

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TİYOKZANTON İÇERİKLİ DENDRİTİK
FOTOBAŞLATICILAR**

Yüksek Kimyager Tezcan PARALI

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 08 Temmuz 2009

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

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)

: Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)

: Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)

: Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR (MÜ)

İSTANBUL, 2009

İçindekiler

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1 Işık	3
2.2 Elektromanyetik Spektrum	4
2.3 Işık Absorpsiyonu ve Uyarılma Enerjisi	5
2.3.1 Beer-Lambert Kanunu	8
2.4 Elektronik Geçişler	9
2.4.1 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	12
2.4.2 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	12
2.5 Singlet ve Triplet Haller	12
2.6 Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı	14
2.7 Fotokimyasal Reaksiyonlar	19
3. FOTOBAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON	21
3.1 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu	21
3.1.1 Başlama	22
3.1.2 Çoğalma	22
3.1.3 Sonlanma	23
3.1.3.1 Zincir Transferi:	24
3.2 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları	25
4. FOTOBAŞLATICI SİSTEMLERİ	27
4.1 Fotobaşlatıcıların Sınıflandırılması	27
4.1.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar	27
4.1.1.1 Aromatik Karbonil Bileşikler	29
4.1.1.1.1 Benzoin ve Türevleri	29
4.1.1.1.2 Benzilketaller	30
4.1.1.1.3 Asetofenonlar	31
4.1.1.1.4 Açilfosfin Oksitler	32
4.1.1.1.5 O-Açil- α -oksimino Ketonlar	33
4.1.1.1.6 α -Hidroksi Alkilfenonlar	34

4.1.1.2	Peroksi Bileşikler	35
4.1.1.3	Azo Bileşikler	36
4.1.1.4	Halojen ve Halojen İçeren Bileşikler	36
4.1.2	II. Tip Fotobaşlatıcılar	37
4.1.2.1	Aromatik Keton ve Yardımcı Başlatıcı Sistemleri	38
4.1.2.1.1	Benzofenonlar	38
4.1.2.1.2	Tiyokzantonlar	39
4.1.2.1.3	Ketokumarinler	40
4.1.2.2	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	40
4.1.2.2.1	Michler Ketonu	41
4.1.2.2.2	Merkapto Tiyokzanton	42
4.1.2.2.3	Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri	43
4.1.2.3	Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar	44
4.1.2.3.1	Suda Çözünen Tiyokzanton Türevleri	44
4.1.2.3.2	Suda Çözünebilen Benzofenon Türevleri	45
4.1.3	Makrofotobaşlatıcılar	45
4.1.3.1	Makrofotobaşlatıcı sentez yöntemleri	47
4.1.3.2	Dendritik Makrofotobaşlatıcılar	49
4.2	Fotobaşlatıcı Seçimi	51
4.3	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu	51
4.4	Oksijenin Geciktirici Etkisi	52
5.	DENDRİMERLER	54
5.1	Tarihsel Gelişimi	55
5.2	Dendrimerlerin Sentez Yöntemleri	56
5.2.1	Iraksak Yöntem	57
5.2.2	Yakınsak Yöntem	59
5.3	Dendrimerlerin Modifikasyonu	60
5.4	Dendrimerlerin Kullanım Alanları	60
6.	DENEYSEL BÖLÜM	63
6.1	Kimyasal Maddeler	63
6.2	Kullanılan Cihazlar	63
6.3	Yöntemler	64
6.3.1	Fotobaşlatılmış polimerizasyon	64
6.3.2	Zamana Bağlı FT-IR Spektroskopisi	64
6.3.3	Foto-DSC	65
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	66
7.1	Dendritik Makrofotobaşlatıcıların Sentezi	66
7.1.1	Jeff-(CO ₂ Me) _{6(0.5)} Sentezi	66
7.1.2	Jeff-(NH ₂) _{6(1.0)} Sentezi	67
7.1.3	Jeff-(CO ₂ Me) _{12(1.5)} Sentezi	68
7.1.4	Jeff-(NH ₂) _{12(2.0)} Sentezi	69
7.1.5	2-Hidroksi Tiyokzanton Sentezi	73
7.1.6	Akriloyil Tiyokzanton Sentezi	73
7.1.7	Jeff-(3)-TX Sentezi	75

7.1.8	Jeff-(6)-TX Sentezi.....	77
7.1.9	Jeff-(12)-TX Sentezi.....	78
7.2	Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcıların Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	80
7.2.1	Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcılarının Absorpsiyon Spektrumları ve Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi.....	80
7.2.2	Jeff-(3,6,12)TX Fotobaşlatıcılarının Floresans Ölçümleri	84
7.2.3	Jeff-(3,6,12)TX Fotobaşlatıcılarının Fosforesans Ölçümleri	87
7.2.4	Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcılarının MDEA İle Sönümlenmesinin İncelenmesi	89
7.2.5	Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcılarının Fotoağarması	92
7.2.6	Jeff-(3,6,12)-TX ‘ in Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri.....	96
7.2.7	Jeff-(3,6,12)-TX’ in Uyarılmış Triplet Geçişlerinin artan Konsantrasyonla Sönümlenmesi.....	99
7.2.8	Jeff-(3,6,12)-TX ile Fotobaşlatılmış Polimerizasyon.....	102
7.2.9	Jeff-(3,6,12)-TX Fotobaşlatıcılarının Foto-DSC çalışmaları	103
7.2.10	Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrobaşlatıcılarının Fotobaşlatma Etkinliğinin Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi	109
7.3	Suda Çözünen Dendritik Yardımcı Başlatıcılar	111
7.3.1	Sentez	111
7.3.1.1	Jeff-(CO ₂ H) _{6(0.5)} Sentezi	111
7.3.1.2	Jeff-(CO ₂ H) _{12(1.5)} Sentezi.....	112
7.3.1.3	Jeff-(CO ₂ Me) _{24(2.5)} Sentezi	113
7.3.1.4	Jeff-(CO ₂ H) _{24(2.5)} Sentezi.....	114
7.3.1.5	Benzofenon / Metil-β-Siklodekstrin Kompleksinin Sentezi	115
7.3.1.6	Benzofenon/Metil-β-Siklodekstrin Kompleks’ nin Fotoağarması	117
7.3.1.7	Akrilamidin BP/Metil-β-CD Kompleksi ile Jeff-(6,12,24)-asit Varlığında Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	120
7.4	DMAB İçerikli Dendritik Yardımcı Başlatıcılar.....	122
7.4.1	Sentez	122
7.4.1.1	Jeff-(3)-DMAB Sentezi	122
7.4.1.2	Jeff-(6)-DMAB Sentezi	124
7.4.1.3	Jeff-(12)-DMAB Sentezi	125
7.4.2	Jeff-(3,6,12)-DMAB varlığında MMA’ ın Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	126
8.	Sonuç ve Öneri	129
	KAYNAKLAR.....	132
	EKLER	142
Ek 1	NMR Spektrumları.....	142
Ek 2	IR ve UV Spektrumları	155
	ÖZGEÇMİŞ.....	167

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık Hızı
c ₁	Işımanın Yayılma Hızı
E	Fotonların Enerjisi
ν	Dalga Sayısı
h	Planck Sabiti
I	Işık Yoğunluğu
T	Transmitans
λ	Dalgaboyu
ν	Frekans
Φ	Kuantum Verimi
ε	Molar Absorptivite Katsayısı
C	Molar Konsantrasyon
I	Işık Etkisinde Bırakılan Ortamın Kalınlığı (cm)
S ₀	Temel Hal
S ₁	Singlet Hal
T ₁	Triplet Hal
Ar	Argon
Hg	Civa

KISALTMA LİSTESİ

AAm	Akrilamid
Abs	Absorbans
BP	Benzofenon
BP/Me- β -CD	Benzofenon / metillenmiş β -siklodekstin
CIDNP	Kimyasal olarak indüklenmiş dinamik nükleer polarizasyon
^{13}C NMR	Karbon NMR' ı
DMAB	4-(N,N-Dimetilamino)-benzaldehyd
DMF	N,N-Dimetilformamid
CDCl_3	Kloroform
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
^1H NMR	Proton NMR' ı
IC	Sistem içi dönüşüm
IR	Infrared
ISC	Sistemler arası geçiş
LFP	Lazer Flaş Fotoliz
MMA	Metil metakrilat
MDEA	N-Metildietanolamin
OD	Optik yoğunluk
PAAm	Poli (akrilamid)
PMMA	Poli (metil metakrilat)
RT-FTIR	Zamana bağlı Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
S	Singlet hal
T	Triplet hal
THF	Tetrahidrofuran
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TX	Tiyokzanton
Vis	Görünür
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1	Elektromanyetik dalga.....	3
Şekil 2. 2	(a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; (b) temel hal (TH) ve uyarılmış halin (UH) enerji diyagramı.....	10
Şekil 2. 3	Karbonil grubu için elektronik geçişler ve moleküler orbitaller	11
Şekil 2. 4	Elektronik geçişlerin kuramsal enerji diyagramında gösterimi	12
Şekil 2. 5	S ₀ ve S ₁ singlet hallerinin ve T ₁ triplet halin spin konfigürasyonları	13
Şekil 2. 6	Jablonski diyagramı	15
Şekil 2. 7	(a) Franck-Condon geçişi, (b) Elektronik absorpsiyon ve emisyon bandları.....	18
Şekil 2. 8	Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi (Turro, 1990).	20
Şekil 3. 1	Orta basınçlı civa lambası	26
Şekil 4. 1	Tiyokzanton asetik asit türevlerinin moleküler yapısı	43
Şekil 4. 2	TX-SCH ₂ COOH fotobaşlatıcısının radikal oluşturma mekanizması (Arsu vd., 2003).....	43
Şekil 4. 3	Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyokzanton türevleri	44
Şekil 4. 4	I. Tip Makrofotobaşlatıcılar.....	46
Şekil 4. 5	II. Tip Makrofotobaşlatıcılar	47
Şekil 4. 6	Makrofotobaşlatıcıların şekli ve sentez prensibi.....	48
Şekil 4. 7	Sentezlenen ilk dendritik makrofotobaşlatıcı (DAB-64-TX).....	49
Şekil 4. 8	Kopolimerik dendritik makrofotobaşlatıcı (DAB-16-TXOC)	50
Şekil 4. 9	Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi Sinerjist olarak davranan bir amin etkinliği ve oksijen inhibasyonunu gidermedeki yeteneği onun α C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).	53
Şekil 5. 1	Dendrimlerin yapısı.....	54
Şekil 5. 2	Vögtle tarafından sentezlenen ilk kasket moleküller (Vögtle, 1978).....	55
Şekil 5. 3	Dendrimlerin sentez metodu	57
Şekil 5. 4	İraksak sentez yöntemi	58
Şekil 5. 5	Yakınsak sentez yöntemi.....	59
Şekil 5. 6	Dendrimlerin uygulama alanları	62
Şekil 7. 1	Jeff-(CO ₂ Me) _{6(0.5)} yapısı.....	66
Şekil 7. 2	Jeff-(NH ₂) _{6(1.0)} yapısı.....	67
Şekil 7. 3	Jeff-(CO ₂ Me) _{12(1.5)} yapısı	68
Şekil 7. 4	Jeff-(NH ₂) _{12(2.0)} yapısı	69
Şekil 7. 5	Jeff amine çekirdekli PAMAM tipi dendrimer sentezinin şematik gösterimi	71
Şekil 7. 6	P ₁ , P ₂ ve P ₄ dendrimlerin IR spektrumları	72
Şekil 7. 7	P ₁ , P ₂ ve P ₄ dendrimlerin ¹³ C NMR spektrumları	72
Şekil 7. 8	2-Hidroksi Tiyokzanton sentezi	73
Şekil 7. 9	Akriloyil Tiyokzanton sentezi.....	73
Şekil 7. 10	2-Hidroksi Tiyokzanton ve 2-Akriloyl Tiyokzanton' lara ait IR spektrumu	74
Şekil 7. 11	Jeff-(3)-TX yapısı.....	75
Şekil 7. 12	TX-OAc, Jeff amin ve J-(3)-TX' in IR spektrumu	76
Şekil 7. 13	Jeff-(6)-TX yapısı.....	77
Şekil 7. 14	Jeff-(12)-TX yapısı.....	78
Şekil 7. 15	Jeff-(3,6,12)-TX dendritik makrofotobaşlatıcılarının sentezinin şematik gösterimi	79

Şekil 7. 16	J-(3,6,12)-TX dendritik makrofotobaşlatıcılarının [J-(3,6,12)-TX] = 1×10^{-5} M etanoldeki absorpsiyon spektrumları.....	81
Şekil 7. 17	Jeff-(3)-TX' in, sabit konsantrasyondaki (1×10^{-5} M) etil alkol, asetonitril ve kloroform içerisindeki UV ölçümleri.....	83
Şekil 7. 18	Jeff-(6)-TX' in, sabit konsantrasyondaki (1×10^{-5} M) etil alkol, asetonitril ve kloroform içerisindeki UV ölçümleri.....	83
Şekil 7. 19	Jeff-(12)-TX' in, sabit konsantrasyondaki (1×10^{-5} M) etil alkol, asetonitril ve kloroform içerisindeki UV ölçümleri.....	84
Şekil 7. 20	Jeff-(3)-TX' in, 1×10^{-4} M etanolde floresans uyarma (-) ve yayılım (-) spektrumu: $\lambda_{uyar} = 395$ nm.....	85
Şekil 7. 21	Jeff-(6)-TX' in, 1×10^{-4} M etanolde floresans uyarma (-) ve yayılım (-) spektrumu: $\lambda_{uyar} = 395$ nm.....	85
Şekil 7. 22	Jeff-(12)-TX' in, 1×10^{-4} M etanolde floresans uyarma (-) ve yayılım (-) spektrumu: $\lambda_{uyar} = 395$ nm.....	86
Şekil 7. 23	Jeff-(3,6,12)-TX' in, 1×10^{-4} M etanolde floresans yayılım spektrumu: $\lambda_{uyar} = 395$ nm.....	86
Şekil 7. 24	Jeff-(3)-TX' in, etanolde 77 °K deki fosforesans yayılım spektrumu.....	88
Şekil 7. 25	Jeff-(6)-TX' in, etanolde 77 °K deki fosforesans yayılım spektrumu.....	88
Şekil 7. 26	Jeff-(12)-TX' in, etanolde 77 °K deki fosforesans yayılım spektrumu.....	89
Şekil 7. 27	Jeff-(3)-TX' in, etanolde farklı konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($\lambda_{uyar} = 395$ nm, I = Jeff-(3)-TX' in floresans şiddeti, I_0 = Jeff-(3)-TX' in MDEA ilave edilmesiyle elde edilen floresans şiddeti.	90
Şekil 7. 28	Jeff-(6)-TX' in, etanolde farklı konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($\lambda_{uyar} = 395$ nm, I = Jeff-(3)-TX' in floresans şiddeti, I_0 = Jeff-(3)-TX' in MDEA ilave edilmesiyle elde edilen floresans şiddeti.	91
Şekil 7. 29	Jeff-(12)-TX' in, etanolde farklı konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($\lambda_{uyar} = 395$ nm, I = Jeff-(3)-TX' in floresans şiddeti, I_0 = Jeff-(3)-TX' in MDEA ilave edilmesiyle elde edilen floresans şiddeti.	91
Şekil 7. 30	Jeff-(3)-TX' in DMF içerisindeki fotoağarması	92
Şekil 7. 31	Jeff-(6)-TX' in DMF içerisindeki fotoağarması	93
Şekil 7. 32	Jeff-(12)-TX' in DMF içerisindeki fotoağarması	93
Şekil 7. 33	Jeff-(3)-TX' in DMF içerisindeki MDEA varlığındaki fotoağarması	94
Şekil 7. 34	Jeff-(6)-TX' in DMF içerisindeki MDEA varlığındaki fotoağarması	95
Şekil 7. 35	Jeff-(12)-TX' in DMF içerisindeki MDEA varlığındaki fotoağarması	95
Şekil 7. 36	Naftalen' in Triplet-Triplet (T→T) absorpsiyon spektrumu. Şekil-a da (T→T) absorpsiyonunu gösteren hal diyagramı görülmektedir. Absorpsiyon (a) olayından sonra sistemler arası geçiş (b) olur ve triplet hal gerçekleşir. Sonrasında foton absorplayarak $T_1 \rightarrow T_2$ (c) ve $T_1 \rightarrow T_3$ geçişleri görülür (Turro, 1990).	97
Şekil 7. 37	Jeff-(3)-TX' in (2×10^{-5} M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.....	98
Şekil 7. 38	Jeff-(6)-TX' in ($1,3 \times 10^{-5}$ M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.....	98
Şekil 7. 39	Jeff-(12)-TX' in (6×10^{-6} M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25°C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.....	99

Şekil 7. 40	Jeff-(3)-TX' in ($3,3 \times 10^{-5}$ M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.....	100
Şekil 7. 41	Jeff-(6)-TX' in ($2,2 \times 10^{-5}$ M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.....	100
Şekil 7. 42	Jeff-(12)-TX' in (1×10^{-5} M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25°C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.....	101
Şekil 7. 43	Jeff-(3,6,12)-TX dendritik makrofotobaşlatıcıların, MDEA varlığında MMA' ın fotopolimerizasyonu başlatma mekanizması.	103
Şekil 7. 44	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon hızları (I: 30 mW/cm ²).	104
Şekil 7. 45	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon hızları (I: 40 mW/cm ²).	105
Şekil 7. 46	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon hızları (I: 60 mW/cm ²).	105
Şekil 7. 47	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon ısı akışı (I: 30 mW/cm ²).	106
Şekil 7. 48	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon ısı akışı (I: 40 mW/cm ²).	106
Şekil 7. 49	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon ısı akışı (I: 60 mW/cm ²).	107
Şekil 7. 50	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (I: 30 mW/cm ²).	107
Şekil 7. 51	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (I: 40 mW/cm ²).	108
Şekil 7. 52	Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (I: 60 mW/cm ²).	108
Şekil 7. 53	J-(3,6,12)-TX' in (% 0,5 , ağırlıkça), trimetilolpropantriakrilat (% 94,5 , ağırlıkça) ve MDEA (% 5, ağırlıkça) varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi (1 s).....	109
Şekil 7. 54	J-(3,6,12)-TX' in (% 0,5 , ağırlıkça), trimetilolpropantriakrilat (% 94,5 ağırlıkça) ve MDEA (% 5, ağırlıkça) varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi (300 s).....	110
Şekil 7. 55	Jeff-(CO ₂ H) _{6(0.5)} yapısı	111
Şekil 7. 56	Jeff-(CO ₂ H) _{12(1.5)} yapısı	112
Şekil 7. 57	Jeff-(CO ₂ Me) _{24(2.5)} yapısı	113
Şekil 7. 58	Jeff-(CO ₂ H) _{24(2.5)} yapısı.....	114
Şekil 7. 59	BP/Me-β-siklodekstin sentezi.....	115

Şekil 7. 60	Aynı konsantrasyonda (5×10^{-3} M) BP/Me- β -CD' nin su (-) içerisinde ve BP' nin metanol (-) içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	116
Şekil 7. 61	BP/Me- β -CD' nin D ₂ O içerisindeki ¹ HNMR spektrumu.....	117
Şekil 7. 62	BP/Me- β -CD' nin (5×10^{-3} M), sudaki fotoağarması.....	118
Şekil 7. 63	BP/Me- β -CD' nin (5×10^{-3} M), J-(6)-asit (1×10^{-3} M) varlığında sudaki fotoağarması.....	118
Şekil 7. 64	BP/Me- β -CD' nin (5×10^{-3} M), J-(12)-asit (1×10^{-3} M) varlığında sudaki fotoağarması.....	119
Şekil 7. 65	BP/Me- β -CD' nin (5×10^{-3} M), J-(24)-asit (1×10^{-3} M) varlığında sudaki fotoağarması.....	119
Şekil 7. 66	AAm' in, BP/Me- β -CD kompleksi ve Jeff-(6,12,24)-asit dendrimerleri varlığında suda fotobaşlatılmış polimerizasyon mekanizması.....	121
Şekil 7. 67	Jeff-(3)-DMAB yapısı.....	122
Şekil 7. 68	Jeff amin ve Jeff-(3)-DMAB' ın IR spektrumu	123
Şekil 7. 69	Jeff-(6)-DMAB yapısı.....	124
Şekil 7. 70	Jeff-(12)-DMAB yapısı.....	125
Şekil 7. 71	Jeff-(3,6,12)-DMAB' ın sentezinin şematik gösterimi	126
Şekil 7. 72	THF içerisinde MMA' ın Jeff-(3,6,12)-DMAB varlığında TX ve BP ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon mekanizması	128

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1	Dalgaboyu ve frekansa göre Elektromanyetik Spektrum.....	4
Çizelge 7. 1	Jeff-(3,6,12)-TX' in farklı çözücülerdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri	82
Çizelge 7. 2	Jeff-(3,6,12)-TX' in farklı çözücülerdeki $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri	82
Çizelge 7. 3	Jeff-(3,6,12)-TX'in triplet ömürleri (OD: 0,3).....	101
Çizelge 7. 4	Jeff-(3,6,12)-TX'in triplet ömürleri (OD: 0,5).....	101
Çizelge 7. 5	DMF içerisinde Jeff-(3,6,12)-TX ile fotobaşlatılmış ve $[MDEA]=3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ MMA polimerizasyonu.....	102
Çizelge 7. 6	AAM' in (1 M) su içinde BP/Me- β -CD kompleksi ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) beraberinde ve Jeff-(6,12,24)-asit yardımcı fotobaşlatıcıyla başlatılmış polimerizasyonu.....	120
Çizelge 7. 7	MMA' in THF içinde TX ve BP beraberinde DMAB ve Jeff-(3,6,12)-DMAB' in farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	127

ÖNSÖZ

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesareti veren canım aileme, Çalışmalarımı büyük bir dikkat ve titizlikle yöneten, aylar süren bu zorlu süreç boyunca her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, tez danışmanım, sayın hocam Prof.Dr. Nergis ARSU'ya,

Derin bilgi birikimi ve tecrübesiyle çalışmamın her safhasında bana yol gösteren, hiçbir zaman gerek benden gerek çalışmalarımın ilgisini esirgemeyerek her türlü zorlukta her zaman bir çıkış yolu bulabilmemi sağlayan, huzurlu ve mutlu bir ortamda çalışmamı sağlayan, yardımcı tez danışmanım saygı değer hocam Yrd.Doç.Dr. Metin TÜLÜ' ye,

Aynı odayı, laboratuvarı ve dolayısıyla çoğu zaman aynı hayatı paylaştığım maddi ve manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim, bilgisayar ve İngilizce çeviriler ile ilgili sorunlarıma vakit ayıran mesai arkadaşım Araş.Gör Cemil DIZMAN' a

Deneyisel ölçümlerimde yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım, Arş. Gör. Demet KARACA BALTA ve Gökhan TEMEL, Zekeriya DOĞRUYOL, Nurcan KARACA ve Duygu SEVİNÇ' e

Araş.Gör. Mehmet ŞENEL arkadaşına ve laboratuvar içindeki çalışmalarına bana yardım eden, bana sabır gösteren ve güler yüzleriyle bana her zaman pozitif enerji veren sevgili öğrencilerim, Mihriban MUTLU, Kemal ÇETİN, Suat TÜYSÜZ ve diğer öğrencilerime, grubumuzdaki tüm arkadaşlarıma ve emeği geçen herkese, her şey için çok teşekkür ederim.

İstanbul, 2009

Tezcan PARALI

ÖZET

Bu çalışmada Tiyokzanton bazlı II. tip dendritik makrofotobaşlatıcılar sentezlendi, karakterize edildi ve bu fotobaşlatıcıların fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi. Makrofotobaşlatıcıların sentezinde poli(propilenoksit) amin (Jeffamine®) başlangıç maddesi kullanılarak ilk önce 3 nesil dendrimer sentezi ıraksak metoduyla gerçekleştirildi. Bu dendrimerler, üç farklı fonksiyonalliteye ($-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{NH}_2$) sahip olarak sentezlendi. Sonraki aşamada daha önce sentezlenen 2-akrilol Tiyokzanton'un ilavesi ile mikrodalga cihazında Michael katılma reaksiyonuna göre dendritik makrofotobaşlatıcılar sentezi tamamlandı. Üç adet Jeff-(3)-Tiyokzanton (J-(3)-TX), Jeff-(6)-Tiyokzanton (J-(6)-TX) ve Jeff-(12)-Tiyokzanton (J-(12)-TX) dendrimerlerin absorpsiyon karakteristikleri farklı polariteye sahip çözücüler kullanılarak saptandı. Jeff-(3,6,12)-TX' in floresans yayılım spektrumları $\lambda_{\text{uyarma}} = 395 \text{ nm}$ de uyarılarak elde edildi ve 9,10-difenilantren standardı kullanılarak floresans kuvantum verimleri hesaplandı. Triplet konfigürasyonları hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek amacıyla 77°K de fosforesans ömürleri hesaplandı. Makrofotobaşlatıcıların floresans sönümlenmeleri, N-metildietanolamin (MDEA)' nin farklı konsantrasyonlarında floresans yayılım spektrumları kayıt edildi ve Stern-Volmer eşitliğine göre floresans sönümleme sabitleri hesaplandı.

Makrofotobaşlatıcıların fotolizi orta basınçlı civa lambasını içeren spot aydınlatma cihazıyla gerçekleştirildi ve aydınlatma zamanına bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişimler kayıt edildi. Jeff-(3,6,12)-TX makrofotobaşlatıcıların, triplet ömürleri ve fotobaşlatma mekanizmaları Lazer Flaş Fotoliz spektrometresiyle incelendi. Tek ve çok fonksiyonlu akrilatların fotobaşlatılmış polimerizasyonu, Jeff-(3,6,12)-TX ile MDEA varlığında gerçekleştirildi. Fotopolimerizasyon sonucunda monomerin polimere dönüşüm yüzdesi gravimetrik olarak saptandı. Ayrıca kinetik çalışmalar Zamana Bağlı FT-IR (RT-FTIR) ve Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Foto-DSC) cihazıyla gerçekleştirildi.

Bu çalışmanın ikinci kısmında sentezlenen Jeff amin bazlı dendrimerleri yardımcı başlatıcı özelliği incelendi ve bu dendritik yardımcı başlatıcılar, II. Tip fotobaşlatıcılar beraberinde Benzofenon ve Tiyokzanton gibi Metilmetakrilat' ın fotopolimerizasyonunda dendritik yardımcı başlatıcı olarak kullanıldı. Benzofenon / Metil- β -Siklodekstrin, ev sahibi misafir kompleksinin fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı sulu çözeltilerinde suda çözünme özelliğine sahip olan asit fonksiyonlu dendrimerler (Jeff-(6)-asit, Jeff-(12)-asit ve Jeff-(24)-asit) Akril amid' in fotopolimerizasyonunda kullanıldı. Dendritik yardımcı başlatıcıların etkinliğini arttırmak amacıyla; 4-(N,N-dimetilamino) benzaldehit (DMAB), amin sonlu dendrimerlere bağlanarak, Jeff-(3)-DMAB, Jeff-(6)-DMAB ve Jeff-(12)-DMAB dendritik yardımcı başlatıcıları sentezlendi ve karakterize edildi. Metilmetakrilat' ın fotobaşlatılmış polimerizasyonu Jeff-(3,6,12)-DMAB' ın farklı konsantrasyonlarında Tiyokzanton ve Benzofenon varlığında hava ortamında gerçekleştirildi.

Anahtar kelimeler: Dendritik makrobaşlatıcılar, dendritik yardımcı başlatıcılar, fotobaşlatıcı, Fotopolimerizasyon

ABSTRACT

Novel Thioxanthone Containing Dendritic Photoinitiators

In this study, Thioxanthone based II. Type macrophotoinitiators were synthesized, characterized and photophysical and photochemical properties of these photoinitiators were determined. In the synthesis of macrophotoinitiators, firstly, third generation dendrimer synthesis was achieved by the divergent method while poly(propylene oxide) amine (Jeffamine®) was used as the core. The dendrimers having different functionalities ($-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOH}$ and $-\text{NH}_2$) have been synthesized. At the second stage, by the addition of synthesized 2-acryloyl thioxanthone in the microwave according to the Michael addition reaction, the synthesis of dendritic macrophotoinitiators have been completed. Absorption characteristics of Jeff-(3)-Thioxanthone (J-(3)-TX), Jeff-(6)-Thioxanthone (J-(6)-TX) and Jeff-(12)-Thioxanthone (J-(12)-TX) dendrimers were determined by using solvents having different polarities. The fluorescence emission spectra of Jeff-(3,6,12)-TX were obtained by exciting at $\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm and the quantum yields were calculated by using 9,10-diphenylanthracene standard. At 77°K, phosphorescence lifetime was calculated for the aim of getting more detailed information about the triplet configurations of macrophotoinitiators. Fluorescence quenching of the macrophotoinitiators have been done at different concentrations of N-methyldiethanolamine (MDEA), and fluorescence emission spectra of each solution were recorded and fluorescence quenching constants calculated according to Stern-Volmer equation.

The photolysis of the macroinitiators were achieved with polychromatic light containing medium-pressure mercury lamp and depending on the lightning time the changes in the UV absorption were recorded. Triplet lifetimes and the photoinitiation mechanisms of Jeff-(3,6,12)-TX macrophotoinitiators were analyzed by using Lazer Flash Photolysis spectrometer. The photoinitiated polymerization of mono and multi functional acrylates have been done in the presence of Jeff-(3,6,12)-TX and MDEA. After the photopolymerization, conversion percentage of the monomer to the polymer has been determined gravimetrically. Also kinetic studies were done by using Time dependent FT-IR and Photo Differential Scanning Calorimetry (Foto-DSC).

In the second stage of this study, the properties of the synthesized Jeff-Amine based dendrimers as coinitiators have been analyzed. These dendritic co-initiators were used with the Type II photoinitiators such as Benzophenone and Thioxanthone for the photopolymerization of methylmethacrylate. Host/guest complex of Benzophenone / Metyl- β -cyclodextrin was prepared and used as a photoinitiator in the presence of the acid functional dendrimers (Jeff-(6)-acid, Jeff-(12)-acid and Jeff-(24)-acid) as coinitiators for photopolymerization of acryl amide. In order to increase the effect of dendritic coinitiators; by the addition of 4-(N,N-dimethylamino benzaldehyde (DMAB) to the amine terminated dendrimers, Jeff-(3)-DMAB, Jeff-(6)-DMAB and Jeff-(12)-DMAB dendritic coinitiators have been synthesized and characterized. The photoinitiated polymerization of methyl methacrylate has been done in the presence of Thioxanthone and Benzophenone at different concentrations of Jeff-(3,6,12)-DMAB under the atmospheric condition.

Keywords: Dendritic macroinitiator, dendritic co-initiator, photopolymerization.

1. GİRİŞ

Fotopolimerizasyon, düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı ve toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır. Bu nedenle fotopolimerizasyon polimer kimyasında çok kullanılan bir yöntemdir. Bunun sonucu olarak da geniş uygulama alanları olduğundan bilim dünyasında hızla gelişen ilginç konulardan biri olmuştur. Uygulama alanları olarak; çeşitli yüzeylerin (ahşap, kâğıt, metal, cam vb.) kaplanması, UV ile kürleşen yapıştırıcılar, yazıcı mürekkepler, baskı, diş, optik frekans yönlendirici ve mikro elektrik sanayi gibi birçok endüstriyel uygulama alanları bulunmaktadır. En geniş kullanımı olan serbest radikal başlatıcıları (birinci tip fotobaşlatıcılar) benzoin ve türevlerini, benzil ketalleri, asetofenon türevlerini, (ikinci tip fotobaşlatıcılar) aromatik keton/amin kombinasyonlarını içerirler. UV ışığıyla aktive edilen birinci tip fotobaşlatıcı sistemleri, çok kullanışlı olmasına rağmen; görünür ışık bölgesinde yapılan polimerizasyonlar için çok az fotobaşlatıcı çeşidi bulunmaktadır. İkinci tip polimerizasyonun başlaması hidrojen verici moleküllerden yardımcı fotobaşlatıcı vasıtasıyla hidrojen koparılması sonucu oluşan ($R^\cdot$) radikallerle gerçekleşir. Yardımcı fotobaşlatıcı üzerinde oluşan inaktif radikal ise birleşerek ortamdan kaybolur. Aminler, eterler, alkoller, vs. ikinci tip fotobaşlatıcılar için hidrojen verici olarak kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda yeni polimerik fotobaşlatıcıların sentezi ve fotokimyasal çalışmaları da yapılmaktadır. Burada makromoleküler yapı düşük molekül ağırlıklı yapılara göre avantaja sahiptir. Makrobaşlatıcıların formülasyonlarda film yüzeyine sızmaları mümkün değildir, ayrıca kokuya ve zehirleyici ürünlere yol açmazlar. Polimerik fotobaşlatıcılar, kromofor gruplara sahip makromoleküler sistemler olarak tanımlanır. Fotobölünebilen ve hidrojen alan kromoforları içeren iki tip serbest radikal polimerik başlatıcı tanımlanmıştır. Tiyokzantonlar üçüncül aminler varlığında vinil polimerizasyonunda etkin bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Tiyokzantonun ve aminin aynı polimer zincirinde bir araya getirilmesinin birçok avantajı vardır. Bu bimoleküler sistemlerde fotobaşlatıcının aminle etkileşimi bir elektron transfer işlemine neden olur. Bu fotokimyasal işlemin verimi aminin yapısına bağlıdır. Aminin yapısı radikal üretiminde ve radikalın alkenlere katılımının hız sabitinde önemli bir etkiye sahiptir.

Dendrimerler kimyasal yapısı tam olarak bilinen karmaşık ve büyük moleküllü yapılardır. Dendrimerlerin kendilerine özgü özellikleri bu yapıların kullanım alanlarının çok geniş

olmasını sağlamıştır. Örneğin son grupların çeşitli olması böyle bir makromolekülün sensör, katalizör veya kimyasal aktivatör olarak kullanılması gibi uygulamalar verilebilir.

Dendrimerlerin bir uygulaması olarak da fotobaşlatıcıların bu alana dahil edilmesiyle yeni dendritik makrofotobaşlatıcılar sentezlendi. Özellikle Tiyokzantona dayanan dendritik makrofotobaşlatıcının avantajları görülmüştür. Örneğin, makromoleküler zincirlerin vasıtasıyla, reaktif türlerin daha çok oluşması ve aktif türlerin korunumu için molekül içi reaksiyonlar sorumludur. Bunun nedeni de makromoleküler etkiden kaynaklanmaktadır.

Literatüre bakıldığında dendritik makrofotobaşlatıcının sadece Yin ve arkadaşları tarafından sentezlendiği belirlendi. Bu konunun yeni bir araştırma konusu olduğu ve önemi anlaşıldı. Bu çalışmada bu konuya yeni açılımlar eklemek için yeni tiyokzanton içerikli dendritik makrofotobaşlatıcılar olan Jeff-(3)-TX, Jeff-(6)-TX, Jeff-(12)-TX sentezlendi. Sentezlenen fotobaşlatıcıların fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin yanı sıra polimerizasyondaki etkinliklerine bakıldı.

Aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması, UV-kürleşmesi teknolojisinde göçme gibi dezavantajları vardır. Bu çalışmanın diğer bir amacı fotopolimerizasyonda alternatif hidrojen verici moleküller (biyouyumlu poli(propilen oksit), uçucu olmayan çok fonksiyonlu dendrimer yapıları gibi) kullanılarak yeni başlatıcı ve yardımcı başlatıcı sistemleri geliştirerek bu dezavantajları ortadan kaldırmaktır. Bu amaçla Jeff-(3)-DMAB, Jeff-(6)-DMAB, Jeff-(12)-DMAB sentezlendi. Polimerizasyondaki etkinliği incelendi.

UV fotopolimerizasyonu, hızlı, uygun maliyet, çevresel açıdan temiz yöntemler ve düşük viskozite istendiğinde yeni dendritik makro fotobaşlatıcı ve yardımcı fotobaşlatıcı sentezlenerek bu hususlar göz önünde bulunduruldu. Ayrıca, suda çözünbilme istendiğinde Benzofenon / metilenmiş- β -siklodekstrin (BP/Me- β -CD) sentezlendi ve sentezlenen dendrimerlerin suda çözünenleri ile yardımcı fotobaşlatıcı olarak su içerisindeki polimerizasyonları gerçekleştirildi.

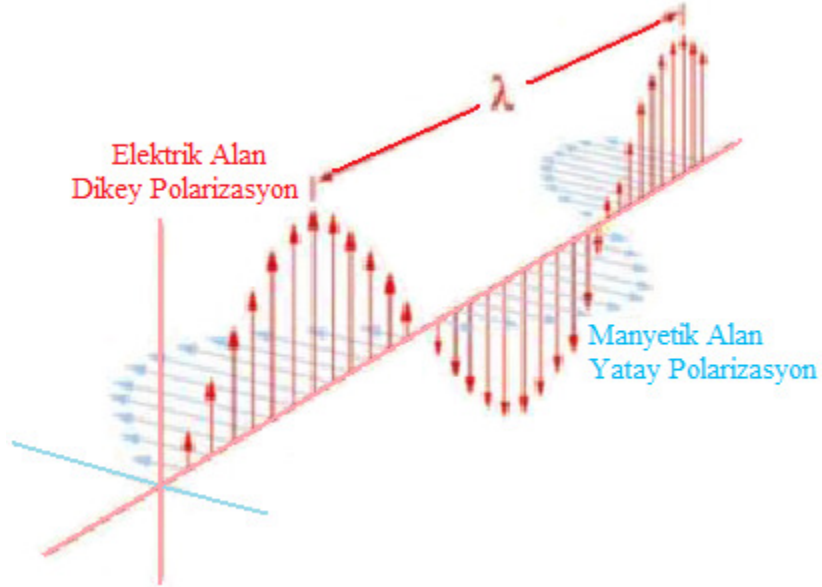
2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Işık

Işık, doğrusal dalgalar halinde yayılan elektromanyetik dalgalara verilen isimdir. Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır.

Bir elementin en küçük birimi nasıl atomsa, elektromanyetik radyasyonların da en küçük birimi fotondur. Fotonların kütleleri yoktur ve boşlukta ışık hızında enerji paketleri şeklinde yayılırlar. Işık hızı 'c' ile gösterilir ve $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ 'e eşittir.

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



Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

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 (Wayne, 1970).

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

c' = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

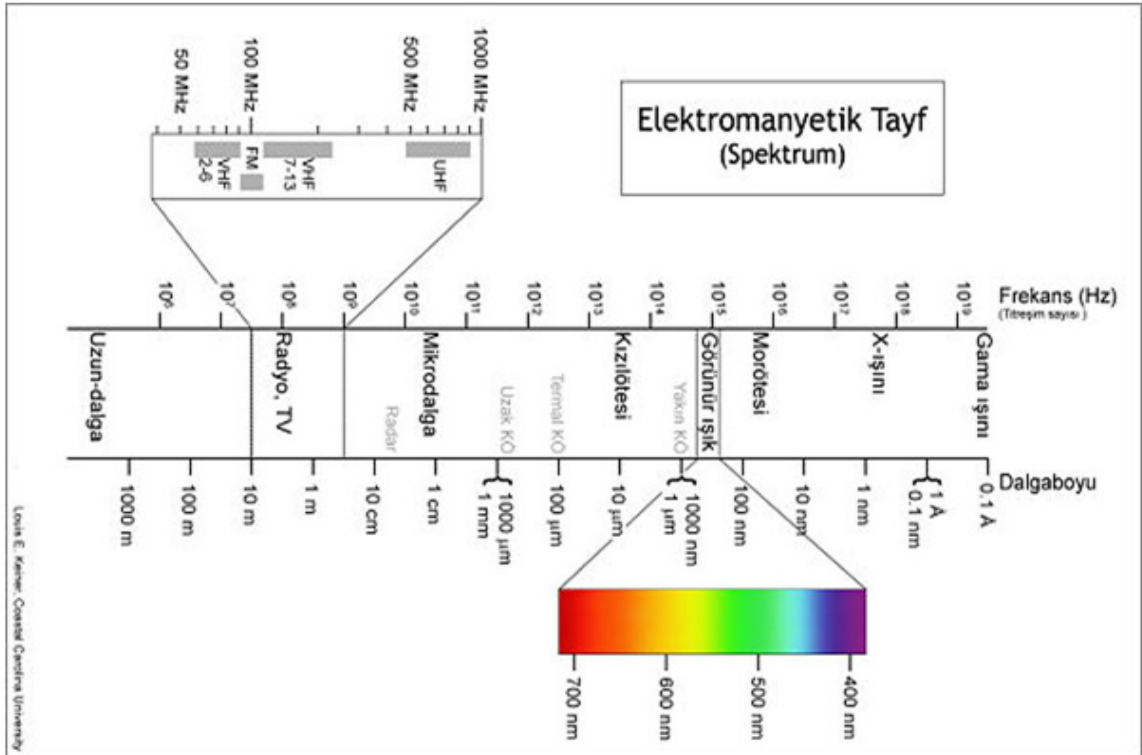
ν = Frekans

2.2 Elektromanyetik Spektrum

İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışığından (dalga boyu = 400 nm, $4 \cdot 10^{-7}$) başlatıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir. (dalga boyu= 800nm, $8 \cdot 10^{-7}$) 400 nm'den daha kısa dalga boyları ve 800 nm'den daha uzun dalga boyları insan gözü tarafından görülemez.

UV ışığı (dalga boyu < 400nm) fotoğraf filmi üzerinde veya fotoelektrik hücrede ve IR ışığı ise (dalga boyu < 800nm) fotografik olarak veya termofil gibi ısı dedektörünün kullanılması ile saptanabilir. Bu limitlerin dışındaki radyasyon ile ilgili bilgiler Çizelge 2.1' de verilmektedir (Kemp, 1987).

Çizelge 2. 1 Dalga boyu ve frekansa göre Elektromanyetik Spektrum



2.3 Işık Absorpsiyonu ve Uyarılma Enerjisi

Işık absorpsiyonu sırasında absorplanan ışının enerjisine bağlı olarak moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerji düzeylerinin uyarılması yanında radikal oluşumu ve iyonlaşma gözlenmektedir. Bu durum, yeni fiziksel ve kimyasal olaylara yol açmaktadır. (Sarıkaya, 2005).

Dalga boyu 1000-200 nm arasında yer alan ışık ile dalga boyu ışığa yakın olan morötesi ışıklardan bir kısmının neden olduğu kimyasal olayların incelendiği bilim dalına fotokimya (ışık kimyası), daha yüksek enerjili ışınların neden olduğu kimyasal tepkimelerin incelendiği bilim dalına ise radyasyon kimyası (ışın kimyası) denir. Fotokimya ile radyasyon kimyasını kesin sınırlarla ayırmak olanaksızdır. Fotokimyada daha çok uyarılmış moleküller, radyasyon kimyasında ise daha çok iyonlar etkin olduğu halde radikaller her iki halde de etkin olabilmektedir. (Sarıkaya, 2005).

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

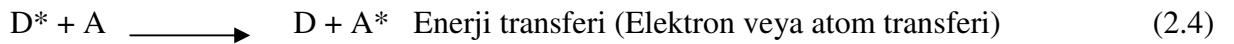
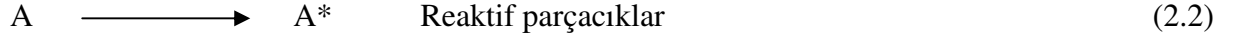
Pratik uygulamalarda UV veya visible ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların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

Bunun için bir küvet içindeki maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyon gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

Formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Eğer, formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcıyla aynı dalga boyunda ışığı absorpluyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer bileşenler arasında bir yarışma oluşur ve başlatıcı radikallerin

etkinliği azalır. Bu yüzden, kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması çok önemlidir (Dietliker, 1991).

Bir foton ve molekülün etkileşimi elektronik olarak uyarılmış hali yaratmak üzere (* ile belirtilir) fotonun bu molekülü tarafından absorpsiyonu ile sonuçlanabilir. Bu kuantize işlemdir.



Uyarılma enerjisi ve bu enerjinin miktarı frekansına bağlıdır. Elektromanyetik spektrumun enerji bölgeleriyle ilgilidir. Bir foton tarafından taşınan enerjinin büyüklüğü Planck denklemi eşitlik 2.5 ile verilir (Guillet, 1985).

$$E = h.c/\lambda = hc\upsilon \quad (\text{j.foton}^{-1}) \quad (2.5)$$

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

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

$$\lambda = \text{Işığın dalga boyu (m)}$$

$$\upsilon = \text{Işığın frekansı (s}^{-1}\text{)}$$

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

Bir fotonun enerjisi o fotonun frekansı, dalga boyu ve bundan dolayı da dalga sayısı ile ilişkilidir (2.4).

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{Dalga boyu}} \propto \text{Dalga sayısı} \quad (2.6)$$

Yüksek frekans değerleri yüksek enerjiye, düşük frekans değerleri de düşük enerjiye karşılık gelir (Cowan, 1976).

İki temel fotokimya kanunu vardır. ‘Grotthus ve Draper’ tarafından 1817 ve 1843 yıllarında yalnızca absorplanan ışığın fotokimyasal değişmeye yol açtığı belirlenmiştir. Fotokimyasal aktivasyon kuralı ve Grotthus-Draper yasası adları da verilen bu durum fotokimyanın birinci yasası olarak kabul edilmiştir. Bugün, absorplanmadan geçen ışığın herhangi bir değişikliğe yol açmaması yanında absorplanan ışığın da her zaman bir kimyasal tepkimeye olmadığı bilinmektedir. Çünkü atom ya da moleküllerde absorplanan ışık çoğu hallerde geri salınmaktadır. Kimyasal tepkime olmaksızın yalnızca moleküllerinin enerji düzeylerinin değişmesi ile sonuçlanan bu türden ışık alışverişine fotofiziksel olay denir (Sarıkaya, 2005).

Stark ve Einstein 1908-1912 yılları arasında her molekülün yalnızca bir ışık kuantumu alarak uyarıldığını göstermişlerdir. Stark-Einstein fotokimyasal eşdeğerlik kuralı olarak da bilinen bu durum fotokimyanın ikinci yasası olarak kabul edilmiştir. Bu yasaya göre, bir mol kuantumun toplam enerjisi yani bir Einstein bir mol molekülü uyarmaktadır (Sarıkaya, 2005).

Formüle edilen birinci kanuna göre bir molekül tarafından absorplanan ışık o molekülde fotokimyasal değişimi oluşturabilir. İkinci kanuna göre ise bir molekül tarafından absorplanan ışık bir kuantum işlemidir ve temel işlemin kuantum veriminin toplamı bire eşit olmak zorundadır.

Bir fotokimyasal reaksiyon uygun dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonun bir molekül tarafından absorpsiyonunu içerir. Böylece molekülün elektronik olarak uyarılmış hali oluşur ve bu molekül kararlı bir ürün oluşturmak üzere kimyasal bir dönüşüm yaşar ya da bir reaksiyon başlatma kapasitesine sahip geçiş reaktanı haline gelir. Alternatif olarak böyle bir hal uyarılma enerjisini kimyasal bir değişime uğramadan boşaltır yani fotofiziksel bir işlem ile deaktivasyona uğrar. Bu temel işlemler arasında dissosiasyon, izomerizasyon, floresans, fosforesans, ışımasız geçişler ve uyarılmış molekülün deaktivasyonuna veya yıkımına yol açan reaksiyonlar bulunmaktadır (Guillet, 1985).



Eşitlik 2.7 ve 2.8’ de fotokimyasal reaksiyon, eşitlik 2.9, 2.10 ve 2.11’de fotobaşlatılmış reaksiyon şemaları görülmektedir.

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı ‘kuantum verimi’ olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (eşitlik 2.12).

$$\Phi_i = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.12)$$

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 (Rabek, 1996).

Enerjinin korunumu kanununa göre Φ toplam = $\sum \Phi_i = 1$ ‘dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı 1’e eşittir (Wayne, 1970; Cowan, 1976 Guillet, 1985).

2.3.1 Beer-Lambert Kanunu

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu Beer ve Lambert’ in kanunları birleştirilmiş ‘Beer-Lambert kanunu’ ile açıklanır (Guillet, 1985);

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.13)$$

I = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ε = Molar absorpsiyon katsayısı

[c]= Molar konsantrasyon

l = Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı

Eşitlik 2.13 örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir. Eşitliğin düzenlenmesi ile I/I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilir (eşitlik 2.14).

$$OD = -\ln (I/I_0) = -\log T = A = \varepsilon.c.l \quad (2.14)$$

A: Absorbans

T: Transmittans

OD: Optik yoğunluk

Molar absorptivite katsayısı bir molekülün fotonla etkileşimi sırasında ışığın ışık kuantlarını absorplama olasılığının ölçümüdür. Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Beer – Lambert kanunu eşitlik 2.15 ile ifade edilir.

$$I/I_0 = 10^{-[\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + + \varepsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.15)$$

Beer-Lambert 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. Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın absorpsiyonunun homojen olması ve birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir (Kemp, 1987).

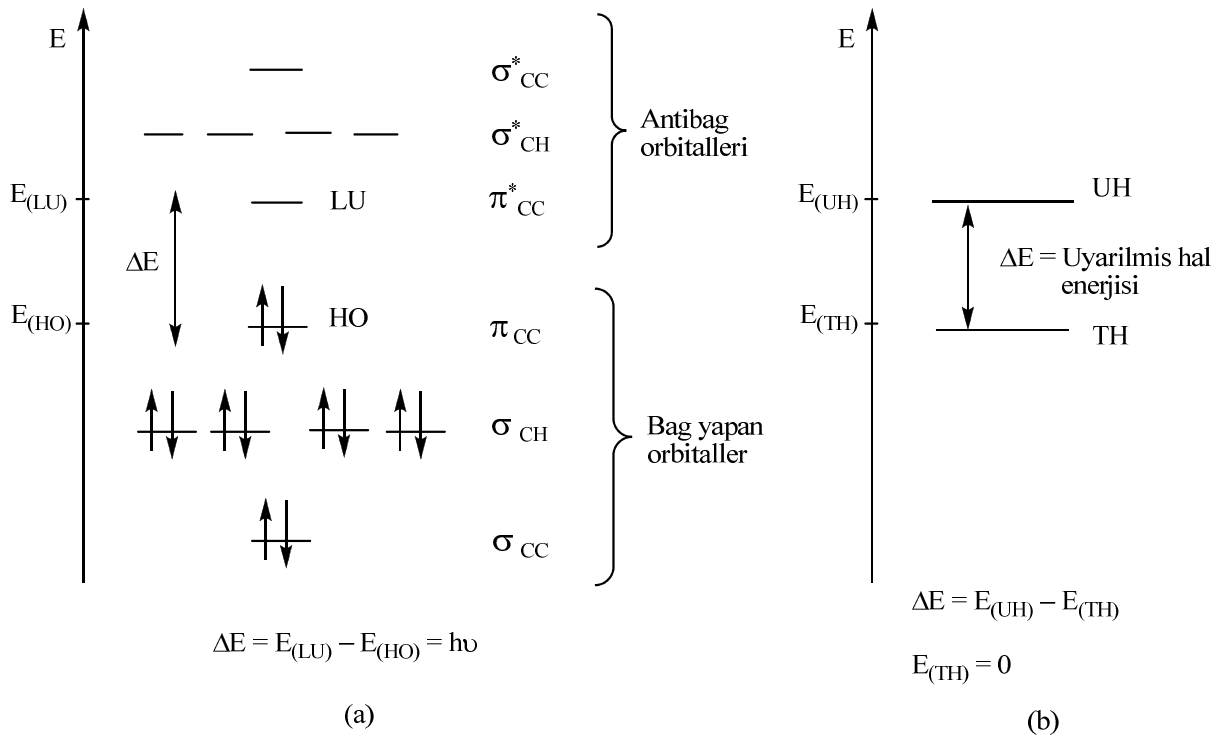
2.4 Elektronik Geçişler

Bir atom veya molekülün kararlı elektronik konfigürasyonu elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı'na göre yerleşimine göre ortaya çıkar ve bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini ve temel halini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesiyle atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur (Yıldız, 1993).

Atom veya molekül, gerekli uyarılma enerjisini çeşitli yollarla sağlayabilir. Uyarılma olayı, atom veya moleküllerin fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa, gözlenen ışık olayına *fotoluminesans* denir.

Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Bu hal elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere (MO) yerleşmesiyle karakterize edilir (Dewar ve Dougherty, 1975). Her bir moleküler orbital en çok iki elektron içerir ve ters spinli olmalıdır. Elektronik olarak uyarılmış hal üzere bir molekül en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır (Braun vd., 1991).

Bir foton absorbe edildiğinde enerji, bir elektronu ya bağ yapıcı ya da nonbonding moleküler orbitalden antibonding moleküler orbitale geçmesi için kullanılır.



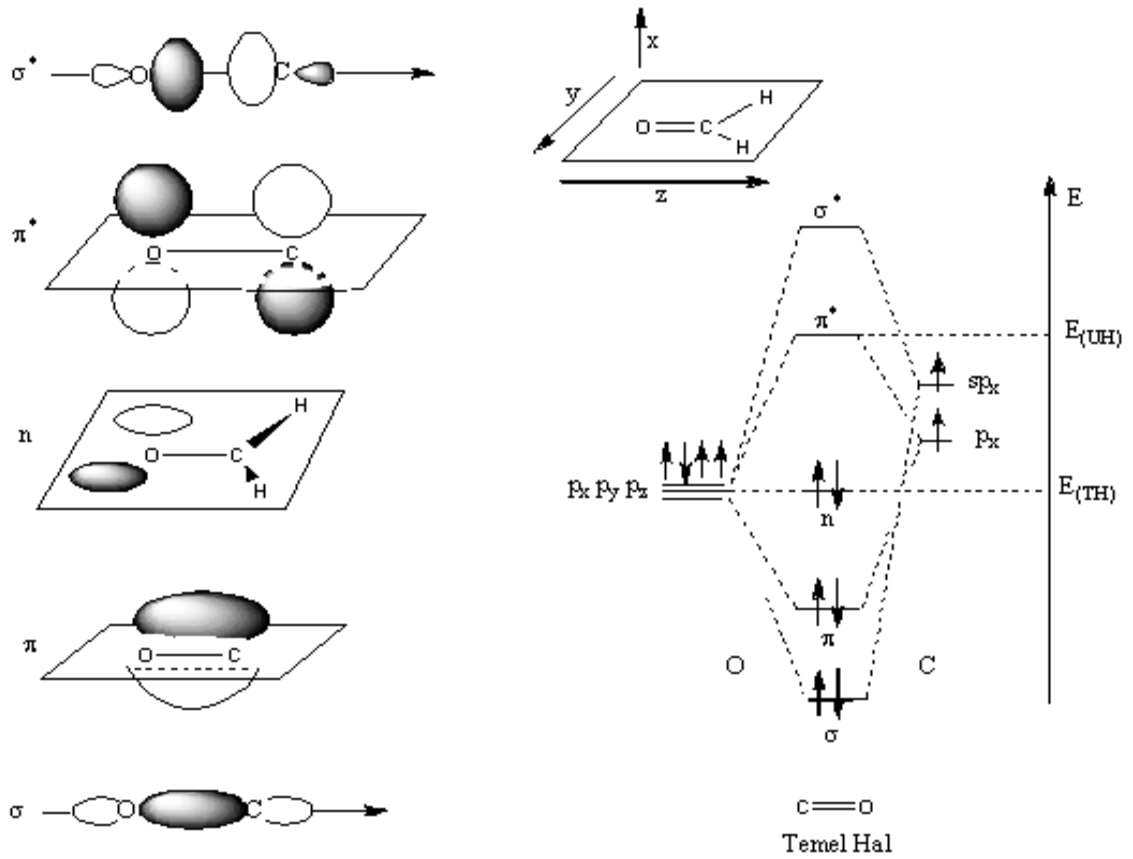
Şekil 2. 2 (a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; **(b)** temel hal (TH) ve uyarılmış halin (UH) enerji diyagramı

Uyarılmış bir atom veya molekülün elektronları HOMO'dan LUMO'ya çıkar ve böylece elektronların temel halden uyarılmış heler geçişleri gerçekleşir. Elektronik olarak uyarılmış

halin enerjisi uyarılmış hal (UH) enerjisi ile temel hal (TH) enerjisi arasındaki farktır (Braun vd., 1991).

$$\Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} = E_{(UH)} - E_{(TH)}, \quad E_{(TH)} = 0 \quad (2.16)$$

Işığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitallerine yükselir. Karbonil grubunu ele alırsak hem π , hem de n -bonding orbitallerine sahiptir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n -bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Şekil 2.3). Fotokimyasal işlemlerde $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri en önemli olanlarıdır (Cowan ve Drisko, 1976).



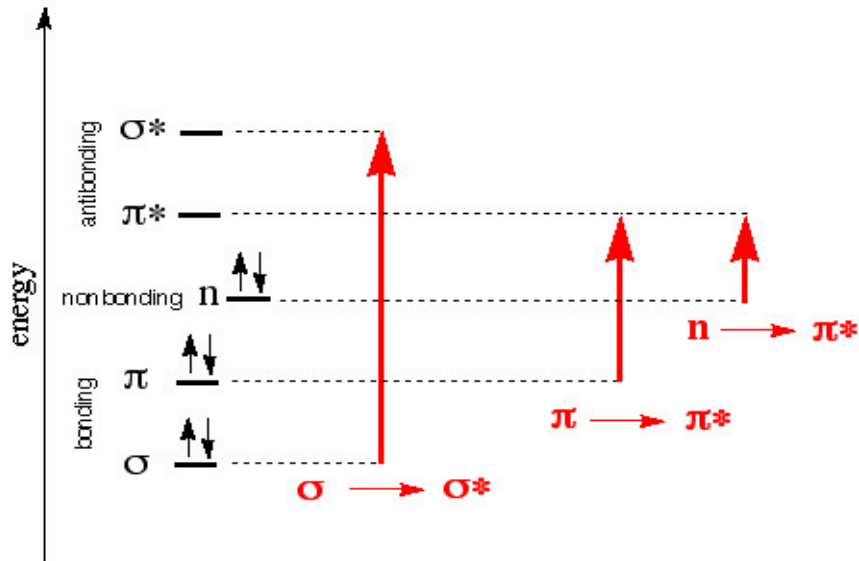
Şekil 2. 3 Karbonil grubu için elektronik geçişler ve moleküler orbitaller

2.4.1 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Moleküller için en düşük enerji geçişi non bonding elektron çiftleriyle gerçekleşen $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir. Bu geçişler özellikle oksijen, azot ve sülfür gibi hetero atomları içeren bileşikler için geçerlidir (Cowan ve Drisko, 1976).

2.4.2 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Bir sigma bağı içeren iki komşu atomun p orbitallerinin çakışmasıyla π bağı oluşur. Daha ayrıntılı olarak, bir π bağı yalnızca p orbitallerinin aynı düzlemde olduğu yani aynı simetriye sahip olduğu durumda oluşur. Enerji düzeylerindeki farklılığın nedeni ise, iki atomik orbital çakıştığında iki moleküler orbital oluşur ki bu da iki farklı enerji demektir (Cowan ve Drisko, 1976).

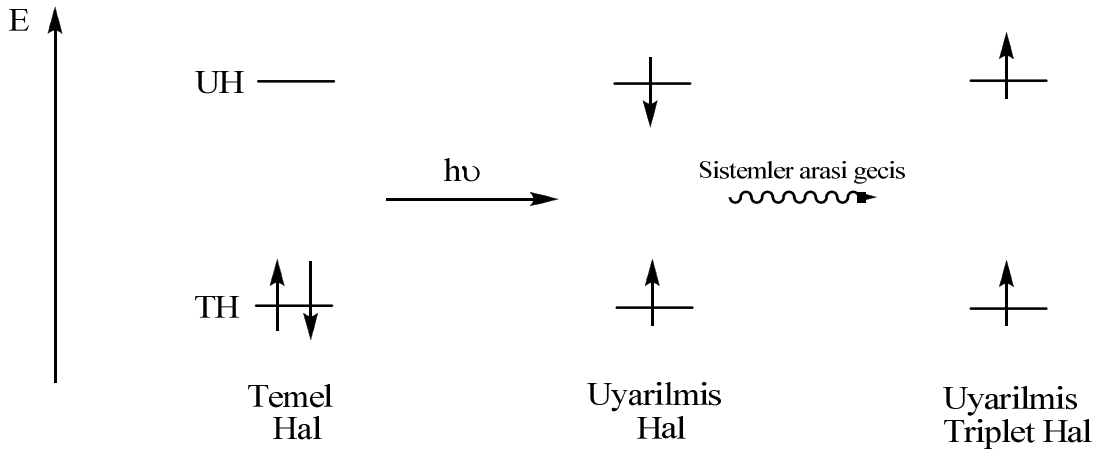


Şekil 2. 4 Elektronik geçişlerin kuramsal enerji diyagramında gösterimi

2.5 Singlet ve Triplet Haller

Atom veya molekülün sadece en yüksek enerjili dolu orbitalini (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbitalini (LUMO) düşünürsek, temel ve uyarılmış hallerdeki elektron konfigürasyonu Şekil 2.5' de görüldüğü gibidir.

Tamamen dolu olan orbitaller iki elektron içerir ve temel halde bu elektronların spinleri çiftleşmiş durumdadır. Eğer bir molekülde tüm elektronların spinleri çiftleşmiş ise bu molekülün net bir spin açısal momentumu olamaz. Molekülün bu haline temel *singlet hal* denir ve ' S_0 ' ile gösterilir. Foton absorpsiyonu ile uyarılan elektronlar temel singlet halden *uyarılmış singlet hal*' e geçer. Yarı dolu orbitallerdeki ve çekirdek içindeki elektronlar arasındaki manyetik etkileşimler nedeniyle oluşan spin dönüşümü sonucu *uyarılmış triplet hal* oluşur.



Şekil 2. 5 S_0 ve S_1 singlet hallerinin ve T_1 triplet halin spin konfigürasyonları

Triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından birbirlerine fazla yaklaşamazlar (Pauli Prensipleri). Elektronlar birbirinden uzakta oldukları için de elektronik itme de bir azalma, sistemin enerjisinde bir düşme meydana gelir ve bu nedenle triplet halin enerjisi singlet halin enerjisinden daha düşüktür.

Uyarılmış singlet hal ve uyarılmış triplet haller uyarılma enerjilerinin büyüklüklerine göre birinci uyarılmış singlet hal (S_1) ve birinci uyarılmış triplet hal (T_1), ikinci uyarılmış singlet hal (S_2) ve ikinci uyarılmış triplet hal (T_2)' lerde bulunurlar. Uyarılmış her bir singlet hal ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$) için karşılık gelen bir triplet hal ($T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$) vardır.

Fotokimyasal reaksiyonlar singlet ve triplet haller aracılığıyla oluşur ve genellikle en düşük enerjili uyarılmış singlet (S_1) ve triplet (T_1) hallerde meydana gelir (Yıldız, 1993).

2.6 Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ışımasız dağılım (termal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji transferi) ve ışımalı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, molekül içi düzenleme ve ayrışmadır (Cowan ve Drisko, 1976).

Uyarılmış molekülün enerjisi, ışımasız geçişler, ışımalı geçişler ve fotokimyasal reaksiyonlar olmak üzere üç temel işlem ile sarf edilir.

Işık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımasız yoldan da atabilir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise, Jablonski Diyagramı'nda iki uyarılmış singlet enerji için gösterilen ve fazla enerjinin ısı şeklinde atıldığı *iç dönüşüm* (*geçiş*) (IC) olayı gerçekleşir (eşitlik 2.17).



Yine ışımasız yolla uyarılmış singlet halde bulunan bir molekülün spin çevrilmesi sonucu daha düşük enerjili uyarılmış triplet hale geçmesine *sistemler arası geçiş* (ISC) denir (eşitlik 2.18) .



Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir (ışımalı geçişler) ve böylece sistemden bir ışık emisyonu gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak *lümİnesans* denir. Fazla enerjinin tümü ışık şeklinde atılıyorsa, yayılan ışığın enerjisi uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki farka eşittir (eşitlik 2.19).

$$h\nu = \Delta E = E_{(UH)} - E_{(TH)} \quad (2.19)$$

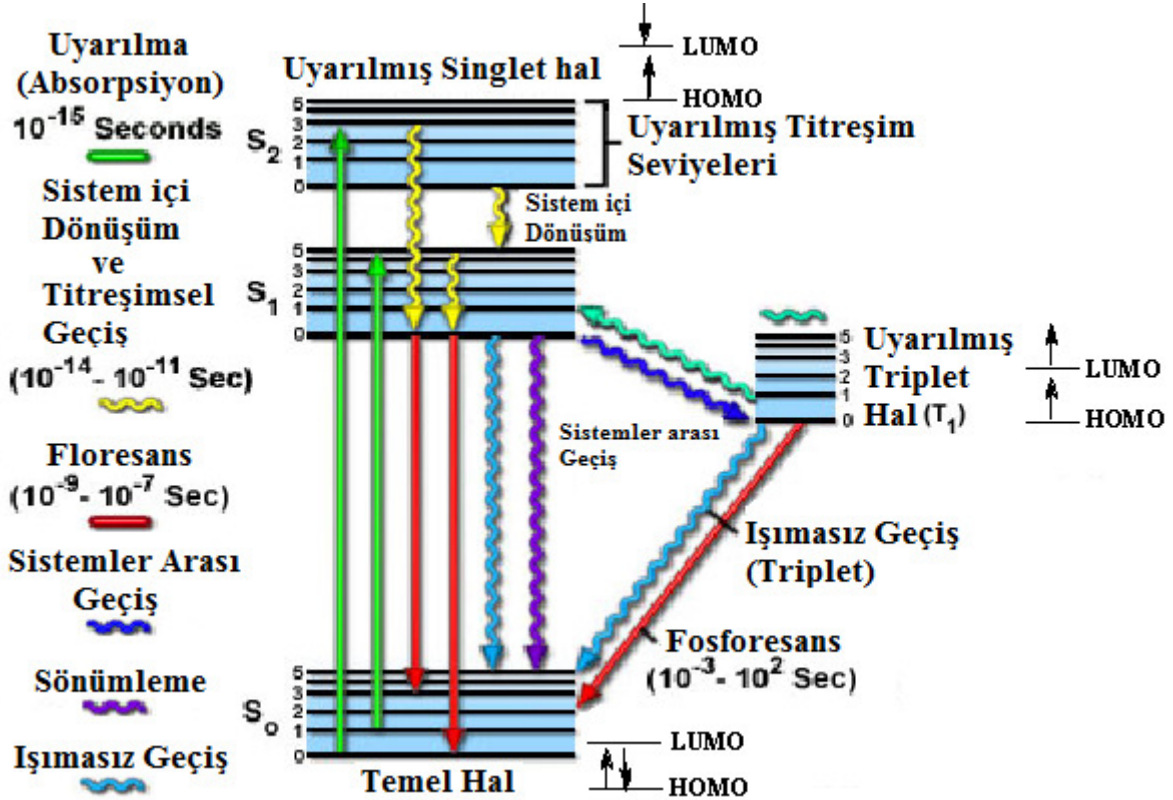
Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki bir singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa *floresans* ($h\nu_2$) denir (eşitlik 2.20, 2.21).



Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise *fosforesans* ($h\nu_3$) denir (eşitlik 2.22, 2.23, 2.24) .



Bir molekülün ışık absorpsiyonu ve buna müteakip uyarılmış hallerin gelişimine ait tüm prosesleri Jablonski Diyagramı ile özetleyebiliriz (Şekil 2.6) (Kemp, 1987; Fouassier, 1995).



Şekil 2. 6 Jablonski diyagramı

Işımalı ve ışımasız geçişlere ilaveten uyarılmış moleküller bulundukları sistemin bileşenleri ile etkileşerek temel hale geri dönerler, uyarılmış singlet ve triplet halleri deaktive olur. Bu işlem bimoleküler işlemler olarak değerlendirilir ve söndürme olarak ifade edilir. Çarpışmayla söndürme, konsantrasyonla söndürme, oksijen ile söndürme, enerji transferi ile söndürme ve ışımalı geçişler söndürme işlemleridir. Söndürme işlemleri viskozite bağımlı tip (dinamik), viskozite bağımsız tip (statik) olmak üzere iki tiptir.

Organik ve polimerik moleküllerdeki uyarılmış hal reaksiyon tipleri şu şekilde özetlenebilir;

$\pi \longrightarrow \pi^*$ Singlet haller

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

$\pi \longrightarrow \pi^*$ Triplet haller

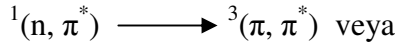
- Hidrojen atomu abstraksiyonu
- Doymamış bağlara katılma
- Radikalik düzenleme

$n \longrightarrow \pi^*$ Singlet haller

- Atom abstraksiyonu
- Radikal katılma
- Elektron abstraksiyonu ve elektron transferi
- α ve β bölünmesi

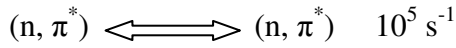
Alifatik ve aromatik ketonların $^3(n, \pi)$ hali, bir alkoksil veya ariloksil radikaline benzer ve eğer uyarılmış molekül disosiyasyon olmazsa elektronca yetersiz oksijen atomunda tipik serbest radikal reaksiyonu verebilir (örneğin; molekül içi veya moleküller arası hidrojen abstraksiyonu) (Rabek, 1996).

Sistemler arası geçişin olasılığı;



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

Sistemler arası geçişin hız sabitleri eşitlik 2.26' da gösterilmiştir; (Rabek, 1996)



Fotofiziksel işlemler, bir molekül tarafından fotonların absorpsiyonu sonucu gerçekleşir ve bu fotofiziksel işlemler ve hızları şu şekilde özetlenebilir (Rabek, 1996).

Basamak		Hız
Uyarılma	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	Ia
Sistem içi Dönüşüm	$S_1 \rightarrow S_0 + 1S_1$	$k_{ic} [S_1]$
Sistemler arası Geçiş	$S_1 \rightarrow T_1 + 1S_1$	$k_{isc}[S_1]$
Sistemler arası Geçiş	$T_1 \rightarrow S_0 + 1S_1$	$k_T [T_1]$
Floresans	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	$k_F [S_1]$
Fosforesans	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	$k_P [T_1]$

Burada, Ia radyasyon absorpsiyonun hızı, k_{ic} , k_{isc} , k_F ve k_P verilen proseslere ait hız sabitleri ve $[S_1]$ ve $[T_1]$ uyarılmış singlet ve triplet hallerin konsantrasyonudur.

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Her bir elektronik enerji seviyesi için, bir seri titreşim enerji seviyesi mevcuttur. Elektronik geçişler titreşimsel geçişlerden daha büyük

enerjiye sahiptirler. Her bir titreşim seviyesine karşı gelen bir seri dönme enerjisi vardır (Kemp, 1987)

Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de belirli değerlerde olabilir. Molekölün toplam enerjisi elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin toplamına eşittir (eşitlik 2.27)

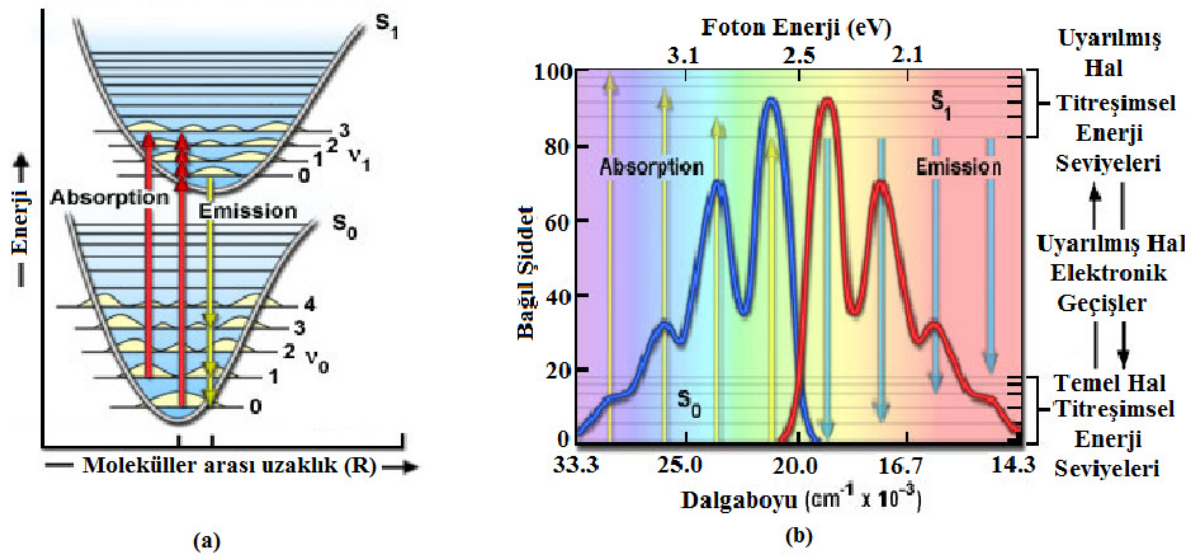
$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.27)$$

E_e = Elektronik enerji

E_t = Titreşim Enerjisi

E_d = Dönme Enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu, molekülün elektronik enerjisi ile beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin Absorpsiyon spektrumları, atomik absorpsiyon hatları gibi keskin olmayıp, spektruma geniş bantlar hâkimdir. Dönme olayı 10^{-10} s, titreşim hareketi ise 10^{-2} s, kadar bir sürede gerçekleşir. Elektronun bir orbitalden diğer bir orbitale geçişi yaklaşık 10^{-15} s kadar sürer. Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye ‘Franck-Condon’ İlkesi denir (Cowan ve Drisko, 1976).



Şekil 2. 7 (a) Franck-Condon geçişi, (b) Elektronik absorpsiyon ve emisyon bandları

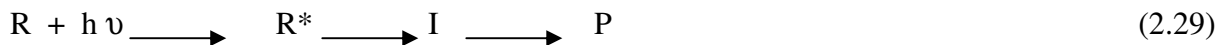
Şekil 2.7’ de gösterilen eğriler Morse eğrileri olarak adlandırılır. Diatomik bir sistemin bağıl enerjisini, atomlar arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak gösterir. Eğrinin tüm noktalarında molekülün çekirdeği hareketsizdir. Çukurdaki yatay çizgiler, titreşim seviyelerini gösterir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamına eşittir (eşitlik 2.28).

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (2.28)$$

Uyarılma sonucunda geometri değişmeyeceğinden, ışık absorpsiyonundan sonra da mesafe korunmak zorundadır (Cowan ve Drisko, 1976).

2.7 Fotokimyasal Reaksiyonlar

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur. Elektronların direkt veya bir başka molekülle olan reaksiyonu sonucu uyarılması, bir serbest radikal oluşumu ile sonuçlanır. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçen moleküller uyarılmış halde kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılımı sırasında meydana gelen fotokimyasal reaksiyonlar sonucu serbest radikal oluşumu gerçekleşir. Tüm organik fotokimyasal reaksiyonlar eşitlik 2.29’de gösterilen yolu izlerler (Turro, 1990).



R, reaksiyona giren molekülleri, P oluşan ürünü, $h\nu$, fotonları, R^* , elektronik olarak uyarılmış molekülleri ve I, elektronik olarak uyarılmış moleküllerden oluşan reaktif ara ürünleri sembolize etmektedir.

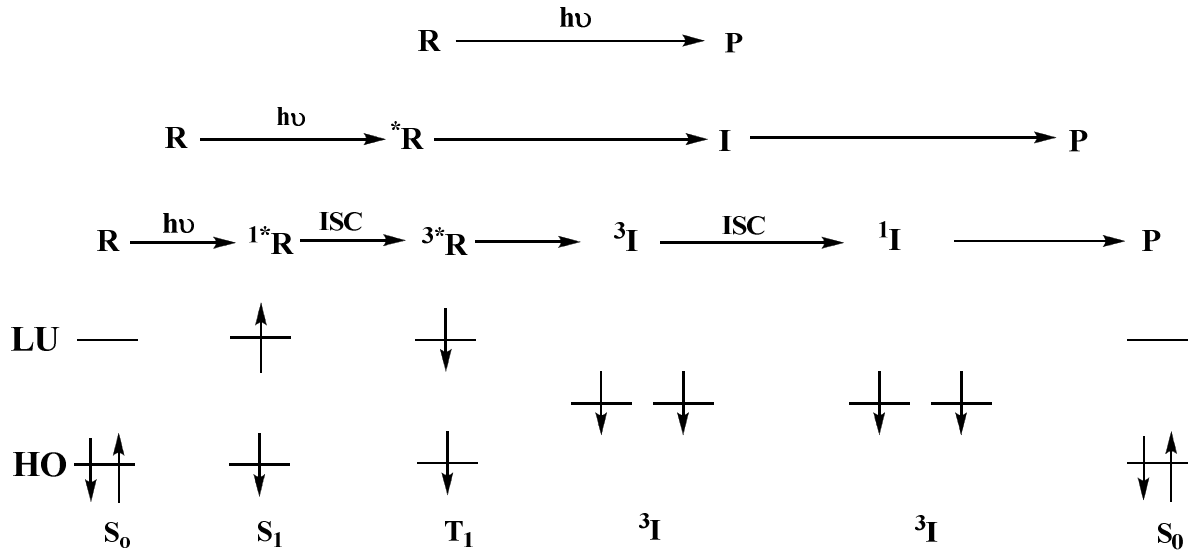
Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir;

- (1) Enerjinin korunumu
- (2) Momentumun korunumu (orbital ve spin)
- (3) Kütleinin korunumu
- (4) Yükün korunumu.

Eşitlik 2.29, reaksiyonlarda aşağıdaki adımların izlendiğini göstermektedir;

- Işığın bir fotonunun ($h\nu$), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (*R) oluşturması için absorplanması,
- Uyarılmış halin (*R), reaktif ara ürünü (I) oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon,
- Reaktif ara ürünün, (P) oluşturmak için termal olarak başlayan reaksiyonu,
- *R ' nin direkt olarak P' ye dönüşümünü ki bu durum fotokimyasal reaksiyonlarda özel koşullar için oluşur.

R, *R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital (HO) ve en düşük enerjili boş orbital (LU)' in elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı enerjili iki orbitalde biradikal veya radikal çifti olarak bulunabilmesine göre sınıflandırılırlar. *R ve I, her iki orbitalinde çiftleşmiş veya çiftleşmemiş elektrona sahip olabilir. Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I, radikal çifti ise ara ürünler $1RP$ ($1I$) ve $3RP$ ($3I$) ile gösterilir (Şekil 2.8) (Turro, 1990).



Şekil 2. 8 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi (Turro, 1990).

3. FOTOBAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON

Fotopolimerleşebilen formülasyonlarda, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi bir termal zincir reaksiyonudur. Bu zincir işlemi birincil fotokimyasal eylemi birkaç yüz kez hızlandırır ve polimerizasyonun diğer birçok fotokimyasal reaksiyonun tersine neden çok etkin ve sanayi için kabul edilebilir bir eylem olduğunu açıklar. Polimerizasyona uğrayan formülasyon bileşikleri fotoreaktif olmadıklarından ışığı absorplayacak ve uyarılmış halden reaksiyon verecek bir bileşiğin formülasyona ilave edilmesi gereklidir. Bu reaksiyon, polimerizasyon işlemini başlatacak radikalleri üretir. Aydınlatma ile radikalleri oluşturan molekül veya moleküler sistemler radikal fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır. Başlatıcı radikaller, ya doğrudan fotokimyasal bir reaksiyon tarafından ya da birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen hızlı bir termal reaksiyonla üretilirler. Başlatıcı radikal, monomerin reaktif ve akrilat çifte bağlarına katılarak monomer üzerinde yeni bir radikal merkez oluşturur. Bu reaksiyon polimerizasyonunun başlamasıdır. Başlama adımı çoğalma, zincir transferi ve sonlanma izler (Papaz, 1987).

3.1 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu fotokimyasal bir olayla başlangıç adımının meydana geldiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilerler (Oğian, 1970).

Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonun reaksiyonunun en önemli özelliği temel adım olarak bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesidir. Bu reaksiyonlar için üç ayrı adım vardır;

1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

3.1.1 Başlama

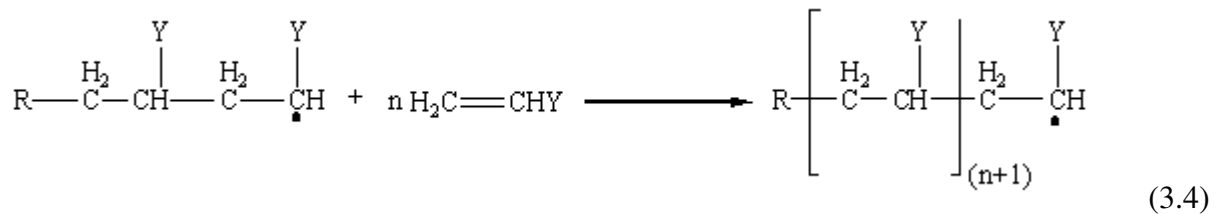
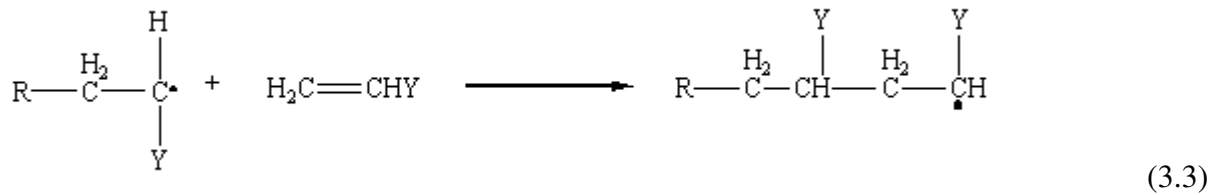
Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (Oğian, 1981).

İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir (eşitlik 3.1). Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (eşitlik 3.2) (Solomon, 1995)



3.1.2 Çoğalma

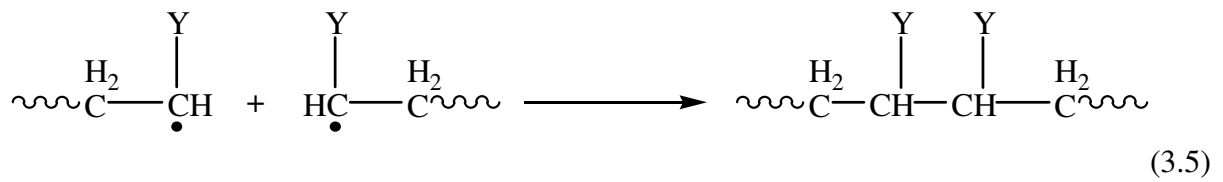
Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (eşitlik 3.3, 3.4).



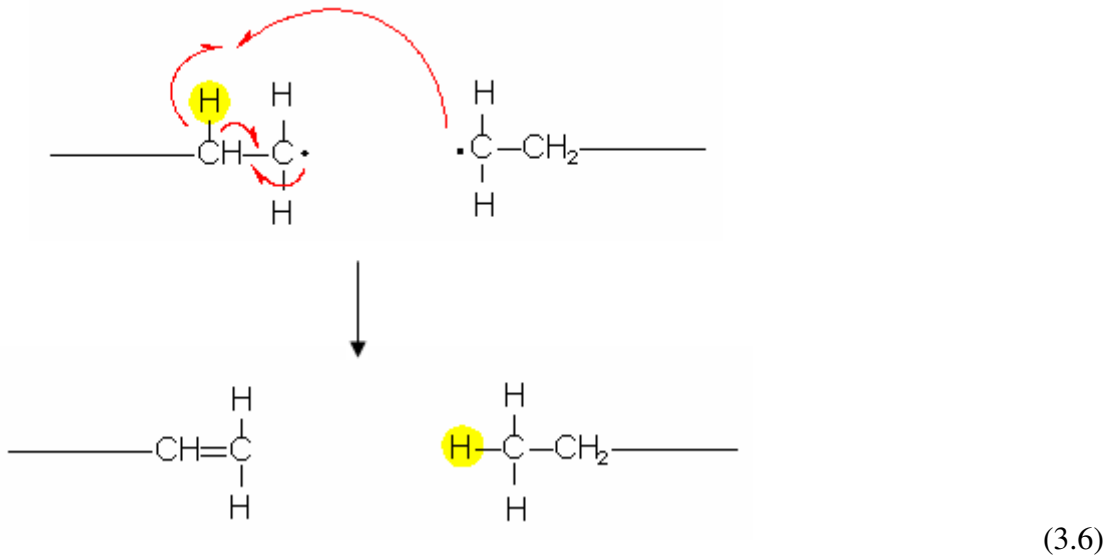
3.1.3 Sonlanma

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

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir (eşitlik 3.5)



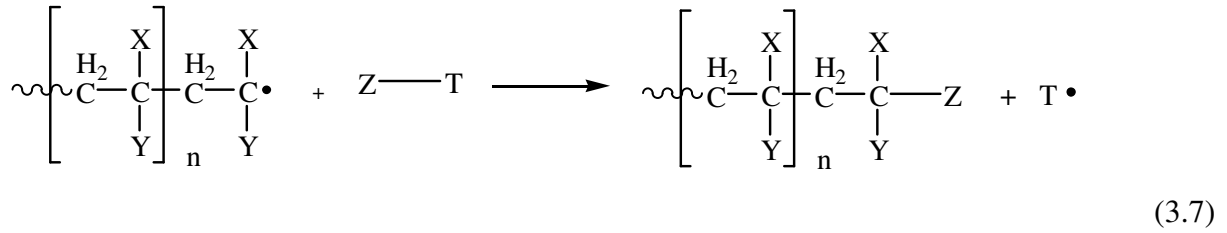
Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder (eşitlik 3.6). İki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



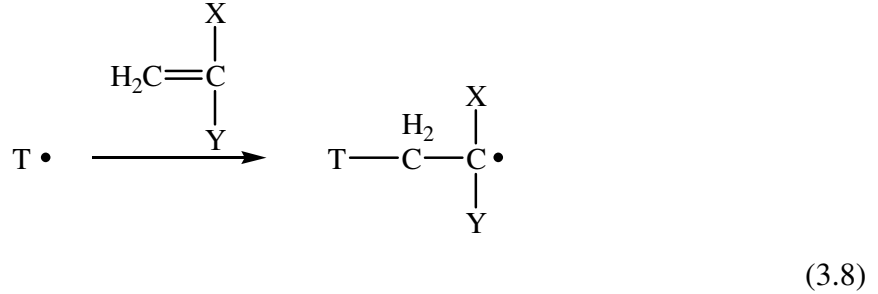
Bağ kırılması gözlemlendiğinden dolayı orantısız sonlanmanın aktivasyon enerjisi birleşme ile sonlanmaya kıyasla daha yüksektir. Bu nedenle, çoğu fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonda birleşme ile sonlanma etkindir.

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

3.1.3.1 Zincir Transferi:

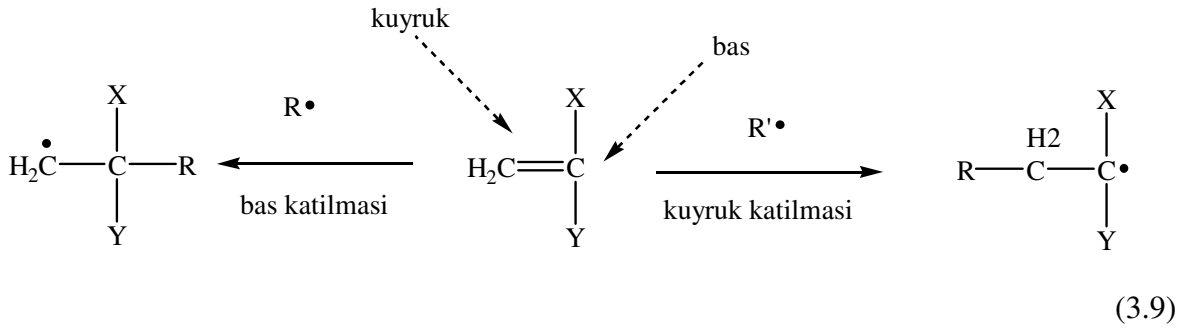


Tekrar Başlama:



Sonlanmada, çoğalan parçacıklar orantısız sonlanmaya uğradıkları zaman, birleştiklerinde baş-baş bağları oluşturdıkları zaman, doymamış ve doymuş sonlar oluşur ve inhibitörler ya da transfer ajanları ile reaksiyonlar sonucu başka fonksiyonel gruplar da oluşabilir (Şekil 3.8) (Solomon, 1995).

Geleneksel yaklaşım; radikal polimerizasyonunda büyüme adımını baş-kuyruk bağlanması oluşturacak şekilde düzenlemeyi önerir, bu reaksiyon termodinamik kontrol altındadır. Bu açıklama; basit radikallerin mono- ya da 1,1-disübstitüe olefinlere katılmasının tipik olarak kuyruk katılmasıyla ilerlediğini, böylece daha az kararlı olan birincil radikal oluşumundan ziyade sırasıyla ikincil ve üçüncül radikallerin oluştuğunu gösteren gözlemlere dayandırılmıştır (Şekil 3.9) (Solomon, 1995).



1970'lerden sonra yapılan araştırmaların sonucunda radikalik reaksiyonların termodinamiksel kontrolden ziyade kinetik olarak kontrol altında olduğu ve polimerlerdeki baş-kuyruk bağlanmasının üstünlüğünün sterik ve polar etkilerle incelenebileceği bulunmuştur (Solomon, 1995).

3.2 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları

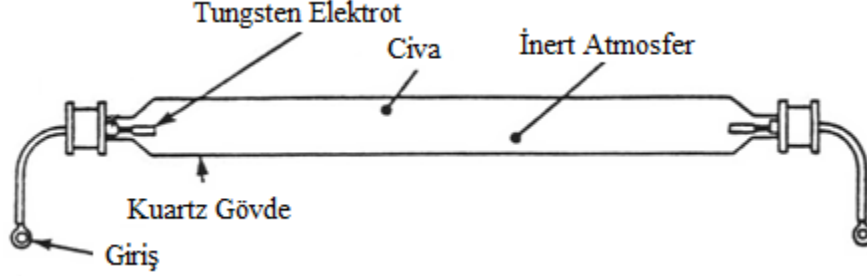
Bir seri lamba polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

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

Ksenon Xe lambaları 200-700 nm' de UV-VİS bölgede kullanılırlar. Devamlı bir ışık yayarlar. Xe ark lambaları, elektronların, iyonize Xe atomlarıyla rekombine olması sonucu ışık yayarlar. Bu iyonlar, Xe atomlarının, ark boyunca akan elektronlarla çarpışması sonucu meydana gelirler. Elektronların atomlardan daimi ayrılması, devamlı emisyonu sebep verir. Ksenon lambalarındaki gaz yüksek basınçlıdır.

UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Civa lambalarının yaygın olarak kullanılmasının nedeni, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı başlatmak ve çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Diğer bir çekici yönü de, 2,5 m den uzun lambaların elde edilebilir olmasıdır. Genel olarak 40-200 watt/cm enerji aralığındaki lambalar kullanılır, özel uygulamalar için daha yüksek enerjili lambalar

kullanılabilir. Aışıl gelmiş orta basınçlı civa lambası, kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrotlarıyla donatılan, civa metali ve buharı içeren ve başlatıcı gaz olarak argon içeren bir sistemdir.



Şekil 3. 1 Orta basınçlı civa lambası

Tüpün içindeki basınç 10^2 - 10^4 Torr arasındadır. Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman, işleten gaz iyonlaşır.



İyonlaşan elektronun argon (Ar) katyonuyla yeniden birleşmesi elektronik açıdan uyarılmış bir argon atomunu verirken, bir civa atomunu iyonlaştırır.



Bir civa (Hg) katyonunun bir elektronla yeniden kombinasyonuysa, ışımayla enerjisini kaybeden, elektronik açıdan uyarılmış civa atomunu üretir.

Bu lambalar kullanılırken alınması gereken  nlemler:

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

4. FOTOBAŞLATICI SİSTEMLERİ

Fotobaşlatıcılar, ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı türleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren ve de yalnız başlarına kullanılan moleküllerdir. *Yardımcı başlatıcılar* ise ışığı absorbe etmeyen bir kimyasal sistemin parçası olup, reaktif türlerin oluşmasında görev alan moleküllerdir (Dietliker, 1991).

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

4.1 Fotobaşlatıcıların Sınıflandırılması

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın olduğu prosese göre *I. tip ve II. tip fotobaşlatıcılar* olarak sınıflandırılır (Dietliker, 1991).

4.1.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

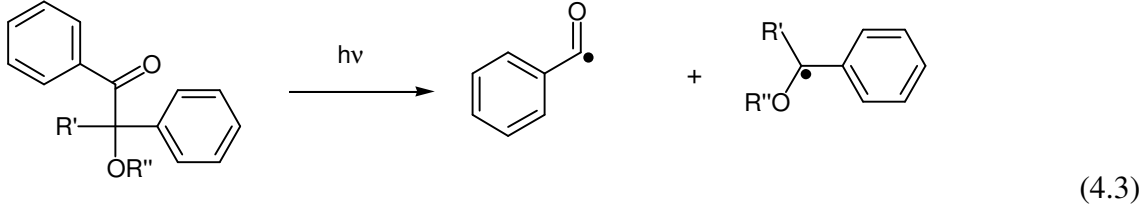
I. Tip fotobaşlatıcılar aydınlatma sonucunda unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar (eşitlik 4.1). Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Mishra ve Yağcı, 1998).



$$\frac{d[R_1^{\bullet}]}{dt} = \frac{d[R_2^{\bullet}]}{dt} = k \cdot [PI^{\bullet}] \quad (4.2)$$

I. Tip fotobaşlatıcılar çoğunlukla uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir ve direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Norrish I. Tip fotobaşlatıcılar olarak adlandırılırlar. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır.

Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi ve eğer β -pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu *I. Tip Norrish* reaksiyonu olarak adlandırılır (eşitlik 4.3) (Dietliker, 1991).



$R' = \text{H, Alkil, Sübstitüe alkil}$

$R'' = \text{H, Alkil, Sübstitüe alkil}$

α -Bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I. Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalga boyunda absorblama gibi) *sensitizer* kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar (eşitlik 4.4). Ardından sensitizerin triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir (eşitlik 4. 5). Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınıninkinden büyük olmalıdır (Mishra ve Yağcı, 1998).



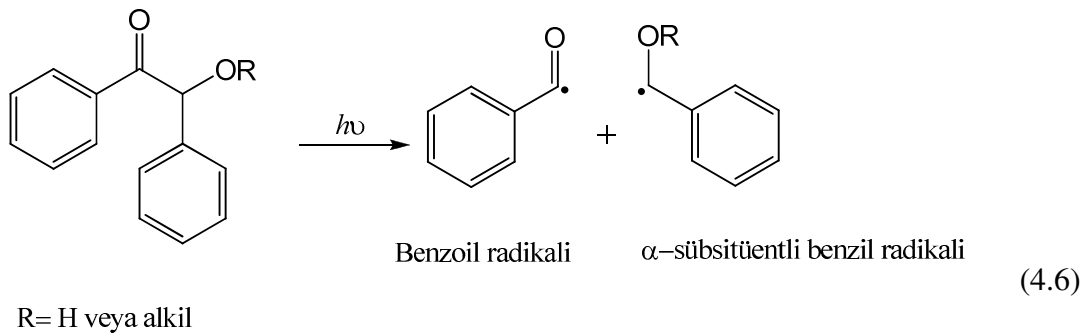
Yüksek başlatma etkinlikleri ve termal kararlılıklarının çok iyi olması sebebiyle alkilaril ketonlar unimoleküler fotobaşlatıcıların en önemlilerindendir. Benzoin ve türevleri, benzil ketaller, amino asetofenon türevleri, açılıfosfin oksitler diğer aromatik ketonlara göre daha iyi absorpsiyon karakteristiğine sahiptir ve yüksek dalga boylarında kolayca kullanılabilirler.

4.1.1.1 Aromatik Karbonil Bileşikleri

4.1.1.1.1 Benzoin ve Türevleri

Benzoin ve türevleri vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda çok uzun zamandır kullanılan fotobaşlatıcılardandır. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede ($\lambda = 300-400$ nm, $\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptir. Radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiptirler. Bununla beraber tripler halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier, 1995; Davidson, 1999).

Ürün analizi, radikal yakalaması, ¹H NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelmeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzoil radikali olduğu saptanmıştır (Dietliker, 1991).



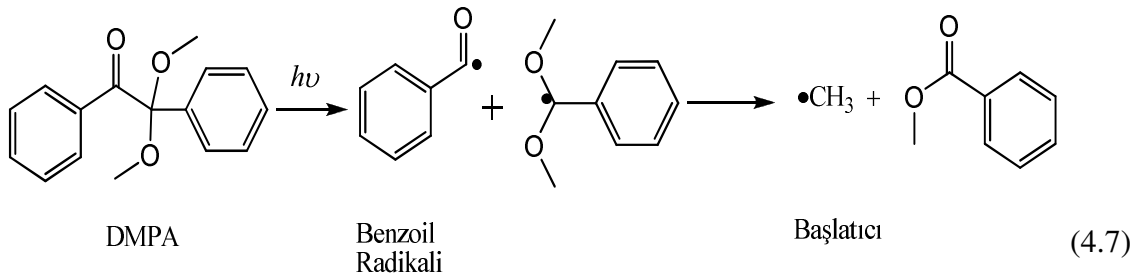
Benzoin türevlerinin α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikalleri oluşur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerin reaktivitesi, radikalın konsantrasyonu düşük, monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer

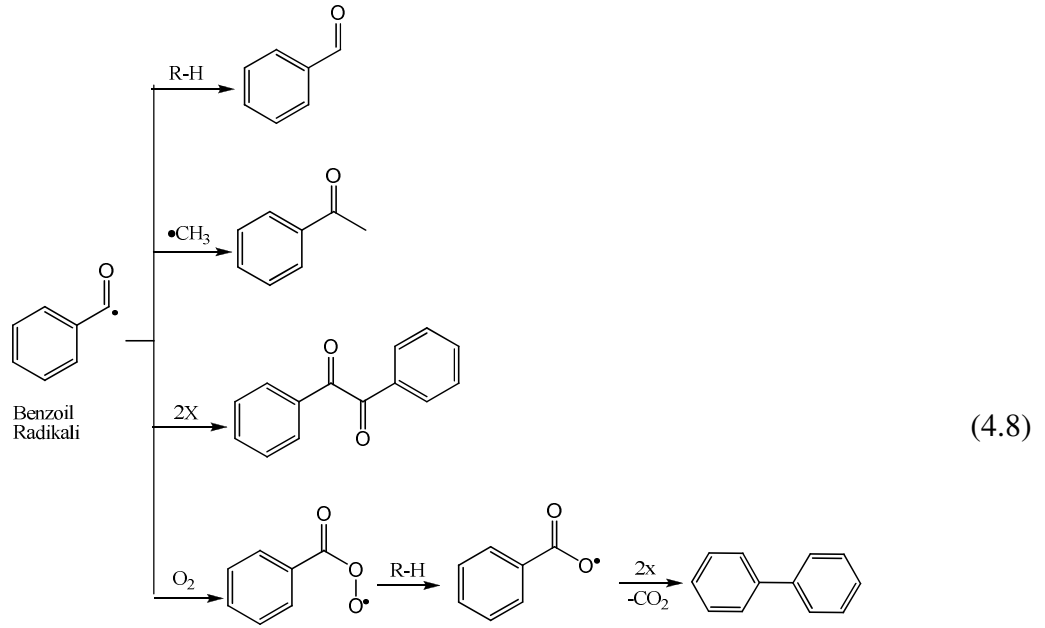
tarafından, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Hageman, 1981; Mishra ve Yagcı, 1998).

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

4.1.1.1.2 Benzilketaller

Sanayide en çok kullanılan I.tip başlatıcılardandır. Benzilketaller çok yönlü kullanım alanı bulan fotobaşlatıcılardandır ve bu sınıfın en bilinen üyesi, 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenondur (DMPA). Benzil ketaller, benzilik hidrojenin yokluğundan dolayı benzoin bileşiklerine göre daha yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Bundan dolayı uzun süre dayanırlar. Hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmaları bu başlatıcının en önemli özelliklerindendir (Mishra ve Yağcı, 1998).



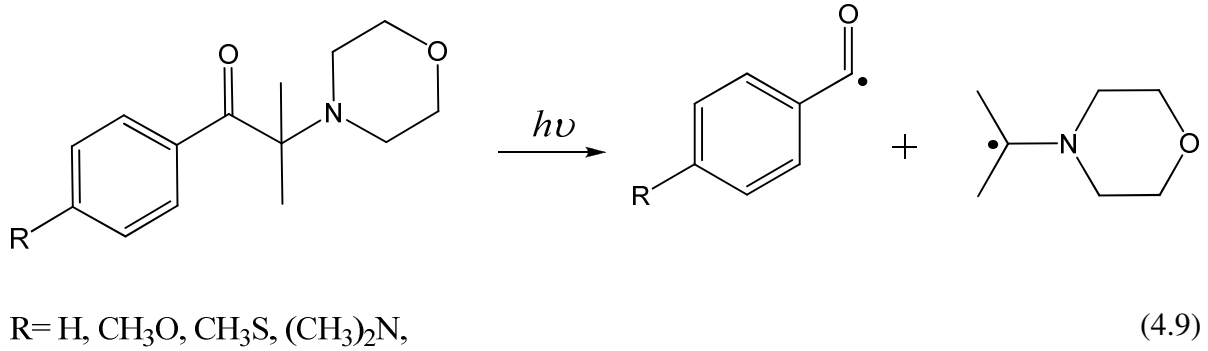


Başlıca fotoliz ürünleri benzil, metil, benzoat ve benzaldehittir. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı reaksiyon verirken, dialkoksi radikalinin reaktivitesi düşüktür. Dimetoksi radikalinin tekrardan düzenlenmesi fotobaşlama reaksiyonlarında da yer alabilecek serbest bir metil radikalini verir. Eşitlik 4.6' da görüldüğü gibi dimetoksi benzil radikali parçalanma reaksiyonu vererek yine başlatıcı özelliğe sahip olan metil radikalini oluşturur (Mishra ve Yağcı, 1998; Fouassier, 1995).

4.1.1.1.3 Asetofenonlar

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

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

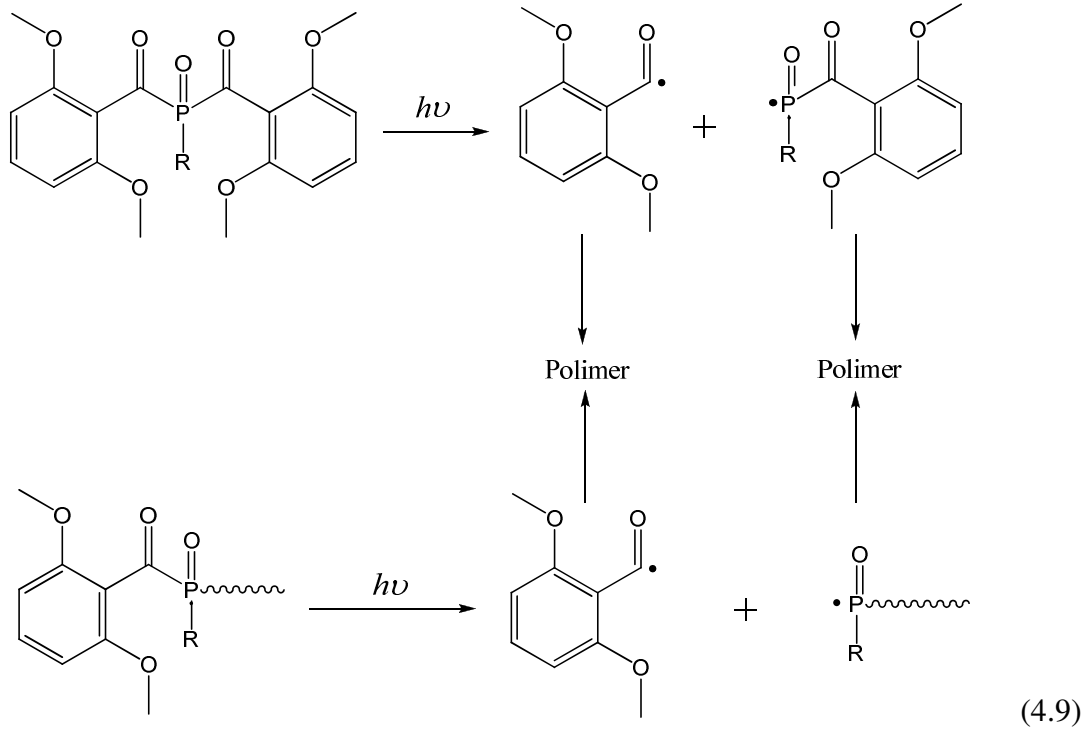


Bu bileşikler tiyokzanton veya diğer uyarıcılarla uyarılabilirler. Böylece spektrum yakın-UV ve hatta görünür bölgesine kadar çıkılabilir (Mishra ve Yağcı, 1998).

Son zamanlarda amonyum grubu içeren benzoin eterlerin, trimetil propantriakrilat' ın polimerizasyonunda suda çözünülebilen fotobaşlatıcılar olarak etkili olduğu anlaşılmıştır (Mishra ve Yağcı, 1998).

4.1.1.1.4 Açılfosfin Oksitler

Açıl ve bisaçılfosfin oksitler serbest radikal polimerizasyonu için çok yaygın olarak kullanılan fotobaşlatıcılardandır (Pappas, 1991; Davidson, 1999; Hageman, 1989), ve fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri birçok çalışmada incelenmiştir (Weber vd., 2002; Slugget vd., 1996). Bu sınıfın en bilinen başlatıcıları açılfosfin asitlerinin dialkil esterleridir ve bunlar dietoksiasetofenonlardan (DEAP) elde edilirler. Bu fosfonatlar, oldukça reaktif başlatıcılardır. Bu grubun geliştirilen diğer bir üyesi de bisaçılfosfin oksitlerdir. Bisaçılfosfin oksitin fotodekompozisyonu sonucu oluşan benzoil ve fosfonil radikallerinden, fosfonil radikalının benzoil radikalinden en az 3 kat daha reaktif olduğu saptanmıştır (Davidson, 1999; Jockush ve Turro, 1998).

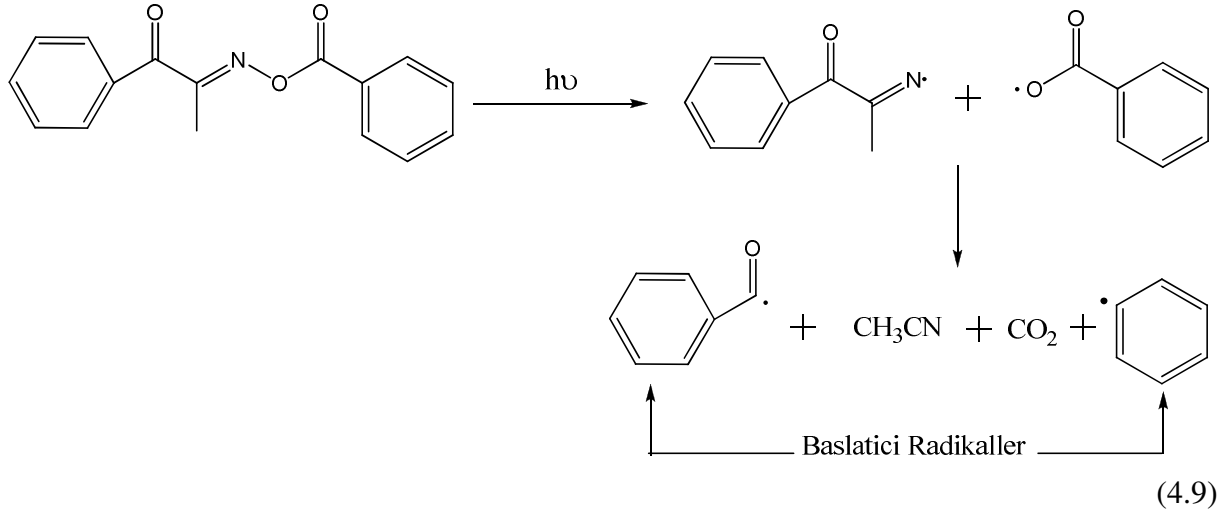


380 nm ve üzerinde UV/görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucu renksizleşirler. Uzun dalga boyunda absorpsiyon özellikleri ile stiren ve akrilat tipi monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilirler. Her iki radikal de akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu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

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

4.1.1.1.5 O-Açıl- α -oksimino Ketonlar

Bu bileşikler yüksek kuantum verimiyle bölünmeye uğrarlar ve fotobaşlatıcılar gibi akrilatlar ve doymamış poliesterler için kullanılırlar. Ayrıca benzoil radikalleri, fenil radikalleri ikincil reaksiyonlar içerisinde uygulanır. Her iki radikal de reaktiftir. Bu başlatıcılara en yaygın örnek *o*-benzoil- α -oksimino-1-fenil-propan-1-bir 'dir (Schnabel, 1978; Mishra ve Yağcı, 1998).

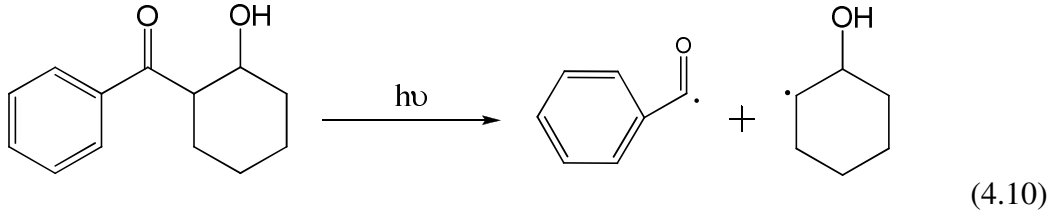


Bu bileşikler diğer aromatik fotobaşlatıcılara göre yakın-UV de çok güçlü absorbsiyon yapmasına rağmen fotobaşlatıcılar içerisinde kullanımı sınırlıdır. Çünkü termal kararlılıkları azdır. Oldukça zayıf olan N-O bağı fotokimyasal veya düşük sıcaklıkta ayrışır (Mishra ve Yağcı, 1998).

4.1.1.1.6 α -Hidroksi Alkilfenonlar

α -Hidroksi alkilfenonlar, benzoil grupların içerdiği diğer fotobaşlatıcılardandır. Vinil polimerizasyonunun çoğunda pratik uygulamaları bulunmuştur. Bu başlatıcıların hepsi yüksek ışık hassasiyetine ve termal kararlılığa sahiptirler. Ayrıca yüzey kaplama uygulamalarında çok düşük sarılaşma gösterir. Bu fotobaşlatıcıların en büyük avantajı oda sıcaklığında sıvı olmaları ve az da olsa düşük polarite de olmalarıdır. Bu nedenle, apolar kaplama formülasyonlarında kolay çözünme sağlarlar.

α -bölünmesi birinci uyarılmış triplet halin başlangıcından itibaren baskındır. Benzoil radikallerinin monomerlere karşı reaktivitesi kesin olmamasına rağmen, hidroksialkil radikalının polimerizasyonu başlatma yeteneği daha açıklanamamıştır. Ayrıca, 1-hidroksisikloheksilfenil keton ile başlatılan metil-2-tert-bütil akrilat polimerizasyonu için monomerin çifte bağına hidroksi alkil radikallerinin eklenmesiyle oluşan fotoliz ürünlerinin analizi ile gösterilmiştir.

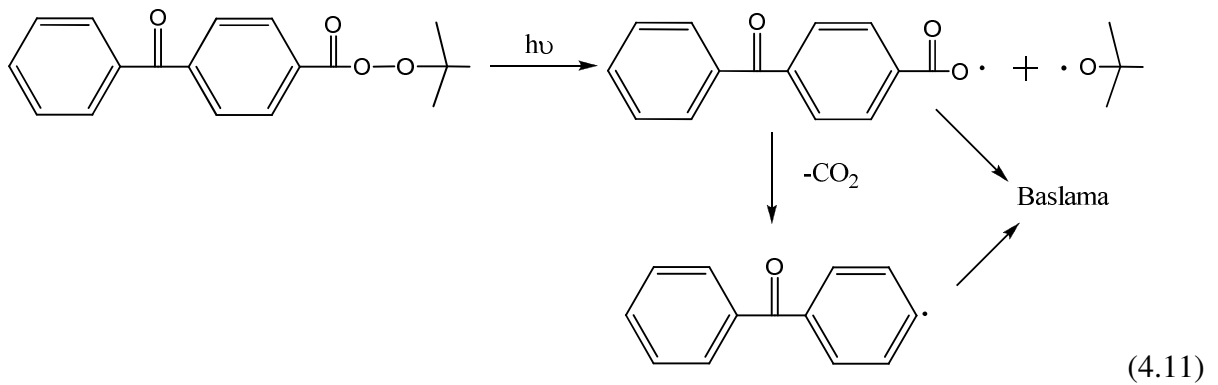


Son yıllarda çeşitli dibenzoyl dihidroksi metan türevlerinin akrilik monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu için uygulamaları gelişmiştir. Fotokolorimetrik yöntem ve real-time infrared araştırmaları sonucunda çok kullanışlı bir fotobaşlatıcı olduğu kanıtlandı (Mishra ve Yağcı, 1998).

4.1.1.2 Peroksi Bileşikler

Peroksitler vinil polimerizasyonu için başlatıcı olarak kullanılmaları yeni değildir. Peroksitler, paylaşılmamış bir değerli elektron çifti orbitallerin üst üste bindirilmesiyle oluşan birbirine yakın iki oksijen atomu içerir. O-O bağının ortalama bağ enerjisi yaklaşık olarak 143 k.J.mol⁻¹ dur ve bu bağ oldukça zayıftır.

Yeni yapılan araştırmalarda, hidrojen peroksitin akrilonitril monomerinin serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Bilhassa eğer apolar monomerlerin polimerizasyonu yapılacaksa yinede hidrojen peroksidin düşük absorplama ve çözünürlük problemlerinden sakınılmamalıdır.



Organik peroksitler benzoil peroksitlere benzer ve bilindiği gibi termal başlatıcılardır. Bunların fotobaşlatıcı gibi serbest radikal polimerizasyonunda kullanımı 300 nm dalgaboyunu üzerindeki düşük absorpsiyonları ve termal kararsızlıkları kısıtlayıcı özellikleridir.

Fotopolimerazasyonda kromofor grupların absorbandsı $\lambda \geq 320$ nm üzerinde, ya benzoil peroksida ya da perbenzoik asit esterlerinden birine bağlanır. Bu sistemlerde, uyarılma enerjisi ışığı absorplayan aromatik karbonil parçalarından per ester parçalarına transfer edilerek bağın homolitik parçalanmasını sağlar (Mishra ve Yağcı, 1998).

4.1.1.3 Azo Bileşikler

Diarilazo bileşikleri ışığa karşı kararlı olmalarına rağmen, alkilazo bileşikleri radyasyon altında çok kolay serbest radikaller verirler. Azometanın perflora türevinin kullanımı yani hekzafloro azometanın, vinil polimerizasyonunda fotobaşlatıcı gibi davrandığı bilinmektedir. Bu bileşiklerin fotolize uğramasıyla F_3C radikalleri oluşur ve fazlasıyla bulunan vinil monomer ortamında polimerizasyonu başlar.

Azonitriller hakkında en çok bilinen termal başlatıcı 2,2-azobisisobutirnil (AIBN), fotokimyasal başlatıcı olarak biraz da olsa potansiyel gösterir. AIBN, vinil asetat, stiren, vinil klorid, metil metakrilat ve akrilonitril' in polimerizasyonunda kullanılmıştır.

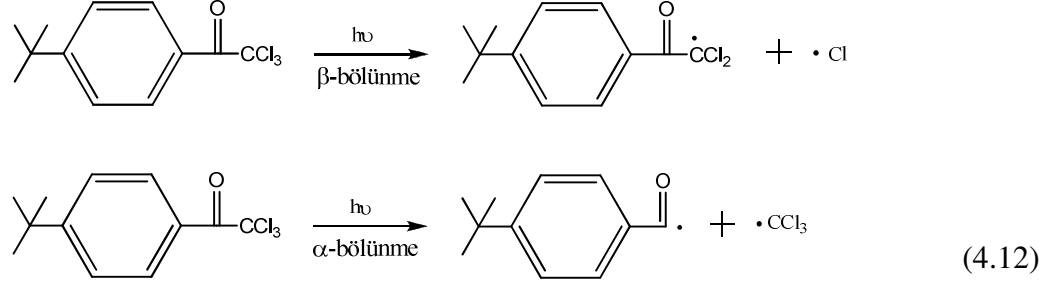
Ayrıca, azo bileşiklerinin oldukça düşük absorbandsa sahip olmaları fotobaşlatıcı gibi kullanımlarının geniş bir alana yayılmasını engellemiştir. Üstelik sıcaklıkla kolay dekompoze olmaları kaplama karışımlarının tamamında bulunan yarılanma ömürlerini azaltır (Mishra ve Yağcı, 1998).

4.1.1.4 Halojen ve Halojen İçeren Bileşikler

Daha önceki birçok çalışmada klor, brom ve iyot gibi halojenler vinil polimerazasyonu için fotobaşlatıcı olarak kullanılmışlardır. Başlama basamağı monomer ile halojen kompleksinin olduğu varsayılmıştır. Bu kompleks gelen ışığı absorplar ve başlatıcı serbest radikalleri oluşturmak için dekompoze olurlar. Ayrıca fotolikselle olarak oluşmuş halojen radikallerinin direkt eklenmesi başlama için sayılabilir. Pratik uygulamalar içinde işleme depolama ve imha gibi uygunsuzluklardan dolayı halojenler fotobaşlatıcı olarak kullanılmazlar.

Karbon ve halojen atomları arasındaki bağların nispeten zayıf olmasından dolayı halojenli bileşikler fotobaşlatıcı olarak kullanım potansiyeline sahiptirler. Reaksiyon 4.12 göre oluşan

klor radikalleri çok reaktiftirler: zincirin büyümesini başlatmak için ya monomer molekülleriyle reaksiyona girerler ya da polimerizasyon karışımlarının çeşitli bileşenlerinden hidrojeni abstrak ederler (Mishra ve Yağcı, 1998).



4.1.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

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

İki temel reaksiyon yolu mümkündür:

1. Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu
2. Fotoindüklenmiş elektron transferi

Bimoleküler hidrojen abstraksiyonu diaril ketonların çok bilinen bir reaksiyonudur ve fotobaşlatıcının kimyasal yapısına bağlıdır. Fotoindüklenmiş elektron transferi daha genel bir yöntemdir ve uyarılmış triplet diaril ketonlar α -bölünmesine uğrarlar (Dietliker, 1991). Bununla beraber uygun bir hidrojen vericisinden hidrojen atomu çıkartabilirler.

Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır:

- Ketonun triplet hal konfigürasyonu,
- Ketonun triplet hal enerjisi,
- Karbon-hidrojen bağının kuvvetidir.

Triplet enerjisinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ ayrışma enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Eşitlik 4.13'de yardımcı başlatıcı (yardımcı başlatıcı) ile uyarılmış ketonların (fotobaşlatıcı) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu görülmektedir (Davidson, 1999).



Polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek radikalik merkezi oluşturmak için fotobaşlatıcı yardımcı başlatıcı ile bimoleküler reaksiyona girer. İndirgenme ürünlerini veren bimoleküler reaksiyon sonucunda, yardımcı başlatıcı üzerinde oluşan radikalik merkez ile fotopolimerizasyon reaksiyonu başlatılır. Ketil radikalinin sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır.

Alkoller, eterler, tiyoller ve aminler fotoindirgenme sırasında kullanılan yardımcı başlatıcılardır. Uygulamalarda yardımcı başlatıcı seçimi çok önem taşır. Fiyatlarının uygun olmaları ve yüksek etkiye sahip olmalarından dolayı genellikle aminler tercih edilir. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol ve eterlerden daha çok aminlere karşı daha reaktiftirler (Mishra ve Yağcı, 1998).

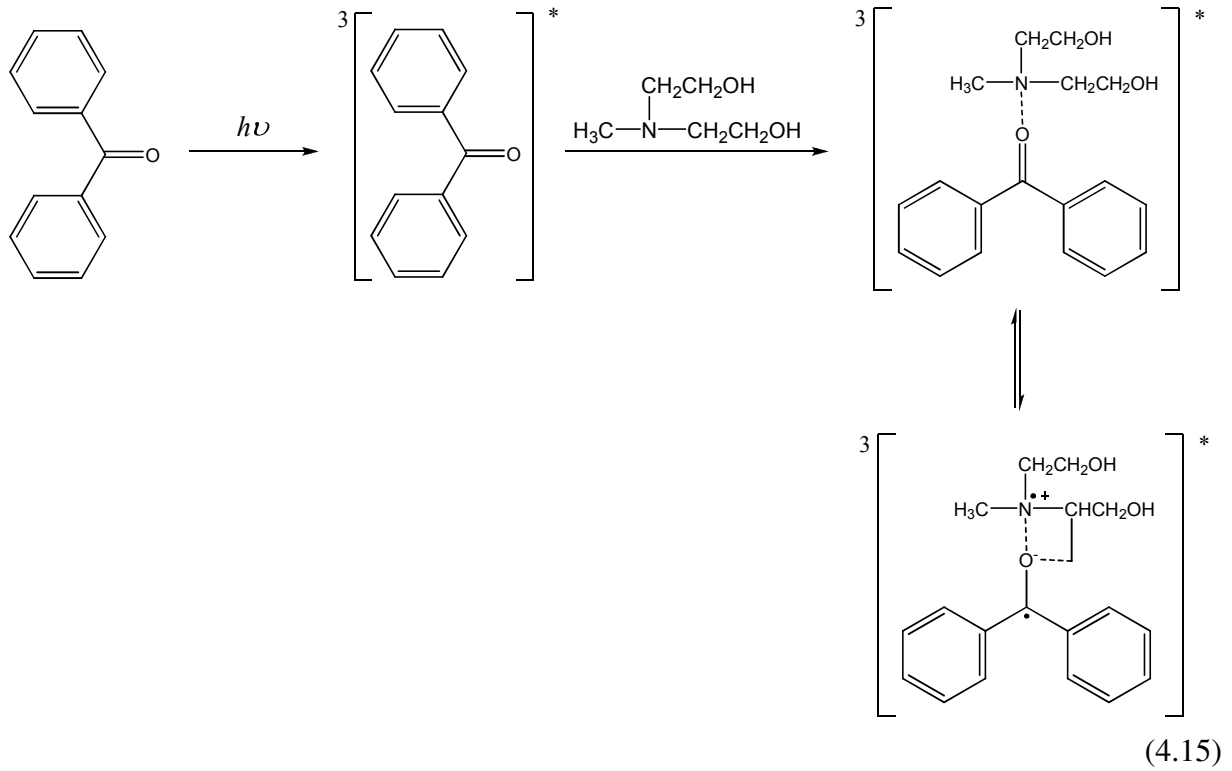
Bimoleküler bir reaksiyon olduğu için II. Tip fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılara göre polimerizasyon reaksiyonunu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesine karşı daha hassastırlar. Benzofenon, tiyokzanton, antrakinin, ketokumarin ve 1,2-diketon molekülleri yardımcı başlatıcı ile beraber fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatmada kullanılan II. Tip fotobaşlatıcılardır.

4.1.2.1 Aromatik Keton ve Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

4.1.2.1.1 Benzofenonlar

Bimoleküler başlatma sistemlerinde benzofenon ve türevleri en çok kullanılan aromatik ketonlar arasında yer almaktadır. Benzofenonlarla ilgili birçok araştırma sonucunda ketil radikalinin başlatıcı özelliğe sahip olmadığı bulunmuştur. Bunun kütle ve delokalizasyon

sonucunda olabileceği karara varılmıştır. En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Eşitlik 4.15’de benzofenon fotobaşlatıcısının triplet halinin tersiyer aminlerden proton abstrakte etmesi görülmektedir. Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı sonlanma reaksiyonlarını verir (Davidson, 1982, 1983).



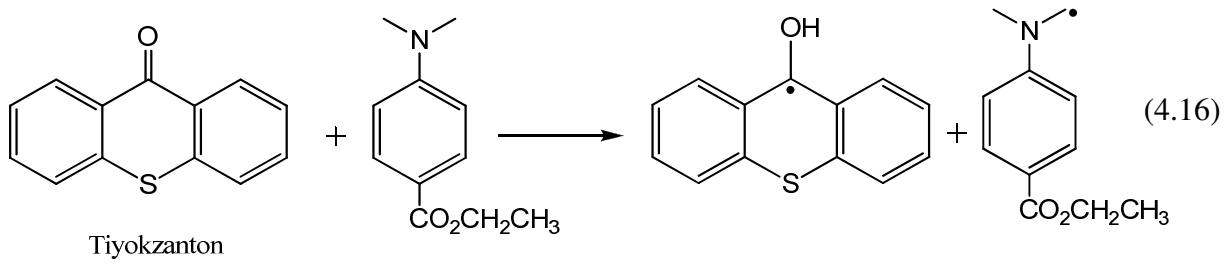
Benzofenon aromatik halkasına sübstüentlerin takılmasıyla absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar. İyi derecede kürleştirme oranı ve hacmine sahip olan 4,4-difenoksi bezofenon da olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi süstitüentler absorpsiyonu kırmızıya kaydırırlar. Sülfür süstitüentlerin varlığı temel absorpsiyon bandını kırmızıya daha fazla kaydırır (Dietliker, 1991, Davidson, 1999).

4.1.2.1.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır. Tiyokzanton molekülüne sübsütie edilen gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Yüksek molar absorptiviteye sahiptirler (ϵ : $10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). En yaygın kullanıma sahip olan ticari türevleri 2-kloro tiyokzanton ve 2-izopropil tiyokzanton’ dur. İyonik tiyokzanton türevleride geliştirilmiştir ve bunlar su bazlı kürleşme formülasyonlarında

kullanılmaktadır. Tiyokzantonların renksiz olmaları ve son üründe sarılaşmaya neden olmamaları büyük bir avantajdır. Kullanırken diğer II. Tip başlatıcılarda olduğu gibi, düşük triplet enerjili monomerlerin söndürücü etkisi göz önünde bulundurulmalıdır (Yağcı, 1998).

Son zamanlarda 400 nm' de absorpsiyon veren tiyokzantonlar sentezlenmiştir. Tiyozantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de (örn; etil-4-dimetil amino benzoat) kullanılabilirler (eşitlik 4.16) (Davidson, 1999).



4.1.2.1.3 Ketokumarinler

Tersiyer aminlerle yüksek verim veren II. Tip başlatıcılardır. Uygun substituent seçimiyle spektrum visible bölgesinde çeşitli dalga boylarına kadar gidilebilir. Yine takılan bileşiklerle göre kumarin elektron verici veya elektron alıcı olarak davranır. 5 ve 7 konumuna alkoksi grupları takılı olan 3-ketokumarinler iyi elektron alıcıdır ve yakın-UV bölgesinde iyi absorpsiyon verirler. Yardımcı başlatıcı olarak alkil-aril aminler en uygun olanlarıdır (Mishra ve Yağcı, 1998).

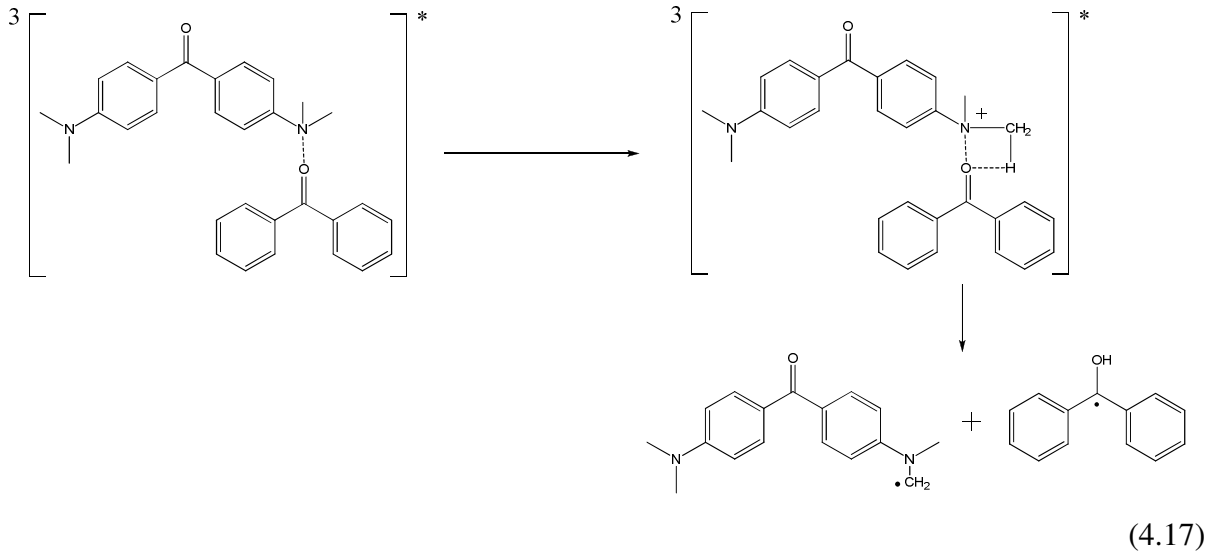
4.1.2.2 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar yardımcı bir başlatıcıya gereksinim duymadan polimerizasyon reaksiyonunu tek başlarına başlatabilen II. Tip fotobaşlatıcılardır. Işık absorpsiyonu, 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 (Arsu vd, 2003a; 2003b; 2005).

4.1.2.2.1 Michler Ketonu

Michler ketonu olarak bilinen 4,4-bis(dimetil amino) benzofenon diğer bir etkili, proton abstrakte eden fotobaşlatıcı tipidir. Bu başlatıcı yapısında hem kromoforik aromatik keton, hem de tersiyer amin grubu içerir. Benzofenon 365 nm de ışığı daha fazla absorbe eder.

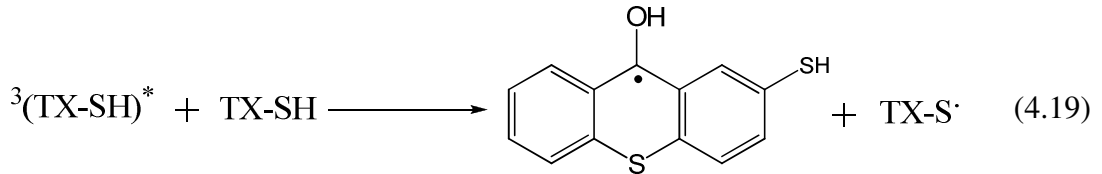
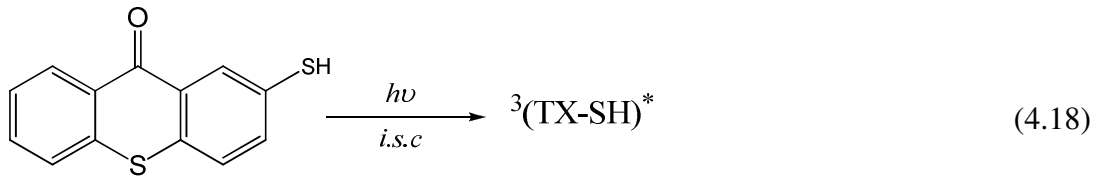


Bazen, temel hal moleküllerinden fotoindüklenmiş proton alma reaksiyonları verir ki bunlar göreceli olarak düşük verime sahiptirler. Tersine çoğu zaman benzofenonlar ile birlikte kullanılır ve proton verici olarak hizmet eder. Reaksiyon mekanizması elektron transferi ve proton abstraksiyonundan oluşur (Mishra ve Yağcı, 1998).

4.1.2.2 Merkapto Tiyokzanton

Merkapto tiyokzanton (TX-SH), tiyokzanton türevlerine benzer olarak maksimum 383 nm’de absorpsiyon karakteristiğine sahiptir. Yüksek molar absorptiviteye (ϵ : 3857 L mol⁻¹ cm⁻¹) sahip olan TX-SH fotobaşlatıcı olarak tercih edilir ve vinil monomerlerin polimerizasyonu için hava varlığında ve yokluğunda fotobaşlatıcı olarak kullanılır.

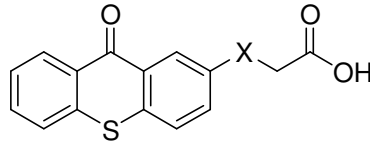
Etkili bir başlatıcı olması tek bileşenli yapısıyla alakalıdır. Hem triplet fotosentizör hem de bir hidrojen vericidir. Böylece, bu başlatıcı hidrojen veren yardımcı bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaz. Fotobaşlatıcının mekanizması triplet haldeki TX-SH*’ ın temel haldeki TX-SH’ dan hidrojen abstrakte etmesine dayanır (eşitlik 4.18). Fotopolimerizasyon TX-S* (tiyil) radikali üzerinden başlar (eşitlik 4.20) TX-SH fotobaşlatıcısının kullanıldığı polimerizasyonun dönüşümü, tiyokzanton ve N-metildietanol amin ile gerçekleşen polimerizasyona göre daha hızlıdır (Arsu vd, 2003a).



Benzen halkasına bağlı olan tiyol grubundan molekül içi hidrojen abstraksiyonu gerçekleşemez. TX-SH’ ın düşük konsantrasyonda gerçekleştirilen flaş fotoliz çalışmaları (355 nm uyarılma) 20 µs ile birinci derece kinetik değerlerine göre geçiş t absorpsiyon spektrumu gözlenir ve TX-SH’ın geçiş absorpsiyonu ve ömrü tiyokzantonun triplet-triplet absorpsiyonuna benzemektedir. Sonuç olarak TX-SH’ ın geçiş absorpsiyonu triplet-triplet absorpsiyonu ile benzerdir. Eğer molekül içi hidrojen abstraksiyonu baskın olsaydı geçiş bozunma kinetiği daha hızlı olurdu. Uyarılmış olan karbonil grubuyla aromatik halkaya bağlı sülfür grupları yapının gerginliğinden dolayı etkileşime giremezler (Arsu vd, 2006).

4.1.2.2.3 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

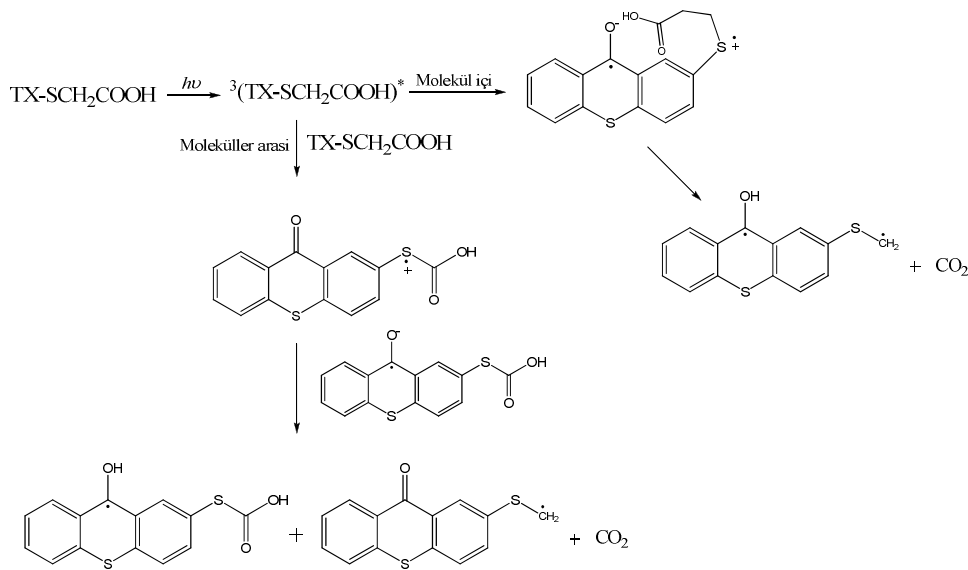
Tiyokzantonun asit türevleri serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılardır (Şekil 4.1) (Arsu vd, 2003b). Dekarboksilasyon işlemi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirirler.



X= O,S

Şekil 4. 1 Tiyokzanton asetik asit türevlerinin moleküler yapısı

(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-ylsulfonyl)-asetik asit (TX-SCH₂COOH) serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan tek bileşenli tiyokzanton türevi etkili bir fotobaşlatıcıdır. TX-SH gibi hem triplet fotosentizör hem de bir hidrojen vericidir. Böylece, hidrojen veren yardımcı bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaz. Fotobaşlatıcının mekanizması triplet haldeki TX-SCH₂COOH*’ ın hidrojen abstrakte etmesinin hem molekül içi etkileşimlere hem de moleküller arası etkileşimlere dayandığını göstermektedir. Işını absorplayarak triplet hale ulaşan TX-SCH₂COOH* düşük konsantrasyonlarda molekül içi etkileşimlerle yüksek konsantrasyonda moleküller arası etkileşimle dekarboksilasyonla beraber fotopolimerizasyonu başlatacak radikalleri meydana getirir (Şekil 4.2) (Arsu vd, 2005).



Şekil 4. 2 TX-SCH₂COOH fotobaşlatıcısının radikal oluşturma mekanizması (Arsu vd., 2003).

4.1.2.3 Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar

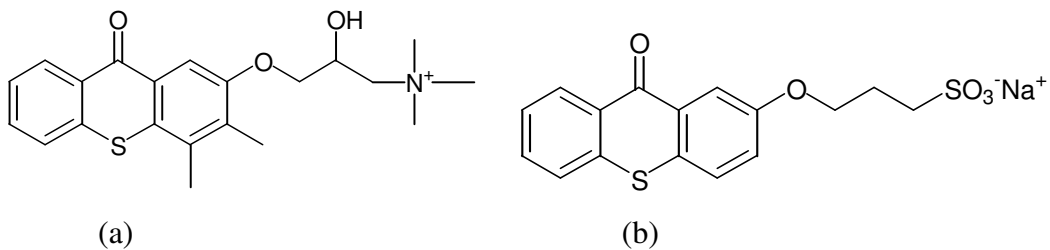
Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilen uygulamalarda suda çözünen fotobaşlatıcıların kullanılması 1980'lerden bu çalışılan ve hala tamamlanmamış yeni bir kavramdır (Green, 1993).

Sıradan bir fotobaşlatıcıya suda çözünen grupların takılması oldukça basit bir işlemdir. Kromofor üzerine suda çözünebilme özelliğine sahip grupların substitüsyonu kromoforun fotoaktifliğini etkiler. Substitüe edilen grupların kromofora olan etkisini azaltmak ve çözünen grubu ayırmak için metilen ve okso gibi bileşikler ile köprü grup oluşturulur. Suda çözünebilir fotobaşlatıcının kromoforik grupları köprü gruplar sayesinde nispeten daha az değişir.

Non-iyonik eterler ve polietilerler, hidroksi eterler, dörtlü azot tuzları ve sülfonatlar gibi iyonik substituentler, karboksilli asitler, tiyosülfatlar suda çözünen gruplardır. Bu moleküllerin suda çözünürlükleri çok değişir ve fotoaktifte üzerinde ufak etkiler olarak ortaya çıkar. Asetofenon, benzofenon, benzil, tiyokzanton, en çok tercih edilen kullanılan kromoforlardır.

4.1.2.3.1 Suda Çözünen Tiyokzanton Türevleri

Tiyokzanton fotobaşlatıcısı birçok formülasyonda güç çözüldüğü için substitüe tiyokzantonlar çözünürlük açısından tercih edilir. Tiyokzanton molekülüne takılan grupların yeri ve yapısı bu bileşiklerin absorpsiyon özellikleriyle çok ilgilidir. İki ve yedi pozisyonlarına elektron verici substituentlerin takılması, üç ve altı pozisyonlarına elektron çekici grupların takılması absorpsiyon özelliklerini daha uzun dalga boylarına kaydırır. Tiyokzanton bileşiğine anyonik ve katyonik hidrofilik grupların takılarak suda çözünebilir fotobaşlatıcılar sentezlenmiştir (şekil 4.3) (Dietliker, 1991a; 1991b).



Şekil 4. 3 Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyokzanton türevleri

Suda çözünen tiyokzanton türevi fotobaşlatıcıların sudaki fotokimyası incelendiğinde non-iyonik substituent taşıyan bileşiklerden çok farklı olmadığı görülmüştür. Bununla beraber, çözücüde çözünen tiyokzanton türevlerinin fotokimyası en düşük triplet hal üzerinden yürürken, suda çözünen yapıların her iki hal yani en düşük uyarılmış triplet ve singlet hal üzerinden yürüdüğü görülmüştür. Yardımcı başlatıcının bulunmadığı durumlarda, bileşiklerin kararlı oldukları, fotokompozisyona uğradıkları görülmüştür.

Polimerizasyon reaksiyonları sulu çözeltilerde gerçekleştirildiğinden başlama mekanizmasına pH'nın etkisi incelenmiştir. Asidik ortamda reaktivitede, aminin protonlanmasından kaynaklanan bir düşüş gözlemlenmiştir (Green, 1991).

4.1.2.3.2 Suda Çözünebilen Benzofenon Türevleri

Benzofenonun alfa-tetra alkil amonyum tuzlarının, benzofenondan çok daha etkili olduğu Tayuke tarafından bulunmuştur. Suda çözünebilen benzofenon başlatıcıların temel fotokimyası suda çözünen gruplardan etkilenmez ve Lougnot bunların fotokimyasal olarak benzofenon gibi kabul edilebileceğini belirtmiştir (Green, 1991).

4.1.3 Makrofotobaşlatıcılar

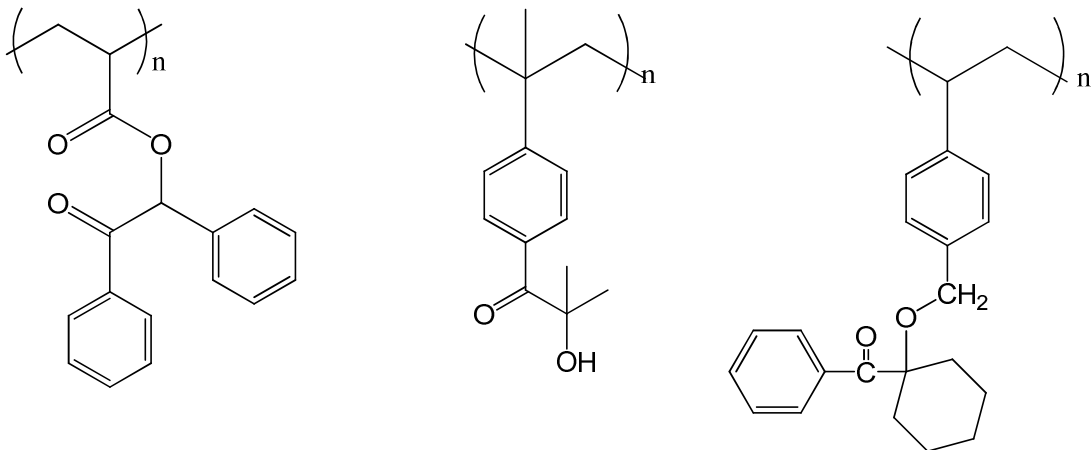
Makromoleküler fotobaşlatıcıları, tasarlamak son yıllarda çok cazip duruma geldi. Polimerin özellikleri ile düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların özellikleri birleştirildi. Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılarda sık sık ortaya çıkan çözünürlük ve karışma gibi problemler, makromoleküler fotobaşlatıcılar meydana gelmez ve böylece reçine ile polimer birbiriyle daha iyi karışmakta ve sonunda çok iyi kürleşmiş filmler elde edilmektedir. Ayrıca, makromoleküler fotobaşlatıcılarda koku ve toksik problemler de meydana gelmez. Bunun nedeni de büyük moleküllerin düşük uçuculuğudur. (Mishra ve Yağcı, 1998).

Makromoleküler fotobaşlatıcılar iki tipdir. Bunlar I. Tip fotobaşlatıcılar ve hidrojen abstrakte eden kromofor taşıyan (II. Tip fotobaşlatıcı) fotobaşlatıcılar. I. Tip fotobaşlatıcılara örnek ise yan zincirinde benzoin metil eter yapılarını bulunduranlar, polimerik trikloro ve α -amino asetofenonlar ve asetofenon üzerinde hidroksil grubu substitüe olan yapılar. II. Tip

fotobaşlatıcılar için en çok kullanılan ise benzofenon türevleridir. Bunun nedeni de daha ucuz olmalarıdır. Bununla beraber son on yılda tiyokzanton, antrakinon, kamforkinon ve benzil türevleri sentezlenmiştir (Corrales, 2003).

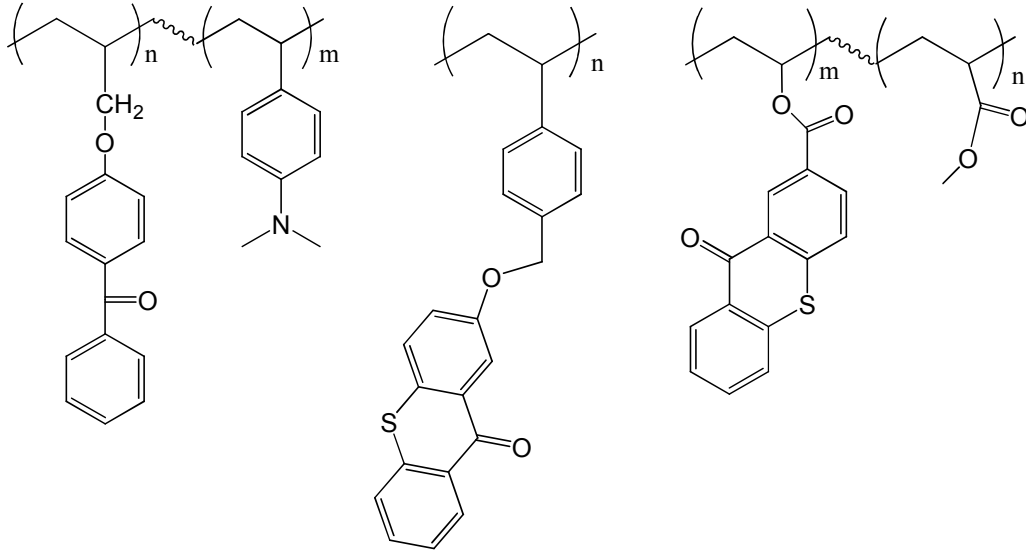
Doymamış bileşiklerin fotopolimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar genelde düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılardır. Oligomerlerin ve polimerlerin yan zincirleri fotoreaktif grup içerebilir ve polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı etkisi göstererek UV-küring işlemlerinde kullanılabilir. Bu tip yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların bazı avantajları olması beklenir. Bunlar;

1. Kaplama reçinesiyle iyi uyumluluk,
2. Hem son üründe hem de kürleşmemiş formülasyonda fotobaşlatıcının düşük migrasyon eğilimi,
3. Fotoürünlerin düşük migrasyon eğilimi,
4. Düşük uçuculuk sağlayarak koku ve toksik etkisi problemlerinin azaltılması,
5. Film yüzeyindeki fotoreaktif parçaların kalmasıyla oluşan migrasyonun elimine edilmesiyle sarılaşmanın azaltılması,
6. Düşük molekül ağırlıklı benzerlerine kıyasla yüksek reaktive göstermeleri,
7. Fotoreaktif parçaların makromoleküler üzerinde istenilen yerlerde dizaynı mümkün (kopolimerizasyon yoluyla),
8. Aynı makromolekül üzerinde fotoreaktif parçaları ve sinerjistleri bulundurabilme.



Şekil 4. 4 I. Tip Makrofotobaşlatıcılar

Bu konu üzerine çalışarak yeni malzemelerin üretilmesi mümkündür. İlk beş madde makromolekülün yapısıyla (doğasıyla) ilgilidir. Bu çalışmaları yönlendiren temel öge fotoreaktif grupların çeşitli parametrelerine bağlı olmasıdır. Bu parametreler temel olarak fotoreaktif grubun tipi, ana zincirden uzaklık ve boşluklar arasındaki esnekliktir.



Şekil 4. 5 II. Tip Makrofotobaşlatıcılar

Makromolekül fotobaşlatıcılar genel olarak üç farklı kısımdan oluşur;

- Fotoreaktif grup,
- Ara boşluk,
- Polimerik (homopolimer veya kopolimer) yapı.

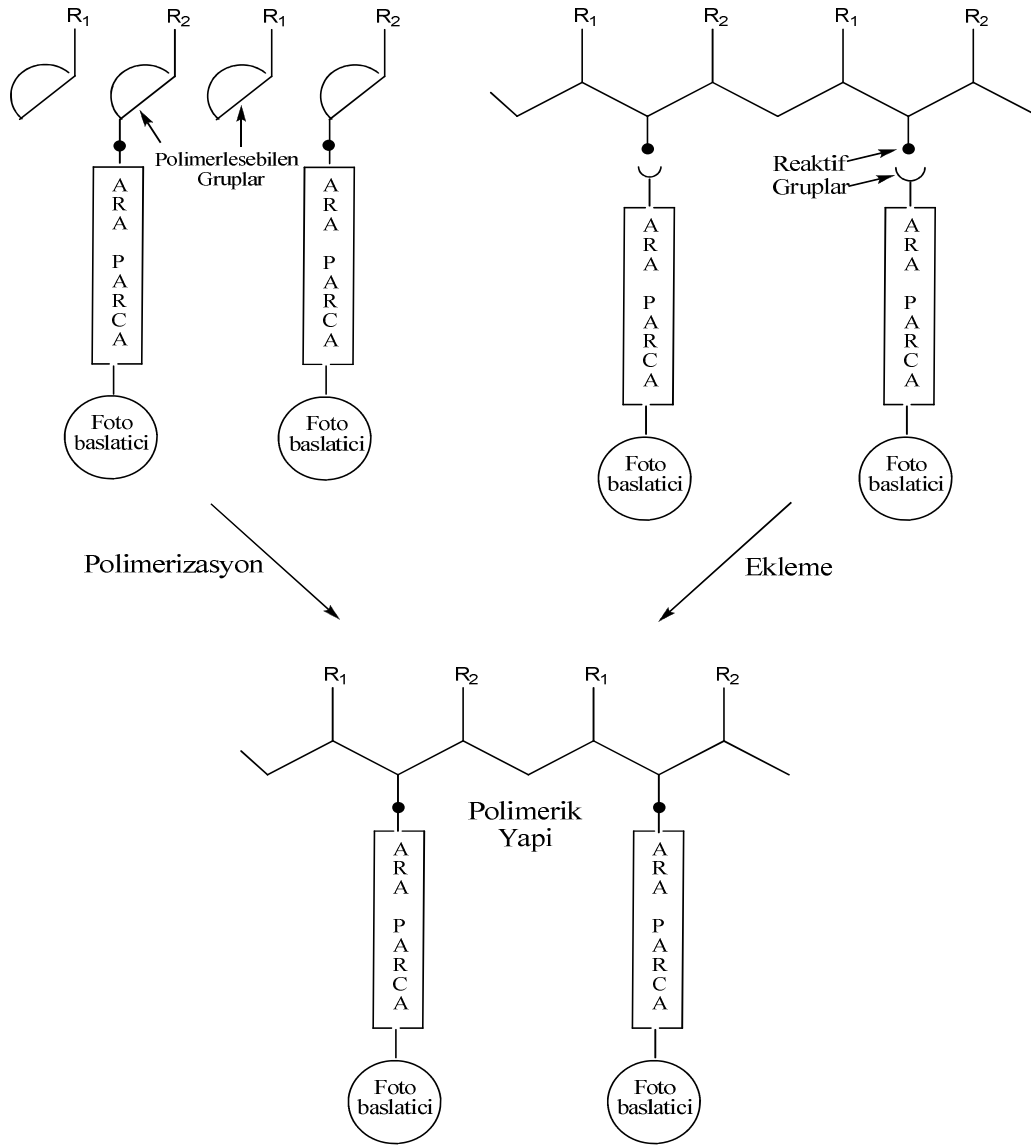
4.1.3.1 Makrofotobaşlatıcı sentez yöntemleri

a. Polimerizasyon veya kopolimerizasyon:

Uygun bir arabirim eklenmiş bir fotobaşlatıcı ve kopolimerleşebilen bir grup ile hazırlanır ve sonuç olarak polimerik fotobaşlatıcı üretmek üzere birlikte ve tek başına diğer monomerlerle polimerleşirler. Teorik olarak herhangi bir polimerizasyon tekniği (radikal, katyonik, anyonik) kullanılsa da; reaksiyon şartlarının tam sağlanması durumunda fotobaşlatıcı kısmın işlevselliği hepsine uyumludur. Polikondenzasyon ise yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcı hazırlamada kullanılan diğer birçok yönlü sentetik yöntemdir.

b. Fotobaşlatıcıyı polimere bağlama:

Fotobaşlatıcı polimerik yapıda var olan reaktif kısma uygun bir kimyasal reaksiyonla sabitlenir. Polimerin yapısına bağlı olarak fotoreaktif grupların farklı dağılımları elde edilebilir. Fakat bu yolla yüksek yoğunlukta başlatıcı taşıyan polimerlerin hazırlanması zordur. Çünkü bir polimerdeki bütün reaktif kısımları çevirmek zordur.

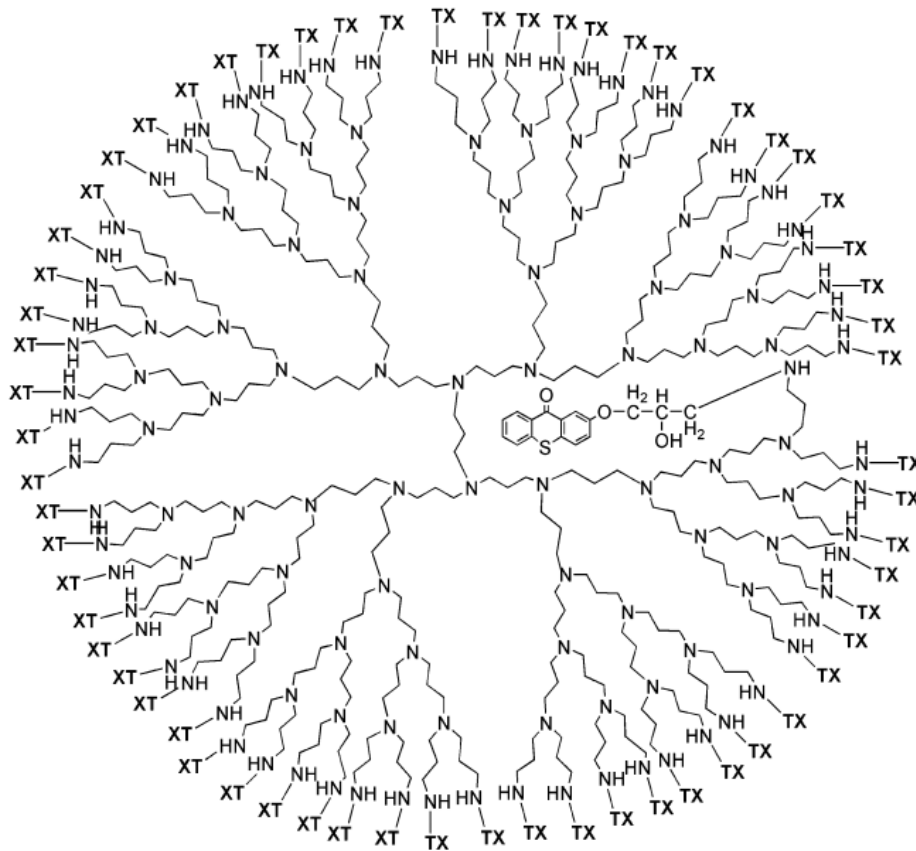


Şekil 4. 6 Makrofotobaşlatıcıların şekli ve sentez prensibi

4.1.3.2 Dendritik Makrofotobaşlatıcılar

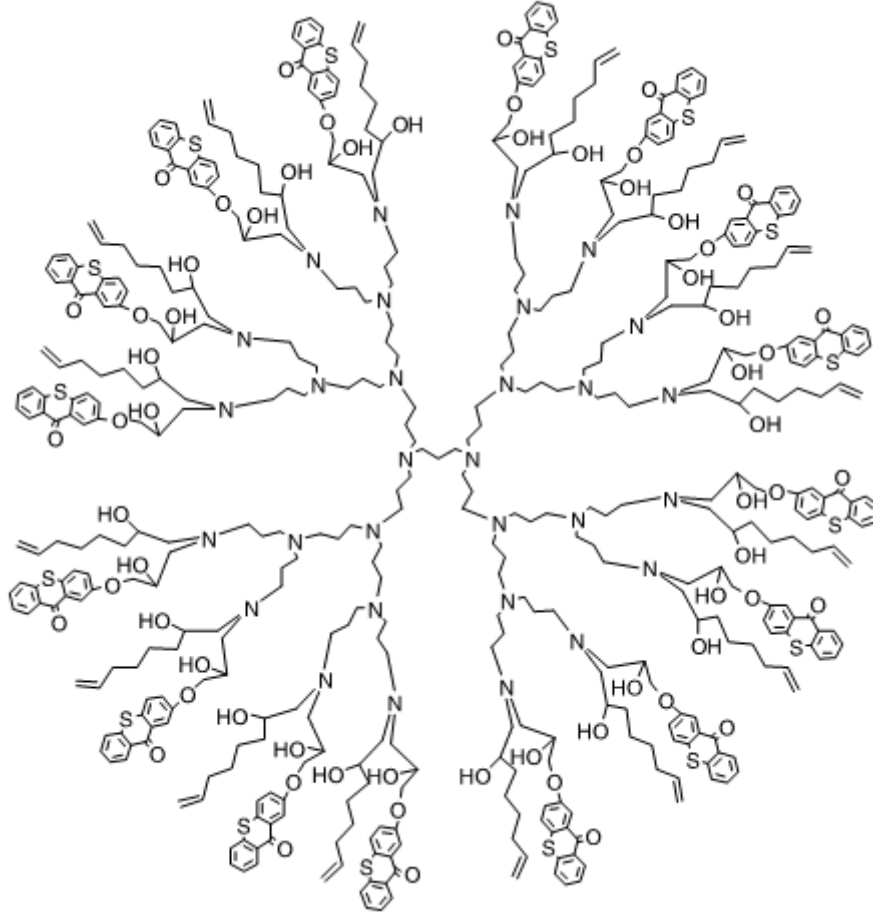
Dendrimerler kimyasal yapısı tam olarak bilinen karmaşık ve çok dallı büyük molekülü yapılarıdır. Dendrimer büyüklüğünün, kompozisyonun ve kimyasal reaktivitesinin tam olarak kolay bir şekilde kontrol edilmesi, dendrimerlere ait teknolojilerin en çekici özelliklerinden biridir. Teknik ve ticari manada, dendrimerlerin en önemli uygulamaları farmasötik ve biyoloji alanlardadır. Bunlara ilave olarak da fotopolimerizasyon alanındaki uygulamaları yapılmıştır. Fotopolimerizasyonda, dendrimerlerin uç kısımlarına kromofor gruplar takılarak fotobaşlatıcı olarak, dendrimerin kendisi yardımcı başlatıcı olarak ve formülasyonlarda monomer olarak kullanılmıştır.

Dendritik makrofotobaşlatıcı ilk olarak Jie Yin ve arkadaşları tarafından 2004’ de yayınlanmıştır. Jie Yin, II. Tip bir başlatıcı olan tiyokzanton içerikli dendritik poli(propilen imin) makrofotobaşlatıcıyı sentezledi. Daha sonra, kopolimerik dendritik makrofotobaşlatıcıyı ve suda çözünebilen dendritik makrofotobaşlatıcıyı sentezledi.



Şekil 4. 7 Sentezlenen ilk dendritik makrofotobaşlatıcı (DAB-64-TX) (Yin, 2004)

Dendritik makrofotobaşlatıcı olan DAB-64-TX, tiyokzanton türevlerine benzer olarak maksimum 404 nm’ de absorpsiyon karakteristiğine sahiptir. Yüksek molar absorptiviteye (ϵ : 3895 L mol⁻¹ cm⁻¹) sahip olan DAB-64-TX fotobaşlatıcı olarak akril amid monomerinin serbest radikal polimerizasyonunda verimli çalışmaktadır (Yin, 2004).



Şekil 4. 8 Kopolimerik dendritik makrofotobaşlatıcı (DAB-16-TXOC) (Yin, 2004)

Yukardaki şekilde dendritik tiyoksanton türevi verildiği gibi yapıda yüksek yoğunlukta amino grupları içerir. Bunun önemli olan yanı bilindiği gibi tiyokzanton türevli sistemlerde yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu oluşan kopolimerik dendritik makrofotobaşlatıcıların çok açık avantajları var. Örneğin amin ve tiyokzanton arasında moleküler enerji transferinde düşük molekül ağırlıklı bir yardımcı başlatıcı amine, çapraz bağlanma yoğunluğuna, küreleşme sistemlerdeki iyi çözünürlüğe ve uyumluluğuna ihtiyaç yoktur (Jie Yien, 2005).

4.2 Fotobaşlatıcı Seçimi

Fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerin en önemli unsuru fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcıların sahip olması gereken özellikler aşağıda verildiği gibi sıralanabilir (Fouassier, 1995);

- Kür sisteminde iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalı; 300-400 nm aralığında olması tercih edilir,
- Vinil monomerlerin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin etkin üretimini sağlamalı,
- Pre-polimer / Polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması ve ideal olarak kuvantum veriminin 1 olması,
- Fotobaşlatıcı termal dayanıklılık dahil olmak üzere uzun süre saklanabilmeli, yüksek sıcaklıkta bile sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,
- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalı,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolayca erimesi kullanım açısından tercih edilir.

4.3 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyonun kür hızına olan etkisi yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda açıklanmıştır. Buna göre, kür hızı ve polimerizasyon derecesi önce artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile artar, maksimum ve uygun değer konsantrasyona ulaştıktan sonra bu etki azalır. Konsantrasyon etkisi genel anlamda fotobaşlatıcının absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır. Kür hızında gerçekleşen önemli değişiklikler özellikle çok ince ve kalın filmlerde gözlenmektedir.

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığının absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde serbest radikal üretimi daha yoğun olarak oluşur. Böylece yüksek fotobaşlatıcı

konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarak ‘filtre etkisi’ gösterirler ve ışığın film içerisine geçmesini önlerler. Dolayısıyla polimerizasyonun hızı azalır. Fotobaşlatıcının uygun değer konsantrasyonu lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi gibi birçok faktöre bağlıdır. Fotobaşlatıcılar fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerinde kullanılan bileşenlerin en pahalısı olduğundan uygun değer konsantrasyonun sağlanması önemlidir (Holman, 1984; Dietliker, 1991).

4.4 Oksijenin Geciktirici Etkisi

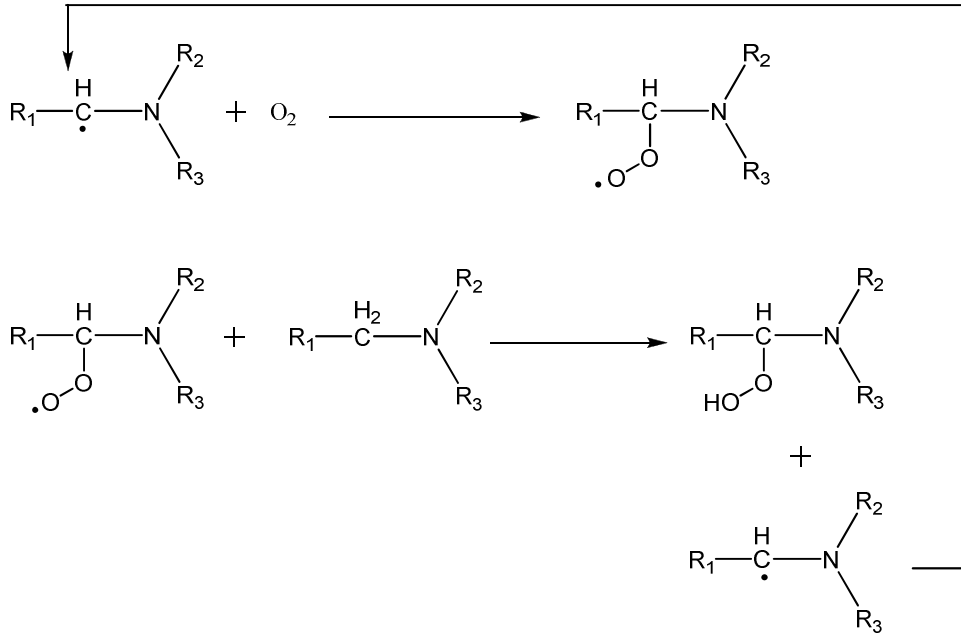
Fotobaşlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyon reaksiyonunun süresinin uzamasına, düşük polimerizasyon derecesine ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş polimer eldesi ile sonuçlanmaktadır (Lee vd., 2004).

Oksijen fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder ve bu nedenle primer radikallerin oluşumunu etkiler. Primer radikaller ile büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birinci tip fotobaşlatıcılar çok kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. Tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece, triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun ($[\text{O}_2] \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) olduğu durumda ihmal edilebilir (Dietliker, 1991).

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

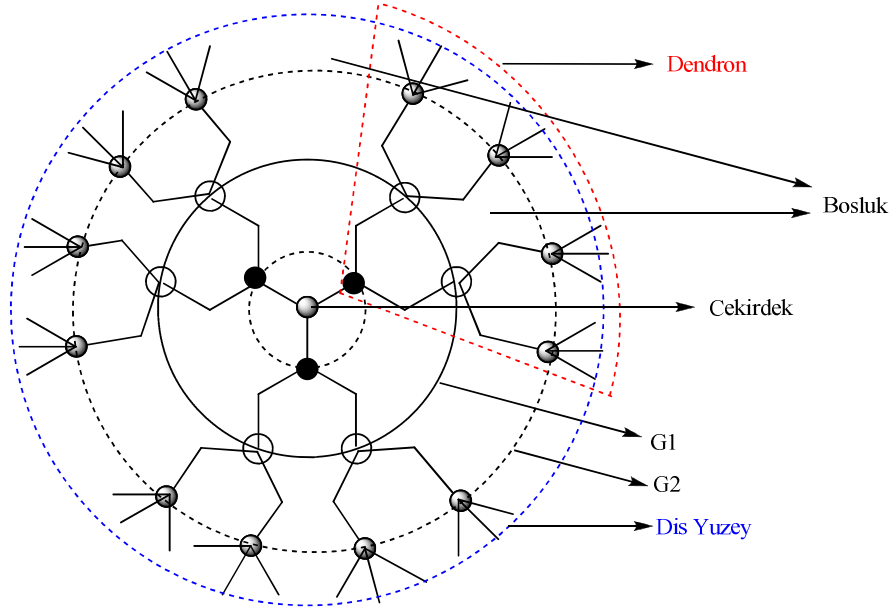
Fotopolimerizasyon sistemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerleri veya yüksek ışık şiddeti kullanımıdır. Yüksek ışık şiddeti ile çok miktarda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem, formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin, II. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α -amino alkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir α -amino alkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak için daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen bu süreç, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (şekil 4.5) (Dietliker, 1991).



Şekil 4. 9 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi Sinerjist olarak davranan bir amin etkinliği ve oksijen inhibasyonunu gidermedeki yeteneği onun α C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

5. DENDRİMERLER

Dendrimerler kimyasal yapısı tam olarak bilinen karmaşık ve büyük molekülü yapılarıdır. Polimer kimyası açısından, ağaç şeklinde üç boyutlu mimaride monodispers makromoleküllerdir. Dendrimerler çekirdek, dallar ve reaktif fonksiyonel gruplar olmak üzere üç kısımdan oluşur (Washio, 2007).

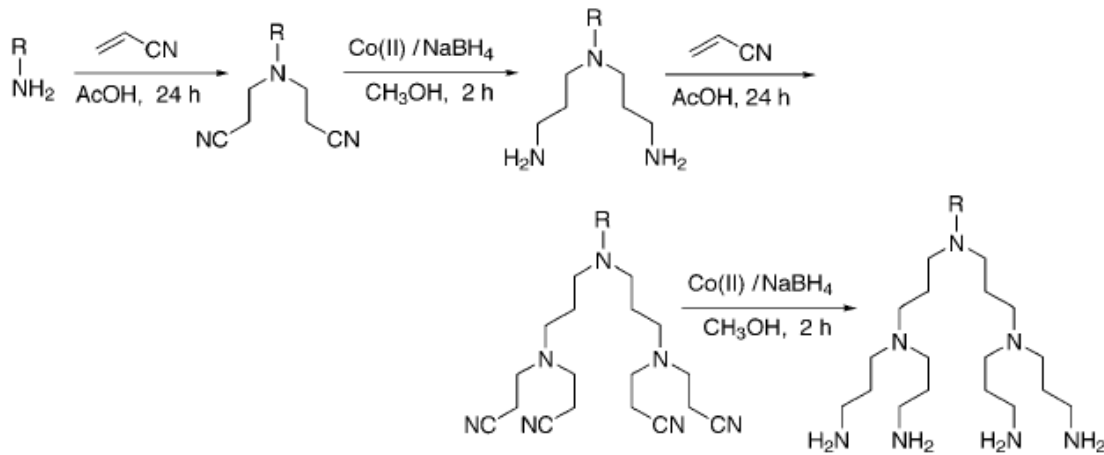


Şekil 5. 1 Dendrimerlerin yapısı

Dendrimerler düzenli yenilenen reaksiyon adımları ile sentezlenirler. Her yenilenme daha büyük dendrimerik yapıya neden olur. Özel olarak tasarlanmış reaksiyonlar ile üretilen dendrimerlerin sentezi hiyerarşik kontrollü reaksiyonların en iyi örneklerinden birisidir. Her yeni tabaka uç grup olarak adlandırılan aktif kısım sayısını iki katına çıkararak yeni bir nesil oluşturur. Dendrimer büyüklüğünün, kompozisyonun ve kimyasal reaktivitesinin tam olarak kolay bir şekilde kontrol edilmesi, dendrimerlere ait teknolojilerin en çekici özelliklerinden biridir. Bununla birlikte, birkaç nesil sonucunda, moleküller sterik yapıya ulaşırlar ve daha fazla büyümeleri sterik açıdan imkânsız hale gelir. Fonksiyonel gruplar yüzeyde ortam ile etkileşimdedir ve dendrimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlerler. Teknik ve ticari manada, dendrimerlerin en önemli uygulamaları farmasötik ve biyoloji alanlardadır. Biyolojik olarak aktif veya soy olarak sentezlenebilirler. Hücrelerin içinden geçebilecek kadar küçük olan dendrimerik yapılar ilaç taşımada, genetik materyal ve kimyasal işaretleyici olarak kullanılır (Tomalia, 2007).

5.1 Tarihsel Gelişimi

Akıllı ve fonksiyoner moleküllere olan ihtiyaçlar bilim adamlarını yeni malzeme ve sentez metodların geliştirilmesine zorlamıştır. Bu amaçla sentezlenen polimerler 20. yüzyıldan itibaren çok önemli işlevleri yerine getirmiş ve hala da getirmeye devam etmektedir. Bununla birlikte polimerlerin polidispers olması, çözünürlüklerinin sınırlı olması ve kimyasal olarak işlevsellik kazandıran fonksiyonlu gruplarının azlığı, sentetik kimyacıları polimer kadar dayanaklı fakat ondan çok daha fonksiyonlu makromoleküllerin sentezlenmesine yöneltmiştir. Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar 1940' lı yıllarda Flory (1941) ve Stockmayer (1943) ile başlamıştır. Bu çalışmalarda arzu edilen moleküllerin sentezlenmesinde polimerik yöntemler uygulanmıştır. Bu amaçla her ne kadar çok kollu makromoleküller sentezlenmişse de arzu edilen fonksiyonluluğa ulaşamamıştır. Bu çalışmalar daha sonraları çok dallı polimerler olarak isimlendirilmiştir (Schaeffer ve Flory, 1948). Dendrimer olarak isimlendirilen molekül ilk olarak Vögtle tarafından ortaya konmuştur. Bu çalışmada (Cascade = dışa doğru büyüyen tekerlekler serisi) merkezi bir molekülden yola çıkılarak aynı fonksiyoner gruplara sahip molekülün (monomer = dendron) adım adım dışa doğru eklenmesiyle oluşturulan yeni makromoleküllerdir. Bu çalışmayla arzu edilen makromolekül sentezlenmiş olsa da uygulanan yöntem polimerik yöntemlerden çok uzak ve daha zahmetli olmuştur.



Şekil 5. 2 Vögtle tarafından sentezlenen ilk kasket moleküller (Vögtle, 1978)

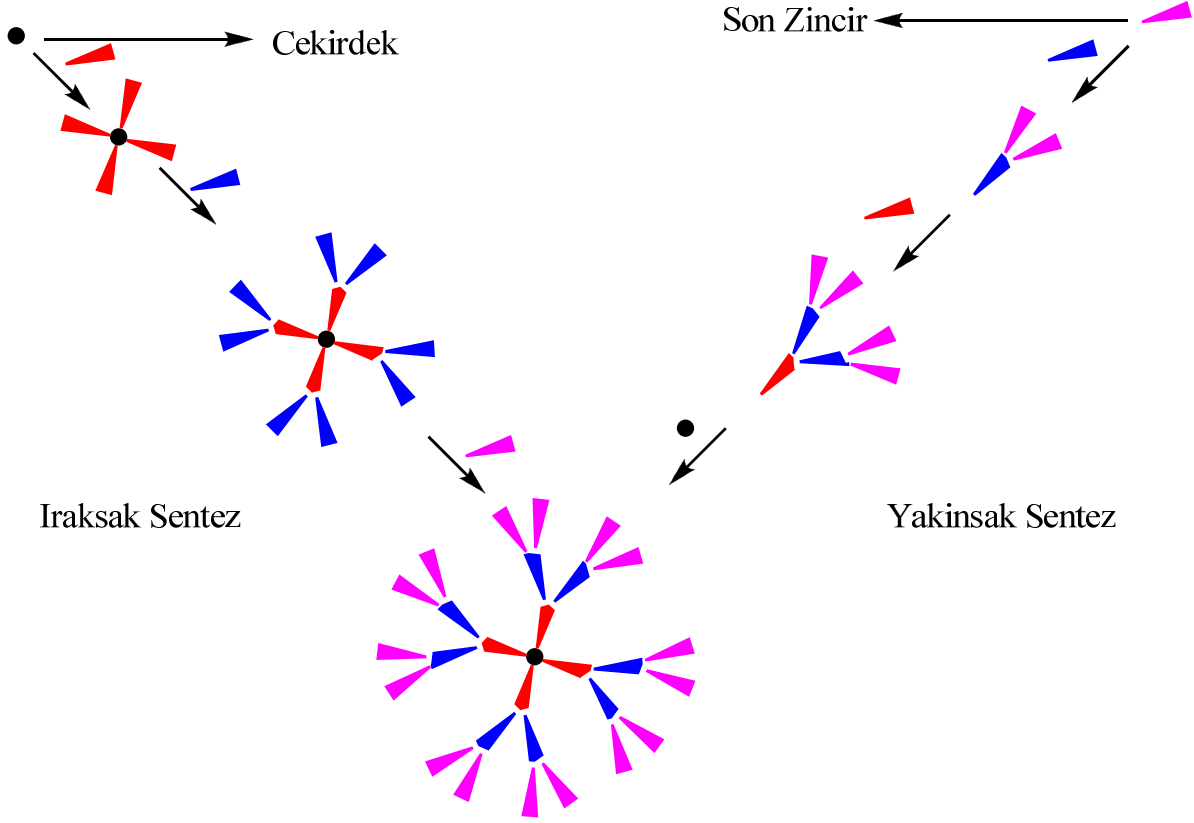
Bu çalışmadan sonra Denkewalter (1981, 1983), Tomalia (1986, 1987), Newkome (1992), Fréchet (1990), Miller (1990, 1992), Moore (1991, 1993), Meijer (1993, 1994) ve Vögtle (1992, 1994, 1998) gibi dendrimer kimyasında lider duruma gelecek birçok bilim adamı benzer çalışmalar yapmışlardır. Bugün dünya çapında 250 den fazla grup bu konuda her yıl binlerce makale, yüzlerce patent ve revü yayınlamaktadır (Feuerbacher ve Vögtle, 1998).

5.2 Dendrimerlerin Sentez Yöntemleri

“Dendrimer” kelimesi orjin olarak latince den dendron (ağaç, dal) ve “meros” (parça) kelimelerinden oluşmuştur. Dendrimerler için birçok tanımlamalar varsa da en çok kabul gören şekliyle: Yüksek dallanmaya sahip, mükemmel yapılı, adım adım sentezlenerek elde edilen çok fonksiyonlu makromoleküllerdir. Bütün tanımlamalarda ortak nokta molekülün dallanarak simetrik şekilde büyümesi ve her basamakta zahmetli bir saflaştırmanın ardından oldukça fonksiyonlu akıllı molekülün sentezlenmesidir. Bu yönde Newkome tarafından ortaya konulan arboroller (1992), kaskodoller (Bochov 1989), karnıbahar polimerler (de Gennes, 1983), taçlı arboroller (Nagasaki, 1992), dendrofanlar (Mattei, 1995), silvanoller (Newkome, 1991) ve yıldız dendrimerler (starburst dendrimers) (Tomalia, 1985), gibi birçok isimlerin olması kafa karışıklığına yol açtığından IUPAC tarafından bir isimlendirmeye gerek duyulmamıştır. Bu yönde Mendenhall vd. (1990) ve Newkome vd. (1994, 1996) kayda değer çalışmaları olmuştur (Feuerbacher ve Vögtle, 1998).

Dendrimer sentezi adım adım ilerlenerek gerçekleştirilir; Arzu edilen fiziksel ve kimyasal özellikleri taşıyan bir molekülün sentezlenmesinde ilave edilen monomerlerin (dendron) terzi hassasiyetinde çok temiz ve dikkatlice dokunması gerekmektedir. Bu monomerler genellikle aynı gruplardan oluşurken farklı gruplar olabilir o zaman buna asimetrik dendrimer yaklaşımı denir. Seçilen çekirdekteki aktif grup sayısına göre bu monomerler AB_2 , AB_3 şeklinde büyüyerek dendrimerleri oluştururlar. Başlangıç maddesi muhtemel dendrimer için 0. nesil olarak adlandırılırken ondan sonraki ilave edilecek her halka 1. 2. 3. nesil olarak adlandırılır. Aslında dendrimerlerin reaktivitesine, çözünürlüğüne etki eden gruplar bu monomerlerin üzerlerindeki gruplardır. O yüzden bu konudaki araştırmacıların birçoğu önce kendileri için gerekli dendronların sentezini gerçekleştirirler. Başlangıç molekülü nispeten daha küçük ve serbest iken nesiller arttıkça sterik etkiden dolayı verim düşerken, kolların uzamasıyla molekül içi reaksiyonların olmamasına da ayrıca özen gösterilir. Mesela 4 kollu bir çekirdekten başlayarak AB_2 şeklindeki monomerlerle yapılacak bir molekül sırasıyla, 4, 8, 16 fonksiyonlu gruba sahipken AB_3 şeklinde büyüyen bir monomere sahip dendrimerdeki yüzeysel gruplar 4, 12, 36, 108 şeklinde büyüyecektir. Her ne kadar fonksiyonlu grubun çokluğu avantaj gibi gözükse de sterik etkiye açık olmalarının yanı sıra içerideki boşluk miktarının azlığı molekülün serbestçe hareket etme kabiliyetini sınırlamaktadır. Bazen de kollarda kusurlar oluşmaktadır (Tomalia, 1985, Mendenhall, 1990, Newkome, 1994, 1996, Meijer, 1993). Bütün bunların yanında polimerlerin tersine dendrimerlerin sentezi sırasında

her bir ara ürünün mutlak surette saf olması gerektiğinden genellikle kolon kromatografi yöntemiyle saflaştırma işlemi yapılır. Her bir ürün başta TLC olmak üzere bilinen tüm spektroskopik yöntemlerle kontrol edilerek bir sonraki basamağa geçilir.



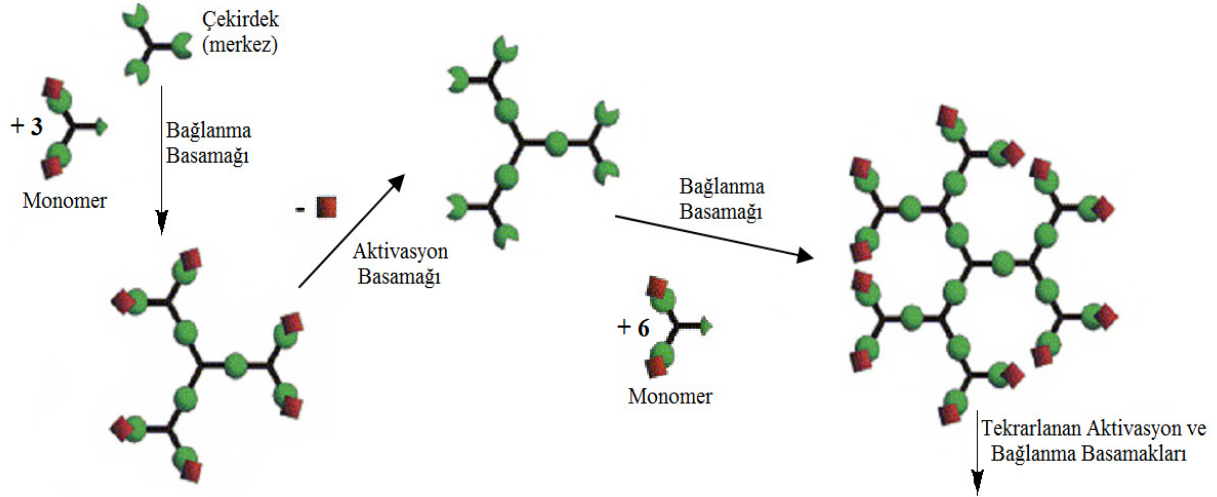
Şekil 5. 3 Dendrimerlerin sentez metodu

Dendrimerlerin sentezi için farklı sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Dendrimerler, genel olarak birbirini takip eden bir dizi tekrarlı kimyasal sentez prosedürü sonucunda moleküler düzeyden nano düzeye doğru üretilebilmektedirler. İraksak (divergent), yakınsak (convergent), karışık büyütme vb. gibi sentez yöntemleri vardır. En yaygın olarak kullanılanları ise iraksak ve yakınsak prosedürlerdir ve şekil 5.3 de görülmektedir.

5.2.1 İraksak Yöntem

İraksak yaklaşımda, dallı yapıların çoğul tepkime bölgelerine sahip merkez çekirdekten yola çıkılarak dışa doğru aktif fonksiyonlu moleküllerle çekirdeğe bağlanarak büyütülmesine dayanan dendrimer sentez metodudur. Bağlanan bu dallardaki aktif olmayan fonksiyonel gruplar aktif hale getirilir ve tekrarlanan yapılar bu yüzeylere eklenerek üç boyutlu

dallanmalar sağlanır. Bu işlemler basamaklı şekilde tekrarlanarak istenilen büyüklüğe varıncaya kadar devam edilir. Bu yöntemle, birbirini izleyen aktivasyon ve bağlanma basamaklarıyla dendrimerler sentezlenir. Şekil 5.4 de ıraksak yaklaşım şematik olarak gösterildi.



Şekil 5. 4 ıraksak sentez yöntemi

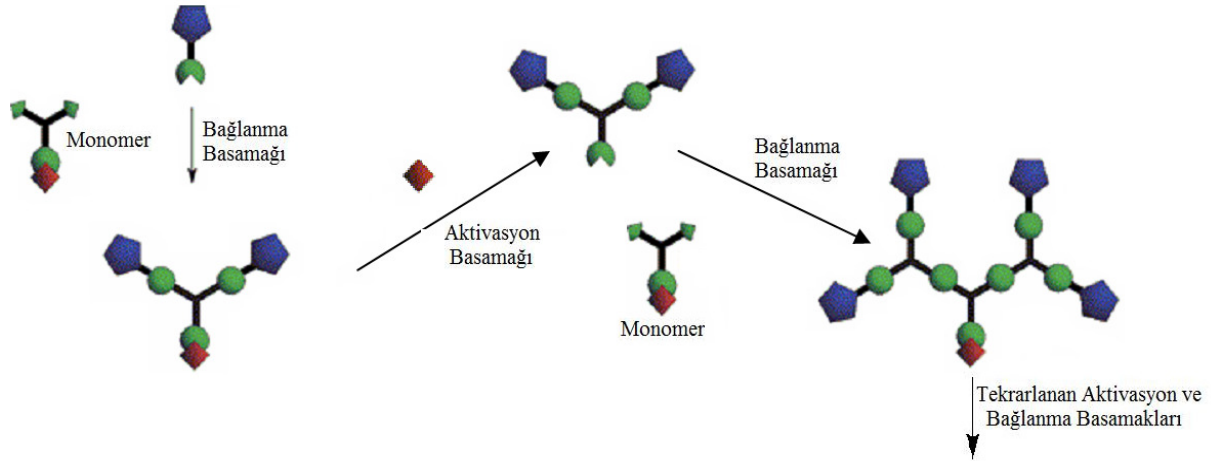
Her nesil ürün ile dendrimerlerin molekül ağırlıklarının ikiye katlanmasıyla, ıraksak yöntem büyük ölçekli dendrimer üretimleri için çok uygun bir yöntemdir. Bununla beraber, hem aktivasyon hem de bağlanma reaksiyonları içerisinde aşırı miktarda reaktife ihtiyaç vardır. Sentez de kullanılan monomerlerin, sentezlenen dendimerlere kıyasla küçük molekül ağırlıklarına sahip olmaları dendrimerlerin saflaştırılmasında distilasyon, çöktürme veya ultrasüzme gibi basit saflaştırma yöntemlerinin kullanılmasına olanak sağlar.

ıraksak yöntem ile sentezlenen dendrimerlerde, bağlanma reaksiyonları ilerledikçe dendrimer nesil olarak da büyür ve bununla beraber reaksiyona girmeyen fonksiyonel grupların ve yan reaksiyonların artmasına neden olur. Bunun sonucu olarak dendrimerde yapısal sorunlar ortaya çıkar ve bu da polidispersiteye neden olur.

ıraksak yaklaşım, toplu üretim ve kolay saflaştırma gibi avantajlarının yanında, polidispers yapıların oluşumu ve aşırı miktarda monomerin kullanılması da dezavantajıdır.

5.2.2 Yakınsak Yöntem

İraksak yöntemin olumsuzluklarını gidermek amacıyla yakınsak yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem genellikle dendrimerlerin nesillerinin artmasını kısıtlar ve verim düşük olur. Bunun nedeni ise büyük dendronların aktif fonksiyonel grupların sterik engellenmesinden kaynaklanır.



Şekil 5. 5 Yakınsak sentez yöntemi

Bu yöntemde, ilk olarak yüzeyde bulunan dendronların sentezi gerçekleştirilir. Daha sonra çoğul tepkime bölgelerine sahip merkez çekirdeğe sentezlenen dendronlar fonksiyonlu uç grubu aktif hale getirilerek bağlanır. Şekil 5.5 de yakınsak yaklaşım şematik olarak gösterildi. Yakınsak yöntemin, iraksak yönteme göre avantajı, sadece iki reaksiyon (aktivasyon ve bağlanma reaksiyonları) yapılarak dendrimerlerin oluşmasıdır. Böylece çok fazla yan reaksiyonun oluşumunu engelleyerek saflaştırmada kolaylık sağlar ve dendrimerlerin kolay bir şekilde elde edilmesine yardımcı olur. Fakat bu yöntemle elde edilen dendrimer örnekleri iraksak yönteme kıyasla daha düşük kütleye sahiptirler.

Yakınsak yönteminin kullanılmasındaki çekince, dendrimerin dendronlardan izole edilmesi için gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinin zor olmasıdır. Bunun sebebi de dendrimer ürünün ve başlangıç dendronlarının arasındaki molekül ağırlıklarının düşük olmasıdır. İraksak yöntemde bu farklılığın çok olması ile basit saflaştırma işlemleri yapılırken, yakınsak yöntemde bu farkın az olması nedeniyle kolon kromatografi kullanarak dendrimerler saflaştırılır.

5.3 Dendrimerlerin Modifikasyonu

Dendrimerlerin polimerik gruplarla modifikasyonu çalışmaları özellikle son birkaç yıldır artarak devam etmektedir. Buna neden olarak, yukarıda belirtildiği gibi dendrimerlerin molekül büyüklüklerinin sentetik imkânsızlıklar yüzünden sınırlı olması gösterilebilir. Homo-veya blok kopolimer zincirlerinin dendrimerlere bağlanmasından ibaret olan dendrimer-yıldız polimerler her iki türün karakteristik özelliklerini bir arada toplaması açısından dikkate değerdir (Hawker, 1998). Bu polimerler iki yöntemle hazırlanırlar. İlk yöntemde monofonksiyonel lineer polimerler dendrimer yüzeyindeki reaktif gruplar üzerinden bağlanırlar (Hedden, 2003). Diğerinde ise polimerik zincirler yüzeydeki aktif bölgelerin başlatmasıyla kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenirler. Bu yöntemler içerisinde anyonik polimerizasyon, halka-açılması polimerizasyonu ve atom transfer radikal polimerizasyonu sayılabilir (Roovers, 1999).

5.4 Dendrimerlerin Kullanım Alanları

Dendrimer büyüklüğünün, kompozisyonun ve kimyasal reaktivitesinin tam olarak kolay bir şekilde kontrol edilmesi, dendrimerlere ait teknolojilerin en çekici özelliklerinden biridir. Dendrimerlerin kendilerine özgü özellikleri bu yapıların kullanım alanlarının çok geniş olmasını sağlamıştır. Örneğin son grupların çeşitli olması böyle bir makromolekülün sensör, katalizör, kimyasal aktivatör, ilaç taşınımı, medikal tanı, yüksek performanslı polimerler, supramoleküler blok yapılar olarak kullanılması gibi uygulamalar verilebilir. Dendrimerlerin uygulama alanları, genellikle dendrimerlerin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplar veya dallar arasındaki boşlukların yapısı gözönünde bulundurularak belirlenir.

PAMAM, PPI dendrimerleri ve türevleri transfeksiyon (gen taşınımı için hücre dışı yabancı materyallerin hücre içine alınımı) amaçlı ajan olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Çünkü bu tip dendrimerler pozitif yüklüdür ve fiziksel olarak DNA'ya sarılır. Mesela düzgün ve kuartinize PPI dendrimerleri karaciğerdeki hedef gen için tercih edilir.

Bununla beraber hücre kültürü içerisindeki toksiteleri, DNA'yı sarma kapasiteleri ve transfeksiyon etkileriyle bağlantılıdır. Malik ve arkadaşlarına (1990, 2000) göre; son ve yüzey grupları, bu tür dendritik yapıların toksitelerini belirler. Bu etki gidermek amaçla yüzey grupların kimyasal olarak modifiye edilmesi gelecek vaad eden bir konudur. Böylece,

modifikasyon ile düşük toksite, suda iyi çözünürlük ve hidrolitik stabilitelerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

PAMAM ve PPI dendrimerleri, çapraz bağlayıcı ajan olarak ticari polimidlerin modifikasyonunda kullanılmıştır. Sirkar ve arkadaşları dendimer modifiye mebran materyallerin gelişmesinde yeni bir açılım sağladılar. Sirkar ve arkadaşları (2000, 2001, 2005) PAMAM dendrimeri kullanarak CO₂ seçicili yüksek performanslı poli(viniliden florür) geliştirdiler.

Aşağıdaki nedenlerden dolayı dendrimerler katalitik olarak aktif metal nanopartikülleri taşımak için gelecek vadede malzemelerdir:

- 1- Bileşim ve yapılarındaki belirgin tektiplik,
- 2- Reaksiyonlar esnasında topaklanmaya uğramaksızın nanopartiküllerin kapsüllenmesine gösterdikleri mükemmel stabilite,
- 3- Nanopartiküllerin iyi alıkonması için metal aktif yüzeyler ile sterik etkiler göstermesi,
- 4- Nanokompozitin istenilen çözünürlüğü için dendrimerin yüzeyinin üstün esnekliği,
- 5- Küçük moleküllerin kapsüllenmiş nanopartiküllere erişiminin seçimli kontrolü için dallanmanın sıra dışı becerisi.

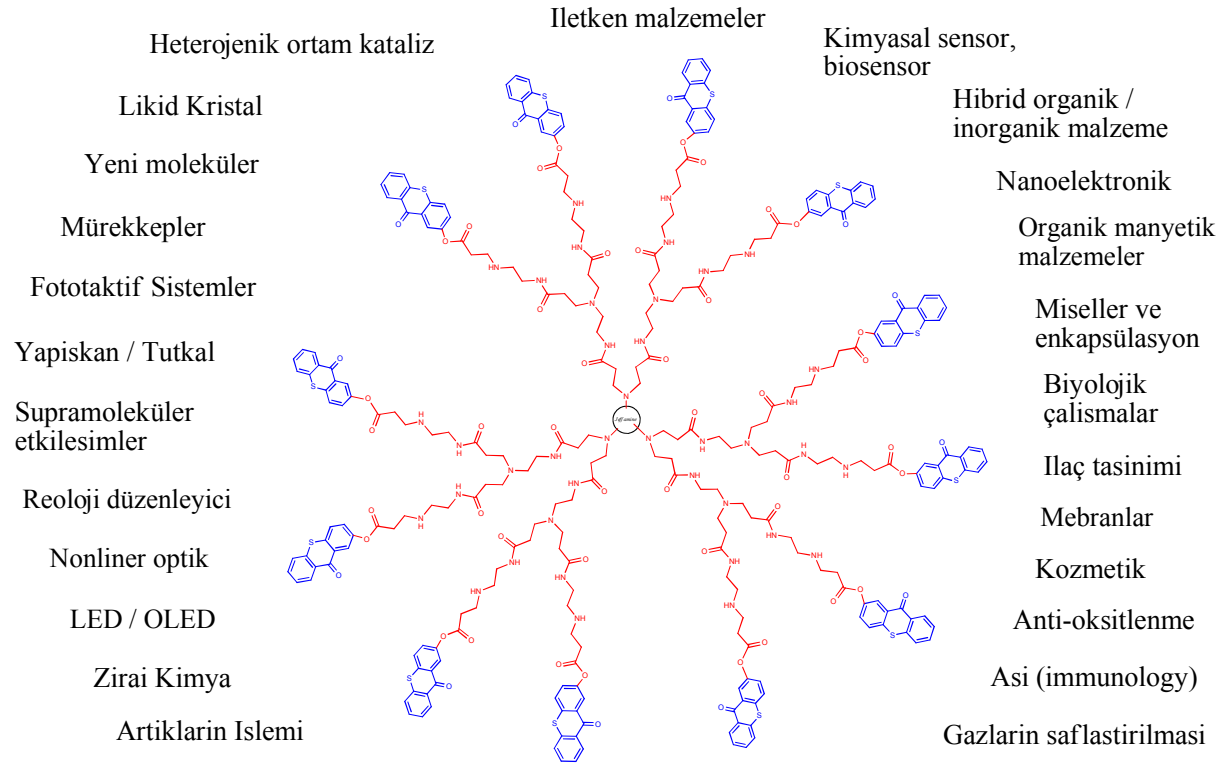
Bu malzemeler oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi için çok iyi homojen kataliz özellikleri sergilerler.

Benzersiz yapıları nedeniyle dendrimerlerden yapay ışık kullanan sistemler elde edilebilir:

- 1- Ağaç benzeri yapıları nedeniyle kanallama işlemi için bir enerji aralığına sahip olmaları,
- 2- Artan nesil sayısı ile çevresel absorblanan birim sayısında üstel artış imkânı,
- 3- Çekirdek ve dış yüzey arasında göreceli olarak kısa bir mesafe olması.

Işık absorplanmasını takiben bu enerjiye yakın bir kantitatif enerji transferini içeren bir fotonik moleküler toplanıma bir örnek Moore ve arkadaşları tarafından bildirildi (1996, 1997, 1999, 2000). Bir supramoleküler kompleks'te enerjinin dendrimerden çekirdek kromoforuna iletildiği belirtildi.

Dendrimerler belirgin bir şekilde doğrusal polimerlerden farklıdır. Yüksek yapıları, kimyasal homojeniteleri, yüksek fonksiyonallikleri, bağlama yoğunlukları, kontrol edilebilir bozunmaları ve değişebilen boyut ve konformasyona bağlı olarak pek çok faydalı özellikleri vardır. Dendrimerlerin bu eşsiz özellikleri nedeniyle pek çok uygulamada görev almaları beklenebilir.



Şekil 5. 6 Dendrimerlerin uygulama alanları

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1 Kimyasal Maddeler

Dendrimer sentezini gerçekleştirmek için çekirdek olarak kullanılan Jeffamine®T-3000, Texaco Chemical Company firmasından temin edildi. Metil akrilat, etilendiamin, formik asit ve $\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Merck firmasından sağlandı. Tiyosalisilik asit, Fluka firmasından, fenol ve akriloilklorür Merck firmasından, Sülfürik asit (%98) ve 4-(N,N-Dimetilamino)-benzaldehit Riedel firmasından sağlandı ve herhangi saflaştırma işlemi uygulanmadan sentez sırasında doğrudan kullanıldı. Polimerizasyon işlemi sırasında kullanılan N-metildietanol amin (MDEA, 99%) ve metil metakrilat (MMA, 99%), Aldrich firmasından, tiyokzanton ve benzofenon ise Merck firmasından satın alındı. Metil metakrilat, polimerizasyonda kullanmadan önce %5' lik NaOH çözeltisiyle yıkandı ve CaCl_2 ile kurutulduktan sonra CaH_2 ile vakum altında distilasyonu yapıldı. Polimerizasyon sonucu oluşan polimerleri çöktürmede kullanılan metanol, Merck firmasının ürünüdür ve destilasyon yolu ile saflaştırıldıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutularak kullanılmıştır. DSC analizlerinde kullanılan lauril akrilat monomeri ve trimetilol propantriakrilat (TMPTA) Aldrich firmasından sağlandı. Çözücü olarak kullanılan, toluen, dioksan ve etilasetat doğrudan, diklorometan ve tetrahidrofuran ise literatüre uygun olarak distile edilip kurutulduktan sonra kullanıldı. Yapılan reaksiyonların kontrolü için kullanılan ince tabaka kromatografi (TLC) silika jel 60 F254 kullanıldı ve oluşan spotların görülmesi için UV-görünür lamba, iyot buharı veya kobalt klorür ve amonyum tiyosiyanat'dan oluşan çözelti kullanıldı.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Sentezlerde CEM firmasının Discover® modeli olan mikrodalga cihazı kullanıldı. UV-Vis spektrumları Varian UV-Visible Carry 50 Spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. İnfrared spektrum ölçümleri için FT-IR Perkin Elmer Spectrum One Spektrofotometresi kullanıldı. Floresans spektrumları JOBIN YVON HORIBA Fluoromax-3P Floresan Spektrofotometresi kullanılarak alındı. 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. DSC ölçümleri için TA Firmasının Q Serisinin PCA fotoünitesi içeren DSC Q 100 cihazından faydalandı. ^1H -NMR ölçümleri CDCl_3 ve DMSO çözücüsüyle, Bruker 400 MHz cihazı kullanılarak alındı. RT-FTIR spektrofotometresinde

Macam Flexicure cihazı UV-Vis ışık kaynağı olarak kullanıldı. Cihaz, uçları kuvarz ile kapatılmış fiber optik kablo ve aydınlatma ünitesini içermektedir. Fotopolimerizasyon işlemlerinde su soğutmalı 400 W' lık orta basınçlı civa lambası kullanılmıştır. Civa lambasının ışık şiddetini ölçmek için Macam marka W 2003 model ultraviolet radiometer kullanıldı. Polimerlerin GPC analizleri, THF ve su bazlı (akış hızı 3 mL.dak.⁻¹) jel geçirgenlik kromatografisi kullanıldı. Ortalama molekül ağırlıkları polistiren standardı kullanılarak hesaplandı.

6.3 Yöntemler

6.3.1 Fotobaşlatılmış polimerizasyon

Metil metakrilat' ın (MMA) fotobaşlatılmış polimerizasyonu, Jeff-(3,6,12)-TX' ın başlatıcı olarak farklı konsantrasyonlarda, orta basınçlı civa lambasından (400 W) oluşan bir fotoreaktör içinde 15 dakikada Pyrex tüp (iç çapı = 9 mm) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan civa lambası soğutma suyu ve fan ile soğutularak sistemin ısınması engellenmiştir. Fotopolimerizasyon deneyleri hava ortamında ve MDEA varlığında incelenmiştir. Monomer olarak MMA (0,5 ml, 4,68 mmol) kullanıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler metanol içinde çöktürüldü ve krozelde süzülüp vakum etüvünde kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri eşitlik (6.1) göre hesaplandı. Elde edilen polimerlerin (PMMA) sayıca ortalama molekül ağırlıkları polistiren standartı kullanılarak GPC ile bulundu.

$$\% \text{ Dönüşüm} : \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (6.1)$$

6.3.2 Zamana Bağlı FT-IR Spektroskopisi

Zamana bağlı FT-IR Spektroskopisi, akrilat (810 cm⁻¹), epoksi (792 cm⁻¹) ve vinileterlerin (810 cm⁻¹) polimerizasyon sırasındaki absorpsiyon bantlarının kaybolmasını izler. Bu metodun esası, NaCl veya KBr tabletler üzerine kaplanan formülasyonların UV ışığı ile

aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra IR ile 810 cm^{-1} 'deki $\text{CH}_2=\text{CH}$ bükülme bandındaki değişimin izlenmesidir (Arsu, Davidson, 1994).

Hazırlanan formülasyon KBr tabletleri üzerine kaplanmış ve Fleksi UV-Kür sistemi ile aydınlatılarak, polimerizasyonun dönüşüm yüzdeleri eşitlik (6.2) yardımıyla hesaplanmıştır. Işık şiddeti $4,37 \times 10^{16}$ foton s^{-1} olup aydınlatma süresi de maksimum 300 s olarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{A_{(810)_0} - A_{(810)_t}}{A_{(810)_0}} \times 100 \quad (6.2)$$

$A_{(810)_0}$ = Aydınlatmadan önce 810 cm^{-1} deki absorbans değeri,

$A_{(810)_t}$ = t aydınlatma zamanında 810 cm^{-1} deki absorbans değeri.

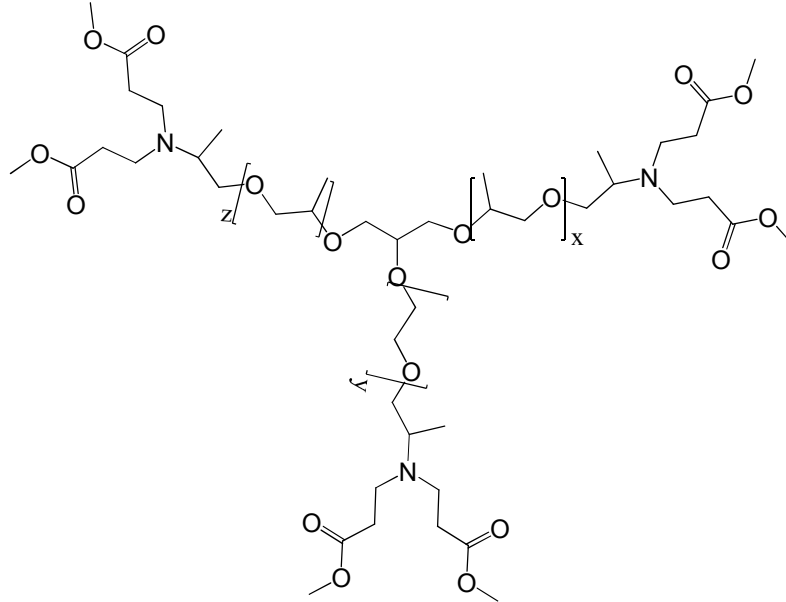
6.3.3 Foto-DSC

Foto-DSC için gereken formülasyonlar tek fonksiyonlu bir akrilat olan lauril akrilat ve MDEA ilavesiyle Jeff-(3,6,12)-TX fotobaşlatıcıları beraberinde hazırlandı. Formülasyonlar alüminyum penler içine $2 \pm \text{mg}$ olacak şekilde tartılarak $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de izotermal olarak fotokalorimetre ünitesine ait olan UV ışık ile farklı ışık yoğunluklarında (30, 40, 60 mW) ve azot atmosferi altında (azot akışı 50 mL/dk) 4 dakika aydınlatıldı. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedildi. Foto-DSC cihazından elde edilen ısı akış eğrileri kullanılarak ve bir program yardımıyla, fotopolimerizasyon hızları ve monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri her bir dendritik fotobaşlatıcı için hesaplandı ve fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslandı.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Dendritik Makrofotobaşlatıcıların Sentezi

7.1.1 Jeff-(CO₂Me)_{6(0.5)} Sentezi



Şekil 7. 1 Jeff-(CO₂Me)_{6(0.5)} yapısı

Ağırlıkça %50 metanol, metil akrilat (0,0603 g, 0,7 mmol) karışımına metanol de çözülmüş *Jeffamine*[®] T-3000 (3 g, 1 mmol) ve CeSO₄.4H₂O (0,0404 g, 0,1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon, mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 150 Watt ‘ da 5 dakika süresince balon içerisinde geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Ürün krozeden süzülerek katalizör uzaklaştırıldı. Metanol ve fazla miktarda alınan metil akrilat döner buharlaştırıcı kullanılarak uçuruldu. Ürün, sarı yağmsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra yüksek basınç altında bekletildi ve 3 g, %99 verimle elde edildi.

IR (KBr) ν : 1736 (ester C=O), 1107 (ester C-O) cm⁻¹,

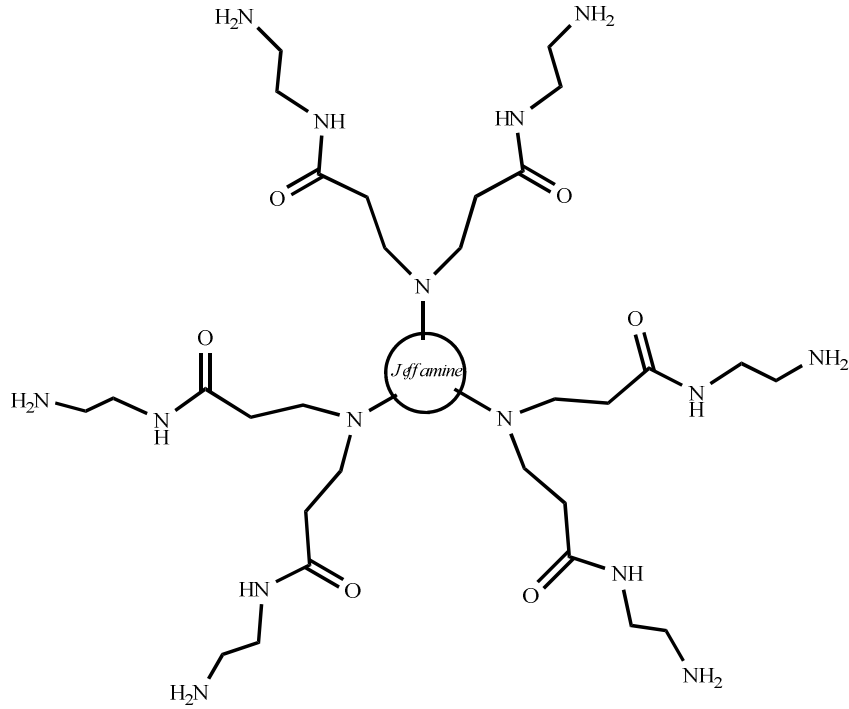
¹H NMR δ : 1.11 (q, OCH₂CH₂O), 2.39 (t, NCH₂CH₂COO, 6H), 2.76 (m, NCH₂CH₂COO, 6H), 3.63 (s, OCH₃, 18H),

¹³C NMR δ : 17.2, 17.4 (OCH₂CH₂O), 34.5 (NCH₂CH₂COO), 51.4 (NCH₂CH₂COO), 55.2 (OCH₃), 173 (COCH₃),

Elementel Analiz (C₁₈₂H₃₅₇N₃O₅₈), hesaplanan: % C = 62,18; %H = 10,23; %N = 1,20.

Bulunan: %C = 59,42; %H = 9,65; %N = 1,15.

7.1.2 Jeff-(NH₂)_{6(1.0)} Sentezi



Şekil 7. 2 Jeff-(NH₂)_{6(1.0)} yapısı

Etilendiamin (0,11 g, 1,8 mmol) ve 20 ml metanol içine %50 ağırlıkca metanol de çözünmüş *Jeff*-(CO₂Me)_{6(0.5)} (1 g, 0,27 mmol) karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon, mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 150 Watt ' da 5 dakika süresince balon içerisinde geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Etilendiamin'nin fazlası ve metanol döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Uzaklaşmayan etilendiamin toluen/metanol (3/1) karışımı kullanarak azeotrop oluşturarak uzaklaştırıldı. Ürün, sarı yağimsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra kuruması için yüksek basınç altında bekletildi ve 1 g, %97 verimle elde edildi.

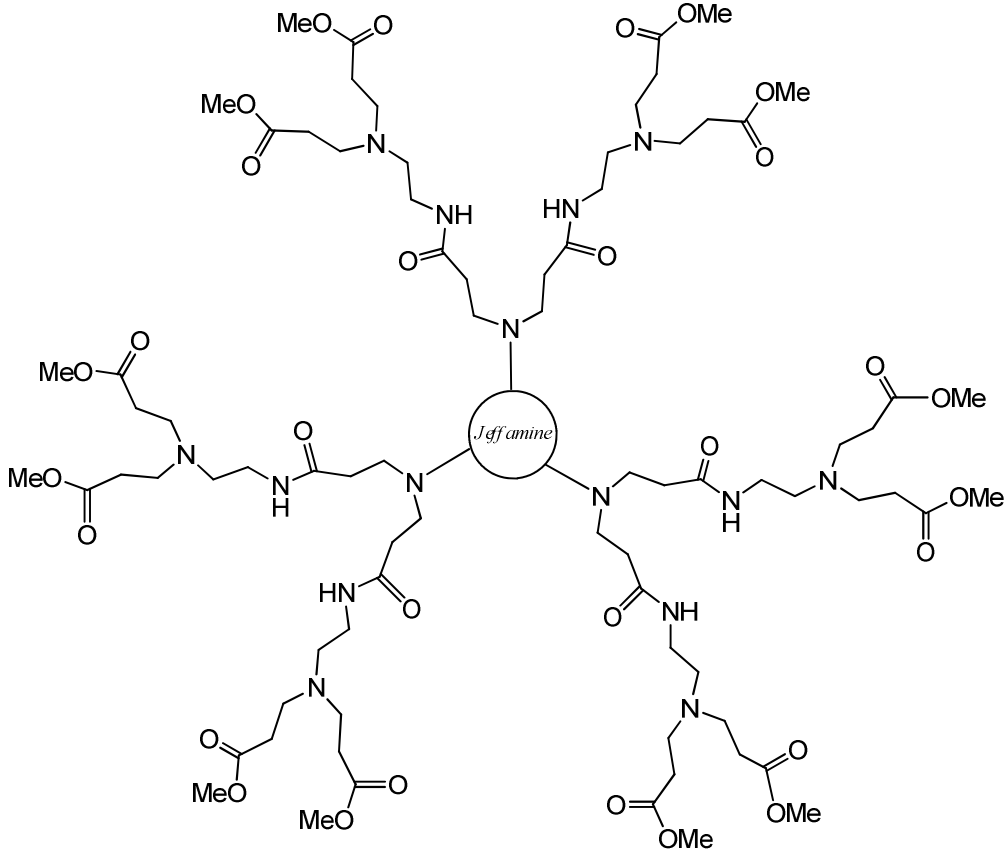
IR (KBr) ν : 3347 (NH), 1653 (amid (I) C=O), 1571 (amid (II) C=O), 1108 (amid C-O) cm⁻¹,
¹H NMR δ : 1.09 (q, OCH₂CH₂O), 2.31 (m, NCH₂CH₂CO, 12H), 2.63 (m, NHCH₂CH₂N, 12H), 2.76 (t, NCH₂CH₂CO, 12H), 3.23 (t, NHCH₂CH₂N, 12H), 4.79 (bs, NH₂, 12H), 7.02 (bs, CONHCH₂, 6H),

¹³CNMR δ : 17.3 (OCH₂CH₂O), 35 (NCH₂CH₂CO), 41 (NHCH₂CH₂N), 44 (NCH₂CH₂CO), 46 (NCH₂CH₂CO), 173 (CONH).

Elementel Analiz (C₁₈₈H₃₈₁N₁₅O₅₂), hesaplanan: % C = 61,29; %H = 10,42; %N = 5,70.

Bulunan: %C = 59,32; %H = 9,67; %N = 5,66.

7.1.3 Jeff-(CO₂Me)_{12(1.5)} Sentezi



Şekil 7. 3 Jeff-(CO₂Me)_{12(1.5)} yapısı

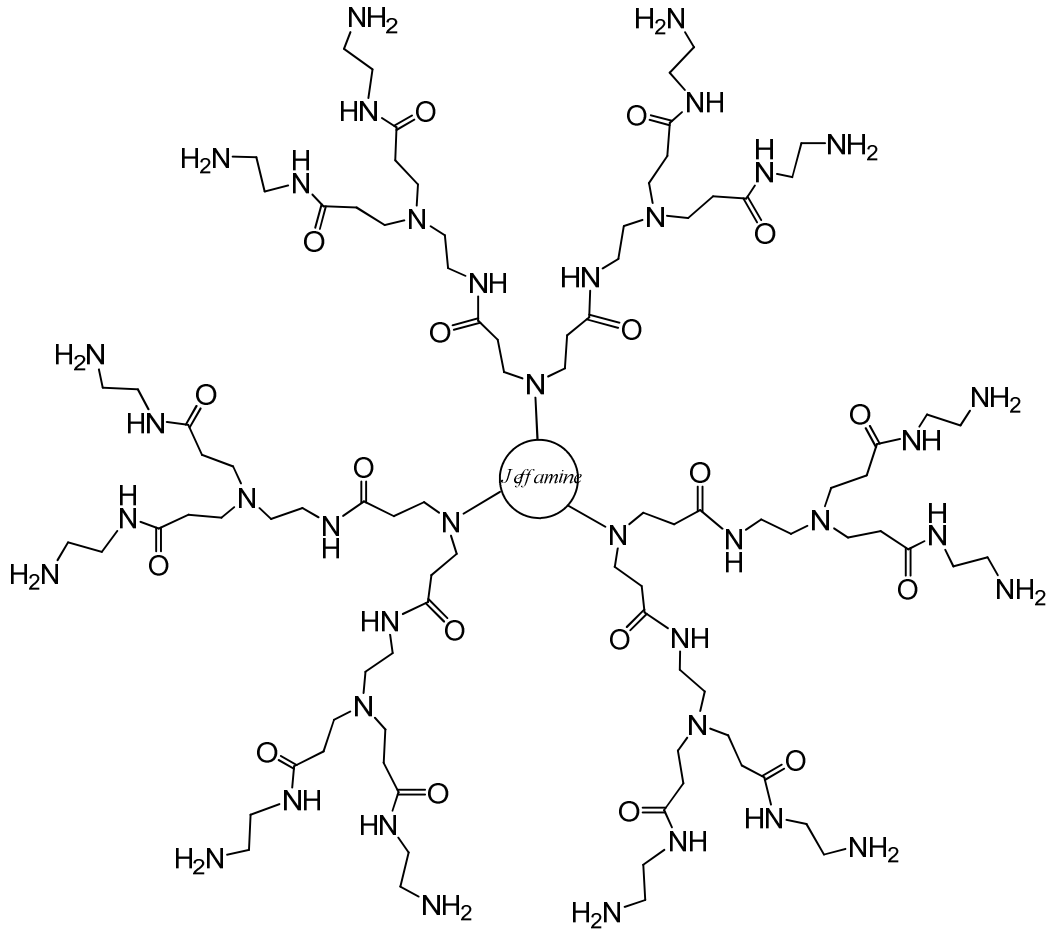
%50 ağırlıkca metanol de çözünmüş metil akrilat karışımı (0,4302 g, 0,5 mmol), metanol de çözünmüş olan *Jeff*-(NH₂)_{6(1.0)} (1,5g, 0,4 mmol) çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon, mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 150 Watt ‘ da 5 dakika süresince balon içerisinde geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Ürün krozeden süzülerek katalizör uzaklaştırıldı. Metanol ve fazla miktarda alınan metil akrilat döner buharlaştırıcı kullanılarak uçuruldu. Ürün, sarı yağmsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra kuruması için yüksek basınçta bekletildi ve 6 g, %99 verim elde edildi.

IR (KBr) ν : 3440 (NH), 1731 (ester C=O), 1666 (amid (I) C=O), 1557 (amid (II) C=O), 1102 (ester C-O) cm⁻¹,

¹H NMR δ : 1.09 (q, OCH₂CH₂O), 2.40 (t, NCH₂CH₂CO, 30H), 2.50 (t, NHCH₂CH₂N, 12H), 2.72 (m, NCH₂CH₂CO, 30H), 3.23 (t, NHCH₂CH₂N, 12H), 3.63 (s, OCH₃, 36H), 7.15 (bs, CONHCH₂, 6H),

^{13}C NMR δ : 17.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 32.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 49 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 51.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 52.2 (OCH_3), 172.9 (COCH_3). Elementel Analiz ($\text{C}_{236}\text{H}_{453}\text{N}_{15}\text{O}_{76}$), hesaplanan: %C = 60,09; %H = 9,68; %N = 4,45. Bulunan: %C = 57,23; %H = 9,06; %N = 4,40.

7.1.4 Jeff-(NH_2) $_{12(2.0)}$ Sentezi



Şekil 7. 4 Jeff-(NH_2) $_{12(2.0)}$ yapısı

Etilendiamin (0,36 g, 6,5 mmol), 20 ml metanol' e ilave edilir ve %50 ağırlıkca *Jeff-(CO₂Me)_{12(1.5)}* (2,35 g, 0,5 mmol) metanol çözeltisine dökülür. Reaksiyon, mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 150 Watt ' da 5 dakika süresince balon içerisinde geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Etilendiamin'nin fazlası ve metanol döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ortamda kalan etilendiamin 3/1 toluen / metanol karışımı ile azeotrop oluşturarak uzaklaştırıldı. Ürün, sarı yağimsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra kuruması için yüksek basınçta bekletildi ve 2,33 g, %86 verimle elde edildi.

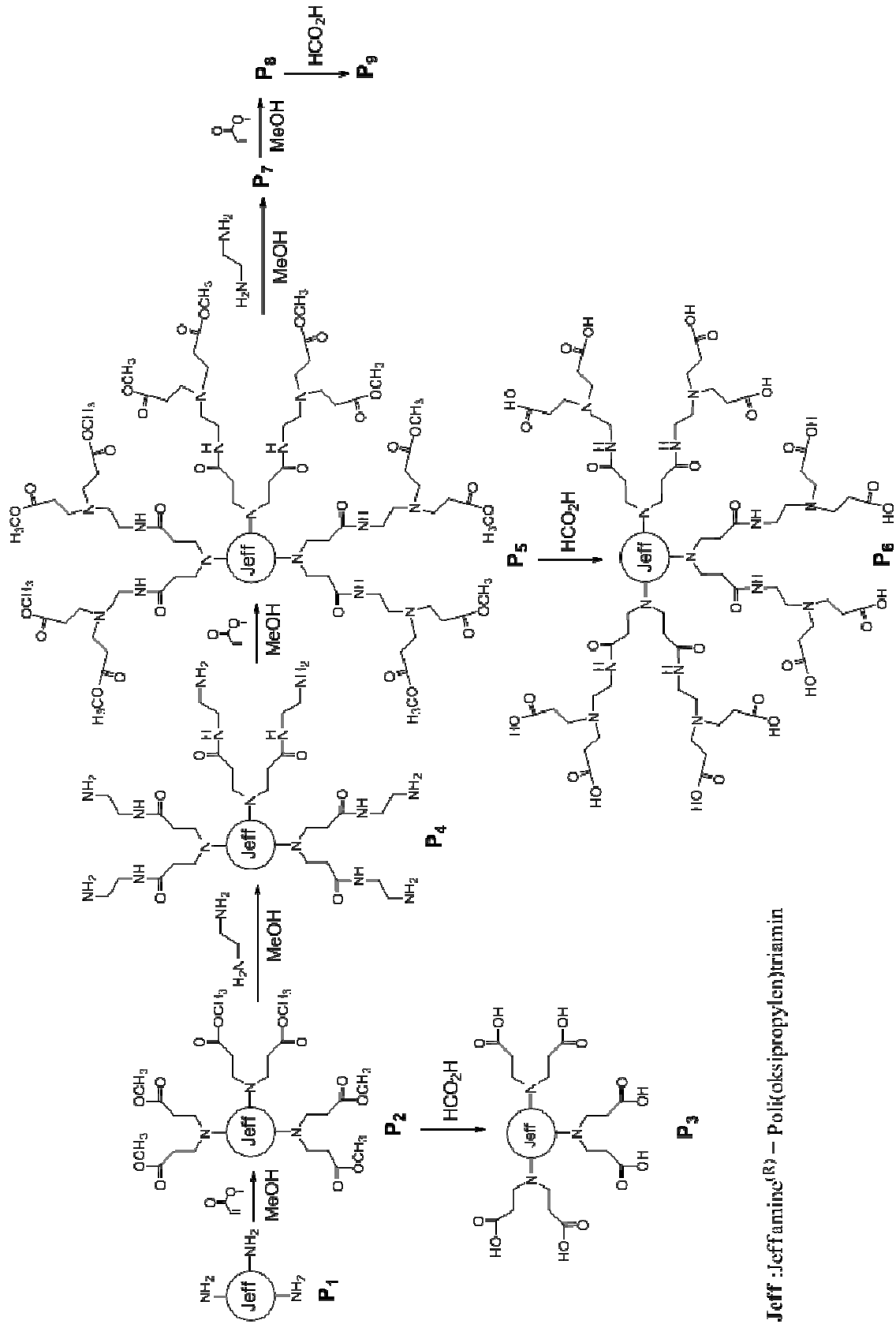
IR (KBr) ν : 3421 (amin), 3349 (amid), 3289 (amin), 1643 (amid (I) C=O), 1567 (amid (II) C=O), 1112 (C-O) cm^{-1} ,

^1H NMR δ : 1.11 (q, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.34 (m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$, 36H), 2.64 (m, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, 36H), 2.78 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$, 36H), 3.26 (t, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, 36H), 4.87 (bs, NH_2 , 24H), 7.02 (bs, CONHCH_2 , 18H),

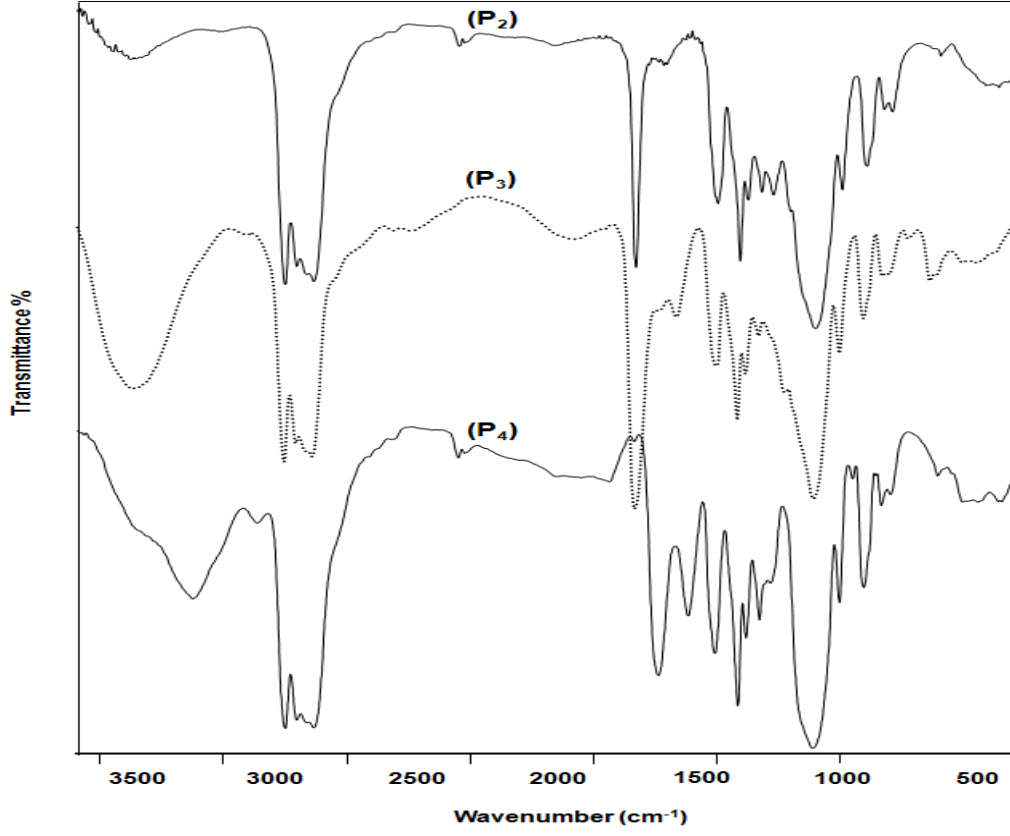
^{13}C NMR δ : 46.29 ($\text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 55.67 ($\text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 172.88 ($\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$),

Elementel Analiz ($\text{C}_{249}\text{H}_{503}\text{N}_{39}\text{O}_{64}$), hesaplanan: %C = 59,01; %H = 10,00; %N = 10,78.

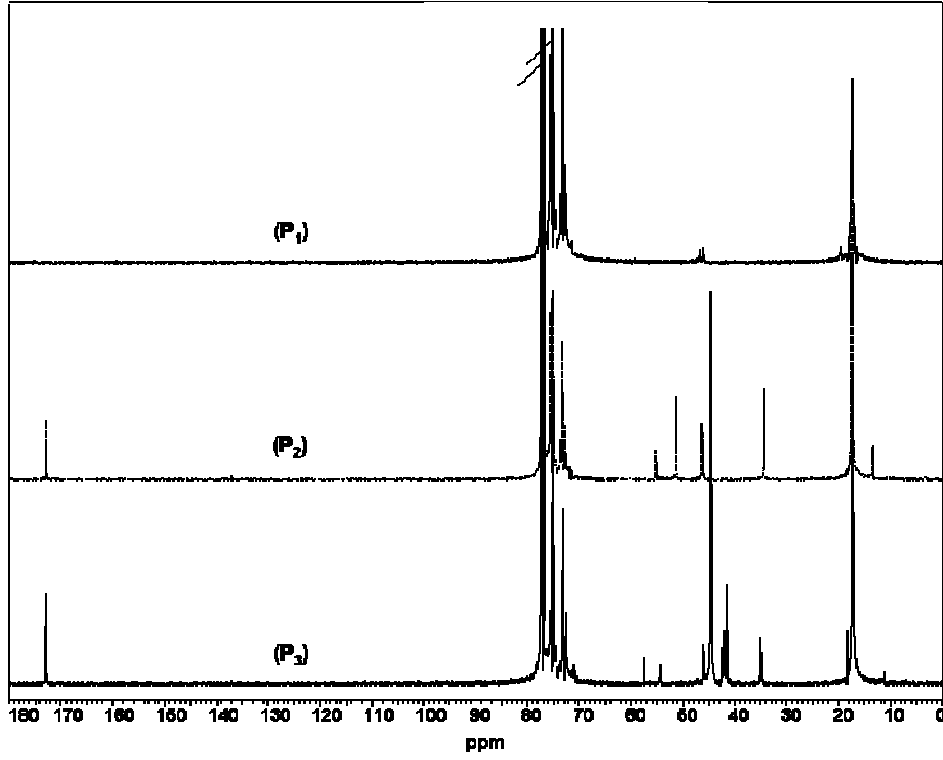
Bulunan: %C = 57,62; %H = 9,12; %N = 10,71.



Şekil 7. 5 Jeff amine çekirdekli PAMAM tipi dendrimer sentezinin şematik gösterimi (Tülü vd., 2009)

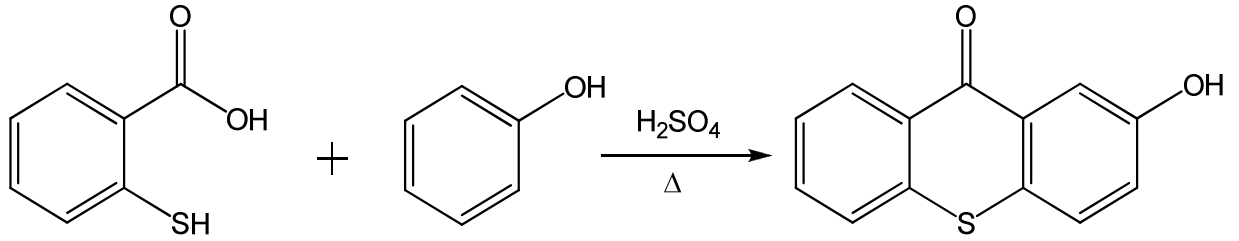


Şekil 7. 6 P₁, P₂ ve P₄ dendrimerlerin IR spektrumları (Tülü vd., 2009)



Şekil 7. 7 P₁, P₂ ve P₄ dendrimerlerin ¹³C NMR spektrumları (Tülü vd., 2009)

7.1.5 2-Hidroksi Tiyokzanton Sentezi

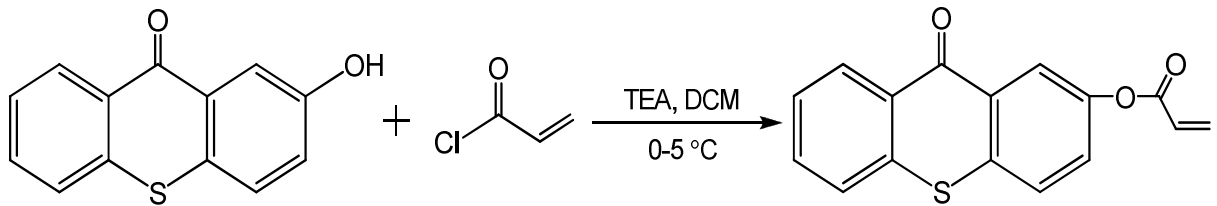


Şekil 7. 8 2-Hidroksi Tiyokzanton sentezi

Tiyosalisilik asit (16 g, 0,103 mol), yavaşça derişik sülfürik aside (150 ml) ilave edilerek, karışım 5 dakika süresince karıştırıldı. Fenol (41,41 g, 0,44 mol), 30 dakika içerisinde damla damla karışıma ilave edildikten sonra, karışım 1 saat oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra 80⁰ C de 2 saat reflüks işlemi yapıldı. Bu işlemten sonra oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Soğuk çözelti hacminin 10 katı kadar sıcak suya karıştırıldı ve 5 dakika kaynatıldı. Çözelti soğutularak süzöldü. Katı madde, su-dioksan (20:80) karışımında kristallendirildi ve 2-hidroksi tiyokzanton 15 g, %65 verimle elde edildi.

IR (KBr) ν : 3310 (OH), 1627 (C=O), 736 (Ar-S-Ar) cm⁻¹.

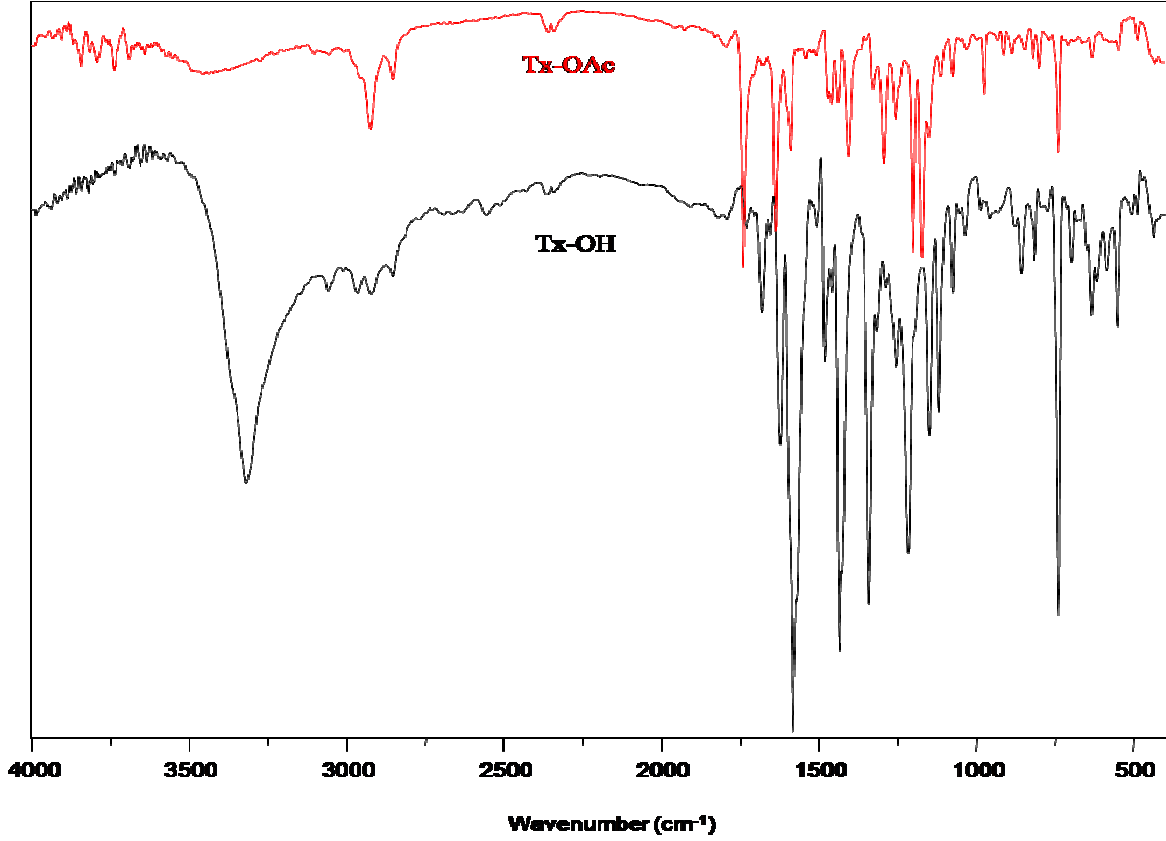
7.1.6 Akriloyil Tiyokzanton Sentezi



Şekil 7. 9 Akriloyil Tiyokzanton sentezi

2-Hidroksi Tiyokzanton (6,84g, 30 mmol) 200 ml diklorometan içerisinde çözöldü. Üzerine trietilamin (4,04 g, 40 mmol) ilave edildi. Başka bir balonda %50 (ağırlıkça) oranında Akriloyilklorür (31,5 g, 35 mmol), ve diklorometan karışımı hazırlandı. Bu karışım, 2-hidroksitiyokzanton ve trietilamin çözeltisine buz banyosunda ve azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında ve azot atmosferinde 24 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda organik faz ilk önce su ile ekstrakte edildi. Daha sonra 0,2 M 'lık NaOH karıştırılarak baz ile ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Tekrar suyla yıkanarak organik faza

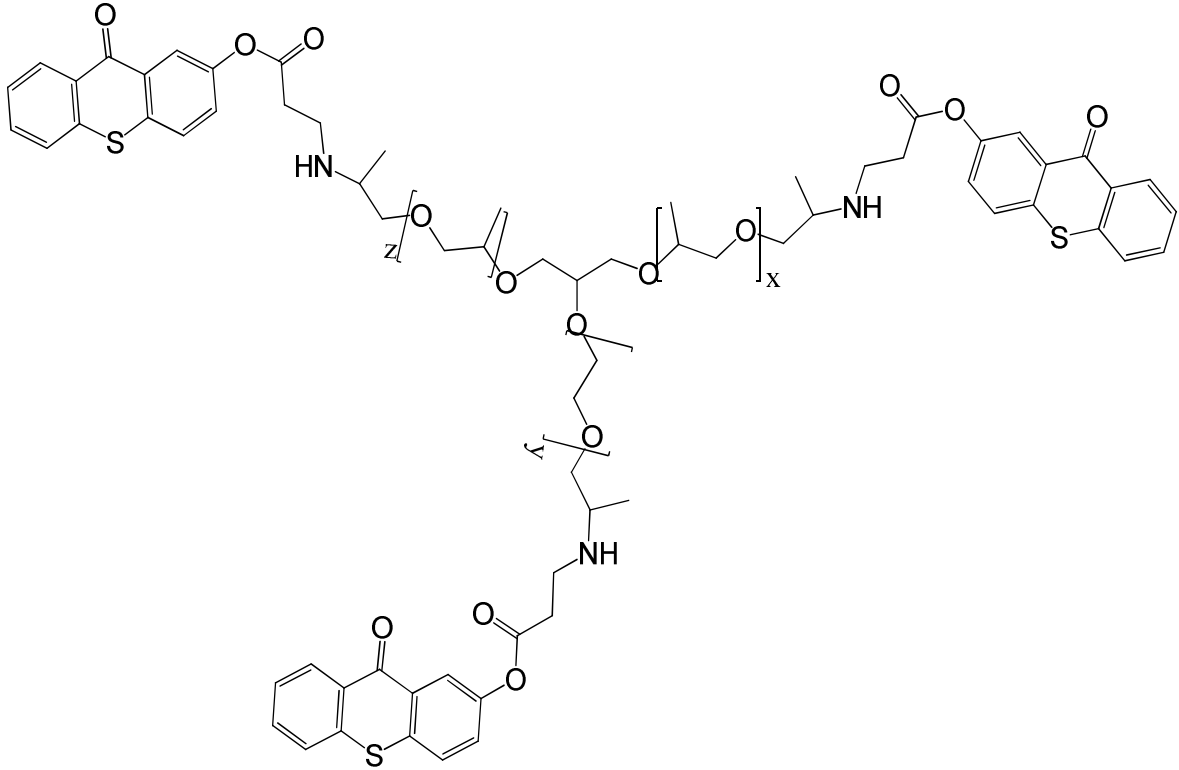
kurutucu olarak MgSO_4 ilave edildi. 3 saat sonra süzülüp ayrılan süzütünün çözücüsü uzaklaştırılarak katı olarak elde edildi. Katı madde etil alkol su karışımından kristallendirildi, 8,22 g, %97 verimle elde edildi. IR (KBr) ν : 1740 (C=O), 1637 (C=O), 739 (Ar-S-Ar) cm^{-1} . TX-OH ve TX-OAc' nin IR spektrumları Şekil 7.10' da verildi.



Şekil 7. 10 2-Hidroksi Tiyokzanton ve 2-Akriolil Tiyokzanton' lara ait IR spektrumu

Şekil 7.10' de verilen infrared spektrumlarına bakıldığında, TX-OH' a ait karakteristik 1627 cm^{-1} deki karbonil (C=O)' in gerilme titreşimi, 3310 cm^{-1} de geniş hidroksil (-OH) piki ve 736 cm^{-1} de Ar-S-Ar pikin varlığı Tx-OH' ın sentezini doğrulamaktadır. Benzer şekilde T-OAc' ın IR spektrumunun 1740 cm^{-1} de halkanın dışındaki ester (-COO-Ar) pikinin varlığını, 1627 cm^{-1} deki TX-OH karbonil (C=O) pikinin 1637 cm^{-1} ' e kaydığı ve 739 cm^{-1} ' deki pikin Ar-S-Ar' e ait olduğu ve bulunan bu değerlerin literatür değerleriyle tamamen örtüştüğü görüldü.

7.1.7 Jeff-(3)-TX Sentezi



Şekil 7. 11 Jeff-(3)-TX yapısı

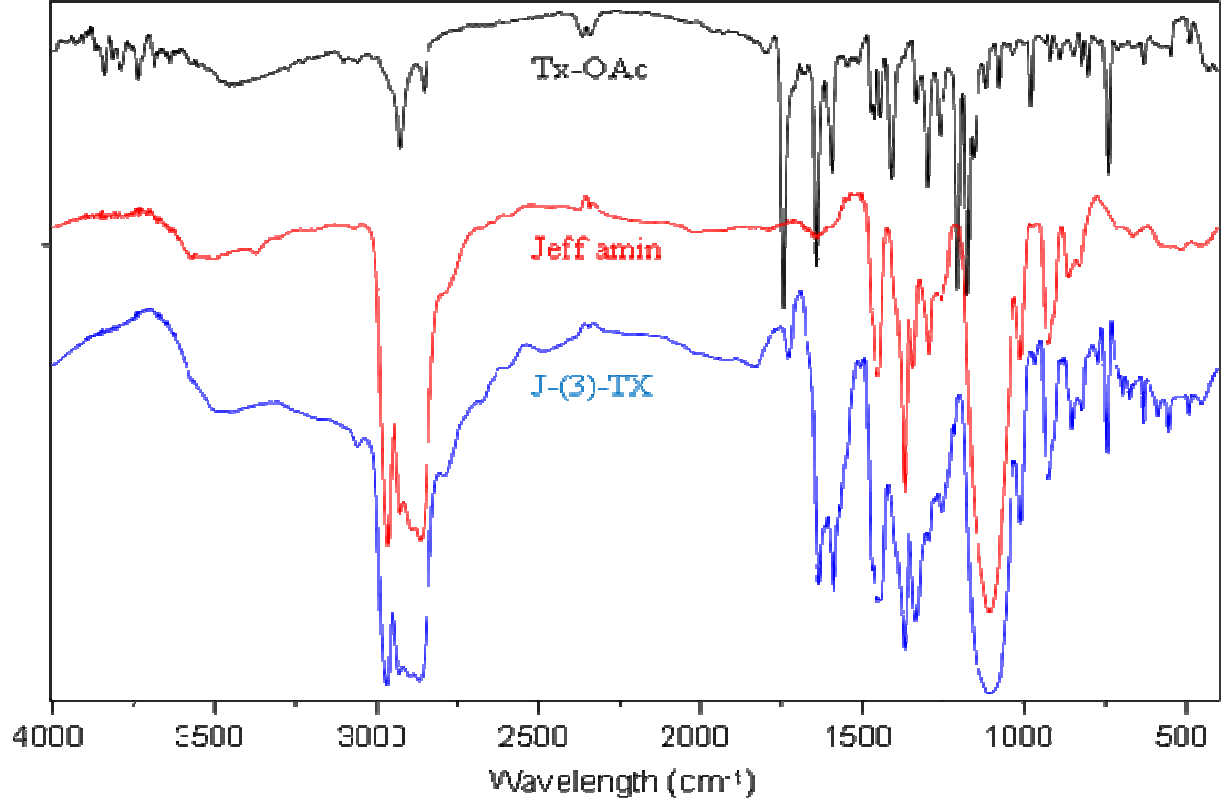
Jeffamine[®] T-3000 (3 g, 1 mmol) ve Akriloyil tiyokzanton (0,847 g, 3 mmol) THF de çözüldü. Üzerine CeSO₄.4H₂O (0,0404 g, 0,1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon, 150 W gücünde mikrodalgada 3 dakika süresinde gerçekleştirilerek, katalizör filtrasyonla ayrıldı. Çözücü uçurularak kalıntı kloroformda çözüldü, suyla yıkandı ve kloroform fazına alındı. MgSO₄ ile kurutuldu ve kloroform uçurulduğunda sarı yağimsı viskoz madde elde edildi. Yüksek basınç altında, Jeff-(3)-TX %98 verimle elde edildi. Elde edilen IR spektrum sonuçları Şekil 7.12' da verildi.

IR (KBr) ν : 1727(C=O), 1633 (C=O), 1107 (C-O-C), 745 (Ar-S) cm⁻¹,

¹H NMR δ : 3.12 (q, NHCH₂ 6H), 3.38 (t, NHCH₂CH₂ 6H), 6.56-8.45 (aromatik, 21H),

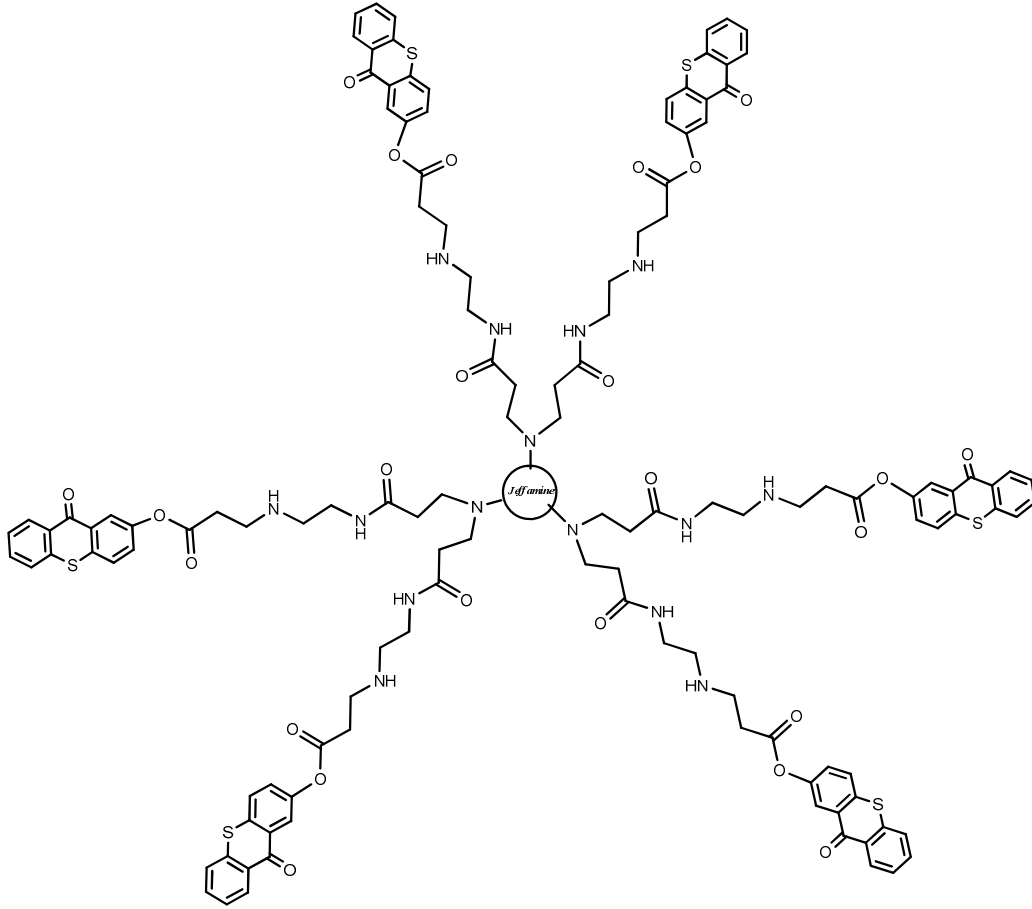
¹³C NMR δ : 123.2-137.4 (CH, aromatik), 156.90 (RCOOR), 179.10 (RCOR).

Elementel Analiz ($C_{201}H_{341}N_3O_{59}S_3$), hesaplanan: %C = 62,87; %H = 8,95; %N = 1,09; %S = 2,51. Bulunan: %C = 61,36; %H = 8,02; %N = 0,79; %S = 2,01.



Şekil 7. 12 TX-OAc, Jeff amin ve J-(3)-TX' in IR spektrumu

7.1.8 Jeff-(6)-TX Sentezi



Şekil 7. 13 Jeff-(6)-TX yapısı

Jeff-(NH₂)_{6(1.0)} (1,52 g, 0,3 mmol) ve Akriloyil tiyokzanton (1,02 g, 3,6 mmol) THF de çözüldü. Üzerine CeSO₄.4H₂O (0,0404 g, 0,1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon, 150 W gücünde mikrodalgada 3 dakika süresinde gerçekleştirilerek, katalizör filtrasyonla ayrıldı. Çözücü uçurularak kalıntı kloroformda çözüldü, suyla yıkandı ve kloroform fazına alındı. MgSO₄ ile kurutuldu ve kloroform uçurulduğunda sarı yağimsı viskoz madde elde edildi. Yüksek basınç altında, Jeff-(6)-TX % 97 verimle elde edildi.

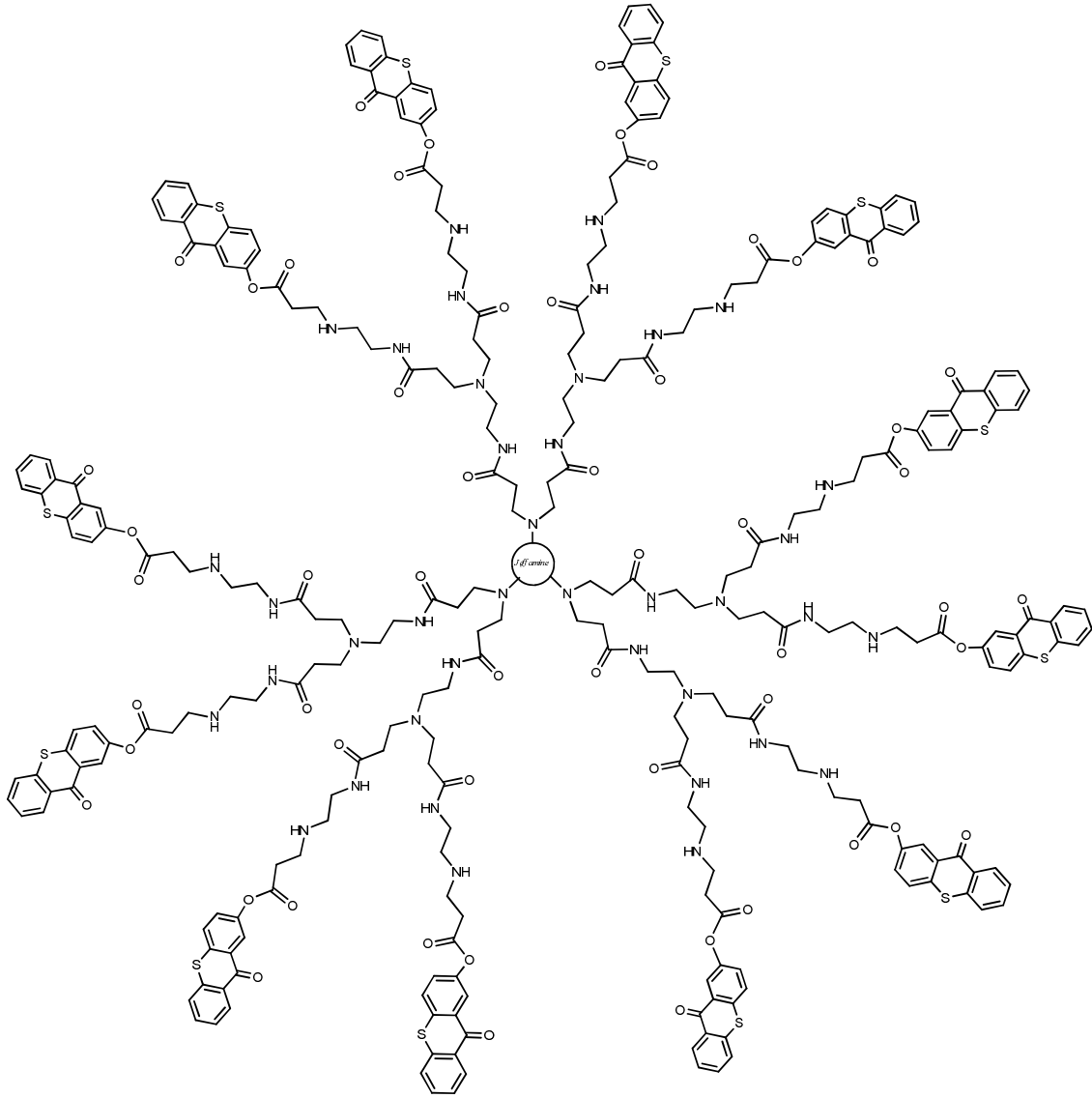
IR (KBr) ν : 3322 (NH), 1737 (C=O), 1627 (C=O), 1118 (C-O-C), 737 (Ar-S-Ar) cm⁻¹,

¹H NMR δ : 3.18 (q, NHCH₂ 12H), 3.38 (t, NHCH₂CH₂ 12H), 6.87-8.45 (aromatik, 42H),

¹³C NMR δ : 123.1-139.6 (CH, aromatik), 156.93 (RCOOR), 179.08 (RCOR).

Elementel Analiz [C₂₈₀H₄₃₃N₁₅O₇₀S₆], hesaplanan: %C = 63,43; %H = 8,27; %N = 3,81; %S = 3,58. Bulunan: %C = 61,02; %H = 8,01; %N = 3,22; %S = 3,07.

7.1.9 Jeff-(12)-TX Sentezi



Şekil 7. 14 Jeff-(12)-TX yapısı

Jeff-(NH₂)_{12(2.0)} (1,52 g, 0,3 mmol) ve AkrilolTiyokzanton (1,02 g, 3,6 mmol) THF de çözüldü. Üzerine CeSO₄.4H₂O (0,0404 g, 0,1 mmol) ilave edildi. Reaksiyon, 150 W gücünde mikrodalgada 3 dakika süresinde gerçekleştirilerek, katalizör filtrasyonla ayrıldı. Çözücü uçurularak kalıntı kloroformda çözüldü, suyla yıkandı ve kloroform fazına alındı. MgSO₄ ile kurutuldu ve kloroform uçurulduğunda sarı yağimsı viskoz madde elde edildi. Yüksek basınç altında bekletildi ve %95 verimle elde edildi.

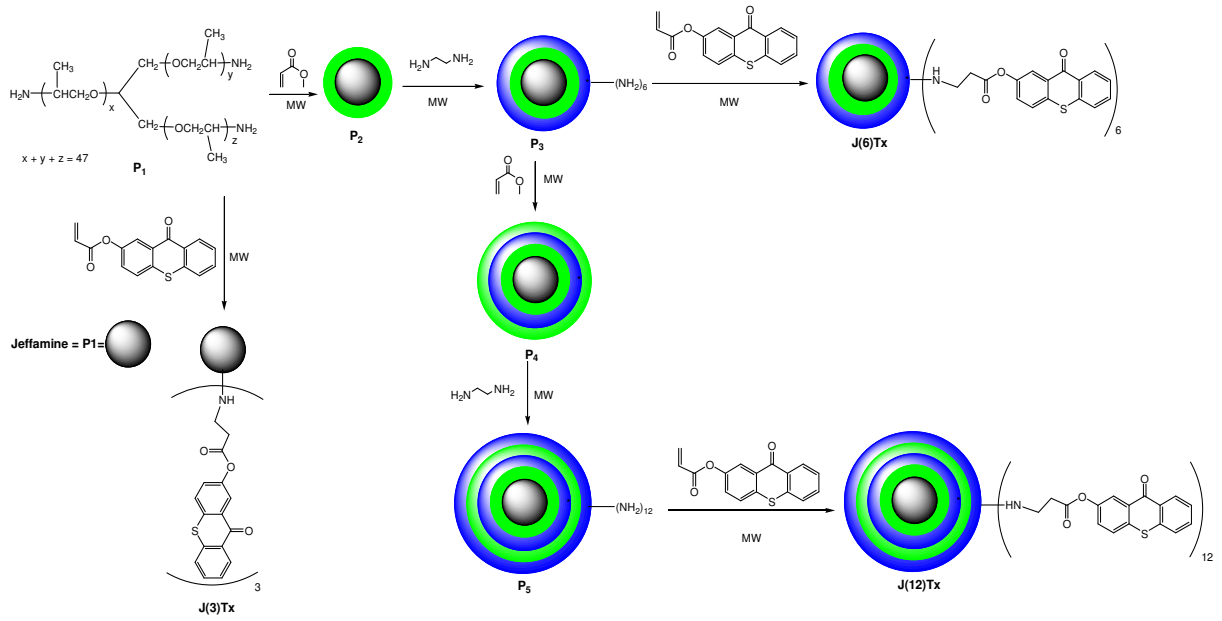
IR (KBr) ν : 3369, 3323 (NH), 1731 (C=O), 1625 (C=O), 1115 (C-O-C), 736 (Ar-S-Ar) cm^{-1} ,

^1H NMR δ : 3.33 (q, NHCH_2 24H), 3.40 (t, NHCH_2CH_2 24H), 7.33-8.48 (aromatik, 84H),

^{13}C NMR δ : 122.6-136.9 (CH , aromatik), 156.47 (RCOOR), 178.57 (RCOR),

Elementel Analiz ($\text{C}_{440}\text{H}_{621}\text{N}_{39}\text{O}_{100}\text{S}_{12}$), hesaplanan: %C = 62,60; %H = 7,41; %N = 6,47; %S = 4,56. Bulunan: %C = 61,32; %H = 8,01; %N = 6,02; %S = 4,01.

Jeff-(3,6,12)-TX dendritik makrofotobaşlatıcıların sentezin yönelik özet şema Şekil 7.15 de verildi.



Şekil 7. 15 Jeff-(3,6,12)-TX dendritik makrofotobaşlatıcılarının sentezinin şematik gösterimi

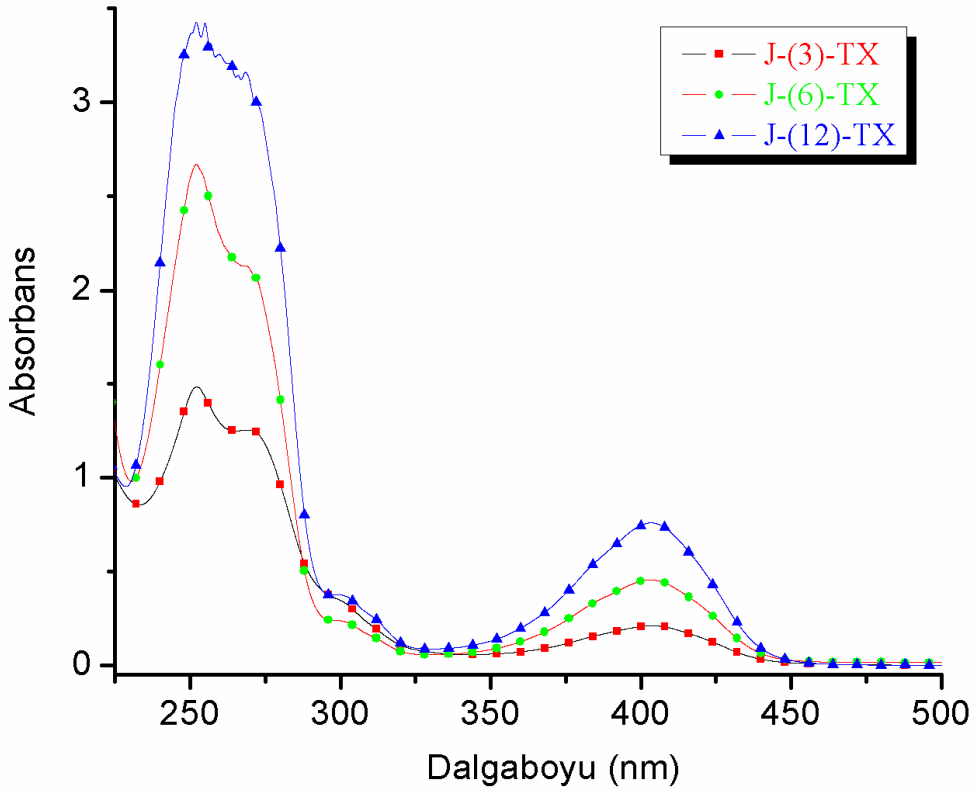
7.2 Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcıların Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

7.2.1 Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcılarının Absorpsiyon Spektrumları ve Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi

Fotokimyasal ve fotobiyolojik reaksiyonlardaki rolü nedeniyle, aromatik ketonların triplet hallerinin incelenmesi çok önemlidir. Aromatik karbonil bileşiklerinin elektronik hallerinin enerjileri ve fotofiziksel özelliklerinin çözücü polaritesinden etkilendiği bilinmektedir. Çözücü polaritesindeki artış $\pi \rightarrow \pi^*$ hallerinin kararlılığına neden olurken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde bir maviye kaymaya neden olmaktadır. Benzer olarak, çözücü polaritesinin bir fonksiyonu olarak triplet enerji seviyesinde de kaymanın gözlemlendiği bilinmektedir.

Aromatik karbonil bileşiklerinden, ksantonlar ve endüstriyel açıdan önem taşıyan tiyokzantonlarda, çözücü etkisi açısından çok önem taşımaktadırlar. Fotobaşlatma işleminde singlet ve triplet uyarılmış halleri rol oynamaktadır. Bu işlem, çözücü polaritesine oldukça bağlı bir işlem olup, başlatıcının ve onun triplet-triplet absorpsiyon spektrumunun çözücü ile etkileşimini içermektedir.

Sentezlenen yeni tiyokzanton bazlı Jeff-(3,6,12)TX fotobaşlatıcılarının absorpsiyon spektrumları, başlatıcıların konsantrasyonları sabit tutularak (1×10^{-5} M) etanolde alındı ve Şekil 7.16' de gösterildi. Jeff-(3,6,12)TX fotobaşlatıcılarının absorpsiyon spektrumlarındaki karakteristik dalga boyları $\lambda_{\max} = 403$ nm bulundu. Bu dalga boyundaki molar absortiviteyi ise sırasıyla Jeff-(3)-TX için 403 nm de $\epsilon_{403} = 15152 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, Jeff-(6)-TX için 403 nm de $\epsilon_{403} = 22948 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, ve Jeff-(12)-TX için 403 nm de $\epsilon_{403} = 49157 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 7. 16 J-(3,6,12)-TX dendritik makrofotobaşlatıcılarının $[J-(3,6,12)-TX] = 1 \times 10^{-5}$ M etanoldeki absorpsiyon spektrumları

Farklı polariteye sahip çözücülerdeki fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumlarındaki kaymaları incelemek, ışık absorpsiyonu sonucu oluşan farklı elektronik geçişlerin yapısını aydınlatmaya yardımcı olur. Absorpsiyon özelliklerine çözücü polaritesinin etkisi temel ve uyarılmış hallerdeki farklı polaritelere dayanarak açıklanabilir (Neumann vd., 1997).

Bağ yapmayan 'n' orbitallerinin yüksek kararlılığı (enerjide düşüş), polar yapısından dolayı polar çözücülerde gözlenir. Benzer olarak π^* orbitalleri daha polar olduğundan π orbitallerinden daha karardır. Çünkü π^* orbitalleri daha polardır. Böylece çözücü kaymaların sebebi, çözücü moleküllerinin uyarılmış haldeki molekülü solvate etme yeteneği ile temel haldeki molekülü solvate etme yeteneği kıyaslandığında oluşan farklılıktan kaynaklanmaktadır (Allen, 1999).

Dendritik makrofotobaşlatıcıların (Jeff-(3,6,12)-TX) en önemli UV geçişleri, kloroform, etanolde ve asetonitril de incelendi. Sonuçlar Şekil 7.17-7.19 de ve Çizelge 7.1 ve 7.2 de verildi.

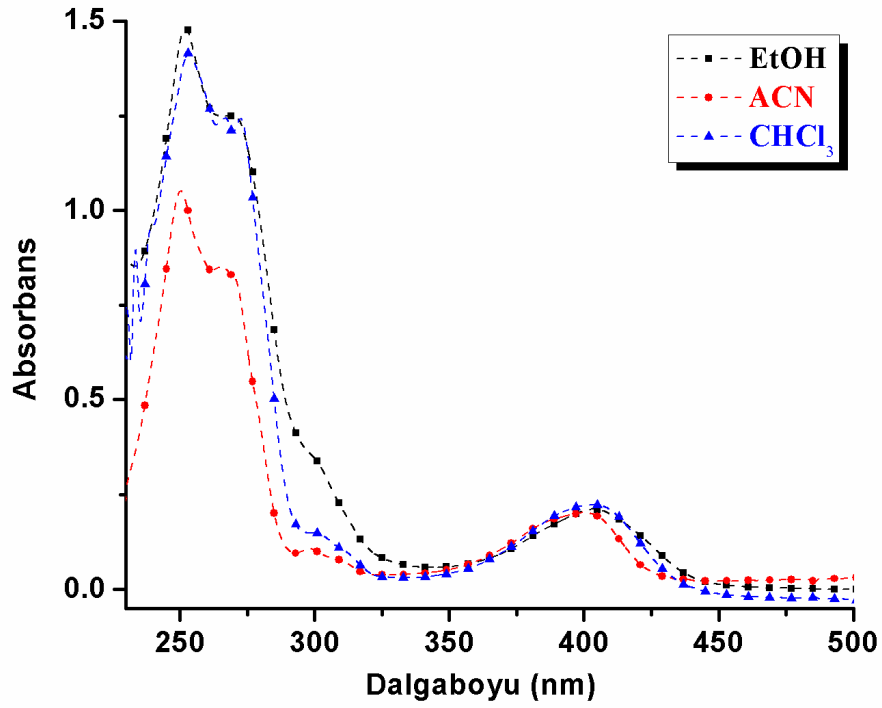
Çizelge 7. 1 Jeff-(3,6,12)-TX' in farklı çözücülerdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri

Fotobaşlatıcı	Kloroform		Etilalkol		Asetonitril	
	λ max.	$\log \epsilon$	λ max.	$\log \epsilon$	λ max.	$\log \epsilon$
J-(3)-TX	299	4,17	298	4,28	298	4,03
J-(6)-TX	298	4,38	298	4,49	298	4,35
J-(12)-TX	299	4,98	299	4,58	299	4,58

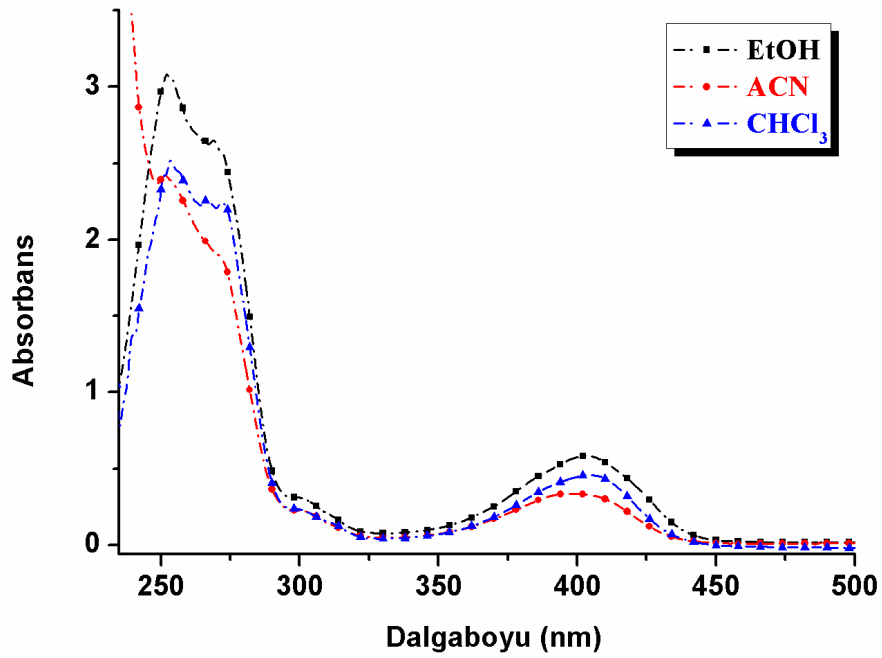
Çizelge 7. 2 Jeff-(3,6,12)-TX' in farklı çözücülerdeki $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

Fotobaşlatıcı	Kloroform		Etilalkol		Asetonitril	
	λ max.	$\log \epsilon$	λ max.	$\log \epsilon$	λ max.	$\log \epsilon$
J-(3)-TX	404	4,35	403	4,37	403	4,31
J-(6)-TX	404	4,66	403	4,56	399	4,53
J-(12)-TX	405	5,26	403	4,90	400	4,86

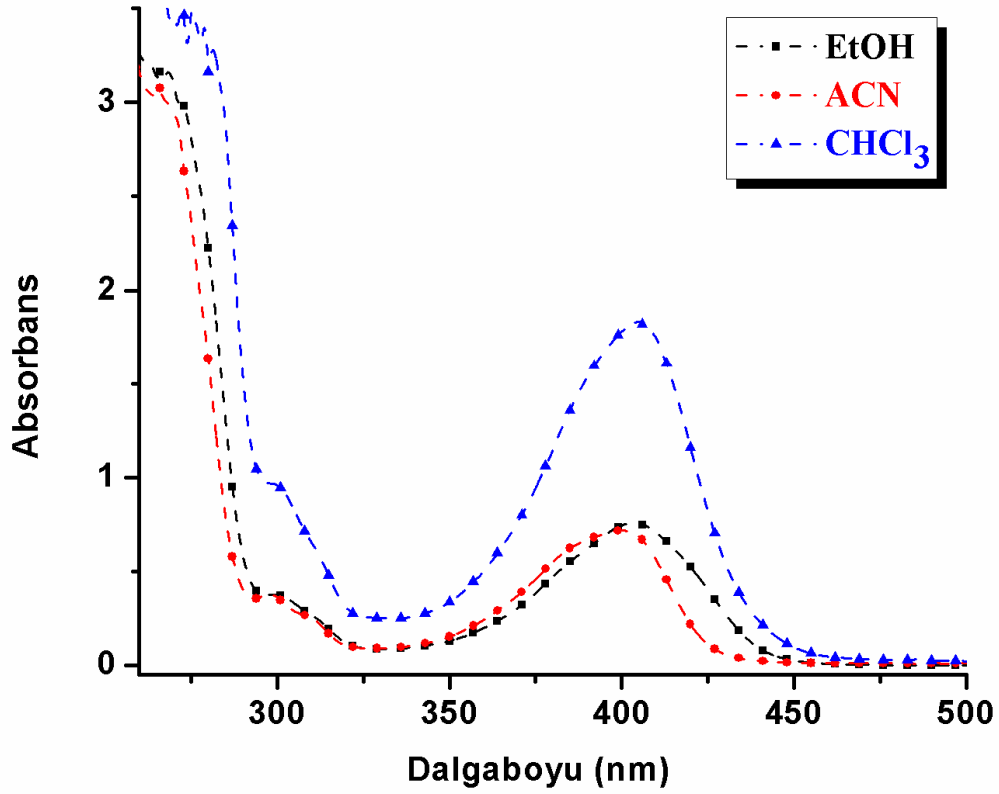
Dendritik tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcılar, sırasıyla Jeff-(3)-TX, Jeff-(6)-TX ve Jeff-(12)-TX 298 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi göstermektedir ve 400 nm civarında $n \rightarrow \pi^*$ geçişine sahip olduğu Şekil 7.17-7.19 den görülmektedir. Jeff-(3)-TX' in farklı polaritedeki üç çözücü içindeki absorpsiyon spektrumuna bakıldığında (bkz Şekil 7.17) $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerindeki kaymaların çok az olduğu görülmektedir. Jeff-(3)-TX ve Jeff-(6)-TX fotobaşlatıcılarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde etil alkol de hiperkromik etki gözlemlenirken, $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde sadece Jeff-(3)-TX için bu etki görüldü. Jeff-(12)-TX' in $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde çözücünün polaritesinin azalmasının hipokromik etkiye yol açtığı görülmektedir (Şekil 7.19).



Şekil 7. 17 Jeff-(3)-TX' in, sabit konsantrasyondaki (1×10^{-5} M) etil alkol, asetonitril ve kloroform içerisindeki UV ölçümleri



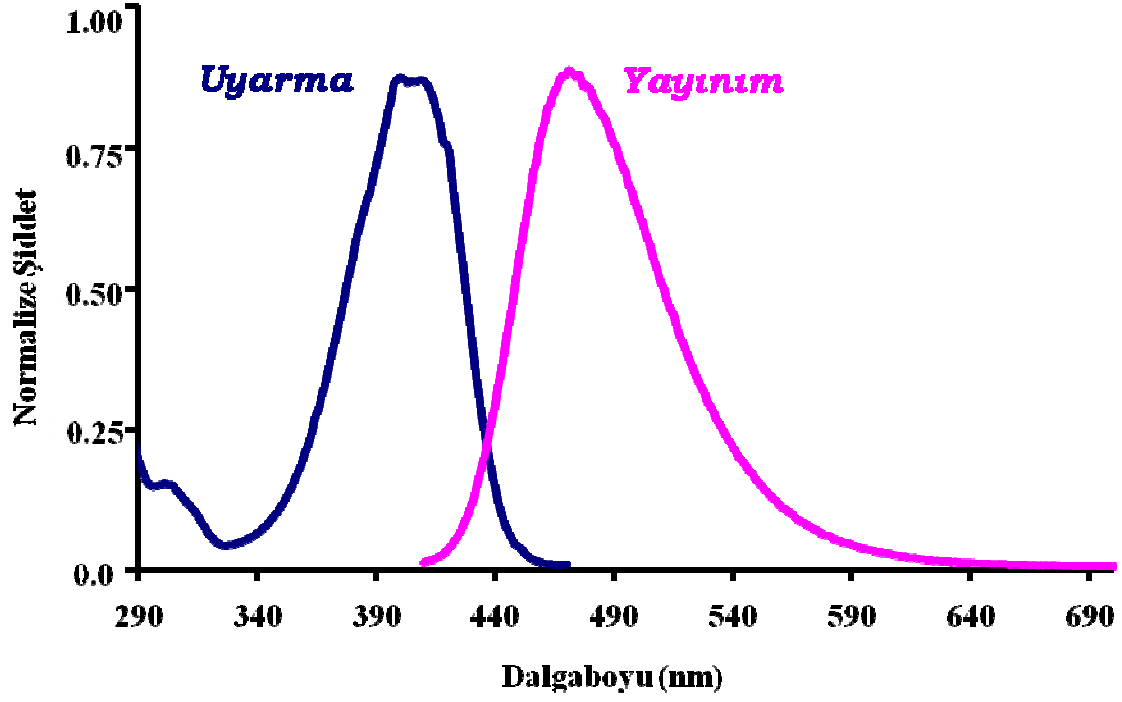
Şekil 7. 18 Jeff-(6)-TX' in, sabit konsantrasyondaki (1×10^{-5} M) etil alkol, asetonitril ve kloroform içerisindeki UV ölçümleri



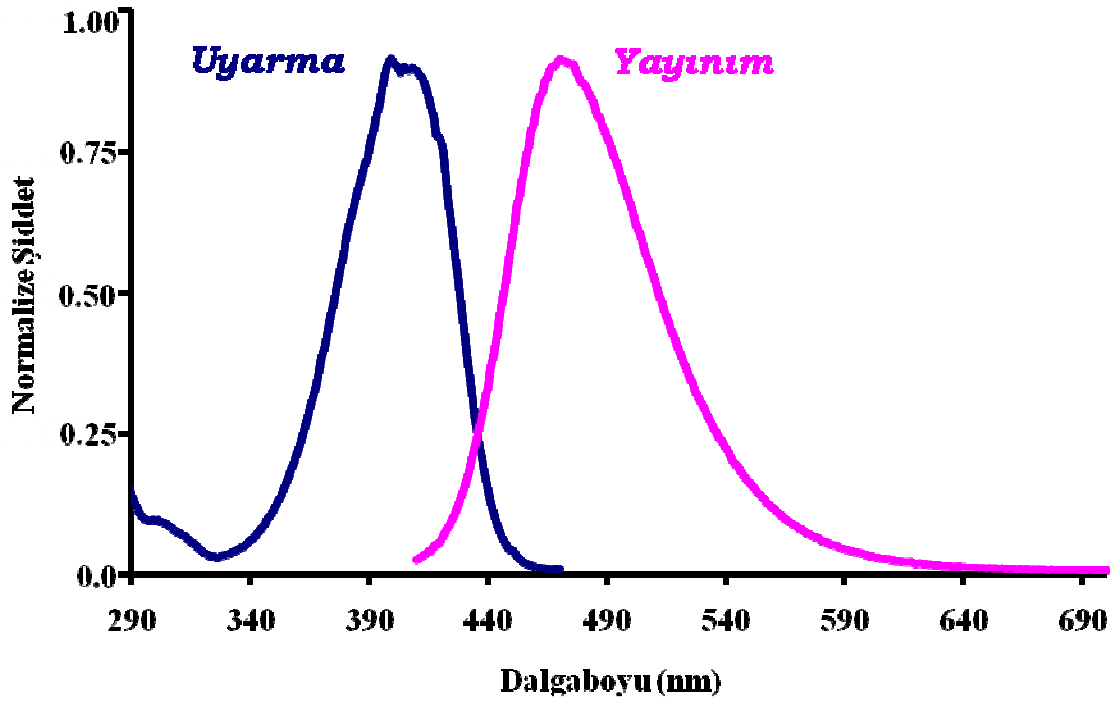
Şekil 7. 19 Jeff-(12)-TX' in, sabit konsantrasyondaki (1×10^{-5} M) etil alkol, asetonitril ve kloroform içerisindeki UV ölçümleri

7.2.2 Jeff-(3,6,12)-TX Fotobaşlatıcılarının Floresans Ölçümleri

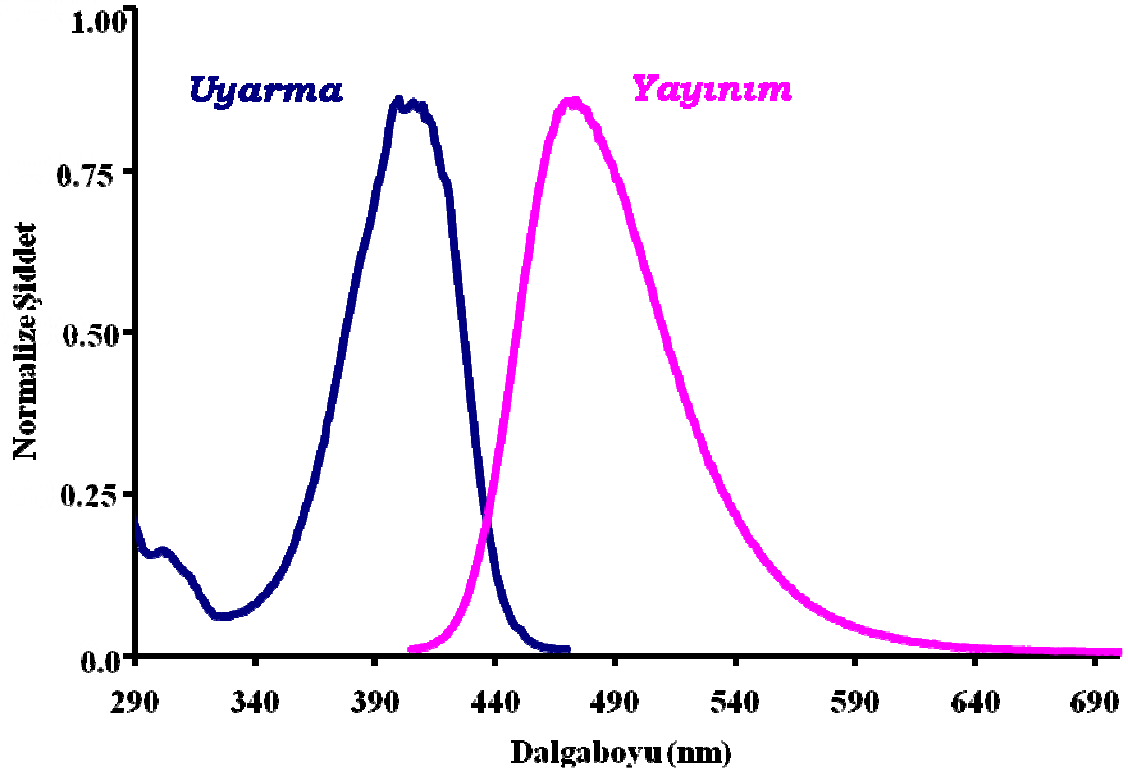
Mekanistik ayrıntıları incelemek amacıyla, floresans ve fosforesans ölçümleri alındı. Jeff-(3,6,12)-TX' nun 1×10^{-4} M etanol içindeki floresans ölçümleri, uyarma dalgaboyu 395 nm seçilerek gerçekleştirildi. Dendritik makrofotobaşlatıcıların yayılım spektrumlarının (bkz. Şekil 7.20-7.22) UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına benzer olduğu görüldü.



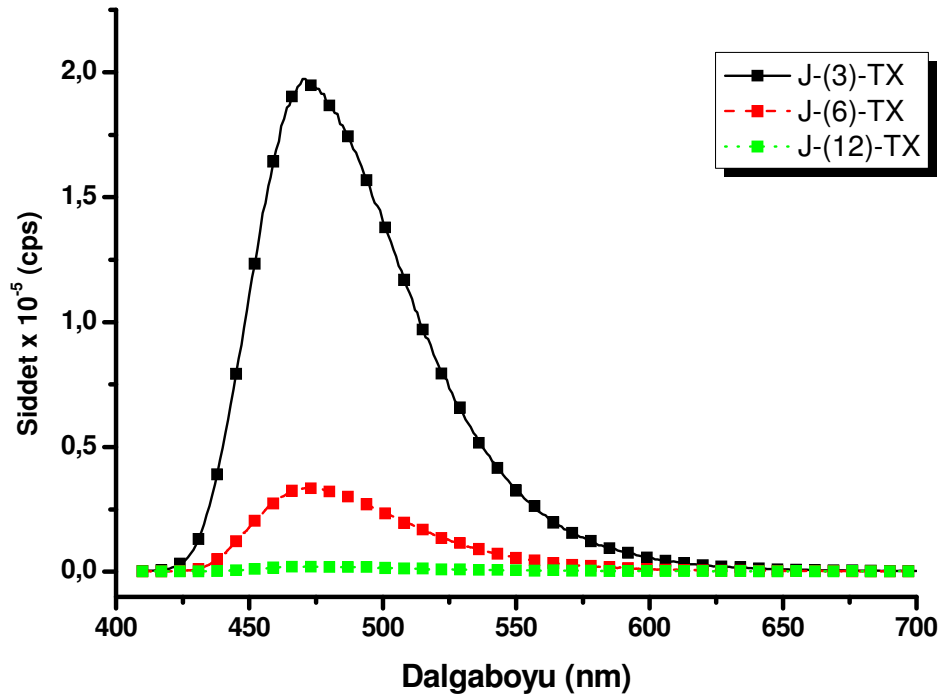
Şekil 7. 20 Jeff-(3)-TX' in, 1×10^{-4} M etanolde floresans uyarma (-) ve yayınım (-) spektrumu:
 $\lambda_{\text{uyar}} = 395 \text{ nm}$



Şekil 7. 21 Jeff-(6)-TX' in, 1×10^{-4} M etanolde floresans uyarma (-) ve yayınım (-) spektrumu:
 $\lambda_{\text{uyar}} = 395 \text{ nm}$



Şekil 7. 22 Jeff-(12)-TX' in, 1x10⁻⁴ M etanolde floresans uyarma (-) ve yayılım (-)spektrumu: $\lambda_{uyar} = 395$ nm



Şekil 7. 23 Jeff-(3,6,12)-TX' in, 1x10⁻⁴ M etanolde floresans yayılım spektrumu: $\lambda_{uyar} = 395$ nm

Jeff-(3,6,12)-TX' in absorpsiyon ve yayınım arasında ayna görüntüsü ilişkisinin varlığı Şekil 7.20-7.22 de görülmektedir. Uyarılmış singlet hal enerjileri her başlatıcı için uyarma ve yayınım spektrumlarının kesişim noktalarına karşı gelen dalga boyları dikkate alınarak hesaplandı. Her üç dendritik makrofotobaşlatıcı için aynı değer bulundu; 436 nm de $E_{\text{singlet}} = 274,6 \text{ kJ/mol}$.

Floresans kuvantum verimleri, 9,10-difenilantrasen standart ($\Phi_f = 0,95$) olarak kullanılarak eşitlik 7.1' e göre hesaplandı.

$$\Phi_f(\text{örnek}) = \Phi_f(\text{standart}) \times \frac{\text{Alan}_{(\text{örnek})}}{\text{Alan}_{(\text{standart})}} \quad (7.1)$$

$\Phi_f(\text{örnek})$ = Örneğin floresans kuantum verimi,

$\Phi_f(\text{standart})$ = 9,10-difenil antrasenin floresans kuantum verimi,

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

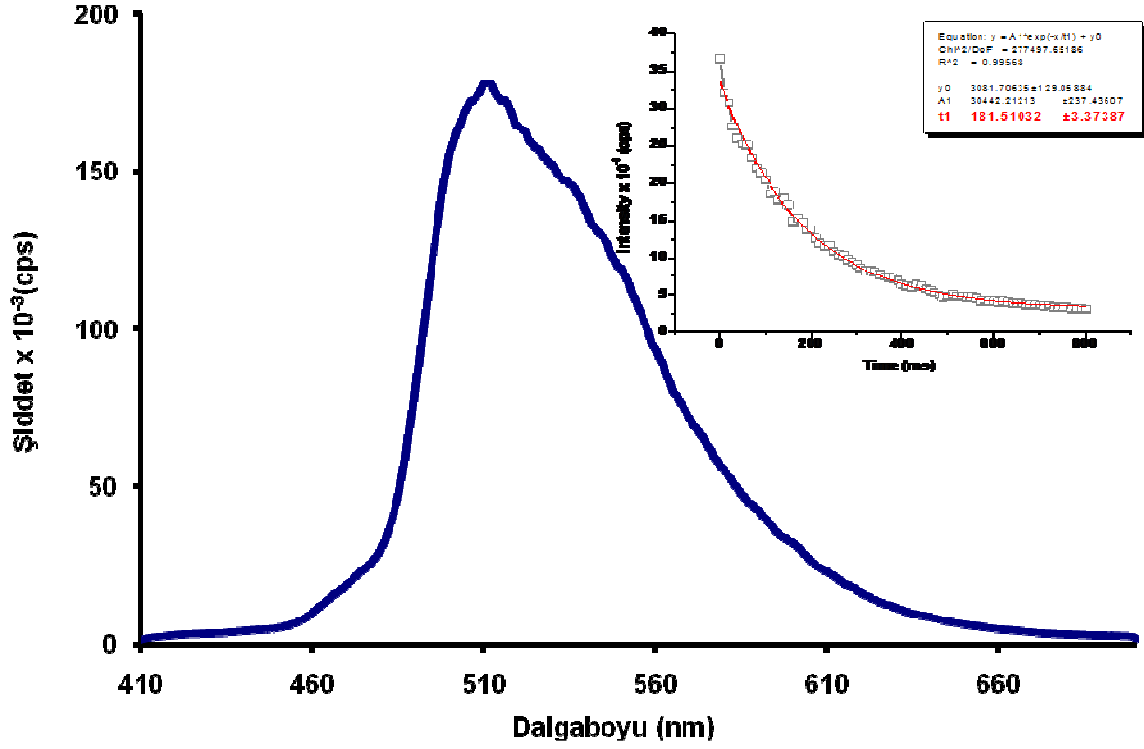
$\text{Alan}_{(\text{standart})}$ = 9,10-difenil antrasenin floresans grafiğinin altında kalan alan.

Jeff-(3)-TX, Jeff-(6)-TX ve Jeff-(12)-TX' in floresans kuvantum verimleri sırasıyla, 0,063, 0,067 ve 0,061 olarak hesaplandı. Tiyokzantonun, polar çözücülerde literatürdeki değeri 0,12 olarak verilmiştir (Murov, 1993).

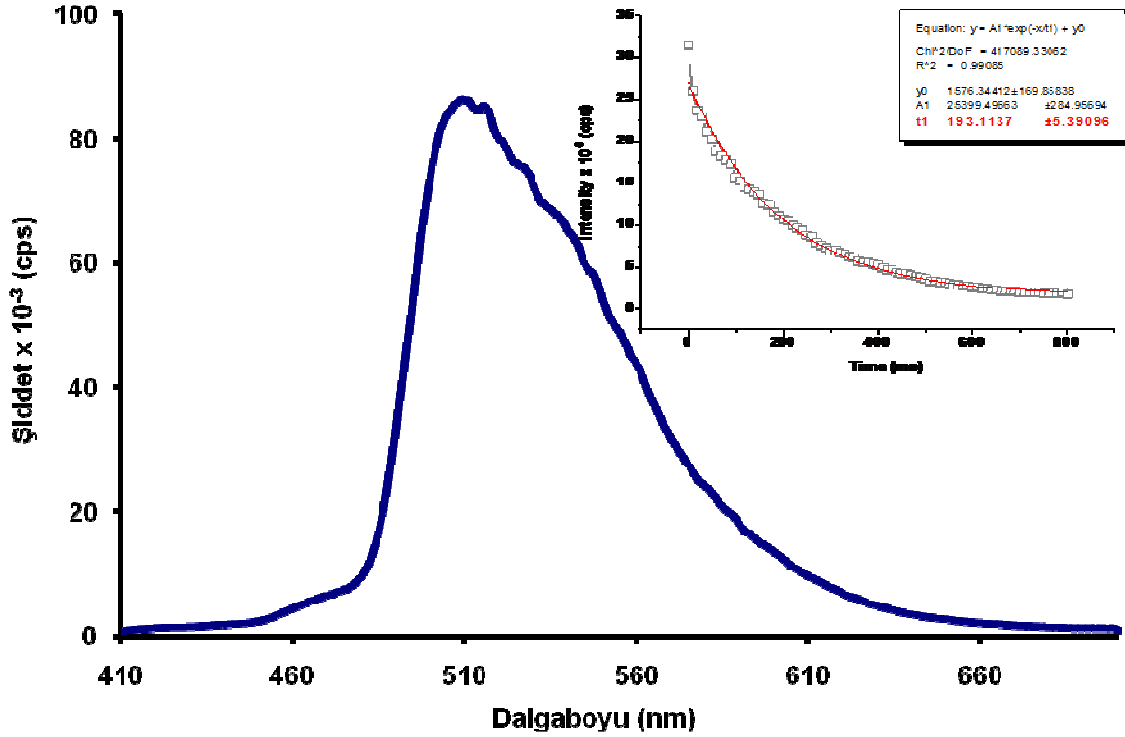
7.2.3 Jeff-(3,6,12)TX Fotobaşlatıcılarının Fosforesans Ölçümleri

Fotobaşlatıcıların triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi. Jeff-(3)-TX (Şekil 7.24), Jeff-(6)-TX (Şekil 7.25) ve Jeff-(12)-TX (Şekil 7.26)' in fosforesans ömürleri hesaplandı. $n \rightarrow \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri, $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletlere kıyasla oldukça kısadır. Dendritik fotobaşlatıcıların hesaplanan uzun fosforesans ömürleri sırasıyla 181, 193 ve 196 ms dir ve bu her üç dendritik fotobaşlatıcının en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, tiyokzantonun (TX) en düşük triplet seviyedeki $\pi \rightarrow \pi^*$ doğası ile uyum göstermektedir (Dalton vd., 1974). Jeff-(3)-TX' in (0,0) yayınım bandı 509 nm de ve triplet enerjisi 235,9 kJ/mol, bulunurken

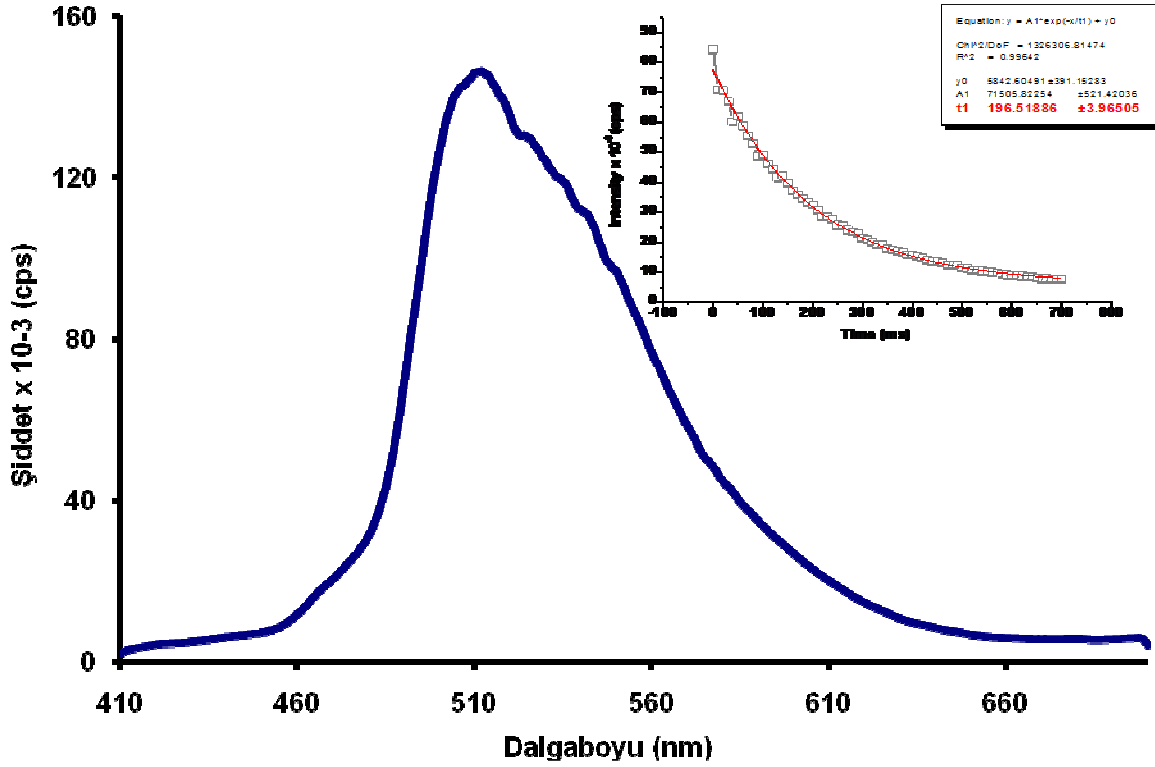
diğer iki dendritik fotobaşlatıcının triplet enerjileride Jeff-(3)-TX' e benzer olarak 235,9 kJ/mol bulundu.



Şekil 7. 24 Jeff-(3)-TX' in, etanolde 77 °K deki fosforesans yayılım spektrumu



Şekil 7. 25 Jeff-(6)-TX' in, etanolde 77 °K deki fosforesans yayılım spektrumu



Şekil 7. 26 Jeff-(12)-TX' in, etanolde 77 °K deki fosforesans yayılım spektrumu

7.2.4 Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcılarının MDEA İle Sönümlenmesinin İncelenmesi

Floresans sönümlenmesi tipik olarak ya statik ya da dinamik sönümlenme mekanizmalarından biri ile oluşur. Dinamik sönümlenmede, sönümlendirici ve florofoz arasındaki çarpışma, florofozun uyarılma ömrü sırasında oluşur. Bu nedenle dinamik sönümlenme etkinliği, florofozun uyarılmış hal ömrü ve sönümlendirici konsantrasyonu ile sınırlıdır.

Statik sönümlenmede ise kompleks oluşumu florofoz ve sönümlendirici parçacıkları arasında temel halde oluşur. Bu mekanizmada, uyarılmış florofozun kompleks sönümlendirici tarafından sönümlenmesi aydınlatmayla oluşur.

Sönümlenme çalışmaları, başlatıcıların (Jeff-(3,6,12)-TX = 1×10^{-4}) etanoldeki çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda amin (MDEA) ilave edilerek, floresans spektrofotometresiyle

yayınım spektrumlarındaki değişim izlendi. Elde edilen veriler Stern-Volmer eşitliğine (Eşitlik 7.2) göre grafiğe geçirildi (I/I_0 , [MDEA]).

$$I_0 / I_{[Q]} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (7.2)$$

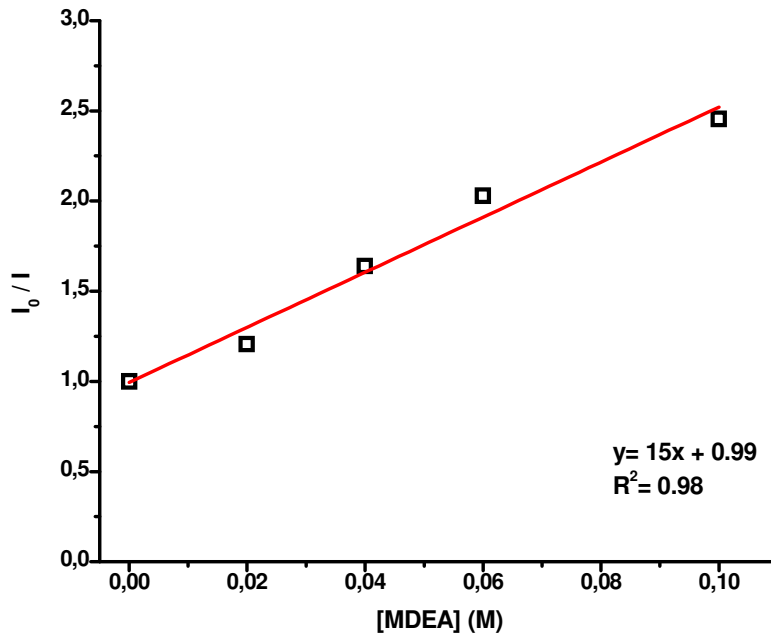
I_0 = Sönümlendirici yokluğundaki floresans şiddeti

$I_{[Q]}$ = Sönümlendirici varlığındaki floresans şiddeti

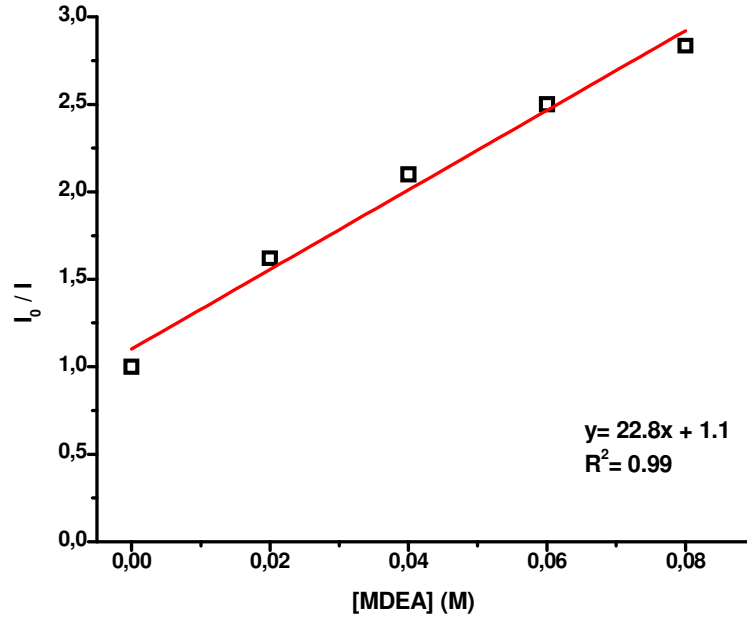
[Q] = Sönümlendirici konsantrasyonu

K_{SV} = Stern-Volmer sabiti

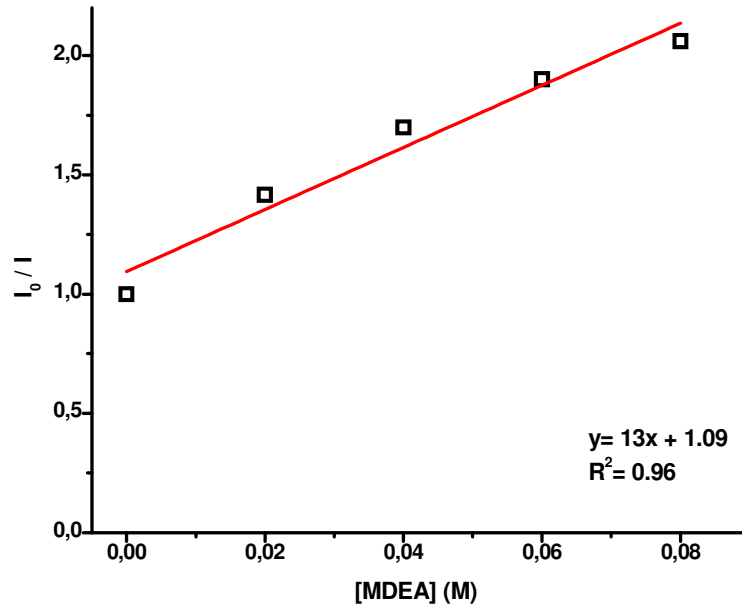
Şekil 7.27-7.29 de, her bir dendritik fotobaşlatıcı için (Jeff-(3,6,12)-TX), en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Her bir eğri lineer olarak hesaplandı ($R^2 \geq 0,98$, 0,99 ve 0,96) ve yüksek amin (MDEA) konsantrasyonlarında dahi sapma görülmedi.



Şekil 7. 27 Jeff-(3)-TX' in, etanolde farklı konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($\lambda_{uyar} = 395$ nm, I = Jeff-(3)-TX'in floresans şiddeti, I_0 = Jeff-(3)-TX' in MDEA ilave edilmesiyle elde edilen floresans şiddeti.



Şekil 7. 28 Jeff-(6)-TX' in, etanolde farklı konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($\lambda_{uyar} = 395$ nm, I = Jeff-(3)-TX'in floresans şiddeti, I_0 = Jeff-(3)-TX' in MDEA ilave edilmesiyle elde edilen floresans şiddeti.

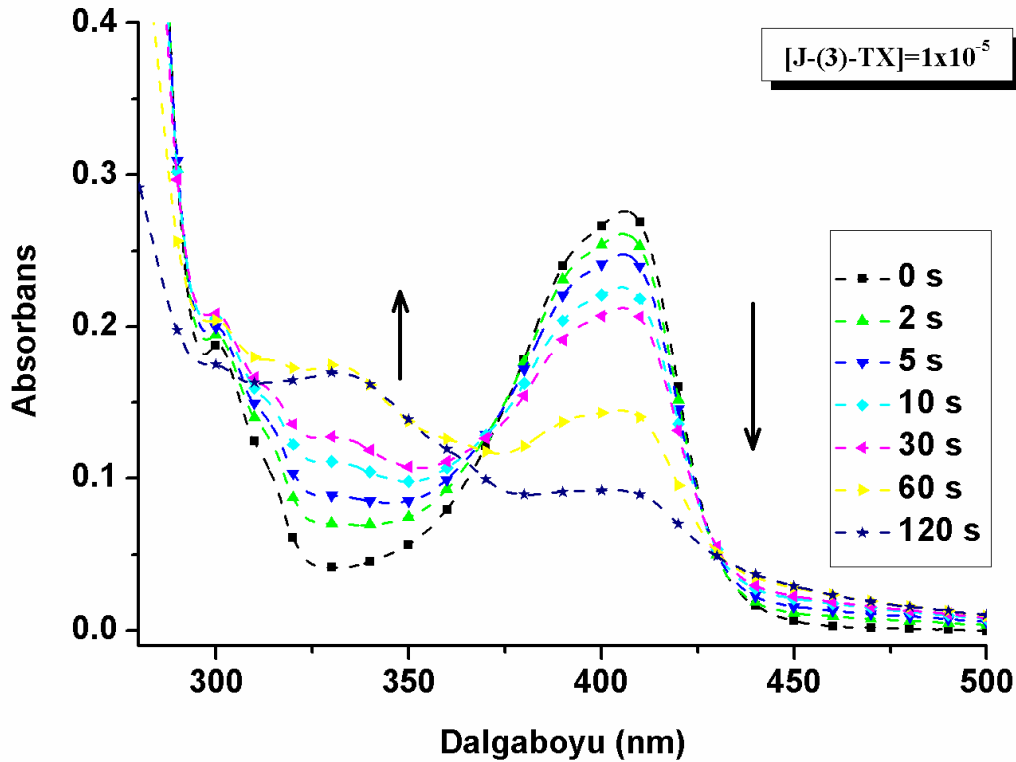


Şekil 7. 29 Jeff-(12)-TX' in, etanolde farklı konsantrasyonlarda MDEA ilavesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($\lambda_{uyar} = 395$ nm, I = Jeff-(3)-TX'in floresans şiddeti, I_0 = Jeff-(3)-TX' in MDEA ilave edilmesiyle elde edilen floresans şiddeti.

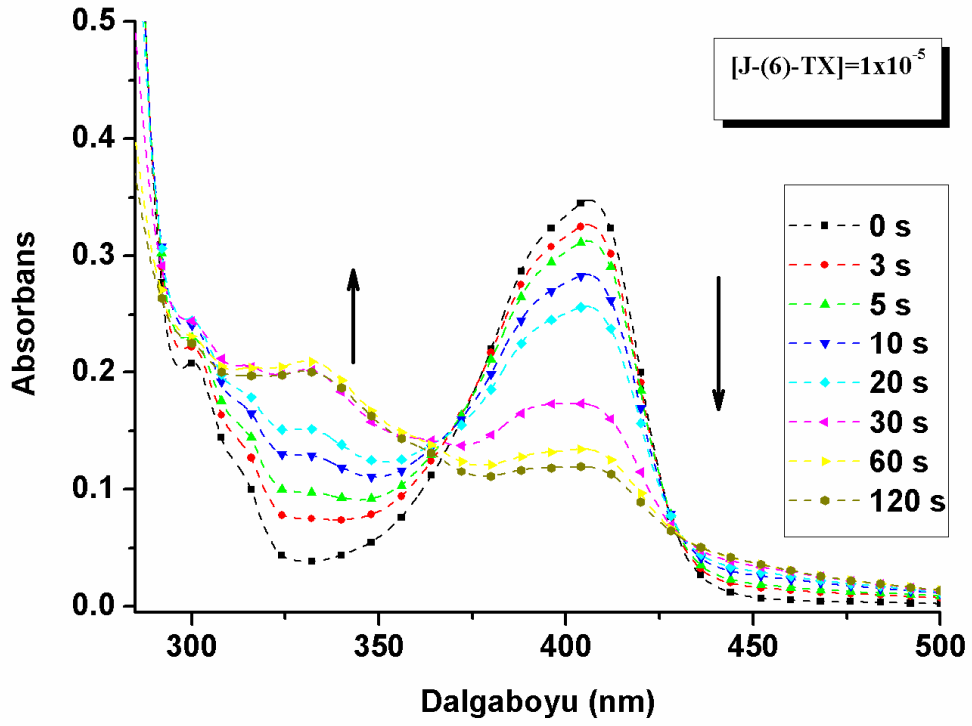
Şekil 7.27-7.29' den de görüldüğü gibi, tüm lineer regrasyon sabitleri yaklaşık olarak 0,96, 0,98 ve 0,99 ki bu da yüksek lineer korelasyonu göstermektedir. Sönümlendirici konsantrasyonu ve $I_0 / I_{[a]}$ arasındaki bu yüksek lineer korelasyon Stern-Volmer eşitliği ile uyum göstermektedir (Eşitlik 7.2). Bu sonuçlar Stern-Volmer sönümlenmesinde florofor konsantrasyonu etkisinin olduğunu göstermektedir.

7.2.5 Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrofotobaşlatıcılarının Fotoağarması

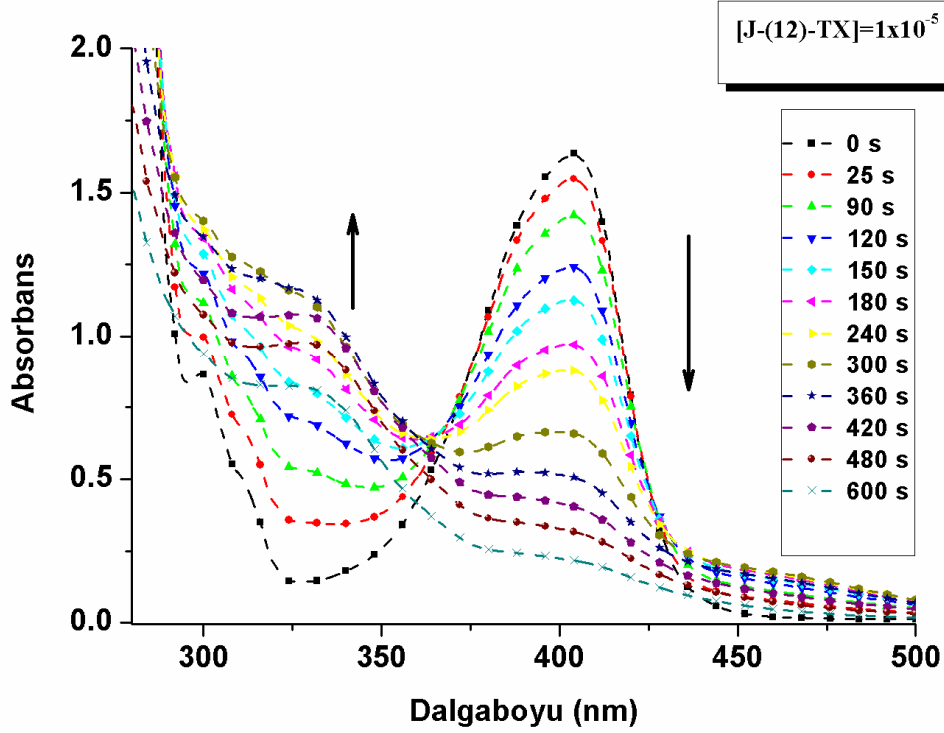
Jeff-(3,6,12)-TX fotobaşlatıcılarının fotodekompozisyonu fotoliz sonucunda meydana gelen absorpsiyon spektrumundaki değişikliklerin kaydedilmesi ile incelendi. Jeff-(3,6,12)-TX dendritik fotobaşlatıcı çözeltileri 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMF içerisinde hazırlandı ve amin (MDEA), $[3 \times 10^{-4}]$ varlığı ve yokluğunda çözelti belli sürelerde aydınlatıldı ve zamana bağlı olarak absorpsiyon spektrumundaki değişimler Şekil 7.30-7.35' de verildi.



Şekil 7. 30 Jeff-(3)-TX' ın DMF içerisindeki fotoağarmalaşması



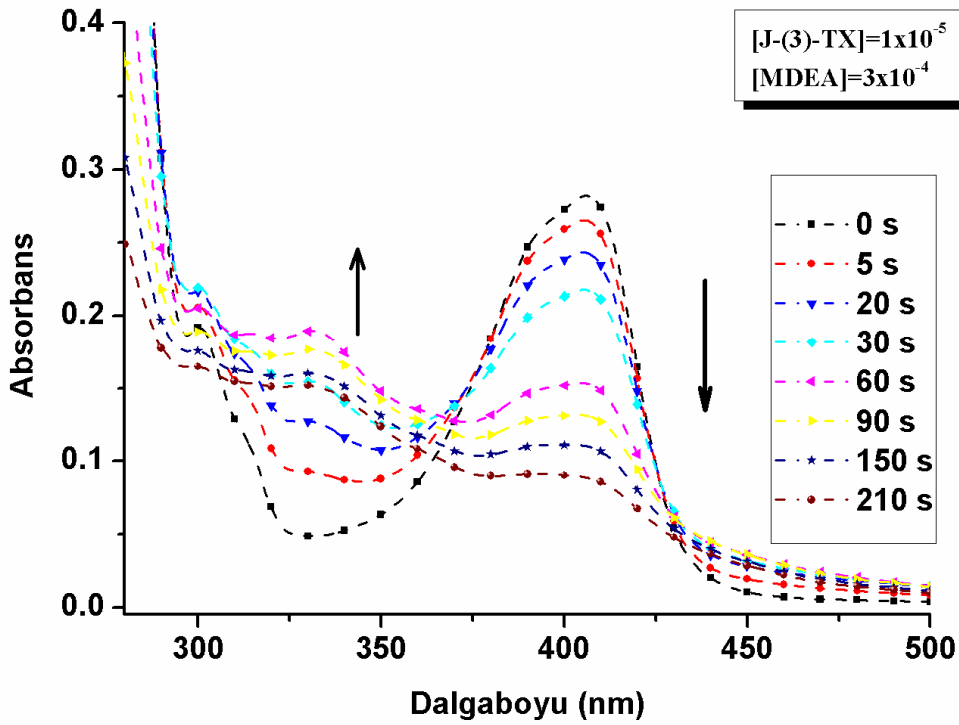
Şekil 7. 31 Jeff-(6)-TX' ın DMF içerisindeki fotoağarması



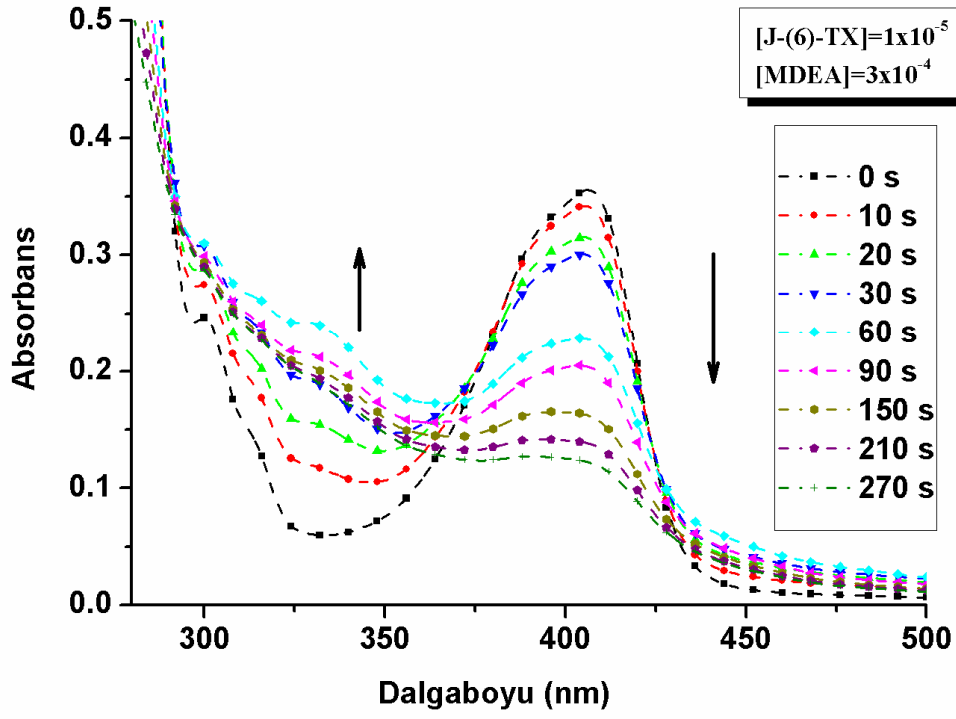
Şekil 7. 32 Jeff-(12)-TX' ın DMF içerisindeki fotoağarması

Jeff-(3)-TX ve Jeff-(6)-TX' dendritik makrofotobaşlatıcıların DMF içinde aydınlatma süresine bağlı olarak UV absorpsiyonlarının düştüğü gözlemlenirken bu etkinin nedeni fotobaşlatıcının dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır. Jeff-(3)-TX ve Jeff-(6)-TX' in her ikisinde 120 s ' lik aydınlatma süresi sonucunda fotodekompozisyona uğrayarak, absorpsiyon spektrumları neredeyse tamamen azalmıştır (Şekil 7.30-7.31).

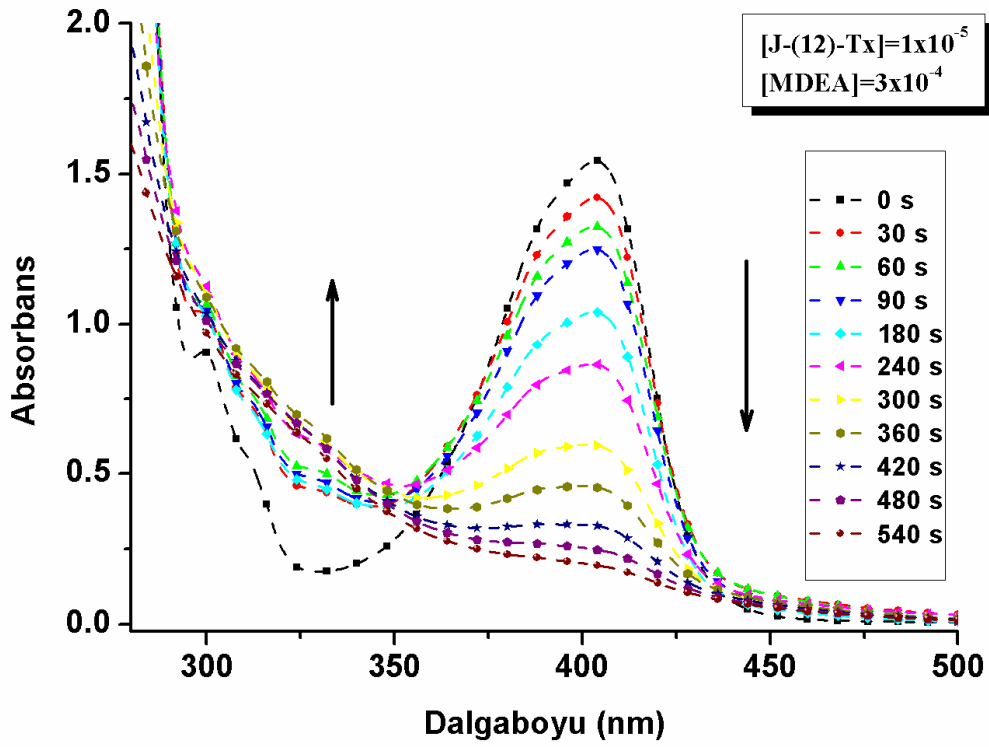
Jeff-(12)-TX' in absorpsiyon spektrumundaki aydınlatma zamanına bağlı azalma ise diğer iki makrofotobaşlatıcıya göre daha uzun sürmüştür. Fotobaşlatıcının 600 s sürelik aydınlatma sonucunda tamamen dekompoze olduğu görüldü (Şekil 7.32).



Şekil 7. 33 Jeff-(3)-TX' ın DMF içerisindeki MDEA varlığındaki fotoağarması



Şekil 7. 34 Jeff-(6)-TX' ın DMF içerisindeki MDEA varlığındaki fotoağarması



Şekil 7. 35 Jeff-(12)-TX' ın DMF içerisindeki MDEA varlığındaki fotoağarması

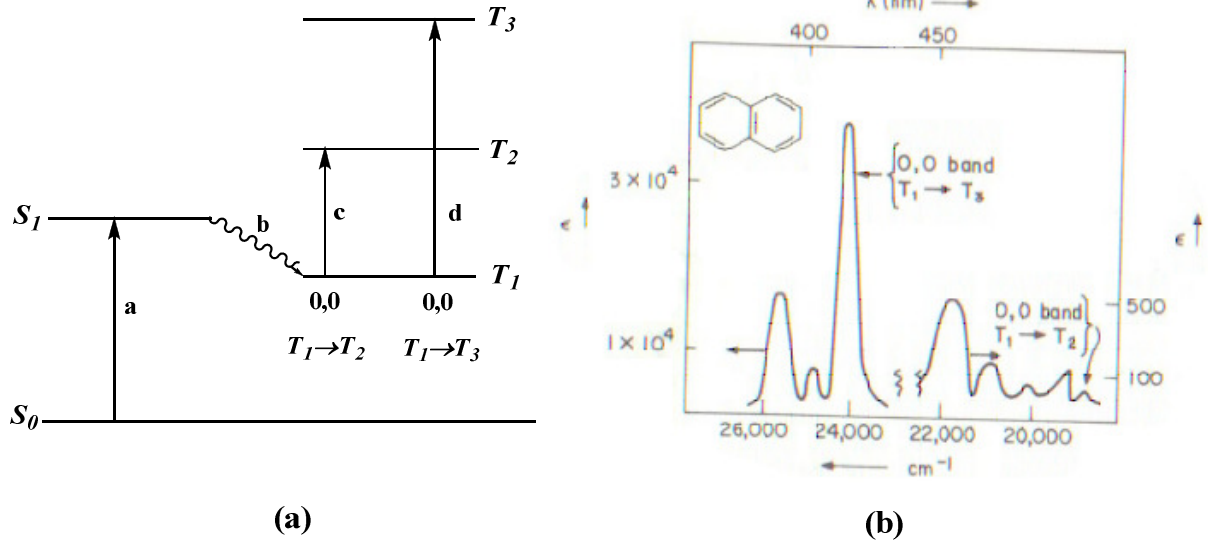
Fotobaşlatıcıları içeren çözeltiye (3×10^{-4} M) konsantrasyonda amin ilave edildiğinde her iki dendritik makrobaşlatıcının (Jeff-(3)-TX ve Jeff-(6)-TX) aydınlatmaya bağlı olarak UV absorpsiyon spektrumundaki azalma süresi artmıştır. Jeff-(3)-TX' in aydınlatma süresi 210 s ve Jeff-(6)-TX' in aydınlatma süresi ise 270 s olarak bulundu. Fotobağarma süresindeki artış ilave edilen aminin söndürme etkisinden kaynaklandığı düşünüldü (Şekil 7.33 Şekil 7.34). Jeff-(12)-TX' in aydınlatma süresinde ise amin ilavesiyle bir miktar azalma saptandı (Şekil 7.35).

7.2.6 Jeff-(3,6,12)-TX ' in Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Flaş fotoliz tekniği 1949 yılında Norrish ve Porter tarafından ortaya konuldu. Flaş fotoliz, fotokimyasal reaksiyonlarda kullanılan hızlı reaksiyon tekniğidir. Lazer flaş fotoliz uyarılmış hallerin ve kısa ömürlü ara ürünlerin mutlak reaksiyon hızlarını saptamada kullanılan önemli bir metoddur. Bununla birlikte LFP, reaksiyondaki reaktif ara ürünlerin kimyasal yapısına yönelik direkt bilgi sağlamaz. Bu nedenle CIDNP gibi ilave tekniklerin kullanılması gereklidir.

Flaş spektroskopisinin dayandığı fikir yoğun ışık demetini absorplayarak sisteme göndermek ve sonra çok hızlı olarak absorpsiyon ve yayılım spektroskopisi ile sistemin değişimini analiz etmektedir. Yüksek ışık yoğunluğu çok sayıda fotondan oluşur buda çok sayıda elektronik olarak uyarılmış molekülün oluşmasını sağlar. Eğer elektronik olarak uyarılmış moleküller yeterince yüksek konsantrasyonda oluşursa, bunlar spektroskopik olarak saptanabilir ve zamanla konsantrasyondaki azalmada ölçülebilir. Flaş spektroskopi $T_1 \rightarrow T_n$ absorpsiyonunu incelemeye olanak sağlar. $T_1 \rightarrow T_n$ geçişi yeterli veya kuvvetli izinli ise ($\epsilon \sim 10.000 - 1.000.000$) absorpsiyon spektrumunun ölçümüyle T_1 ' ı saptamak genellikle mümkündür. Bir kez absorpsiyon spektrumu oluşursa, T_1 ' in azalma kinetiği ölçülebilir (Turro, 1991).

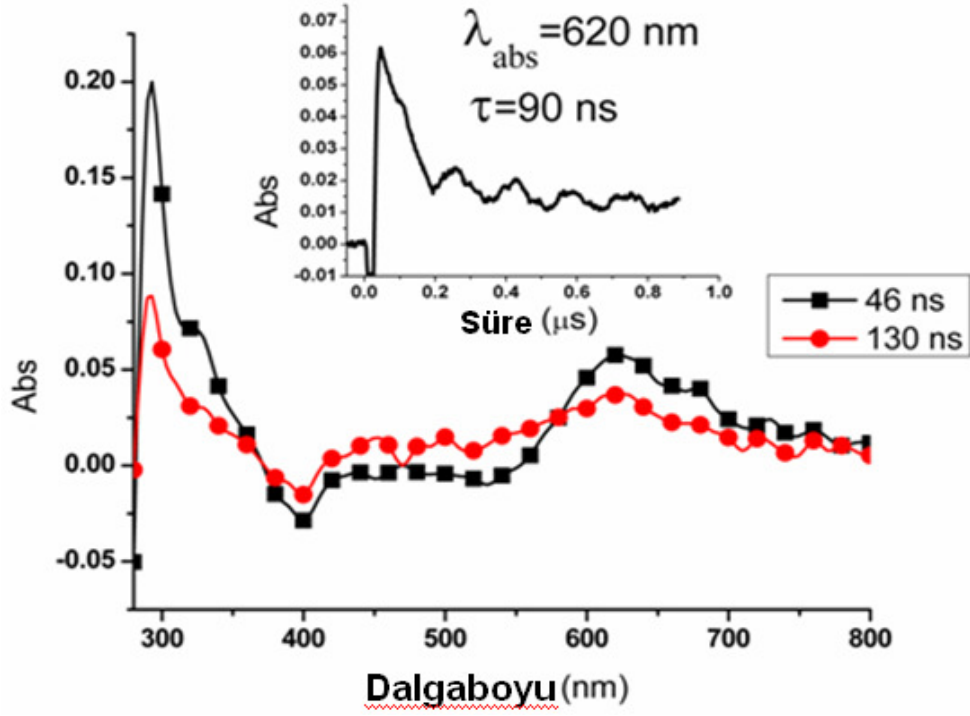
Pratikte, eğer $T_1 \rightarrow T_n$ absorpsiyon bölgesinde herhangi başka bir absorpsiyon oluşmuyorsa ve $k_T \equiv \tau_T^{-1} 10^6 \text{ s}^{-1}$ seviyesinde veya daha az ise ve eğer $\epsilon_{\max} (T_1 \rightarrow T_n) \sim 10^4 - 10^5$, ise genellikle triplet halleri triplet-triplet absorpsiyonuyla saptamak mümkündür (Turro, 1991).



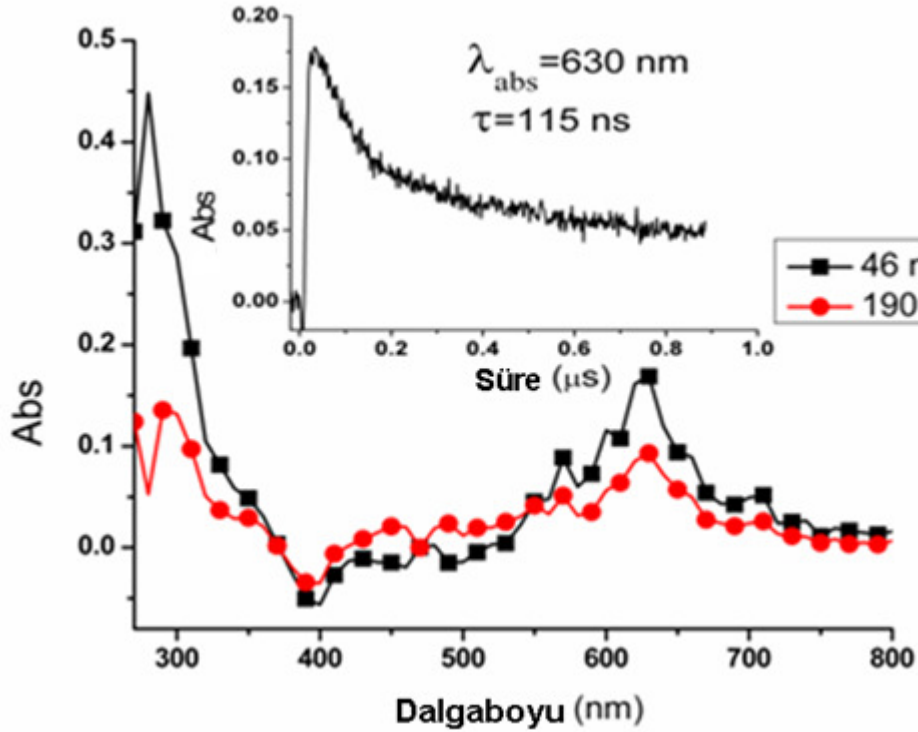
Şekil 7. 36 Naftalen' in Triplet-Triplet ($T \rightarrow T$) absorpsiyon spektrumu. Şekil-a da ($T \rightarrow T$) absorpsiyonunu gösteren hal diyagramı görülmektedir. Absorpsiyon (a) olayından sonra sistemler arası geçiş (b) olur ve triplet hal gerçekleşir. Sonrasında foton absorplayarak $T_1 \rightarrow T_2$ (c) ve $T_1 \rightarrow T_3$ geçişleri görülür (Turro, 1990).

Jeff-(3,6,12)-TX' in triplet halini daha detaylı incelemek amacıyla, Lazer flaş fotoliz deneyleri gerçekleştirildi. Jeff-(3,6,12)-TX' in asetonitril içinde argon ile doyurulmuş çözeltisinin geçiş absorpsiyon spektrumları Şekil 7.37-7.39 de gösterilmektedir. Spektrumlar 355 nm de lazer ile aydınlatılarak ve 10-30 ns de kayıt edilmiştir. Şekil 7.37 deki spektrum 620 ve 340 nm de iki pik göstermektedir. TX ve TX-SH' ın triplet-triplet spektrumlarına benzer olarak 620 nm deki pik bir tiyokzanton türevi olan Jeff-(3)-TX' in triplet-triplet absorpsiyonu olarak tanımlandı. 620 nm de Triplet-triplet absorpsiyonu 1. Derece kinetiğe göre 90 ns ömründe azalmaktadır. Tersine olarak, 290 nm deki geçiş absorpsiyonu 75 ns ömründe azalmaktadır. Her iki geçiş de oksijen tarafından sönmölenmektedir. Bu olay, bu geçişlerin bir radikal veya triplet yapısında olduğunu doğrulamaktadır. 340 nm' deki geçişi açıklamak daha zordur. Ancak bunun, Jeff-(3)-TX' in triplet-triplet absorbansının ve tiyokzanton ketil radikalinin absorbansının üst üste çakışmasından ortaya çıkmış olabilir. Tiyokzanton tripletleri ve tiyokzanton ketil radikallerinin, 300-400 nm de absorbansa sahip oldukları bilinmektedir (Ferreira vd., 2006; Aydın vd., 2005; Çokbağlan vd., 2003; Corrales vd., 2000). Bu nedenle 340 nm de absorpsiyonun tiyokzantonun ketil radikalinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

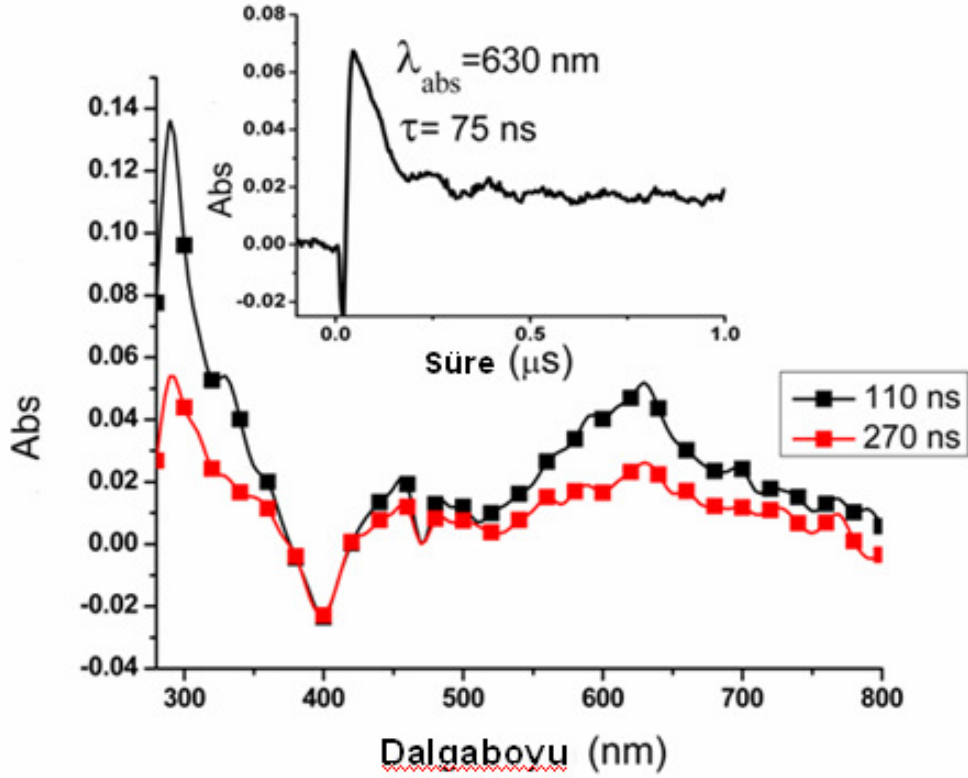
Benzer şekilde Jeff-(6)-TX' in triplet ömrü 630 nm de 115 ns olarak, Jeff-(12)-TX' inki ise 630 nm de 75 sn olarak hesaplandı (Şekil 7.38 ve Şekil 7.39).



Şekil 7. 37 Jeff-(3)-TX' in (2×10^{-5} M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.



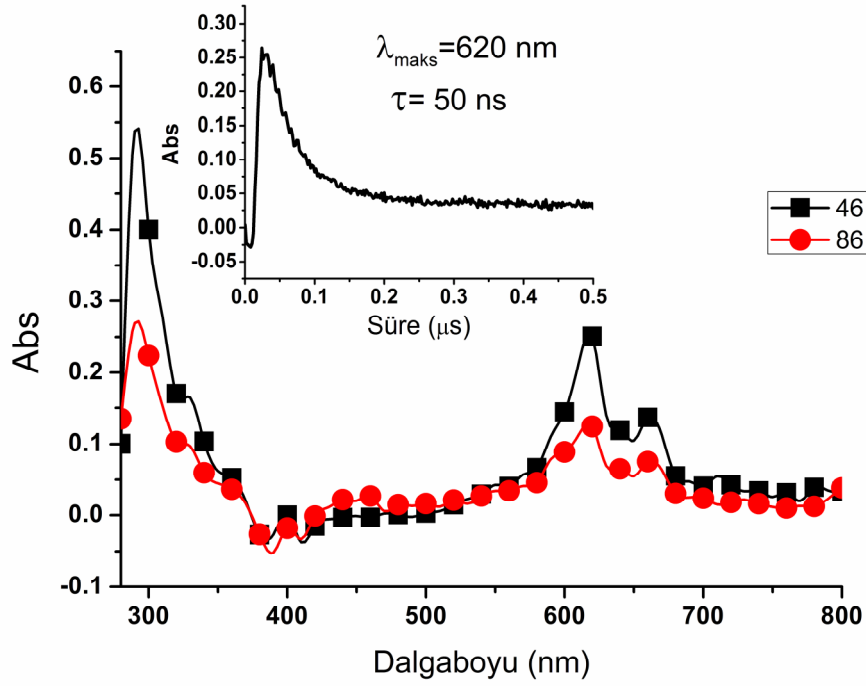
Şekil 7. 38 Jeff-(6)-TX' in ($1,3 \times 10^{-5}$ M) azotla doyurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.



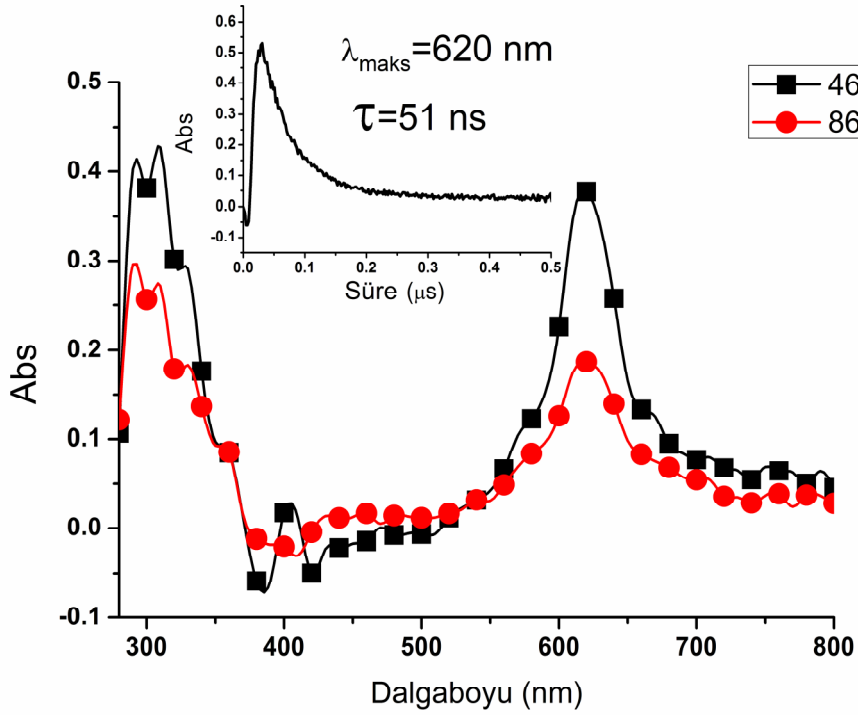
Şekil 7. 39 Jeff-(12)-TX' in (6×10^{-6} M) azotla doyorulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25°C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.

1.1.1.1 7.2.7 Jeff-(3,6,12)-TX' in Uyarılmış Triplet Geçişlerinin artan Konsantrasyonla Sönümlenmesi

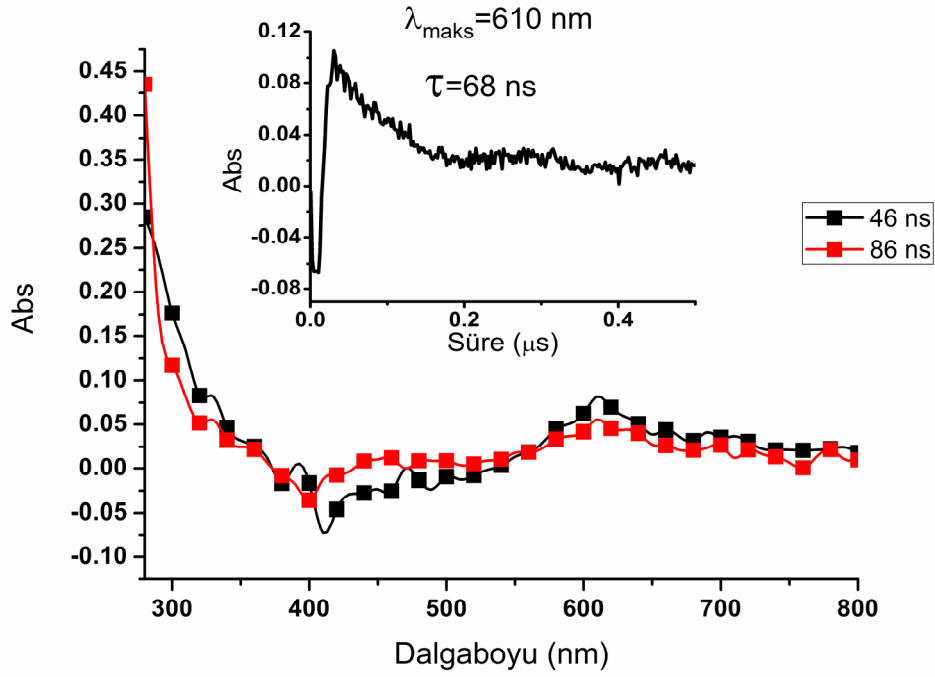
Jeff-(3,6,12)-TX makrobaşılatıcıların uyarılmış triplet hallerinin sönümlenmesi makrofotobaşılatıcıların farklı iki konsantrasyonu için gerçekleştirildi. Triplet sönümlenme mekanizmasının molekül içi ve/veya moleküller arası işlemlerden hangisi ile yürüdüğünü açıklamamıza yardımcı olacak bu deney sonucunda elde edilen veriler Şekil 7.40-7.42 ve Çizelge 7.3-7.4 de verilmiştir. Her iki konsantrasyonda elde edilen triplet ömürleri farklı bulunmuştur. Çizelge 7.4' den görüldüğü gibi konsantrasyondaki artış triplet ömürlerinin azalmasına neden olmaktadır. Jeff-(3)-TX için 620 Jeff-(6)-TX için 620 ve Jeff-(12)-TX 610 nm de görülen absorpsiyonlar tiyokzantonun triplet-triplet haline ait olup, tripletlerin ömürleri sırasıyla 50, 51 ve 68 ns olarak saptanmıştır. Makrobaşılatıcı konsantrasyonunun artmasıyla triplet ömürlerindeki azalma bu başlatıcıların başlatma mekanizmasının moleküller arası reaksiyon ile olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. 40 Jeff-(3)-TX' in ($3,3 \times 10^{-5}$ M) azotla doydurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.



Şekil 7. 41 Jeff-(6)-TX' in ($2,2 \times 10^{-5}$ M) azotla doydurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25° C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.



Şekil 7. 42 Jeff-(12)-TX' in (1×10^{-5} M) azotla doydurulmuş asetonitril içindeki çözeltisinin 25°C de, 355 nm de (5 ns) lazer uyarılması ile elde edilen geçiş absorpsiyon spektrumu.

Çizelge 7. 3 Jeff-(3,6,12)-TX'in triplet ömürleri (OD: 0,3)

Başlatıcı (PI)	[PI] $\times 10^5$ (mol / L)	Dalgaboyu (nm)	Triplet ömrü (ns)
Jeff-(3)-TX	2,0	620	90
Jeff-(6)-TX	1,3	630	115
Jeff-(12)-TX	0,6	630	75

Çizelge 7. 4 Jeff-(3,6,12)-TX'in triplet ömürleri (OD: 0,5)

Başlatıcı (PI)	[PI] $\times 10^5$ (mol / L)	Dalgaboyu (nm)	Triplet ömrü (ns)
Jeff-(3)-TX	3,3	620	50
Jeff-(6)-TX	2,2	620	51
Jeff-(12)-TX	1,0	610	68

7.2.8 Jeff-(3,6,12)-TX ile Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

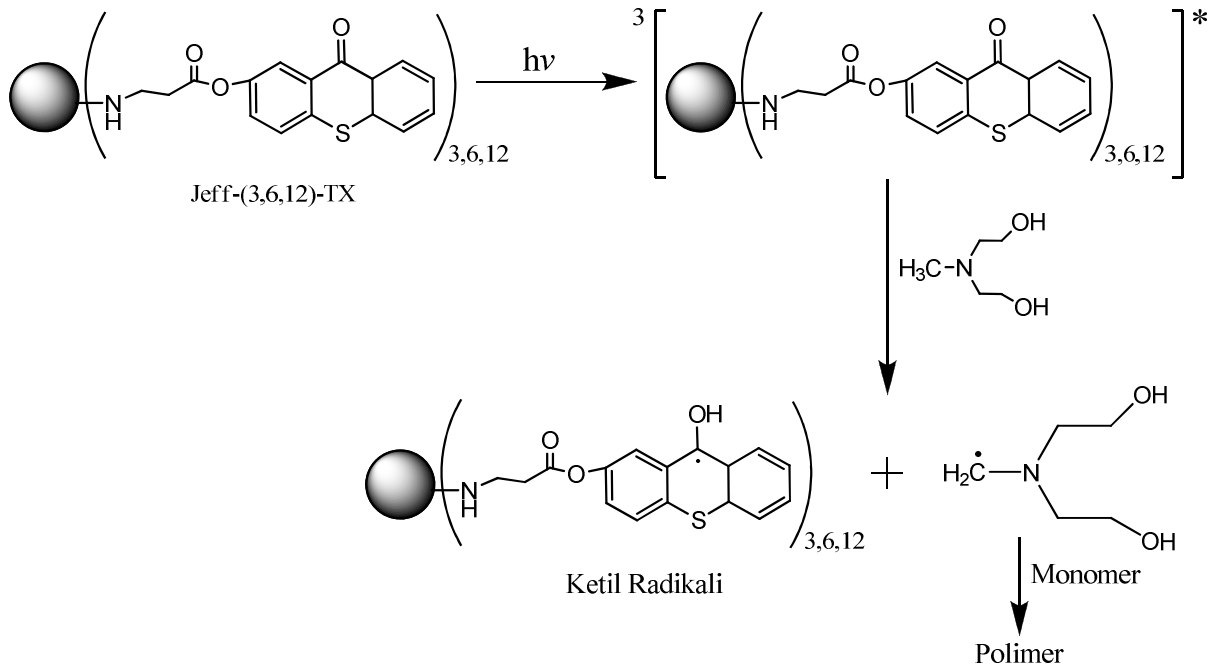
Metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu Jeff-(3,6,12)-TX makrobaşılatıcıların farklı konsantrasyonlarında MDEA beraberinde hava atmosferinde gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 7.5 de verildi.

Çizelge 7.5' e bakıldığında, en etkin makrobaşılatıcını Jeff-(12)-TX olduğu görülmektedir. Tüm başlatıcılar aminin ilave edilmediği durumlarda MMA' ın polimerizasyonunda başlatıcı davranışı sergilememektedir. Dendritik makrobaşılatıcıların (Jeff-(3,6,12)-TX) yapısına bakıldığında, hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirilmesine olanak sağlayacak grupların varlığı, formülasyonlara amin ilave edilmeksizin başlatıcıların MMA' ın polimerizasyonunda başlatıcı görevi görecekleri düşünülmele beraber, hava ortamında yürütülen polimerizasyon reaksiyonlarından polimer elde edilmemiştir.

Çizelge 7. 5 DMF içerisinde Jeff-(3,6,12)-TX ile fotobaşlatılmış ve $[MDEA] = 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ MMA polimerizasyonu

Fotobaşılatıcı (PI)	$[PI] \times 10^5$ (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	$M_n \times 10^{-4}$ (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
J-(3)-TX	10	2.42	1.74	1.54
J-(3)-TX	5	2.8	1.63	1.48
J-(3)-TX	2.5	2.67	1.90	1.39
J-(3)-TX	1	2.59	3.61	1.26
J-(3)-TX	0.5	2.42	3.27	1.60
J-(6)-TX	10	1.89	2,12	1,49
J-(6)-TX	5	1,48	1,95	1,38
J-(6)-TX	2.5	0,93	2,0	1,44
J-(6)-TX	1	1,50	2,95	1,39
J-(6)-TX	0.5	1,23	2,50	1,55
J-(12)-TX	10	3.29	2.84	1.80
J-(12)-TX	5	3.65	3.26	1.70
J-(12)-TX	2.5	3.84	3.52	1.66
J-(12)-TX	1	8.27	2.99	1.68
J-(12)-TX	0.5	5.9	4.37	1.69

Elde edilen sonuçlara göre, Jeff-(3,6,12)-TX dendritik makrobaşılatıcıların tipik bir II. tip fotobaşılatıcı davranışı gösterdiği saptanmıştır. Başlatıcılar, yardımcı başlatıcı olarak kullanılan ve etkin bir tersiyer alkil amin olan N-metildietanolamin' den proton abstraksiyonunun gerçekleştirerek MMA' ın polimerizasyonun α -aminoalkil radikali tarafından başlatılmaktadır (Şekil 7.43). Bulunan verilere ilave olarak elde edilen polimerlerin absorpsiyon spektrumları alındığında, polimerlere takılı fotobaşılatıcıların saptanmaması da polimerizasyonu başlatan radikalin α -aminoalkil radikali olduğunu göstermektedir.



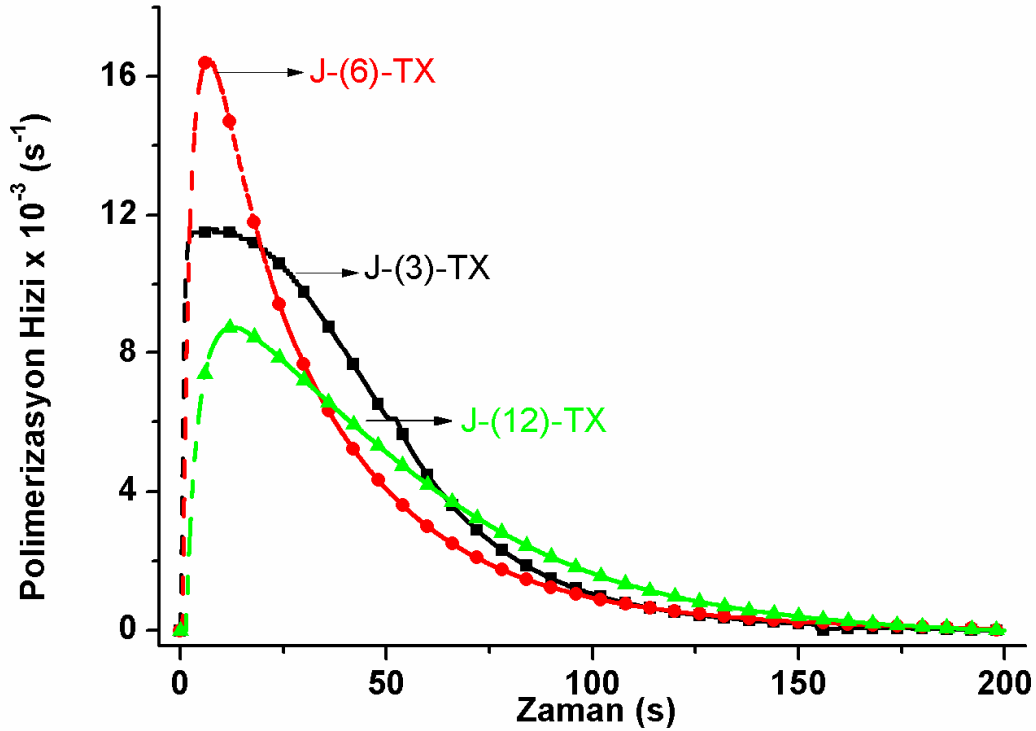
Şekil 7. 43 Jeff-(3,6,12)-TX dendritik makrofotobaşılatıcıların, MDEA varlığında MMA' ın fotopolimerizasyonu başlatma mekanizması.

7.2.9 Jeff-(3,6,12)-TX Fotobaşılatıcılarının Foto-DSC çalışmaları

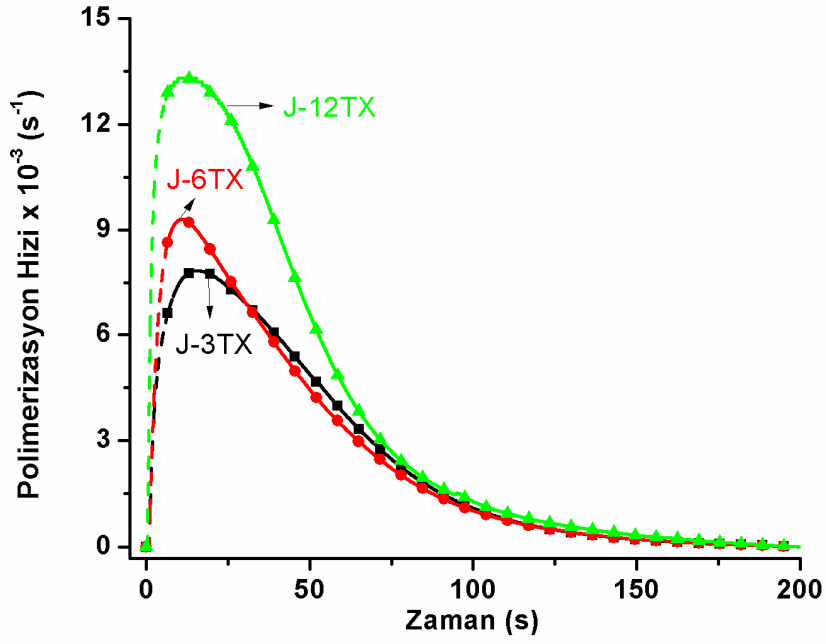
UV ile sertleşen kaplamalarda kullanılan fotobaşılatıcıların performansı farklı tekniklerin kullanılması ile değerlendirilir. Hızlı fotopolimerizasyon reaksiyonlarının kinetiği Foto-DSC ve Zamana Bağlı FT-IR spektroskopisi metodlarıyla analiz edilebilir. Foto-DSC, UV ile sertleştirme reaksiyonlarının kinetiğini inceleme açısından yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobaşılatılmış polimerizasyon reaksiyonları bir monoakrilat olan lauril akrilat' ın, MDEA ile Jeff-(3,6,12)-TX makrobaşılatıcılar varlığında ve farklı ışık yoğunluklarında (30, 40 ve 60

mW.cm^{-2}) gerçekleştirildi ve polimerizasyon esnasında oluşan ısı kayıt edildi. Sonuçlar Şekil 7.41-7.49 verildi.

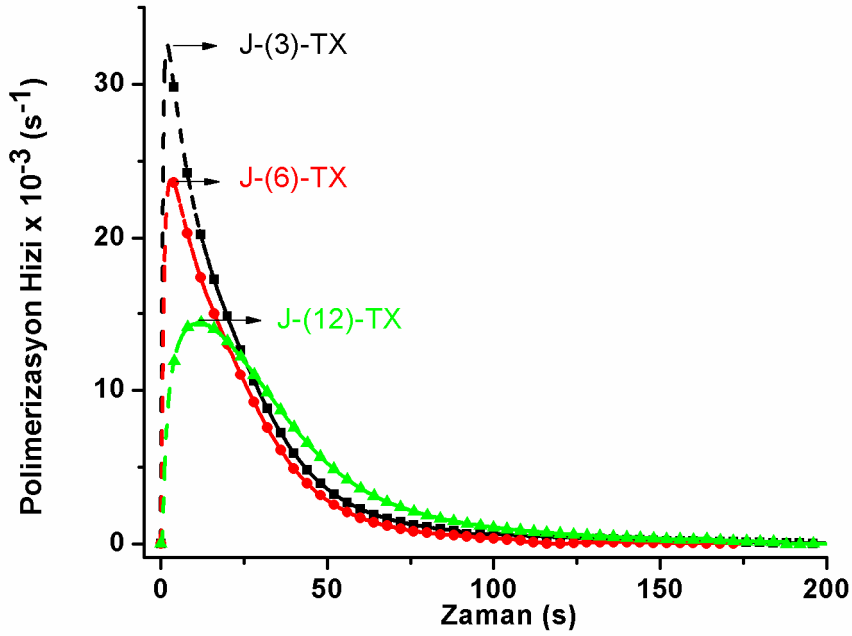
Şekil 7.44-7.49 deki grafiklere bakıldığında, ışık yoğunluğunun artması ile (30, 40 ve 60 mW.cm^{-2}) polimerizasyon ısı akışları ve polimerizasyon hızlarının, Jeff-(12)-TX haricindeki dendritik makrobaşılatıcılardaki TX miktarının azalmasıyla doğru orantılı olarak arttığı bulundu. Jeff-(12)-TX, 40 mW.cm^{-2} ışık yoğunluğunda iyi sonuçlar verirken ışık yoğunluğunun artırılması, Jeff-(6)-TX ve Jeff-(12)-TX' in kullanıldığı formülasyonların ısı akışı ve polimerizasyon hızını azalttığı bulundu. Bunun nedeni ise, ışık yoğunluğunun artırılması ile monomerin polimere dönüşüm zamanının azalmasından kaynaklanmaktadır. Başlama için sağlanan enerji fazlalığı çözeltide veya yüzeyde daha fazla radikal üretimine neden olur ki fazla radikal üretimi de filtre etkisi yaratarak ışığın örneğe istenilen şekilde penetrasyonunu engellemekte ve monomerin polimere dönüşüm yüzdelelerini azaltmaktadır (bkz. Şekil 7.47-7.49).



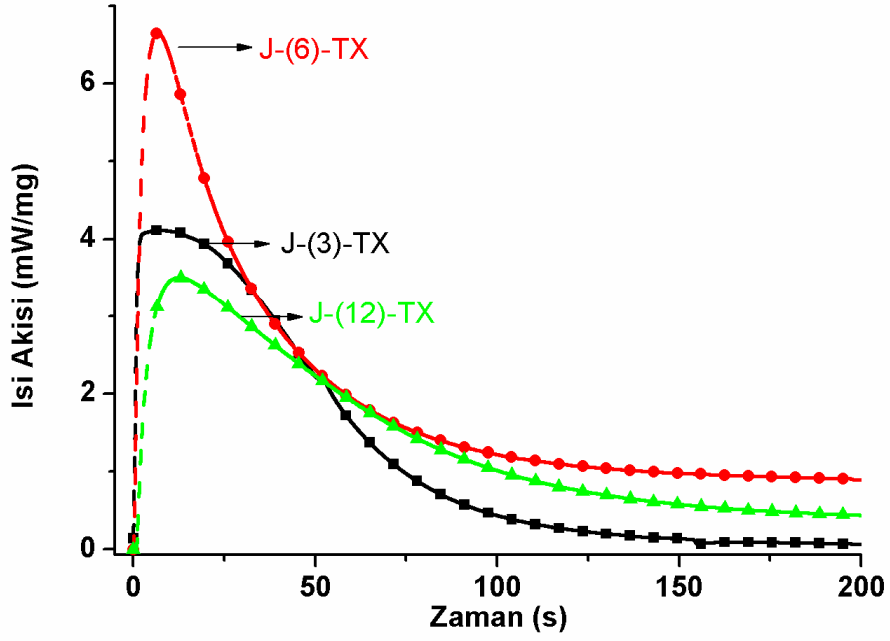
Şekil 7. 44 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşılatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon hızları (I: 30 mW/cm^2).



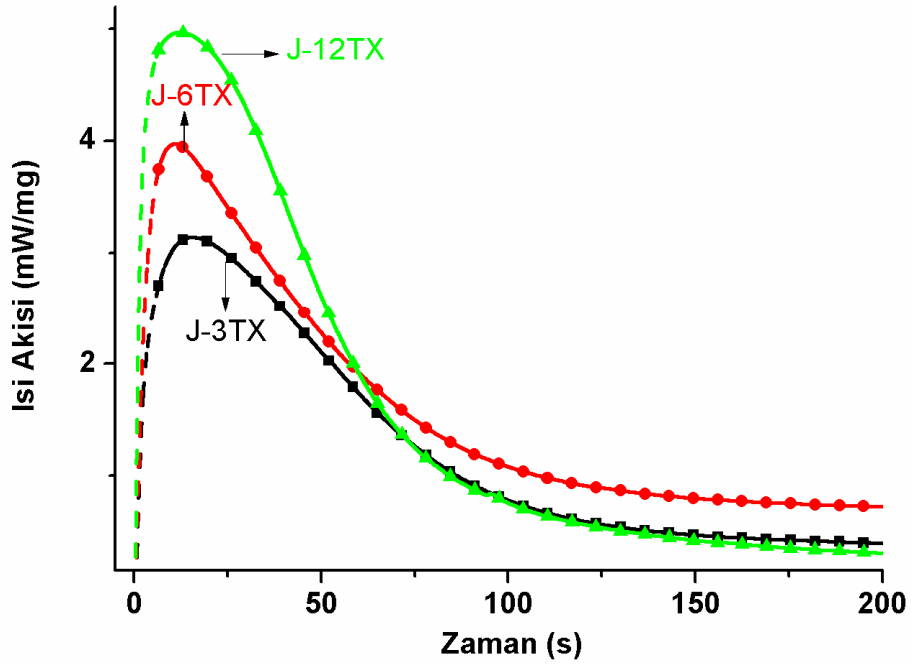
Şekil 7. 45 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon hızları (I: 40 mW/cm²).



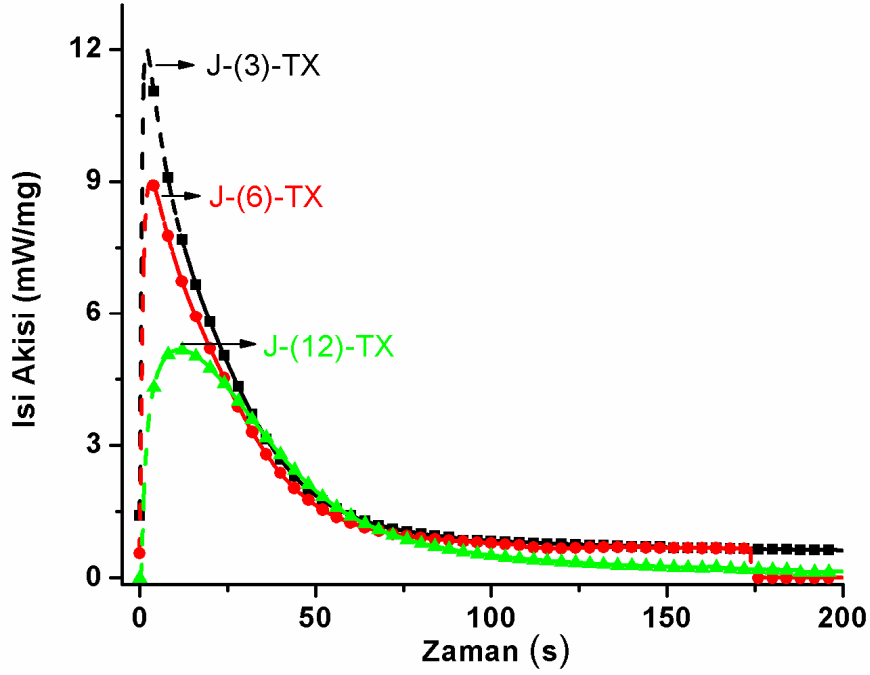
Şekil 7. 46 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon hızları (I: 60 mW/cm²).



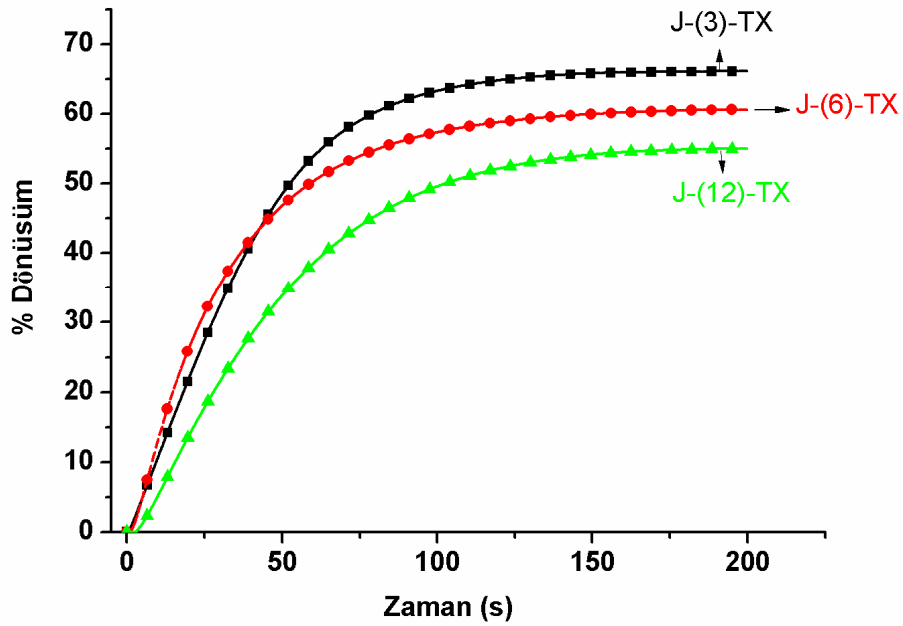
Şekil 7. 47 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon ısı akışı (I: 30 mW/cm²).



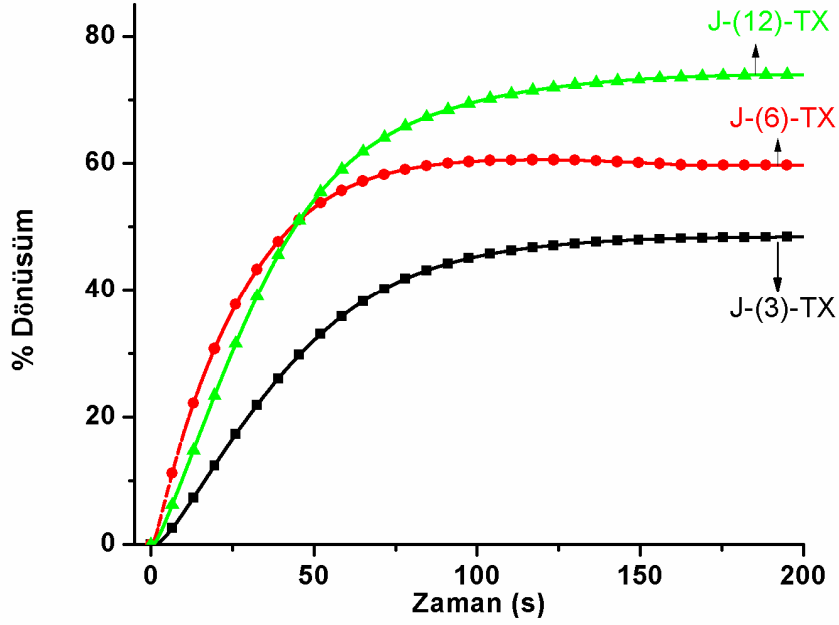
Şekil 7. 48 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon ısı akışı (I: 40 mW/cm²).



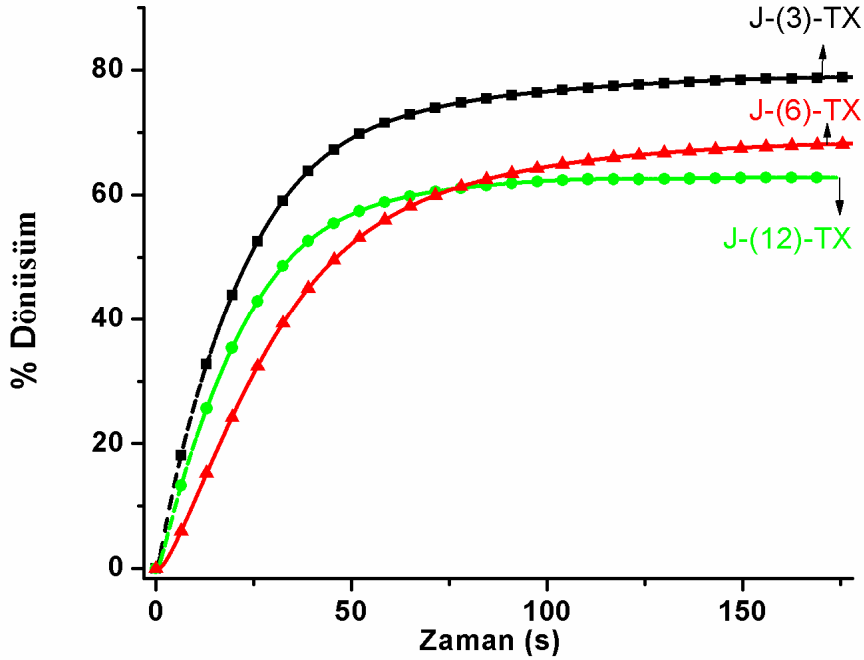
Şekil 7. 49 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon ısı akışı (I: 60 mW/cm²).



Şekil 7. 50 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (I: 30 mW/cm²).



Şekil 7. 51 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (I: 40 mW/cm²).

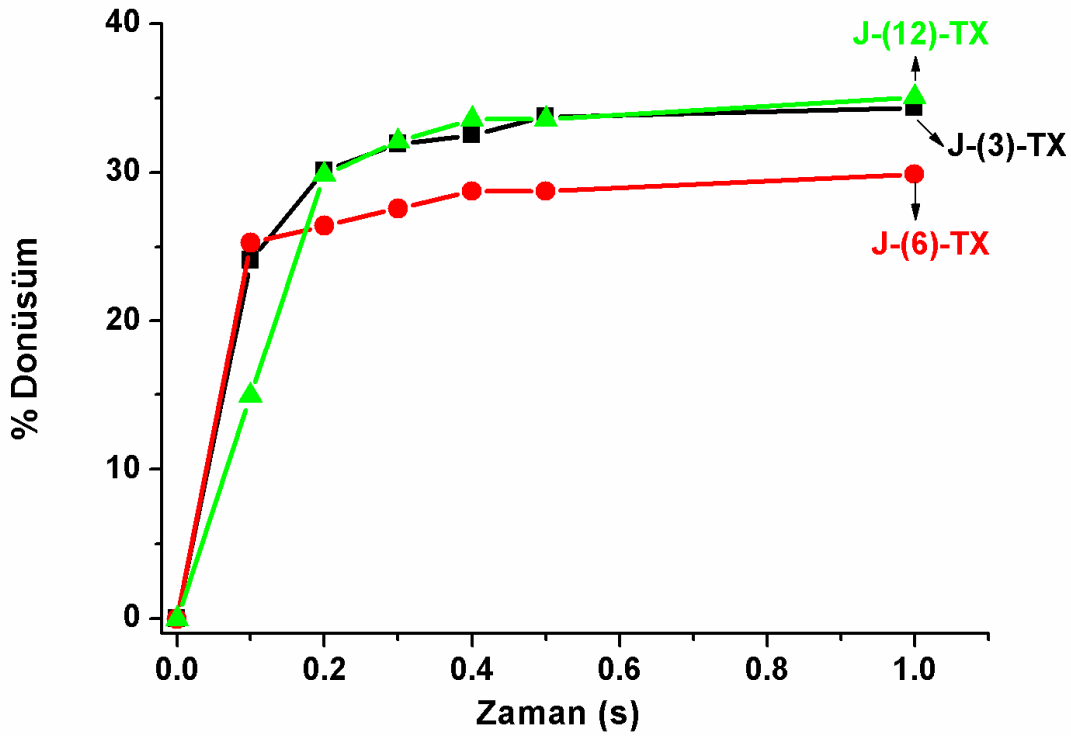


Şekil 7. 52 Lauril akrilat' ın Jeff-(3,6,12)-TX (% 0,5 , ağırlıkça) makrofotobaşlatıcılar beraberinde MDEA (%5, ağırlıkça) varlığında elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri (I: 60 mW/cm²).

7.2.10 Jeff-(3,6,12)-TX Dendritik Makrobaşılatıcılarının Fotobaşılatma Etkinliğinin Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi

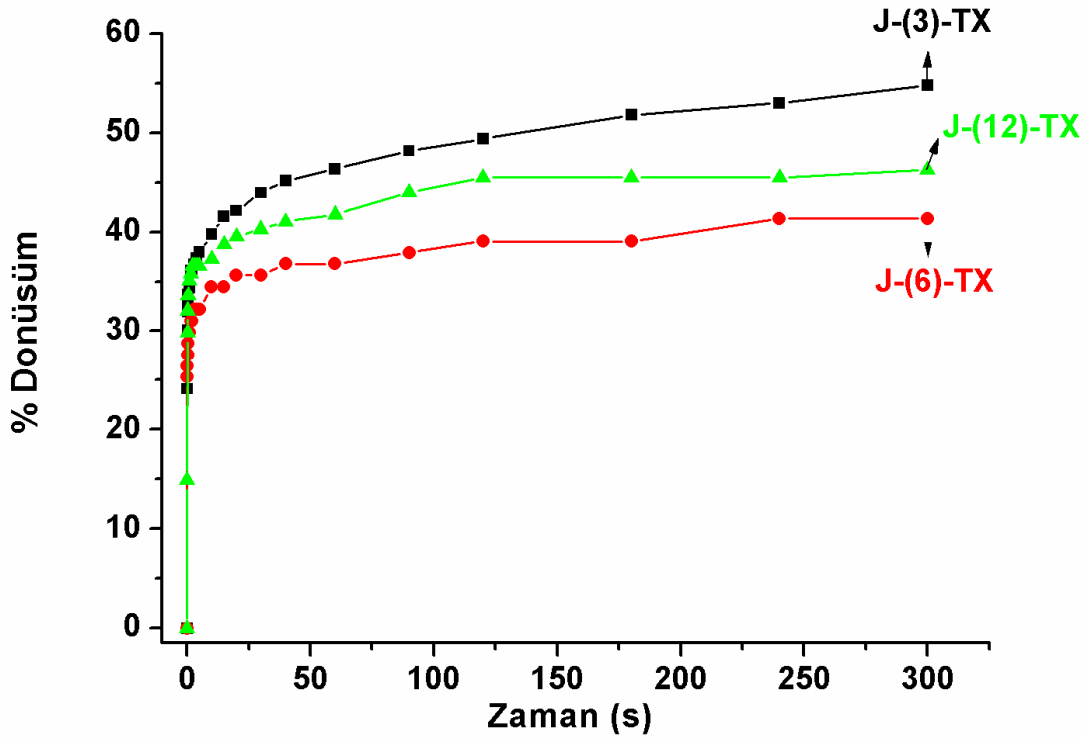
Foto-DSC tekniğinin dışında fotopolimerizasyon kinetiğini incelemek için kullanılan diğer bir teknik de Zamana Bağlı FTIR spektroskopisidir. Milisaniye süresinde gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarının kinetiğini incelemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir metoddur.

Formülasyonlar fotobaşılatıcı, monomer ve aminden oluşmaktadır. KBr tabletleri üzerine damlatılan formülasyonun, UV ışığı ile aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra IR spektrumu çekilir. Akrilatın reaktif çifte bağının (810 cm^{-1}) değişimi izlenir. Monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri eşitlik 6.2 yardımıyla hesaplanır.



Şekil 7. 53 J-(3,6,12)-TX' in (% 0,5, ağırlıkça), trimetilolpropantriakrilat (% 94,5 , ağırlıkça) ve MDEA (% 5, ağırlıkça) varlığında fotobaşılatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi (1 s).

Şekil 7.53’ de çok fonksiyonlu bir akrilat olan Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA)’ ın fotobaşlatılmış polimerizasyonundan elde edilen dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. Jeff-(3,6,12)-TX makrobaşılatıcıları ve MDEA varlığında 1 saniyelik aydınlatma sonucunda TMPTA’ ın dönüşüm yüzdeleri sırasıyla Jeff-(12)-TX, % 37, Jeff-(3)-TX, % 32, Jeff-(6)-TX, % 28 olarak bulundu. Aydınlatma süresi 1 s’ den 300 s’ yeye çıkarıldığında, dönüşüm yüzdeleri sırasıyla Jeff-(3)-TX, % 55, Jeff-(12)-TX, % 42, Jeff-(6)-TX, % 38 bulundu (bkz. Şekil 7.54). Benzer şekilde artan TX kromofor gruplarının polimerizasyon hızını filtre etkisi nedeniyle olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

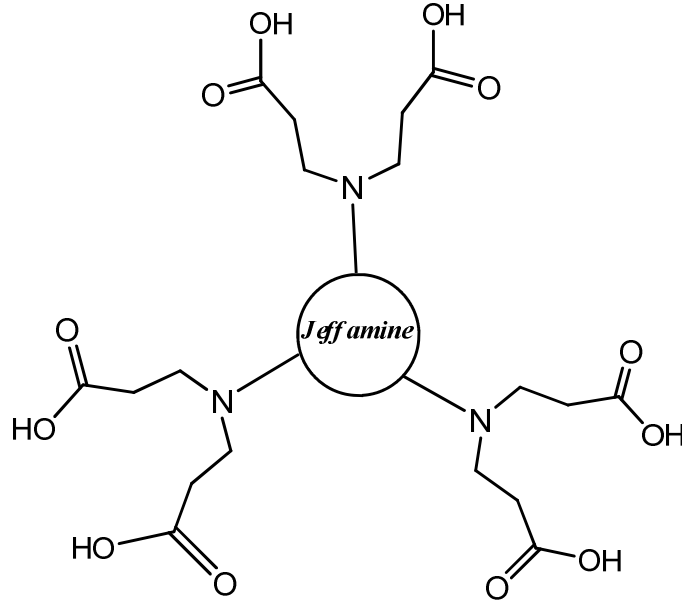


Şekil 7. 54 J-(3,6,12)-TX’ in (% 0,5 , ağırlıkça), trimetilolpropantriakrilat (% 94,5 ağırlıkça) ve MDEA (% 5, ağırlıkça) varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi (300 s).

7.3 Suda Çözünen Dendritik Yardımcı Başlatıcılar

7.3.1 Sentez

7.3.1.1 Jeff-(CO₂H)_{6(0.5)} Sentezi



Şekil 7. 55 Jeff-(CO₂H)_{6(0.5)} yapısı

Jeff-(CO₂Me)_{6(0.5)} (3,5 g, 0,1 mmol), 20 ml formik asit içerisinde çözüldü. Mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 250 Watt' da 1 saat süresinde tutularak ester bağlarının kırılması sağlandı. Daha sonra çözeltinin üzerine metanol ilave edilerek döner buharlaştırıcı kullanılarak formik asit uçuruldu. Ürün, sarı yağimsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra yüksek basınç altında bekletildi ve 3 g, %99 verimle elde edildi.

IR (KBr) ν : 3300-2650 (asit OH), 1672 (asit C=O), 1110 (asit C-O) cm⁻¹,

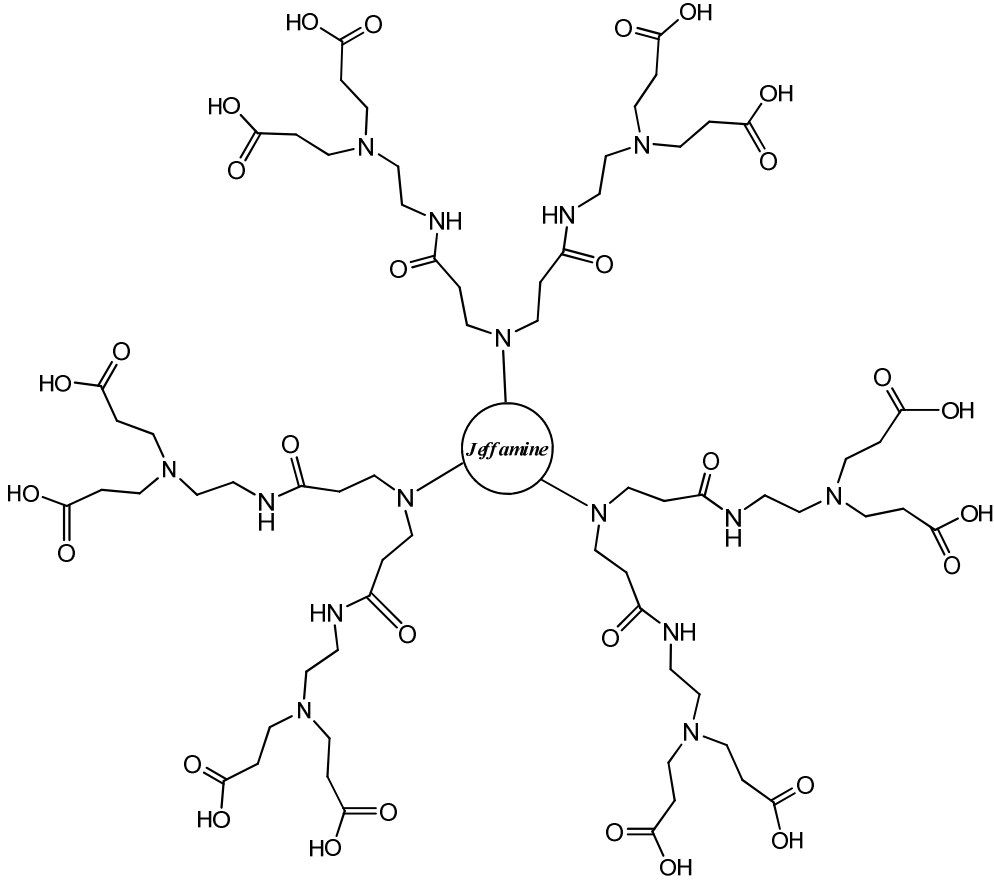
¹H NMR δ : 3,40 (t, CH₂CH₂COOH), 3,55 (t, CH₂CH₂COOH), 8,05 (s, COOH),

¹³C NMR δ : 31,28 (CH₂CH₂COOH), 46,59 (CH₂CH₂COOH), 56,90 (CNR₂), 171 (COOH).

Elementel Analiz [C₁₇₆H₃₄₅N₃O₅₈], hesaplanan: %C = 61,60; %H = 10,13; %N = 1,22.

Bulunan: %C = 58,72; %H = 8,65; %N = 1,17.

7.3.1.2 Jeff-(CO₂H)_{12(1.5)} Sentezi



Şekil 7. 56 Jeff-(CO₂H)_{12(1.5)} yapısı

Jeff-(CO₂Me)_{12(1.5)} (4,7 g, 0,1 mmol), formik asit (30 ml) içerisinde çözüldü. Mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 250 Watt' da 2,5 saat süresinde tutularak ester bağlarının kırılması sağlandı. Daha sonra çözeltinin üzerine metanol ilave edilerek döner buharlaştırıcı kullanılarak formik asit uçuruldu. Ürün, sarı yağimsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra yüksek basınç altında bekletildi ve 4,3 g, %98 verimle elde edildi.

IR (KBr) ν : 3300-2550 (asit OH), 1667 (asit C=O), 1105 (asit C-O) cm⁻¹,

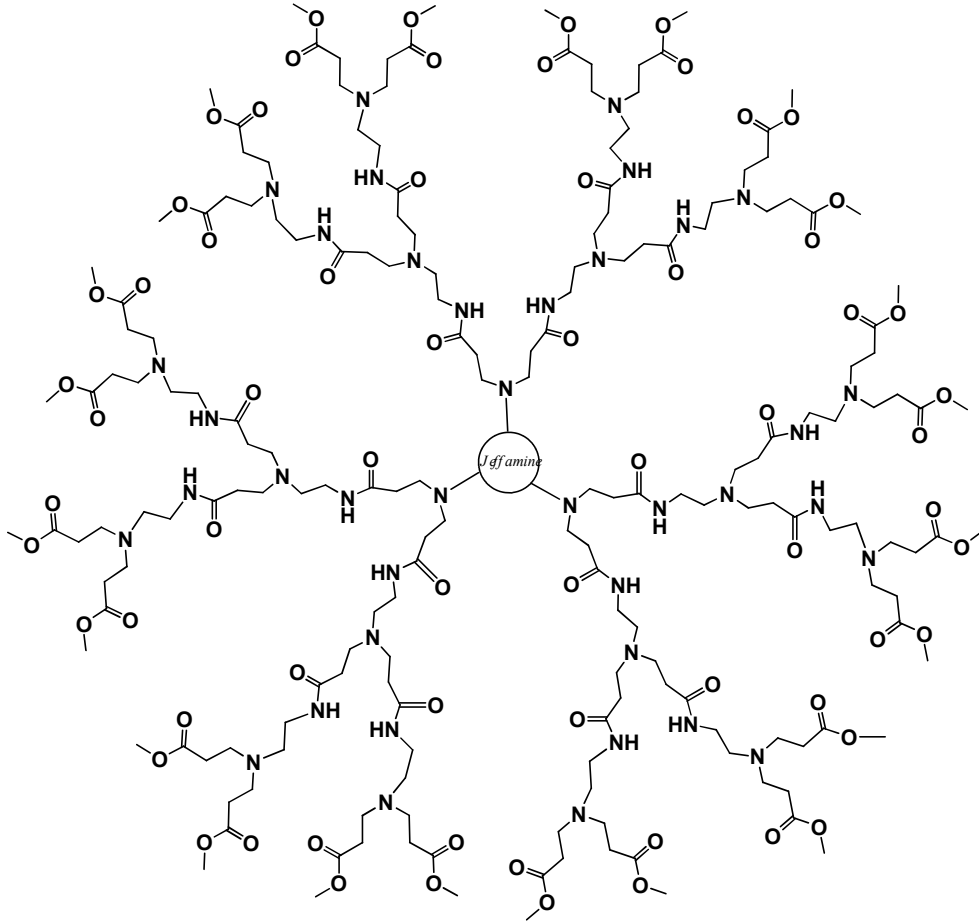
¹H NMR δ : 2,63 (t, CH₂CH₂COOH), 3,11 (t, CH₂CH₂COOH), 9,97 (s, COOH),

¹³C NMR δ : 29,55 (CH₂CH₂COOH), 48,26 (CH₂CH₂COOH), 52,15 (CNR₂), 172 (COOH).

Elementel Analiz [C₂₂₄H₄₂₉N₁₅O₇₆], hesaplanan: %C = 59,14; %H = 9,51; %N = 5,04.

Bulunan: %C = 56,14; %H = 8,88; %N = 4,98.

7.3.1.3 Jeff-(CO₂Me)_{24(2,5)} Sentezi



Şekil 7. 57 Jeff-(CO₂Me)_{24(2,5)} yapısı

%50 ağırlıkca metanol de çözünmüş metil akrilat karışımı (5,1624 g, 0,5 mmol), metanol de çözünmüş olan *Jeff*-(NH₂)_{12(2,0)} (2,77 g, 0,5 mmol) çözeltisine ilave edildi. Reaksiyon, mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 150 Watt ‘ da 7 dakika süresince balon içerisinde geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Ürün krozeden süzülerek katalizör uzaklaştırıldı. Metanol ve fazla miktarda alınan metil akrilat döner buharlaştırıcı kullanılarak uçuruldu. Ürün, sarı yağimsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra kuruması için yüksek basınçta bekletildi ve 7 g, %97 verim elde edildi.

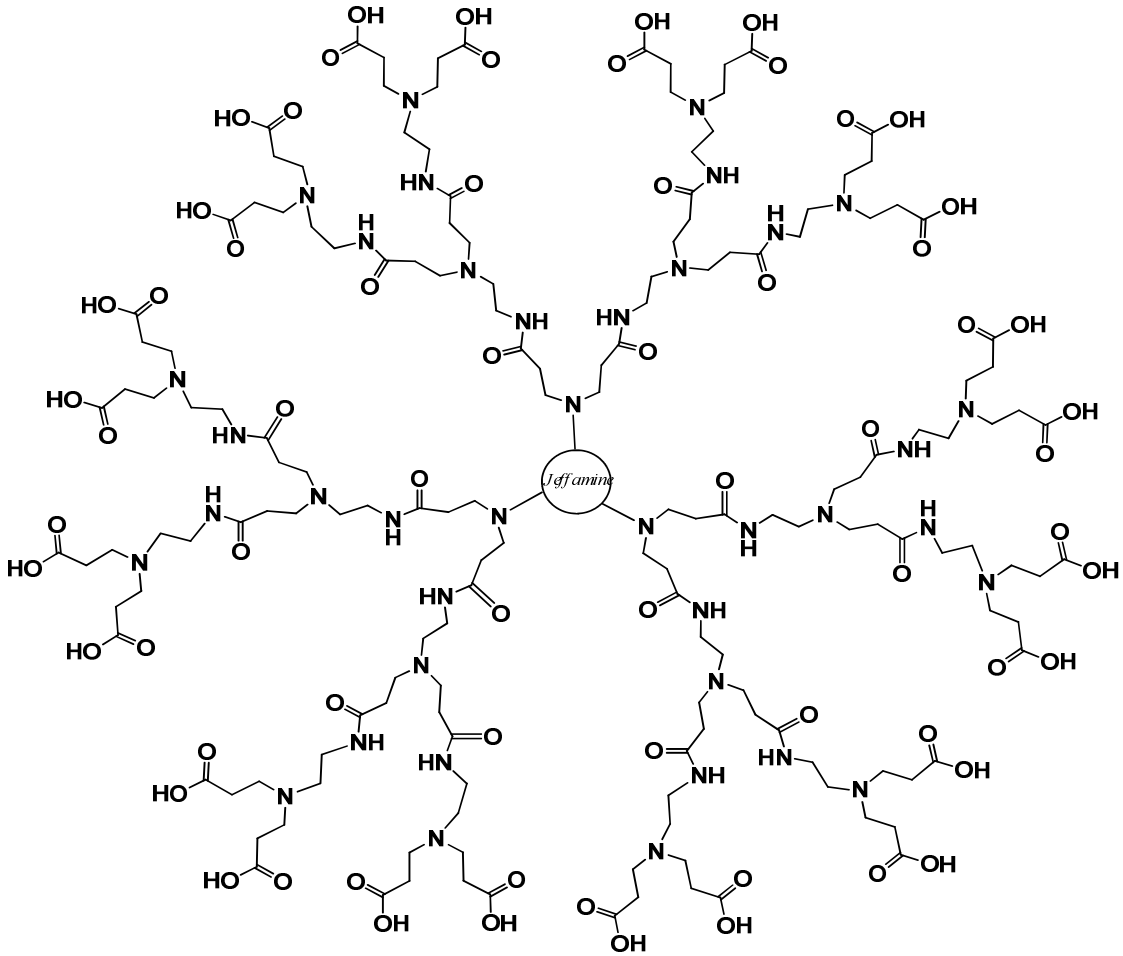
IR (KBr) ν : 3309 (NH), 1737 (ester C=O), 1650 (amid (II) C=O), 1544 (amid (II) C=O), 1110 (ester C-O) cm⁻¹,

¹H NMR δ : 2.42 (t, CH₂CH₂COOCH₃, 48H), 2.74 (t, CH₂CH₂COOCH₃, 48H), 3.65 (s, COO CH₃, 72H),

^{13}C NMR δ : 32.63 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 49.15 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 51.48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$), 75.41 (COOCH_3), 172.86 (COOCH_3).

Elementel Analiz [$\text{C}_{345}\text{H}_{647}\text{N}_{39}\text{O}_{112}$], hesaplanan: %C = 58,08; %H = 9,14; %N = 7,66.
Bulunan: %C = 57,2; %H = 8,25; %N = 7,61.

7.3.1.4 Jeff-(CO_2H) $_{24(2.5)}$ Sentezi



Şekil 7. 58 Jeff-(CO_2H) $_{24(2.5)}$ yapısı

Jeff-(CO_2Me) $_{24(2.5)}$ (7,1 g, 0,1 mmol), formik asit (20 ml) içerisinde çözüldü. 24 saat balon içerisinde karıştırıldı. Daha sonra mikrodalga cihazında ve açık sistem modunda 250 Watt' da 3 saat süresinde tutularak ester bağlarının kırılması sağlandı. Daha sonra çözeltinin üzerine metanol ilave edilerek döner buharlaştırıcı kullanılarak formik asit uçuruldu. Ürün, sarı yağmsı viskoz şeklinde elde edildikten sonra yüksek basınç altında bekletildi ve 6,8 g, %95 verimle elde edildi.

IR (KBr) ν : 3442 (NH ve OH), 1667 (ester C=O), 1650 (amid (II) C=O), 1544 (amid (II) C=O), 1110 (ester C-O) cm^{-1} ,

^1H NMR δ : 2.50 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 48H), 2.85 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 48H), 8.31 (s, COOH, 24H),

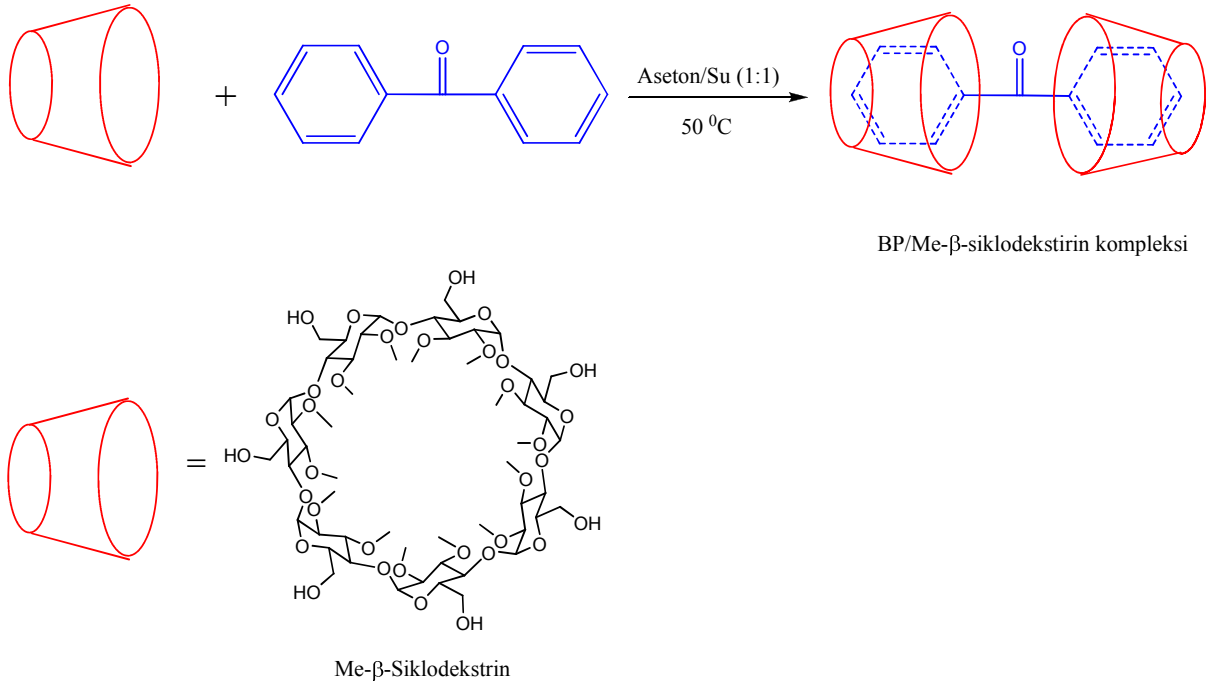
^{13}C NMR δ : 30.22 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 48,58 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 52.14 (CNR_2), 172.67 (COOH).

Elementel Analiz [$\text{C}_{322}\text{H}_{601}\text{N}_{39}\text{O}_{112}$], hesaplanan: %C = 56,78; %H = 8,89; %N = 8,02.

Bulunan: %C = 55,20; %H = 8,41; %N = 7,93.

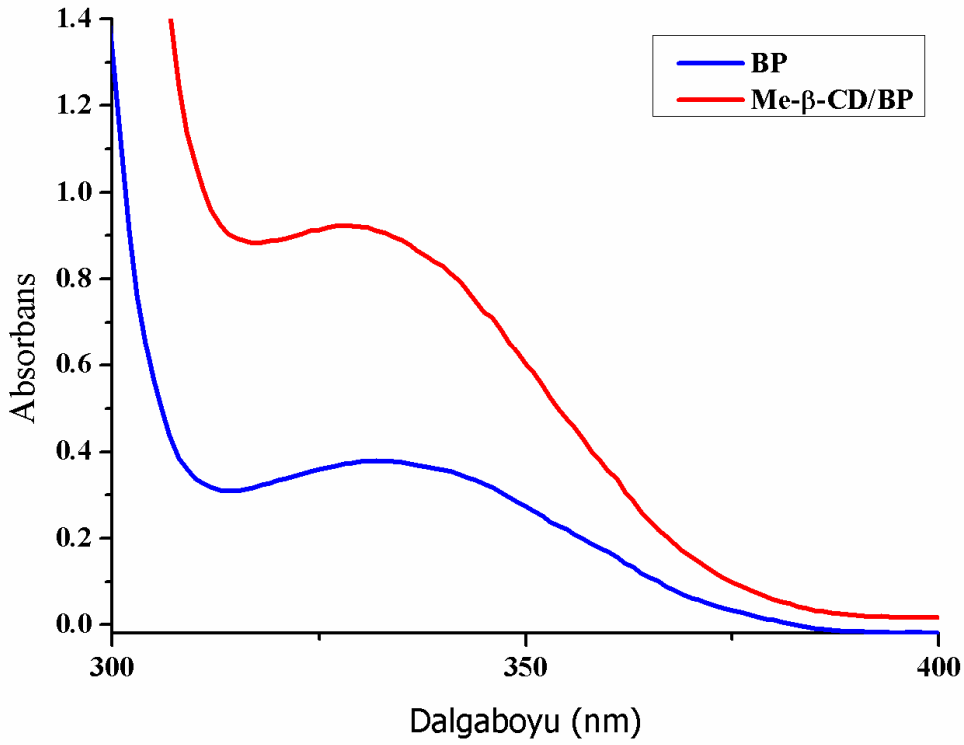
7.3.1.5 Benzofenon / Metil- β -Siklodekstrin Kompleksinin Sentezi

Benzofenon, (0,20 g, 1,1 mmol) 20 ml aseton içerisinde çözüldü. Diğer bir balonda Me- β -CD (2,82 g, 2,2 mmol) 20 ml su içerisinde çözülerek, benzofenon çözeltisi yavaş yavaş şekilde Me- β -CD çözeltisine manyetik karıştırıcı ile karıştırarak ilave edildi. Çözelti berrak görünümü alıncaya kadar geri soğutucu altında 50 $^{\circ}\text{C}$ de ısıtıldı. Berrak olan çözelti döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve katı BP/Me- β -CD kompleksi elde edildi. Yüksek basınç altında bekletilerek kurutuldu.

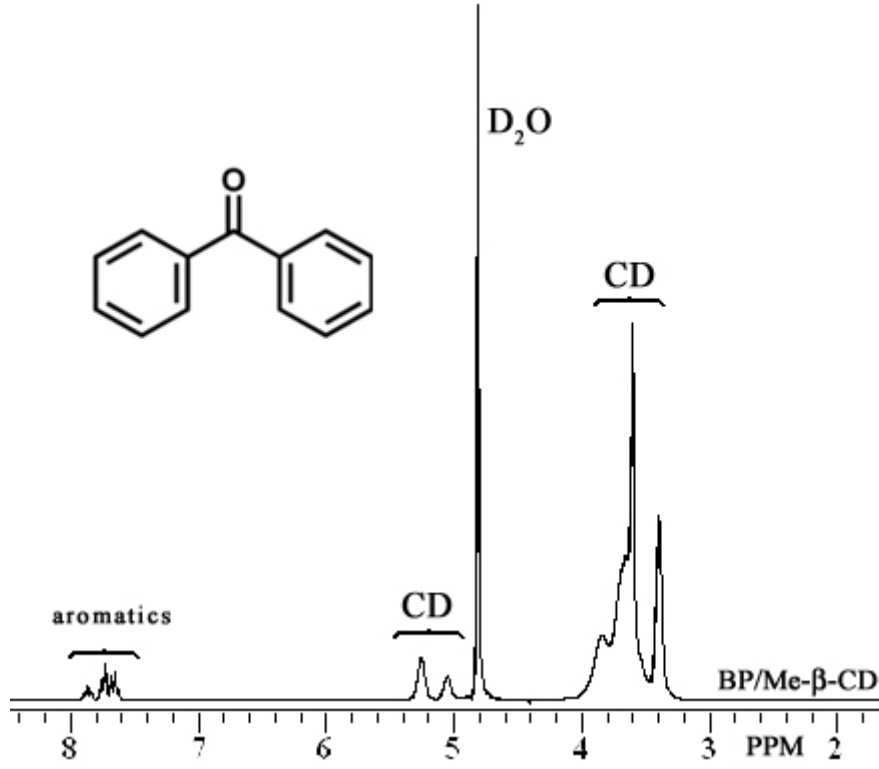


Şekil 7. 59 BP/Me- β -siklodekstrin sentezi

BP/Me- β -CD kompleksinin infrared spektrumunda, benzofenon'a ait olan karakteristik karbonil pikinin (1630 cm^{-1}) daha yüksek frekansa (1649 cm^{-1}) kaydığı görüldü. Benzofenonun su içerisinde çözünmemesinden dolayı suda oluşturulan BP/Me- β -CD kompleksinin UV absorpsiyonu ile benzofenonun metanoldeki UV absorpsiyonu kıyaslandı ve benzofenon' nun Me- β -CD ile kompleks oluşturduğu görüldü (Şekil 7.60). BP/Me- β -CD kompleksi için 329 nm de molar absorptivite katsayısı (ϵ) = $153\text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ bulundu. BP/Me- β -CD kompleksinin karakterizasyonu $^1\text{HNMR}$ spektroskopisi ile de kanıtlandı (Şekil 7.61). Şekil 7.61 görüldüğü üzere, benzofenona ait olan iki fenil halkasının siklodekstrin halkalarıyla kompleks oluşturduğu görüldü. Bunun için, Me- β -CD ve benzofenona ait olan karakteristik piklerin integral değerleri hesaplandı ve kompleksin 1:2 (BP/ Me- β -CD) oranında olduğu belirlendi.



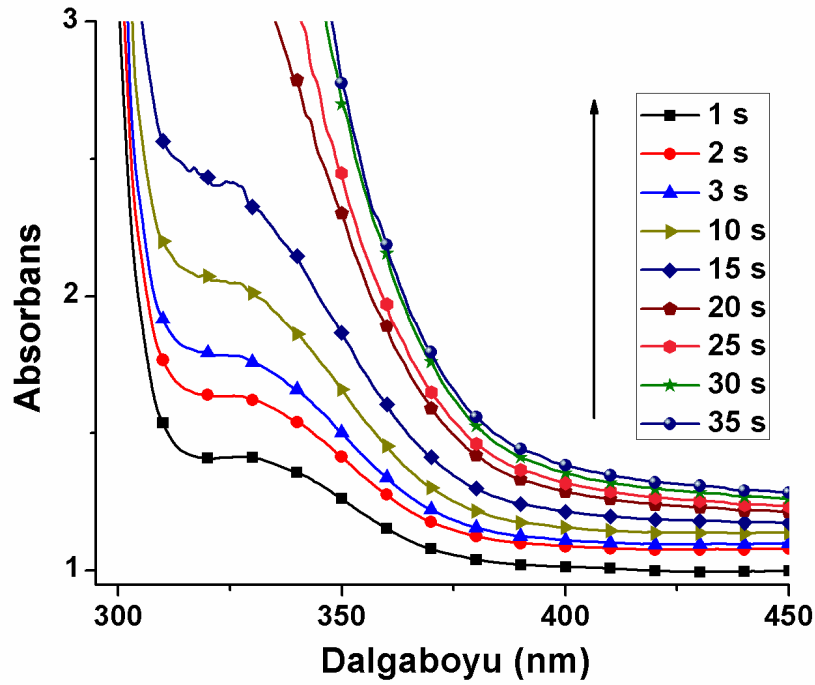
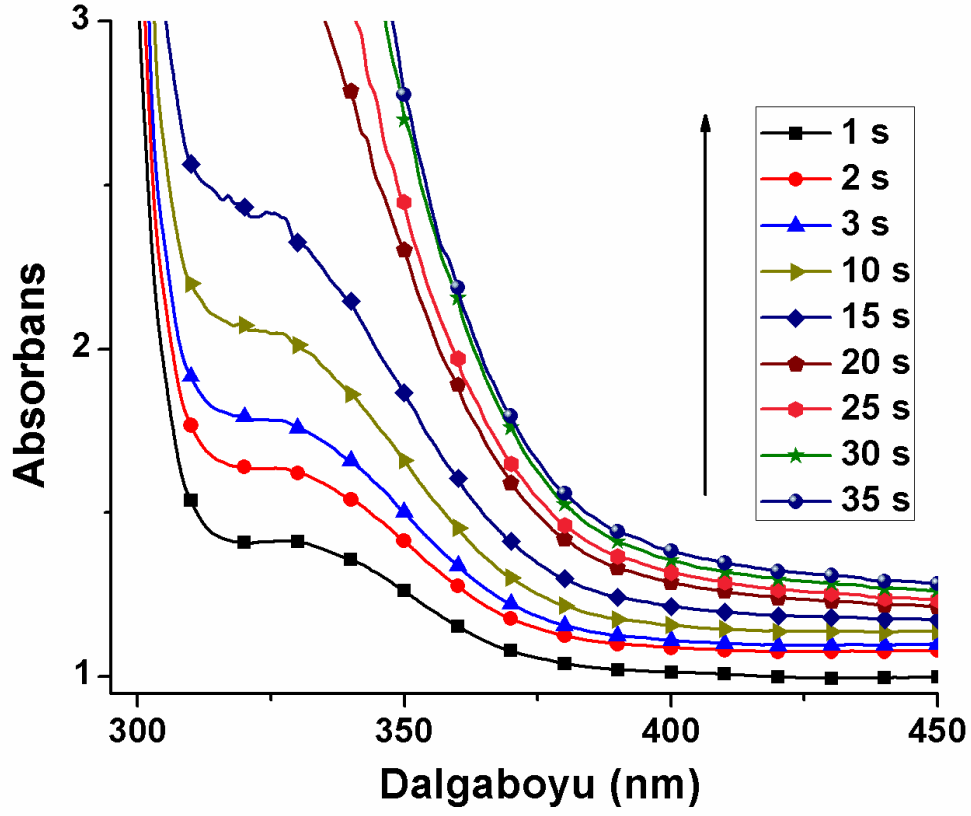
Şekil 7. 60 Aynı konsantrasyonda ($5 \times 10^{-3}\text{ M}$) BP/Me- β -CD' nin su (-) içerisinde ve BP' nin metanol (-) içerisindeki absorpsiyon spektrumları.



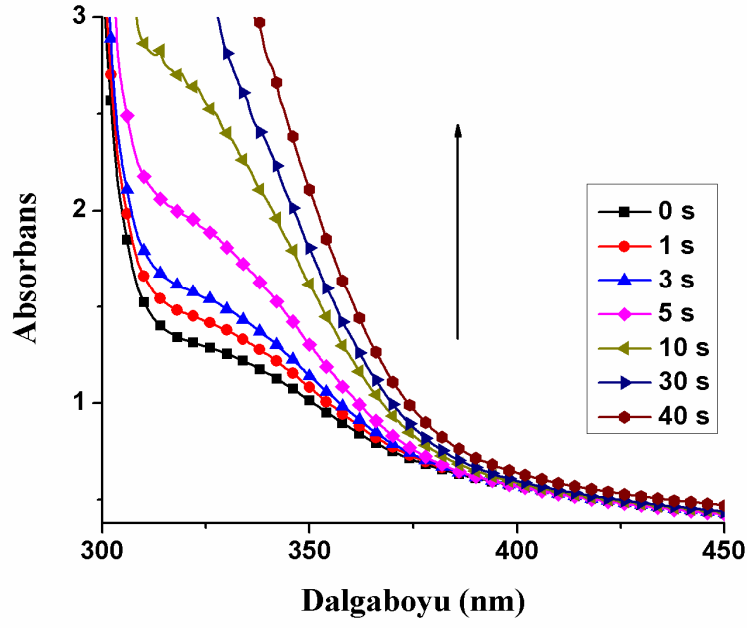
Şekil 7. 61 BP/Me-β-CD' nin D₂O içerisindeki ¹HNMR spektrumu.

7.3.1.6 Benzofenon/Metil-β-Siklodekstrin Kompleks'nin Fotoğrafması

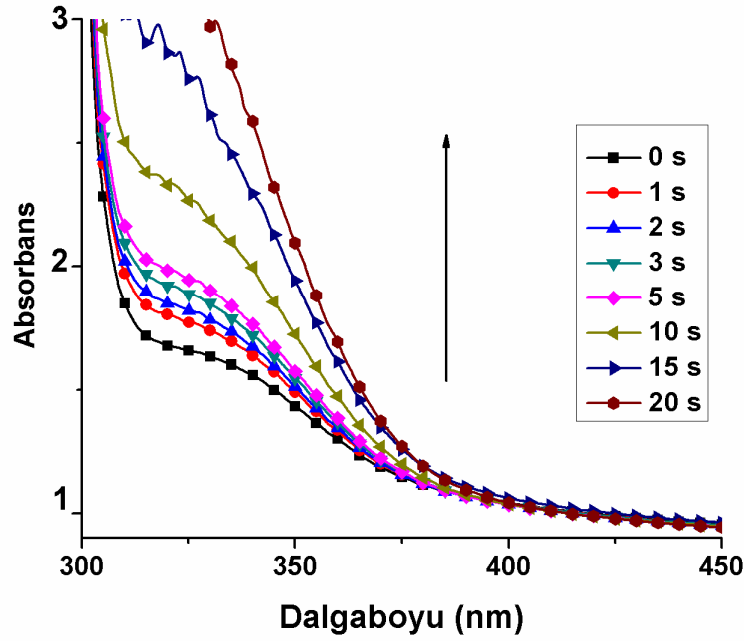
Su içerisinde ve 5×10^{-3} M konsantrasyonunda hazırlanan BP/Me-β-CD çözeltisi, Jeff-(6,12,24)-asid (1×10^{-3} M) varlığında ve yokluğunda Fleksi-Kür cihazı ile belli sürelerde aydınlatıldı ve örneğin fotoğrafması incelendi. BP/Me-β-CD' nin fotoğarma sonuçları Şekil 7.62-7.65' de verilmiştir.



Şekil 7. 63 BP/Me-β-CD' nin (5×10^{-3} M), J-(6)-asit (1×10^{-3} M) varlığında sudaki fotoağarması



Şekil 7. 64 BP/Me- β -CD' nin (5×10^{-3} M), J-(12)-asit (1×10^{-3} M) varlığında sudaki fotoağarması



Şekil 7. 65 BP/Me- β -CD' nin (5×10^{-3} M), J-(24)-asit (1×10^{-3} M) varlığında sudaki fotoağarması

Benzofenon II. Tip bir başlatıcı olup, fotopolimerizasyonda başlatıcı radikalleri oluşturamaz ve bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duyar. Yardımcı başlatıcılar genellikle aminler, tiyoller veya asitlerdir. Bu çalışmada, BP/Me- β -CD kompleksi için dendritik yardımcı başlatıcı olarak Jeff-

(6,12,24)-asit kullanıldı ve dendrimerin nesil sayısının artmasıyla beraber fotoağarma süresinin azaldığı görüldü (bkz. Şekil 7.62-7.65). BP/Me- β -CD kompleksi, yardımcı başlatıcı varlığında UV ışığı ile aydınlatılmasıyla H abstraksiyonu yaparak çok hızlı bir şekilde fotoindirgenir. 330 nm’deki absorpsiyon bandının yükselişi fotoindirgeme ürünlerinin (benzofenon ketil radikali) oluşumuna bağlanabilir (Monti 1988, Berger 1991). Me- β -CD’nun içindeki BP’nun indirgenmesi dendritik yardımcı başlatıcıların varlığında çok daha kısa bir aydınlatma zamanında oluşur. En etkili yardımcı başlatıcı ise J-(24)-asid’dir.

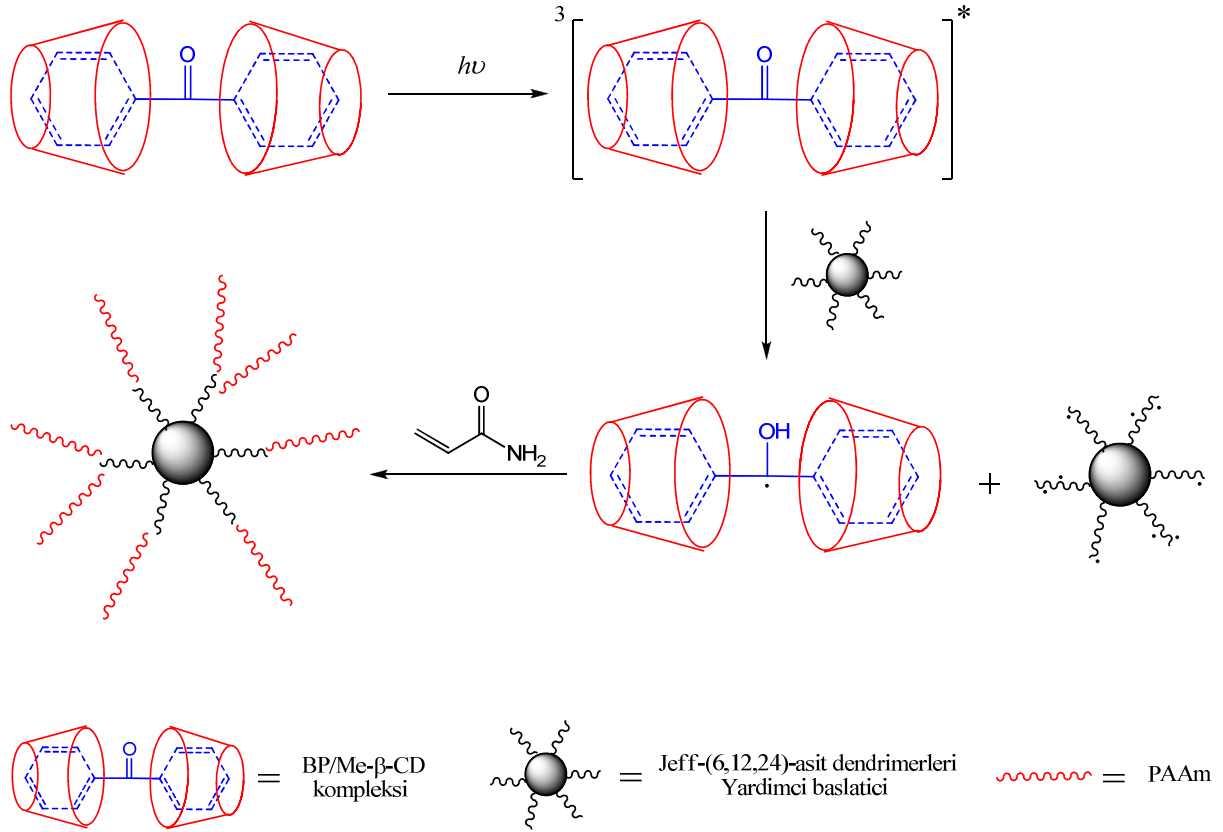
7.3.1.7 Akrilamidin BP/Metil- β -CD Kompleksi ile Jeff-(6,12,24)-asit Varlığında Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Akrilamid’in (AAM, 1M) fotobaşlatılmış polimerizasyonu, başlatıcı olarak BP/Me- β -CD kompleksi (1×10^{-3} M) ve yardımcı başlatıcı olarak Jeff-(6,12,24)-asit’in farklı konsantrasyonlarında su içinde gerçekleştirildi. Sonuçlar Çizelge 7.6 de verildi. Hazırlanmış örnekler Pyrex tüp (iç çapı = 9 mm) içerisinde $\lambda_{\text{maks}} = 350$ nm de ışıma yapan ve 12 adet Phillips markalı mor lamba içeren bir fotoreaktör içinde 60 dakika süre ile hava ortamında aydınlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler metanol içinde çöktürüldü ve krozelere süzülüp vakum etüvünde kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri eşitlik (6.1) göre hesaplandı.

Çizelge 7. 6 AAM’ in (1 M) su içinde BP/Me- β -CD kompleksi (1×10^{-3} M) beraberinde ve Jeff-(6,12,24)-asit yardımcı fotobaşlatıcıyla başlatılmış polimerizasyonu

Çalışma	Yardımcı Başlatıcı	[CoI] x 10^5 (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	$M_n \times 10^{-4}$ (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n
1	J-(6)-asit	100	100	4,14	1,32
2	J-(6)-asit	10	80	4,42	1,39
3	J-(6)-asit	1	40	5,09	1,22
4	J-(12)-asit	100	96	3,71	2,30
5	J-(12)-asit	10	78	2,85	2,52
6	J-(12)-asit	1	48	1,30	3,11
7	J-(24)-asit	100	80	9,20	1,17
8	J-(24)-asit	10	47	8,00	1,14
9	J-(24)-asit	1	38	3,65	1,86

BP/Me- β -CD kompleksinin, suda çözünen Jeff-(6,12,24)-asit yardımcı fotobaşlatıcısıyla AAm polimerizasyonu ile elde edilen sonuçlara (Çizelge 7.6), göre Jeff-(6)-asit ve Jeff-(12)-asit' in etkin yardımcı başlatıcı davranışı sergilediği görülmektedir. Her üç dendritik yardımcı başlatıcısında BP/Me- β -CD kompleksi ile suda akrilamid' in fotopolimerizasyonunu başlattığı bulunmuştur. Fotobaşlatma mekanizması Şekil 7.66 de verilmiştir.

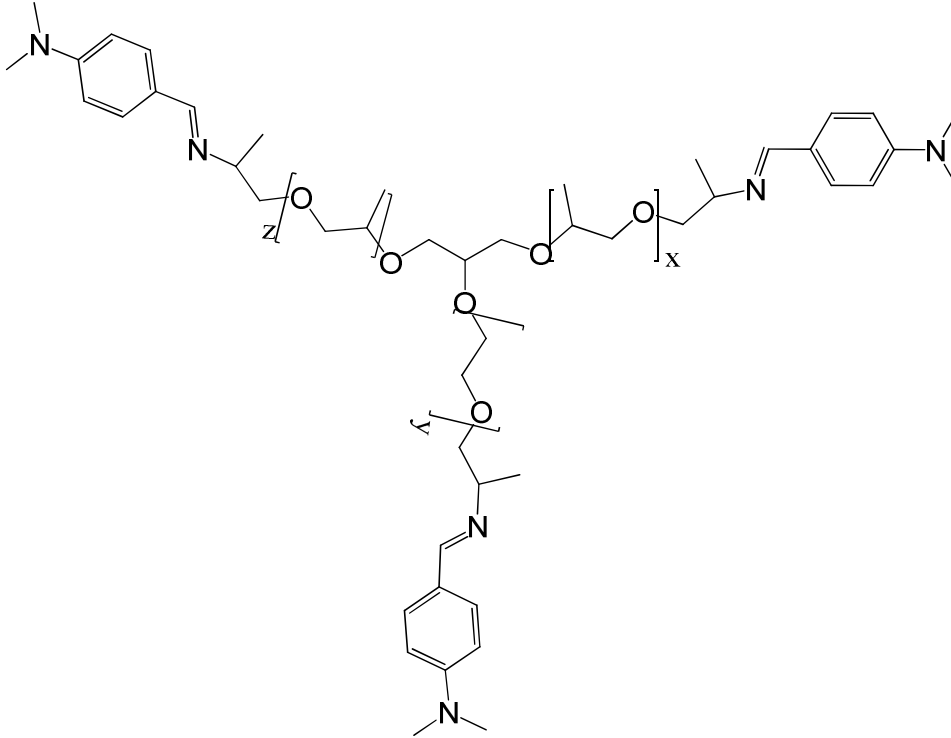


Şekil 7. 66 AAm' in, BP/Me- β -CD kompleksi ve Jeff-(6,12,24)-asit dendrimerleri varlığında suda fotobaşlatılmış polimerizasyon mekanizması

7.4 DMAB İçerikli Dendritik Yardımcı Başlatıcılar

7.4.1 Sentez

7.4.1.1 Jeff-(3)-DMAB Sentezi



Şekil 7. 67 Jeff-(3)-DMAB yapısı

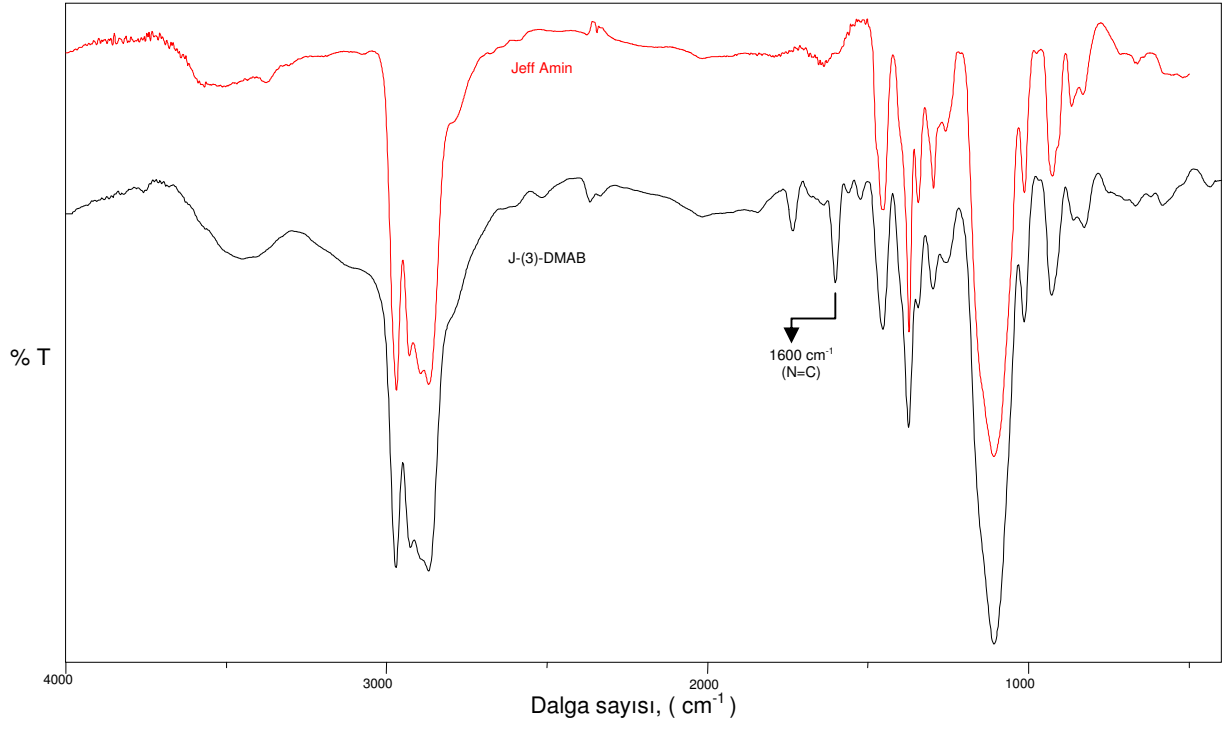
Jeffamine[®] T-3000 (3 g, 1 mmol) ve 4-(N,N-Dimetilamino)-benzaldehit (0,4476g, 3 mmol) mutlak etanol de çözülerek, çözeltiye 1-2 damla HCl damlatıldı. Reaksiyon, mikrodalgada 30 dakika süresinde gerçekleştirildi ve turuncu renğinde viskoz madde elde edildi. Kolon kromatografisinden madde saflaştırıldı (çözücü etil asetat). Etil asetat da safsızlıklar yürütüldü ve kolon metanol ile yıkanarak madde saf olarak elde edildi. Yüksek basınç altında bekletildi ve %90 verimle elde edildi.

IR (KBr) ν : 2975, 2926, 2870, (C-H alifatik), 1600 (N=C), 1375 (CH₃), 1108 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H NMR δ : 3.45 (d, ArN(CH₃)₂, 18H), 7.7 (d, Ar, 16H), 8.15 (d, Ar, 6H), 9.72 (s, N=CH, 3H), 12.12.

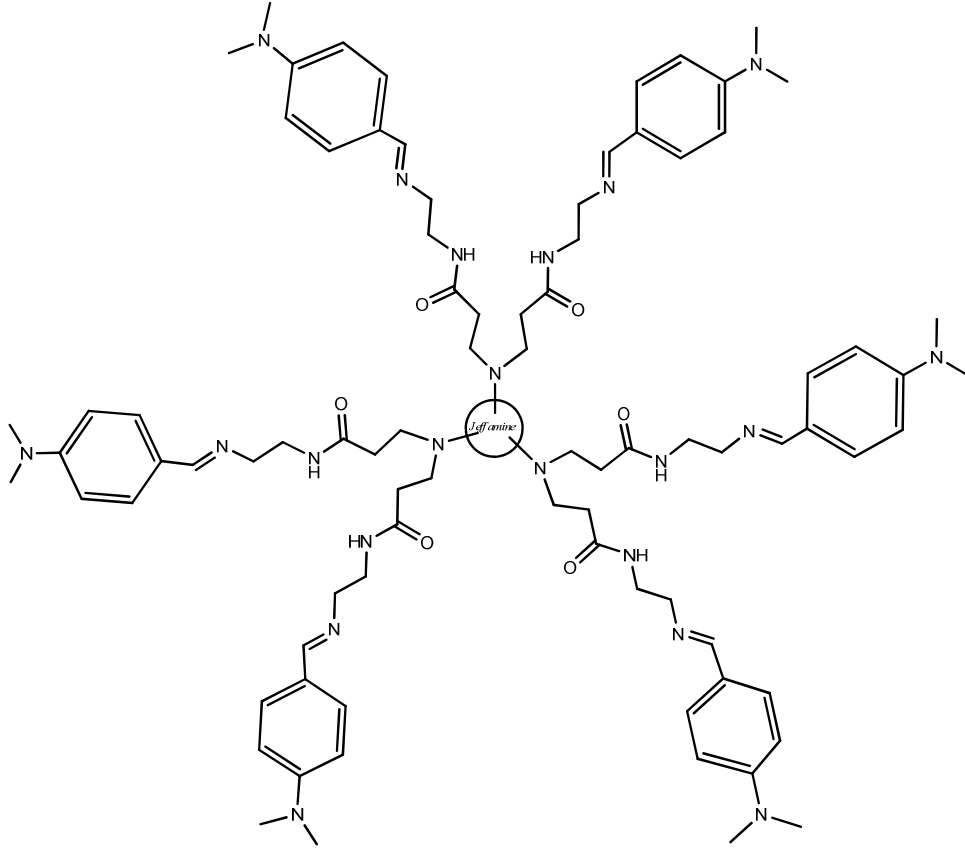
Elementel Analiz [C₁₈₀H₃₃₈N₆O₅₀], hesaplanan: %C = 63,84; %H = 10,06; %N = 2,48.

Bulunan: %C = 63,81; %H = 10,07; %N = 2,55.



Şekil 7. 68 Jeff amin ve Jeff-(3)-DMAB' ın IR spektrumu

7.4.1.2 Jeff-(6)-DMAB Sentezi



Şekil 7. 69 Jeff-(6)-DMAB yapısı

Jeff-(NH₂)_{6(1.0)} (1,52 g, 0,3 mmol) ve 4-(N,N-Dimetilamino)-benzaldehyd (0,2686g, 1,8 mmol) mutlak etanol de çözülerek, çözeltiye 1-2 damla HCl damlatıldı. Reaksiyon, mikrodalgada 45 dakika süresinde gerçekleştirildi ve turuncu renğinde viskoz madde elde edildi. Kolon kromatografisinden madde saflaştırıldı (çözücü etil asetat). Etil asetat da safsızlıklar yürütüldü ve kolon metanol ile yıkanarak madde saf olarak elde edildi. Yüksek basınç altında bekletildi ve %85 verimle elde edildi.

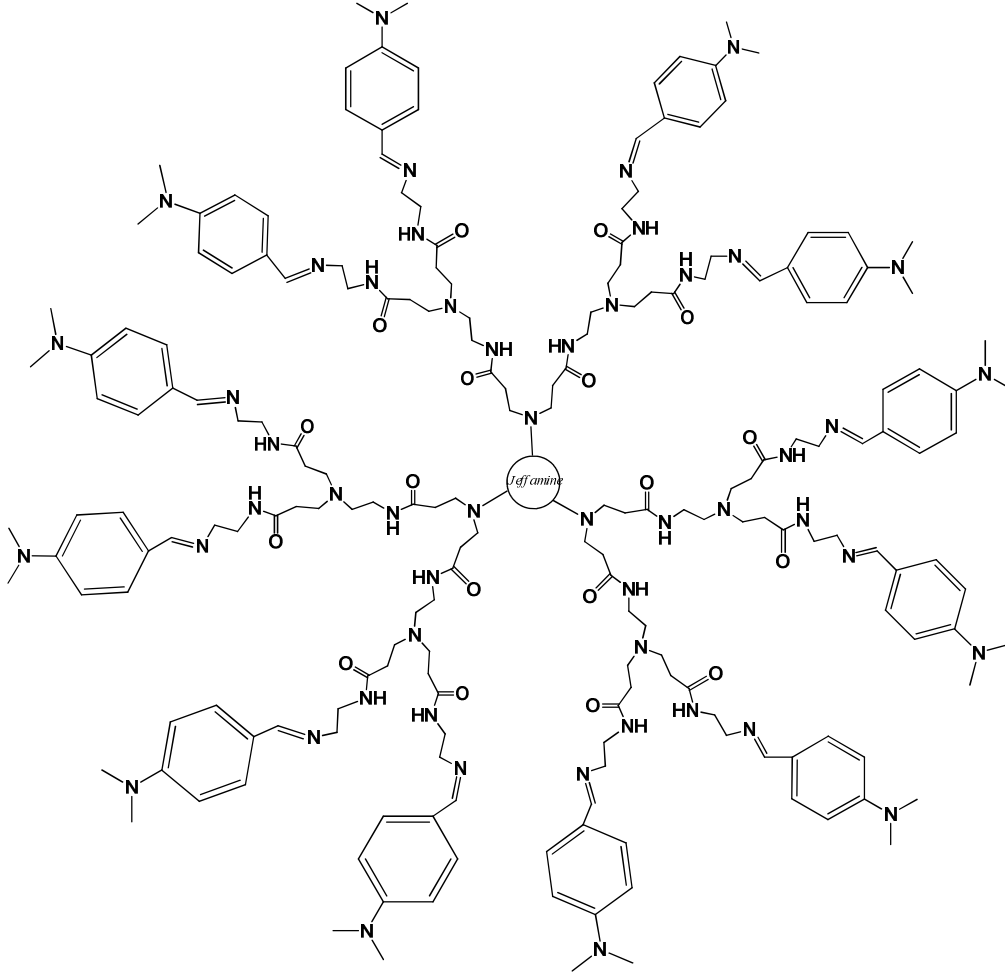
IR (KBr) ν : 3435, (NH) 2972, 2930, 2873, (C-H alifatik), 1653, (CONH), 1601 (N=C), 1375 (CH₃), 1108 (C-O-C) cm⁻¹,

¹H NMR δ : 3.64 (d, ArN(CH₃)₂, 36H), 7.7 (d, Ar, 12H), 8.26 (d, Ar, 12H), 9.71 (s, N=CH, 6H), 12.12 (s, CONH, 6H).

Elementel Analiz [C₂₃₇H₄₂₅N₂₁O₅₆], hesaplanan: %C = 63,75; %H = 9,59; %N = 6,59.

Bulanan: %C = 63,89; %H = 10,11; %N = 6,55.

7.4.1.3 Jeff-(12)-DMAB Sentezi



Şekil 7. 70 Jeff-(12)-DMAB yapısı

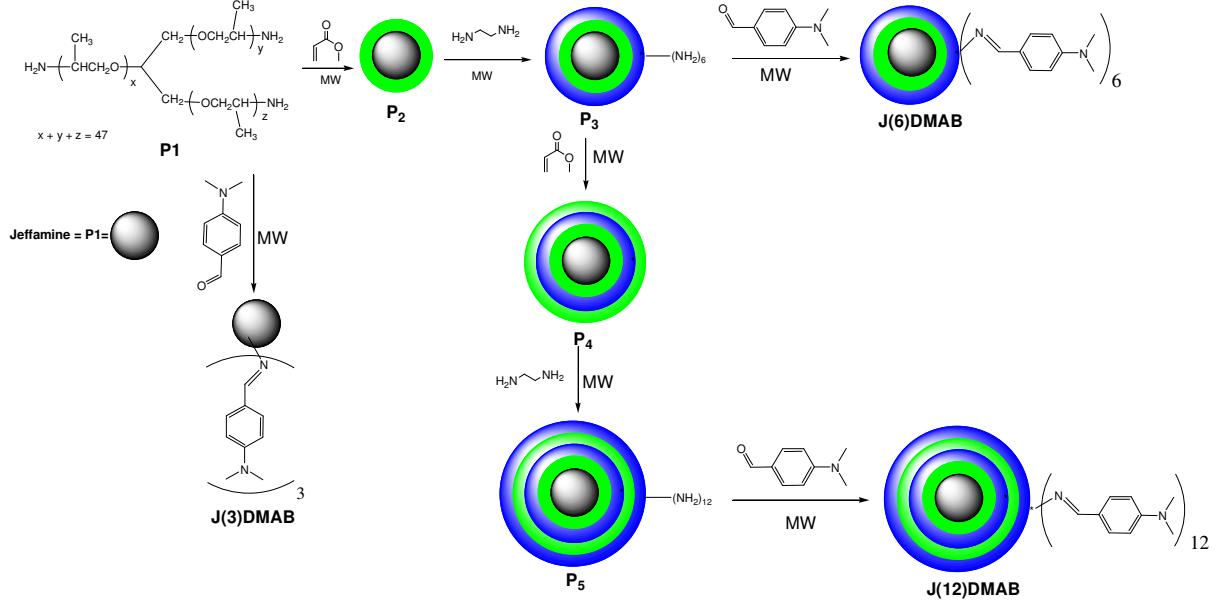
Jeff-(NH₂)_{12(2.0)} (1,52 g, 0,3 mmol) ve 4-(N,N-Dimetilamino)-benzaldehyd (0,5371g, 3,6 mmol) mutlak etanol de çözülerek, çözeltiye 1-2 damla HCl damlatıldı. Reaksiyon, mikrodalgada 75 dakika süresinde gerçekleştirildi ve turuncu renğinde viskoz madde elde edildi. Kolon kromatografisinden madde saflaştırıldı (çözücü etil asetat). Etil asetat da safsızlıklar yürütüldü ve kolon metanol ile yıkanarak madde saf olarak elde edildi. Yüksek basınç altında bekletildi ve %77 verimle elde edildi.

IR (KBr) ν : 3435, (NH) 2972, 2930, 2873, (C-H alifatik), 1653, (CONH), 1601 (N=C), 1375 (CH₃), 1108 (C-O-C) cm⁻¹.

¹H NMR δ : 3.56 (d, ArN(CH₃)₂, 72H), 7.6 (d, Ar, 24H), 8.26 (d, Ar, 24H), 9.1 (s, N=CH, 12H), 12.1 (s, CONH, 12H).

Elementel Analiz $[C_{337}H_{564}N_{44}O_{68}]$, hesaplanan: %C = 64,04; %H = 8,99; %N = 9,75.

Bulunan: %C = 64,0; %H = 9,02; %N = 9,90.



Şekil 7. 71 Jeff-(3,6,12)-DMAB' ın sentezinin şematik gösterimi

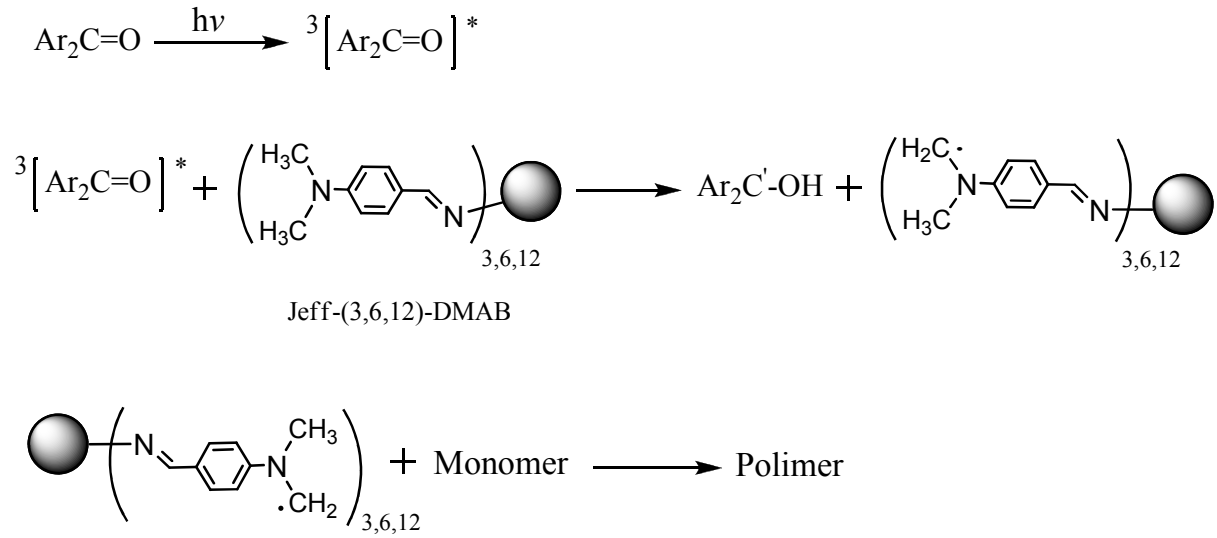
7.4.2 Jeff-(3,6,12)-DMAB varlığında MMA'ın Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

II. tip fotobaşlatıcılardan Tiyokzanton (TX) ve Benzofenon (BP) başlatıcıları beraberinde, MMA' ın fotobaşlatılmış polimerizasyonu Jeff-(3,6,12)-DMAB' in farklı konsantrasyonlarında hava ortamında gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonları orta basınçlı civa lambası (400 W) içeren bir fotoreaktörde 15 dakikada Pyrex tüp (iç çapı = 9 mm) içerisinde aydınlatılarak yapıldı. Polimerizasyon sonucunda oluşan polimerler metanolde çöktürülerek elde edildi ve süzülerek vakumda kurutuldu. Gravimetrik dönüşüm yüzdeleri eşitlik (6.1)' e göre hesaplanarak Çizelge 7.7 de verildi.

Çizelge 7. 7 MMA' ın THF içinde TX ve BP beraberinde DMAB ve Jeff-(3,6,12)-DMAB' ın farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Co-In	[Co-In](mol.L ⁻¹) x10 ⁵	[PI]=1x10 ³ (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	M _n x10 ⁻⁴ (g.mol ⁻¹)	M _w /M _n
DMAB	40	TX	2,8	2,3	1,2
DMAB	20	TX	1,4	2,3	1,2
DMAB	10	TX	1,0	2,3	1,2
DMAB	5	TX	1,0	2,3	1,2
DMAB	2,5	TX	2,2	2,2	1,2
J-(3)-DMAB	40	TX	2,8	2,6	1,3
J-(3)-DMAB	20	TX	3,3	2,7	1,3
J-(3)-DMAB	10	TX	4,2	2,7	1,3
J-(3)-DMAB	5	TX	2,8	2,6	1,3
J-(3)-DMAB	2,5	TX	2,7	2,6	1,2
J-(6)-DMAB	40	TX	0,9	2,1	1,2
J-(6)-DMAB	20	TX	0,9	1,9	1,2
J-(6)-DMAB	10	TX	0,5	1,9	1,2
J-(6)-DMAB	5	TX	0,5	1,9	1,2
J-(6)-DMAB	2,5	TX	0,7	1,9	1,2
J-(12)-DMAB	40	TX	7,9	2,0	1,4
J-(12)-DMAB	20	TX	6,9	1,9	1,4
J-(12)-DMAB	10	TX	5,0	2,4	1,4
J-(12)-DMAB	5	TX	3,5	2,6	1,4
J-(12)-DMAB	2,5	TX	2,4	2,9	1,3
DMAB	40	BP	1,4	2,0	1,2
DMAB	20	BP	1,4	1,9	1,2
DMAB	10	BP	1,5	1,9	1,2
DMAB	5	BP	1,4	1,9	1,2
DMAB	2,5	BP	1,5	2,0	1,2
J-(3)-DMAB	40	BP	3,7	4,3	1,2
J-(3)-DMAB	20	BP	1,9	2,6	1,2
J-(3)-DMAB	10	BP	1,6	2,6	1,2
J-(3)-DMAB	5	BP	2,1	3,5	1,4
J-(3)-DMAB	2,5	BP	1,1	2,9	2,0
J-(6)-DMAB	40	BP	1,7	2,0	1,2
J-(6)-DMAB	20	BP	1,2	2,0	1,2
J-(6)-DMAB	10	BP	0,9	1,9	1,2
J-(6)-DMAB	5	BP	0,8	1,9	1,2
J-(6)-DMAB	2,5	BP	1,0	1,9	1,2
J-(12)-DMAB	40	BP	1,4	2,5	1,3
J-(12)-DMAB	20	BP	4,1	2,5	1,3
J-(12)-DMAB	10	BP	3,6	2,5	1,3
J-(12)-DMAB	5	BP	4,0	2,6	1,3
J-(12)-DMAB	2,5	BP	2,9	2,6	1,3

Elde edilen sonuçlara göre J-(3)-DMAB 1×10^{-4} M konsantrasyonunda TX ile MMA' ın polimere dönüşüm yüzdesi 4,22, aynı konsantrasyonda fotobaşlatıcı olarak BP kullanıldığında dönüşüm yüzdesi 1,60 olarak elde edildi. J-(12)-DMAB' ın yardımcı başlatıcı olarak kullanıldığı formülasyonlarda benzer sonuçlar elde edildi. J-(12)-DMAB (4×10^{-4} M), TX ile MMA' ın polimerizasyonunda dönüşüm yüzdesi 7,91 olurken aynı formülasyonda TX yerine BP kullanıldığında dönüşüm yüzdesi 1,38 olarak elde edildi. J-(3,6,12)-DMAB dendritik yardımcı başlatıcıların, TX beraberinde MMA' ın fotobaşlatılmış polimerizasyonunda, BP' na kıyasla daha yüksek dönüşüm yüzdeleri verdiği bulundu.



Şekil 7. 72 THF içerisinde MMA' ın Jeff-(3,6,12)-DMAB varlığında TX ve BP ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon mekanizması

Polimerizasyon mekanizması Şekil 7.72' de verildi. Buna göre tipik bir II. Tip başlatıcı olan TX veya BP' nun her ikisi içinde başlatıcı radikal J-(3,6,12)-DMAB üzerinde oluşmakta olduğu düşünülmektedir.

8. Sonuç ve Öneri

Fotopolimerizasyon uygulamalarında formülasyonların en önemli oluşturanları fotobaşlatıcılardır ve fotobaşlatıcıların en yeni sınıfı dendritik olan makrofotobaşlatıcılar olup düşük migrasyon özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Bu çalışmada yeni tiyokzanton bazlı II. Tip dendritik makrofotobaşlatıcıların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Dendritik makrofotobaşlatıcıların absorpsiyon karakteristikleri etanol içinde alındı ve her üç başlatıcının $\lambda_{\text{maks.}} = 403 \text{ nm}$ olarak bulunurken molar absorptivite katsayıları, makrobaşlatıcılarda bağlı bulunan TX sayısına bağlı olarak artış gösterdiği bulundu ($\epsilon_{j-(3)\text{-TX}} = 15152 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{j-(6)\text{-TX}} = 22948 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{j-(12)\text{-TX}} = 49157 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Jeff-(3,6,12)TX dendritik fotobaşlatıcıların fotofiziksel özellikleri; floresans yayılım spektrumları floresans kuvantum verimleri fosforesans ölçümleri ve Lazer Flaş Fotoliz cihazı ile triplet ömürleri saptanarak belirlendi. Jeff-(3,6,12)-TX' in floresans kuvantum verimleri sırasıyla 0,063, 0,067 ve 0,061 olarak hesaplandı. Tiyokzanton' un polar çözücülerde ölçülen floresans kuvantum verimi ise 0,12 olarak literatürde verilmiştir. Makrofotobaşlatıcıların düşük floresans kuvantum verimi, triplet hallerinden reaksiyon verme olasılığını güçlendirmektedir. 77°K de gerçekleştirilen fosforesans ölçümlerinden Jeff-(3,6,12)-TX' fosforesans ömürleri sırasıyla 181, 193 ve 196 ms olarak bulundu ve her üç dendritik makrofotobaşlatıcının en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğunu göstermektedir. Her üç dendritik makrofotobaşlatıcının triplet enerjisi benzer olarak $E_T = 235,9 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplandı. Jeff-(3,6,12)-TX' in fotolizi hava ortamında MDEA varlığında ve yokluğunda gerçekleştirildi. Tersiyer bir amin olan MDEA' in ilavesiyle fotoliz süresinin uzadığı bulundu. Bunun nedeninin aminin sönmüleyici davranışından kaynaklandığı düşünüldü. Amin ile sönmüleme deneyleri, deneyleri aminin farklı konsantrasyonlarında floresans yayılım şiddetindeki değişme Stern-Volmer eşitliğine (Eşitlik 6.4) göre grafiğe geçirildi ve tüm lineer regresyon sabitleri ($\text{Jeff-(3)-TX} = 0,96$, $\text{Jeff-(6)-TX} = 0,98$ ve $\text{Jeff-(12)-TX} = 0,99$) bulundu. Bu değerler, yüksek lineer korelasyonu ve Stern-Volmer sönmülenmesinde florofor konsantrasyonu etkisini göstermektedir.

Lazer Flaş Fotoliz çalışmalarında her üç dendritik makrofotobaşlatıcının OD = 0,3 ' iken triplet ömürleri 620-630 nm de Jeff-(3,6,12)-TX' in triplet-triplet absorpsiyonunun bozunması sonucunda 90, 115, 75 ns olarak hesaplandı. Oksijen atmosferinde gerçekleştirilen ölçümlerde bu geçişlerin sönmülenmesinin bir radikal veya triplet yapısından kaynaklandığı sonucuna

varıldı. Jeff-(3,6,12)-TX' in yüksek konsantrasyonunda ($OD = 0,5$) elde edilen triplet ömürleri sırasıyla 50, 51 ve 68 ns olarak bulundu. Başlatma konsantrasyonundaki artış ile triplet ömürleri arasındaki azalma ilişkisi nedeniyle makrobaşlatıcıların başlatma mekanizmasının moleküllerarası olduğu sonucuna varıldı.

Metilmetakrilatın fotopolimerizasyonu dendritik fotobaşlatıcılarla (Jeff-(3,6,12)-TX), MDEA varlığında gerçekleştirildi. MDEA' nin ilave edilmediği formülasyonlarda polimer elde edilmedi. Bu da makrobaşlatıcıların, II. Tip hidrojen abstraksiyonu gerçekleştiren Tiyokzanton yapısında olduğunu göstermektedir. Başlatma mekanizması Şekil 7.40 da gösterildi.

Foto-DSC ve Zamana Bağlı FT-IR spektroskopisi metodlarıyla dendritik fotobaşlatıcıların, fotobaşlatma kinetiği incelendi. Foto-DSC ölçümleri farklı ışık yoğunluklarında (30, 40 ve 60 $mW.cm^{-2}$) gerçekleştirilerek ışık yoğunluğu ve polimerizasyon hızı arasındaki ilişki incelendi. Makrofotobaşlatıcılar için optimum ışık yoğunluğu 40 $mW.cm^{-2}$ olarak belirlendi. Işık yoğunluğunun 40 $mW.cm^{-2}$ ' nin üzerine çıktığı durumlarda formülasyonların ısı akışı ve polimerizasyon hızını azalttığı ve bunun nedeni ise radikal üretiminin artması sonucunda yüzeyde filtre etkisi oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Jeff-(6,12,24)-asit dendrimerleri yardımcı başlatıcı olarak Metil metakrilat (MMA)' ın fotopolimerizasyonunda TX ve BP varlığında kullanıldı ve MDEA ile kıyaslandığında sterik etkilerden dolayı MDEA kadar etkin olmadığı görüldü. Jeff-(6,12,24)-asit' in suda çözünme özelliğinden dolayı, BP/Me- β -CD ev sahibi-misafir kompleksinin Akrilamidin fotopolimerizasyonunda yardımcı fotobaşlatıcı olarak kullanıldı ve etkin hidrojen verici dendritik yardımcı başlatıcılar sırasıyla Jeff-(6)-asit > Jeff-(12)-asit > Jeff-(24)-asit olarak bulundu.

4-(N,N-Dimetilamino)-benzaldehyd (DMAB), amin sonlu dendrimerlere bağlanarak yeni dendritik yardımcı başlatıcılar sentezlendi ve karakterize edildi (Jeff-(3,6,12)-DMAB). MMA' ın TX ve BP varlığındaki fotopolimerizasyonunda Jeff-(3,6,12)-DMAB yardımcı başlatıcıları farklı konsantrasyonlarda THF içinde, hava ortamında gerçekleştirildi. Jeff-(3,6,12)-DMAB yardımcı başlatıcı olarak MDEA ile kıyaslandığında zayıf hidrojen verici davranışına sahip olduğu görüldü.

Sonuç olarak elde edilen yeni dendritik başlatıcıların ve yardımcı başlatıcıların fotofiziksel ve fotokimyasal verilerinin ışığında dendritik başlatıcıların düşük migrasyon eğilimlerinin olduğuda düşünölerek ilaç salınımı uygulamalarında kullanılabilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahn, K.D., Han, D.K., Lee, S.K., et al., (2003), *Macromol Chem Phys*, 204, 1628–35.
- Albrecht, W.N., Stephenson R.L., Scand J., (1988), *Work Environ Health*, 14, 209–19.
- Allcock, H. R., Lampe, F. W., (1990), *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd Ed, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, pp. 420-442.
- Allen, N. S., Catalina, F. Peinado, C., Sastre, R., Mateo, J. L., Green P.N.J., (1987), *Eur. Polym. J.*, 23, 985.
- Allen, N.S., (1989), *Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*, London: Elsevier Applied Science.
- Allen, N.S., Catalina, F., Mateo, J.L., Sastre, R., Green, P.N., Green. W.A., (1998), *J Photochem Photobiol A Chem* 1998; 44 (2):171-177.
- Andrejewska, E., Andrzejewski, M., (1996), *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 36, 665-67.
- Angiolini, L., Caretti D., Rossetti S., Salatelli E., Scoconi M., (2005), *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 43, 5879–88.
- Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J., (2006), *Photochemistry and UV Curing : New Trends*, Ed., Fouassier J.P., India. 17-29.
- Arsu, N., Davidson, R.S., (1994), *J. Photochem & Photobiol A: Chem*, 84, 291-297.
- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R.S., (1995), *J. Photochem & Photobiol A: Chem*, 87, 169-29.
- Aydın, M., Arsu, N., Die, A., (1999), *Macromol.Chem.* 266, 70.
- Aydın, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 718-723.
- Aydın, M., Arsu, N., Yagci, Y., et al., (2005), *Macromolecules*, 38, (10), 4133-4138.
- Baker, G.R., Young, J.K., (1994), A systematic nomenclature for cascade (dendritic) polymers. In: Newkome G.R. (ed.), *Advances in dendritic macromolecules*. JAI Press Inc, 1:169-60 S.Nummelin et al.
- Balta, D.K., Arsu, N., (2009), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200, 377–380
- Balta, D.K., Bagdatli, E., Arsu, N., Ocal, N., Yagci, Y., (2008), *J Photochem Photobiol A*, 196 (1): 33-37.
- Barra, M., Scaiano, J.C., (1995), *J. Photochem Photobiol A*, 62 (1): 60-64.

Baxter, J.E., Davidson, R.S., Hageman, H.J., McLauchlan, K.A., Stevens, D.G., (1987), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 73.

Berger, K.L., Nemecek, A.L., Abelt, C.J., (1991), *J. Org. Chem.*, 56 (11): 3514-3520.

Bochov, A.F., Kalganov, B.E., Chernetskii, V.N., (1989), *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim* 2394, (1990), *Chem Abstr* 112, 216,174.

Bosman A.W, Janssen H.M., Meijer E.W., (1999), *Chem Rev.*, 99, 1665-88.

Brauer, H.D. Schmidt, R. J., (1986), *Photochem.*, 34,1-12.

Braun D., Kuchler U., and Pietsch G., (1991), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24, 564–72.

Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., (1978), *Synthesis*, 155.

Burns G., (1967), *Canadian Journ.of Chemistry*, 45, 2369-2374.

Carlini, C., Angiolini, L., Careiti D., Corelli, E., (1995), *Polymers for Advanced Technologies*

Catalina, F., Madruga, E.L., Peinado, C., Sastre, R., Mateo, J. L., Allen, N. S., (1990), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 28 (5) 967-972.

Catalina, F., Tercero, J. M., Peinado, C., Sastre, R., Mateo, J. L., Allen, N. S., (1989), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 50, 249-258.

Cokbaglan, L, Arsu, N, Yagci, Y, et al.(2003), *Macromolecules*, 36 (8), 2649-2653.

Comanita, B., Noren, B., Roovers, J., (1999), *Macromolecules*, 32, 1069.

Corrales T., Peinado C., Catalina F., Neumann M.G., Allen N.S., Rufs A.M., Encinas M.V., (2000), *Polymer*, 41:9103-9109.

Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S., Rufs, A.M., Buenoc, C., Encinas M.V., (2002), *Polymer*, 43, 4591–4597.

Cowan, O.O. Drisko, R. L., (1976), *Elements of Organic Phorochemistry*, Plenum Press, New York and London.

Coyle, J.D., (1989), *Introduction to Organic Photochemistry*, Wiley-Interscience Pub. Great Britain

Dalton J.C., Montgomery F.C., (1974), “Solvent Effects on Thioxanthone Fluorescence”, *J.Am.Chem.Soc.*, 96:6230-6232.

Davidson, R. S., (1983), In *Advances in Physical Organic Chemistry* Vol. 19, Bethel. D.; Gold, V. (Eds); academic Press London: P. 1.

Davidson, R. S.; Goodin, J. W., (1982), *Eur. Polym. J.* 18, 597

Davidson, R.S., (1999), Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing, SITA Technology Ltd., London.

Davis, M. J.; Doherty, J.; Godfrey, P. N.; Gren, P. N.; Yung, J. R. A.; Parrish, M. A. (1978), J. Oil. Col. Chem. Assoc. 11, 256-263.

de Brabander, van den Berg, E.M.M., Meijer, E.W., (1993), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32, 1308.

de Brabander, van den Berg, E.M.M., Nijenhuis, A., Mure, M., Keulen, J., Reintjes, R., Vandenbooren, F., Bosman, B., de Raat, R., Frijns, T., v d Wal S, Castelijns M., Put J., Meijer E.W., (1994), Macromol. Symp. 77, 51.

de Gennes, P.G., Hervet, H., (1983), J. Phys. Lett. 44, 351.

Decker, C., Nguyen, T., Viet, T. (1999), Macromol. Chem. Phys., 200, 1965-1974.

Decker, C., Nguyen, T., Viet, T. (2000), J. Appl. Polym. Sci., 77, 1902-1912.

Denbosky, J., Hynkova, V., Hrabak, F., (1975), J Dent Res., 54, 772-6.

Denkewalter, R.G., Kolc, J., Lukasavage, W.J., (1981), US Patent, 4, 289, 872.

Denkewalter, R.G., Kolc, J., Lukasavage, W.J., (1983), US Patent 4, 410, 688.

Devadoss, C., Moore, J.S., Bharathi, P., (1996), J. Am. Chem. Soc., 118 (40), 9635-9644.

Dewar, M.J.S. and Dougherty, R.C., (1975), The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York.

Dietliker, K., (1991), Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization, Ed.P.T.Oldring, SITA.

Dietliker K., Broillet S., Hellrung B., Rzadek P., Rist G., Wirz J., Neshchadin D., Gescheidt G., (2006), "Photophysical Investigations on Photoinitiators with Covalently Linked Thioxanthone Sensitizer Moieties", Helv. Chim. Acta, 89, 2211-2225.

Drobny, J.G., (2003), Radiation Technology for Polymers, CRC Press,

Encinas M.V., Rufs, A.M., Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Schmit, K., Neumann, M.G., Allen, N.S., (2002), Polymer, 43, 3909-3913.

Endo, K., Shiroy, T., Murata K., (2001), Journal of Applied Polymer Science, Vol. 39, 145-151.

Ferreira G.C., Schmitt C.C. ve Neumann M.G., (2006), "Dependence of the Thioxanthone Triplet-Triplet Absorption Spectrum with Solvent Polarity and Aromatic Ring Substitution", *J.Braz.Chem.Soc.*, 17: 905-909.

Feuerbacher, N., Vögtle, F., (1998), *Top. Curr. Chem.* 197, 1.

Flory P.J., (1941), *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3083-3096.

Flory, P.J., (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Pres, New York, pp. 576-589.

Fouassier, J.P., (1995), *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, Munich: Hanser Publishers.

Fouassier, J.P., (2006), *Photochemistry and UV Curing: New Trends*, Kerala: Research Signpost.

Giovana C., Ferreira, Carla, C.S., Neumann, M.G., (2006), *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 17, No. 5, 905-909.

Gren, W. A., Timms A. And Gren H. P., (1991), 'Propoxy Substitued Thioxanthenes as Photoinitiators ad Sensitisers fort he UV Curing of Pigmented Systems', *Radtech Europe Edinburg*, 29 Sept-2Oct.

Guillet, J., (1985), *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge.

H. F., Kroschwitz, J. J., eds., vol II, Wiley, New York, pp. 514-530.

Hageman, H.J., (1989), *Photopolymerization and Photoimaging Science and Tecnology*, Allen, N.S., (Ed.) Elsevier Applied Science, London.

Hageman, H.J., Overeem, T., (1981), *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 2,719.

Hawker, C.J., Fréchet, J.M.J. (1990), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1010.

Hawker, C.J., Fréchet, J.M.J., (1990), *J. Am. Chem. Soc.* 112, 7638.

Hawker, C.J., Fréchet, J.M.J., (1992), *J. Am. Chem. Soc.* 114, 8405-8413.

Hedden, R.C., Bauer, B.J., (2003), *Macromolecules*, 36, 1829.

Hedden, R.C., Bauer, B.J., Smith, A.P., Grohn, F., Amis, E., (2002), *Polymer*, 43, 5473.

Hedrick, J.L., Trollsas, M., Hawker, C.J., Atthoff, B., Claesson, H., Heise, A., et al., (1998), *Macromolecules*, 31, 8691.

Hoffman, A. S., (2002), *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 54, 3-12.

Holmann, R., (1984), UV and EB Formulation for Printing Inks, Coating and Paints, SITA Tech.

Issberner, J., Moors, R., Vögtle, F., (1994), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 2413.

Jesse, K.; Comes, F. J. J. (1991), *Phys. Chem.*, 95, 1311-1315.

Jiang X.S., Wang W.F., Xu H.J., Yin J., (2006), *Photochem Photobiol A-Chem*, 181, 233-7.

Jiang X.S., Xu H.J., Yin J., (2005), *Polymer*, 46, 11079-84.

Jiang X.S., Yin J., (2004), *Macromolecules*, 37, 7850-3.

Jockush, S., Turro, N.J., (1998), *Journal of American Chem. Soc.* 120, 11773-11777.

Jockush, S., Turro, N.J., (1999), *Journal of American Chem. Soc.* 121, 3921-3925.

Kemp, W., (1987), *Organic Spectroscopy*, Second Eddition, Mac Millan.

Klàn, P., Wirz, J., (2009), *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley-Blackwell.

Klessinger, M., Michl, J., (1995), *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH publishers, New York.

Kosaraju, P., Kovvali, A.S., Korikov, A., Sirkar, K.K., (2005), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (5), 1250-1258.

Kovvali, A.S., Chen, H., Sirkar, K.K., (2000), *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (31), 7594-7595.

Kovvali, A.S., Sirkar, K.K., (2001), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (11), 2502-2511.

Krystkowiak, E., Maciejewski, A., Kubicki, J., (2006), *Chem. Phys. Chem.* 7, 597 – 606.

Kuhlmann, R., Schnabel, W., (1978), *Angew. Makromol. Chem.*, 70, 145.

Ledwith, A., Bosley, J. A., Purbric, M. D., (1978), *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 61,95 104.

Lee T.Y., Guymon C.A., Jönsson E.S. ve Hoyle C.E., (2004), *Polymer*, 45:6155-6162.

Ley, C.,Morlet-Savary, F., Fouassier, J.P., (2000), *Chemical Physics* 255, 335-346.

Majoros, I.J., Myc, A., Thomas, T., Mehta C.B., Baker, J.R., (2006), *Biomacromolecules*, vol: 7, 572-579.

Malik, N., Evagorou, E.G., Duncan, R., (1999), *Anti-Cancer Drugs*, Vol. 10 (8): 767-776.

Malik, N., Wiwattanapatapee, R., Klopsch, R., Lorenz, K., Frey, H., Weener, J.W., Meijer, E.W., Paulus, W., Duncan, R., (2000), *Journal of Controlled Release*, 65, 133–148.

- Mattei, S., Seiler, P., Diederich, F., Gramlich, V., (1995), *Helv. Chim. Acta.* 78, 1904.
- Mekelburger, H.B., Jaworek, W., Vögtle, F., (1992), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, 1571.
- Mendenhall, G.D., Liang, S.X., Chen, E.H.T., (1990), *J. Org. Chem.* 55, 3697.
- Miller, T.M., Neenan, T.X., (1990), *Chem. Mater.*, 2, 346.
- Miller, T.M., Neenan, T.X., Zayas, R., Bair, H.E., (1992), *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1018.
- Mishra, M.K., Yagci, Y., (1998), *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, Marcel Decker, N.Y. 149-203.
- Monti, S., Flamigni, L., Martelli, A., Bortolus, P., (1988), *J. Phys. Chem.*, 92 (15): 4447-4451.
- Moore, J., Xu, Z., (1991), *Macromolecules*, 24, 5893.
- Murov, S.L., Gordon, L.H., Carmichael, I., (1993), *Handbook of Photochemistry*, 2nd edition, Marcel Decker, New York.
- N.J. Turro, (1990), *Physical Organic Photochemistry*, *J. Photochem. & Photobio., A: Chemistry*, 51, 63.
- Nagasaki, T., Ukon, M., Arimori, S., Shinkai, S., (1992), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 608.
- Neckers, D.C., Wolff, T., Jenks, W.S., (2005), *Advances in Photochemistry*, Vol. 28, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- Neumann M.G., Gehlen M.H., Encinas M.V., Allen N.S., Corrales T., Peinado C., ve Catalina F., (1997), "Photophysics and Photoreactivity of Substituted Thioxanthenes", *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 93:1517-1521.
- Newkome, G.R., Yao, Z.Q., Baker, G.R., Gupta, V.K, (1985), *J. Org. Chem.*, Vol: 50, 2003-2004.
- Newkome, G.R., Hu, Y., Saunders, M.J., Fronczek, F.R., (1991), *Tetrahedron Lett.*, 32, 1133.
- Newkome, G.R., Moorefield, C.N., Baker, G.R., (1992), *Aldrichimica Acta*, 25, 31.
- Newkome, G.R., Moorefield, C.N., Vögtle, F., (1996), *Dendritic molecules: concepts, syntheses, perspectives*. VCH, Weinheim, chap 3.
- Nicholson, J. W., (1997), *The Chemistry of Polymers*, 2nd ed, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 27-44, 163.
- Nie, J., Bowman, C.N., (2002), *Biomaterials*, 23, 1221-6.
- Norman, S.A., Edge, M., Catalina, F., Corrales, T., Blanco-Pina, M., Green, A., (1997), *Journal of Photochemistry and Photobiology A:chemistry*, 110, 183-190.

- Odean, G., (1970), Principles of Polimerization, McCraw Hill.
- Odian, G., (1981), Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Pres.
- Okabe, H., (1978), Photochemistry of Small Molecules, Wiley-Interscience Pub. New York.
- Onen, A., Yagci, Y., (1992), Eur. Polym., 7, 721.
- Oster, G. and N.-L. Yang, (1968), Chem. Rev., 68, 125.
- Owen, A.M., Andrew, N.S., Stoddart, J.F., (1998), Prog. Polym. Sci., Vol 23, 1-56.
- Pappas, S.P., (1987), UV Curing Science and Technology, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Standford,C.A.
- Parali, T., Arsu, N., Tulu, M., (2008), ‘Macro-and Supramolecular Architectures and Materials’, Fourth International Symposium, 07-11 Sep. 2008, Düsseldorf.
- Paul, S., (1986), Surface Coating Science and Technology, Wiley-Interscience.
- Pelka, M., Danzl, C., Distler, W., Petschelt A., (2000), J. Dent, 28, 341–5.
- Percec, V., Ahn, C.H., Barboiu, B., (1997), J. Am. Chem. Soc., 119, 12978.
- Pistolis, G., Malliaris, A., (2002), Langmuir, 18 (1): 246-251.
- Pouliquen, L., Coqueret, X., Morlet-Savary, F., Fouassier, J.P., (1995), Macromolecules, 28, 8028.
- Rabek J.F., (1982), “Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics”, John Wiley & Sons, New York.
- Rabek, J.F., (1996), Photodegradation of Polymers, Berlin and NewYork, Springer.
- Ratner, B. D., (1989), Comprehensive Polymer Science– The Synthesis, Characterisation, Reactions & Applications of Polymers, Aggarwal, S. K., ed., vol 7, Pergamon Press, Oxford, pp. 201-247.
- Roffey, G.G., (1982), Photopolymerization of Surface Coating, Wiley-Interscience.
- Rohatgi-Mukherjee, K.K., Fundamentals of Photochemistry, Revised Ed., New Age International (P) Limited Publishers, New Delhi.
- Roovers, J., Comanita, B., (1999), Branched Polym I, 142, 179.
- Roovers, J., Zhou, L.L., Toporowski, P.M., Vanderzwan, M., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., (1993), Macromolecules, 26, 4324.
- Salamone, J. C., Rice, W. C., (1985), Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Mark,

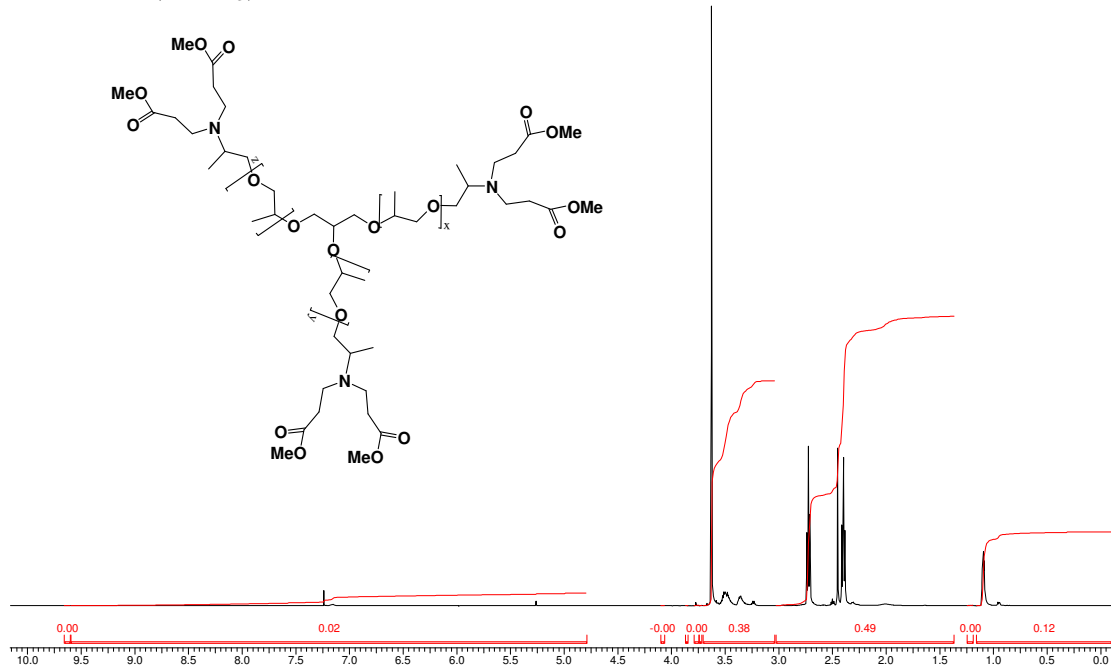
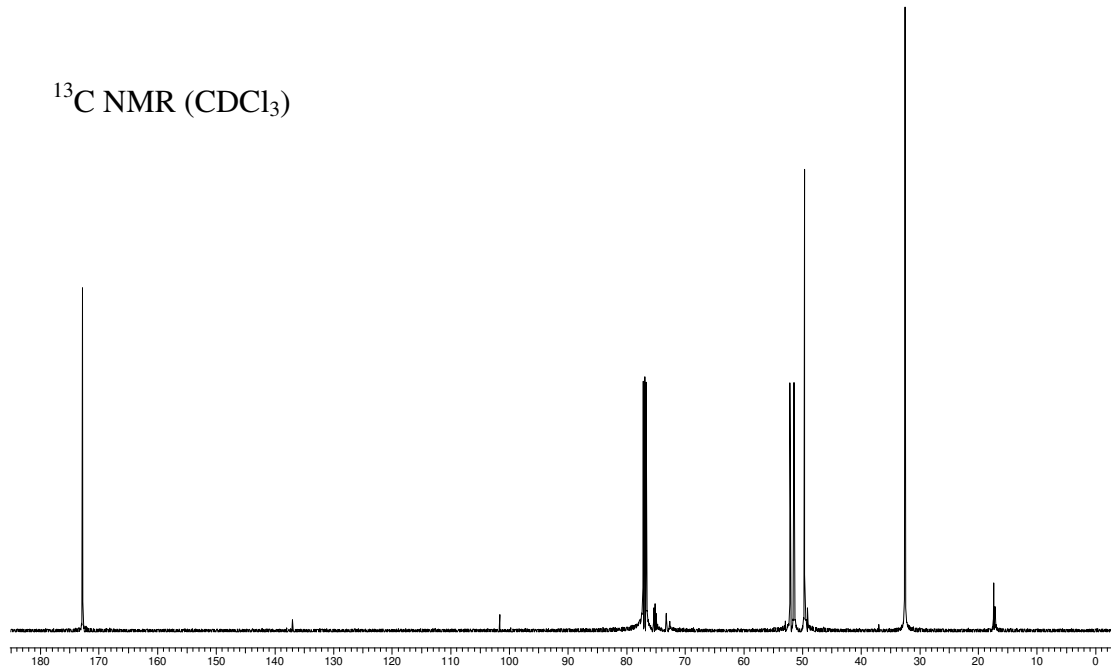
- Sarıkaya, Y., (2005), Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Schaeffgen J.R., Flory, P.J., (1948), J. Am. Chem. Soc. 70, 2709.
- Schnabel, W., (1986), J. Radiat. Curing, 13, 26.
- Schwalm, R., (2007), UV Coatings Basics, Recent Developments and New Applications, Amsterdam, Elsevier Applied Science.
- Scranton AB, Bowman CN, et al. (1996), Photopolymerization fundamentals and applications. New Orleans: ACS Publishers.
- Segurola, J., Allen, N., Edge, M., Parrondo, A., Roberts, I., (1999), Journal of Photochemistry and Photobiology A:chemistry, 122, 115-125.
- Segurola, J., Allen, N., Edge, M., Roberts, I., (1999), Polymer Degradation and Stability, 65, 153-160.
- Shortreed, M.R., Swallen, S.F., Zhong, Y.S., Tan, W., Xu, Z., Devadoss, C., Moore, J.S., Kopelman, R., (1997), Journal of Phys. Chem. B, 101 (33), 6318-6322.
- Sluggett G.W., McGarry P.F., Koptug I.V., Turro N.J., (1996), J. Am. Chem. Soc., 118, 7367.
- Smith, P., (1986), Macromolecules 19, 2466.
- Solomon, D., Moad, G., (1995), The Chemistry of Free Radical Polymerization, Elsevier Science.
- Sperling, L. H., (1981), Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials, Plenum Press, New York, pp. 1-10.
- Stevens, B., Small, R. D., Jr., (1977), J. Am. Chem. Soc., 81, 1605-1606.
- Stockmayer, WH., (1943) J Chem Phys 11, 45.
- Swallen, S.F., Kopelman, R., Moore, J.S., Devadoss, C., (1999), Journal of Molecular Structure 585–597.
- Swallen, S.F., Zhong, Y.S., Tan, W., Xu, Z., Moore, J.S., Kopelman, R., (1989), Journal of Luminescence 76&77, 193 196.
- Swallen, S.F., Zhu, Z., Moore, J.S., Kopelman, R., (2000), J. Phys. Chem. B, 104 (16), 3988-3995.
- Tasdelen, M.A., Demirel, A.L., Yagci, Y., (2007), Eur. Polym. J., 43, 4423–4430.
- Temel, G., Arsu, N., ve Yağcı Y., (2006), “Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization”, Polymer Bulletin, 57:51-56.

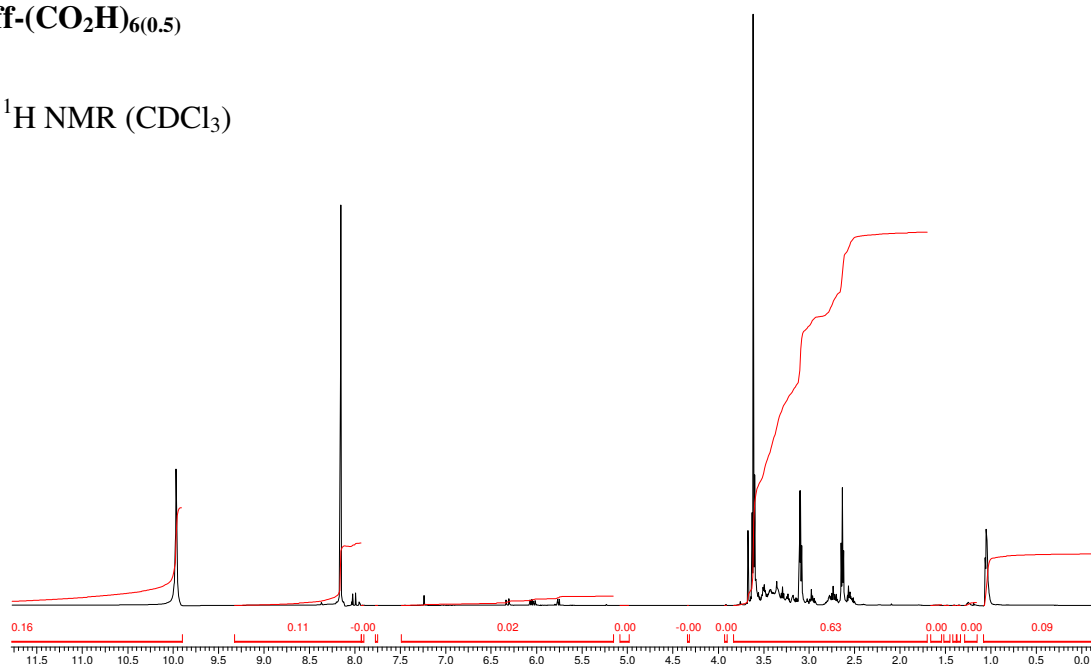
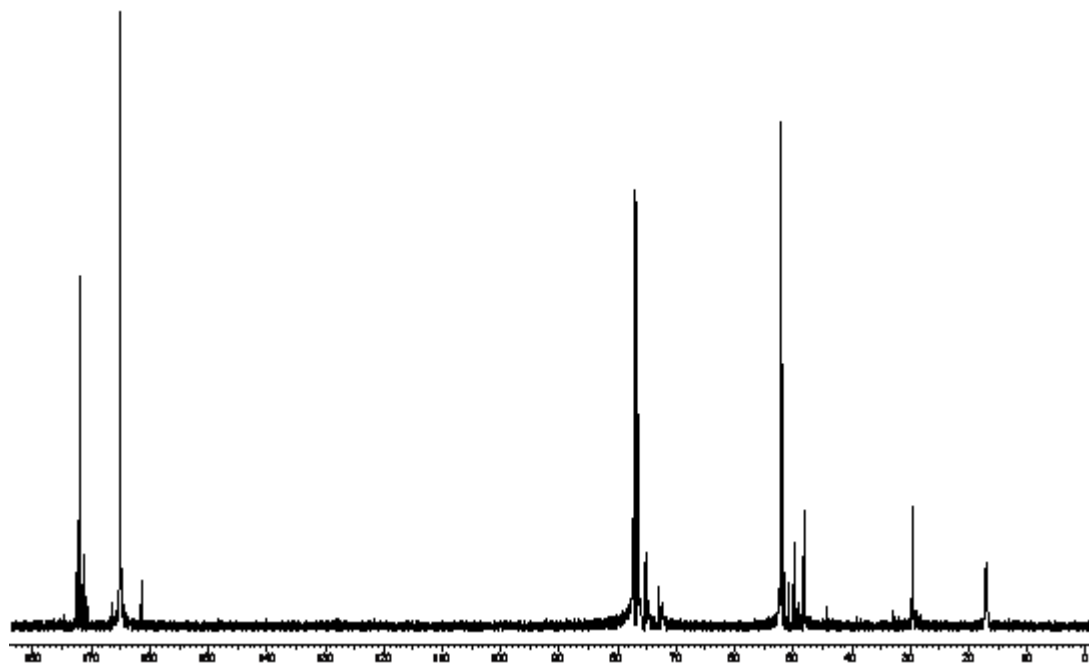
- Temel, G., Arsu, N., (2008), Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, Vol: 202, 63-66.
- Temel, G., Parali, T., Tulu, M., Arsu, N., (2009), “ Cyclodextrins: Chemistry and Physics”, Research Signpost Kerela, (baskıda).
- Thrush B.A., (2003), Photochem. Photobiol. Sci., 2, 453-454.
- Tomalia, D.A., Baker, H., Dewald, J.R., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., (1985), Polym J., (Tokyo), 17, 117.
- Tomalia, D.A., Hall, M., Hedstrand, D.M., (1987), J. Am. Chem. Soc. 109, 1601.
- Tomalia, D.A., Reyna, L.A., Svenson, S., (2007), Biochemical Society Transactions, 35, 61.
- Tulu, M., Senel, M., (2008), Journal of Applied Polymer Science, Vol:109, 2808-2814.
- Tulu, M., Aghatabay, N.M., Senel, M., Dizman, C., Parali, T., Dulger, B., (2009), European Journal of Medicinal Chemistry, Vol:44 1093-1099.
- Tulu, M., Paralı, T., (2008), ‘Macro-and Supramolecular Architectures and Materials’, Fourth International Symposium, 07-11 Sep. 2008, Düsseldorf.
- Ullrich, G., Herzog, D., Liska, R., et al., (2004), J. Polym. Sci., 42, 4948–63.
- Vanhest J.C.M., Delnoye D.A.P., Baars M.W.P.L., Vangenderen M.H.P., Meijer E.W., (1995), Science, 268, 1592-5.
- Vazquez, B., Levenfeld, B., Roman, J.S., (1998), Polym Int., 46, 241–50, Volume 7, 379-384.
- Washio, I., Shibasaki, Y., Ueda, M., (2007), Organic Letters, 9 (7), 1363.
- Wayne, R.P., (1970), Photochemistry, University Lectures, London.
- Weber, M., Khudyakov I.V., Turro N.J., (2002), J. Phys. Chem. A, 106, 1938-1945.
- Wilson, T., Catalani, L. H., (1989), J. Am. Chem. Soc., 111, 2633-2639.
- Wiwattanapatapee, R., Carreno-Gomez, B., Malik, N., et al., (2000), Pharmaceutical Research, Vol, 17 (8) 991-998.
- Xu, Z., Moore, J.S., (1993), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32, 246, 1354.
- Yagci, Y., Onen, A., Schnabel, W., (1991), Macromolecules, 24, 4620.
- Yagci, Y., Schnabel, W., (1990), Prog. Poly. Sci., 15, 551.

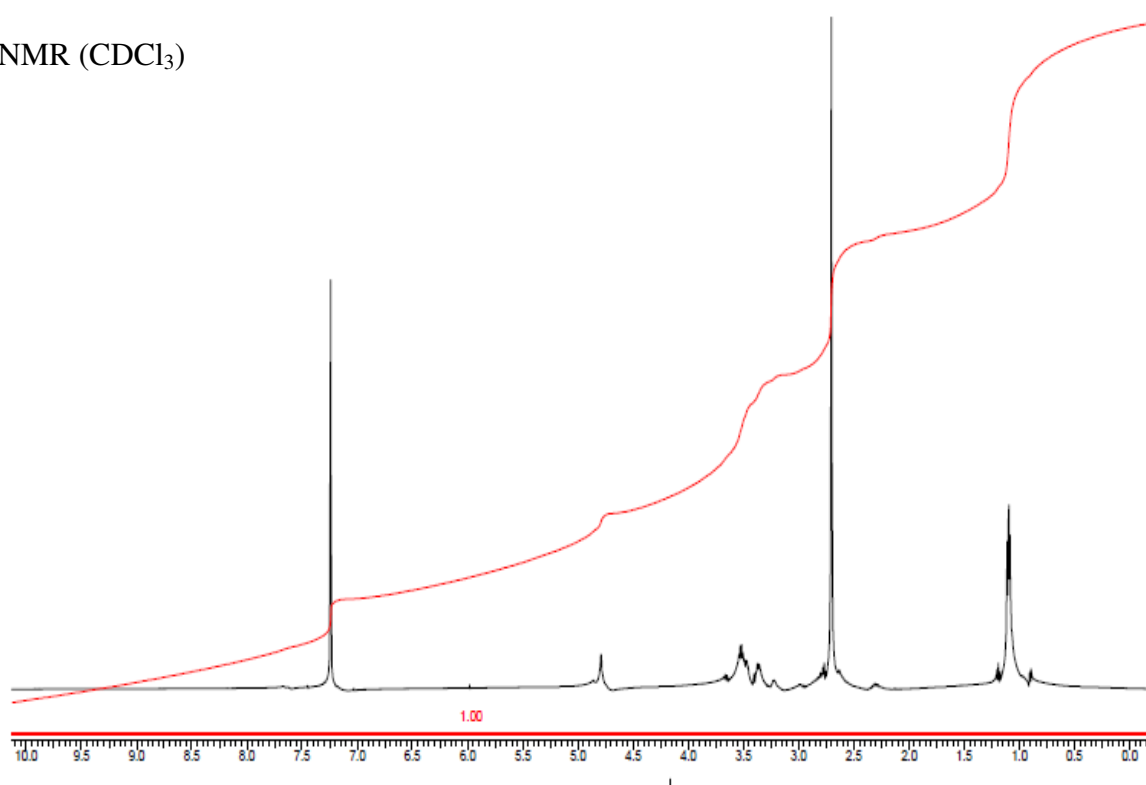
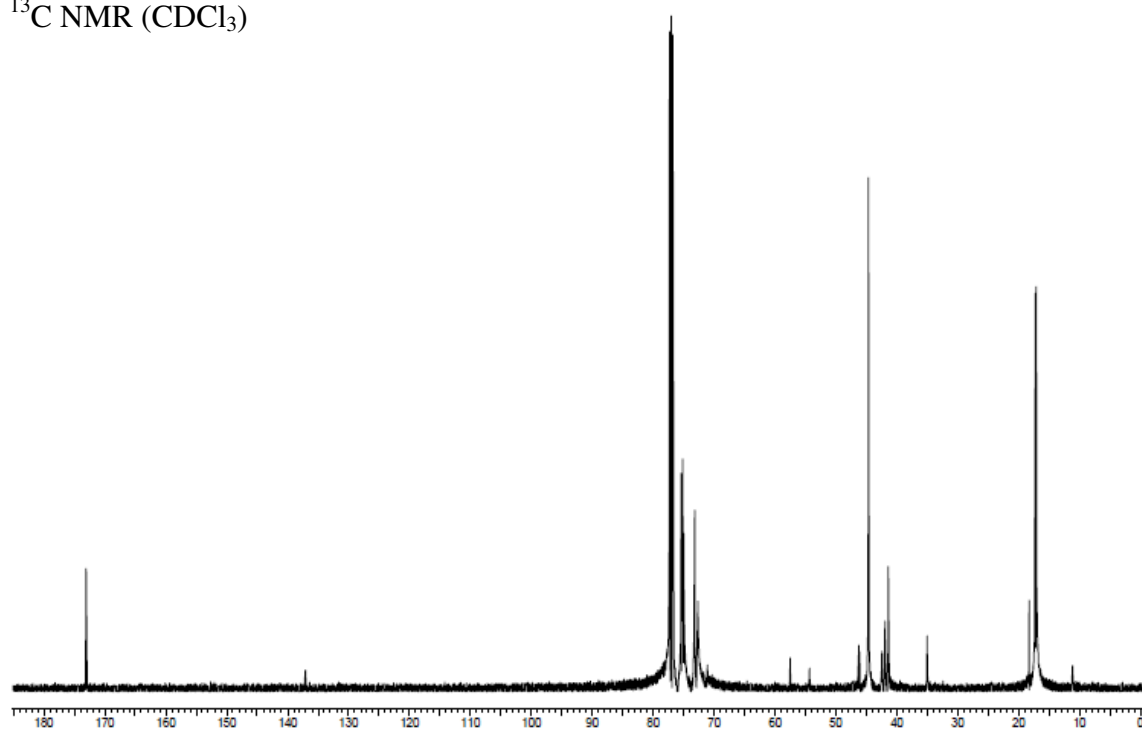
Yıldız, A. ve Genç, O., (1993), Enstrümantal analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.

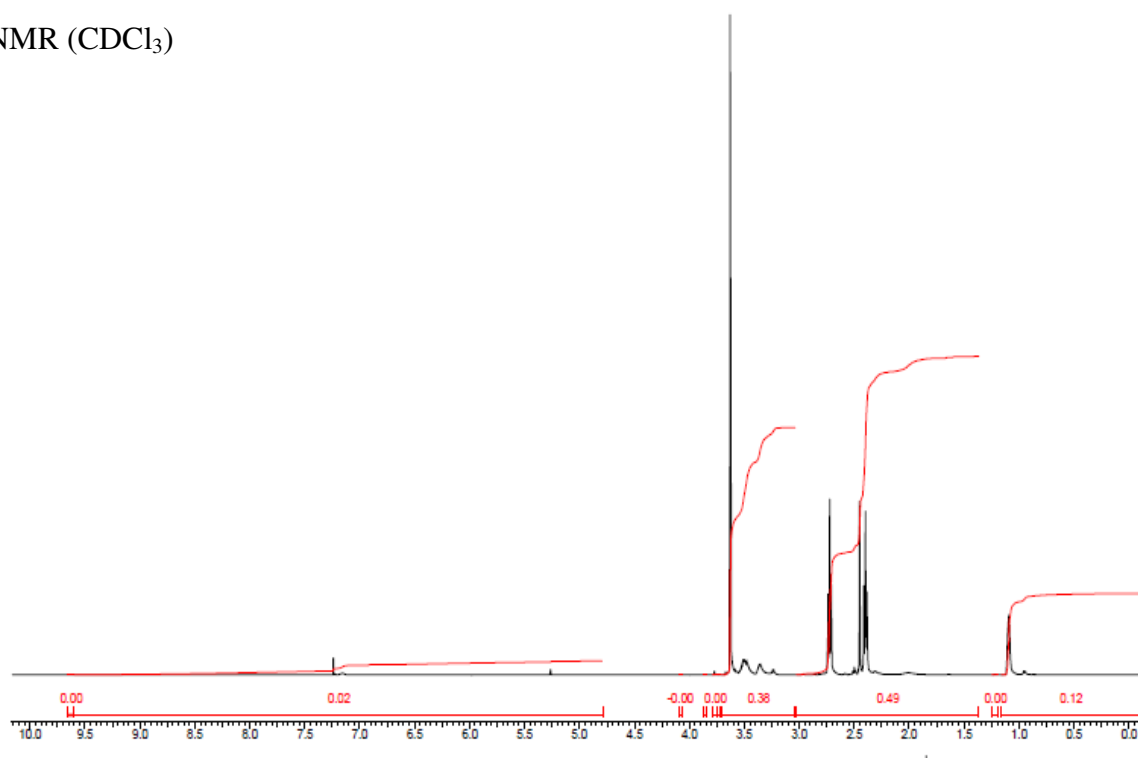
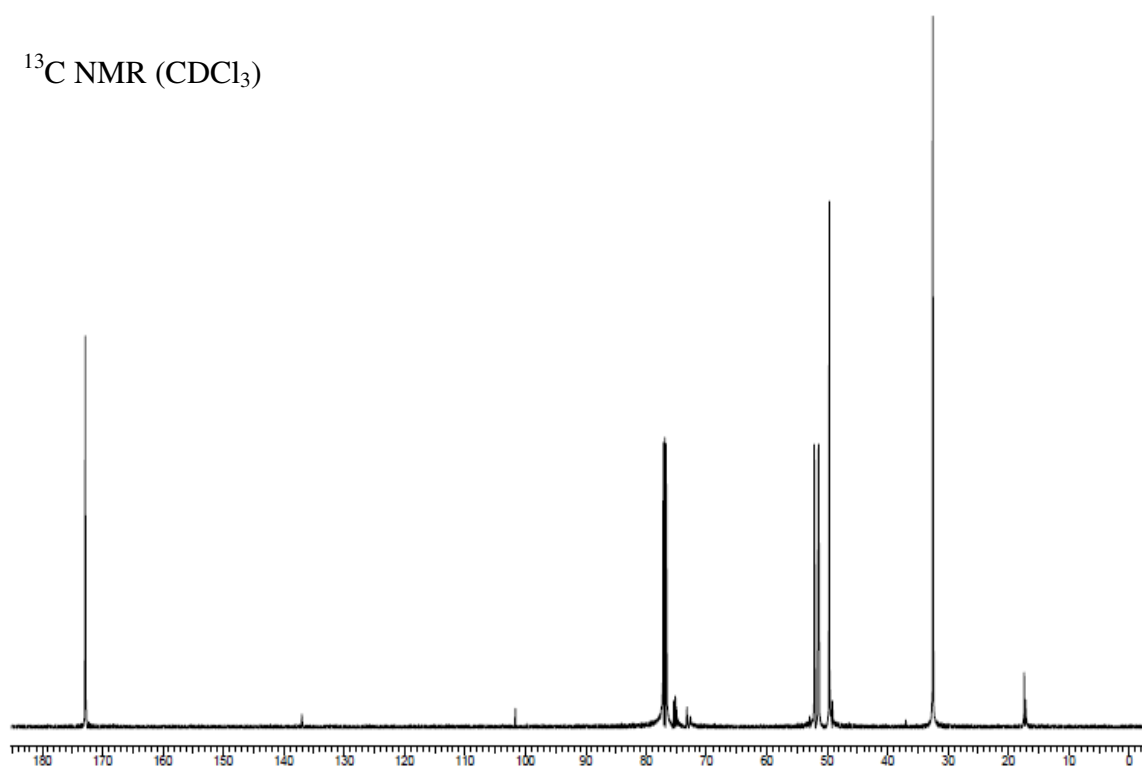
Young, R. J., Lovell, P. A., (1991), Introduction to Polymers, 2nd ed, Chapman & Hall, London, pp. 241-306.

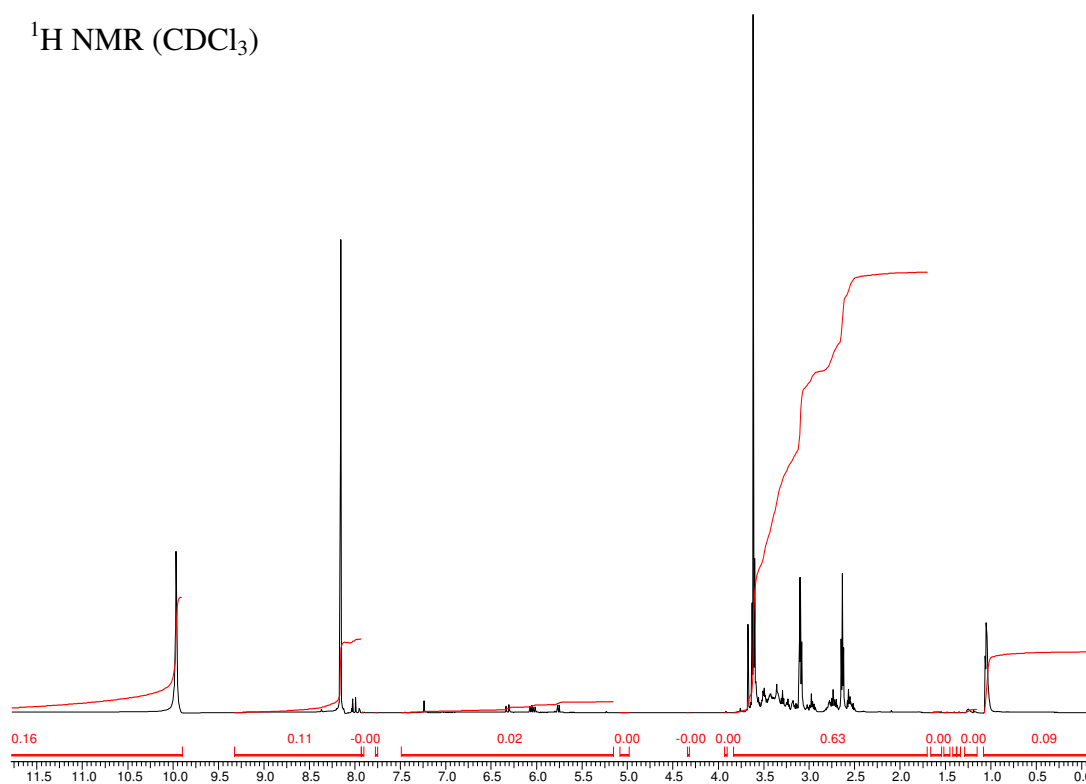
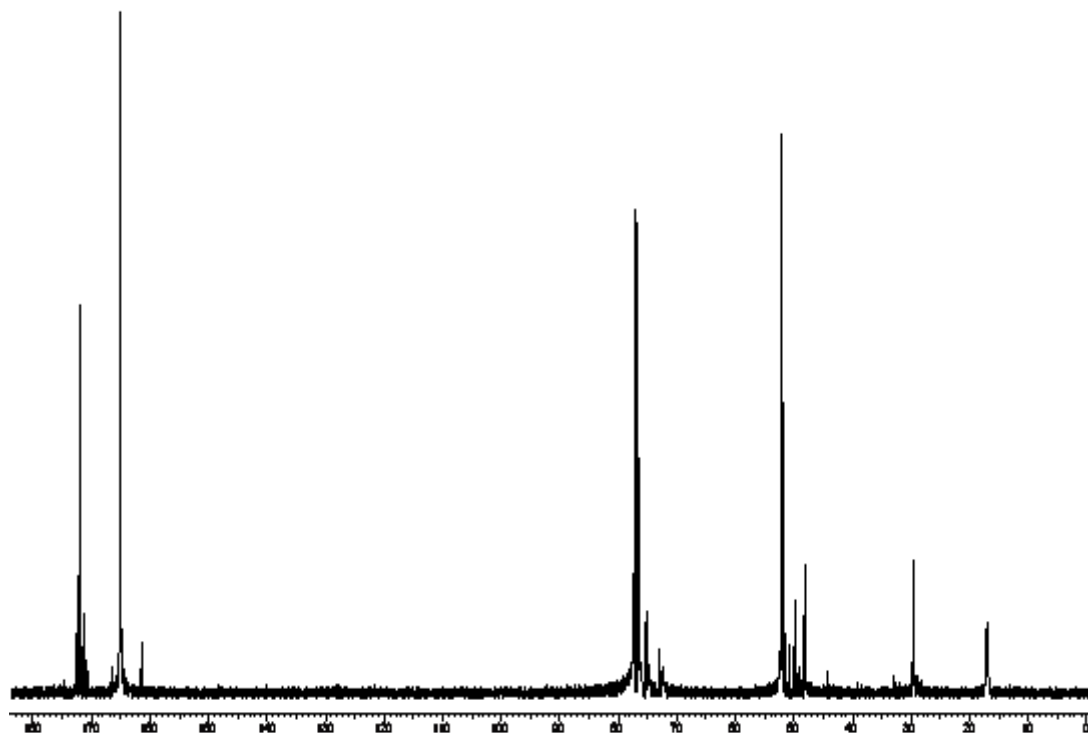
Zimmermann, S.C., Wendland, M.S., Rakow, N.A., Zharov, I., Suslick, K.S., (2002), Nature, Vol: 418, 339-403.

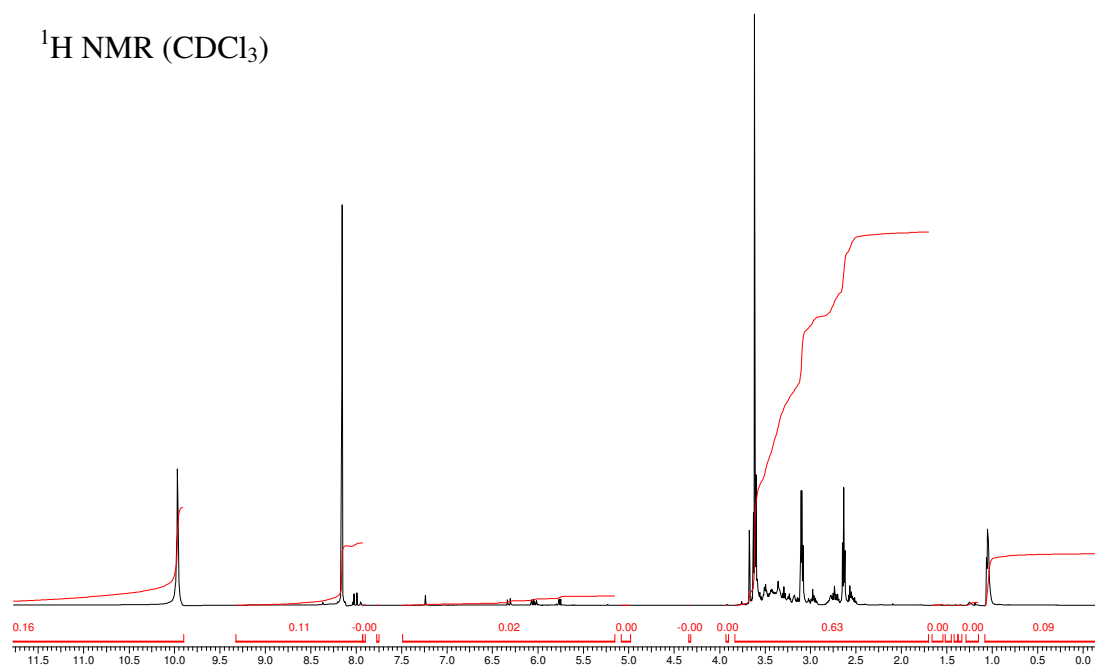
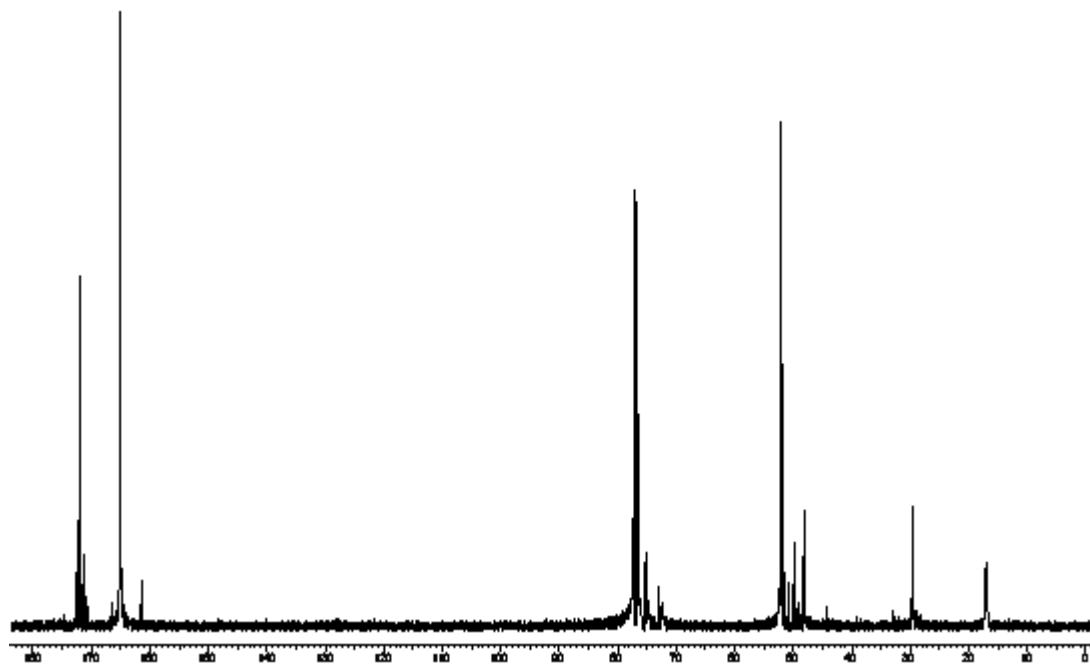
EKLER**Ek 1 NMR Spektrumları****Jeff-(CO₂Me)_{6(0.5)}**¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

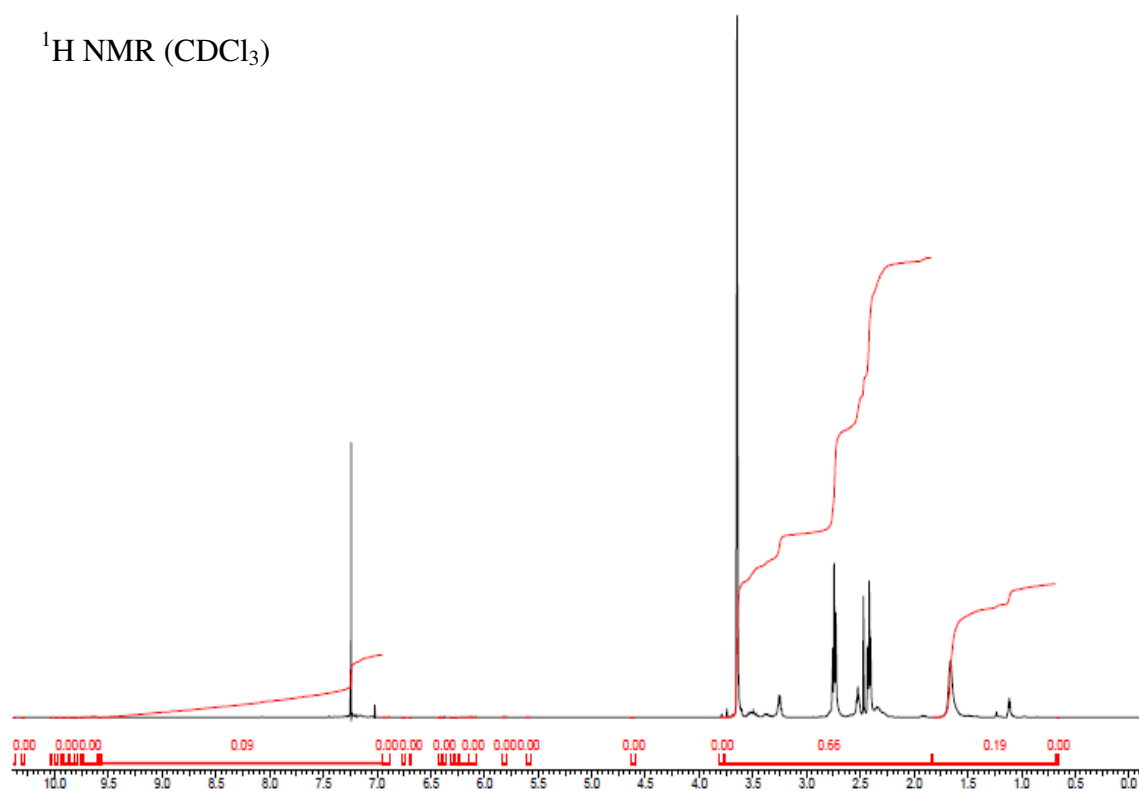
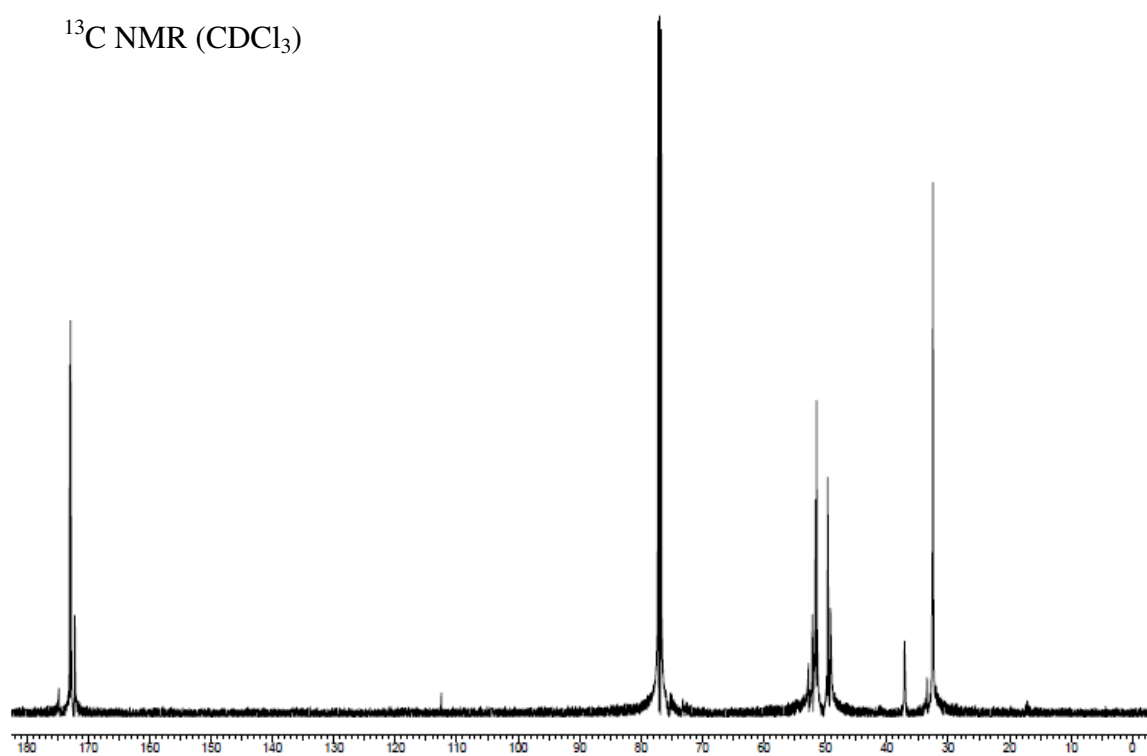
Jeff-(CO₂H)_{6(0.5)}¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

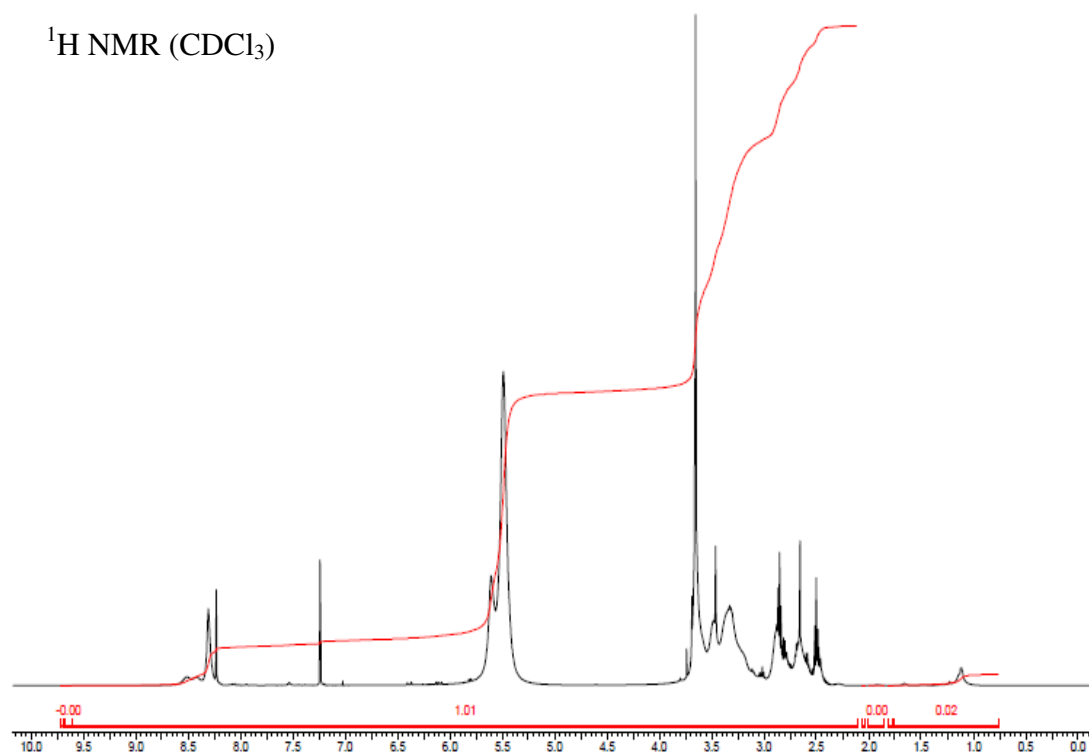
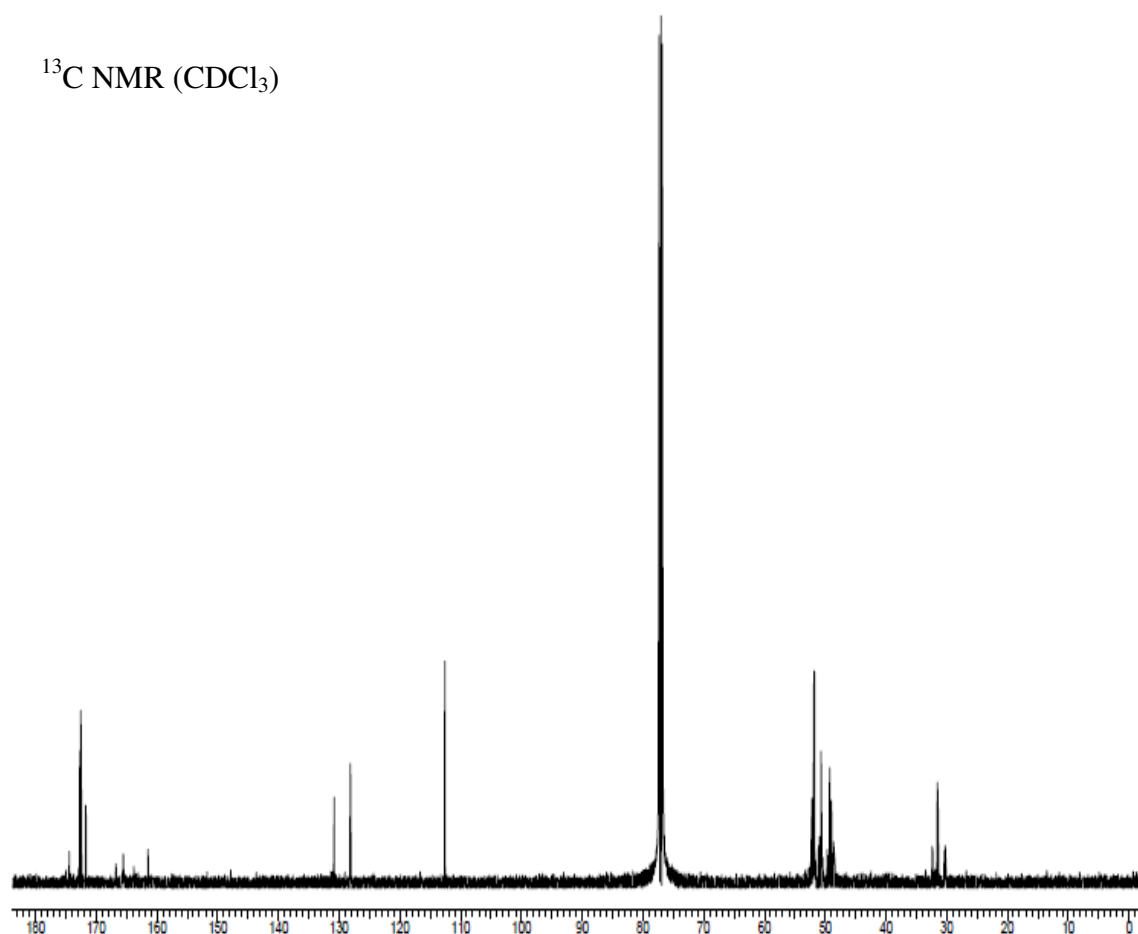
Jeff-(NH₂)₆(1.0)¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

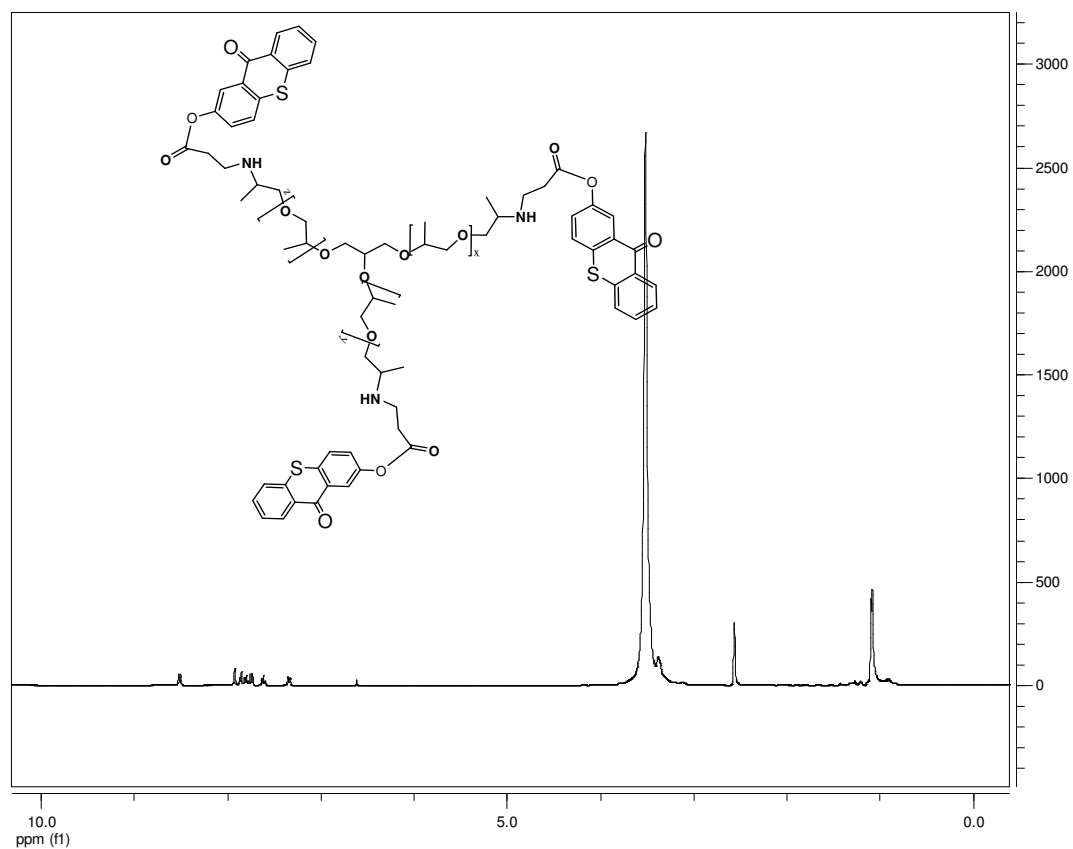
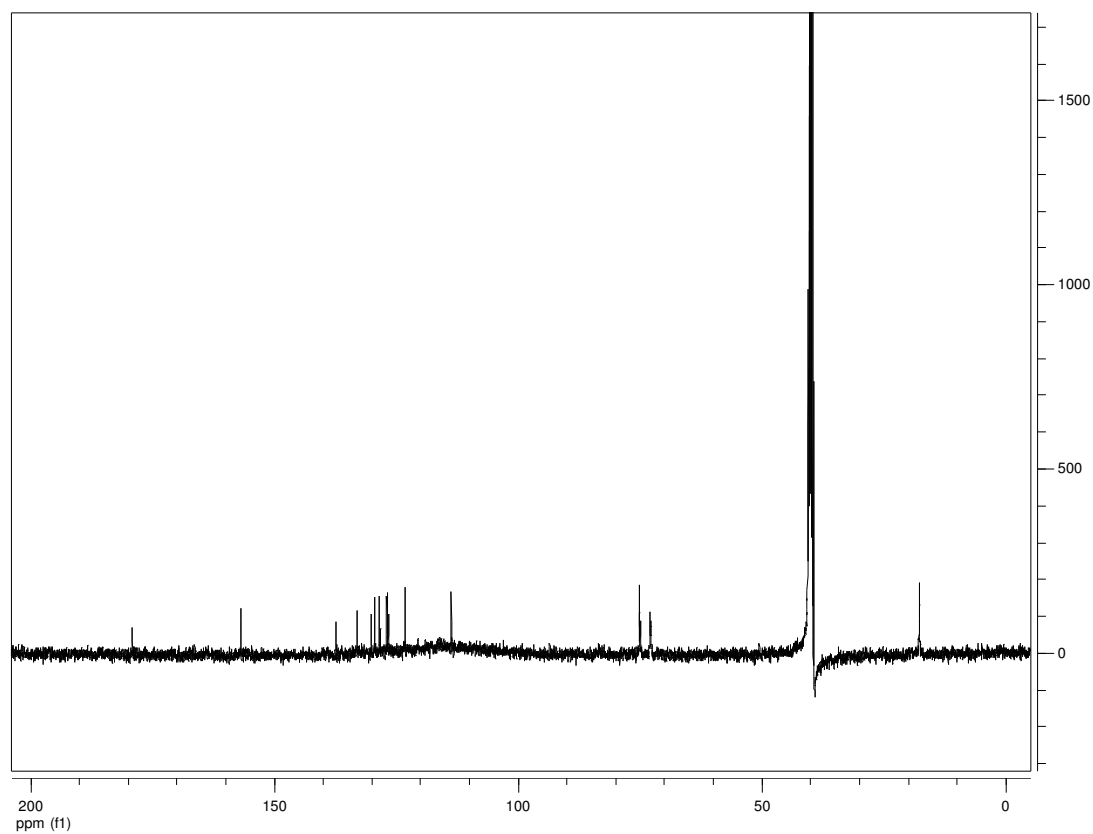
Jeff-(CO₂Me)₆(1.5)¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

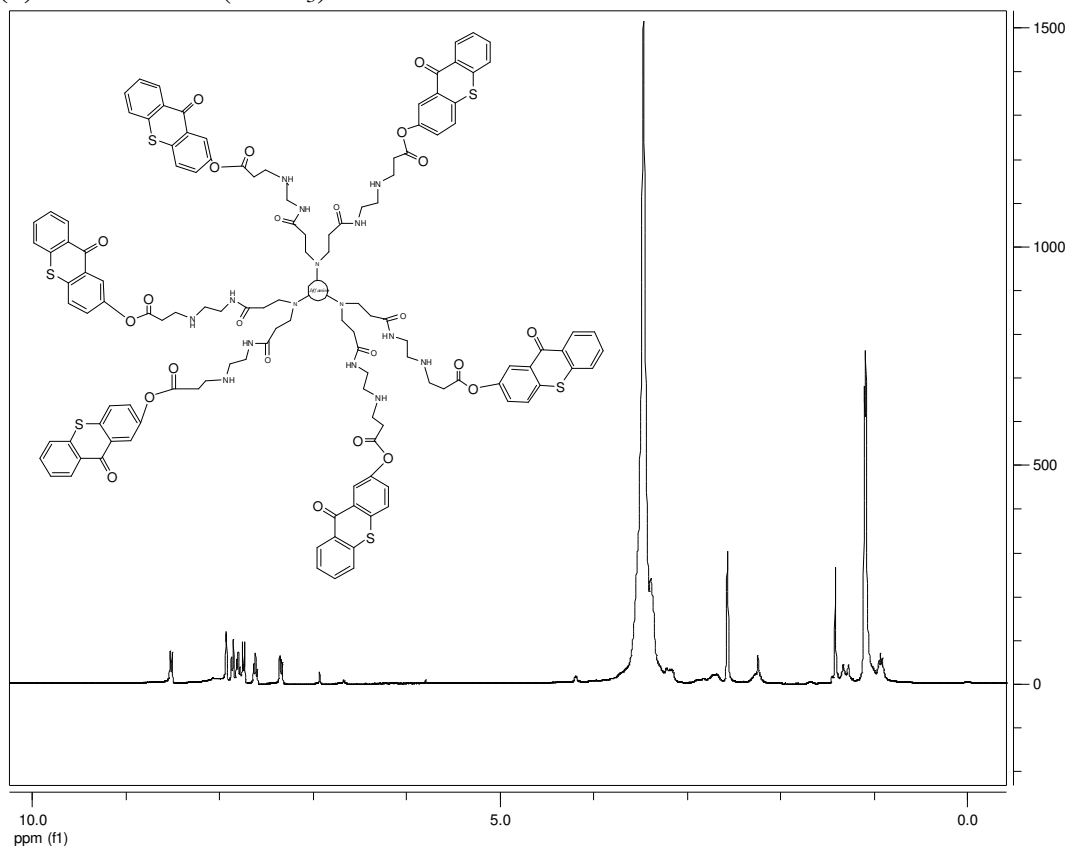
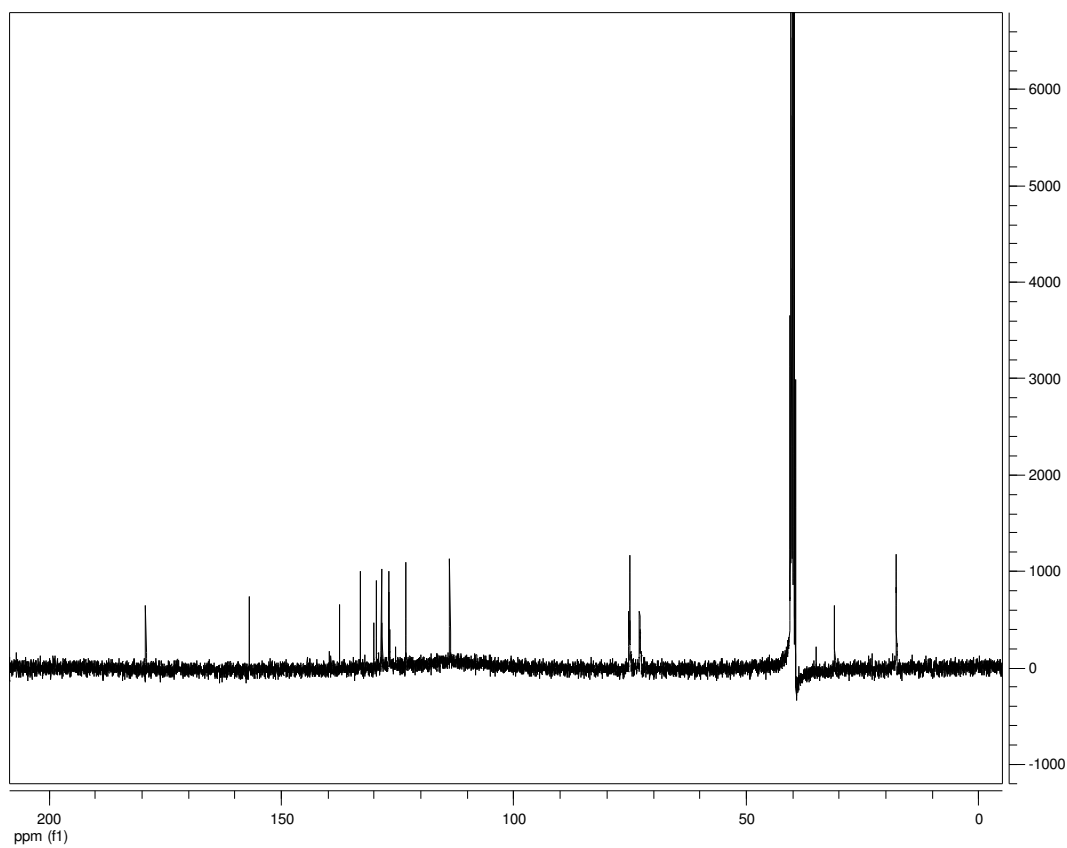
Jeff-(CO₂H)_{12(1.5)}¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

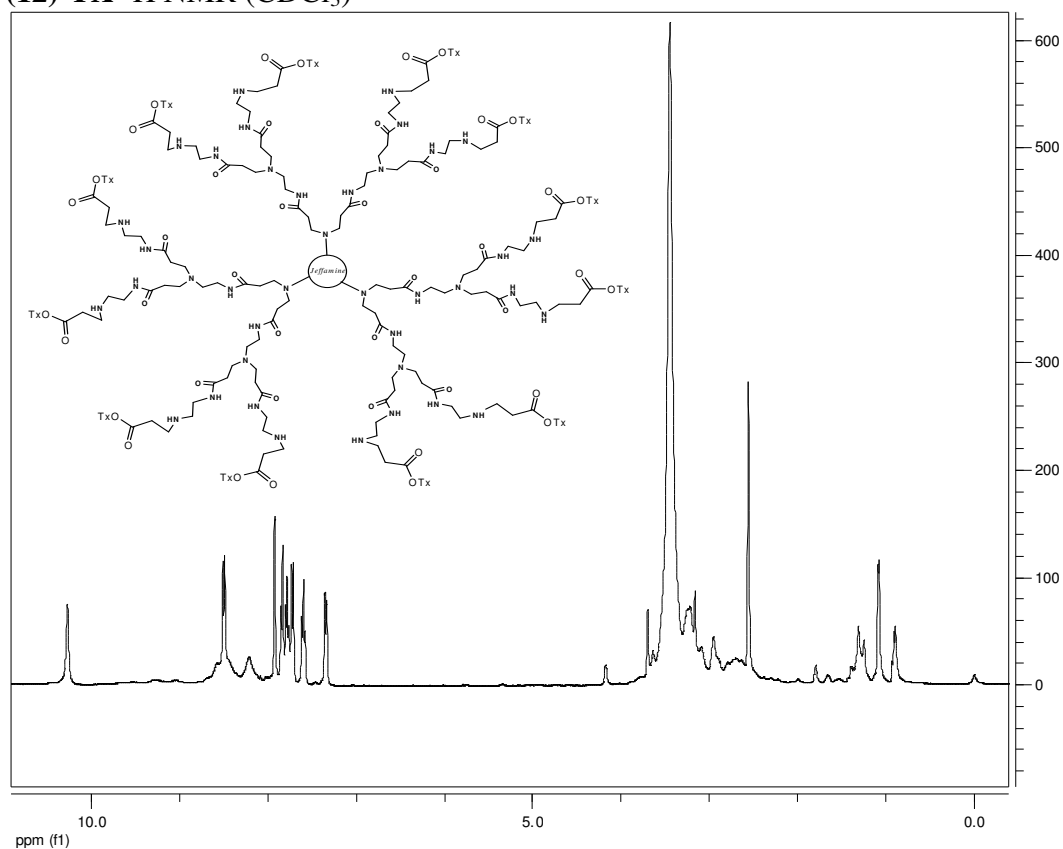
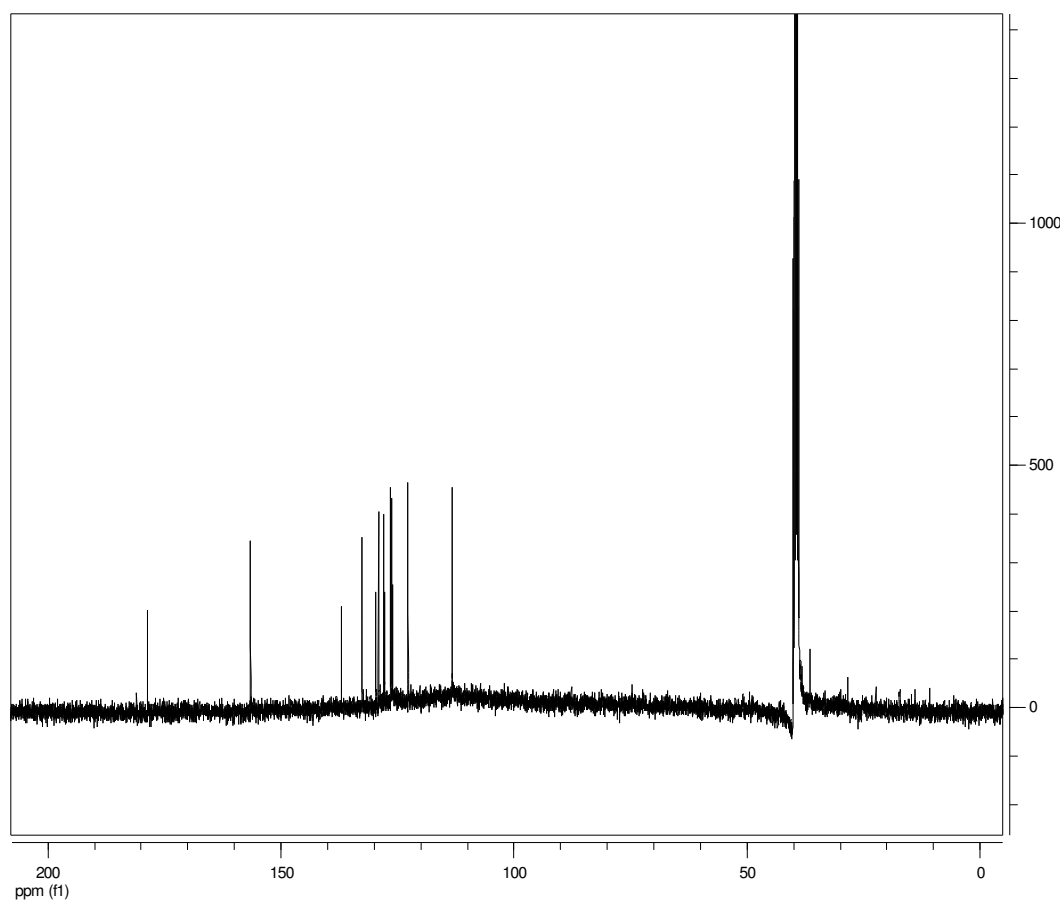
Jeff-(NH₂)₁₂(2.0)¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

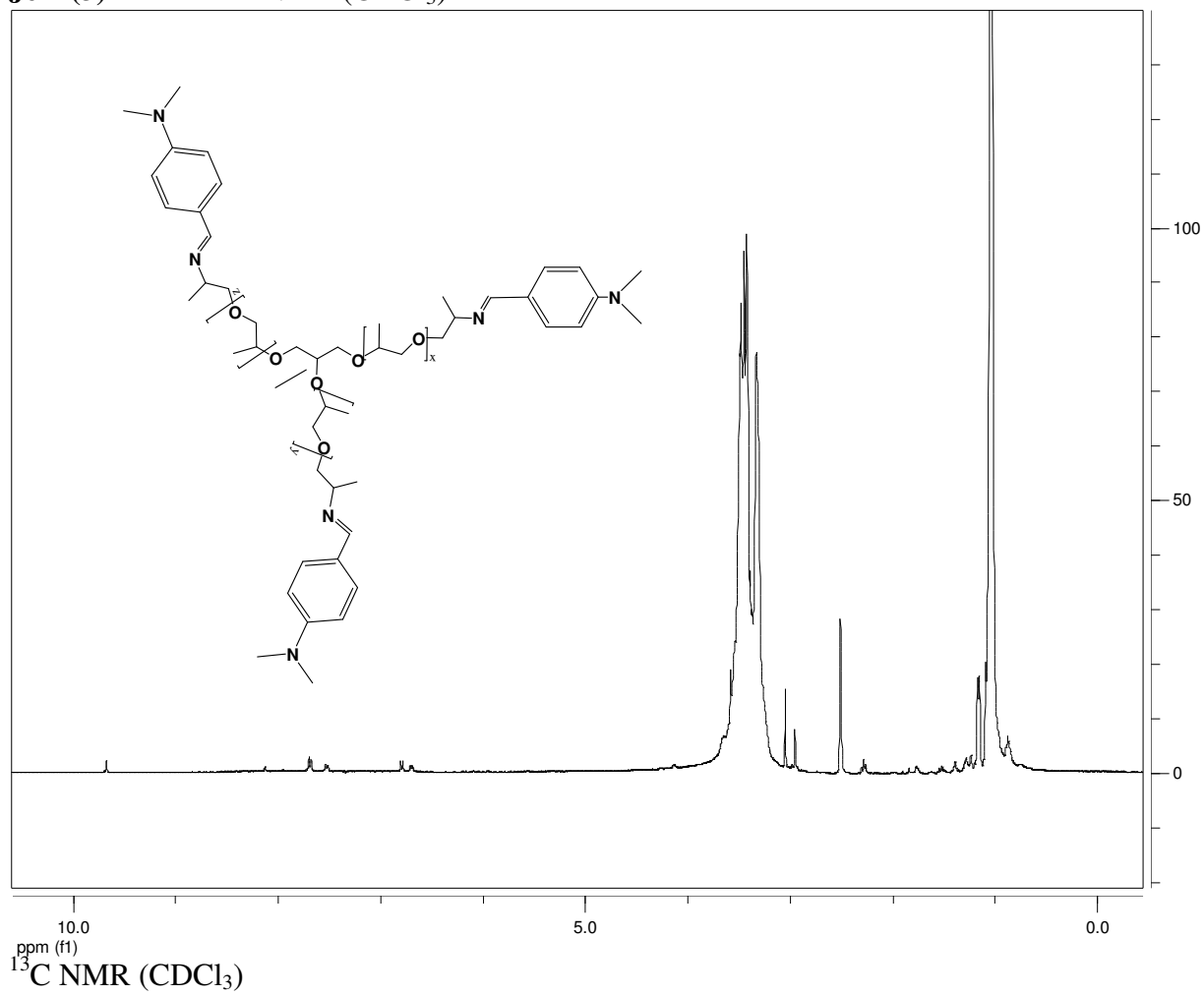
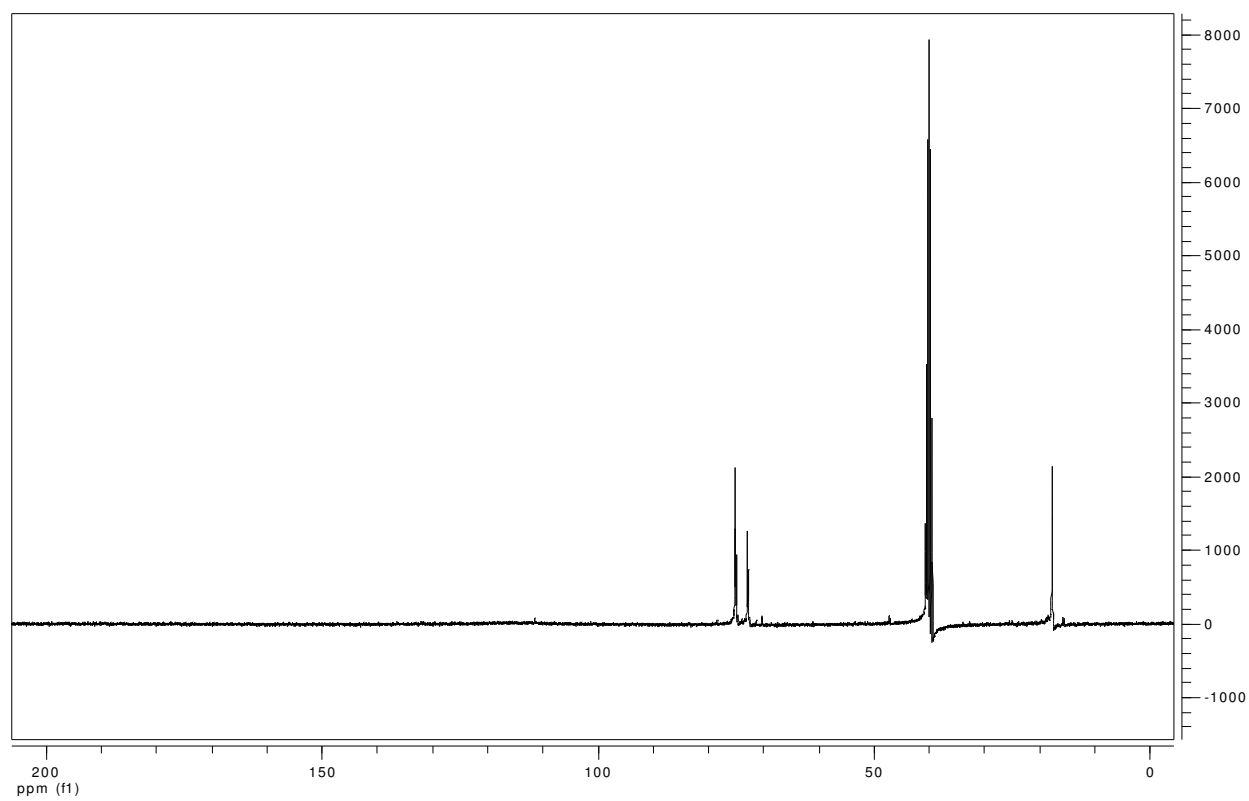
Jeff-(CO₂Me)₂₄(2.5)¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

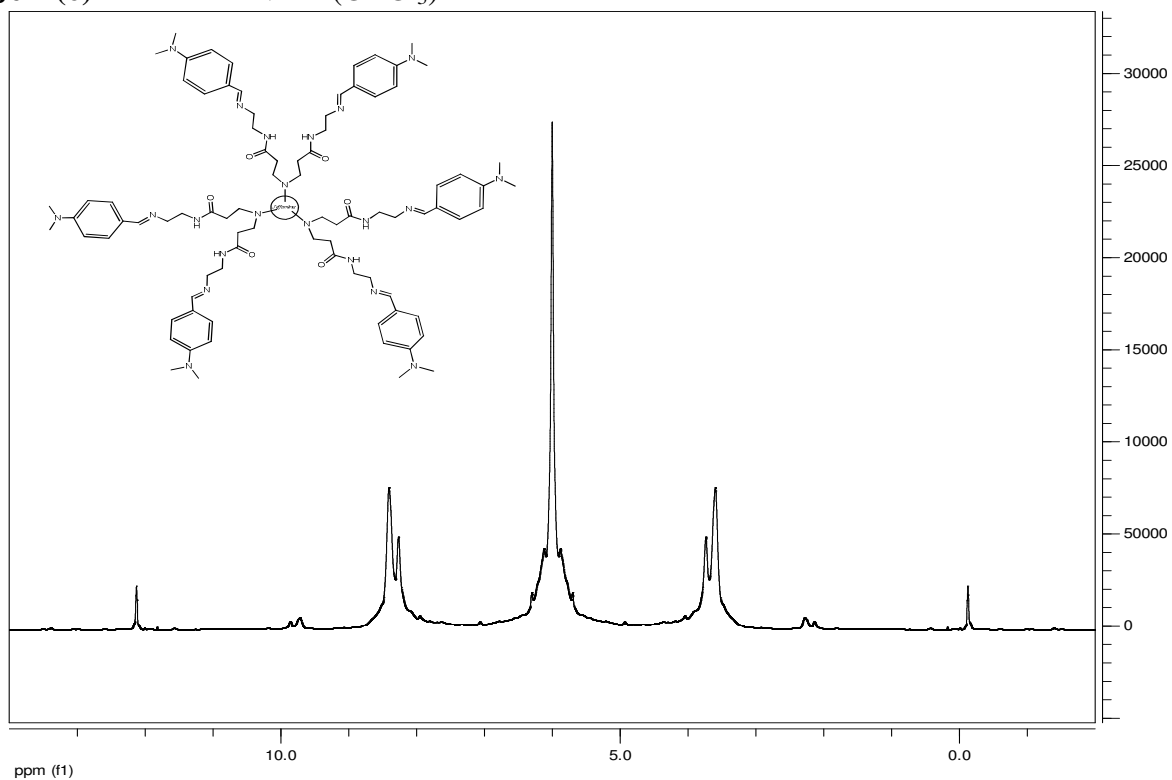
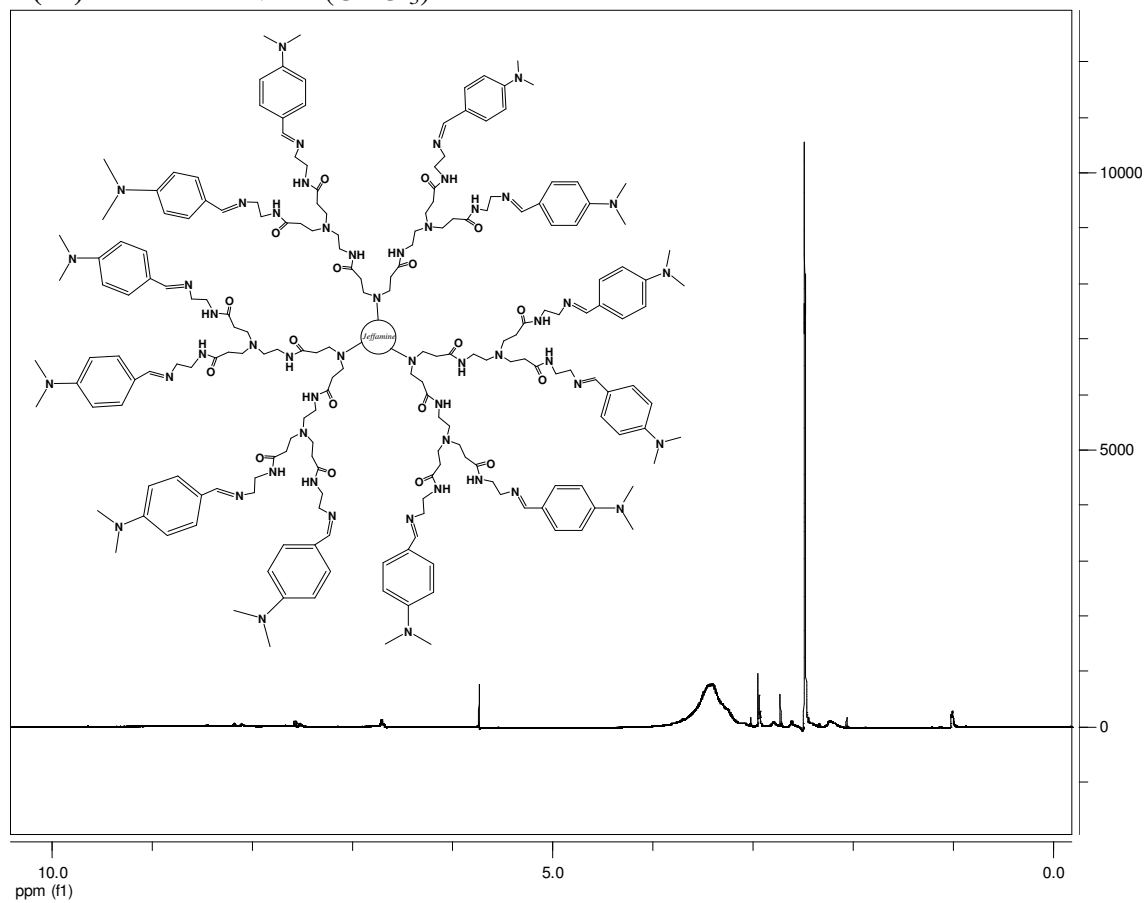
Jeff-(NH₂)₂₄(3.0)¹H NMR (CDCl₃)¹³C NMR (CDCl₃)

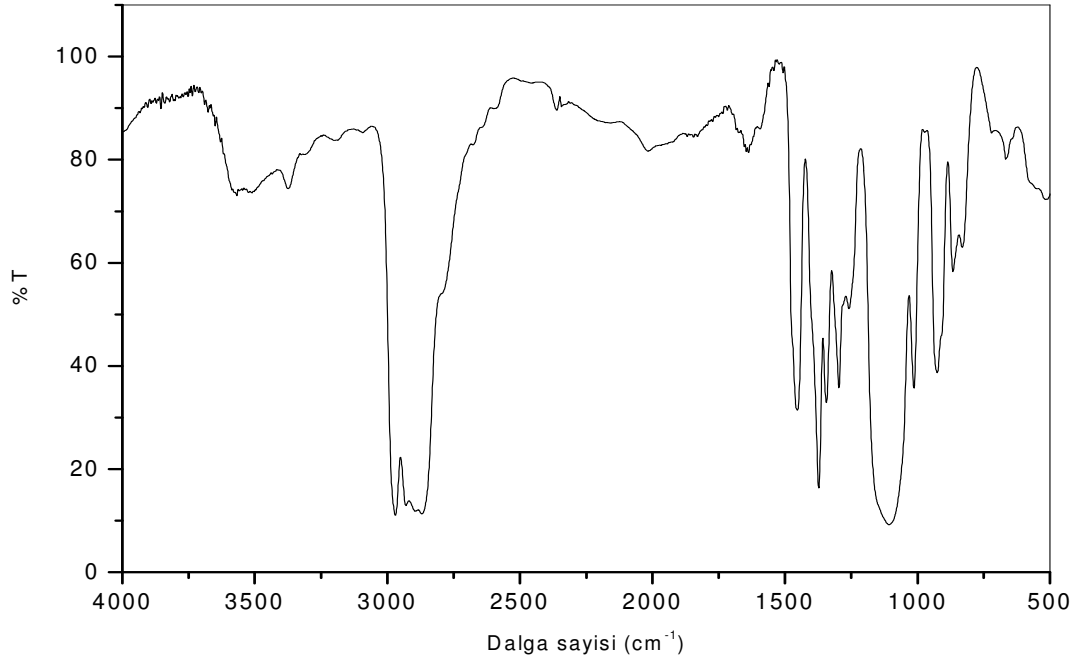
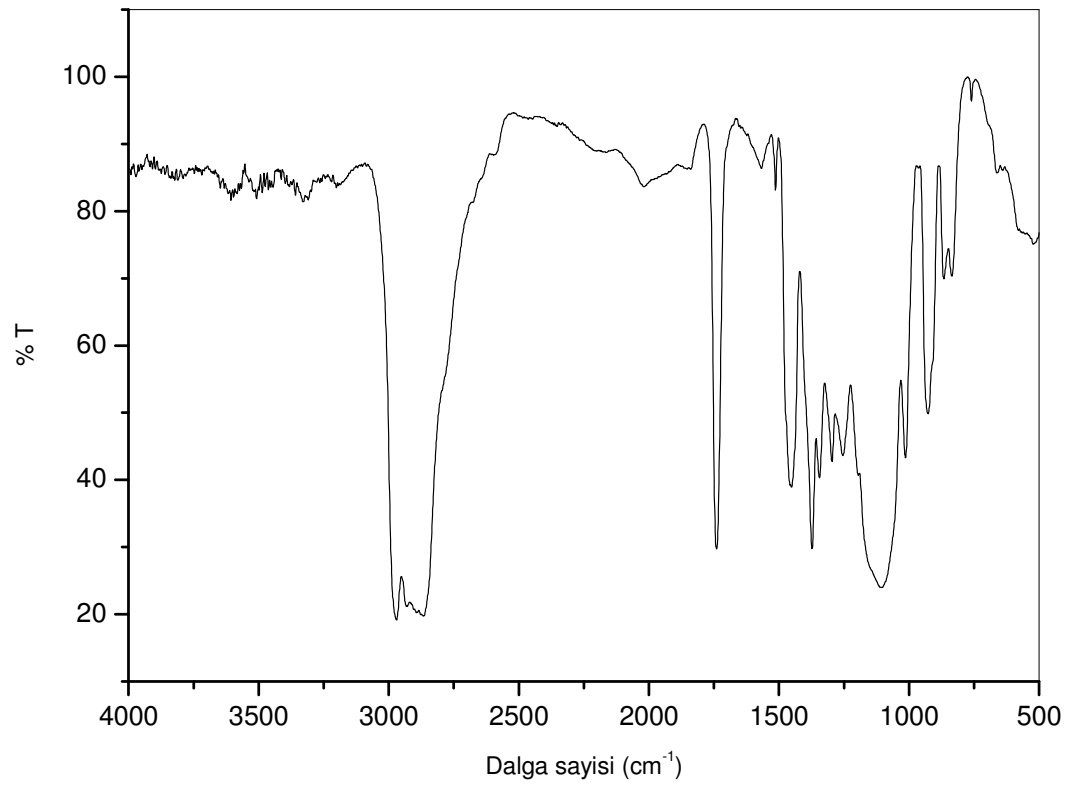
Jeff-(3)-TX ^1H NMR (CDCl_3) ^{13}C NMR (CDCl_3)

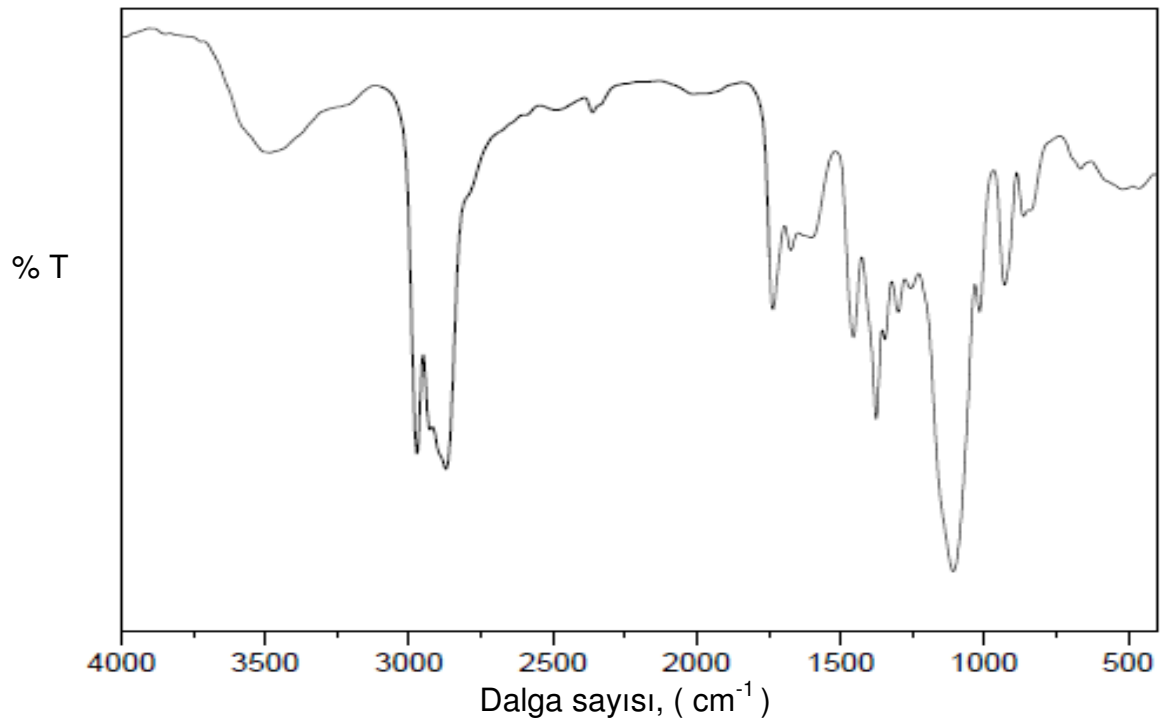
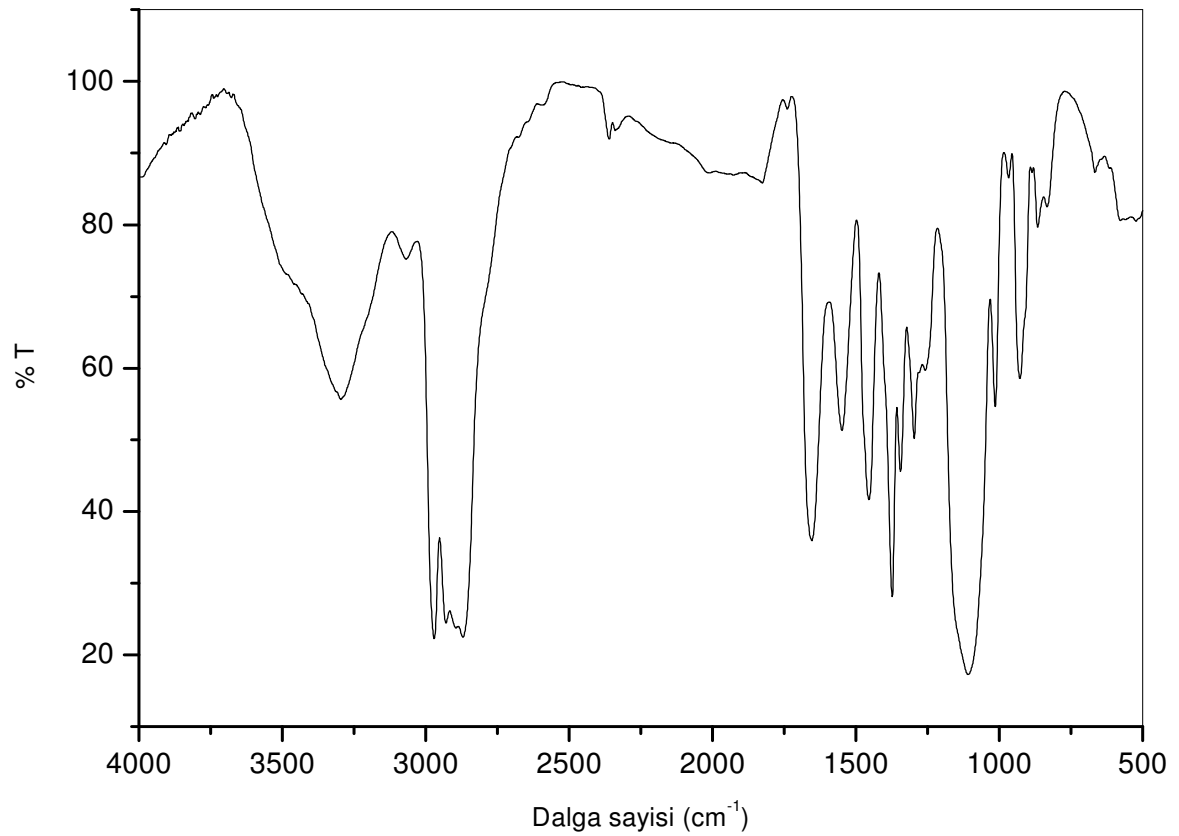
Jeff-(6)-TX ^1H NMR (CDCl_3) ^{13}C NMR (CDCl_3)

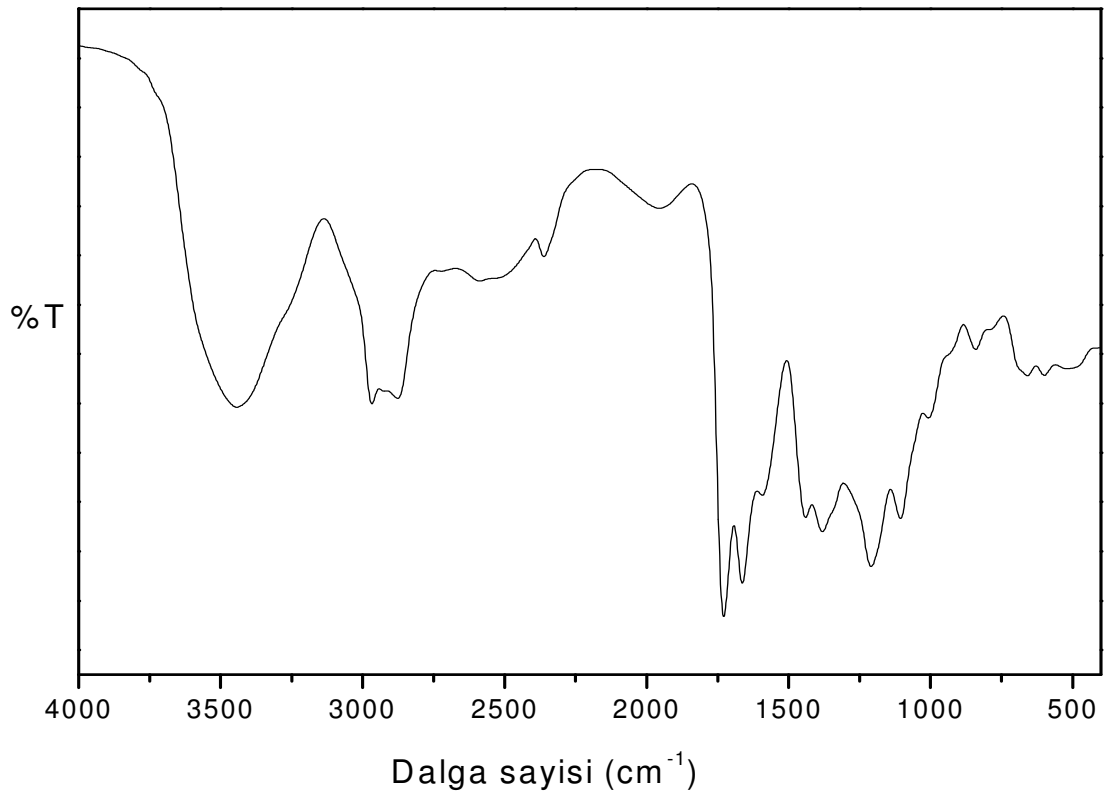
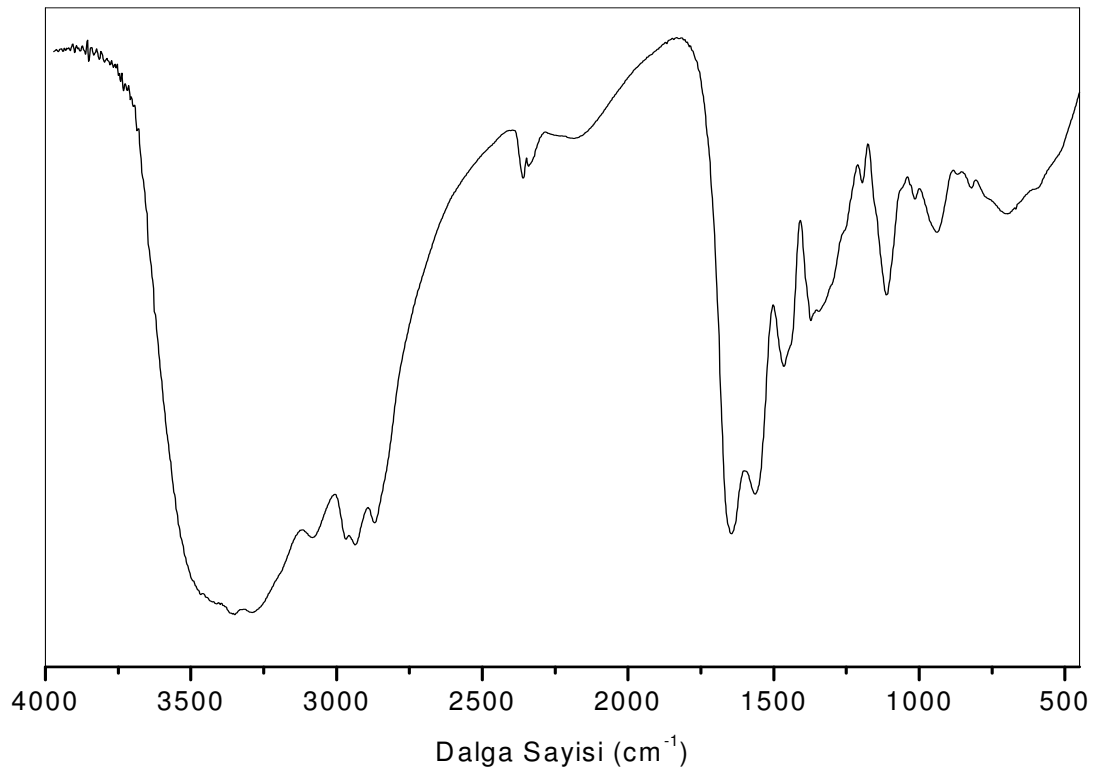
Jeff-(12)-TX ^1H NMR (CDCl_3) **^{13}C NMR (CDCl_3)**

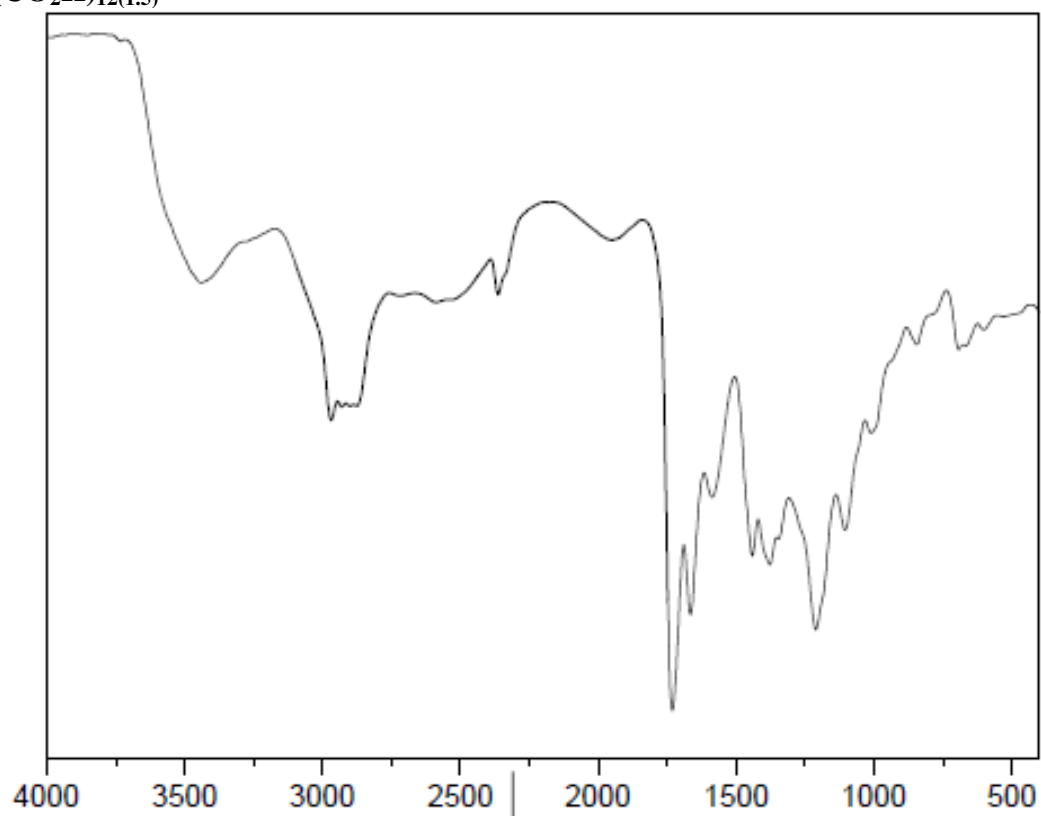
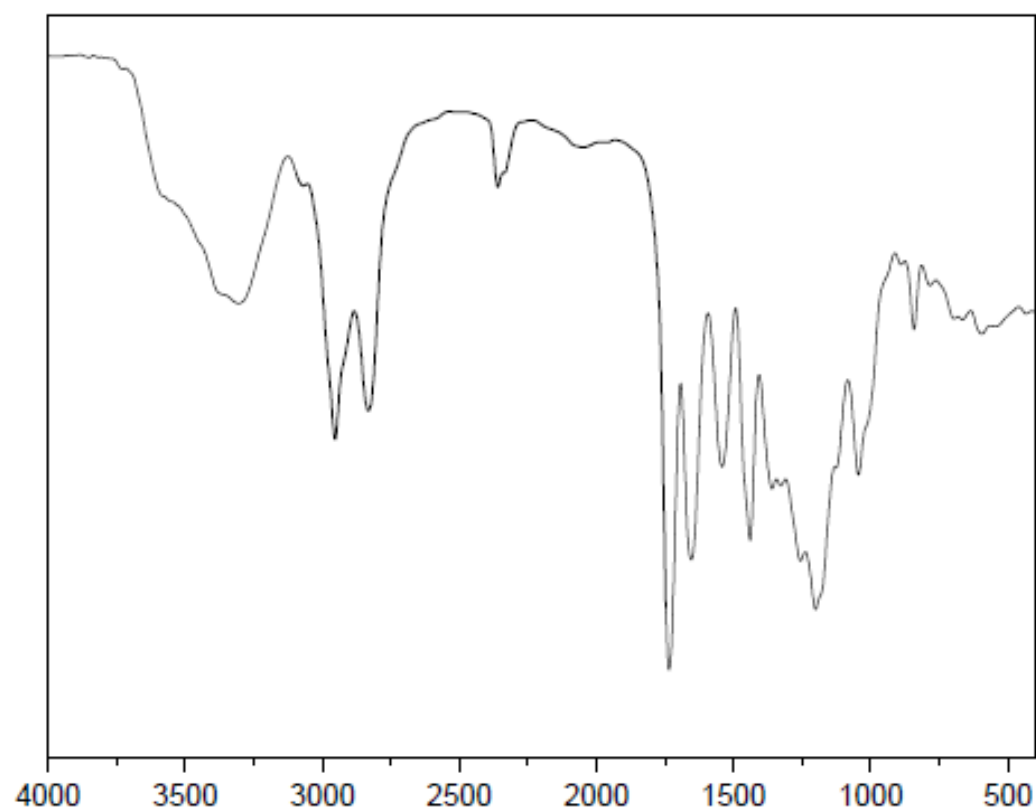
Jeff-(3)-DMAB ^1H NMR (CDCl_3) ^{13}C NMR (CDCl_3)

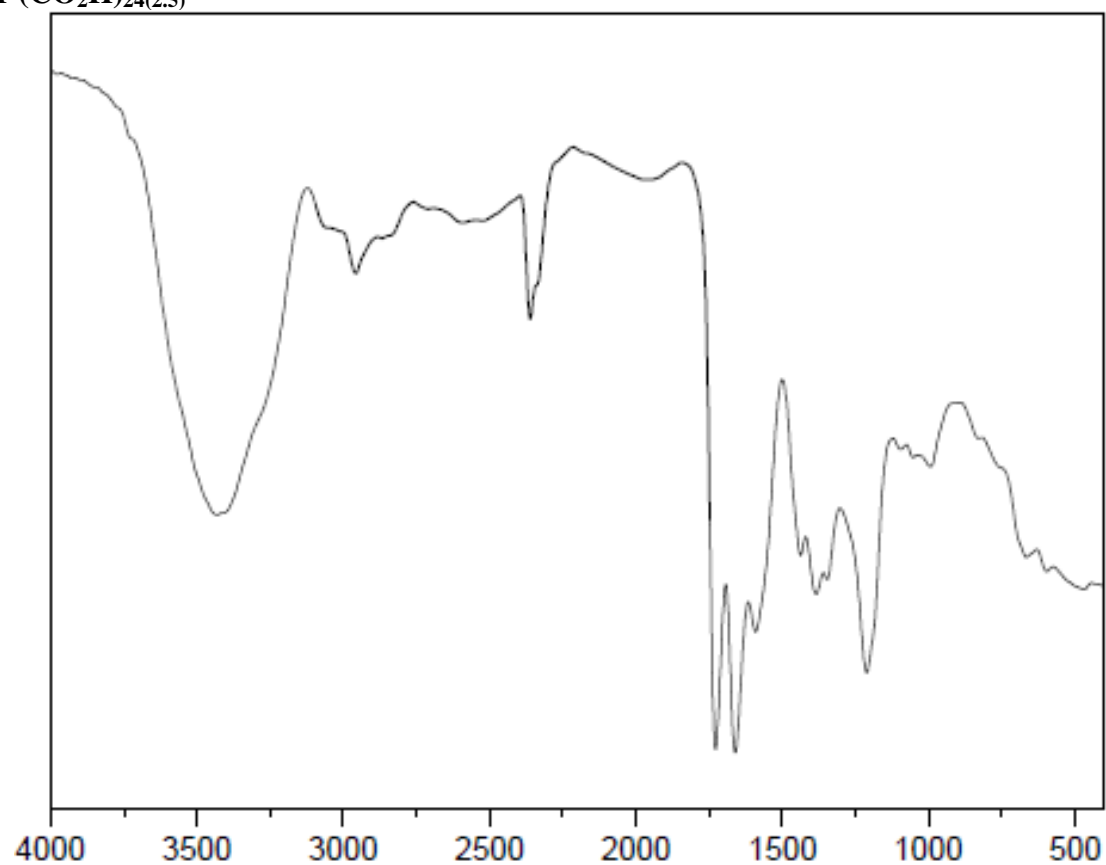
Jeff-(6)-DMAB ^1H NMR (CDCl_3)**Jeff-(12)-DMAB ^1H NMR (CDCl_3)**

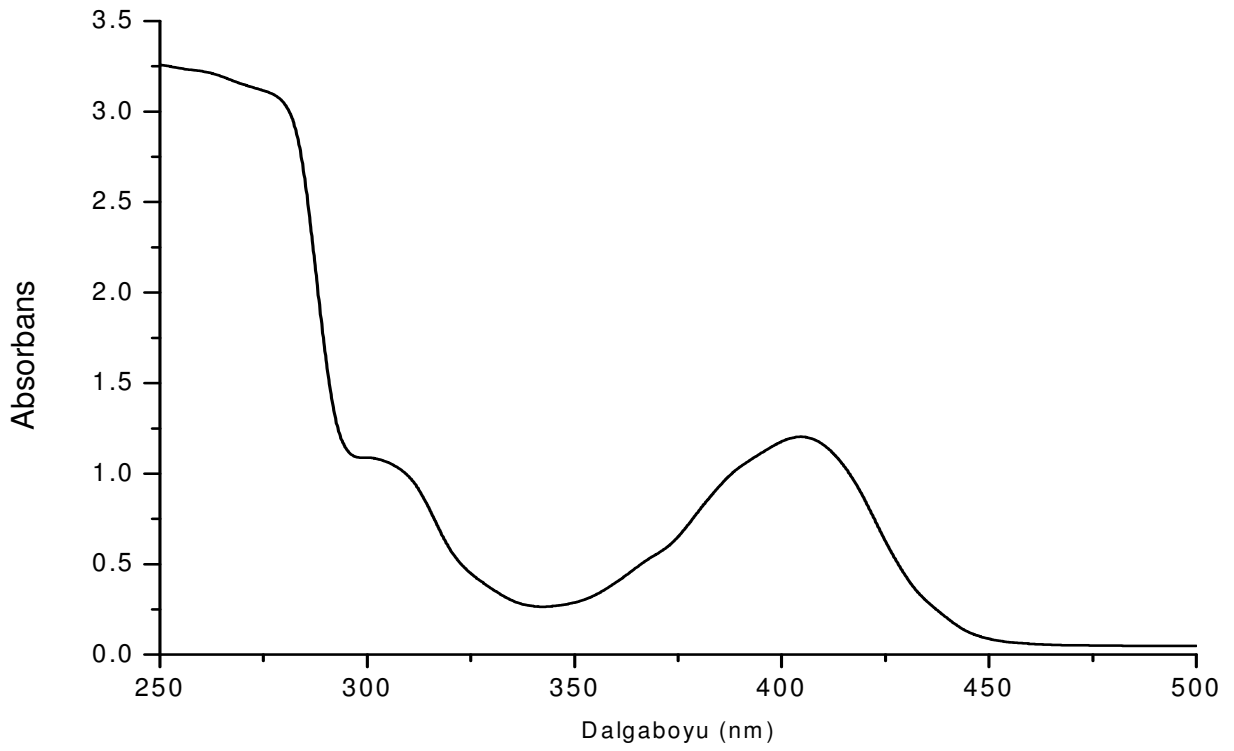
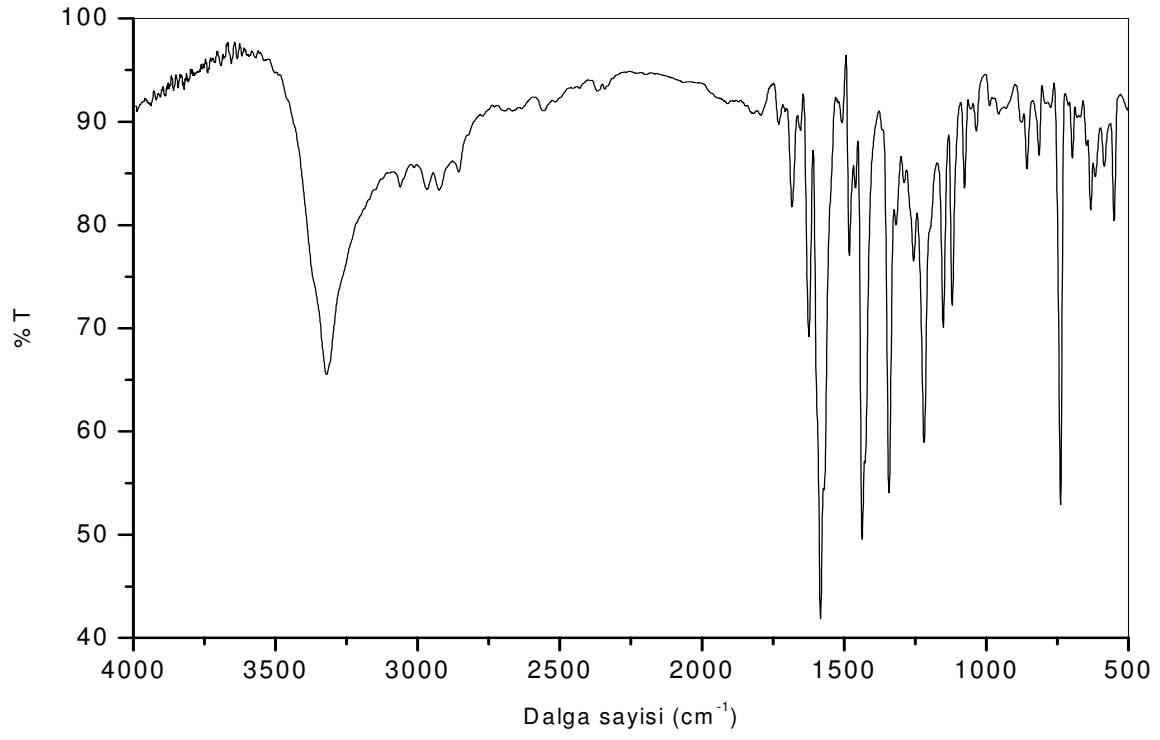
Ek 2 IR ve UV Spektrumları**Jeff Amin****Jeff-(CO₂Me)_{6(0.5)}**

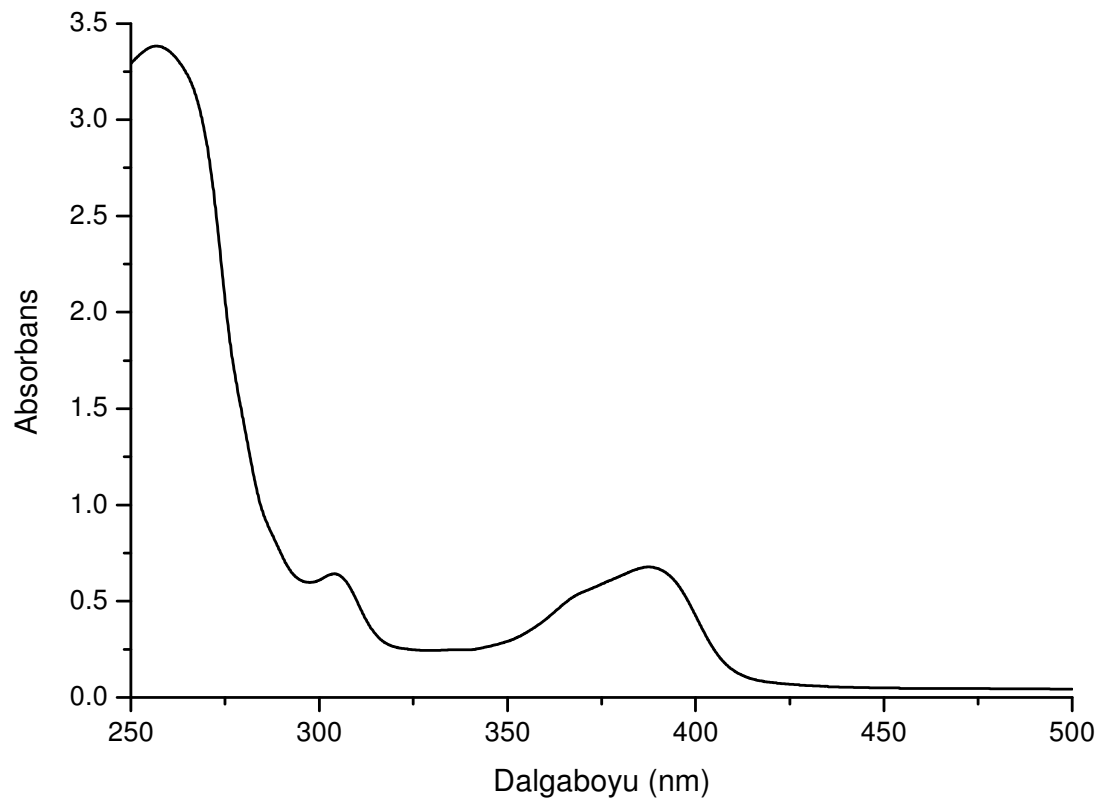
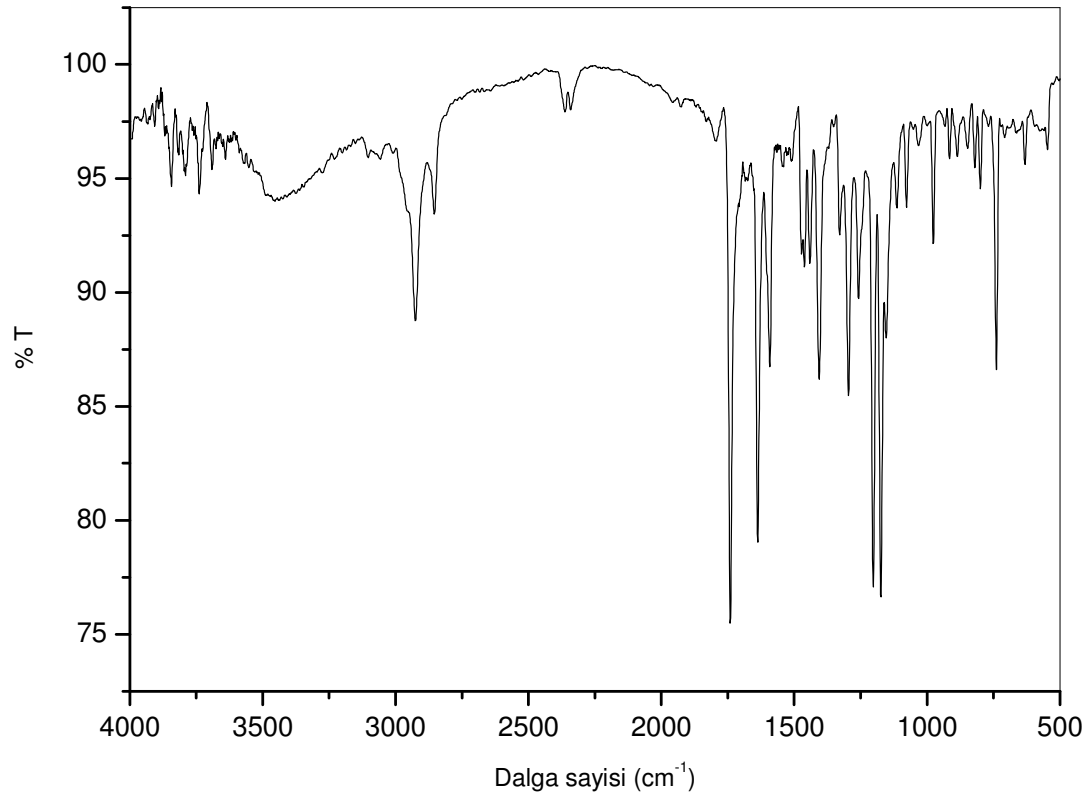
Jeff-(CO₂H)_{6(0.5)}**Jeff-(NH₂)_{6(1.0)}**

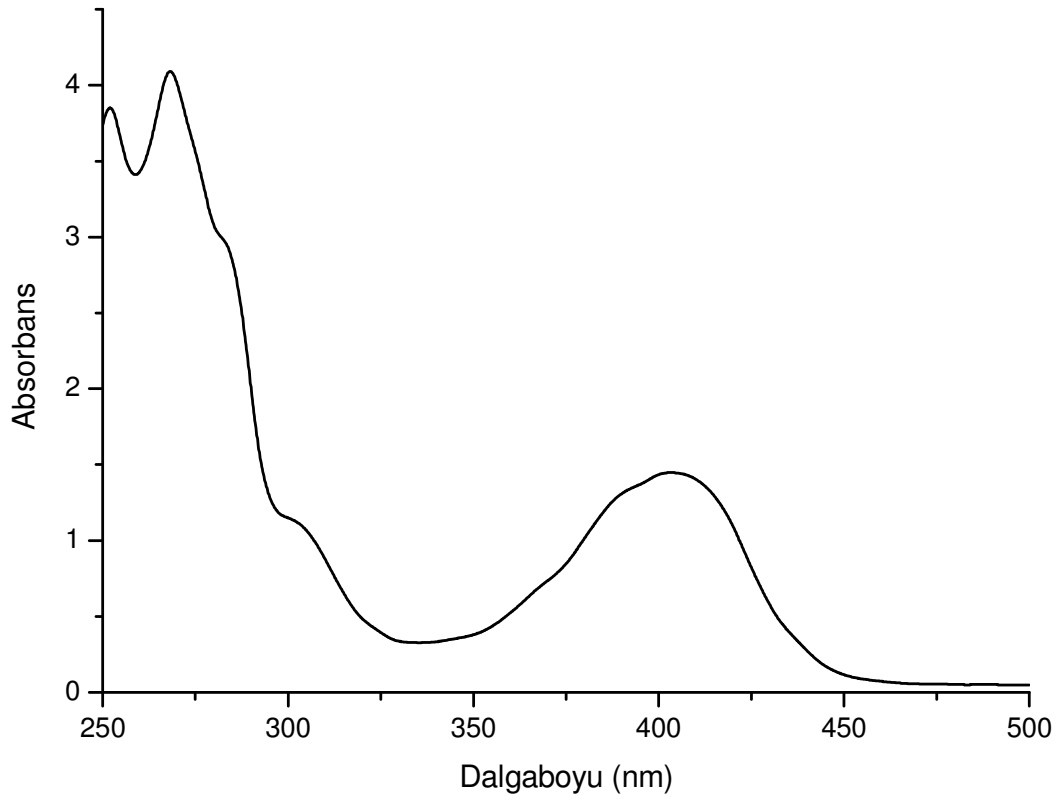
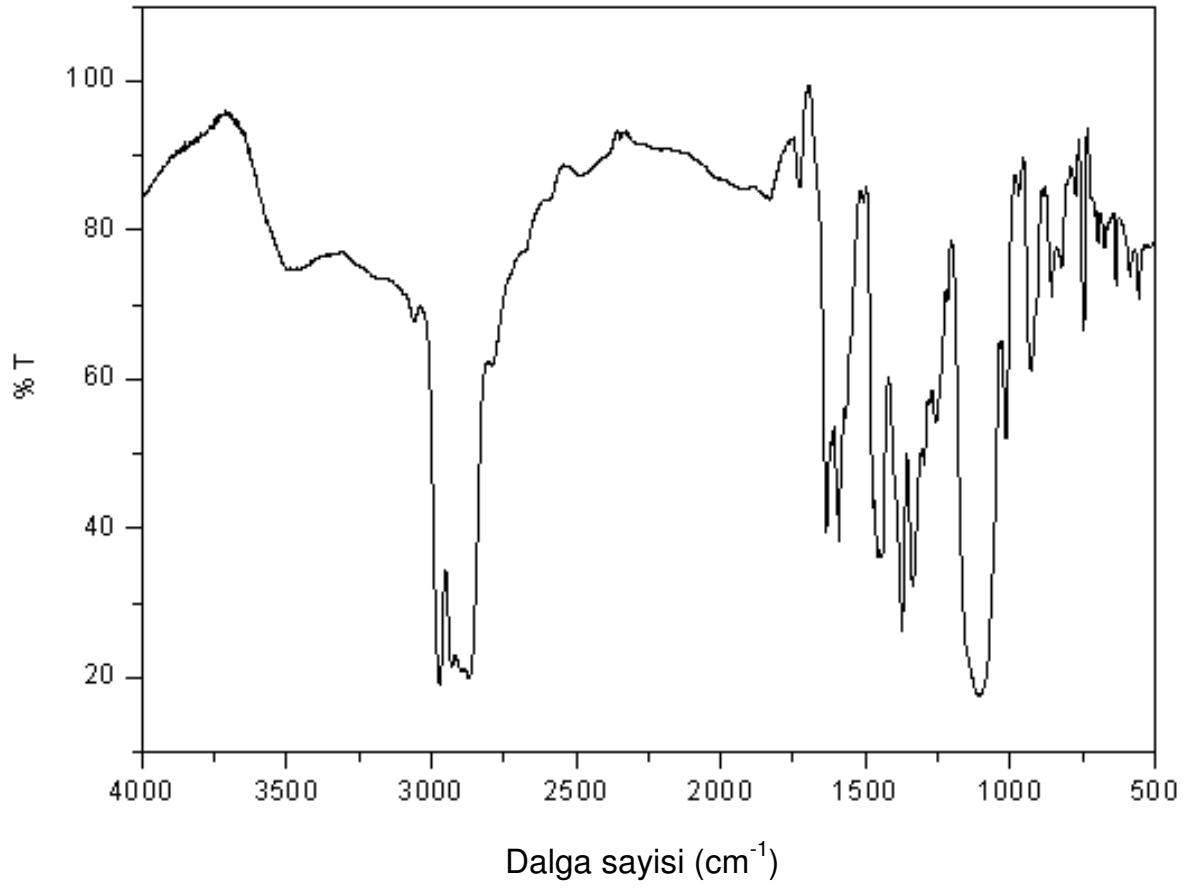
Jeff-(CO₂Me)_{12(1.5)}**Jeff-(NH₂)_{12(2.0)}**

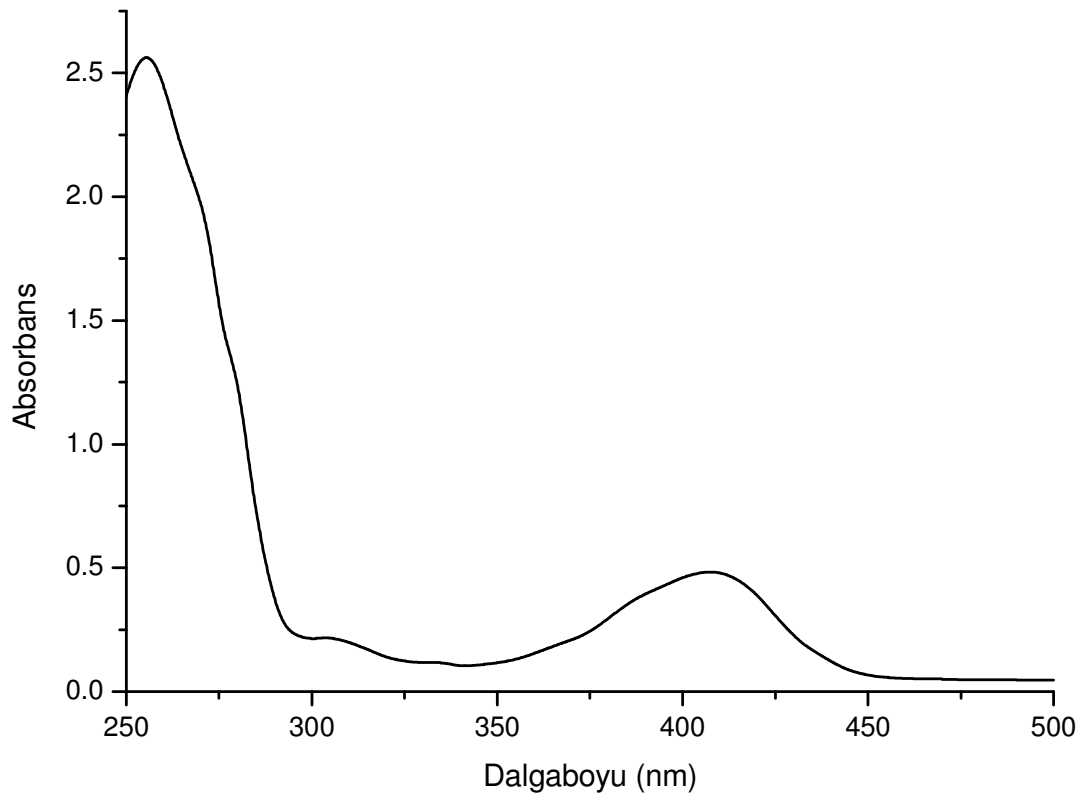
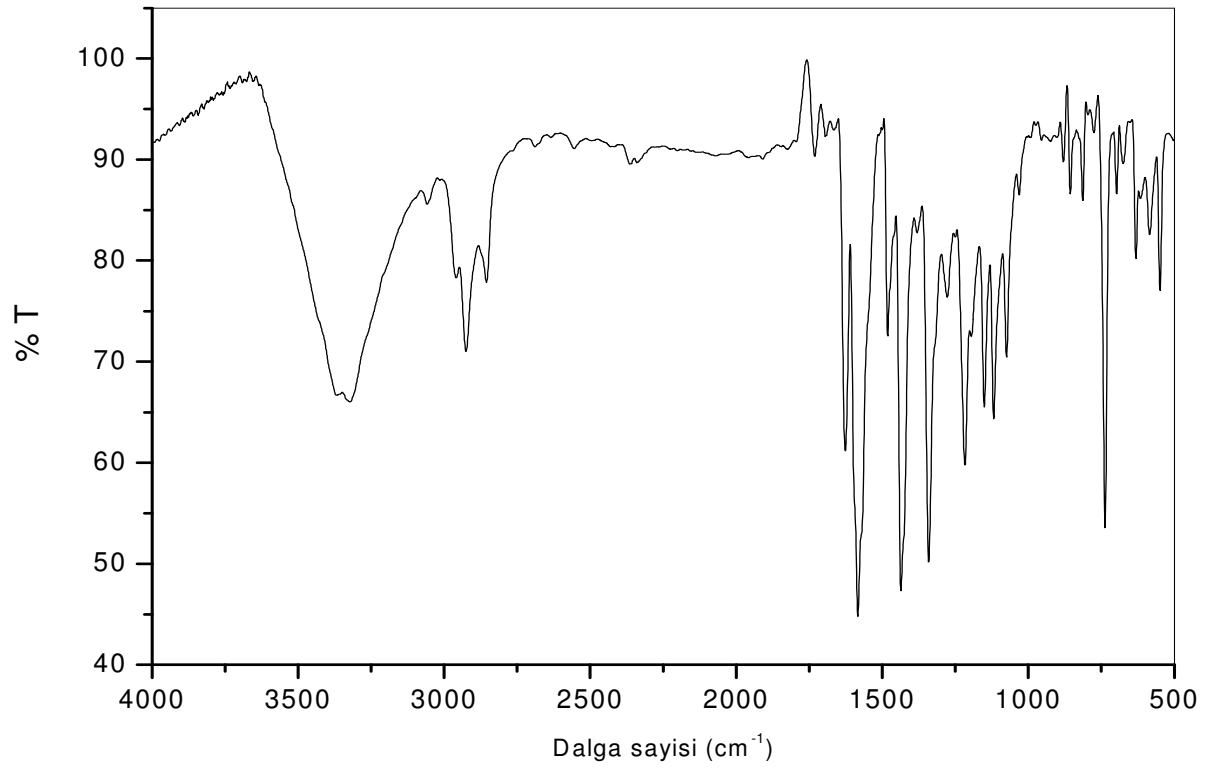
Jeff-(CO₂H)_{12(1.5)}**Jeff-(CO₂Me)_{24(2.5)}**

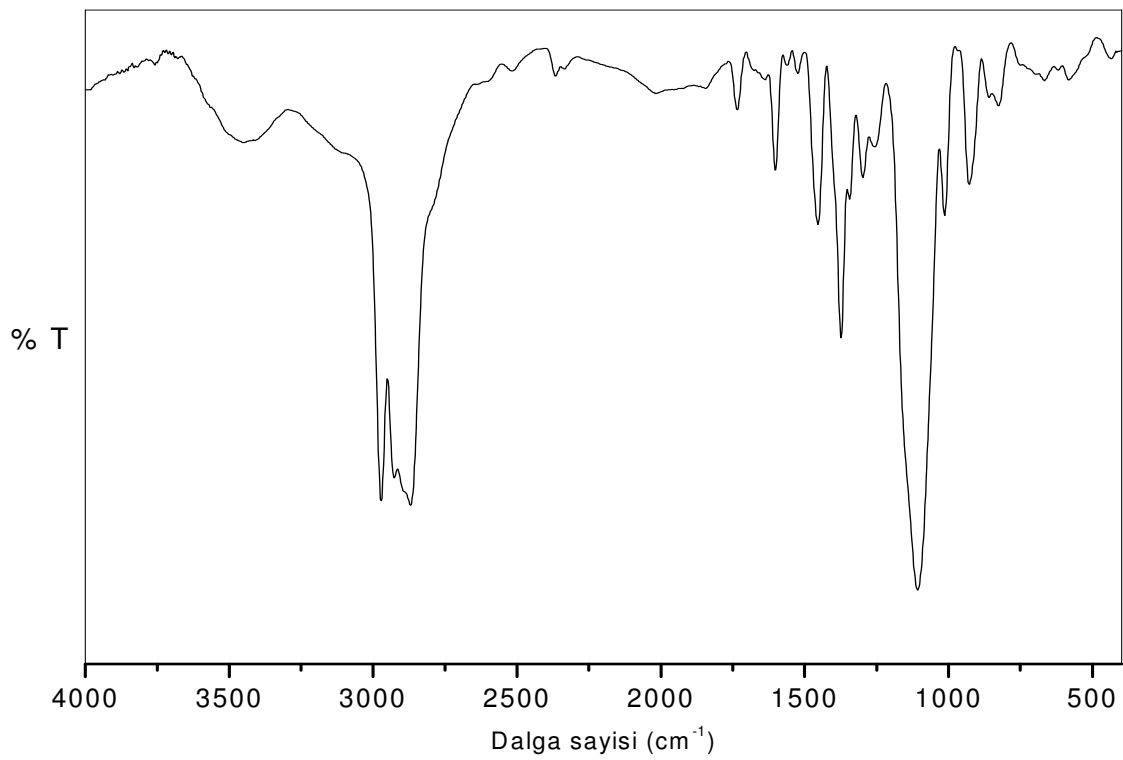
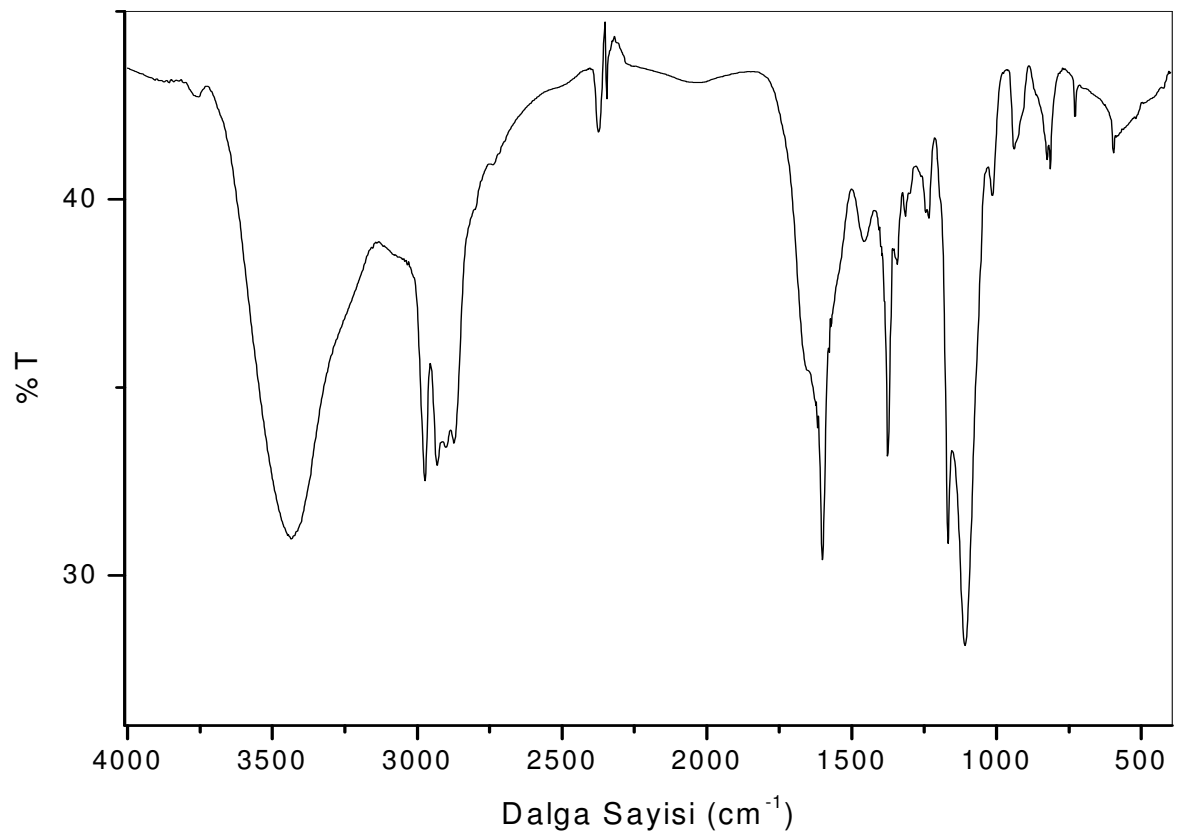
Jeff-(CO₂H)_{24(2.5)}

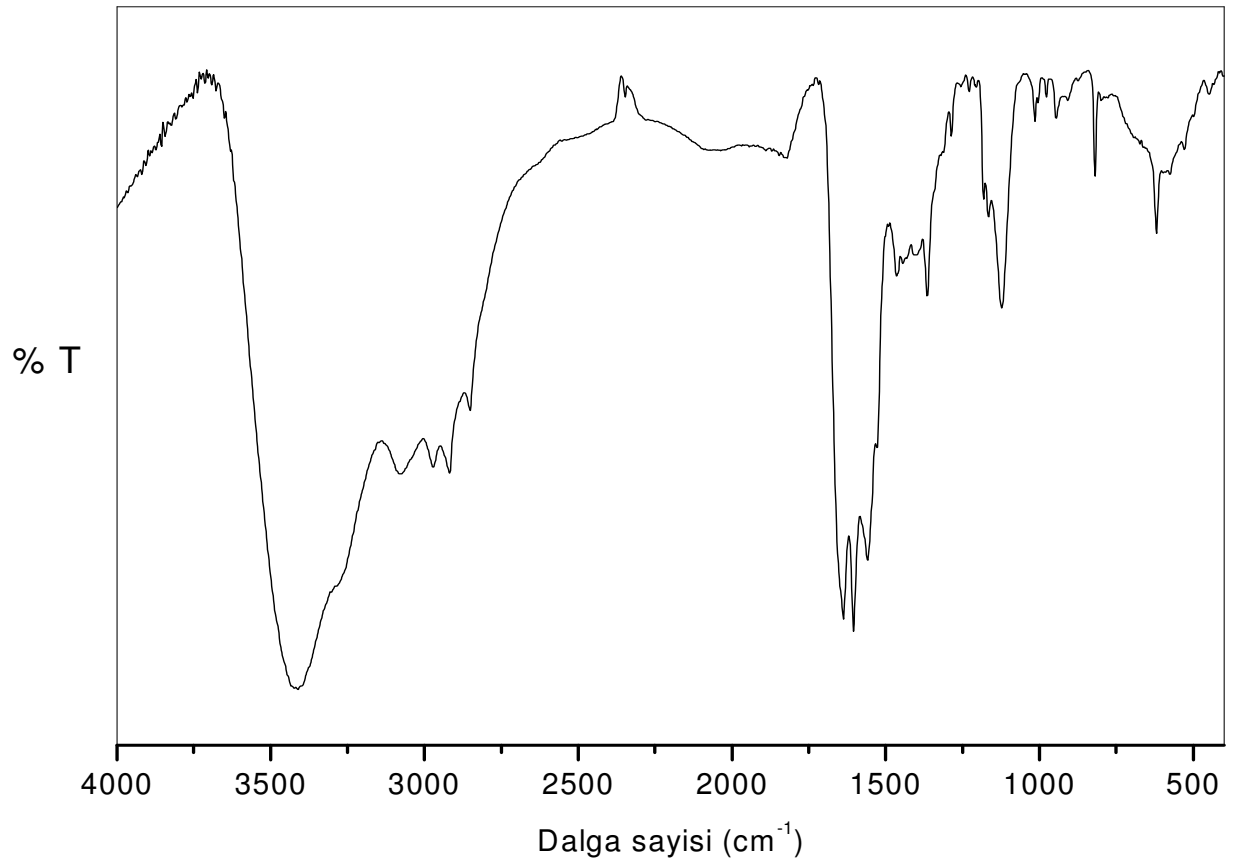
TX-OH

TX-OAc

Jeff-(3)-TX

Jeff-(12)-TX

Jeff-(3)-DMAB**Jeff-(6)-DMAB**

Jeff-(12)-DMAB

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 13.01.1978

Doğum yeri Konya

Lise 1992-1996 Muhittin Güzelkılınç Lisesi

Lisans 1997-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı

Doktora 2005-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurumlar

2001-2004 Migros Türk A.Ş.

2004-2004 Okur Ofset Ltd.Şti.

2005-2005 Çelebi Kimya

2006-Devam Fatih Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi