

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

**ÇOK FONKSİYONLU BAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOKİMYASININ
İNCELENMESİ**

FEYZA KARASU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2011

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

**ÇOK FONKSİYONLU BAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOKİMYASININ
İNCELENMESİ**

FEYZA KARASU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇOK FONKSİYONLU BAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOKİMYASININ
İNCELENMESİ**

Feyza KARASU tarafından hazırlanan tez çalışması 10.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Duygu AVCI
Boğaziçi Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 24-01-02-16, 28-01-02-08, 29-01-02-ODAP04 numaralı projeleri ve Devlet Planlama Teşkilatı'nın 25-DPT-07-04-01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yalnızca doktora tezimin hazırlanması aşamasında değil, akademik yaşantımın her safhasında hem bilgi birikimini hem de manevi desteğini aldığım, sadece tez danışmanım değil, hayatım boyunca hayat danışmanım olacak değerli hocam Prof. Dr. Nergis ARSU' ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Her türlü bilimsel ve manevi desteğini yaşadığım tüm süreçler boyunca esirgememiş olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Meral AYDIN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI' ya bilimsel katkılarından ve adını taşıyan laboratuvarın imkanlarını bizlerle paylaştığından dolayı çok teşekkür ederim.

Üniversite yıllarımdan itibaren hep bir arada olduğumuz, her güzel olayı birlikte yaşadığımız ve her zorluğun üstesinden birlikte geldiğimiz canım arkadaşım Araş. Gör. Demet KARACA BALTA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlu aşamalarda her zaman çözüm üretmesini bilen, birlikte çalışmaktan zevk duyduğum, sevgili arkadaşım Gökhan TEMEL'e her türlü desteğinden dolayı çok teşekkür ederim.

Tezimin deneysel kısmında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Binnur AYDOĞAN'a emeği ve harcadığı zaman için çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar esnasında tüm içtenliğiyle bizlere vakit ayıran, yardımını ve bilgisini paylaşan sayın hocam Prof.Dr. Nüket ÖCAL' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doç. Dr. Çiğdem YOLAÇAN, Doç. Dr. Feray AYDOĞAN, Arş.Gör. Emine BAĞDATLI'ya her türlü bilimsel desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Bilimsel ve manevi katkıları, güler yüzü ve tatlı arkadaşlığı için Arş. Gör. Hale BERBER YAMAK ve eşi Aytaç YAMAK'a çok teşekkür ederim.

Arş. Gör. Mehmet Arif KAYA'ya her türlü desteğinden dolayı çok teşekkür ederim.

Her türlü yardımı ve arkadaşlığı için Arş.Gör. Gökçe GÖKSU' ya çok teşekkür ederim.

Sevgili arkadaşlarım Duygu SEVİNÇ, Nurcan KARACA, Serena UZAŞCI, Gamze ÖZBAY, Ayla MUTLU ve Sevnur – Zekeriya DOĞRUYOL'a her türlü destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çok değer verdiğim canım arkadaşım Dilek GÜRBÜZ'e, her türlü desteğinden ve dostluğundan dolayı teşekkür ederim.

Tüm laboratuvar çalışma arkadaşlarıma desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Yanıbaşımda olduğunuz sürece, bir arada olduğumuz sürece, üstesinden gelemeyeceğimiz hiçbir şey yok; CANIM AİLEM, sizleri çok seviyorum...

“Hayaller ülkesinde yaşıyorum seninle, kısa bir süre de olsa

Bazen düşler sokağından geçiyoruz

Karanlığı aydınlatan bir fener gibi,

Bazen hayal kahvesinde buluşuyoruz

İki sevgili gibi...”

Sevgili eşim Murat, varlığın için teşekkür ederim...

Mayıs, 2011

Feyza KARASU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	xi
KISALTMA LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xix
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
TEORİK BÖLÜM	4
2.1 Işık.....	4
2.2 Elektromanyetik Spektum.....	5
2.3 Işığın Absorpsiyonu	6
2.4 Beer - Lambert Yasası.....	8
2.5 Elektronik Geçişler	10
2.5.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri.....	11
2.5.2 $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri	11
2.5.3 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	12
2.5.4 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	12
2.6 Singlet ve Triplet Haller.....	12
2.7 Uyarılmış Hallerin Enerji Yayınımı	14
2.7.1 Fotokimyasal İşlemler	14
2.7.2 Fotofiziksel İşlemler	15

2.7.2.1	Molekül içi Deaktivasyon	15
2.7.2.2	Moleküler Arası Deaktivasyon	18
2.8	Frank-Condon Prensipleri.....	19
2.9	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	21
2.10	Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	21
2.10.1	Başlama	22
2.10.2	Çoğalma	22
2.10.3	Sonlanma	22
2.11	Fotobaşlatıcı Sistemleri.....	23
2.11.1	I.Tip Fotobaşlatıcılar	24
2.11.1.1	I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	25
2.11.1.2	Benzoin ve Türevleri.....	25
2.11.1.3	Benzil ketaller	26
2.11.1.4	α -Amino asetofenon türevleri	27
2.11.1.5	α - Hidroksi Ketonlar	27
2.11.1.6	Açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler	28
2.11.2	II.Tip Fotobaşlatıcılar	28
2.11.3	II.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	29
2.11.3.1	Benzofenon/Amin Sistemleri	29
2.11.3.2	Tiyokzantonlar.....	30
2.11.4	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	31
2.11.4.1	2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)	31
2.11.4.2	Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri.....	32
2.11.4.3	Tiyokzanton Antrasen (TX-A)	33
2.12	Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi.....	34
2.12.1	Monomerle Sönümlenme	34
2.12.2	Aminle Sönümlenme	35
2.12.3	Sönümlenmenin Floresans ile İncelenmesi	36
2.12.3.1	Dinamik Sönümlenme (Çarpışma)	37
2.12.3.2	Statik Sönümlenme (Kompleks oluşumu)	37
2.13	Fotobaşlatıcı Seçimi	38
2.14	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu.....	39
2.15	Oksijenin Geciktirici Etkisi	40
2.16	Çok Fonksiyonlu Fotobaşlatıcılar	42
2.17	Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar.....	45
2.18	Suda Çözünen Tiyokzanton Türevleri	46
2.19	Siklodekstrin Kimyası	47
2.20	Kendi Kendine Fotobaşlatma Özelliğine Sahip Monomerler	50

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER	54
3.1 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü.....	54
3.2 Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi	55
3.3 Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Başlatıcıların Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması	56
3.4 Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi.....	56

3.5	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	58
3.6	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	58

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER	60
-------------------------	----

4.1	İki Fonksiyonlu bir Başlatıcı Olan 3-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyokzanten-2-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton katekol-O,O'- diasetik asit; (TX-Ct)'un Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	60
4.1.1	3-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyoksanten-2-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton katekol-O,O'- diasetik asit; TX-Ct) sentezi ve karakterizasyonu	60
4.1.2	2-(Karboksimetoksi) tiyokzanton'un (TX-Ma) sentezi	62
4.1.3	Fotopolimerizasyon Reaksiyonu.....	62
4.1.4	Sonuçlar ve Tartışma	62
4.1.5	TX-Ct ve TX-Ma'nın UV Absorpsiyon ve Fotofiziksel Özellikleri	62
4.1.5.1	TX-Ct ve TX-Ma'nın MDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi	66
4.1.5.2	TX-Ct ve TX-Ma'nın Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları ve Fotobaşlatma Mekanizmasının Aydınlatılması	68
4.1.5.3	MMA'ın TX-Ct ve TX-Ma Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	74
4.1.5.4	TX-Ct' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi	77
4.1.6	Sonuç	80
4.2	Suda Çözünen bir Fotobaşlatıcı olan Tiyokzanton katekol-O,O'- Diasetik Asit'in β -Siklodekstrin Varlığındaki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	80
4.2.1	Suda Çözünebilen Tek Bileşenli Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (TX-Ct)	80
4.2.2	β -Siklodekstrin (β -CD) / Metil metakrilat (MMA) Kompleksinin Elde Edilmesi.....	81
4.2.3	Su İçerisinde Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Prosedürü.....	81
4.2.4	Sonuçlar ve Tartışma	81
4.2.5	TX-Ct 'nin Su İçerisindeki Absorpsiyon Özelliği.....	81
4.2.5.1	Fotopolimerizasyon Reaksiyonları	82
4.3	İki Fonksiyonlu bir Başlatıcı Olan 4-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyoksanten-1-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton hidrokinon-O,O'- diasetik asit; TX-Hq)'nun Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	87
4.3.1	4-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyoksanten-1-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton hidrokinon-O,O'- diasetik asit; TX-Hq)'nun Sentezi ve Karakterizasyonu	87
4.3.2	1,4-Dimetoksi-9H-tiyokzanten-9-on (1,4-dimetoksi tiyokzanton; TX-(OCH ₃) ₂)'un Sentezi ve Karakterizasyonu	89
4.3.3	Fotopolimerizasyon Reaksiyonu.....	92

4.3.4	Sonuçlar ve Tartışma	92
4.3.4.1	TX-Hq'nun UV Absorpsiyon ve Fotofiziksel Özellikleri	92
4.3.4.2	TX-Hq'nun MDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi	94
4.3.4.3	TX-Hq'nun Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları ve Fotobaşlatma Mekanizmasının Aydınlatılması	95
4.3.4.4	TX-Hq'nun Uyarılmış Triplet Geçişlerinin NMDEA ile Söndürülmesi.....	103
4.3.4.5	MMA'ın TX-Hq beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	105
4.3.4.6	TX-Hq' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi	108
4.3.5	Sonuç	110
4.4	Yeni Bir Fotobaşlatıcı Olarak Tiyokzanton 1,2,4-Triol'un Sentezi ve Akrilatların Fotopolimerizasyonlarındaki Etkinliğinin İki Fonksiyonlu Tiyokzanton 1,4-Diol ile Kıyaslanarak İncelenmesi.....	110
4.4.1	1,2,4-trihidroksi-9H-tiyokzanten-9-on (Tiyokzanton 1,2,4-Triol; TX(OH) ₃)'un sentezi ve karakterizasyonu	110
4.4.2	1,4-dihidroksi-9H-tiyokzanten-9-on (Tiyokzanton 1,4-Diol; TX(OH) ₂)'nin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	113
4.4.3	Fotopolimerizasyon Reaksiyonu.....	115
4.4.4	Sonuçlar ve Tartışma	115
4.4.4.1	TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ 'nin UV Absorpsiyon Özellikleri	115
4.4.4.2	MMA'ın, TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ Beraberindeki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	121
4.4.4.3	Fotobaşlatıcıların Fotodegradasyona Etkisinin İncelenmesi... ..	127
4.4.4.4	TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ 'nin Floresans ve Fosforesans Özellikleri.	130
4.4.4.5	TX(OH) ₃ 'ün Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği ile İncelenmesi	132
4.4.4.6	TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ 'nin Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları ve Fotobaşlatma Mekanizmasının Aydınlatılması	133
4.4.4.7	TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ 'nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi	137
4.5	Kendi kendine Fotobaşlatma Özelliğine Sahip Diakrilamid Monomerleri	139
4.5.1	N-propil-N-(1-okso-2-propen-1-il)-2-propenamid (1) sentezi ve karakterizasyonu	140
4.5.2	N-metoksi-N-(1-okso-2-propen-1-il)-2-propenamid (2) ve N-metoksiakrilamidik akrilik asit anhidrit (2a) sentezi ve karakterizasyonu.....	141
4.5.3	Fotopolimerizasyon Prosedürü	142
4.5.4	Sonuçlar ve Tartışma	142
4.5.4.1	Monomer 1 ve 2'nin UV Absorpsiyon Özellikleri	142
4.5.4.2	RT-FTIR ve ¹ H-NMR Analizleri.....	143
4.5.4.3	Monomerlerin Fotoreaktivitelerinin Foto-DSC Yöntemiyle Saptanması.....	147

4.5.4.4	Diakrilamidlerin Birinci Tip Fotobaşlatıcı Beraberinde Monomer Reaktivitesi.....	148
4.5.4.5	Diakrilamidlerin HDDA Beraberindeki Fotobaşlatma Aktiviteleri.....	149
4.5.4.6	Diakrilamidlerin Fotobaşlatıcı Yokluğundaki Fotopolimerizasyonları.....	150
4.5.5	Sonuç.....	151
KAYNAKLAR.....		153
ÖZGEÇMİŞ.....		158

SİMGE LİSTESİ

C	Işık hızı
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
ν	Frekans
ε	Molar absorptivite katsayısı
Φ	Kuantum verimi
τ_f	Floresans ömür
τ_p	Fosforesans ömür
τ_t	Triplet ömür
N_s	Zincir makaslama sayısı

KISALTMA LİSTESİ

CD	Siklodekstrin
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H NMR	Proton NMR' ı
HDDA	1,6-hekzandioldiakrilat
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
ITX	izopropil tiyokzanton
LA	Lauril akrilat
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
Me-THF	2-metil tetrahidrofuran
MMA	Metil metakrilat
MO	Moleküler orbital
MPA	N-metil-N-propilakrilamid
NMDEA	<i>N</i> -Metildietanolamin
PA	N-propilakrilamid
PMMA	Poli (metil metakrilat)
THF	Tetrahidrofuran
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TX	Tiyokzanton
TX-A	Tiyokzanton antrasen
TX-Ct	Tiyokzanton katekol-O,O'-diasetik asit
TX-Hq	Tiyokzanton hidrokinon-O,O'-diasetik asit
TX-OCH ₂ COOH	2-(karboksimetoksi) tiyokzanton
TX-(OCH ₃) ₂	1,4-dimetoksi tiyokzanton
TX-SCH ₂ COOH	2-tiyokzanton tiyoasetik asit
TX-SH	2-merkapt tiyokzanton
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Elektromanyetik dalga..... 4
Şekil 2.2	Elektromanyetik spektrum..... 5
Şekil 2.3	Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi..... 9
Şekil 2.4	(a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; (b) temel hal (TH) ve uyarılmış halin (UH) enerji diyagramı 10
Şekil 2.5	Elektronik geçişlerin kuramsal enerji diyagramında gösterimi..... 11
Şekil 2.6	Elektron konfigürasyonları 13
Şekil 2.7	Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol [19]. 14
Şekil 2.8	Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi 15
Şekil 2.9	Jablonski Diyagramı..... 16
Şekil 2.10	Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans..... 18
Şekil 2.11	Frank Condon prensibi 20
Şekil 2.12	Başlama aşaması 22
Şekil 2.13	Çoğalma aşaması..... 22
Şekil 2.14	Sonlanma aşaması..... 23
Şekil 2.15	Birinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması..... 25
Şekil 2.16	Benzoin'in fotobaşlatma mekanizması 26
Şekil 2.17	DMPA'nın fotobaşlatma mekanizması [3]. 26
Şekil 2.18	α -aminoasetofenon'ların fotobaşlatma mekanizması..... 27
Şekil 2.19	α -hidroksi keton'ların fotobaşlatma mekanizması 27
Şekil 2.20	Açılfosfinoksit'lerin fotobaşlatma mekanizması 28
Şekil 2.21	Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması 30
Şekil 2.22	Ticari tiyokzanton türevleri 30
Şekil 2.23	TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması 32
Şekil 2.24	Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması 33
Şekil 2.25	Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması..... 33
Şekil 2.26	TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması 34
Şekil 2.27	Statik ve dinamik sönmelenmenin her ikisinde gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi 38
Şekil 2.28	Oksijenin aminler tarafından yokedilmesi [2] 41

Şekil 2.29	Çok fonksiyonlu fotobaşlatıcıların çalışma prensibi.....	43
Şekil 2.30	İki fonksiyonlu fotobaşlatıcı sentesi [14].....	43
Şekil 2.31	Çok fonksiyonlu polimerik fotobaşlatıcı sentezi [38].....	44
Şekil 2.32	Tiyokzanton bazlı çok fonksiyonlu fotobaşlatıcılar	45
Şekil 2.33	Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyokzanton türevleri.....	46
Şekil 2.34	α (1), β (2), γ (3) CD yapısı	48
Şekil 2.35	Glukopiranoz halkasının şematik gösterimi	49
Şekil 2.36	Kendi kendine fotobaşlatma aktivitesine sahip vinil akrilat'ın kimyasal yapısı.....	50
Şekil 2.37	Siklizasyon sonucu biradikal oluşumu	51
Şekil 2.38	Olası bölünme mekanizması ile radikallerin oluşumu	51
Şekil 2.39	Vinil ester türevi olan divinil fumarat'ın aydınlatılması sonucunda olan radikallerin kimyasal yapıları.....	51
Şekil 2.40	Kendi kendine fotobaşlatma aktivitesine bromlanmış akrilatların kimyasal yapıları	52
Şekil 2.41	Pentabromofenil akrilat (PBPA)'nın fotouyarılması sonucu oluşan brom radikallerinin olası reaksiyon yolları.....	53
Şekil 4.1	TX-Ct sentezi.....	61
Şekil 4.2	TX-Ct'nin ^1H -NMR spektrumu	61
Şekil 4.3	TX-Ct'nin ^{13}C -NMR spektrumu	62
Şekil 4.4	TX-Ct ve TX-Ma'nın DMF içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları (0,25 mM).....	63
Şekil 4.5	TX-Ct (a) ve TX-Ma'nın (b) DMF içerisindeki fotoağarmaları (0,33 mM)	64
Şekil 4.6	TX-Ct (üstte) ve TX-Ma'nın (altta) etanol içerisindeki floresans uyarma yayılımı (TX-Ct için 35 μM ; TX-Ma için 50 μM) ve 77 ⁰ K'deki fosforesans (TX-Ct için 0,23 mM; TX-Ma için 0,33 mM) spektrumları (λ_{uyarma} :380 nm)	66
Şekil 4.7	TX-Ct'nin etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi.....	67
Şekil 4.8	TX-Ma'nın etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi.....	68
Şekil 4.9	320 ve 620 nm'deki geçici absorpsiyonların hız sabitlerinin, asetonitril içerisinde çözünen moleküler oksijen konsantrasyonuna bağlılığı. Absorpsiyonlar, TX-Ma'nın asetonitrildeki çözeltisinin 355 nm lazer ışığı ile uyarılması sonucu elde edildi. Farklı oksijen konsantrasyonları, örnek çözeltilerin değişen oranlarda O ₂ /N ₂ gaz karışımına maruz bırakılmasıyla elde edildi.	69
Şekil 4.10	TX-Ma'nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (a; 355 nm, 5 ns), 320 nm'deki triplet ömür grafiği (b), 620 nm'deki triplet ömür grafiği(c).	70
Şekil 4.11	TX-Ct'nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (a; 355 nm, 5 ns), 330 nm'deki triplet ömür grafiği (b), 630 nm'deki triplet ömür grafiği(c).	71
Şekil 4.12	TX-Ct'nin önerilen radikal oluşturma ve fotopolimerizasyon mekanizması	72
Şekil 4.13	Dekarboksilasyon düzeneginin şematik gösterimi.....	73

Şekil 4.14	MMA'nın DMF içerisindeki, fotobaşlatıcı olarak TX-Ct (a eğrisi için [PI]: 5mM ve c eğrisi için [PI]: 0,05mM) ve TX-Ma'nın (b eğrisi için [PI]: 5mM ve d eğrisi için [PI]: 0,05mM) kullanıldığı, fotobaşlatılmış polimerizasyonu sonucu oluşan polimetil metakrilat'ın UV spektrumu.	76
Şekil 4.15	MMA'nın, fotobaşlatıcı olarak TX-Ct ve TX-Ma'nın fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların GPC eğrileri (----) ve MMA'nın polimerik fotobaşlatıcılar beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerin GPC eğrileri (—).	77
Şekil 4.16	TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Ct (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).	78
Şekil 4.17	TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Ct (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).	79
Şekil 4.18	TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Ct (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdesi (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).	79
Şekil 4.19	TX-Ct'nin suda (—) (6x10 ⁻⁴ M) ve DMF'teki (---) (2.5x10 ⁻⁴ M) absorpsiyon spektrumu	81
Şekil 4.20	TX-Ct'nin sudaki (—) ve elde edilen PMMA'nın ([fotobaşlatıcı]:1x10 ⁻³ M) diklorometan içerisindeki (---) absorpsiyon spektrumu.....	84
Şekil 4.21	TX-Ct'nin sudaki (—) ve elde edilen PMMA'nın ([fotobaşlatıcı]:1x10 ⁻³ M) diklorometan içerisindeki (---) absorpsiyon spektrumu (Uyarma dalga boyu: 380 nm)	85
Şekil 4.22	Kompleks oluşum reaksiyonu ve fotopolimerizasyon mekanizması	86
Şekil 4.23	NMDEA varlığında gerçekleşen fotopolimerizasyon mekanizması.....	87
Şekil 4.24	TX-Hq'nun sentezi	88
Şekil 4.25	TX-Hq'nun ¹ H-NMR spektrumu	88
Şekil 4.26	TX-Hq'nun ¹³ C-NMR spektrumu	89
Şekil 4.27	TX-(OCH ₃) ₂ 'nin sentezi.....	90
Şekil 4.28	TX-(OCH ₃) ₂ 'nin ¹ H-NMR spektrumu	90
Şekil 4.29a	TX-(OCH ₃) ₂ 'nin GC-MS spektrumu	91
Şekil 4.29b	TX-(OCH ₃) ₂ 'nin GC-MS spektrumuna ait parçalanma grafiği	91
Şekil 4.30	TX-Hq'nun (0,25 mM) DMF içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları ..	92
Şekil 4.31	TX-Hq'nun (0,35 mM) DMF içerisindeki fotoağarması	93
Şekil 4.32	TX-Hq'nun etanol içerisindeki floresans uyarma-yayınım (a; 35 µM) ve 77 ⁰ K'deki fosforesans (b; 0,23 mM) spektrumları (λuyarma: 390 nm). ..	94
Şekil 4.33	TX-Hq'nun etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi	95
Şekil 4.34	TX-Hq'nun argon ile doyurulmuş asetonitrildeki (a) ve DMF'teki (b) çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (355 nm, 5 ns).....	96
Şekil 4.35	TX-Hq'nun argon ile doyurulmuş asetonitril ve DMF'teki çözeltisinin triplet-triplet absorpsiyonları ve molekül içi hidrojen bağına çözücünün etkisi (355 nm, 5 ns)	96

Şekil 4.36	TX-(OCH ₃) ₂ 'nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (355 nm, 5 ns)	97
Şekil 4.37	TX-Hq ve TX-(OCH ₃) ₂ 'nin, asetonitril (a) ve metilmetakrilat (b) içerisinde hazırlanan çözeltilerinin triplet-triplet geçişlerinin kıyaslanması ve bu geçişlere çözücünün etkisi.....	98
Şekil 4.38	DMSO'nun molekül içi hidrojen bağına etkisi	99
Şekil 4.39	TX-Hq (a), TX-Ct (b) ve TX-(OCH ₃) ₂ 'nin (c) DMF ve asetonitril içerisindeki floresans yayılım spektrumları	101
Şekil 4.40	TX-Hq'nun çözücüye bağlı olarak (DMF yada DMSO içerisinde) önerilen radikal oluşturma ve fotopolimerizasyon mekanizması	103
Şekil 4.41	TX-Hq'nun sönmülendirme hız sabitinin hesaplanması.....	104
Şekil 4.42	MMA'ın DMF içerisindeki, fotobaşlatıcı olarak TX-Hq'nun ([PI]: 5mM ve 0,05mM) kullanıldığı, fotobaşlatılmış polimerizasyonu sonucu oluşan polimetil metakrilat'ın UV spektrumu	106
Şekil 4.43	MMA'ın, fotobaşlatıcı olarak TX-Hq'nun kullanıldığı fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların GPC eğrisi (----) ve MMA'ın polimerik fotobaşlatıcı beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerin GPC eğrisi (—).....	107
Şekil 4.44	TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Hq (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).....	108
Şekil 4.45	TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Hq (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).....	109
Şekil 4.46	TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Hq (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdesi (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).....	109
Şekil 4.47	TX(OH) ₃ 'ün sentezi	111
Şekil 4.48	TX(OH) ₃ 'ün ¹ H NMR spektrumu	111
Şekil 4.49a	TX(OH) ₃ 'ün GC-MS spektrumu	112
Şekil 4.49b	TX(OH) ₃ 'ün GC-MS spektrumuna ait parçalanma grafiği	112
Şekil 4.50	TX(OH) ₂ 'nin sentezi	113
Şekil 4.51	TX(OH) ₂ 'nin ¹ H NMR spektrumu.....	114
Şekil 4.52a	TX(OH) ₂ 'nin GC-MS spektrumu	114
Şekil 4.52b	TX(OH) ₂ 'nin GC-MS spektrumuna ait parçalanma grafiği	115
Şekil 4.53	TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ 'nin DMF içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları (0,32 mM).....	116
Şekil 4.54	TX(OH) ₃ 'ün NMDEA yokluğunda (a) ve varlığında (4,3x10 ⁻² M) (b) DMF içerisindeki fotoağarmaları ([TX(OH) ₃]: 0,32 mM)	116
Şekil 4.55	TX(OH) ₂ 'nin NMDEA yokluğunda (a) ve varlığında (4,3x10 ⁻² M) (b) DMF içerisindeki fotobeyazlaşmaları ([TX(OH) ₂]: 0,32 mM)	117
Şekil 4.56	Fotobaşlatıcının DMF (a) ve etanol (b) içerisinde hazırlanmış çözeltisine (3,2x10 ⁻⁴ M) belirli konsantrasyondaki NMDEA ilavesinin UV spektrumunda gerçekleştirdiği değişim	117
Şekil 4.57	TX(OH) ₃ 'ün farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu [PI]: 3,2x10 ⁻⁴ M.....	118

Şekil 4.58	TX(OH) ₃ 'ün farklı çözücüler içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV absorpsiyon spektrumu.....	119
Şekil 4.59	TX(OH) ₂ 'nin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu [PI]:2,3x10 ⁻⁴ M	120
Şekil 4.60	Zenon ve orta basınçlı civa lambasına ait spektral çıktılar.....	121
Şekil 4.61	TX(OH) ₃ (1,1 x 10 ⁻⁴ M, kloroform) ve polimerinin (10mg/2,5 mL, kloroform) UV spektrumu	126
Şekil 4.62	TX(OH) ₂ (7,7 x 10 ⁻⁵ M, kloroform) ve polimerinin (10mg/2,5 mL, kloroform) UV spektrumu	127
Şekil 4.63	Termal yolla elde edilen PMMA'ın tek başına ve TX(OH) ₃ ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,035 g/mL, kloroformda)	128
Şekil 4.64	Termal yolla elde edilen PMMA'ın tek başına ve TX(OH) ₂ ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,035 g/mL, kloroformda)	129
Şekil 4.65	TX(OH) ₃ 'ün etanol içerisindeki floresans spektrumu (λuyarma : 350 nm)	131
Şekil 4.66	TX(OH) ₃ 'ün etanol içerisindeki fosforesans spektrumu (λuyarma : 420 nm).....	132
Şekil 4.67	TX(OH) ₂ 'nin etanol içerisindeki fosforesans spektrumu (λuyarma : 420 nm).....	132
Şekil 4.68	TX(OH) ₃ 'ün etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi	133
Şekil 4.69	TX(OH) ₃ 'ün (6,4x10 ⁻⁵ M) argonla doyurulmuş asetonitril içerisindeki lazer flaş fotoliz spektrumu	134
Şekil 4.70	TX(OH) ₂ 'nin (1,5x10 ⁻⁴ M) argonla doyurulmuş asetonitril içerisindeki lazer flaş fotoliz spektrumu	135
Şekil 4.71	TX(OH) ₃ 'ün molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu ile radikal oluşturmaları.....	136
Şekil 4.72	TX(OH) ₃ 'ün amin varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.....	137
Şekil 4.73	TMPTA ve HDDA karışımının, TX(OH) ₃ ve ya TX(OH) ₂ (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).....	138
Şekil 4.74	TMPTA ve HDDA karışımının, TX(OH) ₃ ve ya TX(OH) ₂ (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).....	138
Şekil 4.75	TMPTA ve HDDA karışımının, TX(OH) ₃ ve ya TX(OH) ₂ (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdesi (Işık yoğunluğu=50 mW cm ⁻²).	139
Şekil 4.76	Akrilamid 1 sentezi	140
Şekil 4.77	Akrilamid 2 sentezi	142
Şekil 4.78	1, 2, PA ve MPA'nın asetonitril içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları (1x10 ⁻⁴ M)	143
Şekil 4.79	Monomer 1 ve polimerinin NMR spektrumu.....	144
Şekil 4.80	Diakrilamidlerin siklopolimerizasyonu	145

Şekil 4.81	Monomer 1 ve, çözelti ve yığın (kütle) polimerizasyonundan elde edilen polimerler (1').....	146
Şekil 4.82	Darokur 1173 beraberinde 1 ve 2'nin fotopolimerizasyonu (PA, MPA, V 392 ve LA ile karşılaştırmalı olarak).....	148
Şekil 4.83	1,2 ve BP/TEA (2%) 'in HDDA içerisindeki fotobaşlatma aktivitesi	150
Şekil 4.84	1,2 ve HDDA'nın kendi kendine fotobaşlatma davranışı (Darokur 1173 (%2) + 1 formülasyonu ile karşılaştırmalı olarak).....	151

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları..... 7
Çizelge 2.2	Fotofiziksel işlemler ve süreleri [1]..... 18
Çizelge 4.1	TX-Ct ve TX-Ma'nın fotofiziksel özellikleri 73
Çizelge 4.2	Metilmetakrilat'ın (MMA) fotobaşlatıcı olarak TX-Ct ve TX-Ma kullanılarak DMF içerisinde 25 ⁰ C'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu 74
Çizelge 4.3	MMA'ın, (4.7 M) DMF içerisinde, azot atmosferinde, fotobaşlatıcı olarak TX-Ct ve TX-Ma'nın fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların kullanıldığı fotobaşlatılmış polimerizasyonu 77
Çizelge 4.4	β -CD/MMA kompleksinin TX-Ct varlığında sudaki fotobaşlatılmış polimerizasyonu (Aydınlatma zamanı: 15 dak) 83
Çizelge 4.5	MMA'ın TX-Hq beraberindeki polimerizasyonuna çözücü ilavesinin etkisi 100
Çizelge 4.6	TX-Ct, TX-Hq ve TX-(OCH ₃) ₂ 'nin DMF ve asetonytril içerisindeki floresans kuvantum verimleri..... 102
Çizelge 4.7	TX-Hq'nun fotofiziksel özellikleri 104
Çizelge 4.8	Metilmetakrilat'ın (MMA) fotobaşlatıcı olarak TX-Hq ve TX-Ma kullanılarak DMF içerisinde 25 ⁰ C'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu 105
Çizelge 4.9	MMA'ın, (4.7 M) DMF içerisinde, azot atmosferinde, fotobaşlatıcı olarak TX-Hq'nun fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların kullanıldığı fotobaşlatılmış polimerizasyonu..... 107
Çizelge 4.10	Farklı çözücülere ait dielektrik sabitleri ve TX(OH) ₃ fotobaşlatıcısının maksimum dalga boyları 118
Çizelge 4.11	Farklı çözücülere ait dielektrik sabitleri ve TX(OH) ₂ fotobaşlatıcısının maksimum dalga boyları 120
Çizelge 4.12	MMA'ın TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ beraberinde orta basınçlı civa lambasında gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu 122
Çizelge 4.13	MMA'ın TX(OH) ₃ ve TX(OH) ₂ beraberinde zenon lambada gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu..... 123
Çizelge 4.14	MMA'ın TX(OH) ₃ , TX(OH) ₂ ve ya TX beraberinde civa lambasında gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu..... 124
Çizelge 4.15	MMA'ın TX(OH) ₃ , TX(OH) ₂ ve ya TX beraberinde ksenon lambada gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu..... 125

Çizelge 4.16	20 saat ve 40 saatlik aydınlatma sonucunda polimerlerin moleköl ağırlıkları ve Ns değeri.....	130
Çizelge 4.17	Konsantrasyon değışiminin triplet ömre etkisi.....	136
Çizelge 4.18	Monomer ve referans maddelerin asetonitril içerisindeki λ_{mak} ve ϵ değeri.....	143
Çizelge 4.19	Diakrilamid 1 ve 2 nin çifte bağ dönüşümleri ve teorik polimerizasyon ısıları.....	147
Çizelge 4.20	Darokur 1173 beraberinde 1 ve 2'nin fotopolimerizasyonundan elde edilen sonuçlar (PA, MPA, V 392 ve LA ile karşılaştırmalı olarak)....	149
Çizelge 4.21	1,2 ve BP/TEA (2%) 'in HDDA içerisindeki fotobaşlatma aktivitesine ait sonuçlar	150
Çizelge 4.22	1,2 ve HDDA'nın kendi kendine fotobaşlatma davranışının sonuçları (Darokür 1173 (%2) + 1 formülasyonu ile karşılaştırmalı olarak).....	151

ÇOK FONKSİYONLU BAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOKİMYASININ İNCELENMESİ

Feyza KARASU

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Bu çalışmanın birinci bölümünde Tiyokzanton katekol-O,O'-diasetik asit (TX-Ct) yeni tek bileşenli bi-fonksiyonlu fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi, metilmetakrilat (MMA)'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonları TX-Ct beraberinde gerçekleştirildi ve sonuçlar mono-fonksiyonlu benzeri olan 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-Ma) ile kıyaslandı. TX-Ct'nin fotobaşlatma etkinliğinin TX-Ma'ya kıyasla daha aktif olduğu bulundu. Lazer flaş fotoliz sonuçlarına göre radikallerin molekül içi elektron transferi sonrasında dekarboksilasyon sonucunda oluşan alkil radikallerinin akrilatların polimerizasyonunu başlattığı bulundu. Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında oluşan moleküler arası elektron transferinin, molekül içi elektron transferi ile yarış halinde olduğu sonucuna varıldı.

Çalışmanın ikinci bölümünde; β -siklodektrinin su içerisinde metilmetakrilat (MMA) monomeri ile β -CD / MMA ev sahibi misafir kompleksi oluşturularak, yeni suda çözünen tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan tiyokzanton katekol-O,O'-diasetik asit (TX-Ct), beraberindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu gerçekleştirildi.

Üçüncü bölümde, Tiyokzanton hidrokinon-O,O'-diasetik asit (TX-Hq) yeni tek bileşenli bi-fonksiyonlu fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi, MMA'nın fotobaşlatılmış polimerizasyonları TX-Hq beraberinde gerçekleştirildi. Fotofiziksel çalışmalar radikal oluşum mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesini sağladı ve TX-Hq başlatıcısının, akrilat monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlattığı bulundu. Molekül içi ve moleküler arası elektron transferi sonrasında

dekarboksilasyon sonucunda alkil radikallerinin üretilmesiyle polimerizasyonu başlattığı bulundu.

Dördüncü bölümde; Tiyokzanton 1,2,4-Triol (TX(OH)₃) yeni tek bileşenli üç-fonksiyonlu fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi, MMA'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonları TX(OH)₃ beraberinde gerçekleştirildi ve sonuçlar bi-fonksiyonlu benzeri olan Tiyokzanton 1,4-Diol (TX(OH)₂) ile kıyaslandı.

Son bölümde ise; yeni diakrilamid monomerleri sentezlendi ve monomerlerin fotopolimerizasyon özellikleri incelenenerek teorik polimerizasyon ısıları hesaplandı. Monomerlerin, ultraviyole (UV) ışık altında çok yüksek polimerizasyon reaktivitesi ve kendi kendine fotobaşlatma davranışını gösterdiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: Çok fonksiyonlu fotobaşlatıcı, tiyokzanton, siklodekstrin, fotopolimerizasyon, lazer flaş fotoliz, foto-DSC.

**THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOCHEMICAL PROPERTIES
OF MULTIFUNCTIONAL INITIATORS**

Feyza KARASU

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

In the first part of this work; A bi-functional photoinitiator for free radical polymerization, thioxanthone catechol-O,O'-diacetic acid (TX-Ct), was synthesized, characterized and compared to photoinitiator parameters of the mono-functional analog, 2-(carboxymethoxy)-thioxanthone. Photopolymerizations of methyl methacrylate (MMA) show that the bi-functional photoinitiator is more efficient in polymer generation than the mono-functional derivative. Initiator radicals are generated in an intramolecular electron transfer, followed by proton transfer and decarboxylation to generate alkyl radicals, which initiate polymerization. At higher concentrations of initiator, intermolecular electron transfer competes with intramolecular electron transfer.

In the second part; β -cyclodextrin (β -CD) was used to complex the monomer, methyl methacrylate, yielding a water-soluble host/guest complex. Photoinitiated polymerization of β -CD/MMA complex was achieved in the presence of thioxanthone-catechol - O,O'- diacetic acid (TX-Ct), a one component water soluble photoinitiator.

In the third part of the study; A bi-functional photoinitiator for free radical polymerization, thioxanthone hydroquinone-O,O'-diacetic acid (TX-Hq), was synthesized, characterized. Photopolymerizations of methyl methacrylate (MMA) show that TX-Hq is efficient photoinitiator for free redical polymerization. Photophysical studies suggest that initiator radicals are generated both in an intramolecular (at low

initiator concentrations) and intermolecular (at high initiator concentrations) electron transfer, followed by proton transfer and decarboxylation to generate alkyl radicals, which initiate polymerization.

In the fourth part; A tri-functional photoinitiator for free radical polymerization, thioxanthone 1,2,4-triol (TX(OH)₃), was synthesized, characterized and compared to photoinitiation parameters of the bi-functional analog, thioxanthone 1, 4-diol (TX(OH)₂).

Finally, in the last part of the study; novel monomers with reactive diacrylamide units were developed. Their theoretical polymerization heats and photopolymerization properties were determined. These new monomers exhibited ultra high polymerization reactivity due to cyclopolymerization and showed self-initiating behaviour under irradiation with UV light.

Keywords: Multi-functional photoinitiator, thioxanthone, cyclodextrin, photopolymerization, laser flash photolysis, photo-DSC.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Fotokimya; kimya, biyokimya, tıp, biyofizik, malzeme bilimi gibi tüm bilim dalları için birleştirici bir çalışma konusu haline gelmiştir. Günlük yaşantımızda, fotokimyanın katkısıyla üretilmiş ürünler ile kuşatılmış durumdayız. Bunlara; bilgisayar çipleri, iletişim ağları, elektrik devreleri, nanoteknoloji, sürdürülebilir teknolojiler, kozmetik ürünleri örnek olarak verilebilir [1].

Fotopolimerizasyon reaksiyonları, sıvı monomerin katı polimere dönüşmesini ışık yoluyla sağlayan reaksiyonlardır. Isı yerine ışığın kullanımı; çözücü içermeyen formülasyonlar, oda sıcaklığında yüksek reaksiyon hızları ve verimleri, polimerizasyonun kontrolü gibi birçok alanda avantaj sağlamaktadır [2],[3],[4]. Son yıllarda fotopolimerizasyon alanındaki araştırmalar, reaksiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına ve böylece bir çok endüstriyel alanda ve tıp alanında kullanılmasına yol açmıştır [5]. Mikrofabrikasyon, kaplamalar, yapıştırıcılar, dolgu malzemeleri, elektro-optik ve elektronik materyaller gibi bazı donanımların yüzey modifikasyonunda bu teknik kullanılmaktadır.

Özellikle, UV ile sertleştirilen kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır. Bu tür kaplamalar oda sıcaklığında hızlı kuruyabilmesinden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji tasarrufu sağlar, çözücü içermediğinden çevre kirliliğine ve buharlaşmaya neden olmaz. Isıya duyarlı yüzeylere uygulanması kolaydır ve üstün kalitede sonuç ürün elde edilir [2],[6].

UV ile sertleştirme ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır [7],[8],[9],[10] . Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir [7], [11], [12] . Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve ağarması, ayrıca kokusuz olması tercih edilir [3],[4]. En geniş kullanımı olan serbest radikal başlatıcıları birinci tip fotobaşlatıcılar olan benzoin ve türevlerini, benzil ketalleri, asetofenon türevlerini, ve ya ikinci tip fotobaşlatıcılar olan aromatik keton/amin kombinasyonlarını içerirler [13].

Ne yazık ki; kaplama formülasyonlarında anahtar rol oynayan ışığa duyarlı bu maddeler bazı problemleri de beraberlerinde getirebilirler. Formülasyonlarda kullanılabilecek fotobaşlatıcıların bir çoğunun sertleşmiş filmde migrasyona uğrayabileceği saptanmıştır [14]. Özellikle, II.tip fotobaşlatıcılar, yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duyarlar ve polimer ağına katılmazlar. Polimer ağına katılan, II. Tip fotobaşlatıcıya hidrojen transfer ederek primer başlatıcı radikalleri oluşturan yardımcı başlatıcılardır. Ancak bu radikal oluşumu çoğunlukla kantitatif değildir ve reaksiyona girmemiş ya da yan reaksiyonlara sebep olabilecek yardımcı başlatıcı kalıntıları kaplama içerisinde kalır. Bu küçük molekül ağırlıklı kalıntılar migrasyona uğrayarak, kaplamanın yüzeyini bozarlar, filmde istenmeyen bozulmalara, kokuya, sarılaşmaya ve yaşlanmaya yol açabilirler. Özellikle gıda ve ilaç paketlerinin kaplamalarında, migrasyon bileşiklerinin paketlenmiş ürüne bulaşabilme ihtimalinden dolayı ciddi bir problem yaratabilir [14].

1.2 Tezin Amacı

Fotobaşlatıcıdan kaynaklanan migrasyon problemlerini yok etmek için çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Polimerik ve polimerize olabilen başlatıcıların sentezi en çok kullanılan yöntemler olmuştur. Birçok polimerik başlatıcı, polimere son grup yada yan grup olarak başlatıcı takılmasıyla sentezlenmiştir. Ayrıca; bir çekirdek ve üzerine yan grup olarak fotobaşlatıcı parçacıkların takılı olduğu çok fonksiyonlu fotobaşlatıcı sistemleri geliştirilmiştir [14]. Bu bileşikler, sertleşecek matriksle daha iyi reaksiyona girme şansına sahiptir ve sonuç ürünün içerisinde hapsolarak migrasyonun gerçekleşme

olasılığını düşürür [14]. Diğer bir yöntem ise fotobaşlatıcı içermeyen formülasyonlardır.

Tezin amacı; çok fonksiyonlu başlatıcılar [10] ve kendi kendine fotobaşlatma özelliğine sahip akrilamid sistemleri [15] geliştirilerek, kaplama sistemlerinde fotobaşlatıcıdan kaynaklanan olumsuz etkilerin azaltılmasıdır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, tiyokzanton bazlı çok fonksiyonlu bir seri başlatıcı sentezi gerçekleştirildi, bunların fotopolimerizasyondaki etkinlikleri tek fonksiyonlu başlatıcılara kıyasla incelenerek tezin amacına ulaşılmaya çalışıldı. Sentezlenen başlatıcıların fotofiziksel özellikleri ve fotobaşlatma mekanizmaları floresans, fosforesans, lazer flaş fotoliz gibi yöntemler kullanılarak aydınlatıldı.

Ayrıca; sentezlenen fotobaşlatıcıların bir kısmının suda çözünme özelliğinden yararlanılarak, fotopolimerizasyon reaksiyonları su ortamında da gerçekleştirildi. Bu çalışmaların çevreye duyarlı sistemlerin geliştirilmesi alanına katkı sağlayacağı düşünüldü.

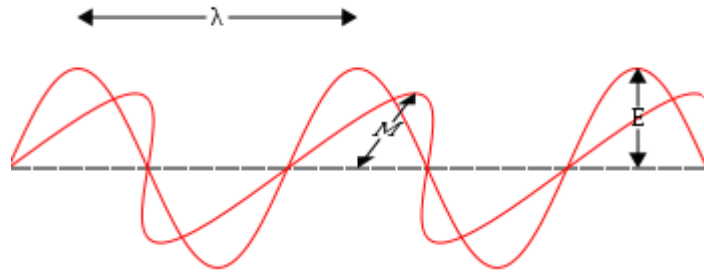
Yine tezin amacına uygun olarak, kendi kendine fotobaşlatma özelliğine sahip diakrilamid bazlı monomerlerinin fotopolimerizasyondaki etkinlikleri Foto-DSC yöntemiyle incelendi, monomerlerin teorik polimerizasyon ısıları ATR-FTIR yöntemiyle hesaplandı.

BÖLÜM 2

TEORİK BÖLÜM

2.1 Işık

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik (E) bir de manyetik alanı (M) vardır [16].



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Işık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir [17].

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\lambda^{-1} \text{ J.foton}^{-1} \quad (2.1)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

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

ν = Işığın frekansı (s^{-1})

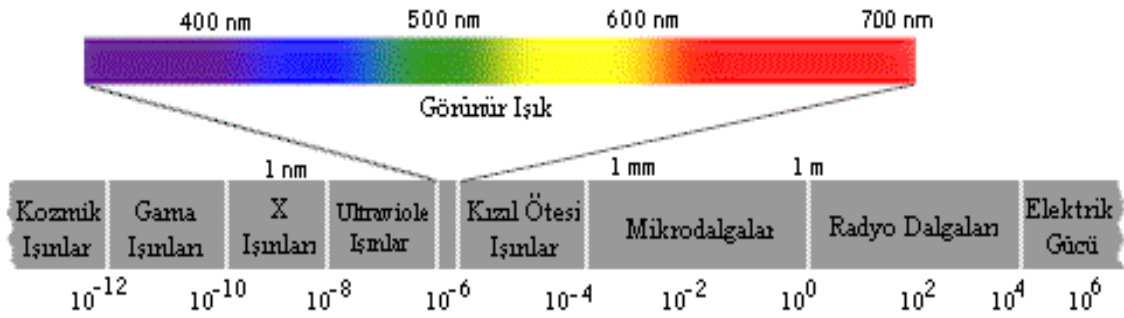
c = Işık hızı ($2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

λ = Işığın dalga boyu (m)

σ = Dalga sayısı (m^{-1})

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum kapsar. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ila 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir [6]. İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışığından (dalga boyu= 400 nm) başlayıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir (dalga boyu= 800 nm). 400 nm' den daha kısa dalga boyları ve 800 nm'den daha uzun dalga boyları insan gözü tarafından görülemez.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Ultraviyole ışık dalga boyuna göre şöyle sınıflandırılır;

UVA 315-380 nm

UVB 315-280 nm

UVC 280-100 nm

2.3 Işığın Absorpsiyonu

Fotokimyanın ilk kanunu (Grothus, 1817; Draper, 1843): Sadece absorplanan ışık fotokimyasal bir değişime neden olur [1].

Fotokimyanın ikinci kanunu (Einstein, 1905): Işık absorpsiyonu bir kuantum prosesidir. Genellikle bir foton yalnızca bir molekül tarafından absorbe edilir [1].

Fotonlar 10^{-15} saniye gibi bir süre içerisinde absorplanırlar. Bu kısa süre içerisinde ışığı absorplayan molekülün elektronik yapısı değişirken, molekül içindeki atomik protonların yeri değişmez. Molekül tarafından fotonun enerjisinin absorbe edilebilmesi için iki önkoşul vardır:

(1) Molekül uyarılabilecek enerji düzeylerine sahip olan kromoforik gruplar içermelidir [18]. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir (Çizelge 2.1). Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir [3].

(2) İki enerji düzeyi arasındaki geçişler molekülün yük dağılımında değişikliğe sebep olmalıdır [18].

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları [19]

Kromofor	$\lambda_{\text{maks.}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks.}}$	Geçiş tipi
C-C	< 180	1000	σ, σ^*
C-H	< 180	1000	σ, σ^*
C=C	180	10000	π, π^*
C=C-C=C	220	20000	π, π^*
Benzen	260	200	π, π^*
Naftalen	310	200	π, π^*
Antrasen	380	10000	π, π^*
C=O	280	20	n, π^*
N=N	350	100	n, π^*
N=O	660	200	n, π^*
C=C-C=O	350	30	n, π^*
C=C-C=O	220	20000	π, π^*

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı ve birim zamanda absorplanan foton sayısı arasındaki kantitatif ilişki “*kuvantum verimi*” olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (Eşitlik 2.2).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren yada oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.2)$$

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

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

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

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir [20].

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1'$ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı $1'$ e eşittir [16], [17], [21].

2.4 Beer - Lambert Yasası

Bir tüp içinde bulunan maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir [3].

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Lambert - Beer kanunu ile açıklanır [17].

Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I_t ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.3)$$

bağıntısı ile verilir [22].

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

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.4)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

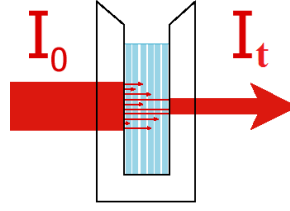
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

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

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

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



Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

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

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

Bu eşitlikte A, Absorbans, T ise Transmittans olarak ifade edilir.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.6)$$

Molar absorptivite katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir [6].

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

$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.7)$$

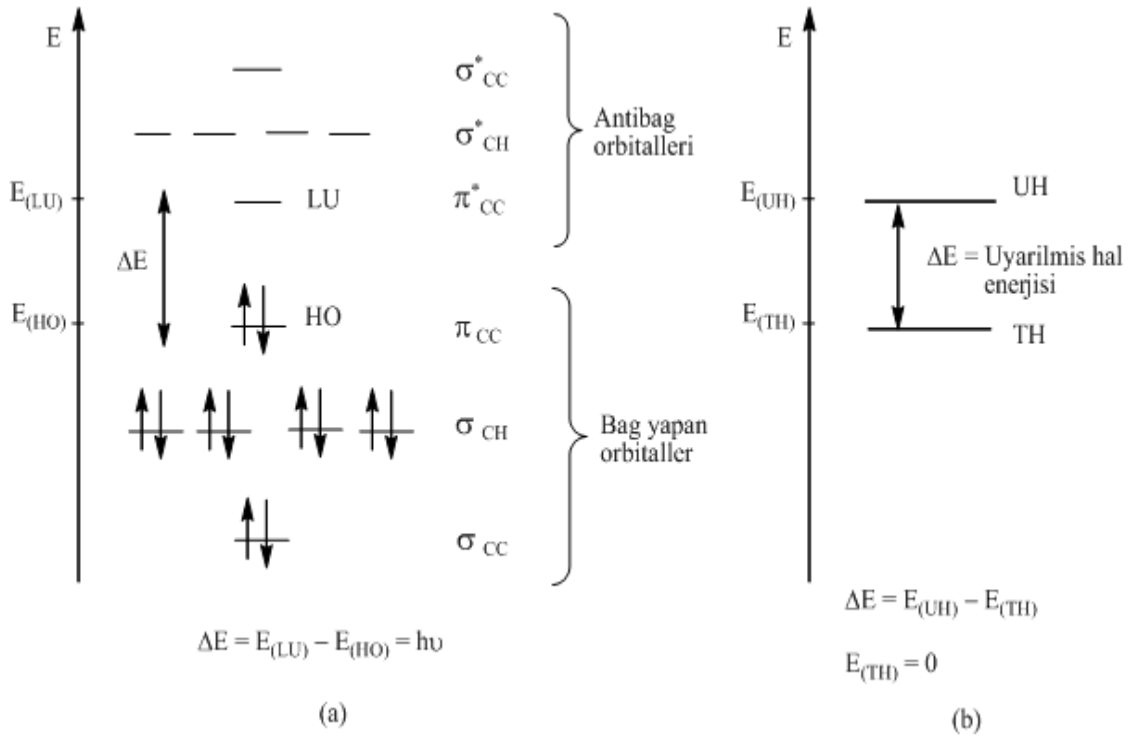
Lambert-Beer kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablativ sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar [20].

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 [23].

2.5 Elektronik Geçişler

Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Bu hal elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere (MO) yerleşmesiyle karakterize edilir [24]. 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 [25].

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

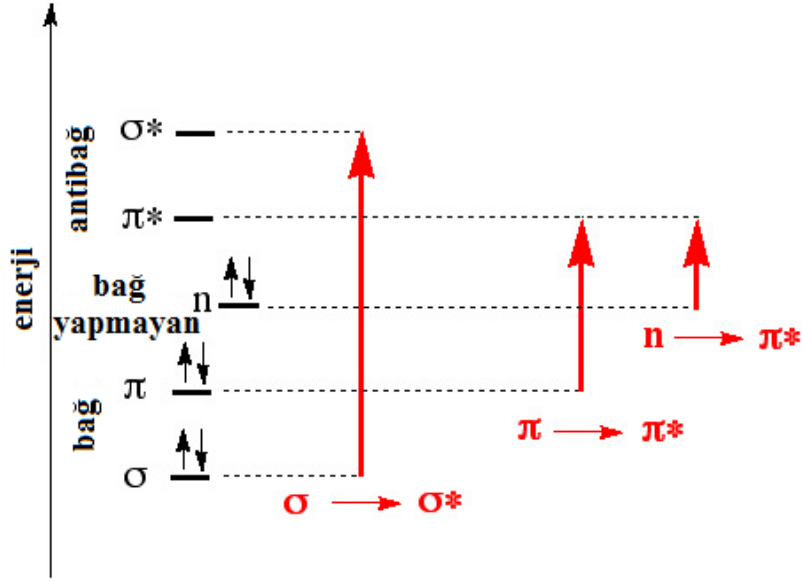


Şekil 2.4 (a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; (b) temel hal (TH) ve uyarılmış halin (UH) enerji diyagramı

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 [25].

$$\Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} = E_{(UH)} - E_{(TH)}, \quad E_{(TH)} = 0 \quad (2.8)$$

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. Fotokimyasal işlemlerde n- π^* ve π - π^* geçişleri en önemli olanlarıdır [21].



Şekil 2.5 Elektronik geçişlerin kuramsal enerji diyagramında gösterimi

2.5.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir.

2.5.2 $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitallerde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150 – 250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla 100 – 3000 L.mol⁻¹cm⁻¹ aralığında yer alır.

2.5.3 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Moleküller için en düşük enerji geçişi non bonding elektron çiftleriyle gerçekleşen $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir. Bu geçişler özellikle oksijen, azot ve sülfür gibi hetero atomları içeren bileşikler için geçerlidir [21].

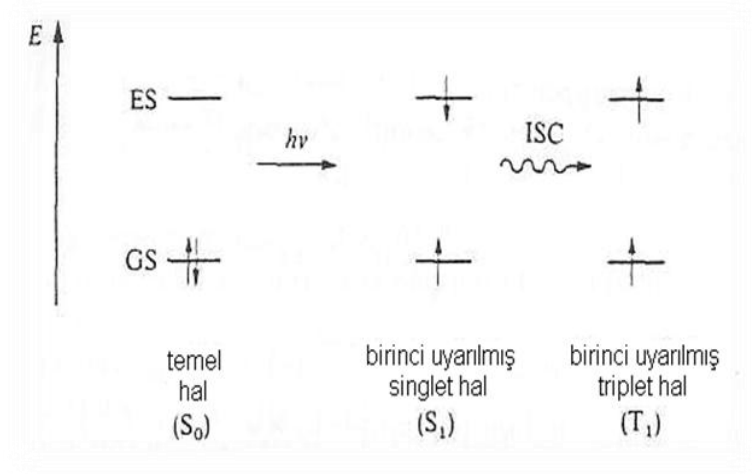
2.5.4 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

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 [21].

2.6 Singlet ve Triplet Haller

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere 'Hund' kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (S_0) denir.

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında 'uyarılmış singlet hal' (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron, spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, atom veya molekülün bu haline 'triplet hal' (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli prensibi uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur [21].



Şekil 2.6 Elektron konfigürasyonları

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

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

$$S = +\frac{1}{2} \text{ (} \uparrow \text{ için)}$$

$$S = -\frac{1}{2} \text{ (} \downarrow \text{ için)} \quad (2.9)$$

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

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.10)$$

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

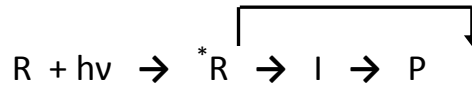
S_0' dan T_1' e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve *spin yasaklı* denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısıl momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.7 Uyarılmış Hallerin Enerji Yayınımı

Bir molekül foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve bu halde kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji yayım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotokimyasal işlemler; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, intramoleküler düzenleme ve eliminasyondur. Fotofiziksel işlemler ise; ısısal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji aktarımı ve ışımalı dağılımdır. [21].

2.7.1 Fotokimyasal İşlemler

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonlar Şekil 2.7’de gösterilen yolu izlerler [19].



Şekil 2.7 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol [19]

Şekilde 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.

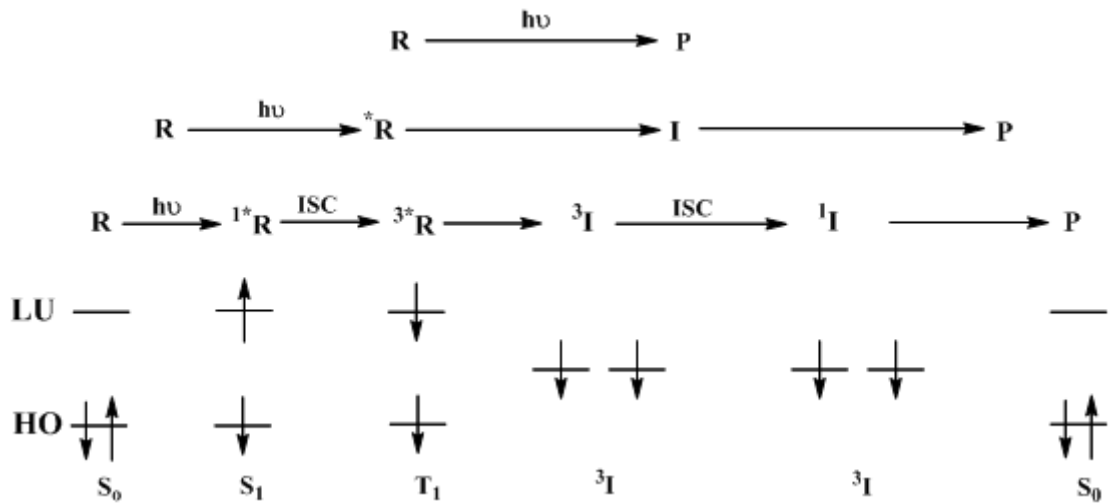
Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir; (1) Enerjinin korunumu (2) Momentumun korunumu (orbital ve spin) (3) Kütlenin korunumu (4) Yükün korunumu.

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) [19].



Şekil 2.8 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi

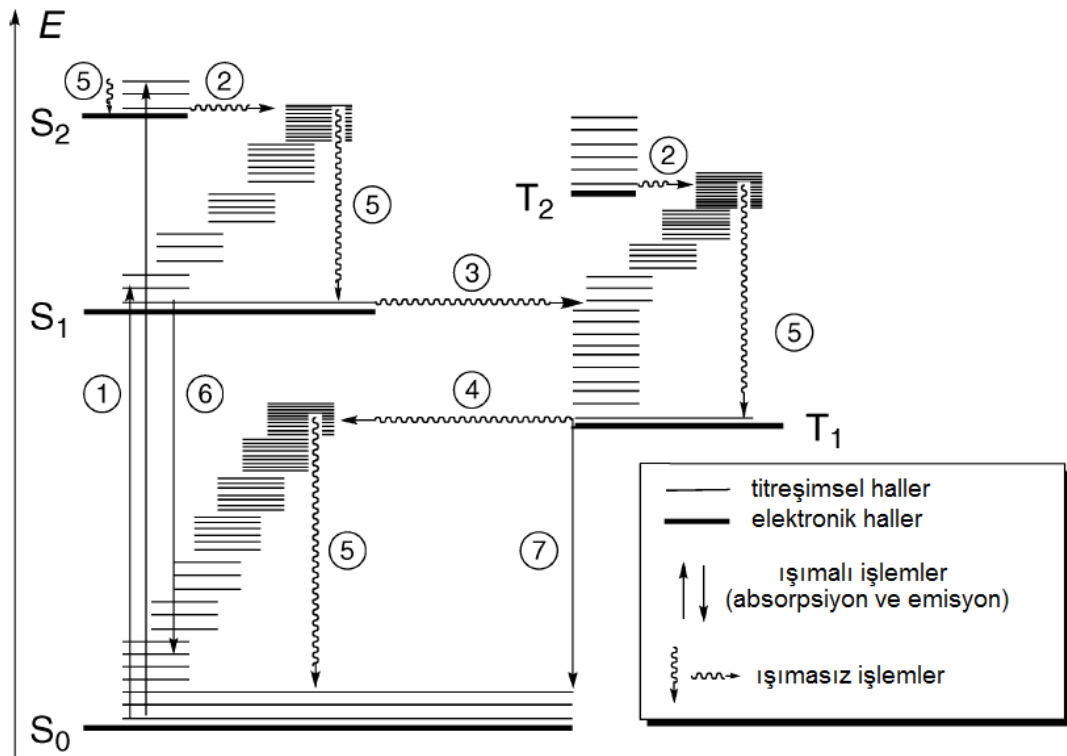
2.7.2 Fotofiziksel İşlemler

2.7.2.1 Molekül içi Deaktivasyon

Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak "lüminesans" denir.

Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına “kemiluminesans” adı verilir. Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına “elektroluminesans” veya “elektrokemiluminesans” adı verilir. Biyolojik sistemlerde gözlenen luminesansa “biyoluminesans” denir. Uyarılma olayı atom / molekülün fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa gözlenen ışık emisyonuna “fotoluminesans” denir.

Jablonski Diyagramı bir fotoluminesans molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramıdır.



Şekil 2.9 Jablonski Diyagramı

Fotofiziksel işlemler, moleküllerin bir elektronik halden diğerine geçişlerinde gerçekleşen ışıklı yada ışısız işlemlerdir. Farklı elektronik hallerde bağ uzunlukları ve açıları birbirinden farklı olsa da moleküllerin kimyasal yapıları değişmez. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Triplet hale doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür, çünkü bu işlem, spinde bir değişmeyi gerektirir; bu tip düşük olasılıkla bir geçişe “yasaklanmış” denir.

-1 işlemi, molekül bir fotonla etkileşime girdiğinde gerçekleştirdiği elektronik geçiştir. Elektromanyetik radyasyonun UV-görünür bölgesinde gerçekleşen absorpsiyon, elektronik uyarılmış halin oluşmasına sebep olur, titreşimsel geçişlere sebep olmaz. Titreşimsel geçişlerin gerçekleşmesi ise yalnızca elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde gerçekleşir [1].

-2 işlemi, aynı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışımasız spin izinli geçişlerdir (**Sistemiçi geçiş, IC**, $S_i \rightarrow S_1$).

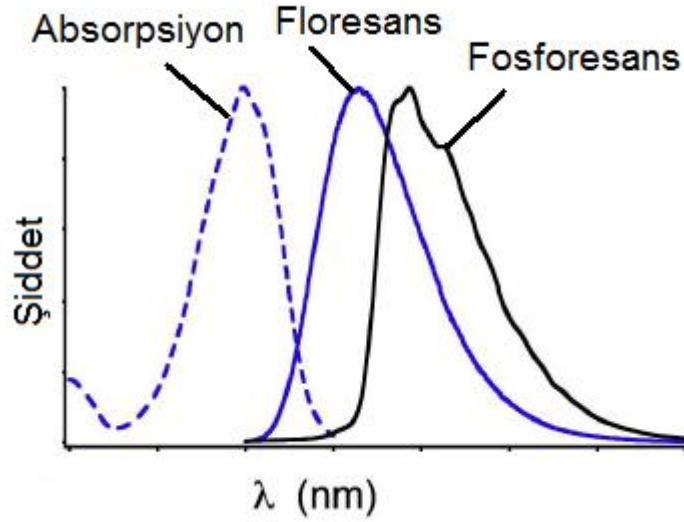
-3 ve 4 işlemleri, farklı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışımasız spin yasaklı geçişlerdir (**Sistemlerarası geçiş, ISC**, $S_i \rightarrow T_1$ ve ya $T_i \rightarrow S_0$).

-5 işlemi, **titreşimsel relaksasyon**dur. Molekül, absorpsiyon, sistem içi ya da sistemler arası geçişler sırasında kazandığı fazla tüm titreşimsel enerjisini çevresine yayarak bulunduğu uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine geçer ($S_{1v} \rightarrow S_1$). Bu işlem, diğer moleküllerle çarpışma yoluyla meydana gelir. Normal sıcaklıklarda titreşimsel relaksasyon işlemi; IC, ISC, floresans ve fosforesanstan çok daha hızlıdır [1].

-6 işlemi, **floresanstır**. Uyarılmış molekül fazla enerjisini ışıma yaparak kaybeder. En düşük uyarılmış singlet hal (S_1) ve temel singlet hal (S_0) arasında gerçekleşir [1].

-7 işlemi, **fosforesanstır**. Uyarılmış molekül fazla enerjisini ışıma yaparak kaybeder. En düşük uyarılmış triplet hal (T_1) ve temel singlet hal (S_0) arasında gerçekleşir [1].

Fosforesans, ışımalı yayılım esnasında elektronun spininde değişiklik oluşturması gerekliliği ile floresanstan farklıdır. Bunun neticesinde; uyarılma ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-9} - 10^{-7} s sürerken, fosforesans 10^{-6} – 10^{-3} s sürer (çizelge 2.2). Fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki değişme, ışımanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun ışımanın sürmesine sebep olur. Bir çok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotolüminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır (şekil 2.10).



Şekil 2.10 Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans

Çizelge 2.2 Fotofiziksel işlemler ve süreleri [1]

Basamak	Geçişler	Zaman (s)
Uyarılma	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	10^{-15}
Sistemiçi Dönüşüm	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$	$10^{-12}-10^{-6}$
Sistemlerarası Geçiş	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{ısı}$	$10^{-12}-10^{-6}$
Sistemlerarası Geçiş	$T_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$	$10^{-9}-10^1$
Floresans	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	$10^{-9}-10^{-7}$
Fosforesans	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	$10^{-6}-10^{-3}$
Titreşimsel Relaksasyon	$S_{1v} \rightarrow S_1 + \text{ısı}$	$10^{-13}-10^{-12}$

2.7.2.2 Moleküler Arası Deaktivasyon

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir molekülün, enerjisini, temel halde bulunan bir başka moleküle aktarması, oldukça önemli bir moleküler arası deaktivasyon yoludur. Genel olarak enerji transferi eşitlik 2.11'deki gibi donör'den akseptöre geçer, akseptör molekül sönmüleyici olarak adlandırılır.



Bu işlem, D*'ın enerjisi a'dan daha büyükse gerçekleşir [18].

Enerji transferinin meydana geldiği iki ana mekanizma mevcuttur.

1)Dipol-dipol mekanizması: İki molekülde de elektronların birbirini itmesiyle gerçekleşir.

2)Değiştirme mekanizması: İşbirlikçi molekülün yakın girişimi ile geçici bir kompleks oluşur.

Enerji transfer işlemi hem singlet hem de triplet halden gerçekleşebilir.



Singlet enerji transferi dipol-dipol mekanizmayla gerçekleşir. Triplet enerji transferi için; dipol-dipol mekanizması spin yasaklı olduğundan, değiştirme mekanizması triplet enerji transferinde etkilidir [18].

2.8 Frank-Condon Prensibi

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili seviyeye uyarılmasında absorplanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışıma enerjileri 200–600 kJ/mol'dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik seviyelerarası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri de içerir.

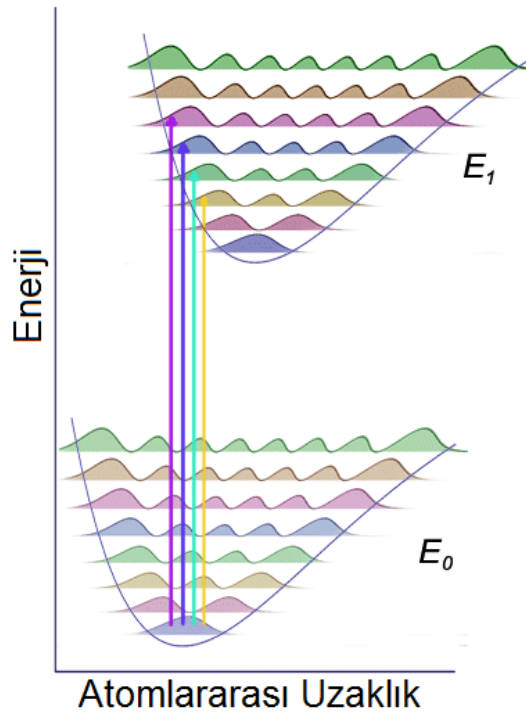
Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Uyarılmış bir sistemdeki bir molekülün toplam enerjisi, E_E (elektronik enerji), E_T (titreşim enerjisi), E_D (dönme enerjisi) olmak üzere;

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

eşitliği ile gösterilebilir.

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu molekülün elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin

absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken, elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişmesi için çok kısadır, ayrıca oluşan uyarılmış seviye temel halle aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. Elektronun alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine ışık absorpsiyonu ile geçişi esnasında atomlararası uzaklık değişmez. Bu ilkeye ‘Franck–Condon Olayı’ denir [21].



Şekil 2.11 Frank Condon prensibi

Morse Eğrileri, iki atomlu bir sistemin relatif enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir (Şekil 2.11). Eğrinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler seviyelerin titreşim seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25°C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük titreşimsel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır.

2.9 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Farklı tipte ve özellikteki polimerler, ışık-indüklenmiş kimyasal proseslerle sentezlenebilirler, bu teknik fotopolimerizasyon olarak adlandırılır. Fotopolimerizasyon işleminde, polimerize olacak sistem tarafından ışık absorpsiyonu sonucunda bir zincir reaksiyonu başlar. Işık, yalnızca polimerizasyonu başlatma aracıdır.

Polimerleşecek formülasyona az miktarda "fotobaşlatıcı" eklenir. Fotobaşlatıcılar, UV ve/veya görünür bölge aralığında ışık absorplama özelliğine sahip, termal olarak kararlı organik bileşiklerdir. Birçok yüksek verime sahip fotobaşlatıcı ticari olarak elde edilebilirler. UV-duyarlı sistemlerin kurulması kolaydır. Bir çok alanda, fotobaşlatma, diğer başlatma sistemlerinin yerini almıştır. Serbest radikal ve ya iyonik fotopolimerizasyonların her ikisi de yalnızca belirli tipte monomer kullanılarak gerçekleştirilebilir. Birçok olefinik ve karilik monomerler serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilirken, epoksitler ve vinil eterler katyonik mekanizmayla polimerleştirilirler. Fotopolimerizasyon işlemi oda sıcaklığında, hatta düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Daha fazlası, çözücü içermeyen formülasyonlar kullanılabilir. Bu nedenle, kürleşebilen kaplamalar ve mürekkepler gibi birçok alanda kullanılır [18].

2.10 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış serbest 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 [22].

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;

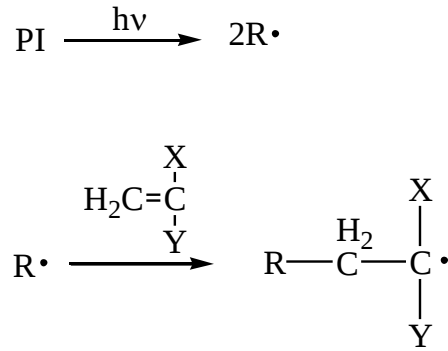
1.Başlama

2.Çoğalma

3.Sonlanma

2.10.1 Başlama

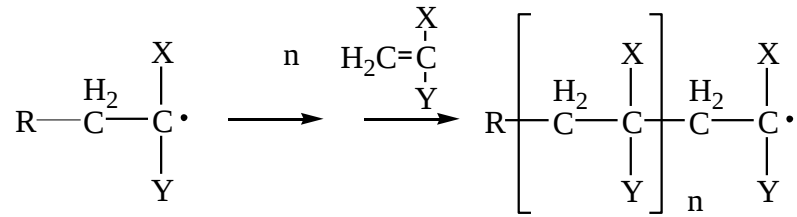
Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir [22]. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Başlama aşaması

2.10.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (şekil 2.13).



Şekil 2.13 Çoğalma aşaması

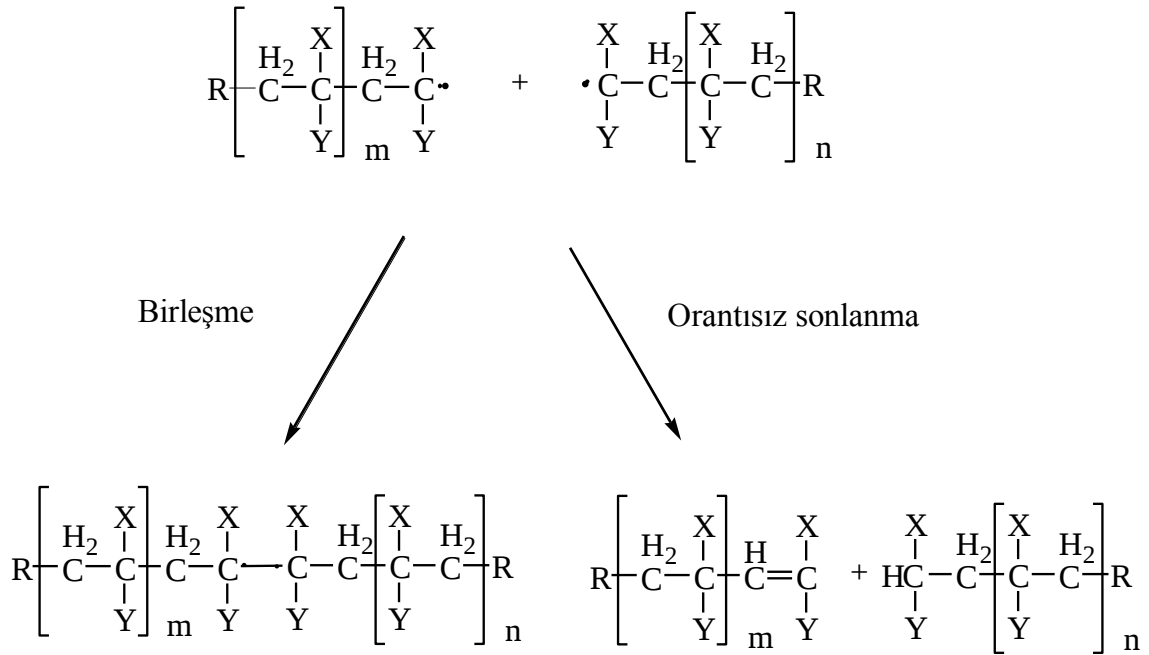
2.10.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur.

İki tür sonlanma reaksiyonları vardır :

- Birleşme ile sonlanma
- Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir. Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder (şekil 2.14). İki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.14 Sonlanma aşaması

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 [22].

2.11 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotopolimerizasyon işlemlerinde, hazırlanan 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. Işığın etkin bir şekilde

absorplanması ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için, tamamlanması gereken bazı kriterler vardır;

-Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.

-Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.

-Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.

-Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir [3].

Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar, fotosensitizerler ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri , nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir [21].

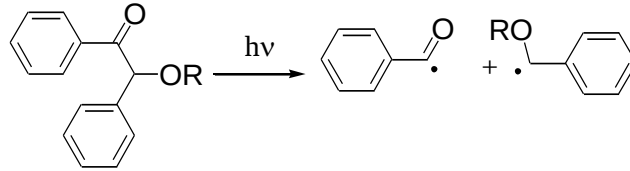
Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α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

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

2.11.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

I.tip başlatıcılar aydınlatmayla unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcılar iki radikal oluşturmak üzere α ve β bölünmesine uğrarlar. Başlatıcıların çoğu uygun

substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β bölünmesi gerçekleşir (Şekil 2.15). Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu *Birinci Tip Norrish Reaksiyonu* olarak adlandırılır.



Şekil 2.15 Birinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması

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 [2]. Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I.Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

2.11.1.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

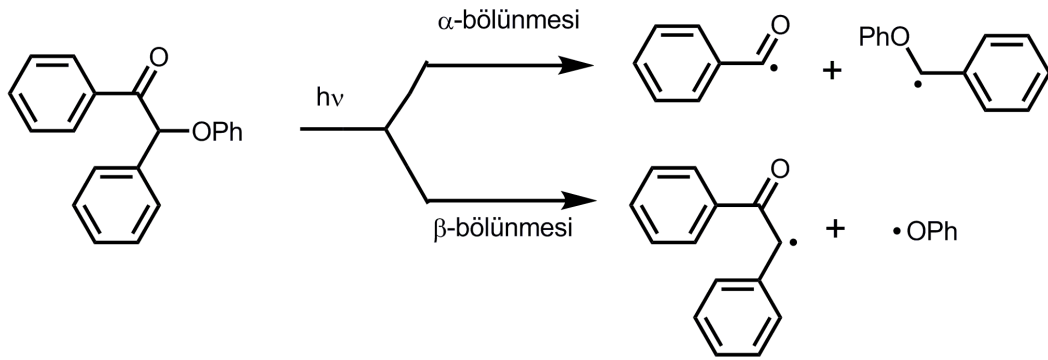
2.11.1.2 Benzoin ve Türevleri

İlk olarak kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katılar olup birçok formülasyonda çözünürler. Özellikle $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde 300-400 nm aralığında absorpsiyona sahiptirler. Hızlı bir şekilde fotokimyasal reaksiyon vermelerinden dolayı başlatıcı etkinlikleri formülasyondaki diğer bileşenlerle etkileşimleriyle bir miktar etkilenir. Ayrıca sertleşen filmlerde sarılaşmaya neden olurlar. Benzoin ve türevlerinde genellikle oluşan reaksiyon Norrish tip I bölünmesidir. Vinil monomerleri yokluğunda uyarma ile oluşan reaksiyondur. Vinil monomerleri yokluğunda uyarma ile oluşan ürünler benzaldehit, benzil, benzoil radikalinin dimerizasyonu ve hidrojen alınımı ile oluşan pinokol ürünleridir.

Ürün analizi, radikal yakalanması, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik

polarizasyon (CIDNP) gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüye benzoil radikali olduğu saptanmıştır.

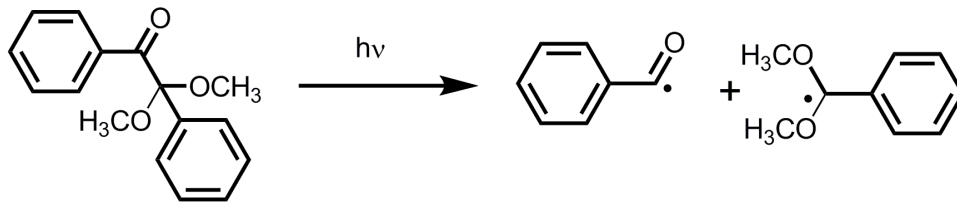
Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüye benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılabilir da bu radikalın etkin olmadığı ve akrilatların sertleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışa sahip olduğu gözlenmiştir. Benzoil aril eterleri, çok yaygın olarak kullanılmaları da bazı ilginç fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler α ve β bölünme reaksiyonlarının her ikisini de verirler (şekil 2.16) [2].



Şekil 2.16 Benzoin'in fotobaşlatma mekanizması

2.11.1.3 Benzil ketaller

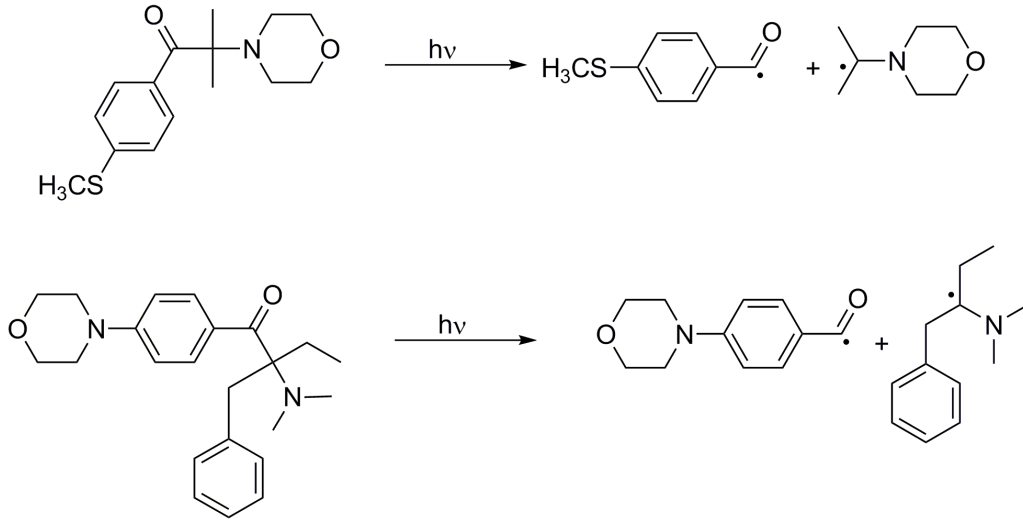
Sanayide en çok kullanılan ve α -bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcılardandır. Bu fotobaşlatıcıların çok kullanılır olmasının nedenleri; yüksek ısı kararlılıkları sonunda uzun süre dayanmaları, hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmalarıdır. [3]. Benzil ketallerin en yaygın örneği 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenondur (DMPA).



Şekil 2.17 DMPA'nın fotobaşlatma mekanizması [3]

2.11.1.4 α -Amino asetofenon türevleri

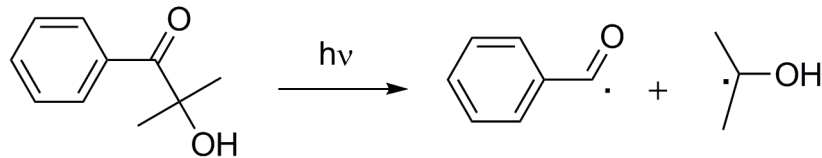
α -bölünmesine uğrayarak tersiyer hidroksi alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkinleri, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici sübstitüentlerin yani alkil tiyo veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir. Bu bileşikler tiyokzanton veya diğer yardımcı başlatıcılar ile kullanılırlar (şekil 2.18) [3], [26], [27], [28].



Şekil 2.18 α -aminoasetofenon'ların fotobaşlatma mekanizması

2.11.1.5 α - Hidroksi Ketonlar

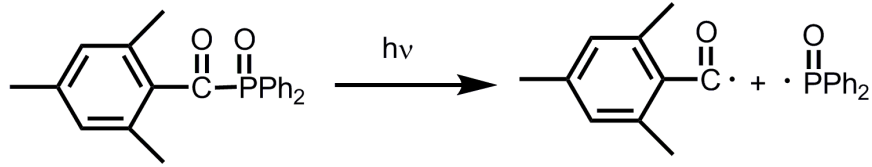
2-hidroksi-2-metil-1-fenil propanon ve 1-hidroksi sikloheksilfenilketon, serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu ketonlar aydınlatma sonucunda klasik Norrish tip I bölünmesine uğrayarak yüksek etkinlikte benzoil-ketil radikal çifti üretirler (şekil 2.19).



Şekil 2.19 α -hidroksi keton'ların fotobaşlatma mekanizması

2.11.1.6 Açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler

Açıl- ve bisaçıl fosfin oksitler serbest radikal polimerizasyonu için çok yaygın olarak kullanılan fotobaşlatıcılardandır [2], [6], [29] ve fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri birçok çalışmada incelenmiştir [30], [31]. Açıl- ve bisaçıl fosfin oksitler aydınlatma ile triplet hallerinden α -bölünmesine uğrayarak fosfinoil ve benzoil radikalleri oluştururlar. Her iki radikal de akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu başlatırlar. Fosfinoil radikallerinin akrilat çifte bağlarına katılımının yüksek hız sabitine sahip olması bu bileşiklerin başlatma etkinliğinin yüksek olmasına sebep olur [31], [32]. 380 nm ve üzerindeki UV/görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucunda renksizleşirler [3], [32].



Şekil 2.20 Açıl fosfinoksit'lerin fotobaşlatma mekanizması

Açıl- ve bisaçıl fosfinoksitler endüstride, yakın UV-görünür bölge absorpsiyonu, yüksek radikal verimi ve fotobeyazlaşmaları nedeniyle ilgi gören fotobaşlatıcılardandır [2]. Açıl fosfinoksitlerin kullanıldığı durumlarda akrilatların sertleştirilmesi esnasında oksijenin geciktirici etkisinin mevcut olduğu gözlenmiştir, bu etkiyi azaltmak için ortama tiyol bileşikleri eklenmektedir [2], [3], [4], [29], [33], [34].

2.11.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

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

mümkündür:

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

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

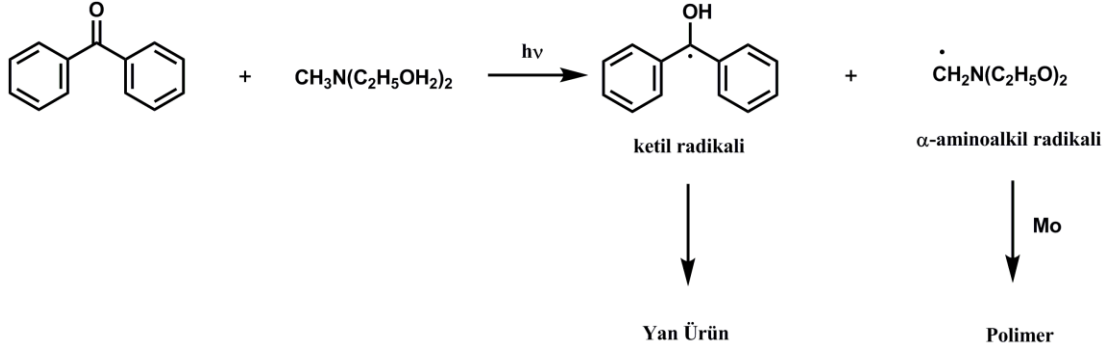
2.11.3 II.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

2.11.3.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

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

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β' daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

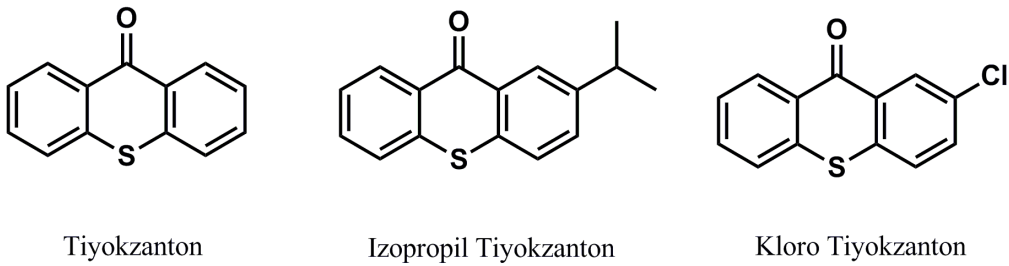
Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2.21) [2], [4].



Şekil 2.21 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması

2.11.3.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler [12]. Çözünürlüğünün arttırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Ticari tiyokzanton türevleri

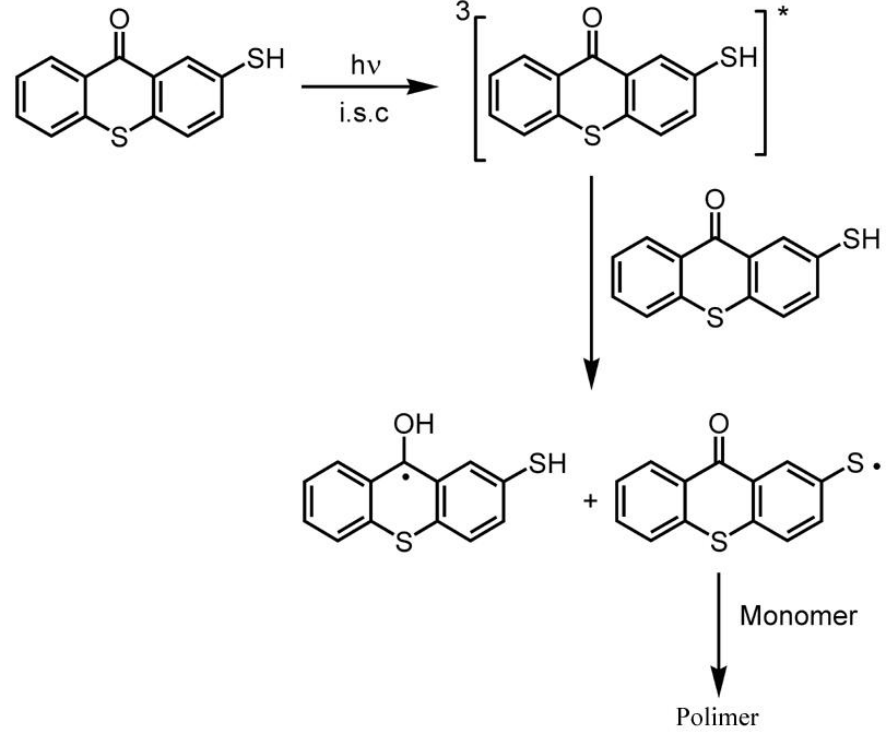
Bunun yanı sıra sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzanların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip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

2.11.4 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

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

2.11.4.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

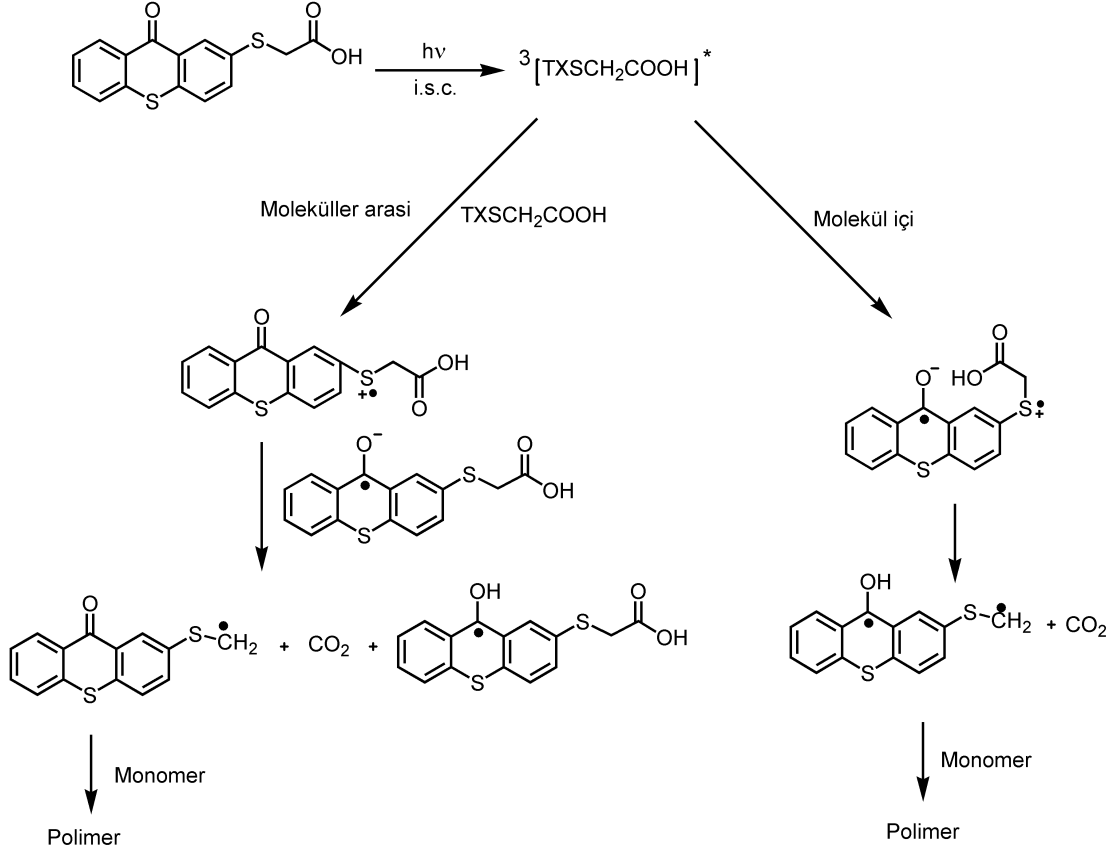
TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerinin yanı sıra stirenik monomerlere karşı başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.23). Bununla birlikte yapıda bulunan tiyol grubu transfer ajanı görevi görmektedir. Fotobaşlatıcının bu özelliğinden dolayı TX-SH ile fotobaşlatılmış polimerizasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının diğer sistemlerden elde edilen polimerlerinkine göre daha düşük olduğu saptanmıştır [8].



Şekil 2.23 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.11.4.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

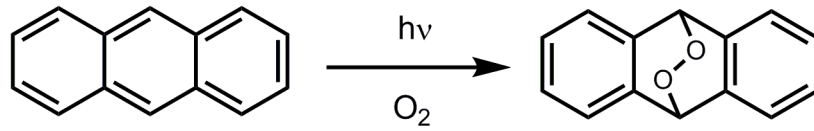
2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit (TXSCH₂COOH) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton (TXOCH₂COOH) tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerini başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan karboksilli asit grubu triplet uyarılmış hale geçtikten sonra karbondioksit salınımı yaparak polimerizasyon için aktif radikaller oluşturmaktadır. Yapılan fotofiziksel çalışmalar sonucunda TXSCH₂COOH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun baskın olarak molekül içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.24) [7], [13].



Şekil 2.24 Tiyoakanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.11.4.3 Tiyoakanton Antrasen (TX-A)

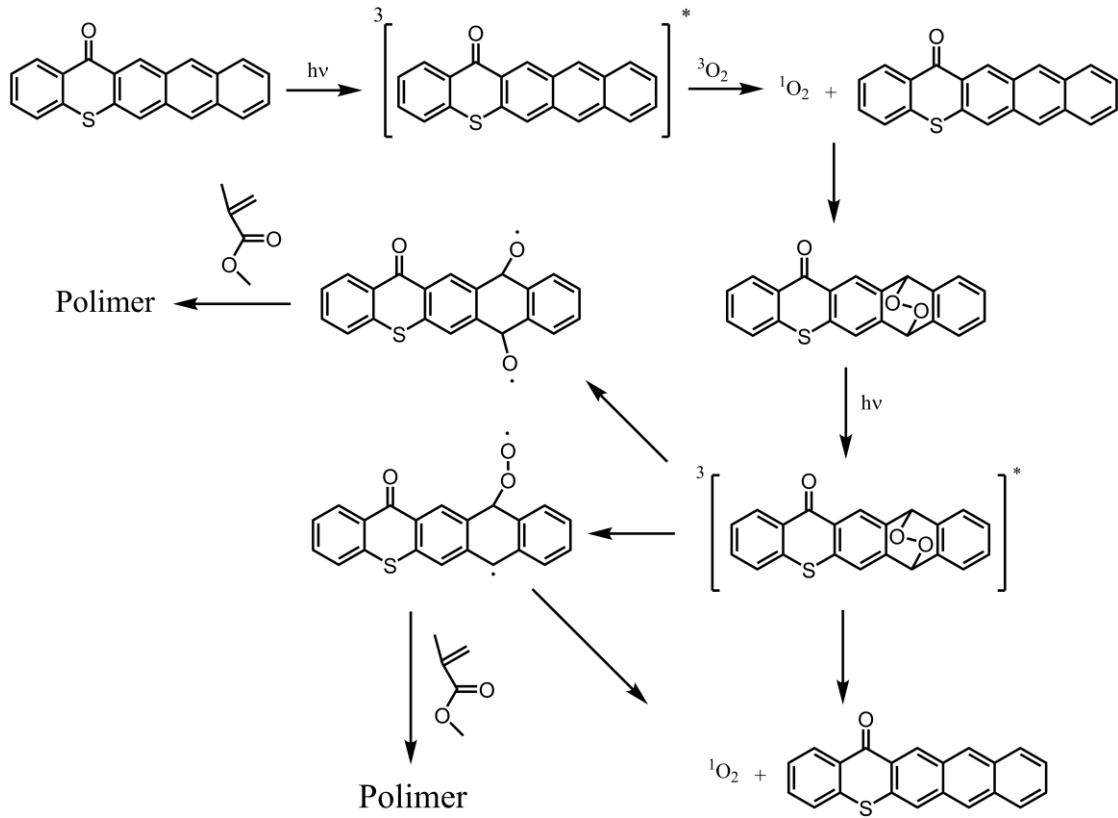
Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir [21]. Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (Şekil 2.25). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.25 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması

Tiyoakanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava

ortamında hem akrilat hem de stiren monomerlerinin polimerizasyonlarını başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde oksijen ortamında aydınlatıldığında aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (Şekil 2.26) [9].



Şekil 2.26 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.12 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi

2.12.1 Monomerle Sönümlenme

Monomer, başlatıcının triplet uyarılmış hali ve başlatıcı radikali ile etkileşime girerek ilk monomer radikalini oluşturur. Bimoleküler sönümlenme hız sabitleri k_q klasik Stern-Volmer eğrilerinden elde edilen triplet hal ömrünün veya radikal ömrünün iki taraflı değerlerinden monomer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. k_q değerleri, monomer tarafından gerçekleştirilen triplet deaktivasyonu ve radikalın monomere olan reaktivitesinin etkinliği hakkında bilgi vermektedir [4].

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

2.12.2 Aminle Sönümlenme

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

(hidrojen bağlanma karakteri, polarite), baziklik ve aminin kimyasal yapısı tarafından etkilenmektedir [4].

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

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

Esas çalışmalar yapılmış olsa da radyasyonla sertleştirme için elverişli olan sistemler (benzofenon, tiyokzanton, benzil ve antrakinin) hakkında çok az şey bilinmektedir. UV-sertleştirme alanında tersiyer alifatik veya aromatik aminlerin diğerlerinden daha iyi olduğunu bilmek gibi bazı kalitatif tanımlar ve trendlerle yetinmeyi bilmemiz gerekmektedir. Bazen, fotopolimerizasyon aktivitesi (verilen bir zamandaki % dönüşüm olarak tanımlanan) ve iyonizasyon potansiyeli arasında, 2-hidroksietil metakrilatın suda çözünebilen bir benzofenon varlığındaki polimerizasyonunda gösterildiği gibi, doğru bağıntılar bulunmaktadır: N-metildietanolamin (7.20 eV; % 2.3); tribütil amin (7.40 eV; % 2); trietilamin (7.85 eV; % 0.1); dietilamin (8.40 eV; % 0.03); ve disikloheksilamin (9.20 eV; % 0.01).

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

2.12.3 Sönmelenmenin Floresans ile İncelenmesi

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

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

2.12.3.1 Dinamik Sönümlenme (Çarpışma)

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

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

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.15)$$

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

$$K_{SV} = K_q \tau_0 \quad (2.16)$$

K_q = Bimoleküler sönümlenme hız sabiti

τ_0 : Sönümleyicinin yokluğunda uyarılmış hal ömrü

saf çarpışmayla sönümlenme halinde, dinamik sönümleme de;

$$F_0 / F = \tau_0 / \tau \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilir.

Bu durumda,

$$\tau_0 / \tau = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.18)$$

olur.

2.12.3.2 Statik Sönümlenme (Kompleks oluşumu)

Bazı durumlarda, florofor diğer bir molekülle kararlı kompleks oluşturur. Eğer bu termal hal floresans değilse, floroforun statik olarak sönümlendiğini söyleyebiliriz.

Böyle bir durumda, sönümleyicinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak floresansa bağlılık aşağıdaki eşitlikle verilir:

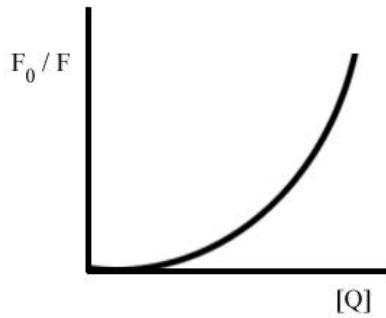
$$F_0 / F = 1 + K_a [Q] \quad (2.19)$$

K_a : Kompleksin assosiasyon sabiti

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

$$F_0 / F = (1 + K_q \tau [Q]) (1 + K_a [Q]) \quad (2.20)$$

Bu durumda eğri,



Şekil 2.27 Statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinde gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi

şeklinde olur.

2.13 Fotobaşlatıcı Seçimi

Tüm UV ile sertleşebilen sistemlerin en önemli unsuru fotobaşlatıcıdır, daha genel anlamda fotobaşlatıcı sistemidir. Foto kürleştirilebilen sistemlerde kullanılan başlatıcılar için üç önemli faktör vardır:

1.Kürleşme hızı

2.Sarılaşma

3.Maliyet

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

- Kür sisteminde iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalı; 300 – 400 nm aralığında olması tercih edilir.
- Vinil monomerlerin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin etkin üretimini sağlamalıdır.
- Pre -polimer / polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalıdır.
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması ve ideal olarak kuantum 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,
- Foto reaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalı,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolayca erimesi kullanım açısından tercih edilir.

2.14 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyonundaki artışın kür hızı üzerine etkileri konusunda yapılan çeşitli araştırmalarda görülür ki; kür hızı ve polimerizasyon derecesi ilk önce artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile artar, maksimum ve optimum konsantrasyona ulaştıktan sonra bu etki azalır. Bu etki genel anlamda fotobaşlatıcının ve UV ile kürleşen karışımın absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır. Kür hızında gözlenen önemli değişiklikler özellikle çok kalın ve çok ince filmler üzerinde gerçekleşir.

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarlar ve film içine geçmesini önlerler. Polimerizasyon hızı da buna bağlı olarak azalır.

Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu birçok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi yer almaktadır.

Fotobaşlatıcılar ışıkla sertleştirilen formüllerde kullanılan bileşenlerin en pahalısı olduğundan optimum konsantrasyonun sağlanması önemlidir.

2.15 Oksijenin Geciktirici Etkisi

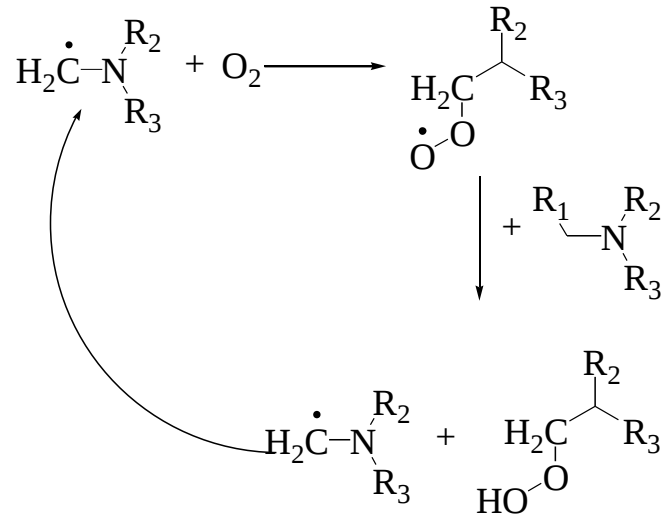
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır [35]. Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

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

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

Işıkla sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi

oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşiklerini ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.28' de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır [3].



Şekil 2.28 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi [2]

Aminin etkinliği ve oksijen geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir [2].

2.16 Çok Fonksiyonlu Fotobaşlatıcılar

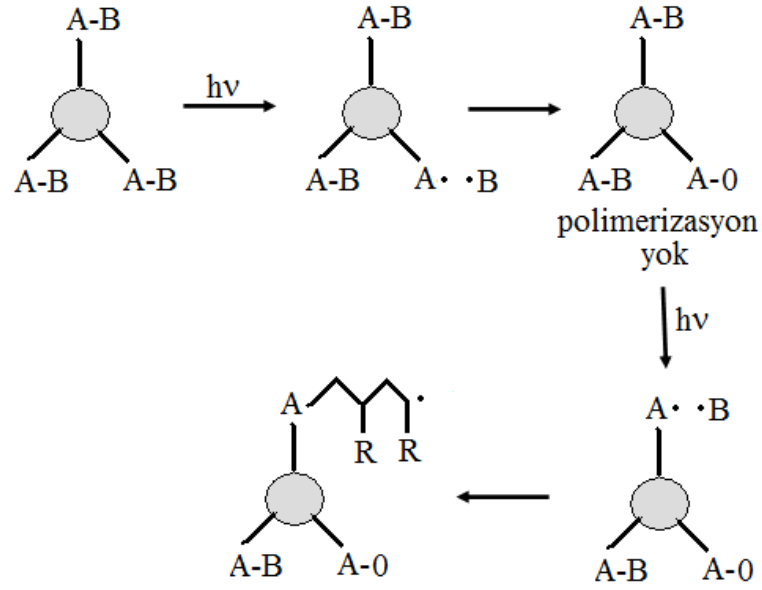
UV ile sertleştirilen formülasyonlarda kullanılan fotobaşlatıcıların, hızlı sertleşme, üstün yüzey sertleşme aktivitesi, az koku ve iyi çözünürlük özelliklerine sahip olması gerekir. Özellikle gıda paketlerinin kaplanması için kullanılacak olan formülasyonlarda kullanılan fotobaşlatıcıların migrasyonu düşük olmalıdır. Migrasyonun gerçekleşmesi ile kaplamanın yüzeyi bozulur, filmde istenmeyen bozulmalar, koku, sarılaşma ve yaşlanma gözlemlenebilir. Özellikle gıda ve ilaç paketlerinin kaplamalarında, migrasyon bileşiklerinin paketlenmiş ürüne bulaşabilir.

Gram başına fotobaşlatıcı aktivitesi, sertleştirme işlemlerinde oldukça önemlidir. Eğer fotobaşlatıcı beklenenden daha az reaktifse, sertleşme hızını arttırmak için formülasyona daha yüksek miktarlarda fotobaşlatıcı eklenebilir. Ancak formülasyon içerisindeki fotobaşlatıcı miktarının bir üst sınırı vardır, toplam akrilat sisteminin % 10-12'si kadarını geçerse plastikleştirici gibi davranmaya başlar. Sistemdeki çapraz bağ miktarı azalır ve sonuçta elde edilen kaplamanın mekanik özellikleri beklenenden farklılık gösterir [36].

II. tip fotobaşlatıcıların migrasyona uğraması, I. Tip fotobaşlatıcılara oranla daha yüksek miktarda gerçekleşir. Çünkü II. tip başlatıcılar, yardımcı başlatıcıdan hidrojen abstrakte ederek ketil radikali dönüşürler. Oluşan ketil radikali sertleşmiş filmin içerisinde kalır ve istenmeyen yan reaksiyonlara sebep olabilir [36].

Bu olumsuzlukların engellenebilmesi için; birim miktarında daha yüksek fonksiyonallığa sahip ve daha reaktif çok fonksiyonlu başlatıcılara ihtiyaç vardır [36].

Çok fonksiyonlu fotobaşlatıcılar, genelde, bir çekirdek ve üzerine yan grup olarak radikal oluşturabilecek parçacıkların takılı olduğu sistemlerdir. Bu tür sistemlerin sertleşme matriksiyle reaksiyona girme olasılıkları artar. İdeal bir çok fonksiyonlu fotobaşlatıcının çalışma mekanizması şekil 2.29 'de verilmiştir [14].

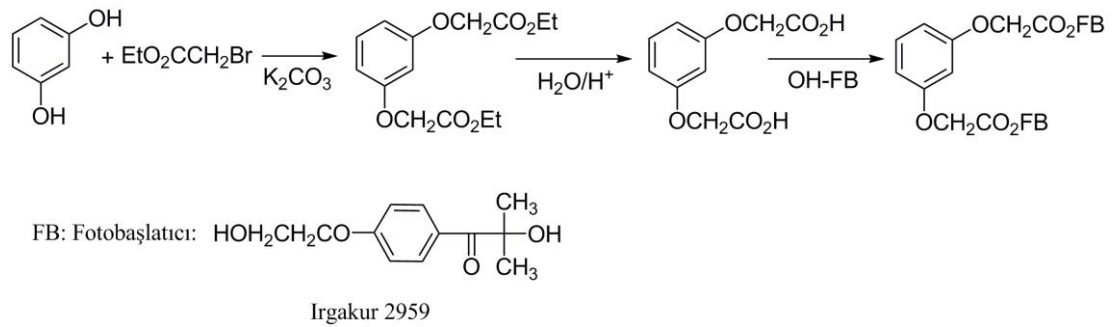


Şekil 2.29 Çok fonksiyonlu fotobaşlatıcıların çalışma prensibi

Migrasyonun engellenmesi dışında çok fonksiyonlu başlatıcıların iki avantajı vardır. Her bir molekül başına birden fazla fonksiyonlu grubun varlığı, polimer üretimini ve polimerizasyon hızını artırırken aynı zamanda molekül ağırlığının da artmasını sağlar. Tek fonksiyonlu fotobaşlatıcılar için, yüksek hızlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi mümkün değildir [37].

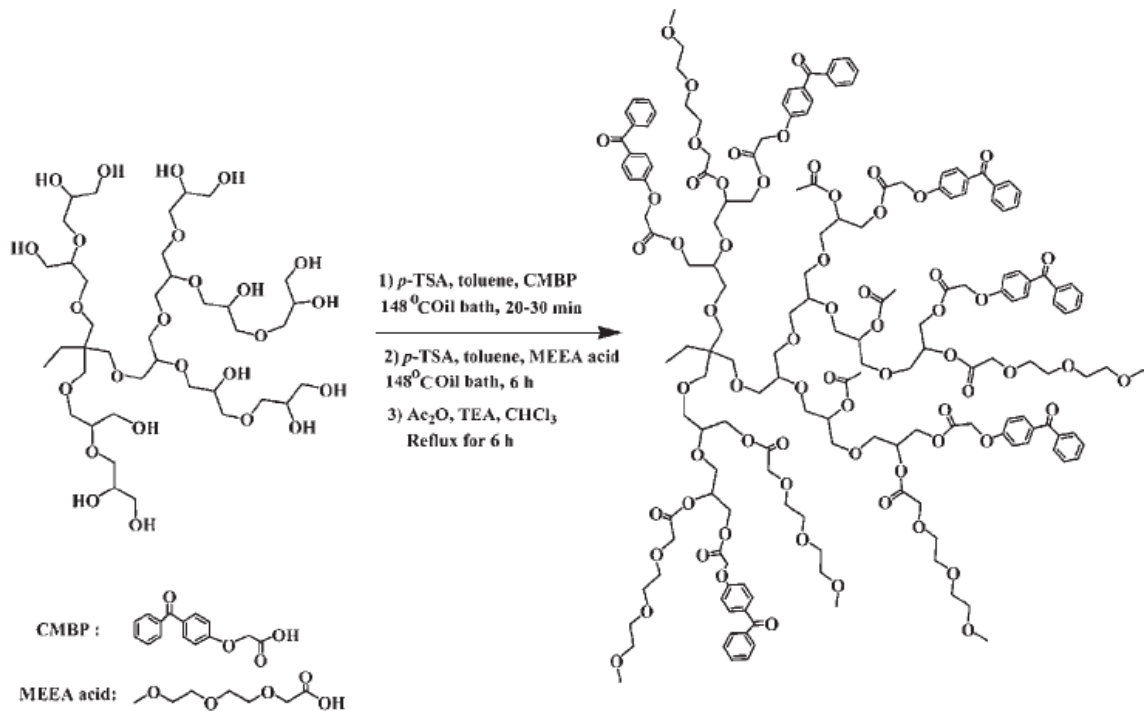
İkinci avantajları ise, polimerizasyonları sonucunda dallanmış yapıların elde edilebilmesidir.

Burrows ve arkadaşları, etilbromo asetatın resorsinol ile reaksiyonu sonucunda elde edilen esterin asit hidrolizini gerçekleştirmiş, daha sonra asit gruplarının Irgakür 2959 ile esterifikasyonu ile yeni iki fonksiyonlu fotobaşlatıcıları sentezlemişlerdir (şekil 2.30) [14].

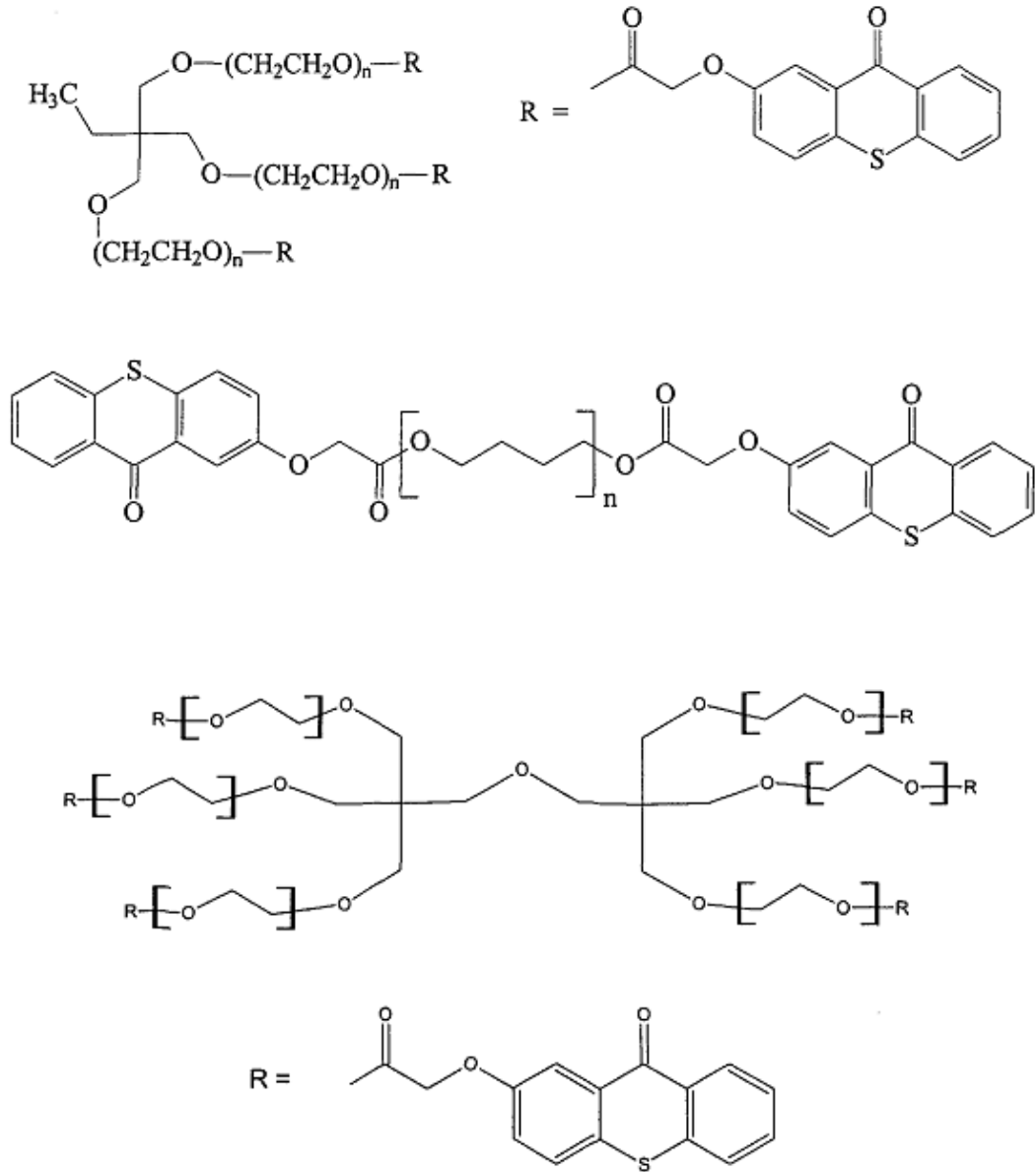


Şekil 2.30 İki fonksiyonlu fotobaşlatıcı sentesi [14]

Chen ve arkadaşları ise; yeni benzofenon bazlı yüksek derecede dallanmış çok fonksiyonlu fotobaşlatıcı sentezi gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.31). [38]. Sentezlenen fotobaşlatıcı UV ile sertleştirilmiş kaplamalara başarı ile uygulanmıştır.



Tiyokzanton bazlı çok fonksiyonlu fotobaşlatıcı çalışmaları literatürde oldukça sınırlıdır. Bir seri tiyokzanton bazlı çok fonksiyonlu fotobaşlatıcı sentezlenmiş ve çalışma için patent alınmıştır (şekil 2.32). [36].



Şekil 2.32 Tiyokzanton bazlı çok fonksiyonlu fotobaşlatıcılar

Sentezlenen fotobaşlatıcıların migrasyon testleri oldukça bilinen bir tiyokzanton türeviden olan izopropil tiyokzanton (ITX) ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilmiş, çok fonksiyonlu fotobaşlatıcıların migrasyonunun ITX'e kıyasla çok az miktarda gerçekleştiği bulunmuştur [36].

2.17 Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar

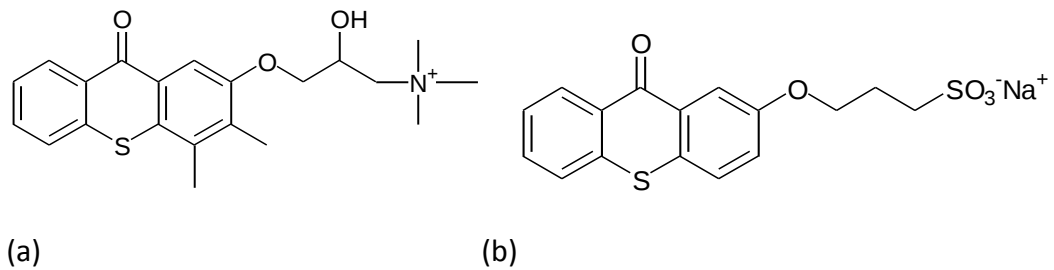
Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilen uygulamalarda suda çözünür fotobaşlatıcıların kullanılması 1980'lerden bu yana ve hala tamamlanmamış yeni bir kavramdır [39].

Sıradan bir fotobaşlatıcıya suda çözünen grupların takılması oldukça basit bir işlemdir. Kromofor üzerine suda çözülebilmek 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 çözünebilen fotobaşlatıcının kromoforik grupları köprü gruplar sayesinde nispeten daha az değişir.

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

2.18 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 substitüentlerin 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 çözünebilen fotobaşlatıcılar sentezlenmiştir (şekil 2.33) [3].



Şekil 2.33 Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyokzanton türevleri

Suda çözünen tiyokzanton türevi fotobaşlatıcıların sudaki fotokimyası incelendiğinde non-iyonik substitient 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

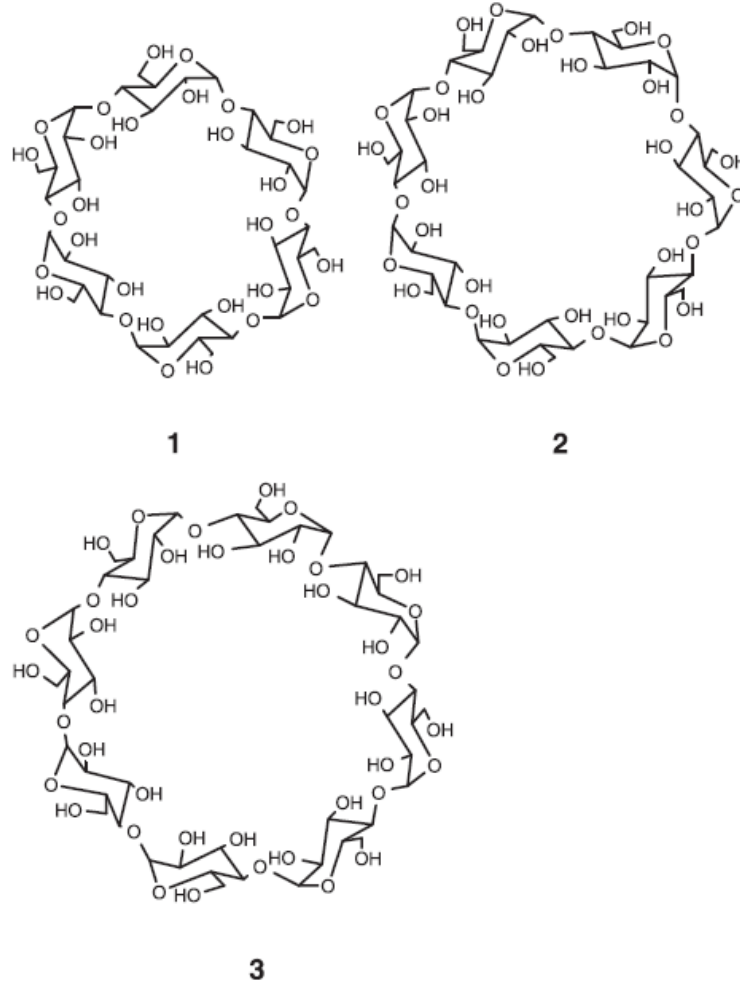
ve singlet hal üzerinden yürüdüğü görülmüştür. Yardımcı başlatıcının bulunmadığı durumlarda, bileşiklerin kararlı oldukları, fotokompozisyona uğradıkları görülmüştür.

Polimerizasyon reaksiyonları sulu çözeltilerde gerçekleştirildiğinden başlama mekanizmasına pH'nın etkisi incelenmiştir. Asidik ortamda reaktivitede, aminin protonlanmasından kaynaklanan bir düşüş gözlemlenmiştir [39].

2.19 Siklodekstrin Kimyası

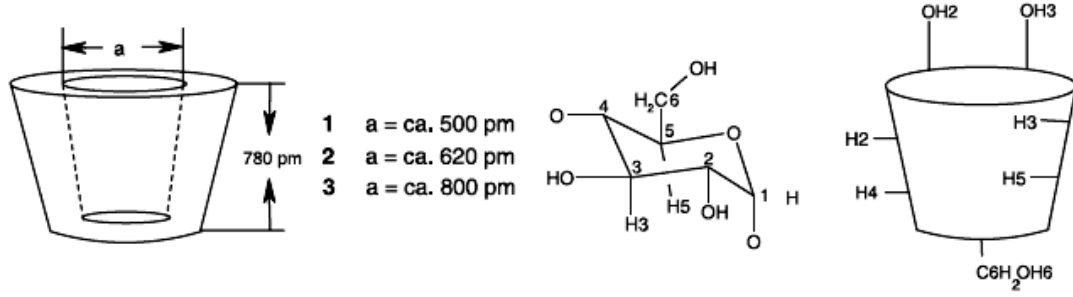
Siklodekstrinler (CD), sırasıyla α , β , γ CD isimlerini taşıyan 6, 7 veya 8 glukoz benzeri ünitelerden oluşan makrosiklik oligosakkaritlerdir [40]. Diğer ve genellikle de daha küçük moleküller (konuk adı verilir) bunların boşluklarına girerek kuşatan kompleksler (konuk-ev sahibi kompleksi) oluştururlar. α ve β siklodekstrinler ilk defa 19. yüzyılın sonlarında bulunmuş olup, ilk kompleksleri de 20. yüzyılın başlarında bildirilmiştir. Bununla birlikte, siklodekstrinlerin yapısını belirlemek ve doğrulamak, elli yıldan fazla zaman almıştır. Günümüzde bizler, bu konuk-ev sahibi fikrini sorgusuz sualsiz doğru kabul ederiz, ancak bu fikir 1940' larda Cramer tarafından ortaya atıldığında herkes tarafından kabul görmemişti. Cramer daha sonra oldukça büyük bir zevkle şöyle demişti: “ Sonuçlarımı ilk defa Konstanz gölü– Lindau’ daki toplantıda açıkladığımda, kuruluşun bazı kısımları buna şiddetle karşı çıktılar. Benden yaşça büyük çalışma arkadaşlarımdan biri açık açık bu tür çılgın fikirlere sahip bir gencin akademik sahneden çıkarılması gerektiğini söyledi. Ancak beni destekleyenler de vardı ve sonunda başardım.”

Studdart’a göre “Siklodekstrinler nötr, katyonik, anyonik ve hatta radikal olabilen; organik, inorganik, organometalik ve metalorganik bileşikler için çok amaçlı konteynerlerdir. “ Genellikle 4C_1 konformasyonundaki glukopiranoz birimlerinden inşa edilmiştir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 α (1), β (2), γ (3) CD yapısı

Bu ev sahibi moleküller çoğu zaman, H3 ve H5 protonları arasında bir boşluk ile bir düzlemde yatan glikosidik oksijen atomlarının yalın çiftlerinin bulunduğu kesik koni şeklindedir. Bu da boşluğa hidrofob bir özellik, birincil ve ikincil OH gruplarının oluşturduğu kısımlara da hidrofilik bir özellik verir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35 Glukopiranoz halkasının şematik gösterimi

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

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

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

Dana önce de belirtildiği üzere, CD' ler ve onların kompleksleri, moleküler tanıma olarak adlandırılan seçici kompleks oluşturmaya yönlendiren faktörleri incelememize olanak veren sistemler olarak ilgi çekerler. En büyük ilgi CD' lerle kompleks oluşturmaları vasıtasıyla konuk moleküllerin enantiyomerleri arasındaki farklılaşmaya;

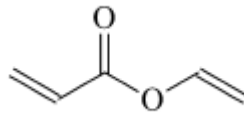
kiral tanımaya odaklanmıştır. Bu gelecekteki CD uygulamalarında, özellikle de ilaç endüstrisinde büyük önem taşıyacaktır.

2.20 Kendi Kendine Fotobaşlatma Özelliğine Sahip Monomerler

Fotobaşlatıcılar, serbest radikal polimerizasyonunda oldukça önemli bir bileşendir. Ancak formülasyona ilave edilen fotobaşlatıcının ancak bir kısmı reaksiyon sırasında tüketilir. Reaksiyona girmeden kalan fotobaşlatıcı molekülleri ışıkla reaksiyona girmeye devam eder ve sarılma ya da polimer degradasyonu gibi sonuçlara yol açacak yan ürünler meydana gelir. Fotobaşlatıcıların olumsuz sonuçlarından kaçınabilmek amacıyla hem fotobaşlatıcı, hem monomer özelliği gösteren bileşenler sentezlenmiştir.

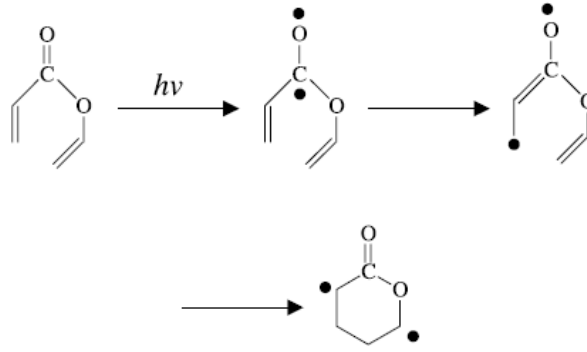
Kendi kendine fotobaşlatma özelliğine sahip çeşitli monomer sistemleri literatürde mevcuttur. Örneğin, maleimidler, fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonunu, fotobaşlatıcı yokluğunda gerçekleştirmektedir [41].

Ayrıca vinil akrilat monomeri, akrilat fotopolimerizasyonunda başlatıcı görevi görmüş, aynı zamanda polimerizasyon prosesine de katılmıştır (şekil 2.36) [42].

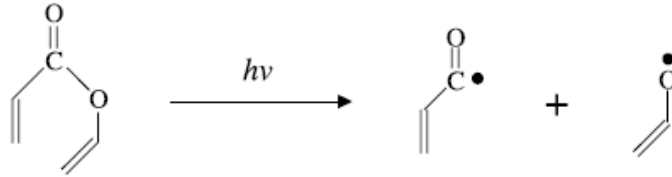


Şekil 2.36 Kendi kendine fotobaşlatma aktivitesine sahip vinil akrilat'ın kimyasal yapısı Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; vinil akrilat, fotobaşlatıcı yokluğunda ve varlığında aydınlatılmış ve aydınlatma sonucunda, fotobaşlatıcı ilavesinin, polimerizasyon dönüşüm yüzdesinde bir artışa sebep olmadığı görülmüştür [42]. Ayrıca yapılan FTIR çalışmaları sonucunda, yapıdaki akrilat grubunun, vinil grubuna göre daha etkin olarak polimerizasyona uğradığı saptanmıştır [42].

Vinil akrilatların radikal oluşturma mekanizmalarının, iki olasılık üzerinden yürüyebileceği düşünülmüştür. İlk olasılık, fotoindüklenmiş siklizasyon sonucu biradikal oluşumunun gerçekleşmesi (şekil 2.37); ikinci olasılık ise, karbonil grubuna ait karbon ve ester oksijeni bağı arasında basit bir α - bölünmesi gerçekleştirmesidir (şekil 2.38) [42].

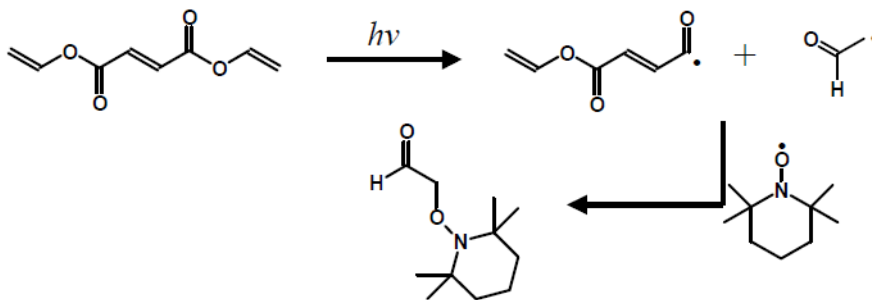


Şekil 2.37 Siklizasyon sonucu biradikal oluşumu



Şekil 2.38 Olası bölünme mekanizması ile radikallerin oluşumu

Vinil akrilatların oda sıcaklığındaki yüksek buhar basınçları, pratik kullanımda bazı sınırlamalar getirdiğinden dolayı, benzer yapıya sahip, ancak daha yüksek molekül ağırlıklı ve daha az uçuculuk gösteren vinil ester türevleri de kendi kendine fotobaşlatma özelliği gösteren yapılar olarak literatürde yer almıştır[43].

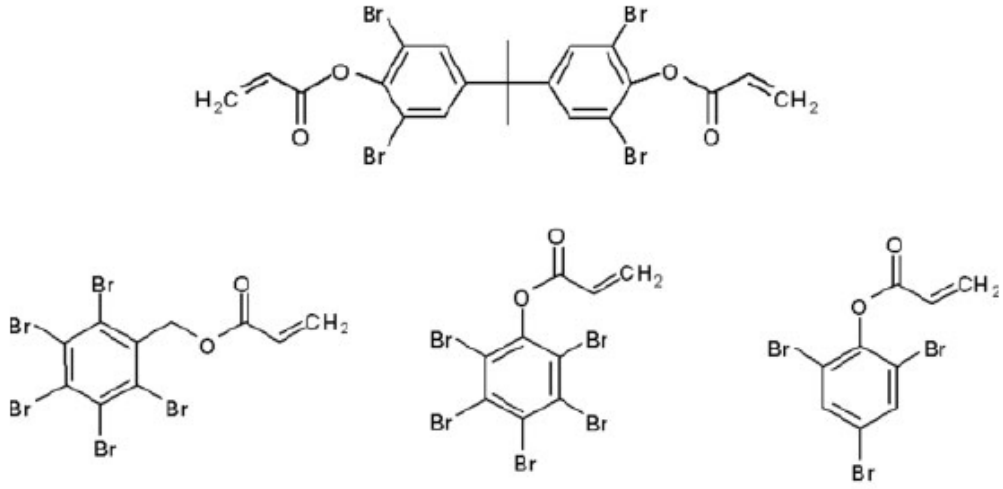


Şekil 2.39 Vinil ester türevi olan divinil fumarat'ın aydınlatılması sonucunda olan radikallerin kimyasal yapıları

Divinilfumarat'ın başlatma mekanizması, maddenin 365 nm dalga boylu UV ışık ile uyarılması sonucunda, oluşan radikallerin bir radikal tutucu ile (TEMPO) saptanması

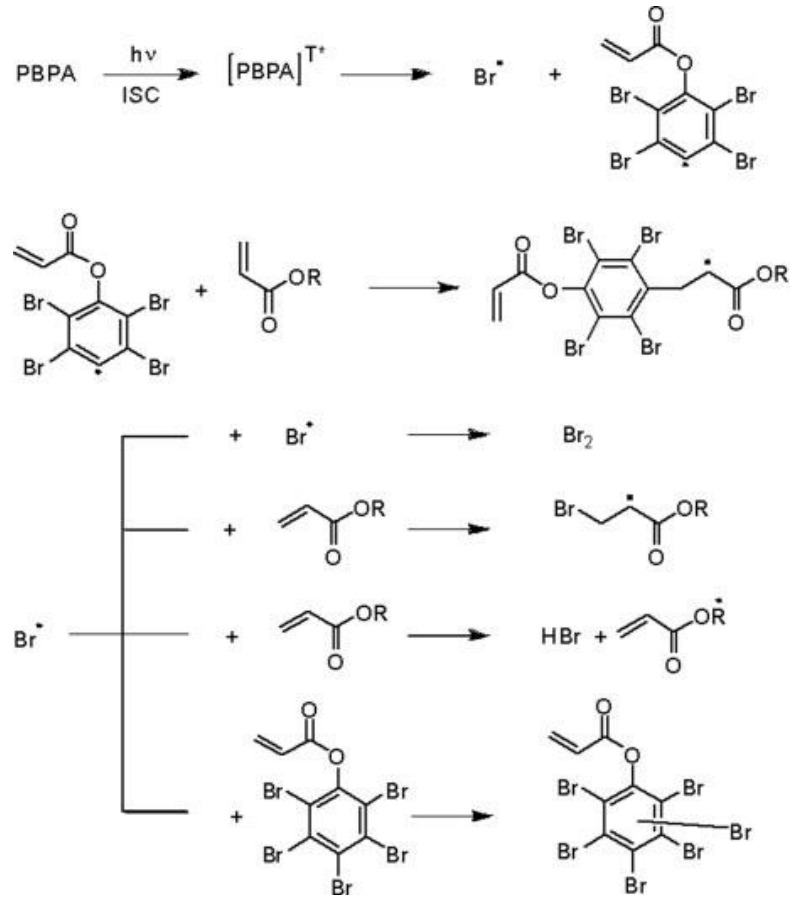
sonucunda aydınlatılmıştır. Yapılan NMR analizleriyle şekil 2.39’da görülen iki adet radikalin oluştuğu sonucuna varılmıştır [43].

Bromlanmış akrilat türevleri de kendi kendine fotobaşlatma özelliğine sahip monomerler olarak kullanılmışlardır. Ayrıca akrilatların fotopolimerizasyonlarını da fotobaşlatıcı yokluğunda gerçekleştirebilirler. Formülasyona yalnızca %1 oranında ilave edilen bromlanmış akrilatlar, yüksek oranda fotobaşlatma davranışı göstermişlerdir (Şekil 2.40) [44].



Şekil 2.40 Kendi kendine fotobaşlatma aktivitesine bromlanmış akrilatların kimyasal yapıları

Aydınlatma sonucunda, brom radikali yapıdan ayrılır ve polimerizasyonu başlatır (Şekil 2.41) [44].



Şekil 2.41 Pentabromofenil akrilat (PBPA)'nın fotouyarılması sonucu oluşan brom radikallerinin olası reaksiyon yolları

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, yardımcı başlatıcı, çözücü ve monomer karışımları homojen olarak pyreks tüplerde hazırlandıktan sonra 300 W'lık su soğutuculu orta basınçlı civa lambası, 12 adet floresans lamba ve ya 1000 W'lık ksenon lamba içeren fotoreaktörlerde ışığa maruz bırakıldı. MMA polimerizasyonlarında reaksiyon sonucunda elde edilen polimerler, metanolde çöktürülülerek ağırlıkça dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları aşağıdaki eşitliklere göre bulundu.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_{\text{polimer}}}{m_{\text{monomer}}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Polimerizasyon Hızı } (R_p) = \frac{W}{M} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{t} \quad (3.2)$$

W: Polimerizasyon hızı

M: Monomerin molekül ağırlığı

V: Çözeltinin hacmi (mL)

t: Reaksiyon süresi (saniye)

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

3.2 Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi

Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını hızlı bir şekilde ölçmek için kullanılan etkin bir yöntemdir. Foto-DSC denemeleri sonucunda elde edilen ısı akış değerleri polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzde grafiklerine dönüştürülür ve kinetik incelemeler yapılabilmesine olanak sağlar [45], [46], [47].

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

Polimerizasyon hızı;

$$R_p = (Q/s)M/n \Delta H_p m \quad (3.3)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Q/s : Saniyedeki ısı akışı,

M : Monomerin molar kütlesi,

n : Her bir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı,

m : Örnekteki monomer kütlesi'dir.

Monomer dönüşüm yüzdesi direkt ısı akışı eğrilerinden $C = \Delta H_t / \Delta H_p$ [48], [49] formülü ile hesaplanabilir.

Formülasyonlar alüminyum penler içine $2 \pm 0,1$ mg tartılarak 25°C ' de azot atmosferinde (akış 50 ml/dak) izotermal olarak fotokalorimetre ünitesine ait olan UV spot lamba ile 50 W/m^2 ışık yoğunluğunda ışığa maruz bırakıldı. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedildi ve elde edilen veriler ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının ısı akışları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplandı.

Formülasyonlar oda sıcaklığında 4 dakika aydınlatıldı. Isı akışı, sabit sıcaklıkta reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak elde edildi. Polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi zamanın fonksiyonu olarak hesaplandı. Akrilat çifte bağları için reaksiyon ısı değeri teorik olarak $\Delta H_p^{\text{teor.}} = 86 \text{ kJ/mol}$ olarak kullanıldı [50].

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

Flaş fotoliz tekniği 1949 yılında Norrish ve Porter tarafından [51], [52] sunulmuş ve ilerleyen yıllarda lazerlerin ortaya çıkışıyla lazer flaş fotoliz yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde örnek kısa ışık pulslarıyla fotolize uğrarken (birkaç nanosaniye aralıklarla), oluşan uyarılmış haller (triplet haller), radikal iyonlar ve radikaller UV spektroskopisi ile saptanır. Mikrosaniye flaş fotolizi, aminlerin ketil radikali vermek üzere triplet aromatik ketonları indirgemesini gözlemek için kullanılır. Nano- ve femtosaniye lazer flaş fotoliz kullanılarak da aminden triplet ketona elektron transferinin birincil fotokimyasal reaksiyon olduğu bulunabilir. Bu örnekler flaş fotoliz yönteminin fotobaşlatıcı radikallerinin olduğu sistemleri açıklayabildiğini gösterir [2].

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanan örnekler, uygun çözücülerde çözüldükten sonra UV spekturumundaki absorpsiyonları, lazer emisyon dalga boyu olan 355 nm’de uygun optik yoğunluklarda ayarlandı ve ağzı musluklu kuvarz lazer küvetlerine aktarıldı. Çözeltilerden 30 dakika süreyle argon geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumları, çözeltilerin 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılmasıyla elde edildi. Elde edilen bu spektrumların maksimum noktalarındaki triplet ömürleri hesaplandı.

3.4 Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi

Floresans ve fosforesans tekniği, fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan en geçerli yöntemlerden biridir. Fotobaşlatıcıların ışıqla uyarılması sonrasında, temel hale dönmesi sırasında izlediği yolların belirlenmesine, polimerizasyonu başlatacak aktif parçacıkların oluşum mekanizmasının ve veriminin aydınlatılmasına katkıda bulunur.

Floresans kuvantum verimi (Φ_f), floresans işleminin verimini gösteren bir büyüklüktür. Çalışma sırasında kullanılan fotobaşlatıcıların floresans kuvantum verimleri 3.4 eşitliği ile bulundu. Standart olarak 9,10-difenilantrazen kullanıldı.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (3.4)$$

$\Phi_{f(\text{örnek})}$ = 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

Triplet kuvantum verimi;

$$\Phi_T = (1 - \Phi_f) \quad (3.5)$$

eşitliği ile bulundu.

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

Triplet enerji değerleri (E^T) ise, fosforesans spektrumunun maksimum noktasındaki dalga boyuna karşılık gelen enerji değeri bulunarak saptandı.

Fotobaşlatıcıların fosforesans ömrü (τ_p), fosforesans şiddetinin 1.dereceden kinetiğe göre azalmasının hesaplanmasıyla elde edildi.

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

Fotobaşlatıcıların sönmelenmesinin incelenmesi, Stern-Volmer eşitliğine göre gerçekleştirildi. (eşitlik 3.6).

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q] \quad (3.6)$$

I_0 : Başlatıcının başlangıçtaki floresans şiddeti

I : Başlatıcının, sönmüleyici ilavesi sonrasındaki floresans şiddeti

[Q]: Sönümleyici konsantrasyonu

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

3.5 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit (% 98) Aldrich firmasından elde edildi. Sülfirik asit (%95-97, Merck), dimetil formamit (DMF, %99.5, Merck), metil alkol (%99.5, Merck), dimetil sülfoksit (DMSO, %99.5, Merck), etil alkol (%98, Merck), asetonitril (%99, Merck), N-metildietanolamin (NMDEA, %99, Merck), ve 2-metiltetrahidrofuran (2-Metil THF, Merck), Trimetilol propantriakrilat (TMPTA), β -siklodekstrin(Aldrich), tiyokzanton (%97, Ciba Specialty Chemicals) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Metil metakrilat (MMA) (%99) Fluka firmasından temin edildi ve NaOH'ın %5'lik sulu çözeltisi ile yıkanarak $CaCl_2$ ile kurutuldu. Katekol O,O'-diasetik asit (% 97), hidrokinon O,O'-diasetik asit (%97), hidrokinon (%98) ve 1,2,4-benzentriol (% 98) Alfa-Aesar firmasından elde edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanıldı. N-propilakrilamid (PA) ve lauril akrilat (LA) Sigma-Aldrich firmasından elde edildi ve saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. N,N'-dietil-1,3-bis(akrilamido)propan (V 392) ve 2-hidroksi-2-metil-1-fenil-1-propanone (Darokür 1173) sırasıyla, Ivoclar Vivadent and Ciba firmalarından elde edildi. N-metil-N-propilakrilamid (MPA) literatürde verildiği şekilde hazırlandı (Epton vd. 1981).

3.6 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-Visible spektrumları, Varian Cary 50 Conic spektrofotometresi, Infrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi. 1H -NMR ölçümleri, Bruker 250 Mhz cihazında çözücü olarak DMSO kullanılarak alındı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak tetrahidrofuran (THF) ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapıldı. Molekül ağırlıklarının belirlenmesi için polistiren standartları kullanıldı. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı, Foto-DSC ölçümleri ise orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100

cihazı ile gerçekleştirildi. Fotoğrafma deneylerinin gerçekleştirildiği Macam Flexicure cihazı, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. Lazer flaş fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm' de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirildi.

Bölüm 4.5'te gerçekleştirilen çalışma için; ^1H ve ^{13}C H NMR spektrumları Bruker AC-200 FT-NMR cihazıyla, çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak alındı. ATR-FTIR spektrumları, Golden Gate MkII elmas içeren Biorad FTS 135 spektrometresi ile ölçüldü. UV-Visible spektrumları, Hitachi U-2001 spektrofotometresi ile elde edildi. Foto-DSC ölçümleri, Netzsch DSC 204 F1 Phoneix cihazıyla alındı.

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 İki Fonksiyonlu bir Başlatıcı Olan 3-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyokzanten-2-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton katekol-O,O'- diasetik asit; TX-Ct)'un Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, Tiyokzanton katekol-O,O'-diasetik asit (TX-Ct) yeni tek bileşenli bi-fonksiyonlu fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. MMA'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonları TX-Ct beraberinde gerçekleştirildi ve sonuçlar mono-fonksiyonlu benzeri olan 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-Ma) ile kıyaslandı. Gerçekleştirilen fotofiziksel çalışmalar radikal oluşum mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesini sağladı [10].

4.1.1 3-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyokzanten-2-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton katekol-O,O'- diasetik asit; TX-Ct) Sentezi ve Karakterizasyonu

Tiyosalisilik asit (0,32 g, 2,0 mmol), buz banyosunda bulunan 15 mL sülfürik asit içerisine yavaşça eklendi ve karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Katekol-O,O'-diasetik asit (1,35 g, 6,0 mmol) bu karışıma 30 dakikalık bir periyot içerisinde ilave edildi ve ilaveden sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 gün boyunca karıştırıldı. Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra, karışım soğuk su içerisine yavaşça döküldü ve sarı renkte sonuç ürün elde edildi (Şekil 4.1, TX-Ct).

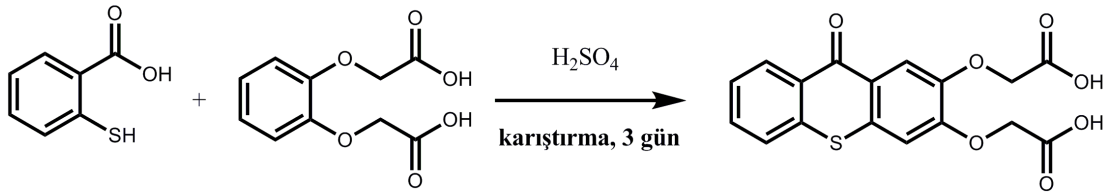
Verim: 80%, m.p.: 210 °C.

Elementel Analiz ($C_{17}H_{12}O_7S$, 360 g mol⁻¹); Teorik: C, 56,66%; H, 3,36%; S, 8,90%, Bulunan: C, 55,84%; H, 3,54%; S, 9,09%.

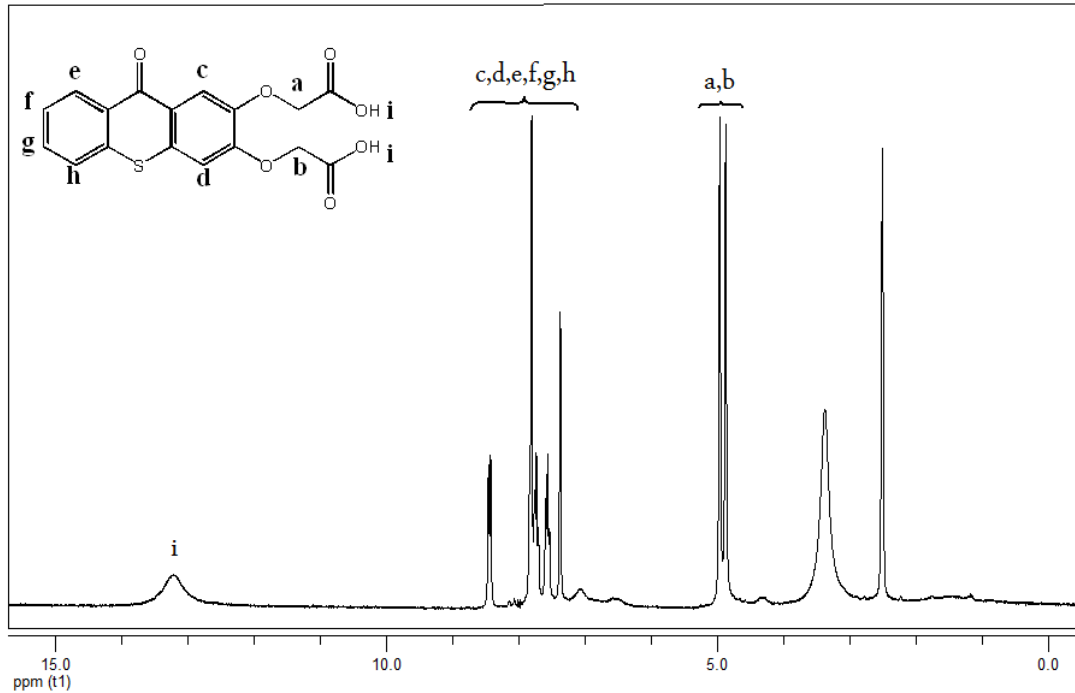
¹H NMR (DMSO, 250 MHz) δ ppm: 4,87 (s, 2H, CH₂), 4,96 (s, 2H, CH₂), 7,37 (s, 1H, aromatik), 7,53-7,59 (m, 1H, aromatik), 7,70-7,76 (m, 1H, aromatik) 7,80-7,84 (m, 2H, aromatic) 8,42-8,46 (d, j: 7,9 Hz, 1H, aromatik), 13,21 (brs, 2H, OH);

¹³C NMR (DMSO, 200 MHz) δ ppm : 177,28 (C=O), 169,75 (C=O), 169,30 (C=O), 151,85 (Cq), 146,80 (Cq), 136,38 (Cq), 132,28 (Cq), 130,80 (Cq), 128,78 (Cq), 127,66 (CH, Ph), 126,52 (CH, Ph), 126,36 (CH, Ph), 122,15 (CH, Ph), 111,18 (CH, Ph), 109,02 (CH, Ph), 65,05 (CH₂), 64,98 (CH₂).

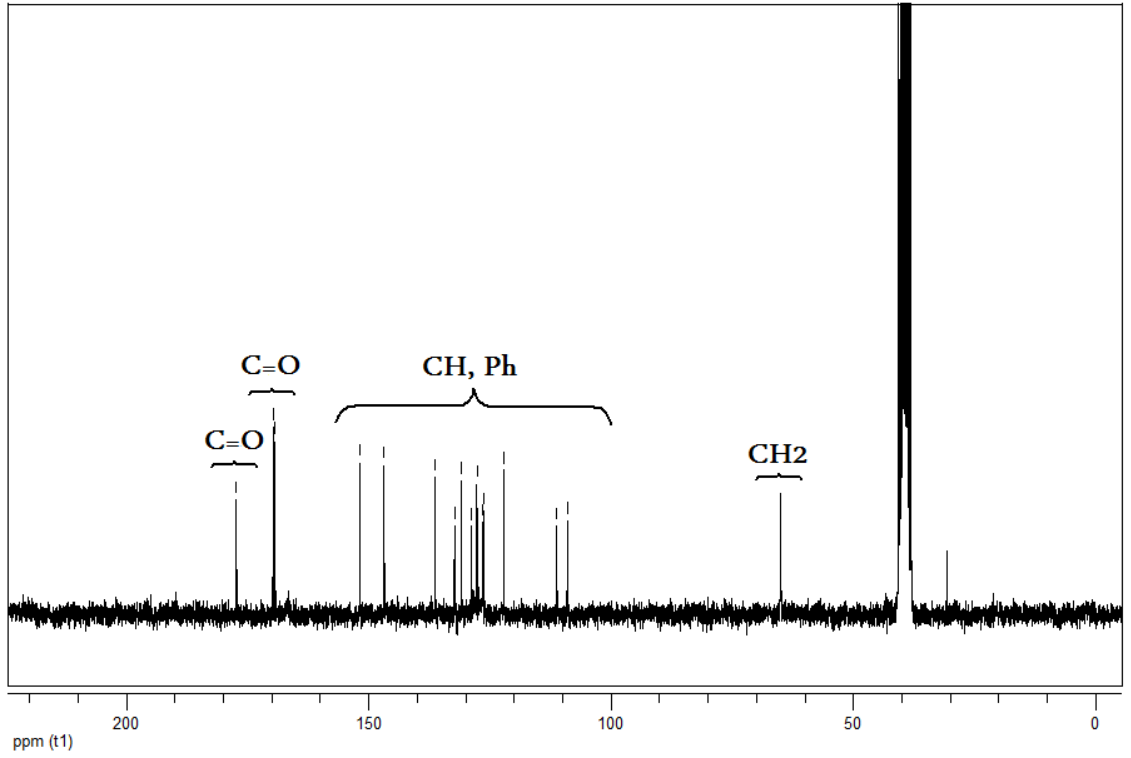
FT-IR: ν 3413 (O-H), 1732 (C=O:asit), 1717 (C=O:asit), 1630 (C=O: keton), 1593 (C=C: aromatik)



Şekil 4.1 TX-Ct sentezi



Şekil 4.2 TX-Ct'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.3 TX-Ct'nin ¹³C-NMR spektrumu

4.1.2 2-(Karboksimetoksi) tiyokzanton'un (TX-Ma) sentezi

TX-Ma daha önce rapor edildiği şekilde sentezlendi [7].

4.1.3 Fotopolimerizasyon Reaksiyonu

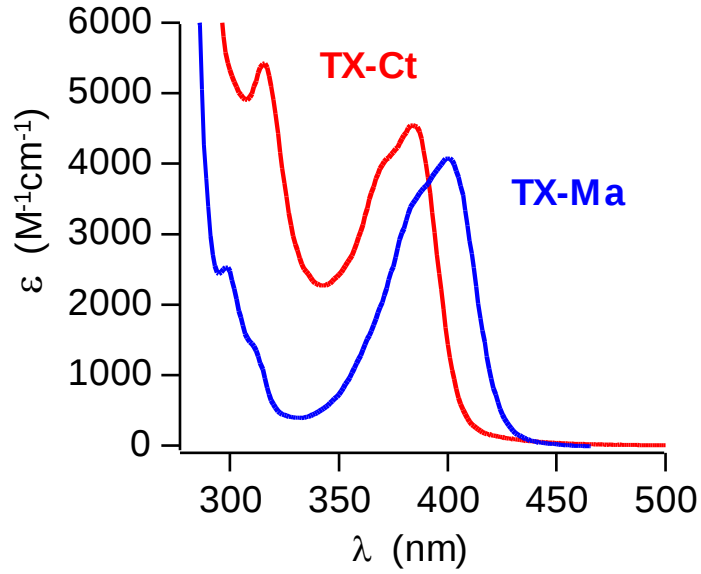
İlk olarak, TX-Ct fotobaşlatıcısı ($5,0 \times 10^{-7}$ mol) 0,5 mL DMF içerisinde çözülerek 0,5 mL (4,68 mmol) MMA ilave edildi. Çözelti pyreks tüpler içerisinde konularak, 400 W'lık su soğutmalı orta basınçlı civa lambasında (ışık yoğunluğu: 435 W/m^2) 15 dakika süre ile hava ve azot atmosferinde aydınlatıldı. Polimerizasyon sonucunda oluşan poli(metilmetakrilat) metanol içerisinde çöktürüldü ve vakumda kurutuldu (verim: 2,5%; M_n : 32200 g/mol). Diğer polimerizasyon reaksiyonları da farklı konsantrasyonlarda benzer şekilde gerçekleştirildi. Polimerizasyon verimleri ağırlıkça hesaplandı.

4.1.4 Sonuçlar ve Tartışma

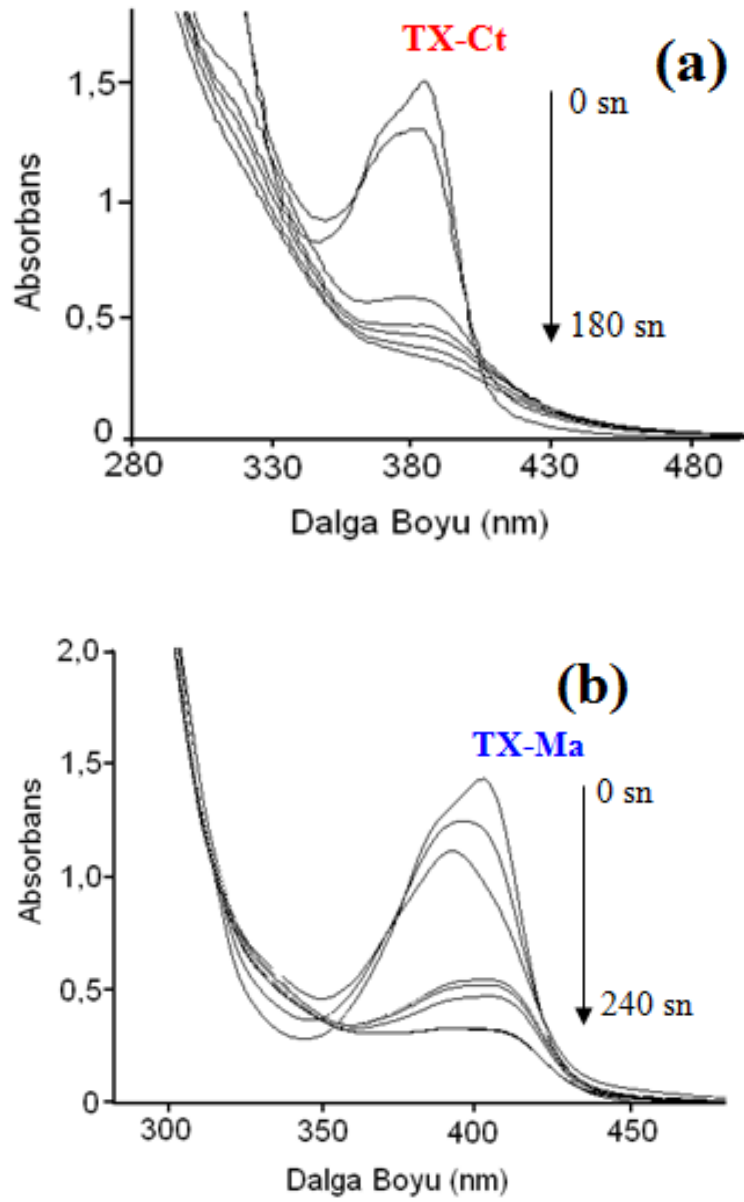
4.1.5 TX-Ct ve TX-Ma'nın UV Absorpsiyon ve Fotofiziksel Özellikleri

Fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4'te verildi. TX-Ct'nin absorpsiyon

karakteristiği, TX-Ma ve diğer bilinen tiyokzanton yapısına benzer özellikler göstermektedir. Yüksek molar absorptivite katsayıları ($\sim 4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ve hızlı fotoağarmaları (şekil 4.5), yakın-UV bölgesine ait etkin absorpsiyonu ispatlamaktadır. TX-Ct üzerindeki ikinci karboksi metoksi grubunun varlığı, TX-Ma'ya kıyasla molar absorptivite katsayısında bir miktar artmaya, aynı zamanda az miktarda hipsokromik kaymaya sebep oldu.



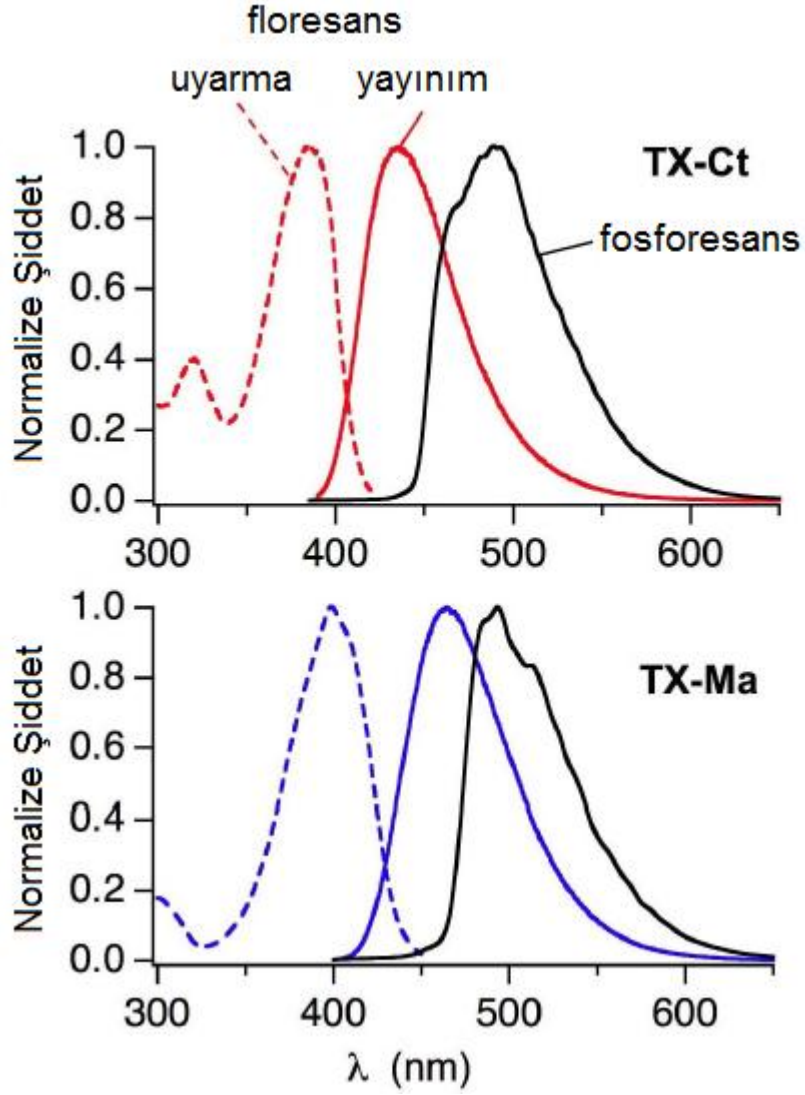
Şekil 4.4 TX-Ct ve TX-Ma'nın DMF içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları (0,25 mM)



Şekil 4.5 TX-Ct (a) ve TX-Ma'nın (b) DMF içerisindeki fotoağarmaları (0,33 mM)

TX-Ct ve TX-Ma, floresans özelliği göstermektedir ve protik bir solvent olan etanol içerisinde substitue olmayan tiyokzanton'a kıyasla (etanolda 0,07) yüksek kuvantum verimlerine (sırasıyla 0,28 ve 0,35) sahiptir (Şekil 4.6). Yüksek floresans kuvantum verimleri, başlatıcı radikallerin olduğu hal olan triplet halin verimini düşürmektedir. Bununla beraber, nonprotik bir çözücü olan 2-metil tetrahidrofuran içerisinde ise floresans kuvantum verimlerinin oldukça düşük olduğu bulundu (TX-Ct ve TX-Ma için sırasıyla 0,013 ve 0,026). Bu durum, kullanılan çözücünün floresans ve triplet kuvantum

verimlerine olan etkisiyle ilgili literatür sonuçlarıyla uyumludur. Farklı çözücüler içerisindeki floresans kuvantum veriminin farklılaşması, floresans ömrünün de değişmesine sebep olmaktadır. Örneğin TX-Ct'nin protik bir solvent olan etanol içerisindeki floresans ömrü göreceli uzun (5,7 ns) ve floresans kuvantum verimi de yüksektir (0,28). Non protik bir solvent olan 2-metil tetrahidrofuranda ise bu değerler oldukça düşüktür (floresans ömrü $<0,2$ ns ; floresans kuvantum verimi 0,013). Fotobaşlatıcıların triplet enerjileri ve triplet haldeki elektron konfigürasyonları hakkında bilgi edinmek için 77K'de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.6). C=O bağının titreşiminden dolayı ketonların en düşük triplet halinin $n-\pi^*$ geçişine ait fosforesansı genellikle düzenli, $\pi-\pi^*$ triplet geçişleri ise düzensizdir. Buna ek olarak $n-\pi^*$ triplet geçişlerinin fosforesans ömürleri $\pi-\pi^*$ triplet geçişlerine kıyasla (100 ms'den daha büyük) önemli ölçüde düşüktür (birkaç milisaniye kadar). Bu nedenle fotobaşlatıcıların, geniş düzensiz fosforesans spektrumları ve uzun fosforesans ömürlerinden dolayı, TX-Ct için 144 ms ve TX-Ma için 154 ms, en düşük triplet enerjiye ait geçişlerinin $\pi-\pi^*$ karakterinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6 TX-Ct (üstte) ve TX-Ma'nın (altta) etanol içerisindeki floresans uyarma-yayınım (TX-Ct için 35 μ M; TX-Ma için 50 μ M) ve 77⁰K'deki fosforesans (TX-Ct için 0,23 mM; TX-Ma için 0,33 mM) spektrumları (λ_{uyarma} :380 nm)

4.1.5.1 TX-Ct ve TX-Ma'nın MDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi

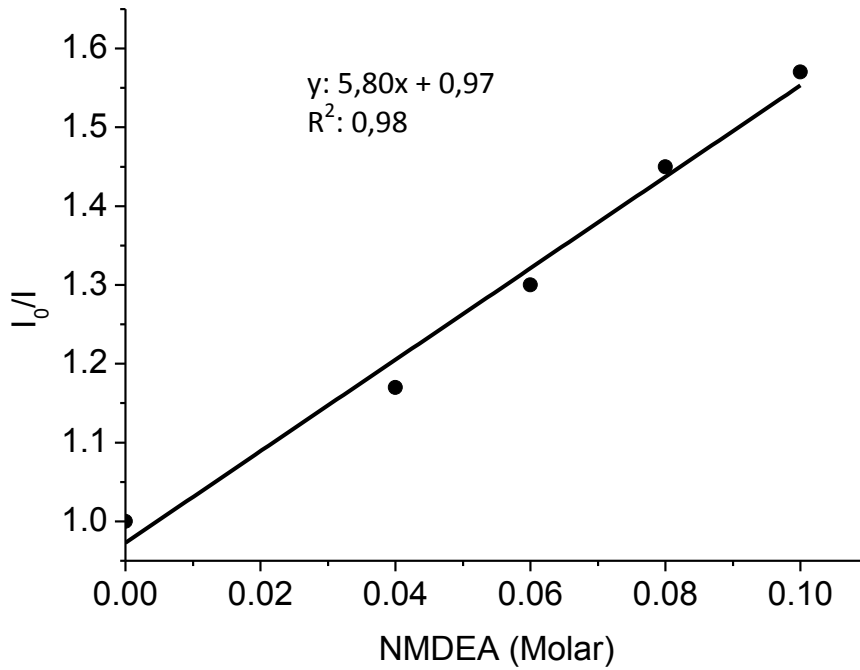
Uyarılmış hal süresince oluşan bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bunlar, çarpışmayla sönümlenme, enerji transferi ve yük transfer reaksiyonlarıdır. Bu azalma temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Floresans sönümlenmesi genellikle iki önemli mekanizma ile oluşur. Bunlar çarpışmayla (dinamik) ve kompleks oluşumuyla (statik) meydana gelir. Çarpışmayla sönümlenme (dinamik) uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur, temel

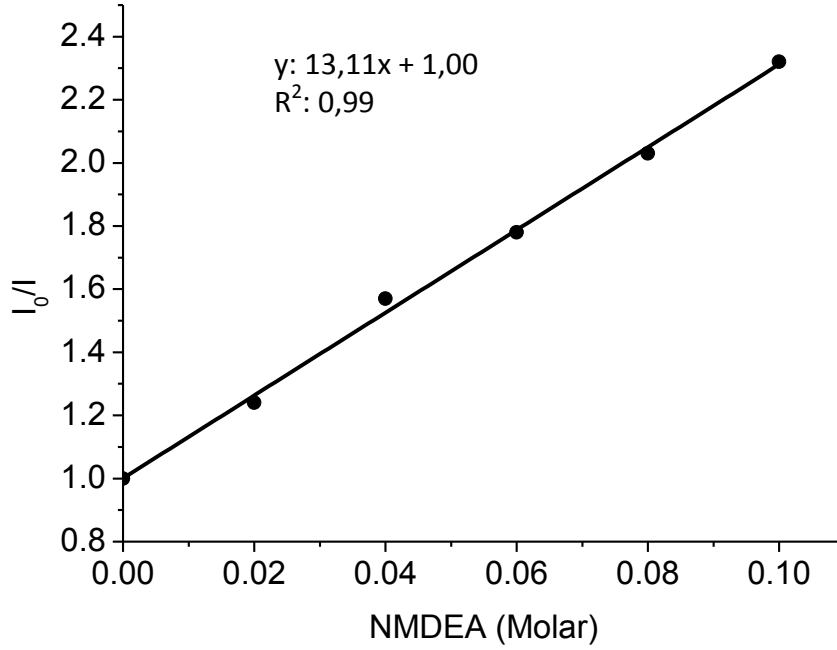
hale ışımasız geçişi sağlar ve çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali Stern-Volmer eşitliği ile verilir.

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q] \quad (4.1)$$

TX-Ct ve TX-Ma'nın etanoldeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda MDEA ilave edilerek, başlatıcıların floresans yayılım şiddetindeki değişim sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve Şekil 4.7 ve 4.8' de verildi. Sönümleyici olarak kullanılan MDEA konsantrasyonunun artmasıyla başlatıcıların floresans şiddetinde azalma görüldü ve en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti TX-Ct ve TX-Ma için sırasıyla 0,98 ve 0,99 olarak bulundu ve sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdi (TX-Ct için Ksv : 5,80; TX-Ma için Ksv: 13,11).



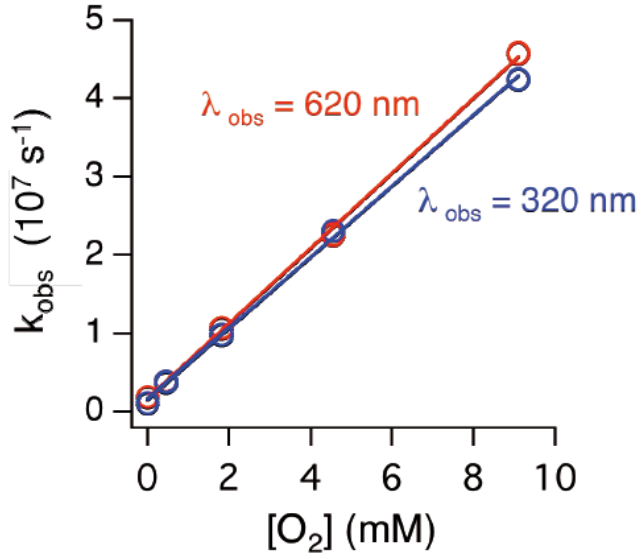
Şekil 4.7 TX-Ct'nin etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi



Şekil 4.8 TX-Ma'nın etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi

4.1.5.2 TX-Ct ve TX-Ma'nın Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları ve Fotobaşlatma Mekanizmasının Aydınlatılması

Fotobaşlatıcıların triplet halleri ve triplet halin reaktivitelerinin araştırılması amacıyla lazer flaş fotoliz deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4.10 ve 4.11 TX-Ma ve TX-Ct 'nin lazer ışığıyla uyarılması sonrasındaki geçici absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. 320-330 nm ve 620-630 nm aralıklarında olmak üzere iki adet geçici absorpsiyon mekanizması gözlemlendi. Her iki geçiş de moleküler oksijen tarafından sönmelenmektedir (sönmelenme hız sabiti $\sim 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Şekil 4.9). 625 nm civarındaki absorpsiyona ait ömürler 1.dereceden kinetiğe göre TX-Ma ve TX-Ct için sırasıyla 750 ns ve 450 ns olarak bulundu (Şekil 4.10c ve 4.11c). Bu geçişler, diğer tiyokzanton türevlerine ait absorpsiyon spektrumlarına benzer olduğundan tiyokzantonun absorpsiyonu olarak tanımlandı. 320-330 nm aralığındaki absorpsiyon karmaşık bir kinetik göstermektedir ve muhtemelen ketil radikalinin absorpsiyonundan ve triplet-triplet absorpsiyonunun çakışmasından ileri gelmektedir (şekil 4.10b ve 4.11b).



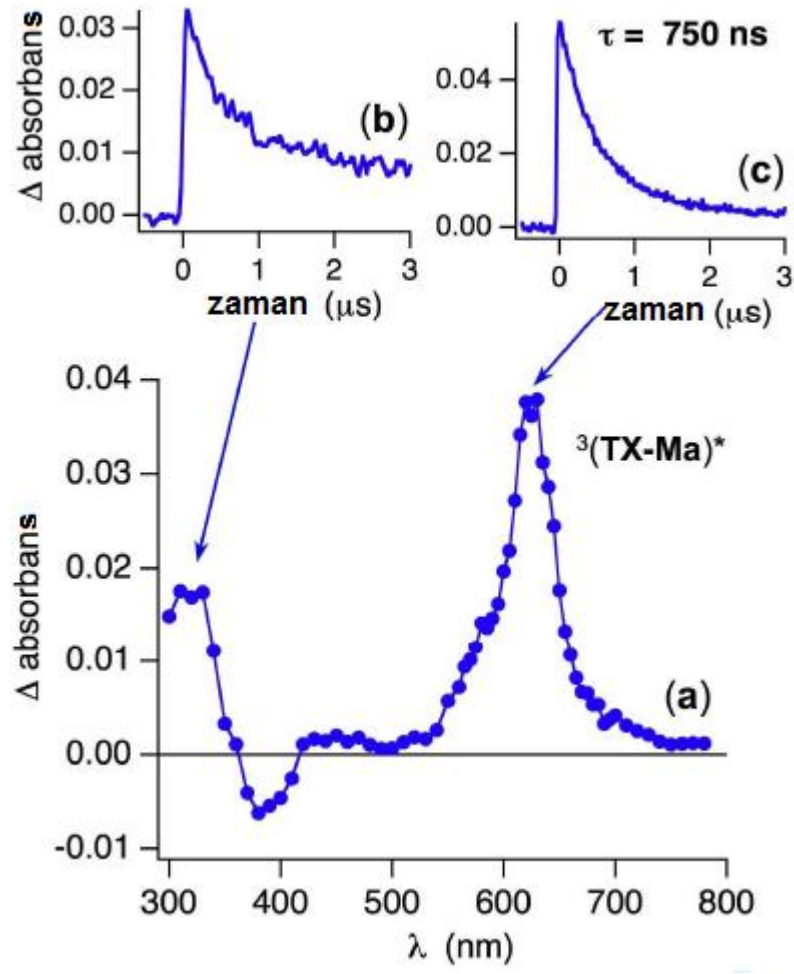
$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{O}_2} [\text{O}_2]$$



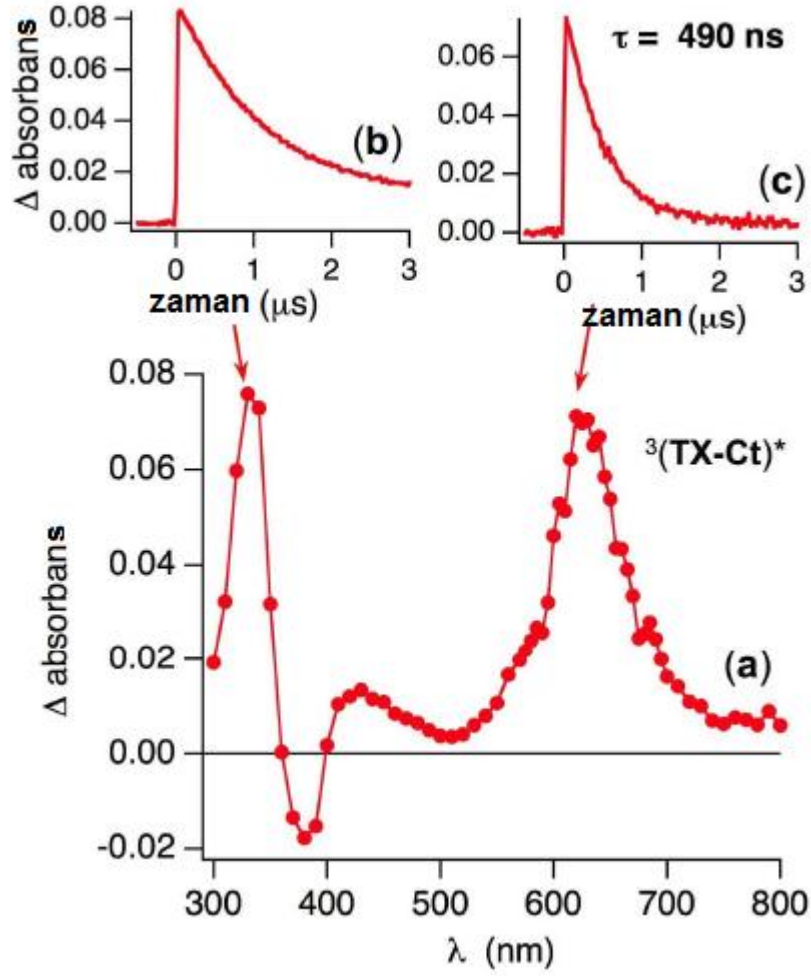
$$k_{\text{O}_2} \sim 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Şekil 4.9 320 ve 620 nm'deki geçici absorpsiyonların hız sabitlerinin, asetonitril içerisinde çözünen moleküler oksijen konsantrasyonuna bağlılığı. Absorpsiyonlar, TX-Ma'nın asetonitrildeki çözeltisinin 355 nm lazer ışığı ile uyarılması sonucu elde edildi.

Farklı oksijen konsantrasyonları, örnek çözeltilerin değişen oranlarda O₂/N₂ gaz karışımına maruz bırakılmasıyla elde edildi.

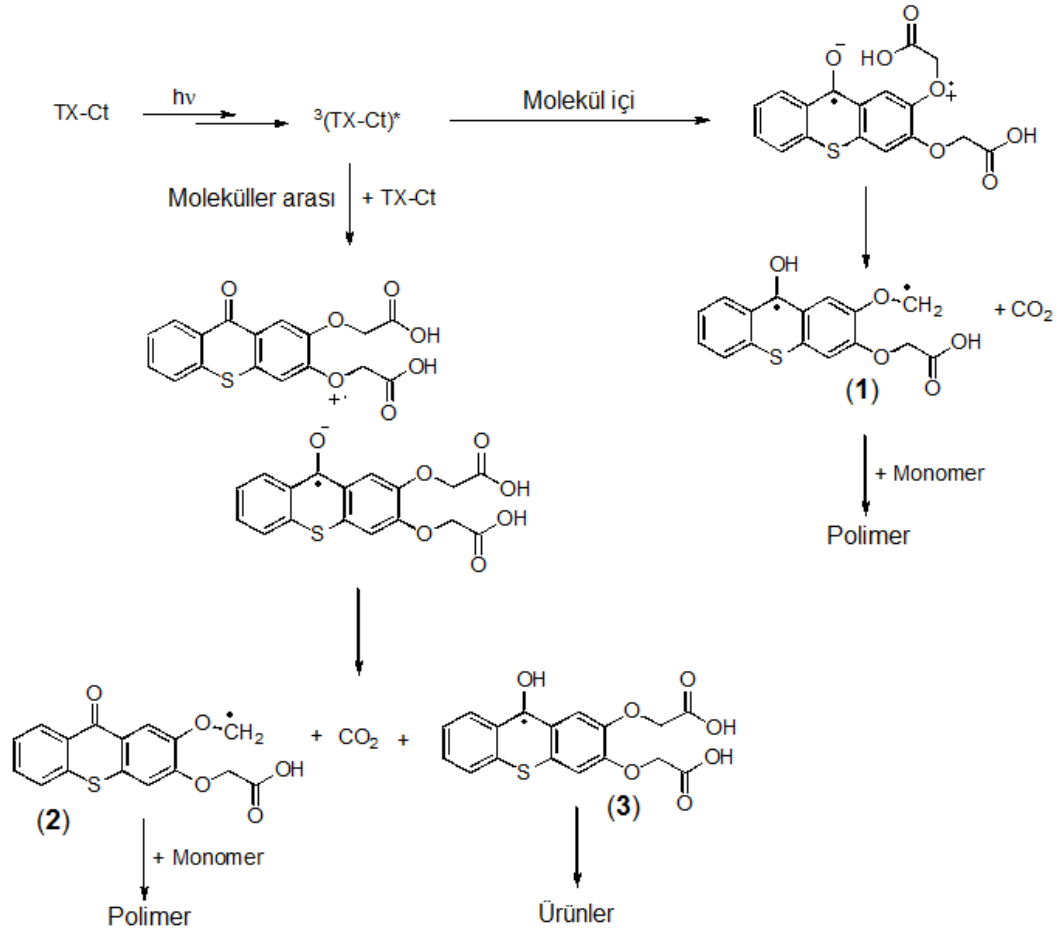


Şekil 4.10 TX-Ma'nın argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (a; 355 nm, 5 ns), 320 nm'deki triplet ömür grafiği (b), 620 nm'deki triplet ömür grafiği(c).



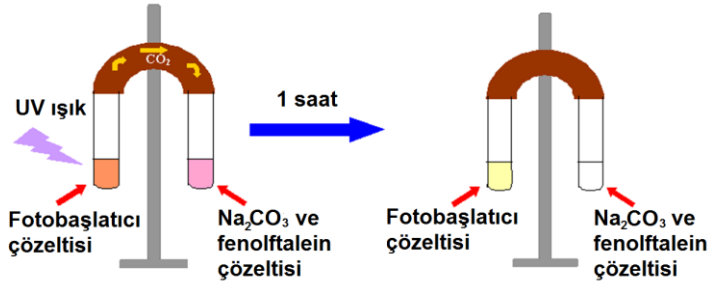
Şekil 4.11 TX-Ct'nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (a; 355 nm, 5 ns), 330 nm'deki triplet ömür grafiği (b), 630 nm'deki triplet ömür grafiği(c).

Genel olarak, tiyokzanton ve türevlerinin triplet hal ömürleri 20 μs 'den fazladır. Ancak TX-Ma ve TX-Ct için sırasıyla 750 ns ve 490 ns olmak üzere görece kısa triplet ömürleri hesaplandı. Daha önceki çalışmalarımızda benzer bir tiyokzanton türevi için (TXSCH₂COOH) daha da kısa bir triplet ömür saptanmıştı (65 ns). Bu kısa triplet ömrü molekül içi elektron transferini takip eden dekarboksilasyon mekanizmasıyla açıklanmıştı. Elde edilen sonuçlara göre, TXSCH₂COOH için önerilen mekanizmaya benzer olarak, TX-Ma ve TX-Ct için de molekül içi hidrojen absorpsiyon mekanizması önerildi (Şekil 4.12). Lazer flaş fotoliz çalışmaları sırasında düşük konsantrasyona sahip çözeltilerin kullanılmasından dolayı ($\sim 10^{-4}$ M), elde edilen triplet ömrün nanosaniye mertebesinde olması nedeniyle, reaksiyonun moleküler arası değil, molekül içi gerçekleşebileceği beklenmektedir.



Şekil 4.12 TX-Ct'nin önerilen radikal oluşturma ve fotopolimerizasyon mekanizması

Gerçekleşen dekarboksilasyonun ispatlanması amacıyla şekil 4.13'de görülen düzenek kurularak açığa çıkan karbondioksitin saptanması sağlandı. TX-Ma ve TX-Ct'nin 1 mL'lik DMF'teki çözeltileri (5 mM) tüp içerisine konuldu ve içerisinde Na_2CO_3 (0,67 mM) ve 1 damla fenolftalein (0,025 mM) bulunan diğer bir tüpe, ince bir hortum vasıtasıyla bağlandı. Aydınlatma sonucunda ($\text{UVA: } 12 \text{ W/m}^2$) fenolftalein çözeltisinin pembe rengi her iki çözelti için de yaklaşık 1 saatte kaybolmuştur, ki rengin kaybolması CO_2 çıkışının gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.13 Dekarboksilasyon düzeneğinin şematik gösterimi

Fotobaşlatıcılara ait fotofiziksel parametreler çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 TX-Ct ve TX-Ma’nın fotofiziksel özellikleri

	TX-Ct	TX-Ma
ε ($M^{-1}s^{-1}$) [λ_{max}] ^a	4540 (384 nm)	4070 (400 nm)
E^S (kJ/mol) ^b	294	279
E^T (kJ/mol) ^c	257 (EtOH) 253 (Me-THF)	246 243 (Me-THF)
Φ_f ^d	0,28 (EtOH) 0,013 (Me-THF)	0,35 (EtOH) 0,026 (Me-THF)
τ_f (ns) ^e	5,7 (EtOH) <0,2 (Me-THF)	9,3 (EtOH) <0,4 (Me-THF)
τ_p (ms) ^f	144 (EtOH) 171 (Me-THF)	154 (MeOH) 208 (Me-THF)
τ_t (ns) ^g	490	750

^a DMF’teki molar absorptivite katsayıları

^b Etanolde çekilen floresans uyarma ve emisyon spektrumlarından elde edilen singlet enerjiler

^c Etanolde ve 2-metil THF’te 77 K’de çekilen fosforesans spektrumundan elde edilen triplet enerjisi

^d Etanol ve 2-metil THF’teki floresans kuvantum verimleri (Standart olarak 9,10-difenil antrasen kullanılmıştır ve kuvantum verimi eşitlik 3.3’e göre hesaplandı).

^e Etanolde ve 2-metil THF'te çekilen floresans spektrumundan elde edilen floresans ömrü

^f Etanolde 77 K'de çekilen fosforesans spektrumundan elde edilen fosforesans ömrü

^g Oda sıcaklığında asetoneitril içerisindeki triplet ömrü

4.1.5.3 MMA'ın TX-Ct ve TX-Ma Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Oluşan radikallerin başlatma verimlerinin incelenmesi amacıyla MMA'ın polimerizasyonu fotobaşlatıcı olarak TX-Ma ve TX-Ct kullanılarak gerçekleştirildi (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Metilmetakrilat'ın (MMA) fotobaşlatıcı olarak TX-Ct ve TX-Ma kullanılarak DMF içerisinde 25⁰C'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı	[Fotobaşlatıcı] (mM)	Dönüşüm (%)		Mn (10 ⁻³ g/mol)	
		N ₂	hava	N ₂	hava
TX-Ct	5,0	4,8	3,0	24,8	23,8
	2,5	5,8		25,1	
	0,5	3,9	2,5	35,7	32,2
	0,05	0,8		52,7	
TX-Ma	5,0	2,5	2,5	20,2	22,3
	2,5	2,9		23,7	
	0,5	2,2	3,5	30,9	29,9
	0,05	0,2		51,2	

Aydınlatma zamanı: 15 dakika

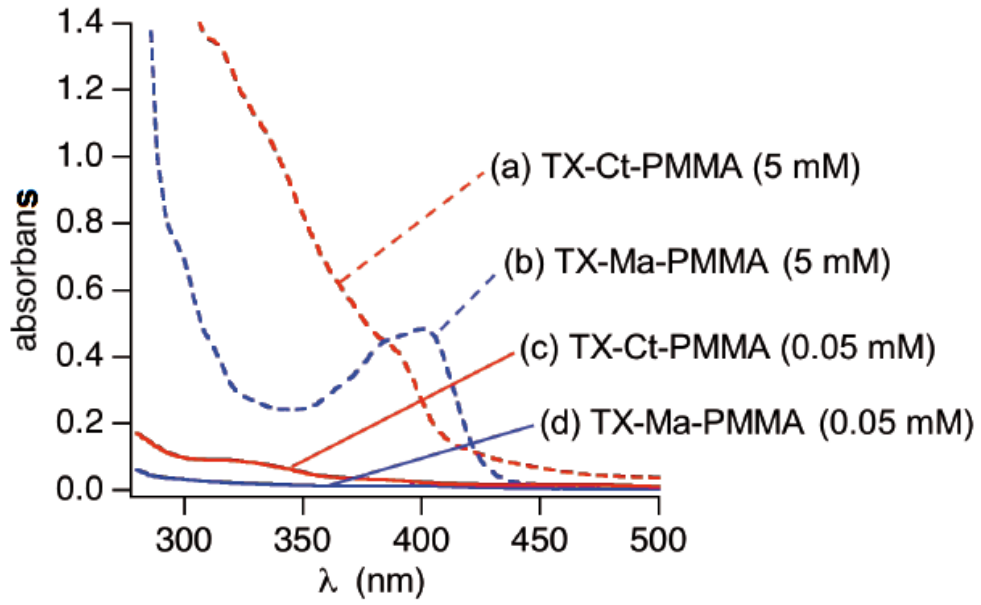
[MMA]: 4,68 M

Farklı konsantrasyonlardaki fotobaşlatıcı çözeltileri DMF içerisinde hazırlandı ve MMA varlığında 15 dakika orta basınçlı civa lambasında aydınlatıldı. Yüksek dönüşümlerin bir sonucu olan jel etkisi ve zincir transfer reaksiyonlarını azaltarak, başlama adımının daha verimli gerçekleşmesini sağlamak için, aydınlatma koşulları monomerin polimere dönüşümünü düşük tutacak şekilde ayarlandı. Genel olarak bi-fonksiyonel fotobaşlatıcı olan TX-Ct ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar, oksijen yokluğunda monofonksiyonel

fotobaşlatıcıya göre daha yüksek dönüşüm değerleri verdiği görüldü. En yüksek dönüşüm değerlerinin fotobaşlatıcının 2,5 mM konsantrasyonunda elde edildiği bulundu. Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında, fazla miktarda radikal oluşumunun ışığın çözeltinin iç kısımlarına nüfuz etmesini engellemesinden dolayı polimer oluşumunun yüzdesi azalmaktadır. Fotobaşlatıcı konsantrasyonun 50 μ M gibi oldukça düşük bir değerinde bile önemsenecek miktarda polimer oluşumu gözlemlendi.

TX-Ct ve TX-Ma'nın diğer bir avantajı da kullandıkları polimerizasyon reaksiyonlarının, özellikle endüstriyel uygulamalar için büyük bir avantaj olan, hava ortamında da gerçekleşebilmesidir. Polimer dönüşümleri ve molekül ağırlıkları (M_n), inert ortamda elde edilen sonuçlara kıyasla sadece çok az miktarda azaldı (Çizelge 4.2). Bu durum, amin ya da tiyol gibi bir yardımcı başlatıcıdan hidrojen abstrakte ederek başlatıcı radikal üreten ve uzun triplet ömürlerine sahip olan diğer tiyokzanton ikinci tip başlatıcılarla kıyaslandığında beklenmeyen bir davranıştır. TX-Ct ve TX-Ma, 1 μ s'den daha kısa bir zamanda başlatıcı radikalleri oluşturmak üzere intramoleküler reaksiyona girdiğinden dolayı, tipik II.tip tiyokzanton bileşiklerinden farklı olarak oksijenin sönmüleyici özelliğinden etkilenmezler.

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında radikal oluşumunun molekül içi mekanizma üzerinden gideceği öngörülmektedir (kısa triplet ömürlerine bakılarak). Bununla beraber yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında (5 mM) iki adet fotobaşlatıcı molekülü arasında gerçekleşen moleküler arası radikal oluşumu gözlenebilir. Radikal 2 (şekil 4.12) ile başlatılan polimerizasyon sonucunda TX kromoforu büyüyen polimer zincirine takılır. Radikal 1 (molekül içi reaksiyon) ile başlatılan polimerizasyonda ise polimer zincirinde TX kromoforu bulunamaz. Yüksek başlatıcı konsantrasyonundaki (5 mM) polimerizasyondan elde edilen polimerin UV absorpsiyon spektrumunda 390 nm civarında TX kromoforunun zincirin ucuna takıldığını gösteren absorpsiyon gözlenmektedir (şekil 4.14). Ancak düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonunda elde edilen polimerlerde (0,05 mM) UV absorpsiyonu görülmedi.



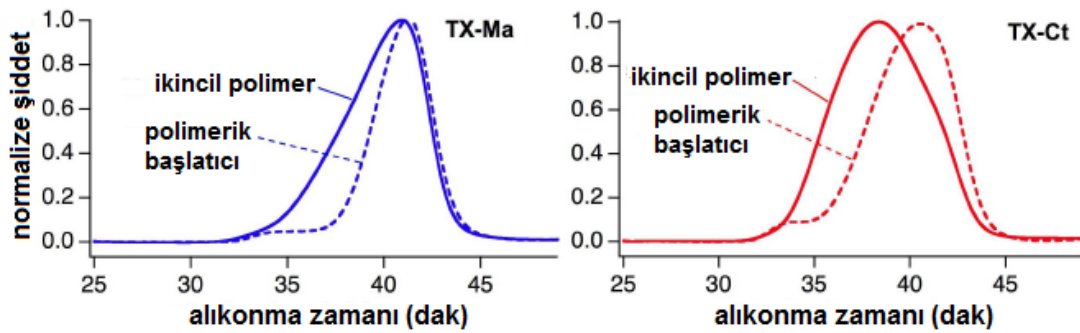
Şekil 4.14 MMA'nın DMF içerisindeki, fotobaşlatıcı olarak TX-Ct (a eğrisi için [PI]: 5mM ve c eğrisi için [PI]: 0,05mM) ve TX-Ma'nın (b eğrisi için [PI]: 5mM ve d eğrisi için [PI]: 0,05mM) kullanıldığı, fotobaşlatılmış polimerizasyonu sonucu oluşan polimetil metakrilat'ın UV spektrumu

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonunda (5 mM) gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sonucunda elde edilen polimerler, MMA polimerizasyonunda polimerik fotobaşlatıcı olarak da kullanıldı. Bi-fonksiyonel fotobaşlatıcının (TX-Ct) polimerizasyonundan elde edilen polimerlerin, polimerik başlatıcı olarak kullanıldığı polimerizasyonda %4,4'lük bir dönüşüm sağlandı (çizelge 4.3) ve sonuç polimerin molekül ağırlığında artış gözlemlendi (M_n : 24800'den M_n : 36400'e). TX-Ma'nın polimerizasyonundan elde edilen polimer fotobaşlatıcı olarak kullanıldığında ise MMA'nın oldukça düşük dönüşüm verdiği gözlemlendi, dolayısıyla polimerin başlatma yeteneğine sahip olmadığı görüldü (çizelge 4.3). Bu sonuçlar önerilen fotobaşlatma mekanizmasıyla örtüşmektedir. Bi-fonksiyonel başlatıcıdan elde edilen polimerler $-O-CH_2COOH$ fonksiyonalitesi içerdiğinden dolayı polimerik başlatıcı olarak kullanılabilir. Şekil 4.15'de polimerik fotobaşlatıcıların kullanılması sonucu elde edilen ikincil polimerlerin molekül ağırlıklarındaki artış gösterilmektedir. TX-Ct için ikincil polimerde GPC'den elde edilen pik ilk polimere kıyasla daha kısa alıkonma zamanına doğru kaydı (daha yüksek molekül ağırlığı). Yaklaşık 41. dakikada görülen omuz ise (şekil 4.15, sağda) TX- OCH_2COOH fonksiyonalitesi taşımadıklarından dolayı ikincil polimerizasyon adımı büyüemeyen polimerik başlatıcılara ait olabilir. TX-Ma söz konusu olduğunda ise polimerik başlatıcı

ile ikincil polimerin alıkonma zamanları arasında farklılık görülmemektedir (Şekil 4.15, solda). Bu da polimerik fotobaşlatıcının etkin olmadığını gösterir.

Çizelge 4.3 MMA'ın, (4.7 M) DMF içerisinde, azot atmosferinde, fotobaşlatıcı olarak TX-Ct ve TX-Ma'nın fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların kullanıldığı fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı		Dönüşüm (%)	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)
Tip	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		
(TX-Ct)-PMMA	24,8	4,4	36,4
(TX-Ma)-PMMA	20,2	1,6	25,8

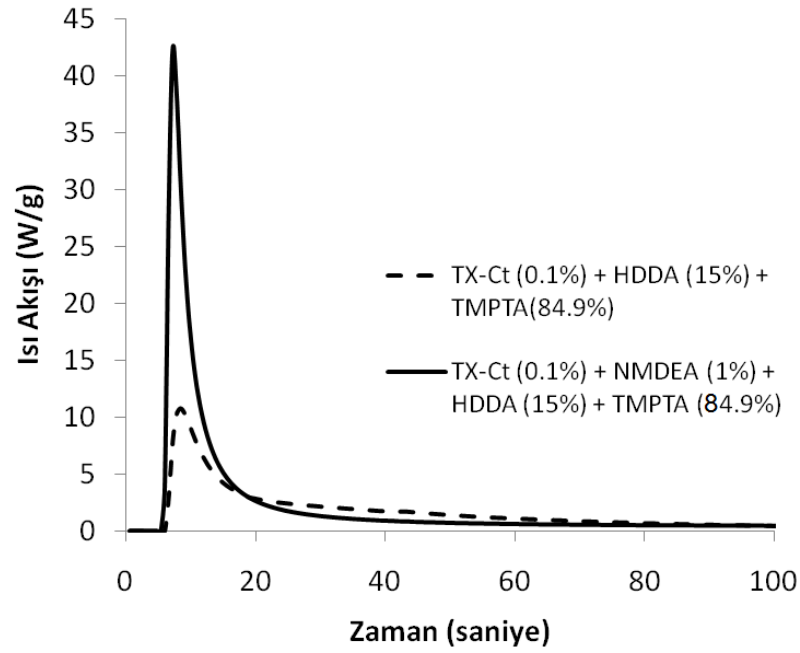


Şekil 4.15 MMA'ın, fotobaşlatıcı olarak TX-Ct ve TX-Ma'nın fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların GPC eğrileri (---) ve MMA'ın polimerik fotobaşlatıcılar beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerin GPC eğrileri (—).

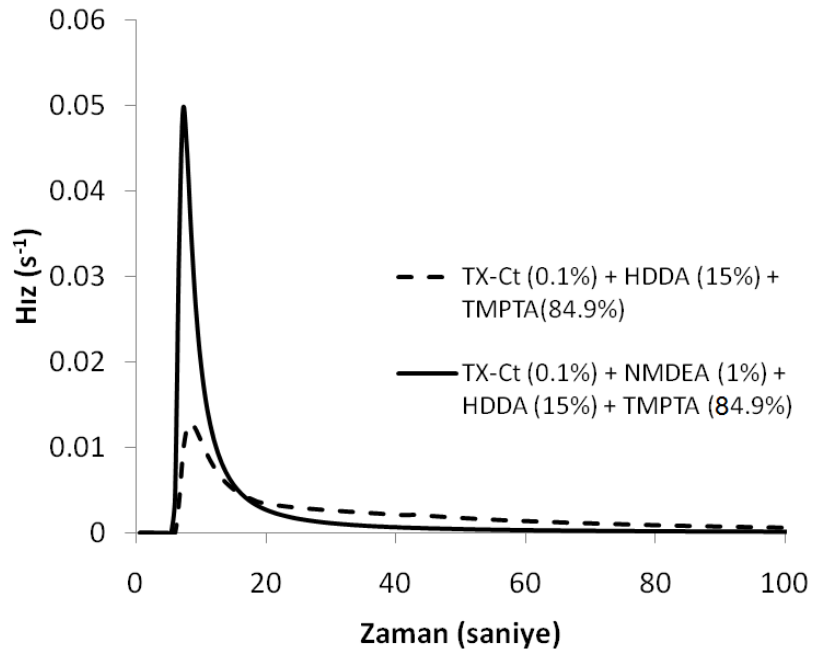
4.1.5.4 TX-Ct' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi

Foto-DSC, fotobaşlatıcının etkinliğini kıyaslamak için kullanılan oldukça etkin bir metottur. Üç fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve iki fonksiyonlu bir akrilat olan 1,6-hekzandioldiakrilat (HDDA)'ın sırasıyla % 85 ve %15 oranında karıştırılmasıyla elde edilen çok fonksiyonlu akrilat sisteminin fotopolimerizasyonu, fotobaşlatıcı olarak TX-Ct (% 0,1) kullanılarak, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında (% 1) ve yokluğunda, Foto-DSC

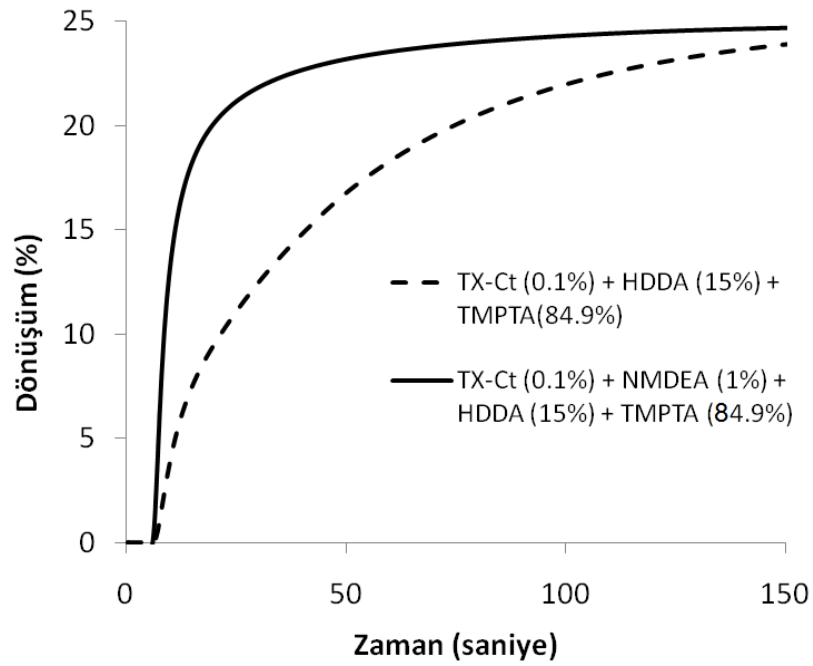
yöntemiyle incelendi. Amin içeren ve içermeyen formülasyonların 150 saniyelik aydınlatma süresi sonunda dönüşümlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görüldü, bununla beraber, amin içeren formülasyonun polimerizasyon reaksiyonunun daha hızlı gerçekleşmesinden, sonuç dönüşüme 10 saniye gibi kısa sürede ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18).



Şekil 4.16 TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Ct (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).



Şekil 4.17 TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Ct (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).



Şekil 4.18 TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Ct (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdesi (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).

4.1.6 Sonuç

Sonuç olarak; TX-Ma ve TX-Ct başlatıcıları serbest radikal polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. TX-Ct, polimer üretilmesinde TX-Ma'ya kıyasla daha aktiftir. Floresans, fosforesans ve lazer flaş fotoliz gibi fotofiziksel çalışmalar sonucunda radikallerin molekül içi elektron transferi sonrasında dekarboksilasyon sonucunda alkil radikallerinin üretildiği sonucuna varıldı. Lazer flaş fotoliz sonuçlarından anlaşıldığı gibi, başlangıç elektron transferi TX-Ct molekülünde daha hızlı gerçekleşmektedir. 5 mM gibi yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında ise moleküler arası elektron transferi, molekül içi elektron transferi ile yarış halindedir. Bununla beraber, her iki proses de başlatıcı radikalleri oluşturur ve hızlı molekül içi triplet reaksiyonundan dolayı oksijen inhibasyonunun ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir.

4.2 Suda Çözünen bir Fotobaşlatıcı olan Tiyokzanton katekol-O,O'- Diasetik Asit'in β -Siklodekstrin Varlığındaki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Suda çözünebilen fotobaşlatıcıların UV ile sertleştirilen kaplama sektöründe kullanımı son yıllarda artan talepler doğrultusunda çok önem taşımaktadır. Ancak bazı durumlarda, özellikle yüksek konsantrasyonlarda gerçekleştirilen deneylerde, fotobaşlatıcının sudaki düşük çözünürlüğü, kullanımı sınırlamıştır. Ayrıca oksijenin geciktirici etkisi de bir başka önemli dezavantajdır.

Bu çalışmada β -siklodekstrinin su içerisinde metilmetakrilat (MMA) monomeri ile β -CD / MMA ev sahibi konuk kompleksi oluşturularak, yeni suda çözünen tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan tiyokzanton katekol-O,O'-diasetik asit (TX-Ct), beraberindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu gerçekleştirildi [53].

4.2.1 Suda Çözünebilen Tek Bileşenli Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (TX-Ct)

Tiyoksanton katekol-O,O'- diasetik asit (TX-Ct), bölüm 4.1.1'de verildiği şekilde sentezlendi ve karakterize edildi.

4.2.2 β -Siklodekstrin (β -CD) / Metil metakrilat (MMA) Kompleksinin Elde Edilmesi

0,14 g (0,125 mmol) β -CD 25 mL su içerisinde çözüldü ve çözelti içerisinde 0,125 g (1,25 mmol) monomer ilave edildi. 15 dakika ultrasonik banyoda tutularak monomerin tamamının siklodekstrinin boşluğu içerisine girmesi sağlandı.

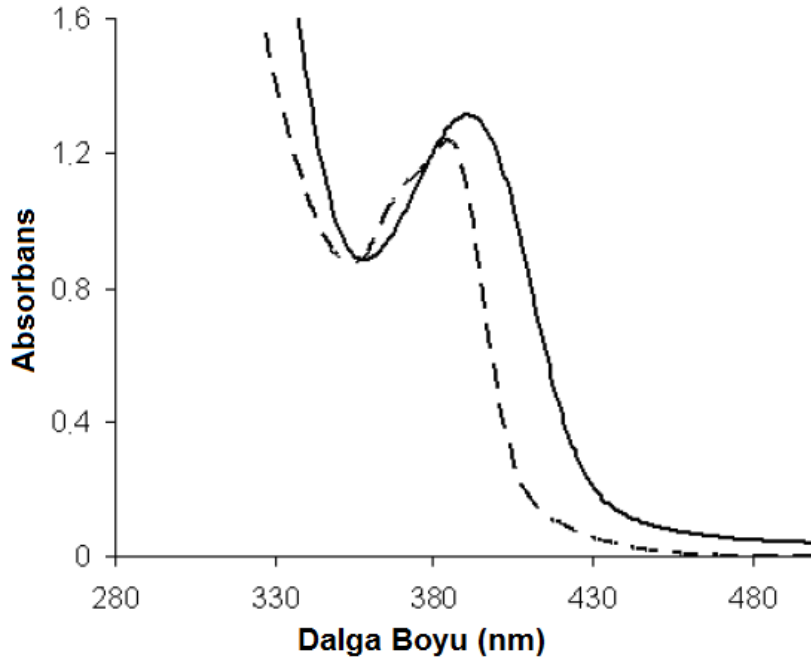
4.2.3 Su İçerisinde Gerçekleştirilen Fotopolimerizasyon Prosedürü

Farklı konsantrasyonlardaki fotobaşlatıcı ve β -CD/MMA kompleksi, su içerisinde, N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında ve yokluğunda, hava atmosferinde orta basınçlı civa lambası kullanılarak 15 dakika süreyle aydınlatıldı (ışık yoğunluğu: 300 W/m^2). Elde edilen polimerler krozelerden süzülerek vakumda kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları hesaplandı.

4.2.4 Sonuçlar ve Tartışma

4.2.5 TX-Ct 'nin Su İçerisindeki Absorpsiyon Özelliği

TX-Ct'nin N,N'-dimetilformamid (DMF) ve su içerisindeki absorpsiyon spektrumu şekil 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.19 TX-Ct'nin suda (—) ($6 \times 10^{-4} \text{ M}$) ve DMF'teki (---) ($2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) absorpsiyon spektrumu

TX-Ct, su içerisinde de, diğer tiyokzantonlara benzer özellik göstermektedir (maksimum dalga boyu: 390 nm, ϵ : 2108 L.mol⁻¹cm⁻¹). Bununla beraber, diğer tiyokzanton bileşiklerine kıyasla yüksek oranda suda çözünürlüğe sahiptir. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, çözücü polaritesindeki artışla absorpsiyon spektrumu kırmızıya kaymıştır. Genellikle $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde maviye kayma gerçekleştiği için ve yüksek molar absorptivite katsayısından dolayı bu geçişin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğu düşünülmektedir. Polar çözücü içerisinde daha uzun dalga boyuna kayma, uyarılmış haldeki hidrojen bağlarının temel haldekine göre daha güçlü olmasıyla açıklanabilir.

4.2.5.1 Fotopolimerizasyon Reaksiyonları

Siklodekstrinler, 1,4- glukozların 6 (α), 7 (β) ve 8 (γ) üniteleri içeren halkalı oligoamilozlardır. Hidrofobik boşluk ve hidrofilik dış gruplarından dolayı, kendisinden daha küçük hidrofobik molekülleri boşluğu içerisine alma özelliğine sahiptirler ve ev sahibi-konuk bileşikler oluştururlar. Bu komplekslerin oluşumu, misafir moleküllerin reaktivitesi ve çözünürlüklerinde oldukça belirgin değişikliklere sebep olurlar, çünkü siklodekstrin ile misafir molekül arasında herhangi bir kovalent bağ oluşumu yoktur [53].

β -CD ile MMA'nın oluşturduğu ev sahibi/misafir kompleksleri ile çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Etkin bir kompleks oluşumu dolayısıyla, bu çalışmada da β -CD/MMA kompleksi hazırlandı.

CD'nin sudaki çözeltisine bilinen miktarda MMA eklenerek homojen bir çözelti elde edilinceye kadar ultrasonik banyoda tutularak kompleks elde edildi. Elde edilen kompleksin fotopolimerizasyonu suda çözünen bir fotobaşlatıcı olan TX-Ct beraberinde, NMDEA varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilmiştir. TX-Ct'nin sudaki yüksek çözünürlüğü dolayısıyla, farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonları kullanıldı. Sonuçta oluşan polimerler suda çözünmediğinden dolayı, polimerizasyon sırasında çöktü, çökme işlemini hızlandırmak amacıyla, polimerizasyon sonrasında ortama bir damla hidroklorik asit ilave edildi. Oluşan polimerler sudan süzülerek ayrıldı ve karakterize edildi.

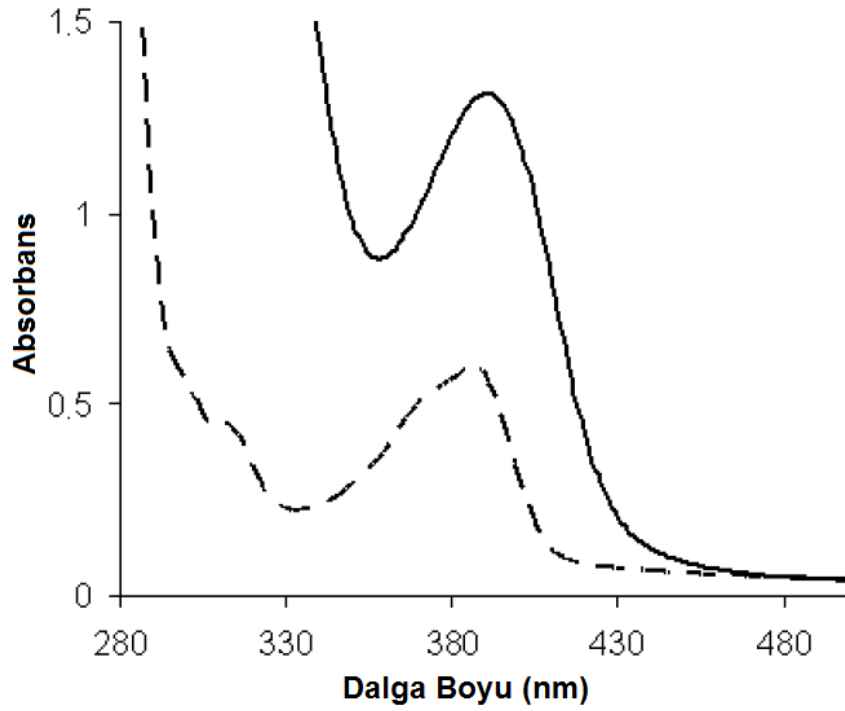
MMA'nın polimere ağırlıkça dönüşüm yüzdeleri çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4 β -CD/MMA kompleksinin TX-Ct varlığında sudaki fotobaşlatılmış polimerizasyonu (Aydınlatma zamanı: 15 dak)

Deneme	[TX-Ct] (mol L ⁻¹)	[MDEA] (mol L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Rp x 10 ⁵ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Mn x 10 ³ (g mol ⁻¹)
1	1 x 10 ⁻⁴	-	34	1,90	12,9
2		5 x 10 ⁻³	79	4,40	12,0
3	5 x 10 ⁻⁴	-	69	3,90	13,6
4		5 x 10 ⁻³	80	4,50	7,10
5	1 x 10 ⁻³	-	72	4,00	20,1
6		5 x 10 ⁻³	88	4,90	7,5

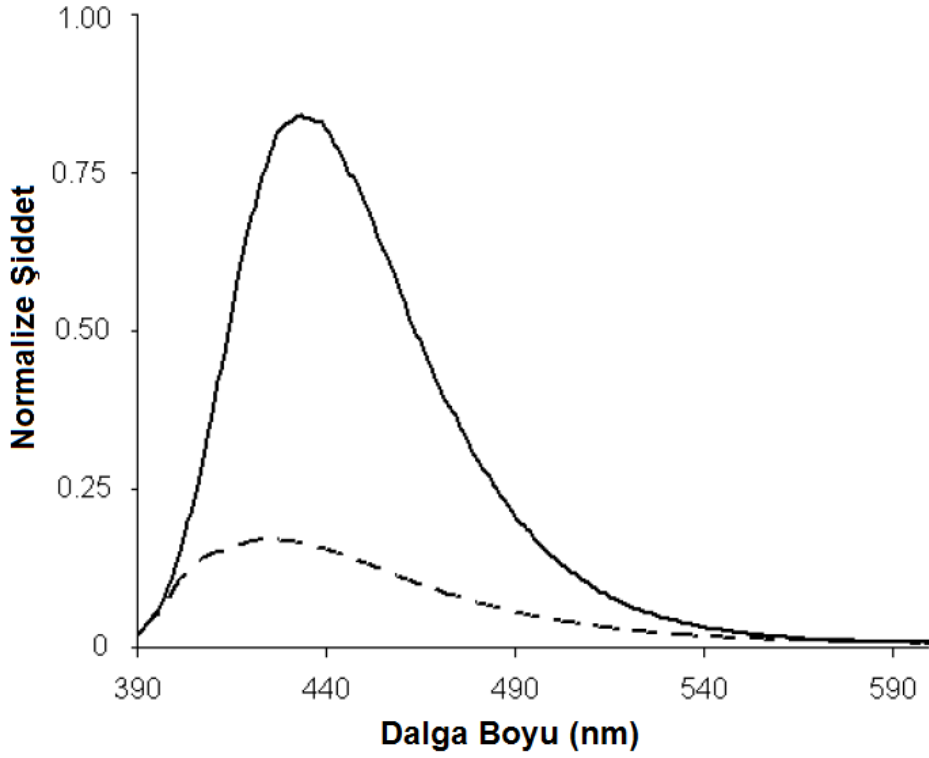
Düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonunda ve NMDEA yokluğunda bile monomerin polimere dönüşüm yüzdesi 34 olarak bulundu. En yüksek dönüşüm değeri TX-Ct'nin 1×10^{-3} M olduğu konsantrasyonda elde edildi (% 72). Çizelge 4.4'ten görüldüğü gibi, ortama yardımcı başlatıcı olarak katılan NMDEA ile, dönüşüm yüzdelerinde artış gözlemlendi. NMDEA, fotopolimerizasyonda iki etkiye neden olmaktadır. Hidrojen verici olarak davranmasının yanı sıra, havadaki oksijenle de reaksiyona girerek, oksijenin geciktirici etkisinin azalmasına yardımcı olur. Amin yokluğunda, polimerlerin molekül ağırlıklarının, artan fotobaşlatıcı konsantrasyonuyla arttığı, NMDEA ilavesinin ise, zincir tranfer ajanı gibi davranması dolayısıyla, molekül ağırlıklarının düşmesine sebep olduğu bulundu.

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu, UV ve floresans spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.20'de TX-Ct ve NMDEA yokluğunda elde edilen polimerin UV absorpsiyon spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.20 TX-Ct'nin sudaki (—) ve elde edilen PMMA'nın ([fotobaşlatıcı]: 1×10^{-3} M) diklorometan içerisindeki (---) absorpsiyon spektrumu

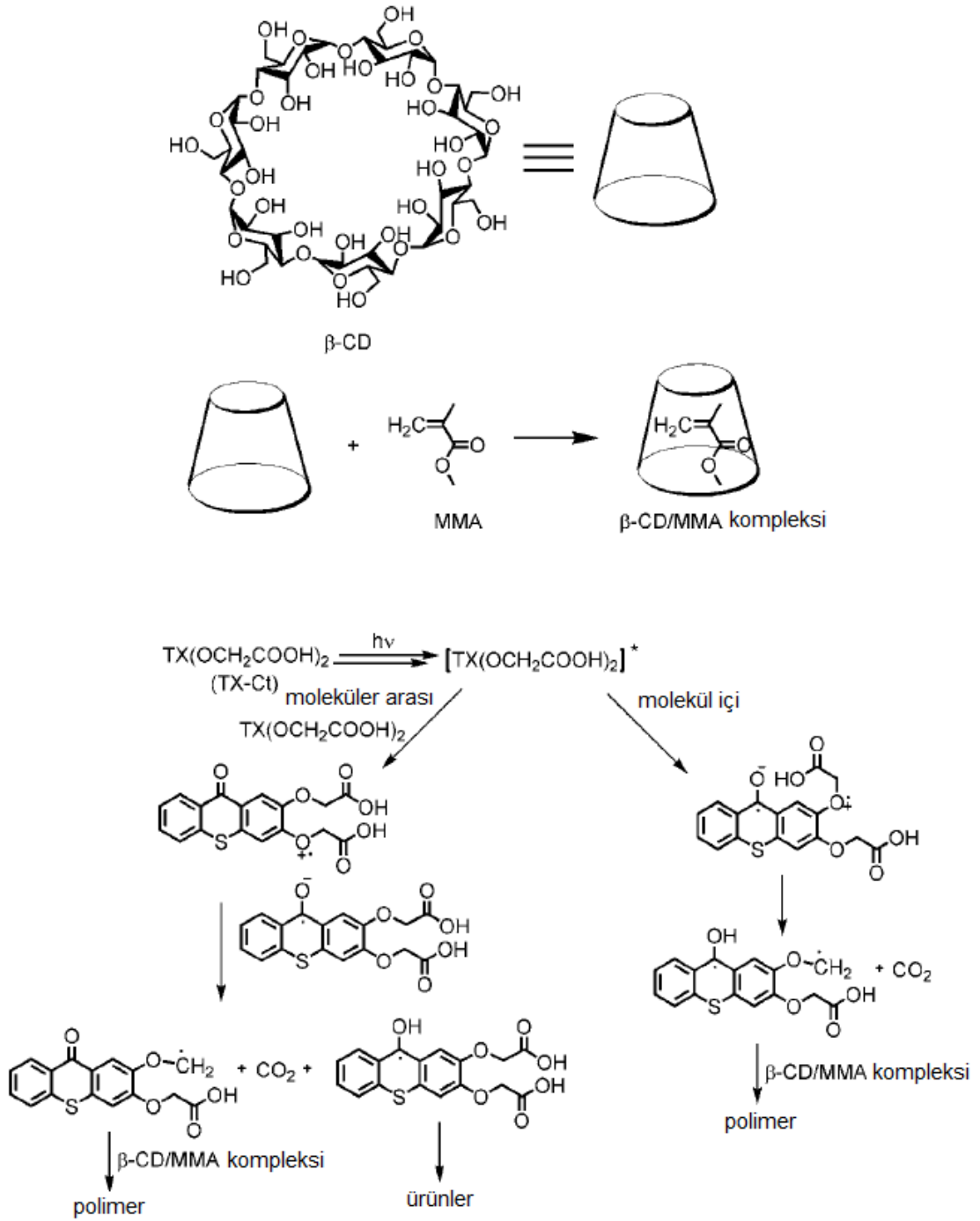
Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonun ([Fotobaşlatıcı]: 1×10^{-3} M) kullanıldığı formülasyondan elde edilen polimerin UV spektrumunda (şekil 4.20) 390 nm'de gözlenen pik, tiyokzanton grubunun polimerin ucuna takılı olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde TX-Ct ve elde edilen PMMA'nın floresans emisyon spektrumları da bunu doğrulamaktadır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 TX-Ct'nin sudaki (—) ve elde edilen PMMA'nın ([fotobaşlatıcı]: 1×10^{-3} M) diklorometan içerisindeki (---) absorpsiyon spektrumu (Uyarma dalga boyu: 380 nm)

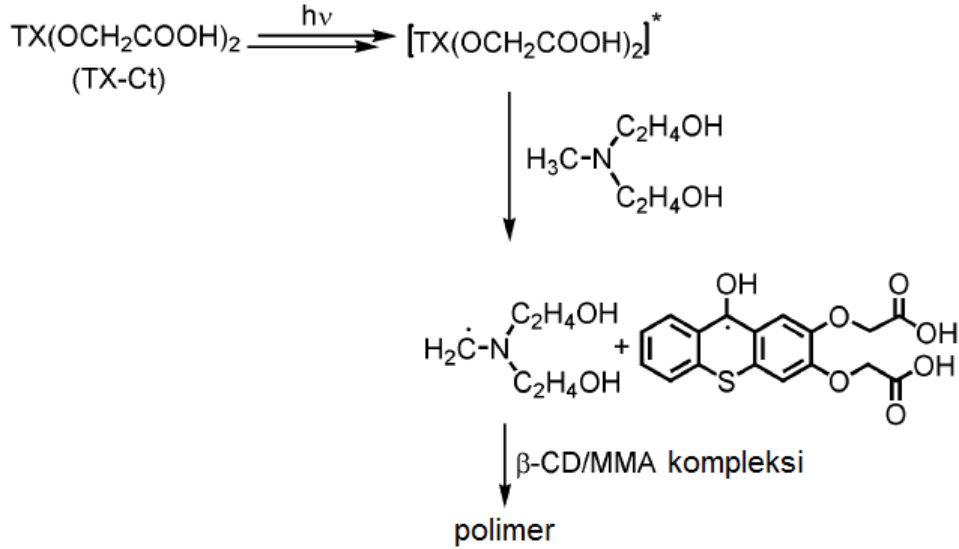
TX-Ct'nin β -CD / MMA kompleksi beraberindeki başlatma mekanizmasını aydınlatmak amacıyla, fotobaşlatıcının su içerisindeki fotodekarboksilasyonu bölüm 4.1.6'da olduğu şekilde incelendi ve dekarboksilasyon işleminin 15 dakikada gerçekleştiği bulundu ([Fotobaşlatıcı]: 5×10^{-3} M; $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$: $6,67 \times 10^{-4}$ M; ışık yoğunluğu: 300 W/m^2).

Önerilen mekanizma, molekül içi elektron transferini takiben, hidrojen abstraksiyonu ve dekarboksilasyon sonucu başlatıcı radikallerin oluştuğudur. Bununla birlikte, yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında, moleküler arası reaksiyonlar da gerçekleşmektedir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22 Kompleks oluşum reaksiyonu ve fotopolimerizasyon mekanizması

Bununla beraber, NMDEA içeren formülasyonlarda, TX-Ct'nin fotodekarboksilasyonu sonucu oluşan alkil radikalinin yanı sıra, yardımcı başlatıcıdan oluşan α-aminoalkil radikali de başlatıcı radikal olarak görev alarak dönüşüm yüzdelerinde artışa sebep olmaktadır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23 NMDEA varlığında gerçekleşen fotopolimerizasyon mekanizması

4.3 İki Fonksiyonlu bir Başlatıcı Olan 4-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyokzanten-1-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton hidrokinon-O,O'- diasetik asit; TX-Hq)'nun Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, Tiyokzanton hidrokinon-O,O'-diasetik asit (TX-Hq) yeni tek bileşenli bi-fonksiyonlu fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. MMA'nın fotobaşlatılmış polimerizasyonları TX-Hq beraberinde gerçekleştirildi. Fotofiziksel çalışmalar, radikal oluşum mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesini sağladı.

4.3.1 4-Karboksimetoksi-9-okso-9H-tiyokzanten-1-iloksi)-asetikasit (Tiyokzanton hidrokinon-O,O'- diasetik asit; TX-Hq)'nun Sentezi ve Karakterizasyonu

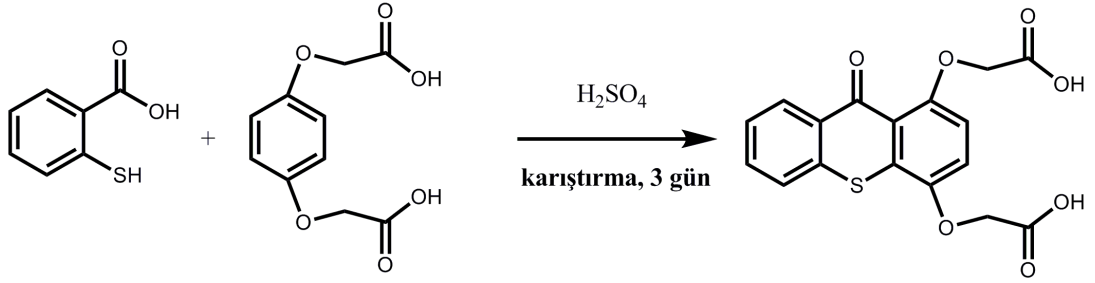
Tiyosalisilik asit (0,32 g, 2,0 mmol), buz banyosunda bulunan 15 mL sülfürik asit içerisine yavaşça eklendi ve karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Hidrokinon-O,O'-diasetik asit (1,35 g, 6,0 mmol) bu karışıma 30 dakikalık bir periyot içerisinde ilave edildi ve ilaveden sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 gün boyunca karıştırıldı. Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra, karışım soğuk su içerisine yavaşça döküldü ve turuncu renkte sonuç ürün elde edildi (Şekil 4.24, TX-Hq).

Verim: 80%, m.p.: 230 °C.

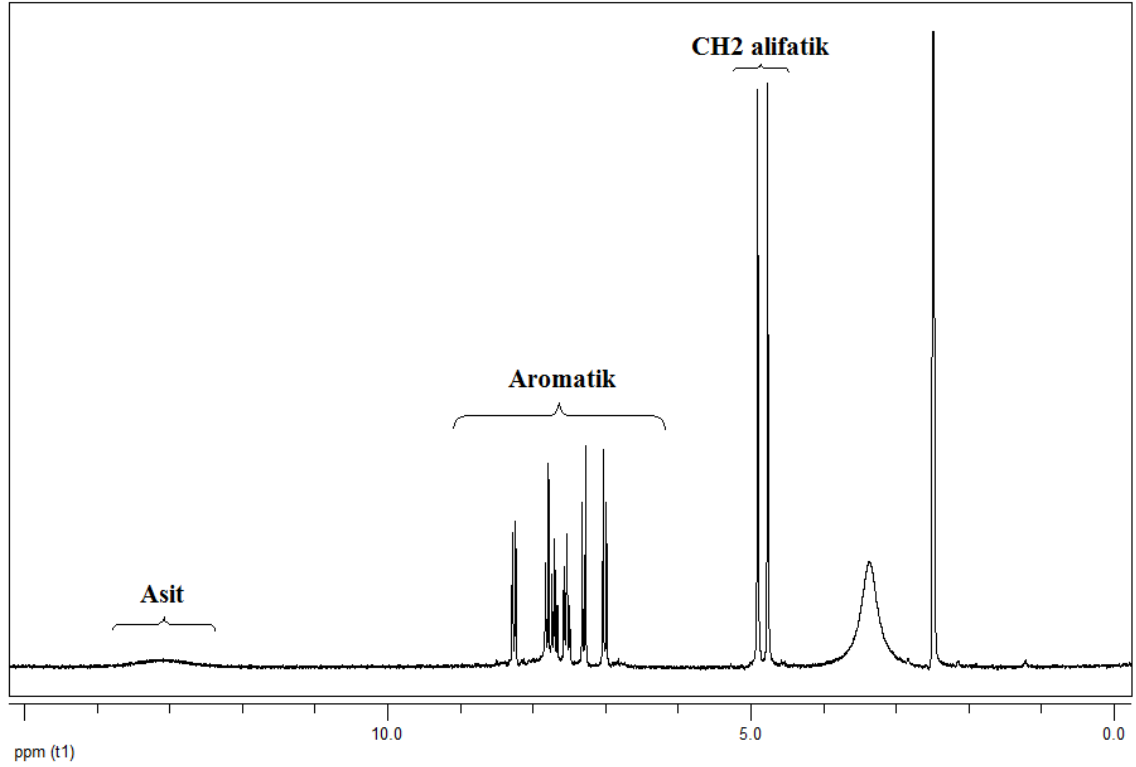
^1H NMR (DMSO, 250 MHz) δ ppm: 4,77 (s, 2H, CH_2), 4,90 (s, 2H, CH_2), 6,99-7,03 (d, j:12,5 Hz, 1H, aromatik), 7,27-7,32 (d, j:12,5 Hz, 1H, aromatik), 7,49-7,56 (m, 1H, aromatik) 7,66-7,82 (m, 2H, aromatic) 8,24-8,28 (d, j: 10 Hz, 1H, aromatik)

^{13}C NMR (DMSO, 200 MHz) δ ppm : 179,28 (C=O), 170,08 (C=O), 169,62 (C=O), 153,91 (Cq), 146,50 (Cq), 134,72 (Cq), 132,24 (Cq), 130,60 (Cq), 128,52 (Cq), 127,93 (CH, Ph), 126,70 (CH, Ph), 126,24 (CH, Ph), 119,77 (CH, Ph), 115,17 (CH, Ph), 112,20 (CH, Ph), 66,66 (CH_2), 65,69 (CH_2).

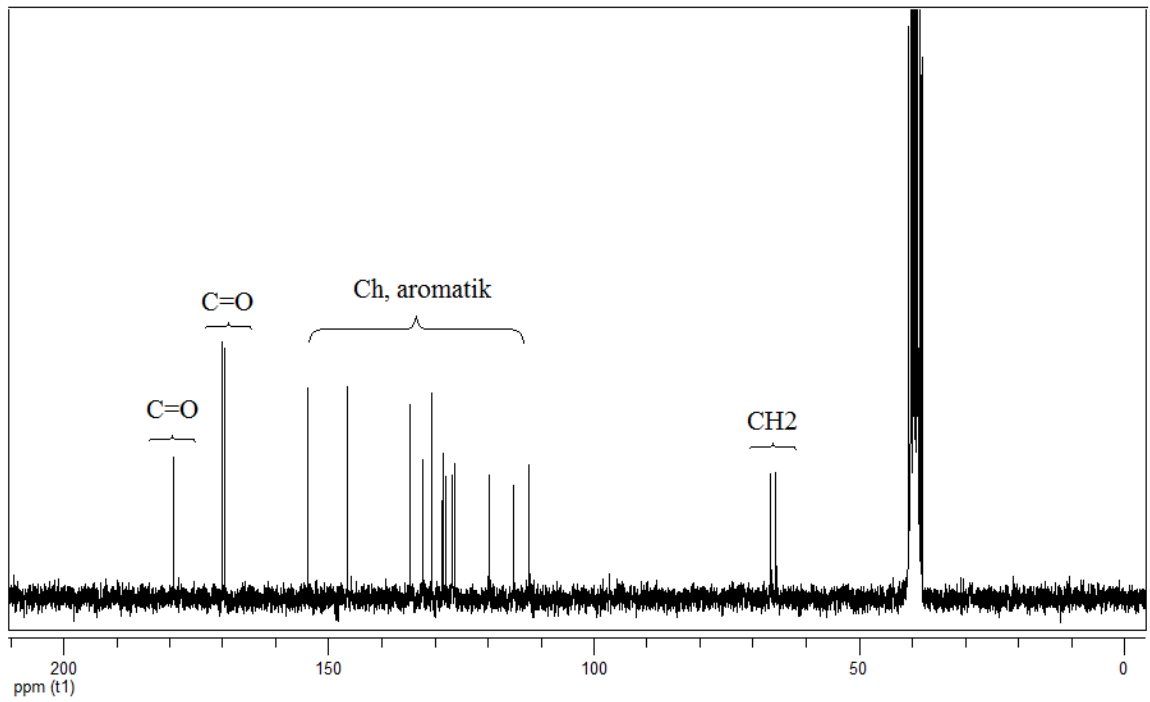
FT-IR: ν 3436 (O-H), 1776 (C=O:asit), 1734 (C=O:asit), 1700 (C=O: keton), 1593 (C=C: aromatik)



Şekil 4.24 TX-Hq'nun sentezi



Şekil 4.25 TX-Hq'nun ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.26 TX-Hq'nun ^{13}C -NMR spektrumu

4.3.2 1,4-Dimetoksi-9H-tiyokzanten-9-on (1,4-dimetoksi tiyokzanton; TX-(OCH₃)₂)'un Sentezi ve Karakterizasyonu

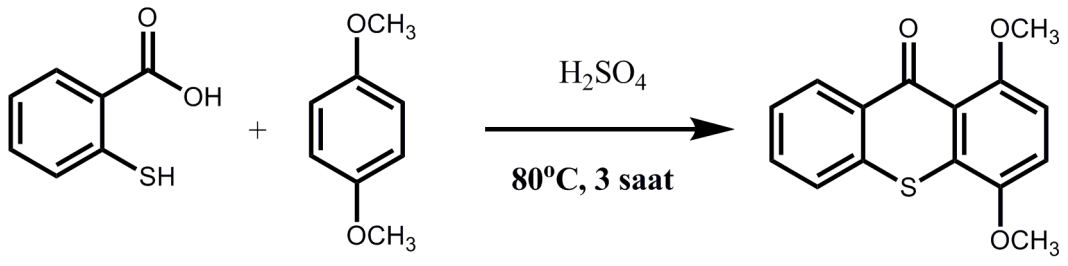
Tiyosalisilik asit (0,64 g, 4 mmol), buz banyosunda bulunan 15 mL sülfürik asit içerisine yavaşça eklendi ve karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. 1,4-dimetoksi benzen (0,55 g, 12 mmol) bu karışıma 30 dakikalık bir periyot içerisinde ilave edildi ve ilaveden sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat, 80°C'de 3,5 saat karıştırıldı. Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra, karışım su içerisine yavaşça döküldü. Çözelti süzüldü, dioksan/su karışımından kristallendirildi, koyu sarı renkte sonuç ürün elde edildi. M.A.: 272 g/mol (Şekil 4.27)

Verim: 80%, m.p.: 194 °C.

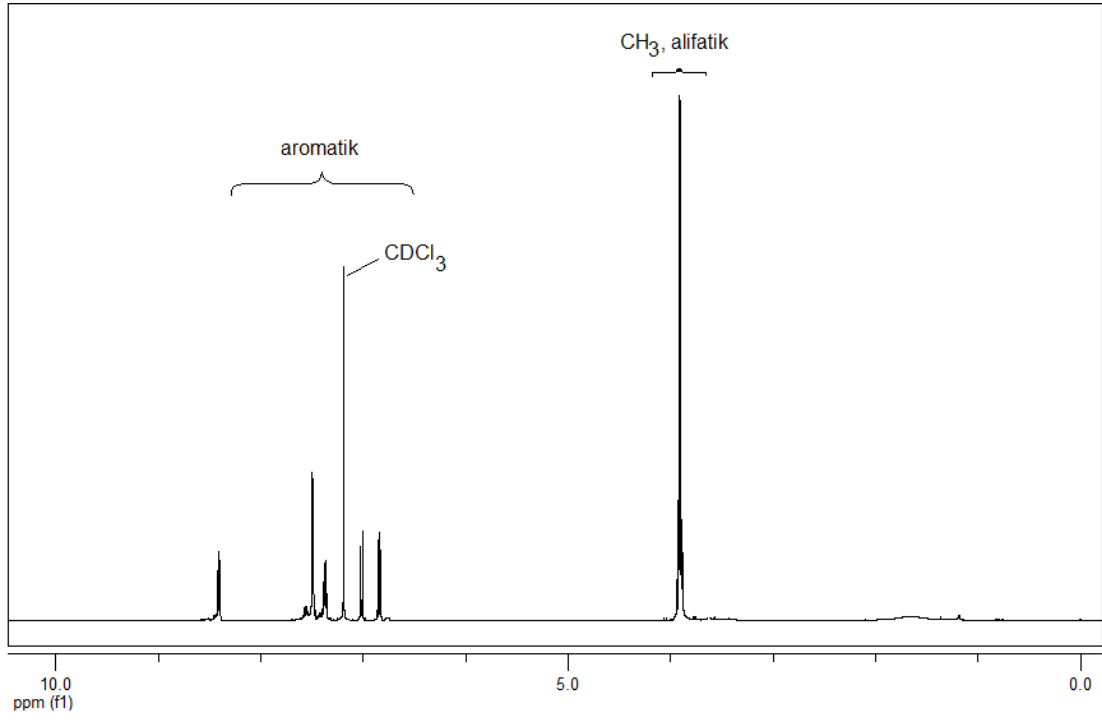
^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ ppm: 3.90 (s, 3H, CH₃), 3.92 (s, 3H, CH₃), 6,83-6.85 (d, j:9 Hz, 1H, aromatik), 7,00-7,02 (d, j:9 Hz, 1H, aromatik), 7,19-7,39 (m, 1H, aromatik) 7,48-7,50 (m, 2H, aromatic) 8,40-8,42 (d, j: 9 Hz, 1H, aromatik)

FT-IR: ν 1640 (C=O: keton), 1593 (C=C: aromatik), 1250 (C-O:eter)

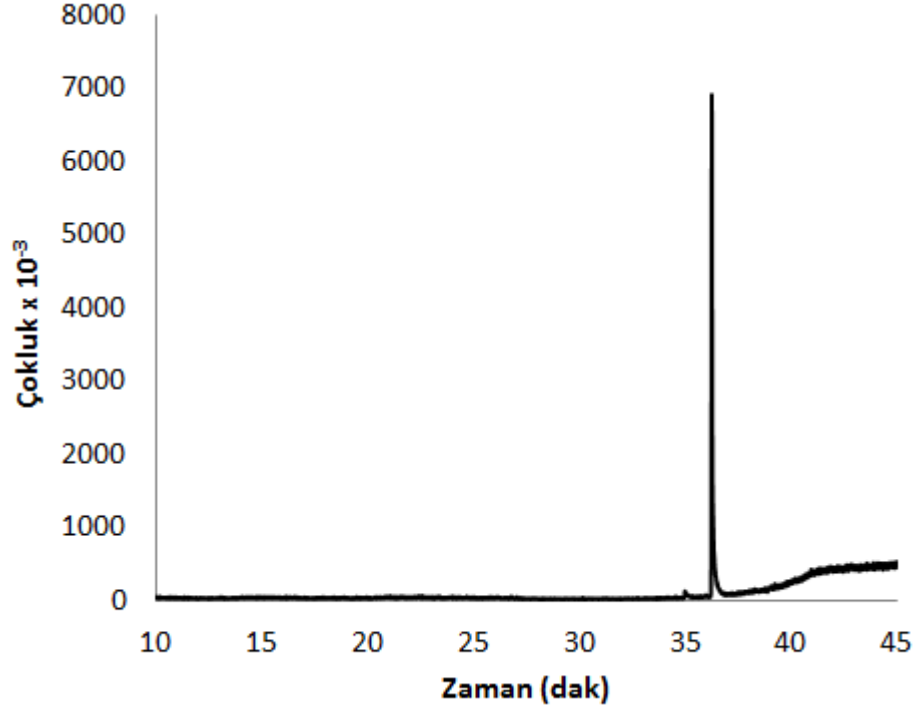
GC-MS: 272 g/mol



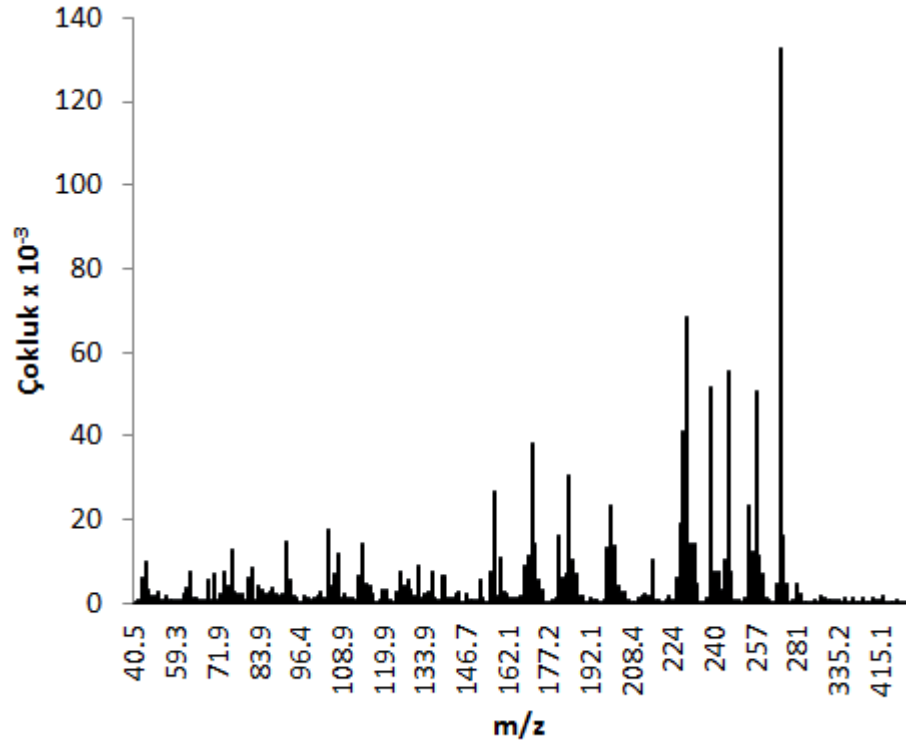
Şekil 4.27 TX-(OCH₃)₂ 'nin sentezi



Şekil 4.28 TX-(OCH₃)₂'nin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.29a TX-(OCH₃)₂'nin GC-MS spektrumu



Şekil 4.29b TX-(OCH₃)₂'nin GC-MS spektrumuna ait parçalanma grafiği

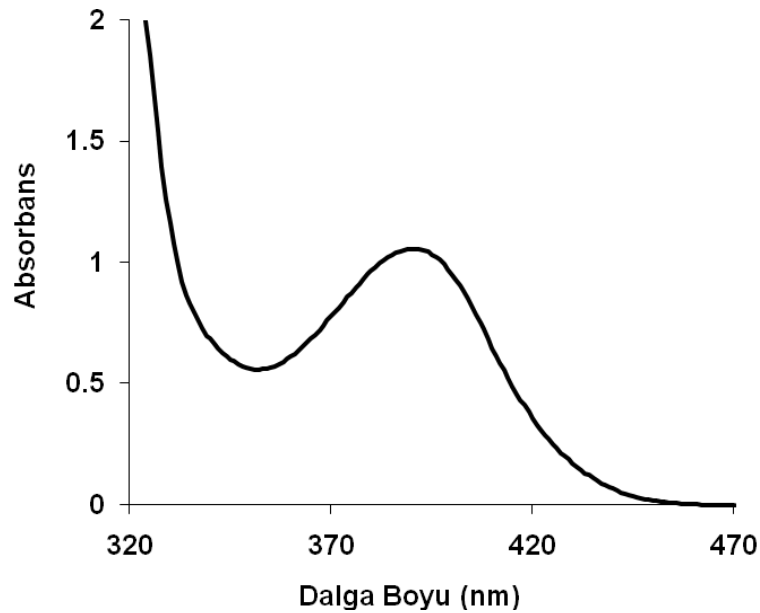
4.3.3 Fotopolimerizasyon Reaksiyonu

İlk olarak, TX-Hq fotobaşlatıcısı ($5,0 \times 10^{-7}$ mol) 0,5 mL DMF içerisinde çözülerek 0,5 mL (4,68 mmol) MMA ilave edildi. Çözelti pyreks tüpler içerisinde konularak, 400 W'lık su soğutmalı orta basınçlı civa lambasında (ışık yoğunluğu: 435 W/m^2) 15 dakika süre ile hava ve azot atmosferinde aydınlatıldı. Polimerizasyon sonucunda oluşan poli(metilmetakrilat) metanol içerisinde çöktürüldü ve vakumda kurutuldu (verim: 3,6%; M_n : 39700 g/mol). Diğer polimerizasyon reaksiyonları da farklı konsantrasyonlarda ve farklı katkı maddeleriyle benzer şekilde gerçekleştirildi. Polimerizasyon verimleri ağırlıkça hesaplandı.

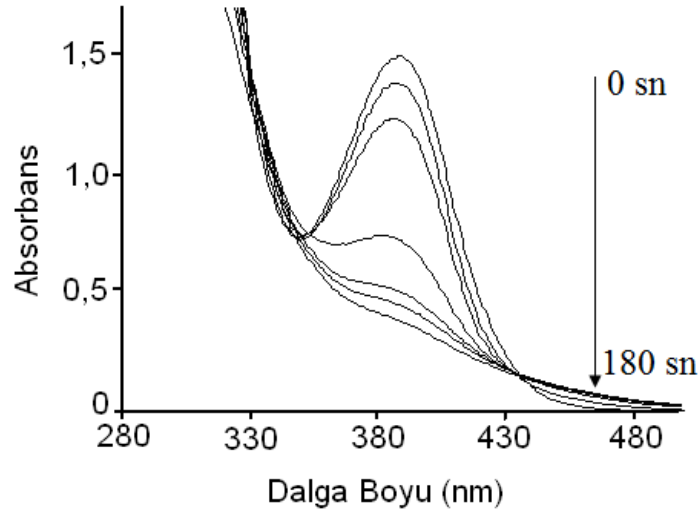
4.3.4 Sonuçlar ve Tartışma

4.3.4.1 TX-Hq'nun UV Absorpsiyon ve Fotofiziksel Özellikleri

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu Şekil 4.30'da verilmiştir. TX-Hq'nin absorpsiyon karakteristiği, diğer bilinen tiyokzanton yapısına benzer özellikler göstermektedir. Molar absorptivite katsayısı DMF içerisinde 390 nm'de $4200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir. Ayrıca hızlı fotoağarması (şekil 4.31) etkin absorpsiyonun sonucudur.

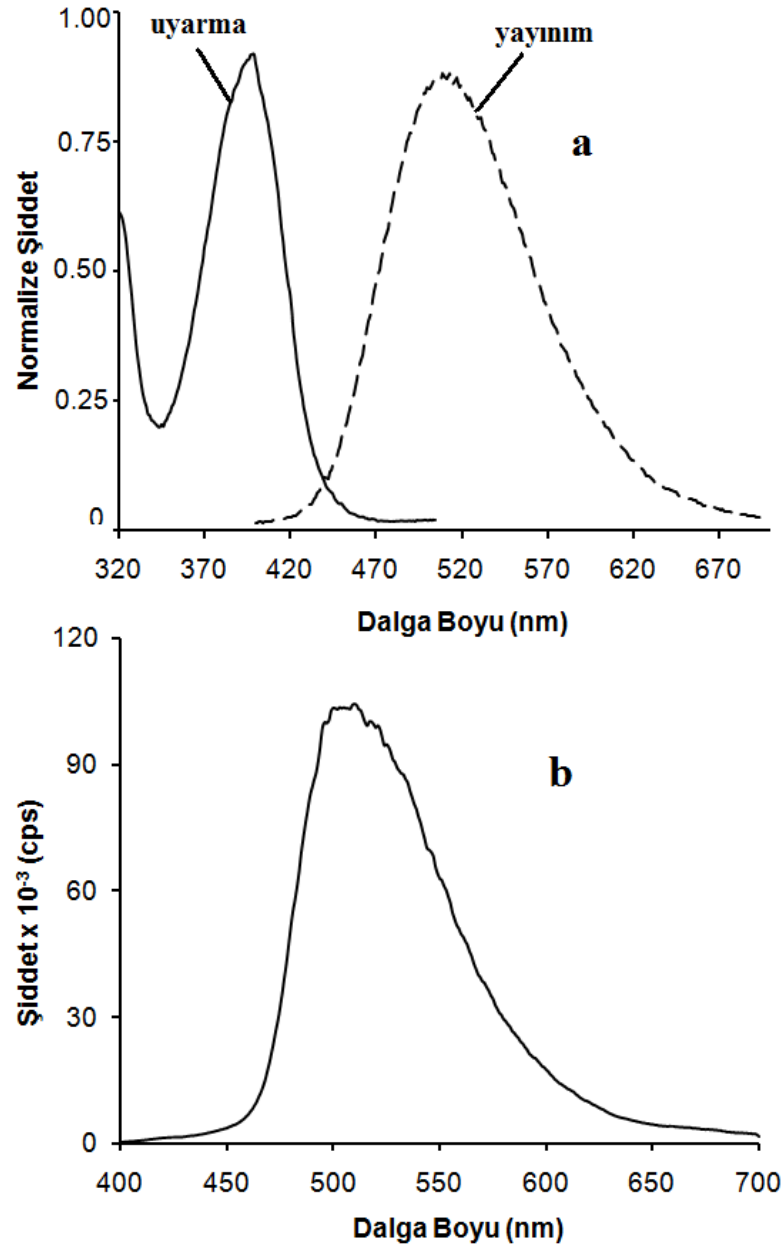


Şekil 4.30 TX-Hq'nun (0,25 mM) DMF içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.31 TX-Hq'nun (0,35 mM) DMF içerisindeki fotoağarması

Gerçekleştirilen floresans ölçümlerinden de görüleceği gibi, TX-Hq floresans özelliği göstermektedir, ancak bölüm 4.1.4.1'de incelenen TX-Ct ve TX-Ma fotobaşlatıcılarına kıyasla düşük kuvantum verimine sahip olduğu bulundu (0,031; şekil 4.32a). Fotobaşlatıcının triplet enerjileri ve triplet haldeki elektron konfigürasyonları hakkında bilgi edinmek için 77K'de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi. Yine TX-Ct ve TX-Ma fotobaşlatıcılarına benzer olarak, TX-Hq'nun da uzun fosforesans ömründen dolayı (194 ms) en düşük triplet enerjiye ait geçişlerinin π - π^* karakterinde olduğu anlaşılmaktadır (şekil 4.32b).

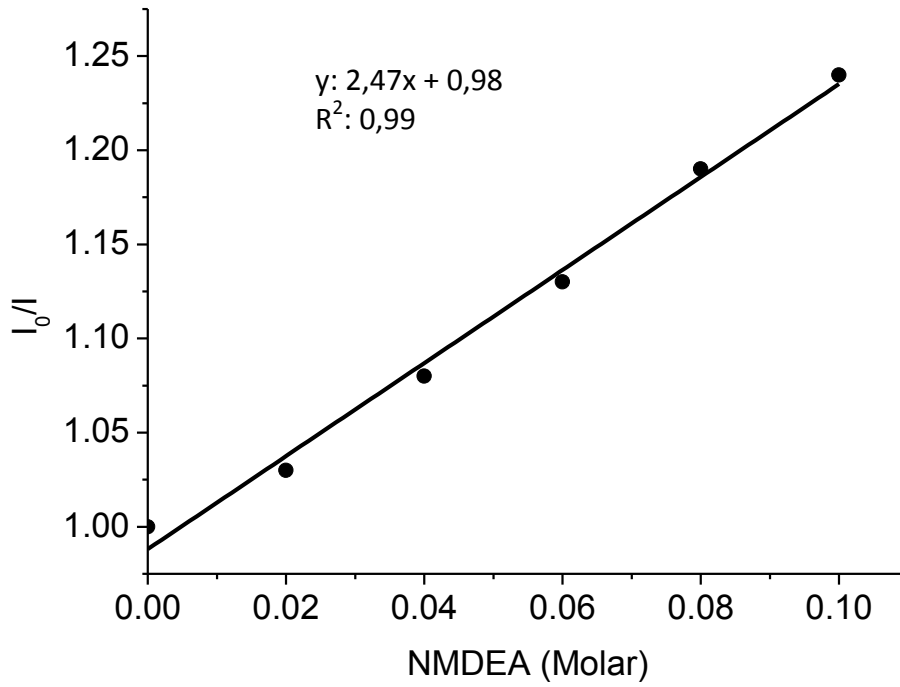


Şekil 4.32 TX-Hq'nun etanol içerisindeki floresans uyarma-yayınım (a; 35 μ M) ve 77⁰K'deki fosforesans (b; 0,23 mM) spektrumları (λ_{uyarma} : 390 nm).

4.3.4.2 TX-Hq'nun MDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi

TX-Hq'nun etanoldeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda MDEA ilave edilerek, başlatıcıların floresans yayılım şiddetindeki değişim sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve Şekil 4.33' da verildi. Sönümleyici olarak kullanılan MDEA konsantrasyonunun artmasıyla başlatıcının floresans emisyon

şiddetinde azalma görüldü ve en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Linear regresyon sabiti 0,99 olarak bulundu ve söndürücü konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu (Ksv : 2,47).

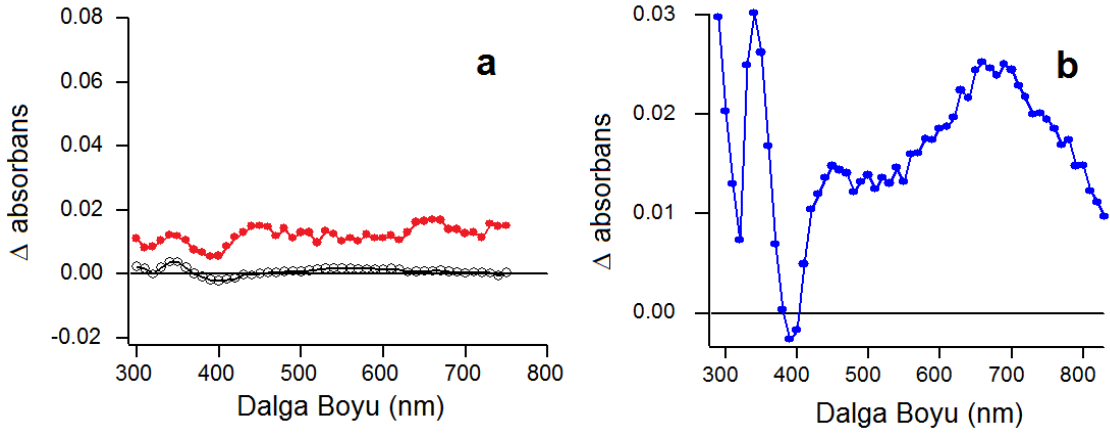


Şekil 4.33 TX-Hq'nun etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi

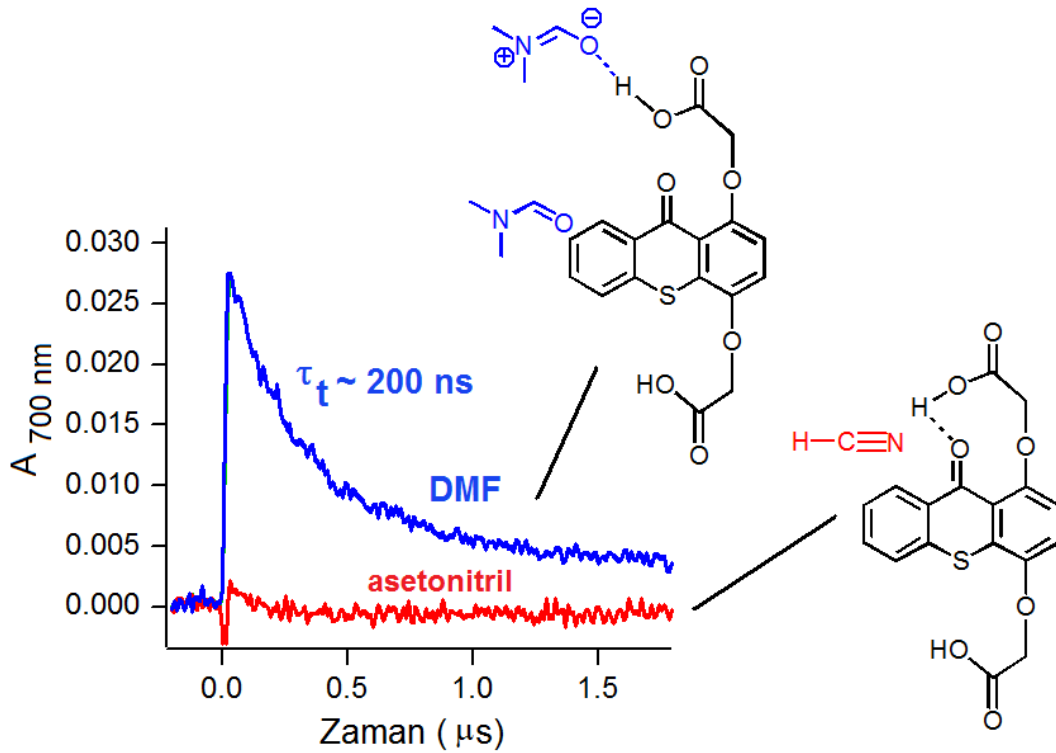
4.3.4.3 TX-Hq'nun Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları ve Fotobaşlatma Mekanizmasının Aydınlatılması

Fotobaşlatıcının fotobaşlatma mekanizmasının aydınlatılması amacıyla, triplet halleri ve triplet halin reaktivitelerinin araştırılması için, TX-Hq'nun lazer flaş fotoliz deneyleri gerçekleştirildi. Bölüm 4.1.4.3'de incelenen TX-Ct ve TX-Ma fotobaşlatıcılarının lazer flaş fotoliz spektrumlarında 320-330 nm ve 620-630 nm aralıklarında olmak üzere iki adet geçiş absorpsiyon mekanizması gözlenmişti. 625 nm civarındaki absorpsiyona ait ömürler TX-Ma ve TX-Ct için sırasıyla 750 ns ve 450 ns olarak bulunmuştu. TX-Hq'nun asetonitril içerisinde gerçekleştirilen lazer flaş fotoliz denemelerinde triplet geçişlere ait kesin pikler tam olarak saptanamadı (şekil 4.34a). Bunun nedeninin, karbonil grubuna α - konumunda bağlı olan $-OCH_2COOH$ kolunun, karbonil ile molekül içi

hidrojen bağı gerçekleştirerek triplet halin deaktivasyonu olabileceği düşünüldü [98]. Bu nedenle molekül içi hidrojen bağının etkisinin azalması için denemeler daha polar bir çözücü olan DMF içerisinde gerçekleştirildi (şekil 4.34b).



Şekil 4.34 TX-Hq'nun argon ile doydurulmuş asetonitrildeki (a) ve DMF'teki (b) çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (355 nm, 5 ns)

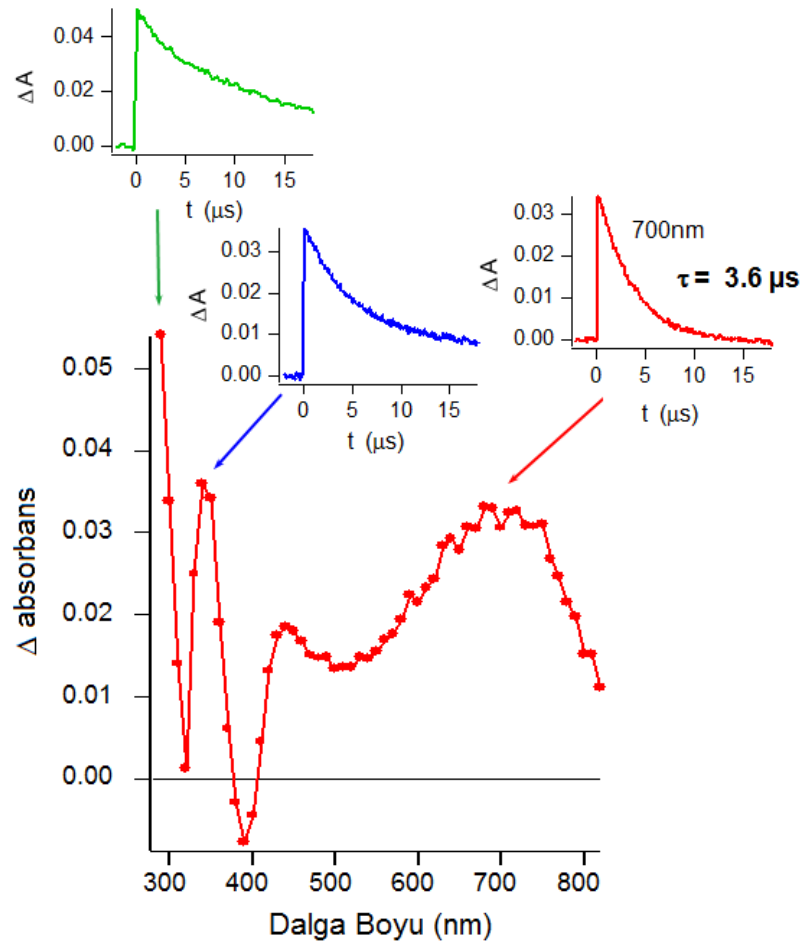


Şekil 4.35 TX-Hq'nun argon ile doydurulmuş asetonitril ve DMF'teki çözeltisinin triplet-triplet absorpsiyonları ve molekül içi hidrojen bağına çözücünün etkisi (355 nm, 5 ns)

Şekil 4.34 ve 4.35'de görüldüğü gibi asetonitril içerisinde triplet hale ait olan geçişler gözlenemediği halde, DMF içerisinde ölçüm yapıldığında, molekül içi hidrojen bağının

etkisinin azalmasıyla 700 nm’de triplet geçişe ait absorpsiyon görüldü ve triplet hal ömrü 200 ns olarak hesaplandı.

Elde edilen sonuçlar, benzer pozisyonda sübstitüent içeren ancak molekül içi hidrojen bağı yapmayan bir tiyokzanton türeviden olan 1,4-dimetoksi tiyokzanton ($\text{TX}-(\text{OCH}_3)_2$) ile kıyaslandı. (Şekil 4.36). Karşılaştırma için, $\text{TX}-(\text{OCH}_3)_2$ bileşiğinin asetonitril içerisindeki çözeltisi hazırlandı ve lazer flaş fotoliz ölçümleri gerçekleştirildi.

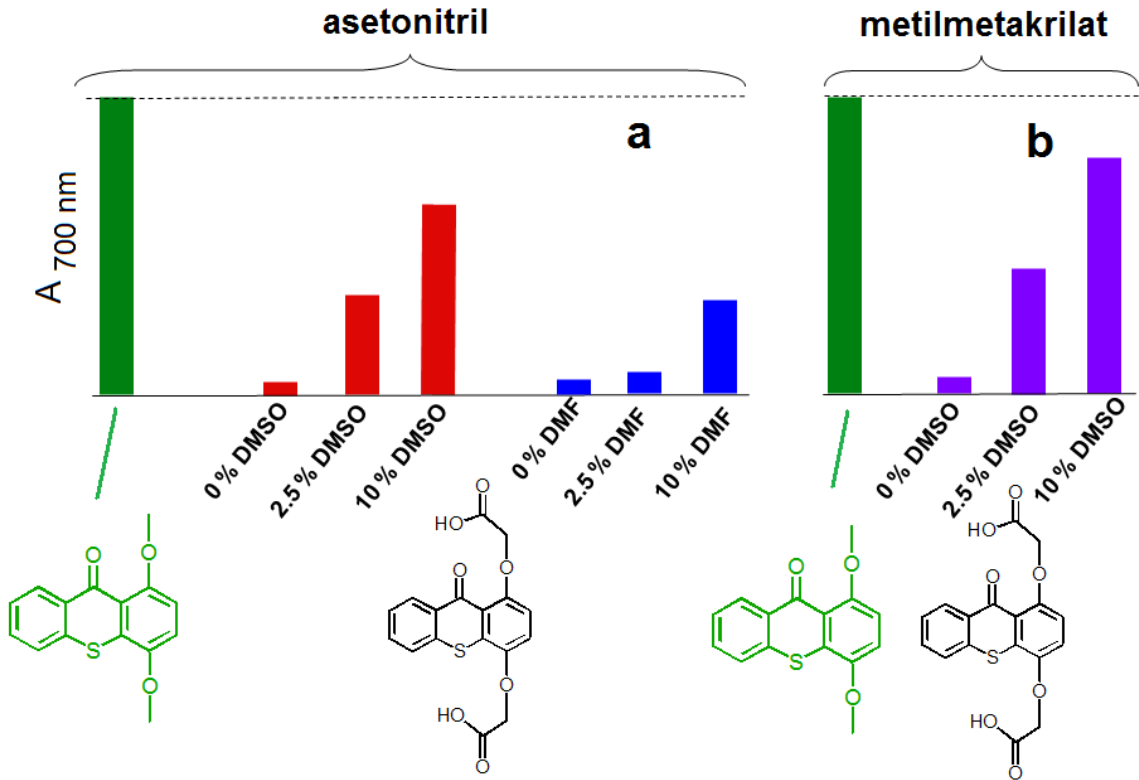


Şekil 4.36 $\text{TX}-(\text{OCH}_3)_2$ 'nin argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu (355 nm, 5 ns)

TX-Hq 'nin asetonitril içerisinde bir triplet hal geçisi gözlenmezken, Şekil 4.36'da görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağı yapmayan $\text{TX}-(\text{OCH}_3)_2$ bileşiği, asetonitril içerisinde, TX-Hq fotobaşlatıcısının DMF içerisinde gösterdiği geçişe benzer bir triplet hal geçişi gösterdi.

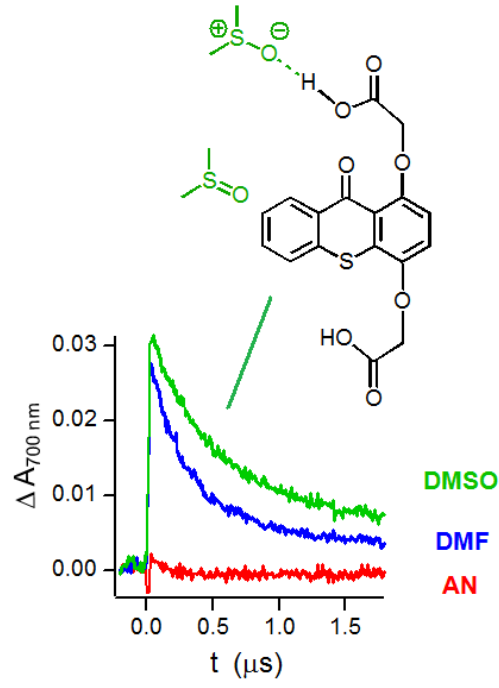
Molekül içi hidrojen bağının triplet-triplet geçişine olan etkisinin daha belirgin olarak

gözlenmesi amacıyla TX-Hq ve TX-(OCH₃)₂ başlatıcılarının asetonitril ve metilmetakrilat içerisinde hazırlanan çözeltilerinin 700 nm'deki triplet-triplet absorpsiyon şiddetleri kıyaslandı. Ayrıca kullanılan çözücünün hidrojen bağına olan etkisini incelemek amacıyla TX-Hq ile hazırlanan çözeltilere değişen oranlarda DMSO ve DMF ilave edilerek triplet-triplet absorpsiyon şiddetlerinin değişimi incelendi.



Şekil 4.37 TX-Hq ve TX-(OCH₃)₂'nin, asetonitril (a) ve metilmetakrilat (b) içerisinde hazırlanan çözeltilerinin triplet-triplet geçişlerinin kıyaslanması ve bu geçişlere çözücünün etkisi

TX-(OCH₃)₂ bileşiği, asetonitril içerisinde, TX-Hq'ya kıyasla 700 nm'de yüksek oranda triplet hal geçişi gösterdi (şekil 4.37a, yeşil sütun). TX-Hq'nun asetonitrildeki çözeltisine değişen oranlarda DMSO ve DMF ilave edilerek yapılan lazer flaş fotoliz ölçümlerinde çözücü ilavesinin artmasıyla 700 nm'deki triplet-triplet absorpsiyon değerinin arttığı, bu artışın, DMSO kullanıldığında daha yüksek olduğu görüldü (şekil 4.37a kırmızı ve mavi sütunlar). Başlatıcıların, metilmetakrilat içerisinde hazırlanan çözeltileriyle yapılan lazer flaş fotoliz ölçümlerinde de benzer etki gözlemlendi (şekil 4.37b).



Şekil 4.38 DMSO'nun molekül içi hidrojen bağına etkisi

TX-Hq bileşiği için, oluşan molekül içi hidrojen bağının polimerizasyona olan etkisinin incelenmesi amacıyla, fotobaşlatıcının DMF ve DMSO ilavesiz ve ilaveli polimerizasyonları monomer olarak MMA kullanılarak gerçekleştirildi ve sonuçlar çizelge 4.5 'de verildi.

Çizelge 4.5 MMA'ın TX-Hq beraberindeki polimerizasyonuna çözücü ilavesinin etkisi

	[TX-Hq]	Şartlar	Dönüşüm (%)
% 100 MMA	8×10^{-4} M	Argon	0,70
		Hava	0,47
	2×10^{-4} M	Argon	0,09
		Hava	-
% 90 MMA + % 10 DMF (v/v)	8×10^{-4} M	Argon	2,43
		Hava	1,46
	2×10^{-4} M	Argon	1,13
		Hava	0,45
% 90 MMA + % 10 DMSO (v/v)	8×10^{-4} M	Argon	2,21
		Hava	3,05
	2×10^{-4} M	Argon	1,54
		Hava	0,80
% 50 MMA + % 50 DMF (v/v)	8×10^{-4} M	Argon	3,29
		Hava	3,65
	2×10^{-4} M	Argon	3,05
		Hava	1,91

Aydınlatma zamanı:15 dakika

Işık Yoğunluğu: UVA : 210 W/m^2

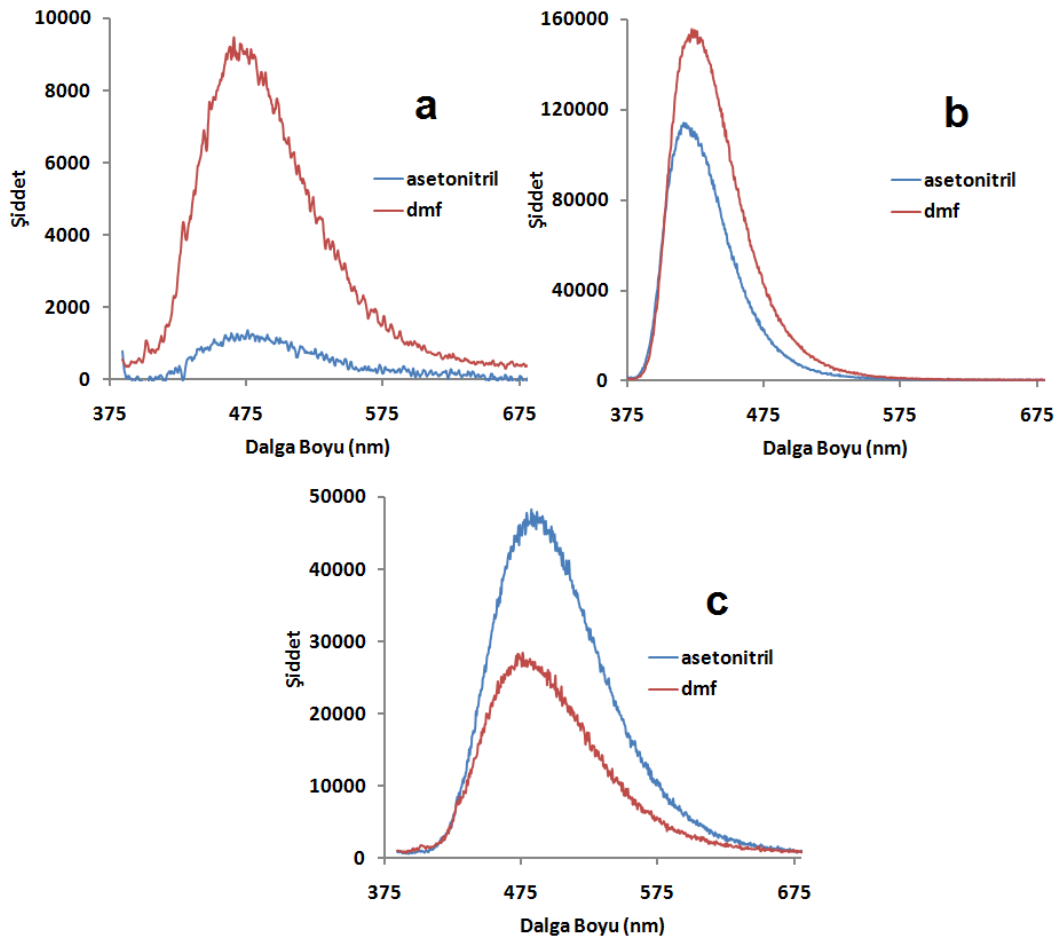
UVB: 7 W/m^2

Sadece MMA içerisinde gerçekleştirilen kütle polimerizasyonlarında, oldukça düşük dönüşüm değerleri elde edildi. Formülasyonlara, molekül içi hidrojen bağının oluşmasını engelleyen DMF ve DMSO çözücülerini farklı oranlarda ilave edildiğinde ise dönüşüm değerleri arttı. % 10 DMSO ilavesinin, % 10 DMF ilavesine oranla bir miktar daha polimerizasyonu arttırdığı ve sonuçların lazer flaş fotoliz ölçümleriyle uyum

gösterdiği görüldü.

Elde edilen sonuçlar, fotobaşlatıcının, molekül içi hidrojen bağı oluşumunun gerçekleştiği asetonitril ve MMA ile hazırlanmış çözeltilerinde tiyokzanton üzerindeki karbonil grubunun deaktivasyonu ile fotostabilizatör gibi davrandığını ve uyarılmış halin deaktive olduğunu gösterdi. Hidrojen bağı oluşumunu engelleyen DMF ve DMSO gibi çözücüler içerisinde maddenin fotobaşlatıcı özelliği gösterdiği ve karbonil grubu üzerinden uyarılmış triplet halin oluştuğu görüldü.

Karbonil grubu deaktivasyonun uyarılmış singlet hal yada triplet halin hangisi üzerinden oluştuğunu saptamak amacıyla floresans ölçümleri gerçekleştirildi. TX-Ct, TX-Hq ve TX-(OCH₃)₂ başlatıcılarının DMF ve asetonitril içerisinde floresans yayılım spektrumları alındı ve başlatıcıların bu çözücüler içerisindeki floresans kuvantum verimleri hesaplanarak kıyaslandı (şekil 4.39 ve çizelge 4.6).



Şekil 4.39 TX-Hq (a), TX-Ct (b) ve TX-(OCH₃)₂ 'nin (c) DMF ve asetonitril içerisindeki floresans yayılım spektrumları

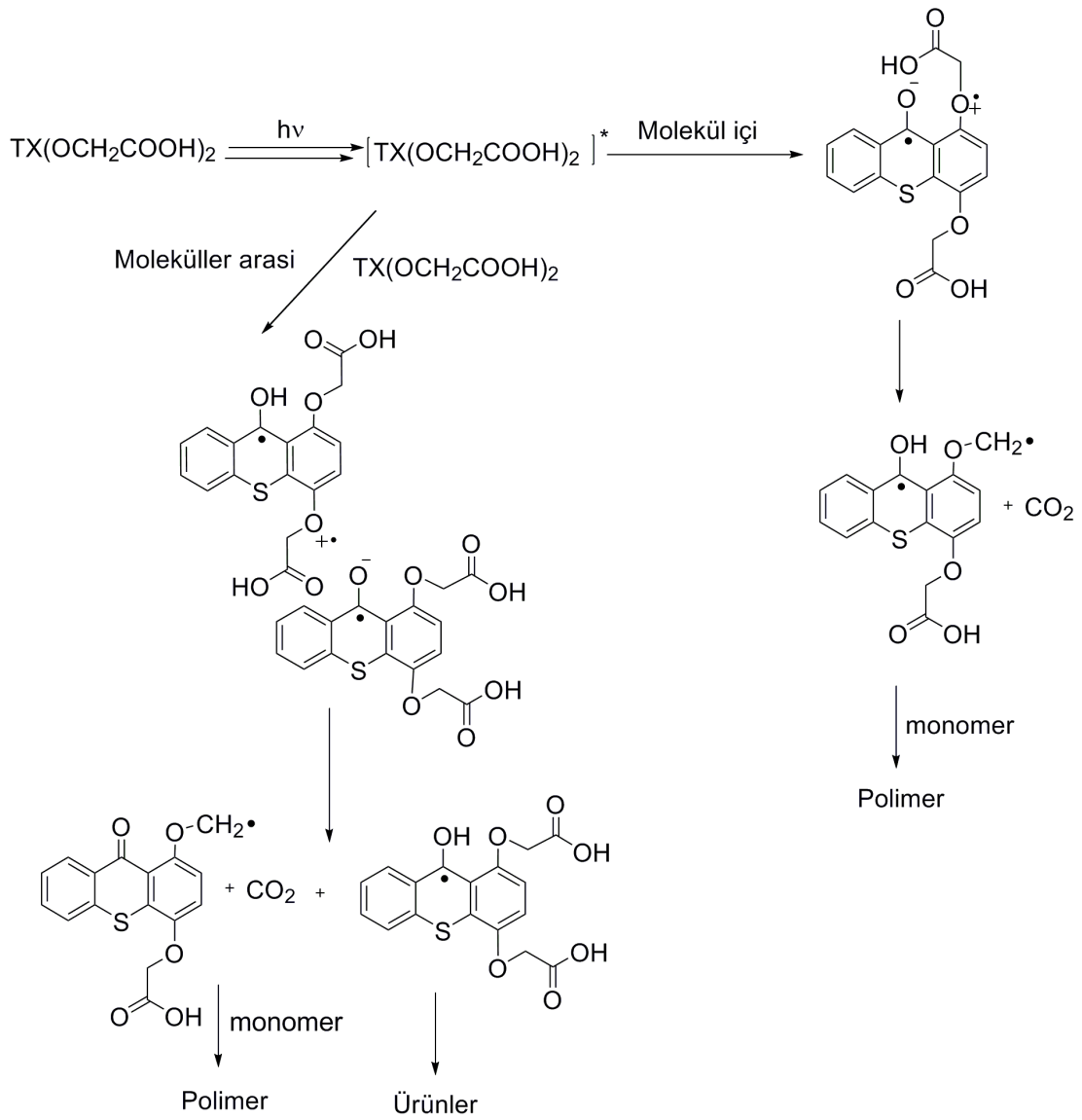
Çizelge 4.6 TX-Ct, TX-Hq ve TX-(OCH₃)₂ 'nin DMF ve asetonitril içerisindeki floresans kuvantum verimleri

Başlatıcı	Çözücü	Kuantum Verimi
TX-Hq	DMF	0,014
	Asetonitril	0,004
TX-Ct	DMF	0,080
	Asetonitril	0,055
TX-(OCH ₃) ₂	DMF	0,019
	Asetonitril	0,038

Standart olarak 9,10-difenil antrasen kullanılmıştır.

TX-Hq'nun asetonitril içerisindeki floresans yayılım şiddeti karbonil grubunun deaktivasyonundan dolayı oldukça düşük, kuvantum verimi ise DMF içerisindeki değere göre yaklaşık 4 kat daha azdır. Diğer başlatıcılar için ise, kullanılan çözücünün etkisinin TX-Hq'ya oranla daha önemsiz olduğu görüldü. TX-Hq'nun asetonitril içerisindeki floresans kuvantum veriminin oldukça düşük değeri, fotobaşlatıcının uyarılmış singlet hal üzerinden deaktivasyona uğradığını gösterdi.

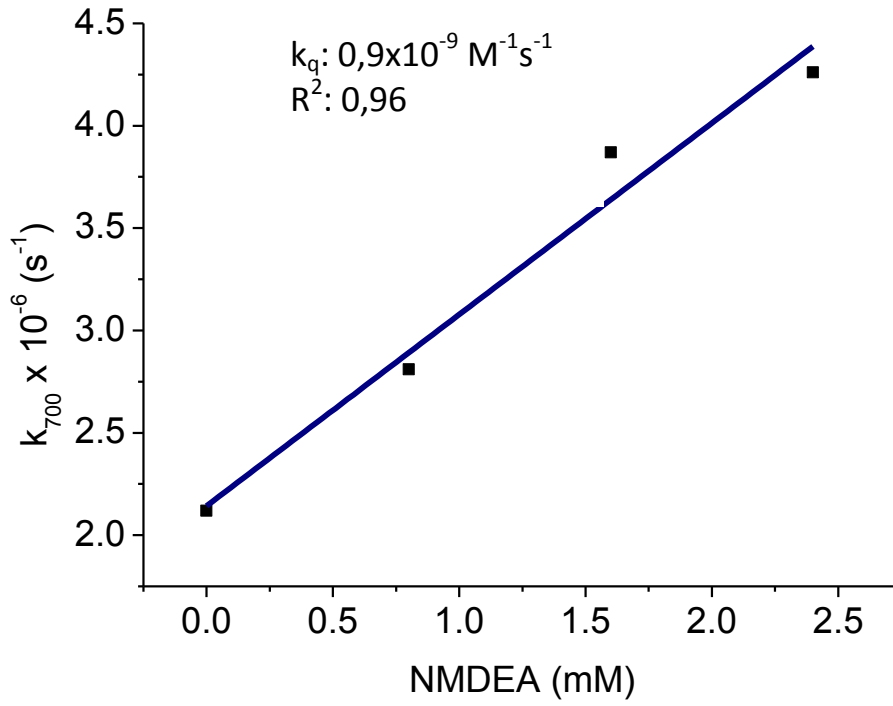
TX-Hq'nun fotobaşlatma mekanizması çözücüye bağlılığı göz önünde tutularak ele alınırsa, TX-Hq'nun triplet ömrünün oldukça kısa olmasından dolayı (200 ns, DMF'te) ölçümün yapıldığı 0,12 mM gibi düşük konsantrasyonlarda radikal oluşum mekanizmasının, TX-Ct ve TX-Ma'ya benzer olarak, molekül içi elektron transferi sonrasında, hidrojen abstraksiyonu ve dekarboksilasyon sonucu başlatıcı radikallerin oluşumu şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir (Şekil 4.40). Bununla birlikte, yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında moleküler arası reaksiyonlar da gerçekleşebilir. Fotobaşlatıcının fotodekarboksilasyonu bölüm 4.1.6'da olduğu şekilde incelendi ve dekarboksilasyon işleminin yaklaşık 1 saatte gerçekleştiği bulundu.



Şekil 4.40 TX-Hq'nun çözücüye bağlı olarak (DMF yada DMSO içerisinde) önerilen radikal oluşturma ve fotopolimerizasyon mekanizması

4.3.4.4 TX-Hq'nun Uyarılmış Triplet Geçişlerinin NMDEA ile Söndürülmesi

TX-Hq'nun bimoleküler sönmelenmesinin incelenmesinde model bileşik olarak NMDEA, sönmelendirici olarak kullanıldı. Lazer flaş fotoliz deneyleri argonla doyurulmuş DMF çözeltisinde gerçekleştirildi. TX-Hq çözeltisine, değişen konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilerek hesaplanan triplet ömürlerin, artan konsantrasyonla azaldığı, dolayısıyla fotobaşlatıcının uyarılmış triplet halinin NMDEA tarafından sönmelendiği saptandı. Sönmelenme hız sabiti $k_q = 0,9 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulundu (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 TX-Hq'nun sönmülendirme hız sabitinin hesaplanması

Diğer fotofiziksel parametreler çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.7 TX-Hq'nun fotofiziksel özellikleri

TX-Hq	
$\varepsilon (M^{-1}s^{-1}) [\lambda_{max}]^a$	4200 (390 nm)
$E^S (kJ/mol)^b$	271 (EtOH)
$E^T (kJ/mol)^c$	234 (EtOH)
Φ_f^d	0,031 (EtOH)
$\tau_p (ms)^e$	194 (EtOH)
$\tau_t (ns)^f$	200 (DMF)

^a DMF'teki molar absorptivite katsayısı

^b Etanolde çekilen floresans uyarma ve emisyon spektrumlarından elde edilen singlet enerji

^c Etanolde 77 K'de çekilen fosforesans spektrumundan elde edilen triplet enerji

^d Etanolde floresans kuvantum verimi (Standart olarak 9,10-difenil antrasen kullanılmıştır).

^e Etanolde 77 K'de çekilen fosforesans spektrumundan elde edilen fosforesans ömrü

^f Oda sıcaklığında DMF içerisindeki triplet ömrü

4.3.4.5 MMA'ın TX-Hq beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

MMA'ın polimerizasyonu fotobaşlatıcı olarak TX-Hq kullanılarak gerçekleştirildi (Çizelge 4.8). Farklı konsantrasyonlardaki fotobaşlatıcı çözeltileri DMF içerisinde hazırlandı ve MMA varlığında 15 dakika orta basınçlı civa lambasında aydınlatıldı. Genel olarak bi-fonksiyonel fotobaşlatıcı olan TX-Hq ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar, monofonksiyonel fotobaşlatıcıya göre (TX-Ma), özellikle düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında daha yüksek dönüşüm değerleri verdi (Çizelge 4.8). En yüksek dönüşüm değerlerinin fotobaşlatıcının 2,5 mM konsantrasyonunda elde edildiği bulundu.

Çizelge 4.8 Metilmetakrilat'ın (MMA) fotobaşlatıcı olarak TX-Hq ve TX-Ma kullanılarak DMF içerisinde 25⁰C'de gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu

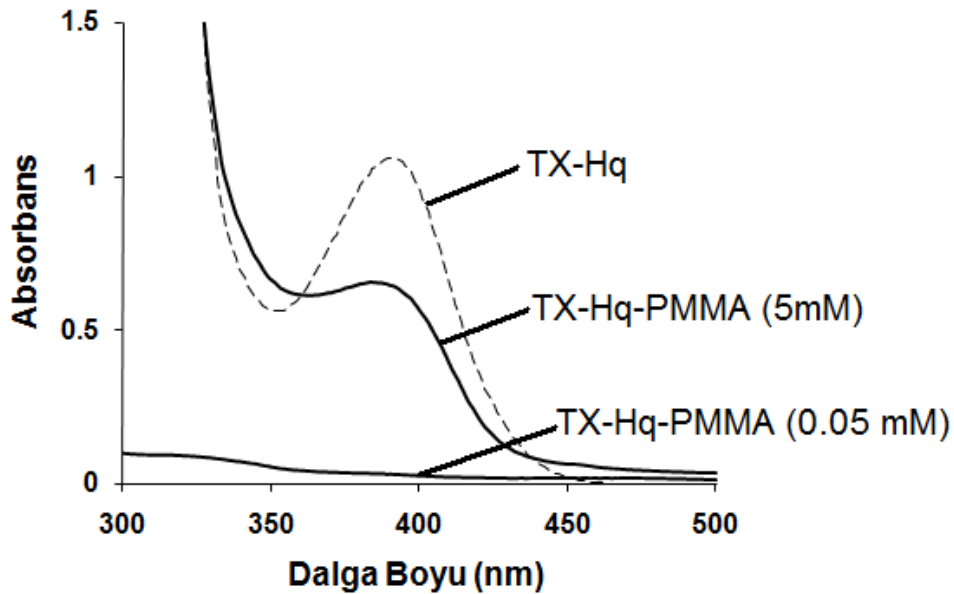
Fotobaşlatıcı	[Fotobaşlatıcı] (mM)	Dönüşüm (%)		Mn (10 ⁻³ g/mol)	
		N ₂	hava	N ₂	hava
TX-Hq	5,0	2,1	3,1	16,5	14,9
	2,5	3,2		23,1	
	0,5	2,8	3,6	41,7	39,7
	0,05	1,5		57,2	
TX-Ma	5,0	2,5	2,5	20,2	22,3
	2,5	2,9		23,7	
	0,5	2,2	3,5	30,9	29,9
	0,05	0,2		51,2	

Aydınlatma zamanı: 15 dakika

[MMA]: 4,68 M

TX-Hq başlatıcısı da, benzerleri olan TX-Ct ve TX-Ma gibi hava ortamında polimerizasyonu başlatabilmektedir. Düşük kuvantum verimine sahip olan TX-Hq, TX-Ma ile kıyaslandığında hava atmosferinde daha etkin fotobaşlatma göstermektedir.

Yüksek başlatıcı konsantrasyonundaki (5 mM) polimerizasyondan elde edilen polimerin UV absorpsiyon spektrumunda 390 nm civarında gözlenen pik, TX kromoforunun zincirin ucuna takıldığını göstermektedir. (şekil 4.42). Ancak düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonunda elde edilen polimerlerde (0,05 mM) UV absorpsiyonu gözlemlenmedi. Bu durumun, düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında radikal oluşumunun molekül içi mekanizma üzerinden gideceği, bununla beraber yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında (5 mM) iki adet fotobaşlatıcı molekülü arasında gerçekleşen moleküler arası radikal oluşumunun gerçekleşeceğini, dolayısıyla önerilen mekanizmayı desteklediğini söyleyebiliriz.



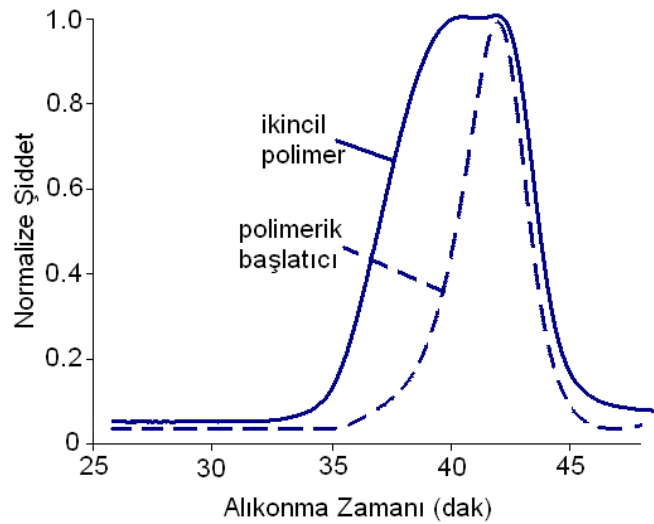
Şekil 4.42 MMA'ın DMF içerisindeki, fotobaşlatıcı olarak TX-Hq'nun ([PI]: 5mM ve 0,05mM) kullanıldığı, fotobaşlatılmış polimerizasyonu sonucu oluşan polimetil metakrilat'ın UV spektrumu

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonunda (5 mM) gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sonucunda elde edilen polimerler, MMA polimerizasyonunda polimerik fotobaşlatıcı olarak kullanıldı. Bi-fonksiyonel fotobaşlatıcının (TX-Hq) polimerizasyonundan elde edilen polimerlerin başlatıcı olarak kullanıldığı polimerizasyonda %2,4'lük bir dönüşüm sağlandı (çizelge 4.9) ve sonuç polimerin molekül ağırlığında artış gözlemlendi (

Mn:16500'den Mn:25700'e). Bi-fonksiyonel başlatıcıdan elde edilen polimerler –O-CH₂COOH fonksiyonallitesi içerdiğinden dolayı polimerik başlatıcı olarak kullanılabilir. Şekil 4.43'de polimerik fotobaşlatıcıların kullanılması sonucu elde edilen ikincil polimerlerin molekül ağırlıklarındaki artış gösterilmektedir. TX-Hq için ikincil polimerde GPC'den elde edilen pik ilk polimere kıyasla daha kısa alıkonma zamanına doğru kaydı (daha yüksek molekül ağırlığı).

Çizelge 4.9 MMA'ın, (4.7 M) DMF içerisinde, azot atmosferinde, fotobaşlatıcı olarak TX-Hq'nun fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların kullanıldığı fotobaşlatılmış polimerizasyonu

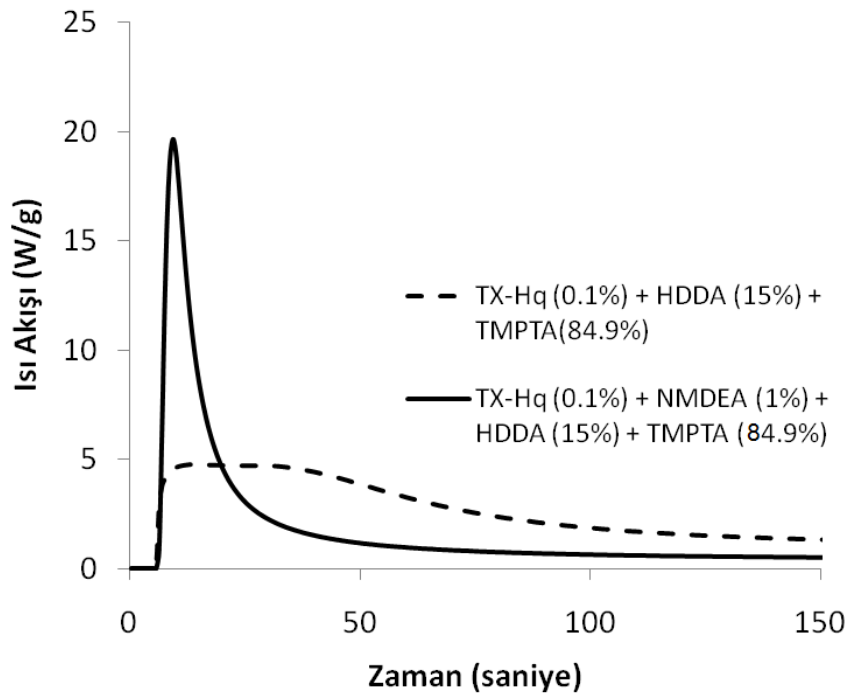
Fotobaşlatıcı		Dönüşüm (%)	M _n x 10 ⁻³ (g/mol)
Tip	M _n x 10 ⁻³ (g/mol)		
(TX-Hq)-PMMA	16,5	2,4	25,7
(TX-Ma)-PMMA	20,2	1,6	25,8



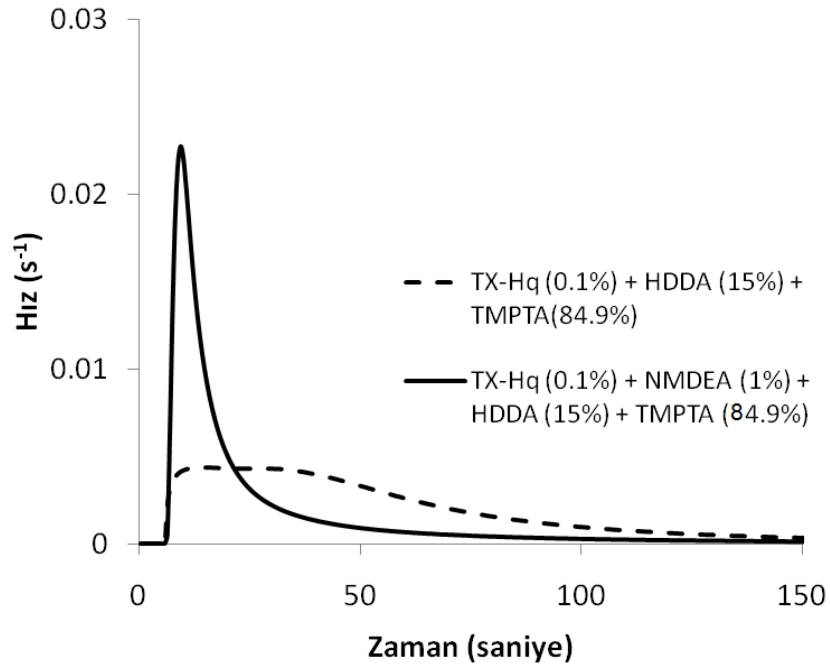
Şekil 4.43 MMA'ın, fotobaşlatıcı olarak TX-Hq'nun kullanıldığı fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerik başlatıcıların GPC eğrisi (----) ve MMA'ın polimerik fotobaşlatıcı beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonu sonucu elde edilen polimerin GPC eğrisi (—).

4.3.4.6 TX-Hq' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi

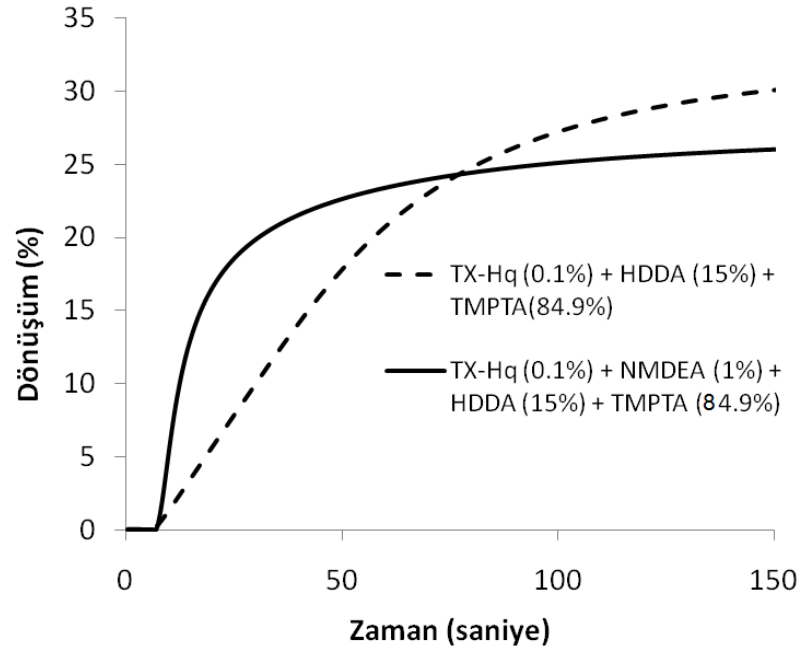
Üç fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve iki fonksiyonlu bir akrilat olan 1,6-hekzandioldiakrilat (HDDA)'ın sırasıyla % 85 ve %15 oranında karıştırılmasıyla elde edilen çok fonksiyonlu akrilat sisteminin fotopolimerizasyonu, fotobaşlatıcı olarak TX-Hq (% 0,1) kullanılarak, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında (% 1) ve yokluğunda, Foto-DSC yöntemiyle incelendi. Amin içeren formülasyonun polimerizasyonunun, amin içermeyen formülasyona göre oldukça hızlı olduğu görüldü. Ancak aminsiz formülasyonun dönüşüm değerinin (%31), aminli formülasyona göre (%25) daha yüksek olduğu hesaplandı. (Şekil 4.44, 4.45 ve 4.46).



Şekil 4.44 TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Hq (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).



Şekil 4.45 TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Hq (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).



Şekil 4.46 TMPTA ve HDDA karışımının, TX-Hq (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdesi (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).

4.3.5 Sonuç

Sonuç olarak; TX-Hq başlatıcısı kullanılan çözücüye bağlı olarak, serbest radikal polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. Molekül içi ve moleküler arası elektron transferi sonrasında dekarboksilasyon sonucunda alkil radikallerinin üretildiği önerilmektedir.

4.4 Yeni Bir Fotobaşlatıcı Olarak Tiyokzanton 1,2,4-Triol'un Sentezi ve Akrilatların Fotopolimerizasyonlarındaki Etkinliğinin İki Fonksiyonlu Tiyokzanton 1,4-Diol ile Kıyaslanarak İncelenmesi

Bu çalışmada, Tiyokzanton 1,2,4-Triol (TX(OH)₃) yeni tek bileşenli üç-fonksiyonlu fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. MMA'nın fotobaşlatılmış polimerizasyonları TX(OH)₃ beraberinde gerçekleştirildi ve sonuçlar bi-fonksiyonlu benzeri olan Tiyokzanton 1,4-Diol (TX(OH)₂) ile kıyaslandı. Fotofiziksel çalışmalar ile radikal oluşum mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

4.4.1 1,2,4-trihidroksi-9H-tiyokzanten-9-on (Tiyokzanton 1,2,4-Triol; TX(OH)₃)'un sentezi ve karakterizasyonu

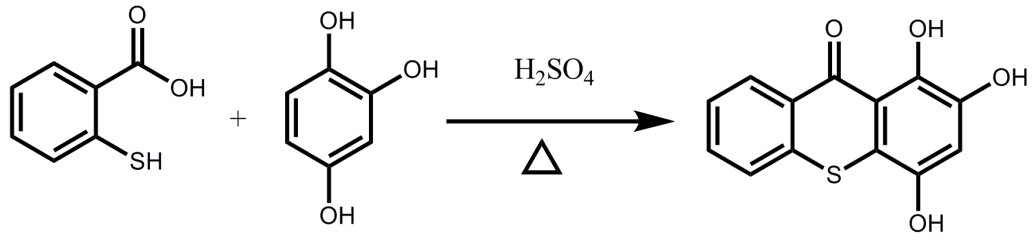
0,5 gr (3×10^{-3} mol) tiyosalisilik asit 8 mL sülfürik asit içerisine yavaşça eklendi ve karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. 1,20 gr ($9,5 \times 10^{-3}$ mol) 1,2,4-benzen triol bu karışıma 15 dakikalık bir periyot içerisinde ilave edildi ve ilaveden sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat, 80°C'de 3,5 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım su içerisine yavaşça döküldü. Çözelti süzüldü, dioksan/su karışımından kristallendirildi, koyu kırmızı renkte sonuç ürün elde edildi. M.A.: 260 g/mol (Şekil 4.47, TX(OH)₃).

Verim: 40%, m.p.: 260 °C (bozundu).

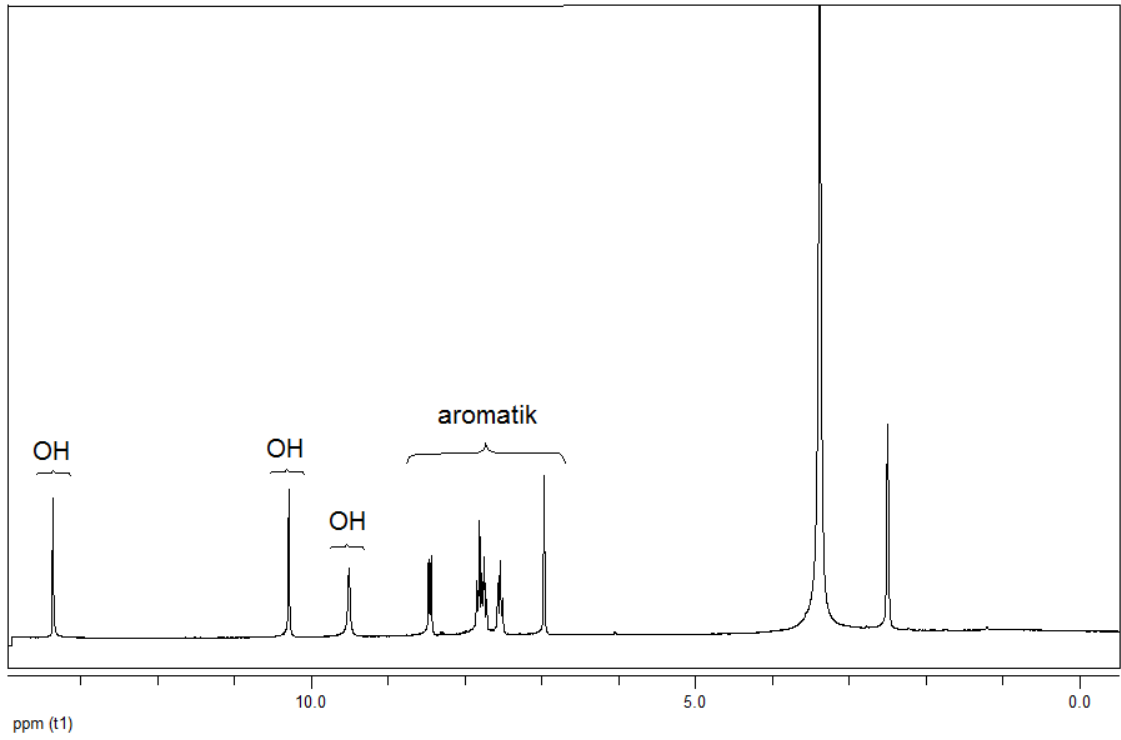
¹H NMR (DMSO, 250 MHz) δ ppm: 6,97 (s, 1H, aromatik), 7,51-7,57 (m, 1H, aromatik), 7,72-7,84 (m, 2H, aromatik), 8,44-8,47 (d, j: 7,5 Hz, 1H, aromatik), 9,51 (s, 1H, OH), 10,29 (s, 1H, OH), 13,36 (s, 1H, OH).

FT-IR: ν 3299 (O-H), 1636 (C=O:keton), 1579 (C=C: aromatik)

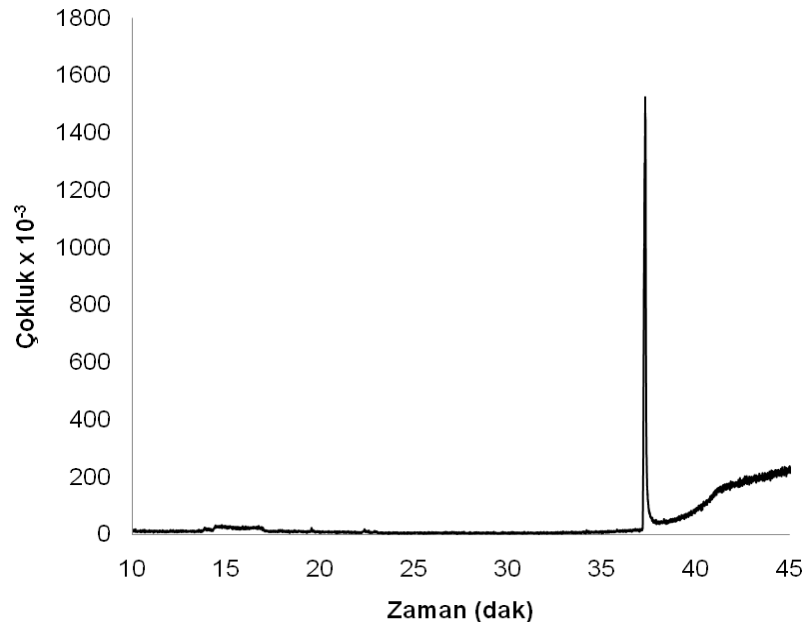
GC-MS: 260 g/mol



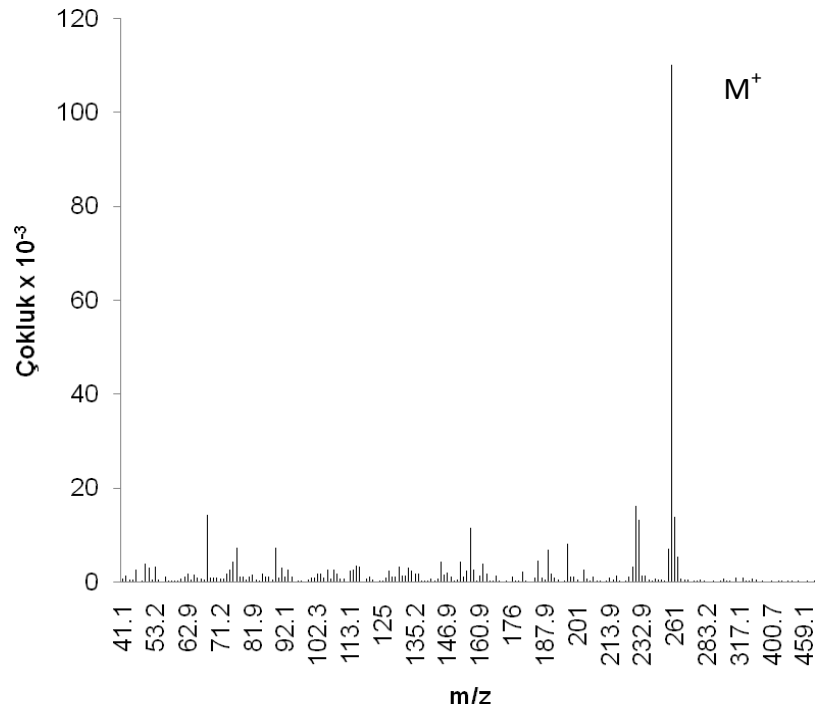
Şekil 4.47 TX(OH)₃'ün sentezi



Şekil 4.48 TX(OH)₃'ün ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.49a TX(OH)₃'ün GC-MS spektrumu



Şekil 4.49b TX(OH)₃'ün GC-MS spektrumuna ait parçalanma grafiği

4.4.2 1,4-dihidroksi-9H-tiyokzanten-9-on (Tiyokzanton 1,4-Diol; TX(OH)₂)'nin Sentezi ve Karakterizasyonu

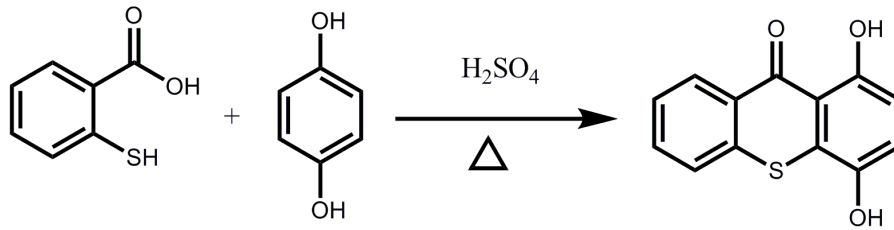
1 gr (6×10^{-3} mol) tiyosalisilik asit 10 mL sülfürik asit içerisine yavaşça eklendi ve karışım 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. 2,14 gr (18×10^{-3} mol) hidrokinon bu karışıma 15 dakikalık bir periyot içerisinde ilave edildi ve ilaveden sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 saat, 80°C'de 3,5 saat karıştırıldı. Bir gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra, karışım su içerisine yavaşça döküldü. Çözelti süzüldü, dioksan/su karışımından kristallendirildi, kahverengi renkte sonuç ürün elde edildi. M.A.: 244 g/mol (Şekil 4.50, TX(OH)₂) [54].

Verim: 40%, m.p.: 268°C

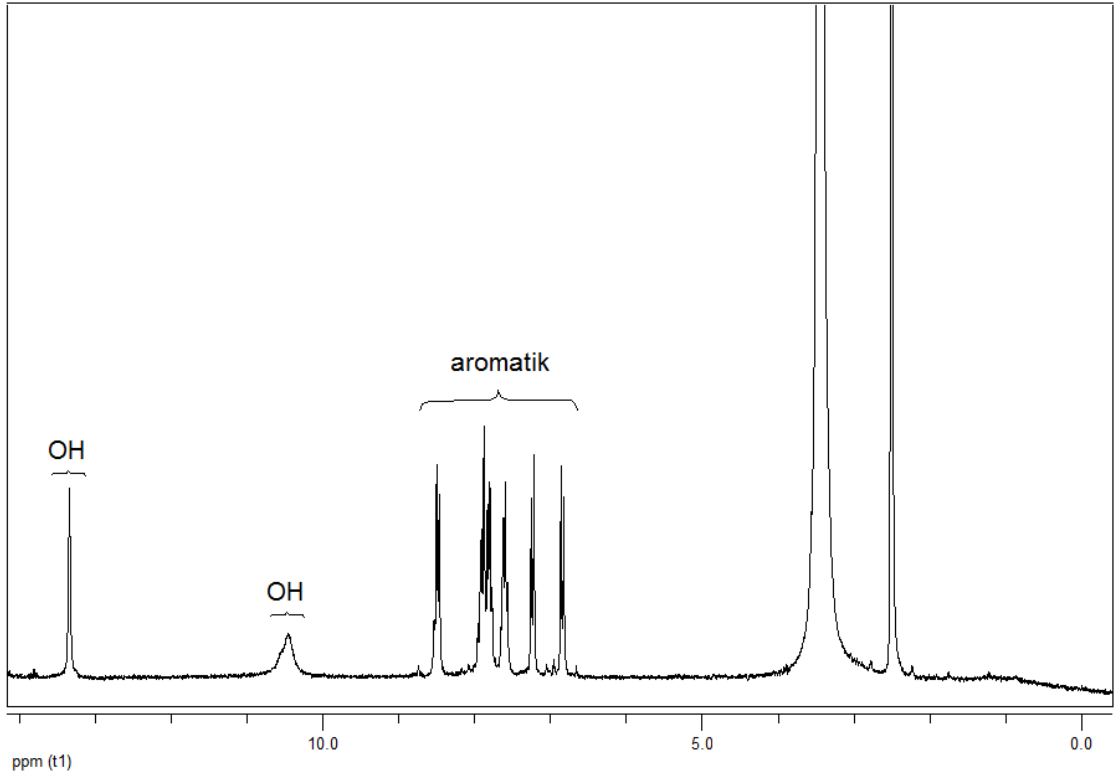
¹H NMR (DMSO, 250 MHz) δ ppm: 6,82-6,86 (d, j: 10 Hz, 1H, aromatik), 7,21-7,25 (d, j: 10 Hz, 1H, aromatik), 7,56-7,62 (m, 1H, aromatik), 7,77-7,91 (m, 2H, aromatik), 8,46-8,53 (m, 1H, aromatik), 10,45 (s, 1H, OH), 13,34 (s, 1H, OH).

FT-IR: ν 3338 (O-H), 1623 (C=O:keton), 1566 (C=C: aromatik)

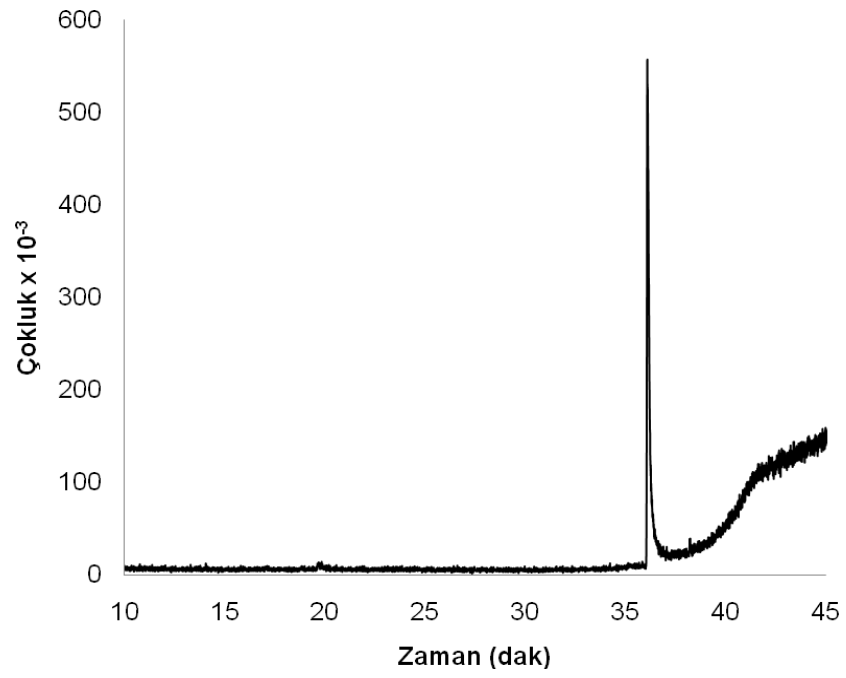
GC-MS: 244 g/mol



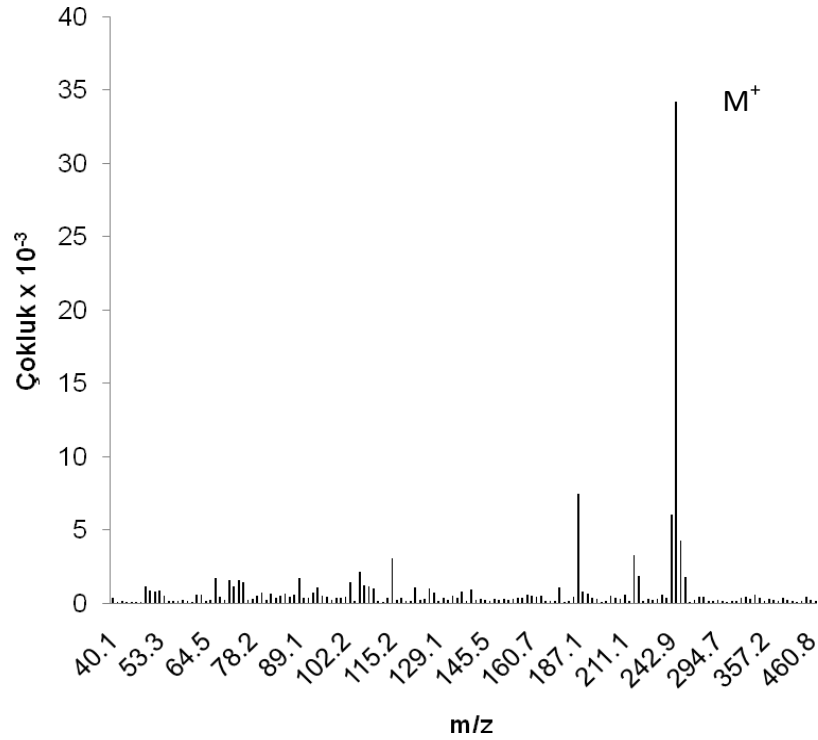
Şekil 4.50 TX(OH)₂'nin sentezi



Şekil 4.51 TX(OH)₂'nin ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.52a TX(OH)₂'nin GC-MS spektrumu



Şekil 4.52b TX(OH)₂'nin GC-MS spektrumuna ait parçalanma grafiği

4.4.3 Fotopolimerizasyon Reaksiyonu

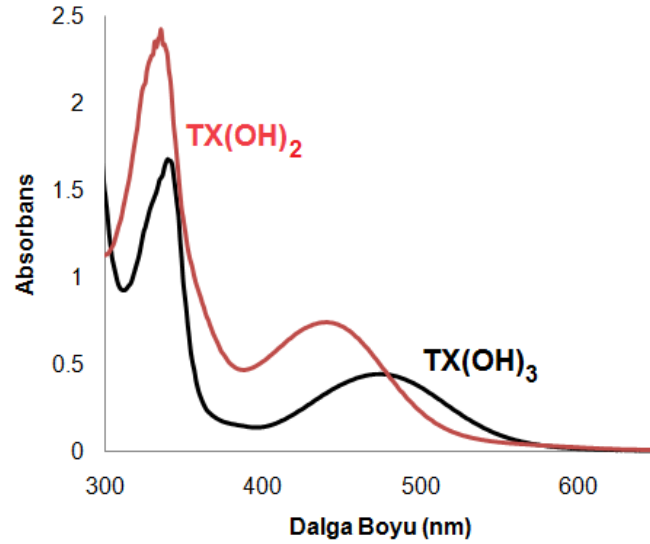
İlk olarak, TX(OH)₃ ve ya TX(OH)₂ fotobaşlatıcıları değişen konsantrasyonlarda 0,5 mL DMF içerisinde çözülerek 0,5 mL (4,68 mmol) MMA ilave edildi. Çözelti pyreks tüpler içerisine konularak, 400 W'lık su soğutmalı orta basınçlı civa lambasında (ışık yoğunluğu: 300 W/m²) ve ya 1000 W'lık ksenon lambada (ışık yoğunluğu: 220 W/m²) 10 dakika süre ile hava ve azot atmosferinde, amin yokluğunda ve varlığında aydınlatıldı. Polimerizasyon sonucunda oluşan poli(metilmetakrilat) metanol içerisine çöktürüldü ve vakumda kurutuldu. Polimerizasyon verimleri ağırlıkça hesaplandı.

4.4.4 Sonuçlar ve Tartışma

4.4.4.1 TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin UV Absorpsiyon Özellikleri

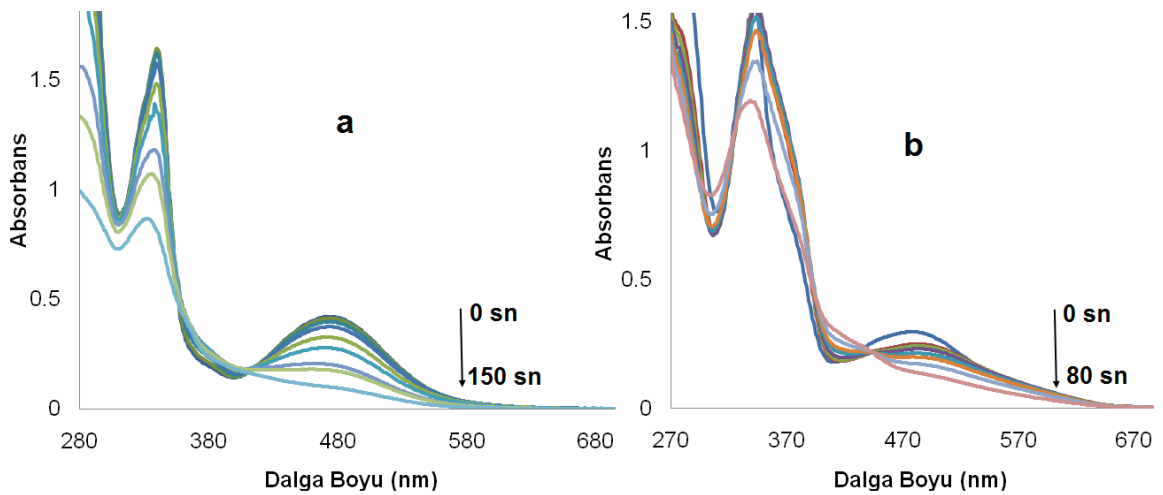
Fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumları Şekil 4.53'de verildi. TX(OH)₃'ün absorpsiyon spektrumunda 338 nm ve 475 nm'de gözlenen piklerin molar absorptivite katsayıları sırasıyla 5172 ve 1384 L.mol⁻¹cm⁻¹'dir. TX(OH)₂ başlatıcısı için ise molar absorptivite katsayıları 335 ve 445 nm için sırasıyla 7608 ve 2289 L.mol⁻¹cm⁻¹'dir.

TX(OH)₃ üzerindeki üçüncü hidroksil grubunun varlığı, TX(OH)₂'ye kıyasla molar absorptivite katsayısında bir miktar azalmaya, aynı zamanda 440-480 nm aralığında oldukça fazla miktarda kırmızıya kaymaya (30 nm kadar) sebep olmuştur.

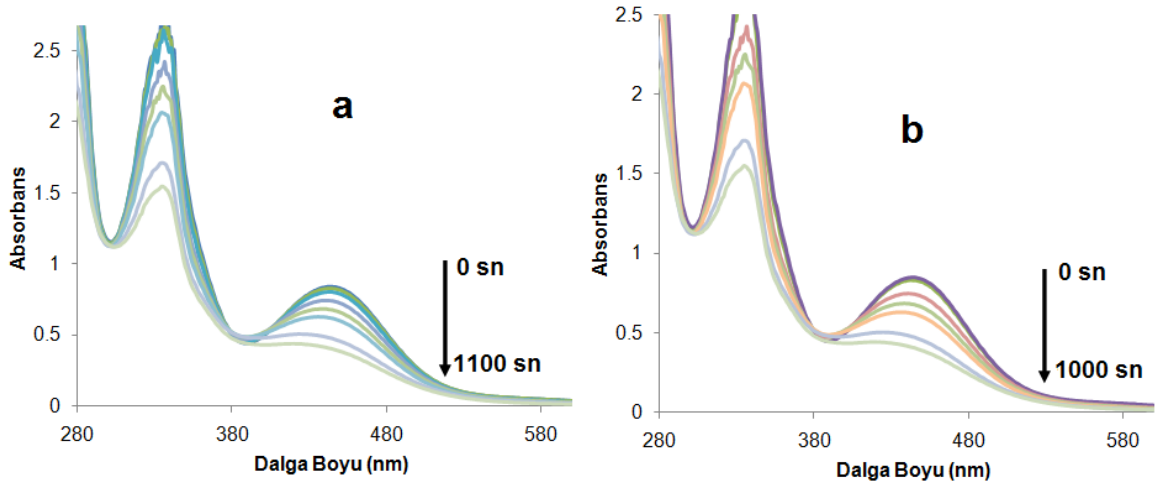


Şekil 4.53 TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin DMF içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları (0,32 mM)

Başlatıcıların fotoağarmaları şekil 4.54, ve 4.55'da görülmektedir. TX(OH)₃, oldukça hızlı fotoağarmaya uğradı (150 sn) ve ortama tersiyer bir amin olan NMDEA ilavesi, fotoağarmanın süresini yarı yarıya kısalttı (80 sn). TX(OH)₂'nin fotoağarması ise, TX(OH)₃'e göre oldukça yavaştır. Ayrıca ortama NMDEA ilavesinin bu süreyi değiştirmedeği görüldü.

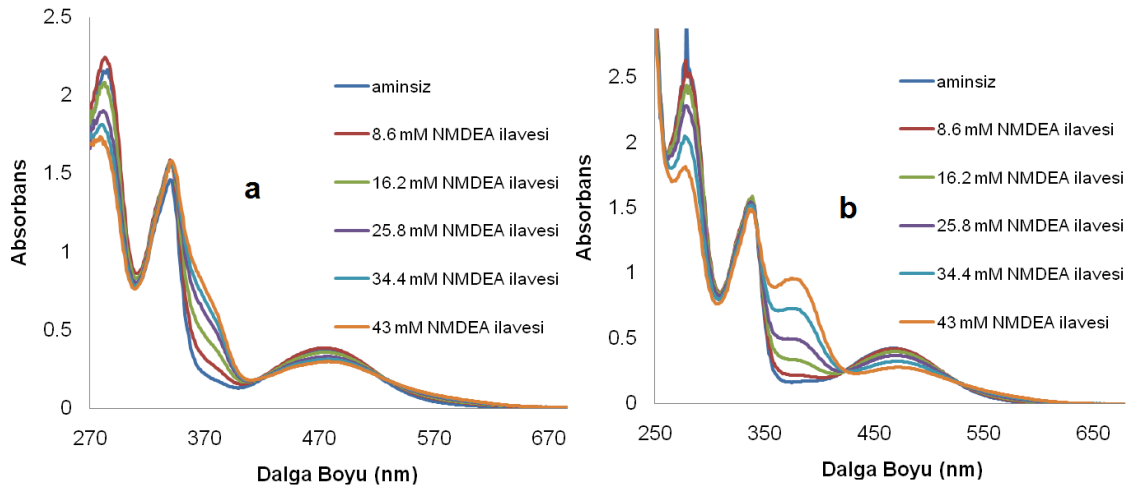


Şekil 4.54 TX(OH)₃'ün NMDEA yokluğunda (a) ve varlığında ($4,3 \times 10^{-2}$ M) (b) DMF içerisindeki fotoağarmaları ([TX(OH)₃]: 0,32 mM)



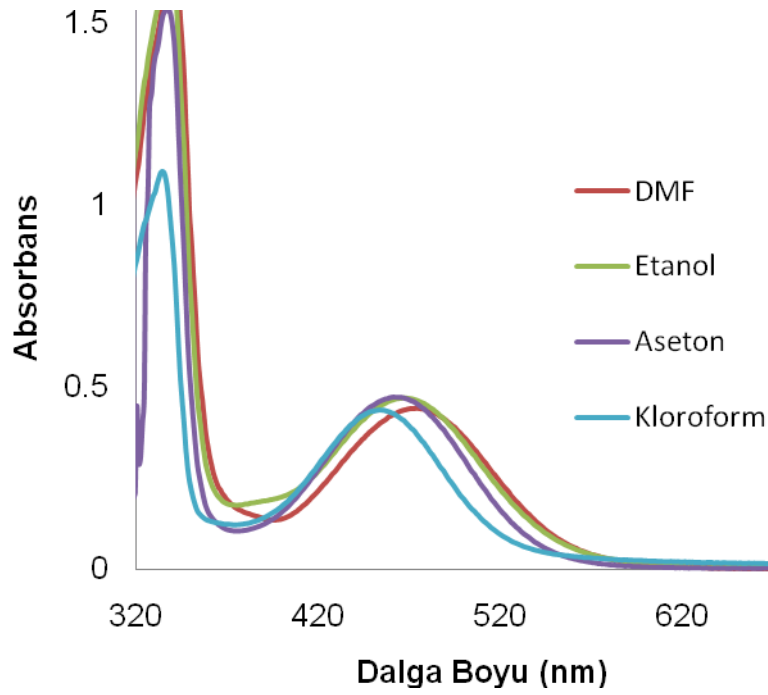
Şekil 4.55 TX(OH)₂'nin NMDEA yokluğunda (a) ve varlığında ($4,3 \times 10^{-2}$ M) (b) DMF içerisindeki fotobeyazlaşmaları ([TX(OH)₂]: 0,32 mM)

TX(OH)₃ başlatıcısının çözeltisine değişik konsantrasyonlarda eklenen NMDEA ilavesiyle, özellikle başlatıcının etanoldeki çözeltisinde, fotobaşlatıcının absorbansında artış gözlemlendi. (Şekil 4.56).



Şekil 4.56 Fotobaşlatıcının DMF (a) ve etanol (b) içerisinde hazırlanmış çözeltisine ($3,2 \times 10^{-4}$ M) belirli konsantrasyondaki NMDEA ilavesinin UV spektrumunda gerçekleştirdiği değişim

Molekül içi, moleküler arası ve molekül ile çözücü arasında gerçekleşen H-bağlarının etkisini incelemek amacıyla fotobaşlatıcıların UV spektrumları, farklı polaritelere sahip çözücüler içerisinde ve farklı konsantrasyonlarda alınarak dalga boylarındaki kaymalar belirlendi (Şekil 4.57, 4.58 ve 4.59; çizelge 4.10 ve 4.11).



Şekil 4.57 TX(OH)₃'ün farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu [PI]: 3,2x10⁻⁴ M

Çizelge 4.10 Farklı çözücülere ait dielektrik sabitleri ve TX(OH)₃ fotobaşlatıcısının maksimum dalga boyları

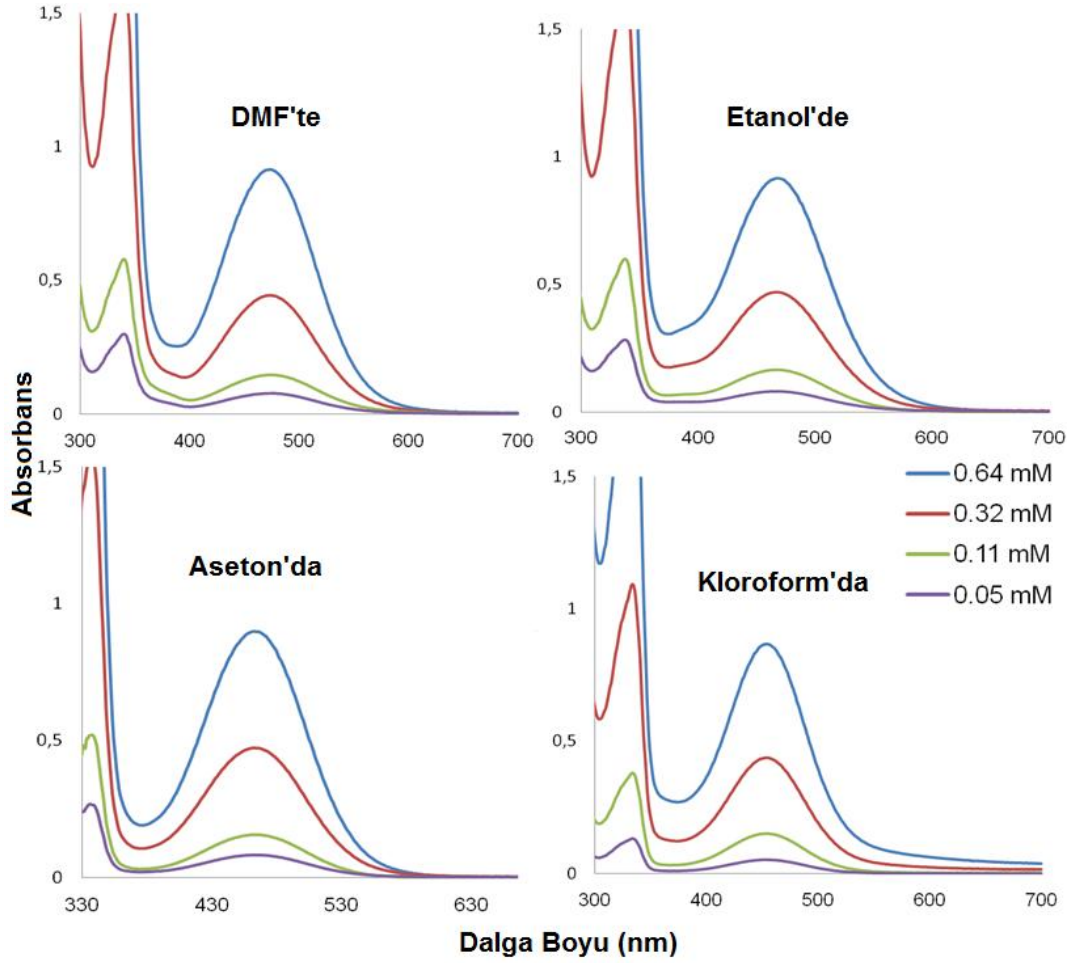
Çözücü	Dielektrik Sabiti	Polarite	$\lambda_{\max}$
DMF	36,7	6,4	475
Etanol	24,3	5,2	468
Aseton	20,7	5,1	460
Kloroform	4,8	4,1	454

TX(OH)₃ fotobaşlatıcısı için çözücü polaritesinin değişmesi, absorpsiyon piklerinin maksimum değerlerinin değişmesine sebep oldu. Çözücü polaritesinin artışıyla, fotobaşlatıcının maksimum absorbansın dalga boyu kırmızıya kayma gösterdiği bulundu.

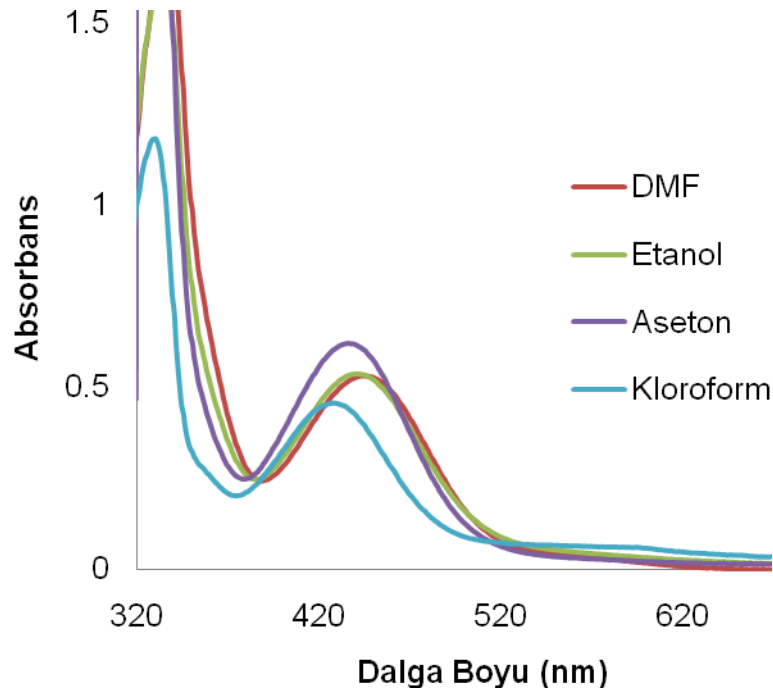
Bağ yapmayan “n” orbitallerinin yüksek kararlılığı (enerjide düşüş) polar yapısından dolayı polar çözücülerde gözlenir. Benzer olarak π^* orbitalleri, π orbitallerinden daha

kararlıdır, çünkü π^* orbitalleri daha polardır. Bu nedenle, çözücü farklılaşmasıyla oluşan kaymaların nedeni, çözücü moleküllerinin uyarılmış haldeki molekülü çözme yeteneği ile temel haldeki molekülü çözme yeteneğiyle kıyaslandığında oluşan farklılıktan kaynaklanmaktadır [55].

Polar çözücü içerisinde daha uzun dalga boyuna kayma, uyarılmış haldeki hidrojen bağlarının temel haldekine göre daha güçlü olmasıyla açıklanabilir. Aynı çözücü içerisindeki konsantrasyon değişimlerinin dalga boylarında herhangi bir kaymaya neden olmadığı görüldü (Şekil 4.58).



Şekil 4.58 TX(OH)₃'ün farklı çözücüler içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.59 TX(OH)₂'nin farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu [PI]: 2,3x10⁻⁴ M

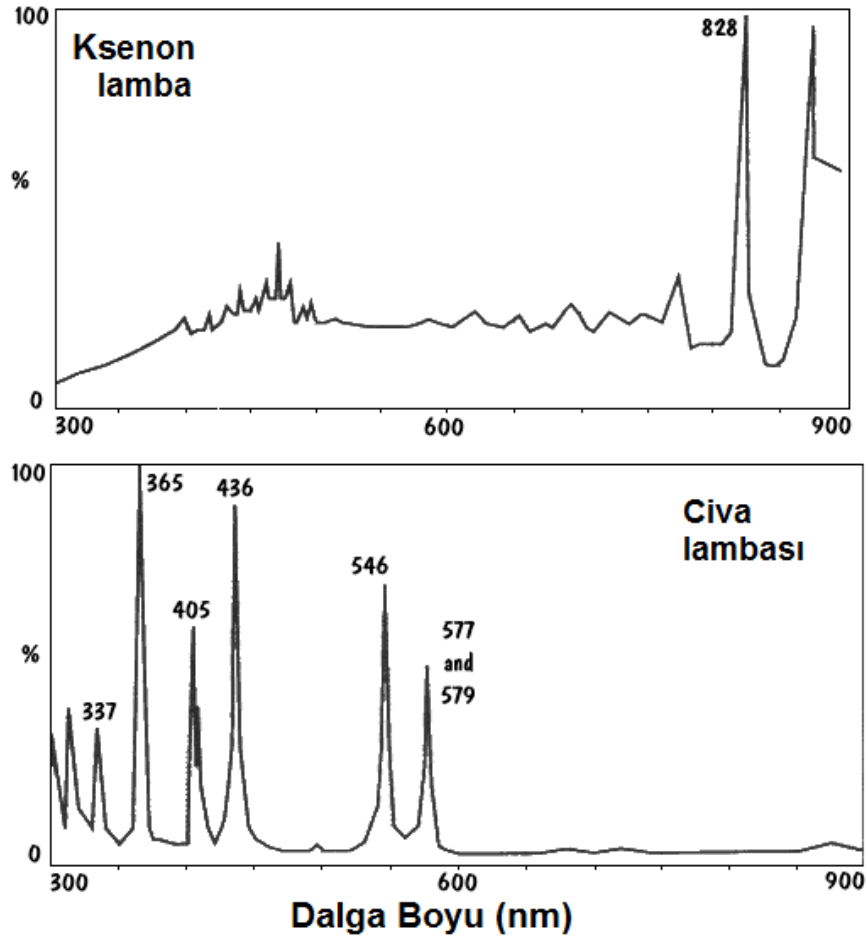
Çizelge 4.11 Farklı çözücülere ait dielektrik sabitleri ve TX(OH)₂ fotobaşlatıcısının maksimum dalga boyları

Çözücü	Dielektrik Sabiti	Polarite	$\lambda_{\max}$
DMF	36,7	6,4	445
Etanol	24,3	5,2	440
Aseton	20,7	5,1	436
Kloroform	4,8	4,1	428

TX(OH)₃'e benzer olarak TX(OH)₂ fotobaşlatıcısı için de çözücü polaritesinin artışıyla, maksimum absorbansın dalga boyu kırmızıya kayma gösterdi, ancak aynı çözücü içerisindeki konsantrasyon değişimlerinin dalga boylarında herhangi bir kaymaya neden olmadığı görüldü.

4.4.4.2 MMA'ın, TX(OH)₃ ve TX(OH)₂ Beraberindeki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Fotobaşlatıcıların DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin MMA polimerizasyonu hava ve azot atmosferinde N-metildietanol amin(NMDEA) varlığında ve yokluğunda orta basınçlı civa lambası ve başlatıcıların görünür bölgedeki absorpsiyonları göz önüne alınarak zenon lamba kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 4.60). Sonuçlar çizelge 4.12 ve 4.13 'de verilmektedir.



Şekil 4.60 Zenon ve orta basınçlı civa lambasına ait spektral çıktılar

Çizelge 4.12 MMA'ın TX(OH)₃ ve TX(OH)₂ beraberinde orta basınçlı civa lambasında gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu

TX(OH) ₃ (mol.L ⁻¹)	TX(OH) ₂ (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)		Mn x 10 ⁻³	
			TX(OH) ₃	TX(OH) ₂	TX(OH) ₃	TX(OH) ₂
2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	-	-	-	-	-
5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-
5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	-	-	-	-	-
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	-	0,50	-	-	-
2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	-	-	-	-	-
5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-
5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	-	0,53 ^a	0,51 ^a	141,1	185,8
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	-	0,55 ^a	0,50 ^a	-	-
2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻²	0,50	-	-	-
5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻²	3,67	-	44,1	-
5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻²	1,77	0,80	67,2	72,3
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻²	1,32	0,57	86,8	111,6

Aydınlatma süresi:15 dak

[MMA]: 4,68 M

^aDenemeler azot atmosferinde gerçekleştirildi.

Çizelge 4.13 MMA'ın TX(OH)₃ ve TX(OH)₂ beraberinde zenon lambada gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu

TX(OH) ₃ (mol.L ⁻¹)	TX(OH) ₂ (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	
			TX(OH) ₃	TX(OH) ₂
2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	-	-	-
5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	-	0,60	-
5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	-	0,42	-
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	-	0,20	-
2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	-	-	-
5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	-	0,65 ^a	-
5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	-	0,47 ^a	-
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	-	0,30 ^a	-
2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻²	-	-
5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻²	4,30	0,12
5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻²	2,07	0,76
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻²	1,71	0,36

Aydınlatma süresi:10 dak

[MMA]: 4,68 M

^aDenemeler azot atmosferinde gerçekleştirildi.

MMA'ın polimerizasyonunda, yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonuna sahip (2,5x10⁻³ M) her iki fotobaşlatıcıyı içeren formülasyonların polimerleşmediği görüldü. TX(OH)₂ , hava ortamında etkin başlatıcı radikal oluşturmadiğundan, monomerin polimere dönüşümü sağlanamadı. TX(OH)₂ varlığında civa lambasında gerçekleştirilen polimerizasyonlarda, azot atmosferinde ve düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında düşük dönüşüm değerleri elde edildi. Ancak dönüşümlerin genel olarak %1'in altında olduğu hesaplandı. En yüksek dönüşüm değeri civa lambasında, fotobaşlatıcının 5x10⁻⁵ M konsantrasyonu için NMDEA varlığında, % 0,80 olarak bulundu.

TX(OH)₃ içeren formülasyonların, dönüşüm değerleri de oldukça düşük olmakla

beraber, hava ortamında polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği görüldü. Hava ortamında en yüksek dönüşüm değeri, ksenon lambada 5×10^{-4} M fotobaşlatıcı konsantrasyonunda gerçekleştirilen polimerizasyonda % 0,60 olarak elde edildi. Formülasyonlara NMDEA ilavesi ile dönüşüm değerlerinin arttığı ve her iki lamba sistemi için amin içeren formülasyonlardaki en yüksek dönüşüm değerlerinin fotobaşlatıcının 5×10^{-4} M olduğu konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. (Civa lambası ve ksenon lamba için sırasıyla % 3,67 ve % 4,30).

Tek bileşenli fotobaşlatıcı için elde edilen polimerizasyon sonuçları, iki bileşenli sistemler kullanılarak elde edilen polimerizasyon sonuçlarıyla kıyaslandı (Çizelge 4.14 ve 4.15).

Çizelge 4.14 MMA'ın TX(OH)₃, TX(OH)₂ ve ya TX beraberinde civa lambasında gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı (mol.L ⁻¹)	[Fotobaşlatıcı] (mol.L ⁻¹)	Reaktan	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	M _n x 10 ⁻³
TX(OH) ₃	5×10^{-4}	-	$2,5 \times 10^{-2}$	3,67	44,1
TX	5×10^{-4}	-	$2,5 \times 10^{-2}$	3,57	42,6
TX	5×10^{-4}	1,2,4- benzentriol (5×10^{-4} M)	$2,5 \times 10^{-2}$	3,41	32,4
TX	5×10^{-4}	1,2,4- benzentriol (5×10^{-4} M)	-	0,20 ^a	-
TX(OH) ₂	5×10^{-5}	-	$2,5 \times 10^{-2}$	0,80	72,3
TX	5×10^{-5}	-	$2,5 \times 10^{-2}$	2,13	56,7
TX	5×10^{-5}	1,4- benzendiol (5×10^{-4} M)	$2,5 \times 10^{-2}$	1,96	55,8
TX	5×10^{-5}	1,4- benzendiol (5×10^{-4} M)	-	-	-

Aydınlatma süresi:15 dak

[MMA]: 4,68 M

^aDenemeler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.15 MMA'ın TX(OH)₃, TX(OH)₂ ve ya TX beraberinde ksenon lambada gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı (mol.L ⁻¹)	[Fotobaşlatıcı] (mol.L ⁻¹)	Reaktan	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)
TX(OH) ₃	5x10 ⁻⁴	-	2,5x10 ⁻²	4,30
TX	5x10 ⁻⁴	-	2,5x10 ⁻²	1,86
TX	5x10 ⁻⁴	1,2,4-benzentriol (5x10 ⁻⁴ M)	2,5x10 ⁻²	2,28
TX	5x10 ⁻⁴	1,2,4-benzentriol (5x10 ⁻⁴ M)	-	0,50 ^a
TX(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	-	2,5x10 ⁻²	0,76
TX	5x10 ⁻⁵	-	2,5x10 ⁻²	0,79
TX	5x10 ⁻⁵	1,4-benzendiol (5x10 ⁻⁴ M)	2,5x10 ⁻²	0,72
TX	5x10 ⁻⁵	1,4-benzendiol (5x10 ⁻⁴ M)	-	-

Aydınlatma süresi:10 dak

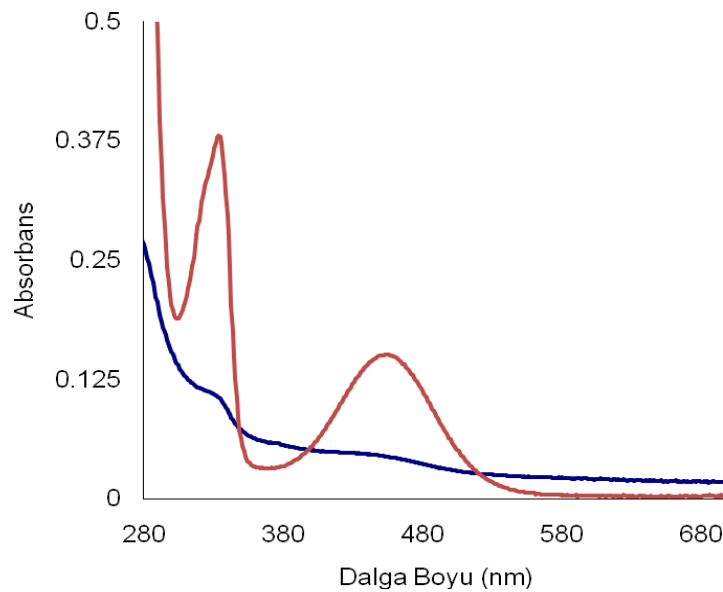
[MMA]: 4,68 M

^aDenemeler azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

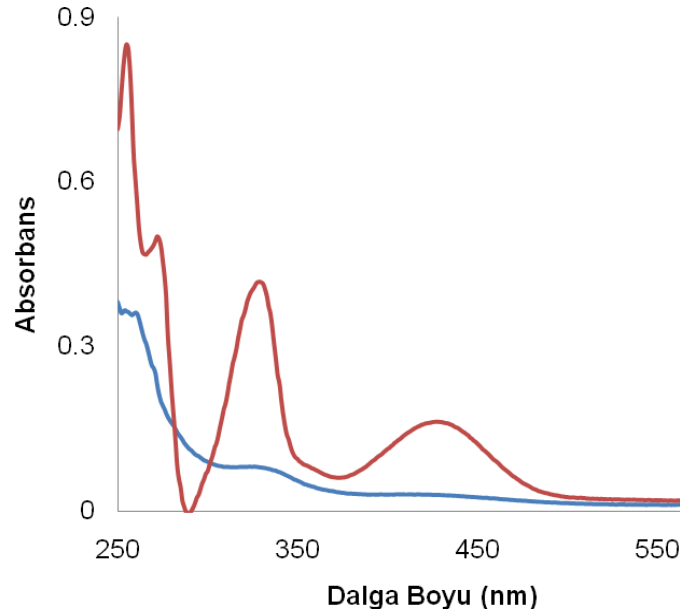
Her iki lamba sisteminde de, seçilen konsantrasyonlarda, TX(OH)₃ amin varlığında MMA'ın polimerizasyonunda, TX+NMDEA sistemine kıyasla daha yüksek dönüşüme yol açarken, TX(OH)₂'nin bulunduğu formülasyonların dönüşüm değerlerinin daha düşük olduğu görüldü. 1,2,4-benzentriol ve 1,4-benzendiol maddelerinin radikal tutucu olarak kullanıldıkları bilindiğinden, fotobaşlatılmış polimerizasyonda inhibitör olarak davranıp davranmadıklarını saptamak amacıyla TX+NMDEA sistemine 1,2,4-benzentriol ve ya 1,4-benzendiol ilave edildi (Çizelge 4.14 ve 4.15). Sonuçlardan görüldüğü gibi, dönüşümleri belli miktar azaltmış olsalar da büyük oranda bir deaktivasyona sebep olmadıkları saptandı. Ancak 1,2,4-benzentriol ve ya 1,4-benzendiol eklenmiş formülasyonların molekül ağırlıklarında düşüş görüldü.

1,2,4-benzentriol ve ya 1,4-benzendiol maddelerinin hidrojen verici madde olarak davranıp davranmadığını ve fotobaşlatıcı yerine “TX + reaksiyon başlangıç maddesi” ikili sisteminin verimini kontrol etmek amacıyla ise TX içeren formülasyona amin yerine 1,2,4-benzentriol ve ya 1,4-benzendiol ilave edildi. 1,2,4-benzentriol’ün az miktarda hidrojen verici olarak davrandığı, fakat 1,4-benzendiol içeren formülasyonların dönüşüm vermediği bulundu. Ayrıca ikili sistemin, fotobaşlatıcıların kendisi kadar etkin olmadıkları görüldü.

Her iki fotobaşlatıcının azot atmosferinde 5×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanmış formülasyonundan elde edilen polimerin UV spektrumları alındı. Polimerin ucuna TX grubunun çok küçük bir oranda takılmış olabileceği UV spektrumundan saptandı. Polimerin UV absorpsiyonunun azlığı, polimerizasyon esnasındaki düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonundan da kaynaklanabilir. Ancak yüksek konsantrasyonda aminsiz ortamda fotopolimerizasyon gerçekleşmemektedir. (Şekil 4.61 ve 4.62).



Şekil 4.61 TX(OH)₃ ($1,1 \times 10^{-4}$ M, kloroform) ve polimerinin (10mg/2,5 mL, kloroform) UV spektrumu



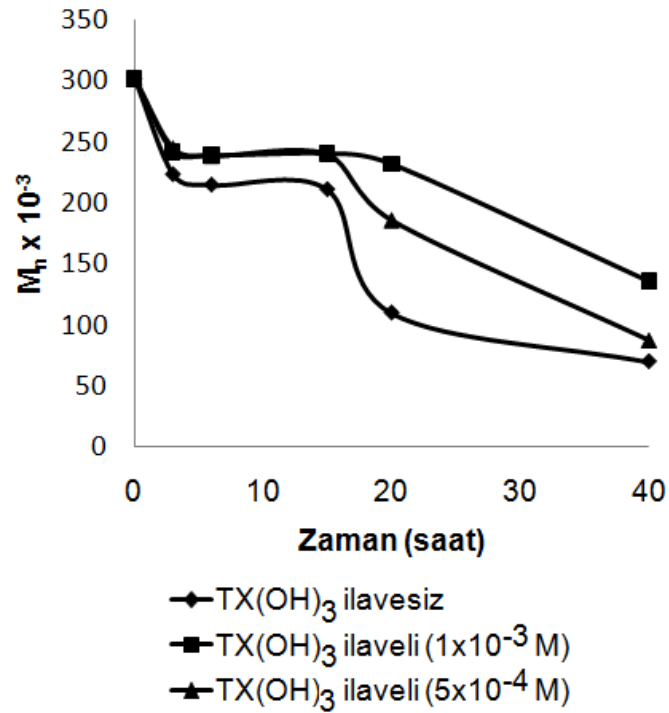
Şekil 4.62 TX(OH)₂ ($7,7 \times 10^{-5}$ M, kloroform) ve polimerinin (10mg/2,5 mL, kloroform) UV spektrumu

Fotobaşlatıcıların görünür bölgede gerçekleştirdiği absorbanstan yararlanmak amacıyla farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında hazırlanan formülasyonların polimerizasyonu gün ışığında gerçekleştirildi (ışık yoğunluğu 18 W/m^2 ; aydınlatma süresi: 40 dak.). TX(OH)₂ fotobaşlatıcısını içeren formülasyonlarda polimerizasyon gözlenmezken, TX(OH)₃'ün konsantrasyonunun 5×10^{-5} M olduğu ve NMDEA ($2,5 \times 10^{-2}$ M) içeren formülasyonun polimerizasyonu sonucunda, % 0,76'lık bir dönüşüm elde edildi.

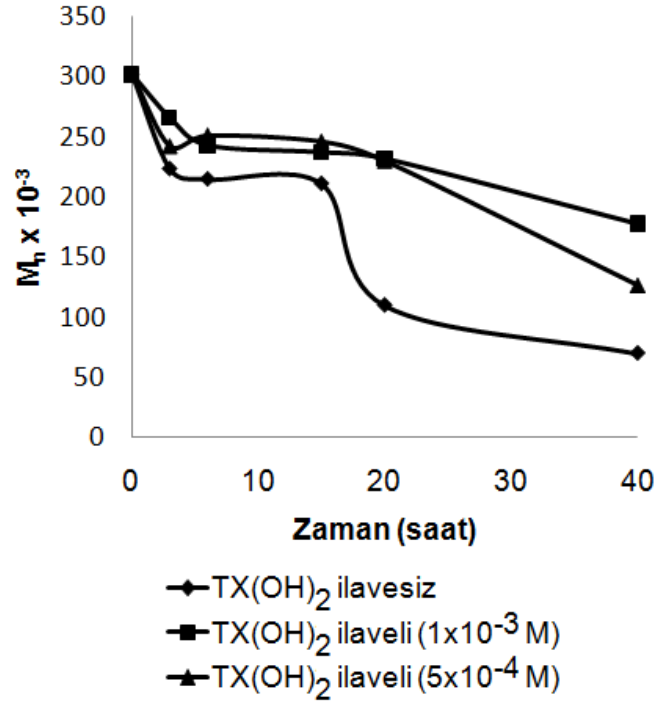
4.4.4.3 Fotobaşlatıcıların Fotodegradasyona Etkisinin İncelenmesi

Polimerlerin UV ve görünür bölge ışıyla degradasyona uğraması istenmeyen bir etkidir. Bu etkiyi gidermek için ya sisteme UV stabilizatör madde eklenir yada bu maddeler polimer matriksine kimyasal olarak bağlanır. UV stabilizatörler, degradasyonun gerçekleştiği dalga boyunda ışık absorpsiyonu yaparlar, ya da degradasyon sırasında oluşan serbest radikalleri yakalayarak degradasyonu engellerler [56]. Oldukça bilinen bir UV stabilizatör olan benzofenonlar, UV ve görünür bölge ışığını absorplarlar ve absorpladıkları bu enerjiyi çevreye zarar vermeden dışarıya yayarlar [57]. Hidrokinon ve 1,2,4-benzentriol gibi polihidroksi bileşiklerinin radikal tutucu ve antioksidan olarak kullanıldıkları ve polimer degradasyonu esnasında oluşan ROO· radikallerini tuttukları bilinmektedir [58]. Sentezlenen fotobaşlatıcıların, hem OH grupları içerdiği, hem de

uzun dalga boylarındaki absorpsiyonları dolayısıyla UV degradasyonu önleyici olarak davranıp davranmadıklarını incelemek amacıyla bir seri deneme gerçekleştirildi. Termal yolla elde edilen PMMA tek başına ve 1×10^{-3} M ve 5×10^{-4} M konsantrasyonlarında TX(OH)₃ ve ya TX(OH)₂ ilavesi ile, değişen zaman aralıklarında 8 adet floresans lamba içeren fotoreaktörde aydınlatıldı. Fotodegradasyon sonucu polimerlerin molekül ağırlıklarındaki azalmalar şekil 4.63 ve şekil 4.64 'de görülmektedir.



Şekil 4.63 Termal yolla elde edilen PMMA'nın tek başına ve TX(OH)₃ ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,035 g/mL, kloroformda)



Şekil 4.64 Termal yolla elde edilen PMMA'nın tek başına ve TX(OH)₂ ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0,035 g/mL, kloroformda)

20 saatlik aydınlatma süresine kadar her iki maddenin de UV stabilizatör olarak oldukça etkin olduğu bulundu. 20 saat sonunda UV stabilizatör içermeyen PMMA çözeltisinin fotodegradasyonu sonucu molekül ağırlığı % 63,3 oranında azalırken 1x10⁻³ M TX(OH)₃ içeren çözeltide bu oran sadece % 22,6'da kaldı. UV stabilizatör konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla formülasyon bir de 5x10⁻⁴ M TX(OH)₃ konsantrasyonunda hazırlandı ve degradasyonun bir miktar daha arttığı görüldü (% 38.1).

1x10⁻³ M ve 5x10⁻⁴ M TX(OH)₂ içeren çözeltilerde ise polimerlerin molekül ağırlıklarındaki azalma sırasıyla % 23 ve % 23,3 olarak bulundu.

Aydınlatma süresinin 40 saate uzamasıyla TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin UV stabilizatör etkilerinin azaldığı şekil 4.63 ve 4.64'de görülmektedir. Uzun aydınlatma süresinin, maddelerin fotobeyazlaşmasına, dolayısıyla stabilizatör özelliklerinin azalmasına sebep olduğu düşünüldü.

20 saat ve 40 saatlik aydınlatma sonucunda fotodegradasyona uğrayan polimer zincirlerinin ne ölçüde kırıldığının bir göstergesi olan zincir makaslama sayıları (Ns, eşitlik 4.2) hesaplandı ve sonuçlar çizelge 4.16'da verildi

$$Ns=(Mn_0/Mn_i)-1 \quad (4.2)$$

Çizelge 4.16 20 saat ve 40 saatlik aydınlatma sonucunda polimerlerin molekül ağırlıkları ve Ns değerleri

Formülasyon	Mn ₀	Mn ₂₀	Mn ₄₀	Ns ₂₀	Ns ₄₀
PMMA	302000	110000	70100	1,74	3,30
TX(OH) ₃ + PMMA ([TX(OH) ₃ : 1x10 ⁻³ M)	302000	232000	136000	0,30	1,22
TX(OH) ₃ + PMMA ([TX(OH) ₃ : 5x10 ⁻⁴ M)	302000	186000	87600	0,62	2,44
TX(OH) ₂ + PMMA ([TX(OH) ₂ : 1x10 ⁻³ M)	302000	235000	177800	0,29	0,69
TX(OH) ₂ + PMMA ([TX(OH) ₂ : 5x10 ⁻⁴ M)	302000	230000	126600	0,31	1,38

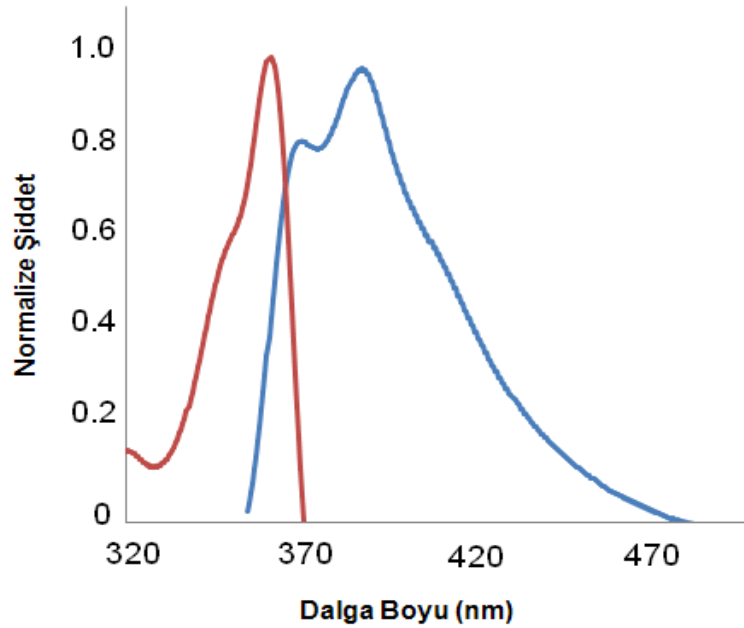
Ns değerlerinden de anlaşıldığı gibi, aydınlatma süresinin 40 saate uzamasıyla, polimerlerin fotodegradasyonunun 20 saatlik aydınlatmaya kıyasla arttığı bulunmuştur.

4.4.4.4 TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin Floresans ve Fosforesans Özellikleri

TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin, floresans özelliklerinin incelenmesi amacıyla fotobaşlatıcıların uygun çözeltileri etanol içerisinde hazırlanarak floresans ve fosforesans ölçümleri yapıldı.

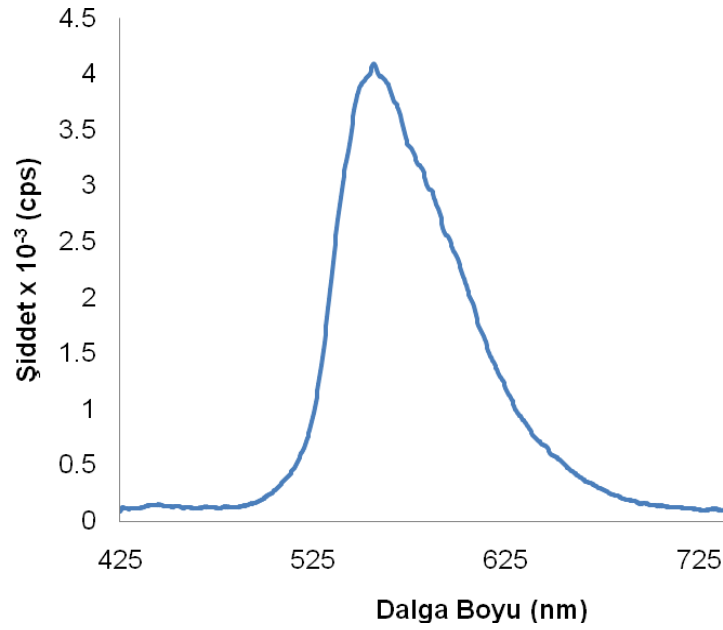
Hidroksi tiyokzantonların düşük floresans ve fosforesans özellik gösterdikleri ve kuvantum verimlerinin oldukça düşük olduğu literatürden bilinmektedir [59]. Özellikle karbonil grubuna α- konumunda hidroksil grubu içeren tiyokzantonların, karbonil grubu ile hidroksil grubu arasında gerçekleşen molekül içi hidrojen bağlarından dolayı en düşük singlet ve triplet halleri deaktivasyona uğrar. Dolayısıyla böyle maddelerin floresans ve fosforesans spektrumları yoktur veya oldukça zayıftır. Genellikle artan çözücü polaritesiyle kuvantum verimleri de artmaktadır [59].

TX(OH)₃ ve TX(OH)₂ başlatıcılarından elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur. Fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyondaki çözeltileri etanol içerisinde hazırlanarak floresans ve fosforesans ölçümleri yapılmıştır. TX(OH)₂ başlatıcısının floresans spektrumu elde edilememiştir. TX(OH)₃ ise düşük şiddette floresans özelliği göstermiştir. Floresans kuvantum verimi 0,018'dir, triplet kuvantum verimi 0,982 ve singlet enerjisi 327 kJ/mol olarak bulunmuştur.

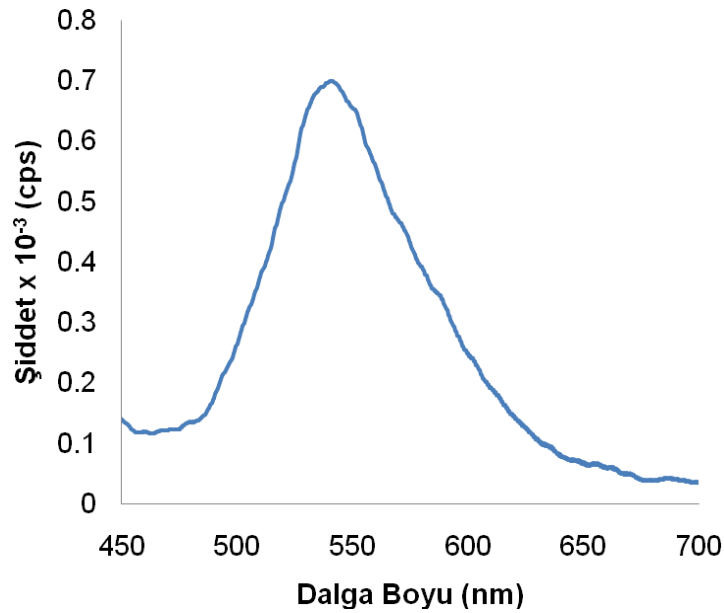


Şekil 4.65 TX(OH)₃'ün etanol içerisindeki floresans spektrumu (λ_{uyarma} : 350 nm)

Başlatıcıların etanol içerisinde alınan fosforesans spektrumlarından ise fosforesans ömürleri TX(OH)₃ ve TX(OH)₂ için sırasıyla 145 ms ve 45 ms olarak bulundu (Şekil 4.66 ve 4.67). Bulunan fosforesans ömrü sonuçlarından TX(OH)₃ için en düşük triplet hale ait geçişin karakterinin $\pi \rightarrow \pi^*$ karakterinde olduğu saptandı. TX(OH)₂ 'nin görece düşük fosforesans ömründen dolayı, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin bir arada gerçekleştiği düşünüldü.



Şekil 4.66 TX(OH)₃'ün etanol içerisindeki fosforesans spektrumu (λ uyarma : 420 nm)

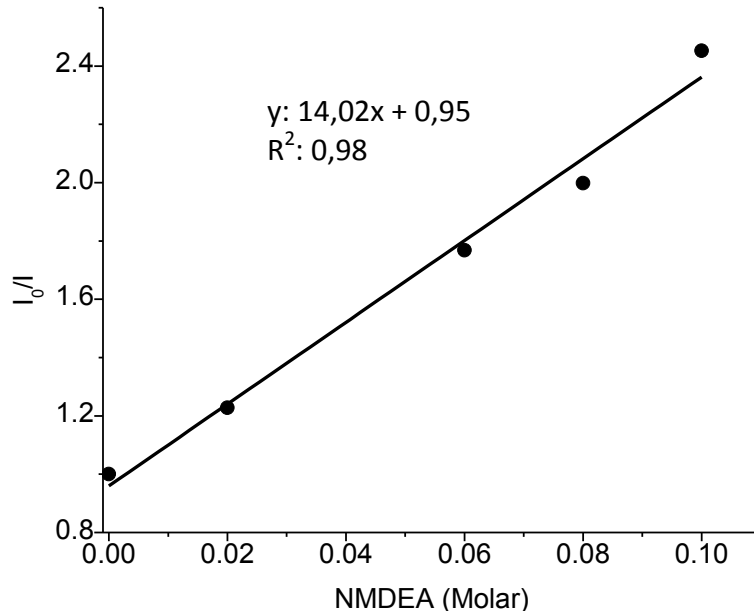


Şekil 4.67 TX(OH)₂'nin etanol içerisindeki fosforesans spektrumu (λ uyarma : 420 nm)

4.4.4.5 TX(OH)₃'ün Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği ile İncelenmesi

Sönümleme çalışmalarında, TX(OH)₃'ün etanolde hazırlanan çözeltisine farklı konsantrasyonlarda amin (NMDEA) ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumlarındaki değişim izlendi. Amin konsantrasyonunun artmasıyla floresans şiddetindeki azalma etkin sönümlendirmeyi göstermektedir.

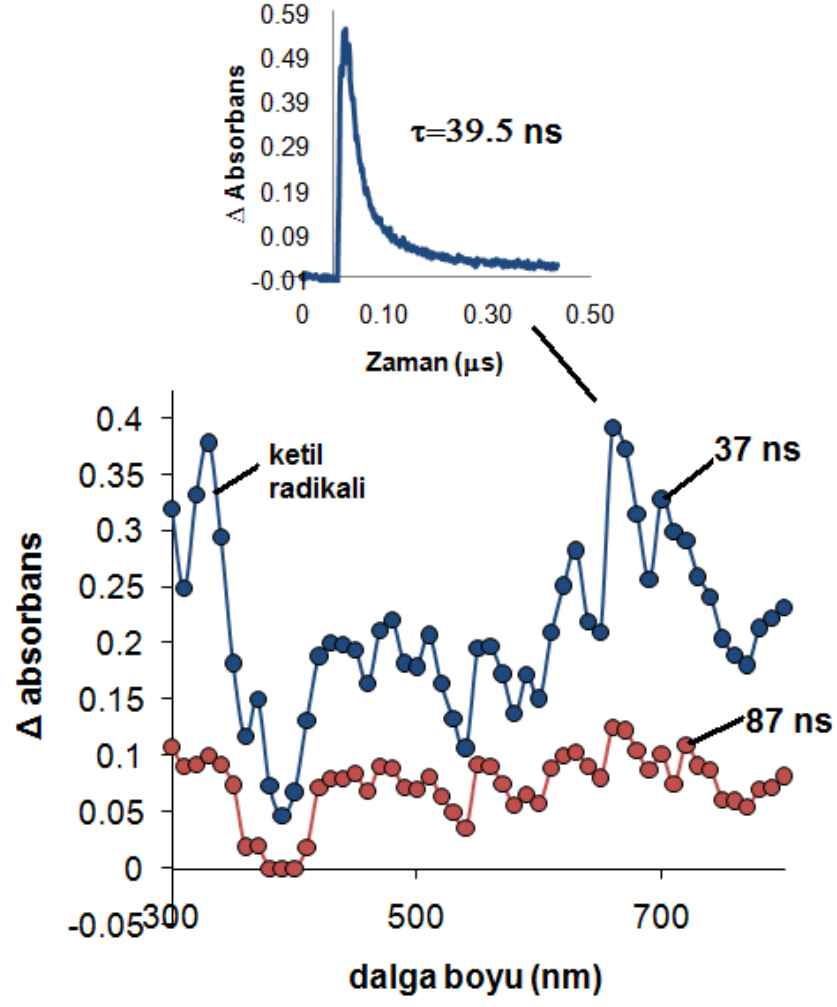
Elde edilen veriler Stern-Volmer eşitliğine göre grafiğe geçirildi ve lineer regresyon sabiti 0,98 olarak bulundu (şekil 4.68).



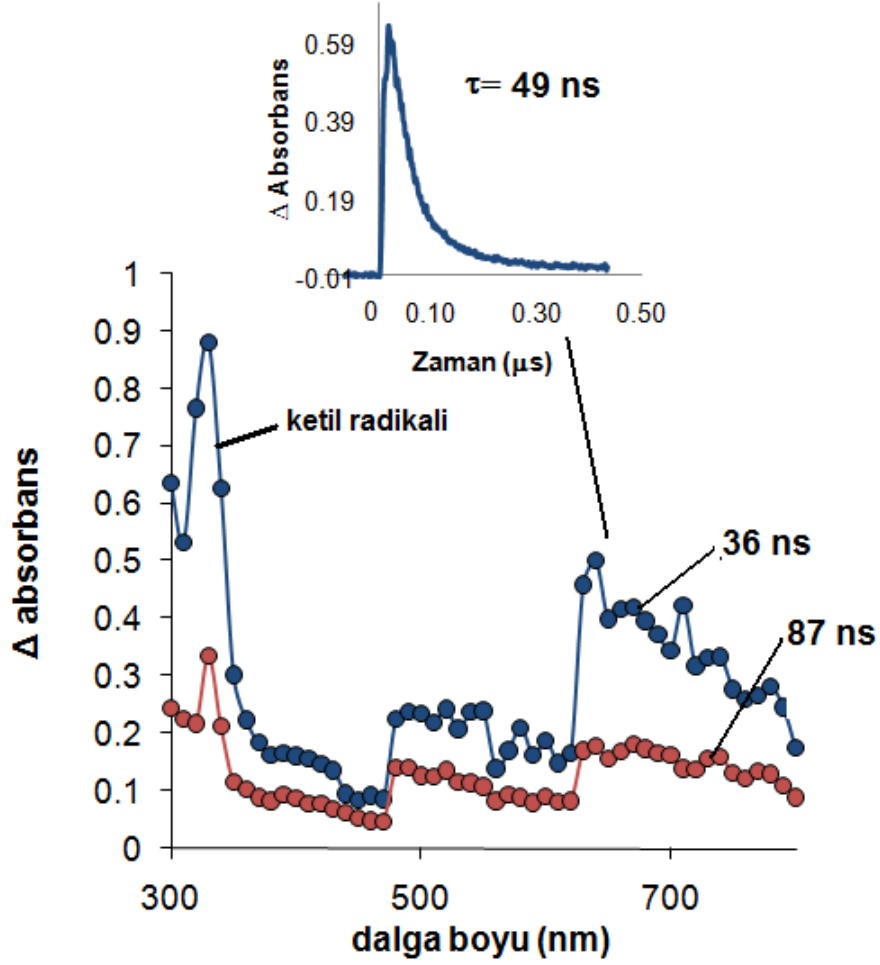
Şekil 4.68 TX(OH)₃'ün etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi

4.4.4.6 TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin Lazer Flaş Fotoliz Çalışmaları ve Fotobaşlatma Mekanizmasının Aydınlatılması

Fotobaşlatıcıların lazer flaş fotoliz çalışmaları, farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında asetonitril içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 4.69 ve 4.70).



Şekil 4.69 TX(OH)₃'ün ($6,4 \times 10^{-5}$ M) argonla doyurulmuş asetonitril içerisindeki lazer flaş fotoliz spektrumu



Şekil 4.70 TX(OH)₂'nin (1,5x10⁻⁴ M) argonla doyurulmuş asetonitril içerisindeki lazer flaş fotoliz spektrumu

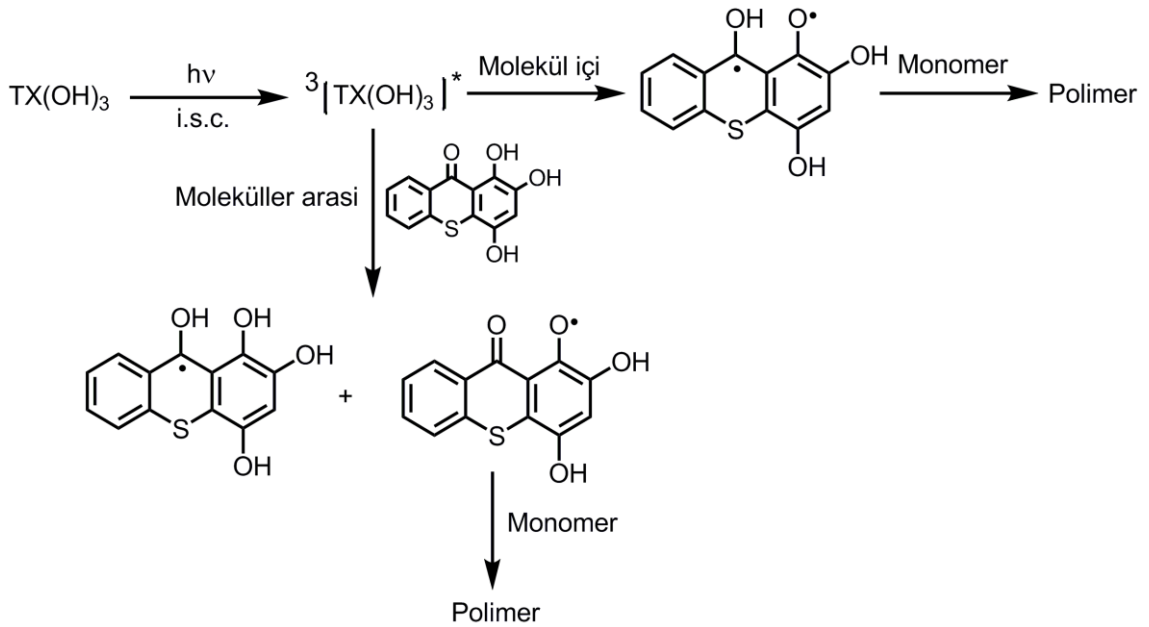
TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin geçici absorpsiyon spektrumlarının maksimum dalga boyları sırasıyla 660 nm ve 640 nm olarak bulundu. Belirtilen konsantrasyonlardaki triplet ömürleri ise sırasıyla 39,5 ve 49 ns'dir.

Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun artması, TX(OH)₃ 'ün triplet ömründe çok fazla bir değişime neden olmazken, TX(OH)₂ başlatıcısı için, optik yoğunluk 5 katına çıktığında triplet ömrünün yarıya düştüğü görüldü. Bu durum, fotobaşlatıcının yüksek konsantrasyonlarda kendi triplet halini sönmlemesi olarak yorumlanabilir ve yüksek konsantrasyonlarda gerçekleştirilen çözelti polimerizasyonlarında dönüşüm elde edilmemesi sonucunu desteklemektedir.

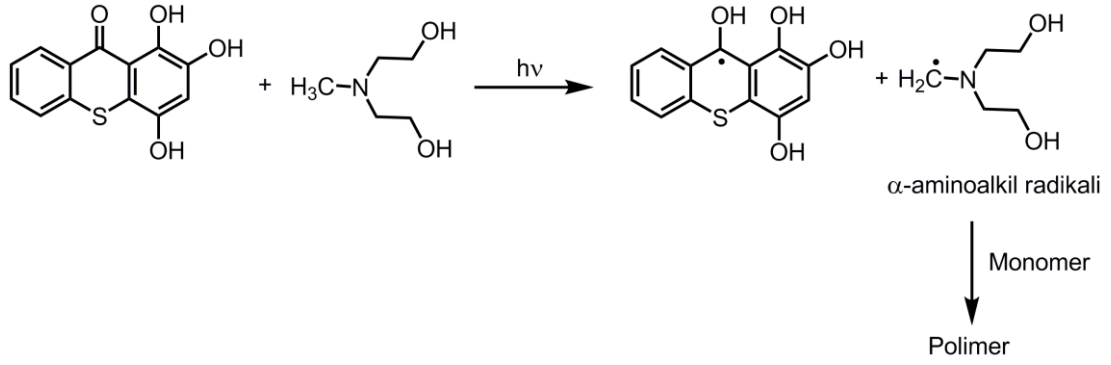
Çizelge 4.17 Konsantrasyon değişiminin triplet ömre etkisi

Fotobaşlatıcı	O.D. (355 nm asetonitrilde)	Triplet Ömür (ns)
TX(OH) ₃	0,1	39,5
	0,3	37,5
	0,5	31
TX(OH) ₂	0,1	97
	0,5	49

Fotobaşlatıcıların triplet ömürlerinin kısa olması, fotobaşlatma mekanizmasının molekül içi hidrojen abstraksiyonu ile gerçekleştiğini düşündürmektedir. Ancak düşük oranda moleküller arası hidrojen abstraksiyonu da gerçekleşebilir. Fotobaşlatıcıların amin varlığındaki fotobaşlatılmış polimerizasyonları ise şekil 4.72’de verilmiştir.



Şekil 4.71 TX(OH)₃’ün molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu ile radikal oluşturması

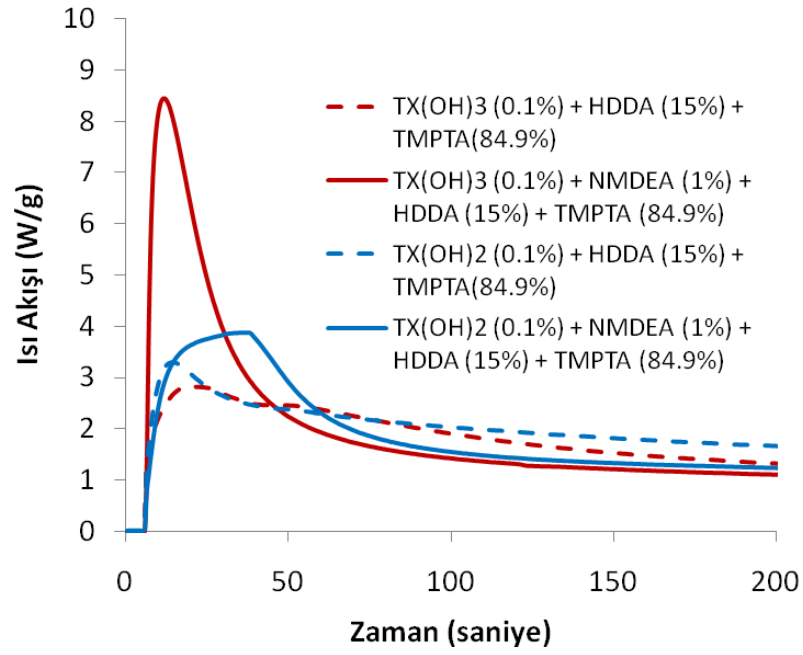


Şekil 4.72 TX(OH)₃'ün amin varlığındaki fotobaşlatma mekanizması

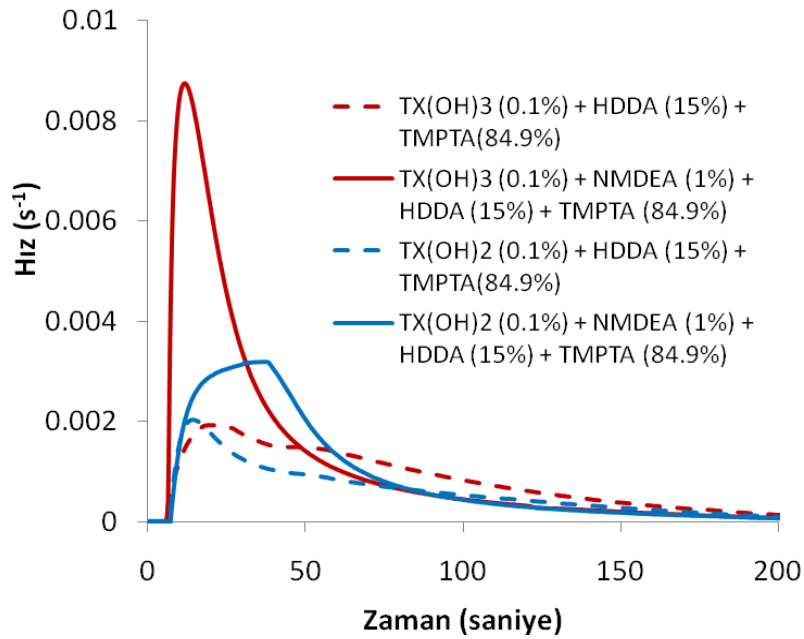
Benzer fotobaşlatma mekanizması TX(OH)₂ başlatıcısı için de düşünüldü.

4.4.4.7 TX(OH)₃ ve TX(OH)₂'nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi

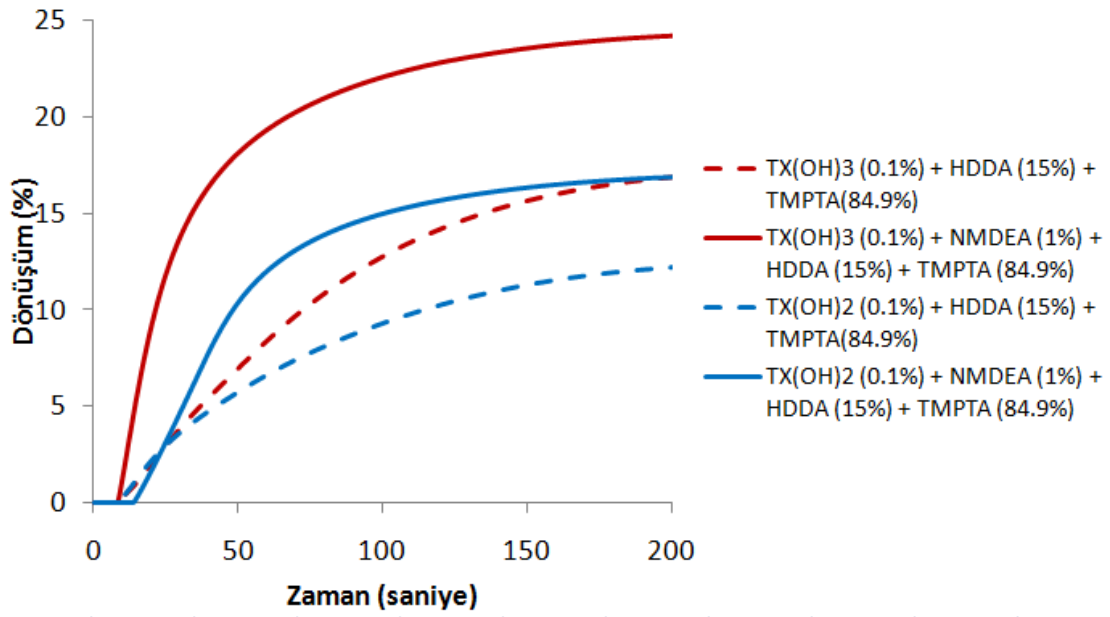
Üç fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve iki fonksiyonlu bir akrilat olan 1,6-hekzandioldiakrilat (HDDA)'ın sırasıyla % 85 ve %15 oranında karıştırılmasıyla elde edilen çok fonksiyonlu akrilat sisteminin fotopolimerizasyonu, fotobaşlatıcı olarak TX(OH)₃ ve TX(OH)₂ (% 0,1) kullanılarak, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında (% 1) ve yokluğunda, Foto-DSC yöntemiyle incelendi. Amin içeren formülasyonların dönüşümleri aminsiz formülasyona göre daha yüksektir. TX(OH)₃ başlatıcısı, aminsiz ve aminli formülasyonlarda sırasıyla % 15 ve % 25 dönüşüm vererek daha TX(OH)₂ ye göre daha etkin bir davranış gösterdi (şekil 4.73, 4.74, ve 4.75).



Şekil 4.73 TMPTA ve HDDDA karışımının, TX(OH)₃ ve ya TX(OH)₂ (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).



Şekil 4.74 TMPTA ve HDDDA karışımının, TX(OH)₃ ve ya TX(OH)₂ (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).



Şekil 4.75 TMPTA ve HDDA karışımının, TX(OH)₃ ve ya TX(OH)₂ (0,1%, w/w) varlığında, NMDEA varlığında (1%,w/w) ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm yüzdesi (Işık yoğunluğu=50 mW cm⁻²).

4.5 Kendi kendine Fotobaşlatma Özelliğine Sahip Diakrilamid Monomerleri

Fotobaşlatıcılar UV ile sertleştirilmiş kaplamalarda kürleşme hızı, dönüşüm yüzdesi ve sonuç ürünün mekanik özellikleri açısından önemli rol oynamaktadır. Ancak kürleşme esnasında ve daha sonrasında koku, renk kaybı, migrasyon gibi bazı olumsuz sonuçlara da sebep olabilirler. Bundan dolayı koreaktif yada polimerik başlatıcılar sentezlenmiştir. Acak bunların reaktiviteleri sınırlı kalabilir. Fotobaşlatıcıların kullanımından kaçınmak amacıyla, Hoyle, Johnson ve arkadaşları kendi kendine fotobaşlatma özelliğine sahip akrilat bazlı monomerler geliştirmişlerdir [60]. Bu çalışmada; yeni diakrilamid monomerleri sentezlendi ve monomerlerin fotopolimerizasyon özellikleri incelendi. Foto- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri ve ATR-FTIR spektroskopisi ile teorik polimerizasyon ısıları hesaplandı. Monomerler ultraviyole (UV) ışık altında siklopolimerizasyona bağlı olarak çok yüksek polimerizasyon reaktivitesi ve kendi kendine fotobaşlatma davranışı göstermektedir [15].

4.5.1 N-propil-N-(1-okso-2-propen-1-il)-2-propenamid (1) Sentezi ve Karakterizasyonu

N-propilakrilamid (4,0 g, 35,3 mmol) ve trietilamin (9,8 mL, 70,7 mmol) inert atmosferde kuru diklorometan (60 mL) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda 0-5⁰C'ye soğutuldu ve kuru diklorometan içerisinde çözülmüş akriloyl klorür (5,7 mL, 70,7 mmol) 30 dakikalık periyot içerisinde karışıma ilave edildi. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen koyu kahverengi reaksiyon karışımı 0,5 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve organik faz vakumda uzaklaştırıldı. Kahverengi yağimsı sonuç ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (PE:EE=5:1) **1** maddesi elde edildi (Şekil 4.76).

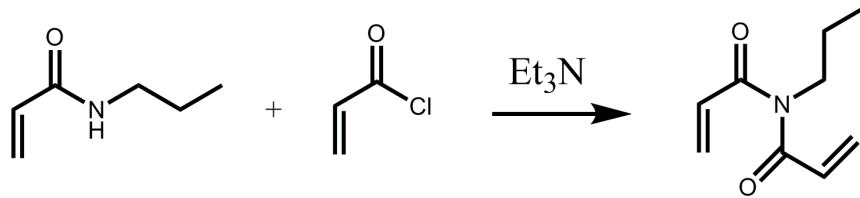
Verim: 29%

Elementel Analiz (C₉H₁₃NO₂); Teorik: C, 62,73%; H, 7,24%; N, 9,14%, Bulunan: C, 62,70%; H, 7,29%; N, 9,07%.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 6,66 (dd, 2H, CH=CH₂), 6,42 (dd, 2H, cis-CH=CH₂), 5,80 (dd, 2H, trans-CH=CH₂), 3,77-3,66 (m, 2H, N-CH₂), 1,73-1,52 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 0,92 (t, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 168,58 (C=O), 130,45 (CH=CH₂), 129,61 (CH=CH₂), 45,89 (N-CH₂), 22,20 (N-C-CH₂), 10,99 (CH₃).

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2969, 2881, 1682, 1660, 1620, 1464, 1402, 1350, 1204, 1111, 1077, 976, 796.



Şekil 4.76 Akrlamid 1 sentezi

4.5.2 N-metoksi-N-(1-okso-2-propen-1-il)-2-propenamid (2) ve N-metoksiakrilamidik akrilik asit anhidrit (2a) Sentezi ve Karakterizasyonu

N-metoksiakrilamid (2,20 g, 21,8 mmol) ve trietilamin (3,6 mL, 26,1 mmol) inert atmosferde kuru diklorometan (80 mL) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda 0-5°C'ye soğutuldu ve kuru diklorometan içerisinde çözülmüş akriloil klorür (2,1 mL, 26,1 mmol) 30 dakikalık periyot içerisinde karışıma ilave edildi. Çözelti 3 saat 0°C'de karıştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı 0,5 N HCl çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakumda uçuruldu. **2** ve **2a** karışımını içeren yağimsı sonuç ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (PE:EE=8:1) **2** maddesi (49%) ve **2a** maddesi (18%) elde edildi (Şekil 4.77).

2: Elementel Analiz (C₇H₉NO₃); Teorik: C, 54,19%; H, 5,85%; N, 9,03%, Bulunan: C, 54,33%; H, 5,84%; N, 8,80%.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 6,99 (dd, 2H, CH=CH₂), 6,56 (dd, 2H, cis-CH=CH₂), 5,91 (dd, 2H, trans-CH=CH₂), 3,86 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 164,82 (C=O), 131,74 (CH=CH₂), 128,17 (CH=CH₂), 64,15 (CH₃).

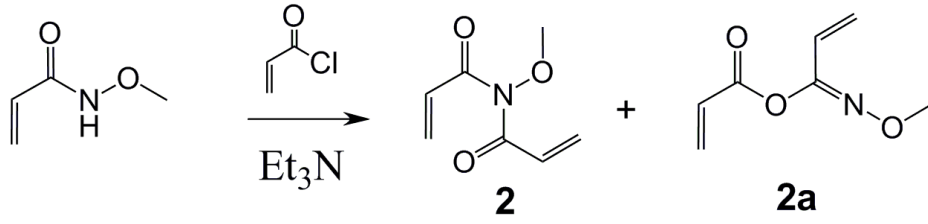
IR (ATR, cm⁻¹): 2989, 2941, 1699, 1617, 1400, 1309, 1240, 1170, 1043, 970, 925, 779.

2a: Elementel Analiz (C₇H₉NO₃); Teorik: C, 54,19%; H, 5,85%; N, 9,03%, Bulunan: C, 54,26%; H, 5,87%; N, 8,91%.

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 6,61 (dd, 1H, cis-COCH=CH₂), 6,43-6,15 (m, 2H, COCH=CH₂, N=C-CH=CH₂), 6,06 (dd, 1H, trans-COCH=CH₂), 5,64 (dd, 1H, N=C-CH=CH₂), 5,51 (dd, 1H, N=C-CH=CH₂), 3,89 (s, 3H, CH₃)

¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm): 160,68 (C=O); 147,87 (CN); 133,79, 120,86 (CH=CH₂); 126,27, 126,09 (CH=CH₂); 62,76 (CH₃)

IR (ATR, cm⁻¹): 2948, 1755, 1630, 1586, 1405, 1294, 1218, 1131, 1055, 1032, 982, 930, 795.



Şekil 4.77 Akrilamid 2 sentezi

4.5.3 Fotopolimerizasyon Prosedürü

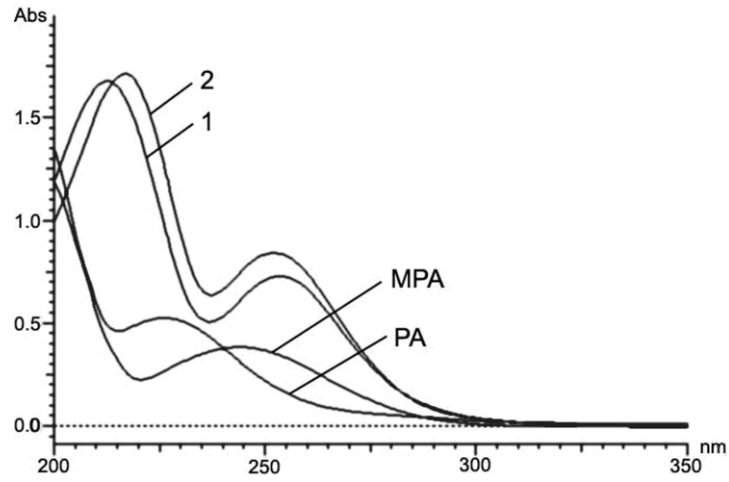
Akrilamid 1'in çözelti polimerizasyonu, asetonitril içerisinde 0,32 M'lık çözeltisi hazırlanarak ve ağırlıkça %2'lik 2-hidroksi-2-metil-1-fenil-1-propanone (darokür 1173) beraberinde gerçekleştirildi. 250-450 nm aralığında emisyonu sahip 1000 mW/cm²'lik ışık kaynağı kullanılarak 1 saat aydınlatma yapıldı. Aydınlatma sonrası çözelti vakumda uzaklaştırıldı.

Foto-DSC deneyleri ise 280-450 nm dalga boylarında emisyonu sahip ışık kaynağıyla gerçekleştirildi. Kaynağın ışık yoğunluğu 1000 mW/cm² olmakla beraber, formülasyona ulaşan ışık yoğunluğu 13 mW/cm²'dir. Ölçümler oda sıcaklığında ve azot atmosferinde yapıldı.

4.5.4 Sonuçlar ve Tartışma

4.5.4.1 Monomer 1 ve 2'nin UV Absorpsiyon Özellikleri

Diakrilamid 1 ve 2'nin UV absorpsiyon davranışını incelemek amacıyla maddelerin asetonitril içerisinde UV absorpsiyon spektrumları alındı. Maksimum dalga boyları ve molar absorptivite katsayıları çizelge 4.18'de verilmiştir. Referans bileşikler olarak N-propil akrilamid (PA) ve N-metil-N-propil akrilamid (MPA) kullanıldı. Monomer 1'in, MPA'ya göre 8 nm daha uzun dalga boyuna kaydığı ve molar absorptivite katsayısının arttığı gözlemlendi. Monomer 2'de azot atomu üzerindeki elektron yoğunluğu, molar absorptivite katsayısının artmasına neden olurken, dalga boyunda bir farklılığa yol açmadı. Yüksek molar absorptivite katsayılarından dolayı piklerin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait oldukları düşünüldü.



Şekil 4.78 1, 2, PA ve MPA'nın asetonitril içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları (1×10^{-4} M)

1 ve 2 monomerlerin aynı zamanda aktif birer fotobaşlatıcı olarak davranmalarından dolayı, UV absorpsiyon davranışları ticari olarak sağlanabilen fotobaşlatıcılar olan benzofenon ve darokür 1173 ile kıyaslandı (çizelge 4.18). Bu referans başlatıcılardan farklı olarak, 1 ve 2 monomerleri, $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan görünür bölgeye yakın (>300 nm) absorpsiyona sahip değildirler.

Çizelge 4.18 Monomer ve referans maddelerin asetonitril içerisindeki $\lambda_{\max}$ ve ϵ değerleri

Bileşik	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1	253	7270
2	252	8400
PA	226	5250
MPA	245	3830
BP	250	17200
	338	124
Darocur 1173	243	9260
	280	875
	322	93

4.5.4.2 RT-FTIR ve ¹H-NMR Analizleri

Maddelerin fotokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla, çözelti ve kütle polimerizasyonlarıyla elde edilen polimerler, ATR-FTIR ve ¹H-NMR spektroskopisi teknikleri ile incelendi. Teorik polimerizasyon ısılarının ($\Delta H_{0,p}$) elde edilmesi amacıyla,

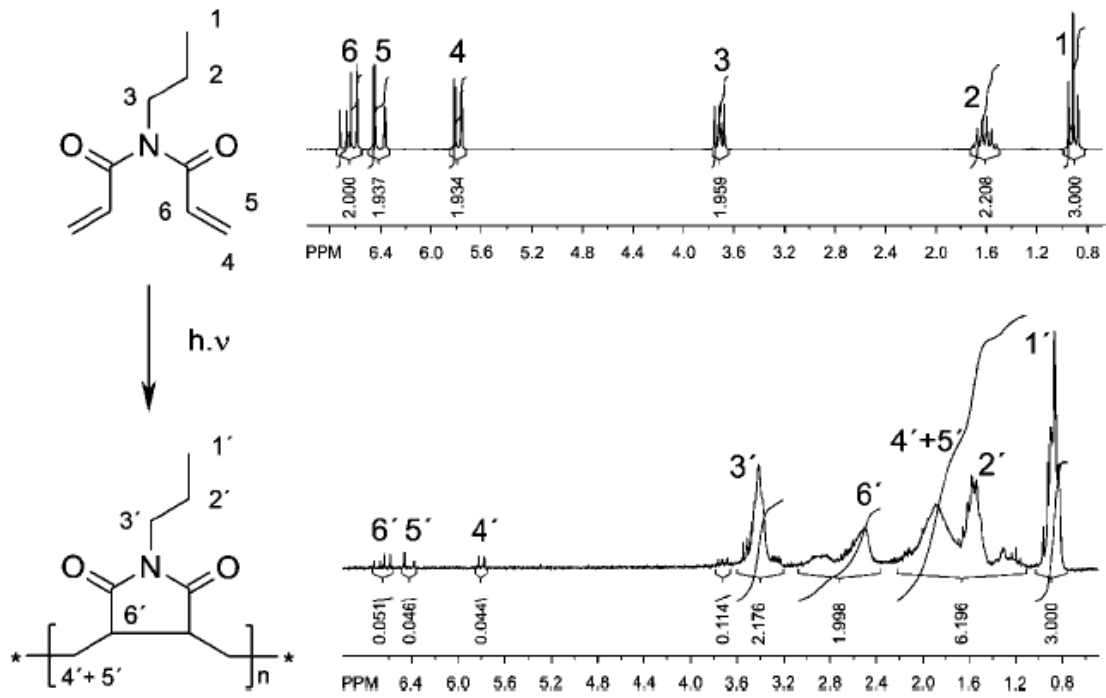
polimerizasyon ısıları (ΔH_p) ve çifte bağ dönüşümleri (ÇBD), Foto-DSC (ağırlıkça %2 darokür 1173) deneylerinden elde edilen polimerler yardımıyla hesaplandı.

$\Delta H_{0,p}$ 'nin hesaplanması eşitlik 4.3 yardımıyla gerçekleştirildi.

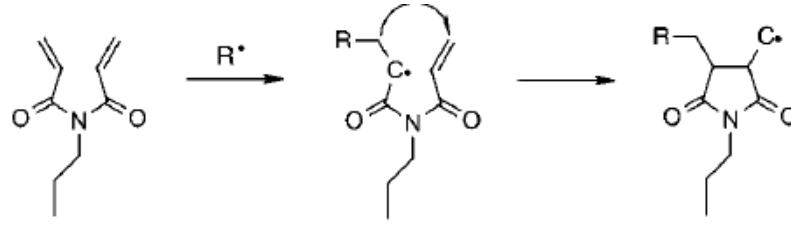
$$\Delta H_{0,p} = \frac{\Delta H_p M_M}{\text{ÇBD}} \quad (4.3)$$

M_M : Monomerin molekül ağırlığı

Monomer 1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve çözelti polimerizasyonu ile elde edilen (%2 darokür 1173, 250-450 nm) polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 4.79'de görülmektedir. Beklendiği üzere, 1'in polimerizasyonu 1-3 protonları için yalnızca az bir kaymaya sebep oldu. 4-6 akrilik protonları, siklopolimerizasyon sonucunda oluşan süksinimid yapısına bağlı olarak (şekil 4.80) yeni piklerin oluşmasına sebep oldu.



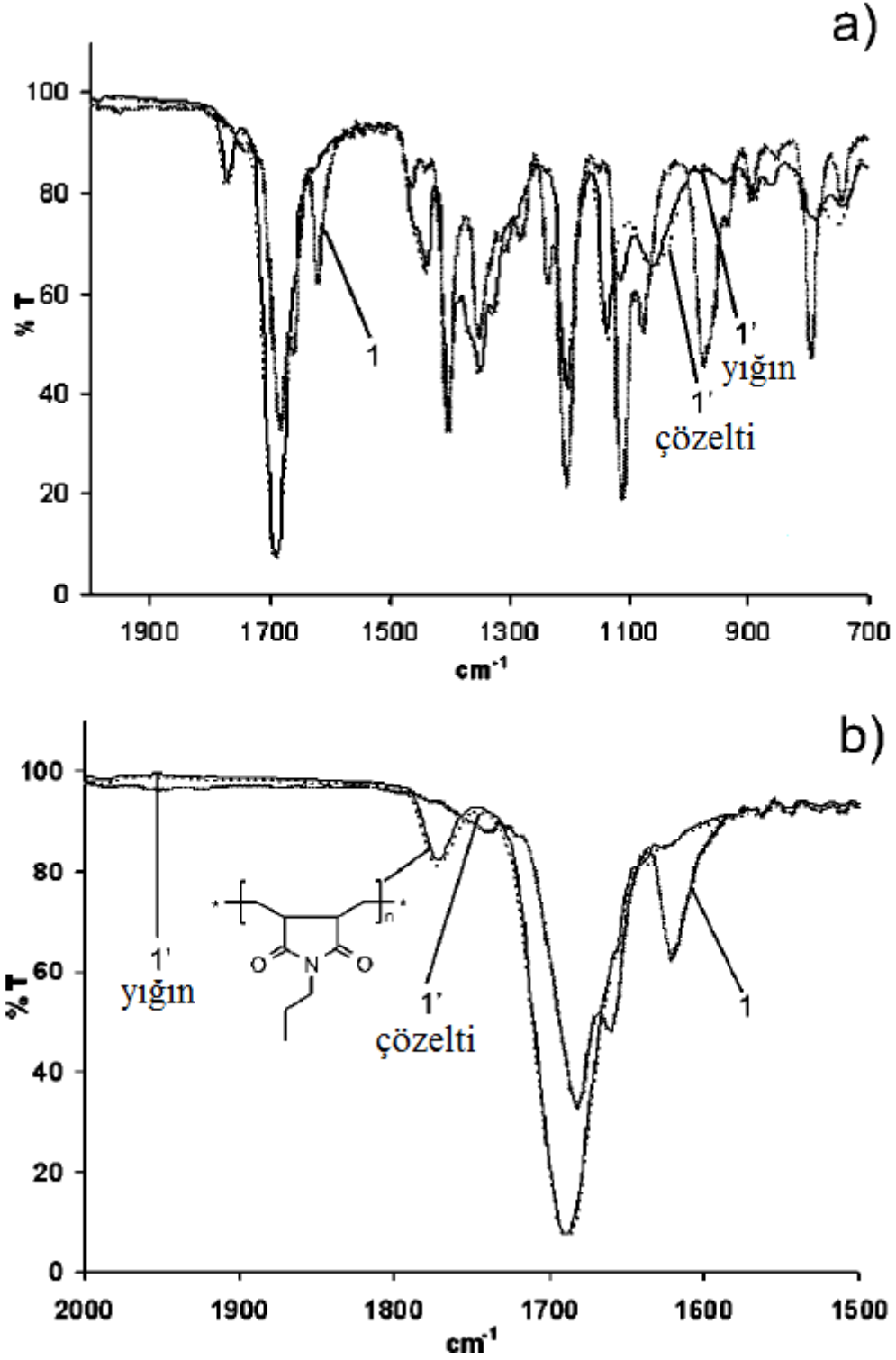
Şekil 4.79 Monomer 1 ve polimerinin NMR spektrumu



Şekil 4.80 Diakrilamidlerin siklopolimerizasyonu

2,5 ppm'deki yeni sinyal, 6' protonuna aittir ve 1,9 ppm'deki 4' + 5' protonlarıyla, 2:4 oranıyla, uyum içerisindedir. Polimerizasyon sonucunda geriye kalan çifte bağların ilk haline oranlanmasıyla elde edilen çifte bağ dönüşümü yaklaşık %98 olarak bulundu.

Şekil 4.81'de monomer 1'in hem kütle, hem de çözelti polimerizasyonlarından elde edilen polimerlerinin ATR-FTIR spektrumları gösterilmektedir. Polimerlerin spektrumunda 1772 cm^{-1} 'deki sinyal 5'li süksinimid halkasına atfedilir. Çözelti polimerizasyonuna kıyasla, kütle polimerizasyonundan elde edilen polimer çözünmemekte, dolayısıyla çapraz bağ içerdiği düşünülmektedir. Ancak beklenmedik bir şekilde, her iki polimere ait IR spektrumu, özellikle süksinimid halkasının sinyalleri için, tam olarak eşleşmiştir. Bu durum, kütle polimerizasyonunun da çözelti polimerizasyonu ile aynı büyüklükte gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.81 Monomer 1 ve, çözelti ve yığın (kütle) polimerizasyonundan elde edilen polimerler (1')

Monomer 1'in IR spektrumu, 795 ve 1660 cm^{-1} 'de C=C grubuna ait banta sahiptir. 1700 cm^{-1} 'de C=O titreşimini gösteren bant referans olarak alınmıştır. C=C çifte bağının hem

kütle, hem de çözelti polimerizasyonunda azalması pikfit (Peak Fit V4.12) programı yardımıyla hesaplandı.

Her iki yöntemle elde edilen polimerin de sonuçları birbirine yakın çıktığı görüldü. Kütle polimerizasyonu için dönüşüm %82, çözelti polimerizasyonu için % 97 olarak bulundu. Sonuçların, $^1\text{H-NMR}$ yöntemiyle elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü.

ÇBD değerlerinin saptanması sonrasında Foto DSC'den yararlanılarak bulunan ΔH_p değerleri de kullanılarak eşitlik 4.3 yardımıyla $\Delta H_{0,p}$ hesaplanmıştır. 1 monomerinin $\Delta H_{0,p}$ değeri, tipik akrilamidlerden de (60 kJ/mol), akrilatlardan da (80 kJ/mol) daha yüksektir. Bu durumun, siklopolimerizasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 4.19).

Monomer 2'nin çözelti polimerizasyonu, polimerin çökmesi ile sonuçlandı. Polimerizasyon sonucunda, 5'li halkaya ait olan C=C ve C=O bantları az miktarda değişmiştir. Monomer 1'e uygulanan prosedür monomer 2 için de uygulandı ve polimerin IR spektrumunda 1772 cm^{-1} 'de küçük bir sinyal görüldü. Bu nedenle, ve polimerin çözünmemesinden dolayı, polimerizasyon mekanizmasının yalnızca siklopolimerizasyondan ibaret olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.19 Diakrilamid 1 ve 2 nin çifte bağ dönüşümleri ve teorik polimerizasyon ısıları

Bileşik	ΔH_p (J/g)	ÇBD (%)	$\Delta H_{0,p}$ (kJ/mol) Çifte bağ başına
1	1130	82	119
2	704	60	65,4

4.5.4.3 Monomerlerin Fotoreaktivitelerinin Foto-DSC Yöntemiyle Saptanması

Foto-DSC, formülasyonlarının etkinliğinin saptanması için kolay ve etkili bir metottur. Formülasyonun reaktivitesi, en yüksek polimerizasyon hızına erişilen zamandan (t_{mak}), çifte bağ dönüşümünde (ÇBD) ve pik yüksekliğinden ($h, \text{mW/mg}$) faydalanılarak hesaplanan polimerizasyonu hızından anlaşılabilir ($R_{p,mak}$, $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$). Çifte bağ dönüşümleri, bir önceki kısımda hesaplanan teorik polimerizasyon ısılarının da kullanılmasıyla, 4.3 eşitliğinden bulunur. Polimerizasyon hızı ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (Eşitlik 4.4).

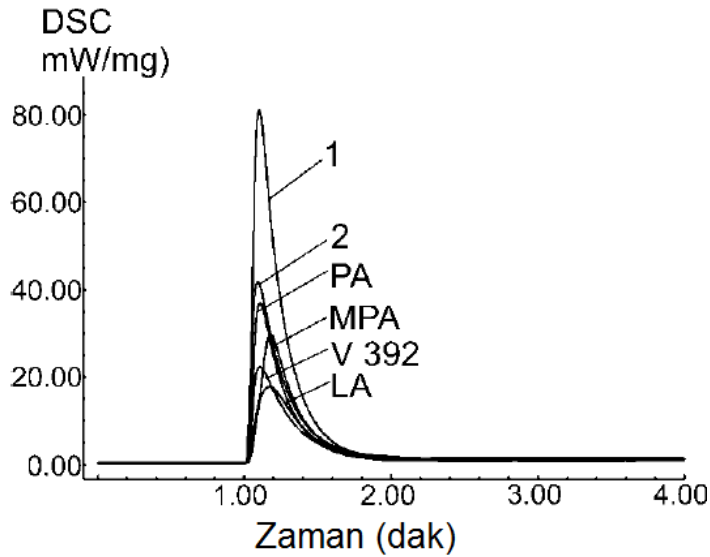
$$R_{p,max} = \frac{h\rho}{\Delta H_{0,p}} \quad (4.4)$$

ρ : Monomerin yoğunluğu (g.L⁻¹)

Foto-DSC çalışmaları üç kısımda incelendi: **(1)** Maddelerin monomer olarak reaktiviteleri, Darokur 1173 fotobaşlatıcısı kullanılarak incelendi. **(2)** Maddelerin fotobaşlatıcı olarak davranışı 1,6-hekzandiol diakrilat (HDDA) beraberinde incelendi. **(3)** Maddelerin kendi kendine fotobaşlatma özellikleri herhangi bir fotobaşlatıcı olmadan gerçekleştirildi.

4.5.4.4 Diakrilamidlerin Birinci Tip Fotobaşlatıcı Beraberinde Monomer Reaktivitesi

Diakrilamid 1 ve 2'nin monomer olarak reaktivitesinin incelenmesi amacıyla, polimerizasyonlar, I.tip bir fotobaşlatıcı olan Darokür 1173 (%2, ağırlıkça) varlığında gerçekleştirildi. PA, MPA, LA, ve V392 akrilat ve akrilamid monomerleri referans olarak kullanıldı. Referans monomerlerin teorik polimerizasyon ısıları ($\Delta H_{0,p}$) bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde bulundu ve literatürle uyumlu içinde olduğu görüldü (şekil 4.82 ve çizelge 4.20).



Şekil 4.82 Darokur 1173 beraberinde 1 ve 2'nin fotopolimerizasyonu (PA, MPA, V 392 ve LA ile karşılaştırmalı olarak)

Çizelge 4.20 Darokur 1173 beraberinde 1 ve 2'nin fotopolimerizasyonundan elde edilen sonuçlar (PA, MPA, V 392 ve LA ile karşılaştırmalı olarak)

Bileşik	$t_{\max}$ (s)	$\Delta H_{0,p}$ (kJ/mol) Çifte bağ başına	ÇBD (%)	$R_{p_{\max}} \times 10^2$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) Çifte bağ başına
1	6	119	79,5	67,9
2	6	65,4	82,8	62,9
PA	6,6	59,9	98,5	60,1
MPA	10,8	65,9	94,6	43,8
V 392	6,6	63,9	78,2	33,6
LA	10,2	80,8	97,3	17,9

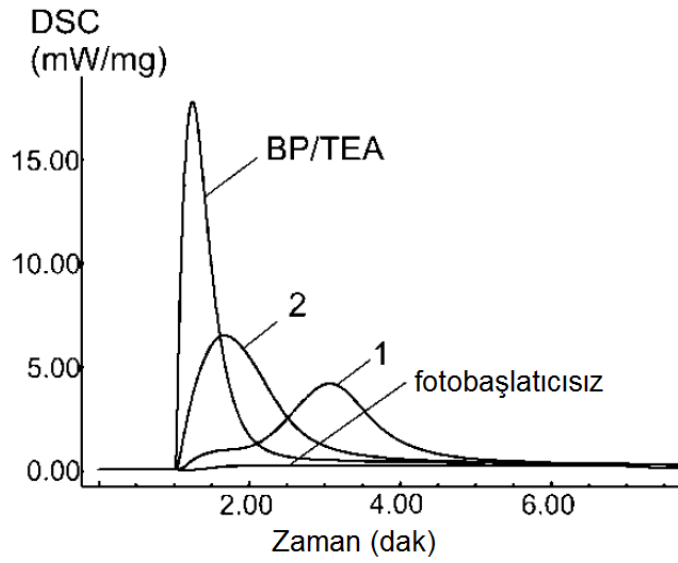
Şekil 4.76'daki sonuçlardan görüldüğü gibi, tüm polimerizasyonlar 1 dakika içerisinde sonlandı. Beklendiği gibi, çapraz bağ oluşumu gerçekleşmediğinden dolayı, PA,MPA ve LA'ın en yüksek $t_{\max}$ ve ÇBD değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 4.20). Akrilat bazlı monomerlerin hızlarının, akrilamid bazlı olanlara kıyasla daha yavaş olduğu bulundu. Monomer 1 ve 2, oldukça reaktif bir monomer olan V 392'ye benzer dönüşüm verdi ve 1 monomerinin oldukça yüksek ekzoterm piki, siklopolimerizasyon esnasında oluşan radikalın göreceli olarak daha az sterik engellemeye maruz kalmasından kaynaklanmasından oluşacağı düşünüldü.

4.5.4.5 Diakrilamidlerin HDDA Beraberindeki Fotobaşlatma Aktiviteleri

Diakrilamid 1 ve 2'nin HDDA beraberindeki (HDDA içinde ağırlıkça %2'lik 1 ve 2) fotopolimerizasyonları gerçekleştirildi ve II.tip fotobaşlatıcı sistemiyle (benzofenon (BP)/ trietanolamin (TEA), ağırlıkça % 2) kıyaslandı.

HDDA'nın teorik polimerizasyon ısı, önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde saptandı ve literatürle uyumlu olarak 81,7 kJ/mol olarak bulundu.

Beklendiği üzere, fotobaşlatıcı yokluğunda, HDDA polimerizasyon gerçekleştirmedi. Ancak diakrilamid 1 ve 2 varlığında polimerizasyon gerçekleşti, dolayısıyla 1 ve 2 fotobaşlatıcı davranışı gösterdi. Diakrilamid 2 beraberinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun dönüşüm yüzdesi, referans sistemle yaklaşık sonuç verdi. Ancak bu sonuç dönüşüme ulaşabilmek için BP/TEA sistemine kıyasla iki kat zamana gereksinim duyduğu bulundu (şekil 4.83 ve çizelge 4.21).



Şekil 4.83 1,2 ve BP/TEA (2%) 'in HDDA içerisindeki fotobaşlatma aktivitesi

Çizelge 4.21 1,2 ve BP/TEA (2%) 'in HDDA içerisindeki fotobaşlatma aktivitesine ait sonuçlar

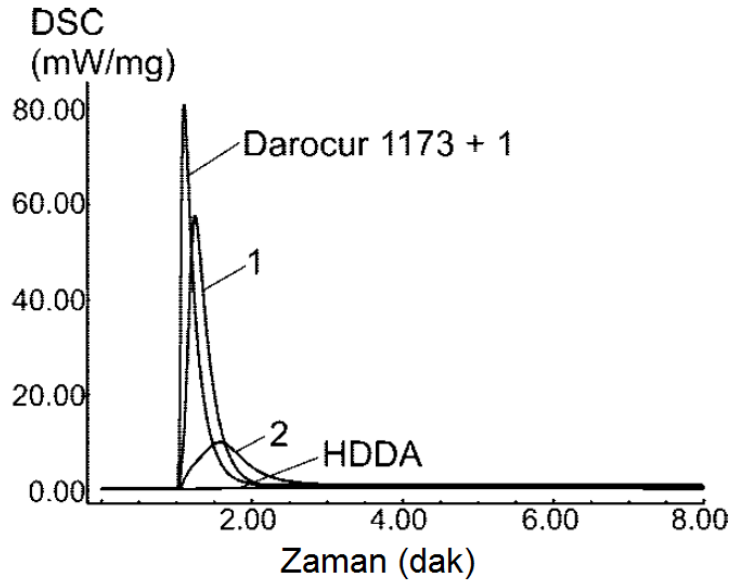
FB (2 wt %)	$t_{\max}$ (s)	ÇBD (%)	$R_{p_{\max}} \times 10^2$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) Çifte bağ başına
BP/TEA	15,0	71,2	21,3
1	124,2	53,2	4,8
2	39,6	70,8	7,8

4.5.4.6 Diakrilamidlerin Fotobaşlatıcı Yokluğundaki Fotopolimerizasyonları

Önceki bölümlerde görüldüğü gibi, 1 ve 2 maddeleri, yüksek reaktiviteye sahip monomerlerdir. Özellikle diakrilamid 1, siklopolimerizasyona bağlı olarak oldukça hızlı polimerizasyon gerçekleştirmekte ve yüksek dönüşüm vermektedir. Yine her iki madde de ayrıca fotobaşlatıcı olarak davranmaktadır. Diakrilamid 2'nin fotobaşlatma etkinliği daha yüksektir.

Bunlara bağlı olarak, yüksek monomer reaktivitesi ve fotobaşlatma etkinliğinin bir arada kullanılabilirliğinin gösterilmesi amacıyla, 1 ve 2'nin Foto-DSC denemeleri tek başlarına gerçekleştirildi. Daha iyi bir karşılaştırma için, Darokür 1173 varlığında diakrilamid 1'in polimerizasyonları ve HDDA'nın fotobaşlatıcı yokluğundaki DSC eğrisi de sonuçlara eklendi. HDDA'nın, fotobaşlatıcı yokluğunda fotopolimerizasyonu gerçekleştirmede bulunduğu bulundu.

1 ve 2 maddelerinin her ikisi de kendi kendine fotobaşlatma özelliğine sahiptir, özellikle 1'in reaktivitesi oldukça yüksektir. 1 maddesi için elde edilen ekzoterm, Darokür 1173 + 1 sisteminin ekzotermine neredeyse yakındır. Her iki sistem için de sonuç çifte bağ dönüşümleri birbirine benzerdir, ancak $t_{\max}$ değerleri farklılık göstermektedir (Şekil 4.84 ve çizelge 4.22).



Şekil 4.84 1,2 ve HDDA'nın kendi kendine fotobaşlatma davranışı (Darokür 1173 (%2) + 1 formülasyonu ile karşılaştırmalı olarak)

Çizelge 4.22 1,2 ve HDDA'nın kendi kendine fotobaşlatma davranışının sonuçları (Darokür 1173 (%2) + 1 formülasyonu ile karşılaştırmalı olarak)

Monomer	FB (2 wt %)	$t_{\max}$ (s)	ÇBD (%)	$R_{p_{\max}} \times 10^3$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹) Çifte bağ başına
1		15	82	48,2
1	Darokür 1173	6	79,5	67,9
2		34,8	60	14,6

4.5.5 Sonuç

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında fotobaşlatıcı ilave edilmeksizin hazırlanan formülasyonlara duyulan ihtiyaca dayanarak, akrilamid bazlı monomerler sentezlendi. UV absorpsiyon spektrumları 320 nm'ye kadar uzamaktadır ve tipik akrilamid bileşiklerine göre yüksek molar absorptivite katsayısına sahip oldukları bulundu. Maddelerin teorik polimerizasyon ısıları, ATR-FTIR metoduyla bulunan çifte bağ dönüşümleri ve foto-DSC metoduyla bulunan polimerizasyon ısıları yardımıyla

hesaplandı. 1 maddesinin yüksek polimerizasyon ısısı siklopolimerizasyonla açıklanabilir. 1 ve 2'nin Darokur 1173 varlığındaki fotobaşlatılmış polimerizasyon hızlarının yüksek olduğu bulundu. 1 ve 2 maddeleri HDDA polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanıldıklarında, etkin bir fotobaşlatma etkinliği gösterdi. Son olarak; 1'in kendi kendine fotobaşlatma etkinliği, 1 maddesinin monomer olarak kullanıldığı darokur 1173 + 1 sistemiyle hemen hemen aynı değere sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] Klan, P. ve Wirz, J., (2009), Photochemistry of Organic Compounds: From Concept to Practice, A John Wiley and Sons Ltd.
- [2] Davidson, R.S., (1999), Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.
- [3] Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.III "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- [4] Fouassier J.P., (1995), Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, Henser Publishers, New York.
- [5] Wang, D. ve Elisseff, J., (2004), Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, Editors: Bowlin G., Wnek G., Informa Healthcare.
- [6] Pappas, S.P., (1987), UV Curing Science and Technology, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Standford,C.A.
- [7] Aydın, M., Arsu, N., ve Yağcı Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromol.Rapid Commun., 24:718-723.
- [8] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., ve Turro, N.J., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", Macromolecules, 36:2649-2653.
- [9] Balta, D.K, Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., ve Turro N.J., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygene", Macromolecules, 40:4138-4141.
- [10] Karasu, F., Arsu, N., Jockusch S., ve Turro NJ., (2009), "Mechanistic studies of photoinitiated free radical polymerization using bifunctional thioxanthone acetic acid derivatives as photoinitiators", Macromolecules, 42: 7318-7323.
- [11] Yagci, Y., Jockusch, S., ve Turro, N.J., (2010), "Photoinitiated Polymerization: Advances, Challanges and Opportunities", Macromolecules, 43: 6245-6260.
- [12] Mishra, M.K. ve Yagci, Y., (1998), Handbook of Radical Vinyl Polymerization, New York, Chapter 7.

- [13] Aydın, M., Arsu, N. ve Yagcı Y., (2005), "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133-4138.
- [14] Burrows, R., Davidson, R.S. ve Illsley, D.R., (2004), "Multifunctional Photoinitiators: A New Concept" *Surface coatings International Part B: Coatings Transactions*, 87: 71.
- [15] Karasu, F., Dworak, C., Kopeinig, S., Hummer, E., Arsu, N. ve Liska, R., (2008), "Photoinitiating Monomers Based on Diacrylamides", *Macromolecules*, 41: 7953-7958.
- [16] Wayne, R.P., (1970), *Photochemistry*, University Lectures, London.
- [17] Guillet, J., (1985), *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [18] Schenabel, W., (2007), *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.
- [19] Turro, N.J., (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, N.Y.
- [20] Rabek, J.F., (1996), *Photodegradation of Polymers*, Springer, Berlin and NewYork.
- [21] Cowan, D.O. ve Drisko R.L., (1976), *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, NewYork and London.
- [22] Odian, G., (1981), *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Press.
- [23] Kemp, W., (1987), *Organic Spectroscopy*, Second Edition, Mac Millan.
- [24] Dewar, M.J.S. and Dougherty, R.C., (1975), *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York.
- [25] Braun, D., Kuchler, U. ve Pietsch G., (1991), „Microdischarges in Air-Fed Ozonizers“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24, 564–72.
- [26] Arsu, N., Holman, R. ve Davidson, R.S., (1995), "Factors Affecting the Photo-yellowing Occurs Photoinitiated Polymerization of Acrylates", *J.of Photochem. and Photobiol:A*, 87:169-175.
- [27] Jockusch, S., ve Turro, N.J., (1999), "Radical Addition Rate Constants to Acrylates and Oxygen. α -Hydroxy and α -Amino Radicals Produced by Photolysis of Photoinitiators", *J.Am.Chem.Soc.*, 121:3921-3925.
- [28] Aydın, M., ve Arsu, N., (1999), "The Effect of Amines on the Polymerization of Methyl methacrylate", *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266:70-74.
- [29] Hageman, H.S., (1989), *Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*, Elsevier, London.
- [30] Weber, M., Khudyakov, I.V. ve Turro, N.J., (2002), "An Electron Spin Resonance and Laser Flash Photolysis Study of Radical Addition to Vinyl Acrylate and Related Alkenes", *J. Phys. Chem. A*, 106, 1938-1945.

- [31] Sluggett, G.W., McGarry, P.F., Koptug, I.V. ve Turro N.J., (1996), "Laser Flash Photolysis and Time-Resolved ESR Study of Phosphinoyl Radical Structure and Reactivity", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7367.
- [32] Jockusch, S., ve Turro, N.J., (1998), "Phosphinoyl Radicals Structure and Reactivity. A Laser Flash Photolysis and Time Resolved ESR Investigation", *J.Am.Chem.Soc.*, 120:11773-11777.
- [33] Krongauz, V.V. ve Chawla, C.P., (2003), "Revisiting Aromatic Thiols Effects on Radical Photopolymerization", *Polymer*, 42: 3871-3876.
- [34] Keskin, S., Jockusch, S., Turro, N.J. ve Arsu, N., (2008), "2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 41:4632-4634.
- [35] Lee, T.Y., Guymon, C.A., Jönsson, E.S. ve Hoyle, C.E., (2004), "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.
- [36] Herlihy, S., (2003), "Multi-Functional Thioxanthone Photoinitiators", The Patent Cooperation Treaty (PCT), Publication Number: WO 03/033492 A1.
- [37] Scorch, M.J., (2005), Experimental and Modelling Investigation of a Novel Tetrafunctional Initiator in Free Radical Polymerization, Doctor of Philosophy Thesis, University of Waterloo, Canada.
- [38] Chen, Y., Loccufier, J., Vanmaele, L., Barriau, E. ve Frey H., (2007), "Novel Multifunctional Polymeric Photoinitiators and Photo-Coinitiators Derived from Hyperbranched Polyglycerol", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208:1694-1706.
- [39] Gren, W. A., Timms, A. ve Gren H. P., (1991), "Propoxy Substitued Thioxanthenes as Photoinitiators and Sensitisers for the UV Curing of Pigmented Systems", *Radtech Europe Edinburgh*, 29 Sept-2 Oct.
- [40] Balta, D.K. ve Arsu, N., (2008) "Host-guest Complex of B-Cyclodextrin/5-thiapentacene-14-one for Photoinitiated Polymerization of Acrylamide in Water", *Journal of Photochemistry and Photobiology A- Chemistry*, 200 (2-3): 377-380.
- [41] Andersson, H. ve Hult, A., (1997), "Initiator-free Photopolymerization of an Aliphatic Vinyl ether-Maleimide Monomer", *Journal of Coatings Technology*, 69 (865): 91-95.
- [42] Lee, Y.T., Roper, T.M., Jonsson, S., Kudryakov, I., Viswanathan, K., Nason, C., Guymon, C.A., ve Hoyle, C., (2003) "The Kinetics of Vinyl Acrylate Photopolymerization", *Polymer*, 44: 2859-2865.
- [43] Wei, H., Lee, T.Y., Miao, W., Fortenberry, R., Magers, D.H., Hait, S., Guymon, A.C., Johnsson, S.E. ve Hoyle, C., (2007), "Characterization and Photopolymerization of Divinyl Fumarate", *Macromolecules*, 40: 6172-6180.
- [44] Scherzer, T., Knolle, W., Naumov, S., Elsner, C. ve Buchmeiser M.R., (2008), "Self-initiation of the UV Photopolymerization of Brominated Acrylates", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46: 4905-4916.

- [45] Doğruyol, Z., Karasu, F., Balta, D.K., Arsu, N. ve Pekcan Ö., (2008), "Universality in Gelation of Epoxy acrylate with Various Photoinitiators: A Photo Differential Scanning Calorimetric Study", *Phase Transitions*, 81:935-947.
- [46] Doğruyol, Z., Arsu, N. ve Pekcan, Ö., (2009), "Critical Exponents of Photoinitiated Gelation at Different Light Intensities", *J.of Macromol.Sci.Part B*, 48(4):745-754.
- [47] Cho, J.D., Kim, E.O., Kim, H.K. ve Hong, J.W., (2002), "An investigation of the Surface Properties and Curing Behavior of Photocurable Cationic Films Photosensitized by Anthracene", *Polym Test.*, 21:781-791.
- [48] Jiang, X.S., Xu, H.J. ve Yin, J., (2004), "Polymeric Amine Bearing Side-Chain Thioxanthone as a Novel Photoinitiator for Photopolymerization", *Polymer* 45:133-40.
- [49] Maffezzoli, A. ve Terzi, R., (1998), "Effect of Irradiation Intensity on the Isothermal Photopolymerization Kinetics of Acrylic Resins for Stereolithography", *Thermochimica Acta*, 321:111-121.
- [50] Andrejewska, E. ve Andrzejewski, M., (1998), "Polymerization kinetics of photocurable acrylic resins", *J. Polym. Sci. Part A. Polym Chem*, 36:665-673.
- [51] Thrush, B.A., (2003), "The Genesis of Flash Photolysis", *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2:453-454.
- [52] Burns, G., (1967), "Flash Photolysis under Non-isothermal Conditions", *Canadian Journ.of Chemistry*, 45:2369-2374.
- [53] Karasu, F., Balta, D.K., Temel, G., Liska, R. ve Arsu, N., (2010), "Photoinitiated polymerization of β -cyclodextrin/ methyl methacrylate host /guest complex in the presence of water soluble photoinitiator, thioxanthone catechol-O,O'-diacetic acid", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 68: 147-153.
- [54] Jiang, X. ve Yin J., (2003), "Polymeric Photoinitiator Containing In-Chain Thioxanthone and Coinitiator Amines", *Macromol. Rapid. Commun.*, 25, 748-752.
- [55] Allen, N.S., Salleh, N.G., Edge, M., Shah, M. , Ley, C., Morlet-Savary, F. , Fouassier, J. P., Catalina, F., Green, A., Navaratnam, S. ve Parsons B.J., (1999), "Photophysical Properties and Photoinduced Polymerisation Activity of Novel 1-chloro-4-oxy/acyloxythioxanthone Initiators", *Polymer*, 40: 4181-4193.
- [56] Seliger, H., Happ, E., Cascaval, A., Birsa, L., Nicolaescu ,T., Poinescu, I. ve Cojocariu, C. (1998), "Synthesis and characterization of new photostabilizers from 2,4-dihydroxybenzophenone" *Eur. Polym. J.*, (35), 827-833.
- [57] Bojinov, V. ve Grabchev, I., (2002), "Synthesis and application of new combined 2,2,6,6-tetramethylpiperidine–2-hydroxybenzophenone 1,3,5-triazine derivatives as photostabilizers for polymer materials" *J. Of Photochem. And Photobiol. A: Chemistry*, 146:199-205.
- [58] Pospisil, J., ve Nespurek, S., (1995), "Chain-breaking Stabilizers in Polymers: The Current Status", 49:99-110.

- [59] Allen, N.S., Catalina, F. ve Moghaddam, B., (1986), "Photochemistry of Thioxanthenes-III: Spectroscopic and Flash Photolysis Study on Hydroxy and Methoxy Derivatives", *Eur. Polym. J.*, 22 (9) : 691-697.
- [60] Joensson, E. S., Lee, T. Y., Viswanathan, K., Hoyle, C. E., Roper, T. M., Guymon, C. A., Nason, C. ve Khudyakov, I. V. (2005), *Prog. Org. Coat.* 52 (1): 63–72.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Feyza KARASU
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.10.1980 İzmit
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : feyzakarasu@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2002
Lise		Hasan Polatkan Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2002	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma görevlisi (halen)

YAYINLARI

Makale

1. **Karasu F.**, Arsu N., (2011), “The Effect Of An Aminoalcohol On The Polymerization Of Acrylates With Type II Initiators” Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 104 (3):1023-1028.
2. Esen, S.D., **Karasu, F.**, ve Arsu, N., (2011), “The investigation of photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates with TX-BT by Photo-DSC and RT-FTIR” Progress in Organic Coatings 70 (2-3):102-107.

3. **Karasu, F.** , Balta, D.K., Liska, R. , Arsu, N., (2010) "Photoinitiated polymerization of β -Cyclodextrin/ Methyl Methacrylate Host / Guest complex in the Presence of Water Soluble Photoinitiator, Thioxanthone-Catechol-O,O'-Diacetic Acid" *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 68 (1-2): 147-153.
4. **Karasu F.**, Arsu, N., Jockusch, S., Turro, N. J. (2009),"Mechanistic studies of photoinitiated free radical polymerization using bifunctional thioxanthone acetic acid derivatives as photoinitiators", *Macromolecules* 42 (19): 7318-7323.
5. Sevinç, D., **Karasu, F.**, Arsu, N., (2009), "Thioxanthone-Benzotriazole: Initiator and stabilizer properties in one component", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 203 (2-3): 81-84.
6. Arsu, N., **Karasu, F.**, Balta, D.K., Temel, G., (2009), "The effect of aromatic aminoalcohols on UV-cured films", *Progress in Organic Coatings* 65 (1): 136-141.
7. **Karasu, F.**, Aydın, M., Kaya, M.A., Balta, D.K., Arsu, N., (2009), "Determination of photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates with acetic acid derivatives of thioxanthone by RT-FTIR", *Progress in Organic Coatings*, 64 (1): 1-4.
8. **Karasu, F.**, Dworak, C., Kopeinig, S., Hummer, E., Arsu, N., Liska, R. (2008), "Photoinitiating Monomers Based on Diacrylamides", *Macromolecules*, 41 (21): 7953-7958.
9. Dogruyol, Z., **Karasu, F.**, Balta, D.K., Arsu, N., Pekcan, Ö., (2008), "Universality in gelation of epoxy acrylate with various photoinitiators: a photo differential scanning calorimetric study", *Phase Transitions*, 81 (10): 935-947.
10. Balta, D.K., Keskin, S., **Karasu, F.**, Arsu, N., (2007), "Quinoxaline derivatives as photoinitiators in UV-cured coatings", *Progress in Organic Coatings*, 60 (3): 207-210.
11. Balta, D.K., **Karasu, F.**, Aydın, M, Arsu, N., (2007), "The effect of the amine structure on photoinitiated free radical polymerization of methyl methacrylate using bisketocoumarin dye", *Progress in Organic Coatings*, 59 (4): 274-277.
12. **Karasu, F.**, Arsu, N., Yagci, Y., (2007), "2-mercapto thioxanthone as a chain transfer agent in free-radical polymerization: A versatile route to incorporate thioxanthone moieties into polymer chain-ends", *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (6): 3766-3770.

Bildiri

Uluslararası

1. Sevinc, D., **Karasu, F.**, Karaca, BD., Dogruyol, Z., Keskin, S., Arsu, N., (2009), "Thioxanthone Photoinitiators for (Meth) acrylic Based UV Curable Thermosets" Baekeland 2009 2nd International Symposium on Thermosets, 22-25 November, Antalya, Turkey.
2. **Karasu, F.**, Dworak, C., Kopeinig, S., Koppendorffer, EH., Arsu, N., Liska, R., (2008), "Photoinitiating Monomers Based on Diacrylamides", 9th Austrian Polymer Meeting, March 26-28, Graz, Austria.
3. **Karasu, F.**, Karaca, BD., Liska, R., Arsu, N., (2008), "Photoinitiated Polymerization of b-cyclodextrin/Methyl Methacrylate Host/Guest Complex in the Presence of Water Soluble Photoinitiator", 9th Austrian Polymer Meeting, March 26-28, Graz, Austria.
4. Aydın, M., **Karasu, F.**, Balta, D.K., Arsu, N., (2006), "Investigation of Kinetics of Polymerization of Different Type of Acrylates by)-oxo-9H-thioxanthan-2-Ylamino-acetic acid", 9th Eurasia Conference on Chemical Sciences, p.224, September 9-13, Antalya, Turkey.
5. **Karasu, F.**, Aydın, M., Keskin, S., Arsu, N., (2006), "Investigation of Kinetics of Polymerization of Mono and Multifunctional Acrylates Initiated by Thioxanthone Based Phenoxyacetic acid Derivatives", 9th Eurasia Conference on Chemical Sciences, p.222, September 9-13, Antalya, Turkey
6. **Karasu, F.**, Arsu, N., (2006), "The Effect of an Aminoalcohols for The Polymerization of Acrylates With Type II Initiators", 8th Austrian Polymer Meeting, p.26, September 20-22, Johannes Kepler University, Linz, Austria
7. Temel, G., **Karasu, F.**, Balta, D.K., Arsu, N., (2006), "Water Soluble Hyperbranched Macrophotoinitiatotr Containing Thioxanthone and Amine", Austrian Polymer Meeting, p.22, September 20-22, Johannes Kepler University, Linz, Austria
8. **Karasu, F.**, Keskin, S., Balta, D.K., Arsu, N. (2006), "Photophysical Properties of Novel Type I initiators" Chemical Physics VII, p.22, May 19-20, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Turkey.
9. **Karasu, F.**, Arsu, N., (2005), "The investigation of Phenoxyacetic acid derivatives and their role in UV curing", 7th Austrian Polymer Meeting, p. 98, July 4-6, Graz University of Technology, Graz, Austria.

10. **Karasu, F.**, Arsu, N., (2004), "Using of 2-Mercapto Thioxanthone as a Chain Transfer Agent in the Free Radical Polymerization of Methyl-methacrylate and Styrene" ICFA (International Conference on Functional Acrylates) p. 45, Aug 31-Sep 04, Istanbul, Turkey

Ulusal

1. **Karasu, F.**, Arsu, N., (2010), "Yeni bir Fotobaşlatıcı Olarak Tiyokzanton-1,2,4-Triol'ün Sentezi, Akrilatların Fotopolimerizasyonlarındaki Etkinliğinin İki Fonksiyonlu Benzeri ile Kıyaslanması ve Fotobaşlatıcıların Fotodegradasyona Etkisinin İncelenmesi" XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz, Zonguldak, Türkiye.
2. Tuğan, O., Çalışkan, S., **Karasu, F.**, Temel, G., Arsu, N., (2010), "UV ile Kürleşen Nanokaplamalar" XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz, Zonguldak, Türkiye.
3. Balta, D.K., Çakmak, B., **Karasu, F.**, Arsu, N., (2008), „Tiyokzanton Bazlı Tek Bileşeli II. Tip Fotobaşlatıcıların Çözücüyle Etkileşimlerinin Floresans Spektroskopisi İle İncelenmesi" XXII. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim, Mağusa
4. **Karasu, F.**, Balta, D.K., Arsu, N., (2007), „Metilmetakrilatın B-Siklodekstrin ile oluşturulmuş Kompleksinin Suda Çözünen Tiyoksanton Türevi Bir Fotobaşlatıcıyla Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu“, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos, İnönü Üniversitesi, Malatya.
5. Sevinç, D., **Karasu, F.**, Arsu, N., (2007), "Tiyokzanton-Benzotriazol Fotobaşlatıcısının Fotobaşlatma Etkinliğinin Foto-DSC, RT-FTIR ve Floresans Spektroskopisi Yöntemleriyle İncelenmesi", XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos, İnönü Üniversitesi, Malatya.
6. Balta, D.K., **Karasu, F.**, Aydın, M., Arsu, N., (2006), "The investigation of photophysical properties and photokinetics of novel thioxanthone based photoinitiators" 6th International Paint, Varnish, Ink & Auxiliary Products Industry Congress & Exhibition, p.62-68, May 17-19, Istanbul, Turkey.
7. Kurt, M., Tuğ, K., **Karasu, F.**, Aydın, M., Arsu, N., (2005), "The Synthesis of 2-Hydroxy-1,2-Dihydro-7-Thia-Cyclopenta [De] Naphthacen-12-One as a Photoinitiator and Investigation of Efficiency of Photoinitiator in the Photopolymerization", XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül- 04 Ekim, S.872, Ege Üniversitesi, Kuşadası
8. Sevinç, D., Esen, L., **Karasu, F.**, Arsu, N., (2005), "The Synthesis and Investigation of Thioxanthone Triazole as an One Component Photoinitiator", XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül-4 Ekim, S.879, Ege Üniversitesi, Kuşadası

9. **Karasu, F.**, Kaya, M.A., Arsu, N., (2004), "UV ile kürleştirme işleminde fotobaşlatıcı olarak tiyosalisilik asit'in çeşitli formülasyonlarda kullanımı", XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, 5-9 Temmuz, S.1162 , Kafkas Üniversitesi, Kars.
10. **Karasu, F.**, Arsu, N., Yagci, Y., (2003),"Metilmetakrilat ve stirenin radikal polimerizasyonunda 2-merkaptotiyozanton' un zincir transfer ajanı olarak kullanımı", XVII. Ulusal Kimya Kongresi, 8-11 Eylül, S.708, İstanbul Üniversitesi, İstanbul
11. Balta, D.K., **Karasu, F.**, Aydın, M., Arsu, N., (2002), "Bisdietilaminokumarinin aminler varlığındaki fotobaşlatılmış polimerizasyonu", XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül, S.873, Selçuk Üniversitesi, Konya

Kitap

1. **Karasu, F.**, Balta, D.K., Liska, R., Arsu, N., (2010), "Photoinitiated polymerization of -Cyclodextrin/ Methyl Methacrylate Host /Guest complex in the Presence of Water Soluble Photoinitiator, Thioxanthone O,O'- Diacetic Acid Cyclodextrines: Chemistry and Physics", Chapter no: 11, Transworld Research Network, Kerala India Editor: Jie Hu
2. Temel, G., Balta, D.K., **Karasu, F.**, Arsu, N., (2010), "Host/guest complexes of -Cyclodextrin / 5-Thia pentacene-14-one and -Cyclodextrin / Thioxanthonated Polystyrene for Photoinitiated Polymerization of Acrylamide in Water Cyclodextrines: Chemistry and Physics", Chapter no: 12, Transworld Research Network, Kerala India Editor: Jie Hu
3. Karaca, N., Temel, G., Balta, D.K., Aydın, M., **Karasu, F.**, Arsu, N., (2010), "Preparation of Hydrogels by Photoinitiated Polymerization of Acrylates: In the Presence of Novel Initiators Basics and Applications of Photopolymerization Reactions", Chapter no: 41, Research Signpost, Kerala, India Editor: J.P. Fouassier and X. Allonas
4. Doğruyol, Z., **Karasu, F.**, Temel, G., Balta, D.K., Aydın, M., Keskin, S., Pekcan, Ö., Arsu, N., (2010), "The Effect of Photoinitiator Content and UV Intensity on the Rate of Diacrylate Polymerization; A Photo-DSC Study Basics and Applications of Photopolymerization Reactions", Chapter no: 11, Research Signpost, Kerala, India Editor: J.P. Fouassier and X. Allonas

Proje

1. Proje no: 29-01-02-ODAP04
"In situ" Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu ile Jelleşme ve Difüzyon Mekanizmalarının Floresans Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi
Araştırmacı

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (2010 - ..)

2. Proje no: 28-01-02-08
UV ile sertleştirilmiş Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması
Araştırmacı
Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (2008 - ..)
3. Proje no: 26-DPT- 01-01-01
Fotokırıcı Polimerlerde Halografik Bilgi Depolama Teknolojisinin Geliştirilmesi
Araştırmacı
Devlet Planlama Teşkilatı (2006-2009)
4. Proje no: 25-DPT-07-04-01
Fotopolimerizasyon Tekniğı ile Oluşturulan Hidrojellerin Yapay Kıkırdak Doku ve Kırık Onarımındaki Uygulamaları
Araştırmacı
Devlet Planlama Teşkilatı (2005-2008)
5. Proje no: 24-01-02-16
Siklodekstrin İçeren Su Bazlı Formülasyonların Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu
Araştırmacı
Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (2004-2007)
6. Proje no: 24-DPT-01-02-01
Polimer Işık Lifi Üretimi Teknolojisinin Geliştirilmesi
Araştırmacı
Devlet Planlama Teşkilatı (2004-2007)