

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

**MOLEKÜLER VE POLİMERİK BENZOİN TEMELLİ FOTOBAŞLATICILARIN
SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DUYGU SEVİNÇ ESEN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOLEKÜLER VE POLİMERİK BENZOİN TEMELLİ FOTOBAŞLATICILARIN
SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Duygu SEVİNÇ ESEN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.10.2012 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. Gürkan HIZAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Meral AYDIN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Duygu AVCI SEMİZ
Boğaziçi Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-01-02-DOP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

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

Lisans hayatımdan ve bitirme tezimden bugüne kadar yıllar süren bu süreçte her türlü bilgisi, hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, ihtiyacımız olduğu her zaman emeğiyle yanımda olan hocam, tez danışmanım sayın Prof. Dr. Nergis ARSU'ya teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca ve zor anlarımda beni yalnız bırakmayan ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. Meral AYDIN'a teşekkür ederim.

Tezimle ilgili sentezlerde çok emekleri geçen ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sayın Prof. Dr. Gürkan HIZAL'a ve sayın Prof.Dr. Ümit TUNCA'ya ve tezimle ilgili sentezleri gerçekleştiren sayın Araş. Gör. Dr. Hakan DURMAZ ve Araş. Gör. Neşe ÇAKIR'a çok teşekkür ederim.

Tezimde sentezlediğim bir maddenin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesinde çok büyük katkıları olan Columbia Üniversitesi'nden sayın Steffen Jockusch' a çok teşekkür ederim.

Yaptığı çalışmalarıyla bilime üstün katkıları bulunan, yıllar önce okulumuzda verdiği seminerle bu tezi hazırlamamızda konu ile ilgili ilham kaynağımız olan, sayın hocamız merhum Prof. Dr. Ayhan Sıtkı DEMİR' e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarına başladığım ilk günden beri sorularıma büyük bir sabırla cevap veren ve yol gösterici bilgilerini her zaman bıkmadan benimle paylaşan, pozitif enerjileriyle her zaman çalışmalarımı severek yürütmemi sağlayan, bana çok emekleri geçen hocalarım, dostlarım Araş. Gör. Dr. Demet KARACA BALTA, Dr. Feyza KARASU KILIÇ' a teşekkür ederim.

Dostluklarıyla her zaman yanımda olan, yoğun işlerine rağmen her zaman beni dinleyip bana vakit ayıran sevgili arkadaşlarım, hocalarım Yrd. Doç.Dr. Gökhan TEMEL ve eşi Yrd. Doç. Dr. Binnur TEMEL'e teşekkür ederim.

Yaptığım sentezlerle ve karakterizasyonlarla ilgili ne zaman kapılarını çalsam beni güler yüzleriyle karşılayan ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr.Nüket ÖCAL, Prof. Dr. Feray AYDOĞAN ve Doç.Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimize başladığımız ilk günden beri her an yanımda olan, sıkıntılı ve mutlu anları beraber paylaştığımız, bu yola beraber adım attığımız canım dostum Nurcan KARACA' ya teşekkür ederim.

Özellikle tezimin son zamanlarında desteklerini hiç esirgemeyen, ihtiyacım olduğu her anda yardımına koşan, gülüyüzleriyle her zaman moral kaynağım olan dostlarım Emel KARABOĞA ve Emin İSTİF' e teşekkür ederim.

İki sene boyunca okuldaki her saatimizi beraber geçirdiğimiz arkadaşlarım, iyi kötü her anı beraber paylaştığımız, neşeli tavırlarıyla her zaman pozitif olmamı sağlayan dostlarım Hasniye Özkan ve Murat IŞIK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımız boyunca yıllardır aynı ortamı paylaştığımız ve manevi desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr Zekeriya DOĞRUYOL ve eşi Araş. Gör. Dr. Sevnur DOĞRUYOL'a teşekkür ederim.

Hayatıma girdiği ilk günden beri varlığıyla her şeye anlam katan, desteğini her zaman hissettiren ve beni çalışmalarım konusunda teşvik eden moral kaynağım, yol arkadaşım, sevgili eşim Levent ESEN' e ve içimde varlığını hissettiğim ilk günden beri hayatımızda her şeyin değiştiği, şansımız, bitanemiz, sabırsızlıkla doğacağı günü beklediğimiz bebeğimize çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere kadar getiren, eğitim hayatım boyunca da hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, gerektiği yerde kendilerinden fedakarlık edip ihtiyacım olan herşeyi fazlasıyla sağlayan canım annem Nurdan SEVİNÇ, babam merhum Sadi SEVİNÇ, kardeşim Atakan SEVİNÇ, babaannem Şerife SEVİNÇ'e ve dedem merhum Mehmet SEVİNÇ' e, her zaman yanımda olan ve gülüyüzleriyle beni destekleyen ve moral veren annem ve babam Gülderen ESEN ve Mehmet ESEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora çalışmam süresince 2211- Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında sağladıkları bursla çalışmalarımı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK-BİDEB Başkanlığı'na sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Fizikokimya ve diğer anabilim dallarında tezimde maddi manevi emeği geçen hocalarım ve tüm arkadaşlarıma ve bu tezde emeği geçen herkese, sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ağustos, 2012

Duygu SEVİNÇ ESEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	X
KISALTMA LİSTESİ.....	Xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xix
ÖZET	XX
ABSTRACT.....	XXii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	5
1.3 Hipotez.....	6
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	7
2.1 Işık ve Madde Arasındaki Etkileşim	7
2.1.1 Elektromanyetik Radyasyon	9
2.2 UV Işık Absorpsiyonu	10
2.2.1 UV Radyasyon İşlemleri	10
2.2.2 Poliatomik Moleküllerdeki Elektronik Geçişler	12
2.2.3 Elektronik Haller Arasındaki Işımalı ve Işımasız Geçişler	13
2.2.4 Lüminesans Nedir?	16
2.2.4.1 Floresans	17
2.2.4.2 Sistemler Arası Geçiş (ISC).....	19
2.2.4.3 İç Dönüşüm (IC)	19
2.2.4.4 Fosforesans ve Fosforesansa Karşı Işımasız Olarak Uyarılmış Halden Kurtulma	19

2.2.5	Fotobaşlatıcıların Sönümlenme İşlemleri	20
2.2.5.1	Sönümlenmenin Floresans ile İncelenmesi.....	20
2.2.5.2	Fotobaşlatıcıların Oksijen Tarafından Sönümlenmesi	20
2.3	UV ile Sertleştirme Sistemleri	22
2.3.1	UV ile Sertleştirme Ekipmanları ve Lamba Sistemleri	23
2.3.1.1	Orta Basıncılı Ark Lambaları	24
2.3.1.2	Ksenon Lambalar	25
2.4	Serbest Radikal Başlatıcıları	25
2.4.1	Başlama Aşaması	26
2.4.2	Çoğalma Aşaması	27
2.4.3	Zincir Transferi	27
2.4.4	Sonlanma Aşaması	27
2.5	Fotobaşlatıcılar ve Fotosensitizerler	29
2.5.1	I. Tip Fotobaşlatıcılar	31
2.5.1.1	Benzoin ve Türevleri.....	33
2.5.1.2	Benzil Ketaller.....	36
2.5.1.3	Açilfosfin oksitler.....	37
2.5.2	II. Tip Fotobaşlatıcılar	38
2.5.2.1	Benzofenonlar	38
2.5.2.2	Mishler Ketonu	39
2.5.2.3	Tiyokzantonlar	40
2.5.2.4	Ketokumarinler	41
2.5.3	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	42
2.5.3.1	2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)	42
2.5.3.2	Tiyokzanton Antrasen (TX-A)	43
2.5.3.3	Tiyokzanton Fotobaşlatıcısının Asetik Asit Türevleri	44
2.5.4	Polimerik Fotobaşlatıcılar	46
2.5.4.1	I. Tip Polimerik Fotobaşlatıcılar	47
2.5.4.2	II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcılar	50
2.6	Kontrollü/ Yaşayan Radikal Polimerleşme	53
2.6.1	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	54
2.6.1.1	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması	54
2.6.1.2	ATRP' nin Bileşenleri	56
2.7	Yıldız Polimerler ve Yıldız Blok Kopolimerler	62
2.7.1	Çekirdek Öncelikli Yaklaşım (Core-first).....	63
2.7.2	Kol Öncelikli Yaklaşım (Arm-first)	64
2.8	Klik Kimyası ve Klik Tepkimeleri	64
2.9	Mikrodalga ile Yapılan Sentez Reaksiyonları	66

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	68
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	69
3.3	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü	69
3.4	Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi....	70

3.5	Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Fotobaşlatıcıların Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması	70
3.6	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Prosedürü.....	71

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR	72
4.1 2-Hidroksi-1,2-bis(4-(metilsülfanil-fenil)etanon (MTB) Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	72
4.1.1 2-Hidroksi-1,2-bis(4-(metilsülfanil-fenil)etanon (4,4'-Metiltiyobenzoin) (MTB) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu	72
4.1.2 MTB Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi	74
4.1.3 MTB' nin Hava Ortamındaki Fotolizi.....	75
4.1.4 MTB' nin Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi	76
4.1.5 MMA' nın MTB Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	77
4.1.6 MTB' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi.....	79
4.1.7 MTB Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri	85
4.1.7.1 MTB' nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Söndürülmesinin Lazer Flaş Fotoliz ile İncelenmesi	87
4.1.8 MTB' nin GC-MS Analizi ve Olası Fotoparçalanma Mekanizması.....	94
4.2 Klik Kimyası ile Yeni Bir Başlatıcı Olarak PS-MTB Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	95
4.2.1 PS-MTB' nin Sentezi ve Karakterizasyonu	96
4.2.1.1 Azid Sonlu PS Sentezi (PS-N ₃) ve Karakterizasyonu	96
4.2.1.2 MTB-Alkin' in Sentezi ve Karakterizasyonu.....	97
4.2.1.3 PS-MTB' nin Klik Kimyası ile Hazırlanması.....	98
4.2.2 PS-MTB Fotobaşlatıcısının UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	100
4.2.3 PS-MTB' nin Hava Ortamındaki Fotolizi.....	101
4.2.4 PS-MTB Fotobaşlatıcısının Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi	102
4.2.5 PS-MTB Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri	104
4.2.6 MMA' nın PS-MTB Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	106
4.2.7 PS-MTB' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi.....	107
4.3 Çok Kollu (MTB-PS) m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	108
4.3.1 α -bromofonksiyonel MTB' nin Sentezi	108
4.3.2 MTB Sonlu Fonksiyonel PS (MTB-PS)' nin Hazırlanması.....	110

4.3.3	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerinin Sentezi	111
4.3.4	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	113
4.3.5	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Özellikleri	114
4.3.6	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	115
4.3.7	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	116
4.3.8	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	116
4.3.9	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile İncelenmesi	117
4.3.10	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri.....	119
4.3.11	Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Uyarılmış Triplet Halinin Sönümlenmesinin Lazer Flaş Fotoliz ile İncelenmesi	121
4.4	Çok Kollu (Benzoin-PS) m-poli DVB Yıldız Polimerinin Sentezi	123
4.4.1	α - bromofonksiyonel Benzoinin Sentezi.....	123
4.4.2	Benzoin Sonlu Fonksiyonel PS (Benzoin-PS)' nin Hazırlanması	124
4.4.3	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerinin Sentezi	125
4.4.4	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	127
4.4.5	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Özellikleri.....	128
4.4.6	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	129
4.4.7	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Floresans Özelliklerinin İncelenmesi	130
4.4.8	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	131
4.4.9	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile İncelenmesi	132
4.4.10	Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcılarının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri	133
4.5	(2-Hidroksi-1,2-di(2-naftalenil)etan-1-on) (2-Naftoin) (NB) Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	135
4.5.1	(2-Hidroksi-1,2-di(2-naftalenil)etan-1-on) (2,2'-Naftoin) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu.....	135
4.5.2	2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	137
4.5.3	2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Hava Ortamındaki Fotolizi.....	137
4.5.4	2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliğinin İncelenmesi ...	139
4.5.5	2,2'-Naftoinin 2-Naftaldehit ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile İncelenmesi.....	139

4.5.6	MMA' nın NB Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	140
4.5.7	2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri.....	142
4.6	1,2-di(antrasen-9-il)-2-hidroksietanon (9,9'-Antroin) (AB) Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	143
4.6.1	(9,9'-Antroin) (AB) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu .	143
4.6.2	9,9'-Antroin Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	147
4.6.3	9,9'- Antroin Fotobaşlatıcısının Hava Ortamındaki Fotolizi.....	147
4.6.4	9,9'-Antroin' in Floresans Özelliğinin İncelenmesi	148
4.6.5	MMA' nın 9,9'-Antroin Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	150
4.6.6	9,9'-Antroin Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri	151
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		153
KAYNAKLAR.....		162
ÖZGEÇMİŞ		168

SİMGE LİSTESİ

C	Işık hızı
E	Fotonların enerjisi
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
c	Konsantrasyon
A	Absorbans
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
Φ	Kuvantum verimi
I	Işık yoğunluğu
k	Hız sabiti
d	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
M	Monomerin molar kütlesi
D	Polidispersite
S_0	Temel singlet hal
S_1	1. Singlet hal
S_2	2. Singlet hal
T_1	Triplet hal
t	Zaman
τ	Uyarılmış hal ömrü

KISALTMA LİSTESİ

UV	Ultraviyole
Vis	Görünür bölge
IR	Kızılötesi
Foto-DSC	Foto-diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
^1H NMR	Proton NMR' ı
PI	Fotobaşlatıcı
S	Fotosensitizer
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GC	Gaz kromatografisi
ESR	Elektron spin rezonans
DMF	N,N-Dimetil formamit
THF	Tetrahidrofuran
CH_2Cl_2	Diklorometan
CHCl_3	Kloroform
CDCl_3	Dötoro kloroform
DMSO	Dimetilsülfoksit
MMA	Metil metakrilat
St	Stiren
EA	Epoksidiakrilat
NMDEA	N-Metildietanolamin
TEA	Trietanolamin
TPGDA	Tripropilenglikol diakrilat
TMPTA	Trimetilolpropan triakrilat
TX	Tiyokzanton
TX-SH	2-Merkapto tiyokzanton
$\text{TXSCH}_2\text{COOH}$	2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit
TX-A	Tiyokzanton-antrasen
TX-Ct	Tiyokzanton-katekol
PSt-TX-WS	Tiyokzantonlanmış suda çözünebilir polistiren

ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
CRP	Kontrollü yaşıyan radikal polimerizasyonu
LRP	Yaşıyan radikal polimerizasyonu
MTB	4,4'-(Metiltiyo)benzoin
NB	2,2'-Naftoin
AB	9,9'-Antroin
PS-MTB	Polistirenin ucuna takılmış 4,4'-(Metiltiyo)benzoin
PS-MTB-Yıldız	Çok kollu (MTB-PS)m-poli DVB yıldız polimerik fotobaşlatıcısı
PS-B-Yıldız	Çok kollu (B-PS)m-poli DVB yıldız polimerik fotobaşlatıcısı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga	8
Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrumun bölgeleri.....	9
Şekil 2. 3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	11
Şekil 2. 4 Formaldehit molekülünün yapısı	13
Şekil 2. 5 Formaldehit molekülündeki orbitallerin enerji seviyeleri ve olası elektronik geçişler	13
Şekil 2. 6 Jablonski Diyagramı.....	14
Şekil 2. 7 Singlet ve triplet haller arasındaki ışımalı geçişler	14
Şekil 2. 8 Floresans ve fosforesansın ışık ve madde etkileşimindeki yeri	16
Şekil 2. 9 Uyarılmış bir molekülün deaktivasyon işlemleri.....	17
Şekil 2. 10 Franck-Condon Geçişi (Dikey geçişlerin potansiyel enerji diyagramları)	18
Şekil 2. 11 Oksijenin aminler tarafından yokedilmesi.....	22
Şekil 2. 12 Bir orta basınçlı civa lambası	24
Şekil 2. 13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.....	26
Şekil 2. 14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.....	27
Şekil 2. 15 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun zincir transfer aşaması.....	27
Şekil 2. 16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda birleşme ile sonlanma....	28
Şekil 2. 17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda orantısız sonlanma...	28
Şekil 2. 18 Bazı monomerlerin polimerleşme hızlarına göre sıralanışı	30
Şekil 2. 19 Benzoin türevlerinin fotodekompozisyonu	35
Şekil 2. 20 Benzil ketallerin fotodekompozisyonu	37
Şekil 2. 21 Açilfosfin oksitlerin fotodekompozisyonu	37
Şekil 2. 22 Benzofenon-amin etkileşimi	39
Şekil 2. 23 Mishler Ketonu-benzofenon etkileşimi.....	40
Şekil 2. 24 Bazı tiyokzanton türevleri	41
Şekil 2. 25 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	42
Şekil 2. 26 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması.	43
Şekil 2. 27 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	44
Şekil 2. 28 Tiyokzanton-asetik asit türevlerinin moleküler yapısı	45
Şekil 2. 29 TX-SCH ₂ COOH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	45

Şekil 2. 30	Yan zincirde benzoin eter takılı polimerik fotobaşlatıcının mekanizması ...	47
Şekil 2. 31	Bir ester grubu ile polimer ana zincirine takılan α -hidroksiasetofenon fotobaşlatıcıları	47
Şekil 2. 32	1-Hidroksisikloheksilfenilketon' un poliklorometil stirene takılması	48
Şekil 2. 33	Polimer bağlı metilolbenzoin fotobaşlatıcıları ve bu başlatıcıların düşük molekül ağırlıklı model bileşikleri	48
Şekil 2. 34	Polimer bağlı metilolbenzoin eter fotobaşlatıcısının fotodekompozisyonu.....	49
Şekil 2. 35	Polimer bağlı benzofenon bileşikleri (1,2 ve 3) ve düşük molekül ağırlıklı model bileşik (4).....	50
Şekil 2. 36	Polimere bağlı tiyokzanton fotobaşlatıcıları	51
Şekil 2. 37	Suda çözünebilen tiyokzanton türevi II. tip polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX-WS' nin sentezi	52
Şekil 2. 38	Tek bileşenli yeni bir polimerik fotobaşlatıcı olarak PS-B-DMAB' nin sentezi..	53
Şekil 2. 39	ATRP' nin genel mekanizması	55
Şekil 2. 40	ATRP' de kullanılan çeşitli stiren türevleri	57
Şekil 2. 41	ATRP' de kullanılan bazı azot bazlı ligandlar	60
Şekil 2. 42	Dallanma reaksiyonlarında uç grupların başka fonksiyonel gruplara dönüşümü	64
Şekil 2. 43	Metal katalizli azid/alkin klik reaksiyonları	66
Şekil 2. 44	Cu katalizörü varlığında gerçekleşen azid/alkin klik reaksiyonları.....	66
Şekil 4. 1	1. Tip bir fotobaşlatıcı olarak MTB' nin sentezi.....	73
Şekil 4. 2	MTB' nin IR spektrumu	73
Şekil 4. 3	MTB' nin CDCl ₃ ' te alınan ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 4. 4	MTB' nin CHCl ₃ içerisindeki GC spektrumu.....	74
Şekil 4. 5	MTB' nin [5x10 ⁻⁵ M] ve benzoinin [5x10 ⁻⁴ M] DMF içerisindeki UV spektrumu.....	75
Şekil 4. 6	MTB' nin [5x10 ⁻⁵ M] DMF içerisinde hava ortamında gerçekleştirilen fotolizi.	76
Şekil 4. 7	MTB' nin 77 K' de etanol ve metilsikloheksan içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu (λ_{uyarma} = 350 nm).....	77
Şekil 4. 8	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun ısı akışı grafiği (Işık yoğunluğu= 15 mW cm ⁻²)	80
Şekil 4. 9	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun ısı akışı grafiği (Işık yoğunluğu= 30 mW cm ⁻²)	81
Şekil 4. 10	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun ısı akışı grafiği (Işık yoğunluğu= 50 mW cm ⁻²)	81
Şekil 4. 11	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu= 15 mW cm ⁻²)	82

Şekil 4. 12	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu= 30 mW cm ⁻²).....	82
Şekil 4. 13	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu= 50 mW cm ⁻²).....	83
Şekil 4. 14	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 15 mW cm ⁻²)	84
Şekil 4. 15	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 30 mW cm ⁻²)	84
Şekil 4. 16	MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 50 mW cm ⁻²)	85
Şekil 4. 17	MTB'nin argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu ve 460 nm' deki triplet ömür grafiği.....	86
Şekil 4. 18	MTB'nin argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin 460 nm ve 620 nm' deki triplet ömür grafiği.....	86
Şekil 4. 19	O ₂ ' nin konsantrasyonunun değişmesiyle MTB' nin sönmülendirme hız sabitinin lazer flaş fotoliz tekniğiyle hesaplanması.....	87
Şekil 4. 20	MTB ve naftalenin (0,5 mM) argonla doyurulmuş asetonitril çözeltilerinin 355 nm' de lazerle uyarılmış geçiş absorpsiyon spektrumları.....	89
Şekil 4. 21	Naftalenin argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin 412 nm' deki triplet ömür grafiği	90
Şekil 4. 22	MTB' nin sönmülendirme hız sabitinin artan naftalen konsantrasyonu ile lazer flaş fotoliz tekniğiyle hesaplanması	90
Şekil 4. 23	MTB fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine naftalen katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 460 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri	91
Şekil 4. 24	MTB' nin MDEA beraberinde argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin triplet ömür grafiği.....	92
Şekil 4. 25	MTB' nin MDEA varlığında argonla doyurulmuş asetonitril çözeltisinin 355 nm' de lazerle uyarılmış geçiş absorpsiyon spektrumları	92
Şekil 4. 26	MTB' nin sönmülendirme hız sabitinin artan MDEA konsantrasyonu ile lazer flaş fotoliz tekniğiyle hesaplanması	92
Şekil 4. 27	MTB' nin metiltiyobenzen beraberinde argonla doyurulmuş asetonitril çözeltilerinin 355 nm' de lazerle uyarılmış geçiş absorpsiyon spektrumları.....	93
Şekil 4. 28	MTB' nin sönmülendirme hız sabitinin artan metiltiyobenzen konsantrasyonu ile lazer flaş fotoliz tekniğiyle hesaplanması	93
Şekil 4. 29	MTB' nin asetonitril içindeki GC-MS spektrumu ve parçalanma ürünleri ...	95
Şekil 4. 30	MTB' nin asetonitril içindeki foto-dönüşüm mekanizması	95
Şekil 4. 31	PS-N ₃ ' ün sentezi	97
Şekil 4. 32	MTB-alkin' in sentezi	98
Şekil 4. 33	PS-MTB' nin sentezi	99

Şekil 4. 34	PS-N ₃ , MTB-Alkin ve PS-MTB' nin CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H NMR spektrumları.....	100
Şekil 4. 35	MTB (5x10 ⁻⁵ M), PS-MTB (5x10 ⁻⁵ M) ve Benzoin (5x10 ⁻⁵ M) fotobaşlatıcılarının CH ₂ Cl ₂ içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları	101
Şekil 4. 36	PS-MTB'nin [5x10 ⁻⁵ M] aminsiz ortamda CH ₂ Cl ₂ içerisindeki fotolizi.....	102
Şekil 4. 37	MTB ve PS-MTB'nin 77 K' de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu (λ _{uyarma} : 350 nm, τ _{MTB} : 57 ms ve τ _{PS-MTB} : 65 ms).....	103
Şekil 4. 38	MTB'nin 77 K' de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans ömür grafiği.....	103
Şekil 4. 39	PS-MTB'nin 77 K' de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans ömür grafiği..	104
Şekil 4. 40	PS-MTB' nin (O.D: 0,5) argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,15; 2,75 ve 9,95 μs' de 25 ⁰ C' de elde edilen absorpsiyon spektrumu	105
Şekil 4. 41	PS-MTB' nin (O.D: 0,5) argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C' de 490 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği	105
Şekil 4. 42	MTB (% 1, w/w), PS-MTB (% 1, w/w) ve benzoin (% 1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında trimetilolpropantriakrilatın (TMPTA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 30mW cm ⁻²).....	107
Şekil 4. 43	MTB (% 1, w/w), PS-MTB (% 1, w/w) ve benzoin (% 1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında trimetilolpropantriakrilatın (TMPTA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 60mW cm ⁻²).....	108
Şekil 4. 44	α-bromofonksiyonel MTB' nin sentezi.....	109
Şekil 4. 45	α-bromofonksiyonel MTB' nin ¹ H NMR spektrumu	109
Şekil 4. 46	MTB sonlu fonksiyonel PS(MTB-PS)' nin sentezi	110
Şekil 4. 47	MTB sonlu fonksiyonel PS(MTB-PS)' nin ¹ H NMR spektrumu	111
Şekil 4. 48	Çok kollu (MTB-PS)m-poli DVB yıldız polimerik başlatıcısının sentezi.....	112
Şekil 4. 49	Çok kollu (MTB-PS)m-poli DVB yıldız polimerik başlatıcısının ¹ H NMR spektrumu	112
Şekil 4. 50	PS-MTB-Yıldız (2, 17 x 10 ⁻⁶ M, ε _{315 nm} : 16978 L. mol ⁻¹ . cm ⁻¹ , MTB ünitelerine göre hesaplanan) fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu	114
Şekil 4. 51	PS-MTB-Yıldız (1,25x10 ⁻⁶ M) fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ toluen ve THF içerisinde alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları	114
Şekil 4. 52	PS-MTB-yıldız fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ içerisindeki floresans spektrumu(λ _{uyarma} : 313 nm) E _{singlet 384 nm} : 311 kJ/mol.....	115
Şekil 4. 53	PS-MTB-yıldız fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ , THF ve toluen içerisinde alınan floresans emisyon spektrumları (λ _{uyarma} : 313 nm)	116
Şekil 4. 54	PS-MTB-Yıldız Fotobaşlatıcısının 77 K'de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu (λ _{uyarma} : 350 nm, τ _{PS-MTB-Yıldız} : 101 ms. 442	

	nm, 470 nm: 89,6 ms) E _{triplet 442 nm} : 270,6 kJ/mol, E _{triplet 470 nm} : 254,5 kJ/mol.....	117
Şekil 4. 55	PS-MTB-Yıldız Fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MTB ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi (K _{SV} = 177).....	119
Şekil 4. 56	PS-MTB-Yıldız' ın (O.D: 0,1) argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 0,276; 0,676 ve 2,480 µs' de 25 ⁰ C' de elde edilen absorpsiyon spektrumu.....	120
Şekil 4. 57	PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroform içerisindeki çözeltisinin 490 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği.....	120
Şekil 4. 58	PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltilerine Naftalen katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 490 nm' de 25 ⁰ C' de elde edilen absorpsiyon kinetikleri	121
Şekil 4. 59	PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının sönmülendirme hız sabitinin naftalen konsantrasyonunun değişmesiyle LFF' den hesaplanması	122
Şekil 4. 60	α- bromofonksiyonel benzoinin sentezi	123
Şekil 4. 61	α- bromofonksiyonel benzoinin ¹ H NMR spektrumu	124
Şekil 4. 62	Benzoin sonlu fonksiyonel PS (Benzoin-PS)' nin sentezi.....	125
Şekil 4. 63	Benzoin sonlu fonksiyonel PS (Benzoin-PS)' nin ¹ H NMR spektrumu.....	125
Şekil 4. 64	Çok kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin sentezi.....	126
Şekil 4. 65	Çok kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin ¹ H NMR spektrumu	126
Şekil 4. 66	PS-B-Yıldız (1,13x10 ⁻⁶ M, ε _{254 nm} : 25336 L. mol ⁻¹ . cm ⁻¹ , benzoin ünitelerine göre hesaplanan) fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu	128
Şekil 4. 67	PS-Benzoin-Yıldız (1,25x10 ⁻⁷ M) fotobaşlatıcılarının CH ₂ Cl ₂ ve THF içerisinde alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları.....	128
Şekil 4. 68	PS-Benzoin-yıldız fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ içerisindeki floresans spektrumu (λ _{uyarma} : 250 nm) E _{singlet 303nm} : 394 kJ/mol.....	129
Şekil 4. 69	PS-Benzoin-yıldız fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ , THF ve toluen içerisinde alınan floresans emisyon spektrumları (λ _{uyarma} : 250 nm)	130
Şekil 4. 70	PS-Benzoin-yıldız fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ , THF ve toluen içerisinde alınan floresans emisyon spektrumları (CH ₂ Cl ₂ ve THF için λ _{uyarma} : 250 nm, toluen için λ _{uyarma} : 325 nm).....	131
Şekil 4. 71	PS-B-Yıldız Fotobaşlatıcısının 77 K' de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu (λ _{uyarma} : 250 nm, τ _{PS-B-Yıldız} : 29 ms. E _{triplet 390 nm} : 307 kJ/mol, E _{triplet 414 nm} : 289 kJ/mol, E _{triplet 440 nm} : 272 kJ/mol	132
Şekil 4. 72	PS-Benzoin-Yıldız Fotobaşlatıcısının CH ₂ Cl ₂ çözeltisine değişik konsantrasyonlarda benzoin ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi (K _{SV} = 141).....	133
Şekil 4. 73	PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroform içerisindeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,13; 2,73 ve 9,93 µs gecikmeyle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.....	134
Şekil 4. 74	PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroform içerisindeki çözeltisinin 450 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği	134
Şekil 4. 75	I. Tip bir fotobaşlatıcı olarak 2,2'-Naftoin' in sentezi.....	135

Şekil 4. 76	2,2'-Naftoin' in CDCl_3 'te alınan ^1H -NMR spektrumu.....	136
Şekil 4. 77	2,2'-Naftoin' in CHCl_3 içerisindeki GC spektrumu	136
Şekil 4. 78	2,2'-Naftoin' in (5×10^{-4} M) ve benzoinin (5×10^{-4} M) DMF içerisindeki UV spektrumu	137
Şekil 4. 79	2,2'-Naftoin'in [5×10^{-4} M] aminsiz ortamdaki fotolizi	138
Şekil 4. 80	2,2'-Naftoin'in (5×10^{-4} M) aminli (5×10^{-3} M) ortamdaki fotolizi.....	138
Şekil 4. 81	2,2'-Naftoinin etanol içerisindeki floresans uyarılma-yayınım spektrumu (λ_{uyarma} : 330 nm).....	139
Şekil 4. 82	2,2'-Naftoin'in etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda 2- Naftaldehit ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi	140
Şekil 4. 83	2,2'-Naftoin' in argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu.....	142
Şekil 4. 84	2,2'-Naftoin'in argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu ve 430 nm' deki triplet ömür grafiği	143
Şekil 4. 85	9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının sentezi.....	144
Şekil 4. 86	9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının CDCl_3 içerisinde alınan ^1H - NMR spektrumu.....	145
Şekil 4. 87	9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının GC spektrumu	145
Şekil 4. 88	9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının GC spektrumuna ait parçalanma grafiği....	146
Şekil 4. 89	9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının ATR ile alınan IR spektrumu.....	146
Şekil 4. 90	9,9'-Antroin' in [$1,25 \times 10^{-4}$ M] CH_2Cl_2 içerisindeki UV spektrumu.....	147
Şekil 4. 91	9,9'-Antroin' in [$1,25 \times 10^{-4}$ M] CH_2Cl_2 içerisinde ve hava ortamında gerçekleştirilen fotolizi.....	148
Şekil 4. 92	9,9'-Antroin' in CH_2Cl_2 içerisinde alınan floresans spektrumu (λ_{uyarma} : 370 nm).....	149
Şekil 4. 93	9,9'-Antroin'in argon ile doyurulmuş CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu	152
Şekil 4. 94	9,9'-Antroin'in argon ile doyurulmuş CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu ve 440 nm' deki triplet ömür grafiği	152
Şekil 5. 1	MTB için önerilen fotobaşlatma mekanizması.....	152
Şekil 5. 2	PS-MTB fotobaşlatıcısı için önerilen fotobaşlatma mekanizması.....	152
Şekil 5. 3	PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısı için önerilen fotobaşlatma mekanizması.....	152
Şekil 5. 4	PS-B-Yıldız fotobaşlatıcısı için önerilen fotobaşlatma mekanizması.....	152
Şekil 5. 5	2,2'-Naftoin için önerilen fotobaşlatma mekanizması.....	152
Şekil 5. 6	9,9'-Antroin için önerilen fotobaşlatma meknizması.....	152

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 I.Tip fotobaşlatıcı örnekleri	32
Çizelge 2. 2 ATRP' de başlatıcı olarak kullanılan bazı organik halojenürler	59
Çizelge 4. 1 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın MTB ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu	78
Çizelge 4. 2 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın benzoin ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu	79
Çizelge 4. 3 MTB ve benzoinin fotofiziksel özelliklerinin kıyaslanması.....	94
Çizelge 4. 4 Metil metakrilatın MTB, Benzoin ve PS-MTB fotobaşlatıcılarının farklı konsantrasyonları beraberinde, DMF içinde hava atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu	106
Çizelge 4. 5 Sentezlenen çok kollu (MTB-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin GPC analiz sonuçları	113
Çizelge 4. 6 PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının farklı konsantrasyonlarda naftalen katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri	122
Çizelge 4. 7 Sentezlenen çok kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin GPC analiz sonuçları	127
Çizelge 4. 8 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın NB ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	141
Çizelge 4. 9 MMA [4,68 mol L ⁻¹]' nın 9,9'-Antroin ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlardahazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu	150
Çizelge 5. 1 Sentezlenen bütün fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin kıyaslanması.....	161

**MOLEKÜLER VE POLİMERİK BENZOİN TEMELLİ FOTOBAŞLATICILARIN
SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Duygu SEVİNÇ ESEN

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Radyasyonla sertleştirilebilir formülasyonlar, ısı yerine ışıkla uyarılmış başlatma reaksiyonlarıyla çapraz bağlanırlar. Bu formülasyonlar ışıktan uzak tutuldukları sürece çok kararlı olma gibi potansiyel bir avantaja sahiptirler. Bunu takip eden uygulamalarda, uygun sıcaklıkta ışığa maruz bırakıldıklarında çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanma reaksiyonu verirler. Uygun sıcaklıkta hızlı sertleşme özellikle kağıt, bazı plastikler ve ahşapları içermektedir. Ayrıca ısıya duyarlı substratlar için de önemlidir. Kaplamalar fonksiyonel ve dekoratif gereksinimlere yönelik olarak kullanım olanağı bulmaktadır. Bilim ve teknolojiadaki çeşitlilik, kaplamaların geliştirilmesi, üretimi ve kullanımını desteklemektedir.

UV sertleştirme işlemlerinde iki çeşit polimerizasyon reaksiyonu kullanılmaktadır: serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik başlatılmış zincir büyümesi polimerizasyonu. Bu tip reaksiyonlarda absorbe edilen her foton sadece bir çapraz bağlanma reaksiyonunu etkileyebilir. Zincir reaksiyonlarında tek bir fotonun absorpsiyonu pek çok çapraz bağlanma oluşumuyla sonuçlanabilir. UV kürleştirme için en önemli ihtiyaç, düşük maliyetle ve aşırı infrared radyasyonu meydana getirmeden yüksek yoğunlukta UV radyasyonu üretebilecek bir UV kaynağıdır. Ticari olarak en çok kullanılan kaynaklar orta basınçlı civa lambalarıdır.

UV ile sertleştirilen formülasyonların en önemli bileşenlerinden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, ışığı etkin bir biçimde absorplayarak, polimerizasyonu başlatacak radikalleri üreten bileşenlerdir. Endüstriyel çalışmalar açısından ışıkla polimer sentezi (fotopolimerizasyon) kaplama sanayiinde, lazer mürekkeplerde, biyolojik uygulamalarda ve pek çok alanda kendine önemli ölçüde yer bulmakta ve bu sistemlerin en önemli bileşenlerinden olan fotobaşlatıcı sistemlerine duyulan ilgi de artmaktadır. UV ile sertleştirilmiş sistemlerde kaplamalardan meydana gelebilecek migrasyonu önleyebilmek amacıyla yeni polimerik başlatıcıların sentezi de son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir.

Benzoin fotobaşlatıcıları, stiren monomerinin polimerizasyonu da dahil olmak üzere, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzoin ve türevleri, vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda çok uzun zamandır kullanılan fotobaşlatıcılardandır. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup, çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar, uzak-UV bölgede ($\lambda = 300-400$ nm, $\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ arasında) kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiptirler. Triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler.

Sentezleri gerçekleştirilen benzoin türevlerinden polimerik fotobaşlatıcıların eldesi için klik kimyası ve ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) yöntemleri kullanıldı. Klik kimyası, polimerin uç grupları veya yan zincirlerini fonksiyonlandırmada, dendrimer sentezinde, ilaç salınım sistemleri için hazırlanan biyolojik polimerlerin sentezinde özgün bir yöntem olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tezde de, bu yöntemler kullanılarak lineer ve yıldız polimerik fotobaşlatıcılar yüksek verimlerde sentezlenmiştir. Ayrıca; benzoin türevlerini içeren fotobaşlatıcıların sentezinde mikrodalga sistemi kullanılarak reaksiyonun kısa sürede gerçekleşmesi ve verimin arttırılması sağlanmıştır.

Bu tezde, bir seri moleküler benzoin türevi fotobaşlatıcının ve klik kimyası ve ATRP kullanılarak benzoin ve metiltiyobenzoin içeren türevi polimerik fotobaşlatıcıların sentezi gerçekleştirildi. Son yıllarda fonksiyonlandırma amacıyla bu yöntemlere sıklıkla rastlanmaktadır. Bu yöntemlerde reaksiyon kısa sürede ve yüksek verimle gerçekleşir. Daha önce sentezlenmiş ancak fotobaşlatma aktivitesi incelenmemiş sadece ilaç kimyasında yer bulan benzoin türevleri fotobaşlatıcı olarak kullanıldı. Sentezlenen başlatıcıların karakterizasyonları spektrofotometrik yöntemlerle (UV, FT-IR, ¹HNMR, GC-MS gibi) gerçekleştirildi. Mono ve çok fonksiyonlu akrilatların polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak etkinlikleri incelendi. Sentezlenen başlatıcılar temelde benzoin içermelerine karşın, sübstitüent etkisi sonucunda fotobaşlatma mekanizmalarındaki değişimler lazer flaş fotoliz, GC-MS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Fotofiziksel özellikleri, floresans yayılım spektrumları, Stern-Volmer sönmülenme sabitleri ve fosforesans emisyon spektrumları ve Foto-DSC aracılığıyla saptandı.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, benzoin, polimerik fotobaşlatıcı, klik kimyası, yıldız polimer.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MOLECULAR AND POLYMERIC BENZOIN BASED PHOTOINITIATORS AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Duygu SEVINC ESEN

Department of Chemistry

Ph.D. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Radiation cure coatings cross-link by reactions initiated by radiation, rather than heat. Such coatings have the potential advantage of being indefinitely stable when stored in the absence of radiation; following application, cross-linking occurs rapidly at ambient temperature on exposure to radiation. Rapid cure at ambient temperature is particularly significant for heat sensitive substrates, including paper, some plastics, and wood.

Two classes of polymerization reactions are used in UV curing: free radical and cation-initiated chain-growth polymerization. In such reactions, each photon absorbed can effect only one cross-linking reaction. In chain reactions, absorption of a single photon can lead to the formation of many cross-links. A key requirement for UV curing is a UV source that produces high intensity UV radiation at low cost without generating excessive infrared radiation. Major radiation sources in commercial use are medium pressure mercury vapor lamps.

Because of their vital role in photopolymerization, photoinitiators are the subject of particularly extensive research. Reactive species such as free radicals can be generated by photolysis of an initiator, and thus promote the polymerization of monomers and oligomers. Photopolymerization is a well-accepted technology that finds industrial

applications in coatings on various materials adhesives, printing inks, biological applications and photoresists and photoinitiators have been known as playing one of the most important roles in these systems. The low migration tendency of polymeric photoinitiators and photoproducts, increases the importance of the synthesis of polymeric photoinitiators.

Benzoin derivatives have long been known to be efficient photoinitiators for the vinyl monomers such as styrene. Benzoin and particularly its ethers are, for the most part, colourless solids which are sufficiently soluble in most formulations. They have spectra which are typical for unsubstituted benzoyl chromophores, absorbing strongly in the far UV ($\lambda = 300\text{-}400\text{ nm}$, $\epsilon \geq \text{between } 100\text{-}200\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). They have high quantum yields with respect to producing free radicals. Due to their very fast photochemical reaction, their initiating efficiency is relatively little influenced by interactions with components in the formulation.

The development and applications of click chemistry in polymer and material science have recently been extensively reviewed Click reactions, which is going to be employed for synthesizing polymeric photoinitiators starting from benzoin derivatives, have been extensively used in the synthesis of polymers in a very short time and with high efficiency. This method is applied to synthesize dendrimeric structures, biological polymers which is used for drug delivery systems and to obtain functionalized polymers. Microwave activation is going to use for the synthesis of benzoin based photoinitiators to increase the rate of reaction and to get higher yields.

Last a few years, this methods are encountered to functionalized. Reactions occur in a vey short time with high yield. Benzoin derivatives which were synthesized but just used in pharmaceutical chemistry used as photoinitiators. Photoinitiators were characterized some spectrophotometric techniques (UV, FT-IR, ^1H NMR, GC-MS etc). Photophysical properties of these initiators were determined by using of various methods like fluorescence emission spectrums, Stern-Volmer rate constants, phosphorescence emission spectrums and Photo-DSC. Although, photoinitiators which were benzoin based, to investigate the changing because of substitution effect on photoinitiation mechanism of these initiators are also going to investigate by additional laser flash photolysis technique and GC-MS. Photoinitiation efficiency of photoinitiators for polymerization of mono and multifunctional acrylates was investigated.

Key words: Photoinitiator, benzoin, polymeric photoinitiator, click chemistry, star polymers.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Küreselleşen dünyanın dışında kalmamak, dünya ticaretinden pay alabilmek için fırsat ve avantajlardan yararlanmak ülkeler için öncelikli amaçlardan olmuştur. Bu amaç doğrultusunda endüstrinin farklı alanlarında çeşitli fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarda uzun yıllardır kullanılmakta olan yüksek enerjili UV teknolojisinin sanayide ve özellikle polimer endüstrisinde kullanım olanakları artmaktadır. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında maddelerin reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır.

Fotobaşlatıcılar ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı radikalleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren ve de yalnız başlarına kullanılan moleküller olup, UV ile polimerizasyon sistemlerinin en önemli bileşenleridir (Aydın vd. [1], Aydın vd. [2], Çokbağlan vd. [3], Balta vd. [4]).

Benzoin ve türevleri ilk olarak kullanılmaya başlanan I. Tip fotobaşlatıcı sistemleri olup, benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddelerdir ve çok kolay çözünürler. Benzoin ve türevleri fotobaşlatıcı özelliğinin dışında da çok ilgi gören ve organik kimyada sentezleri konusunda çokça çalışılan bileşiklerdir (Demir ve Reis [5], Demir vd. [6], Ma vd. [7], Enders ve Han [8], Singh vd. [9], Metzler [10], Becker vd. [11]). Benzoin ve türevleri vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda çok uzun zamandır

kullanılan fotobaşlatıcılardandır. Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede ($\lambda = 300-400$ nm, $\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ arasında) kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptirler. Radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier [12], Davidson [13], Mishra ve Yağcı [14], Dietliker [15]).

UV ile polimerleştirme işlemlerinin % 80' inde serbest radikal polimerizasyonu tekniği kullanılmaktadır ve serbest radikalle başlatılan polimerizasyonda iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşebilir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α bölünmesidir ki bu I. Tip Norrish Reaksiyonu olarak adlandırılır (Dietliker [15]).

Benzoin türevi fotobaşlatıcıların α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikalleri oluşur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerin reaktivitesi, radikalın konsantrasyonu düşük, monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer taraftan, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Mishra ve Yağcı [14]). Polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılmasında iki temel radikalın rolü tam olarak net değildir. Benzoil radikallerinin çeşitli doymamış bileşiklere etkin olarak katıldığı bilinmektedir. Polimerize olmayan model bir monomer olan 1,1 -difeniletilene benzoil radikallerinin % 73 oranında katıldığı saptanmıştır. Ürün analizi, radikal yakalaması, ¹H NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzoil radikali olduğu saptanmıştır. Benzoil ve süstitüye benzil radikallerinin oluşumu ESR spektroskopisi gibi diğer metotlar

kullanılarak da ispatlanmıştır. Ayrıca, primer radikaller TEMPO ile tutularak da saptanmıştır (Dietliker [15]).

Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet çözücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa olması bunda en büyük etkindir. Bu nedenle benzoin fotobaşlatıcıları, stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır (Mishra ve Yağcı [14]).

Kaplama reçinesi ile iyi uyumluluk, sertleştirilmemiş formülasyonda ve bitmiş üründe düşük migrasyon eğilimi, düşük uçuculuk ve dolayısıyla daha az koku problemi, film yüzeyinde sarılaşmada azalma, aynı polimere farklı fotoreaktif grupların takılabilmesi olasılığı gibi avantajları sebebiyle makromoleküler başlatıcılara olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır (Dietliker [15]).

Bir polimerik fotobaşlatıcı genellikle üç farklı kısımdan oluşur, bunlar;

1. Fotoreaktif grup, ışık indüklenmiş reaksiyonla başlatıcı parçacıkları üretirler.
2. Ayırıcı; fotoreaktif grup ile polimer iskeleti arasındaki kimyasal bağdır.
3. Polimer iskeleti; bir veya daha fazla tekrar eden ünite içeren monomerik yapılardır (Dietliker [15]).

Benzoin ve eterleri 320-350 nm' de aydınlatıldıklarında, α - pozisyonunda homolitik parçalanmaya uğrarlar ve benzoil radikallerinin vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı görevi gördükleri bilinmektedir. Bu kapsamda benzoin metil eter başlatıcıları polimer omurgasından veya birbirinden farklı uzaklıklarda hazırlanmış ve fotobaşlatma aktiviteleri, düşük molekül ağırlıklı benzerleriyle kıyaslanmıştır (Carlini vd. [16]).

Yaşayan polimerizasyon sistemleri, kontrollü yapıya sahip polimerlerin sentezinde temel tekniktir. Aynı zamanda yaşayan polimerizasyon sistemleri, makro monomerlerin, makro başlatıcıların, fonksiyonel polimerlerin, blok ve dallanmış kopolimerlerin ve yıldız polimerlerin sentezi için de kullanılmaktadır. Yaşayan polimerizasyonla karmaşık yapıların kontrolü, grup transfer polimerizasyon tekniğinde olduğu gibi, yaşayan anyonik ve katyonik polimerizasyonla büyük ölçüde başarılmıştır.

Ancak, serbest radikal mekanizmasıyla bütün vinil monomerleri homo ve kopolimerleştirilebildiği halde, iyonik polimerizasyonda bu durum sınırlıdır. Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyon sistemlerinde çok amaçlı bir metod olan ATRP' de, pek çok monomer, katalizör, çözücü ve reaksiyon sıcaklığı kullanılabilir. Bu yaklaşım, pek çok monomer çeşidinin tek basamakta veya ardarda iki basamakta bir polimer yapısında kombine edilmesinde araştırmacılara olanak sağlar. ATRP iyi tanımlanmış bileşimde, yapıda ve zincir fonksiyonalitesindeki polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır (Tunca vd. [17]).

Klik reaksiyonu, yüksek etkinlik, seçicilik, yüksek reaksiyon hızları ve ürünlerin basit izolasyon proseslerini bulundurma gibi avantajlara sahip kimyasal bir dönüşüm reaksiyonudur. Klik kimyası pek çok araştırma konusunda yaygın uygulama alanı bulmaktadır örneğin; biyokonjugatların ve dendrimerlerin sentezi, nanoyapıların ve yüzeylerin modifikasyonu. Klik reaksiyonlarından makromolekül bilimde de faydalanılır fakat; asıl araştırma konusu çoğunlukla, polimerizasyon reaksiyonlarıyla oluşturulan polimerlerin daha sonradan fonksiyonlandırılması üzerinedir (Qin vd. [18]). Metal katalizli azid/alkin klik reaksiyonları C-C üçlü, C-N üçlü ve alkil/aril/sülfonil grupları arasındaki Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu olarak bilinir ve polimer bilimde çok geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu reaksiyonların sonucunda sırasıyla tetrazoller, 1,2,3-triazoller ve 1,2-oksazoller oluşur. Ayrıca, polimerlerin ve yüzeylerin fonksiyonlandırılmasında klasik Diels-Alder katılma reaksiyonları da kullanılmaktadır (Binder ve Sachsenhofer [19]).

Son on yıllık zaman dilimi içerisinde, çözeltideki ilginç hacimsel durumları, diğer lineer ve aynı molekül ağırlıklı benzerleriyle kıyaslandıklarındaki yüksek fonksiyonaliteleri ve sıkıştırılmış yoğun yapılarından dolayı, yıldız polimerlere duyulan ilgi hızla artmıştır. Yaşayan radikal polimerizasyonundaki son gelişmelerle beraber, kompleks yapıya sahip polimerlerin sentezi ve kimyasal bileşimlerinin önceden belirlenmesi mümkün olmuş ve uygulanabilecek monomerlerin çeşitliliği ve yaşayan iyonik polimerizasyonun kurallarıyla kıyaslandığında deneysel şartların toleranslı olması sebebiyle bu konuya olan ilgi artmıştır (Dağ vd. [20]). Yıldız polimerler ortada tek bir çekirdeğe bağlı pek çok lineer polimer zinciri (polimerik kol) içeren yapılardır (Hawker [21]). Kontrollü radikal

polimerizasyonu gelişmeden önce yıldız polimerlerin hazırlanması, anyonik polimerizasyon metodu ile incelenmiştir. Ancak; iyonik polimerizasyonun getirdiği limitlerden dolayı, yıldız polimerlerin bileşimi ve fonksiyonaliteleri de sınırlanmaktadır. Fakat; yoğun yapıları ve küresel şekilleri onlara termoplastik elastomerlerden (Quirk ve Kim [22]) ilaç taşıma sistemlerinde kullanımına (Hadjichristidis vd. [23]) kadar farklı kullanım alanları sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında daha önceden bazılarının sentezi gerçekleştirilen ancak fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmemiş olan benzoin türevlerinin ve daha önceden hiç sentezlenmemiş benzoin türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Başlatıcıların fotofiziksel özellikleri floresans, fosforesans ve lazer flaş fotoliz teknikleriyle incelenmiş ve çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerleşme süreçleri foto-DSC tekniği ile incelenmiştir. Ayrıca, benzoine takılan farklı fonksiyonel grupların fotobaşlatıcıların özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezde, fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere daha önce sentezlenmiş ancak fotobaşlatıcı olarak kullanılmamış ve ilk kez sentezi yapılacak olan I. tip moleküler ve polimerik benzoin türevlerinin sentezlenmesi, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Başlatıcıların fotobaşlatma mekanizmalarının ve etkinliklerinin GC-MS, lazer flaş fotoliz ve polimerizasyon teknikleriyle aydınlatılması planlanmıştır. Fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin de floresans, fosforesans spektroskopisi yöntemleri ile de incelenmesi amaçlanmıştır.

Sentezlenecek I. tip fotobaşlatıcıların, akrilat sistemlerinin polimerizasyonunu başlatma etkinliğini incelemek için, reaksiyonların öncelikle hava atmosferinde gerçekleştirilmesi planlanmış ve aynı zamanda deneyler azot ve amin varlığında da gerçekleştirilerek I. Tip fotobaşlatıcı özelliği test edilerek aynı zamanda sanayii uygulamaları açısından oksijen atmosferindeki etkinliğinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerizasyon reaksiyonlarının Foto-DSC gibi tekniklerle izlenerek başlatıcıların etkinlikleri hakkında daha geniş bilgi sahibi olunacaktır.

1.3 Hipotez

Çok iyi absorpsiyon özelliklerine ve farklı fotofiziksel özelliklere sahip olması beklenen bir seri moleküler ve polimerik I. Tip benzoin temelli fotobaşlatıcının sentezi, karakterizasyonu ve fotofiziksel özelliklerinin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi, fosforesans spektroskopisi ve lazer flaş fotoliz tekniği ile incelenmesi, fotopolimerleşme reaksiyon kinetiklerinin Foto-DSC ile incelenmesi.

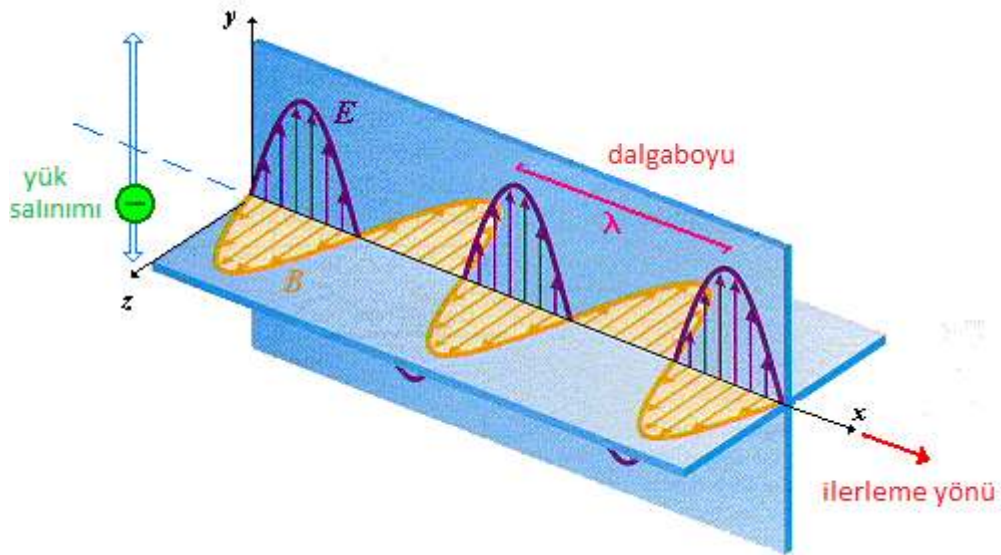
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Işık ve Madde Arasındaki Etkileşim

Fotokimya, elektronik olarak uyarılmış moleküllerle başlatılan reaksiyonlarla ilgilidir. Bu tarz moleküller, görünür bölge veya yakın UV bölgesindeki radyasyonun uygun bir şekilde absorplanmasıyla üretilirler. Fotokimya, yaşadığımız dünyanın temelidir. Merkezde güneşle beraber dünyanın kökeni zaten tek başına bile fotokimyasal bir olaydır (Montalti vd. [24]). Işık; insan gözü ile algılanıp değerlendirilebilen optik radyasyondur. Optik radyasyon, ya dalga benzeri karakterine ya da; foton karakterine göre yorumlanır.

Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Wayne [25]) (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970). Işık enerjisi ve bu enerjinin miktarı frekansına bağlıdır (Davidson, [13]).

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{dalgaboyu}}$$

Belli bir dalga boyunda bir fotonun enerjisi;

$$E = h \cdot c / \lambda \quad (2.1)$$

c = Işık hızı ($3 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$)

λ = Dalga boyu (nm)

Bir molekülün birinci uyarılmış hali ve temel hali için verilen ΔE enerji farkı ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) için;

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot c / \lambda = 28600 / \lambda \quad (2.2)$$

h : Planck sabiti ($9.534 \times 10^{-14} \text{ kcal} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ veya $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) olarak ifade edilir.

2.1.1 Elektromanyetik Radyasyon

Elektronik geçişlere çok genel olarak frekans ve elektriksel alanının yönü hakkında bilgi veren polarizasyon ile karakterize edilen, elektronik radyasyon sebep olur.

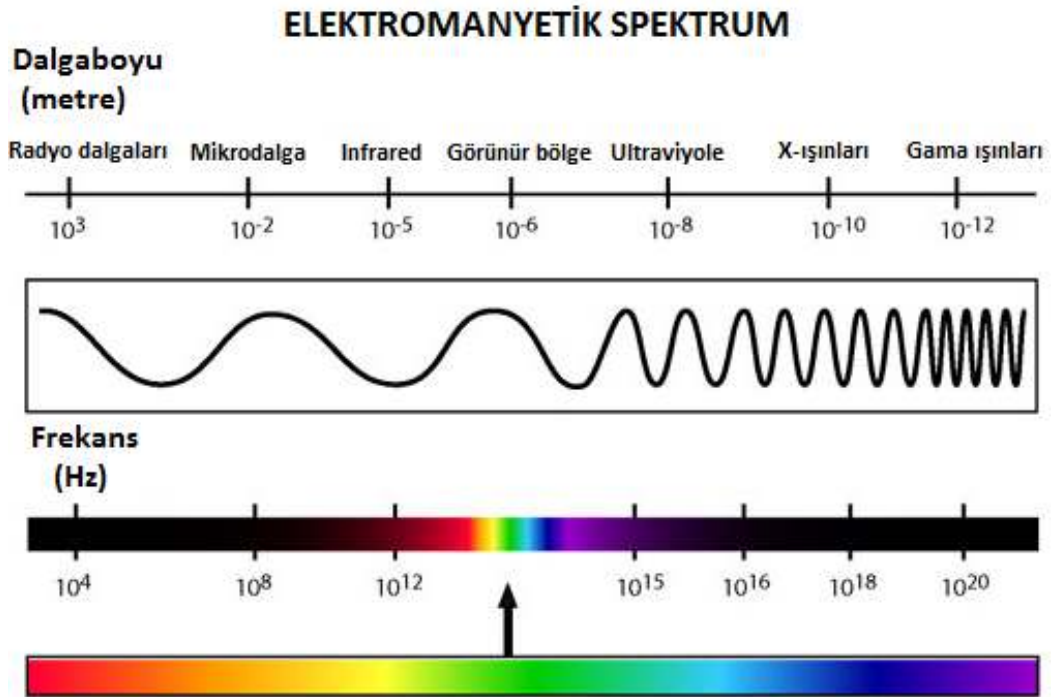
Optik radyasyon üç kısma ayrılır;

Ultraviyole (UV)

Visible (VIS)

Infrared (IR)

Fotokimyada ışık, elektromanyetik spektrumun 200 nm ile 800 nm'lik uzak ultraviyole ve yakın infrared bölümleriyle ilişkilidir. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Montalti vd. [24]).



Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrumun bölgeleri

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

2.2 UV Işık Absorpsiyonu

2.2.1 UV Radyasyon İşlemleri

Elektromanyetik radyasyon (veya ışık) fonksiyonel monomerleri, oligomerleri ve polimerleri içeren çeşitli işlemler için enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Bu işlemlerde çoğunlukla yeni kimyasal bağların oluşumu etkisinden faydalanılır. Polimerik sistemlerde UV bölgenin 200-400 nm aralığındaki kısmı kullanılır fakat; bazı özel durumlarda, bu kısım görünür bölgenin 750 nm' ye kadar olan kısmını da kapsar. Ksenon lambalar 450-550 nm aralığında önemli bir emisyon verirler çünkü; radyasyonun enerjisi dalgaboyu azaldıkça artar, düşük dalgaboylarındaki radyasyon büyük miktarda enerji içerir. Bu enerji bazı ışığa duyarlı sistemlerde belirli kimyasal reaksiyonları meydana getirebilir ve absorplanan enerji polimerizasyonu veya çapraz bağlanmayı başlatabilecek parçacıkları oluşturur. UV radyasyon çoğu zaman reaktif sıvı monomer ve oligomerlerin katıya dönüştürülmesinde kullanılır. Bu işlem esas olarak polimerizasyon ve bazen polimerizasyon ve çapraz bağlanmayı aynı zamanda içerir. İki çeşit lineer polimerin fonksiyonalitesine sahip monomer ve oligomerler üç boyutlu çapraz ağ yapısı oluştururlar. Çapraz bağlılık çözücü dayanımı sağlar, sertliği ve ısıya karşı dayanımı arttırır. Bu reaksiyonların asıl pratik faydası, kaplamaların, boyaların sertleştirilmesi ve fotoşekillendirmede görülmektedir. Daha önceden var olan polimerlerin çapraz bağlanmasından sorumlu işlemler konusunda da araştırmalar devam etmektedir (Drobny [26]).

UV sertleştirme sistemlerinde, UV kaynağından gelen fotonlar bir molekülün kromoforik grubu tarafından absorplanır. Bu kromoforik grup, fotobaşlatıcının bir parçasıdır. Fotobaşlatıcı tarafından ışık absorpsiyonu, fotobaşlatıcının absorpsiyon bandı ile ışık kaynağının emisyon bandının çakışmasını gerektirir. Foton absorpsiyonu Lambert-Beer Kuralı' na göre gerçekleşir. Lambert-Beer Kuralı şu şekilde tanımlanır:

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon_{cd}}$$

I_0 : Gelen ışığın yoğunluğu

I : Geçen ışığın yoğunluğu

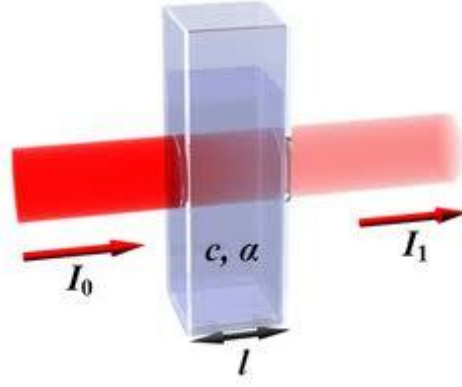
ϵ : Molar absorptivite katsayısı ($\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

C : Fotobaşlatıcı konsantrasyonu

d : Işık yolunun uzunluğu

Absorbans veya optik yoğunluk (A);

$A = -\log (I/I_0)$ ve $A = \epsilon cd$ eşitlikleri ile tanımlanır (Koleske [27]).



Şekil 2. 3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Daha önce de bahsedildiği gibi genel olarak UV radyasyon enerjisiyle beraber bir fotobaşlatıcı, serbest radikal veya iyonları oluşturabilir. UV radyasyonla reaktif parçacıkların üretilme şekline bağlı olarak fotobaşlatıcılar serbest radikal başlatıcıları, katyonik ve anyonik başlatıcılar olarak sınıflandırılır.

Bir fotokimyasal reaksiyonda oluşan veya reaksiyona giren bir dizi molekül sayısı arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı 'kuvantum verimi' olarak ifade edilir ve ϕ ile gösterilir.

Verilen bir sistemle kuvantum verimi;

$$\phi = \frac{\text{Bir sistemde reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan kuvant sayısı}} \quad (2.3)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Kuvantum verimi, reaksiyonun mekanizmasını aydınlatmak için çok önemlidir. Eğer;

$\phi = 1$ ise; absorplanmış her foton bir fotokimyasal reaksiyon üretir.

$\phi < 1$ ise; fotokimyasal reaksiyonların yanı sıra diğer kimyasal reaksiyonlar da oluşmuştur.

$\phi > 1$ ise; bir zincir reaksiyonu gerçekleşmiştir (Rabek, [28]).

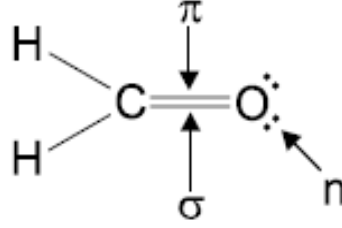
Enerjinin korunumu kanununa göre $\phi_{\text{toplam}} = \sum \phi_i = 1$ 'dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı 1' e eşittir (Guillet, [29], Wayne, [25], Cowan ve Drisko [30]).

2.2.2 Poliatomik Moleküllerdeki Elektronik Geçişler

Elektronik bir geçiş, molekülün temel haldeki orbitalinde bulunan bir elektronun bir foton absorpsiyonu yaparak daha yüksek enerji seviyesindeki boş orbitale çıkmasıyla meydana gelir. Ardından bu molekül, uyarılmış molekül olarak adlandırılır. Bir δ orbitali, iki tane s atomik orbitalinden veya bir s ve bir p atomik orbitalinden veya iki tane p atomik orbitalinden meydana gelir ve burada meydana gelen bağ δ bağı olarak adlandırılır. Bir π orbitali ise, iki tane p orbitalinin üst üste çakışmasıyla meydana gelir. Buradan oluşan bağ da, π bağı olarak adlandırılır. Etilen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) molekülü örnek olarak verilirse, iki karbon atomu birbirine bir δ ve bir π bağı ile bağlanmıştır (Koleske [27]).

Uygun enerjili bir foton absorpsiyonu ile π orbitalindeki elektronlardan biri bağ yapmamış π^* orbitaline geçer. Bu geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ olarak isimlendirilir. Bir δ elektronunun yükselmesi ise çok daha fazla enerji gerektirir (Koleske [27]).

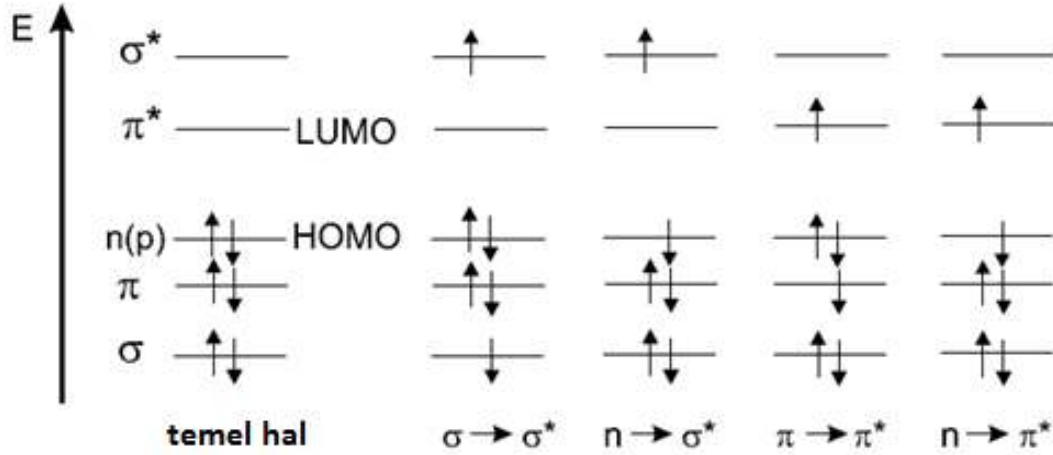
Bir molekül aynı zamanda oksijen ve azot gibi heteroatomlar üzerinde de bağ yapmamış elektronlara sahip olabilir. Buradaki moleküler orbitaller n orbitalleridir. Bir elektronun bir n orbitalinden, bağ yapmamış π^* orbitaline geçişi $n \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak adlandırılır. Bu enerji seviyelerini açıklayabilmek için Şekil 2.4' de formaldehit molekülünün muhtemel elektronik geçişleri örnek olarak verilmiştir (Koleske [27]).



Şekil 2. 4 Formaldehit molekülünün yapısı

Molekül uyarıldığı zaman oksijen atomu üzerinde bulunan bir elektron, yarısı oksijen yarısı da karbon atomu tarafından paylaşılmış bir π^* orbitaline geçer. Bu geçiş $n \rightarrow \pi^*$ geçiştir.

Absorpsiyon ve floresans spektroskopisinde iki önemli orbital türü vardır: En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO). Bunların her ikisi de molekülün temel halini ifade eder. Örneğin; formaldehit molekülü için HOMO n orbitali ve LUMO π^* orbitalidir (Koleske [27]) (Şekil 2.5).

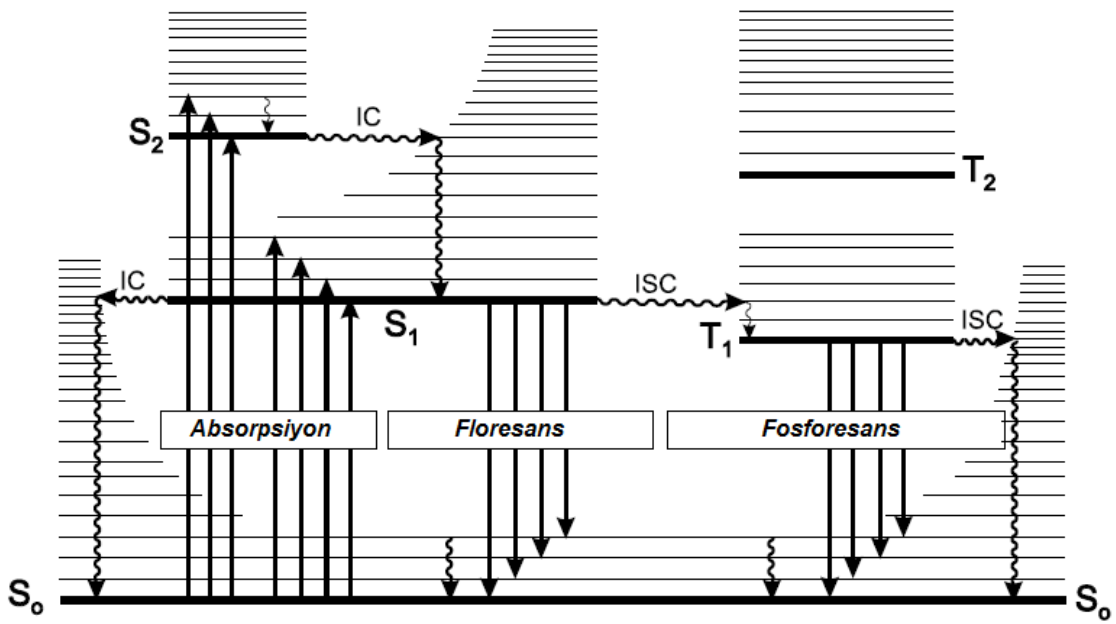


Şekil 2. 5 Formaldehit molekülündeki orbitallerin enerji seviyeleri ve olası elektronik geçişler

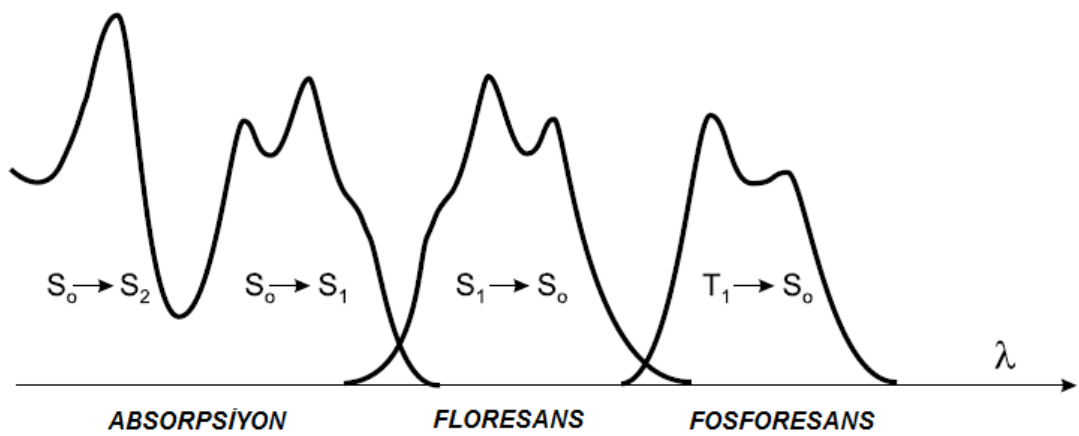
2.2.3 Elektronik Haller Arasındaki Işımalı ve Işımasız Geçişler

Perrin-Jablonski Diyagram' ı foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmeli floresans ve triplet-triplet geçişler gibi elektronik olarak uyarılmış bir molekülde meydana gelebilecek işlemleri görüntülemek için çok uygun bir

yoldur. Singlet elektronik haller S_0 (temel singlet hal), S_1 , S_2 , ve triplet haller T_1 , T_2 ,olarak ifade edilir. Titreşimsel seviyeler her bir elektronik halle ilgilidir. Diğer işlemlere kıyasla, absorpsiyon çok hızlıdır ($\sim 10^{-15}$ s). Absorpsiyon 0 (en düşük) Singlet (S_0) titreşimsel enerji seviyesinden başlar çünkü; moleküllerin çok büyük bir kısmı oda sıcaklığında bu seviyede bulunur ve bir foton absorpsiyonu molekülü S_1 , S_2 ,..... gibi titreşimsel enerji seviyelerinden birine geçirir (Drobny [26]). Şekil 2.6' da Jablonski Diyagramı ve Şekil 2.7' de singlet ve triplet haller arasındaki ışımalı geçişler verilmektedir (Valeur, [31]).



Şekil 2. 6 Jablonski Diyagramı



Şekil 2. 7 Singlet ve triplet haller arasındaki ışımalı geçişler

Işımalı geçişler:

- Absorpsiyon: $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$
- Floresans: $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$
- Fosforesans: $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$

Burada h Planck Sabiti ve ν , ν' ve ν'' sırasıyla absorplanan veya yayılan ışığın frekansını göstermektedir.

Işımasız geçişler

- Sistemiçi dönüşüm: $S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$
- Sistemlerarası geçiş: $T_1 \rightarrow S_0$ veya $S_1 \rightarrow T_1$

Monomerleri, oligomerleri ve polimerleri kapsayan fotokimyasal reaksiyon materyalin kimyasal yapısına, ışığın dalga boyuna ve sistemdeki diğer bileşenlere bağlıdır. UV, görünür ve lazer ışık fonksiyonel monomerleri polimerleştirebilir, çapraz bağlayabilir veya özellikle oksijen varlığında polimerleri parçalayabilir.

Neredeyse bütün organik bileşiklerin temel halleri bir çift elektron içerir. Bir foton absorpsiyonu elektronun temel singlet halden (S_0) daha yüksek enerjili singlet hallere ($S_1, S_2 \dots S_n$) yükselmesini sağlar. Elektronik olarak uyarılmış molekülün spinindeki değişim sistemiçi geçiş olarak adlandırılır. Elektronların spin değiştirmesi gerekliliğinden kaynaklanan enerji kaybı nedeniyle bir triplet hal her zaman, singlet halden daha düşük enerjiye sahiptir.

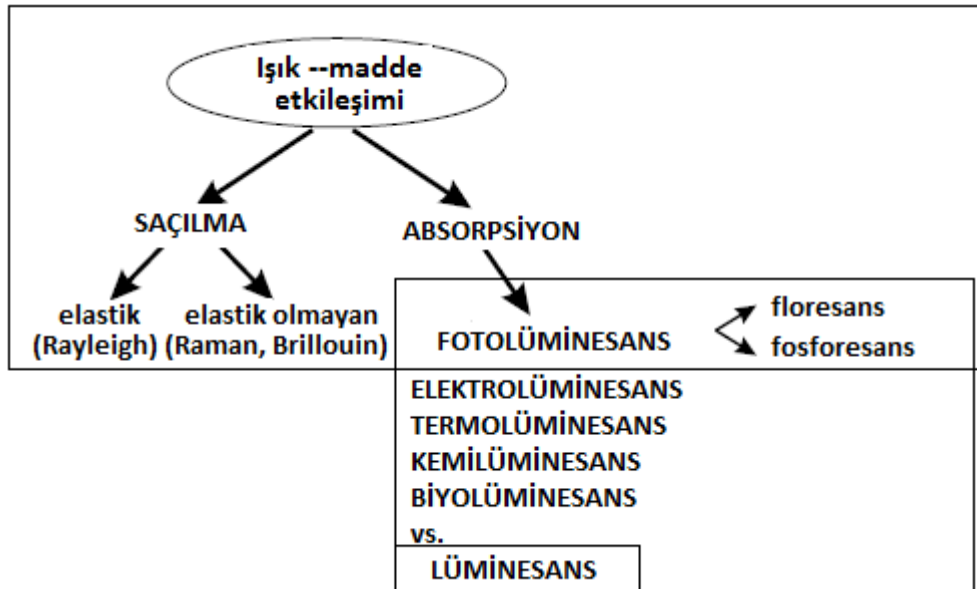
Basitçe anlatmak gerekirse;

- Kromoforik grup tarafından bir foton absorpsiyonu uyarılmış singlet hale geçişi sağlar.
- Genellikle uyarılmış molekül, absorpladığı enerjiyi geri vermek için iki ihtimale sahiptir: enerjisini floresans ışıması yayarak verir ve temel singlet hale geri döner veya uyarılmış triplet hale geçer.

- Triplet halde bulunan moleküller biradikaldır ve bunlar eğer, enerjileri bir bağı kırabilmek için yeterliyse, serbest radikalleri oluştururlar. Serbest radikaller de polimerizasyon veya çapraz bağlanmayı başlatırlar (Drobny [26]).

2.2.4 Lüminesans Nedir?

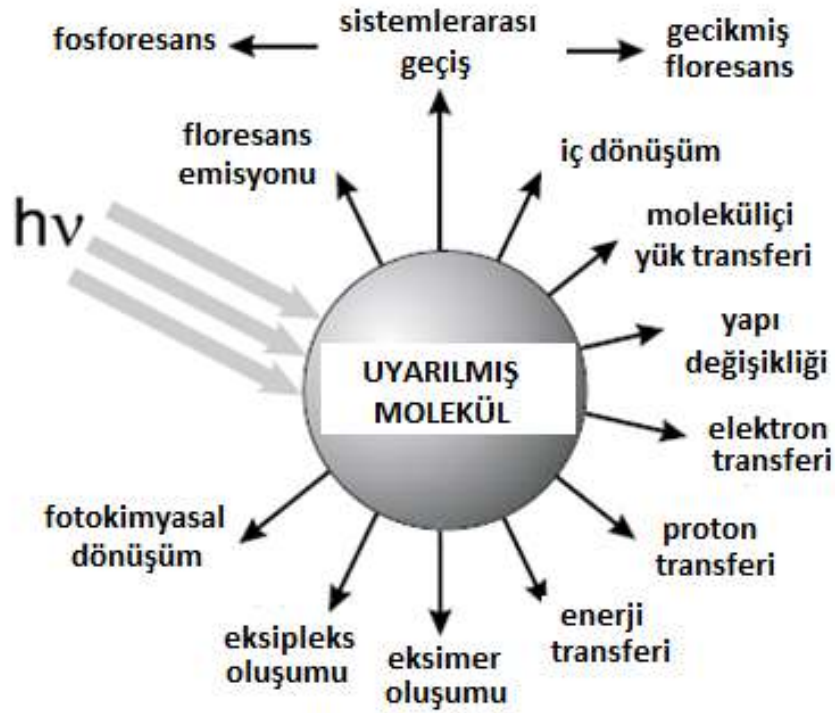
Lüminesans elektronik olarak uyarılmış parçacıklardan UV görünür veya infrared fotonların yayılmasıdır. Lüminesans, uyarılmanın türüne göre farklı çeşitlerde olabilir. Floresans ve fosforesans lüminesansın belli türlerindendir. Uyarılmanın türü, absorbe edici parçacıkların elektronik olarak uyarılmış hale geçmesine bağlıdır. Deaktivasyon ile fotonların emisyonu fotolüminesans (floresans, fosforesans veya gecikmeli floresans) olarak adlandırılır (Valeur, [31]).



Şekil 2. 8 Floresans ve fosforesansın ışık ve madde etkileşimindeki yeri

Bir molekül önce, bir foton absorpsiyonu ile uyarılmış hale geçer. Ardından temel hale floresans emisyonu yaparak geri dönebilir fakat; aynı zamanda deaktivasyon için pek çok farklı yol da mevcuttur (Şekil 2.9). Bunlar; sistemiçi geçiş (floresans ışıması meydana gelmeden doğrudan temel hale dönüş), sistemlerarası geçiş (ardından muhtemelen fosforesans ışıması gerçekleşir), molekül içi yük transferi ve yapısal değişim olabilir (Valeur, [31]).

Deaktivasyon işlemleri uyarılmış haldeki molekülün diğer moleküllerle etkileşimi ile de tamamlanabilir bunlar; elektron transferi, proton transferi, enerji transferi olabilir. Bu deaktivasyon işlemleri molekül uyarılmış halde ortalama süre boyunca kalabildiğinde tamamlanabilir (Valeur, [31]).



Şekil 2. 9 Uyarılmış bir molekülün deaktivasyon işlemleri

2.2.4.1 Floresans

$S_1 \rightarrow S_0$ geçişiyle meydana gelen foton emisyonu floresans olarak adlandırılır (Şekil 2. 6). Birkaç istisna dışında, floresans emisyonu S_1' den ortaya çıkar. Floresans yayılım spektrumu, absorpsiyon spektrumundan daha yüksek dalgalarda yer alır çünkü; titreşimsel gevşeme nedeniyle, uyarılmış halde enerji kaybı oluşur (Valeur, [31]).

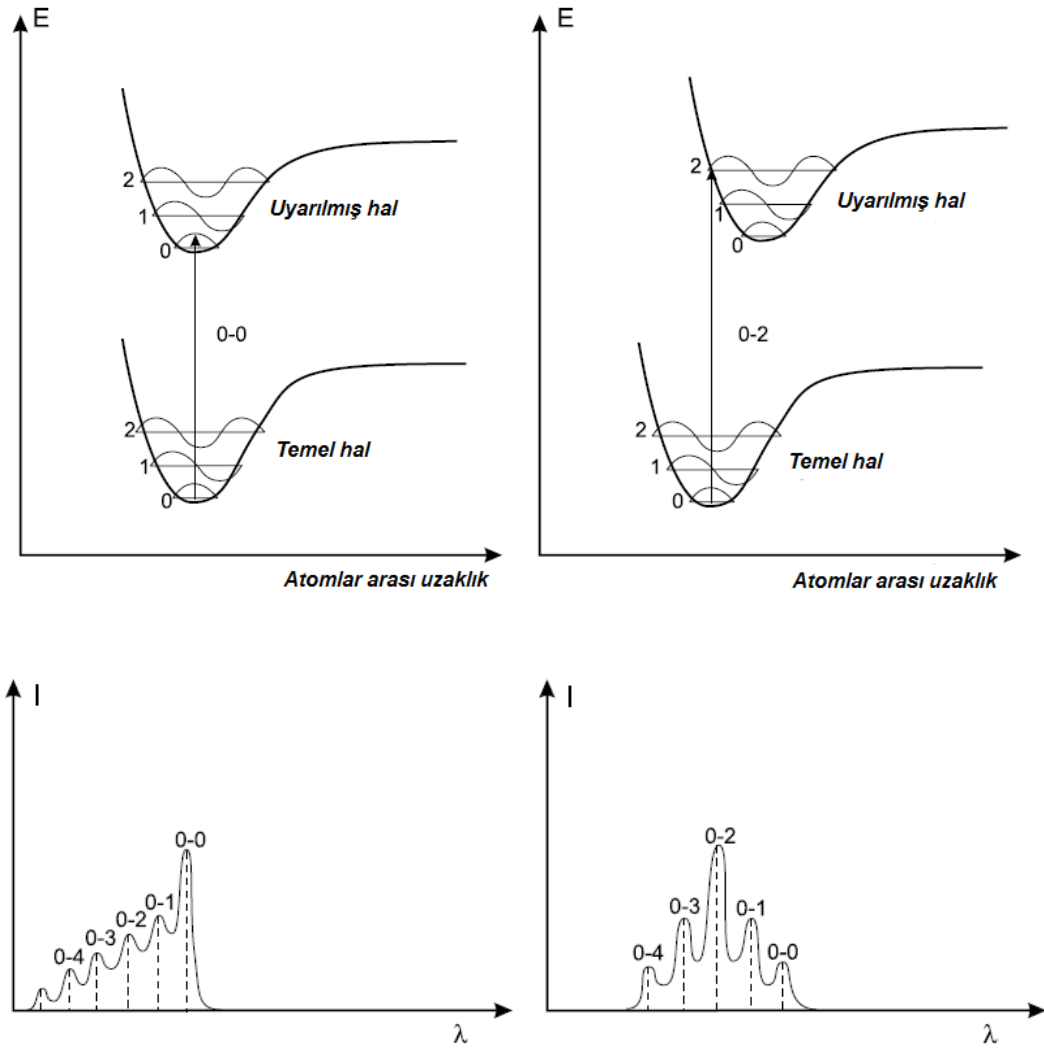
Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronların hareketi çekirdeğe göre çok daha hızlıdır. Bir elektronun bir antibonding moleküler orbitale yükselmesi yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşir ve bu moleküler titreşimlerle kıyaslandığında (10^{-10} - 10^{-12} s) çok hızlı gerçekleşir (Valeur, [31]).

Bu gözlem, Franck-Condon Prensipli' nin temelini oluşturur: molekülün özünde bir elektronik geçiş, büyük bir olasılıkla çekirdeğin pozisyonunda hiçbir değişiklik olmadan

meydana gelir ve sonuç hal Franck-Condon hali ve bu geçiş Şekil 2.10' da gösterildiği gibi dikey geçiş olarak adlandırılır (Valeur, [31]).

Oda sıcaklığında moleküllerin çoğu, temel halin en düşük titreşimsel seviyesinde bulunur. 0-0 geçişi olarak adlandırılan saf elektronik geçişine ek olarak, yoğunluğu potansiyel enerji dalgalarının şekline ve pozisyonuna bağlı olarak değişen pek çok titreşimsel geçiş vardır (Valeur, [31]).

Belirli bir mikroçevrede bulunan kromoforun absorpsiyon spektrumundaki bantın genişliği iki etkinin sonucudur: homojen ve homojen olmayan sistemlerdeki genişleme.



Şekil 2. 10 Franck-Condon Geçişi (Dikey geçişlerin potansiyel enerji diyagramları)

2.2.4.2 Sistemler Arası Geçiş (ISC)

Uyarılmış halden kurtulma işlemi, S_1' den T_1 triplet hale doğru sistemler arası geçişle de meydana gelebilir.

Sistemlerarası geçiş, değişik titreşim seviyeleri arasındaki ışımasız geçiştir. Sistemlerarası geçişin olasılığı, dahil edilen singlet ve triplet hallere dayanır. Eğer geçiş $S_0 \rightarrow S_1$, $n \rightarrow \pi^*$ türündense, sistemlerarası geçiş etkin ve verimlidir. Ağır atomların bulunması (örneğin Br, Pb) spin-yörünge eşlemesini artırır ve böylece sistemlerarası geçişi destekler (Valeur, [31]).

2.2.4.3 İç Dönüşüm (IC)

İç dönüşüm, aynı spin çokluğundaki iki elektronik hal arasındaki ışımasız geçiştir. Çözeltide bu işlemi, en son elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesine doğru titreşimsel gevşeme takip eder. Fazla titreşimsel enerji, uyarılmış molekülün çevresindeki çözücü molekülleri ile çarpışması sırasında çözücüye transfer edilebilir (Valeur, [31]).

S_1' den S_0' a iç dönüşüm mümkündür, ancak S_1 ile S_0 arasındaki daha büyük enerji aralığından dolayı S_2' den S_1' e olan dönüşümden daha az olasıdır. Bu nedenle S_1' den S_0' a iç dönüşüm fotonların emisyonu (floresans) ve foton emisyonlarının (fosforesans) gözlemlenebileceği triplet hale sistemler arası geçişle rekabet edebilir (Valeur, [31]).

2.2.4.4 Fosforesans ve Fosforesansa Karşı Işımasız Olarak Uyarılmış Halden Kurtulma

Oda sıcaklığındaki bir çözeltide, uyarılmış triplet (T_1) halden temel singlet hale ışımasız bir geçiş de gerçekleşmesi olasılığı, ışımalı geçiş olan fosforesansın gerçekleşmesi ihtimalinden daha baskın gelmektedir. Aslında, T_1' den S_0' a geçiş yasaklıdır ve ışıma hız sabiti çok düşüktür. Böyle yavaş bir işlem boyunca çözücü molekülleri, sistemler arası geçişi veya temel singlet hale titreşimsel gevşemeyi tercih ederler. Diğer yandan, düşük sıcaklıklarda ve/veya katı bir ortamda, fosforesans gözlemlenebilir. Bu şartlar altında triplet halin ömrü, saniye ve hatta dakikalara ulaşabilen bir süreyi bulabilir ve bu sürede fosforesans gerçekleşebilir. Fosforesans spektrumu, floresans spektrumundan

daha uzun dalga boylarında yer alır çünkü; en düşük uyarılmış triplet halin (T_1) enerjisi, en düşük uyarılmış singlet halin (S_1) enerjisinden daha düşüktür. (Valeur, [31]).

2.2.5 Fotobaşlatıcıların Sönümlenme İşlemleri

2.2.5.1 Sönümlenmenin Floresans ile İncelenmesi

Bazı sönümlenme işlemleri floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bu işlemler uyarılmış hal sürecinde oluşur. 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 (Valeur, [31]).

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.4)$$

I_0 : Başlatıcının başlangıçtaki floresans şiddeti

I : Başlatıcının, sönümleyici ilavesi sonrasındaki floresans şiddeti

$[Q]$: Sönümleyici konsantrasyonu

2.2.5.2 Fotobaşlatıcıların Oksijen Tarafından Sönümlenmesi

Hava atmosferinde bulunan oksijen, radyasyonla uyarılmış ya da aktive edilmiş moleküller için etkili bir sönümleyicidir. Moleküler oksijen bir radikal olarak düşünülebilir. Singlet haldeyken aniden moleküler oksijenin temel elektronik haline geçebilir. Diradikal, polimerizasyonu başlatacak yeterli enerjiye sahip değildir ve bu yüzden kararlı olarak düşünülebilir fakat; ortamda var olan serbest radikallerle kendiliğinden reaksiyon verir ve bu yüzden serbest radikal mekanizmasına dayalı polimerizasyonda çok belirgin bir etkiye sahiptir (Koleske [27]).

Serbest radikaller, monomer veya oligomerik doymamış bileşiklerle reaksiyon vermenin yanında polimerizasyonu başlatma seçeneğine de sahiptirler. Örneğin, kendi kendine birleşip bileşikleri oluşturabilir, tekrar fotoliz olup yeni serbest radikalleri oluşturabilir ve bu radikaller oksijenle reaksiyon verebilir (Koleske [27]).

Oksijenin varlığı iki yönde etkiye sahip olabilir; oksijen uyarılmış haldeki fotobaşlatıcıları sönmüleyebilir ve temel haline geri döndürebilir ve peroksit ve hidroperoksitleri oluşturarak doymamış monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu geciktiren singlet oksijeni oluşturabilir. Bu reaksiyonlar, molekül ağırlığının azalması ve yapışkan ya da ıslak yüzeylerin oluşumuna neden olduğu için bir kaplamanın performans özelliklerini azaltırlar (Koleske [27]).

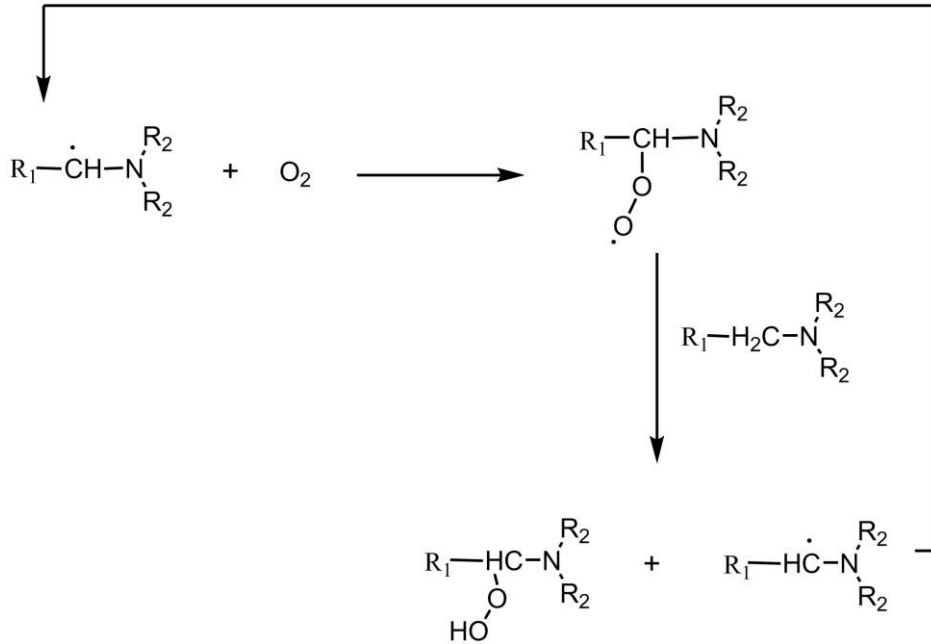
Oksijenin çok küçük konsantrasyonları bile ($\sim 10^{-3}$ M) belirgin etkilere sahiptir ve polimerizasyonu durdurabilir. Oksijen uzaklaştırılabilir fakat; hacimli filmlerden oksijeni uzaklaştırmak için ortamdan 10 dakikadan fazla azot geçirilmesi gereklidir.

Oksijen inhibisyonunun etkisini minimuma indirecek veya önleyecek pek çok yol bulunmuştur. Bunlar;

- Kürleştirme işlemi inert atmosferde yapmak
- Oksijen tutucuların ilavesi
- Cilaların ilavesi
- Maskeleyici filmlerin kullanılması
- Yüzeyde aktif olan fotobaşlatıcıların kullanımı
- Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarının kullanımı
- UV radyasyonun enerjisinin yükseltilmesini içerir.

Azot atmosferi gibi inert bir atmosferde kürleştirme yapmak, oksijeni uzaklaştırmak için oldukça etkili bir yoldur fakat; bu işlem kaplama sistemine ekstra maliyet getirir. Oksijen tutucular, oksijenin etkisini minimuma indirmekte ya da uzaklaştırmada oldukça etkili bir yoldur. Sistem, hidrojen abstraksiyonu yapan fotobaşlatıcıların hava atmosferinde iyi kürleşmesine dayalıdır çünkü; ortamdaki amin radikalleri oksijen ile reaksiyona girerek zincir transfer ajanı gibi davranan peroksi radikallerini oluşturur. Bu peroksi radikalleri başka bir α -karbonu içeren amin molekülünden hidrojen abstraksiyonu yapar, hidroperoksitler oluşur ve yeni amin radikalleri polimerizasyonu hızlı bir şekilde başlatır. Bu döngünün her bir başlatıcı amin molekülü için 12 defadan fazla tekrarlandığı bulunmuştur. Üretan, amid ve triazin yapısındaki moleküllerin

ilavesinin de hava atmosferindeki sertleştirmeyi geliştirdiği söylenmektedir (Koleske [27]).



Şekil 2. 11 Oksijenin aminler tarafından yokedilmesi (Davidson [13]).

İnert gazlar, maskeleyici filmler, cilalar veya yüzey aktif fotobaşlatıcılar kullanıldığında oksijenin kaplamaya yüzeyden ulaşması engellenir ve polimerizasyondan önce ortamda hiç çözünmüş oksijen kalmaması gerekir (Koleske [27]).

2.3 UV ile Sertleştirme Sistemleri

UV sertleştirme işlemlerinde iki çeşit polimerizasyon reaksiyonu kullanılmaktadır: serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik başlatılmış zincir büyümesi polimerizasyonu. Her ne kadar reaktif fonksiyonel grupların oluşumuyla sonuçlanan fotoreaksiyonları kullanmaya dayalı girişimlerde bulunulsa da, bu yaklaşım kaplamalar için yararlı değildir. Bu tip reaksiyonlarda, absorbe edilen her foton sadece bir çapraz bağlanma reaksiyonunu etkileyebilir. Zincir reaksiyonlarında ise tek bir fotonun absorpsiyonu, pek çok çapraz bağlanma oluşumuyla sonuçlanabilir. UV sertleştirme için en önemli ihtiyaç, düşük maliyetle ve aşırı infrared radyasyonu meydana getirmeden yüksek yoğunlukta UV radyasyonu üretebilecek bir UV kaynağıdır (Wicks vd. [32]).

2.3.1 UV ile Sertleştirme Ekipmanları ve Lamba Sistemleri

Sanayide, 100.000' in üzerinde yüksek yoğunluklu UV sertleştirme cihazı kullanılmaktadır. En çok kullanıldıkları alanlar boyaların, kaplamaların ve yapıştırıcıların yüzeyel kurutulmasıdır. Genellikle 240 W/cm (600 W/in.) güce sahip bir lamba beraberinde ve 200-450 nm dalgaboyu aralığında çalışırlar. UV sertleştirme ekipmanları aşağıdaki şu üç bileşeni içerirler:

1. Lamba: Bu sistemlerde enerji, elektrik enerjisini UV enerjisine çeviren bir lamba tarafından sağlanır.

2. Lamba dış ünitesi: Dış ünite ışığı doğrudan uygulanacak yüzeyin üzerine gönderecek şekilde tasarlanır. UV lambadan çıkan ışığı reflektörler yardımıyla odaklayarak, yüzeye daha yoğun bir şekilde gönderir.

3. Güç kaynağı: UV lambayı çalıştırmak için gerekli olan enerjiyi sağlar.

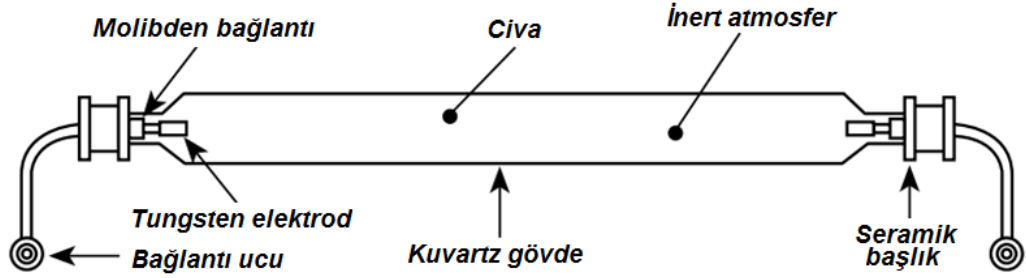
Bu işlemlerde reaksiyonu başlatmak için pek çok lamba kullanılır. Bunlar, yapısal olarak ve radyasyon kaynağı olarak birbirinden farklıdır. Aşağıda ticari olarak ulaşılabilen lambaların bir listesi verilmektedir:

- Ark veya elektrod lambaları (düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrodsuz veya mikrodalga kaynaklı lambalar
- Eksimer lambalar
- Ksenon lambalar
- Bölgesel sertleştirme lambaları
- Devamlı dalga ve laserler
- LED lambalar

Her ne kadar bu lambalardan çoğu özel uygulama alanlarına sahip olsa da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel alanda en çok kullanılan lamba türleridir (Drobny [26]).

2.3.1.1 Orta Basıncılı Ark Lambaları

Ticari olarak en çok kullanılan kaynaklar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu tip elektrod lambaları uzunlukları 2 metreye kadar olan tüplerdir; genel olarak 80 W/m^2 güce sahiptirler ve 325 W/m^2 gücünde olanlarına da ulaşmak mümkündür. Diğer piklerin arasında 254, 313, 366 ve 405 nm' lerde belirgin emisyon piklerine sahiptirler. Görünür radyasyon ve küçük miktarda fakat önemsiz infrared radyasyonunun meydana getirdiği ısıyı da yayabilirler. Bu lambaların emisyon spektrumları genel olarak, en çok kullanılan fotobaşlatıcıları uyarmak için kullanılabilir (Wicks vd. [32]).



Şekil 2. 12 Bir orta basınçlı civa lambası

Radyasyon tüp şeklindeki lambanın her tarafından yayılır ve kaynaktan uzaklaştıkça ışık yoğunluğu azalır. Absorpsiyon etkinliğini arttırmak için lambalar maksimum ışık yoğunluğunu lamba ve kaplanacak yüzey arasındaki mesafeye odaklayan bir eliptikreflektör üzerine monte edilir ve kaplama sertleştirilir. UV ile sertleştirmenin bir sınırlayıcısı olan faktör de, kaplanacak yüzey ile lamba arasındaki mesafenin her yerde aynı olmamasıdır. Bunun yanında, UV sertleştirme işlemi düz kağıt zeminler üzerine ya da hareket ettirilebilen dokular üzerine veya UV lambanın altında ya da önünde kolayca dönebilen silindirik objeler üzerine kolaylıkla uygulanabilir. Aynı zamanda termal enerji üretildiği için, lamba su veya bir soğutucu ile mantolanarak soğutulmalıdır. UV radyasyonu oldukça zararlıdır ve yanıklara sebep olabilir. Bu yüzden gözlerin ışığın etkisinden korunması çok önemlidir. Lambalar maskelenmiştir ve bu kısımda bir açılma olduğunda lamba kendi kendini otomatik olarak kapatır. Radyasyonun kaynağına bağlı olarak, daha büyük ya da küçük miktarlarda ozon

meydana gelir. Ozon zehirli olduğu için, UV sertleştirme ünitesi mutlaka havalandırmaya bağı olmalıdır (Wicks vd. [32]).

2.3.1.2 Ksenon Lambalar

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

Bu lambalar kullanılırken alınması gereken önlemler şunlardır:

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

2.4 Serbest Radikal Başlatıcıları

Radyasyon kürleştirilmesinde yaygınca kullanılan serbest radikal reaksiyonları, radikal-katılma reaksiyonlarıdır. Yani temel adım bir radikalın çifte bağa katılımıdır. Bu reaksiyonların başka bir özelliğı de, zincir reaksiyonları olmalarıdır yani, bir radikalın çifte bağa katılımı, sırası gelince başka çifte bağla reaksiyona girecek bir radikali meydana getirir. Serbest radikal polimerizasyonu aşağıdaki dört adımı izler:

1. Fotobaşlama: Işığa duyarlı bir molekül tarafından ışık absorpsiyonu veya elektronik uyarılma enerjisinin bir ışık absorbe edici moleküle aktarılmasıyla radikal oluşumuyla

sonuçlanan homolitik bağ kırılması meydana gelir ve bu radikaller bir monomer ünitesine saldırır.

2. Büyüme: Büyüyen radikal zincirlerine ardı ardına monomerlere katılmasıyla polimer iskeleti oluşturulur.

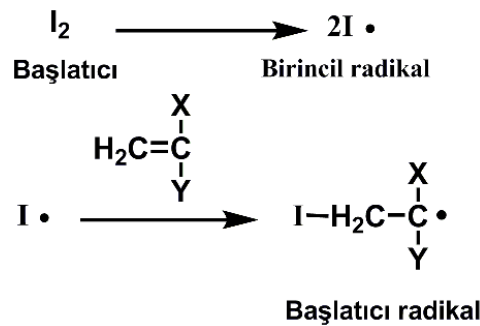
3. Zincir transferi: Zincir transferi; büyüyen radikalın, ölü bir polimer zinciri ve yeni bir polimer zincirini başlatacak yeteneğe sahip bir radikal oluşturmak üzere, radikal olmayan bir substrat ile gerçekleştirdiği reaksiyondur.

4. Sonlanma: Doymuş veya doymamış polimer zincirlerinin oluştuğu en son adımdır.

2.4.1 Başlama Aşaması

Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilirler (Oğian, [33]).

Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Solomon ve Moad [34]).

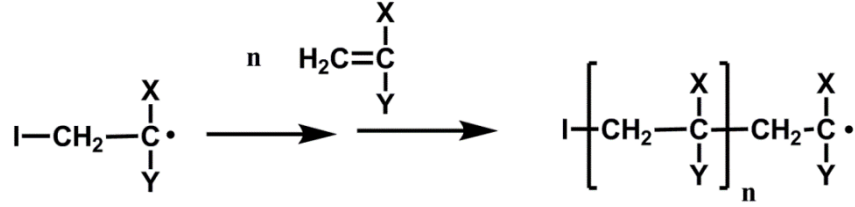


Şekil 2. 13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması

Radikallerin kararlılığı Primer > Sekonder > Tersiyer şeklindedir.

2.4.2 Çoğalma Aşaması

Karbon-karbon çifte bağına zincirleme olarak radikal katılmasından oluşur. Bu aşamada, baş-kuyruk yapısının yanısıra, baş-baş ve kuyruk-kuyruk bağlanmaları da oluşabilir.

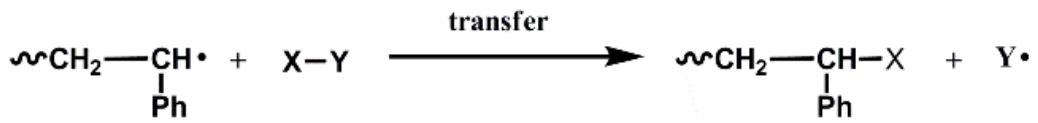


Şekil 2. 14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması

2.4.3 Zincir Transferi

Zincir polimerizasyonu, başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Oğian, [33]).

Zincir transferi; büyüyen radikalın, ölü bir polimer zinciri ve yeni bir polimer zincirini başlatacak yeteneğe sahip bir radikal oluşturmak üzere, radikal olmayan bir substrat ile gerçekleştirdiği reaksiyondur (X-Y).



Şekil 2. 15 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun zincir transfer aşaması

Burada X – Y, kasıtlı olarak konulmuş bir katkı maddesi (tiyol), başlatıcı, monomer, polimer, çözücü, safsızlık olabilir.

2.4.4 Sonlanma Aşaması

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

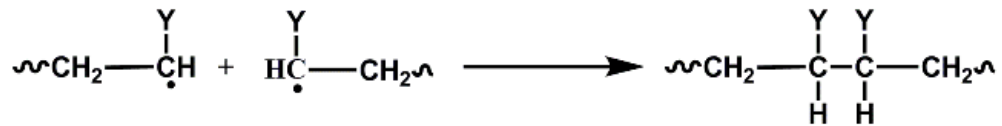
Sonlanma reaksiyonları, radikalleri başka radikaller meydana getirmeksizin harcar ve oluşum hızları reaksiyon hızını ve üretilen polimerlerin ortalama moleküler ağırlığını düşürür. Sonlanma reaksiyonlarının katılımını kolaylaştıran iki önemli faktör;

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

İki tür sonlanma reaksiyonu vardır:

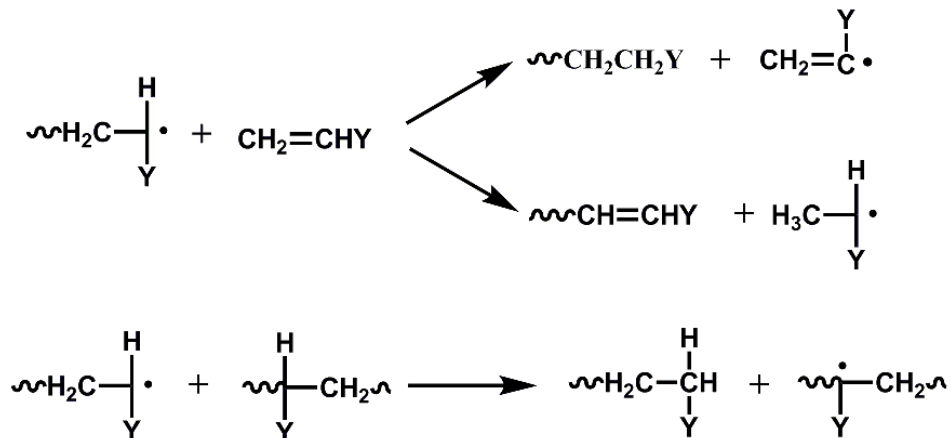
- Birleşme ile sonlanma
- Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanma reaksiyonu, büyüyen radikallerin kendi kendilerine sonlanmasından oluşur.



Şekil 2. 16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda birleşme ile sonlanma

Orantısız sonlanma reaksiyonu ise, doymamış sonlu bir grubun, doymuş sonlu bir grup ile olan reaksiyonunda iki polimer zinciri arasında hidrojen transferi sonucu oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar.



Şekil 2. 17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda orantısız sonlanma

2.5 Fotobaşlatıcılar ve Fotosensitizerler

Aslında, UV radyasyon işlemlerinde ışığı absorplayan ve reaktif parçacıkları üreten iki tip bileşen kullanılır. Bir fotobaşlatıcı (PI) , polimerizasyonu veya çapraz bağlanmayı başlatacak reaktif parçacıkları üreten bileşiktir. Fotosensitizer (S) ise; genellikle uzun dalga boylarındaki ışığı absorplayan ve enerjisini serbest radikal veya iyonları üretmek üzere bir fotobaşlatıcıya aktaran moleküldür (Drobny [26]).

$PI \rightarrow PI^* \rightarrow$ Serbest parçacıklar (serbest radikaller veya iyonlar), veya

$S \rightarrow S^*$

$S^* + PI \rightarrow S + PI^*$ Fotobaşlatıcıya enerji transferi

Bu nedenle, fotosensitizerler belli fotobaşlatıcıların bazı özel şartlar altında spektral duyarlılığını uzatabilme kabiliyetini arttırması açısından çok faydalıdır. Bir fotobaşlatıcının fonksiyonu:

- Gelen UV radyasyonu absorplamak
- Serbest reaktif parçacıkları üretmek (radikal veya iyon)
- Fotopolimerizasyonu başlatmak (Drobny [26]).

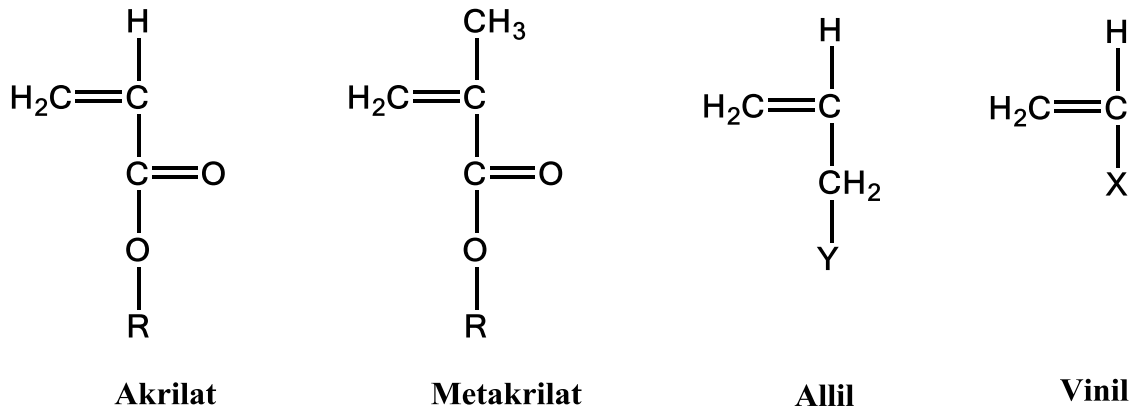
Radyasyon polimerizasyonu herhangi bir polimerizasyon gibi genel bir yol izler. Uygun reaktif monomerler ilk olarak polimerizasyonu başlatabilecek parçacıkları oluşturur, ardından da büyüyen polimer zincirlerini meydana getirirler ve son olarak, büyüyen polimer zincirleri bazı yollarla sonlanırlar. Bu radyasyon polimerizasyonları bir veya iki mekanizma üzerinden başlatılır: serbest radikal başlatması veya katyonik başlatma gibi (Koleske [27]).

Serbest radikal başlatma reaksiyonu, etilenik doymamış monomerlerden elektron bombardımanı veya diğer uygun yollarla meydana getirilen başlatıcı parçacıklarla veya UV radyasyon ve ışıkla parçalanarak serbest radikalleri üretebilen bir fotobaşlatıcı kullanılarak gerçekleştirilir.

Katyonik başlatma, fotokimyasal yolla bir Lewis ya da Bronsted asidi vermek üzere fotolize uğrayan bir fotobaşlatıcının varlığıyla gerçekleşir. Bronsted veya protonik asitleri oluşturan parçacıklara son zamanlarda ticari olarak ulaşılabilir. Bir asidin

meydana gelmesinin yanı sıra, katyonik fotobaşlatıcıların fotolizi serbest radikalleri de oluşturur.

Beklendiği gibi bazı monomerler diğerlerine göre daha hızlı polimerize olurlar ve bunlar iyonize ve iyonize olmayan radyasyon sertleştirmeleri için önemlidirler. Örneğin; endüstride vinil gruplarının UV radyasyonu ile sertleştirmeden akrilatlarla göre çok daha az sorumlu olduğu çok iyi bilinir ve sertleştirme hızı aşağıdaki sırayı takip eder:



Şekil 2. 18 Bazı monomerlerin polimerleşme hızlarına göre sıralanışı

Burada R bir alkil grubu, Y bir hidroksil grubu ve X bir halojenür, fenil veya alkil esteri olabilir. Her ne kadar akrilat ve metakrilat monomerlerinin her ikisi de serbest radikal işlemlerine göre polimerleşse de, ilki ikincisinden önemli derecede hızlı polimerleşir ve bunlar serbest radikal polimerizasyonunda ve radyasyonla sertleştirme işlemlerinde tercih edilen monomerlerdir. Vinil monomerleri yukarıda gösterilen monomerlerin en yavaşı olarak gösterilse de, stiren gibi cazip fiyat-özellik dengesine sahip sistemleri oluşturmak için yüksek enerjili iyonize radyasyonda doymamış poliestерlerle kombine olarak kullanılır.

Akrilat, metakrilat ve maleat/ vinil eter sistemleri gibi bazı monomerlerin UV ile sertleştirilmesi, serbest radikaller tarafından başlatılır. Pratikte, başlatıcı radikaller elektronik olarak uyarılmış moleküller tarafından oluşturulur (Drobny [26]).

Bir fotobaşlatıcı molekül, bir foton absorpsiyonu ile uyarılmış singlet hale geçer. Radikallerin oluşumu triplet hal üzerinden meydana gelir. Radikal oluşumu Norrish Tip I ve Norrish Tip II reaksiyonları ile gerçekleşir. Tip I reaksiyonda fotobaşlatıcı triplet hal üzerinden homolitik parçalanmaya uğrar ve doğrudan polimerizasyonu başlatabilecek

radikalleri oluşturur. Absorplanan radyasyon karbonil grubu ve komşu karbonu arasındaki bağın kırılmasına yol açar. II. Tip reaksiyonda ketonun triplet hali öncelikli olarak, uygun bir hidrojen verici bileşenden hidrojen abstraksiyonu yapar. Sonuç radikal çifti, R-H bağının homolitik parçalanmasıyla veya yük transfer kompleksi üzerinden bir proton transferi ile oluşur. Uyarılmış başlatıcı parçacıkların ömürleri çok kısadır, genellikle 10^{-6} saniyeden daha azdır. Oluşan reaktif bir parçacık (serbest radikal veya iyon gibi) başka bir parçacıkla etkileşebilir ve bir monomerin polimerizasyonunu başlatabilir (Drobny [26]).

Bu süre boyunca, aslen iki işlem olabilir:

- (1) Işıma veya ısı yoluyla temel haline geri dönebilir
- (2) Serbest radikaller veya iyonlar gibi reaktif parçacıklar oluşturarak bir monomerin polimerizasyonunu başlatabilir (Drobny [26]).

Serbest radikal fotobaşlatıcıları kimyasal yapılarına göre I. Tip ve II. Tip olarak sınıflandırılabilirler. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar da sentezlenmiştir [Arsu vd. [35]].

2.5.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

I. Tip fotobaşlatıcıların çoğu doğrudan parçalanmaya ve buradan da radikalleri üretmeye uygun sübstituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Burada karbonil grubu kromoforik grup olarak davranır. I. Tip fotobaşlatıcılar için önemli bir kriter, parçalanma enerjisi reaktif uyarılmış halin enerjisinden daha düşük fakat; termal kararlılığı yeterince yüksek bir bağın varlığıdır (Dietliker [15]).

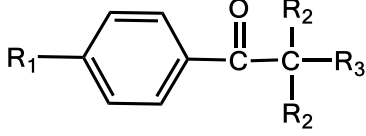
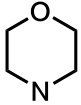
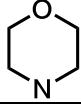
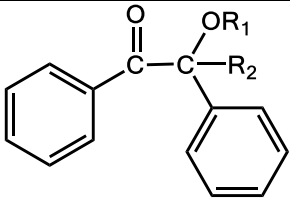
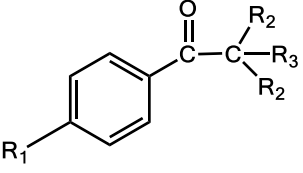
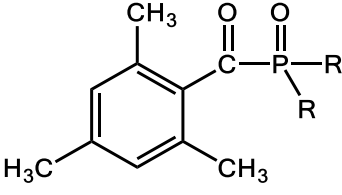
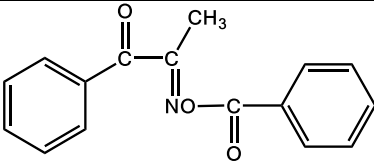
Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki karbonil grubuna olan komşuluğuna bağlı olarak bölünme karbonile komşu olan karbondaki (α -bölünmesi) veya β -pozisyonundaki karbondaki (β -bölünmesi) meydana gelebilir. Genellikle fotobaşlatıcı moleküller için en önemli bölünme α -bölünmesidir ki bu Norrish Tip I reaksiyonu olarak bilinir.

Reaktif uyarılmış parçacıkların enerjisi bir yandan uyarılmanın maksimum hangi dalga boyunda olacağını, diğer yandan da bölünmenin hangi bağda gerçekleşebileceğini tanımlar.

Bu tip başlatıcıların diğer önemli bir karakteristik özelliği de uyarılmış halin kısa ömrüyle sonuçlanan bölünme hızlarıdır. Bu durum I. Tip fotobaşlatıcılar için bile avantajdır. Uyarılmış hal ömürlerinin kısa olması onların oksijenin sönmüleyici etkisinden etkilenmemelerini sağlar.

En etkin I. Tip fotobaşlatıcılar benzoin eter türevleri, benzil ketaller, hidroksialkilfenonlar, α -aminoketonlar ve açilfosfin oksitlerdir. Aromatik karbonil üzerindeki substitüentler absorpsiyonu etkilerler (Koleske [27]).

Çizelge 2. 1 I.Tip fotobaşlatıcı örnekleri

 Aminoalkilfenonlar	$R_1 = H_3CS$,  $R_2 = CH_3, CH_2Ph, C_2H_5$ $R_3 = N(CH_3)_3$, 
 Benzoin eterleri	$R_1 = H$ veya alkil $R_2 = H$ veya süstitüye alkil
 Asetofenonlar	$R_1 = H, izo-C_3H_7, HOCH_2CH_2O$ $R_2 = CH_3, OCH_3, OC_2H_5$ $R_3 = H, Ph, OH$
 Açilfosfinler	$R = C_6H_5 OCH_3$
 Benziloksimler	

2.5.1.1 Benzoin ve Türevleri

Benzoin türevleri çok uzun zamandır vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu bileşikler pratik uygulamalarda ve fotokimyasal çalışmalarda oldukça ilgi görmektedirler (Dietliker [15]).

Benzoin ve türevleri ilk olarak kullanılmaya başlanan I. Tip fotobaşlatıcı sistemleri olup, benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddelerdir ve çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede ($\lambda = 300-400$ nm, $\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ arasında) kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptirler ve bu yüzden bu bölgede absorpsiyon yapmayan formülasyonlarda kullanılmak için uygundur (Dietliker [15]).

Hızlı fotokimyasal reaksiyonlarından dolayı, başlatma etkinlikleri formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden çok az etkilenir. Bu nedenle; bu başlatıcılar stiren gibi belirli başlatıcıları söndürme etkisi gösteren monomerler varlığında da kullanılabilir fakat; şu an diğer uygulamalar için çok daha etkili sistemler bulunmaktadır. Karşılaştırmak için yapılan bir çalışmada, benzoin eterlerinin α -hidroksiasetofenonlar veya benzilketaller gibi diğer ticari fotobaşlatıcılarla kıyaslandığında akrilat bazlı formülasyonlarında daha düşük sonuçlar verdiği görülmüştür. Benzoin eterleri aynı zamanda silikon bazlı formülasyonlarda da fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır (Dietliker [15]).

Diğer I.tip başlatıcılarla kıyaslandığında α -Bölünmesine uğrayan başlatıcıların en büyük dezavantajı, bu başlatıcıları içeren formülasyonların oldukça kısa raf ömrüne sahip olmasıdır. Ayrıca, bu başlatıcılar beraberinde kürleştirilen filmlerde sarılaşma da gözlemlenmiştir. Bazı ticari benzoin eterleri, termal kararlılık ve sarılaşmanın çok önemli olmadığı uygulamalarda kullanılmak için uygundur (Dietliker [15]).

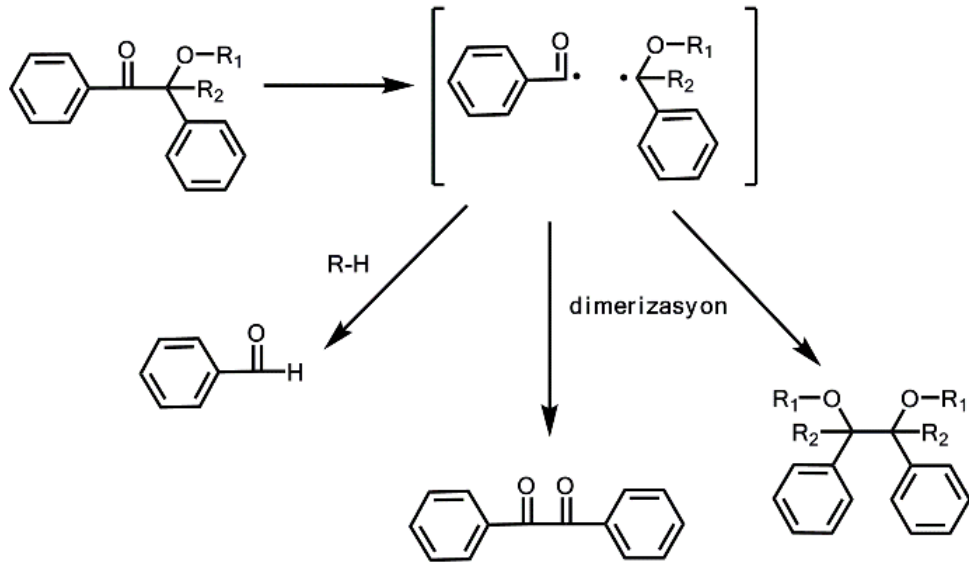
Benzoin ve türevleri için en büyük uyarılmış hal reaksiyonu Norrish I. tip bölünmesidir. Vinil monomerlerinin yokluğunda aydınlatma altında oluşan ürünler benzoil radikalinin proton abstraksiyonu ve dimerizasyonundan kaynaklanan benzaldehit ve benzildir ve substitüe benzil radikallerinin dimerizasyonu da pinakol türevleri oluşur.

Eğer aydınlatma tiyol varlığında gerçekleştirilirse, benzil oluşmaz çünkü; bütün aktif benzoil radikalleri proton abstraksiyonu ile benzaldehit oluşturmak üzere ortamdaki uzaklaştırılır. Bu reaksiyon, çözeltideki α -bölünmesinin kuvantum verimini tanımlamak için kullanılır. Oksijen varlığında, benzoil radikalleri benzoik asit ve türevlerini vererek okside olur.

Benzoil ve substitüe benzil radikallerinin oluşumu, diğer metodlar tarafından da onaylanmıştır. İki radikal de ESR spektroskopisi ile direkt olarak ve diyamanyetik radikal tutucularla da spin yakalama deneyleri ile indirekt olarak saptanır. Bunlara ek olarak, her iki birincil radikal de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) radikal tutucusu ile yakalanabilir (Dietliker [15]).

Uyarılmış halin spin karakterinin klasik sönmeme teknikleriyle tanımlanması mümkün değildir, çünkü uyarılmış halin ömrü çok kısadır ve bu yüzden bilinen triplet sönmeyicileri ile sönmelenemezler. Hem ^1H -NMR hem de ^{13}C -NMR-CIDNP çalışmaları sadece parçalanma biçimini onaylamakta hem de, triplet halden α -bölünmesinin meydana geldiğini kanıtlamaktadır (Dietliker [15]).

α -hidroksi grubunun α -asetoksi ya da α -alkoksi substitüentleri ile substitüsyonu her ne kadar alternatif reaksiyon yolları ileri sürse de, birincil fotoprosesi değiştirmez. Benzoin fenil eterleri durumunda çok küçük miktarlarda fenol gözlemlenir ki bu da ve β -bölünmesinin gerçekleştiğini gösterir. Benzoin asetat benzofuran türevlerini oluşturan yarışmalı halkalanma reaksiyonuna uğrar. Her iki işlem de, ikincil reaksiyon yollarını temsil eder (Dietliker [15]).



R_1 : H, alkil, sübstitüye alkil

R_2 : H, alkil

Şekil 2. 19 Benzoin türevlerinin fotodekompozisyonu

Kuantum verimleriyle karşılaştırıldığında Norrish I. tip bölünmelerinin triplet ömürleri ve hız sabitleri α pozisyonundaki sübstitüsyondan çok fazla etkilenir. Bu durum da fotobaşlatıcı olarak benzoin türevlerini çok geniş kapsamda etkiler.

Hız sabitindeki azalma, uyarılmış parçacıkların yüksek konsantrasyonu sebebiyle meydana gelir. Bu da sönmüleme gibi bimoleküler deaktivasyon işlemlerinin etkisini artırır. Her ne kadar kuantum verimleri benzer olsa da pek çok durumda benzoin eterleri başlatıcı radikalleri benzoin asetattan çok daha etkin bir şekilde üretir.

Asetofenon türevlerinin α pozisyonundaki alkoksi gruplarının, triplet uyarılmış moleküllerin ışısız fiziksel deaktivasyon işlemlerinin hızlarında çok küçük bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Üstelik, α -oksijen sübstitüentleri 77 K'deki triplet enerji ya da triplet ömürlerini değiştirmez. Bu benzoin türevlerinin triplet ömürleri α -bölünme reaksiyonunun hızı tarafından kontrol edilir (Dietliker [15]).

İki birincil radikalın polimerizasyondaki rolü tam olarak açık değildir. Benzil radikalının doymamış bileşiklere etkin bir şekilde katıldığı bilinmektedir. Benzoin metil eterleri 1,1-difeniletilen (polimerize olmayan model bir monomer bileşik) varlığında

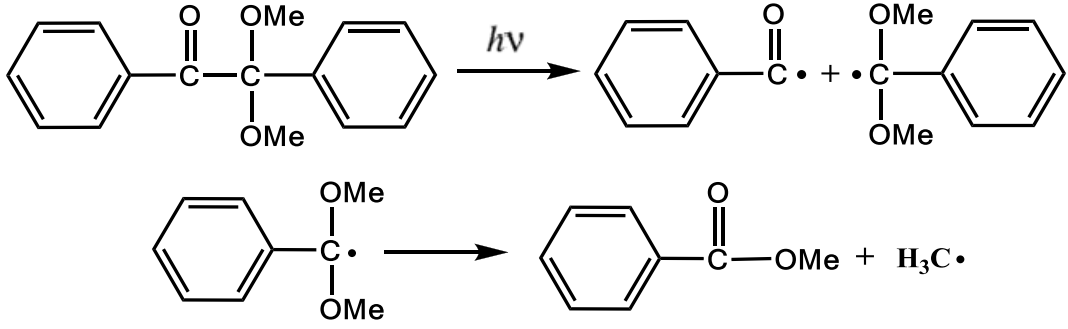
aydınlatıldığında benzoil radikallerinin % 73' ünün uçta bulunan metilen gruplarına katıldığı bulunmuştur ve böylece bu radikalın başlatma aktivitesi onaylanmıştır (Dietliker [15]).

Fotobaşlatıcı olarak kullanılan benzoin eterlerinin bilinen en büyük dezavantajı düşük termal kararlılıklarıdır. Bu başlatıcıları içeren formülasyonlar birkaç günden fazla karanlıkta bırakıldığında bile polimerizasyona uğrayabilirler. Bu sonuç pek şaşırtıcı değildir çünkü, benzoin türevleri ısıya duyarlı polimerizasyon başlatıcıları grubuna dahillerdir. Bu duyarlılık, benzoin yapısındaki benzilik hidrojenin kararsızlığından kaynaklanmaktadır.

Belirli uygulamalarda açıkça ortaya çıkan diğer bir dezavantaj ise; benzoin eter fotobaşlatıcıları ile kürleştirilen formülasyonlardaki sararmadır. Sertleştirmeden sonra kaplamalar neredeyse renksiz iken, UV veya güneş ışığı altında bırakıldığında giderek artan bir sarılaşma gözlemlenmiştir. Sarılaşma eğiliminin, fotobaşlatıcı olarak kullanılan bileşiklerin başlatma aktivitesinin tersi yönde olduğu bulunmuştur. Benzoin alkil eterleri, α -alkilbenzoin veya benzoinin kendisinden daha fazla sarılaşmaya neden olmaktadır. Bu etki, fotobaşlatıcı moleküllerinin polimer matriksi içinde devam eden fotoreaksiyonlarına dayandırılabilir (Dietliker [15]).

2.5.1.2 Benzil Ketaller

Benzoin eterleri içeren UV kürleştirilmiş kaplamalarda depolanma kararlılığı sınırlıdır. Buradan anlaşılacağı gibi, bu durum benzil eter karbonundan hidrojen abstraksiyonunun kolay olmasından kaynaklanır. Eser miktarda Hidroperoksit içeren organik maddeler yavaş yavaş dekompoze olurlar. Oluşan radikaller polimerizasyon sonucunda oluşan ve zayıf depolanma kararlılığına sebep olan benzilik hidrojeni abstrakte edebilirler. Eğer benzilik karbon tamamen substitüye olursa depolanma kararlılığı artar. Buna göre, 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon, depolanma kararlılığı iyi olan etkili bir fotobaşlatıcıdır. Fotoparçalanma ürünleri benzoil ve dimetoksibenzil radikalleridir (Şekil 2.20) (Wicks vd. [32]).

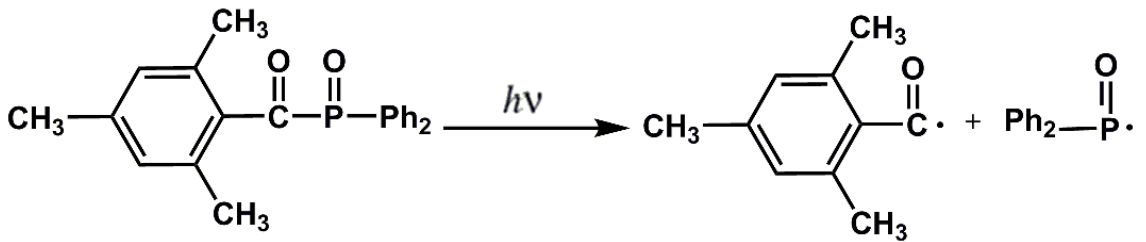


Şekil 2. 20 Benzil ketallerin fotodekompozisyonu

Bu fotobaşlatıcılar, benzoin eterlerini de içeren fenil- sübstütüye asetofenonlara göre büyük ihtimalle fotoparçalanma sebebiyle benzilik radikaller oluşturulmadığından dolayı daha az sarılaşma eğilimi gösterirler.

2.5.1.3 Açılfosfin oksitler

Açılfosfin oksitler, unimoleküler fotobaşlatıcıların diğer bir sınıfıdır. Pek çok açılfosfin oksit türevine ticari olarak ulaşılabilir örneğin; difenil-2,4,5-trimetilbenzoilfosfin oksit. Aydınlatmanın sonucunda benzoil ve fosfinil radikalleri meydana gelir (Şekil 2.21). Açılfosfin oksitler sararmayan ve iyi depolanma kararlılığına sahip başlatıcılardır. Bis (2,6-dimetoksibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfin oksit (BAPO)'nun aydınlatıldığında polimerizasyonu başlatabilecek dört tane radikal oluşturduğu saptanmıştır. Yakın UV-görünür bölgedeki yüksek absorpsiyonu beyaz renkli kaplamaların kalın filmlerinde kürleşmeyi mümkün kılar. BAPO sarı renkli olmasına rağmen, fotolizi absorpsiyonun azalmasıyla sonuçlanır ve bu yüzden BAPO şeffaf kaplamalarda kullanılabilir.



Şekil 2. 21 Açılfosfin oksitlerin fotodekompozisyonu

2.5.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

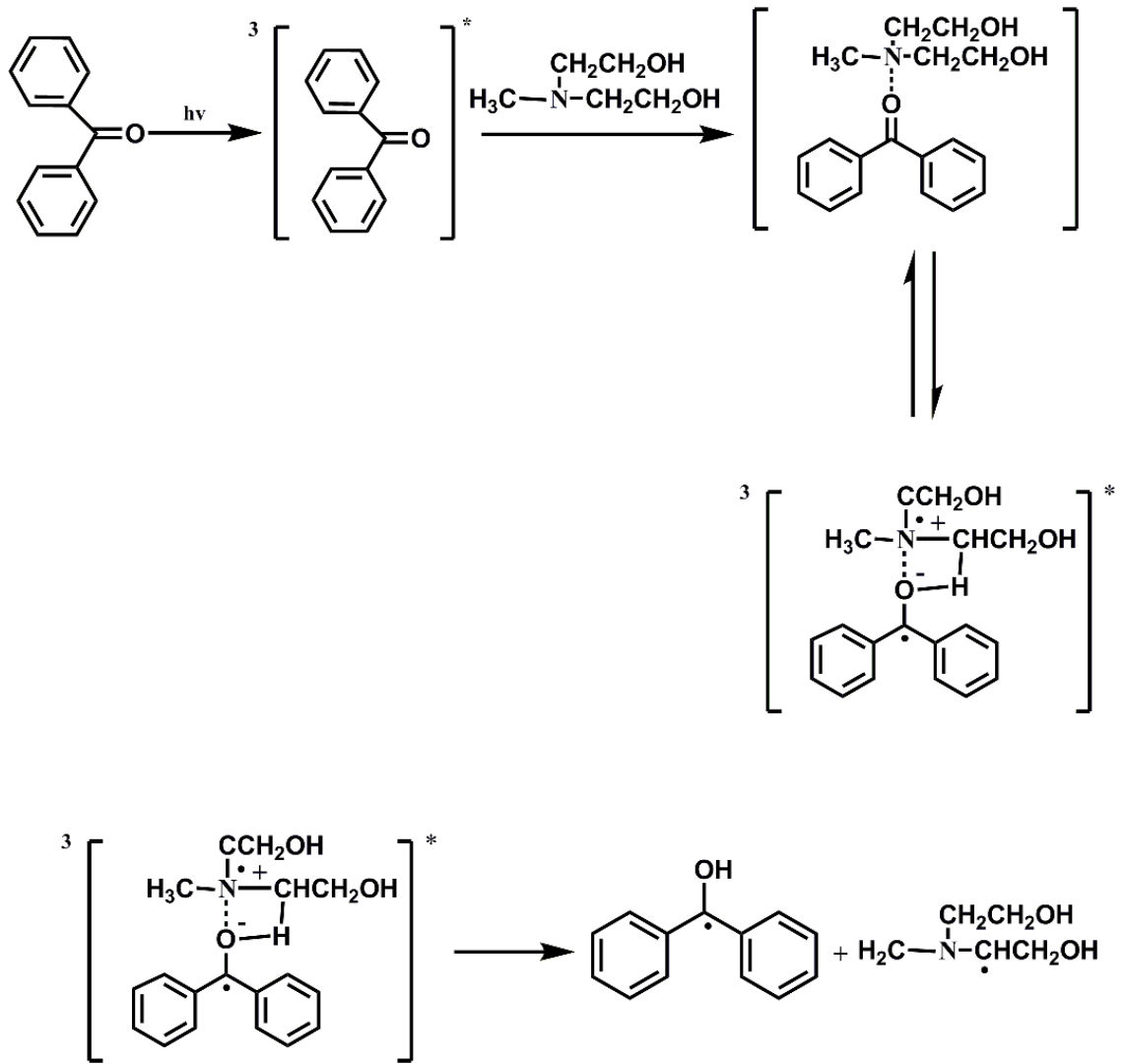
Amin, alkol veya tiyol gibi hidrojen verici moleküllerin varlığında benzofenon gibi aromatik ketonların fotolizi bir ketil radikali ve hidrojen verici molekülün türüne göre başka bir radikal meydana getirir. Ketil radikalleri genellikle sterik engelden ve/ veya çiftleşmemiş elektronların delokalizasyonundan dolayı vinil monomerlerinin polimerizasyonunu başlatamazlar (Arsu vd. [35]).

Benzofenonun dışında, tiyokzanton ve antrakınonlar, ketokumarinler ve bazı 1,2-diketonlar yardımcı başlatıcılar beraberinde vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanılırlar. Daha önce de açıklandığı gibi, hem elektron hem de hidrojen transferi II. Tip başlatıcılarda radikal oluşumuyla sonuçlanır. Başlama, bimoleküler bir reaksiyon üzerinden meydana geldiği için II. Tip başlatıcılar I. Tip başlatıcılara göre daha yavaşlardır (Arsu vd. [35]).

Uygulama açısından bakıldığında, yardımcı başlatıcının seçimi hiç şüphesiz çok büyük önem taşımaktadır. Yüksek etkinlikleri ve düşük fiyatları sebebiyle pek çok zaman aminler kullanılır. Trialkilaminler oldukça etkilidirler ama çoğunlukla güçlü kokuları sebebiyle tercih edilmezler. Aromatik aminler oldukça iyi başlatma etkinliğine sahiptirler ama biraz pahalıdır (Arsu vd. [35]).

2.5.2.1 Benzofenonlar

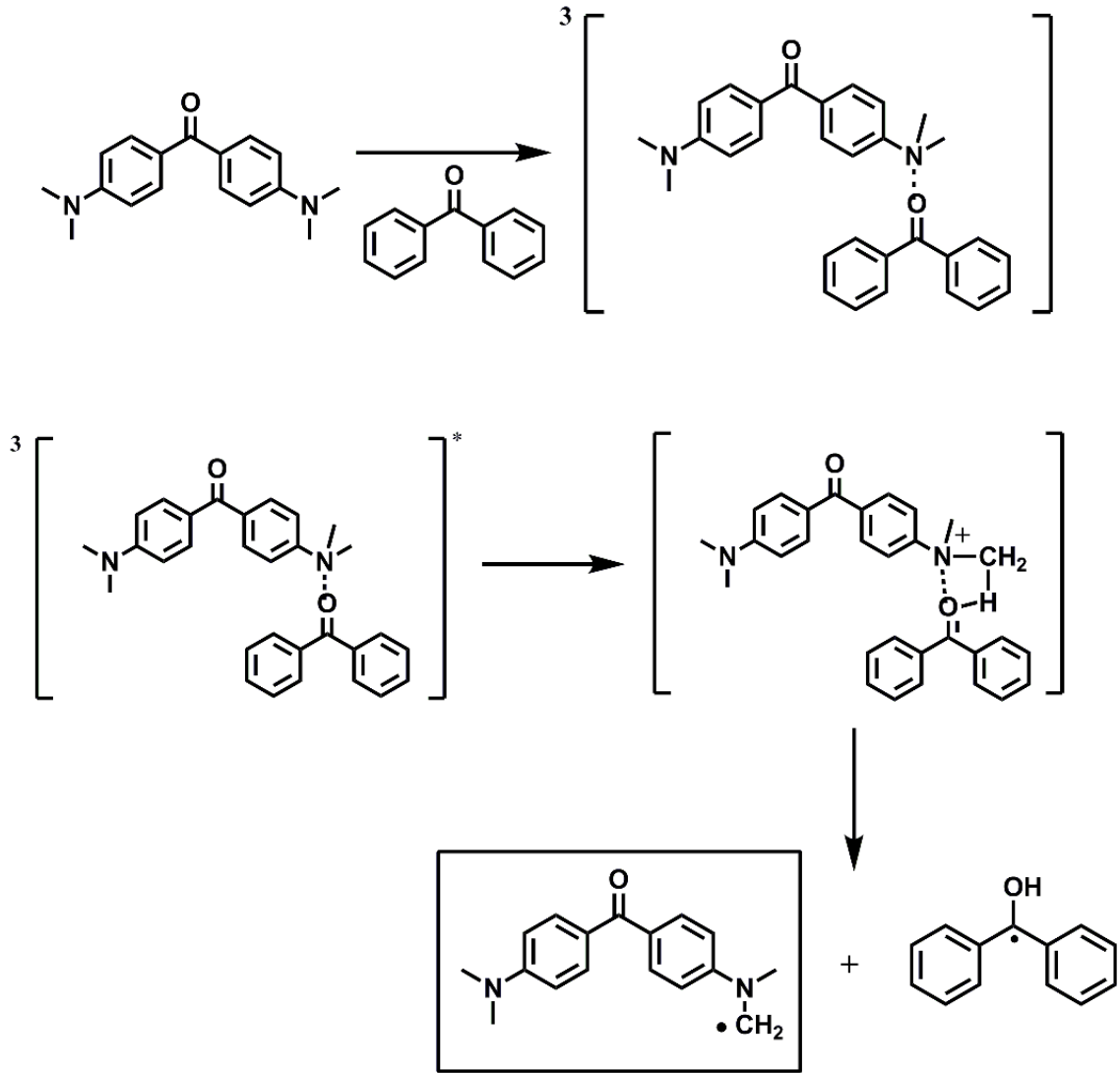
N-Metildietanolamin gibi bir tersiyer aminden hidrojen abstraksiyonu ile benzofenon uyarılmış triplet hale geçer (Şekil 2.22). α -aminoalkil radikalleri uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilirler. Bu radikaller genellikle akrilatların ve daha az etkin olarak stirenin polimerizasyonunda kullanılabilirler. Ketil radikalleri sterik sebeplerden kaynaklanan rezonans kararlılığı nedeniyle zincirleri sonlandırarak kısa polimer zincirlerinin oluşmasına sebep olabilirler. Ketil radikalleri tarafından zincir sonlanmasından kaçınmak için onyüm tuzları ve bazı bromlu bileşiklerin ilave edilmesi faydalı olabilir (Arsu vd. [35]).



Şekil 2. 22 Benzofenon-amin etkileşimi

2.5.2.2 Mishler Ketonu

Mishler Ketonu, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenon, yapısında kromoforik aromatik keton ve tersiyer amin grubunu beraber bulunduran hidrojen abstraksiyonu yapan II. Tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir (Şekil 2.23). 365 nm' deki ışığa benzofenona göre çok daha kuvvetli absorplar. Mishler Ketonu, temel haldeki moleküllerden fotoindüklenmiş hidrojen abstraksiyonu da gerçekleştirebilir ancak; bunun etkinliği oldukça düşüktür. Fakat; pek çok durumda benzofenonla beraber kullanılır ve hidrojen verici olarak davranır (Arsu vd. [35]).



Şekil 2. 23 Mishler Ketonu-benzofenon etkileşimi

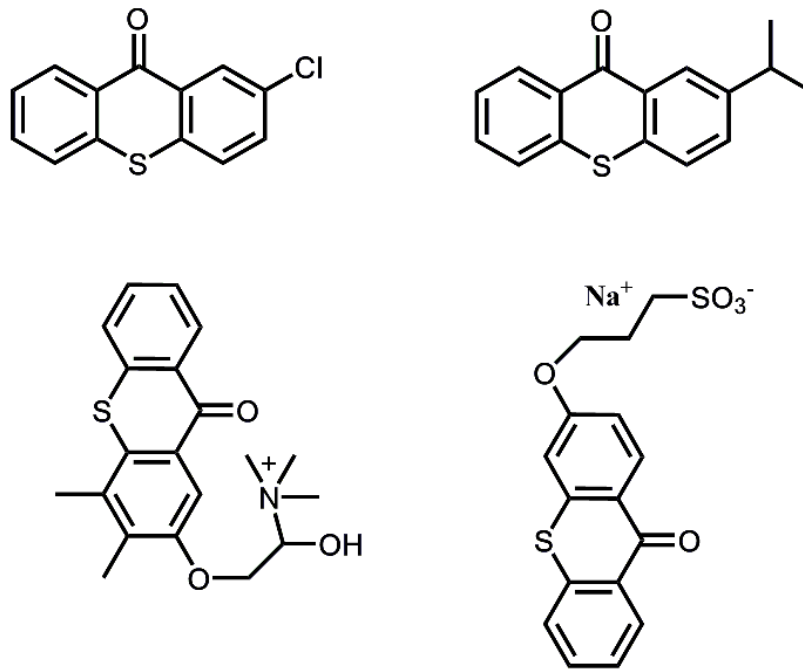
Şu söylenebilir ki; Mishler ketonu ve benzofenon bir sinerjistik etki gösterirler ve tersiyer aminlerle kullanıldıklarında ayrı ayrı kullanıldıkları hallerine göre çok daha etkin radikal başlatma etkisi gösterirler. Mishler ketonunun bir dezavantajı, bu keton kullanılarak sertleştirilen işlemlerde kaplamaların sarı renkli olmasıdır.

2.5.2.3 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar benzofenona göre, tersiyer aminlerle beraber kullanıldıklarında sübstütüsyonlarına göre 380-420 nm ($\epsilon = 10^4 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) aralığında iyi bir absorpsiyon özelliğine sahip oldukça etkili fotobaşlatıcılardır. Reaksiyon mekanizmaları

spektroskopik yöntemlerle ve laser flaş fotoliz tekniği ile pek çok kez incelenmiştir (Arsu vd. [35]).

Ticari olarak en çok kullanılan tiyokzanton türevleri 2-Klorotiyokzanton ve 2-İzopropiltiyokzanton' dur. Ancak; su bazlı sistemlerde kullanılmak üzere iyonik tiyokzanton türevleri de geliştirilmektedir (Şekil 2.24) (Arsu vd. 35]).



Şekil 2. 24 Bazı tiyokzanton türevleri

2.5.2.4 Ketokumarinler

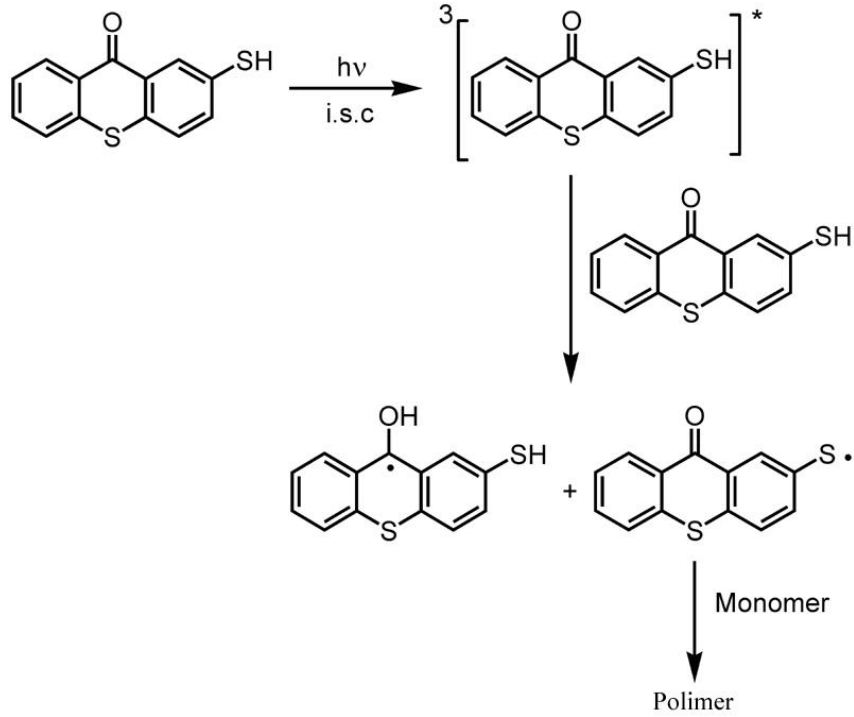
Ketokumarinler de tersiyer aminlerle beraber kullanıldıklarında oldukça etkili II. Tip fotobaşlatıcı sistemleridir. Bu sistemlerin spektral duyarlılıkları, uygun sübstitüent gruplar seçilerek spektrumun görünür bölgelerine kaydırılabilirler. Ayrıca sübstitüsyonun şekli ketokumarinin elektron verici olarak mı yoksa alıcı olarak mı davranacağını belirler. 5 ve 7 pozisyonlarında alkoksi sübstitüenti içeren 3-Ketokumarinler, yakın UV bölgesinde çok iyi absorpsiyon gösterirler ve mükemmel elektron alıcılarıdır. Yardımcı başlatıcılar olarak alkilaril aminler, en uygun yardımcı başlatıcılardır (Arsu vd. [35]).

2.5.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli sistemler, son yıllarda en çok araştırılan konulardan birisidir. Bu sistemlerin en büyük avantajı, başlatıcı kısmın ve hidrojen verici molekülün aynı yapı üzerinde bulunmasıdır. Buradaki başlatma mekanizması molekül içi ve moleküller arası olacak şekilde iki tipte olabilir.

2.5.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenen bu başlatıcının en büyük avantajı dışarıdan ilave olarak bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymamasıdır. Metil metakrilat, stiren ve çok fonksiyonlu akrilatların polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatma kapasitesine sahiptir. Başlatma mekanizması moleküllerarası hidrojen abstraksiyonuna dayanmaktadır. TX-SH bir monomer varlığında aydınlatıldığında, hem bir triplet fotosensitizer hem de bir hidrojen verici olarak davranabilir. Fotobaşlatıcının mekanizması triplet haldeki TX-SH^{*}’ın temel haldeki TX-SH molekülünden hidrojen abstrakte etmesine dayanır ve oluşan tiyil radikalleri, polimerizasyonu başlatırlar (Şekil 2.25) (Cokbaglan vd. [3]).

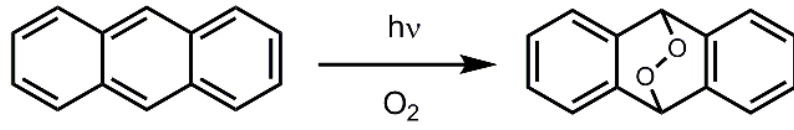


Şekil 2. 25 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

Bu kokusuz fotobaşlatıcı dışarıdan yardımcı başlatıcısı ilavesine gerek duymadan akrilatların polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatabilir. Ayrıca; yakın UV spektral bölgesinde oldukça iyi absorpsiyon özelliğine sahiptir.

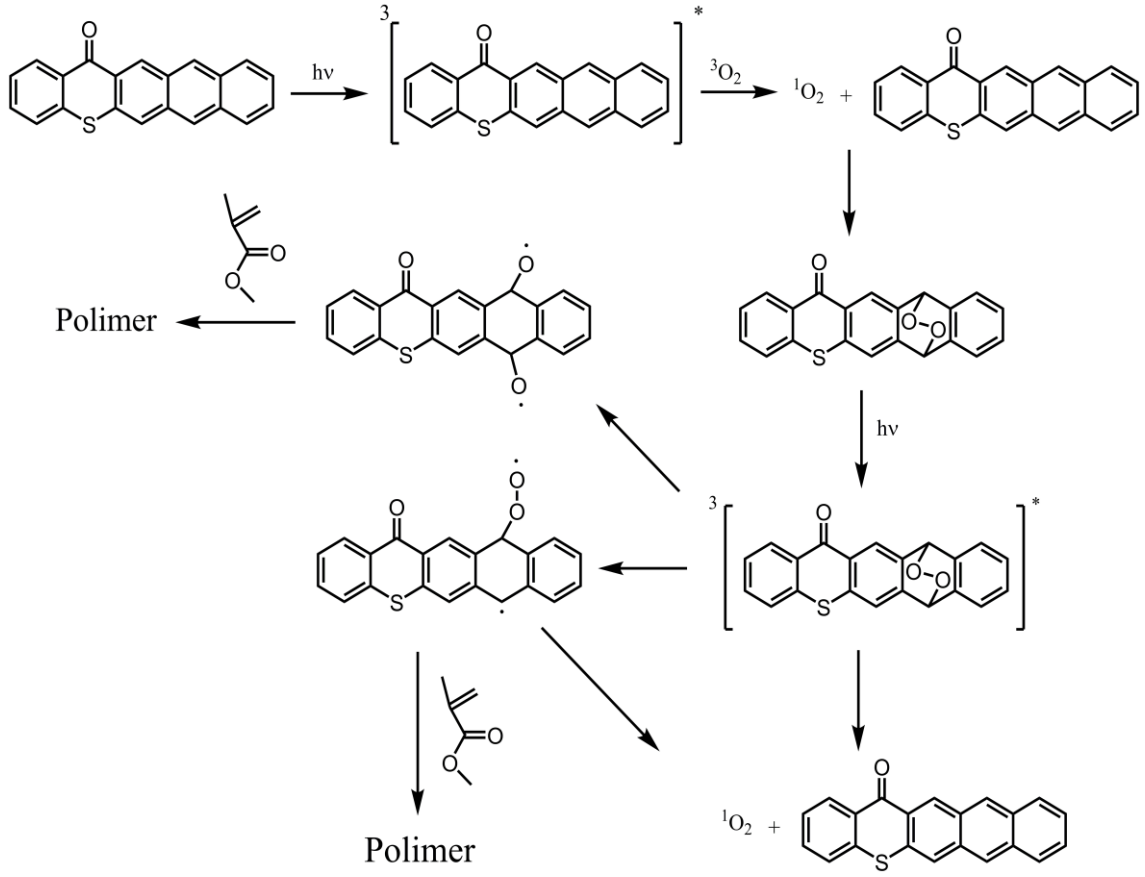
2.5.3.2 Tiyokzanton Antrasen (TX-A)

Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan ve Drisko [30]). Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (şekil 2.26). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



şekil 2. 26 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması

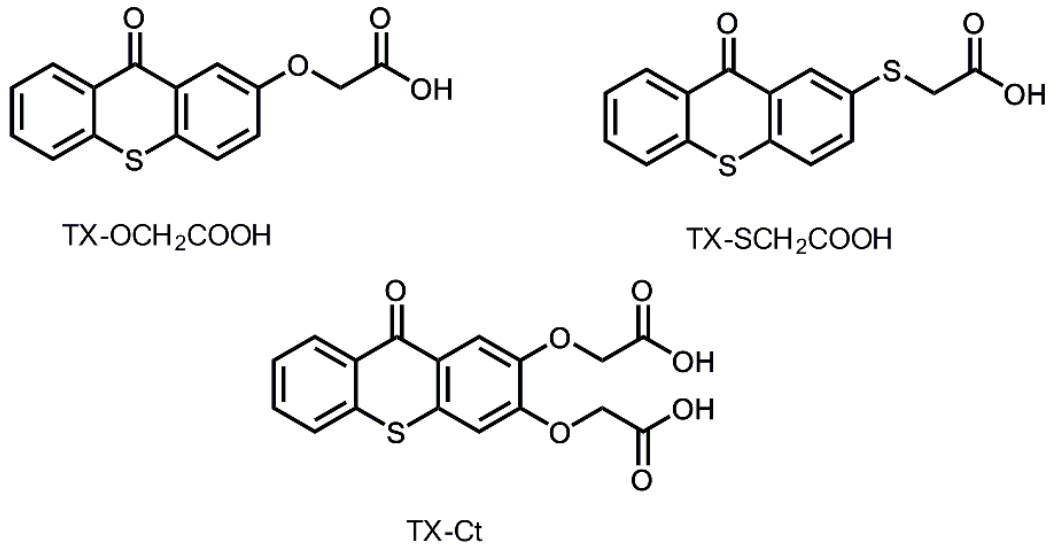
Tiyokzanton antrasen hava ortamında hem akrilat, hem de stiren monomerlerinin polimerizasyonlarını başarıyla gerçekeştirebilen etkin bir fotobaşlatıcıdır. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde oksijen ortamında aydınlatıldığında aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (şekil 2.27) (Balta vd. [4]).



Şekil 2. 27 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

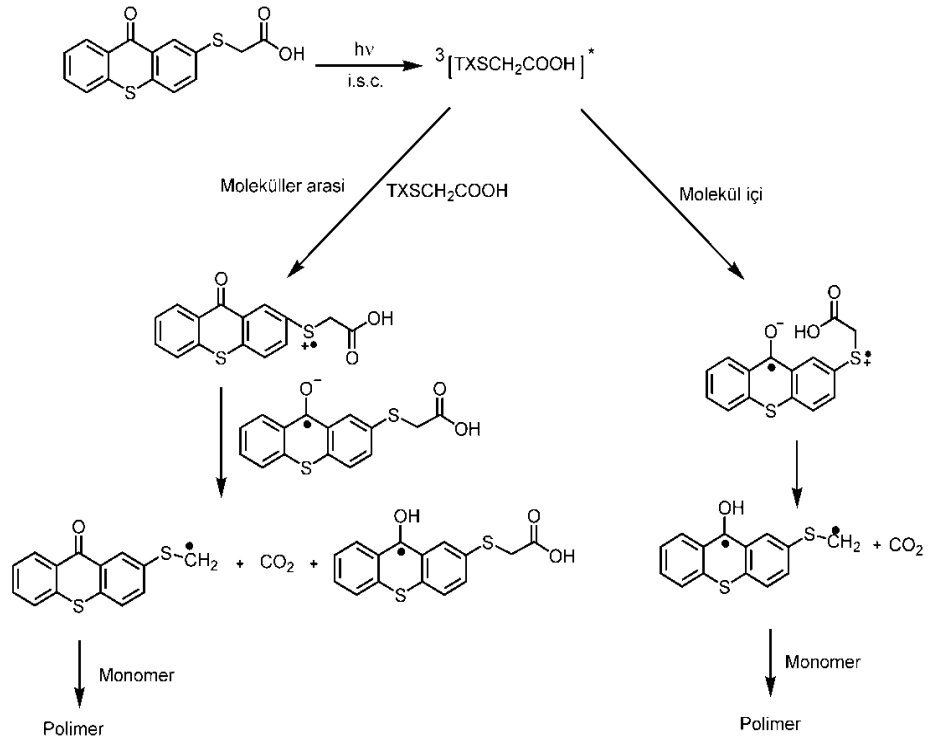
2.5.3.3 Tiyokzanton Fotobaşlatıcısının Asetik Asit Türevleri

Tiyozantonun asit türevleri, Arsu ve grubu tarafından sentezlenen ve serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan etkin II. Tip tek bileşenli fotobaşlatıcılardır (Şekil 2.28) (Aydın vd., [1], Karasu vd. [36]).



Şekil 2. 28 Tiyokzanton-asetik asit türevlerinin moleküler yapısı

Bu başlatıcılar, dekarboksilasyona uğrayarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirerek polimerizasyon işlemi başlatacak radikalleri üretirler. TX-SCH₂COOH (Tiyokzanton-tiyoasetik asit) fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması Şekil 2.29' da verilmiştir.



Şekil 2. 29 TX-SCH₂COOH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.5.4 Polimerik Fotobaşlatıcılar

Polimerik başlatıcılar, düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların ve polimerlerin özelliklerini bir arada bulundurdıkları için, bu tip başlatıcılara son yıllarda çok fazla ilgi duyulmaktadır (Arsu vd. [35]).

Yan zincirlerinde fotoreaktif grup içeren oligomerler ve polimerler, bir polimerizasyon reaksiyonunu I. tip veya II. tip mekanizma üzerinden başlatabilirler ve bu yüzden de yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara duyulan ilgi giderek artmaktadır ve bu başlatıcıların pek çok avantaja sahip olması beklenmektedir. Bunlar;

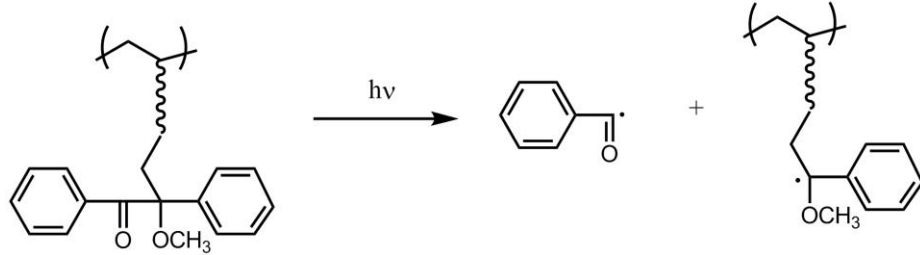
- Kaplama reçinesi ile iyi uyumluluk,
- Hem sertleştirilmemiş formülasyonda hem de tamamen polimerleşmiş üründe, düşük migrasyon eğilimi,
- Düşük uçuculuk ve dolayısıyla daha az koku problemi,
- Migrasyonun engellenmesi sebebiyle film yüzeyindeki sarılaşmada azalma,
- Enerji göçü veya polimerdeki moleküli reaksiyonlar sebebiyle, düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara kıyasla daha yüksek reaktivite,
- Fotoaktif grupların birbirinden çeşitli uzaklıklarda olması ve buna bağlı olarak farklı kimyasal çevreleri sebebiyle değişik sistemlerin tasarlanabilme olasılığı,
- Aynı polimere farklı fotoreaktif grupların takılabilmesi özelliği (Dietliker [15]).

Polimerik fotobaşlatıcılar iki farklı kategoriye ayrılabilir. Oligomerik bileşikler; her bir molekül için düşük sayıda tekrar eden ünite içerirler polimerik olanlar ise, çok sayıda tekrar eden ünite içerirler ve bunlar da yüksek molekül ağırlıklı polimerik molekülleri oluştururlar.

Bir polimerik fotobaşlatıcı genellikle üç farklı kısımdan oluşur, bunlar;

4. Fotoreaktif grup, UV ışık altında reaktif parçacıkları üretirler.
5. Ayırıcı; fotoreaktif grup ile polimer iskeleti arasındaki gruptur.
6. Polimer iskeleti (veya omurgası); ana polimer zinciridir.

Benzoin ve eterleri 320-350 nm' de aydınlatıldıklarında, α - pozisyonunda homolitik parçalanmaya uğrarlar ve oluşan benzoil ve benzil radikallerinin vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı görevi gördükleri bilinmektedir. Bu kapsamda benzoin metil eter polimerik başlatıcıları hazırlanmış ve fotobaşlatma aktiviteleri, düşük molekül ağırlıklı benzerleriyle kıyaslanmıştır (Şekil 2.30) (Carlini vd. [16]).

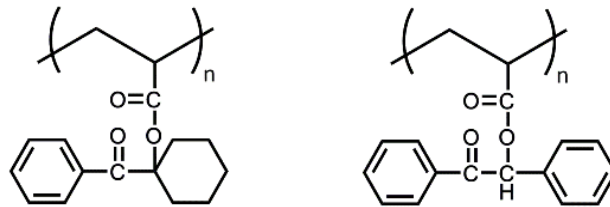


Şekil 2. 30 Yan zincirde benzoin eter takılı polimerik fotobaşlatıcının mekanizması

2.5.4.1 I. Tip Polimerik Fotobaşlatıcılar

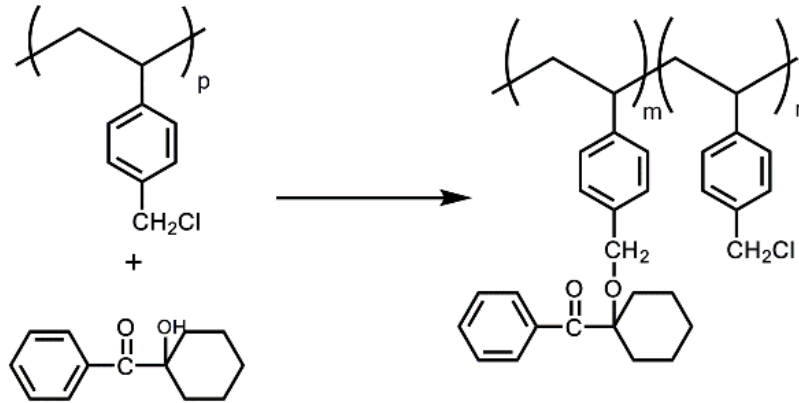
Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılarda olduğu gibi polimerik başlatıcılar da, homolitik parçalanmaya uğrarlar. Birçok durumda I.tip makrofotobaşlatıcılarda, benzoin türevleri veya o-açıl- α -oksimino ketonlar, polimer iskeletine tutturulmuş fonksiyonel gruplardır. Diğer bir olasılık, fotoaktif grupların monomerlere tutturulmasıdır. Bu durumda fotobaşlatıcılar diğer bir monomerle polimerizasyon veya kopolimerizasyonla oluşurlar (Dietliker [15]).

Polimerik fotobaşlatıcı hazırlamak için diğer bir yaklaşım da, α -hidroksiasetofenon türevlerini içeren fotobaşlatıcılar kullanmaktır. Akrlatlar hidroksil grubuyla kolaylıkla transesterifikasyon reaksiyonu verirler ve polimerik başlatıcıyı oluştururlar. 1-hidroksisikloheksilfenilketon ve benzoinin her ikisinden de bu yolla ilişkili olarak polimerik başlatıcılar sentezlenmiştir (Dietliker [15]).



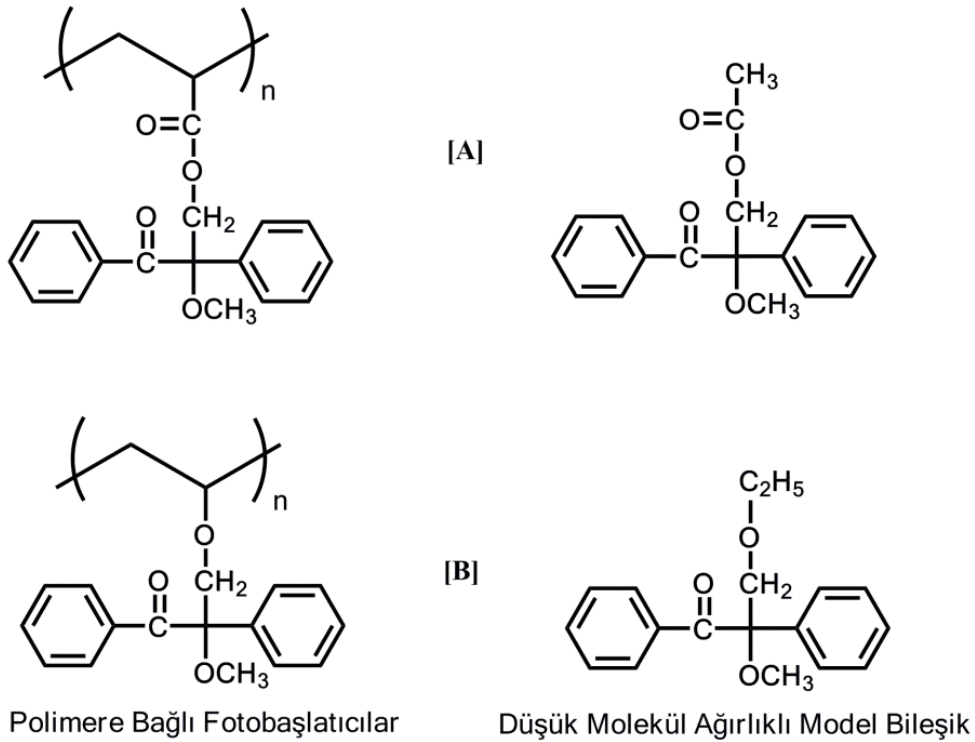
Şekil 2. 31 Bir ester grubu ile polimer ana zincirine takılan α -hidroksiasetofenon fotobaşlatıcıları

Polimerik fotobaşlatıcılar, hidroksi grubunun etere dönüşümünde olduğu gibi elektron verici α -süstitüentler içerdikleri zaman, daha yüksek reaktiviteye sahip olmaktadır.



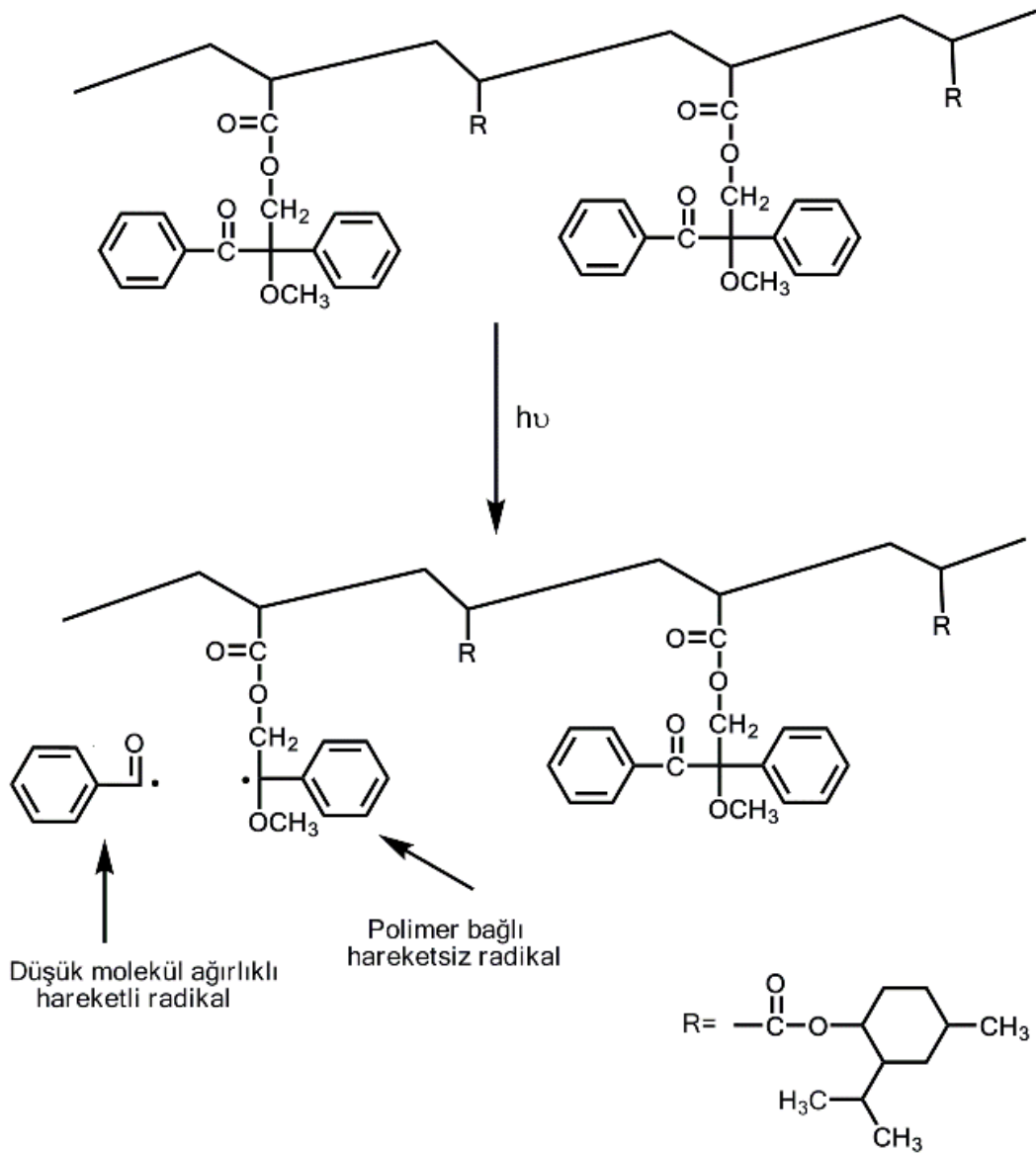
Şekil 2. 32 1-Hidroksisikloheksilfenilketon' un poliklorometil stirene takılması

Benzoin metil eter, akrilol klorür kullanılarak α -metilol benzoin türevini vermiştir. Aynı şekilde, α -metilol benzoin metil eter, katyonik bir yolla viniloksimetil benzoin metil etere dönüştürülmüştür (Şekil 2.33) (Dietliker [15]).



Şekil 2. 33 Polimer bağlı metilolbenzoin fotobaşlatıcıları ve bu başlatıcıların düşük molekül ağırlıklı model bileşikleri

α -viniloksimetil benzoin metil eter ve α -metilolbenzoin metil eter akrilatın homo ve kopolimerleri, monomoleküler model bileşiklerle kıyaslanmıştır. Aynı şartlar altında ve aynı molar konsantrasyonda fonksiyonel grup içeren başlatıcılar aydınlatıldıklarında, düşük molekül ağırlıklı olanlara göre polimerik fotobaşlatıcıların daha reaktif olduğu bulunmuştur. Bu durum, aydınlatıldıklarında polimerik başlatıcılardaki lokal radikal konsantrasyonundan kaynaklanan polimer etkisinden kaynaklanmaktadır (Şekil 2.34) (Dietliker [15]).

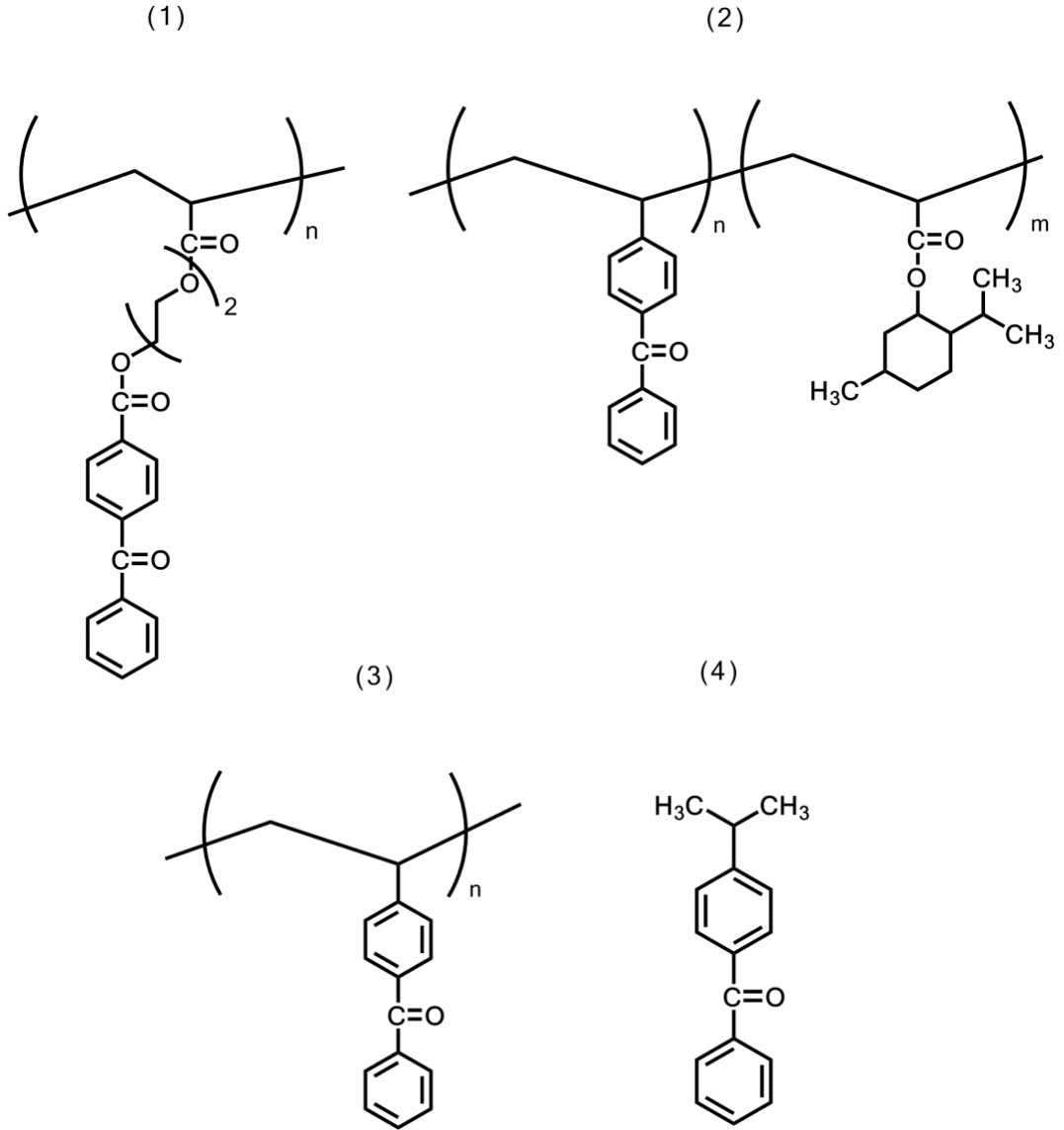


Şekil 2. 34 Polimer bağlı metilolbenzoin eter fotobaşlatıcısının fotodekompozisyonu

2.5.4.2 II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcılar

Daha önce de açıklandığı gibi II. Tip fotobaşlatıcıların mekanizması, aromatik ketonların tersiyer aminler gibi hidrojen verici moleküllerden kolaylıkla hidrojen abstraksiyonu yapmasına dayanmaktadır (Arsu vd. [35]).

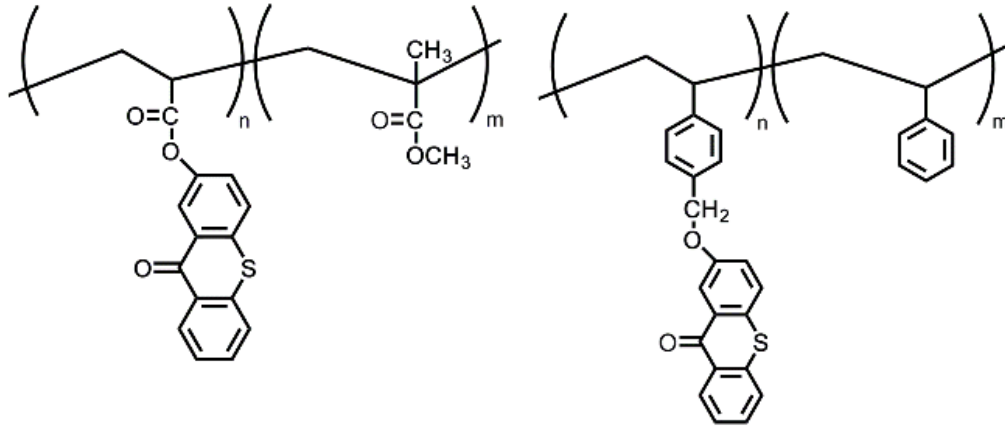
II. Tip polimerik fotobaşlatıcıların mekanizmasını aydınlatmak amacıyla polimerik benzofenon türevleri hazırlanmış ve düşük molekül ağırlıklı olanlarla kıyaslanmıştır (Dietliker [15]).



Şekil 2. 35 Polimer bağlı benzofenon bileşikleri (1,2 ve 3) ve düşük molekül ağırlıklı model bileşik (4)

Moleküler olanlarla karşılaştırıldığında, polimerik benzofenon türevlerinin, akrilatların azot atmosferinde gerçekleştirilen polimerizasyonunda moleküler olanlara kıyasla daha yüksek reaktivite sergiledikleri bulunmuştur. Bu sonuç göstermektedir ki; her ne kadar benzofenon moleküllerinin uyarılmış ve temel hali arasındaki enerji göçü tamamen hariç tutulmasa da, bu polimer etkisinden esas olarak molekül içi hidrojen abstraksiyonu sorumludur (Dietliker [15]).

Polimerik fotobaşlatıcılar kapsamında polimerik tiyokzanton türevleri de sentezlenmiş ve etkinlikleri araştırılmıştır. Bunlar, 2-(akriloksi)tiyokzanton monomerlerinin metilmetakrilat ile kopolimerizasyonu veya 2-hidroksitiyokzantonun klorlanmış polistiren ile bağlanması sonucu sentezlenmiştir. Polimerik tiyokzantonlar aminlerle beraber akrilatların polimerizasyonunda kullanılmıştır (Dietliker [15]).



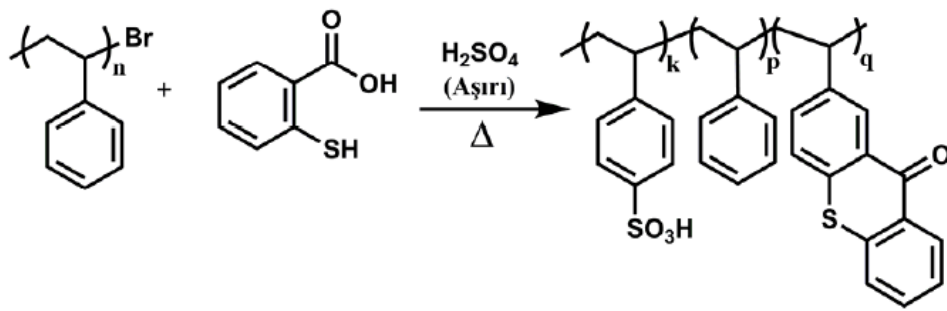
Yardımcı başlatıcı : $(C_2H_5)_2NC_2H_4OH$

Şekil 2. 36 Polimere bağlı tiyokzanton fotobaşlatıcıları

Dallanma reaksiyonu ile, düşük konsantrasyonda tiyokzanton parçacıkları içeren polimerler sentezlenmiştir. Aynı konsantrasyonda fotoreaktif grup içeren düşük molekül ağırlıklı model bileşik olan 2-benziloksitiyokzanton ve polimerik tiyokzanton arasında, fotofiziksel özellikler ve başlatma etkinlikleri açısından hiçbir farkın olmadığı bulunmuştur. Bu yüzden polimerik başlatıcının aynı yolla çalıştığı ve polimerizasyon etkinliği açısından, daha düşük kromofor konsantrasyonunun kullanıldığı serbest fotobaşlatıcı etkisi ile benzer etkiyi gösterdiği söylenebilir. Bunun sebebi, başlatıcı parçacıklar olan α -aminoalkil radikallerinin polimere takılı olmamasıdır. Polimerik

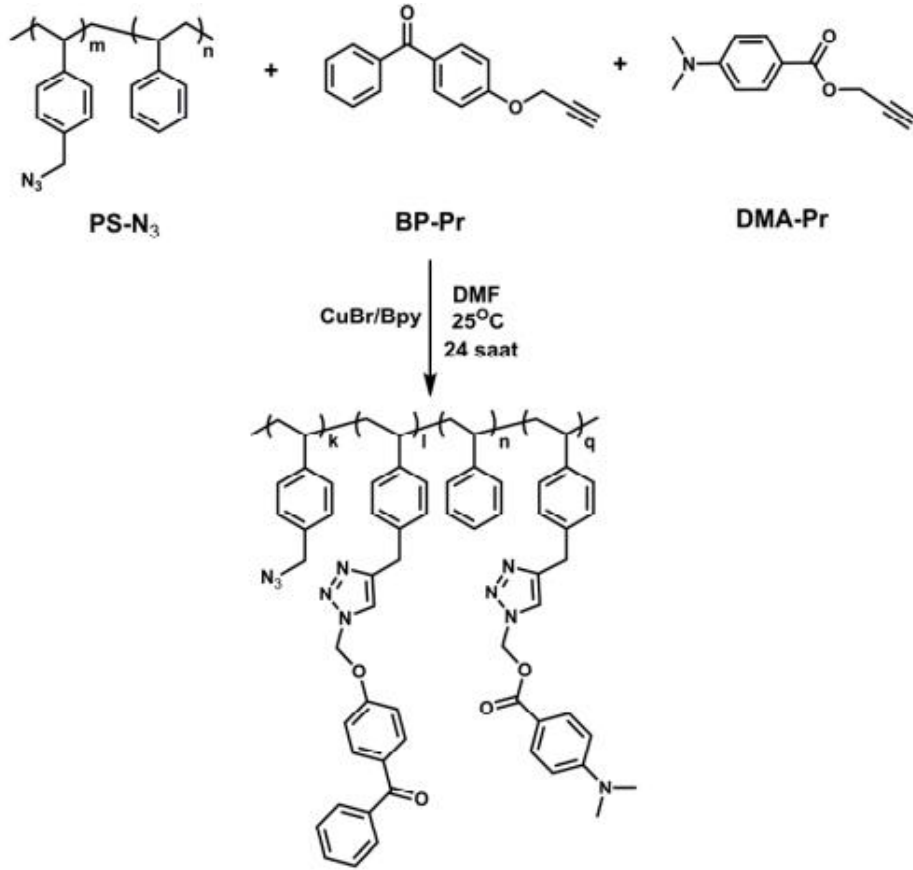
başlatıcıların diğer bir avantajı da, daha düşük çözünürlük ve yüzeye daha fazla migrasyon eğilimi sergileyen tiyokzantonlar ile kıyaslandığında, akrilat reçinelerle daha uyumlu olmalarıdır. Fakat; formülasyondaki serbest aminle ilgili sorunlar bu sistemle çözülemezler (Dietliker [15]).

Son yıllarda suda çözünebilen yeni bir polimerik fotobaşlatıcı olan PSt-TX-WS fotobaşlatıcısı sentezlenmiş ve fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Böylelikle, polimerik tiyokzanton türevlerinin suda çözünebilirliği sağlanmıştır (Şekil 2.37) (Temel ve Arsu [37]).



Şekil 2. 37 Suda çözünebilen tiyokzanton türevi II. tip polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX-WS' nin sentezi

Aynı zamanda son yıllarda büyük ilgi gören klik kimyası kullanılarak, ikili klikleme yöntemiyle aynı anda hem benzofenon hem de amin grubu içeren tek bileşenli yeni bir polimerik fotobaşlatıcının (PS-B-DMAB) sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.38) (Temel vd. [38]).



Şekil 2. 38 Tek bileşenli yeni bir polimerik fotobaşlatıcı olarak PS-B-DMAB' nın sentezi

2.6 Kontrollü/ Yaşayan Radikal Polimerleşme

Halen, bilinen serbest radikal polimerizasyonu, ticari polimerlerin neredeyse % 50' sinin sentezi için uygulanan en yaygın yöntemdir. Bunun asıl sebebi, çoğu monomerin radikal kimyasıyla polimerleştirilmesi veya kopolimerleştirilmesidir ve buda pek çok alanda kullanım sağlar (Matyjaszewski ve Xia [39]). Ayrıca; bu yöntem çok titiz çalışma şartları gerektirmez. Diğer yandan; bu polimerizasyon sistemlerinde molekül ağırlığı, polidispersite, bileşim, kimyasal yapı ve fonksiyonallite gibi, polimerlerin iyi tanımlanmasındaki bazı önemli unsurların kontrolü zayıftır. Polimerlerin sentezinde bu tarz kontrollerin önemi spesifik polimerler için daha fazladır (Tunca vd. [17]). İyi tanımlanmış bileşimlere, yapılara ve fonksiyonallitelere sahip polimerlerin sentezi polimer kimyasında uzun zamandır çok büyük ilgi görmektedir. Yaşayan polimerizasyonla ilgili akademik ve endüstriyel araştırmaların çoğu anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonlarına odaklanmaktadır. Kontrollü

yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) metodlarının gelişimi, radikal işlemleri fonksiyonel gruplara ve safsızlıklara karşı daha toleranslı olduğu ve endüstriyel polimerlerin üretimine öncülük eden bir metod olduğu için, polimer kimyasında uzun süredir amaçlanmaktadır. Çok büyük endüstriyel faydalarına rağmen, kontrollü radikal polimerizasyonu son yıllara kadar gerçekleştirilmemiştir.

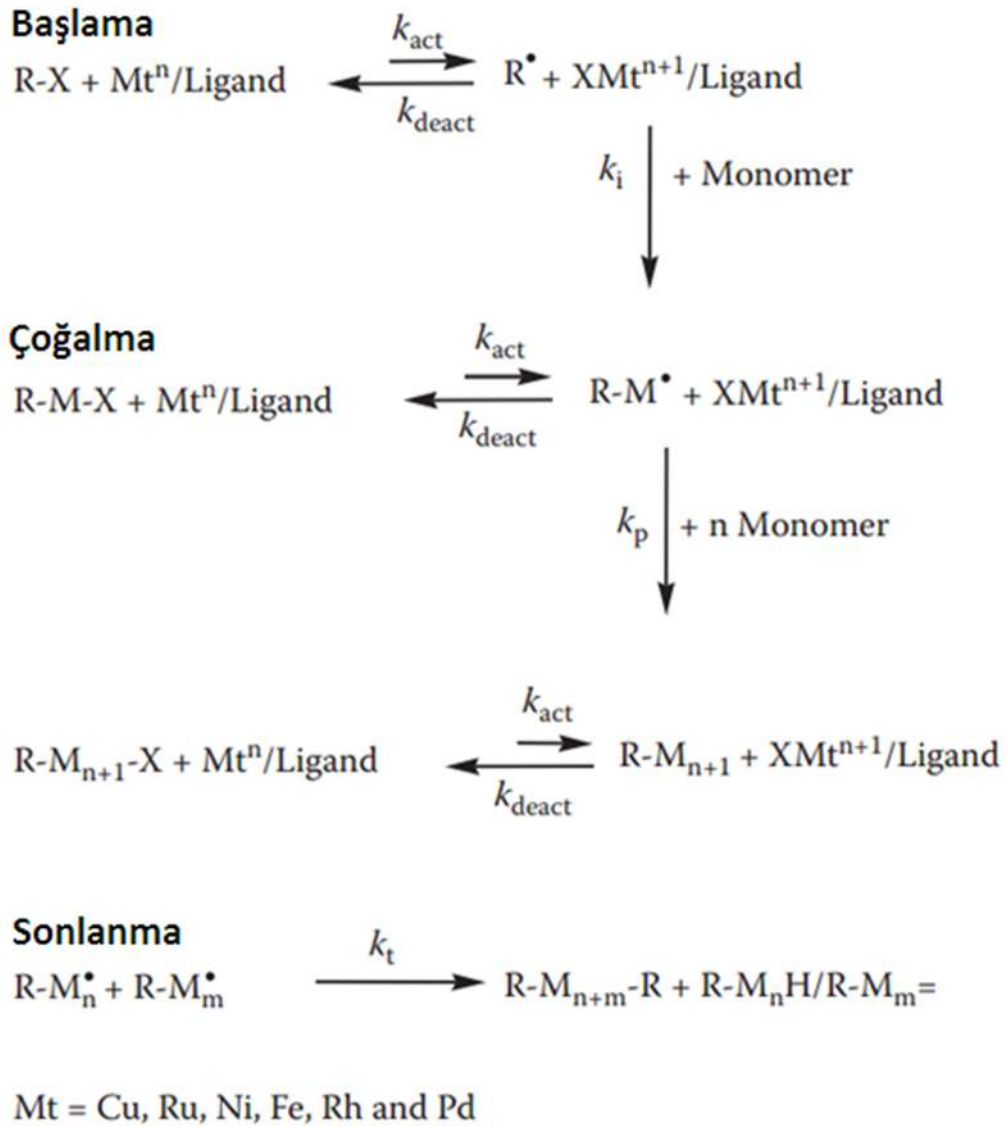
Yaşayan polimerizasyon sistemleri, kontrollü yapıya sahip polimerlerin sentezinde temel tekniktir. Aynı zamanda yaşayan polimerizasyon sistemleri, makro monomerlerin, makro başlatıcıların, fonksiyonel polimerlerin, blok ve dallanmış kopolimerlerin ve yıldız polimerlerin sentezi için de kullanılmaktadır. Yaşayan polimerizasyonla karmaşık yapıların kontrolü, grup transfer polimerizasyon tekniğinde olduğu gibi, yaşayan anyonik ve katyonik polimerizasyonla büyük ölçüde başarılmıştır. Ancak, serbest radikal mekanizmasıyla bütün vinil monomerleri homo ve kopolimerleştirilebildiği halde, iyonik polimerizasyonda bu durum sınırlıdır (Tunca vd. [17]). Cu, Ru, Ni ve Fe metal kompleksleri aracılığıyla gerçekleştirilen metal- katalizli kontrollü yaşayan radikal polimerizasyonu (C/LRP) bu alanda polimer sentezlemede kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir. Bahsedilen sistemlerde içinde bakır katalizli bir organik halojenür başlatıcılı ve amin ligandlı olanlar çok ilgi görmektedir ve bu reaksiyon ATRP (Atom transfer radikal polimerizasyonu) olarak bilinir (Tunca vd. [17]).

2.6.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

2.6.1.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması

Atom transfer radikal polimerizasyonunun (ATRP) adı polimer zincirlerinin eşit olarak büyümesini sağlayan atom transfer adımıyla gelmektedir. ATRP' nin kaynağında alkil halojenürler ve alkenlerin 1:1 oranında katılmasını amaçlayan ve geçiş metali kompleksleri tarafından katalizlenen reaksiyonlar vardır (Matyjaszewski ve Xia [39]). Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyon sistemlerinde çok amaçlı bir metot olan ATRP' de, pek çok monomer, katalizör, çözücü ve reaksiyon sıcaklığı kullanılabilir (Tunca vd. [17]). Bu yaklaşım, pek çok monomer çeşidinin tek basamakta veya ardarda çok basamakta bir polimer yapısında kombine edilmesinde araştırmacılara olanak

sağlar. ATRP iyi tanımlanmış bileşimde, yapıda ve zincir fonksiyonalitesindeki polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Çok bileşenli bir sistem olarak ATRP, monomer, transfer edilebilir bir halojen içeren bir başlatıcı, uygun bir ligand ve geçiş metalinden oluşan bir katalizör içerir. Katalitik sistemin aktive ve deaktive edici bileşenlerinin aynı anda sistemde var olması gerekir. Başarılı bir ATRP reaksiyonu için diğer faktörler olan çözücü, sıcaklık, konsantrasyon ve bütün bileşenlerin çözünürlüğü de dikkate alınması gereken unsurlardır (Şekil 2.39) (Tunca vd. [17]).



Şekil 2. 39 ATRP' nin genel mekanizması

Radikaller veya reaktif parçacıklar, bir geçiş metali tarafından katalizlenen bir elektronun oksidasyona uğraması ve beraberinde pasif bir molekülden halojen atomu abstraksiyonu gibi geri dönüşümlü redoks işlemleri tarafından oluşturulur. Bu işlem, aktivasyon hız sabiti (k_{akt}) ve deaktivasyon hız sabitinden (k_{deak}) meydana gelir.

Polimer zincirleri, başlangıç radikallerinin monomerlere büyüme hız sabitine (k_p) sahip ve bilinen radikal polimerizasyonuna benzer bir yolla katılmasıyla büyür. ATRP' de çoğunlukla radikallerin birleşmesi veya orantısız sonlanma yoluyla sonlanma reaksiyonları da (k_t) meydana gelir, fakat; iyi kontrol edilebilen ATRP reaksiyonlarında, polimer zincirlerinin maksimum % 5' i sonlanmaya uğrar. Ayrıca, diğer yan reaksiyonlarda istenilen molekül ağırlığına ulaşmayı sınırlayabilir. Başarılı bir ATRP reaksiyonu sadece küçük sonlanmış zincirleri içermez aynı zamanda hızlı başlama ve geri dönüşümlü deaktivasyon işlemleri ile tamamlanmış eşit büyüyen polimer zincirlerini de içerir (Matyjaszewski ve Xia [39]).

2.6.1.2 ATRP' nin Bileşenleri

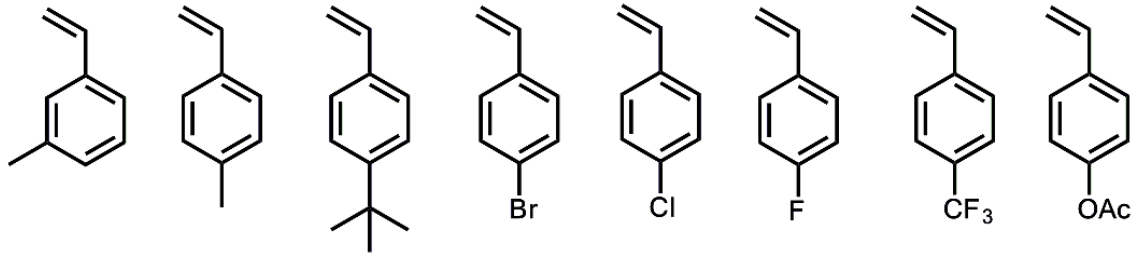
Çok bileşenli bir sistem olarak ATRP sistemi, monomer, transfer edilebilen bir halojen içeren bir başlatıcı ve bir ligand içerir. Bazen katkı maddeleri de kullanılır. Başarılı bir ATRP reaksiyonu için, çözücü ve sıcaklık gibi diğer faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Monomer

Kontrollü molekül ağırlığına ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde etmek için pek çok monomer ATRP ile polimerleştirilebilir. Bunların çoğu, stiren, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamidler ve akrilonitril gibi konjuge monomerlerdir (Tunca vd. [17]). Halka açılması polimerizasyonunda da bu yöntemle başarılı olunabilir. Aynı şartlar altında ve aynı katalizör kullanılarak her bir monomer aktif ve pasif parçacıkları için kendine has bir atom transfer denge sabitine sahiptir. Birleşme veya orantısız sonlanma yoluyla radikal sonlanmaları hariç hiç yan reaksiyon olmadığında, denge sabitinin büyüklüğü (K_{eq}) reaksiyon hızını verir. Denge sabitinin çok küçük olduğu durumlarda ATRP ya hiç meydana gelmez, ya da çok yavaş gerçekleşir. Buna karşılık denge sabiti, yüksek radikal konsantrasyonlarında çok fazla sonlanma

reaksiyonlarından dolayı çok büyük bir değerde de olabilir. Bu, büyük miktardaki yüksek oksidasyon basamağına sahip metal kompleksleriyle olabilir, bunlar dengeyi pasif parçacıklara doğru kaydırır ve polimerizasyonu yavaşlatır.

Her monomer kendi gerçek radikal büyüme hızına sahiptir. Bu yüzden, belirli bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikal deaktivasyonunun hızı, polimerizasyonun kontrolünün sağlanmasını gerektirir. Fakat; ATRP katalitik bir işlem olduğu için, dengenin bütün pozisyonları sadece radikal ve pasif parçacıklara değil, aynı zamanda metal katalizörünün miktarına ve reaktivitesine de bağlıdır (Matyjaszewski ve Xia [39]). Genel olarak metakrilatlar ve özellikle metil metakrilatın diğerlerine göre daha düşük K_{eq} değerlerinden dolayı, stiren ve akrilatlardan çok daha kolay polimerleşebildiği bulunmuştur (Şekil 2.40) (Tunca vd. [17]).



Şekil 2. 40 ATRP' de kullanılan çeşitli stiren türevleri

Başlatıcı

Başlatıcının asıl rolü, büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Eğer başlama hızlıysa ve transfer ve sonlanma reaksiyonları önemsizse o zaman, büyüyen zincirlerin sayısı sabit ve başlatıcının başlangıç konsantrasyonuna eşittir. Yaşayan polimerizasyonda teorik molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP) başlatıcının başlangıç konsantrasyonuyla karşılıklı olarak artar (Eşitlik 2.5).

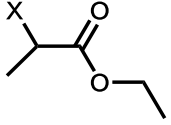
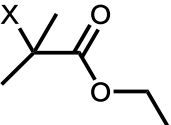
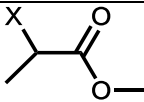
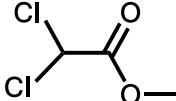
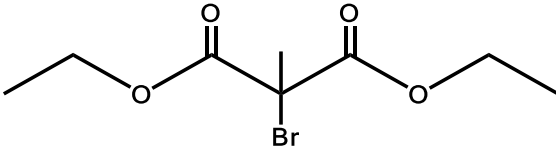
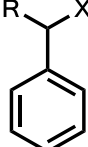
$$DP = [M]_0 / [\text{başlatıcı}]_0 \times \text{dönüşüm} \quad (2.5)$$

Polidispersite, deaktivasyon hızına bağlı olarak dönüşümle eş zamanlı olarak azalır. ATRP' de tipik olarak alkil halojenürler (RX) başlatıcı olarak kullanılırlar ve polimerizasyon hızı RX' in konsantrasyonuna bağlı olarak birinci mertebededir. Belirli molekül ağırlığı dağılımına sahip iyi tanımlanmış polimerler elde edebilmek için halojen grubu, X, hızlıca ve seçici olarak, büyüyen zincir ve metal kompleksi arasında

göçetmelidir. Bu yüzden, X brom veya klor olduğunda molekül ağırlığı en iyi kontrol edilir. İyot, ATRP' de akrilatların bakır ortamındaki polimerizasyonunda ve stirenin rutenyum ve rutenyum bazlı kontrollü polimerizasyonunda iyi çalışır.

Doğrudan flor kullanılmaz çünkü; C-F bağı, homolitik parçalanma için çok kuvvetlidir. Bazı halojenler özellikle tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar, akrilatların ve stirenin polimerizasyonunda başarıyla kullanılmaktadırlar. Başlama, hızlı ve iyi bir başlatıcıyla kantitatif olmalıdır. Genel olarak, aril, karbonil veya alil grupları gibi R karbonunda aktive edici sübstitüentler bulunan herhangi bir alkil halojenür, potansiyel olarak ATRP' de başlatıcı olarak kullanılabilir. Polihalojenlenmiş bileşikler (CCl_4 ve CHCl_3 gibi) ve N-X, S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağına sahip bileşikler de ATRP başlatıcıları olarak kullanılabilirler. Ayrıca; R-X bağı sadece homolitik olarak değil heterolitik olarak da parçalanabilir ve bu, başlatıcının yapısına ve geçiş metali katalizörünün seçimine bağlıdır. Kısaca özetlemek gerekirse; ATRP' de haloesterler, (haloalkil) benzenler, sülfonil halojenürler, N-halojenlenmiş amidler, laktamlar, imidler, alil halojenürler, α -haloketonlar, α -halonitriller, N-kloro sülfonamid ve haloalkanlar başlatıcı olarak kullanılmaktadır ve yapıları Çizelge 2.2' de gösterilmiştir (Tunca, vd. [17]).

Çizelge 2. 2 ATRP' de başlatıcı olarak kullanılan bazı organik halojenürler

Başlatıcı	Monomer
 X: Cl, Br, I	Akrilatlar Metakrilatlar Akrilamidler
 X: Br, I	Metakrilatlar Stirenler
 X: Cl, Br	Akrilatlar
	Metil metakrilat (MMA)
	Metil metakrilat (MMA)
 R: -H, -CH₃, -Fenil X: Cl, Br	Stirenler (St), MMA

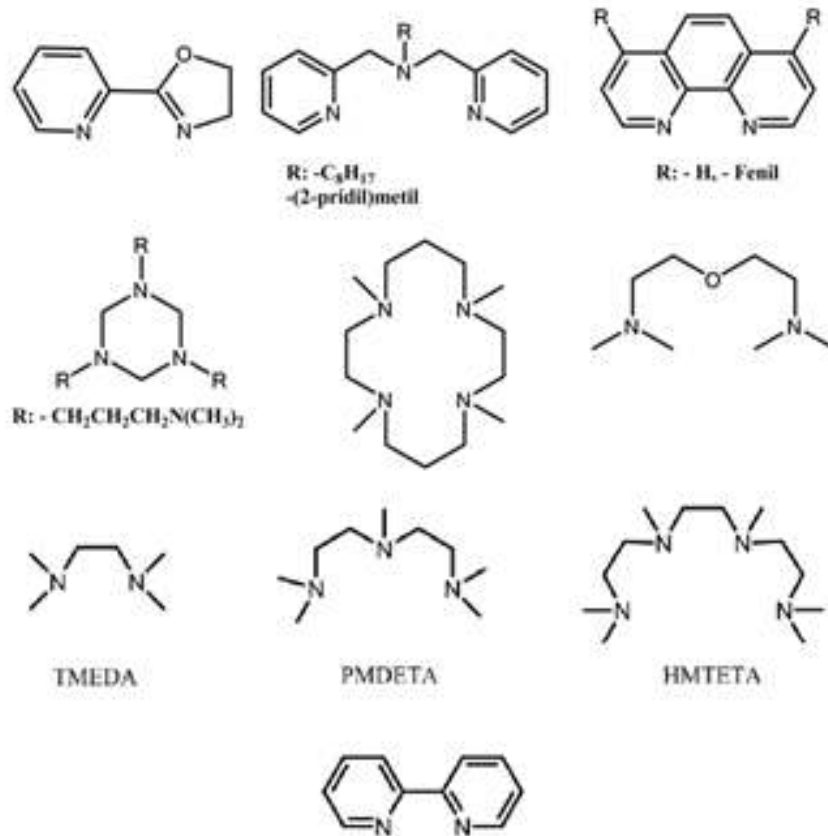
Geçiş Metali

ATRP' nin en önemli bileşeni katalizördür. Etkin bir geçiş metali katalizörü için pek çok ön koşul vardır. Bunlar;

1. Merkezde bulunan metalin bir elektron tarafından ayrılmış en azından iki tane uygun oksidasyon basamağına sahip olması gerekir.
2. Merkezdeki metalin halojene karşı uygun bir eğilimi olması gerekir.
3. Metalin etrafındaki koordinasyon derecesi halojenin uygun olarak yerleşebilmesini sağlamak için genişleyebilmelidir.
4. Ligand metalle oldukça güçlü bir kompleks yapmalıdır.

Ligand

Ligandlar ATRP' de kullanılan katalizör sistemlerinin en önemli bileşenleridir. Organik ortamda geçiş metali tuzlarının çözünmesine yardım eder ve atom transfer reaksiyonlarında merkezdeki metalin redoks potansiyelini artırır. Başarılı bir ATRP reaksiyonundaki katalizör için gerekli pek çok önşart vardır: İlk olarak; katalizör başlatıcıyla çok hızlı reaksiyon vermeli ve bütün polimer zincirlerinin monomere katılımı kantitatif olarak aynı zamanda gerçekleşmelidir. Katalizörün aktivitesini düşüreceğinden dolayı ligand seçiminde sterik engel yaratmamasına da dikkat edilmelidir. Geçiş metali olarak bakırın kullanıldığı ATRP' de genellikle azot bazlı ligandlar kullanılırken, nikel, demir, rutenyum ve paladyum gibi metallerle trifenilfosfin gibi fosfor bazlı ligandlar da kullanılır. Demir katalizli ATRP' de, izohtalik asit, iminodiasetik asit, asetik asit, ve süksünik asit gibi ucuz ve toksik olmayan ligandlar da kullanılabilir (Şekil 2.41) (Tunca vd. [17]).



Şekil 2. 41 ATRP' de kullanılan bazı azot bazlı ligandlar

Çözücü

ATRP kütle, çözelti veya heterojen sistemlerde (emülsiyon, süspansiyon) gerçekleştirilebilir. Farklı monomerler için benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamid (DMF), etilen karbonat, alkol, su, karbondioksit ve daha pek çok çözücü kullanılabilir. Poliakrilonitril gibi, elde edilen polimerin monomerinin içinde çözünmediği gibi bazı durumlarda da çözücü kullanılması gerekir. Çözücü seçimini etkileyen pek çok faktör vardır. Çözücüye zincir transferi minimum olmalıdır. Ayrıca; çözücü ve katalitik sistem arasındaki etkileşimler dikkate alınmalıdır. Katalizör çözücüden olumsuz etkilenebilir ve özellikle polar çözücülerde, çözücü etkisiyle polistirilhalidlerden HX eliminasyonu gibi yan reaksiyonlar meydana gelebilir ve bu reaksiyonlar minimuma indirilmelidir. Farklı çözücülerle katalizörün yapısının değişebileceği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Sıcaklık ve Reaksiyon Süreleri

ATRP' de polimerizasyon hızı, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer eşitliği sabitlerinin her ikisinin de artışına bağlı olarak sıcaklık artışıyla beraber artar. Yüksek sıcaklıklarda, radikal sonlanmasına göre radikal çoğalmasının fazla olması için daha yüksek aktivasyon enerjisinin bir sonucu olarak daha yüksek k_p/k_t oranları ve daha iyi kontrol gözlemlenebilir fakat; yüksek sıcaklıklarda zincir transferi ve diğer yan reaksiyonlar belirgin şekilde ortaya çıkabilir. Genellikle, katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artar, ancak; sıcaklık artışıyla beraber katalizör dekompoze de olabilir. Optimum sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve amaçlanan molekül ağırlığına bağlıdır. Yüksek monomer dönüşümlerinde çoğalma hızı oldukça düşer fakat; çoğu monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğu için, herhangi bir yan reaksiyonun hızında belirgin bir değişiklik olmaz. Monomer dönüşümünün neredeyse tamamlanmasına yol açan uzun reaksiyon süreleri, sonuç polimerin polidispersitesini arttırmayabilir fakat; uç grupların azalmasına sebep olacaktır. Bu yüzden, yüksek uç-grup fonksiyonlitesine sahip polimerleri elde etmek için veya ardından blok kopolimerleri sentezleyebilmek için, uç grup azalmasını önlemek amacıyla dönüşümün % 95' ten fazla olmaması gerekir.

Katkı Maddeleri

Başarılı bir ATRP için bazen katkı maddelerinin kullanılması gereklidir. Örneğin; alüminyum ve diğer metal alkoksidler gibi bir Lewis asidi, metil metakrilatın $\text{RuCl}_2\text{-(PPh}_3)_3$ veya diğer sistemler katalizörlüğündeki kontrollü polimerizasyonu için gereklidir. Lewis asidi yokluğunda polimerizasyon ya hiç gerçekleşmez ya da çok yavaş gerçekleşir. Büyük olasılıkla alüminyum bileşiği, yüksek oksidasyon mertebesinde katalizörü aktive eder ve kararlı kılar. Su gibi çok polar çözücülerin varlığında polimerizasyon hızlandırılabilir. Fosfinler gibi güçlü nükleofillerin varlığında ise, işlem bazen sonlanabilir.

2.7 Yıldız Polimerler ve Yıldız Blok Kopolimerler

Yıldız polimerler ve çok kollu yıldız polimerler, basitçe dallanmış makromoleküllerdir ve tek bir çekirdek etrafında lineer kollar içerirler Dağ vd. [20] , Hawker [21]). Aynı molekül ağırlığındaki lineer benzerleriyle kıyaslandığında, çok daha karmaşık yapıdaki bir moleküldeki dallanma, yüksek parça yoğunluğuna bağlı olarak polimerlerin erimesi, çözünmesi, mekanik ve viskoelastik özellikleri ve katı hal özelliklerini çok daha fazla değiştirmektedir (Altıntaş vd. [40], Altıntaş vd. [41]). Çapraz bağlı bir çekirdek içeren çok kollu yıldız polimerler üç bölümden oluşmaktadır: çapraz bağlanmış bir çekirdek, kollar ve fonksiyonel dış birimler. Bu tarz çok kollu yıldız polimerlerin sentezi kol öncelikli ve çekirdek öncelikli yaklaşımlara göre gerçekleştirilebilir. Çekirdek öncelikli yaklaşımda, önce bir divinil çapraz bağlayıcısıyla ki bu genellikle divinilbenzendir ve düşük molekül ağırlıklı başlatıcı ile yaşayan polimerizasyon şartları altında çapraz bağlı çekirdek oluşturulur ve sonra monomer bu çok fonksiyonlu başlatıcı yardımıyla yaşayan polimerizasyonla polimerleştirilir. Kol öncelikli yaklaşımda ise, divinil monomerinin polimerizasyonu sonunda başlatıcı bir grup içeren lineer bir başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilir. Yüksek oranda çapraz bağlı çekirdek, büyüyen zincirlerin uçları ve takılı grupların çifte bağları arasında gerçekleşen molekül içi reaksiyonlarla oluşur (Durmaz vd. [42]). Bugüne kadar çok kollu yıldız polimerlerin sentezinde yaşayan iyonik polimerizasyon teknikleri, özellikle de anyonik ve katyonik polimerizasyon kullanılmaktaydı. Ancak; yaşayan radikal polimerizasyonundaki son gelişmeler, iyonik

polimerizasyonla karşılaştırıldığında karmaşık makromoleküllerin sentezi için daha az titizlik gerektirmekte ve pek çok monomerin kullanımına olanak sağlamaktadır. Her ne kadar anyonik polimerizasyon ve çekirdek öncelikli yaklaşım teknikleri çok kollu yıldız polimerlerin sentezinde kullanılsa da, kol öncelikli yaklaşımda yaşayan radikal polimerizasyon tekniği daha sıklıkla kullanılmaktadır (Durmaz vd. [42], Dağ vd. [20]).

Yoğun yapıları ve küresel şekilleri tar polimerlere termoplastik elastomerlerden (Quirk ve Kim [22]) ilaç taşıma sistemlerinde kullanımına (Hadjichristidis vd. [23]) kadar farklı kullanım alanları sağlamaktadır.

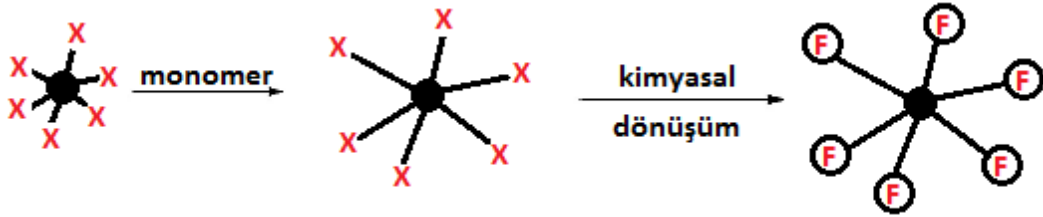
Kol parçalarının kimyasal bileşimlerine bağlı olarak yıldız polimerler iki kategoride sınıflandırılabilirler: Kol türü aynı olan (Homo-arm) yıldız polimerler ve kol türleri farklı olan (mikto-arm) yıldız kopolimerler. Kol türü aynı olan yıldız polimerler, molekül ağırlıkları aynı olan ve birbirinin aynısı simetrik fotoaktif grup içeren kollardan meydana gelirler. Buna karşılık kol türleri farklı olan bir yıldız polimer, kimyasal yapısı ve molekül ağırlığı birbirinden farklı ve farklı ya da aynı fonksiyonalliteye sahip iki ya da daha fazla kol içerir. Yıldız polimerlerin sentezi için pek çok türde yaklaşım bulunmaktadır.

Yıldız polimerler şu iki methodtan birine göre sentezlenirler;

2.7.1 Çekirdek Öncelikli Yaklaşım (Core-first)

Burada kontrol, başlatıcı gruplarının sayısı bilinen ve çok iyi tanımlanmış bir başlatıcı (Li vd. [43], Xia vd [44], Matyjaszewski vd. [45], Angot vd. [46], Ueda vd. [47]) ya da daha az tanımlanmış çok fonksiyonlu bir makromolekül ile sağlanır (Gaynor vd. [48], Matyjaszewski vd. [49], Matyjaszewski vd. [50], Matyjaszewski vd. [51]). Bugüne kadar çok fazla ilgi görmeyen diğer bir yaklaşım ise, üzerine kenetlenme (coupling onto) metodudur ki; burada bir fonksiyonel grup içeren lineer molekül, önceden hazırlanmış bütünleyici fonksiyonalliteye sahip bir çekirdek molekülle reaksiyona girer (Gao ve Matyjaszewski [52], Gao vd. [53], Gao ve Matyjaszewski [54], Inglis vd. [55]). Bağlanma etkinliğini attırmak için, klik reaksiyonları gibi oldukça etkili bir organik bağlanma reaksiyonu gerekmektedir (Kolb vd. [56], Sumerlin vd. [57]).

Dallanma reaksiyonundan elde edilen bağlanmış zincirler kendi uç fonksiyonallitelerini korudukları için, yıldız blok kopolimeri oluşturmak için uzayabilirler ve/veya zincir uçlarında başka bir fonksiyonel gruba dönüşerek (F) radikal transfer edebilir atom içeren (X) polimerizasyondan sonraki fonksiyonlandırma reaksiyonları için uygundur (Angot vd. [46]).



Şekil 2. 42 Dallanma reaksiyonlarında uç grupların başka fonksiyonel gruplara dönüşümü

2.7.2 Kol Öncelikli Yaklaşım (Arm-first)

Bu yaklaşımda, iki sentez metodu bulunmaktadır (Rein vd. [58], Xia, [44], Zhang vd. [59], Baek vd. [60], Gao Matyjaszewski [61]). Bir tanesi çapraz bağlanmış bir çekirdek oluşturacak bir divinil monomerine lineer yaşayan bir kopolimer zinciri veya mono-fonksiyonel makrobaşılatıcı ilavesi ile gerçekleştirilir. Diğeri ise, makromonomerin divinil monomeri ile düşük molekül ağırlıklı başlatıcı varlığındaki direkt kopolimerizasyonudur (Gao vd. [62], Gao ve Matyjaszewski [63]). Özellikle ‘kol öncelikli’ ve ‘çekirdek öncelikli’ metodların kombinasyonu kol türleri farklı olan yıldız polimerlerin sentezi için oldukça faydalıdır.

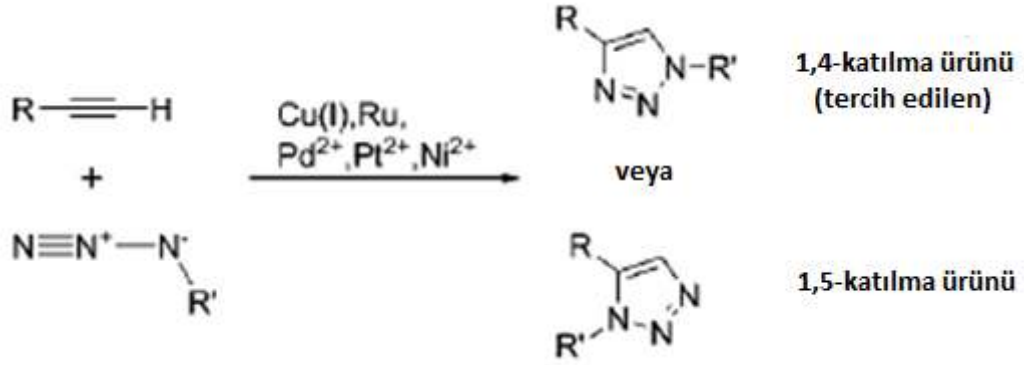
2.8 Klik Kimyası ve Klik Tepkimeleri

Yeni polimerizasyon reaksiyonlarının keşfi, polimer konusundaki araştırmalarda sürekli ilgi gören bir konudur. Polimerizasyon işlemlerinin tamamı olmasa da çoğu, küçük moleküllerin bilinen organik reaksiyonlarından geliştirilmiştir. Klik reaksiyonu yüksek etkinlik, oda sıcaklığında gerçekleşme, seçicilik, yüksek reaksiyon hızları ve ürünlerin basit izolasyon işlemlerini bulundurma gibi avantajlara sahip kimyasal bir dönüşüm reaksiyonudur. Klik kimyası pek çok araştırma konusunda yaygın uygulama alanı

bulmaktadır örneğin; biyokonjugatların ve dendrimerlerin sentezi, nanoyapıların ve yüzeylerin modifikasyonu. Klık reaksiyonlarından makromolekül bilimde de faydalanılır fakat; asıl araştırma konusu çoğunlukla, polimerizasyon reaksiyonlarıyla oluşturulan polimerlerin daha sonradan fonksiyonlandırılması üzerinedir (Qin vd. [18]).

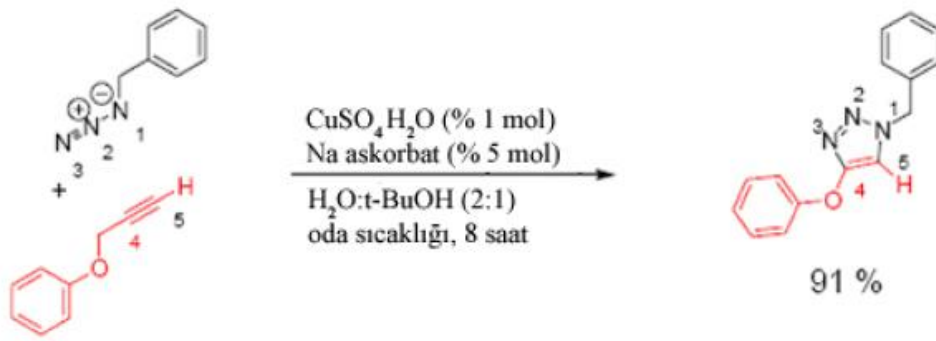
Azid- alkin klık reaksiyonları, en güçlü polimerizasyon tekniği olmaya yönelik güçlü bir potansiyele sahiptir. Fonksiyonel polimerler genel olarak kondenzasyon ve birleşme polimerizasyonları gibi zincir büyüme reaksiyonlarıyla hazırlanmaktadır. Poliesterler ve poliarilenler yaygın olarak ve sırasıyla diasit ve diollerin kondenzasyon polimerizasyonu ve arilboronikasit ve arilhalojenürlerin birleşme polimerizasyonu yöntemleriyle hazırlanmaktadır. Bu reaksiyonlar bir yandan, monomerlerin yavaş reaktivitesine ve yüksek miktarda düşük molekül ağırlıklı yan ürünlerin oluşumundan kaynaklanan zayıf atom ekonomisine sahiptirler. Diğer yandan, azid ve alkin çok hızlı aktive olarak yüksek reaktiviteli parçacıkları oluşturabilir ve bunların klık polimerizasyonları da teorik olarak oldukça hızlı olabilir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumunu destekleyebilir.

Kısaca, metal katalizli azid/alkin klık reaksiyonları C-C üçlü, C-N üçlü ve alkil/aril/sülfonil grupları arasındaki Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu olarak bilinir ve polimer bilimde çok geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu reaksiyonların sonucunda sırasıyla tetrazoller, 1,2,3-triazoller ve 1,2-oksazoller oluşur. Ayrıca, polimerlerin ve yüzeylerin fonksiyonlandırılmasında klasik Diels-Alder katılma reaksiyonları da kullanılmaktadır. Reaksiyonlarda su/alkol ve su/toluen gibi çözücü sistemleri başarıyla uygulanmaktadır. Ayrıca, trietanolamin (TEA), N,N,N',N',N''-pentametilentetramin (PMDETA), heksametiltriitentetramin (HMTETA), 2,2'-bipridin gibi yardımcı katalitik sistemler de kullanılmaktadır (Binder ve Sachsenhofer [19]).



Şekil 2. 43 Metal katalizli azid/alkin klik reaksiyonları

Cu katalizörü varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen tepkimeler aşağıda verilmiştir. (Molengraft [64]).



Şekil 2. 44 Cu katalizörü varlığında gerçekleşen azid/alkin klik reaksiyonları

2.9 Mikrodalga ile Yapılan Sentez Reaksiyonları

Mikrodalga kimyası mikrodalga radyasyonunun kimyasal reaksiyonlara uygulanmasını kapsar. Mikrodalgalar yüksek frekanslı elektrik dalgası olarak etki eder. Mikrodalga ısıtma mekanizması aşağıdaki şekildedir:

- Maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürme kabiliyetine bağlıdır
- İyonik iletim ve dipolar polarizasyon mikrodalga ısıtma mekanizmalarıdır

- Çözeltide iyon konsantrasyonu ya da polarite arttıkça daha fazla mikrodalga absorblaması sağlanır
- Metaller mikrodalgayı yansıtır, polar moleküller ve iyonlar mikrodalgayı absorbe eder, polimerler ise mikrodalga geçirgendir.

Mikrodalga ile yapılan sentez reaksiyonlarının avantajları şunlardır:

- Reaksiyonlar çok daha hızlı gerçekleşir,
- Reaksiyon verimleri çok daha yüksek olur.
- Reaksiyon daha az enerjiyle gerçekleşir.

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-(Metiltiyo) benzaldehit (Aldrich, % 95), 2-Naftaldehit (Alfa Aesar, % 98), 9-Antraldehit (Alfa Aesar, % 98), benzoin (Fluka), potasyum siyanür (Aldrich, % 97), Naftalen (Fluka, % 99,7) doğrudan kullanıldı. Stiren (St, % 99, Aldrich) inhibitöründen uzaklaştırmak için iki defa bazik alümina kolonundan geçirildi ve daha sonra CaH_2 üzerinden vakum desatilasyonu ile saflaştırıldı. *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA, % 99, Aldrich) kullanılmadan önce NaOH üzerinden destillendi. *N,N'*-Disikloheksilkarbodiimid (DCC, % 99, Aldrich), 4-dimetilaminopiridin (DMAP, % 99, Acros), CuBr (99,9%, Aldrich), 2-bromo izobutiril bromür (% 98, Aldrich), trietilamin (Et_3N , % 99,5, Aldrich), divinilbenzen (DVB, % 80, Aldrich) doğrudan kullanıldı. Yıldız polimerik başlatıcıların sentezinde kullanılan Diklorometan (CH_2Cl_2 , % 99, J. T. Baker) P_2O_5 üzerinden distillenerek kurutuldu, Tetrahidrofuran (THF, % 99,8, J.T. Baker) ise benzofenon-Na üzerinden distillenerek kurutuldu. Metanol ($\geq$ % 99, Merck), hekzan (% 99,5, Merck), *N*-metildietanolamin (MDEA, % 99, Aldrich), 9, 10-difenil antrasen (DPA, % 97, Aldrich), etilasetat (% 99,5, HPLC saflıkta, Acros), tetrahidrofuran (THF, $\geq$ % 99,9, Merck), *N,N'*-dimetilformamid (DMF, % 99,8, Merck), etanol ($\geq$ % 99, Merck), 2-metiltetrahidrofuran ($\geq$ % 98, Merck), dietileter (% 99,7, Merck), toluen (% 99, Merck), asetonitril (% 99,8 , HPLC saflıkta, Merck), kloroform (% 99,9, Acros), diklorometan (% 99,9, HPLC saflıkta, Aldrich) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Epoksi diakrilat (EA) (tripropilenglikol diakrilat (TPGDA, % 20) içeren), TMPTA (trimetilolpropan triakrilat)

Eternal Chemical firmasının, ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır Metilmetakrilat (MMA, $\geq$ % 99, Merck) % 5' lik sulu NaOH çözeltisi ile yıkanarak ve CaCl_2 ile kurutularak kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. İnfrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi ve Perkin Elmer spektrofotometresi kullanılarak elde edildi. Mikrodalgada yapılan sentez reaksiyonu için Milestone Start Synth Microwave Synthesis Labstation cihazı kullanıldı. GC ölçümleri Agilent GC-MS spektrometresinde, ^1H -NMR ölçümleri, Bruker 250 Mhz ve Bruker 500 Mhz cihazlarında çözücü olarak DMSO- d_6 ve CDCl_3 kullanılarak alındı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 ml/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent 1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent 1100s) varlığında yapıldı. Molekül ağırlıkları için standart olarak 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-DSC Q100 cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. PCA ünitesi 250-650 nm aralığında radyasyon yayan ve UV radyometre ile ölçülebilen 0-80 mW/cm² arası ışık şiddeti sağlayan bir lamba sistemi içermektedir. Fotobeyazlaşma deneylerinde kullanılan Macam fleksikür cihazı, orta basınçlı bir civa lambası içeren bir aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. Lazer flaş fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm'de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirildi.

3.3 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü

Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, yardımcı başlatıcı, çözücü ve monomer karışımları Payreks tüplere konularak 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 12 adet UV lamba içeren soğutmalı fotoreaktörde ışığa maruz bırakıldı. Reaksiyondan sonra elde edilen polimerler metanolde çöktürüldü ve vakum etüvünde kurutulduktan sonra

tartılarak gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları THF bazlı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı yardımıyla hesaplandı.

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

3.4 Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi

Foto DSC tekniğinde standart DSC cihazı, ışın kaynaklarını barındırmak üzere modifiye edilmektedir. Genelde bu deneyler açık örnek kaplarıyla yapılabilse de, potansiyel buharlaşmayı engellemek üzere kapalı modifikasyonlar tercih edilmektedir. Foto-DSC deneylerinin büyük çoğunluğu sabit sıcaklık altında, birkaç kez yapılmak suretiyle, sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon kinetiği elde edilmesini sağlamaktadır (Li ve Lee [65]).

Fotobaşlatıcılar ve akrilatlar beraberinde hazırlanan formülasyonlar yaklaşık 2 mg olacak şekilde alüminyum penler içerisine tartılarak 25 °C'de izotermal olarak fotokalorimetre ünitesine ait olan UV spot lamba ile farklı ışık yoğunluklarında ışığa maruz bırakıldı. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedildi ve elde edilen veriler ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının ısı akışları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Elde edilen deney sonuçlarına göre fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslandı.

3.5 Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Fotobaşlatıcıların Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması

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 fotokimyasalreaksiyon olduğu bulunabilir. Bu örnekler flaş fotoliz

yönteminin fotobaşlatıcı radikallerinin oluştuğu sistemleri açıklayabildiğini gösterir (Davidson, [13]).

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanan örnekler uygun çözücülerde çözüldükten sonra 355 nm' deki UV spektrumundaki farklı absorpsiyonlarda ayarlandı ve ağız musluklu lazer küvetlerine aktarıldı. Çözeltilerden 30 dakika argon geçirilerek çözeltilerdeki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumları 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılarak elde edildi ve elde edilen bu spektrumların maksimum noktalarındaki triplet ömürleri de hesaplandı.

3.6 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Prosedürü

Stiren, PMDETA, CuBr ve başlatıcılar Schlenk tüpüne konularak üç kez vakum uygulandı. Tüp daha önceden uygun sıcaklıkta hazırlanmış olan yağ banyosuna yerleştirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra tüp soğutularak reaksiyon karışımı THF ile seyreltildi ve metal tuzlarını uzaklaştırmak için nötral alümina kolonundan geçirildi. THF' in fazlası döner buharlaştırıcıda uçurularak uzaklaştırıldıktan sonra polimer metanolde çöktürülerek süzüldü ve vakum etüvünde kurutularak tartıldı.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 2-Hidroksi-1,2-bis(4-(metilsülfanil-fenil)etanon) (4,4'-Metiltiyobenzoin) (MTB) Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

4.1.1 2-Hidroksi-1,2-bis (4-(metilsülfanil-fenil)etanon) (4,4'-Metiltiyobenzoin) (MTB) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu

4,4'-Metiltiyobenzoin' in sentezi [9] prosedürü modifiye edilerek gerçekleştirildi. 100 ml' lik bir balona 10 ml su ve 0,65 g KCN konuldu ve üzerine 20 ml etanolde çözünmüş 3,05 ml (23 mmol) 4-(Metiltiyobenzal) damla damla ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 3 saat reflüks edildi ve balon buz banyosuna alındı, benzoin kristaller halinde çöktü, çökelti süzüldü ve ürün soğuk su ile iki kez yıkanarak kurutuldu ve 3 defa 5 ml etanolden kristallendirildi. (Şekil 4.1).

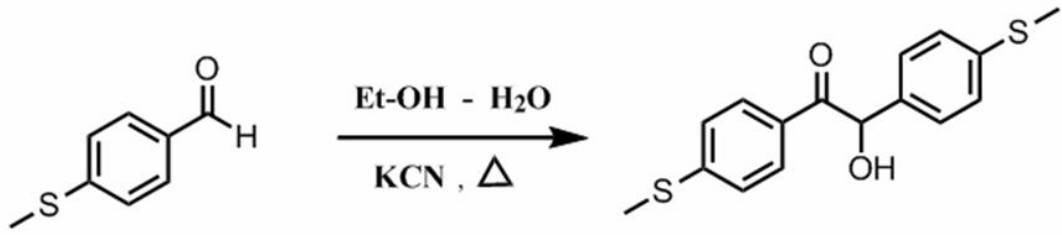
$M_A (C_{16}H_{16}O_2S_2): 304 \text{ g mol}^{-1}$.

Erime noktası: 106°C , Verim: % 20, $\epsilon_{313}=18800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

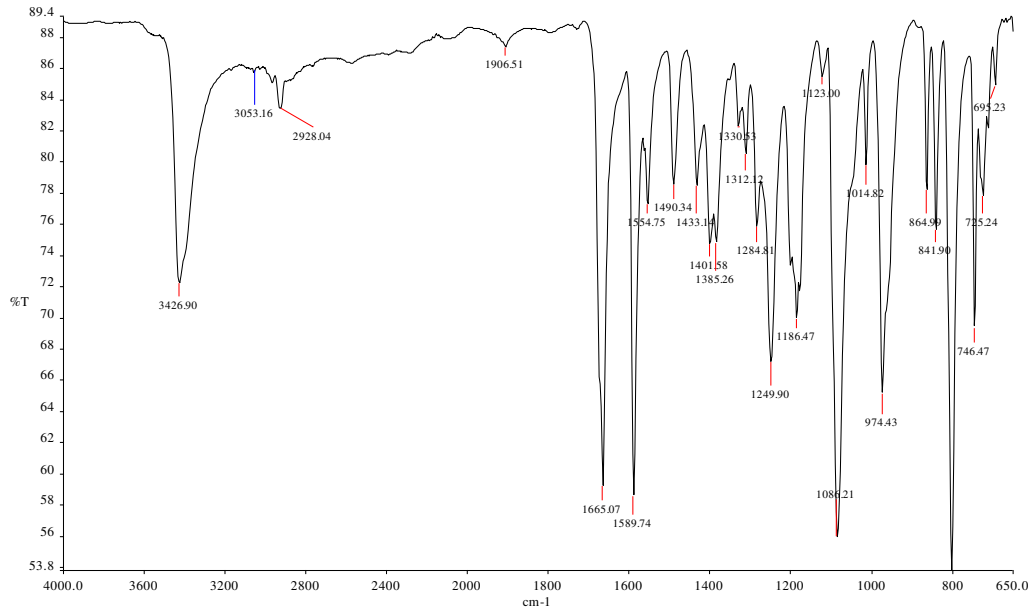
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ ppm: 7,1-7,8 (m, 8H, aromatikler), 4,5 (d, 1H, OH) , 5,8 (s, 1H, C-H), 2,42, (s, 3H, CH_3), 2,46 (s,3H, CH_3)

FT-IR (KBr): 3427 (OH), 1665 (C=O), 1250 (C-O) cm^{-1} .

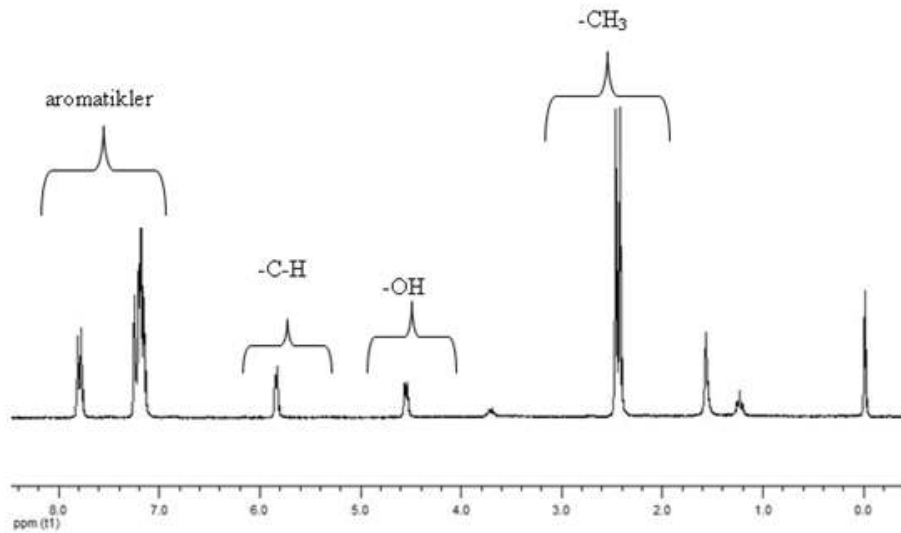
GC-MS (70 eV) m/e: 304 g/mol.



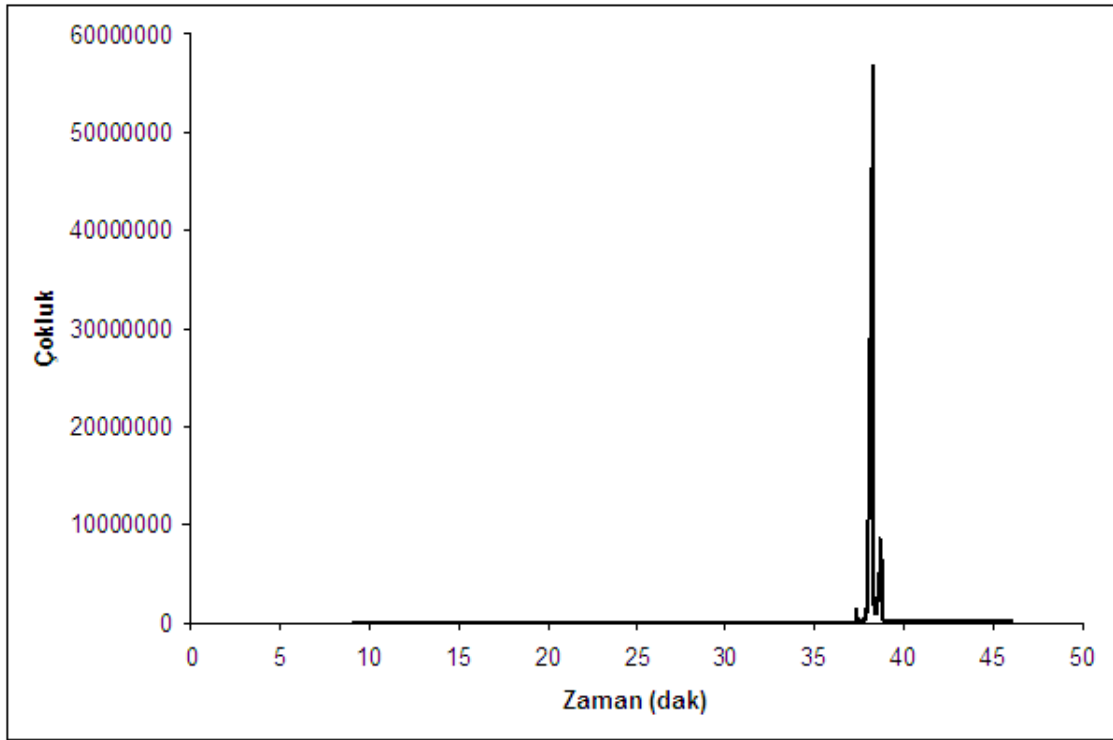
Şekil 4. 1 1. Tip bir fotobaşlatıcı olarak MTB' nin sentezi



Şekil 4. 2 MTB' nin IR spektrumu



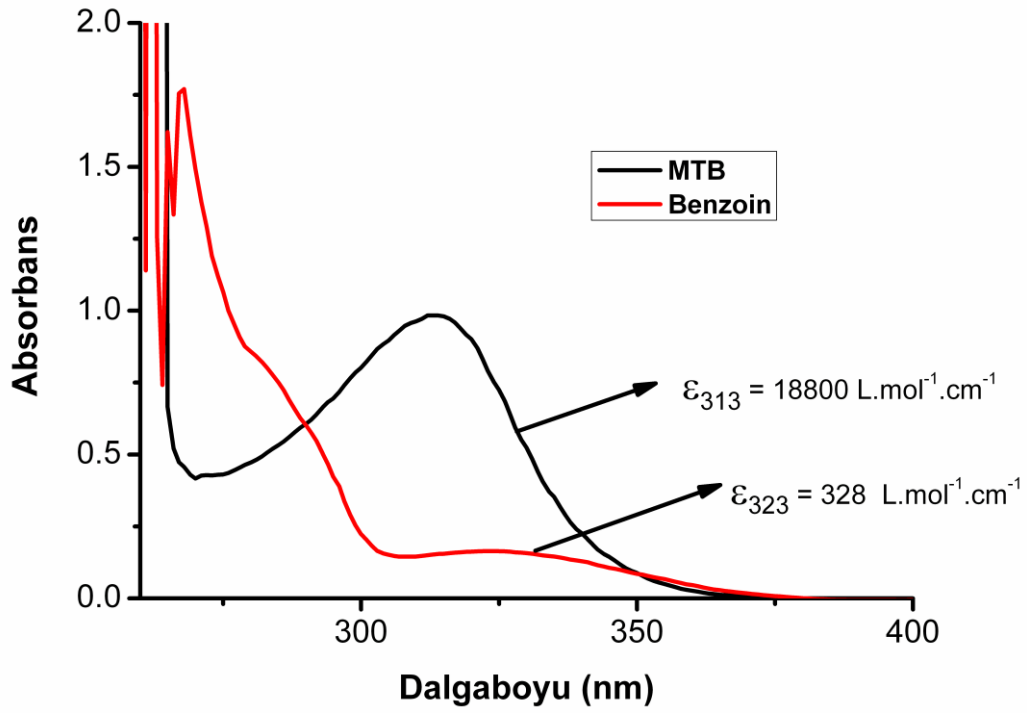
Şekil 4. 3 MTB' nin CDCl_3 ' te alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4. 4 MTB' nin CHCl_3 içerisindeki GC spektrumu

4.1.2 MTB Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Benzoin ve bir benzoin türevi olan MTB fotobaşlatıcılarının absorpsiyon spektrumları Şekil 4.5' te verildi. UV absorpsiyon spektrumlarından MTB' nin DMF içerisindeki çözeltisinin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ absorpsiyon karakteristiği bilinen benzoin yapısına benzer özellikler gösterdiği ancak benzoinle $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ kıyaslandığında, spektrumda hafif batokromik bir kayma olduğu ve molar absorptivite katsayısının da çok yüksek olduğu görüldü. Benzoinle kıyaslandığında MTB çok yüksek molar absorptivite katsayısına sahiptir (ϵ_{313} : $18800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Benzoinin $n\pi^*$ geçişleri 323 nm ' de sadece $328 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ molar absorptivite katsayısıyla gözlenirken, MTB' nin 313 nm 'de $18800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gibi çok yüksek bir molar absorptivite katsayısıyla $n\pi^*$ geçişi gösterdiği bulundu.

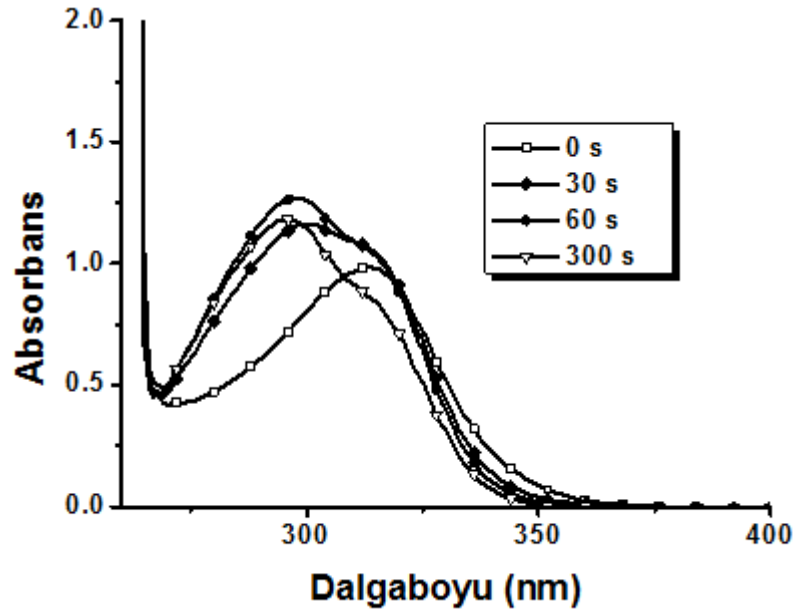


Şekil 4. 5 MTB' nin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ ve benzoinin $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ DMF içerisindeki UV spektrumu

4.1.3 MTB' nin Hava Ortamındaki Fotolizi

MTB' nin DMF' deki çözeltisinin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ hava ortamındaki fotolizi sonucunda, zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. Aydınlatma, 400 W' lık orta basınçlı civa lambası içeren Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

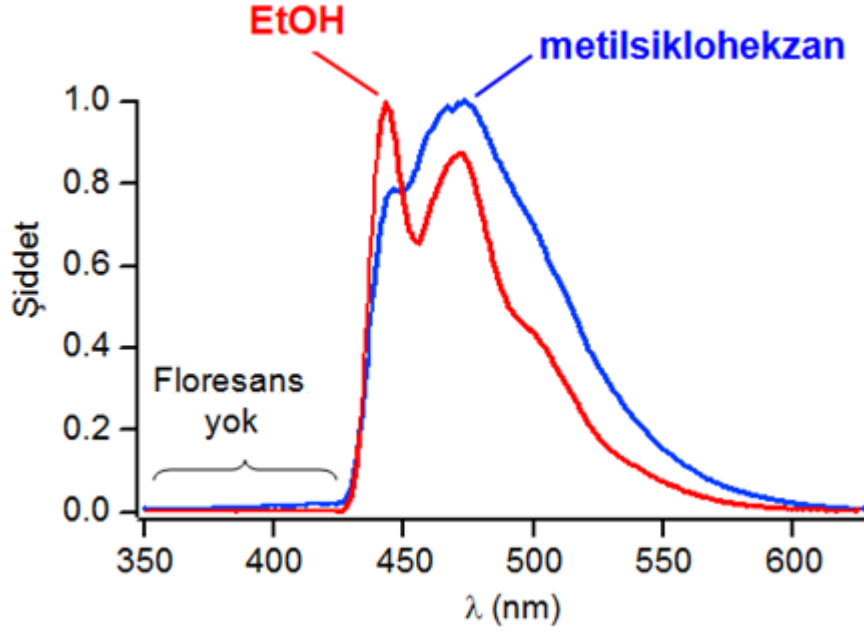
İlk 30 s' lik aydınlatma süresi sonunda başlatıcının absorpsiyonunda yeni bir ürün oluşumuna bağlı olarak bir artma ve sola kayma, daha sonra ise azalma olduğu görüldü. Toplam 300 saniyelik aydınlatmadan sonra ise, başlatıcının absorpsiyonunun azaldığı ancak, bu süreden sonra tamamen dekompoze olmadığı görüldü. MTB'nin fotobeyazlaşma sonuçları Şekil 4.6' da verildi.



Şekil 4. 6 MTB' nin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ DMF içerisinde hava ortamında gerçekleştirilen fotolizi

4.1.4 MTB' nin Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi

MTB fotobaşlatıcısı floresans özelliği göstermediği için, başlatıcının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri MTB' nin etanolde hazırlanan çözeltisiyle 77 K'de gerçekleştirildi (Şekil 4.7). Benzoin α -bölünmesine uğradığı için, triplet halinin $\pi\pi^*$ şeklinde olduğu bilinir. MTB' nin floresans spektrumunun olmaması, singlet halden etkin sistemlerarası geçişle triplet hale geçiş yaptığını göstermektedir. MTB' nin fosforesans ömrü sönüm grafiğinden 66 ms olarak bulundu. MTB' nin bu uzun fosforesans ömrü, en düşük triplet halinin $\pi\pi^*$ şeklinde olduğunu gösterdi. MTB için (0,0) emisyon bandı 447 nm'de görüldü ve benzoinin triplet enerjisi 302,08 kJ/mol' ken, MTB'nin yaklaşık triplet enerjisi $E_T = 270 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplandı. (Shrestha vd. [66]). Sonuçlar Şekil 4.7' de verildi.



Şekil 4. 7 MTB'nin 77 K' de etanol ve metilsikloheksan içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu ($\lambda_{uyarma}= 350$ nm)

4.1.5 MMA' nın MTB Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Metil metakrilatın, farklı konsantrasyonlardaki MTB ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu DMF içerisinde gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak, $I_{0(UV-A)}= 13$ W/m² ışık yoğunluğuna sahip 8 adet 11 W' lık lamba sistemi kullanıldı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan *N*-metildietanolamin (MDEA) varlığında ve yokluğunda ve/veya hava ve azot atmosferi altında yürütüldü. Ayrıca metil metakrilatın dönüşüm yüzdeleri, aynı konsantrasyonlardaki benzoin fotobaşlatıcısı ile hazırlanan çözeltilerinkiyile kıyaslandı. Sonuçlar Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de verildi.

Çizelge 4. 1 MMA [4,68 mol L⁻¹]'nın MTB ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı	[Fotobaşlatıcı] (mol L ⁻¹)	N ₂	[MDEA] (mol L ⁻¹)	Dönüşüm %	M _n (g/mol)	D
MTB	1x10 ⁻²	-	-	17,2	26027	1,8
MTB	1x10 ⁻²	-	1x10 ⁻²	17,8	29721	1,5
MTB	1x10 ⁻²	+	-	21,9	30747	1,4
MTB	1x10 ⁻²	+	1x10 ⁻²	14,5	36042	1,8
MTB	1x10 ⁻³	-	-	14,6	40011	1,7
MTB	1x10 ⁻³	-	1x10 ⁻²	15,3	33580	1,6
MTB	1x10 ⁻³	+	-	12,8	50174	1,9
MTB	1x10 ⁻³	+	1x10 ⁻²	11,5	41025	1,9
MTB	1x10 ⁻⁴	-	-	4,5	106830	2,1
MTB	1x10 ⁻⁴	-	1x10 ⁻²	6,2	72067	2,0
MTB	1x10 ⁻⁴	+	-	5,5	112650	2,1
MTB	1x10 ⁻⁴	+	1x10 ⁻²	3,8	83207	2,2

t_{aydınlatma}=60 dakika.

Çizelge 4. 2 MMA [4,68 mol L⁻¹]'nın benzoin ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı	[Fotobaşlatıcı] (mol L ⁻¹)	N ₂	[MDEA] (mol L ⁻¹)	Dönüşüm %
B	1x10 ⁻²	-	-	33,4
B	1x10 ⁻²	-	1x10 ⁻²	31,3
B	1x10 ⁻²	+	-	36,0
B	1x10 ⁻²	+	1x10 ⁻²	34,1
B	1x10 ⁻³	-	-	7,8
B	1x10 ⁻⁴	-	-	1,9

t_{aydınlatma}=60 dakika.

Çizelge 4.1 ve 4.2' deki sonuçlar kıyaslandığında hava ortamında 10 mM gibi yüksek konsantrasyonlarda benzoinin MTB' ye göre daha iyi başlatıcı konsantrasyonu sergilediği görüldü. Ancak; başlatıcı konsantrasyonu düştükçe MTB' nin fotobaşlatma etkinliği iki katına çıkmaktadır. ([MTB]: 1x10⁻³ iken Dönüşüm % : 14,6; [B]: 1x10⁻³ iken, Dönüşüm % : 7,8; ([MTB]: 1x10⁻⁴ iken Dönüşüm % : 4,5; [B]: 1x10⁻⁴ iken, Dönüşüm % : 1,9). Bunun en önemli nedeni, MTB' nin yüksek molar absorptivitesinden kaynaklanmaktadır ki; bu da sanayi uygulamalarında çok büyük önem taşımaktadır. Çünkü; düşük başlatıcı konsantrasyonu aynı zamanda düşük migrasyon anlamına gelebilir.

4.1.6 MTB' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi

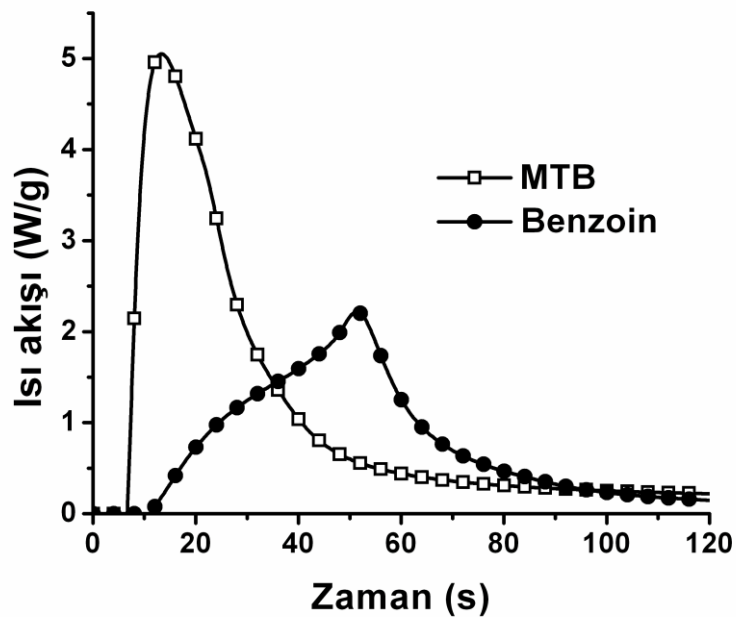
Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansının etkin ve hızlı bir şekilde saptanması için kullanılan en önemli metotlardan biridir. % 20 oranında TPGDA içeren Epoksidiakrilat'ın fotopolimerizasyonu, MTB ve benzoin fotobaşlatıcıları beraberinde

Foto-DSC yöntemi kullanılarak incelendi. Fotopolimerizasyon reaksiyonları ağırlıkça % 0,1 fotobaşlatıcı konsantrasyonunda ve 15 mW/cm^2 , 30 mW/cm^2 ve 50 mW/cm^2 ışık yoğunluğunda aynı sıcaklıklarda gerçekleştirildi.

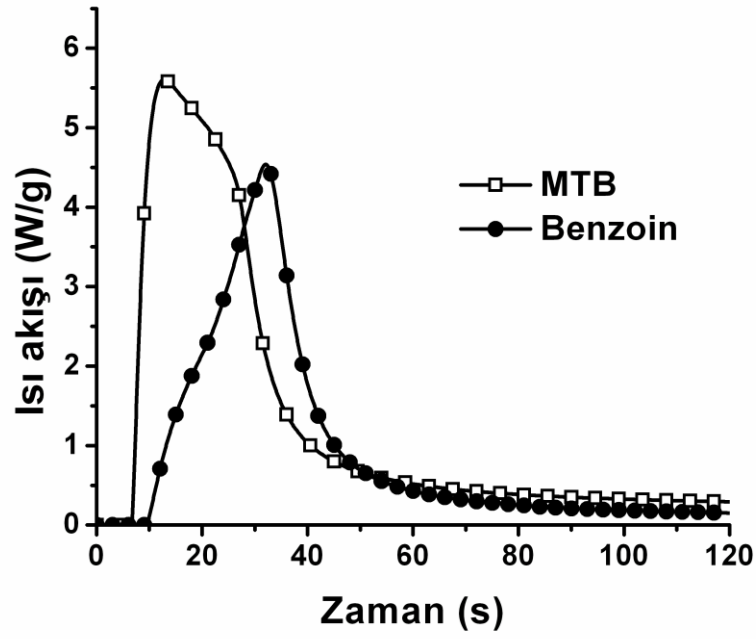
Üç farklı ışık yoğunluğundaki polimerizasyon dönüşüm grafiklerine bakıldığında, ışık yoğunluğu arttığında her iki başlatıcı için de akrilatın dönüşüm yüzdesinin arttığı gözlemlenirken, üç ışık yoğunluğu için de MTB başlatıcısının benzoine kıyasla daha iyi çalıştığı görüldü (15 mW/cm^2 de MTB' nin % 10 gibi pozitif bir fark gösterdiği bulundu).

Aynı şekilde, polimerizasyon hızının da artan ışık yoğunluğuyla beraber oldukça arttığı, ışık yoğunluğu 15 mW cm^{-2} iken MTB' nin polimerizasyonu çok daha hızlı başlattığı ancak; ışık yoğunluğu arttıkça aradaki farkın azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeninin çözelti polimerizasyonunda da gözlemlendiği gibi MTB' nin yüksek molar absorptivitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

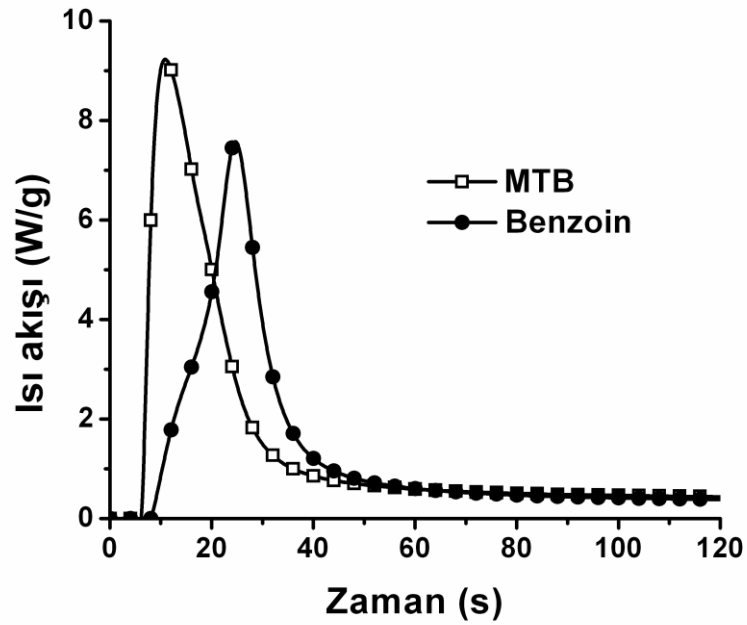
Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 - 4.16' da verildi.



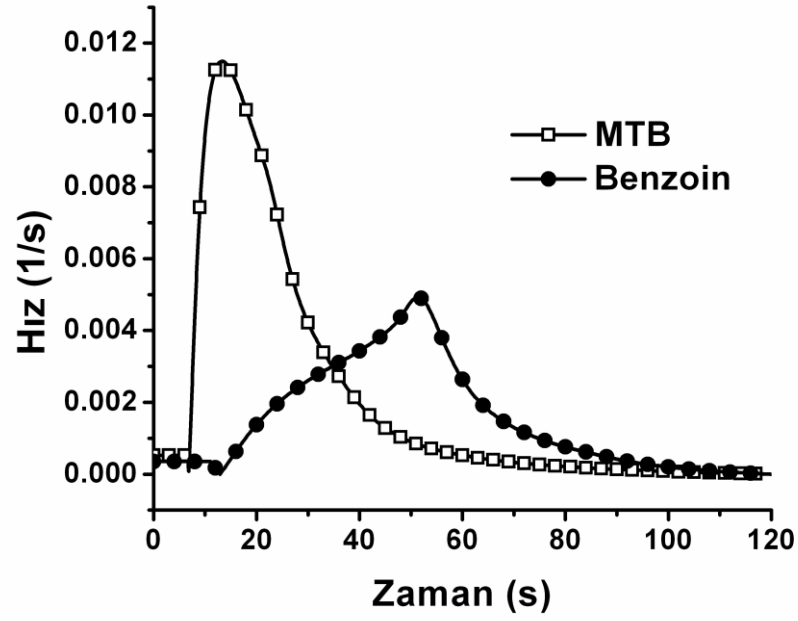
Şekil 4. 8 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun ısı akışı grafiği (Işık yoğunluğu= 15 mW cm^{-2})



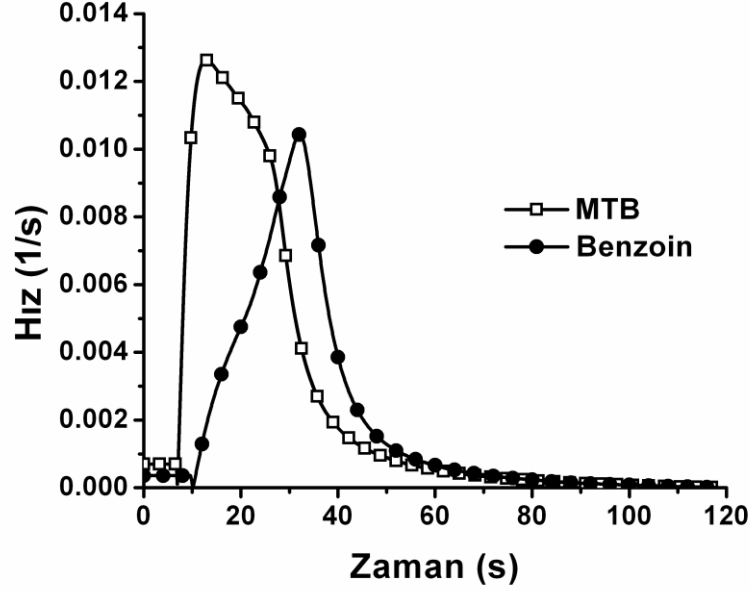
Şekil 4. 9 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun ısı akışı grafiği (Işık yoğunluğu= 30 mW cm⁻²)



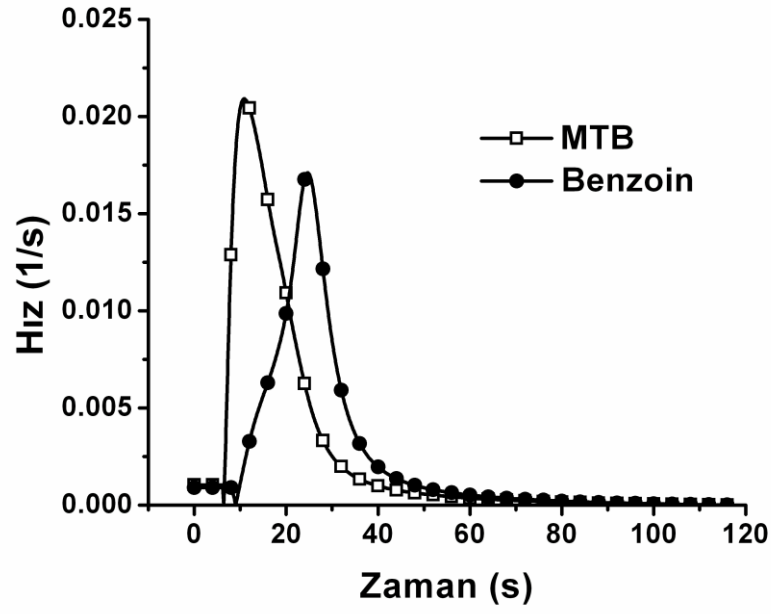
Şekil 4. 10 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun ısı akışı grafiği (Işık yoğunluğu= 50 mW cm⁻²)



Şekil 4. 11 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu= 15 mW cm⁻²)

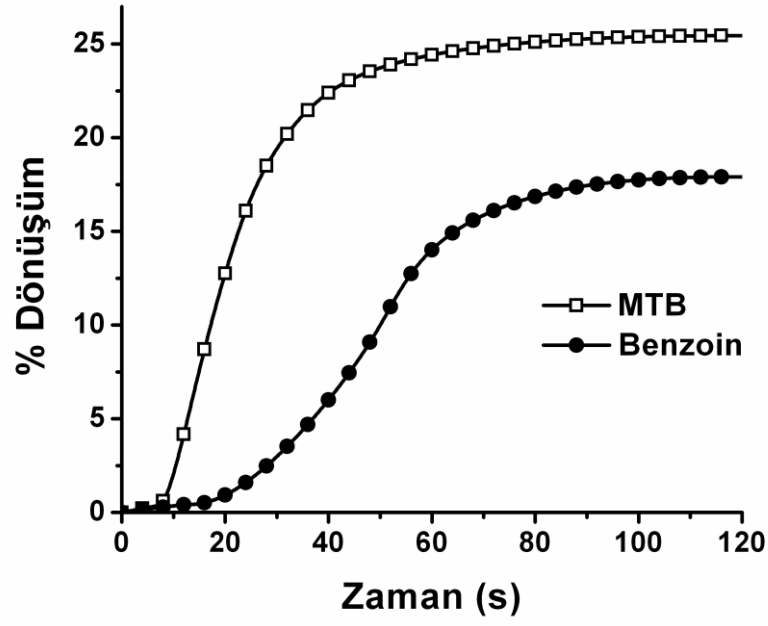


Şekil 4. 12 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu= 30 mW cm⁻²)

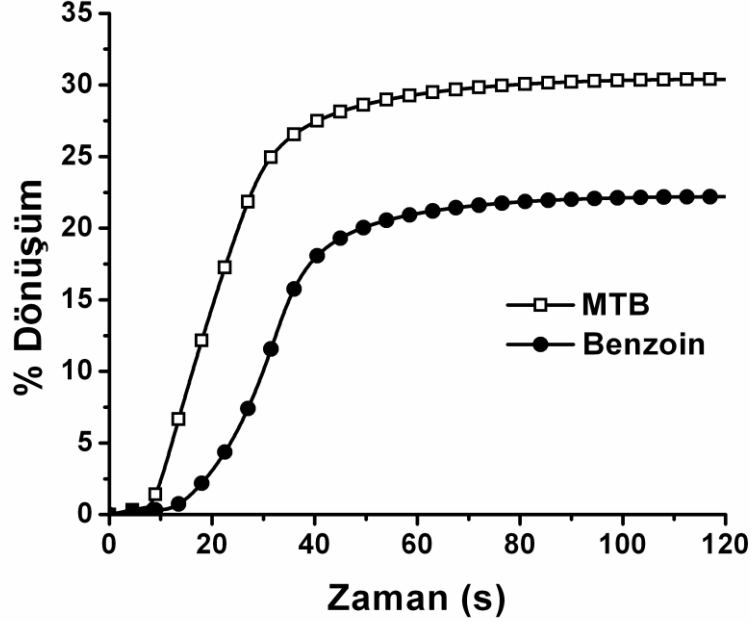


Şekil 4. 13 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatin (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu= 50 mW cm⁻²)

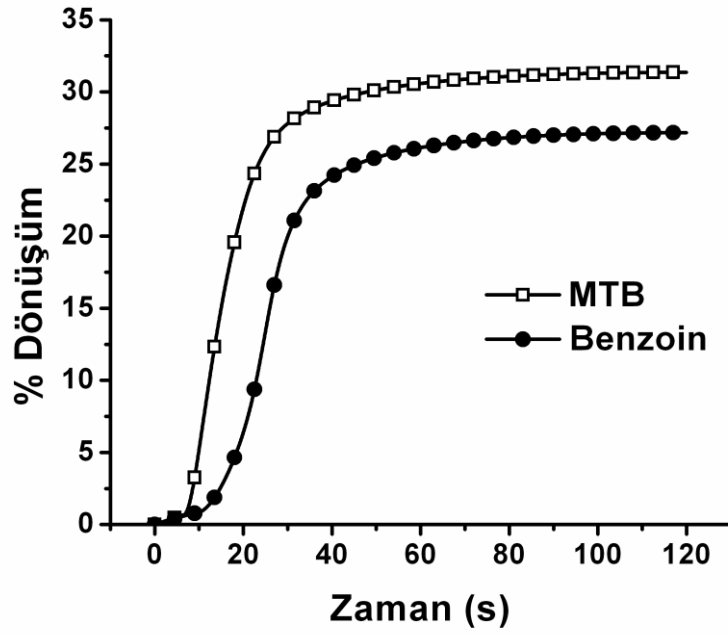
Isı akışı grafiklerine bakıldığında ise; hız grafiklerinde olduğu gibi yine MTB başlatıcısının çok daha iyi çalıştığı, artan ışık yoğunluğuyla aradaki farkın azaldığı ama ısı artışında artışın olduğu bulundu.



Şekil 4. 14 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 15 mW cm⁻²)



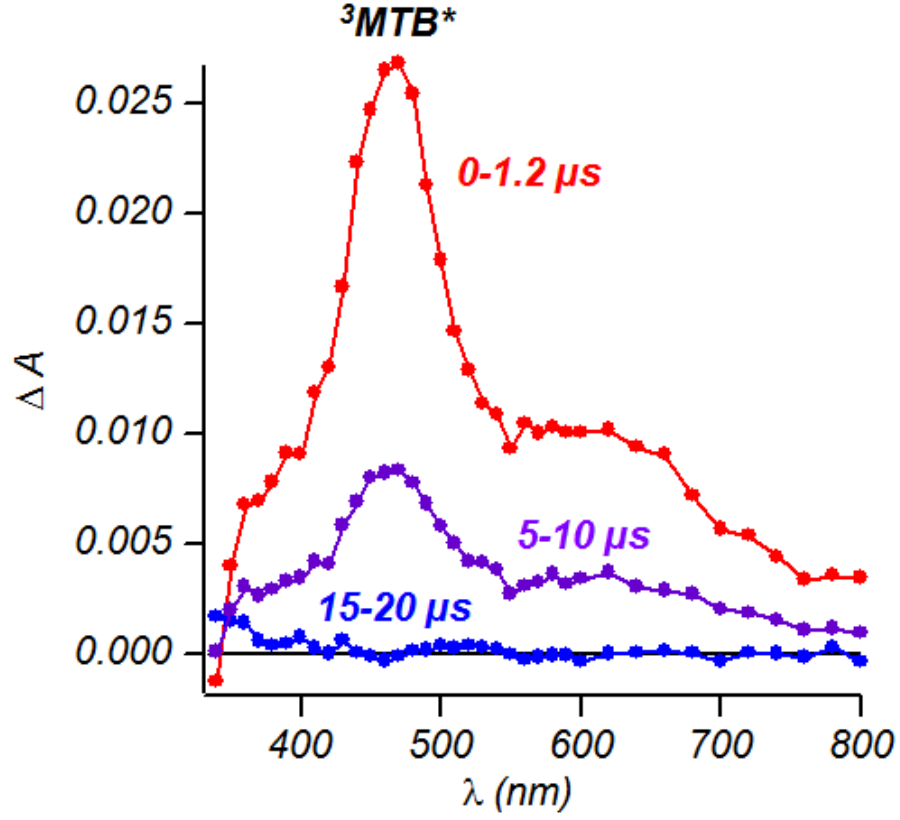
Şekil 4. 15 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 30 mW cm⁻²)



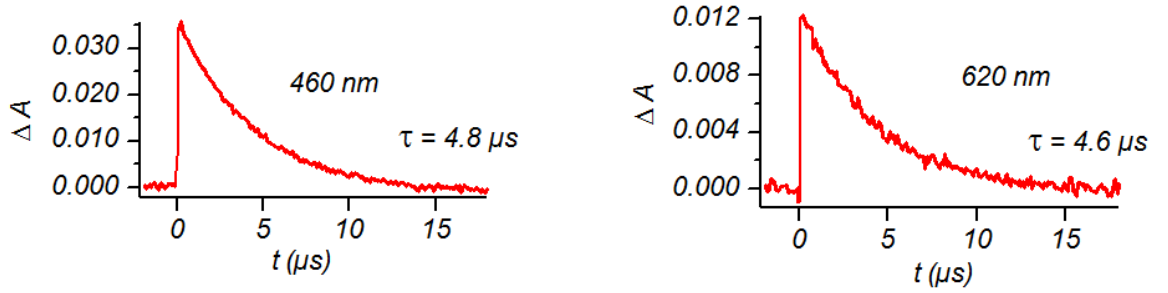
Şekil 4. 16 MTB (% 0,1, w/w), Benzoin (% 0,1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında epoksi diakrilatın (% 80 EA + % 20 TPGDA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 50 mW cm⁻²)

4.1.7 MTB Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Lazer flaş fotoliz ölçümleri, MTB fotobaşlatıcısının triplet özelliklerinin belirlenebilmesi ve benzoin fotobaşlatıcısına benzer olarak oda sıcaklığında α - bölünmesine uğrayıp uğramadığını araştırmak amacıyla gerçekleştirildi. Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanacak örnek, asetonitrilde çözüldükten sonra UV absorpsiyonları, lazer emisyon dalga boyu olan 355 nm'de uygun optik yoğunlukta ayarlandı ve ağzı musluklu kuvartz lazer küvetlerine aktarıldı. Çözeltiden 30 dakika süreyle argon geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumu, çözeltinin 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılmasıyla elde edildi. Elde edilen bu spektrumun maksimum noktasındaki triplet ömrü hesaplandı.



Şekil 4. 17 MTB'nin argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu ve 460 nm' deki triplet ömür grafiği



Şekil 4. 18 MTB'nin argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin 460 nm ve 620 nm' deki triplet ömür grafiği

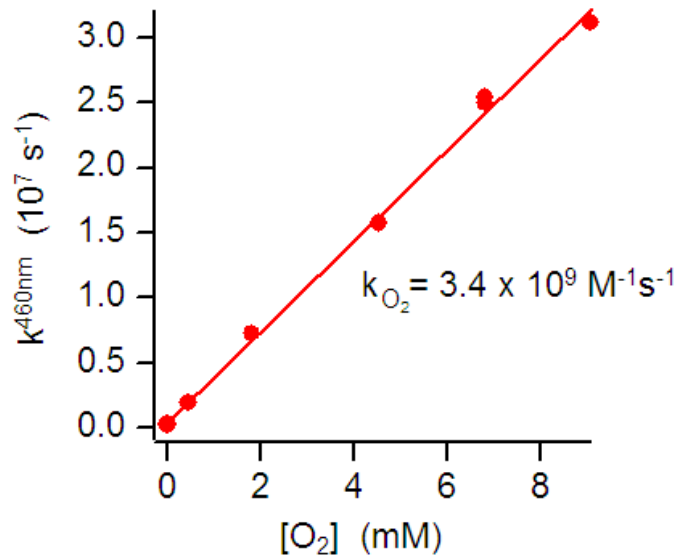
MTB' nin maksimum 460 nm' de gözlenen absorpsiyon geçişinin triplet ömrü 4,8 μs olarak hesaplanırken, ~620 nm' de gözlenen omuzdan başlatıcının triplet ömrü 4,7 μs olarak hesaplandı.

Bu triplet absorpsiyon geçişlerinin nasıl gerçekleştiğini aydınlatmak amacıyla sönmölendirme deneyleri gerçekleştirildi.

4.1.7.1 MTB' nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Söndürölmesinin Lazer Flaş Fotoliz ile İncelenmesi

MTB' nin asetonitrilde hazırlanan çözeltisinin bimoleküler sönmölmesinin incelenmesi sönmölleyici olarak naftalen, moleküler oksijen ve model bir bileşik olan NMDEA varlığında gerçekleştirildi. Denemeler argonla doyurulmuş asetonitril çözeltisinde yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve Çizelge 4.3' te verildi.

MTB'nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Oksijen Tarafından Sönmölmesi



Şekil 4. 19 O₂' nin konsantrasyonunun değışmesiyle MTB' nin sönmölme hız sabitinin lazer flaş fotoliz tekniğıyle hesaplanması

Dikey grafikleri, farklı miktarlarda çözönmüş moleküler oksijen içeren çözeltiler kullanılarak kaydedildi. Oksijen konsantrasyonunun artmasıyla, 460 nm' deki geçişin oksijen tarafından sönmölendirildiğı gözlemlendi.

MTB fotobaşlatıcısının triplet geçişlerinin oksijen tarafından söndürüldüğü Şekil 4. 19' da gösterilmektedir ve bu söndürme, her iki triplet geçişin de oksijen tarafından düzgün olarak söndürüldüğünü doğrulamaktadır.

$$K_{obs} = k_0 + k_q [\text{sönümleyici}] \quad (4.1)$$

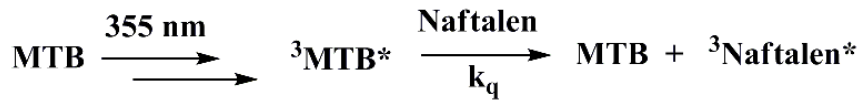
Eşitlik 4.1 yardımıyla oksijen için söndürme hız sabiti hesaplandı.

I. Mertebeden reaksiyon için eğim hesaplanarak oksijen söndürülmesi için bimoleküler hız sabiti $3,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak hesaplandı. Bu hız sabiti genellikle, karbon merkezli radikaller veya triplet haller için tipik bir sabittir.

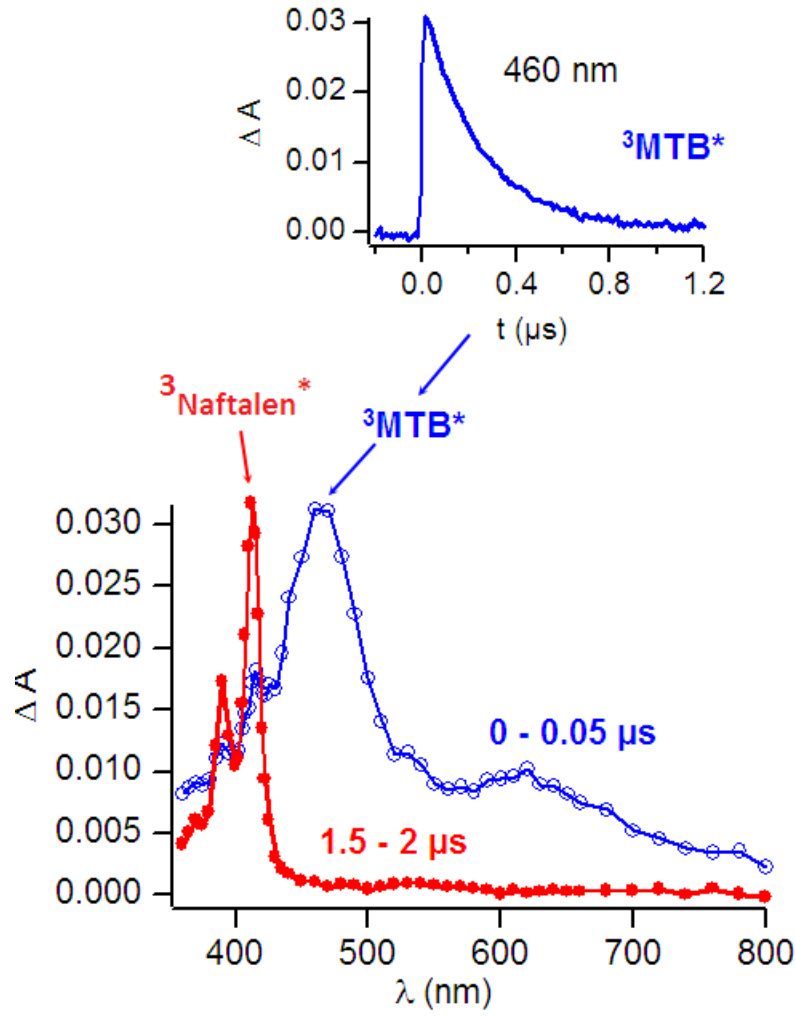
Moleküler oksijene ek olarak söndürme işlemi naftalen ve MDEA varlığında da gerçekleştirildi.

MTB' nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Naftalen Tarafından Söndürülmesi

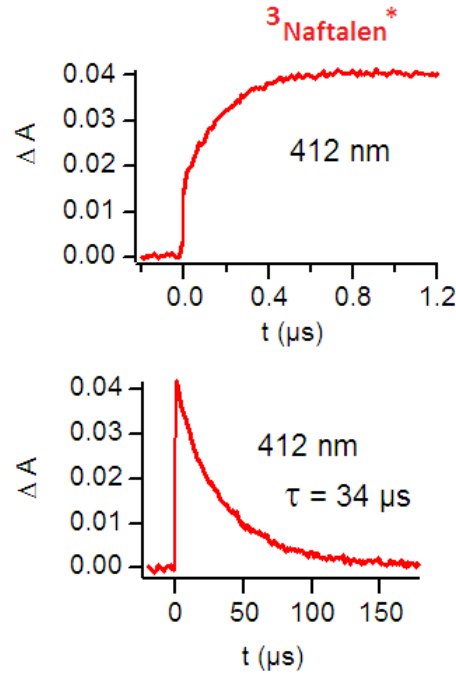
Naftalen MTB' nin lazer flaş fotoliz deneyleri için uyarılma dalgaboyu olan 355 nm' deki ışığı absorplamaz. Ayrıca naftalen MTB ile kıyaslandığında daha düşük triplet enerjisine sahiptir (255 kJ/mol). Bu yüzden, MTB' nin uyarılmış triplet hallerinin naftalen tarafından söndürülmesi, 412 nm' de belirgin bir absorpsiyona sahip olan naftalenin uyarılmış triplet halini oluşturmaktadır.



Beklenildiği gibi, naftalen beraberinde gerçekleştirilen lazer flaş fotoliz deneyleri, 460 nm' deki geçiş absorpsiyonunun tipik olarak naftalenin triplet halinin 412 nm' de yeni bir absorpsiyon oluşumuyla tamamen söndürüldüğünü gösterdi (Şekil 4.20 ve 4.21). 412 nm' deki triplet ömür grafiğinden triplet halinin ömrü 34 μs olarak hesaplandı. Lazer flaş fotoliz deneylerinde uyarma dalgaboyu olarak kullanılan 355 nm' deki ışığın naftalen tarafından absorplanmadığı bilinmektedir. Ayrıca; naftalenin triplet ömrü MTB' ninkinden daha düşüktür. Bu indirekt ölçümde, MTB' nin uyarılmış triplet halinin naftalen tarafından söndürülürken 412 nm' de beklenen ve belirgin bir absorpsiyona sahip olan naftalenin uyarılmış triplet hali beklenmektedir.



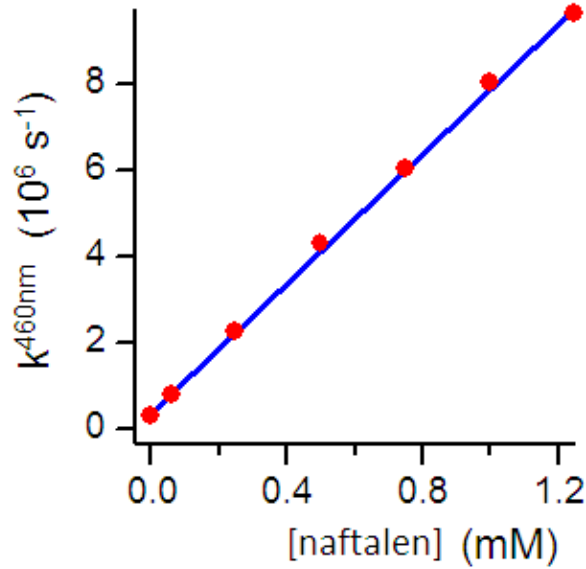
Şekil 4. 20 MTB ve naftalenin (0,5 mM) argonla doyurulmuş asetonitril çözeltilerinin 355 nm’ de lazerle uyarılmış geçiş absorpsiyon spektrumları



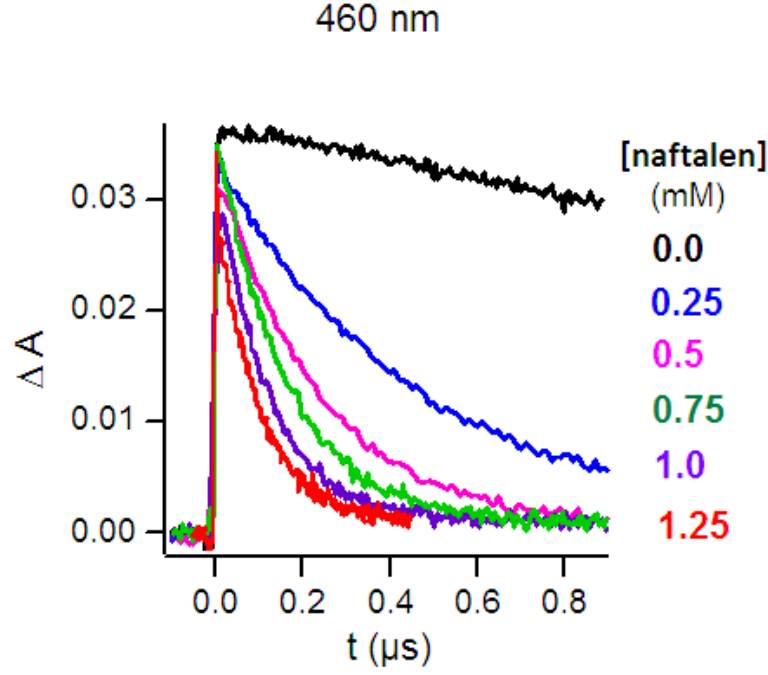
Şekil 4. 21 Naftalenin argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin 412 nm’deki triplet ömür grafiği

$$k_{obs} = k_0 + k_q [\text{naftalen}]$$

$$k_q = 7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



Şekil 4. 22 MTB’ nin söndürme hız sabitinin artan naftalen konsantrasyonuyla lazer flaş fotoliz tekniğiyle hesaplanması



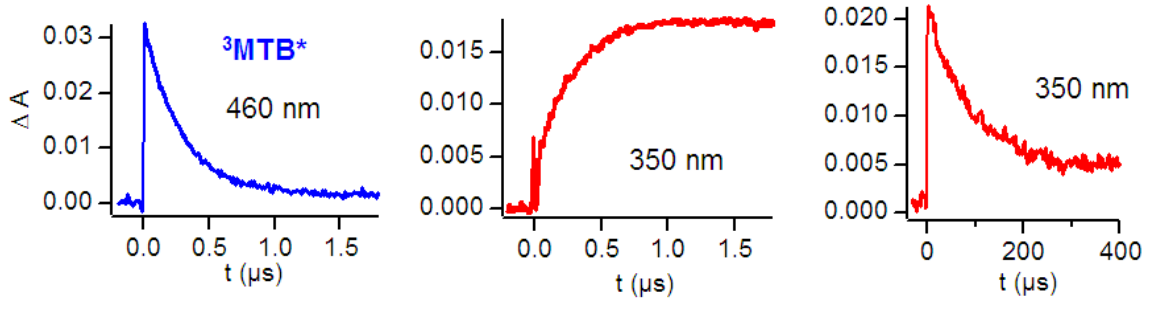
Şekil 4. 23 MTB fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine naftalen katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 460 nm’ de elde edilen absorpsiyon kinetikleri

Naftalen ile MTB’ nin sönmülendirilmesinde $^3\text{Np}'$ nin oluştuğu gözlemlendi ve $^3\text{MTB}'$ nin 460 nm’ deki absorpsiyonu Şekil 4.20’ de gösterildiği gibi elde edildi. Ayrıca, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’ de, naftalenin farklı konsantrasyondaki çözeltileri kullanılarak bimoleküler sönmülendirme hız sabiti $7,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı. Bu hız sabiti de, tipik bir triplet enerji transferini göstermektedir.

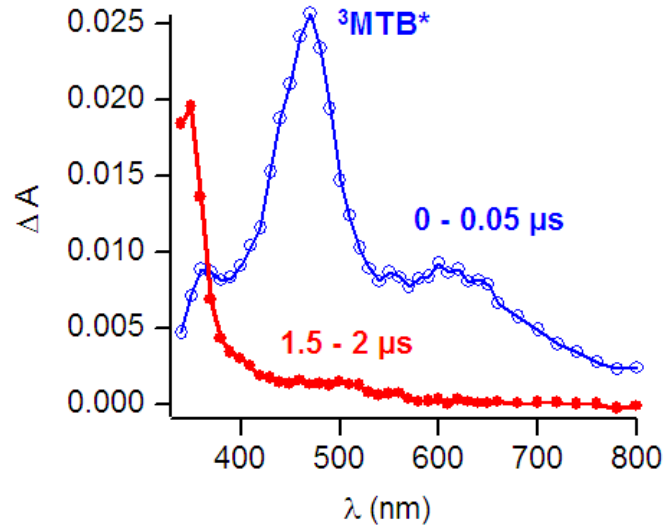
MTB’ nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin MDEA Tarafından Sönmülenmesi

Alifatik bir amin olan MDEA ve ayrıca metiltiyobenzen ile gerçekleştirilen sönmülendirme çalışmaları Şekil 4.24 - 4.28’ de verildi. Sönmülendirme hız sabitleri MDEA için $1,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunurken, metiltiyobenzen için $5,8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı. MTB ve benzoinin fotofiziksel özellikleri Çizelge 4.3 te özetlendi.



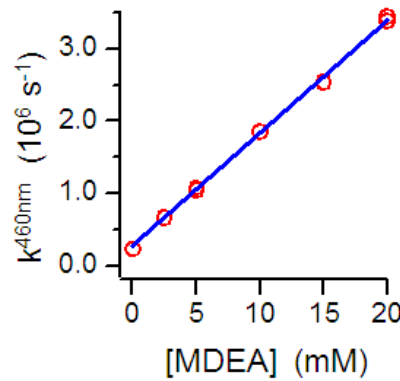


Şekil 4. 24 MTB' nin MDEA beraberinde argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin triplet ömür grafiği

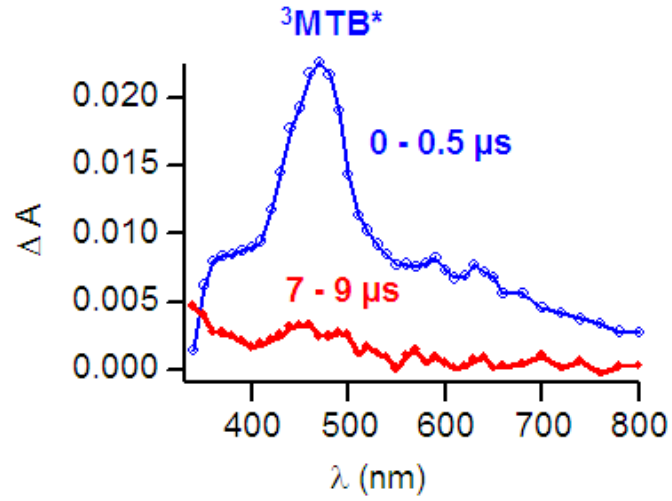
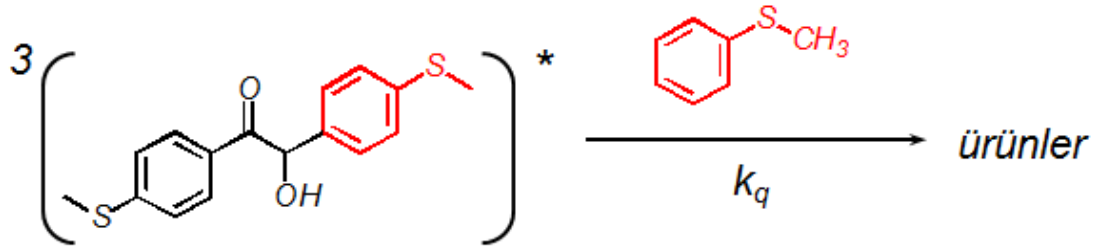


Şekil 4. 25 MTB' nin MDEA varlığında argonla doyurulmuş asetonitril çözeltisinin 355 nm' de lazerle uyarılmış geçiş absorpsiyon spektrumları

$$k_q = 1.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

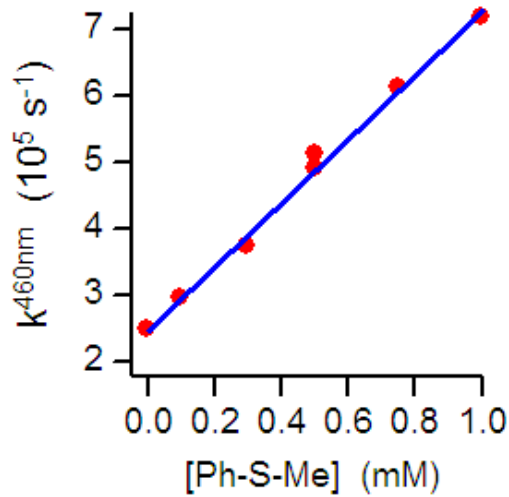


Şekil 4. 26 MTB' nin söndürme hız sabitinin artan MDEA konsantrasyonu ile lazer flaş fotoliz tekniğiyle hesaplanması



Şekil 4. 27 MTB' nin metiltiyobenzen beraberinde argonla doydurulmuş asetonitril çözeltilerinin 355 nm' de lazerle uyarılmış geçiş absorpsiyon spektrumları

$$k_q = 5.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$



Şekil 4. 28 MTB' nin sönlendirme hız sabitinin artan metiltiyobenzen konsantrasyonu ile lazer flaş fotoliz tekniğiyle hesaplanması

Çizelge 4. 3 MTB ve benzoinin fotofiziksel özelliklerinin kıyaslanması

	MTB	Benzoin
ε ($M^{-1}s^{-1}$) [λ_{max}] ^a	18800 (313 nm)	328 (323 nm)
E^T (kJ/mol) ^b	270	302
τ_p (ms) ^c	66	1,94
τ_t (ns) ^d	4800	0,83

^aMTB ve Benzoinin DMF içerisindeki molar absorptivite katsayıları

^bMTB ve benzoinin 77 K' de ve etanol içerisindeki fosforesans triplet enerjileri

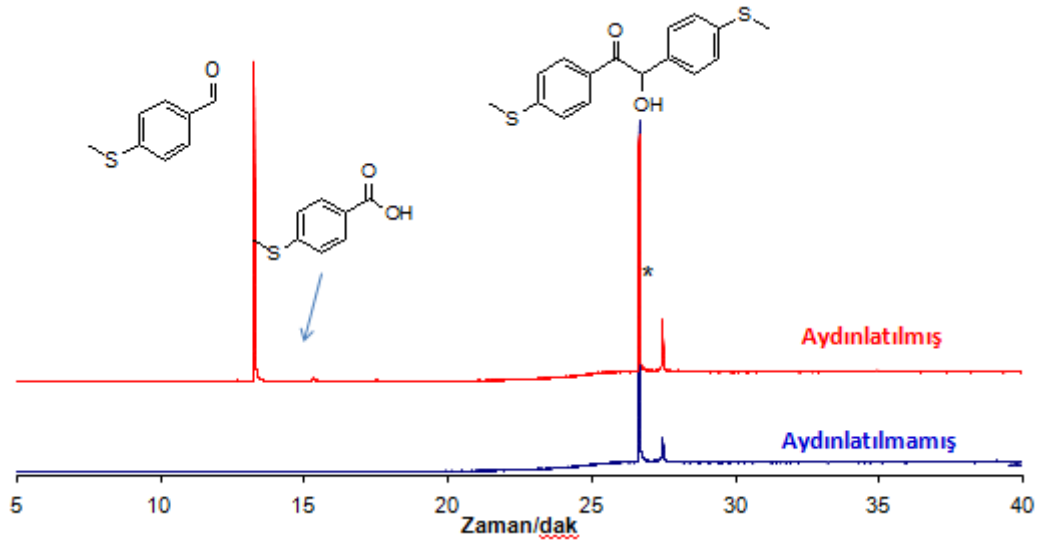
^cMTB' nin (etanolde) ve benzoinin (toluende) 77 K' de ölçülen fosforesans triplet ömürleri

^dMTB ve benzoinin asetonitril içerisinde ve oda sıcaklığında laser flaş fotoliz ile ölçülen triplet geçişlerinin ömürleri

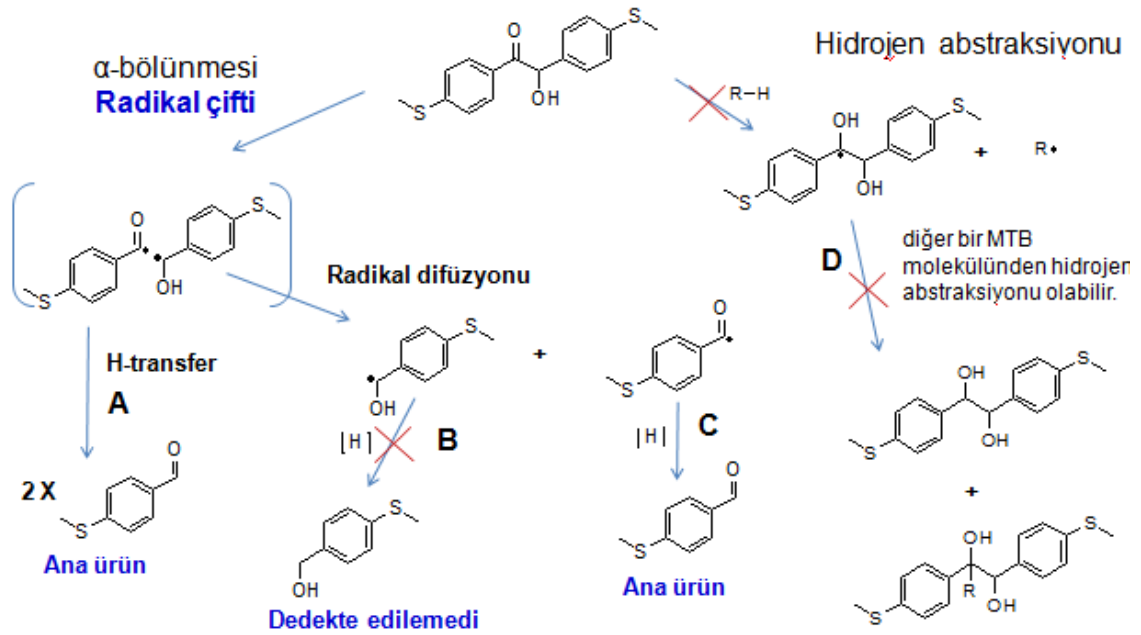
4.1.8 MTB' nin GC-MS Analizi ve Olası Fotoparçalanma Mekanizması

GC-MS deneylerinden de yola çıkılarak fotobaşlatma mekanizmasının I. tip fotobaşlatıcı mekanizmasına benzer olduğu ve başlatıcının α -bölünmesine uğradığı bulundu.

Şekil 4.29' da verilen GC-MS spektrumunda (*) ile işaretlenen kısım benzil türevini temsil etmektedir. Oksijen varlığında ise asit piki belirlemektedir. Benzil alkol, hidroksi-MTB ve dimerizasyon ürünleri dedekte edilmemiştir.



Şekil 4. 29 MTB' nin asetonitril içindeki GC-MS spektrumu ve parçalanma ürünleri



Şekil 4. 30 MTB' nin asetonitril içindeki foto-dönüşüm mekanizması

4.2 Klık Kimyası ile Yeni Bir Başlatıcı Olarak PS-MTB Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Deneysel bölümün ilk kısmında sentezi ve karakterizasyonu belirtilen MTB fotobaşlatıcısı kullanılarak klicleme yöntemi ile PS esaslı ve MTB uçlu yeni bir

fotobaşlatıcı (PS-MTB) sentezlendi ve karakterize edildi. Sentez basamakları aşağıda verildi.

4.2.1 PS-MTB' nin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bölüm 4.2.1.1, 4.2.1.2, 4.2.1.3 ve 4.2.1.4' teki sentezler İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü' nde Prof. Dr. Gürkan HIZAL ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [67].

4.2.1.1 Azid Sonlu PS Sentezi (PS-N₃) ve Karakterizasyonu

PS-N₃ iki aşamada hazırlandı. İlk olarak, Stirenin ATRP reaksiyonu aşağıdaki prosedüre göre gerçekleştirildi. St (10,0 mL, 87,0 mmol), PMDETA (0,182 mL, 0,87 mmol), CuBr (0,124 g, 0,87 mmol) ve başlatıcı (0,170 g, 0,87 mmol) 25 ml' lik bir Schlenk tüpüne konuldu ve reaksiyon karışımı vakumlandıktan sonra tüp 110 °C 'lik yağ banyosunda 45 dakika tutularak karıştırıldı.

Koyu yeşil renkteki polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi, katalizörü uzaklaştırmak için bazik alumina kolonundan geçirildi ve metanolde çöktürüldü. Polimer 40 °C'de vakumda 24 saat tutularak kurutuldu.

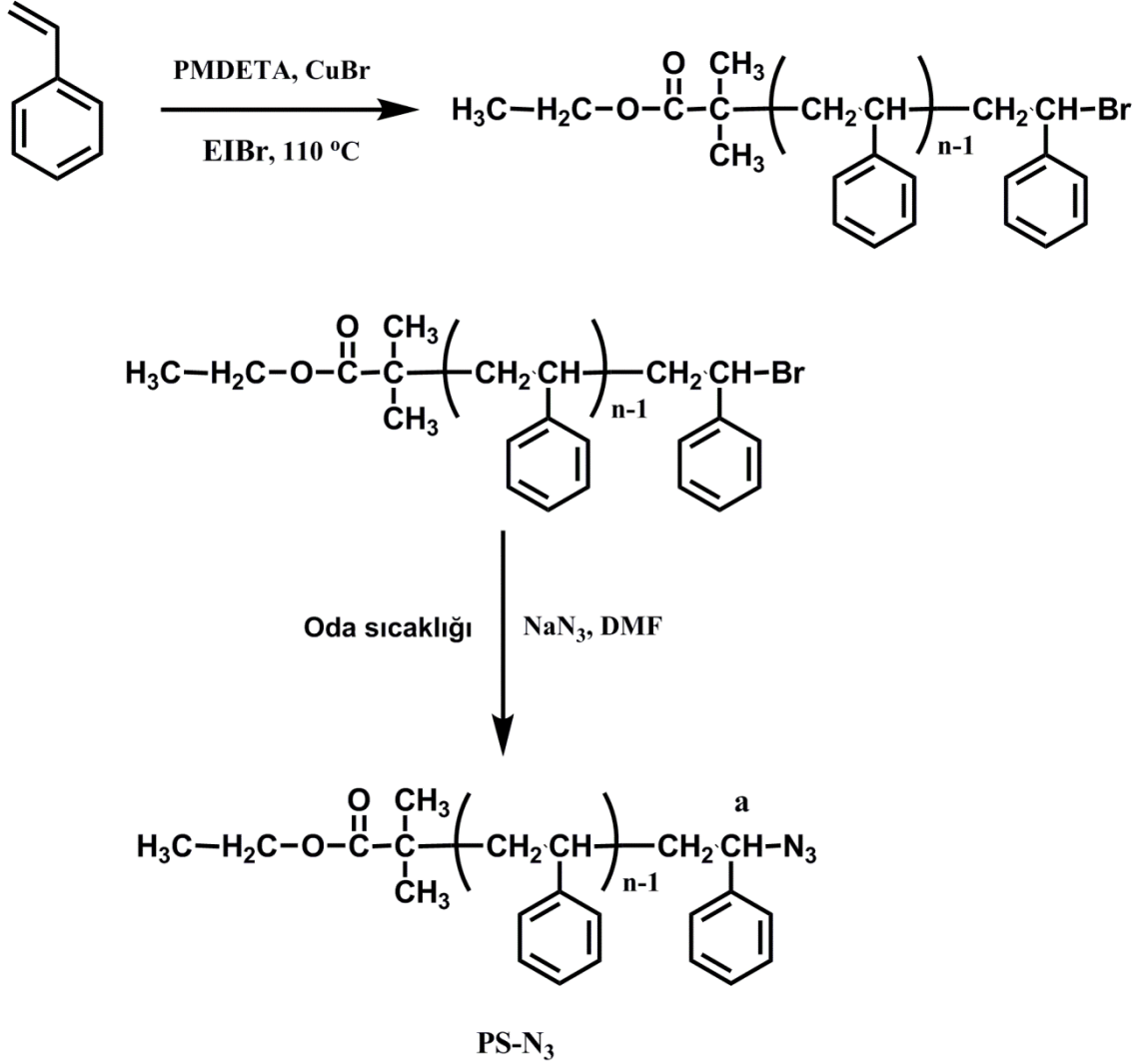
$[M]_0/[I]_0 = 100$; $[I]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0=1:1:1$; Dönüşüm = % 25. Mn, teo= 2800, Mn, NMR= 2900, Mn, GPC= 3000, Mw/Mn= 1,09, PS standartlara göre.

¹H NMR (CDCl₃, δ) 7,5-6,5 (br, PS' nin aromatik protonları), 4,4 (br, 1H, CH(Ph)-Br), 3,7-3,5 (br, 2H, CH₃CH₂OC=O), (br, 0,6-2,2 (PS' nin alifatik protonları).

İkinci aşamada Br sonlu PS çok iyi bilinen bir metodla azid sonlu PS' e dönüştürüldü. PS-Br (1,0 g, 0,344 mmol) 10 ml DMF' te çözüldü ve NaN₃ (0,67 g, 10,0 mmol) karışıma tek seferde ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve daha sonra metanolde çöktürülerek süzüldü. Elde edilen polimer THF'te çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek süzüldü. Son olarak, polimer 40 °C'de vakumda 24 saat tutularak kurutuldu.

Verim (0,98 g, % 98). Mn, GPC= 3100, Mw/Mn= 1,08, PS standartlara göre.

^1H NMR (CDCl_3 , δ) 7,5-6,5 (br, PS' nin aromatik protonları), 3,9 (br, 1H, $\text{CH}(\text{Fenil})-\text{N}_3$), 3,7-3,5 (br, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 0,6-2,2 (br, PS' nin alifatik protonları).



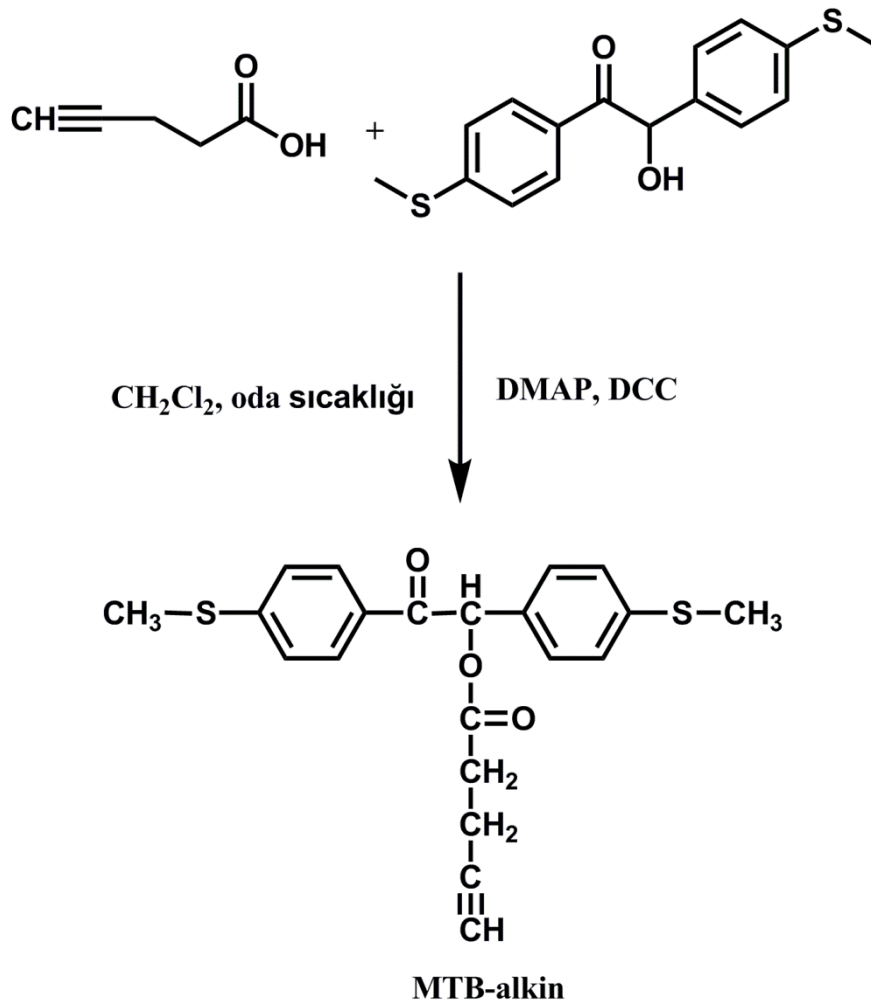
Şekil 4. 31 PS-N_3 ' ün sentezi

4.2.1.2 MTB-Alkin' in Sentezi ve Karakterizasyonu

4-Pentiyonikasıit (0,116 g, 1,18 mmol, 1,2 eşdeğer), DMAP (0,12 g, 0,98 mmol, 1 eşdeğer) ve MTB (0,30 g, 0,98 mmol, 1 eşdeğer) 20 mL kuru CH_2Cl_2 içerisinde çözüldü. 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı ve içine 5 ml CH_2Cl_2 ' da çözülmüş DCC (0,243 g, 1,18 mmol, 1,2 eşdeğer) ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalan ürün CH_2Cl_2 /su ile ekstrakte edildi. Sulu faz CH_2Cl_2 ile tekrar ekstrakte edildi ve organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu.

Ham ürün (1:4) etilasetat/hekzan çözücü sisteminden kolon yapılarak saflaştırıldı ve MTB-alkin açık sarı renkte yağımsı madde olarak elde edildi.

(Verim: 0,3 g, % 80). ^1H NMR (CDCl_3 , δ) 7,8 (d, 2H, ArH), 7,4-7,2 (m, 6H, ArH), 6,8 (s, 1H, Ar-C=OCHOC=O), 2,8-2,5 (m, 10H, Ar-SCH₃ ve C=OCH₂CH₂C≡CH), 1,9 (s, 1H, C=OCH₂CH₂C≡CH).



Şekil 4. 32 MTB-alkin' in sentezi

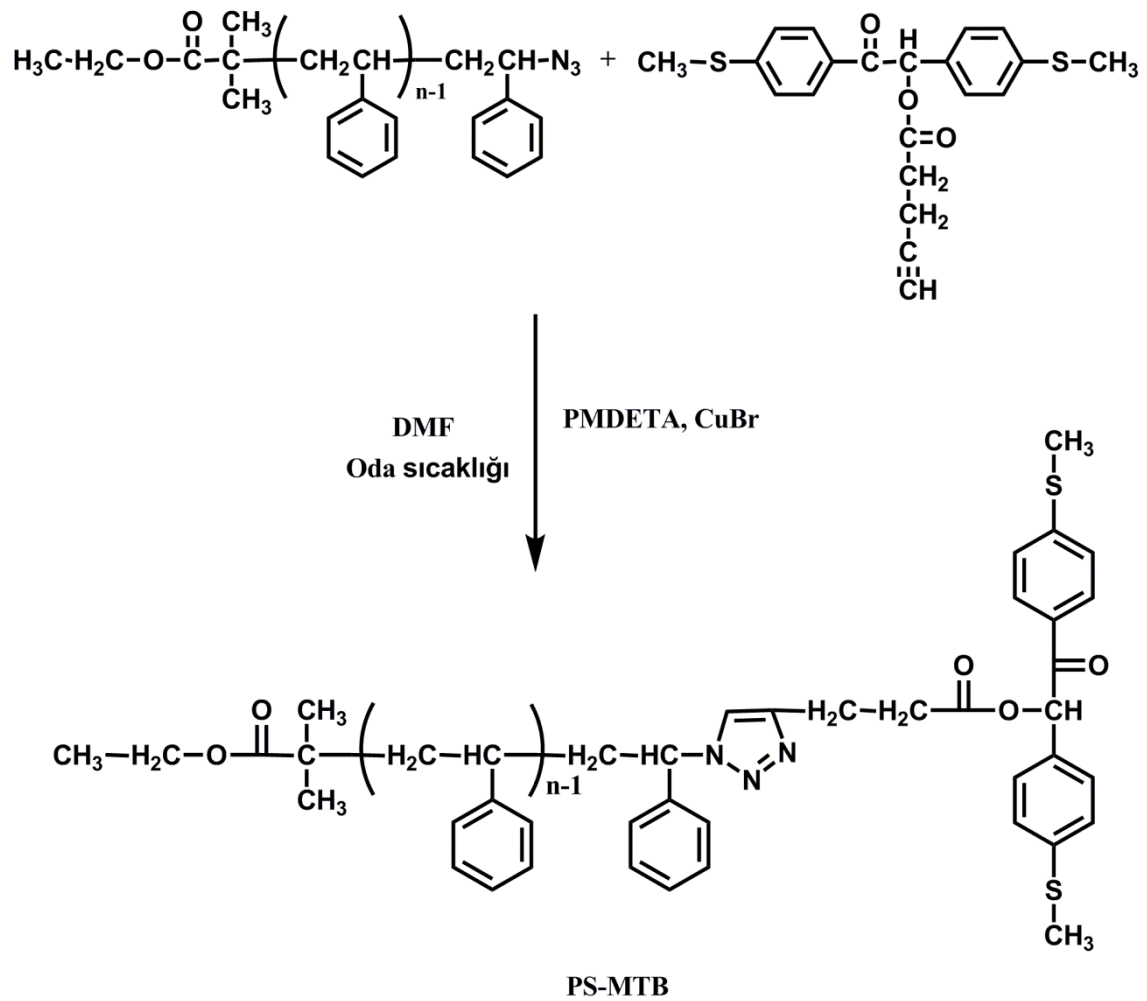
4.2.1.3 PS-MTB' nin Klık Kimyası ile Hazırlanması

PS-N₃ (0,75 g, 0,24 mmol, $M_{n,\text{GPC}} = 3100$) 10 ml DMF (*N,N*-dimetilformamid) içerisinde çözüldü ve MTB-alkin (0,23 g, 0,60 mmol), PMDETA (0,05 mL, 0,24 mmol) ve CuBr (0,017 g, 0,12 mmol) ilave edilerek 25 mL' lik Schlenk tüpüne konuldu. Tüp vakumlandı ve vakumlu tüpteki karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Belirtilen süre

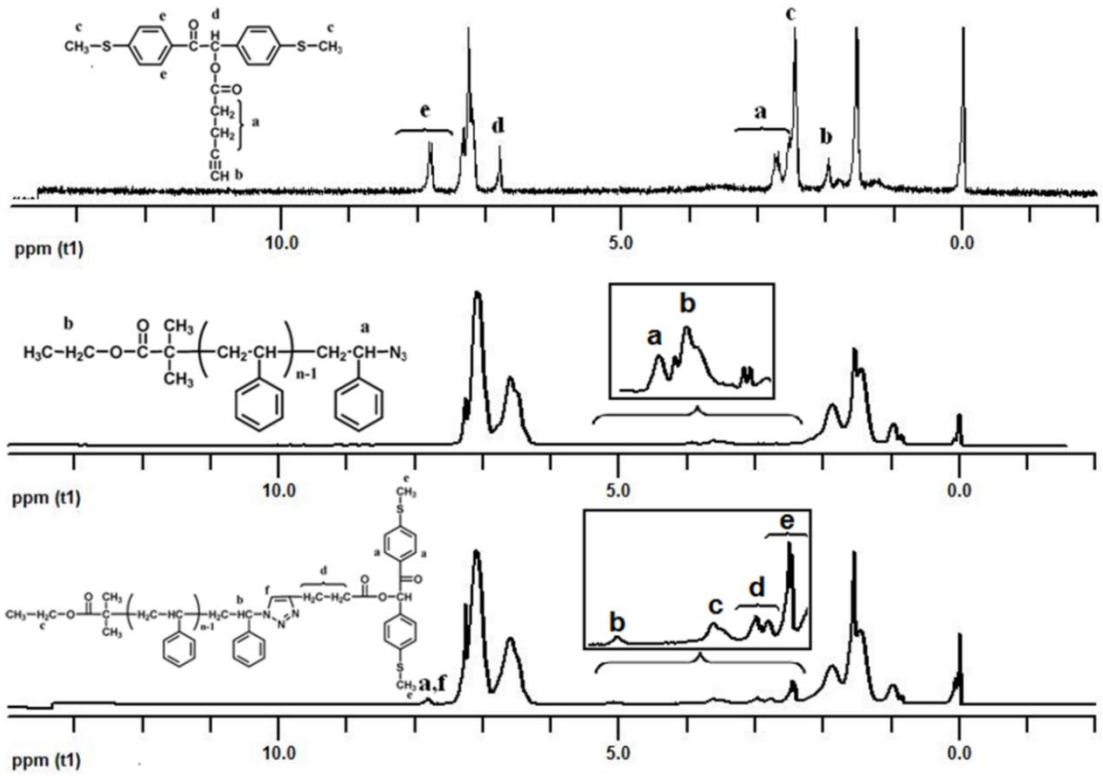
karıştıktan sonra karışım THF ile seyreltildi, bakır kompleksini uzaklaştırmak için bazik alümina kolonundan geçirildi ve son olarak metanolde çöktürüldü. Bu prosedür iki kere tekrarlanarak PS-MTB elde edildi.

(Verim = 0,76 g, % 91). Mn, GPC= 3450, Mw/Mn = 1,08, PS standartlara göre.

^1H NMR (CDCl_3 , δ) 7,8 (br, 3H, ArH ve CH triazol), 7,5-6,5 (PS' nin aromatik protonları), 5,1 (br, 1H, CH(Ar)-triazol), 3,7-3,5 (br, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC=O}$), 3,1-2,7 (br, 4H, triazol- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$), 2,4 (d, 6H, Ar- SCH_3), 0,6-2,2 (br, PS'nin alifatik protonları).



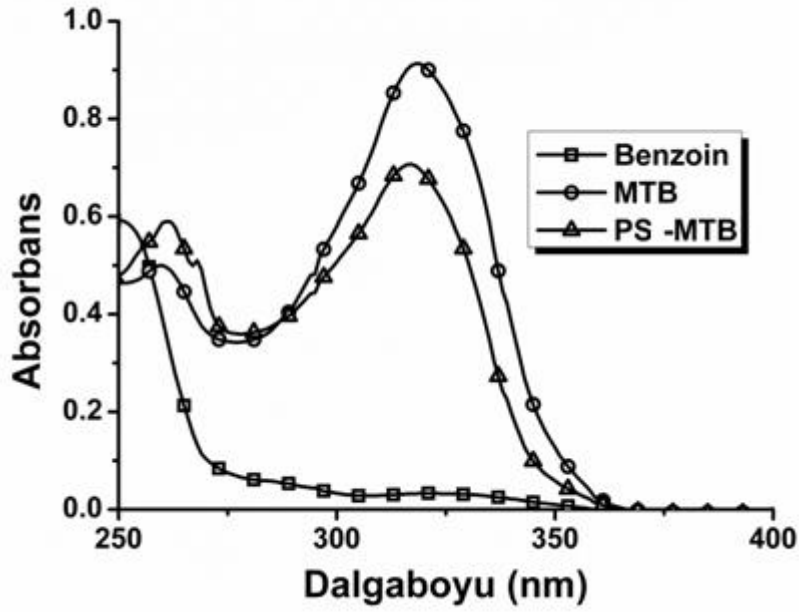
Şekil 4. 33 PS-MTB' nin sentezi



Şekil 4. 34 PS-N₃, MTB-Alkin ve PS-MTB' nin CDCl₃ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumları

4.2.2 PS-MTB Fotobaşlatıcısının UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

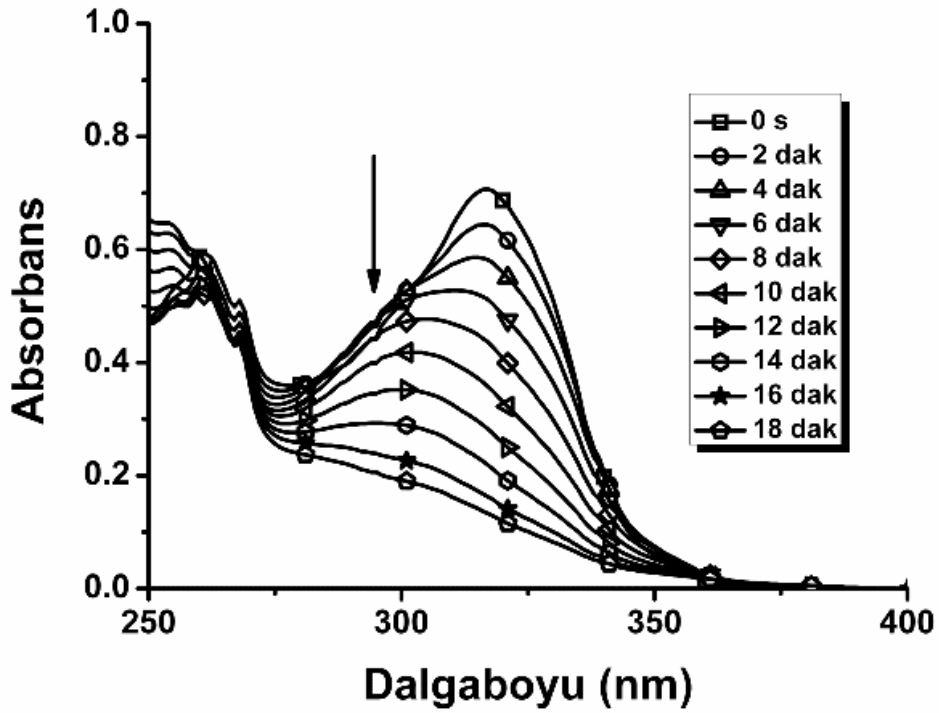
Benzoin, MTB ve PS-MTB fotobaşlatıcılarının UV absorpsiyon spektrumları Şekil 4.35' de verildi. Başlatıcıların absorpsiyon özellikleri karşılaştırıldığında, PS-MTB ($\epsilon_{317} = 14140 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ve MTB'nin ($\epsilon_{317} = 18260 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) benzoine ($\epsilon_{317} = 640 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) göre çok daha yüksek molar absorptivite katsayılarına sahip olduğu görüldü. MTB fotobaşlatıcısı PS' e klik kimyası yöntemiyle yalnızca uç gruptan takıldığı için, MTB' fotobaşlatıcısının absorpsiyonunun da PS-MTB 'ye göre daha yüksek olduğu bulundu.



Şekil 4. 35 MTB (5×10^{-5} M), PS-MTB (5×10^{-5} M) ve Benzoin (5×10^{-5} M) fotobaşlatıcılarının CH_2Cl_2 içerisindeki UV absorpsiyon spektrumları

4.2.3 PS-MTB' nin Hava Ortamındaki Fotolizi

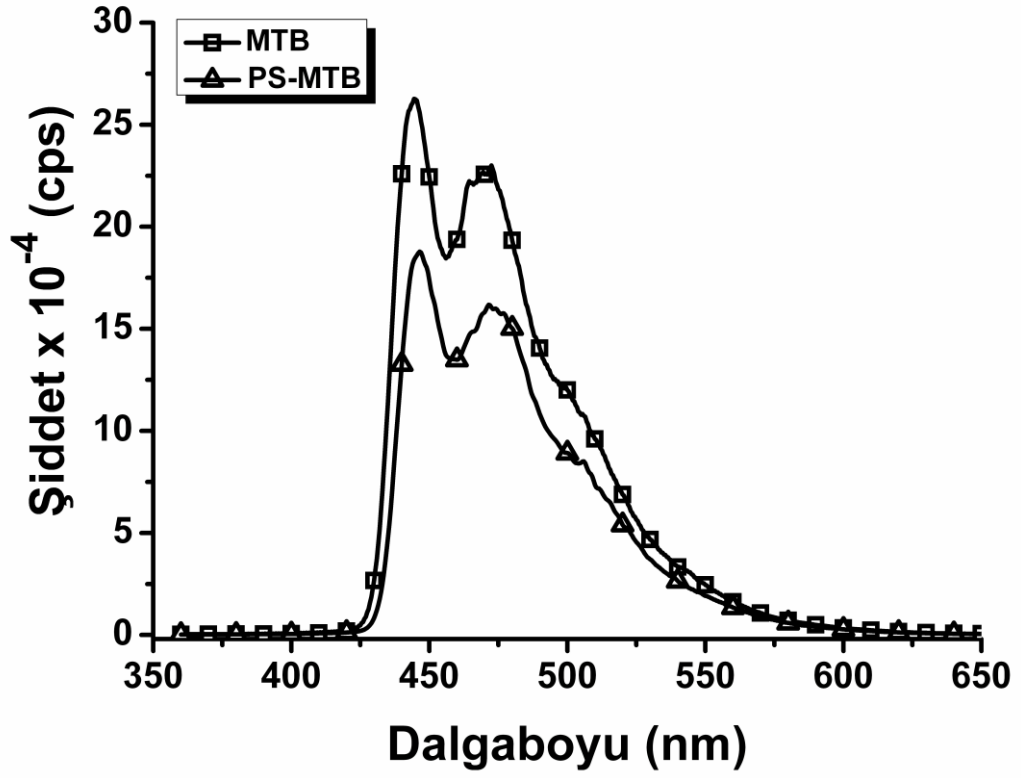
5×10^{-5} M konsantrasyonunda ve CH_2Cl_2 içerisinde hazırlanan PS-MTB çözeltisi, orta basınçlı civa lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak çözeltinin fotolizi incelendi. (PS' nin ucunda kromoforik grup olarak takılı olan MTB ile, moleküler haline göre çok daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan PS-MTB' nin fotolizi kıyaslandığında, polimerik başlatıcının tamamen dekompoze olması için daha uzun süreye (18 dak) gereksinim duyduğu bulundu (Şekil 4.36).



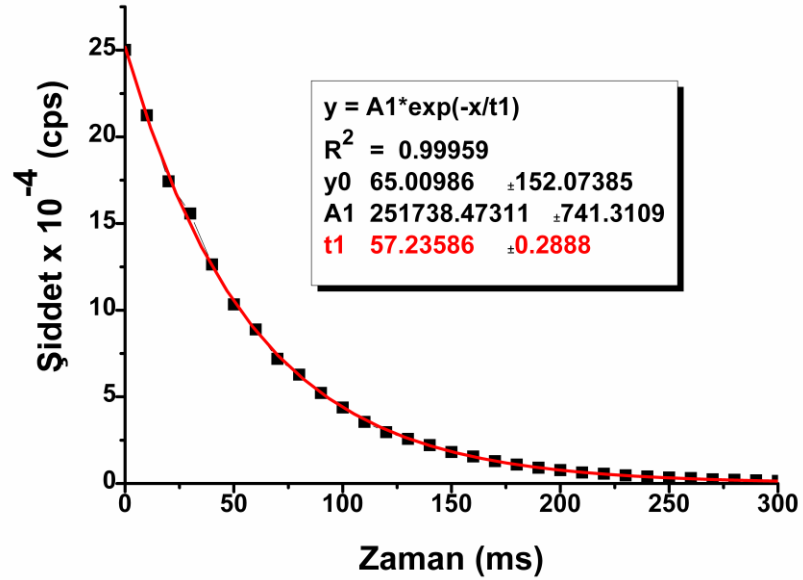
Şekil 4. 36 PS-MTB'nin $[5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ aminsiz ortamda CH_2Cl_2 içerisindeki fotolizi

4.2.4 PS-MTB Fotobaşlatıcısının Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi

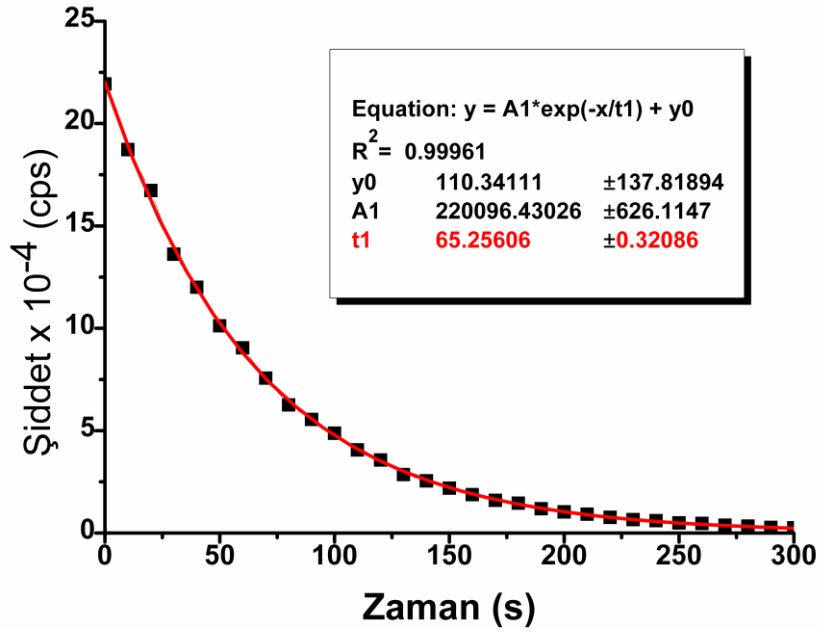
MTB ve PS-MTB fotobaşlatıcıları floresans özelliği göstermedikleri için başlatıcıların triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi. Fosforesans ölçümleri MTB'nin ve PS-MTB'nin 2-metil tetrahidrofuran içinde hazırlanan çözeltileri ile λ_{uyarma} : 350 nm'de ve 77 K'de gerçekleştirildi. MTB'nin fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 57 ms olarak bulunurken, PS-MTB için bu değer 65ms olarak hesaplandı. PS-MTB' nin uzun fosforesans triplet ömrü, en düşük triplet halinin $\pi\pi^*$ şeklinde olduğunu ve bu halin de α -bölünme reaksiyonlarına uygun olduğunu gösterdi. PS-MTB için (0,0) emisyon bandı 447 nm' de yaklaşık triplet enerjisi $E_T = 267,6 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplandı (Şekil 4.37).



Şekil 4. 37 MTB ve PS-MTB'nin 77 K' de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu (λ_{uyarma} : 350 nm, τ_{MTB} : 57 ms ve τ_{PS-MTB} : 65 ms)



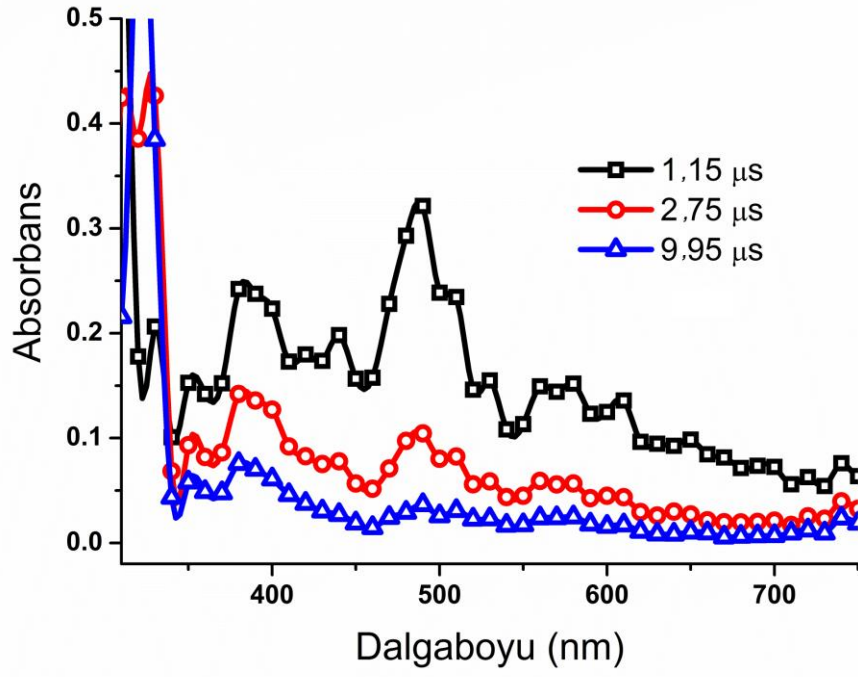
Şekil 4. 38 MTB'nin 77 K' de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans ömür grafiği



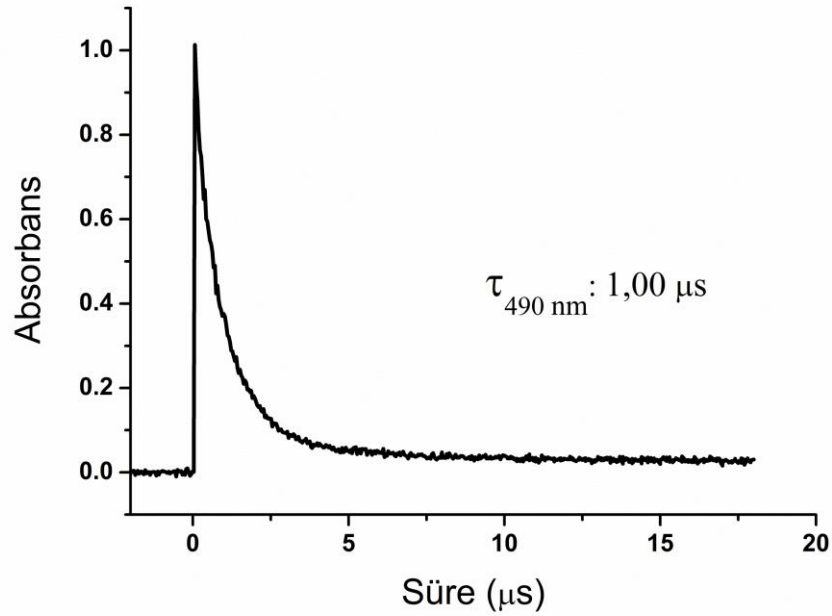
Şekil 4. 39 PS-MTB'nin 77 K' de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans ömür grafiği

4.2.5 PS-MTB Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanacak örnek, kloroformda çözüldükten sonra UV absorpsiyonları, lazer emisyon dalga boyu olan 355 nm'de uygun optik yoğunlukta ayarlandı ve ağı musluklu kuvartz lazer küvetlerine aktarıldı. Çözeltiden 30 dakika süreyle argon geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumu, çözeltinin 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılmasıyla elde edildi. Elde edilen bu spektrumun maksimum noktasındaki triplet ömrü hesaplandı (Şekil 4.40).



Şekil 4. 40 PS-MTB' nin (O.D: 0,5) argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,15; 2,75 ve 9,95 μs ' de 25⁰C' de elde edilen absorpsiyon spektrumu



Şekil 4. 41 PS-MTB' nin (O.D: 0,5) argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C' de 490 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği

4.2.6 MMA' nın PS-MTB Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

MTB, PS-MTB ve benzoin fotobaşlatıcılarının fotobaşlatma etkinliği, metil metakrilatın [4,68 M] bu başlatıcı varlığındaki fotopolimerizasyonu ile incelendi. Başlatıcıların DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlandı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları $\lambda = 350 \text{ nm}$ ' de 12 adet 11 W'lık UV lambalı fotoreaktörde 60 dakika süre ile hava atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelerden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.4 ' de verildi.

Çizelge 4.4' ten de görüldüğü gibi, üç fotobaşlatıcının da $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ konsantrasyonda hava ortamında en yüksek dönüşümü gösterdiği bulundu. Aynı şekilde konsantrasyon azaldıkça hepsinin dönüşüm yüzdelerinde azalma olduğu gözlemlendi.

PS-MTB' nin molekül ağırlığının MTB' ye kıyasla daha yüksek olması ve kromoforik grubun (MTB) polimerin ucunda takılı olması nedeniyle, PS-MTB' nin polimerizasyonda daha düşük başlatma özelliği gösterdiği bulundu.

Çizelge 4. 4 Metil metakrilatın PS-MTB fotobaşlatıcısının farklı konsantrasyonları beraberinde, DMF içinde hava atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Formülasyon ^a	Fotobaşlatıcı	[Fotobaşlatıcı] (mol L^{-1})	Dönüşüm %	M_n^b (g/mol)	D^b
1	PS-MTB	1×10^{-2}	8,5	88644	2,26
2	PS-MTB	1×10^{-3}	2,0	149350	1,80
3	PS-MTB	1×10^{-4}	1,1	151030	1,87

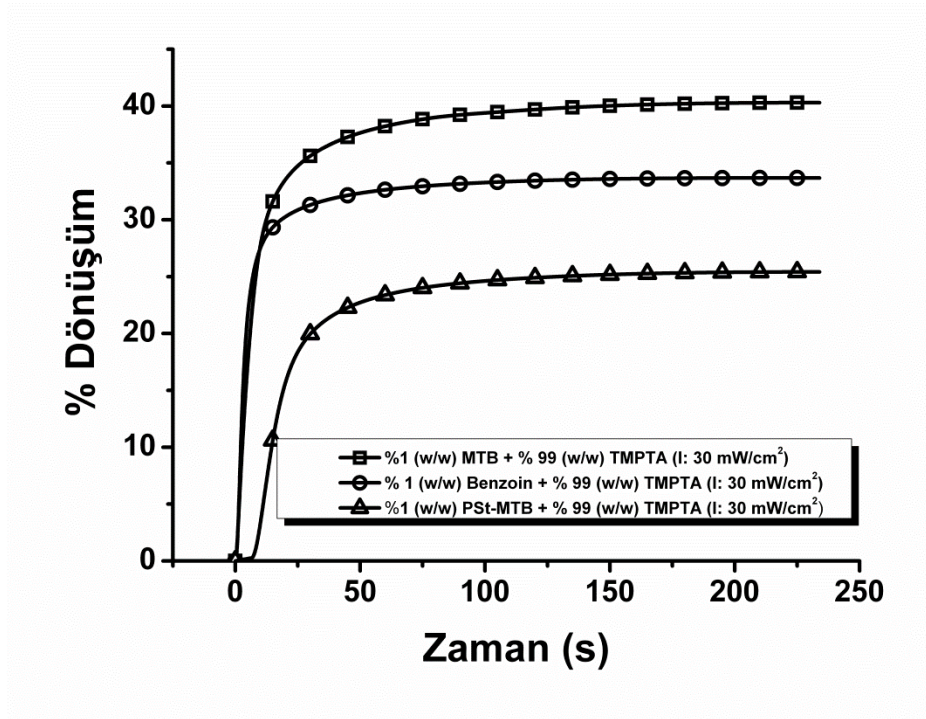
^a[MMA] = 4.68 mol L^{-1} , Aydınlatma süresi=60 dak.

^b Lineer PS standartlara göre kalibre edilmiş GPC' de hesaplandı.

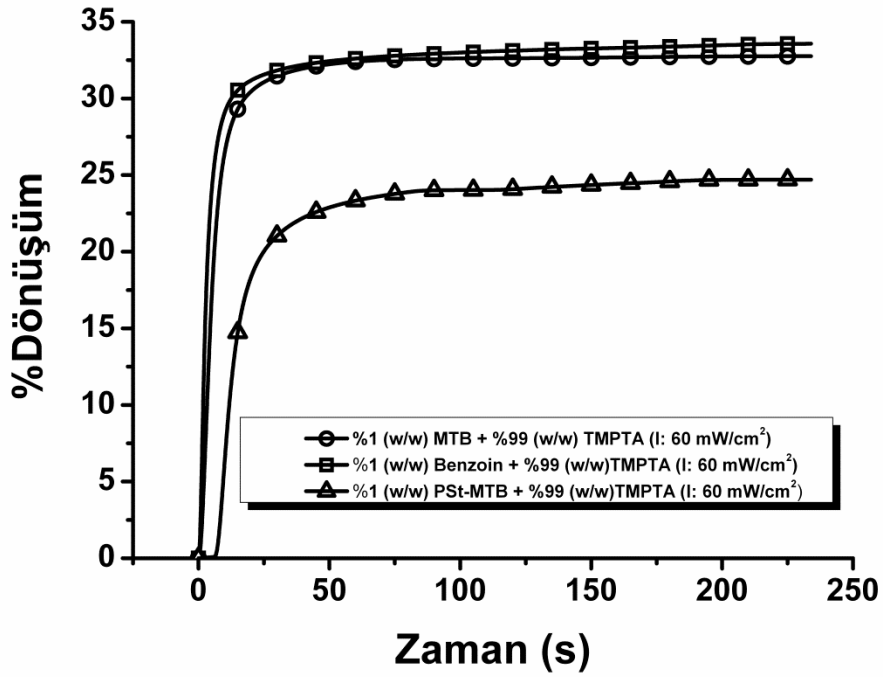
4.2.7 PS-MTB' nin Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Beraberinde Gerçekleştirilen Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi

TMPTA monomerinin fotopolimerizasyonu, MTB, benzoin ve PS-MTB fotobaşlatıcıları beraberinde Foto-DSC yöntemi kullanılarak incelendi. Fotopolimerizasyon reaksiyonları, ağırlıkça % 1' lik fotobaşlatıcı konsantrasyonunda ve 30 mW/cm^2 ve 60 mW/cm^2 ışık yoğunluğunda 25°C ' de izotermal olarak ve inert atmosferde gerçekleştirildi (azot akışı: 50 mL/min). Akrilat ve fotobaşlatıcı beraberinde hazırlanan formülasyonlar alüminyum penler içerisine tartıldı ve aydınlatılarak polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Sonuçlar Şekil 4.42 ve 4.43' te verildi.

Dönüşüm grafiklerine bakıldığında, 30 mW cm^{-2} ışık yoğunluğunda MTB' nin yaklaşık olarak % 40 dönüşümle en iyi çalışan başlatıcı olduğu, benzoinin ise % 35 dönüşüm gösterdiği görüldü. Her iki ışık yoğunluğunda da PS-MTB' nin akrilat dönüşümünü sağlamada en zayıf başlatıcı olduğu bulundu.



Şekil 4. 42 MTB (% 1, w/w), PS-MTB (% 1, w/w) ve benzoin (% 1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında trimetilolpropantriakrilatın (TMPTA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 30 mW cm^{-2})



Şekil 4. 43 MTB (% 1, w/w), PS-MTB (% 1, w/w) ve benzoin (% 1, w/w) fotobaşlatıcıları varlığında trimetilolpropantriakrilatın (TMPTA) Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu= 60mW cm⁻²)

4.3 Çok Kollu (MTB-PS) m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

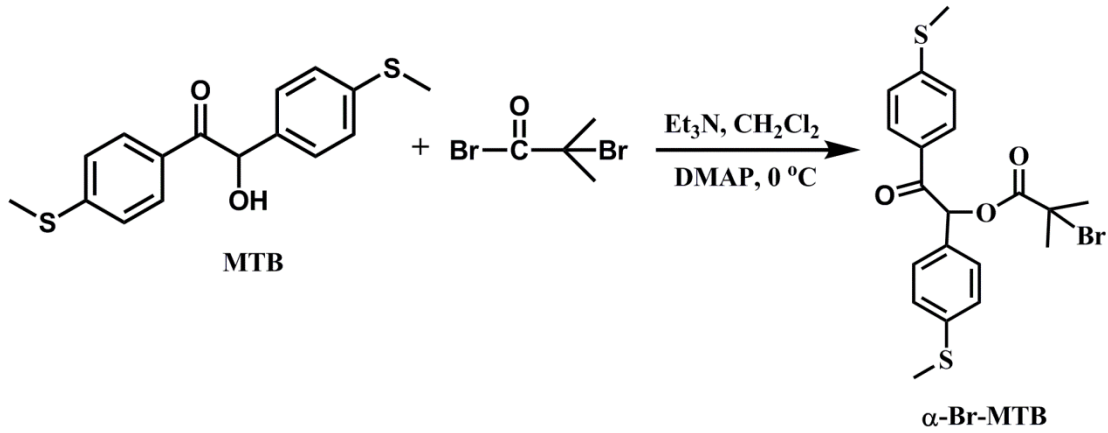
Bölüm 4.3.1, 4.3.2 ve 4.3.3' teki sentezler İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü' nde Prof. Dr. Gürkan HIZAL ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [68].

4.3.1 α -bromofonksiyonel MTB' nin Sentezi

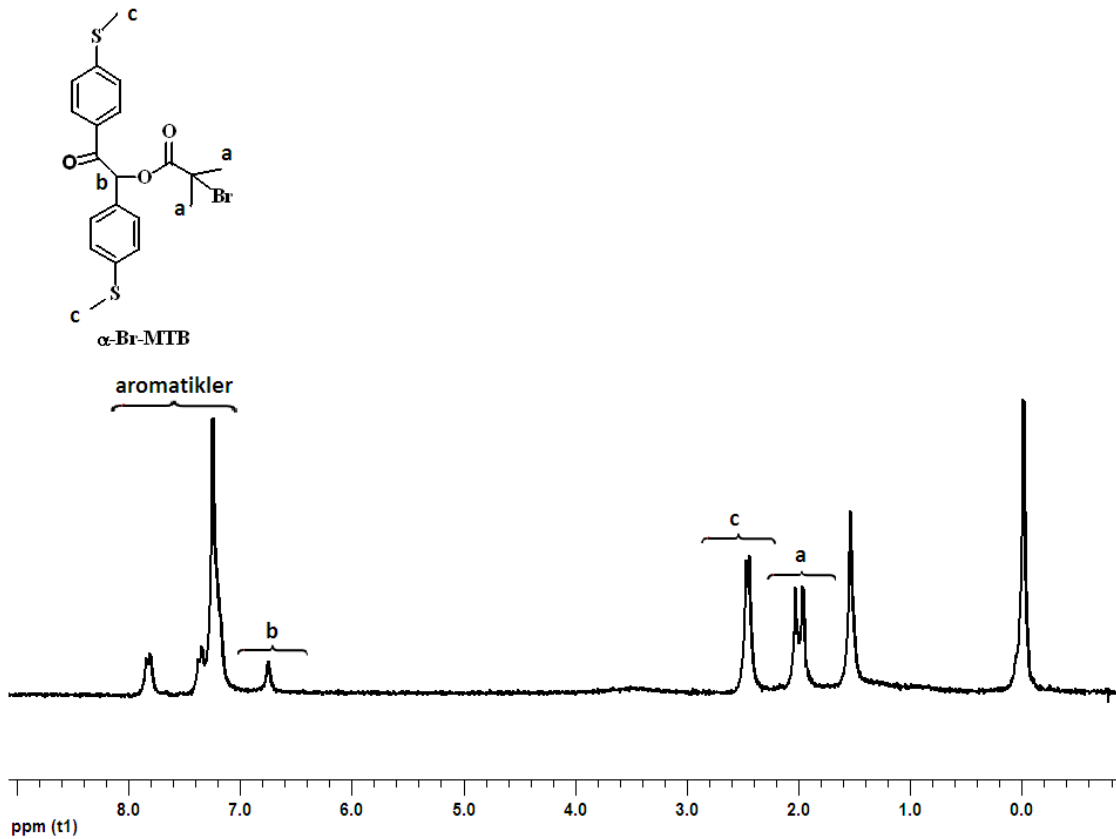
100 ml' lik bir balona 40 ml diklorometan içinde çözünmüş MTB (0,25 g, 0,82 mmol), Et₃N (0,171 mL, 1,23 mmol) ve DMAP (0,05 g, 0,41 mmol) konuldu. Karışım 0 °C'ye soğutuldu ve karışımın üzerine 20 ml diklorometan içinde çözünmüş 2-bromo isobutiril bromür (0,27 g, 1,23 mmol) çözeltisi 30 dakikalık periyod içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0 °C'de 15 dakika ve oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Daha sonra karışım sırasıyla 1 M (50 ml) soğuk HCl çözeltisi, 50 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 50 ml destile su ile ekstrakte edildi. Sulu faz diklorometan ile tekrar

ekstrakte edilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik fazın çözücüsü uçuruldu ve sonuç ürün hekzandan beyaz kristaller vermek üzere kristallendirildi.

(Verim= 0,28 g, % 65). ¹H NMR (CDCl₃, δ) 7,80 (d, 2H, fenilin aromatik protonları), 7,35-7,1 (m, 6H, fenilin aromatik protonları), 6,75 (s, 1H, Ph-CH-C=O), 2,45 (d, 6H, SCH₃), 1,98 (d, 6H, C(CH₃)₂-Br).



Şekil 4. 44 α-bromofonksiyonel MTB' nin sentezi



Şekil 4. 45 α-bromofonksiyonel MTB' nin ¹H NMR spektrumu

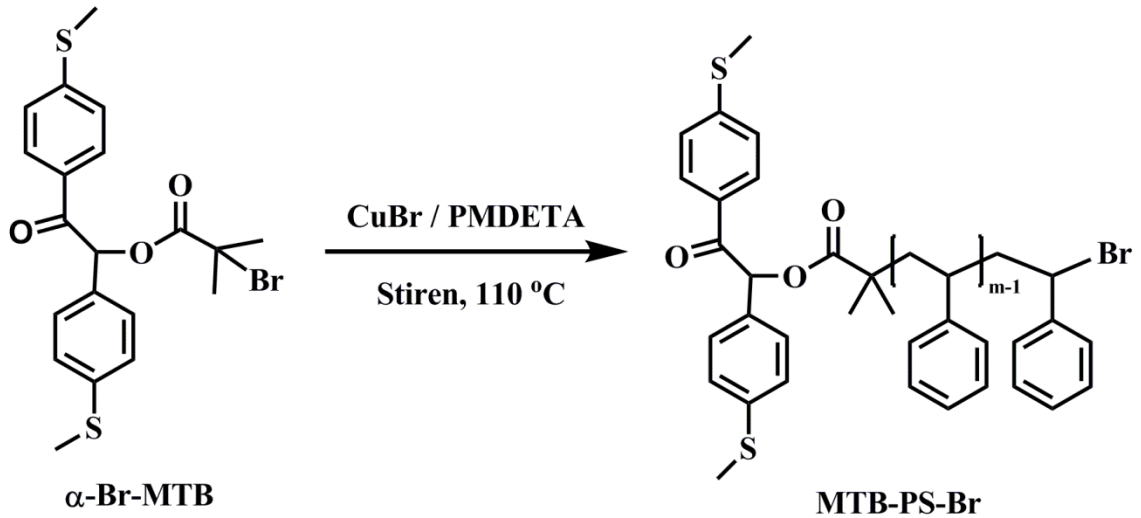
4.3.2 MTB Sonlu Fonksiyonel PS (MTB-PS)' nin Hazırlanması

α -MTB sonlu PS (MTB-PS), stirenin ATRP reaksiyonu ile hazırlandı. 25 ml' lik bir Schlenk tüpünün içine Stiren (10 mL, 87,3 mmol), PMDETA (0,091 mL, 0,436 mmol), CuBr (0,062 g, 0,436 mmol), ve α -bromo MTB (0,191 g, 0,436 mmol) konuldu ve reaksiyon karışımı vakum altında degaze edilerek içinden argon geçirildi. Tüp 110 °C' deki yağ banyosunda 30 dakika tutuldu. Ardından polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi, nötral alümina kolonundan geçirilerek katalizörü uzaklaştırıldı ve metanolde çöktürüldü. Polimer 40 °C' deki vakum etüvünde 24 saat bekletilerek kurutuldu.

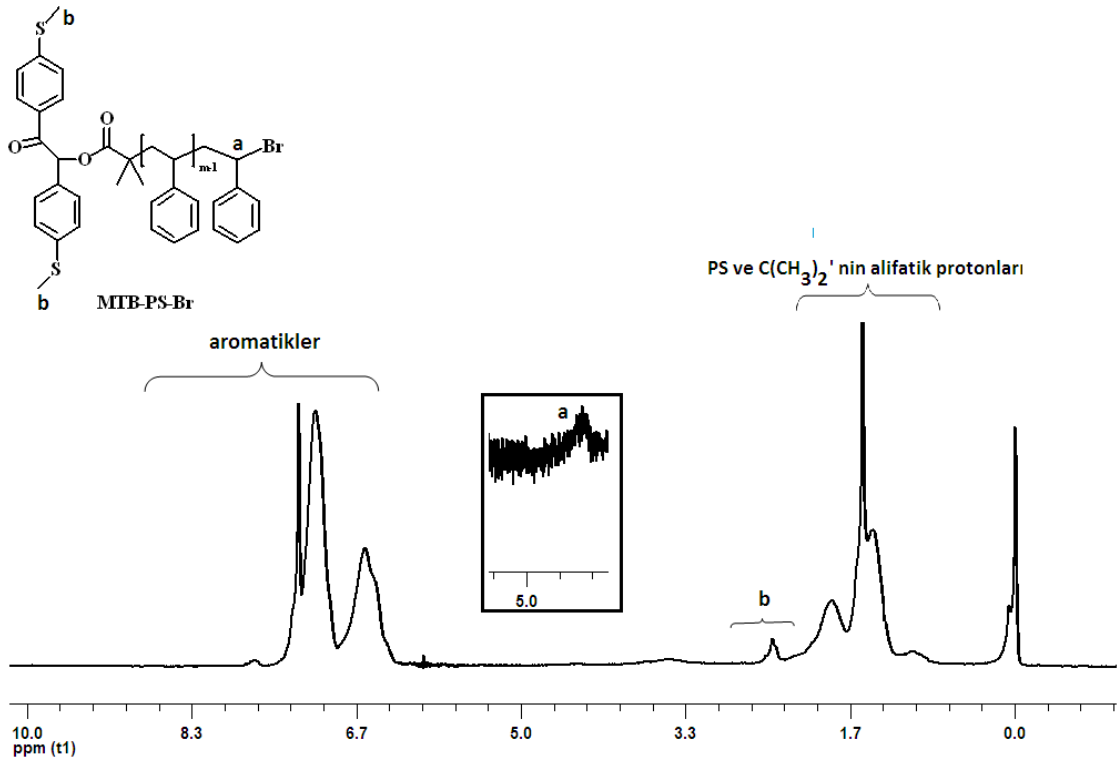
$[M]_0/[I]_0 = 200$; $[I]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0=1:1:1$; Dönüşüm = % 23.

$M_{n,teo} = 5700$, $M_{n,NMR} = 5850$, $M_{n,GPC} = 5970$, $M_w/M_n = 1,09$, PS standartlara göre.

1H NMR ($CDCl_3$, δ) 7,75 (br, 2H, fenilin aromatik protonları), 7,4-6,1 (br, PS ve MTB' nin ArH), 4,40 (br, 1H, CH(Ph)-Br), 2,45 (s, 6H, SCH_3), 2,2-0,8 (br, PS ve $C(CH_3)_2$ ' nin alifatik protonları).



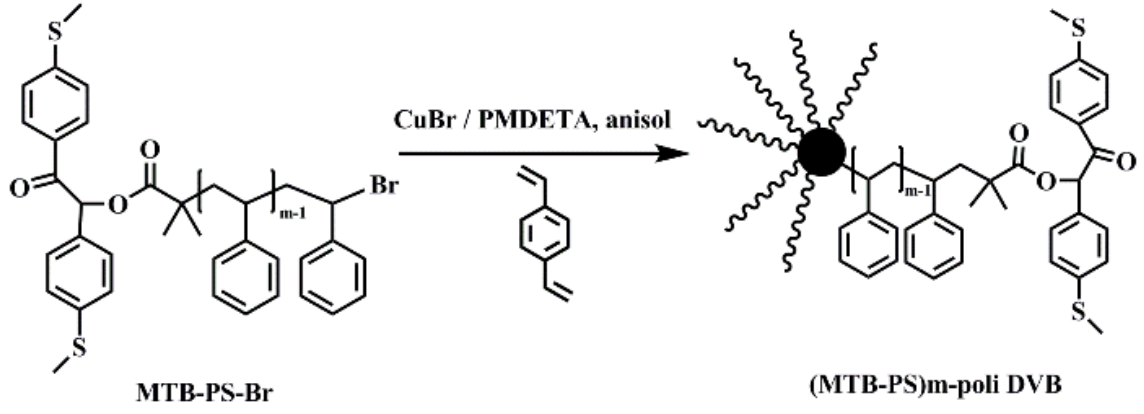
Şekil 4. 46 MTB sonlu fonksiyonel PS(MTB-PS)' nin sentezi



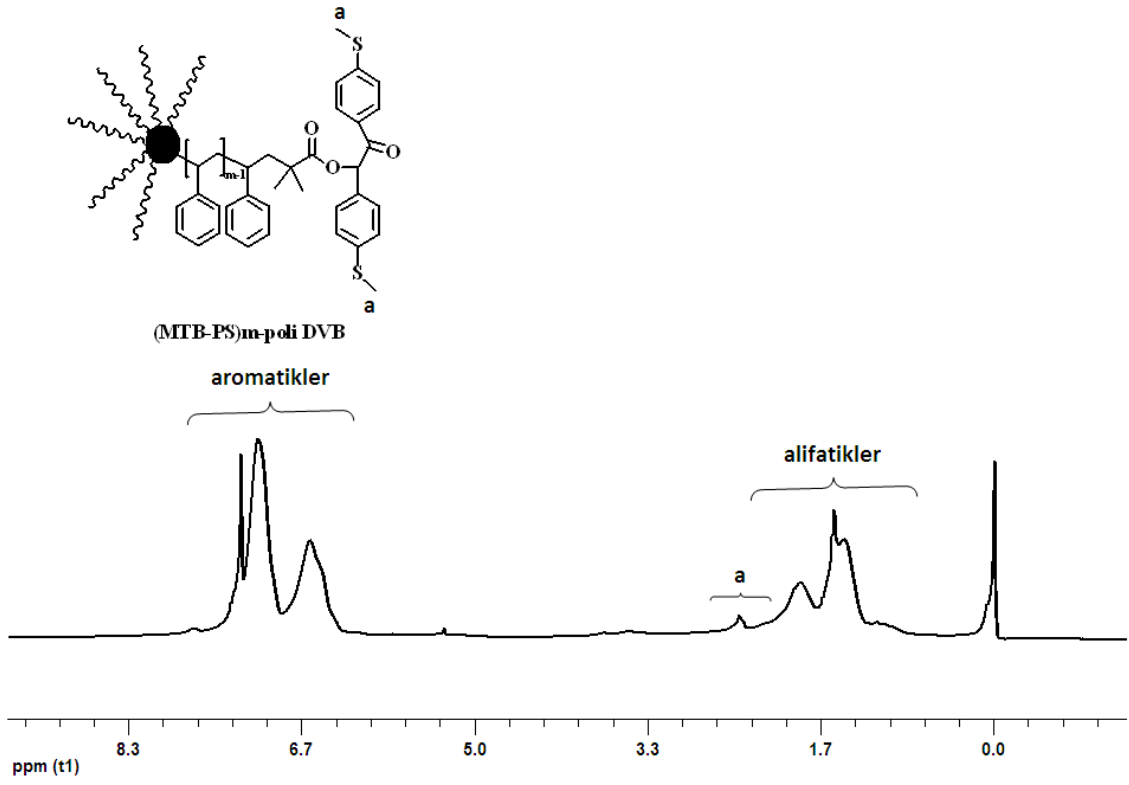
Şekil 4. 47 MTB sonlu fonksiyonel PS(MTB-PS)' nin ^1H NMR spektrumu

4.3.3 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerinin Sentezi

MTB-PS makrofotobaşlatıcısı (2,00 g, 0,335 mmol, M_n , GPC), DVB (0,716 mL, 5,025 mmol), PMDETA (0,070 mL, 0,335 mmol), CuBr (0,048 g, 0,335 mmol) ve anisol (13,8 ml) manyetik karıştırıcı beraberinde ve argon atmosferinde bir Schlenk tüpüne konuldu. Reaksiyon vakum kullanılarak degaze edilmeden önce GC ölçümleri için ilk örnek, reaksiyon karışımından çabukça alındı. Reaksiyon balonu argonla dolduruldu ve 110°C ' deki yağ banyosuna konuldu. Belirli zaman aralıklarında, reaksiyon karışımından içlerinden argon geçirilerek ve THF ile seyreltilerek örnekler alındı, bakır tuzunu uzaklaştırmak için kısa bir nötral alümina kolonundan geçirildi ve GC ve GPC analizleri yapılmadan önce $0,2\ \mu\text{m}$ por büyüklüğüne sahip PTFE filtreden süzüldü. 22 saat ve % 91 DVB dönüşümünden sonra, reaksiyon havaya maruz bırakılarak sonlandırıldı. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi, bakır kompleksini uzaklaştırmak için nötral alümina kolonundan geçirildi ve yıldız polimer metanolde çöktürüldü. Ham ürün THF' te çözüldü, metanol/dietil eter (1/4; v/v) karışımında çöktürüldü ve 40°C ' deki vakum etüvünde 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 4. 48 Çok kollu (MTB-PS)*m*-poli DVB yıldız polimerik başlatıcısının sentezi



Şekil 4. 49 Çok kollu (MTB-PS)*m*-poli DVB yıldız polimerik başlatıcısının ¹H NMR spektrumu

Çizelge 4. 5 Sentezlenen çok kollu (MTB-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin GPC analiz sonuçları

Polimerler	TD-GPC ^a					
	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	[η] (dL/g)	R _h (nm)	f ^b
MTB – PS	7170	7700	1,073	0,079	2,12	-
Çok kollu yıldız MTB-PS	230470	305000	1,323	0,155	8,78	32

^a Üç dedektörlü GPC (TD-GPC) ile hesaplandı.

^b Çok kollu yıldız polimerin kol sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

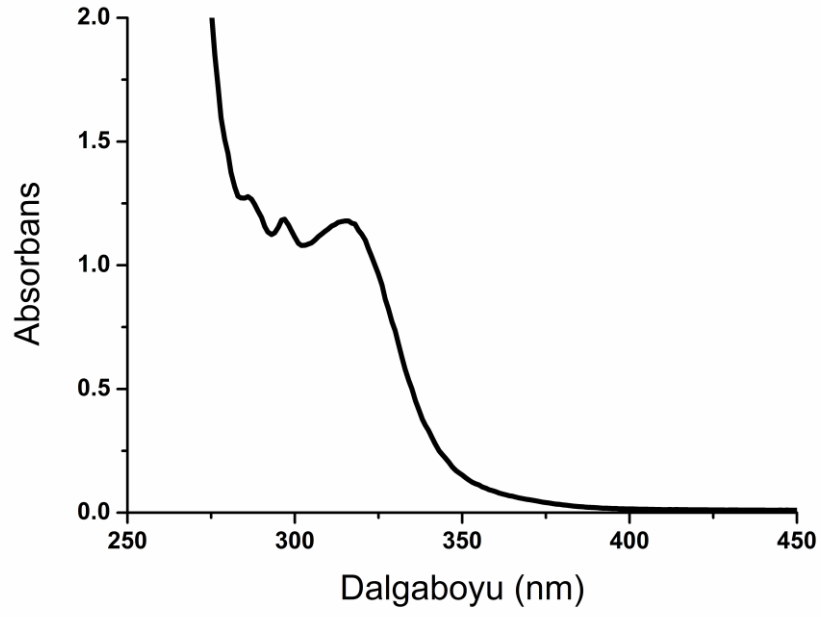
$$f = \frac{WF_{kol} \times M_{w,yıldız}}{M_{w,kol}} \quad (4.2)$$

$$= \frac{M_{w,yıldız}}{M_{w,yıldız} + M_{DVB} \times dön_{DVB} \times [DVB] / [PS-Br]}$$

4.3.4 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

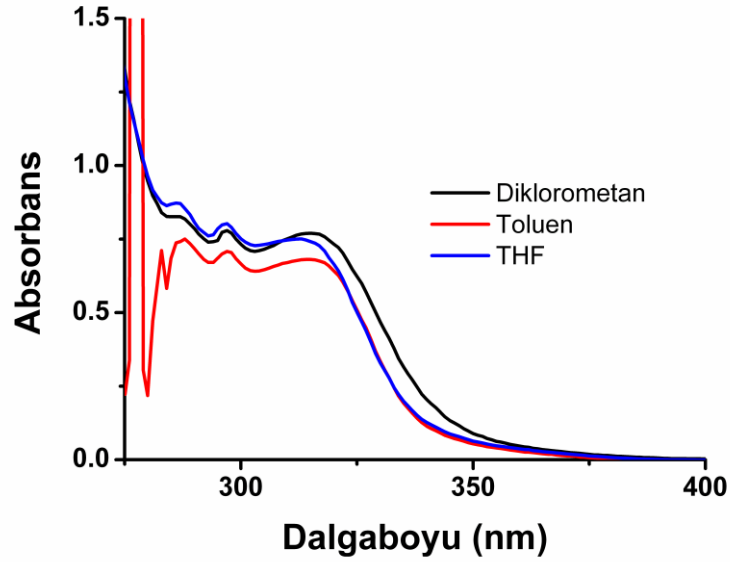
Benzoinler, 310 nm’ den daha düşük dalgaboylarında ve bunu takiben genelde 380-310 nm aralığında zayıf ve geniş bir absorpsiyon pikine sahiptirler. Bu durum aromatik ketonların absorpsiyon spektrumuyla da oldukça benzerdir. Bu zayıf ve güçlü bantlar sırasıyla $\pi\pi^*$ ve $n\pi^*$ geçişlerini temsil eder.

PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının içerdiği $-SCH_3$ grupları sebebiyle $n\pi^*$ geçişinden kaynaklanan absorpsiyonun görünür bölgeye kaydığı gözlemlendi (Şekil 4. 50).



Şekil 4. 50 PS-MTB-Yıldız ($2, 17 \times 10^{-6}$ M, $\epsilon_{315 \text{ nm}}$: $16978 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, MTB ünitelerine göre hesaplanan) fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu

4.3.5 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Özellikleri



Şekil 4. 51 PS-MTB-Yıldız ($1,25 \times 10^{-6}$ M) fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 toluen ve THF içerisinde alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları

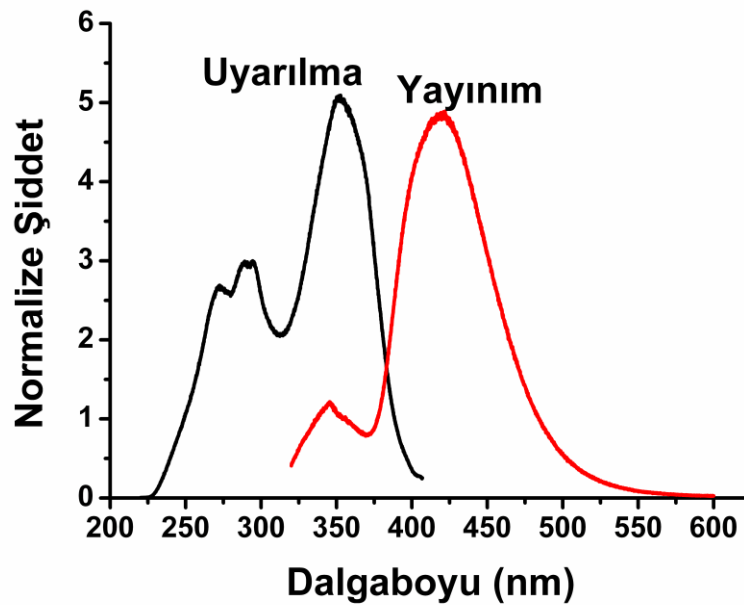
PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının farklı çözücülerdeki UV absorpsiyon spektrumuna bakıldığında, çözücü farkı ve polaritesinden dolayı absorpsiyonda çok büyük bir değişim olmadığı görüldü.

4.3.6 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Çok kollu (MTB-PS)m-poli DVB polimerik fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 içerisinde hazırlanan çözeltisinin 313 nm’ de uyarılmasıyla floresans yayılım spektrumu elde edildi (Şekil 4.52).

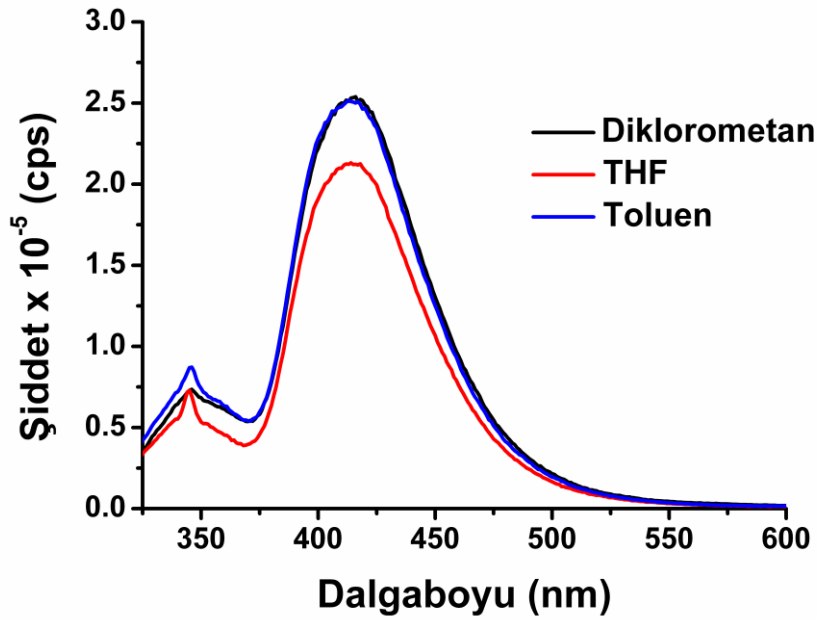
PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının singlet enerjisi, floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 384 nm’ deki kesişim noktasından yararlanılarak 311 kJ. mol^{-1} olarak hesaplandı.

Benzoinin ve MTB’ nin moleküler halinin floresans spektrumu elde edilememesine rağmen, yıldız polimerik hallerinin floresans spektrumuna sahip olmalarının sebebi olarak yapıda bulunan DVB ve PS gruplarından kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4. 52 PS-MTB-yıldız fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 içerisindeki floresans spektrumu(λ_{uyarma} : 313 nm) E_{singlet} 384 nm: 311 kJ/mol

4.3.7 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Floresans Özelliklerinin İncelenmesi



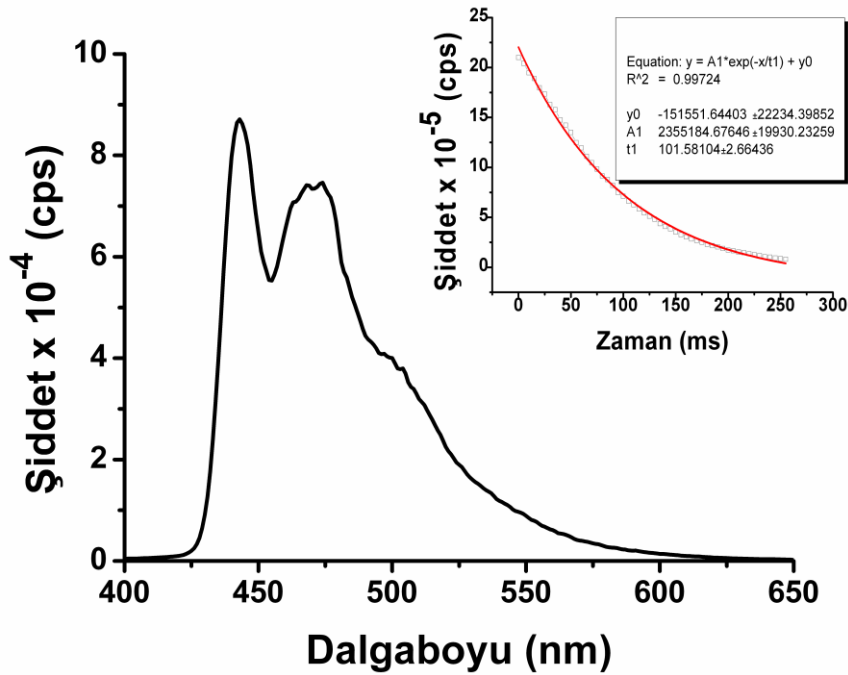
Şekil 4. 53 PS-MTB-yıldız fotobaşlatıcısının CH₂Cl₂, THF ve toluen içerisinde alınan floresans emisyon spektrumları (λ_{uyarma} : 313 nm)

UV absorpsiyon spektrumlarında da gözleendiği gibi, PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısı için floresans emisyon şiddetinde çözücünden kaynaklanan çok büyük bir farklılık olmadığı gözleendi.

4.3.8 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

Daha önceki çalışmalardan da görülebileceği gibi, benzoinin milisaniye mertebesindeki fosforesans triplet ömrü (1,94 ms) aromatik ketonların $n\pi^*$ uyarılmış haldeki fosforesans triplet ömürleriyle oldukça benzerdir. Asetofenon, benzaldehit gibi moleküller triplet halin en düşük enerji seviyesinde bulunurlar. Bu moleküller $n\pi^*$ geçişi gösterirler. Benzoin için de şu sonuca varılmıştır ki; $n\pi^*$ ın triplet hali triplet seviyesinin en alt kısmında bulunur. En düşük triplet hali $n\pi^*$ olan ketonların fosforesans spektrumları C=O titreşiminin devamlılığından dolayı düzenlidir ve $n\pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri $\pi\pi^*$ ınkinden çok daha kısadır.

Fosforesans ölçümleri PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi edinmek için 77 °K' de 2-metil tetrahidrofuran içinde gerçekleştirildi ve ölçümler sonucunda PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin (442 nm) triplet enerjisi 270,6 kJ/mol ve triplet ömrü 101 ms olarak hesaplandı.



Şekil 4. 54 PS-MTB-Yıldız Fotobaşlatıcısının 77 K'de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu (λ_{uyarma} : 350 nm, $\tau_{PS-MTB-Yıldız}$: 101 ms. 442 nm, 470 nm: 89,6 ms) $E_{triplet\ 442\ nm}$: 270,6 kJ/mol, $E_{triplet\ 470\ nm}$: 254,5 kJ/mol

PS-MTB yıldız başlatıcısının en düşük triplet halinin $\pi\pi^*$ yapısında olduğu düşünülmektedir.

4.3.9 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile 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 ışımaz geçişi sağlar ve çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali Stern-Volmer eşitliği ile verilir.

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.4)$$

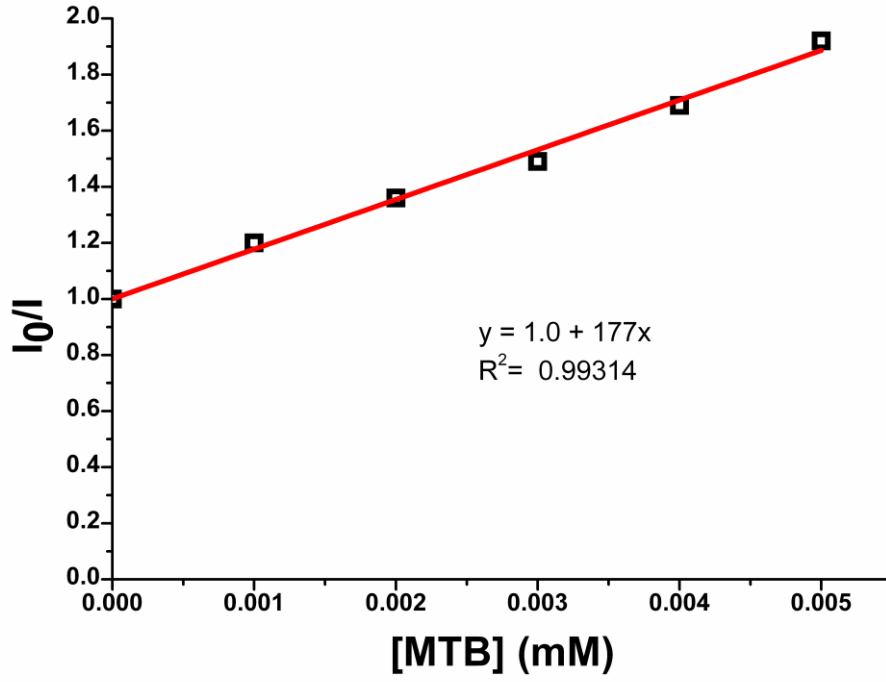
I_0 : Başlatıcının başlangıçtaki floresans şiddeti

I : Başlatıcının, sönümleyici ilavesi sonrasındaki floresans şiddeti

$[Q]$: Sönümleyici konsantrasyonu

Sönümleme çalışmalarında, PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 içerisinde hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda 4,4'-metiltiyobenzoin ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumunun şiddetinde meydana gelen değişim, sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve MTB' nin konsantrasyonunun artmasıyla floresans şiddetindeki azalmanın, etkin olarak sönümlenmeyi gösterdiği saptandı.

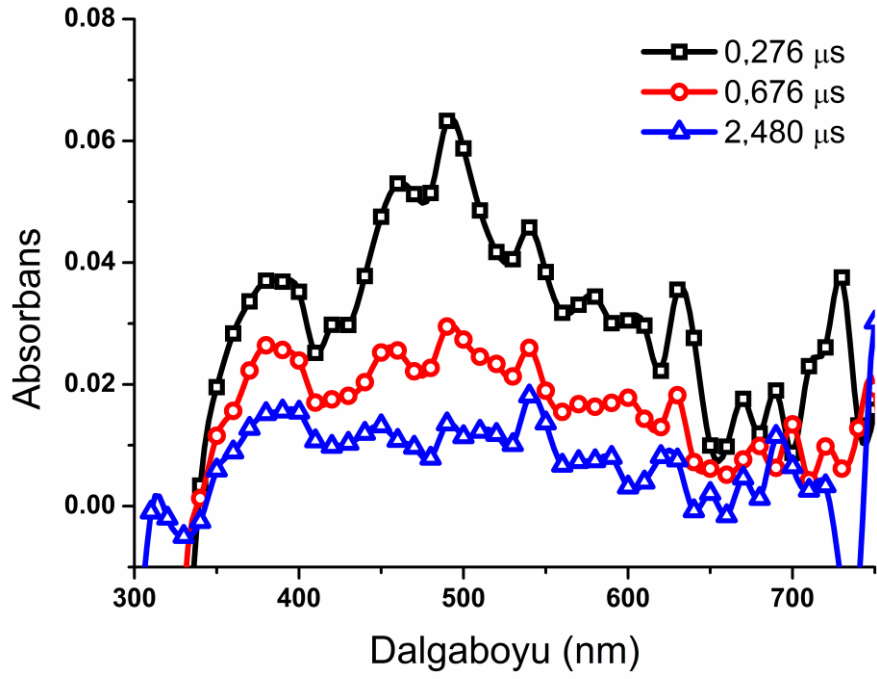
Elde edilen veriler grafiğe aktarıldığında en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti PS-MTB-Yıldız için 0,99 olarak bulunurken sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyonun Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu (PS-MTB-Yıldız $K_{SV}= 177$).



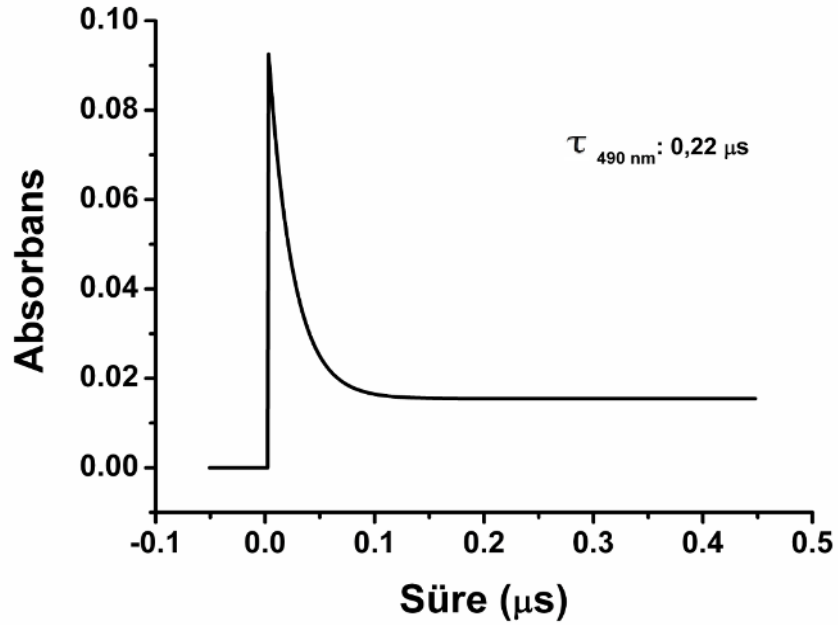
Şekil 4. 55 PS-MTB-Yıldız Fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 çözeltisine değişik konsantrasyonlarda MTB ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV}= 177$)

4.3.10 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanan örnekler kloroformda çözüldükten sonra UV spekturumundaki absorpsiyonları, lazer emisyon dalga boyu olan 355 nm’de ve 0,1 optik yoğunluklarda ayarlandı ve ağız musluklu kuvartz lazer küvetlerine aktarıldı. Çözeltiden 30 dakika süreyle azot geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumu, çözeltinin 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılmasıyla elde edildi. Elde edilen bu spektrumun maksimum noktalarındaki triplet ömrü hesaplandı.



Şekil 4. 56 PS-MTB-Yıldız' ın (O.D: 0,1) argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 0,276; 0,676 ve 2,480 μs ' de 25⁰C' de elde edilen absorpsiyon spektrumu

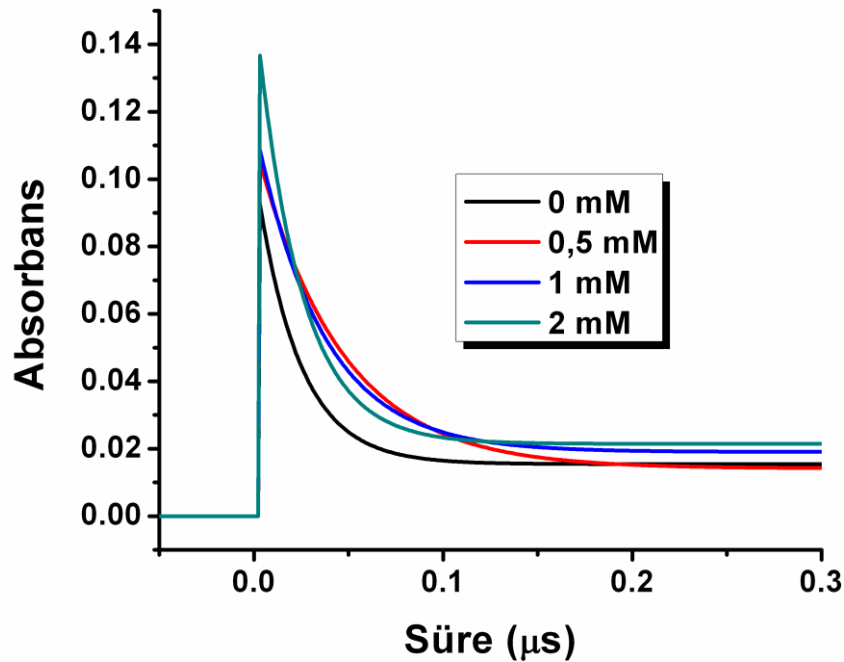


Şekil 4. 57 PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroform içerisindeki çözeltisinin 490 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği

Benzoinler genellikle laser flaş fotolizde 300-490 nm aralığında geniş bantlara sahiptirler. Bu bantlar benzoinin triplet-triplet absorpsiyonunun bir göstergesidir. PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının triplet-triplet ömrü 490 nm’ de 0,22 μ s olarak hesaplandı (Shrestha vd. [66])

4.3.11 Çok Kollu (MTB-PS)m-poli DVB Polimerik Fotobaşlatıcısının Uyarılmış Triplet Halinin Sönümlenmesinin Lazer Flaş Fotoliz ile İncelenmesi

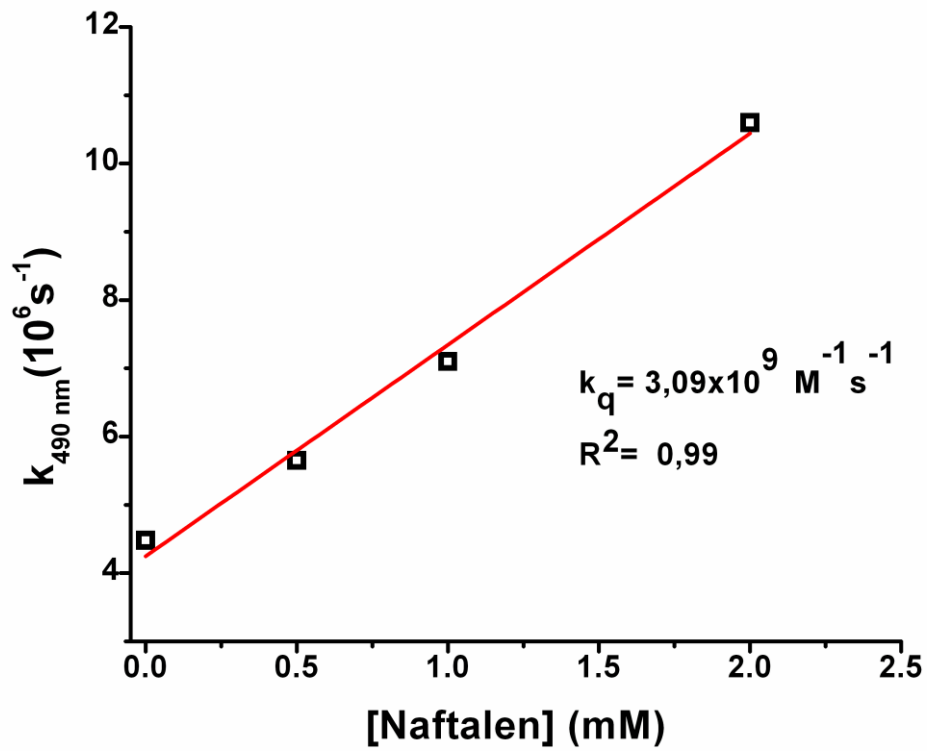
PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının kloroformda (O.D: 0,1) hazırlanan çözeltisinin bimoleküler sönümlenmesinin incelenmesinde model bir bileşik olarak Naftalen, sönümlendirici olarak kullanıldı. LFP deneyi, argonla doyurulmuş kloroform çözeltisinde gerçekleştirildi. PS-MTB-Yıldız’ ın sabit ve naftalenin farklı konsantrasyonlarında, sönümlenme hız sabiti $k_q = 3,09 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulundu. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi PS-MTB-Yıldız’ ın triplet ömrü, sönümlendirici konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır.



Şekil 4. 58 PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroformdaki çözeltilerine Naftalen katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 490 nm’ de 25 °C’ de elde edilen absorpsiyon kinetikleri

Çizelge 4. 6 PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının farklı konsantrasyonlardan naftalen katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri

[Naftalen] (mM)	Hız Sabiti x 10 ⁻⁶ (s ⁻¹)	Triplet Ömrü (μs)
0	0,419	0,22
0,5	1,53	0,17
1,0	2,17	0,14
2,0	2,93	0,09



Şekil 4. 59 PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının söndürme hız sabitinin naftalen konsantrasyonunun değişmesiyle LFF' den hesaplanması

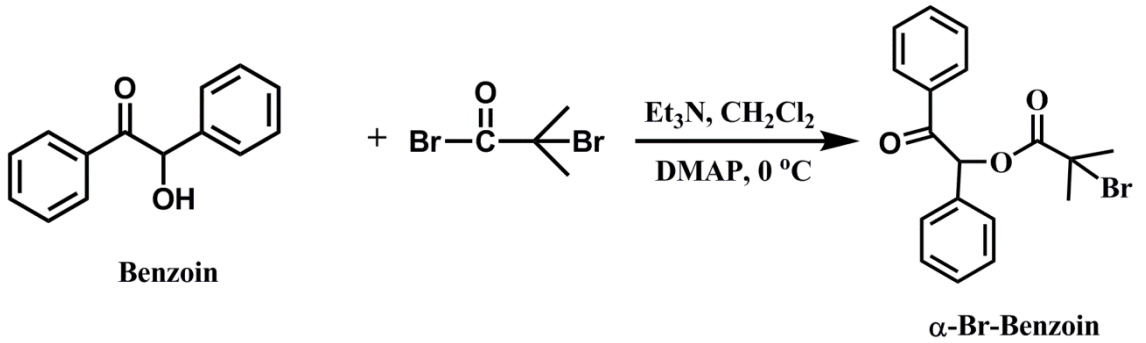
4.4 Çok Kollu (Benzoin-PS) m-poli DVB Yıldız Polimerinin Sentezi

Bölüm 4.4.1, 4.4.2 ve 4.4.3' teki sentezler İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü' nde Prof. Dr. Gürkan HIZAL ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [68].

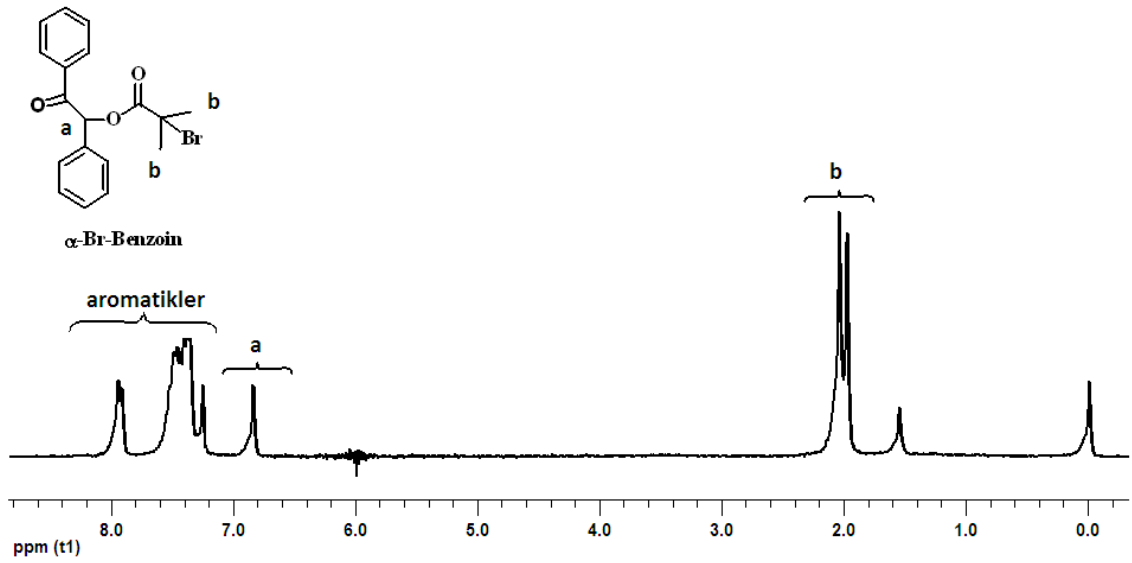
4.4.1 α - bromofonksiyonel Benzoinin sentezi

100 ml' lik bir balona 50 ml diklorometan içinde çözünmüş Benzoin (1,0 g, 4,71 mmol), Et₃N (0,98 mL, 7,06 mmol) ve DMAP (0,29 g, 2,35 mmol) konuldu. Karışım 0 °C'ye soğutuldu ve karışımın üzerine 20 ml diklorometan içinde çözünmüş 2-bromo isobutiril bromür (1,52 g, 7,06 mmol) çözeltisi 30 dakikalık periyod içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0 °C' de 15 dakika ve oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Daha sonra karışım sırasıyla 1 M (50 ml) soğuk HCl çözeltisi, 50 ml doymuş NaHCO₃çözeltisi ve 50 ml destile su ile ekstrakte edildi. Sulu faz diklorometan ile tekrar ekstrakte edilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Organik fazın çözücüsü uçuruldu ve sonuç ürün hekzandan beyaz kristaller vermek üzere kristallendirildi.

(Verim= 1,60 g, % 80). ¹H NMR (CDCl₃, δ)7,93 (d, 2H, CH₂ grubuna ait protonlar), 7,48–7,35 (m, 8H, fenilin CH₂ grubuna ait protonlar), 6,83 (s, 1H, Ph-CH-C=O), 2,01 (d, 6H, C(CH₃)₂-Br).



Şekil 4. 60 α - bromofonksiyonel benzoinin sentezi



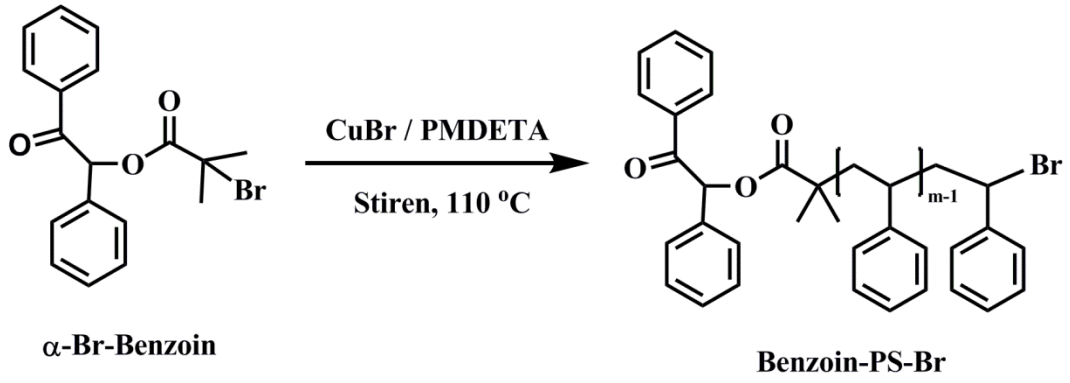
Şekil 4. 61 α- bromofonksiyonel benzoinin ¹H NMR spektrumu

4.4.2 Benzoin Sonlu Fonksiyonel PS (Benzoin-PS)' nin Hazırlanması

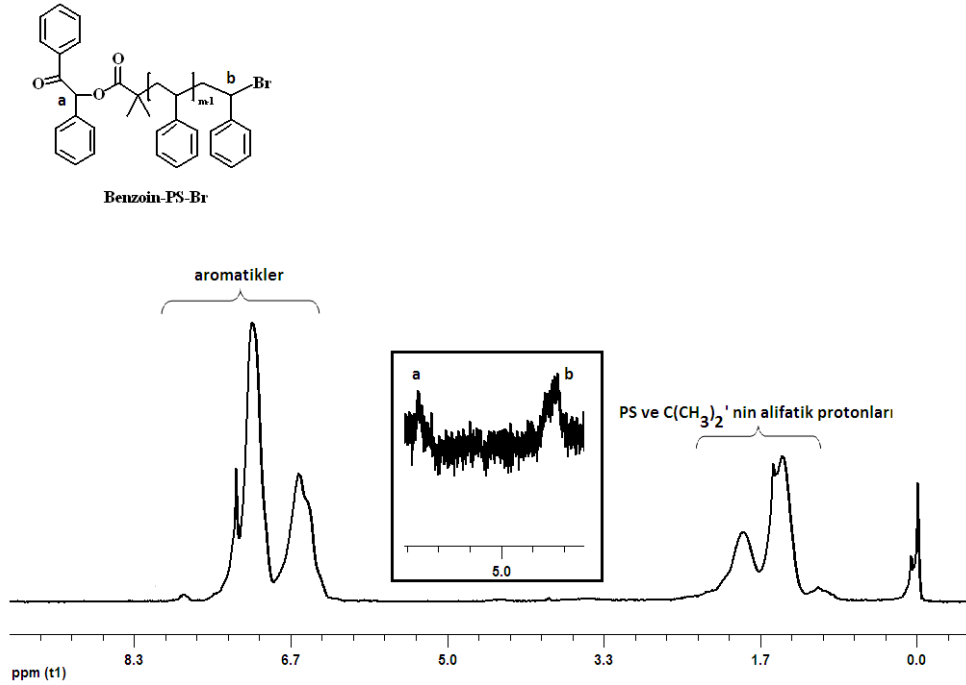
α-Benzoin sonlu PS (Benzoin-PS) stirenin ATRP reaksiyonu ile hazırlandı. 25 ml' lik bir Schlenk tüpünün içerisine Stiren (10 mL, 87,3 mmol), PMDETA (0,091 mL, 0,436 mmol), CuBr (0,062 g, 0,436 mmol), ve α-bromo Benzoin (0,151 g, 0,436 mmol) konuldu ve reaksiyon karışımı vakum altında degaze edilerek içinden argon geçirildi. Tüp 110 °C' deki yağ banyosunda 30 dakika tutuldu. Ardından polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi ve nötral alümina kolonundan geçirilerek katalizörü uzaklaştırıldı ve metanolde çöktürüldü. Polimer 40 °C' deki vakum etüvünde 24 saat bekletilerek kurutuldu.

$[M]_0/[I]_0 = 200$; $[I]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0=1:1:1$; Dönüşüm= % 24. $M_{n,teo} = 5350$, $M_{n,NMR} = 5550$, $M_{n,GPC} = 5600$, $M_w/M_n = 1,10$, PS standartlara göre.

¹H NMR (CDCl₃, δ) 7,80 (br, 2H, fenilin CH₂ grubuna ait protonlar), 7,4-6,2 (br, benzoin ve PS' nin ArH), 5,88 (br, 1H, Ph-CH-C=O), 4,39 (br, 1H, CH (Ph)-Br), 2,2-0,8 (br, PS ve C(CH₃)₂' nin alifatik protonları).



Şekil 4. 62 Benzoin sonlu fonksiyonel PS (Benzoin-PS)' nin sentezi

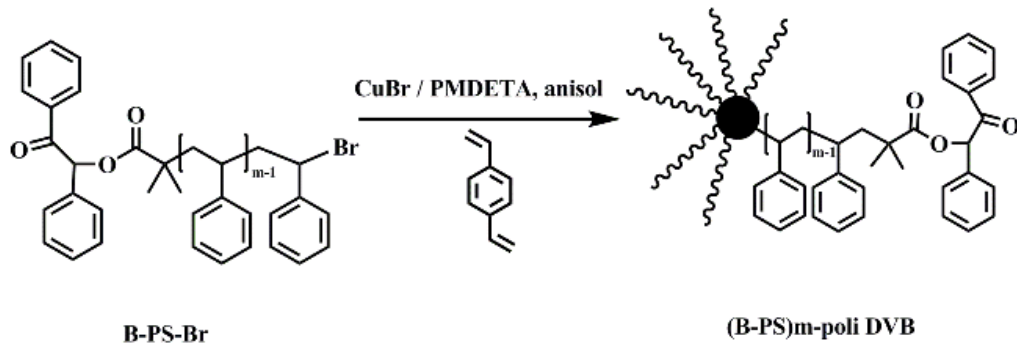


Şekil 4. 63 Benzoin sonlu fonksiyonel PS (Benzoin-PS)' nin ¹H NMR spektrumu

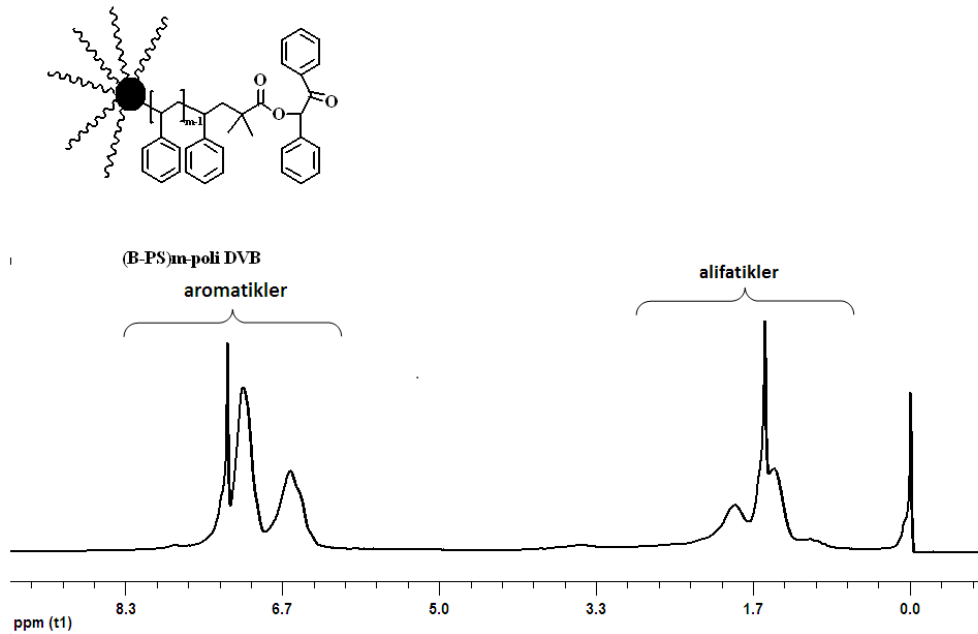
4.4.3 Çok Kollu (Benzoin-PS)_m-poli DVB Yıldız Polimerinin Sentezi

Benzoin-PS makrofotobaşlatıcısı (1,80 g, 0,321 mmol, *M_n*,GPC), DVB (0,687 mL, 4,82 mmol), PMDETA (0,069 mL, 0,321 mmol), CuBr (0,047 g, 0,321 mmol) ve anisol (13,0 ml) manyetik karıştırıcı beraberinde ve argon atmosferinde bir şlenk tüpüne konuldu. Reaksiyon vakum altında degaze edilmeden önce GC ölçümleri için ilk örnek reaksiyon karışımından çabukça alındı. Reaksiyon balonu argonla dolduruldu ve 110 °C' deki yağ

banyosuna konuldu. Belirli zaman aralıklarında, reaksiyon karışımından içlerinden argon geçirilerek ve THF ile seyreltilerek örnekler alındı, bakır tuzunu uzaklaştırmak için kısa bir nötral alümina kolonundan geçirildi ve GC ve GPC analizleri yapılmadan önce 0,2 µm por büyüklüğüne sahip PTFE filtreden süzüldü. 20 saat ve % 90 DVB dönüşümünden sonra, reaksiyon havaya maruz bırakılarak sonlandırıldı. Polimerizasyon karışımı THF ile seyreltildi, bakır kompleksini uzaklaştırmak için nötral alümina kolonundan geçirildi ve yıldız polimer metanolde çöktürüldü. Ham ürün THF' te çözüldü, metanol/dietil eter (1/4; v/v) karışımında çöktürüldü ve 40 °C' deki vakum etüvünde 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 4. 64 Çok kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin sentezi



Şekil 4. 65 Çok kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin ¹H NMR spektrumu

Çizelge 4. 7 Sentezlenen çok kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB yıldız polimerinin GPC analiz sonuçları

Polimerler	TD-GPC ^a					
	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	[η] (dL/g)	R _h (nm)	f ^b
Benzoin– PS	6500	7130	1,097	0,075	2,02	-
Çok kollu yıldız Benzoin-PS	442680	415175	1,212	0,169	10,15	46

a Üç dedektörlü GPC (TD-GPC) ile hesaplandı.

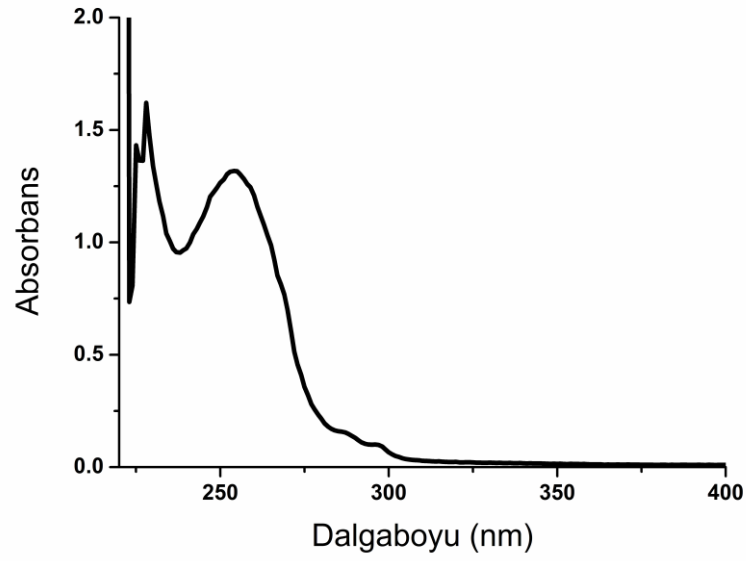
b Çok kollu yıldız polimerin kol sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$f = \frac{WF_{kol} \times M_{w,yıldız}}{M_{w,kol}} \quad (4.2)$$

$$= \frac{M_{w,yıldız}}{M_{w,yıldız} + M_{DVB} \times dön_{DVB} \times [DVB] / [PS-Br]}$$

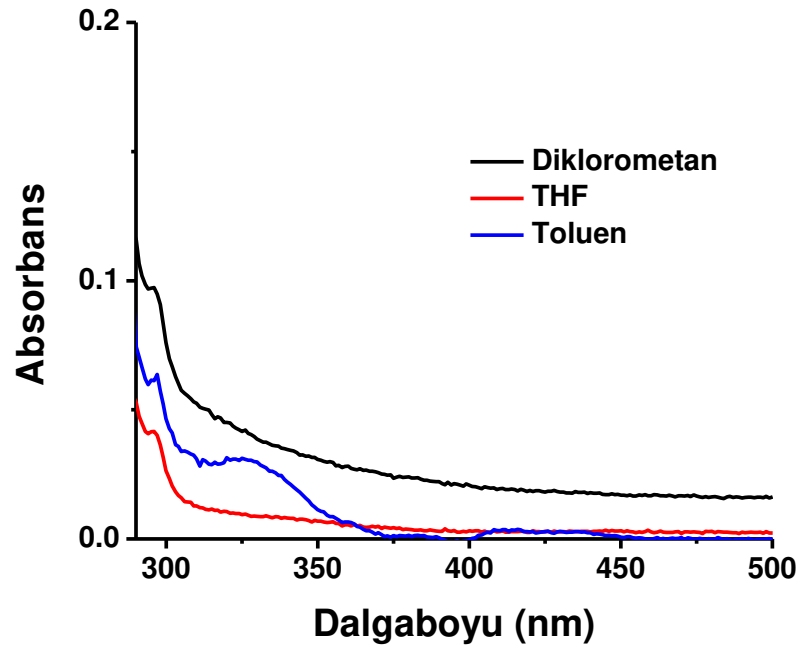
4.4.4 Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

PS-MTB-Yıldız ve PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcılarının absorpsiyon özellikleri karşılaştırıldığında, PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının içerdiği –SCH₃ grupları sebebiyle nπ* geçişinden kaynaklanan absorpsiyonun görünür bölgeye kaydığı gözlemlendi.



Şekil 4. 66 PS-B-Yıldız ($1,13 \times 10^{-6}$ M, $\epsilon_{254 \text{ nm}}: 25336 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, benzoin ünitelerine göre hesaplanan) fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu

4.4.5 Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Absorpsiyon Özellikleri

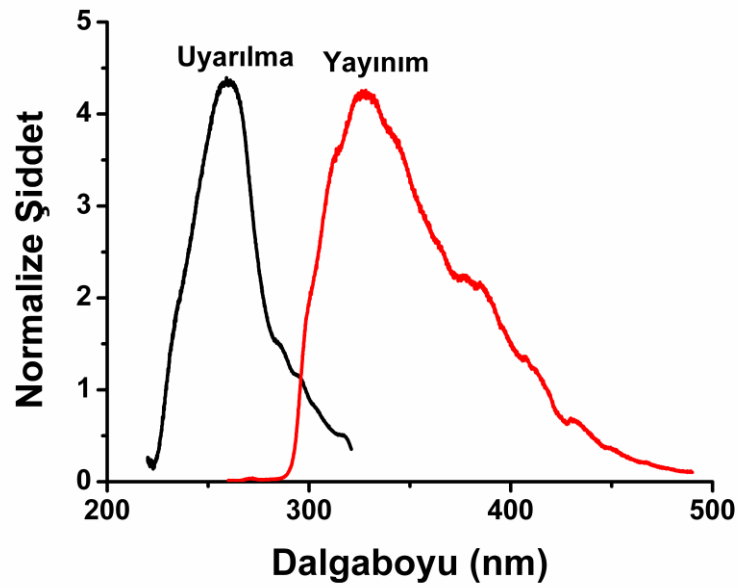


Şekil 4. 67 PS-Benzoin-Yıldız ($1,25 \times 10^{-7}$ M) fotobaşlatıcılarının CH_2Cl_2 ve THF içerisinde alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları

PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının en iyi absorpsiyonu toluende verdiği, CH_2Cl_2 ve THF' teki 254 nm civarında görünen pikin toluende 325 nm civarına kaydığı ancak diğer çözücülerde böyle bir durumun olmadığı gözlemlendi.

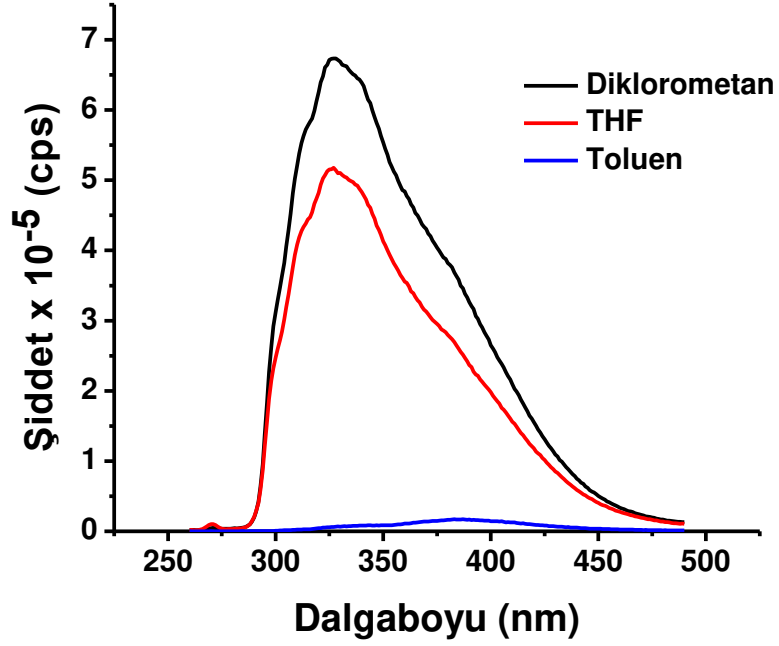
4.4.6 Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

Çok kollu (Benzoin-PS) m-poli DVB yıldız polimerik fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 içerisinde hazırlanan çözeltisinin 250 nm'de uyarılmasıyla floresans yayılım spektrumu elde edildi. Uyarılma ve yayılım spektrumunun 303 nm' deki çakışma noktasından PS-B-Yıldız fotobaşlatıcısı için singlet enerji $E_{\text{singlet } 303\text{nm}}$: 394 kJ/mol olarak hesaplandı.



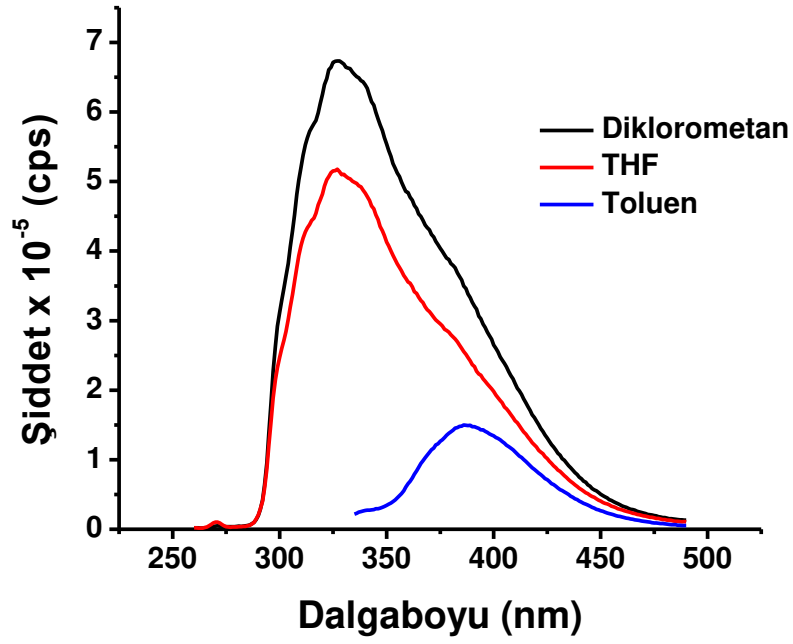
Şekil 4. 68 PS-Benzoin-yıldız fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 içerisindeki floresans spektrumu
(λ_{uyarma} : 250 nm) $E_{\text{singlet } 303\text{nm}}$: 394 kJ/mol

4.4.7 Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Farklı Çözücülerdeki Floresans Özelliklerinin İncelenmesi



Şekil 4. 69 PS-Benzoin-yıldız fotobaşlatıcısının CH₂Cl₂, THF ve toluen içerisinde alınan floresans emisyon spektrumları (λ_{uyarma} : 250 nm)

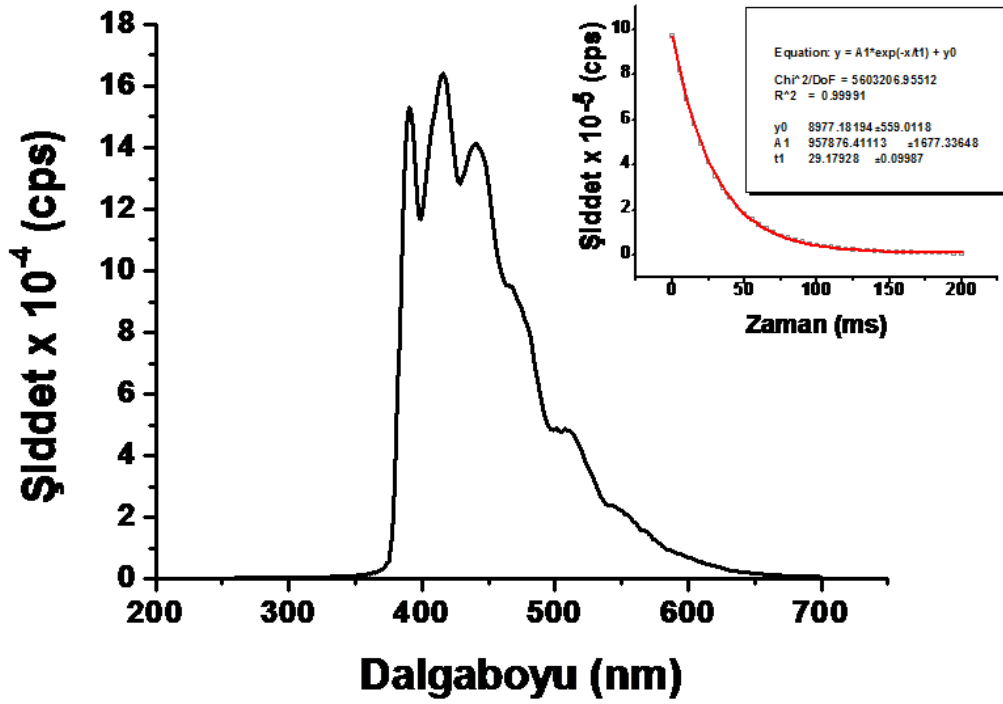
UV absorpsiyon spektrumlarında da gözleendiğı gibi, PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısı için en iyi emisyon diklorometanda kaydedilirken, başlatıcının toluende en düşük emisyonu verdiğı görüldü. Ancak, PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının 325 nm' de verdiğı UV absorpsiyon piki sebebiyle floresans emisyon spektrumu, bu başlatıcının 325 nm' de uyarılmasıyla tekrar alındı. Emisyon pikinin şiddetinde artış olduğı ve pikin görünür bölgeye kaydığı görüldü.



Şekil 4. 70 PS-Benzoin-yıldız fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 , THF ve tolüen içerisinde alınan floresans emisyon spektrumları (CH_2Cl_2 ve THF için λ_{uyarma} : 250 nm, tolüen için λ_{uyarma} : 325 nm)

4.4.8 Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

Fosforesans ölçümleri PS-B-Yıldız fotobaşlatıcısının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi edinmek için 77 °K' de 2-metil tetrahidrofuran içinde gerçekleştirildi ve ölçümler sonucunda PS-B-Yıldız fotobaşlatıcısının fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin (390 nm) triplet enerjisi 307 kJ/mol ve triplet ömrü 29 ms olarak hesaplandı.



Şekil 4. 71 PS-B-Yıldız Fotobaşlatıcısının 77 K’de 2-Metil tetrahidrofuran içerisindeki fosforesans emisyon spektrumu (λ_{uyarma} : 250 nm, $\tau_{PS-B-Yıldız}$: 29 ms. $E_{triplet\ 390\ nm}$: 307 kJ/mol, $E_{triplet\ 414\ nm}$: 289 kJ/mol, $E_{triplet\ 440\ nm}$: 272 kJ/mol)

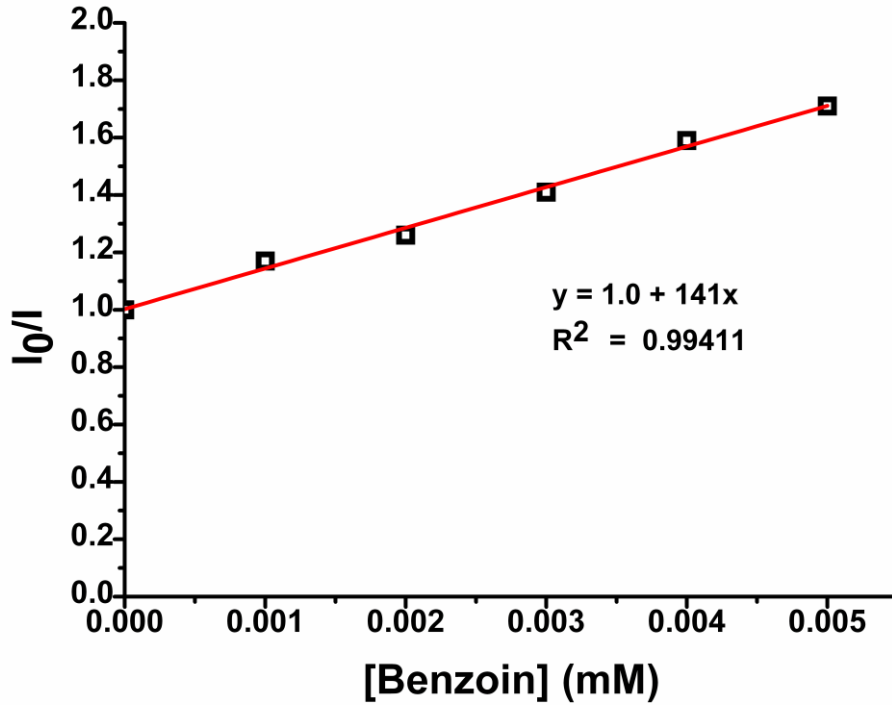
PS-B-Yıldız fotobaşlatıcılarının da triplet ömrü 29 ms olduğundan dolayı bu başlatıcı için en düşük triplet halin $n\pi^*$ ve $\pi\pi^*$ yapılarının bir karışımı olduğu düşünülmektedir.

4.4.9 Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcısının Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile İncelenmesi

PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının sönümleme çalışmasında başlatıcının CH_2Cl_2 içerisinde hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda benzoin ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumunun şiddetinde meydana gelen değişim, sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve benzoin konsantrasyonunun artmasıyla floresans şiddetindeki etkin azalma görüldü.

Elde edilen veriler grafiğe aktarıldığında en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti PS-Benzoin-Yıldız için 0,99 olarak bulunurken

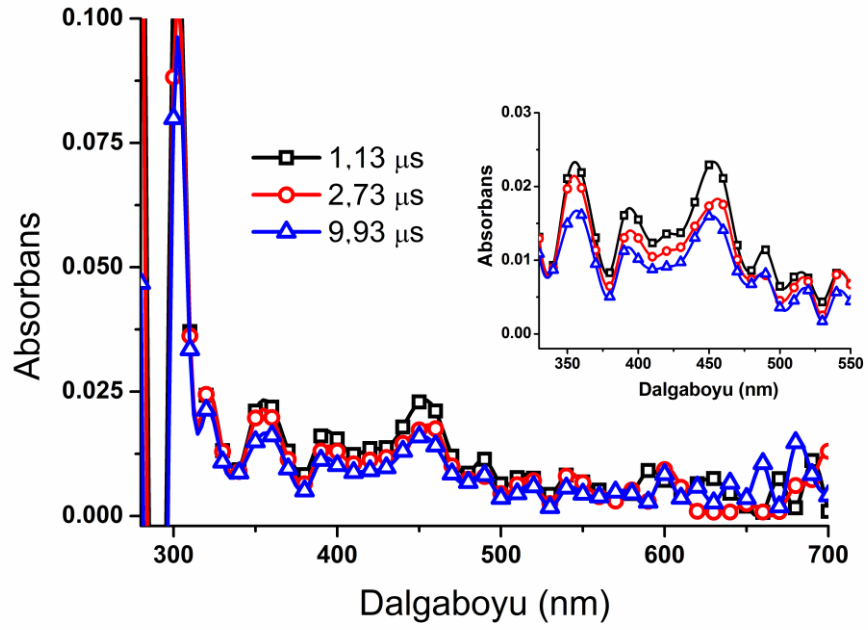
sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyonun Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu (PS-Benzoin-Yıldız $K_{SV}= 141$)



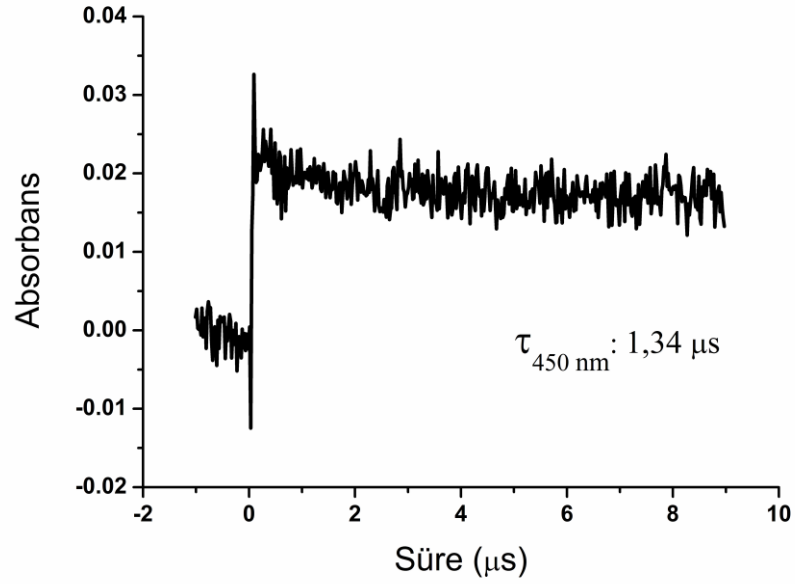
Şekil 4. 72 PS-Benzoin-Yıldız Fotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 çözeltisine değişik konsantrasyonlarda benzoin ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV}= 141$)

4.4.10 Çok Kollu (Benzoin-PS)m-poli DVB Yıldız Polimerik Fotobaşlatıcılarının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanan örnekler kloroformda çözüldükten sonra UV spekttrumundaki absorpsiyonları, lazer emisyon dalga boyu olan 355 nm’de ve 0,1 optik yoğunluklarda ayarlandı ve ağız musluklu kuvartz lazer küvetlerine aktarıldı. Çözeltiden 30 dakika süreyle azot geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektumu, çözeltinin 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılmasıyla elde edildi. Elde edilen bu spekttrumun maksimum noktalarındaki triplet ömrü hesaplandı.



Şekil 4. 73 PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroform içerisindeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 1,13; 2,73 ve 9,93 μs gecikmeyle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu



Şekil 4. 74 PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının argon ile doyurulmuş kloroform içerisindeki çözeltisinin 450 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği

Benzoinin triplet-triplet absorpsiyonununa benzer olarak PS-Benzoin-Yıldız fotobaşlatıcısının da 450 nm' de belirgin bir absorpsiyon gösterdiği ve 450 nm' deki triplet-triplet ömrünün 1,34 μ s olduğu bulundu (Shrestha vd. [66]).

4.5 (2-Hidroksi-1,2-di(2-naftalenil)etan-1-on) (2,2'-Naftoin) (NB) Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1 (2-Hidroksi-1,2-di(2-naftalenil)etan-1-on) (2,2'-Naftoin) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu

1,56 g 2-Naftaldehit (10 mmol) 15 ml etanol ve 15 ml suda çözüldü. Bir balona 4 ml su ve 4 ml etanolde çözünmüş 0,8 g KCN (12,5 mmol) alındı ve aldehit üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra 10 saat reflüks edildi. Ardından karışım, diklorometan-su ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazı Na_2SO_4 ile kurutularak süzüldü ve diklorometan uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı balımsı madde yarım saat süreyle eterle geri soğutucu altında kalan başlangıç maddesinden uzaklaştırılmak için reflüks edildi (Roberts ve Teague, [69], Demir vd. [6]).

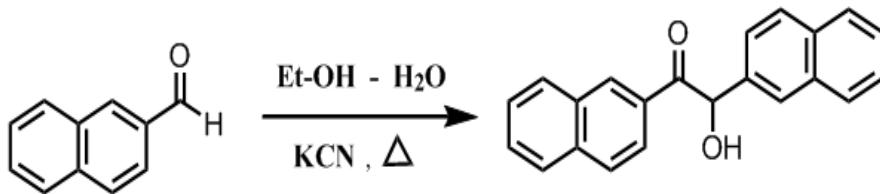
Mn ($\text{C}_{22}\text{O}_2\text{H}_{16}$) : 312 g/mol

Mp: 123 $^{\circ}\text{C}$, Verim: % 13, UV, $\epsilon_{333\text{ nm}}=2226\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

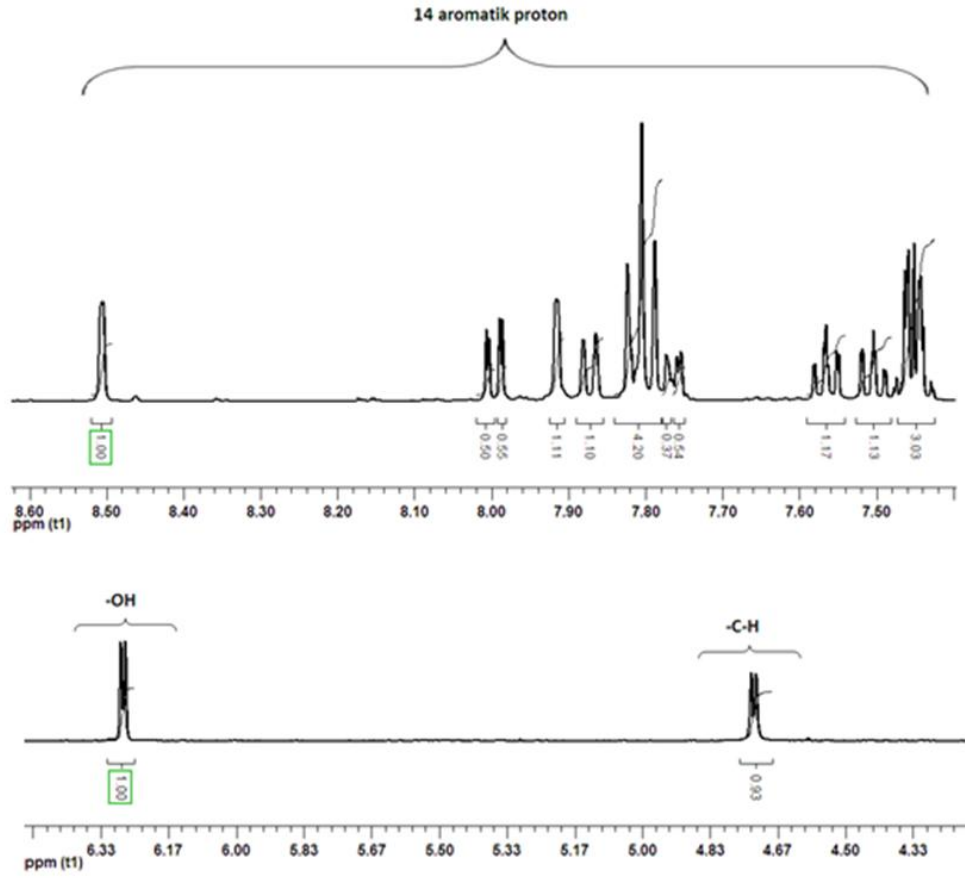
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ ppm: 7,43-8,5 (m, 14H, aromatikler), 6,28 (d, 1H, OH) , 4,73 (d, 1H, C-H)

IR (KBr): 3457 (-OH), 1681 (-C=O), 1623 (C=C aromatik), 1276 (-C-O) cm^{-1}

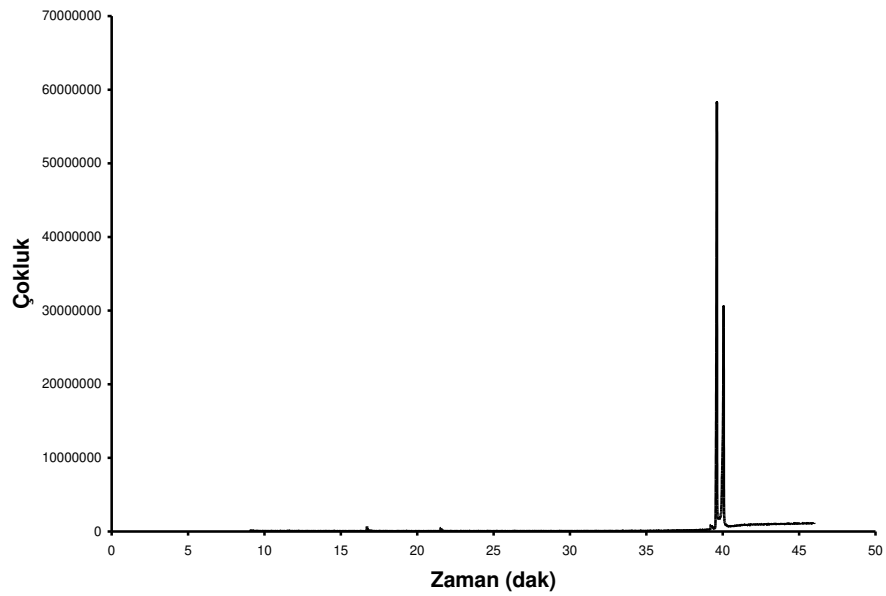
GC-MS (70 eV) m/ :312g/mol



Şekil 4. 75 I. Tip bir fotobaşlatıcı olarak 2,2'-Naftoin' in sentezi



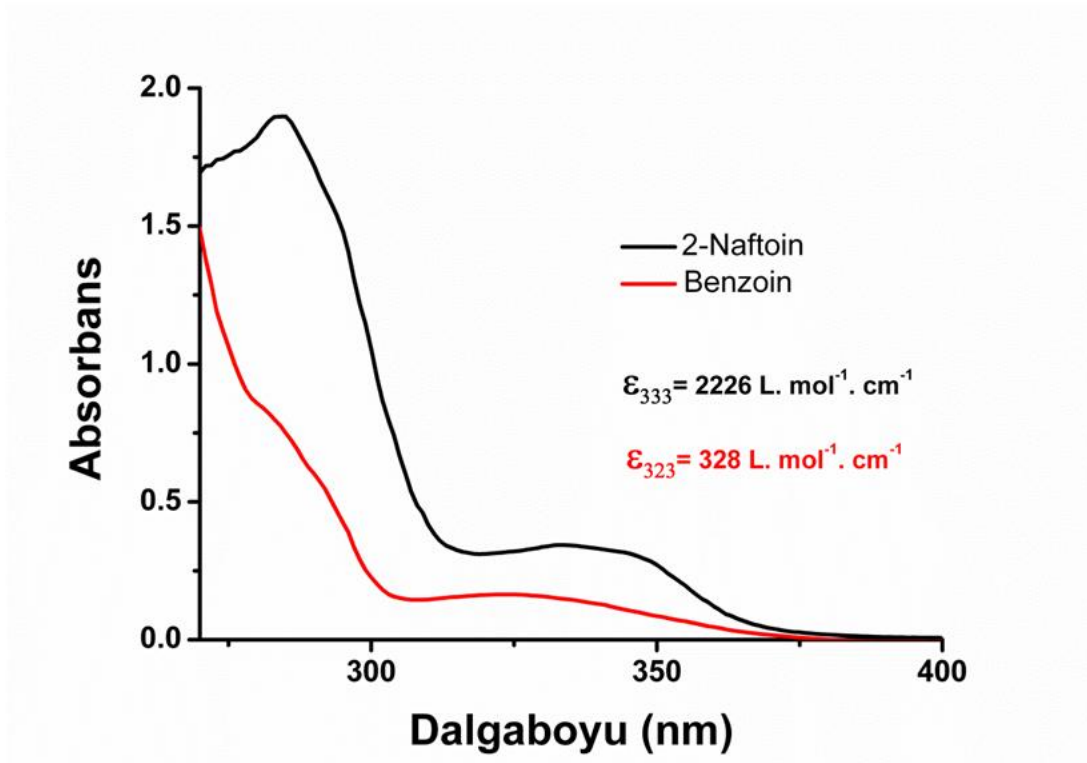
Şekil 4. 76 2,2'-Naftoin' in CDCl_3 ' te alınan ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4. 77 2,2'-Naftoin' in CHCl_3 içerisindeki GC spektrumu

4.5.2 2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

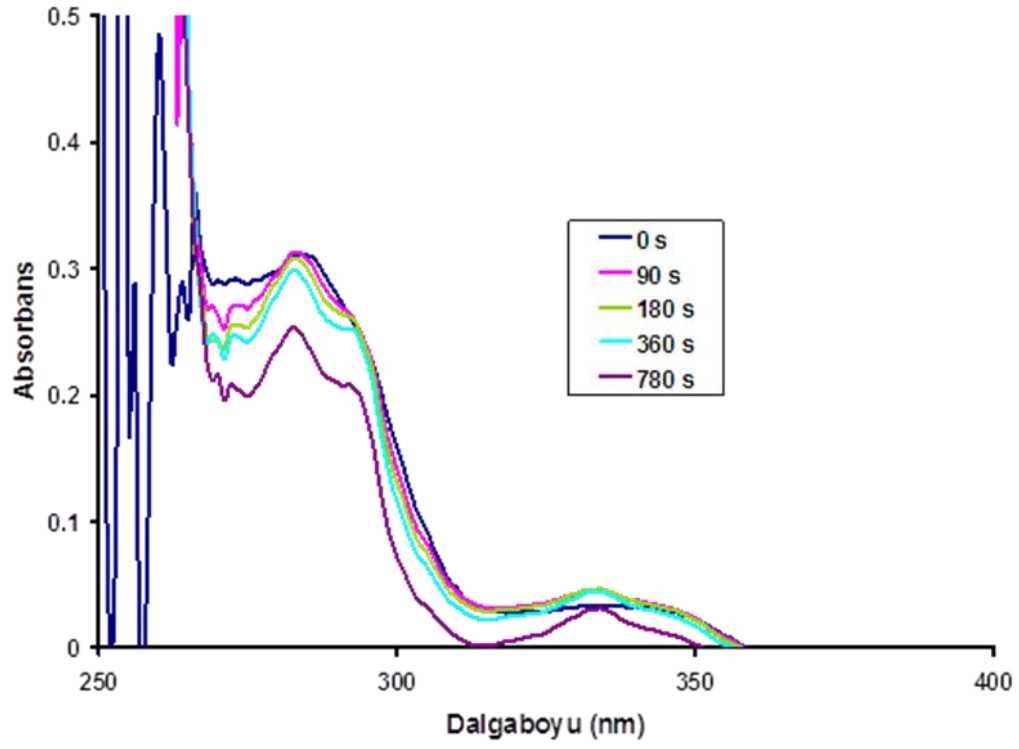
Benzoin ve bir benzoin türevi olan NB fotobaşlatıcılarının absorpsiyon spektrumları Şekil 4.78' de verildi. UV absorpsiyon spektrumlarından NB'nin DMF içerisindeki çözeltisinin $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ absorpsiyon karakteristiği bilinen benzoin yapısına benzer özellikler gösterdiği ancak benzoinle $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ kıyaslandığında, spektrumda batokromik bir kayma olduğu ve molar absorptivite katsayısının daha yüksek olduğu görüldü.



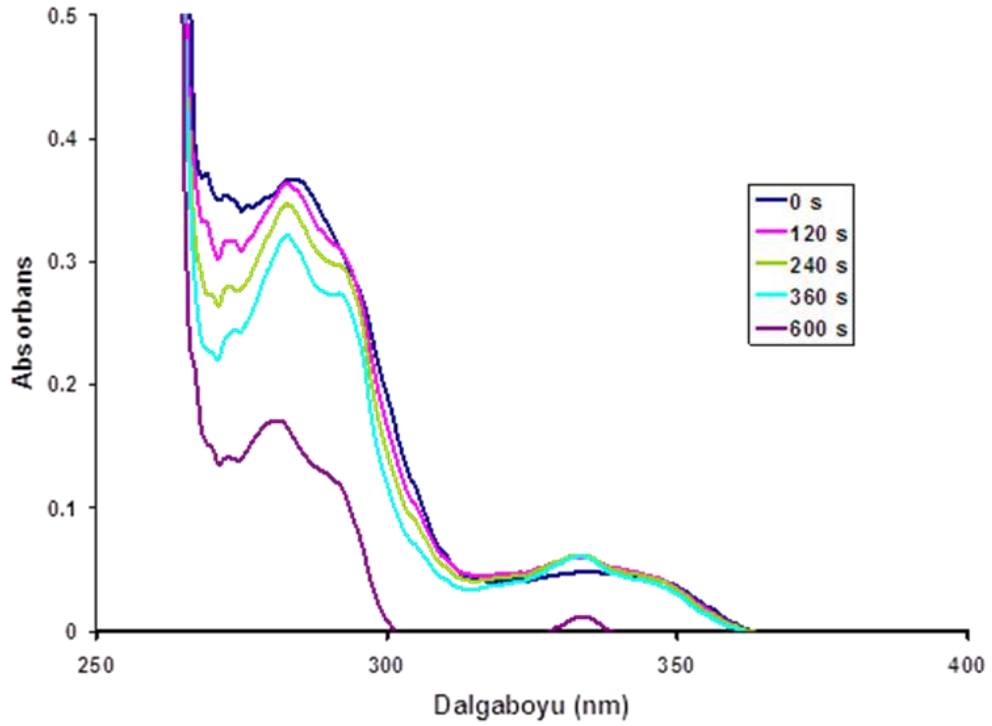
Şekil 4. 78 2,2'-Naftoin' in ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) ve benzoinin ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) DMF içerisindeki UV spektumu

4.5.3 2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Hava Ortamındaki Fotolizi

Fotobaşlatıcı, amin varlığında 600 saniyelik bir aydınlatma süresi sonunda dekompoze olurken; MDEA olmadığı zaman bu süre 780 saniyeye çıkmaktadır. 2,2'-Naftoin I.tip bir fotobaşlatıcı olmasına rağmen, oksijenin olumsuz etkisi NB için gözlenmiştir. Bilindiği gibi oksijen triplet radikalleri söndürerek fotobaşlatıcının etkinliğini azaltmaktadır.



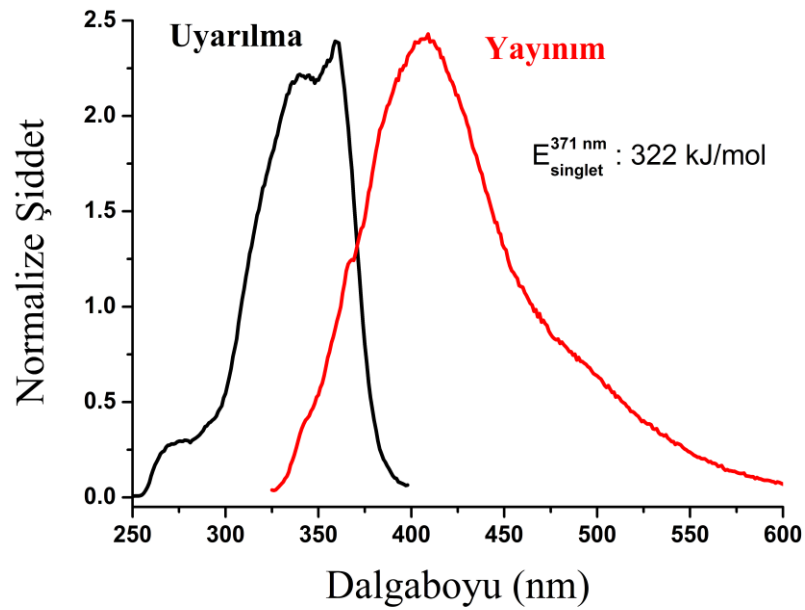
Şekil 4. 79 2,2'-Naftoin'in $[5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ aminsiz ortamdaki fotolizi



Şekil 4. 80 2,2'-Naftoin'in $(5 \times 10^{-4} \text{ M})$ aminli $(5 \times 10^{-3} \text{ M})$ ortamdaki fotolizi

4.5.4 2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliğinin İncelenmesi

2,2'-Naftoin fosforesans özelliğİ göstermediğİ için fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla başlatıcının floresans özelliğİ incelendi. Floresans ölçümleri için NB' nin etanol içindeki çözeltisi kullanıldı. Ölçümler, uyarma dalga boyu 330 nm seçilerek alındı. Floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının çakışma noktasından singlet halin enerjisi $E_{\text{singlet}} (371 \text{ nm}) = 322 \text{ kJ/mol}$ olarak bulundu. NB'nin floresans spektrumu Şekil 4.81' de verildi.

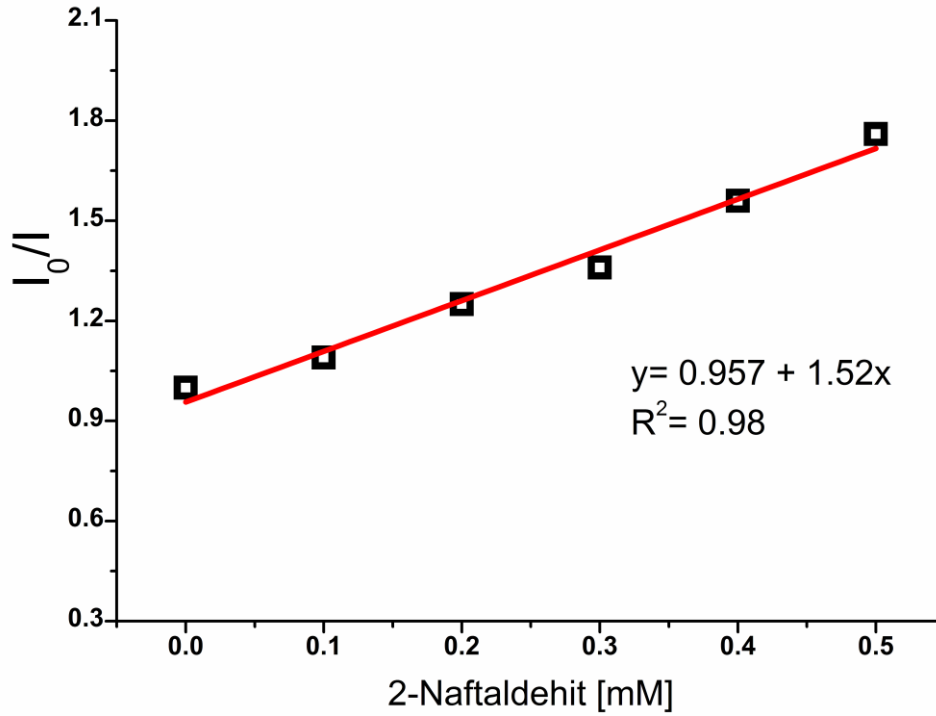


Şekil 4. 81 2,2'-Naftoinin etanol içerisindeki floresans uyarılma-yayınım spektrumu (λ_{uyarma} : 330 nm)

4.5.5 2,2'-Naftoinin 2-Naftaldehit ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi ile İncelenmesi

2,2'-Naftoin'in etanoldeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda 2-Naftaldehit ilave edilerek, başlatıcının floresans yayınım şiddetindeki değışim sönümleyicinin değışen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi (Şekil 4.82). Sönümleyici olarak kullanılan 2-Naftaldehit konsantrasyonunun artmasıyla başlatıcının floresans şiddetinde azalma görüldü ve en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti NB için 0,98 olarak bulundu ve sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I

arasındaki yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdi ve NB için K_{sv} :1,52 olarak bulundu.



Şekil 4. 82 2,2'-Naftoin'in etanoldeki çözeltisine değişik konsantrasyonlarda 2-Naftaldehit ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi

4.5.6 MMA' nın NB Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Metil metakrilatın fotopolimerizasyonu amin varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonlarında 2,2'-Naftoin' in DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri kullanıldı. Fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.8' de verildi.

Çizelge 4. 8 MMA [4,68 mol L⁻¹]' nın NB ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı	[Fotobaşlatıcı] (mol L ⁻¹)	N ₂	[MDEA] (mol L ⁻¹)	Dönüşüm %	M _n (g/mol)	D
NB	1x10 ⁻³	-	-	5,4	55998	1,8
NB	1x10 ⁻³	-	1x10 ⁻²	5,3	25360	1,6
NB	1x10 ⁻³	+	-	6,8	36377	2,5
NB	1x10 ⁻³	+	1x10 ⁻²	6,6	23971	1,4
NB	5x10 ⁻⁴	-	-	3,2	42205	1,7
NB	5x10 ⁻⁴	-	1x10 ⁻²	4,0	37975	1,5
NB	5x10 ⁻⁴	+	-	3,3	117130	2,2
NB	5x10 ⁻⁴	+	1x10 ⁻²	4,9	53879	1,8
NB	1x10 ⁻⁴	-	-	3,2	31925	1,5
NB	1x10 ⁻⁴	-	1x10 ⁻²	5,4	24978	1,4
NB	1x10 ⁻⁴	+	-	4,5	47734	1,7
NB	1x10 ⁻⁴	+	1x10 ⁻²	6,4	33665	1,6

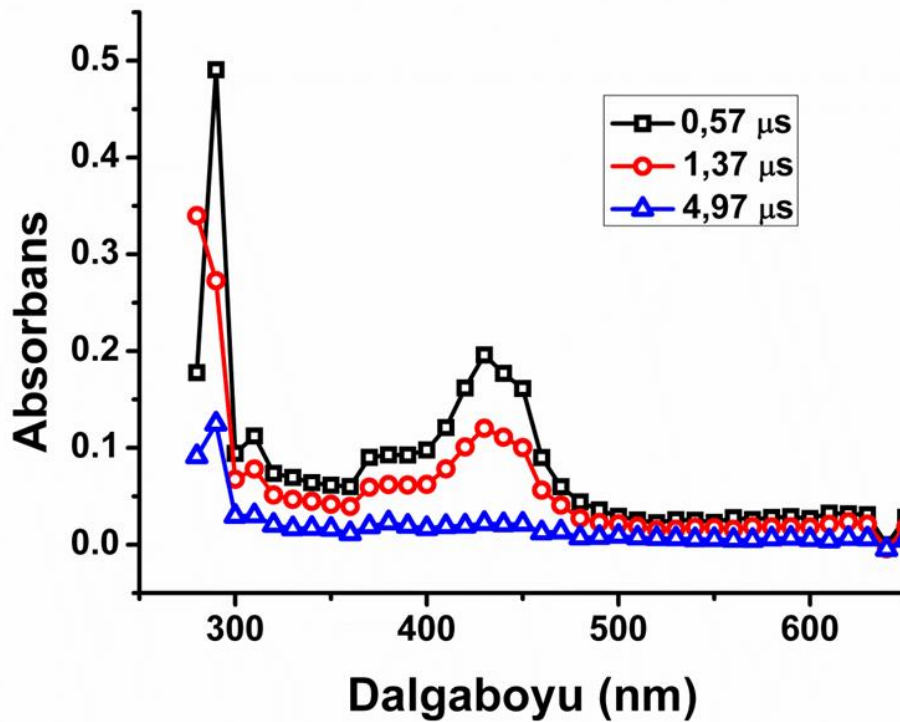
t_{aydınlatma}=60 dakika.

Çizelge 4.8' deki polimerizasyon sonuçlarına bakıldığında, 2,2'-Naftoin' in 1 x 10⁻³ M konsantrasyon değerinde MMA' nın polimerizasyonunu hava artamında başlattığı ve polimerizasyonun % 5,4 oranında polimer eldesiyle sonuçlandığı görüldü. Ortama amin ilave edildiğinde sonucun değişmediği görülmekle beraber, aynı reaksiyon azot ortamında yürütüldüğünde dönüşüm yüzdesinin % 6,8' e ulaştığı görüldü. Düşük

başlatıcı konsantrasyonlarında amin ilavesinin dönüşüm üzerine olumlu etkisi gözlemlendi.

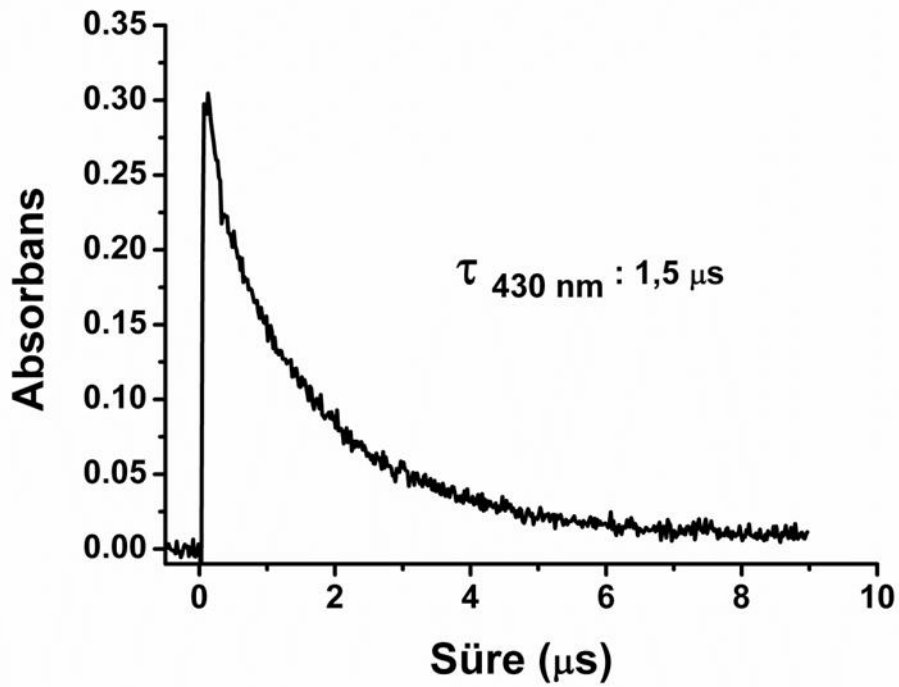
4.5.7 2,2'-Naftoin Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanacak örnek, asetonitrilde çözüldükten sonra, UV absorpsiyonu lazer emisyon dalga boyu olan 355 nm'de uygun optik yoğunluğu 0,5 olacak şekilde ayarlandı ve ağız musluklu kuvarz lazer küvetine aktarıldı. Çözeltiden 30 dakika süreyle argon geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumu, çözeltinin 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılmasıyla elde edildi. Elde edilen bu spektrumun maksimum noktasındaki triplet ömrü hesaplandı.



Şekil 4. 83 2,2'-Naftoin' in argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu

2,2'- Naftoin' in maksimum 430 nm' de gözlenen absorpsiyon geçişinin triplet ömrü 1,5 μ s olarak hesaplandı. Ömür grafiği Şekil 4.84' de verildi.



Şekil 4. 84 2,2'-Naftoin'in argon ile doyurulmuş asetonitril içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu ve 430 nm' deki triplet ömür grafiği

4.6 1,2-di(antrasen-9-il)-2-hidroksietanon (9,9'-Antroin) (AB) Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

4.6.1 (9,9'-Antroin) (AB) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu

9,9'-Antroin' in sentezi mikrodalga sisteminde ve (Nadkarni vd. [70]) modifiye prosedürüne göre gerçekleştirildi. İlk olarak 1,32 g (6 mmol) 9-Antraldehit, 0,2 g (4 mmol) NaCN ve 20 ml asetik asit reaksiyon balonuna konuldu ve mikrodalgada yarım saat 500 W' ta ve 80 °C' de karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına 35 ml su ilave edildi ve karışım 700 W' ta ve 120 °C' de 4 saat refluks edildi. Reaksiyonun gidişatı ince tabaka kromatografisi ile ara ara izlendi ve başlangıç maddesinin tükenmesine bağlı olarak reaksiyon sonlandırıldı ve reaksiyon karışımı dietil eter ile ekstraksiyon yapıldı. Eter fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu ve eter döner buharlaştırıcıda uçurularak madde katı olarak elde edildi. Ardından başlangıç maddesi olan 9-Antraldehit' i uzaklaştırmak için

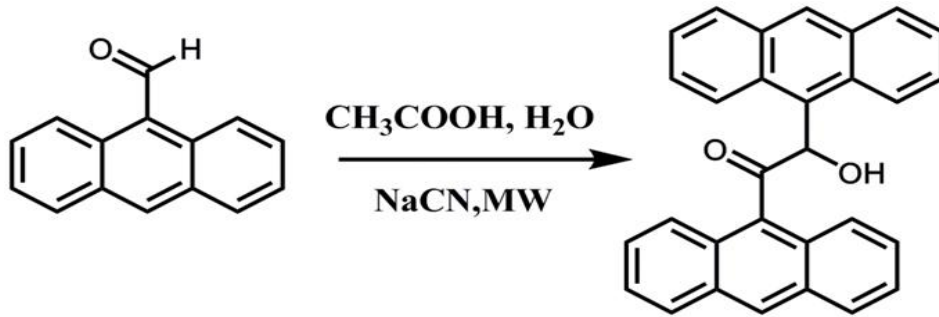
maddeye 4:1 hekzan/etil asetat karışımından kolon kromatografisi uygulandı ve 9,9'-Antroin halinde elde edildi.

M_A ($C_{30}H_{20}O_2$): 412 g mol^{-1} , Verim: % 2,5

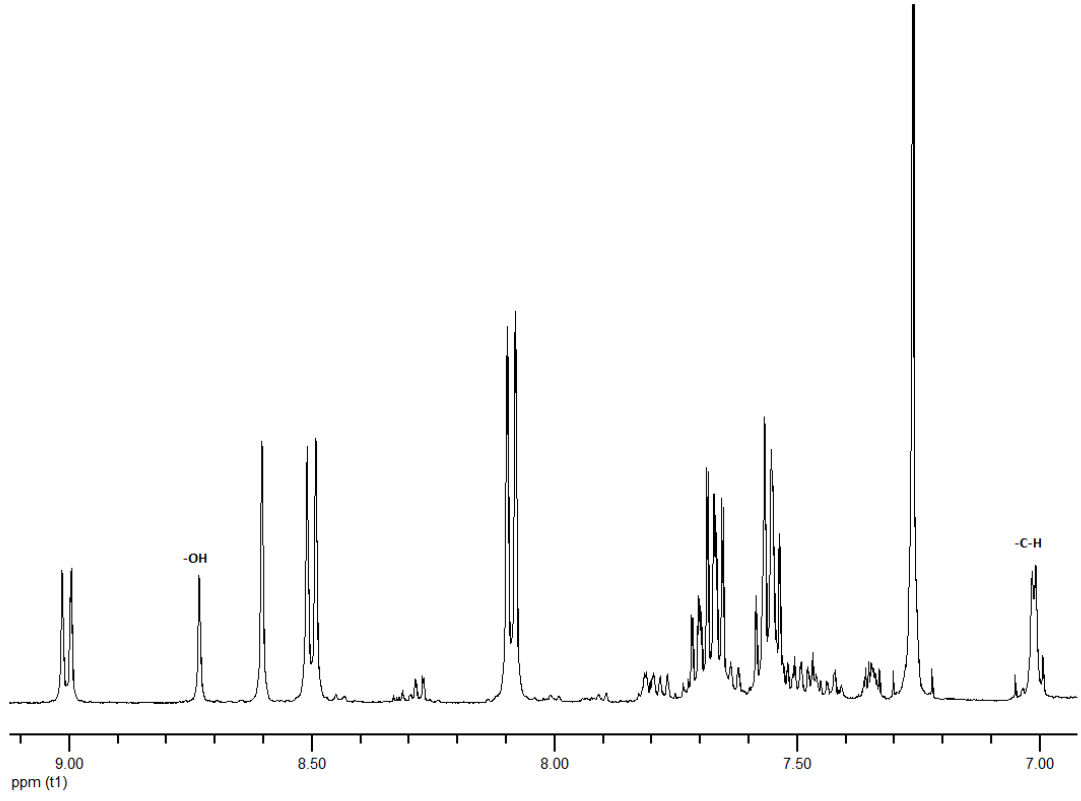
UV, $\epsilon_{335}=4552 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{355}=7560 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{370}=10208 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{390}=8648 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ ppm: 7,54-9,02 (m, 18 H, aromatikler), 8,74 (s, 1H, OH) , 7,02 (d, 1H, C-H)

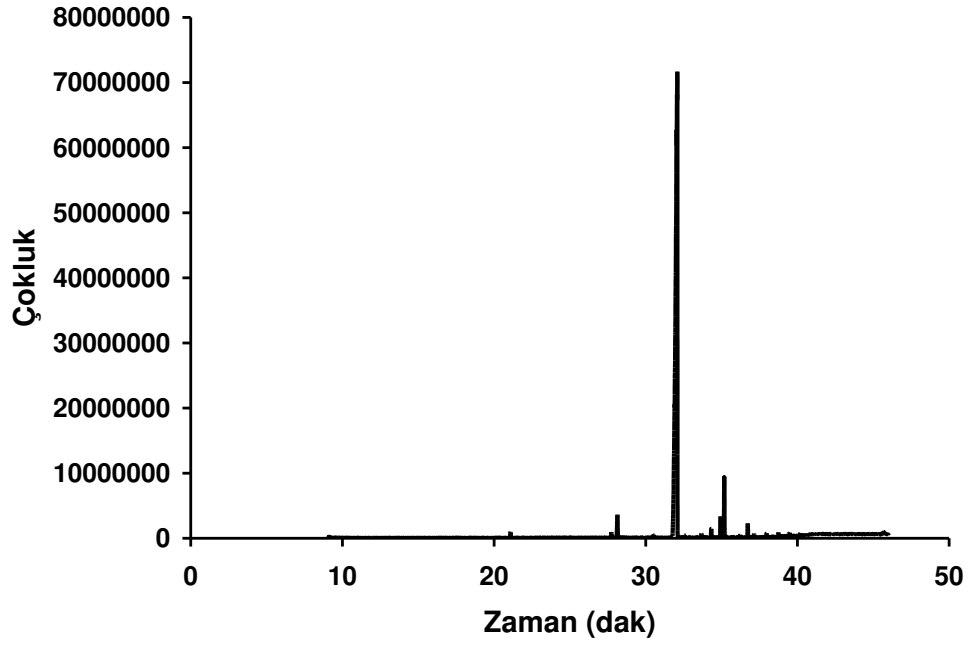
FT-IR (ATR): 3418 (OH), 1678 (C=O), 1258 (C-O) cm^{-1} .



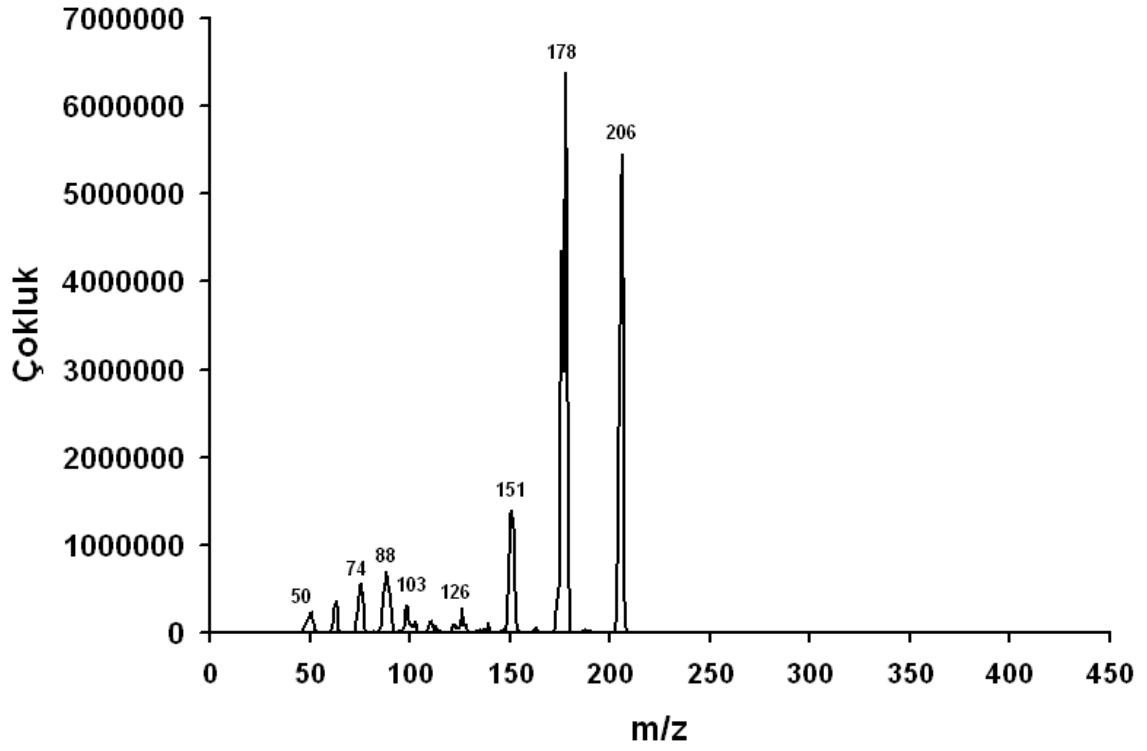
Şekil 4. 85 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının sentezi



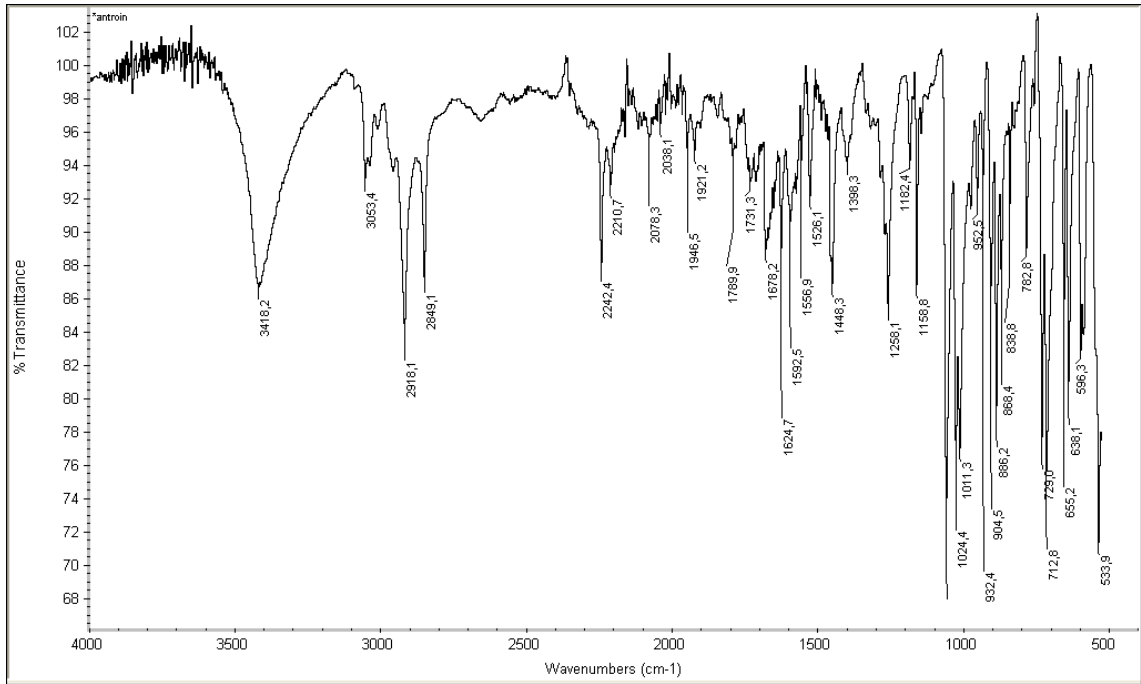
Şekil 4. 86 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının CDCl_3 içerisinde alınan ^1H - NMR spektrumu



Şekil 4. 87 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının GC spektrumu



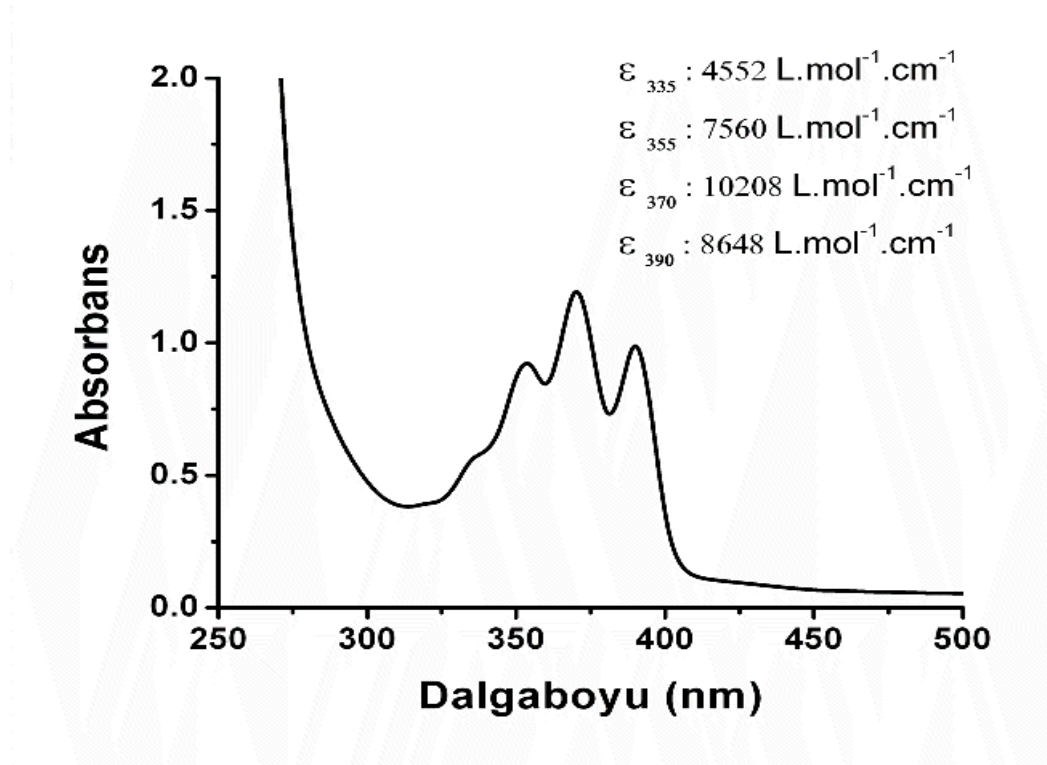
Şekil 4. 88 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının GC spektrumuna ait parçalanma grafiği



Şekil 4. 89 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının ATR ile alınan IR spektrumu

4.6.2 9,9'-Antroin Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Bir benzoin türevi olarak sentezlenen 9,9'-Antroin [$1,25 \times 10^{-4}$ M] fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu, CH_2Cl_2 içerisinde alındı ve spektrum Şekil 4.90' da verildi. UV absorpsiyon spektrumunun antrasen absorpsiyonuna benzer bir absorpsiyon gösterdiği görüldü (Eistert vd. [71]). Benzoin ile kıyaslandığında, 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısının çok yüksek molar absorptivite katsayılarına sahip olduğu ve benzoin türevlerine göre spektrumun görünür bölgeye kaydığı gözlemlendi. Bu durumun benzoin yapısına takılmış olan aromatik antrasen süstitüentlerinden kaynaklandığı düşünüldü.

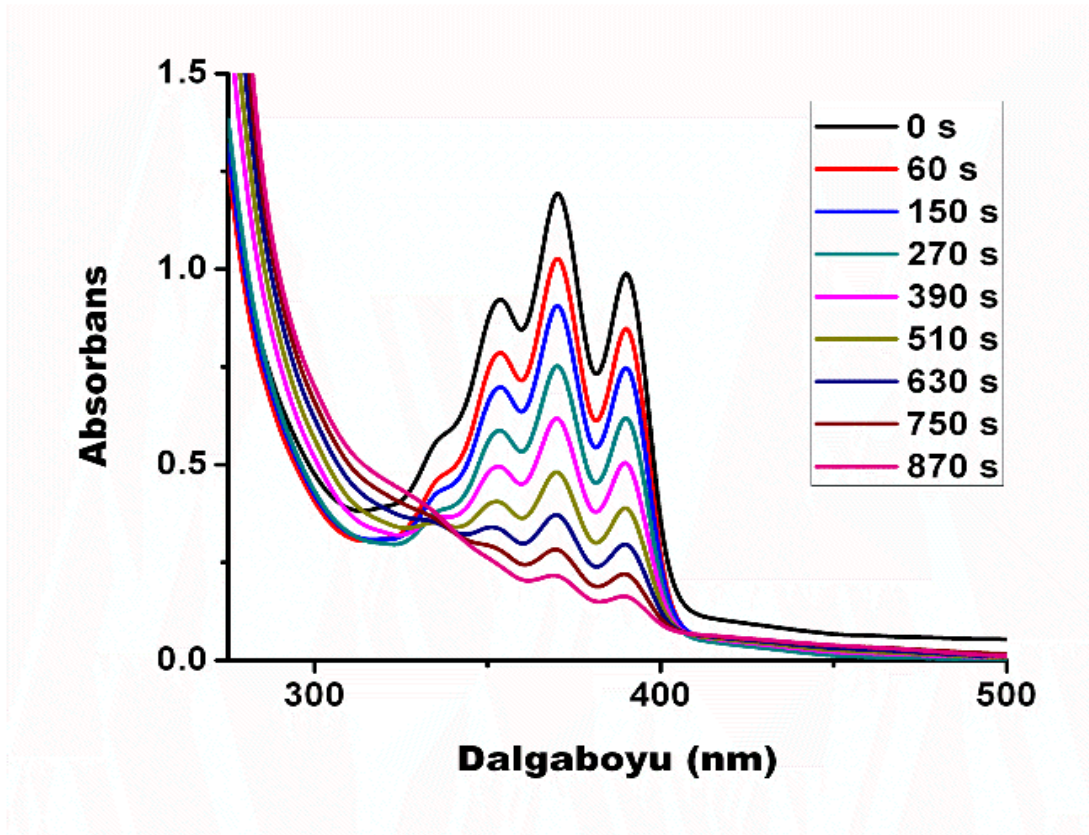


Şekil 4. 90 9,9'-Antroin' in [$1,25 \times 10^{-4}$ M] CH_2Cl_2 içerisindeki UV spektrumu

4.6.3 9,9'- Antroin Fotobaşlatıcısının Hava Ortamındaki Fotolizi

9,9'-Antroin' in CH_2Cl_2 ' deki çözeltisinin [$1,25 \times 10^{-4}$ M] hava ortamındaki fotolizi sonucunda, zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. Aydınlatma, 400 W' lık orta basınçlı civa lambası içeren Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Toplam 870 saniyelik aydınlatmadan sonra, başlatıcının tamamen dekompoze olduğu görüldü. 9,9'-Antroin' in fotoliz sonuçları Şekil 4.91' de verildi.



Şekil 4. 91 9,9'-Antroin' in $[1,25 \times 10^{-4} \text{ M}]$ CH_2Cl_2 içerisinde ve hava ortamında gerçekleştirilen fotolizi

4.6.4 9,9'-Antroin' in Floresans Özelliğinin İncelenmesi

9,9'-Antroin fosforesans özelliği göstermediği için fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla başlatıcının floresans özelliği incelendi. Floresans ölçümleri için başlatıcının CH_2Cl_2 içindeki çözeltisi kullanıldı. Ölçümler, uyarma dalga boyu 370 nm seçilerek alındı. Floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının çakışma noktasından singlet halin enerjisi $E_{\text{singlet}} (394 \text{ nm}) = 303 \text{ kJ/mol}$ olarak bulundu. Floresans kuvantum verimini hesaplamak için, standart olarak 9, 10-difenil antrasen kullanıldı ve eşitlik 4.3 yardımıyla hesaplamalar yapıldı.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (4.3)$$

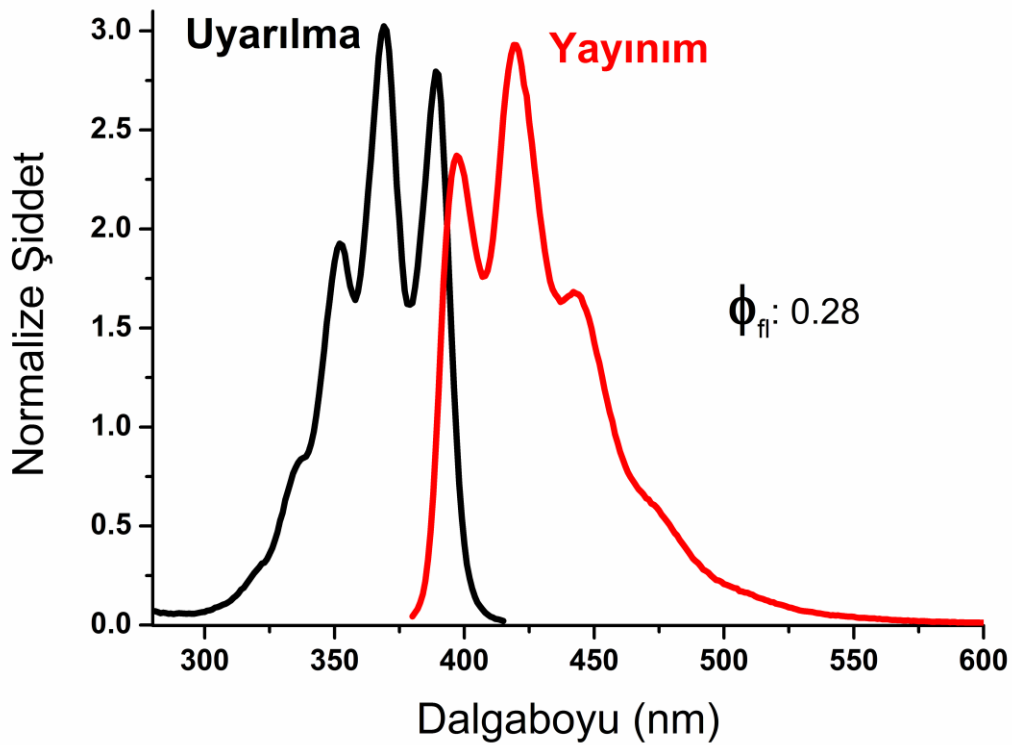
Φ_f (örnek) = Örneğin floresans kuvantum verimi.

Φ_f (standart) = 9,10-difenil antrasenin floresans kuvantum verimi ($\Phi_f = 0,95$) (Morris vd., 1976).

Alan (örnek) = Örneğin floresans yayılım grafiğinin altında kalan alan.

Alan (standart) = 9,10-difenil antrasenin floresans yayılım grafiğinin altında kalan alan.

Standart olarak 9,10-difenilantrasen kullanılarak hesaplanan floresans kuvantum verimi Φ_f : 0,28 olarak bulundu. 9,9'-Antroin'in floresans spektrumu Şekil 4.92' de verildi.



Şekil 4. 92 9,9'-Antroin' in CH_2Cl_2 içerisinde alınan floresans spektrumu (λ_{uyarma} : 370 nm)

4.6.5 MMA' nın 9,9'-Antroin Fotobaşlatıcısı Beraberinde Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Metil metakrilatın, farklı konsantrasyonlardaki 9,9'-Antroin ile fotobaşlatılmış polimerizasyonunu DMF içerisinde gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak, 8 adet 11 W' lık mor lamba sistemi kullanıldı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan *N*-metildietanolamin (MDEA) varlığında ve yokluğunda ve/veya hava ve azot atmosferi altında yürütüldü. Sonuçlar Çizelge 4.9' da verildi.

Çizelge 4. 9 MMA [4,68 mol L⁻¹]' nın 9,9'-Antroin ile DMF içerisinde farklı konsantrasyonlardahazırlanan çözeltilerinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[Fotobaşlatıcı] (mol L ⁻¹)	N ₂	[MDEA] (mol L ⁻¹)	Dönüşüm %	M _n (g/mol)	D
1x10 ⁻³	-	-	4,0	24272	2,26
1x10 ⁻³	-	1x10 ⁻²	0	-	-
1x10 ⁻³	+	-	5,5	27667	1,43
1x10 ⁻⁴	-	-	8,9	43143	1,68
1x10 ⁻⁴	-	1x10 ⁻²	0,8	-	-
1x10 ⁻⁴	+	-	4,2	37927	1,62
1x10 ⁻⁵	-	-	0,6	77280	2,03
1x10 ⁻⁵	-	1x10 ⁻²	0	-	-
1x10 ⁻⁵	+	-	2,9	170730	2,00

t_{aydınlatma}=60 dakika.

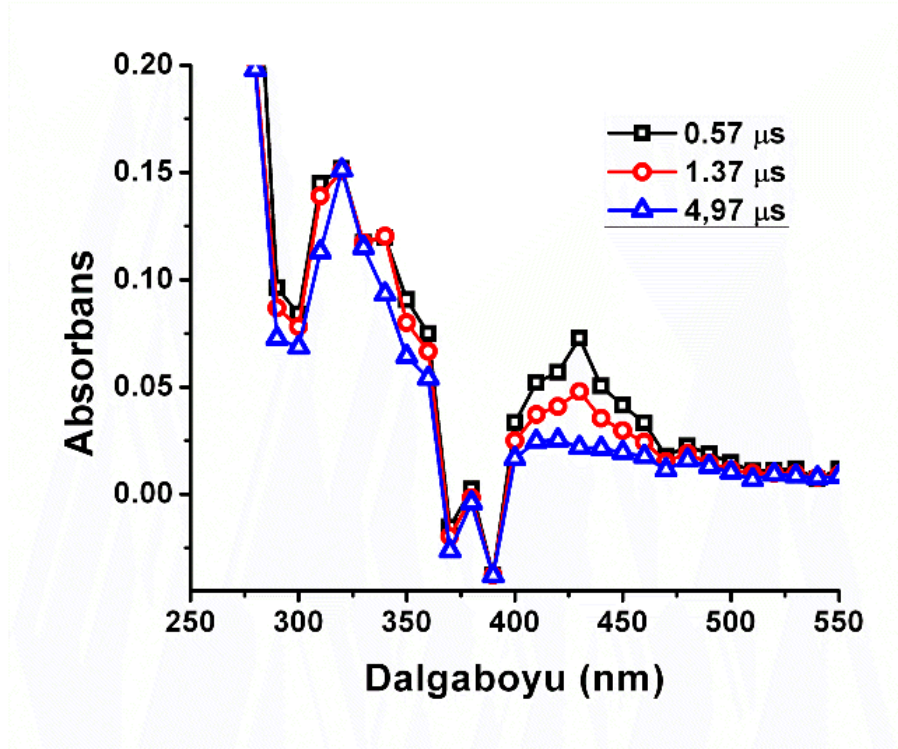
Çizelge 4.9' a bakıldığında, 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısı beraberinde amin varlığında metil metakrilat monomerinden polimer elde edilemediği görüldü. Antrasen, piren gibi poliaromatik hidrokarbonların en düşük uyarılmış singlet hallerinin düşük iyonizasyon

potansiyeline sahip aminlerle polar ortamlarda yük-transfer kompleksleri oluşturduğu bilinmektedir.

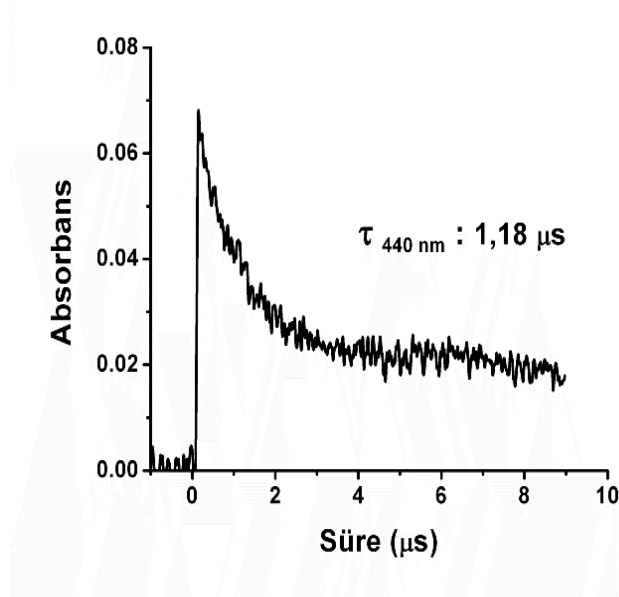
Aromatik aminler, hidrokarbonların emisyonunu söndürürken, ilave olarak eksipleksin karakteristik emisyon pikini oluşturduğu ancak, alifatik primer aminlerin ise herhangi bir emisyon üretmeden hidrokarbonların emisyonunu söndürdüğü bulunmuştur. Aynı durumun 9,9'-Antroin fotobaşlatıcısı için de geçerli olduğu düşünülmektedir ve başlatıcı, radikal amin ilavesiyle söndürülmekte ve MMA' nın polimerizasyonu gerçekleşmemektedir. 9,9'-Antroin başlatıcısı, düşük konsantrasyonlarda MMA' tan % 9 oranında polimer eldesini gerçekleştirmiştir.

4.6.6 9,9'-Antroin Fotobaşlatıcısının Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Lazer flaş fotoliz ölçümleri, AB fotobaşlatıcısının triplet özelliklerinin belirlenebilmesi ve benzoin fotobaşlatıcısına benzer olarak oda sıcaklığında α - bölünmesine uğrayıp uğramadığını araştırmak amacıyla gerçekleştirildi. Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanacak örnek, diklorometanda çözüldükten sonra, UV absorpsiyonu lazer emisyon dalga boyu olan 355 nm'de uygun optik yoğunluğu 0,5 olacak şekilde ayarlandı ve ağzı musluklu kuvartz lazer küvetine aktarıldı. Çözeltiden 30 dakika süreyle argon geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet absorpsiyon spektrumu, çözeltinin 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılmasıyla elde edildi. Elde edilen bu spektrumun maksimum noktasındaki triplet ömrü hesaplandı.



Şekil 4. 93 9,9'-Antroin'in argon ile doyurulmuş CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu

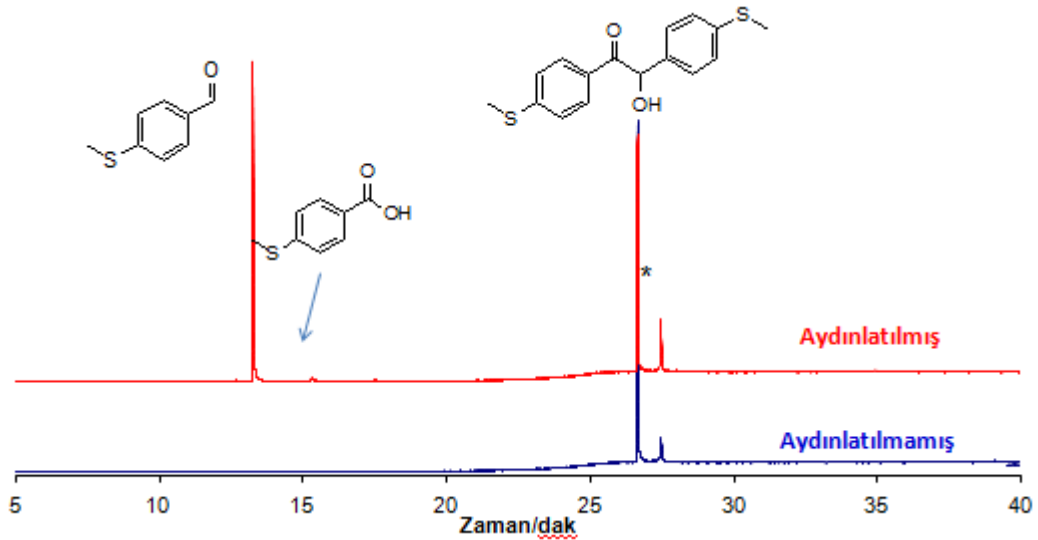


Şekil 4. 94 9,9'-Antroin'in argon ile doyurulmuş CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisinin lazer flaş fotoliz spektrumu ve 440 nm' deki triplet ömür grafiği

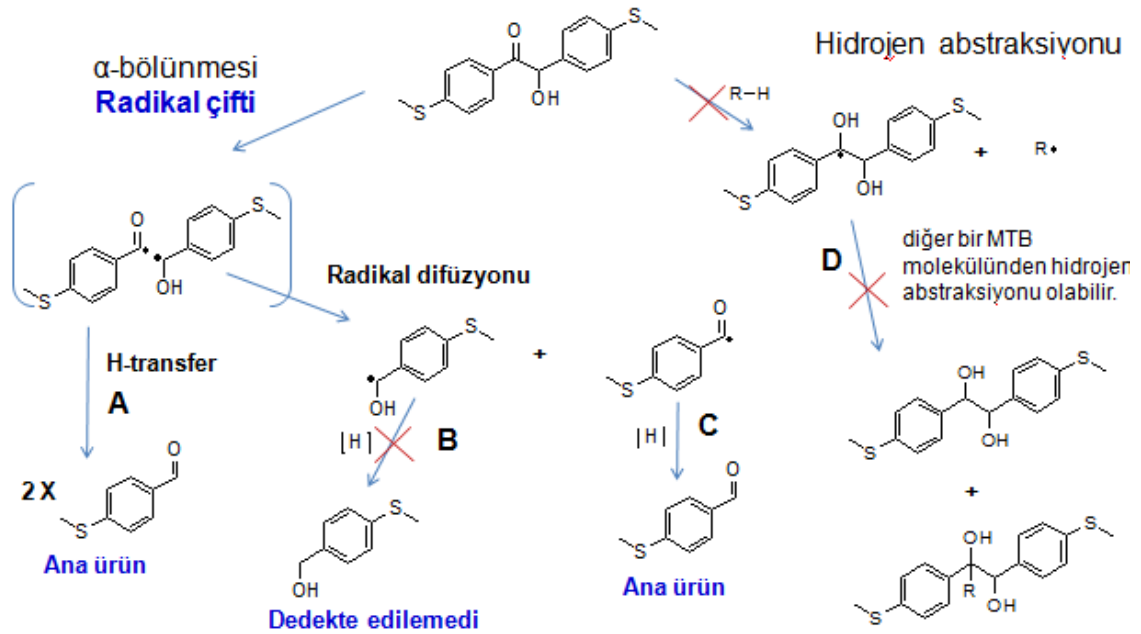
9,9'-Antroin' in maksimum 440 nm' de gözlenen absorpsiyon geçişinin triplet ömrü 1,18 μs olarak hesaplandı.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4,4'- Metiltiyobenzoin, benzoinle kıyaslandığında çok yüksek molar absorptivite katsayısına sahip moleküler bir fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve FT-IR, UV-Vis ve ^1H -NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. MTB floresans spektrumuna sahip olmadığı için fotobaşlatıcının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi edinmek amacıyla fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi. 66 ms fosforesans ömrüne sahip olması MTB' nin en düşük triplet halinin $\pi\pi^*$ şeklinde ve triplet enerjisinin $E_T = 270 \text{ kJ/mol}$ olduğu bulundu. Bu fotobaşlatıcının, çeşitli mono ve çoklu akrilat sistemlerinin polimerizasyonunu başlatma kapasitesi farklı teknikler kullanılarak incelendi ve akrilat ve metakrilatların polimerizasyonunu hava ortamında ve yardımcı bir başlatıcıya gereksinim duymadan oldukça verimli bir şekilde başlattığı görüldü. Bütün bu sonuçlardan ve GC-MS deneylerinden de yola çıkılarak fotobaşlatma mekanizmasının I. tip fotobaşlatıcı mekanizmasına benzer olduğu ve başlatıcının α -bölünmesine uğradığı bulundu.

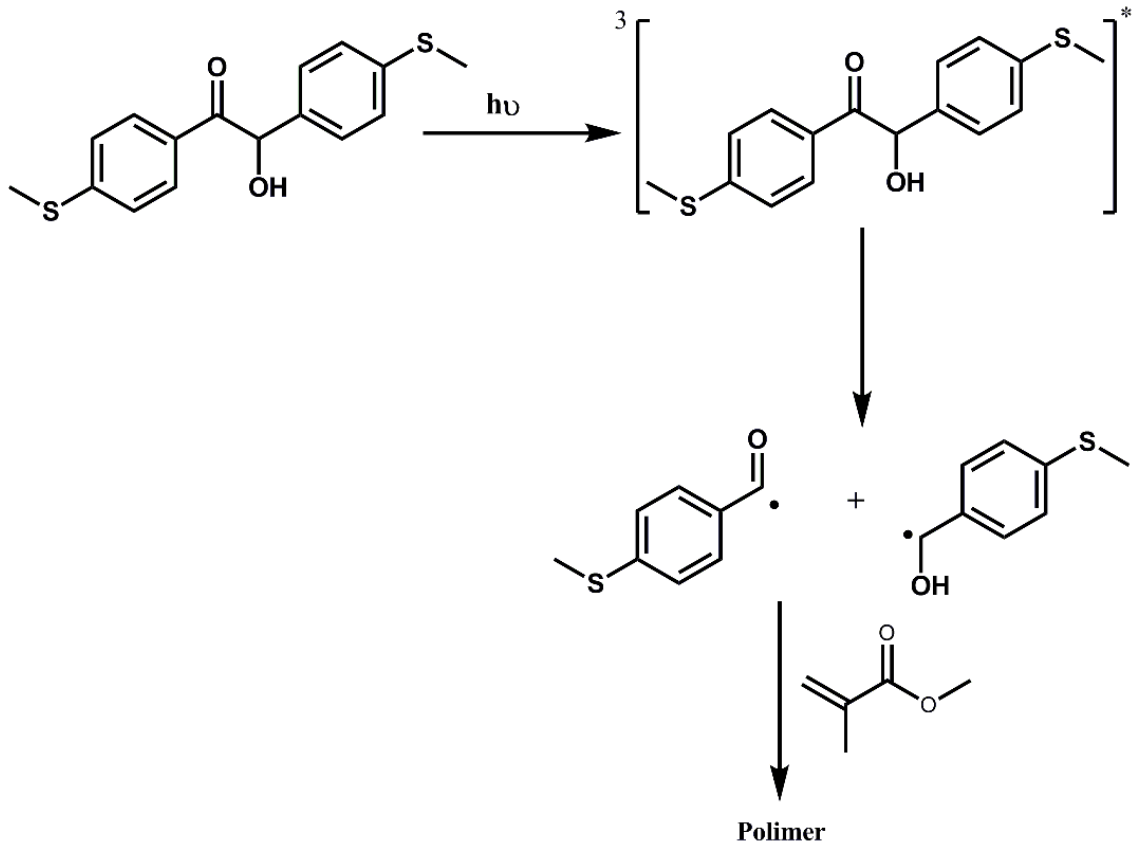


Şekil 4. 29 MTB' nin asetonitril içindeki GC-MS spektrumu ve parçalanma ürünleri



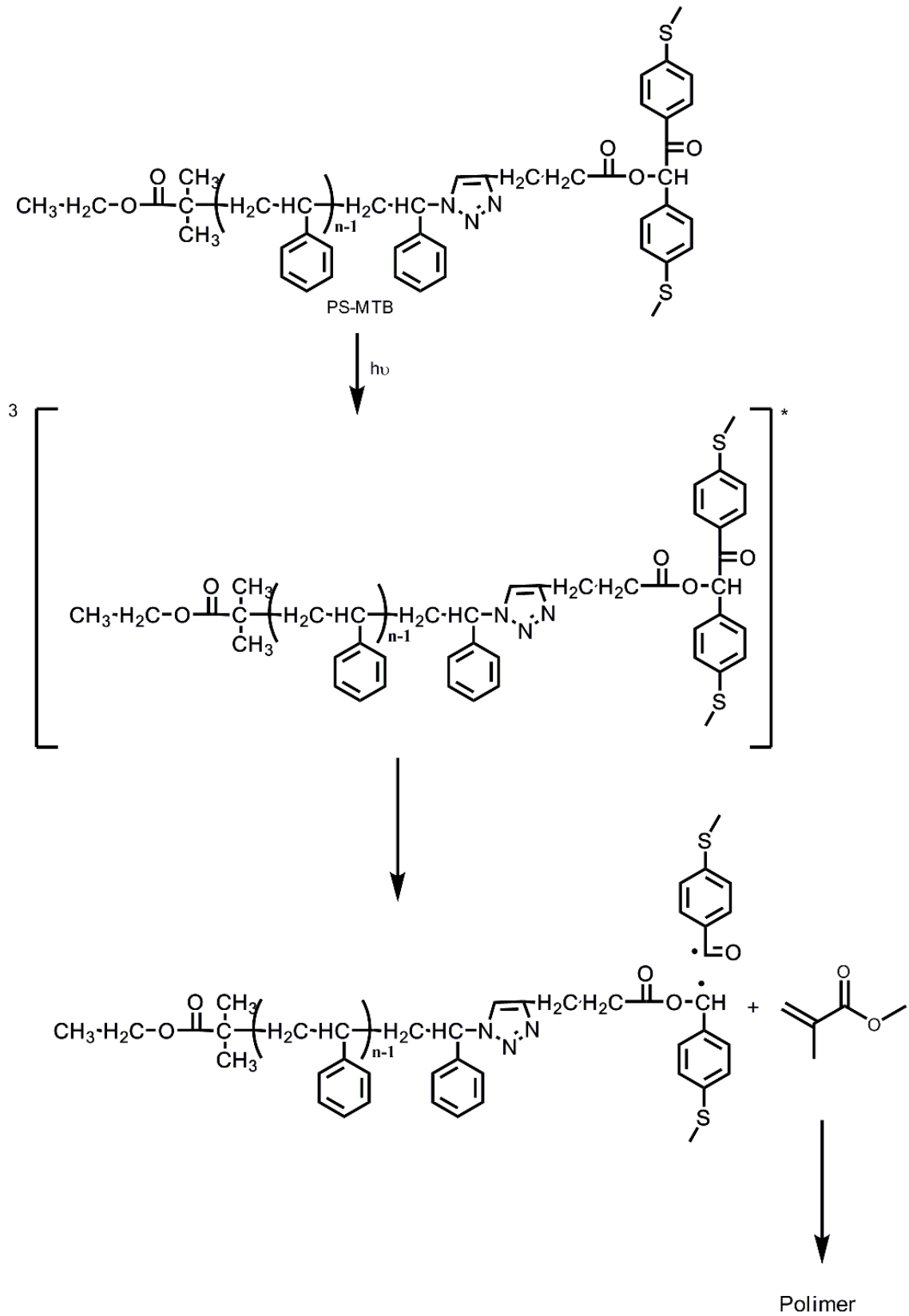
Şekil 4. 30 MTB' nin asetonitril içindeki foto-dönüşüm mekanizması

Şekil 4.29' da verilen GC-MS spektrumunda (*) ile işaretlenen kısım benzil türevini temsil etmektedir. Oksijen varlığında ise asit piki belirmektedir. Benzil alkol, hidroksi-MTB ve dimerizasyon ürünleri dedekte edilmemiştir.



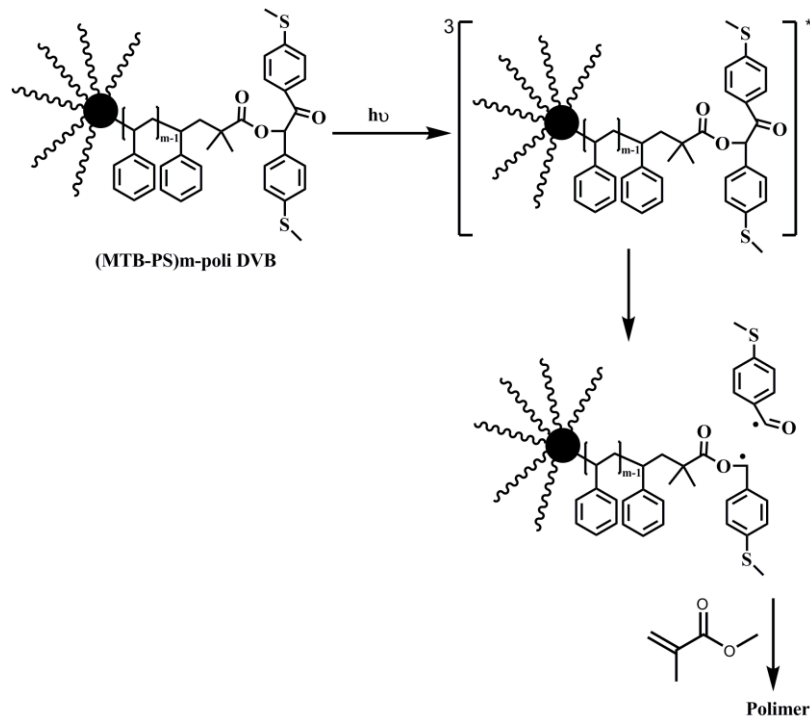
Şekil 5. 1 4,4'-MTB için önerilen fotobaşlatma mekanizması

Tezin ikinci aşamasında klik kimyası kullanılarak PS-MTB polimerik bir fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. Başlatıcının fotoağarması, lazer flaş fotoliz ölçümleri ve fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi ve fosforesans triplet ömrü 65 ms olarak hesaplanırken 447 nm' deki triplet enerjisi E_T : 267 kJ/ mol olarak hesaplandı. PS-MTB' nin molekül ağırlığının MTB' ye göre çok yüksek olması ve kromoforik grubun PS' nin sadece ucunda takılı olması sebebiyle MMA' ın polimerizasyonunda MTB' den daha düşük etkinlik gösterdiği bulundu. Başlatıcının başlatma mekanizmasının PS' nin ucunda takılı olan kromoforik grubun α -bölünmesine uğraması üzerinden yürüdüğü bulundu.

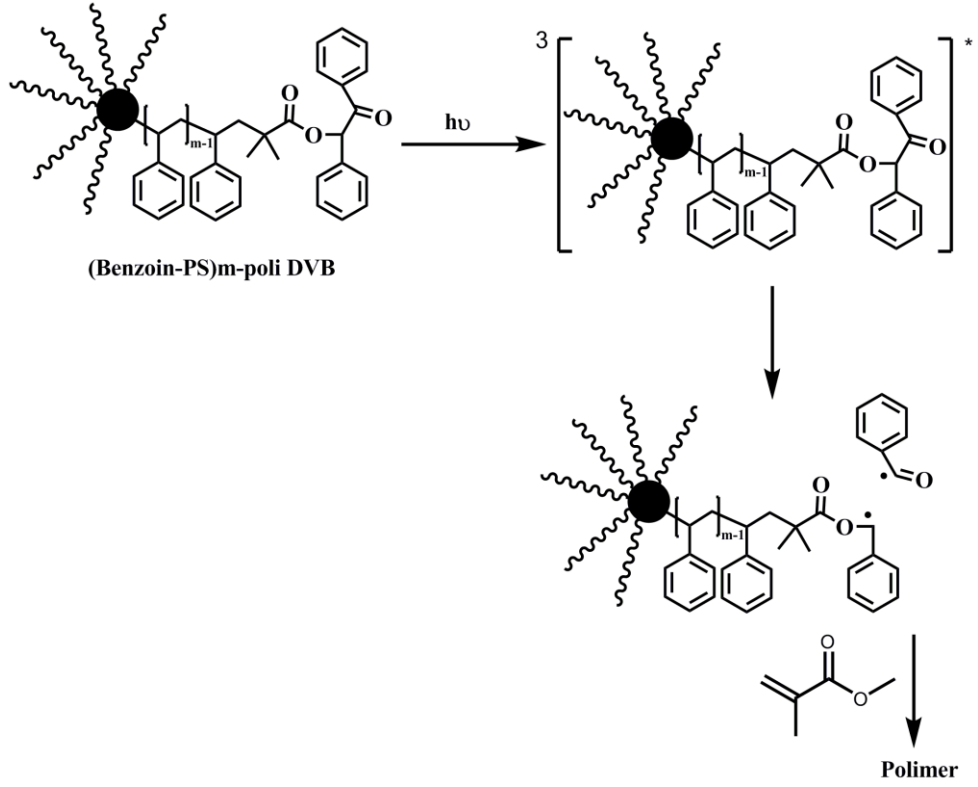


Şekil 5. 2 PS-MTB fotobaşlatıcısı için önerilen fotobaşlatma mekanizması

Tezde ATRP kullanılarak sentezleri gerçekleştirilen PS-MTB-Yıldız ve PS-B-Yıldız fotobaşlatıcılarının fotofiziksel özellikleri lazer flaş fotoliz, floresans ve fosforesans teknikleri ile incelendi. PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının singlet enerjisi, floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 384 nm’ deki kesişim noktasından yararlanılarak 311 kJ. mol^{-1} olarak hesaplanırken, PS-B-Yıldız fotobaşlatıcısı için uyarılma ve yayılım spektrumunun 303 nm’ deki çıkışma noktasından singlet enerji $E_{\text{singlet } 303\text{nm}}: 394 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplandı. Floresans sönümlenme grafiklerinden her iki başlatıcının da Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu. PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısının fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin (442 nm) triplet enerjisi $270,6 \text{ kJ/mol}$ ve triplet ömrü 101 ms olarak hesaplanırken, PS-B-Yıldız fotobaşlatıcısının fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikinden (390 nm) triplet enerjisi 307 kJ/mol ve triplet ömrü 29 ms olarak hesaplandı. PS-MTB-Yıldız’ ın sabit ve naftalenin farklı konsantrasyonlarında lazer flaş fotoliz ile gerçekleştirilen sönümlendirme deneyinde, başlatıcının sönümlenme hız sabiti $k_q = 3,09 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulundu ve elde edilen sonuçlardan, PS-MTB-Yıldız’ ın triplet ömrünün, sönümlendirici konsantrasyonunun artmasıyla düzgün olarak azaldığı görüldü.

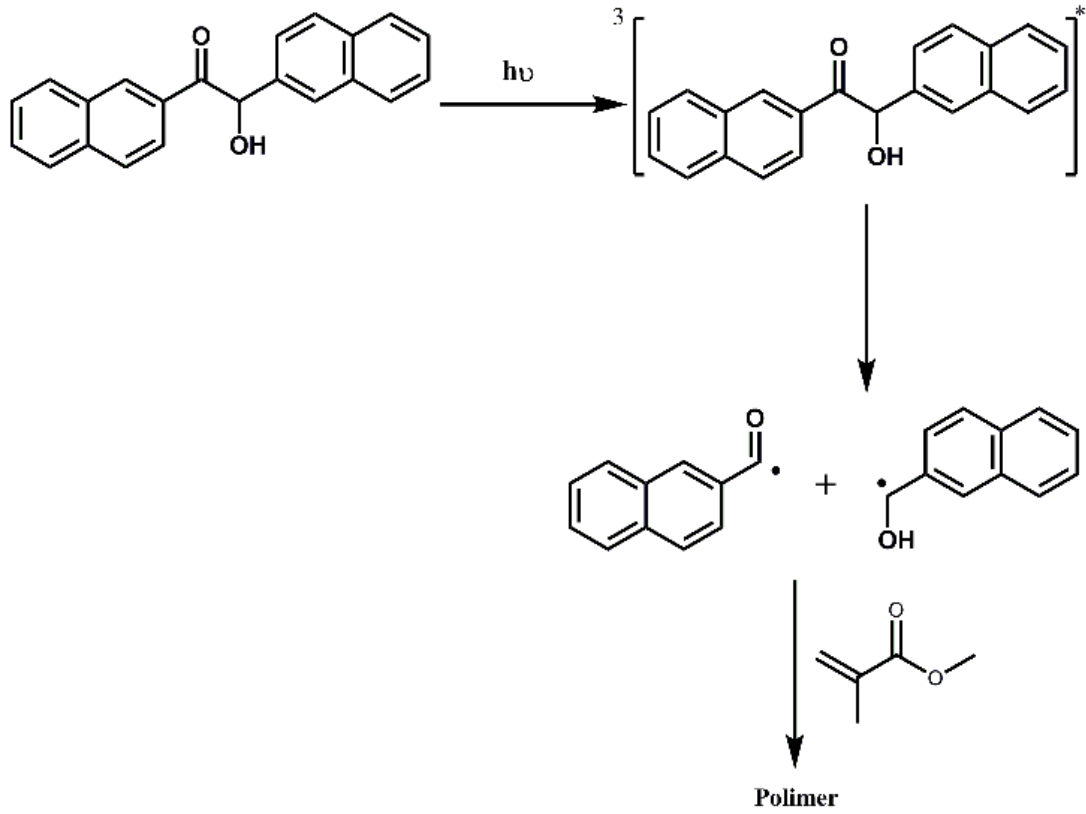


Şekil 5. 3 PS-MTB-Yıldız fotobaşlatıcısı için önerilen fotobaşlatma mekanizması



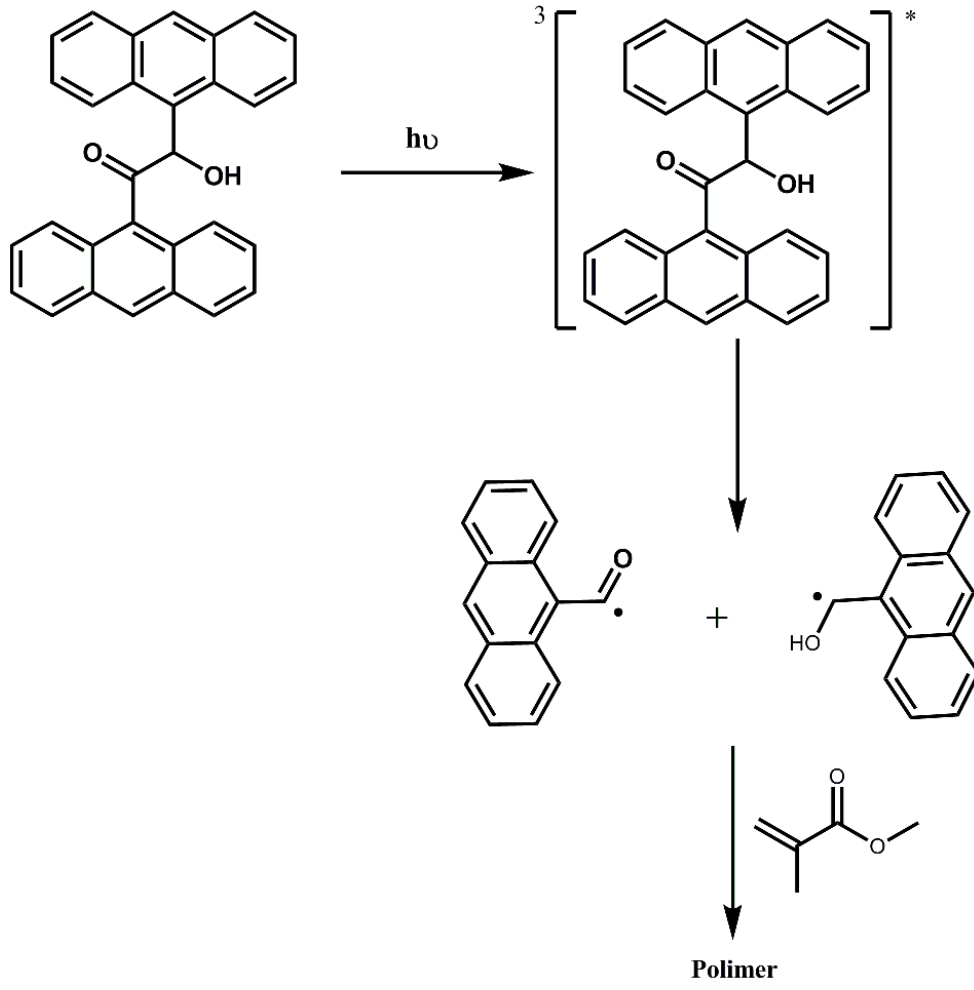
Şekil 5. 4 PS-B-Yıldız fotobaşlatıcısı için önerilen fotobaşlatma mekanizması

Aromatik sübstitüentlerin benzoinlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla 2,2'-Naftoin ve 9,9'-Antroin fotobaşlatıcıları sentezlendi ve karakterize edildi. 2,2'-Naftoin fotobaşlatıcısının UV absorpsiyon spektrumundan bir miktar batokromik kaymaya neden olduğu ve molar absorptivite katsayısının benzoinle kıyaslandığında daha yüksek olduğu görüldü. 2-Naftaldehit' in farklı konsantrasyonları kullanılarak başlatıcının floresans sönümlenmesi incelendi ve düzgün bir şekilde sönümlenerek Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu (K_{sv} : 1,52).



Şekil 5. 5 2,2'-Naftoin için önerilen fotobaşlatma mekanizması

9,9'-Antroin' in UV absorpsiyon spektrumundan oldukça yüksek molar absorptivite katsayısına sahip olduğu ve absorpsiyonunun antrasen ile benzer özellik gösterdiği bulundu. 9,9'-Antroin, fosforesans spektrumuna sahip olmadığı için başlatıcının fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla floresans spektrumu alındı ve standart olarak 9,10-difenil antrasen kullanılarak diklorometan içerisindeki floresans kuvantum verimi 0,28 olarak hesaplandı. MMA' nın 9,9'-Antroin beraberinde gerçekleştirilen fotobaşlatılmış polimerizasyonunda, MDEA varlığında hiç polimer oluşmadığı ancak, azot ve hava ortamında MMA polimerinin meydana geldiği görüldü. Buradan da, amin moleküllerinin başlatıcının uyarılmış singlet halini söndürmediği sonucuna varıldı.



Şekil 5. 6,9'-Antroin için önerilen fotobaşlatma mekanizması

Sentezlenen moleküler ve polimerik fotobaşlatıcıların fotofiziksel özellikleri Çizelge 5.1' de özetlendi.

Çizelge 5. 1 Sentezlenen bütün fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin kıyaslanması

	MTB	PS-MTB	PS-MTB Yıldız	PS-B Yıldız	Naftoin	Antroin	Benzoin
ε ($M^{-1}s^{-1}$) [λ_{max}] ^a	18800 (313 nm)	14140 (317 nm)	16978 (315 nm)	25336 (254 nm)	2226 (333 nm)	10208 (370 nm)	328 (323 nm)
E^S (kJ/mol) ^b	-	-	311	394	322	303	-
E^T (kJ/mol) ^c	270	267	270	307	-	-	302
τ_p (ms) ^d	66	65	101	29	-	-	1,94
τ_t (ns) ^e	4800	1000	220	1340	1500	1800	0,83

^a Fotobaşlatıcıların molar absorptivite katsayıları

^b Fotobaşlatıcıların floresans singlet enerjileri

^c Fotobaşlatıcıların fosforesans triplet enerjileri

^d Fotobaşlatıcıların fosforesans ömürleri

^e Fotobaşlatıcıların lazer flaş fotoliz ile hesaplanan triplet-triplet ömürleri

KAYNAKLAR

- [1] Aydın, M., Arsu, N. ve Yagci, Y., (2003). "One-Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2- Thioxanthone Acetic Acid Derivatives As Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecules, Rapid Commun*, 24: 718.
- [2] Aydın, M., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2005) "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone Thioacetic Acid As One-Component Type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133.
- [3] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36: 2649-2653.
- [4] 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 Oxygen", *Macromolecules*, 40 (12): 4138-4141.
- [5] Demir, A.S. ve Reis, Ö., (2004). "A convenient and selective synthesis of unsymmetrical benzoin via cyanide ion catalyzed cleavage of benzils", *Tetrahedron*, 60: 3803-3811.
- [6] Demir, A.S., vd., (2002). "Enantioselective Synthesis of Hydroxy Ketones via Benzaldehyde Lyase-Catalyzed C-C Bond Formation Reaction" *Adv. Synth. Catal.*, 344: 96-103.
- [7] Ma Y.,vd., (2008). "From Mono-Triazolium Salt to Bis-Triazolium Salt: Improvement of the Asymmetric Intermolecular Benzoin Condensation", *Adv. Synth. Catal.*, 350: 2645-2651.
- [8] Enders, D. ve Han, J., (2008). "Synthesis of Enantiopure Triazolium Salts from Pyroglutamic Acid and Their Evaluation in the Benzoin Condensation", *Tetrahedron: Asymmetry*, 19: 1367–1371.
- [9] Singh, P., Mittal A. ve Kumar, S., (2007). "2,3,5-Substituted tetrahydrofurans as cancer chemopreventives. Part 1: Synthesis and anti -cancer activities of 5-

- hydroxymethyl-2,3-diaryl-tetrahydro-furan-3-ols", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15: 3990-3996.
- [10] Metzler, M., (1977). "Preparation of pentadeuterated diethylstilbestrol ([1, 1, 1, 2, 2-D5] E-3, 4-di-(4-hydroxyphenyl)-hex-3-ene)", *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 15: 127-139.
 - [11] Becker, H.D., Sörensen, H. ve Hanmanberg, E., (1989). " 9,9'-Anthril (di-9-anthrildiethanediol)", *Tetrahedron Letters*, 30(8): 989-992.
 - [12] Fouassier, J.P., (1995). *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications*, Henser Publishers, New York.
 - [13] Davidson, R.S., (1999). *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, SITA Technology Ltd., London.
 - [14] Mishra, M.K. ve Yağcı, Y., (1998). *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, 7. Kısım, New York.
 - [15] 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.
 - [16] Carlini, C., Angionili L., Careiti, D. ve Corelli, E., (1995). "Recent Advances on Photosensitive Polymers: Polymeric Photoinitiators", 7: 37-384.
 - [17] Tunca, Ü., Hızal, G., Acar, M.H., Taşdelen,M.A., Yağcı, Y. ve Mishra, M.K., (2007). *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization and Technology, Controlled/Living Radical Polymerization*, 10: 231-293.
 - [18] Qin, A., Lam, Jacky W.Y. ve Tang, B.Z., (2010). "Click Polymerization: Progresses, Challenges and Opportunities", *Macromolecules*, 43: 8693-8702.
 - [19] Binder, W.H. ve Sachsenhofer, R., (2008). "'Click' Chemistry in Polymer and Material Science: An Update" *Macromol. Rapid Commun*, 29: 952-981.
 - [20] Dag, A., Durmaz, H., Tunca U. ve Hızal G., (2009). " Multiarm Star Block Copolymers via Diels-Alder Click Reaction", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 47: 178-187.
 - [21] Hawker, C. J., (1995). "Architectural Control in "Living" Free Radical Polymerizations: Preparation of Star and Graft Polymers", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34: 1456-1459.
 - [22] Quirk, R. P. ve Kim, J., (1991). "Recent Advances in Thermoplastic Elastomer Synthesis ", *Rubber Chemistry and Technology*, 64: 450-468.
 - [23] Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. ve Iatrou, H., (2001). "Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization", *Chemical Reviews*, 101: 3747-3792.
 - [24] Montalti, M., Credi, A., Prodi, L. ve Gondolfi, M.T., (1996). *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis Group, U.S.A.
 - [25] Wayne, R.P., (1970). *Photochemistry, University Lectures*, London.

- [26] Drobny, J.G., (2003). Radiation Technology for Polymers, CRC Press, U.S.A.
- [27] Koleske, J.V., (2002). Radiation Curing of Coatings, ASTM International, Bridgeport, N.J, U.S.A.
- [28] Rabek, J.F., (1996), Photodegradation of Polymers, Springer, Berlin and NewYork.
- [29] Guillet, J., (1985), Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge.
- [30] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). Elements of Organic Photochemistry Plenum Press, NewYork and London.
- [31] Valeur, B., (2001), Molecular Fluorescence, Principles and Applications, Wiley –VCHVerlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [32] Wicks, Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P. ve Wicks, D.A., (2007). Organic Coatings Science and Technology, Wiley-Interscience, N.J., U.S.A.
- [33] Odian, G., (1981), Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press.
- [34] Solomon, D. ve Moad, G., (1995), The Chemistry of Free Radical Polymerization, Elsevier Science.
- [35] Arsu, N., Reetz, I., Yağcı, Y. ve Mishra, M.K., (2007). Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization and Technology, Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization, 8: 142-171.
- [36] Karasu, F., Arsu, N., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2009). “Mechanistic Studies of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using a Bifunctional Thioxanthone Acetic Acid Derivative as Photoinitiator”, *Macromolecules*, 42: 7318–7323.
- [37] Temel, G. ve Arsu, N., (2009). “One-pot Synthesis of Water-Soluble Polymeric Photoinitiator via Thioxanthonation and Sulfonation Process”, *Journal of Photochem and Photobiol A: Chem.*, 202: 63-66.
- [38] Temel, G., Aydoğan, B., Arsu, N., ve Yagci Y., (2009). “Synthesis and Characterization of One-Component Polymeric Photoinitiator by Simultaneous Double Click Reactions and Its Use in Photoinduced Free Radical Polymerization”, *Macromolecules*, 42: 6098–6106.
- [39] Matyjaszewski, K. ve Xia, J., (2001).” Atom Transfer Radical Polymerization”, *Chem. Rev.*, 101: 2921-2990
- [40] Altıntaş, Ö., Demirel, A.L., Hızal, G. Ve Tunca, Ü., (2008). “Dendrimer-Like Miktoarm Star Terpolymers A₃-(B-C)₃ via Click Reaction Strategy”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46: 5916–5928.
- [41] Altıntaş, Ö., Yankul, B., Hızal, G. ve Tunca, Ü., (2007). “One-pot Preparation of 3-Miktoarm Star Terpolymers via Click [3+2] Reaction”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45: 3588-3598.
- [42] Durmaz, H., Dağ, A., Önen, C., Gök, Ö., Sanyal, A., Hızal, G. ve Tunca, Ü., (2010). “Multiarm Star Polymers with Peripheral Dendritic PMMA Arms

- Through Diels Alder Click Reaction”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48: 4842-4846.
- [43] Li, M., Jahed, N.M., Min, K. ve Matyjaszewski, K., (2004). “Preparation of Linear and Star-Shaped Block Copolymers by ATRP Using Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process in Bulk and Miniemulsion”, *Macromolecules*, 37: 2434-2441.
 - [44] Xia, J.H; Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., (1999). “ Synthesis of star-shaped polystyrene by atom transfer radical polymerization using an "arm first" approach”, *Macromolecules*, 32: 4482-4484.
 - [45] Matyjaszewski, K., Miller, P. J., Pyun, J., Kickelbick, G. ve Diamanti, S., (1999). “Synthesis and characterization of star polymers with varying arm number, length, and composition from organic and hybrid inorganic/organic multifunctional initiators”, *Macromolecules*, 32:6526-6535.
 - [46] Angot, S., Murthy, K.S., Taton, D. ve Gnanou, Y., (1998). “Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using A Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars”, *Macromolecules* 31: 7218-7225.
 - [47] Ueda, J., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., (1998). “Calixarene-core multifunctional initiators for the ruthenium-mediated living radical polymerization of methacrylates”, *Macromolecules*, 31: 6762-6768
 - [48] Gaynor, S.G., Edelman, S. ve Matyjaszewski, K., (1996). , “Synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes”, *Macromolecules*, 29: 1079-1081.
 - [49] Matyjaszewski, K., Gaynor, S.G., Kulfan, A. ve Podwika, M., (1997). “Preparation of Hyperbranched Polyacrylates by Atom Transfer Radical Polymerization 1. Acrylic AB* Monomers in "Living" Radical Polymerizations”, *Macromolecules*, 30: 5192-5194.
 - [50] Matyjaszewski, K., Gaynor, S.G. ve Muller, A.H.E., (1997). “Preparation of Hyperbranched Polyacrylates by Atom Transfer Radical Polymerization 2. Kinetics and Mechanism of Chain Growth for the Self-Condensing Vinyl Polymerization of 2-((2-bromopropionyl)oxy)Ethyl Acrylate”, *Macromolecules*, 30: 7034-7041.
 - [51] Matyjaszewski, K. ve Gaynor, S. G., (1997). “Preparation of Hyperbranched Polyacrylates by Atom Transfer Radical Polymerization 3. Effect of Reaction Conditions on the Self-Condensing Vinyl Polymerization of 2-((2-bromopropionyl)oxy)Ethyl Acrylate”, *Macromolecules*, 30: 7042-7049.
 - [52] Gao, H. ve Matyjaszewski, K., (2006). “Synthesis of Star Polymers by A Combination of ATRP and the "Click" Coupling Method” *Macromolecules*, 39: 4960-4965.
 - [53] Gao, H., Min, Ke. ve Matyjaszewski, K., (2007). “Synthesis of 3-arm Star Block Copolymers by Combination of "Core-First" and "Coupling-Onto" Methods Using ATRP and Click Reactions”, *Macromolecular Chemistry and Physics* 208:1370-1378.

- [54] Gao, H. ve Matyjaszewski, K., (2009). "Synthesis of Functional Polymers with Controlled Architecture by CRP of Monomers in the Presence of Cross-Linkers: From Stars to Gels" *Progress in Polymer Science*, 34: 317-350.
- [55] Inglis, A. J., Sinnwell, S., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C. ve Stenzel, M. H., (2008). "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Hetero-Diels-Alder Chemistry as a Convenient Conjugation Tool for Access to Complex Macromolecular Designs", *Macromolecules*, 41: 4120-4126.
- [56] Kolb, H. C., Finn, M. G. ve Sharpless, K. B., (2001). "Click Chemistry: Diverse Chemical Function From A Few Good Reactions", *Angewandte Chemie, International Edition*, 40: 2004-2021.
- [57] Sumerlin, B. S., Tsarevsky, N.V., Louche, G., Lee, R.Y. ve Matyjaszewski, K., (2005). "Highly Efficient "Click" Functionalization of Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP", *Macromolecules* 38: 7540-7545.
- [58] Rein, D., Lamps, J.P., Rempp, P., Lutz, P., Papanagopoulos, D. ve Tsitsilianis, C., (1993). "New Developments in Synthesis of Star Polymers with Poly(Ethylene Oxides) Arms", *Acta Polymerica*, 44: 225-229.
- [59] Zhang, X., Xia, J. ve Matyjaszewski, K., (2000). "End-Functional Poly(tert-butyl acrylate) Star Polymers by Controlled Radical Polymerization", *Macromolecules*, 33: 2340-2345.
- [60] Baek, K.Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., (2001). "Core-Functionalized Star Polymers by Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. 1. Synthesis and Characterization of Star Polymers with PMMA Arms and Amide Cores", *Macromolecules*, 34: 7629-7635.
- [61] Gao, H. ve Matyjaszewski, K., (2006). "Structural control in ATRP Synthesis of Star Polymers Using the Arm-First Method", *Macromolecules*, 39: 3154-3160.
- [62] Gao, H., Ohno, S. ve Matyjaszewski, K., (2006). "Low Polydispersity Star Polymers via Cross-Linking Macromonomers by ATRP", *Journal of the American Chemical Society*, 128:15111-15113.
- [63] Gao, H. ve Matyjaszewski, K., (2007). "Low-Polydispersity Star Polymers with Core Functionality by Cross-Linking Macromonomers Using Functional ATRP Initiators", *Macromolecules*, 40: 399-401.
- [64] Molengraft, A., (2005). *Click Chemistry a New Approach to Familiar Reactions*.
- [65] Ling Li ve L. James Lee, (2005). "Photopolymerization of HEMA/DEGDMA hydrogels in solution", *Polymer*, 46: 11540–11547.
- [66] Shrestha, N.K., Yagi, E.J., Takatori, Y., Kawai, A., Kajii, Y., Shibuya, K. ve Obi, K., (1998). "Photochemical α -Cleavage Reaction of Benzoin and Its Derivatives", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116: 179-185.
- [67] Bölüm 4.2.1.1, 4.2.1.2, 4.2.1.3 ve 4.2.1.4' teki sentezler İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü' nde Prof. Dr. Gürkan Hızal ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir.

- [68] Bölüm 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 ve 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3' teki sentezler İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü' nde Prof. Dr. Gürkan Hızal ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir.
- [69] Roberts, T.G. ve Teague, P.C., (1955). "Benzoin Condensation with Pivalaldehyde", J. Am. Chem. Soc. 77: 6258-6261.
- [70] Nadkarni, D.R., Mehta, S.M. ve Wheeler, T.S., (1935). "A Study of Benzoin Reaction I. The Reaction Between Pure Benzaldehyde and Pure Potassium Cyanide", Journal of Physical Chemistry, 727-740.
- [71] Eistert, B., Schneider, H. ve Wollheim, R., (1959). "Über das vermeintliche und das wahre 9,9'-Phenanthroin", European Journal of Inorganic Chemistry, 2061-2070.
- [72] Morris, J.V., Mahaney, M.A. ve Huber, J.R., (1976), "Fluorescence Quantum Yield Determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a Reference Standard in Different Solvents", J. Phys. Chem. 80: 969-974.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Duygu SEVİNÇ ESEN
Doğum Tarihi ve Yeri : 02.06.1981 / İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sevincduygu@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lise	Fen	Florya Tefvik Ercan Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2005	LABKİM Kimyasal Ürünler San. ve Tic. A.Ş.	Satış Temsilcisi

YAYINLARI

Makale

1. Sevinc, D., Karasu, F., Arsu, N., (2009). "Thioxanthone-benzotriazole: Initiator and stabilizer properties in one component", Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 203: 81-84.
2. Esen, D.S., Karasu, F., 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: 102-107.
3. Temel, G., Esen, D.S., Arsu, N., (2012). " One-component benzoxazine type photoinitiator for free radical polymerization", Polymer Engineering and Science, 52: 133-138.

Bildiri

1. D. Sevinç, L. Esen, F. Karasu ve N. Arsu, "The Synthesis and Investigation of Thioxanthone Triazole as an One Component Photoinitiator", Poster, 19. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, Eylül-Ekim 2005.
2. D. Sevinç, F. Karasu, N. Arsu, "Tiyokzanton-Benzotriazol Tek Bileşenli Fotobaşlatıcısının Fotobaşlatma Etkinliğinin Foto-DSC, Rt-FTIR ve Floresans Spektroskopisi Yöntemleriyle İncelenmesi", Poster, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, Ağustos 2007.
3. G. Temel, D.K. Balta, D. Sevinç, N. Arsu "Benzoksazin türevi tek bileşenli yeni bir fotobaşlatıcı", Poster, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Kıbrıs, Ekim 2008.
4. L. Esen, D.S. Esen, N. Arsu, "Tiyokzanton-Trifenilfosfin Tek Bileşenli Fotobaşlatıcı Sentezi ve Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin

- İncelenmesi’”, Poster, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, Haziran-Temmuz 2010.
5. Duygu Sevinç, Nergis Arsu, ‘Benzoin İçeren Fotobaşlatıcı ve Polimerik Başlatıcıların Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi’, Sözlü Sunum, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, Haziran-Temmuz 2010.
 6. M. Aydın, D. Sevinç ve N. Arsu, “2-Amino-2-(9-Okso-9H-Tiyoksanten-2-il) Asetik Asit Tek Bileşenli Fotobaşlatıcı Sentezi ve Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin İncelenmesi”, Poster, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, Haziran-Temmuz 2010.
 7. Duygu Sevinc Esen, Demet Karaca Balta, Gokhan Temel, Nergis Arsu, “Benzoin Derivatives as Photoinitiators: Photophysical and Photochemical Properties”, Poster, European Symposium of Photopolymer Science, Mulhouse, France, 2010, November 28th-December 1st.
 8. Meral Aydın, Duygu Sevinç Esen, Nergis Arsu, “2-(2-Metil-9-Okso-9H-Tiyoksanten-3-il) Asetik Asit Tek Bileşenli Fotobaşlatıcı Sentezi ve Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin İncelenmesi”, Poster, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, 2011.
 9. Duygu Sevinc Esen, Hakan Durmaz, Umit Tunca, Gurkan Hizal, Nergis Arsu, “ A new bezoin based polymeric photoinitiator synthesized by click chemistry”, Poster, IUPAC 9th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering APME 2011, Kapadokya.

Kitap

1. "Thioxanthone based polymeric photoinitiators" Temel G., Balta D.K., Sevinc D., Arsu N., Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, Chapter 4, Ed: J.P. Fouassier, X. Allonas, Research Signpost, Trivandrum (2010).

Proje

1. UV ile Sertleştirilmiş Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması (Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, YTÜAF-28-01-02-08, 2004-2007).
2. Tiyoxyzanton Bazlı Suda Çözünür Makrofotobaşlatıcı Sentezi ve Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Yöntemi ile Makrofotobaşlatıcı Beraberinde Hidrojellerin Hazırlanması (2009-01-02-KAP03, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, 2009-devam ediyor).
3. Moleküler ve Polimerik Benzoin Temelli Fotobaşlatıcıların Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, 2011-01-02-DOP02, 2011).
4. Heteroaromatik Grup içeren Oligotiyofen Türevlerinin Sentezi, Termal ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (Tübitak, 110T767, 2011-devam ediyor).