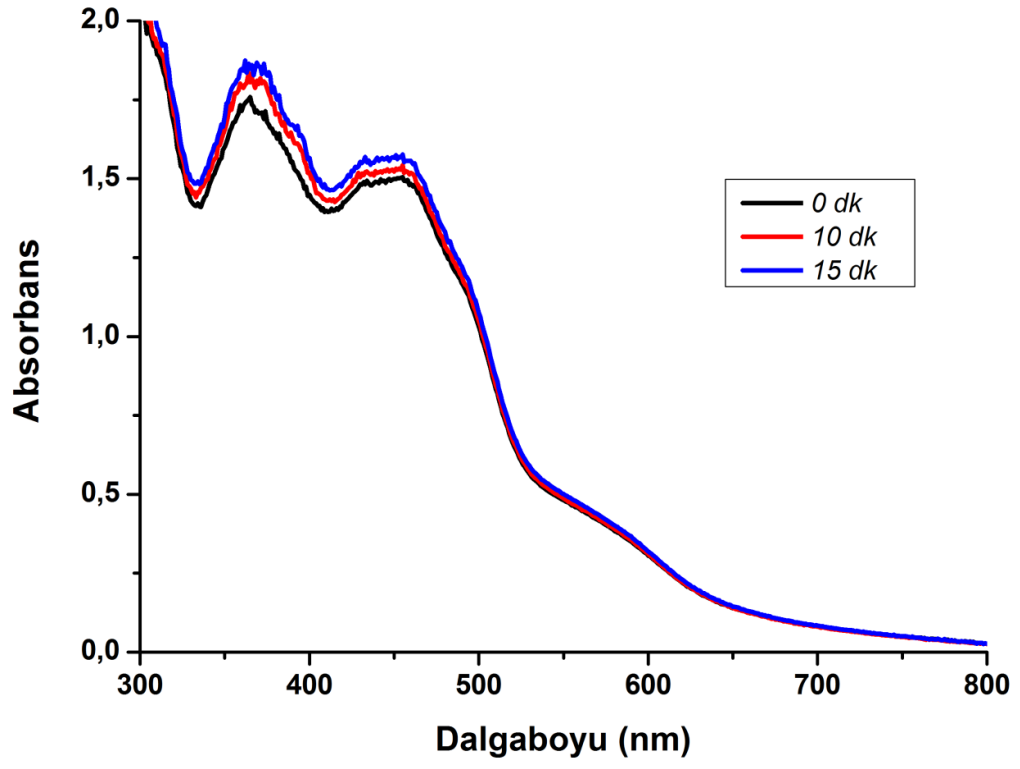
$$I_0 = n_{Fe}^{2+} / \phi \times t (1 - 10^{-\epsilon \times [A] \times l})$$

Hazırlanan çözelti için;

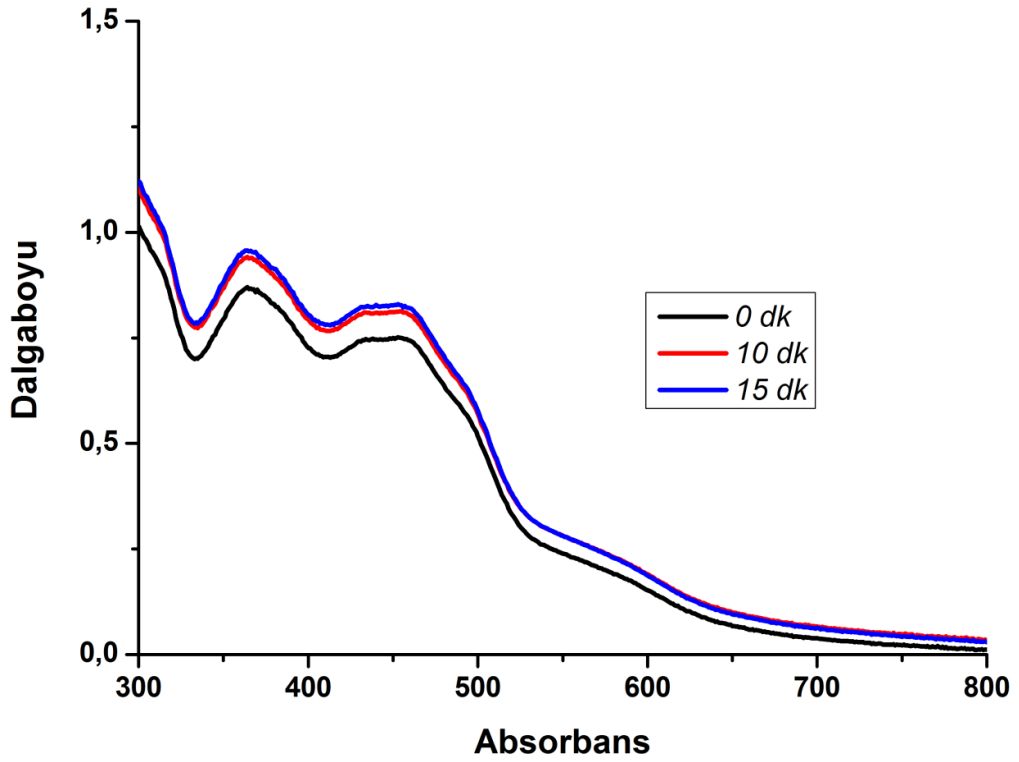
$$n_{Fe}^{2+} = 6023 \times 10^{20} \times 25 \times 25 \times \log_{10} (0.0687/0.1414) = 6.97 \times 10^{22}$$

$$I_0 = 6.97 \times 10^{22} / 0.86 \times 180 (1 - 10^{-105 \times 0.144 \times 1}) = 4.501 \times 10^{20} \text{ foton / s}$$

5x10⁻⁵ M konsantrasyonda hazırlanan her iki örneğin yukarıda anlatıldığı gibi hem şahit hem de aydınlatılmış iki çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan örnekler ksenon lamba önünde belirli süreler ile aydınlatıldıktan sonra şahit çözeltilerle birlikte UV spektrumları alınarak aradaki absorbands farkı gözlemlendi.



Şekil 4.11 DEASA fotobaşlatıcısının NMDEA varlığında 372 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu



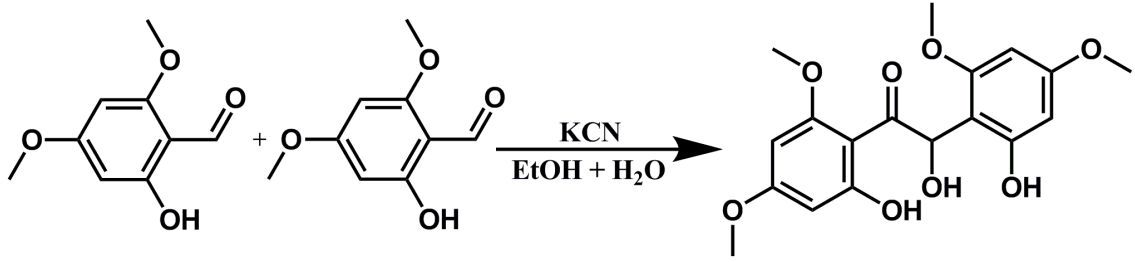
Şekil 4.12 DEASA fotobaşlatıcısını 372 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu

4.2 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon (DMSA) Sentezi

Potasyum siyanür (0,2g) 3mL etanol ve 1,5 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra oda sıcaklığında reaksiyon balonuna konuldu. 0,01 mol 4,6-(dimetoksi)-salisilaldehit 3mL metanol ve 1,5 mL saf su içerisinde çözüldü ve reaksiyon balonu içerisindeki potasyum siyanür çözeltisinin içerisine damla damla, manyetik karıştırıcı ile karıştırarak, ilave edildi. 4,6-(dimetoksi)-salisilaldehit çözeltisinin tamamı ilave edildikten sonra karışım 100 C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 12 saat süre ile reflux edildi. Bu süre sonunda, reaksiyon balonu buz banyosunda soğutuldu ve süzgeç kâğıdından süzildükten sonra siyah renkli çökelti elde edildi. Çökelti kloroform ile 3 kere ekstrakte edilerek saflaştırılıp kurutularak koyu kahverengi renkli kristaller elde edildi (şekil 4.13).

Ma : 384 g/mol

m.p. : >300 C

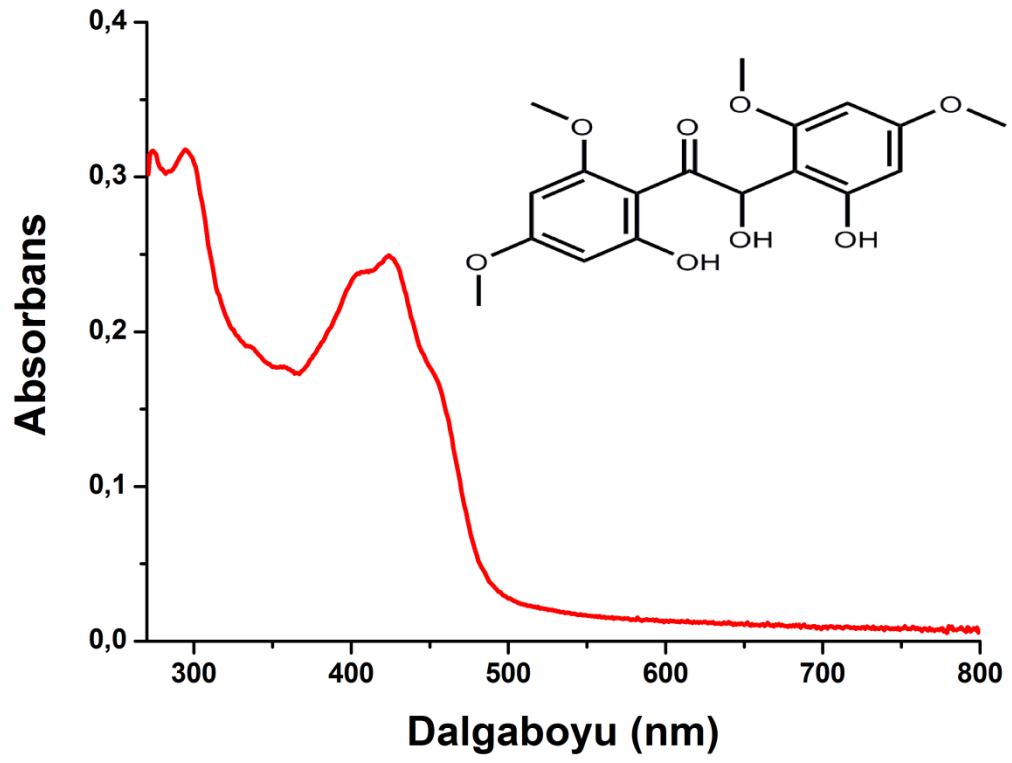


Şekil 4.13 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon Sentezi

4.2.1 DMSA' nın Karakterizasyonu

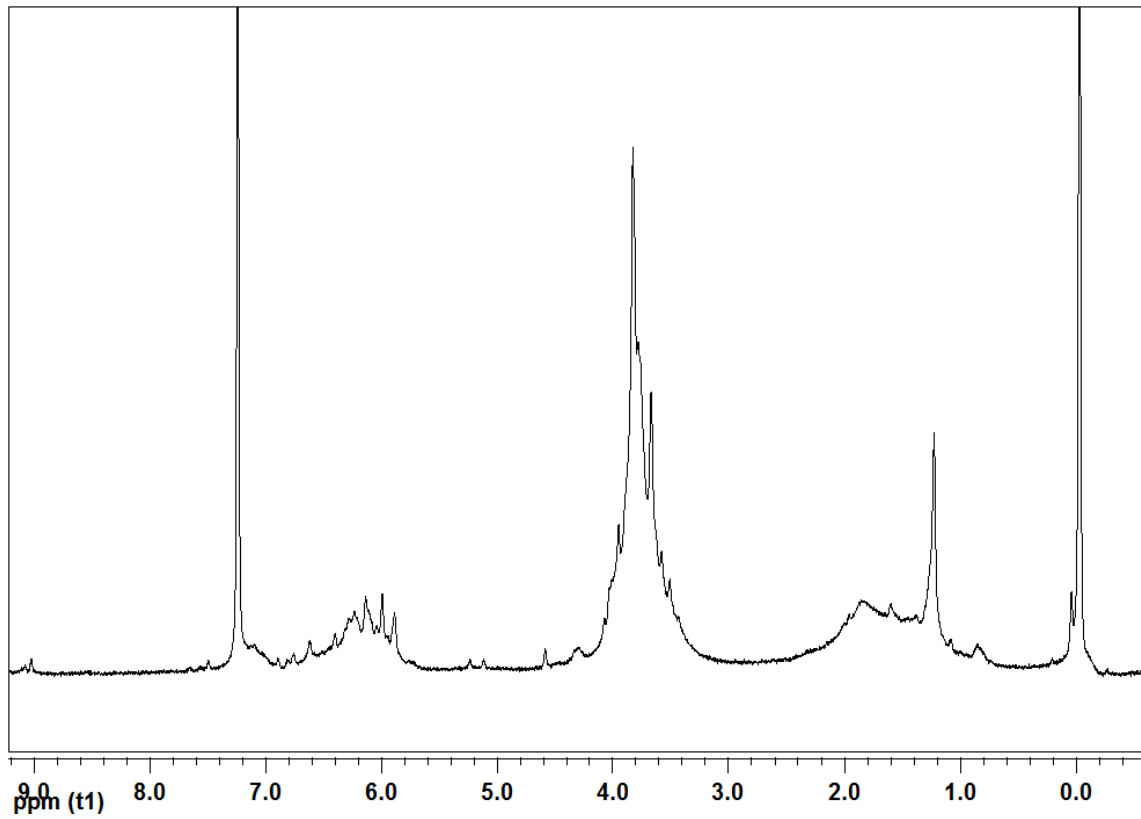
4.2.1.1 DMSA' nın Absorpsiyon Özelliği

Sentezlenen DMSA fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu 5×10^{-5} M konsantrasyonda DMF çözücüsü içerisinde alındı. DMSA' nın absorpsiyon spektrumunda 423 nm' de maksimum absorbansa sahip olduğu görüldü ($\epsilon_{423} = 8800$ L.mol⁻¹cm⁻¹) (şekil 4.14).



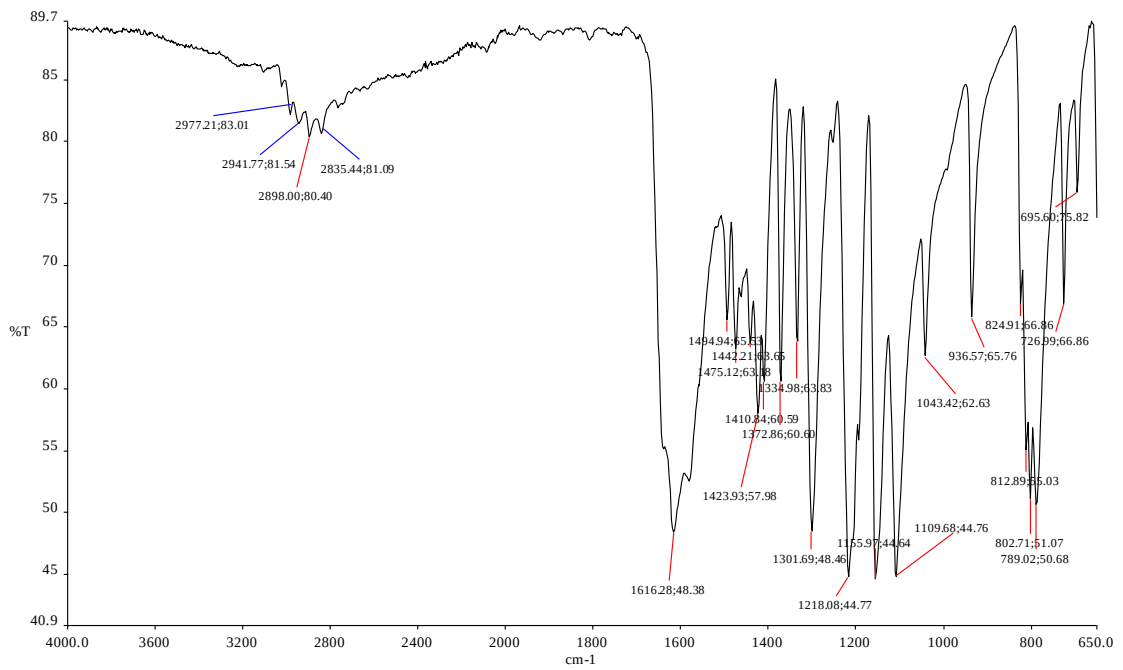
Şekil 4.14 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF içerisindeki UV spektrumu

4.2.1.2 DMSA' nın NMR Spektrumu



Şekil 4.15 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un DMSO' da alınan ¹H NMR Spektrumu

4.2.1.3 DMSA' nın IR Spektrumu

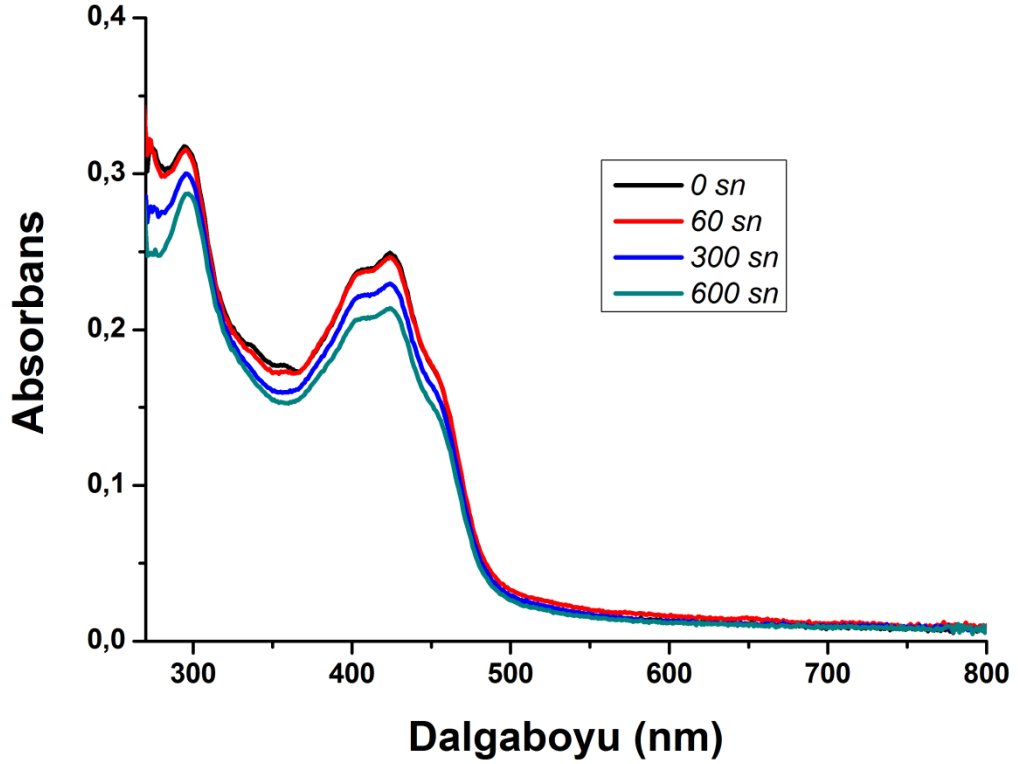


Şekil 4.16 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un IR Spektrumu

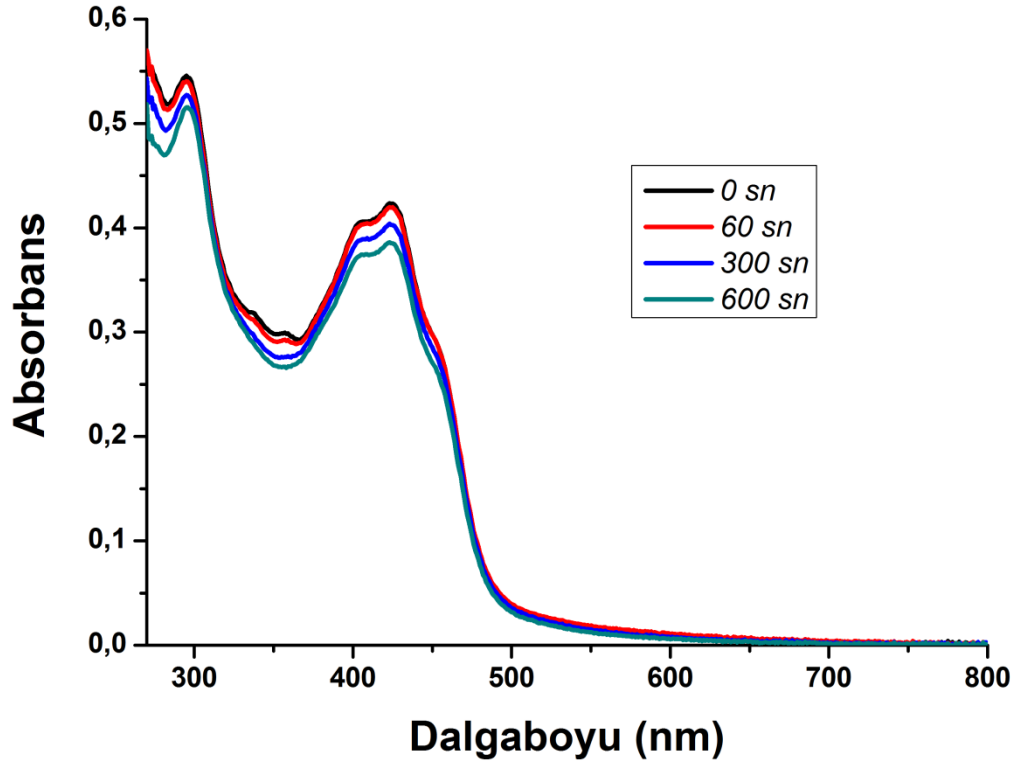
4.2.2 DMSA' nın Fotolizi

5×10^{-5} M konsantrasyonda, DMF' te hazırlanan DMSA çözeltisi, orta basınçlı cıva lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belirli süreler ile aydınlatılarak hem aminli (NMDEA, 5×10^{-4} M) hem de aminsiz ortamda fotoağarması incelendi. 600 sn' lik süre sonunda DMSA' nın dekompoze olduğu görüldü (şekil 4.17).

5×10^{-5} M DMSA' nın DMF içerisindeki çözeltisine 5×10^{-4} M NMDEA ilave edildiğinde yine 600 sn' lik süre sonunda DMSA fotobaşlatıcısının tamamen dekompoze olduğu görüldü (şekil 4.18). Bu sonuçlardan, ortama amin katılmasının dekompozisyon hızında belirgin bir etkiye sahip olmadığı görüldü.



Şekil 4.17 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un [5×10^{-5} M] aminli (5×10^{-4} M NMDEA) ortamda DMF içerisinde fotoağarması

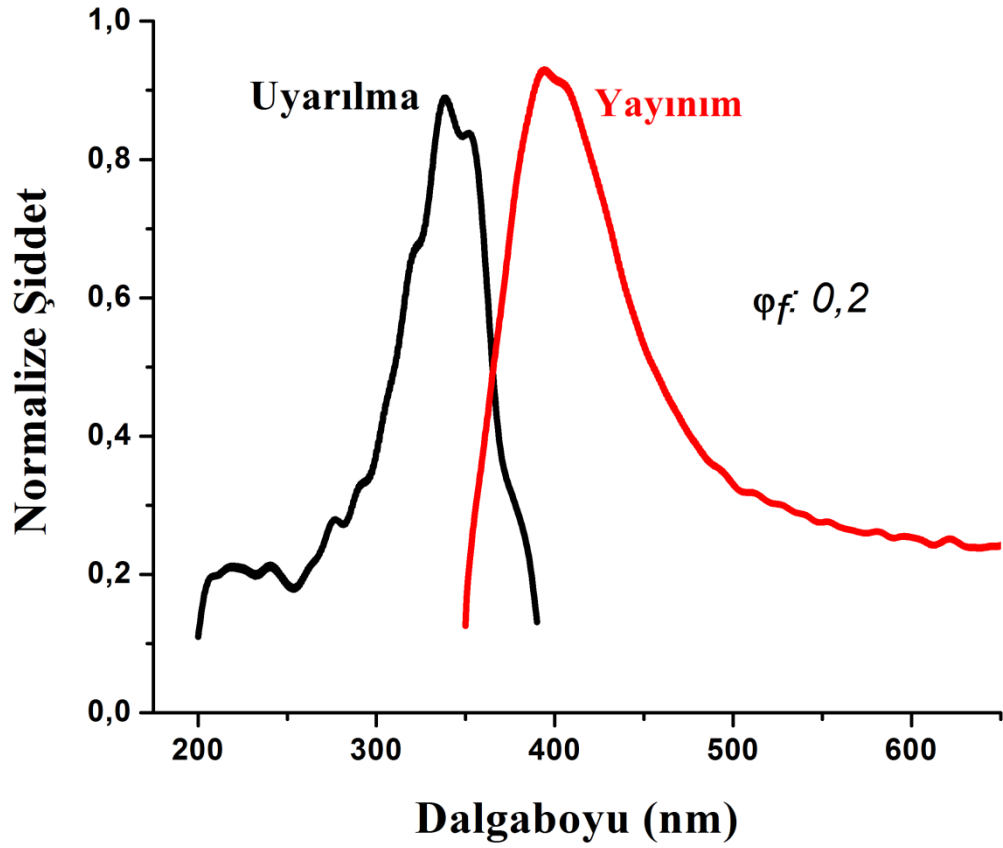


Şekil 4.18 2-hidroksi-1,2-bis(2-hidroksi-4,6-dimetoksifenil)etanon' un [5×10^{-5} M] aminsiz ortamda fotoağarması

4.2.3 DMSA' nın Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.3.1 DMSA' nın Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

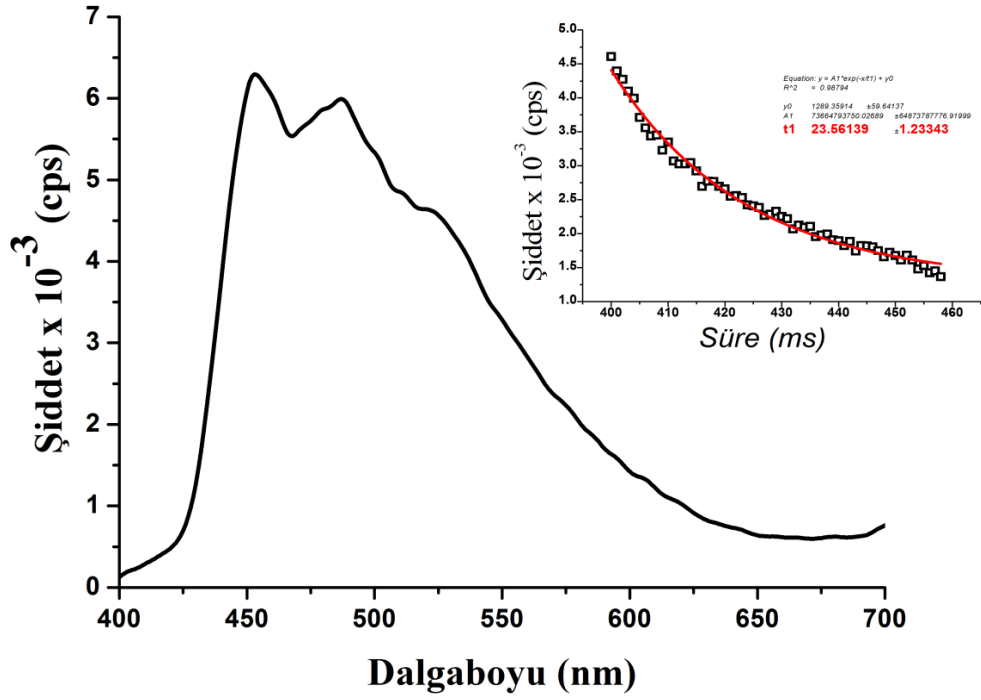
$1,7 \times 10^{-5}$ M DMSA' nın floresans ölçümleri DMF çözücüsü içerisinde ve uyarma dalgaboyu olarak 340 nm seçilerek gerçekleştirildi (şekil 4.19). Uyarılmış singlet hal enerjisi ayna görüntüsüne sahip uyarma ve yayılım spektrumlarının kesişim noktalarına karşılık gelen dalgaboyu dikkate alınarak DMSA için 366 nm' de $E_{\text{singlet}} = 326.845$ kJ/mol olarak bulundu.



Şekil 4.19 DMSA' nın DMF içerisindeki Floresans Spektrumu

4.2.3.2 DMSA' nın Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

DMSA fotobaşlatıcısının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri DMSA' nın $[2,8 \times 10^{-5} \text{ M}]$ 2-metil-THF çözücüsü ile hazırlanan çözeltisiyle 77 °K' de gerçekleştirildi (Şekil 4.20). DMSA' nın fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) pikinin ($\lambda_{\text{maks}} = 398 \text{ nm}$) triplet enerjisi $E_T = 300,569 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırken DMSA' nın fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 23,56 ms olarak bulundu.

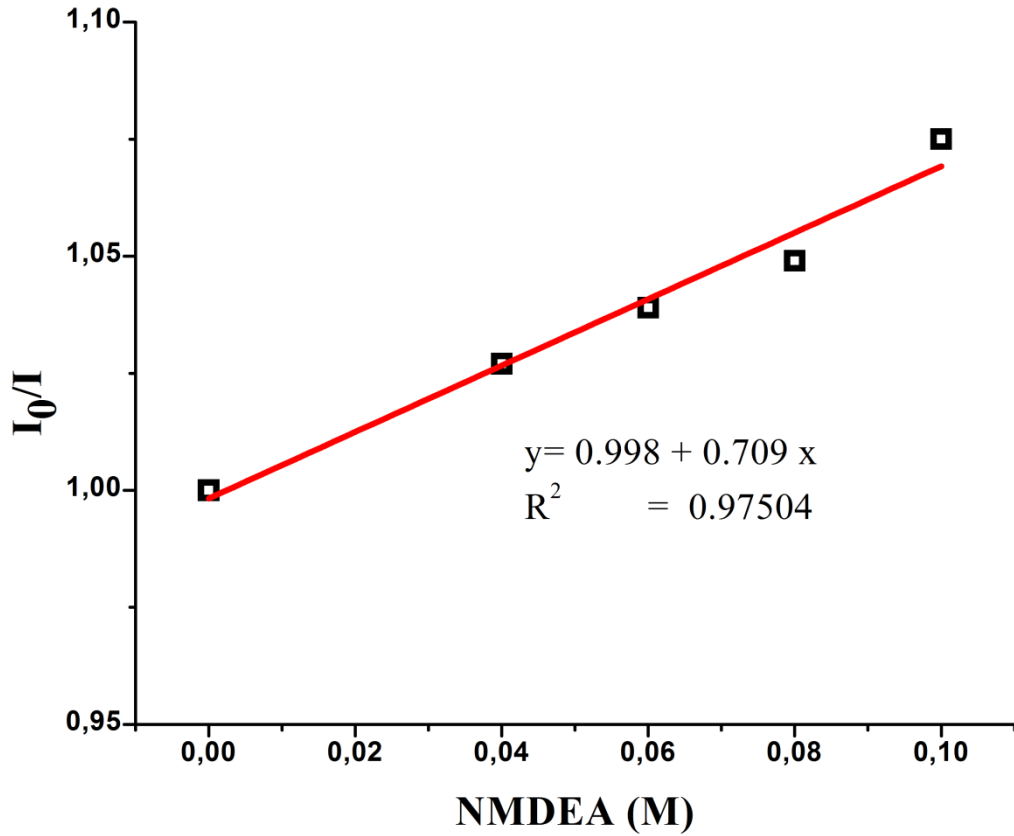


Şekil 4.20 DMSA' nın 2-metil-THF içerisindeki fosforesans spektrumu

4.2.4 DMSA' nın NMDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi

Sönümlenme çalışmalarında, DMSA' nın DMF' te hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumlarındaki şiddetin değişimi sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve aminin artan konsantrasyonuyla floresans şiddetindeki azalmanın sönümlenmeyi gösterdiği bulundu.

Elde edilen verilerle en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti 0,97 bulunurken Stern-Volmer sabiti $K_{SV} = 0,709$ olarak hesaplandı (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 DMSA fotobaşlatıcısının DMF' te NMDEA ile söndürülmesinin floresans spektrometrisinde incelenmesi

4.2.5 DMSA' nın Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları

DMSA fotobaşlatıcısının triplet hali ve aktivitesinin aydınlatılması amacıyla lazer flaş fotoliz çalışması gerçekleştirilmiştir. 300-800 nm arasında lazer ışığı ile uyarılan fotobaşlatıcının herhangi bir dalga boyunda absorbansına rastlanmamıştır. Bunun sonucunda fotobaşlatıcının triplet ömrünün nanosaniye ölçeğinden daha kısa olduğu sonucuna varılmıştır.

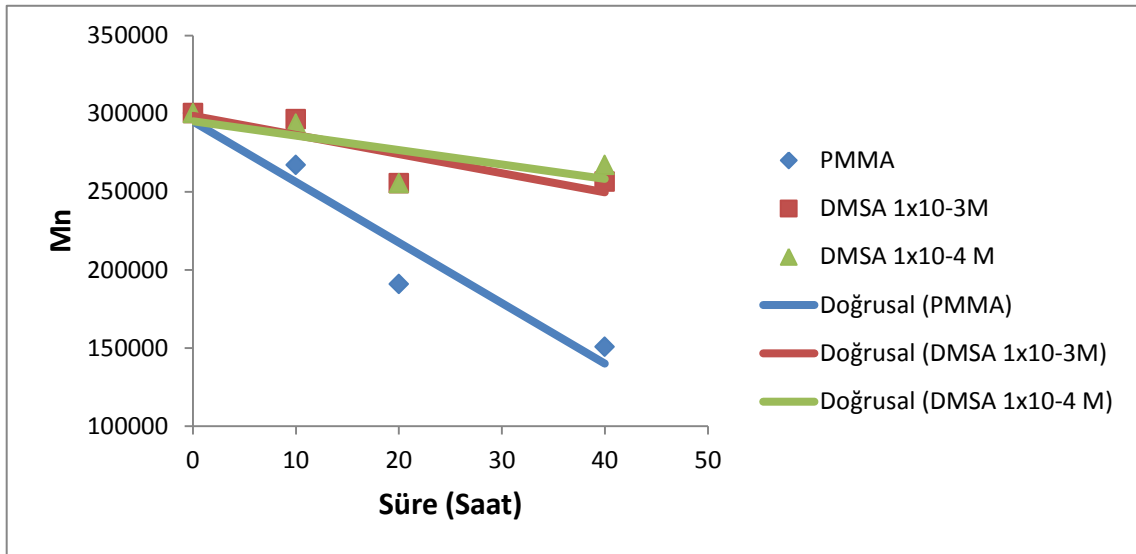
4.2.6 DMSA' nın İnhibitör Olarak Davranışının İncelenmesi

MMA' ın AIBN varlığında gerçekleştirilen termal polimerizasyonu DMSA ilavesiz ve değişen DMSA konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Bunun için; 1 mL kloroform içerisinde değişen konsantrasyonlarda DMSA çözülerek hazırlanan çözeltilere 1×10^{-3} M AIBN içeren MMA çözeltisinden 1mL ilave edildi ve hazırlanan formülasyonlar 70 °C' lik su banyosu içerisinde 1.5 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Termal

polimerizasyon sonucu oluşan polimetilmetakrilat metanol içerisinde çöktürüldü ve açık havada kurutulmaya bırakıldı. Polimerizasyon verimleri ağırlıkça hesaplandı. Elde edilen polimerlerin miktarları karşılaştırıldığında MMA'ın termal polimerizasyonuna DMSA ilavesinin belirgin bir katkısı olmadığı gözlemlendi.

4.2.7 DMSA'ın UV Stabilizatör Olarak Davranışının İncelenmesi

MMA'ın AIBN varlığında termal polimerizasyonla elde edilen PMMA polimerleri 0.016 gr ağırlığında tartılıp payreks tüpler içine konulduktan sonra DMSA olmadan ve DMSA'nın farklı konsantrasyonlarında formülasyonlar hazırlandı. Hazırlanan formülasyonlar 12 adet floresans lamba içeren fotoreaktör içerisinde farklı sürelerde aydınlatıldı. Aydınlatılan polimerler daha sonra metanol içerisinde çöktürüldü ve elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarındaki değişim jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlendi (şekil 4.21).



Şekil 4.22 Termal yolla elde edilen PMMA'nın tek başına ve DMSA ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,016 g/mL, DMF' te)

10, 20 ve 40 saatlik aydınlatmalar sonucunda DMSA'nın UV stabilizatör olarak etkin olduğu gözlenirken artan konsantrasyon miktarı ile stabilizatör etkisinde belirgin bir fark olmadığı gözlemlendi.

4.2.8 Aktinometrik Yöntem

Aktinometrik yöntem için, ilk olarak kullanılan lambanın saniyede gönderdiği foton sayısı bulundu. Bunun için 0,15 g $K_3Fe(C_2O_4)_3$ tartıldıktan sonra 40 mL saf su içerisinde çözüldü. Üzerine 5 mL 1N sülfürik asit ilave edildikten sonra saf su ile 50 mL' ye tamamlandı. Tampon çözelti içinse 1,22 g $NaHCO_3$ 15 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra üzerine 9 mL 1N sülfürik asit ilave edildi ve saf su ile 25 mL' ye tamamlandı. 1,10-fenantrolinmonohidrat çözeltisi ise 0,01 g fenantrolinmonohidratın 10 mL saf su içerisinde çözülmesi ile hazırlanmıştır.

Daha sonra potasyumferraokzalat çözeltisinden alınan 5 mL ksenon lamba önüne yerleştirilerek 3 dakika süre ile aydınlatıldı. Aydınlatılan çözelti 25 mL' lik balon jojeye aktarılıp üzerine 2 mL fenantrolin çözeltisi ile 5 mL tampon çözelti ilave edilerek saf su ile 25 mL' ye tamamlandı.

Aynı potasyumferraokzalat çözeltisinden bir 5 mL daha alındı ve bu sefer aydınlatılmadan 25mL' lik balon jojeye konuldu. Üzerine 2 mL fenantrolin çözeltisi ile 5 mL tampon çözeltisi ilave edildi ve saf su ile 25mL' ye seyreltilerek şahit çözelti hazırlandı.

Hazırlanan her iki çözeltide karanlıkta 1 saat bekletildikten sonra absorpsiyonları UV spektrofotometresinde okutularak aradaki farktan lambanın saniyede gönderdiği foton sayısı hesaplandı.

$$n_{Fe^{2+}} = 6023 \times 10^{20} \times V_1 \times V_3 \times \log_{10}(I_0/I) / V_2 \times l \times \epsilon$$

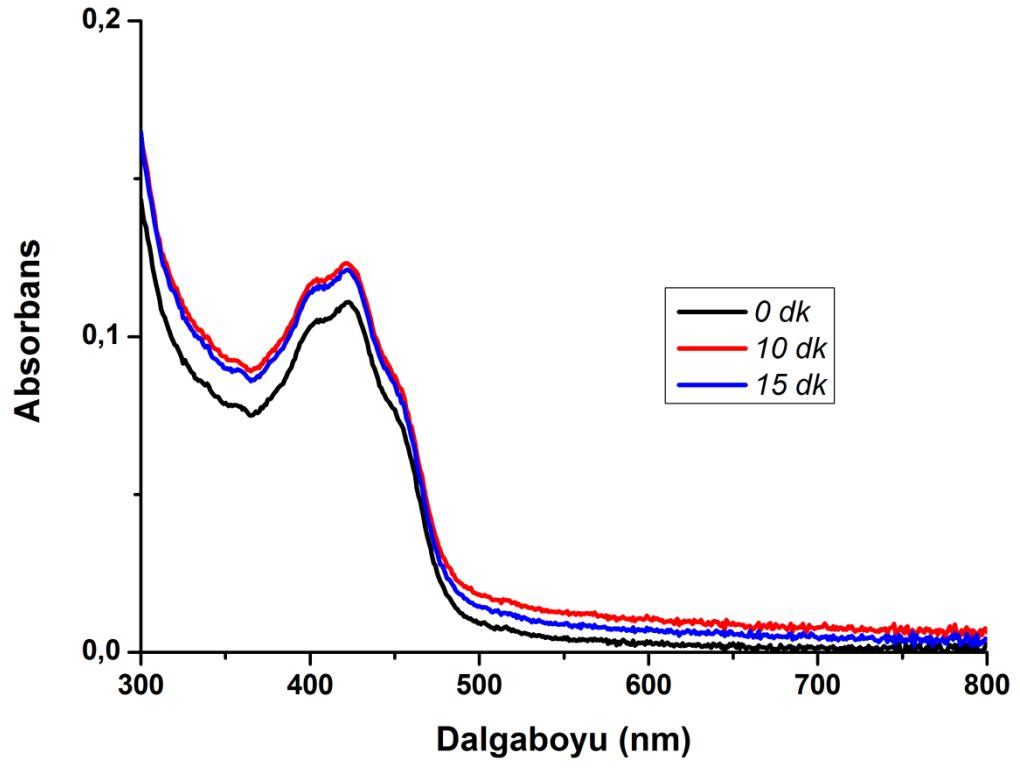
$$I_0 = n_{Fe^{2+}} / \phi \times t (1 - 10^{-\epsilon \times [A] \times l})$$

Hazırlanan çözelti için;

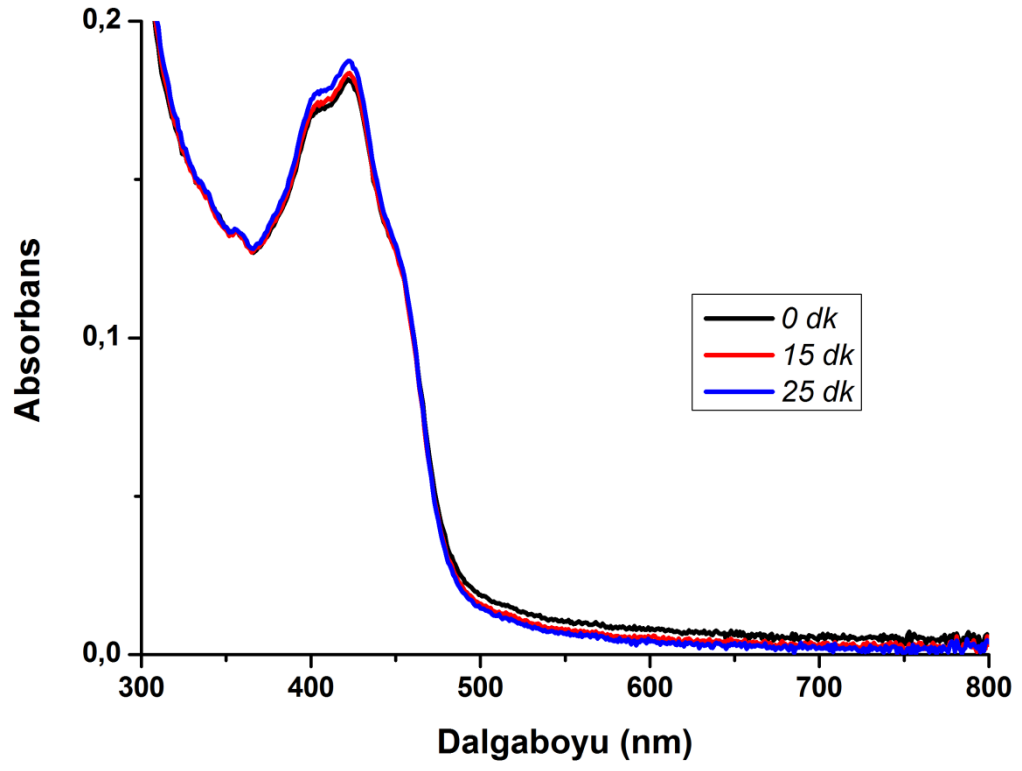
$$n_{Fe^{2+}} = 6023 \times 10^{20} \times 25 \times 25 \times \log_{10} (0.0687/0.1414) = 6.97 \times 10^{22}$$

$$I_0 = 6.97 \times 10^{22} / 0.86 \times 180 (1 - 10^{-105 \times 0.144 \times 1}) = 4.501 \times 10^{20} \text{ foton / s}$$

5×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan her iki örneğin yukarıda anlatıldığı gibi hem şahit hem de aydınlatılmış iki çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan örnekler ksenon lamba önünde belirli süreler ile aydınlatıldıktan sonra şahit çözeltilerle birlikte UV spektrumları alınarak aradaki absorpsiyon farkı gözlemlendi.



Şekil 4.23 DMSA fotobaşlatıcısının NMDEA varlığında 423 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu



Şekil 4.24 DMSA fotobaşlatıcısının 423 nm dalgaboyunda ksenon lamba ile belirli sürelerde aydınlatılması sonucu elde edilen UV spektrumu

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

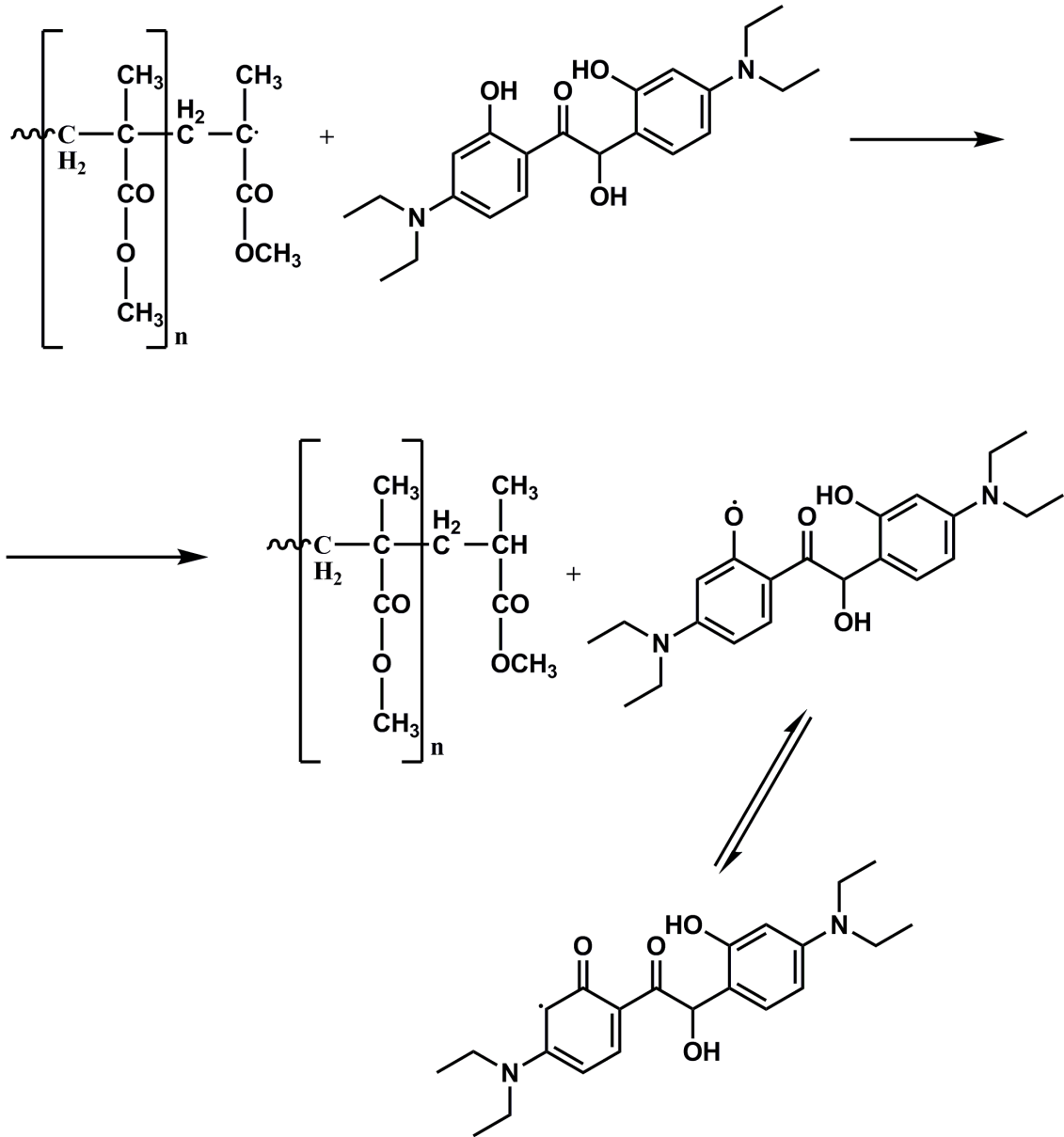
DEASA ve DMSA görünür bölgede absorpsiyon özelliğine sahip benzoin türevi fotobaşlatıcılar olarak sentezlendi ve fotofiziksel özellikleri benzoin ile kıyaslanarak çizelge 5.1’ de özetlendi.

Çizelge 5.1 DEASA ve DMSA maddelerinin fotofiziksel özelliklerinin benzoin ile kıyaslanması

	Benzoin	DEASA	DMSA
λ	323 nm	372 nm	423 nm
ϵ	328 L.mol⁻¹cm⁻¹	9600 L.mol⁻¹cm⁻¹	8800 L.mol⁻¹cm⁻¹
E_t	302 kJ/mol	287 kJ/mol	300 kJ/mol
T_p	1,94 ms	88,7 ms	23,5 ms
τ_t	0,88 ns	-	-

Çizelge 5.1’ den de görüldüğü gibi DEASA ve DMSA görünür bölgede yüksek molar absorptiviteye sahip benzoin esaslı fotobaşlatıcı olarak akrilat ve metakrilatların fotopolimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanıldı ve aydınlatma süresi, fotobaşlatıcı konsantrasyonu gibi farklı parametreler ile polimer elde edilemedi.

Fenol ve arilaminlerin zincir transfer inhibitör davranışları literatürden bilinmektedir. DEASA ve DMSA fotobaşlatıcılarının da fenolik yapının varlığı bu başlatıcıların inhibitör ve / veya stabilizatör özelliklerini incelememize neden oldu. DEASA inhibitör davranışı gösterirken, DMSA' nın ilave edildiği formülasyonlarda benzer bir davranış gözlenmedi. Olası inhibitör etkisi şekil 5.1' de gösterilmektedir.



Şekil 5.1 DEASA fotobaşlatıcısının inhibitör davranışı

Her iki fotobaşlatıcının stabilizatör davranışı termal olarak hazırlanan PMMA' in bulunduğu DMF çözeltisine fotobaşlatıcılar farklı iki konsantrasyonda ilave edilerek

farklı sürelerde aydınlatıldı. 40 saatlik aydınlatma sonunda PMMA' nın molekül ağırlığı (Mn) %50 azalırken, DMSA' nın ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) ilave edildiği PMMA çözeltisinin molekül ağırlığında %11 azalma saptanırken DEASA ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) da ise bu azalma %38 olarak bulundu. DMSA, DEASA' e göre daha iyi UV stabilizatör davranışı sergilemiştir. Her iki maddenin DMF içerisindeki çözeltileri lazer flaş fotoliz ile incelendi. Herhangi bir triplet radikal, anyon veya katyona rastlanmamıştır. Bu da çizelge 5.1' den görüldüğü gibi benzoine kıyasla triplet enerjilerin daha düşük olması ve fosforesans ömürlerinin yüksek olması α parçalanmasını olanaksız kıldığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Aydin, M., Arsu, N. ve Yagci, Y., (2003), "One Component Bimolecular Photoinitiating systems, 2 - Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communication* 24,12, 718-724.
- [2] Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing ", SITA Technology Ltd., London.
- [3] Wayne, R. P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.
- [4] Pappas, S. P., (1978), "UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation", Stanford, USA.
- [5] Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology UV & EB Formulation, Coatings, Inks and Paints", Sita Technology, 198.
- [6] Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.
- [7] Guillet, J., (1985). "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- [8] Ranby, B. ve Rabek, F.J., (1975) "Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", John Wiley and Sons, London.
- [9] Odian, G., (1970), "Principles of Polymerization", 2nd Ed:1-12, Mc-Graw Hill Inc., New York.
- [10] Fouassier, J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications", Henser Publishers.
- [11] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenum Press, NewYork and London.
- [12] Cundall, R. B. ve Gilbert, A., (1970). "Photochemistry", Pitman Press, Great Britain.
- [13] Schnabel, W., (2007), "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley-VCH, Germany.

- [14] Valeur, B., (2001), "Molecular Fluorescence, Principles and Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [15] Balta, D.K., Arsu, N. ve Yagci, Y., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator For Free Radical Polymerization in The Presence of Oxygen", *Macromolecules* 40 (12): 4138-4141.
- [16] Fouassier, J. P., Allonas, X., Burget, D., (2002). "Photopolymerization Reactions Under Visible Lights: Principle, Mechanisms and Examples of Applications", *Progress in Organic Coatings*, 16-36.
- [17] Slopek, R.P., (2005). "In-Situ Monitoring of Photopolymerization Using Microrheology", *Georgia Institute of Technology*.
- [18] Angiolini, L., Caretti, D., Carlini, C., Corelli, E. Salatelli, E., (1999). "Polymeric Photoinitiators Having Benzoin Methylether Moieties Connected to the Main Chain Through the Benzyl Aromatic Ring and Their Activity for Ultraviolet-Curable Coatings", *Polymer* 40, 7197-7207.
- [19] Segurola, J., Allen, N., Edge, M., Roberts., I., (1999). "Photochemistry and Photoinduced Chemical Crosslinking Activity of Acrylated Prepolymers by Several Commercial Type I Far UV Photoinitiators", *Polymer Degradation and Stability* 65, 153-160.
- [20] Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), "Factors affecting the photoyellowing which occurs photoinitiated polymerization of acrylates" *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169-175.
- [21] Ravve, A., (2000). *Principles of Polymer Chemistry*, 2nd Edition, Plenum Publishers, New York.
- [22] Baysal, B., (1994), *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- [23] Vogl, O., Stoeber, L., Sustic, A. ve Crawford, J. (1999), "Low molecular weight and polymer bound UV stabilizers" *American Chemical Society*, 298-311.
- [24] Lee T.Y., Guymon C.A., Jönsson E.S. ve Hoyle C.E., (2004), "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Orkun TUĞAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.06.1985 İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce ve Almanca
E-posta : tугan_orkun_85@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen-Matematik	Hasan Polatkan Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010 -	İntertek Labtest	Teknisyen
2008 - 2010	İnka Organizasyon	Tercüman
2007 – 2007	Schering-Plough Tıbbi Ürünler Tic. A.Ş.	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. Tuğan, O., Çalışkan, S., Karasu, F., Arsu, N. (2010). “UV ile Kürleşebilen Nanokaplamalar”, 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran – 2 Temmuz 2010, Zonguldak.