

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-[FENİL (2,4,6-TRİMETİLBENZOİL)FOSFORİL]-9H-  
TİYOKZANTEN-9-ON BAŞLATICISININ  
SENTEZİ VE FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ  
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Ayla MUTLU

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı:** Yrd.Doç. Dr. Meral AYDIN (YTÜ)

**İSTANBUL, 2009**

# İÇİNDEKİLER

KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	viii
ÖNSÖZ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİ .....	4
2.1 Işık .....	4
2.2 Elektromanyetik Spektrum.....	6
2.3 Absorpsiyon Prensibi .....	8
2.4 Radyasyonun Absorplanması: Lambert-Beer Kanunu Beer .....	9
2.5 Elektronik Yapılar .....	11
2.5.1 $\pi$ , $\sigma$ ve n Orbitaleri Arasındaki Geçişler.....	13
2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi .....	17
2.6 Moleküllerin Singlet ve Triplet Halleri .....	18
2.6.1 Işımalı Geçişler.....	19
2.6.2 Işımasız Geçişler.....	19
2.7 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları .....	24
2.8 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu.....	24
2.8.1 Başlama .....	25
2.8.2 Çoğalma .....	25
2.8.3 Sonlanma.....	26
2.9 Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları.....	27
2.9.1 Unimoleküler Reaksiyonlar.....	27
2.9.1.1 Direkt Bölünme .....	27
2.9.1.2 Karbonil Grubunun Norrish Reaksiyonları .....	27
2.9.2 Bimoleküler Reaksiyonlar .....	28
2.10 Fotobaşlatıcı Sistemleri .....	29
2.10.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar .....	29
2.10.1.1 Benzoin ve Türevleri .....	30
2.10.1.2 Benzil ketaller.....	31
2.10.1.3 $\alpha$ - Amino asetofenon türevleri .....	32
2.10.1.4 Açilfosfin oksitler .....	33
2.10.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar .....	43
2.10.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri .....	43
2.10.2.2 Tiyokzanton /Amin Sistemleri .....	44
2.10.3 Tek Bileşenli II.Tip Fotobaşlatıcılar .....	45
2.10.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH).....	45
2.10.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri .....	46
2.11 Fotobaşlatıcı Seçimi.....	47
2.12 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu .....	48

2.13	Oksijenin Geciktirici Etkisi .....	48
2.14	UV ile Kürleştirme .....	50
2.14.1	Bazı Tipik UV Kürleştirme Formülasyonları.....	50
2.14.2	UV ile Kürleştirme Donanımı .....	51
2.14.3	UV ile Kürleştirmeyi Sağlayan Polimerizasyon Reaksiyonları .....	52
2.15	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamalar .....	53
2.15.1	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Avantajları .....	54
2.15.2	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları .....	55
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	56
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	56
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	56
4.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	57
4.1	4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten--9-on (TX-TMDPO)' nun Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	57
4.1.1	4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten--9-on (TX-TMDPO)'nun Sentezi .....	57
4.1.2	TX-TMDPO'nun Fotoğrafması .....	60
4.1.3	Metil metakrilatın TX-TMDPO Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu ..	62
4.1.4	TX-TMDPO 'nun Floresans Özelliğinin İncelenmesi .....	67
4.1.5	TX-TMDPO'nun Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi.....	69
4.1.6	TX-TMDPO'nun Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği ile İncelenmesi	70
4.1.7	TX-TMDPO'nun Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları.....	72
4.1.7.1	TX-TMDPO'nun Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri.....	72
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	77
	KAYNAKLAR.....	80
	ÖZGEÇMİŞ .....	83

## SİMGE LİSTESİ

$C$	Işık hızı
$\lambda$	Dalgaboyu
$h$	Planck sabiti
$\nu$	Işığın frekansı
$\varepsilon$	Molar absorptivite katsayısı
$\Phi$	Kuantum verimi

## KISALTMA LİSTESİ

AO	Atomik orbital
DMSO	Dimetilsülfoksit
D <sub>2</sub> O	Dötero su
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
HO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	Sistem içi dönüşüm
ISC	Sistemler arası geçiş
IR	Infrared
LU	En düşük enerjili boş orbital
MMA	Metil metakrilat
MO	Moleküler orbital
NMDEA	N-Metildietanolamin
THF	Tetrahidrofuran
TMDPO	2,4,6-Trimetilbenzoildifenilfosfin oksit
TX	Tiyokzanton
TX-TMDPO	4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten-9-on
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.....	4
Şekil 2.2 Elektromanyetik dalga.....	5
Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum.....	6
Şekil 2.4 Bir fotonun dalgaboyu ve bu dalga boyunda bir mol fotonun enerjisi.....	7
Şekil 2.5 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi .....	10
Şekil 2.6 Atomik orbitallerde elektron dizilişleri .....	12
Şekil 2.7 Moleküler bağ orbitalleri .....	12
Şekil 2.8 ( $\sigma$ - $\sigma^*$ ) ve ( $\pi$ - $\pi^*$ ) orbitalleri.....	14
Şekil 2.9 Formaldehitte molekül orbital türleri .....	14
Şekil 2.10 Absorpsiyon band şiddetinin ve dalgaboyu kaymalarının şematik gösterimi (Zollinger, 1987).....	15
Şekil 2.11 Temel ve uyarılmış hallerdeki farklı polaritelere dayanarak absorpsiyon özelliklerine etkisi .....	16
Şekil 2.12 Donör ile akseptör arasındaki ilişki.....	18
Şekil 2.13 Moleküllerin singlet ve triplet enerji seviyeleri (Turro, 1978).....	18
Şekil 2.14 Jablonski diyagramı.....	20
Şekil 2.15 Franck-Condon geçişi.....	23
Şekil 2.16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.....	25
Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması. ....	25
Şekil 2.18 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma aşaması.....	26
Şekil 2.19 I. Tip Norrish reaksiyonu (Dietliker, 1991).....	28
Şekil 2.20 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması .....	31
Şekil 2.21 DMPA'nın çözeltideki fotokimyası (Dietliker, 1991) .....	31
Şekil 2.22 Açılıfosfin oksit ve türevleri .....	33
Şekil 2.23 Karbonil ve fosfinoil grup arasındaki konjugasyona neden olan orbital etkileşiminin şematik gösterimi .....	34
Şekil 2.24 2,4,6-Trimetilbenzoildifenilfosfin oksit (TMDPO)'nun fotolitik $\alpha$ - bölünmesi.....	35
Şekil 2.25 TMDPO'nun metanol içerisinde hidrojen peroksit varlığında fotolizi .....	36
Şekil 2.26 Farklı koşullarda benzoil ve fosfinoil radikallerinin başlatma etkinlikleri ve oluşan radikallerin 1,1-ditolietilene katılması .....	39
Şekil 2.27 Fosfinoil radikalının piramit yapısı .....	40
Şekil 2.28 Benzoildifenilfosfin oksitlerin metanol ve su (2:1) karışımında solvolitik kararlılığın şematik gösterimi .....	41

Şekil 2.29 TMDPO'nun N-Metildietanolamin tarafından dekompozisyonu.....	42
Şekil 2.30 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması .....	44
Şekil 2.31 Ticari tiyokzanton ve türevleri .....	44
Şekil 2.32. TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması .....	45
Şekil 2.33 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması .....	46
Şekil 2.34 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi .....	49
Şekil 2.35 UV ile kürleştirme adımların şematik gösterimi.....	52
Şekil 4.1 TX-TMDPO'nun [ $5 \times 10^{-4}$ M] DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumu .....	58
Şekil 4.2 TX-TMDPO'nun D <sub>2</sub> O içindeki <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.3 TX-TMDPO'nun [ $5 \times 10^{-4}$ M ] DMSO içerisinde fotoağarması .....	60
Şekil 4.4 TX-TMDPO'nun [ $5 \times 10^{-4}$ M ] DMSO içerisinde NMDEA [ $5 \times 10^{-3}$ M] varlığında fotoağarması.....	61
Şekil 4.5 TMDPO ve TX-TMDPO fotobaşlatıcılarının [ $5 \times 10^{-4}$ ] DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.....	67
Şekil 4.6 TX-TMDPO'nun DMSO içerisindeki uyarma ve yayılım spektrumu ( $\lambda_u=400$ nm) 68	
Şekil 4.7 TX-TMDPO [ $1,8 \times 10^{-4}$ M]' nin etanol içerisinde 77 K' deki fosforesans spektrumu ( $\lambda_u =400$ nm).....	69
Şekil 4.8 TX-TMDPO'nun fosforesans ölçümünden elde edilen sönüm grafiği. ....	70
Şekil 4.9 TX-TMDPO [ $2,03 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ]' nun değişik konsantrasyonlarda NMDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer grafiği.....	71
Şekil 4.10 TX-TMDPO'nun [ $6,5 \times 10^{-4}$ M] azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 104-384 ns arasında 25 <sup>0</sup> C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu .....	72
Şekil 4.11 TX-TMDPO'nun azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 <sup>0</sup> C'de 370 nm'de triplet ömrünün grafiği.....	74
Şekil 4.12 TX-TMDPO'nun azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 <sup>0</sup> C'de 680 nm'de triplet ömrünün grafiği.....	74
Şekil 4.13 TX-TMDPO'nun oksijen ve azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 384 ns'de 25 <sup>0</sup> C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu .....	75
Şekil 4.14 TX-TMDPO'nun oksijen ve azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 <sup>0</sup> C'de 680 nm'de elde edilen triplet ömrü grafiği. ....	76
Şekil 5.1 TX-TMDPO'nun amin varlığında fotobaşlatma mekanizması.....	78

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991). .....	9
Çizelge 2.2 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler .....	17
Çizelge 2.3 TMDPO'nun dekompozisyon kuantum verimi, triplet yaşam ömrü, triplet enerjisi .....	37
Çizelge 4.1 MMA'nın TX-TMDPO ile DMSO içerisindeki NMDEA varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu .....	63
Çizelge 4.2 MMA'nın TX, TMDPO ve TX+TMDPO fotobaşlatıcıları ile DMSO içerisindeki NMDEA varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu .....	65
Çizelge 4.3 TX-TMDPO'nun triplet-triplet ömürleri.....	76
Çizelge 5.1 TX-TMDPO'nun fotofiziksel özellikleri.....	77



## ÖNSÖZ

Aylar süren bu zorlu süreç boyunca her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Nergis ARSU'ya, çalışmalarım boyunca ve zor anlarımda beni yalnız bırakmayan ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Yrd.Doç.Dr. Meral AYDIN'a,

Yapmış olduğum sentezler sırasında saflaştırma işleminde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Nüket Öcal, Doç. Dr. Çiğdem Yolaçan, Araş. Gör. Dr. Emine Bağdatlı'ya,

Yol gösterici bilgilerini her zaman paylaşan, deneysel çalışmalardaki yardımlarından ve maddi manevi her türlü desteklerinden dolayı sevgili hocalarım Yrd.Doç.Dr. Gökhan Temel, Araş.Gör. Dr. Demet Karaca Balta, Araş. Gör. Feyza Karasu, Araş.Gör. Dr. Sevnur Doğruyol ve Zekeriya Doğruyol 'a,

Laboratuvar çalışmalarına başladığım ilk günden beri çalışmalarımı severek yürütmemi sağlayan, sıkıntılı anlarımda her zaman yanımda olan, deneysel ölçümlerimde emeği geçen sevgili arkadaşlarım Nurcan Karaca, Serena Uzaşçı, Duygu Sevinç ve Gamze Özbay'a,

<sup>1</sup>H NMR ölçümlerinin yapılmasında emeği geçen Binnur Aydoğan'a,

Yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili hocam Araş. Gör. Gökçe Göksu ve sevgili arkadaşlarım Ömer Tahir Günkara ve Murat Emrah Maviş'e,

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesareti veren biricik Ailem'e,

Kısaca bu çalışmada emeği geçen herkese, her şey için çok teşekkür ederim.

Aralık 2009

AYLA MUTLU

## ÖZET

Tiyokzanton türevi bir fotobaşlatıcı olan 4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosforil]-9H-tiyokzanton-9-on (TX-TMDPO) sentezlendi ve UV-Vis, FT-IR ve <sup>1</sup>H NMR yöntemleri ile karakterize edildi. Metil metakrilat (MMA)'ın fotopolimerizasyonu dimetil sülfoksit içinde farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirildi ve MMA'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonunda farklı konsantrasyonlarda hazırlanan fotobaşlatıcının fotobaşlatmada etkin olduğu optimum konsantrasyon saptandı. Aynı koşullarda, MMA'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonu I. tip 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit (TMDPO) ve II. tip tiyokzanton (TX) fotobaşlatıcıları beraberinde gerçekleştirildi ve fotobaşlatıcıların başlatma etkinlikleri kıyaslandı. MMA'ın polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri ağırlıkça hesaplandı. II. tip bir fotobaşlatıcı olan tiyokzanton, görünür bölge fotobaşlatıcısı TMDPO ilave edilerek, enerji transferi ve oksijen giderici etkisi, metil metakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu ile incelendi. TX-TMDPO'nun fotobeyazlaşması belirli zaman aralıklarında orta basınçlı civa lambası ile aydınlatılarak gerçekleştirildi. 9,10-difenilantrasen standart olarak kullanılarak floresans kuantum verimi ve 77 K'de fosforesans ölçümü yapıldı. Fotobaşlatıcının triplet ömürleri nanosaniyeli lazer flaş fotoliz tekniğiyle incelendi. Fotobaşlatıcının fiziksel özellikleri, fotoağarma, floresans, fosforesans ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle incelenerek fotobaşlatma mekanizması aydınlatıldı. TX-TMDPO'nun II. tip fotobaşlatıcı karakterine sahip olduğu bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** fotobaşlatıcı, tiyokzanton, fotopolimerizasyon, açilfosfin oksit.

## ABSTRACT

### **Synthesis of 4-(phenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphoryl)-9H-thioxanthen-9-one and Investigation of its Efficiency in the Photoinitiation of Polymerization**

4-(phenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphoryl)-9H-thioxanthen-9-one (TX-TMDPO) was synthesized as a photoinitiator based on thioxanthone structure and characterized by UV-Vis, FT-IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy techniques. Photopolymerization experiments of methyl methacrylate (MMA) in dimethyl sulfoxide were performed using TX-TMDPO as photoinitiator in the presence and absence of N-methyldiethanolamine either in air or nitrogen atmosphere. Optimum photoinitiator concentration was also determined by using of various photoinitiator concentration for photopolymerization of MMA. The conversions of monomer (MMA) into polymer were calculated for all samples gravimetrically and the initiating efficiency of TX-TMDPO was compared with the well-known Type II initiator, thioxanthone (TX) and Type I initiator, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (TMDPO). Energy transfer and oxygen inhibition effects were investigated by adding thioxanthone (TX) as a Type II initiator to the formulations that contain TMDPO. Photobleaching of TX-TMDPO were recorded for certain period of irradiation time by using of medium pressure mercury lamp. Fluorescence quantum yield was calculated and phosphorescence measurement was carried out at 77 K, by using 9,10-diphenyl anthracene as standart. Triplet-state lifetimes were measured with nanosecond laser flash photolysis technique. Photoinitiation mechanism of this one component photoinitiator was clarified by photobleaching, fluorescence, phosphorescence and laser flash photolysis measurements. The photoinitiation mechanism of TX-TMDPO was found as similar to Type II photoinitiation mechanism .

**Keywords:** photoinitiator, thioxanthone, photopolymerization, acyl phosphine oxide.

## 1. GİRİŞ

Fotokimyanın ilk kanunu ‘Grotthuss-Draper’ kanunu (kimyager Theodor Grotthuss ve John W.Draper) olarak bilinir. Bu kanuna göre bir fotokimyasal reaksiyonun oluşması için ışığın kimyasal bir bileşen tarafından absorplanması gerekmektedir. Fotokimyanın ikinci kanunu, Stark-Einstein kanununa göre, bir kimyasal sistem her ışık fotonunu absorpladığında, bir fotokimyasal reaksiyon için sadece bir molekül aktif hale geçer. Bu kanun ayrıca ‘fotoeşitlilik kanunu’ olarak bilinir ve kuantum teorisinin gelişmekte olduğu dönemde Albert Einstein tarafından türetilmiştir. (Guillet, 1985)

Fotobaşlatılmış polimerizasyon teknolojisi son yıllarda birçok uygulamada hem bilimsel hem de endüstriyel olarak önem kazanmıştır. Bu uygulamalar, çeşitli malzemeler üzerine kaplamalar, yapıştırıcılar ve matbaa mürekkepleridir (Balta vd., 2007). Çözücü kullanılmaması, reaktörlerin az yer kaplaması ve reaksiyonun çok kısa sürelerde etkin bir şekilde gerçekleşmesi UV ile sertleştirme sistemlerine duyulan ilgiyi arttırmaktadır. Radyasyon kürleştirilmesi terimi sıvının katıya dönüşümünü tanımlar ya da radyasyon yoluyla polimerlerin fiziksel özelliklerini değiştirmek için kullanılır. Endüstride yaygın olarak kullanılan radyasyon türleri genellikle UV veya elektron ışın radyasyonudur. Işık enerjisi ve enerjinin miktarı frekansına bağlıdır.

Enerji  $\alpha$  frekans  $\alpha$  (1/dalga boyu)

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, düşük enerji tüketimi, daha az çevre kirliliğine yol açması ve düşük sıcaklıklarda bile hızlı sertleşebilme avantajlarından dolayı plastik, ahşap, kağıt, ve metal endüstrisi gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmakta ve formülasyonları organik solvent içermediğinden dolayı UV ile kürleştirme teknolojisi “yeşil teknoloji” olarak adlandırılmaktadır.

UV ile sertleştirme yöntemlerinde ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve beyazlaşması ayrıca kokusuz olması tercih edilir. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sisteminden bahsedilebilir. Bunlar aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrayan ve reaktif

parçacıklar oluşturan I. tipler ve yardımcı başlatıcı varlığında aktif türler oluşturan II. tip fotobaşlatıcılar.

I. tipler düşük triplet ömürleri ve ışıktan aldıkları enerji ile kendi kendilerine  $\alpha$  veya  $\beta$  bölünmesine uğrayarak radikal merkezler üretirler. Bu parçacıklardan en az bir tanesi aktiftir ve monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır.

Öte yandan görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirlikleri yüzünden fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda II. tip başlatıcılar yoğun olarak kullanılmaktadır. II. tip fotobaşlatıcılar arasında benzofenon türevleri az sarılaşmaya neden olmaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar ve bu yardımcı molekül olmaksızın polimerizasyon gerçekleşmemektedir.

Tiyokzantonlar özellikle vinil polimerizasyonunda çokca kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Bu bileşiklerin fotobaşlama etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Tiyokzantonların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

Fotobaşlatıcı içeren sistemlerde başlatıcıların etkinliklerini arttırmak için 'uyarıcı (sensitizer)' denilen bileşikler de kullanılabilir. Buradaki sistemlerde serbest radikaller sadece fotobaşlatıcının direkt olarak uyarılması ile değil de, uyarıcıdan fotobaşlatıcıya enerji transferi ile oluşabilir (Keskin vd., 2008). Tiyokzanton türevleri gibi foto-uyarıcılar, özellikle pigmentli kaplamalarda sertleştirme özelliklerini geliştirmek için de kullanılabilirler. Bu uyarıcılar 350 ve 400 nm arasında ultraviyole ışık absorpsiyonu yaparlar ve düşük triplet hal enerjisine sahip başlatıcıya enerji aktarırlar .

Bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fenil fosfin oksit (BAPO) ve (2,4,6-trimetilbenzoil) difenil fosfin oksit (TMDPO) gibi I. tip başlatıcılar görünür bölgede absorpsiyona sahiptir. (2,4,6-Trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit (TMDPO) ve bis(2,4,6-Trimetilbenzoil)fenilfosfin oksit (BAPO) kaplama sanayisinde yaygın olarak kullanılan görünür başlatıcılardandır. Açıl fosfin oksitlerin fotobaşlatıcı olarak seçilmelerindeki önemli nedenler: UV absorpsiyon özelliğinin iyi olması, benzoil ve fosfinoil radikalleri verecek şekilde etkin fotodissosiyasyona uğramaları, üretilen radikallerin akrilat monomerlerine karşı yüksek reaktivitesi ve kalın

filmleri k rleştirmede kullanılmasıdır (Williams vd., 2000). Açilfosfin oksitler UV kürleştirme koşulları altında hızlıca fotodekompoze olduğundan, açilfosfin oksitlerin ince filmlerin kürleşmesinde kullanılması uygun değildir. Açilfosfin oksitlerin hava atmosferinde kürleştirme etkisini geliştirmek için amin kullanılır. Bu sinerjistik etki, ne başlatıcıların fotokimyasını ne de radyasyonla oluşan radikallerin aminle etkileşmesini içerir.  rnek bir bileşikle gerçekleştirilen deneylerde  $\alpha$ -aminoalkilin başlatma basamağına bir katkısı bulunmadığı, rolünün oksijen yakalayıcı olduğu gözlemlenmiştir. Oluşan ikinci bileşiğin rolü oksijen yakalayıcıdır. Ayrıca, aminin eklenmesiyle formülasyonların ömrü uzamaktadır (Dietliker, 1991). Açilfosfin ve bisailfosfinoksitlerin diğer bir dezavantajı yakın UV spektral bölgede düşük molar absorptivite katsayısına sahip olmalarıdır ( $\sim 600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 360 nm'de). Yüksek molar absorptivite katsayısına sahip bir triplet uyarıcının katılmasıyla ışık absopsiyonu geliştirilebilir.  $\alpha$ -aminoasetofenon fotobaşlatıcılarının etkinliğinin, uyarıcı olarak tiyokzantonun katılmasıyla arttırıldığı daha önce yayınlanmıştır (Angiolini vd., 1996; Dietliker vd., 2006).

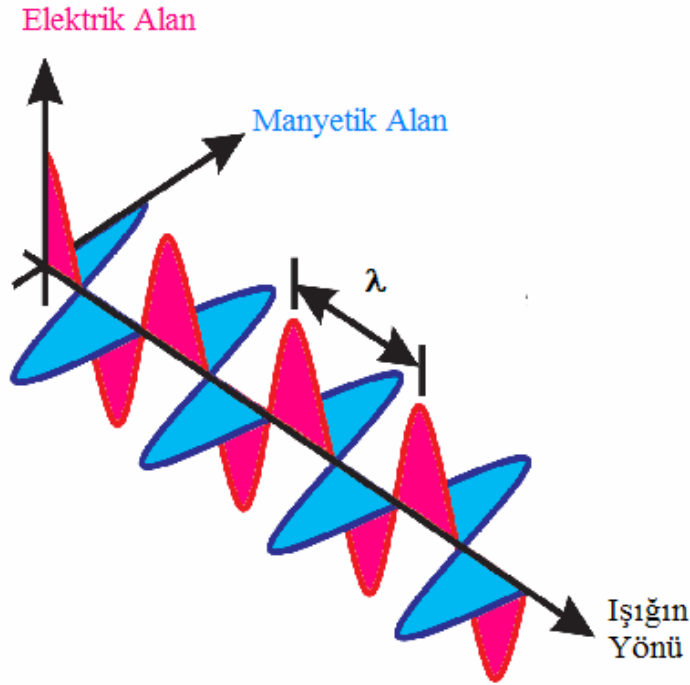
Bu çalışmada bilimsel ve teknolojik uygulamalara yönelik olarak II. tip 4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten-9-on (TX-TMDPO) fotobaşlatıcısı sentezlenmiş, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİ

### 2.1 Işık

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

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



Şekil 2.1 Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.

Işık, belli bir enerjiye sahip ve sinusoidal dalgalar halinde hareket eden bir radyasyon şeklidir (Skoog ve Leary 1992). Elektromanyetik ışınım dalga ve tanecik olmak üzere iki karaktere sahiptir. Işığın tanecik özelliği Planck'ın siyah cisim ışıması kanunundan sonra Einstein'in fotoelektrik olayı ile de desteklenmiştir (McQuarrie 1983).

1. Dalga karakteri: Işımanın yayılması için bir ortam gerekli olup bu dalganın boyu, frekansı, hızı ve şiddeti vardır. Uzayda sinüzoidal (dalga hareketiyle) yayılan **elektrik** ve **manyetik**

vektörlere sahiptir. Işığın elektriksel alanı ile maddenin bağ elektronları etkileşir. Bundan dolayı madde ile etkileşiminde elektrik vektörü rol oynar.

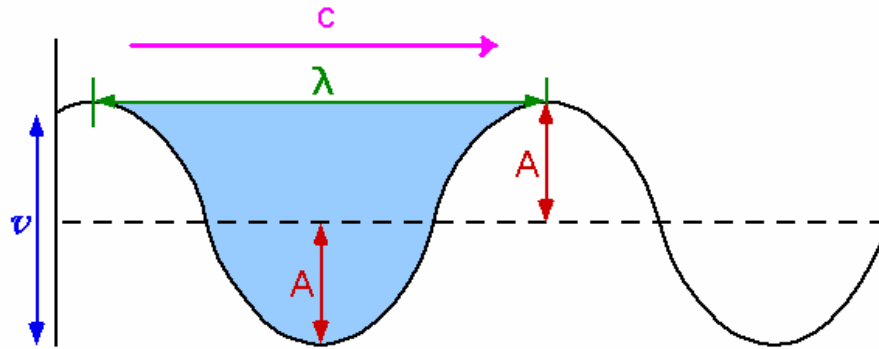
Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak veya kabaca iki tepe noktası arasındaki mesafe olarak isimlendirilir ve  $\lambda$  ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise  $\nu$  ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır. Dalga şiddeti ( $A$ ), Sinüsoidal hareket eden dalganın apsisten uzaklığıdır (Wayne, 1970).

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

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

$$\lambda = \text{Dalga boyu}$$

$$\nu = \text{Frekans}$$



Şekil 2.2 Elektromanyetik dalga.

2) Tanecik karakteri: Işığın madde ile girişimi, ışığın parçacık özelliği ile açıklanır. Bir ışın demeti çok sayıda tanecikten oluşur. Enerjili bu taneciklere foton denir. Her parçacığın (foton) belli bir enerjisi vardır. Einstein-Planck formülüne göre

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

$$E = \text{Fotonların her birinin enerjisi}$$

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

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



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

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

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

$A = \text{Dalga şiddeti}$

Eşitlik (2.2) kullanılarak belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlar hesaplanabilir.

Işık bir enerjidir ve enerji miktarı frekansıyla doğru orantılıdır.

Enerji  $\propto$  Frekans  $\propto 1/\lambda$

## 2.2 Elektromanyetik Spektrum

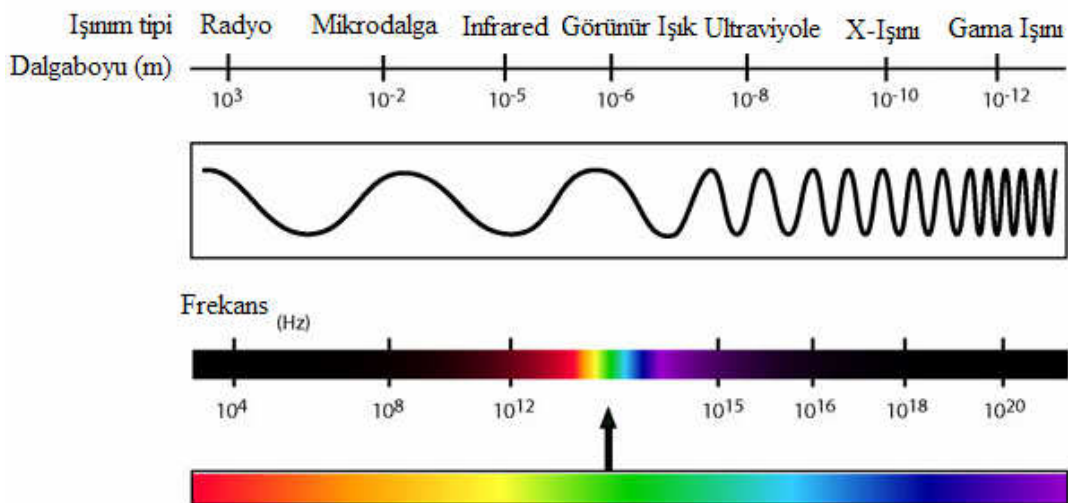
Optik radyasyon üç kısma ayrılır;

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.



Şekil 2.3 Elektromanyetik spektrum.

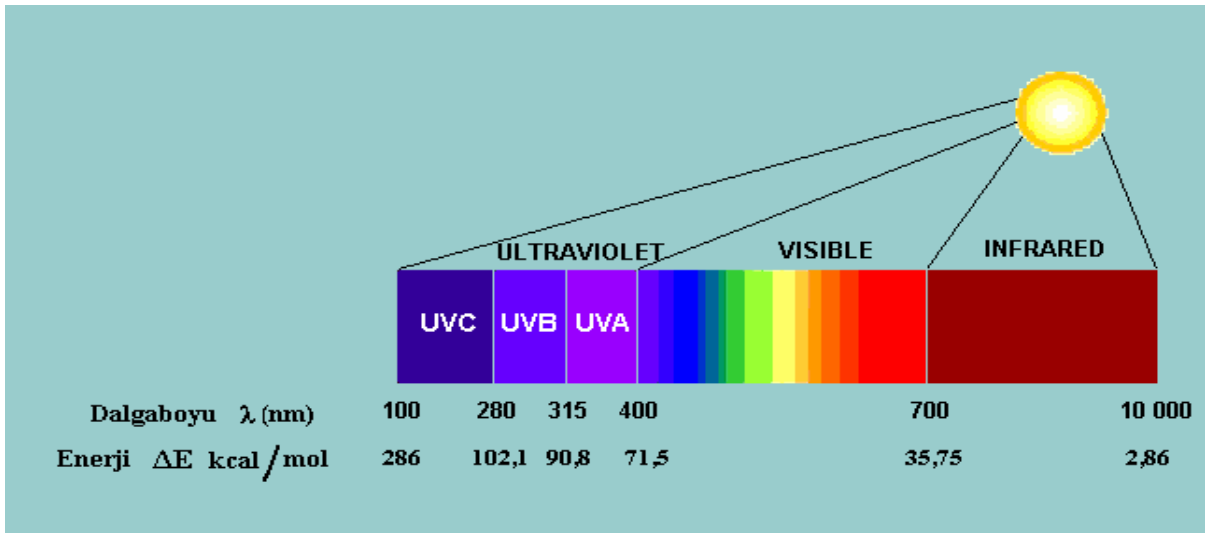
İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışıktan ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $4 \times 10^{-7} \text{ m}$ ) başlayıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $8 \times 10^{-7} \text{ m}$ ).  $400 \text{ nm}$ 'den daha kısa ve  $800 \text{ nm}$ 'den daha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

Ultraviyole ışık dalga boyuna göre şöyle sınıflandırılır;

UVA 315-380 nm

UVB 315-280 nm

UVC 280-100 nm



Şekil 2.4 Bir fotonun dalgaboyu ve bu dalga boyunda bir mol fotonun enerjisi.

Bir molekülün birinci uyarılmış hali ile temel hali arasındaki  $\Delta E$  enerji farkı ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot c / \lambda = 28600 / \lambda \quad (2.3)$$

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

### 2.3 Absorpsiyon Prensibi

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

Pratik uygulamalarda UV veya visible ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığın absorpsiyonundan sorumlu bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanır. Işığın yayınımlından sorumlu bir atom veya atomlar grubuna '*lumofor*' denir. Tipik organik kromofor ve lumoforlar C=C, C=O, ve aromatik gruplardır. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir (Dietliker, 1991). Çizelge 2.1' de çeşitli organik kromofor gruplarının en yüksek absorpsiyon bantları ve molar absorbtivite katsayıları gösterilmektedir (Turro, 1991).

Formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Eğer, formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcıyla aynı dalga boyunda ışığı absorpluyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer bileşenler arasında bir yarışma oluşur ve başlatıcı radikallerin etkinliği azalır. Bu yüzden, kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması çok önemlidir (Dietliker, 1991).

Formülasyondaki diğer bileşenlerin çoğunun konsantrasyonu, fotobaşlatıcı konsantrasyonundan yüksektir. Pigmentler başlatıcı sistemlerinde belirtilen aralıklarda çok güçlü absorpsiyon yaptıkları için, fotobaşlatıcı için en zarar verici bileşenlerdendir. Diğer yandan, bir pigment tarafından ışık absorpsiyonu, kürleşmiş sistemlere istenilen rengi vermesi açısından faydalı bir durumdur (Dietliker, 1991).

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

1. Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.
2. Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.
3. Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.

4. Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir. Bu özellikle, pigment içeren sistemlerde önemlidir.

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).

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

#### 2.4 Radyasyonun Absorplanması: Lambert-Beer Kanunu

Kantitatif fotokimya da örneğin absorpladığı ışık miktarı bilinmek zorundadır (Cowan, 1976). Bunun için bir küvet içindeki maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyon gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir (Randy ve Rabek, 1975).

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektrofotometre ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti  $I_0$ , tüpten geçen ışığın şiddeti  $I_1$  ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_1 / I_0 \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir (O dian, 1981).

Homojen sistemlerde monokromatik ışık absorpsiyonu Lambert Beer kanunu ile açıklanır. (Şekil 2.5)

$$I_1 = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.5)$$

$I_1$  = Geçen ışık yoğunluğu

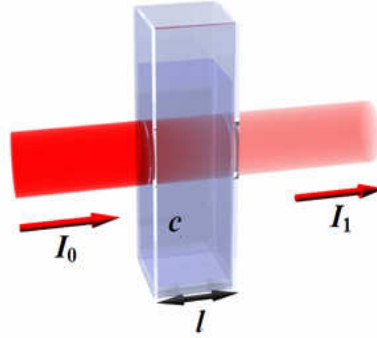
$I_0$  = Gelen ışık yoğunluğu

$\epsilon$  = Molar absorpsiyon katsayısı

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

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

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



Şekil 2.5 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi.

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

$$-\ln (I_t/I_0) = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.6)$$

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

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.7)$$

Molar absorptivite katsayısı ( $\epsilon$ ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir (Pappas, 1987).

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

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

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda oluşan veya reaksiyona giren bir sayı molekül sayısı arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı kuvantum verimi olarak ifade edilir ve  $\Phi$  ile gösterilir.

Verilen bir sistemle kuvantum verimi ;

$$\Phi = \frac{\text{Bir sistemde reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan kuantum sayısı}} \quad (2.9)$$

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

$\phi = 1$  ise; her 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, 1996).

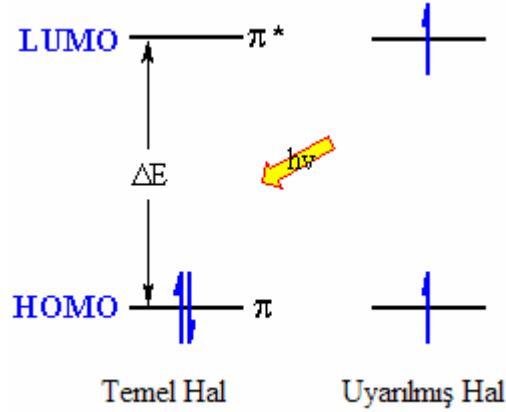
Enerjinin korunumu kanununa göre  $\phi_{\text{toplam}} = \sum \phi_i = 1$  'dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı 1'e eşittir ( Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976).

## 2.5 Elektronik Yapılar

Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Bu hal elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere (MO) yerleşmesiyle karakterize edilir (Dewar ve Dougherty, 1975). Her bir moleküler orbital en çok iki elektron içerir ve ters spinli olmalıdır. Elektronik olarak uyarılmış hal üzere bir molekül en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır. (Şekil 2.6)

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

molekölün elektronları HOMO'dan LUMO'ya çıkar ve böylece elektronların temel halden uyarılmış hal geçişleri gerçekleşir. Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi uyarılmış hal enerjisi ile temel hal enerjisi arasındaki farktır. (Eşitlik 2.10)

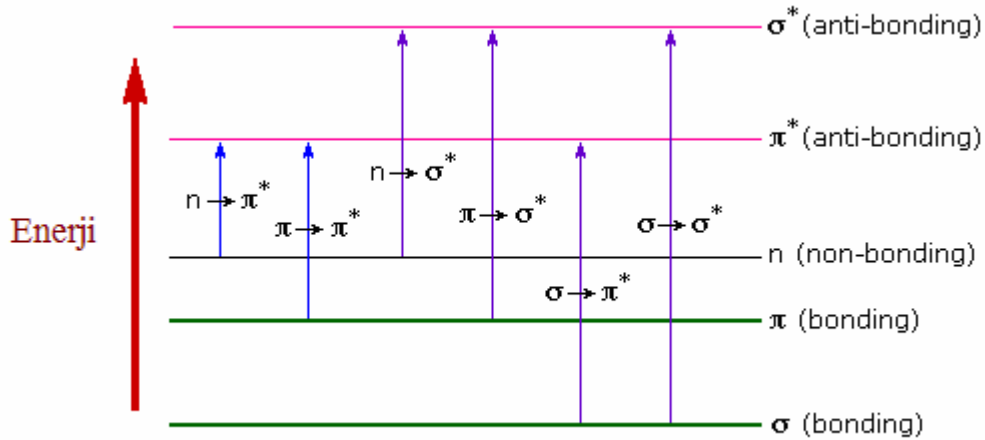


Şekil 2.6 Atomik orbitallerde elektron dizilişleri.

$$\Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} \quad (2.10)$$

Işığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle  $\pi$  orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse  $n$  orbitalleridir. Non-bonding bir orbital için ön koşul; çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir heteroatom (oksijen veya azot gibi) içermesidir. Bir bonding orbital, bir non-bonding orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-bonding orbital ise en yüksek enerjiye sahiptir (Dietliker, 1991).

Elektronik geçişler;



Şekil 2.7 Moleküler bağ orbitalleri.

orbitallerinde meydana gelmektedir. Bütün moleküller  $\delta$  bağlarına sahiptir.  $\pi$  veya  $\pi^*$  orbitalleriyle ilgili geçişler, yapıda çifte bağların varlığını gerektirir (Dietliker, 1991).

Bu geçişler farklı dalga boylarında meydana gelir. Örneğin;  $\delta \longrightarrow \delta^*$  geçişleri 180 nm'den daha küçük dalga boylarında meydana gelir ve yüksek enerji gerektirir. Bu yüzden, UV sistemlerinde bu geçiş gerçekleşmez (Dietliker, 1991).

### 2.5.1 $\pi$ , $\sigma$ ve n Orbitalleri Arasındaki Geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer.

Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır;

Bağ elektronları (  $\pi$  ve  $\sigma$  bağ orbitallerindeki elektronlar ); oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar)

İki atom orbitalinin doğrusal bileşimi ile iki tane molekül orbitali meydana gelir; AO lerinden daha düşük enerjili bağ molekül orbitali ve daha yüksek enerjili antibağ (veya karşı bağ) molekül orbitali.

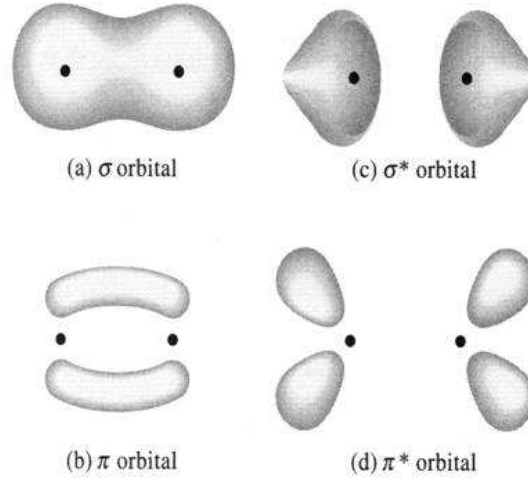
Orbital türleri şunlardır ;

Sigma ( $\sigma$ ) orbitalleri ; AO lerinin “uç uca” örtüşmesi, diğer bir deyişle tek lop örtüşmesi ile oluşur. Şekil de gösterildiği gibi, bir sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir.

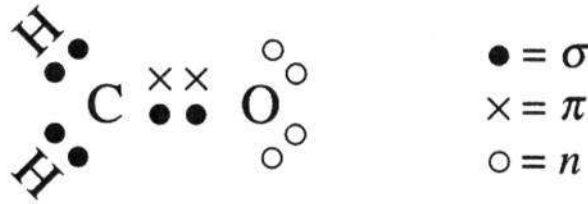
Pi ( $\pi$ ) orbitalleri, iki tane p AO lerinin “yan yana” örtüşmesi ile oluşurlar. İki lop örtüşmesi ile meydana gelirler. Bu orbitaller bağ eksenini doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.

Bağ yapmayan orbitaller (n) ; s orbitali p orbitalinin iki lobu ile örtüşürse toplam örtüşme sıfır olur.





Şekil 2.8 ( $\sigma$ - $\sigma^*$ ) ve ( $\pi$  -  $\pi^*$ ) orbitalleri.



Şekil 2.9 Formaldehitte molekül orbital türleri.

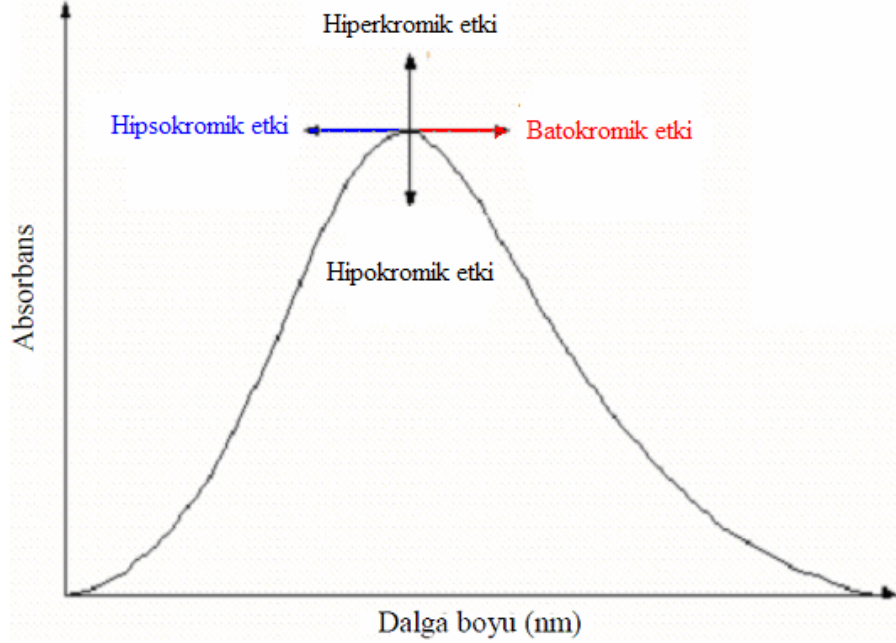
$\sigma \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri: Bir molekülde  $\sigma$  bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla  $\sigma \rightarrow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

$n \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri: Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir

$n \rightarrow \sigma^*$  geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan  $n \rightarrow \sigma^*$  pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

$n \rightarrow \pi^*$ , ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  Geçişleri 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de,  $\pi^*$  orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (hipsokromik veya maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için karşıt eğilim (batokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir. Molar absorpsiyon katsayısının şiddetinde yani absorpsiyon şiddetinde bir azalma (hipokromik) veya artma (hiperkromik) gözlenebilir (Hornig 1992) (Şekil 2.10).

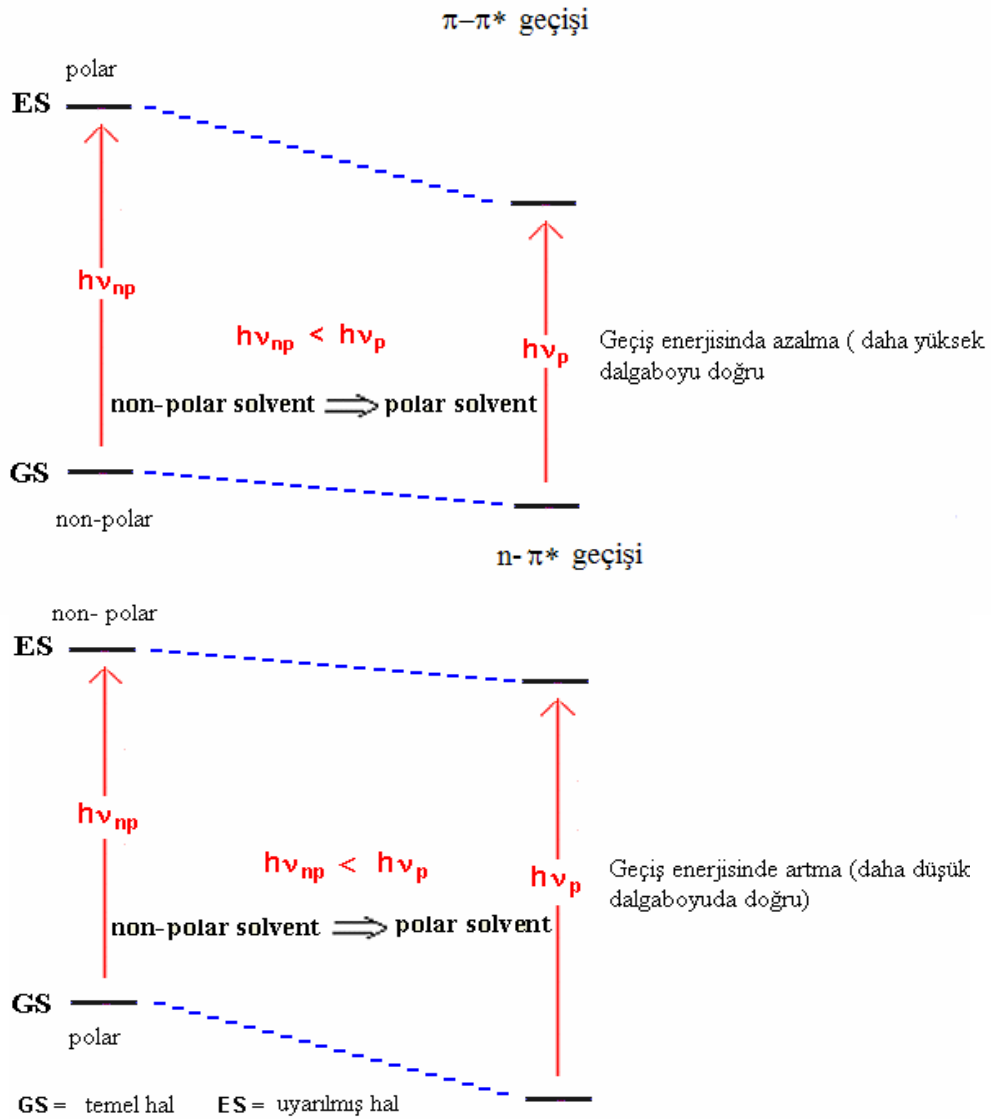


Şekil 2.10 Absorpsiyon band şiddetinin ve dalgaboyu kaymalarının şematik gösterimi (Zollinger, 1987).

Farklı polaritelerdeki çözücülerde fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi, ışık absorpsiyonu sonucu oluşan farklı absorpsiyon geçişlerinin yapısının aydınlatılmasına yardımcı olur. Absorpsiyon özelliklerine çözücü polaritesinin etkisi, temel ve uyarılmış hallerdeki farklı polaritelere dayanarak açıklanabilir (Neumann vd., 1997).

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

çünkü  $\pi^*$  orbitalleri daha polardır. Bu nedenle, çözücü farklılaşmasıyla oluşan kaymaların nedeni, çözücü moleküllerinin uyarılmış haldeki molekülü çözme yeteneği ile temel haldeki molekülü çözme yeteneğiyle kıyaslandığında oluşan farklılıktan kaynaklanmaktadır (Allen vd., 1999). Polar çözücüde eğer maviye kayma gözleniyorsa geçiş  $n \rightarrow \pi^*$  veya  $n \rightarrow \sigma^*$  dır. Eğer kırmızıya kayma gözleniyorsa geçiş  $\pi \rightarrow \pi^*$  eğilimlidir.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişindeki maviye kaymanın sebebi, uyarılmış halin temel hale göre daha az kuvvette çözülmüş olmasıdır.



Şekil 2.11 Temel ve uyarılmış hallerdeki farklı polaritelere dayanarak absorpsiyon özelliklerine etkisi.

## 2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

Bir molekül bir foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve çevresindekilerle termal dengede olmadığından kısa bir ömre sahiptir.

Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler.

Fotofiziksel işlemler	Fotokimyasal işlemler
Termal enerjiye dönüşüm	Serbest radikal oluşumu
Haller arasında dönüşüm	Halka kapanması
Enerji transferi	Molekül içi düzenleme
Işımalı dağılım	Eliminasyon

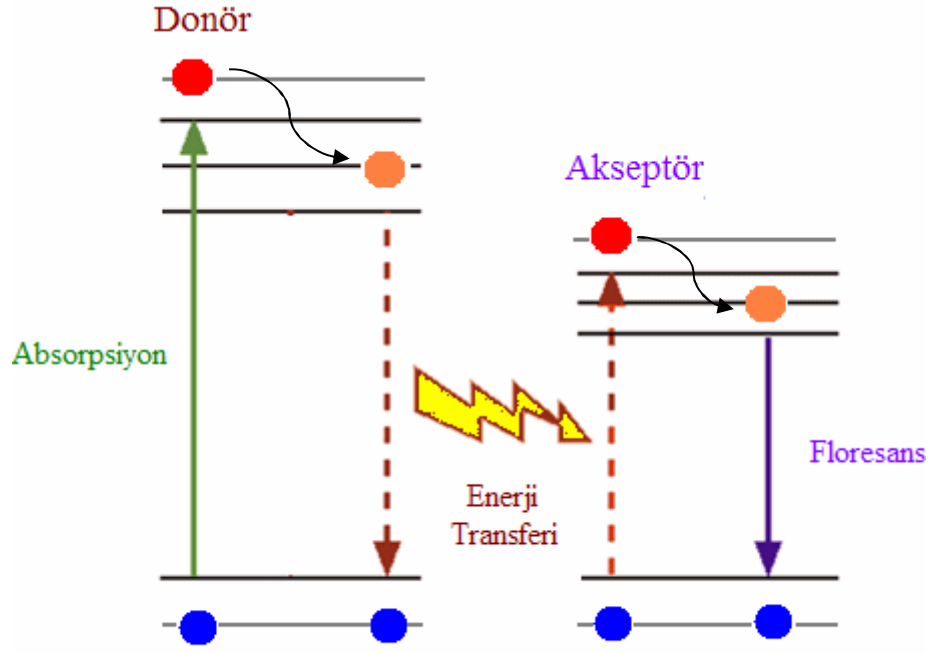
Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman Çizelge 2.2' de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışımalı enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür (Eşitlik 2.11).



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

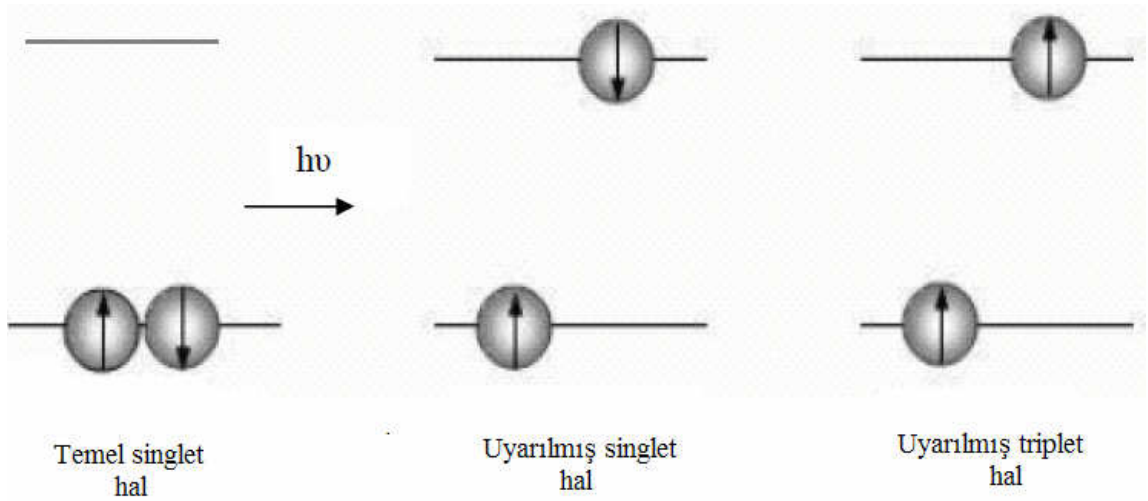
Elektronik enerji transferlerinin ikinci mekanizması ışımasız enerji transferidir. Enerji transferi ile  $\text{D}^*$  ve A etkileşimine gereksinim duyar. Bu işlemin  $[\text{D}^*\text{A}]$  ikili kompleksinin oluşumuyla yürüdüğü düşünülmektedir.



Şekil 0.12 Donör ile akseptör arasındaki ilişki.

## 2.6 Moleküllerin Singlet ve Triplet Halleri

Bir atom veya bir molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu, elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı'na göre yerleşmesi ile ortaya çıkar ve bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Moleküllerin singlet ve triplet enerji seviyeleri (Turro, 1978).

Tamamen dolu olan orbitaller iki elektron içerirler, spinler çiftleşmiştir ve bu singlet hal olarak adlandırılır. Elektron spinleri çiftleşmiş halde bulunan uyarılmamış molekül, temel elektronik singlet ( $S_0$ ) durumundadır. Bu molekül tarafından bir foton absorpsiyonu, molekülün daha yüksek enerji seviyesine uyarılması ile sonuçlanır. Eğer geçiş spin değişimi olmaksızın temel singlet halden olursa, uyarılmış elektronik hal de singlet olur ( $S_1$ ). Uygun frekanslı enerji absorbe edilirse, yüksek uyarılmış singletler ( $S_2, S_3, \dots$ ) oluşacaktır. Eğer bu geçiş spinin değişimi ile oluşursa triplet hal ( $T_1$ ) oluşacaktır. Farklı tür haller arasındaki geçişler spin yasaklıdır ve yalnızca singlet ve triplet haller arasındaki spin-orbit eşleşmesinden dolayı sınırlı bir boyutta oluşur. Yüksek uyarılmış tripletler ( $T_2, T_3, \dots T_i$ ) sadece en düşük triplet durumda bir molekül, yeni bir foton absorbe ettiği zaman oluşabilir.

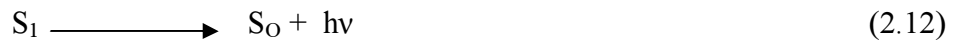
Bir triplet hal her zaman kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerjilidir. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir; triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından, Pauli Prensipleri gereğince birbirine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirlerinden uzakta olduğu için de, elektronik itmede bir azalma ve sistemin enerjisinde bir düşme olur.

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale geri dönmek ister. Atom veya molekül temel hale dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması gözlenir. Bu olaya genel olarak Lüminesans denir. Fazla enerjinin tümü ışık şeklinde atılıyorsa, yayılan ışığın enerjisi uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşittir.

### 2.6.1 Işımalı Geçişler:

İki çeşit lüminesans vardır;

**Floresans:** Aynı tür haller arasındaki ışımalı geçiştir. Genellikle  $S_1$  seviyesinde meydana gelir. Bu emisyonun ömrü kısadır ( $10^{-9} - 10^{-5}$  s).



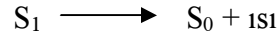
**Fosforesans:** Farklı tür haller arasındaki spin- yasaklı ışımalı geçiştir. Ömrü ( $10^{-3} - 10^{-2}$  s)



### 2.6.2 Işımasız Geçişler :

Işımasız geçişler farklı elektronik haller arasında meydana gelir. İki tip ışımasız geçiş mevcuttur;

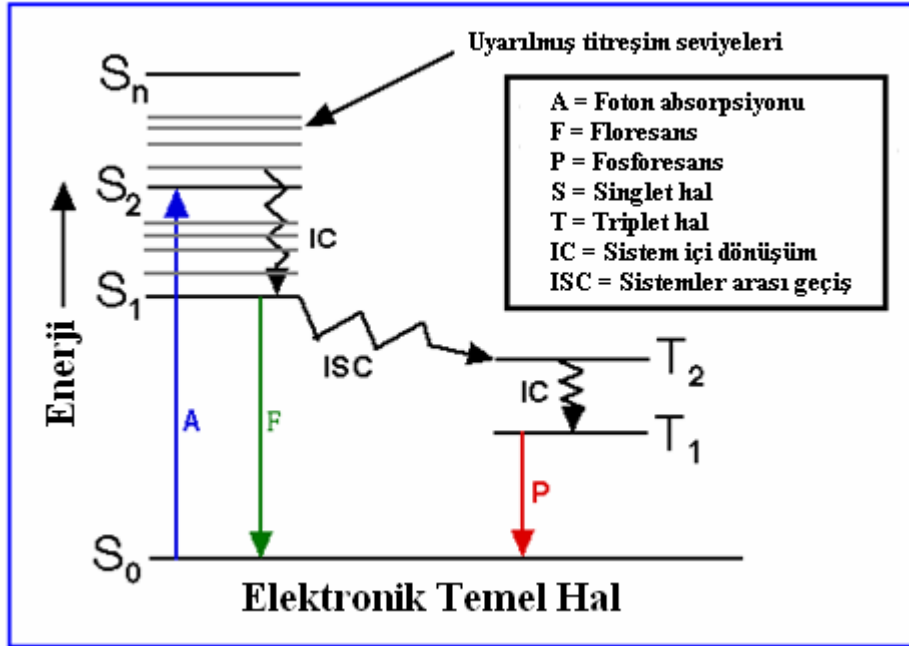
**İç Dönüşüm (IC) :** Aynı tür iki hal arasında spin izinli ışımaz geçiştir.



**Sistemler Arası Geçiş (ISC) :** Farklı tür iki hal arasındaki spin yasaklı ışımaz geçiştir.



Tüm bu prosesler, Jablonski Diyagramı ile özetlenebilir.



Şekil 2.14 Jablonski diyagramı.

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir.  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken  $T_1$  ve  $T_2$ , triplet halleri göstermektedir (Cowan ve Drisko, 1976).

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

Jablonski Diyagramı bir fotolüminesans molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramıdır. En alttaki enerji seviyesi singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, So ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Triplet hale doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür, çünkü bu işlem, multiplisitede bir değişmeyi gerektirir; bu tip düşük olasılıkla bir geçişe “yasaklanmış” denir.

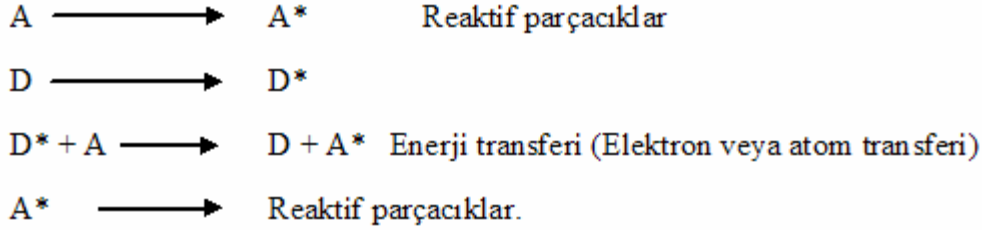
Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa “*floresans*” denir. Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise “*fosforesans*” denir.

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun neticesinde; uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı,  $10^{-10}$  -  $10^{-6}$  s sürerken, fosforesans  $10^{-6}$  –  $10^2$  s sürer. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlanmanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun ışınlanmanın sürmesine sebep olur. Birçok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotolüminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışınlanma türünden daha uzun dalga boyundadır. Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 2.14’ de düz düşey okların gösterdiği gibi, bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımsız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımsız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımsız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

Bir maddenin lüminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; lüminesans olurken bu faktörler, emisyon şiddetini de belirler.



Bir sistem, ışığa duyarlı olabilmek için, onu absorplama yeteneğine sahip olmalıdır ve bunu, ya polimerizasyonu başlatacak ya da bir çapraz bağlayıcı reaksiyona uğratabilecek türleri yaygınlaştırmak için kullanmalıdır.



Bir fotobaşlatıcının (A) rolü, polimerizasyonu başlatacak reaktif parçaları yaygınlaştırmaktır ama bir fotosensitizer (D), dayanıklı reaktif parçacıkların üretimine neden olur.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu kararsız durumdan enerjilerini yayarak kurtulurlar ve moleküler emisyon gerçekleşir.

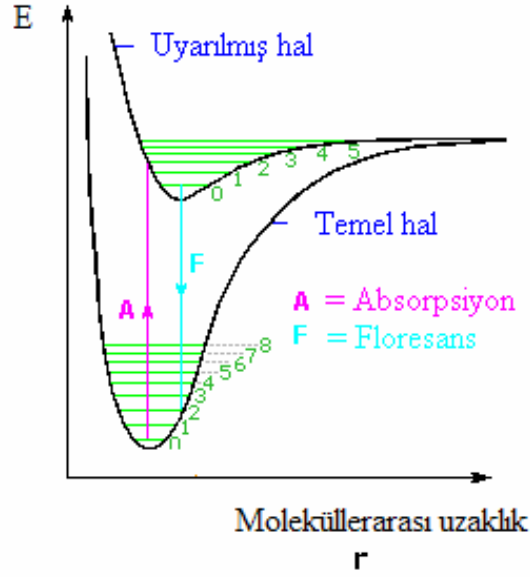
Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılmasında veya uyarılmış halden temel hale dönmesindeki ışıma enerjileri 200-600 kJ/mol'dür. Bundan dolayı, moleküllerin elektronik spektrumları atomlardaki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de ancak belirli değerlerde olabilir yani; kuantlaşmıştır ve her bir enerji türü değişik kuantum sayıları ile belirlenir. Molekülün toplam enerjisi;

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.18)$$

$E_e$  = Elektronik enerji,  $E_t$  = Titreşim Enerjisi,  $E_d$  = Dönme Enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu, molekülün elektronik enerjisi ile beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin Absorpsiyon spektrumları, atomik absorpsiyon hatları gibi keskin olmayıp, spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme olayı  $10^{-10}$  s, titreşim hareketi ise  $10^{-2}$  s kadar bir sürede gerçekleşir.

Elektronun bir orbitalden diğer bir orbitale geçişi yaklaşık  $10^{-15}$  s kadar sürer. Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye 'Franck-Condon' İlkesi denir (Cowan ve Drisko, 1976).



Şekil 2.15 Franck-Condon geçişi.

Morse Eğrileri, iki atomlu bir sistemin relatif enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir. Eğrinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler seviyelerin titreşim seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25° C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük titreşimsel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır (Franck–Condon Prensibi). Şekil 2.15’de görüldüğü üzere  $S_0$  ve  $S_1$  seviyeleri arasındaki bu geçiş ‘**Franck–Condon Geçisi**’ olarak isimlendirilir (Cowen, Drisko, 1976).

## 2.7 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları

Kaplamadaki UV sertleştirme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyondur. En yaygın kullanılan üç aşamadan oluşan, zincir reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

- 1- Başlama
- 2- Çoğalma
- 3- Sonlanma

Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler kullanılarak gerçekleştirilir. UV kaplama ile serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürümü ya da deaktivasyonu mümkündür. Ayrıca büyüyen polimer radikalleri oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerinin oluşumuna neden olur. Bu da kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur. Birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

## 2.8 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu fotokimyasal bir olayla başlangıç adımının meydana geldiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilebilirler.

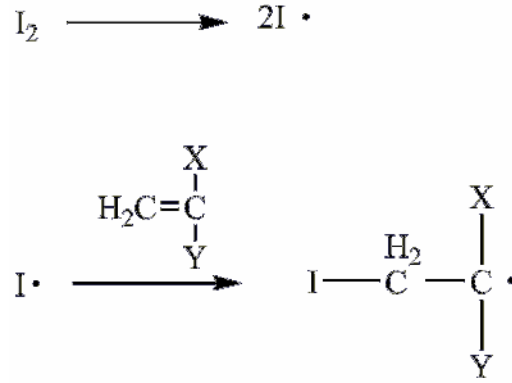
Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonun reaksiyonunun en önemli özelliği temel adım olarak bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana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

1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

### 2.8.1 Başlama

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

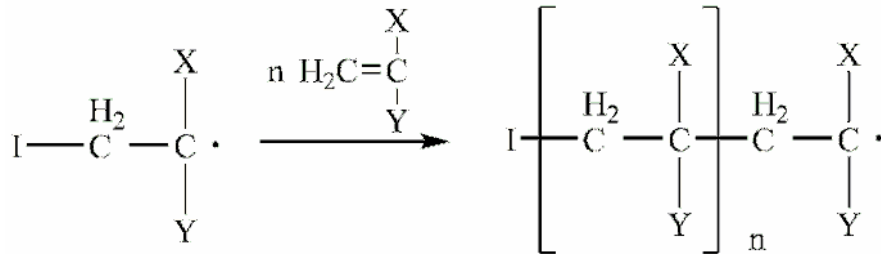
İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır ( Şekil 2.16) (Solomon, 1995).



Şekil 2.16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

### 2.8.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (Şekil 2.17).

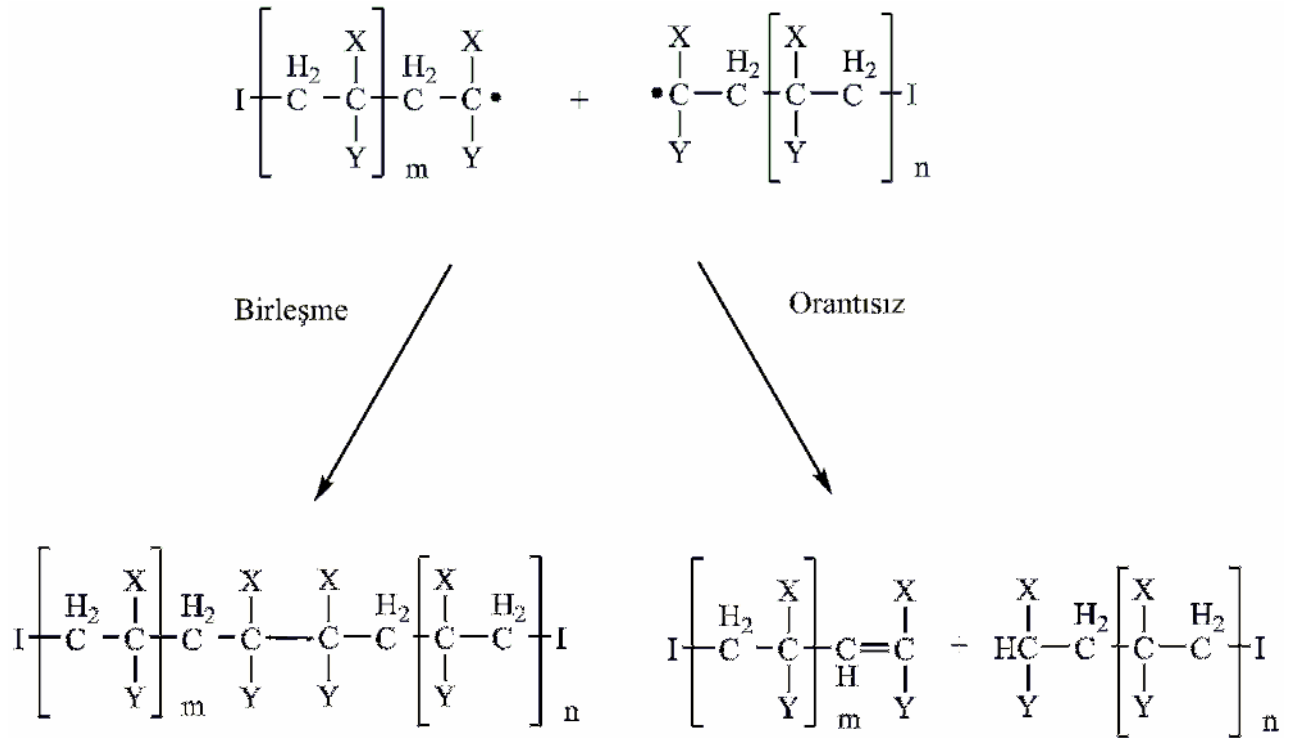


Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

### 2.8.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma adımı birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma (Şekil 2.18) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



Şekil 2.18 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma aşaması.

## 2.9 Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları

Fotokimyasal bir reaksiyon farklı mekanizmalar üzerinden meydana gelebilir (Dietliker, 1991). Bunlar;

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

### 2.9.1 Unimoleküler Reaksiyonlar

#### 2.9.1.1 Direkt Bölünme

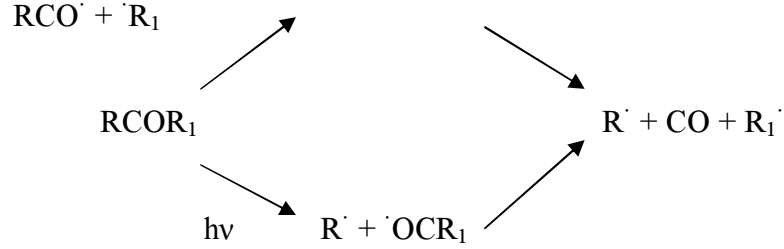
Eğer bir fotobaşlatıcı, uyarılmış halin enerjisinden daha düşük bir bölünme enerjisine sahip bir bağ içeriyorsa, bu bağ reaktif parçacıkları oluşturmak üzere bölünür. Bu olaya direkt bölünme denir ve bu tip fotobaşlatıcılar da I.Tip fotobaşlatıcılar olarak bilinir. Fakat; bağın enerjisi fotobaşlatıcının genellikle maruz kaldığı sıcaklıklarda kolaylıkla parçalanabilecek kadar da düşük olmamalıdır. Bu yüzden de; fotobaşlatıcının iyi bir termal kararlılığa sahip olması gerekir. Bu tip fotobaşlatıcılar hem serbest radikal polimerizasyonunda hem de, kationik polimerizasyonda kullanılabilirler (Dietliker, 1991)

#### 2.9.1.2 Karbonil Grubunun Norrish Reaksiyonları

Karbonil grubu, UV veya vis-ışık kullanılarak serbest radikal mekanizmasıyla küreleştirilebilen kaplamalarda gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonların merkezinde yer alır. Uyarılmış organik karbonil bileşikleri, çok çeşitli fotokimyasal reaksiyonlara uğrayabilirler fakat; unimoleküler fotokimyasal reaksiyonlarda, sadece Norrish I.Tip bölünmesi polimerizasyonu başlatacak radikalleri üretebilir. Norrish Tip II reaksiyonları da radikal üretir ancak; bu radikaller her zaman polimerizasyonu başlatmazlar, diğer proseslere katılırlar (Dietliker, 1991)

### a) Norrish Tip I Reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda, karbonil grubu ve komşu  $\alpha$ - karbonu arasındaki bağın bölünmesi sonucu, homolitik parçalanma meydana gelir (Şekil 2.19) (Dietliker, 1991).



Şekil 2.19 I. Tip Norrish reaksiyonu (Dietliker, 1991).

### b) Norrish Tip II Reaksiyonu

Norrish Tip II reaksiyonları,  $\gamma$  pozisyonundan bir hidrojen atomu abstraksiyonu ile meydana gelir ve bu da ilk olarak, 1,4-biradikal bir molekülün oluşumuyla ya da; yapıya bağlı olarak ürün parçalanma reaksiyonu ile enol ve alken oluşturur.

Karbonil bileşiğinin yapısı, foton absorpsiyonundan sonra hangi reaksiyon yolunun izleneceğini belirler. Sadece Norrish Tip I bölünmesi sonucu oluşan ürünler başlatma proseslerinde faydalı olduğu için,  $\alpha$ -bölünmesi yapan I.Tip fotobaşlatıcıların geliştirilmesi büyük bir amaç haline gelmiştir (Dietliker, 1991).

### 2.9.2 Bimoleküler Reaksiyonlar

Bir molekülün uyarılmış hali, bölünme reaksiyonuna uğramaz. Fakat; molekül başka bir molekülle bimoleküler bir reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkları üretebilir. Bu başlatıcı sistemler, bimoleküler veya II. Tip başlatıcılar olarak anılırlar. Işığın absorplayan molekül sensitizer ve diğer molekül yardımcı başlatıcı olarak adlandırılır. Böyle bir sistemde, hem sensitizerin hem de yardımcı başlatıcının varlığı başlama işlemi açısından zorunludur (Dietliker, 1991).

Aynı zamanda, fotobaşlatıcıyı veya başlatıcı sistemini enerji yoluyla veya sensitizer molekülünden elektron transferi yoluyla aktive etmek de mümkündür. Bu durumda, fotobaşlatıcı sensitizer yokluğunda bile polimerizasyonu başlatabilir (Dietliker, 1991).

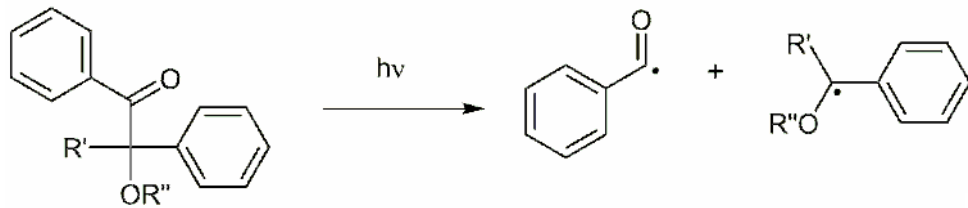
## 2.10 Fotobaşlatıcı Sistemleri

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

### 2.10.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

Tip fotobaşlatıcılar aydınlatma sonucunda unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar (Eşitlik 2.19). Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Mishra ve Yağcı, 1998).

I. Tip fotobaşlatıcılar çoğunlukla uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir ve direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Norrish I. Tip fotobaşlatıcılar olarak adlandırılırlar. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa  $\alpha$ -bölünmesi ve eğer  $\beta$ -pozisyonunda ise  $\beta$ -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının  $\alpha$ -bölünmesidir, ki bu *I. Tip Norrish* reaksiyonu olarak adlandırılır (Eşitlik 2.19) (Dietliker, 1991).



(2.19)

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

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

$\alpha$ -Bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığında genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha



kısa triplet ömre sahiptirler ( $\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$ ) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I.Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalga boyunda absorblama gibi) *sensitizer* kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar. Ardından sensitizerin triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir (Eşitlik 2. 20). Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınınkinden büyük olmalıdır (Mishra ve Yağcı, 1998).



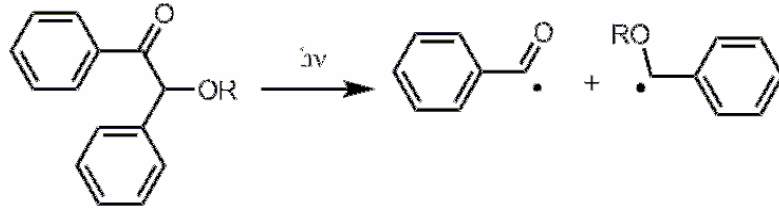
Yüksek başlatma etkinlikleri ve termal kararlılıklarının çok iyi olması sebebiyle alkilaretil ketonlar unimoleküler fotobaşlatıcıların en önemlilerindedir. Benzoin ve türevleri, benzil ketaller, amino asetofenon türevleri, açilfosfin oksitler diğer aromatik ketonlara göre daha iyi absorpsiyon karakteristiğine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

### 2. 10. 1. 1. Benzoin ve Türevleri

Benzoin ve türevleri vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda çok uzun zamandır kullanılan fotobaşlatıcılardandır. Triplet halleri kısa ömürlüdür böylece, çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Davidson, 1999; Fouassier, 1995).

Fotoindüklenmiş  $\alpha$ -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet çözücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa olması bunda en büyük etkidir. Bu nedenle benzoin fotobaşlatıcıları, stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır.

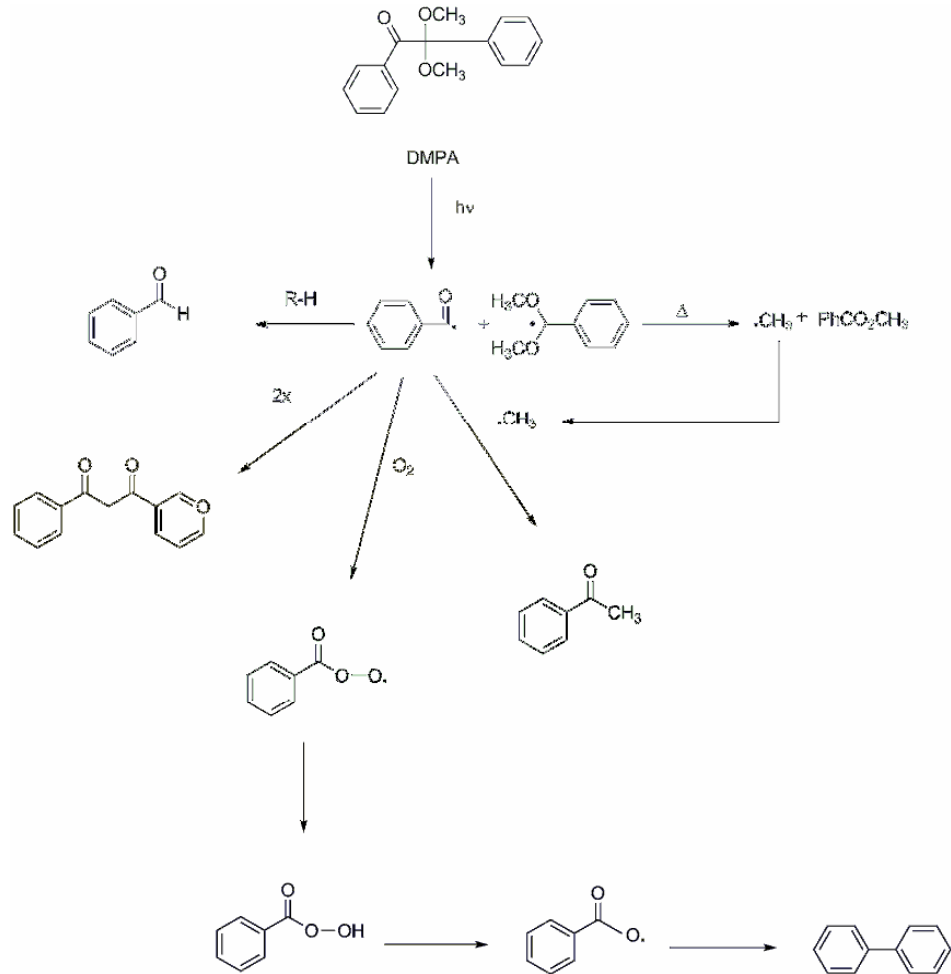
Vinil monomerlerinin yokluğundaki aydınlatmadan meydana gelen ürünler olan benzaldehid ve benzil, hidrojen abstraksiyonu ve benzil radikallerinin dimerizasyonu sonucu oluşurlar.



Şekil 2.20 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.

### 2.10.1.2 Benzil ketaller

Sanayide en çok kullanılan I tip başlatıcılardandır. Benzilketaller çok yönlü kullanım alanı bulan fotobaşlatıcılardandır ve bu sınıfın en bilinen üyesi, 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenondur (DMPA). Hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmaları bu başlatıcının en önemli özelliklerindedir (Yağcı, 1998).

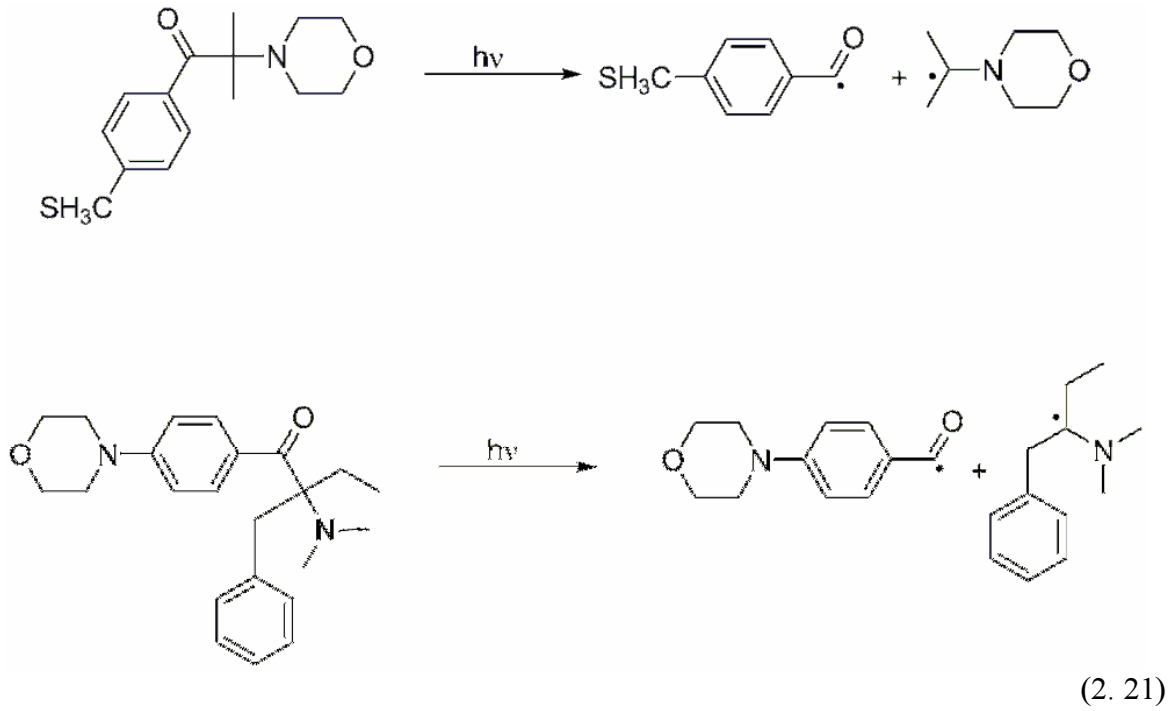


Şekil 2.21 DMPA'nın çözeltideki fotokimyası (Dietliker, 1991).

### 2.10.1.3 $\alpha$ - Amino asetofenon türevleri

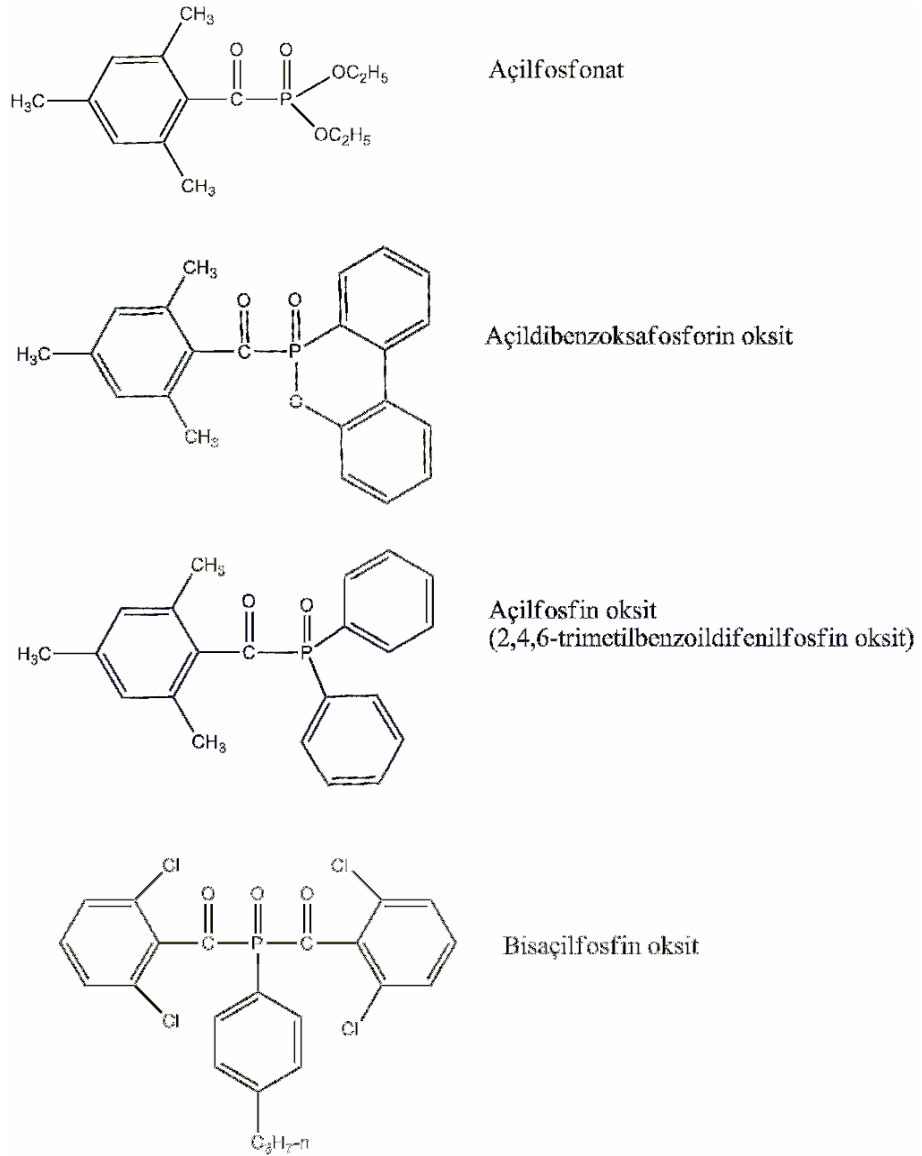
$\alpha$ -Bölünmesine uğrayarak tersiyer amino alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkin olanları, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici sübstitüentlerin yani, alkil veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir (Dietliker, 1991; Arsu ve Davidson, 1995; Jockush ve Turro,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

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



### 2.10.1.4 Açilfosfin Oksitler

Açilfosfin oksitler  $\alpha$ -bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcı sınıfındandırlar. 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit (TMDPO) ticari olarak kullanılan bir fotobaşlatıcıdır. Bu fotobaşlatıcıların ilk temsilcileri, P=O ile C-H bağının yerdeğiştirmesiyle dietoksiasetofenon (DEAP)' dan türevlendirilen ailfosfonik asitlerin dialkil asitleridir. Bununla birlikte aril gruplarının alkoksi grubu ile yer değiştirerek elde edilen fotobaşlatıcılar mükemmel reaktiviteye sahip olur. Bazı açilfosfin oksitlerin yapıları ve türevleri Şekil 2.22'de gösterilmiştir (Dietliker, 1991)



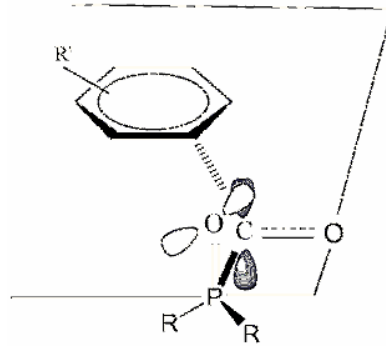
Şekil 2.22 Açilfosfin oksit ve türevleri.

Bu bileşikler kolay sentezlenebilir, fakat başlangıç maddeleri kolay elde edilmediğinden açılfosfin oksitler,  $\alpha$ - bölünmesine uğrayan diğer ticari fotobaşlatıcılara göre daha pahalıdır. Fakat açılfosfin oksitlerin özellikleri göz önüne alındığında bu durum dengelenmektedir. Yakın UV/ görünür bölgede absorpsiyon bantlarına sahip olan açılfosfin oksitler radyasyona maruz kaldığında beyazlaşmaya neden olur. Bu karakteristik özelliği belli uygulama alanları için çok yönlü iken, gün ışığına ve yapay ışığa karşı duyarlı olduğunu gösterir. Bu yüzden bu fotobaşlatıcıların önceden polimerleşmesini önlemek için bir takım önlemler alınmalıdır. Ayrıca, stiren gibi monomerle sönümlenme olmazlar ve kürleşmiş kaplamalarda çok az sarılaşma görülür. Fakat ince filmlerin kürleşmesinde oksijenin olumsuz etkisi gözlemlendiğinden kalın filmlerin kürleşmesinde kullanılır. (Dietliker, 1991)

### a) Absorpsiyon Özellikleri

Açılfosfin oksitlerin absorpsiyon özelliği, UV/ görünür bölge aralığında  $\alpha$ - bölünmesine uğrayan diğer fotobaşlatıcılardan farklıdır. Bu bileşiklerin maksimum dalgaboyu 350-380 nm civarında olup 420 nm' ye kadar uzanmaktadır.

Uzun dalgaboyu absorpsiyonu, komşu karbonil grubunun karbon atomu ile fosfinoil grubunun güçlü konjugasyonu sonucu gözlenen kırmızıya kayma yani  $n-\pi^*$  geçişi olarak tanımlanır. Açılfosfanatların UV spektrumunda görülen benzer kayma, karbonilin karbon atomunun  $\pi$  orbitali ve fosforun boş d orbitalinin örtüşmesiyle açıklanabilir. Diğer etkileşimler aynı karbon atomunun  $\pi$  orbitali ile fosfinoil oksijenin bağ yapmayan orbitali arasında meydana gelir. Fosfor-oksijen bağı düzleme dik olduğunda, aril halkası, karbonil grubunun karbonu ve fosfor tarafından bu etkilerin maksimum olduğu saptanmıştır. (Şekil 2.23) (Dietliker, 1991.)



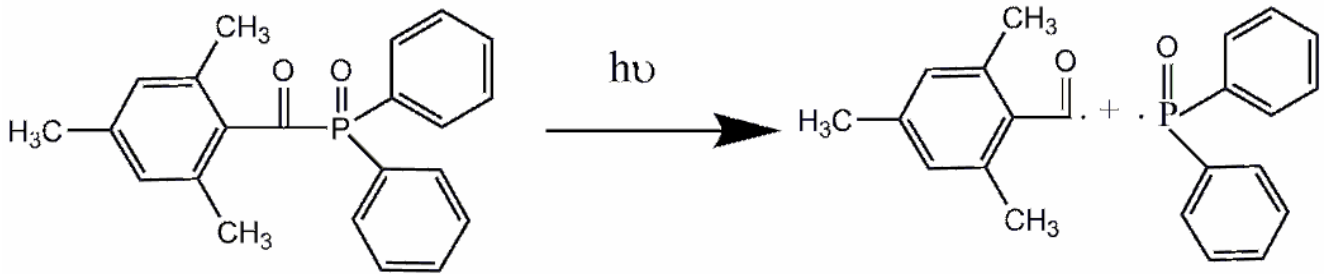
Şekil 2.23 Karbonil ile fosfinoil grup arasındaki konjugasyona neden olan orbital etkileşiminin şematik gösterimi.

Açıldiarilfosfin oksitlerin uzun dalga boyu absorpsiyonları daha kırmızıya kayar ve benzoil fosfonatlardan daha yüksek molar absorpsiyon katsayılarına sahiptirler. Bu durum,  $\beta$ - $\gamma$  doymamış ketonların yapısındaki karbonil grubunun  $\pi$  orbitalleri ve fosforun üzerindeki aril gruplarının arasındaki  $\pi$  orbital etkileşimi olarak açıklanabilir.

Bisaçilfosfin oksitler yakın UV/görünür spektrumunda yüksek molar absorptivite katsayısına sahiptir (400 nm'de  $\epsilon = 500-2700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Bu özelliği dış materyalların kürleşmesi gibi 400 nm'de çalışan ışık uygulamalarında kullanılmasını sağlar.

I.tip başlatıcı içeren formülasyonlarda radyasyon sonucu optik yoğunlukta bazı değişiklikler meydana gelir. Kromoforik grup (benzoil grubu) fotokimyasal reaksiyon süresince değişmeden kalır. Bu yüzden fotobaşlatıcı ve benzoil içeren foto ürünler aynı bölgede absorpsiyon yapar.

Uzun dalga boyu absorpsiyona sahip açilfosfin oksitler radyasyon süresince beyazlaşmaya uğrarlar. Bu yüzden bu bileşiklerin, Norrish I. tip fotoreaksiyon süresince karbon-fosfor bağı kırılır. UV/görünür bölgede absorpsiyon yapan kromoforik grup fotokimyasal reaksiyon sonucu dekompoze olur. Azalan optik yoğunluk sürekli gelen ışığın daha derine girmesini sağlar ve bu durum kalın tabakaların kürleşmesini sağlar. (Dietliker, 1991)

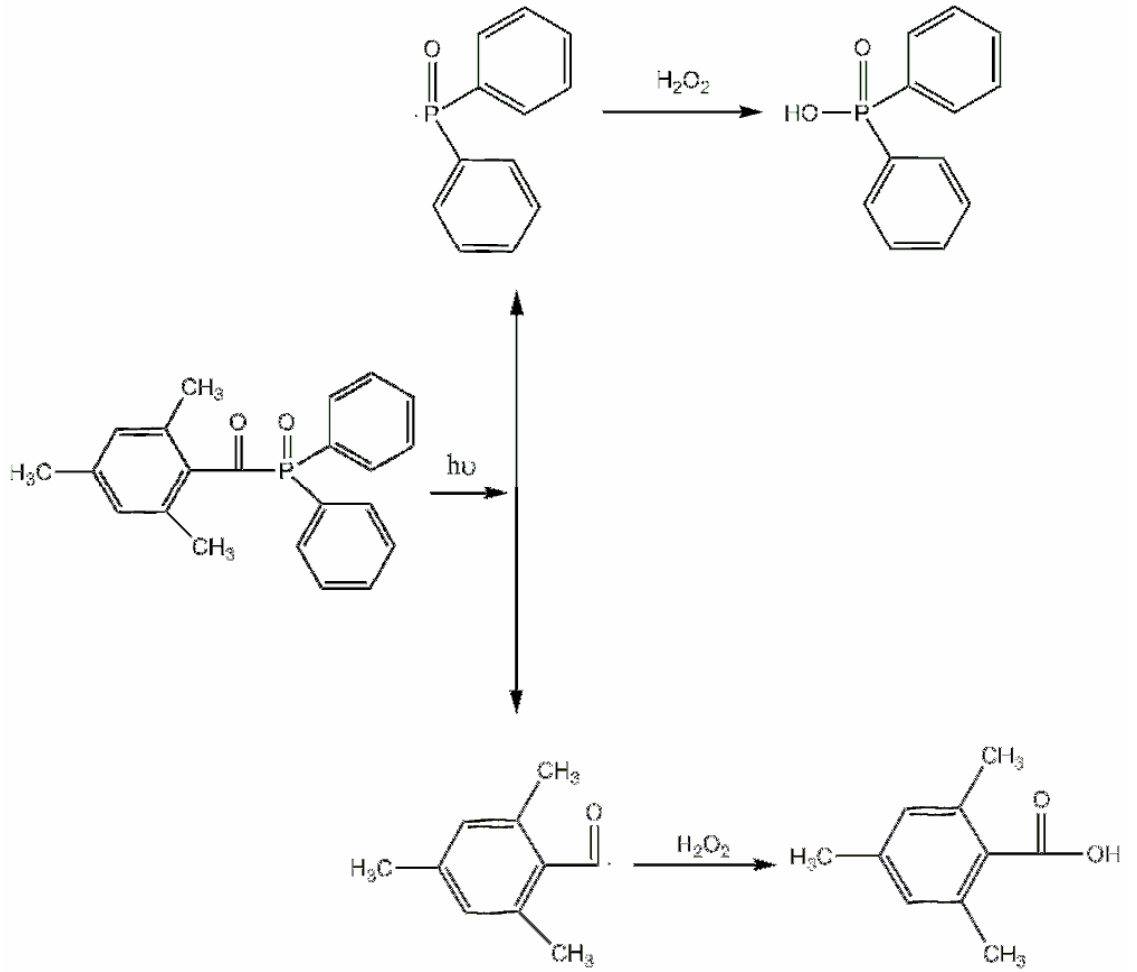


Şekil 2.24 2,4,6-Trimetilbenzoildifenilfosfin oksit (TMDPO)'nun fotolitik  $\alpha$ - bölünmesinin şematik gösterimi.

## b) Fotokimyası

2,4,6-Trimetilbenzoildifenilfosfin oksit (TMDPO)'in fotokimyası üzerine detaylı çalışma yapılmıştır. Bu bileşik radyasyona maruz kaldığında  $\alpha$ -bölünmesi reaksiyonu ile benzoil ve fosfinoil radikallerini verir (Şekil 2.24).

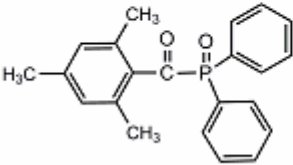
Radyasyon hidrojen peroksit varlığında gerçekleşirse oluşan birincil radikaller hızlıca okside olarak trimetilbenzoik asit ve difenilfosfinik asit meydana getirir (Şekil 2.25) (Dietliker, 1991).



Şekil 2.25 TMDPO'nun metanol içerisinde hidrojen peroksit varlığında fotolizi.

TMDPO'nun  $\alpha$ -bölünme kuantum verimi 0.5 ve 0.55 olarak saptanmıştır. Bu deneyler bu bileşiğin triplet enerjisinin  $60 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'den daha fazla olduğunu gösterir. TMDPO'nun birincil radikallerin triplet halleri elektron spin rezonsans (ESR) tekniği ile tanımlanmıştır. Triplet yaşam ömrünün 1 ns' den daha az olması etkili  $\alpha$ -bölünmesinin gerçekleştiğini göstermektedir (Çizelge 2.3). Bu fotofiziksel veriler, açilfosfin oksitlerin küreleştirme uygulamalarında az sarılaşma gösterdiğini açıklamaktadır.

Çizelge 2.3 TMDPO'nun dekompozisyon kuantum verimi, triplet yaşam ömrü, triplet enerjisi.

Fotobaşlatıcı	$E_T$ (kcal/mol)	$\tau(10^{-9} \text{ s})$	$\Phi_\alpha$
	> 60	< 1	0.5 - 0.55

Orto-metil substituentli asetofenonlar, uyarılmış karbonil grubu ve metil hidrojenlerin etkileşmesiyle fotoenolizasyon reaksiyonuna uğrar. Bu reaksiyon,  $\alpha$ -bölünmesiyle yarışır ve kuantum veriminde azalma meydana gelir. Bu yüzden difenilfosfin oksitlerin farklı pozisyonlardaki metil gruplarının etkisi incelenmiştir. Para-metil substituentli türevinde kuantum verimi, tek orto-metil grubunu içeren veya içermeyen açilfosfin oksitlerden ( $\Phi=1$ ) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Fotoenolizasyon ürünleri 2- metil substituentli türevlerinde gözlemlenmiştir. Bu durum 2,4,6-trimetilbenzoil substituentli bileşik için geçerli değildir. Bu yüzden iki orto-metil gruplarını içeren bileşiklerde istenmeyen yan reaksiyonlar pek gözlenmez. Ayrıca, orto substituentli bileşiklerde uygun çözünebilirlik sağlandığından açilfosfin oksit fotobaşlatıcıları için orto disubstituentli açil grubu önemli bir özellik sağlamaktadır. 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit söz konusu olduğunda fotoenolizasyonun olmaması, temel haldeki orto-metil grubunun karbonil grubu ile etkileşmesinin elverişli olmamasıyla açıklanmıştır. Orto grupların etkisiyle  $n-\pi^*$  absorpsiyonunda maviye kayma gerçekleşmesi UV spektrumdan saptanmıştır. (2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit ve 4-metilbenzoil-'in  $\lambda_{\text{mak}}$ : 382 ve 400 nm). 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit bileşiğinden para metil grubun çıkarılmasıyla elde edilen 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfin oksit'in UV absorpsiyonu değişmez ve aynı fotobaşlatıcı etkisini gösterir ( Dietliker, 1991).

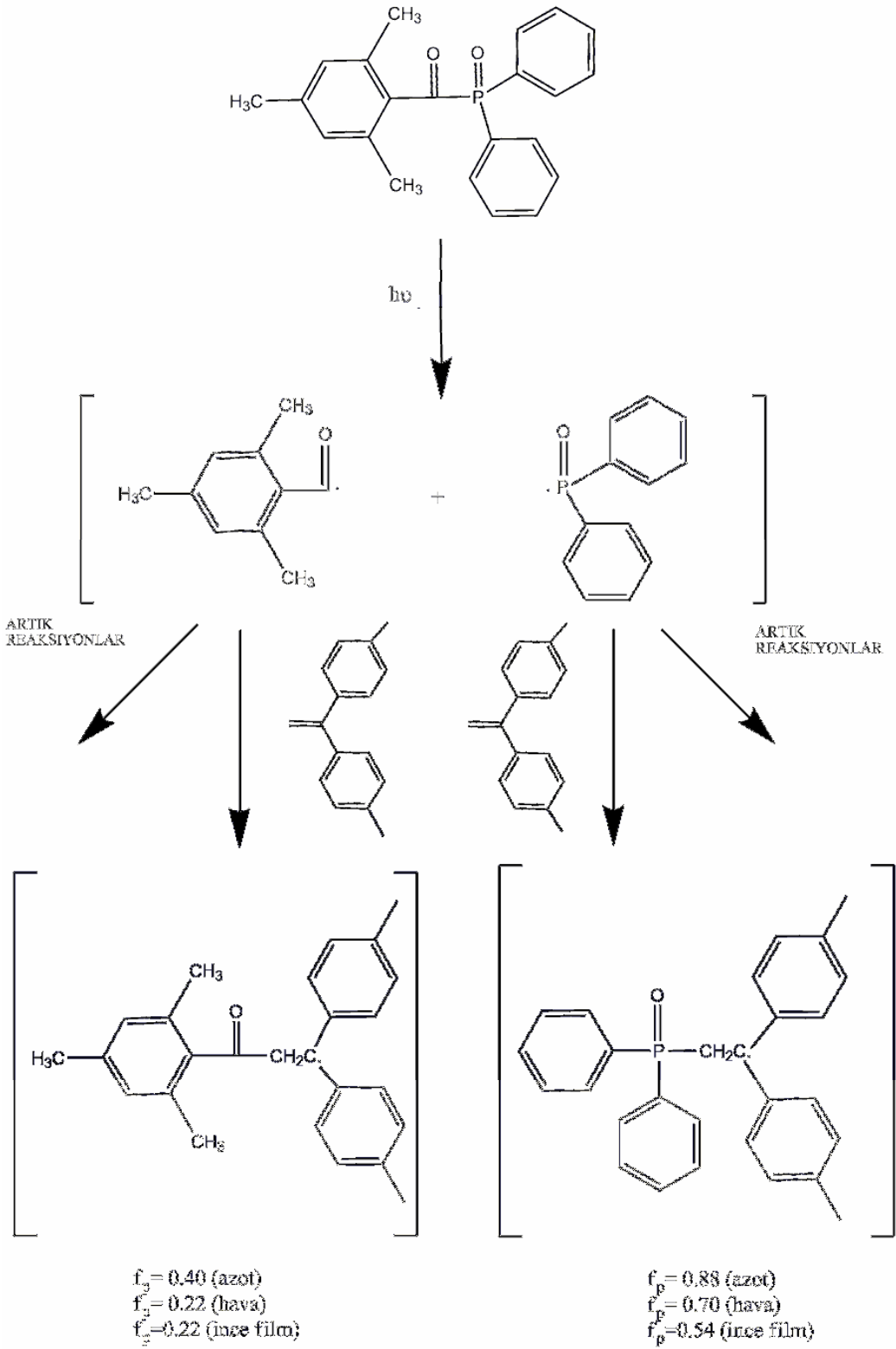


### c) Polimerizasyonu Başlatma

Fosfinoil radikalleri açılıfosfin oksitlerin fotolizi ile meydana gelir. Bu radikaller akrilat, akrilonitril, vinil eter yada stiren gibi doymamış bileşiklere karşı reaktif oldukları bulunmuştur. TMDPO' nun bu monomerlerle radyasyonu sonucu oluşan başlatıcı radikallerin bimoleküler reaksiyon hız sabitleri 1-fenil-2-hidroksi-2-metil-propan-1-on' nun yada benzoilmetilelerin hız sabitinden daha yüksektir. Bu üç fotobaşlatıcının her biri aynı başlatma reaktivitesine sahip benzoil radikalleri üretir. Diğer başlatıcıların hidroksi ve metoksi radikallerine karşılık olarak fosfinoil radikallerin daha yüksek başlatma etkinliğine sahip olması TMDPO' nun daha etkin özellikte olmasını sağlar.

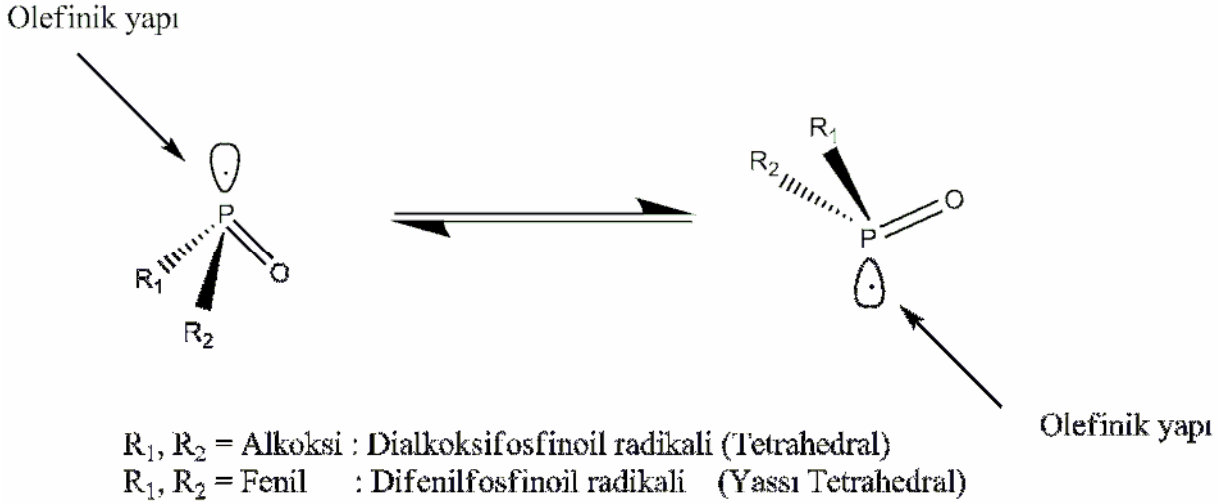
Radikalleri ve başlatma etkinliklerini saptamak için polimerize olmayan 1,1-di-p-tolietilenin 4 katı kullanılarak deneysel çalışma yapılmıştır. Hava ve azot atmosferi altında kütle polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir ve hava atmosferinde ince filmlerin fotodekompozisyonu incelenmiştir.

Hem benzoil hem de fosfinoil radikalleri tüm koşullar altında ana ürünler olarak bulunmaktadır. Artık ürünler farklı radikallerin birleşimi ile meydana gelebilir ve polimerizasyonun başlatılmasına katkıda bulunmaz. Monomerin çifte bağına atak eden birincil radikallerin başlatma etkinliği ( $f_p$ ) bu iki radikal için hesaplanmıştır. Fosfinoil radikalleri benzoil radikallerinden daha etkin olduğu bulunmuştur (Şekil 2.26). Diğer I.tip fotobaşlatıcılardan substitue içermeyen benzoil radikallerin aynı koşullar altında  $f_p$  değerleri 0,60 veya daha fazla iken ; 2,4,6-trimetilbenzoil radikalinin çifte bağlara katılma etkinliği daha az bulunmuştur. Ayrıca TMDPO'nun benzoil radikali fosfinoil radikale göre atmosferik oksijenden daha fazla etkilenmektedir. Deneysel bir ispat olmamasına rağmen orto-metil gruplarının bu radikalın çifte bağlara katılmasını engellediği düşünülmektedir (Dietliker, 1991).



Şekil 2.26 Farklı koşullarda benzoil ve fosfinoil radikallerinin başlatma etkinlikleri ve oluşan radikallerin 1,1-ditoliyleneye katılması.

Olefinik yapının atak ettiği fosfor merkezli radikallerin reaktivitesi tetrahedral yapısından dolayı sterik engele daha az maruz kalır (Şekil 2. 27). Bu durum dialkoksifosfinoil radikalının difenilosfinoil radikalinden daha reaktif olduğunu açıklamaktadır. Şekle göre ilk bileşikle karşılaştırıldığında ikincisinin ESR yöntemiyle saptanarak yassı tetrahedral yapısı olduğu saptanmıştır. Bu yüzden çifte bağlara atağı daha yavaştır (Dietliker, 1991).



Şekil 2.27 Fosfinoil radikalının piramit yapısı.

Açilfosfonatlar ise açilfosfin oksitlerden daha az reaktiftir. Açilfosfin oksitler hem kütle polimerizasyonunda başlatıcı olarak hem de ince filmlerin kürleşmesinde daha üstündürler. Fosfonatların etkinliği amin ilavesi ile artırılmasına rağmen amin ilavesi yüzeysel kaplamaların kürleşmesinde uygun değildir.

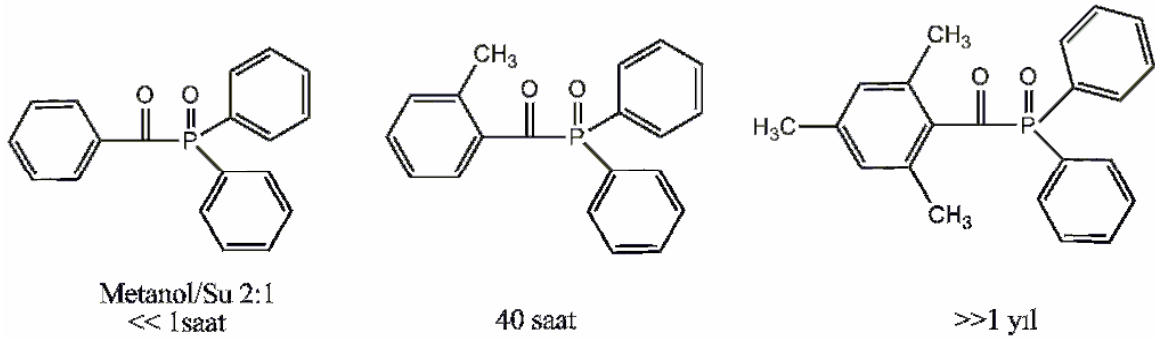
Açilfosfin oksitler UV kürleştirme koşulları altında hızlıca fotodekompoze olduğundan, oluşan tüm radikaller başlatma polimerizasyonuna katılmaz. Fosfinoil radikalleri oksijenle reaksiyona girerek kısmen tükenir. Diğer yandan oksijenin geciktirici etkisi TMDPO' nun benzoil radikalının çifte bağlara katılma reaktivitesini de etkiler. Oksijenin olumsuz etkisinden dolayı açilfosfin oksitlerin ince filmlerin kürleşmesinde kullanılması uygun değildir. Açilfosfin oksitlerin hava atmosferinde kürleştirme etkisini geliştirmek için amin kullanılır. Bu sinerjistik etki, ne başlatıcıların fotokimyasını ne de radyasyonla oluşan radikallerin aminle etkileşmesini içerir. Örnek bir bileşikle gerçekleştirilen deneylerde  $\alpha$ -aminoalkilin başlatma basamağına bir katkısı bulunmadığı, rolünün oksijen yakalayıcı olduğu gözlemlenmiştir. Oluşan ikinci bileşiğin rolü oksijen yakalayıcıdır. Ayrıca, aminin eklenmesiyle formülasyonların ömrü uzamaktadır.

#### d) Kararlılık

Açılfosfin oksitler termal olarak kararlı bileşiklerdir ve 180°C'nin altında dekompoze olmazlar. Fakat oksidasyona uğradıklarından su, alkol ve amin gibi nükleofilik bileşiklerin varlığında karbon-fosfor bağının solvolitik parçalanmasına neden olur. Örnek olarak benzoildifenilfosfin oksit metanol ve su karışımında 1 saat içinde dekompoze olur. Solvoliz, amin gibi çok nükleofilik bileşikler olduğu zaman çok hızlı gerçekleşir.

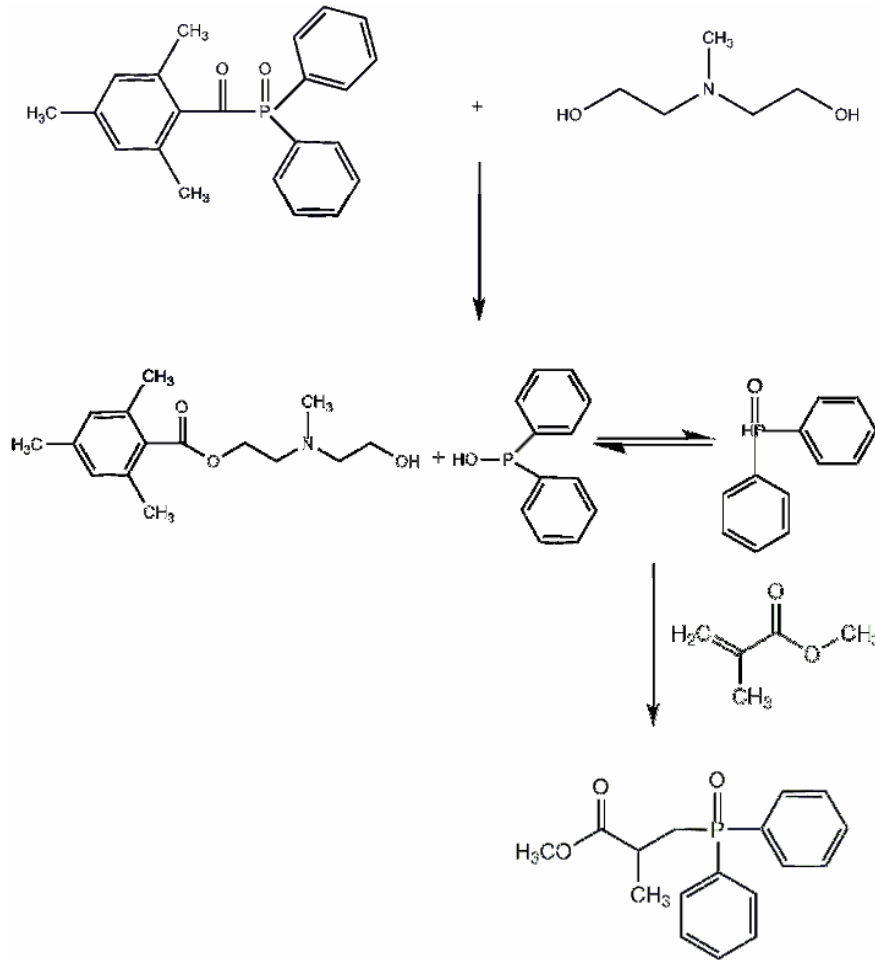
Açılfosfin oksitlerin solvolitik kararlılığı, nükleofilik ataktan korunan karbonil grubuna yakın hacimli substituentlerin olmasıyla artabilir (Şekil 2.28.)

Örneğin metanol-su karışımında pivaloildifenilfosfin oksit, benzoildifenilfosfin oksitten daha kararlıdır. Benzoil grubunun orto pozisyonlarında metil substituentlerinin olması solvolitik özelliklerinin gelişmesini sağlar. Pratik uygulamalarda eğer iki orto pozisyonunda substituent varsa etkin solvolitik kararlılığın olduğu saptanmıştır. Bu sebepten dolayı tüm açılfosfin ve bisaçılfosfin oksitlerin benzoil grubunun orto pozisyonunda iki substituent olması istenir (Dietliker, 1991).



Şekil 2.28 Benzoildifenilfosfin oksitlerin metanol ve su (2:1) karışımında solvolitik kararlılığın şematik gösterimi.

Elverişli ortam koşullarında ilave edilen aminin etkisi incelenmiştir. Fotobaşlatıcı olarak dimetilbenzilketal içeren formülasyon, değişmeden kalırken; %3' lük TMDPO ve % 6 N-metildietanolamin (NMDEA) içeren epoksi akrilat formülasyonu 3 günde reaktivitesini kaybetmiştir. Dekompozisyon ürünleri NMDEA' nın fotobaşlatıcının karbonil grubuna atak etmesiyle ortaya çıkmıştır. Difenilfosfin okside ilişkin tautomerizasyon gerçekleştikten sonra, akrilat monomerinin çifte bağlarına katılır. Bu reaksiyon substitue içermeyen tersiyer aminler için daha az tehlikeli iken amino alkoller için spesifikdir (Şekil 2.29) .



Şekil 2.29 (TMDPO)'nun N-Metildietanolamin tarafından dekompozisyonu.

### 2.10.2 II. Tip fotobaşlatıcılar

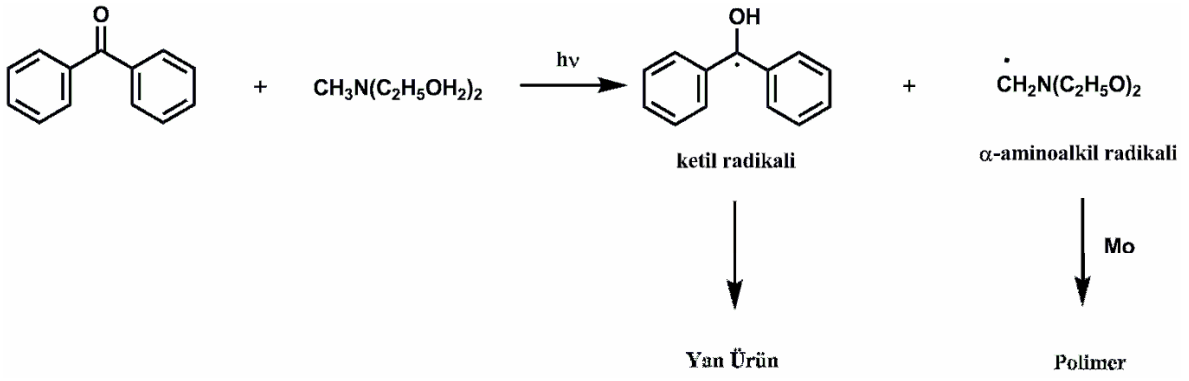
Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik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

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

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

#### 2.10.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

Bimoleküler başlatma sistemlerinde benzofenon ve türevleri en çok kullanılan aromatik ketonlar arasında yer almaktadır. Benzofenonlarla ilgili birçok araştırma sonucunda ketil radikalinin başlatıcı özelliğe sahip olmadığı bulunmuştur. Bunun kütle ve delokalizasyon sonucunda olabileceği kararına varılmıştır. En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Eşitlik 4.11’de benzofenon fotobaşlatıcısının triplet halinin tersiyer aminlerden proton abstrakte etmesi görülmektedir. Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2.30) (Davidson, 1983).

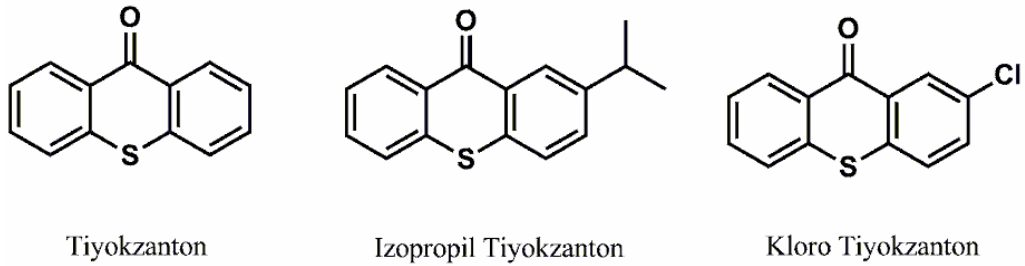


Şekil 2.30 Benzofenonun *N*- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.

### 2.10.2.2 Tiyokzanton/Amin Sistemleri

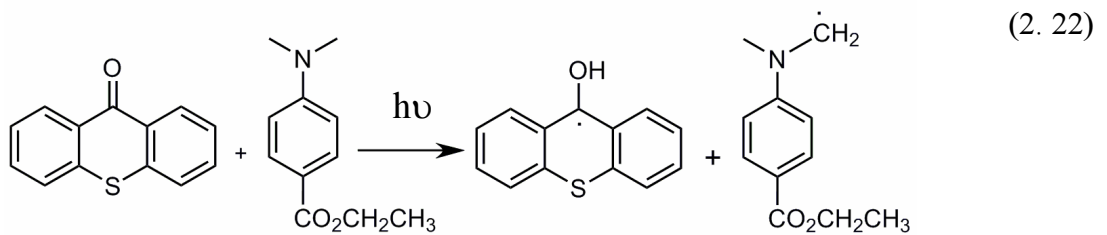
Tiyokzantonlar benzofenonlarla benzer şekilde üçüncül aminlerle reaksiyon verirler. Bu başlatıcıların absorpsiyon karakteristikleri 380-420 nm aralığındadır ve ince filmlerde ve pigmentli sistemlerde yaygın olarak kullanılırlar.

Tiyokzantonun birçok formülasyonda çözünürlüğünün zayıf olmasından dolayı türevleri kullanılmaktadır (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 Ticari tiyokzanton türevleri.

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır (Dietliker, 1991). Tiyokzantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de (örn; etil-4-dimetil amino benzoat) kullanılabilirler (Eşitlik 2.22).

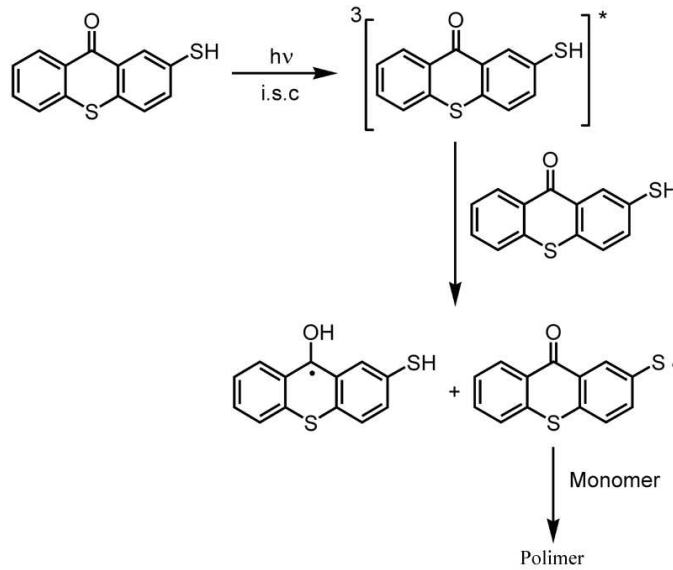


### 2.10.3 Tek Bileşenli II.Tip Fotobaşlatıcılar

Son yıllarda, yeni bir tip olan tek bileşenli tiyokzanton türevleri sentezlenmiş ve olefenik bileşiklerin radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır. Bu bileşiklerin başlatma yetenekleri ışık absorplayan ve hidrojen veren kısımları tek molekül üzerinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Serbest radikal oluşma mekanizmasına göre bu bileşikler tek bileşenli II.tip fotobaşlatıcılar olarak adlandırılmıştır. Bu başlatıcılarda tiyokzanton yapısının seçilmesi iki nedenden dolayıdır. İlk olarak fotobaşlatıcının absorpsiyon özelliğinin 380-420 nm aralığında olması ve bu nedenle katkı maddelerinin absorpsiyonu ile çakışmaması, ikinci neden ise, sentezinin çok kolay gerçekleştirilebilir olmasıdır (Arsu vd, 2006).

#### 2.10.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerinin yanı sıra stirenik monomerlere karşı başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.32). Bununla birlikte yapıda bulunan tiyol grubu transfer ajanı görevi görmektedir. Fotobaşlatıcının bu özelliğinden dolayı TX-SH ile fotobaşlatılmış polimerizasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının diğer sistemlerden elde edilen polimerlerinkine göre daha düşük olduğu saptanmıştır (Çokbağlan vd., 2003).

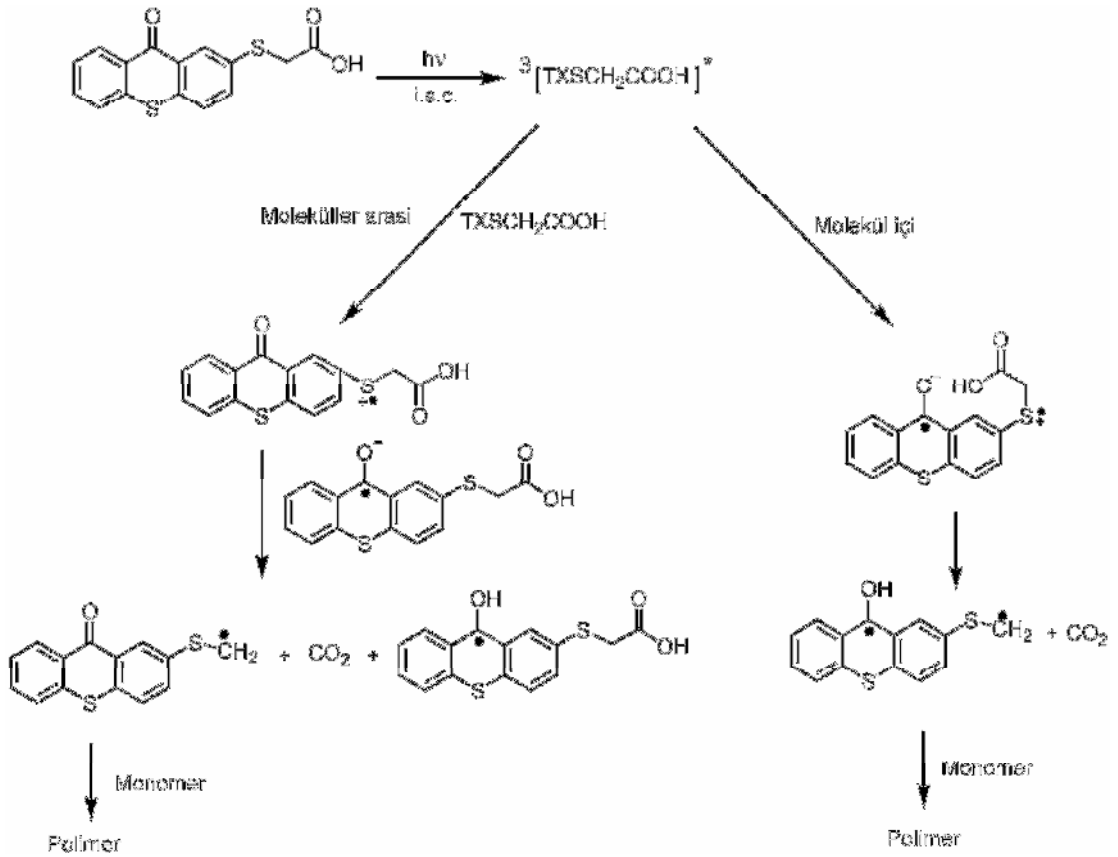


Şekil 2.32 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.



### 2.10.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ( $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$ ) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton ( $\text{TXOCH}_2\text{COOH}$ ) tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerini başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan karboksilli asit grubu triplet uyarılmış hale geçtikten sonra karbondioksit salınımı yaparak polimerizasyon için aktif radikaller oluşturmaktadır. Yapılan fotofiziksel çalışmalar sonucunda  $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$  molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun baskın olarak molekül içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.33) (Aydın vd., 2003 ve Aydın vd., 2005).



Şekil 2.33 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

## 2.11 Fotobaşlatıcı Seçimi

Yeni formülasyonlar geliştirmede fotobaşlatıcı seçimi çok büyük öneme sahiptir. Fotokürleştirilebilen sistemlerde kullanılan fotobaşlatıcılar için önemli olan üç faktör vardır (Fouassier, 1995) :

- Kürleşme hızı
- Sarılaşma
- Maliyet

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

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

## 2.12 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

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

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

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarlar ve film içine geçmesini önlerler. Polimerizasyon hızı da buna bağlı olarak azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu bir çok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi yer almaktadır. Fotobaşlatıcılar ışıkla sertleştirilen formüllerde kullanılan bileşenlerin en pahalı olanlarındandır. Fiyatları monomer ve oligomerlerin 10 kat veya daha fazlasıdır. Bu yüzden optimum konsantrasyonun sağlanması önemlidir (Dietliker, 1991; Holman, 1984).

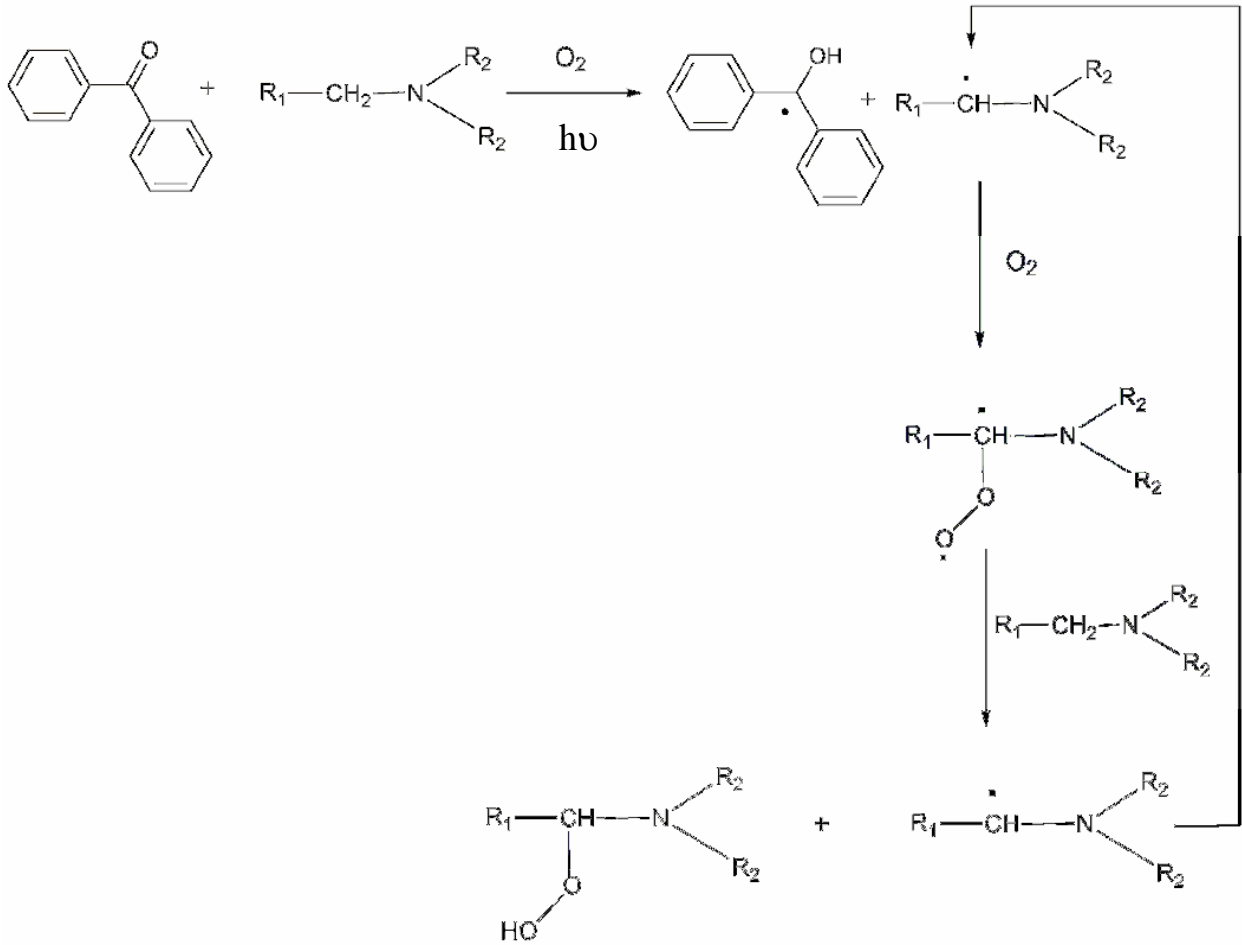
## 2.13 Oksijenin Geciktirici Etkisi

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

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

Birinci tip fotobaşlatıcılar çok kısa ömre sahip oldukları için ikinci tip fotobaşlatıcılara kıyasla oksijenin olumsuz etkisinden daha az etkilenirler. Fakat ikinci tip sistemlerde, fotobaşlatıcılar triplet halde yardımcı başlatıcı ile bimoleküler reaksiyona girmelerinden dolayı oksijenin olumsuz etkisi geçerli değildir (Davidson, 1999).

Fotopolimerizasyon sistemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerleri veya yüksek ışık şiddeti kullanımıdır. Yüksek ışık şiddeti ile çok miktarda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem, formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin, II. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile  $\alpha$ -amino alkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir  $\alpha$ -amino alkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak için daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen bu proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi

## 2.14 UV ile Kürleştirme

Radyasyon kürleştirilmesi terimi sıvının katıya dönüşümünü tanımlar ya da radyasyon yoluyla polimerlerin fiziksel özelliklerini değiştirmek için kullanılır. Endüstride yaygın olarak kullanılan radyasyon türleri genellikle UV veya elektron ışın radyasyonudur. Işık enerjisi ve enerjinin miktarı frekansına bağlıdır.

Enerji  $\propto$  frekans  $\propto$  (1/dalga boyu)

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalar, düşük enerji tüketimi, daha az çevre kirliliğine yol açması ve düşük sıcaklıklarda bile hızlı sertleşebilme avantajlarından dolayı plastik, ahşap, kağıt, ve metal endüstrisi gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmakta ve formülasyonları organik solvent içermediğinden dolayı UV ile kürleştirme teknolojisi “yeşil teknoloji” olarak adlandırılmaktadır.

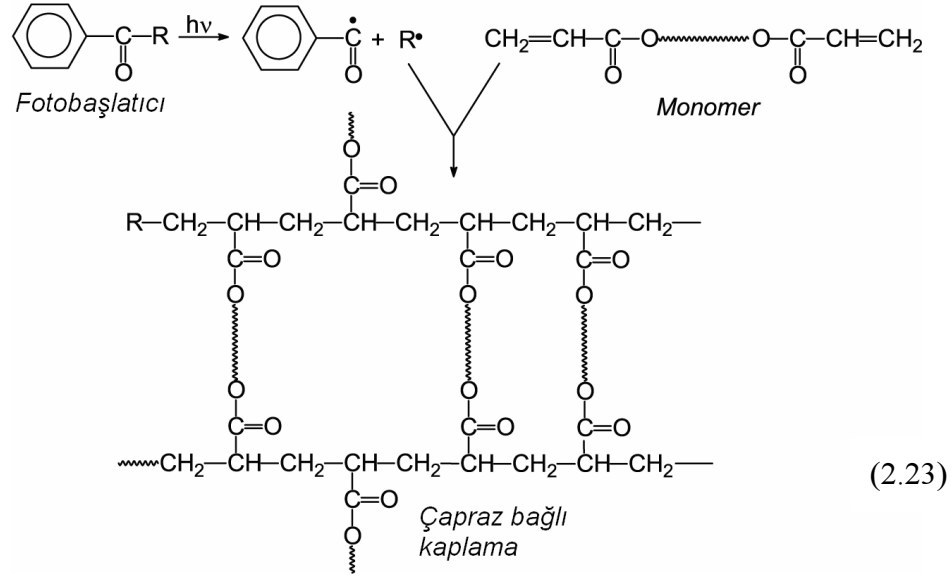
### 2.14.1 Bazı Tipik UV Kürleştirme Formülasyonları

UV ile kürleştirme metodu, çapraz bağlı polimerler elde etmek için kullanılan en yaygın methodur (Eşitlik 2.23). Sıvı formülasyon; saniyeler içerisinde organik çözücülere, ısıya ve mekaniksel darbelere dayanıklı katı polimerler haline dönüşür. İyi bir kaplama yüzeyi oluşturmak için en basit UV kürleştirme formülasyonu çeşidi şu bileşenleri taşımalıdır:

- Fotobaşlatıcı (1-15 % w/w)
- Reaktif seyreltici (~ 55 % w/w)
- Prepolimer (oligomer) (~ 30 % w/w)

Fotobaşlatıcılar ışığa duyarlı parçacıklardır ve kromofor grup içerirler.

Bir prepolimer, kürleştirilmiş kaplamadaki uygun fiziksel özellikleri verecek molekülleri ve polimerizasyon işleminden sorumlu fonksiyonel grupları kapsayan, göreceli olarak yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Genellikle yüksek viskoziteye sahiptirler, bu yüzden normal bir kaplama işlemi yoluyla bir yüzeye uygulanması zordur. Bu nedenle formülasyona reaktif seyrelticiler eklenir. Bu bileşikler de polimerleşebilen grupları kapsar ve formülasyonun viskozitesini düşürmeye yarar. Ayrıca sistemin reaktivitesini ve çapraz bağlanma yoğunluğunu kontrol etmekte kullanılabilir.



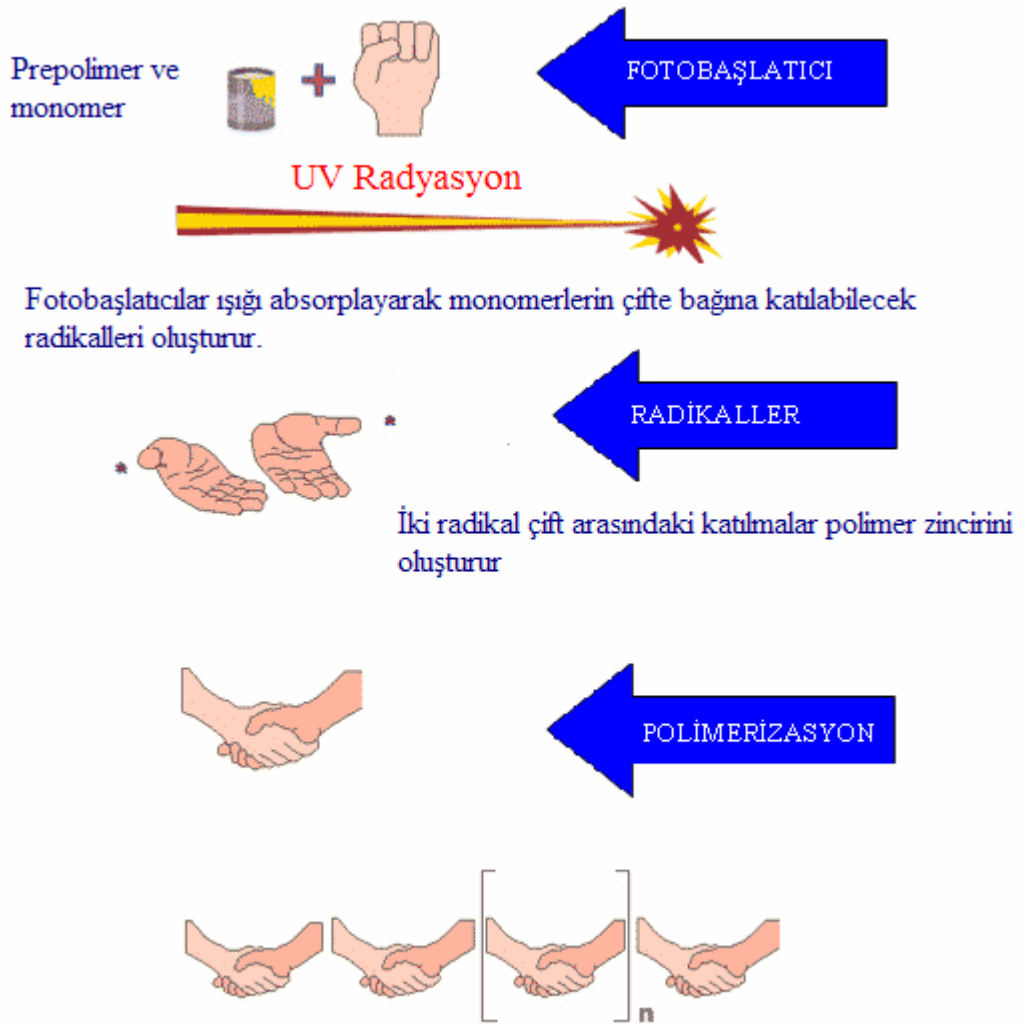
### 2.14.2 UV ile Kürleştirme Donanımı

Temel bir UV kürleştirme biriminde bir veya daha çok lamba mevcuttur. Kürleştirilecek madde lambaların altından, hareketli bantlar kullanılarak geçirilir. Bantların hızı, kaplamanın ne kadar süre ile ışığın etkisinde kalacağını belirler.

UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı başlatmak ve çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır.

### 2.14.3 UV ile Kürleştirmeyi Sağlayan Polimerizasyon Reaksiyonları

Radyasyon kürleştirilmesinde yaygınca kullanılan serbest radikal reaksiyonları, radikal-katılma reaksiyonlarıdır. Yani temel adım bir radikalın çifte bağa katılımıdır. Radyasyon kürleştirmesinde kullanılan reaksiyonları zincir reaksiyonlarıdır, yani bir radikalın çifte bağa katılımı, sırası gelince başka çifte bağla reaksiyona giren bir radikali meydana getirir.



Şekil 2.35 UV ile kürleştirme adımlarının şematik gösterimi

## 2.15 UV ile Sertleştirilmiş Kaplamalar

Son yıllarda petrol maliyetinde görülen artışlar, çözücü içeren kaplama sistemlerinin neden olduğu çevre kirliliği sonucunda yeni bir teknoloji olan, UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların önemini arttırmaktadır. Bu kaplamaların endüstrideki uygulama alanları (Sacks, 1982; Colbert, 1982; Crosset, 1985);

- a) UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların endüstrideki ilk uygulamaları ahşap mobilya sektörü olup, 1960 yılı başlarında Almanya'da başlamıştır.
- b) Elektronik endüstrisinde, baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.
- c) Mobilya ve otomotiv endüstrisinde uygulanmaktadır. Mobilya endüstrisinde imitasyon kaplama malzemesi olarak geniş uygulaması olan PVC filmler üzerine dekoratif baskıların yapılmasında kullanılmaktadır.
- d) Kağıt, metal, plastik film gibi malzemelerin üzerine yapılan baskıları korumak amacı ile baskı üstü lakı olarak veya baskı işlemlerinde mürekkep olarak kullanılmaktadır.
- e) Hava koşullarından kolayca etkilenen optik elyaflar, hızlı kuruyan UV ışınları sistemi ile kaplanmaktadır. Bu kaplamalar elyafları dış etkenlerden korumanın yanısıra elyafların fiziksel özelliklerini de iyileştirmektedir.
- f) PVC yer karolarının, seramiklerin dekoratif ve fonksiyonel amaçlı kaplamalarında kullanılmaktadır.
- g) Elektronik sanayiinde önemli yeri olan sıvı kristal üretiminde kullanılmaktadır.
- h) Hassas yüzeylerin yapıştırma işlemlerinde kullanılmaktadır.
- i) Diş dolgu malzemelerinde kullanılmaktadır.
- j) Darbeye dayanıklı çok katlı emniyet camları üretiminde kullanılmaktadır.



### 2.15.1 UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Avantajları

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda, sertleşme olayı (curing) bir radikal zincir reaksiyonudur. Vinil tipi polimerizasyonda olduğu gibi, büyümekte olan polimer radikalleri birkaç saniye içinde en büyük boyutlarına ulaşırlar. Sonuç olarak üretim çok hızlı, kaliteli ve yüksek kapasitede yapılabilmektedir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

Klasik kaplama sistemlerinde, polimerik film oluşturucular, çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile yürütülmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde oluşan bu film, 170-180 °C gibi sıcaklıkta 20-30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla, dayanıklı filmler yapılmaktadır. Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte, harcanan enerjinin büyük kısmı, çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçaları ve kurutma tünelineki hava kitlesini gereksiz doğal gazla ısıtılan fırınlarda harcanan enerjinin, ancak % 1'lik kısmının polimerik filmde çapraz bağ oluşturmada kullanıldığı, yapılan çalışmalarla saptanmıştır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

- Çözücü içermemesi nedeni ile çevre kirlenmesi en az düzeye indirilmektedir.
- Uygulamada açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması veya yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu yöntemde, toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür.
- Elde edilen filmlerin, çapraz bağ yoğunluklarının yüksekliğinden dolayı ısıya, kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanıklılığı fazladır.
- Düşük kaliteli kağıt, polietilen ve polipropilen gibi birçok polimerik malzemeler ısıya karşı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmakta baskı işlemleri için özel tedbirlere gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, klasik sistemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları, düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV ışınları ile çalışan sistemlerde ise yüksek kapasitede ve kalitede üretim mümkün olmaktadır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).
- Diğer sistemlere göre, elektrik ile çalışan UV sistemlerinin yapımı, kullanımı ve bakımı daha kolaydır. Ayrıca boyutlarının küçük olması fabrika yerleşim alanında da önemli tasarruf sağlamaktadır.

### 2.15.2 UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları

- ◆ Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorplaması veya yansıtması pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları sistemi ile hazırlanmasında güçlüklereden neden olabilmektedir.
- ◆ Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Kullanılan reaktif çözücüsünün fazlası elde edilecek filmin özelliklerini aksi yönde etkileyebilmektedir.
- ◆ Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile zayıf fiziksel özellikler içeren filmler elde edilebilmektedir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sülfirik asit (%95-97), dimetil sülfoksit (DMSO, %99,5), etil alkol (%98), metil alkol (%99,5), N-metildietanolamin (NMDEA, %99), Merck firmasından temin edilmiş ve temin edildiği gibi kullanılmıştır. Monomer olarak kullanılan Metil metakrilat (MMA) bazik alüminadan geçirildikten sonra  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutularak kullanıldı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerinde çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) Merck firmasından sağlandı ve doğrudan kullanıldı. Tiyosalisilik asit (%99) Alfa Aesar firmasından, Tiyokzanton (%97), (2,4,6-Trimetilbenzoi)lifenilfosfin oksit (TMDPO) Ciba Specialty Chemicals firmasından temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. Preparatif kromatografisi için kullanılan (110757) Silika jel 60 F<sub>254</sub> Merck firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-Vis spektrumları, Varian UV-Visible Carry 50 spektrofotometresi ile çekildi. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazında kaydedilirken, FT-IR spektrumları Perkin-Elmer spektrometresi kullanılarak alındı. Fotoağartma deneyleri için gerçek zamanlı aydınlatmalar, Macam Flexicure cihazı ile yapıldı. Cihaz, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. <sup>1</sup>H-NMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak dötero su (D<sub>2</sub>O) kullanılarak alındı. Fotopolimerizasyon işleminde orta basınçlı 11 W'lık 12 mor lambadan oluşan bir fotoreaktör kullanıldı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapıldı. Lazer Flaş Fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm' de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirildi.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1 4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten-9-on (TX-TMDPO) 'nun Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

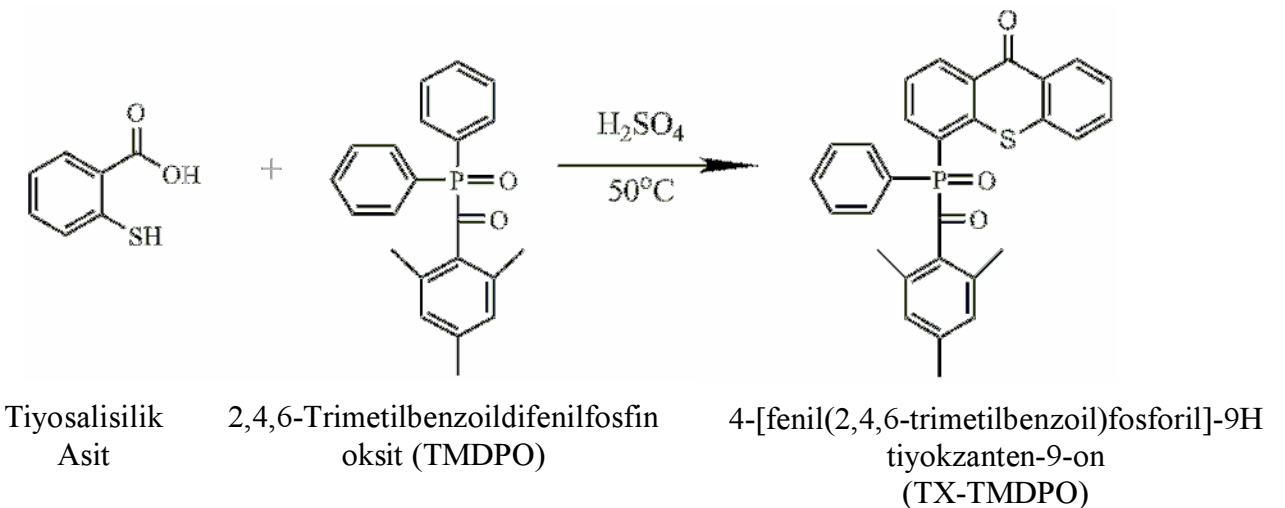
#### 4.1.1 4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten-9-on (TX-TMDPO)'un Sentezi

Tiyosalisilik asit (0,3176 g,  $2,1 \times 10^{-3}$  mol)  $0^{\circ}\text{C}$ 'de buz banyosunda reaksiyon balonunun içerisine konularak üzerine derişik sülfürik asit (10 ml) eklendi. (2,4,6-Trimetilbenzoil)difenilfosfinoksit (TMDPO) (0,3588g,  $1,03 \times 10^{-3}$  mol), soğukta karışmakta olan karışıma belirli bir zaman aralıklarında ilave edildi. Reaksiyon buz banyosunda yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 3 ml daha derişik sülfürik asit ilave edildi . Daha sonra oda sıcaklığına getirildi ve oda sıcaklığında 15 dakika bekletildikten sonra,  $50^{\circ}\text{C}$ 'ye yavaşça ısıtıldı. Karışım 6 saat reflux olduktan sonra oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı ve bunun sonucunda 15 katı hacmindeki soğuk suda çöktürüldü. Çökelti süzülerek vakum etüvünde kurutuldu ve 4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten-9-on sarı renkli toz halinde elde edildi. Saflaştırma işlemi etanol:etil asetat (2:1 oranında) çözeltisi kullanılarak preparatif kromatografisi ile temizlenerek yapıldı. Alınan madde metanolde çözüldü ve bir gece bekletildikten sonra süzülüp metanolün uzaklaştırılmasıyla sarı renkli toz madde halinde elde edildi. Verim (%27).

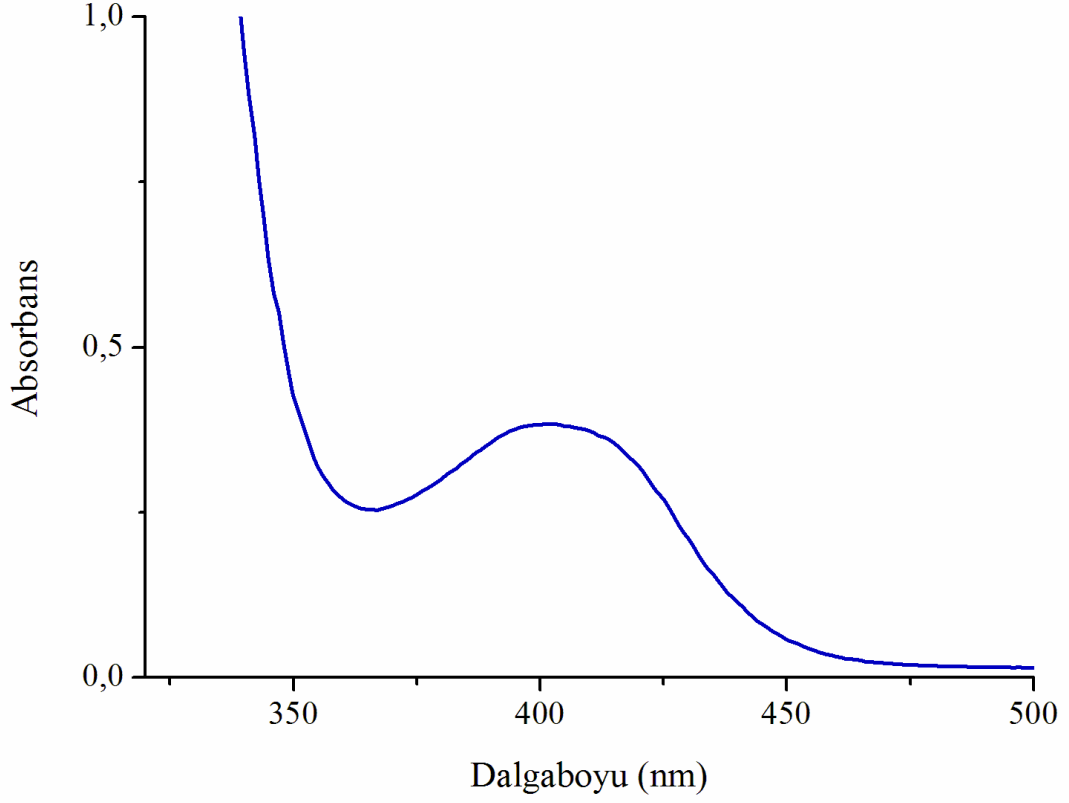
d.p:  $270^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$ :  $\delta$  8-5,67 (m, 14H, aromatik), 2,32 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

IR (KBr) :  $\nu$  3180 (C=C), 1702, 1630 (C=O), 1591 (C=C), 1215 (P=O), 1033 (C-S)  $\text{cm}^{-1}$ .

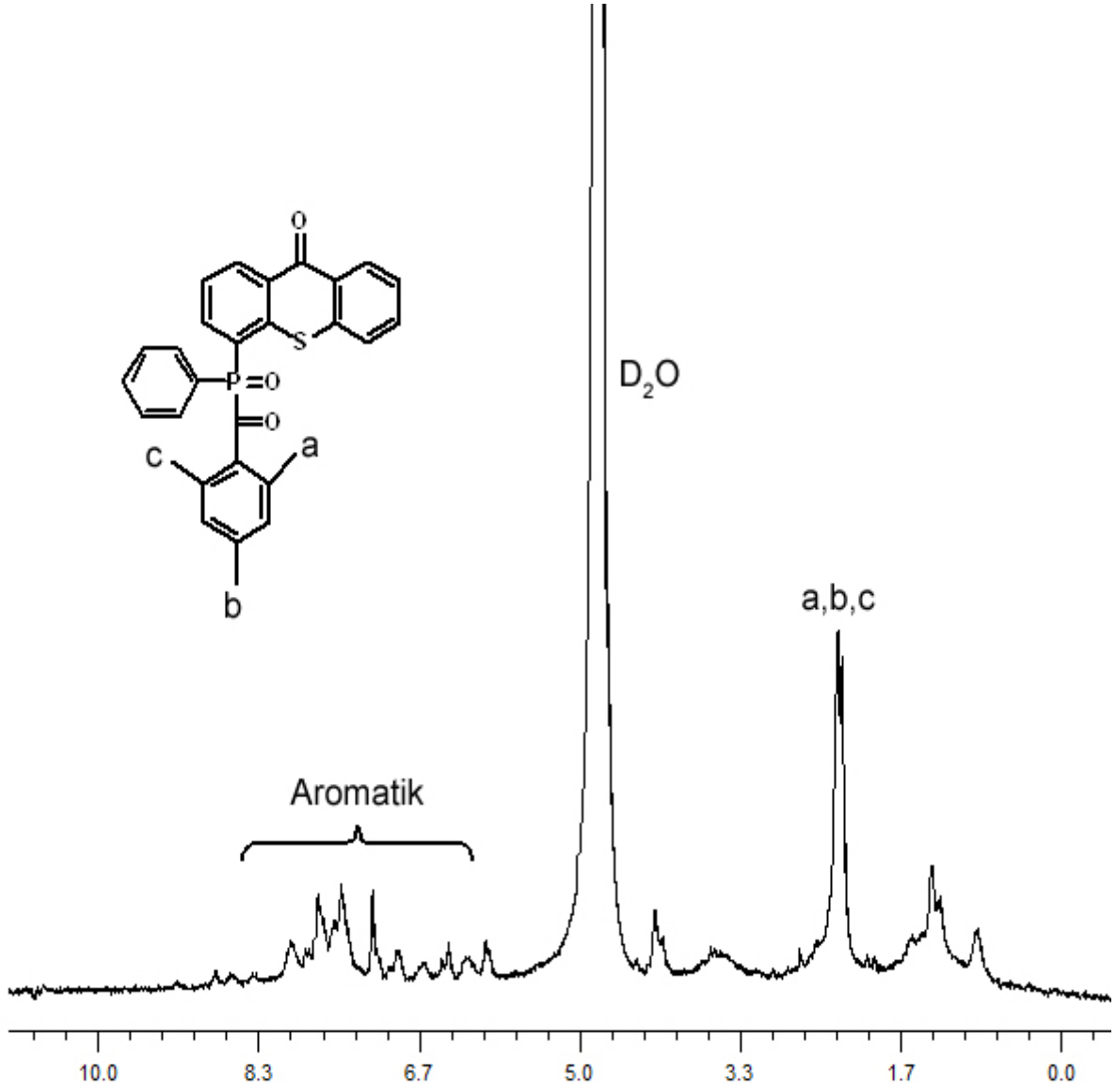


4-[fenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosforil]-9H-tiyokzanten-9-on (TX-TMDPO)'nun absorpsiyon spektrumu Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 TX-TMDPO'nun [ $5 \times 10^{-4}$  M] DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumu.

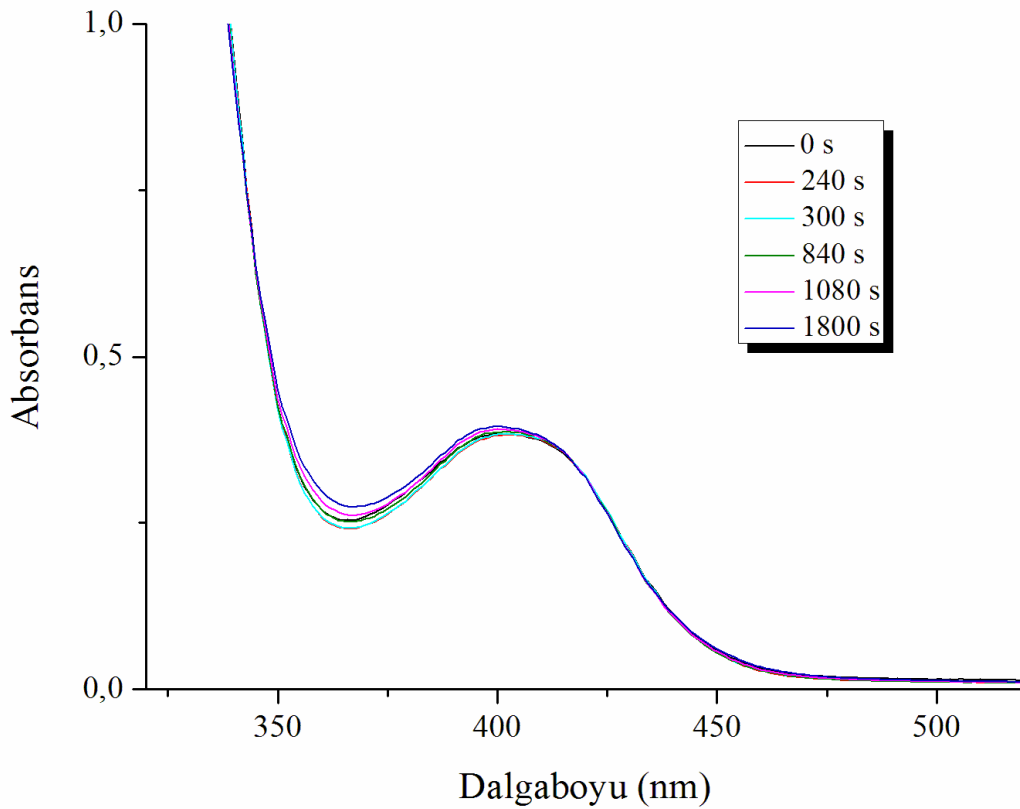
TX-TMDPO'nun absorpsiyon spektrumu dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde alınmıştır. Fotobaşlatıcının maksimum dalga boyu 402 nm'de olup molar absorptivite katsayısı  $768 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 'dir.



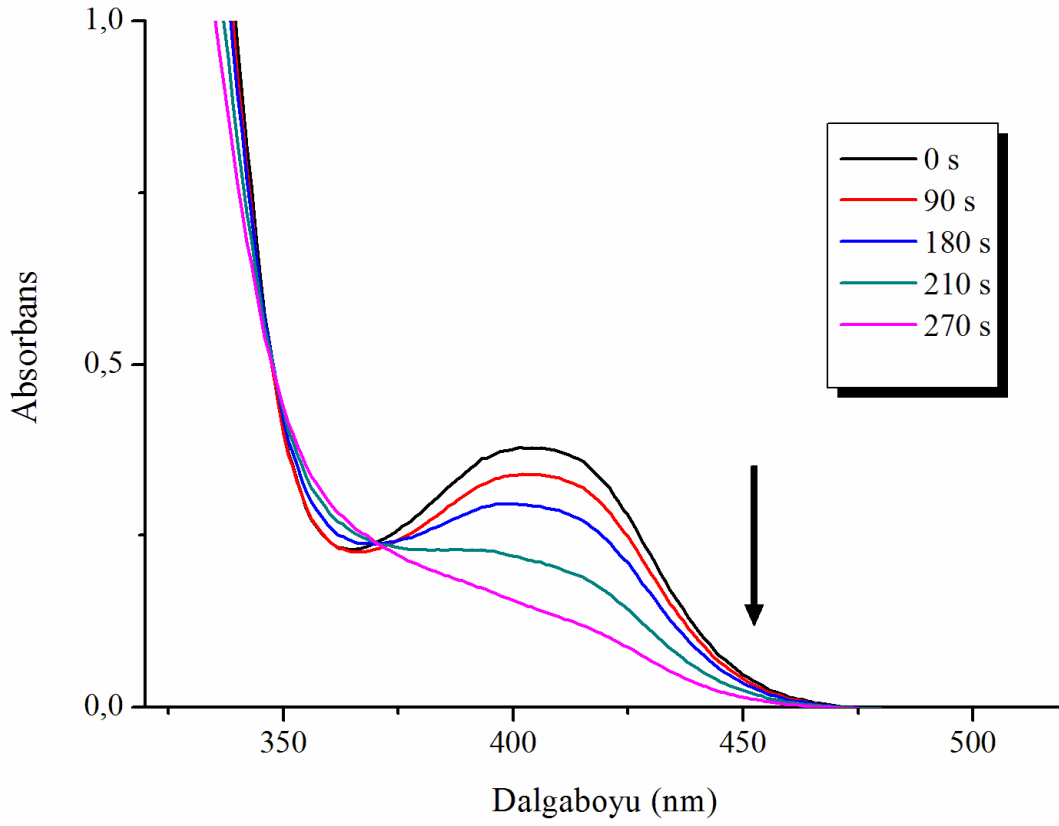
Şekil 4.2 TX-TMDPO'nun  $\text{D}_2\text{O}$  içindeki  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

#### 4.1.2 TX-TMDPO' nun Fotoağarması

TX-TMDPO'nun N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında ve yokluğunda DMSO içerisindeki fotolizi sonucunda aydınlatma zamanına bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlenmiştir. Aydınlatma Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak yapılmıştır ve NMDEA varlığında 270 saniye sonunda başlatıcının absorpsiyon pikinin Şekil 4.4'de gösterildiği gibi azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.3 TX-TMDPO'nun [ $5 \times 10^{-4}$  M] DMSO içerisinde fotoağarması.



Şekil 4.4 TX-TMDPO'nun [ $5 \times 10^{-4}$  M] DMSO içerisinde NMDEA [ $5 \times 10^{-3}$  M] varlığında fotoağarması

NMDEA varlığında oksijenin söndürücü etkisi yok edildiği için, TX-TMDPO 270 saniye (4.5 dak.)' lik bir aydınlatma süresi sonunda tamamen dekompoze olurken, NMDEA yokluğunda ise ağarmadığı görülmüştür. (Şekil 4.3)



#### 4.1.3 Metil metakrilatın TX-TMDPO Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı olarak kullanılan TX-TMDPO' nun dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde farklı konsantrasyondaki çözeltileri monomer olarak metilmetakrilat (MMA) kullanılarak hazırlandı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları  $\lambda = 350 \text{ nm}$ ' de 12 adet 11W'lık mor lambalı fotoreaktörde 60 dk. boyunca tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında ve/veya azot atmosferi altında yürütülmüştür. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelerden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri eşitlik (4.1) 'e göre hesaplandı ve polimerlerin sayı ortalamalı molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile bulunmuştur (Çizelge 4.1).

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (4.1)$$

Çizelge 4.1 MMA'nın TX-TMDPO ile DMSO içerisindeki NMDEA varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

[TX-TMDPO] mol.L <sup>-1</sup>	NMDEA	[N <sub>2</sub> ]	% Dönüşüm	M <sub>n</sub> ×10 <sup>-3</sup> g/mol
1×10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-
1×10 <sup>-4</sup>	+	-	16.8	51.4
1×10 <sup>-4</sup>	-	+	-	-
1×10 <sup>-4</sup>	+	+	17.7	54.5
2,5×10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-
2,5×10 <sup>-4</sup>	+	-	17.6	16.8
2,5×10 <sup>-4</sup>	-	+	-	-
2,5×10 <sup>-4</sup>	+	+	18.3	32.6
5×10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-
5×10 <sup>-4</sup>	+	-	21	8.2
5×10 <sup>-4</sup>	-	+	-	-
5×10 <sup>-4</sup>	+	+	21.7	30.2
1×10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-
1×10 <sup>-3</sup>	+	-	27.5	27.7
1×10 <sup>-3</sup>	-	+	6.23	127.6
1×10 <sup>-3</sup>	+	+	29.3	22.8

M<sub>n</sub> değerleri GPC ile polistiren standartlarına göre hesaplanmıştır.

$$[\text{MMA}] = 4.68 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NMDEA}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

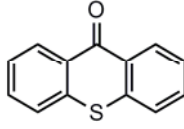
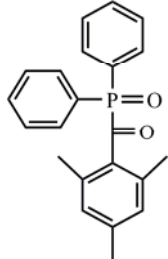
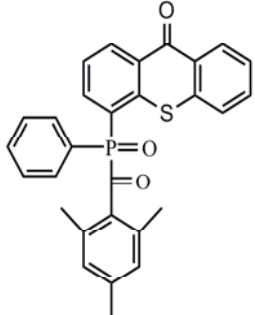
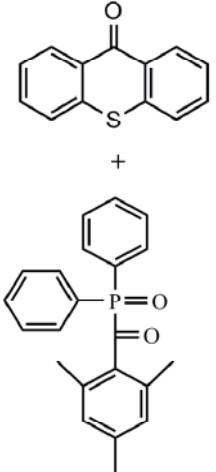
Fotoreaktör içerisinde, aydınlatma süresi 60 dakika

Işık yoğunluğu (UVA) = 10 mW/cm<sup>2</sup> , Işık yoğunluğu (UVB) = 45 mW/cm<sup>2</sup>

MMA'nın fotopolimerizasyonunda kullanılan TX-TMDPO fotobaşlatıcısının fotopolimerizasyondaki etkinliğini saptamak amacıyla fotobaşlatıcının farklı konsantrasyonlarında, N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonlar hava ve azot atmosferi altında aydınlatılmıştır. Oksijenin II.tip başlatıcılar üzerindeki olumsuz etkisi olduğundan Çizelge 4.1' deki sonuçlara bakıldığında, hava atmosferinde yürütülen deneyler üzerinde TX-TMDPO'nun hava atmosferinde çalışmadığı görülmüştür. Oksijenin geciktirici etkisini görmek amacıyla bir seri deney tersiyer bir alkil amin olan N-metildietanolamin varlığında gerçekleştirildi. Formülasyonlara tersiyer amin olan NMDEA ( $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ilave edildiğinde, aminin ortamdaki oksijenin azalmasına yardımcı olurken aynı zamanda başlatıcı parçacıklar oluşturarak polimerizasyonun dönüşüm yüzdesine de katkıda bulunduğu görülmüştür. Amin varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonda en yüksek dönüşüm, fotobaşlatıcı konsantrasyonu  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  olduğunda % 27.5 olarak elde edilmiştir. Tiyokzanton kromofor grubuna sahip olan başlatıcının oksijenin olumsuz etkisinden dolayı etkin radikal oluşturamayan başlatıcı azot atmosferinde  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  konsantrasyonunda polimerizasyonda en yüksek dönüşümü % 6.23 olarak saptanmıştır. Oksijenin geciktirici etkisi ve aminin sinercistik etkisini görmek amacıyla amin içeren formülasyonlar azot atmosferi altında aydınlatıldığında amin ve amin + azot arasındaki farkın sadece oksijenin olumsuz etkisinden değil, aminin sinercistik etkisinden de kaynaklandığı ve aminden oluşan  $\alpha$  – aminoalkil radikallerinin de fotobaşlatma etkinliğine sahip olduğu görüldü. Amin varlığındaki fotobaşlatma mekanizmasının Şekil 5.1' e göre uygun olduğu düşünüldü. Amin ilavesiyle aydınlatılan örneklerden elde edilen poli(metil metakrilat) polimerlerinin molekül ağırlıklarınınaminsiz örneklerin molekül ağırlıklarından daha düşük olması, aminlerin polimerizasyon reaksiyonlarında zincir transfer ajanı olarak davrandığını göstermektedir.

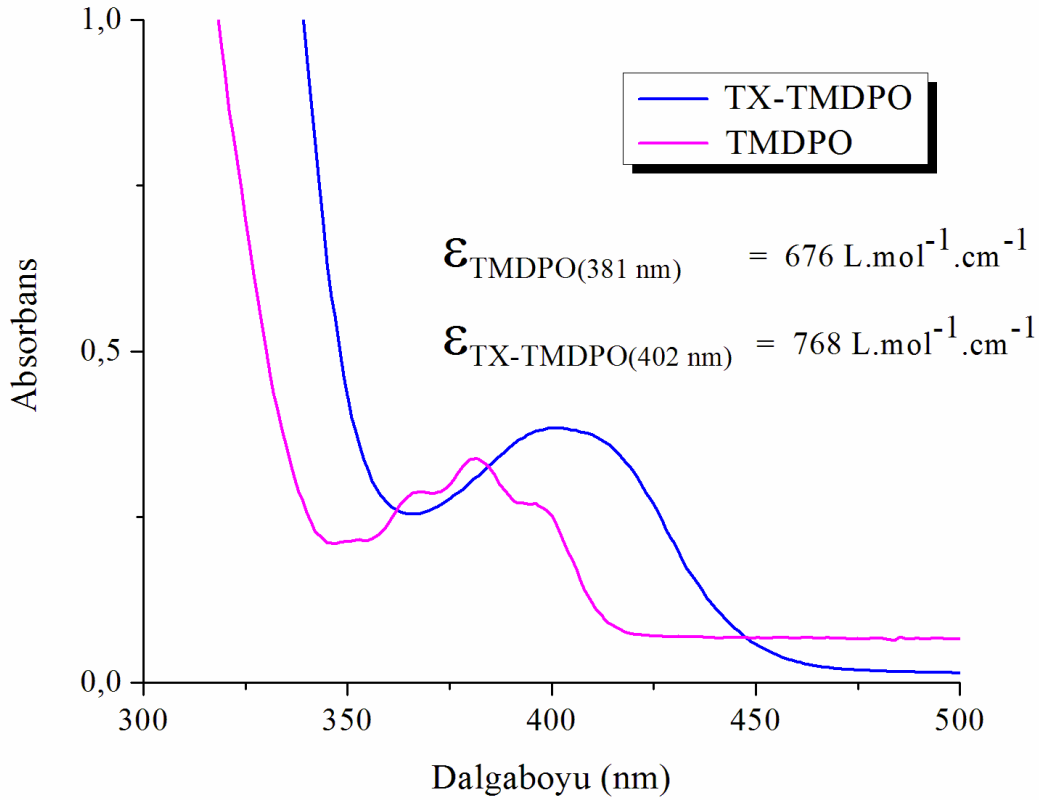
Aynı koşullarda MMA'nın fotopolimerizasyonunda kullanılan II.tip fotobaşlatıcı TX ve başlangıç maddesi olarak kullanılan I.tip fotobaşlatıcı TMDPO'nun fotopolimerizasyondaki etkinliğini saptamak amacıyla fotobaşlatıcıların TX-TMDPO'nun en yüksek polimerizasyon dönüşümünün gözlemlendiği [ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ] konsantrasyonunda, NMDEA varlığında ve yokluğunda hazırlanan formülasyonlar hava ve azot atmosferi altında aydınlatılmıştır.

Çizelge 4.2 MMA'nın TX, TMDPO ve TX-TMDPO fotobaşlatıcıları ile DMSO içerisindeki NMDEA varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Fotobaşlatıcılar	N <sub>2</sub>	NMDEA	% Dönüşüm	M <sub>n</sub> x10 <sup>-3</sup> g/mol
	-	-	1,4	227,2
	+	-	1,7	276,1
	-	+	19,3	37,2
	+	+	22,4	28,6
TX				
	-	-	6,02	42,4
	+	-	6,1	52
	-	+	7,3	52,6
	+	+	14,1	42,7
TMDPO				
	-	-	-	-
	+	-	6,23	127,6
	-	+	27,5	27,7
	+	+	29,3	22,8
TX-TMDPO				
	-	-	28	48,1
	+	-	23	41,1
	-	+	36	46,7
	+	+	29	24,5
TX+TMDPO				

II.tip fotobaşlatıcı olan TX-TMDPO'nun polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri, TX ile karşılaştırıldığında daha fazla olduğu, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin varlığında ve/veya azot atmosferi altında yürütülen fotopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda saptanmıştır. II.tip fotobaşlatıcı olan tiyokzantonun teorik olarak ortamda H veya elektron transferini sağlayan bileşikler (tiyol, amin, alkol gibi) olmadan çalışmadığı açıklansa da [ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ] konsantrasyonunda polimerizasyon dönüşüm yüzdesi % 1,4 olarak elde edilmiştir. Bu durumun çözücünden veya monomerden hidrojen abstraksiyonu ile gerçekleştiği açıklanmıştır. Başlangıç maddesi I.tip fotobaşlatıcı olan TMDPO ile karşılaştırıldığında, TMDPO  $\alpha$ -bölünmesine uğrayarak TX-TMDPO fotobaşlatıcısından farklı olarak etkin fosfinoil radikalleri ürettiği için hava ortamında [ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ] konsantrasyonunda polimerizasyon dönüşüm yüzdesi % 6,02 olarak saptanmıştır (Çizelge 4.2). Fakat N-metildietanolamin varlığında ve/veya azot atmosferi altında yürütülen fotopolimerizasyon reaksiyonları sonucunda TX-TMDPO fotobaşlatıcısının polimerizasyon dönüşüm yüzdelerinin daha fazla olduğu bulunmuştur. Açılfosfin oksitlerin hava atmosferinde küreleştirme etkisini geliştirmek için amin kullanılır. Bu sinerjistik etki, ne başlatıcıların fotokimyasını ne de radyasyonla oluşan radikallerin aminle etkileşmesini içerir. Örnek bir bileşikle gerçekleştirilen deneylerde  $\alpha$ -amino alkilin başlatma basamağına bir katkısı bulunmadığı, rolünün oksijen yakalayıcı olduğu gözlemlenmiştir. Oluşan ikinci bileşiğin rolü oksijen yakalayıcıdır (Dietliker, 1991). Bu yüzden TMDPO'nun aminle gerçekleştirilen reaksiyonlarında sadece oksijenin geciktirici etkisi olduğundan polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri TX-TMDPO'ya göre daha düşük bulunmuştur.

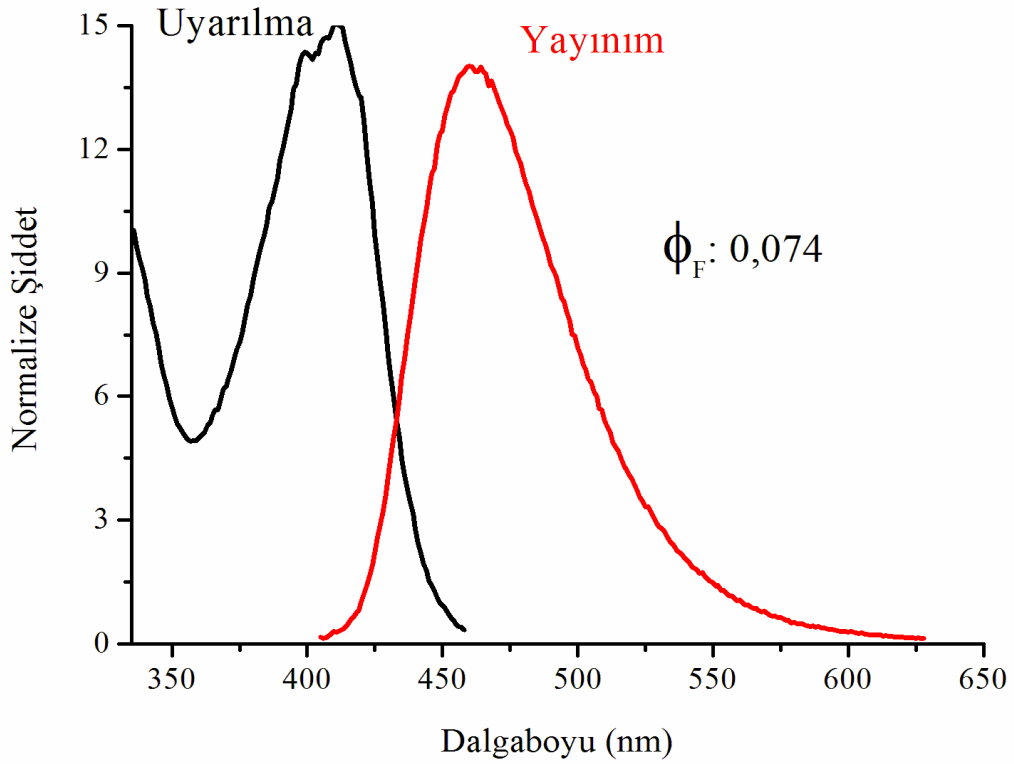
Açılfosfin ve bisaçılfosfinoksitlerin dezavantajlarından biri de yakın UV spektral bölgede düşük molar absorptivite katsayısına sahip olmalarıdır ( $\sim 600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 360 nm'de). Yüksek molar absorbtivite katsayısına sahip bir triplet uyarıcının katılmasıyla ışık absopsiyonu geliştirilebilir.  $\alpha$ -aminoasetofenon fotobaşlatıcılarının etkinliğinin, uyarıcı olarak tiyokzantonun katılmasıyla arttırıldığı daha önce yayınlanmıştır (Angiolini vd., 1996; Dietliker vd., 2006). Bundan dolayı bu çalışmada serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit (TMDPO) fotobaşlatıcısının başlatma etkinliği, tiyokzaton'un (TX) eklenmesiyle arttırılmıştır (Keskin vd., 2008). Fakat TX-TMDPO fotobaşlatıcısının sentezlenmesi ile iki bileşenli sistem (TX+TMDPO) yerine tek bileşenle (TX-TMDPO) başlangıç maddesi TMDPO'nun düşük molar absorptivite katsayısının artması sağlanmıştır. (Şekil 4.5)



Şekil 4.5 TMDPO ve TX-TMDPO fotobaşlatıcılarının  $[5 \times 10^{-4}]$  DMSO içerisindeki absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması

#### 4.1.4 TX-TMDPO' nun Floresans Özelliğinin İncelenmesi

TX-TMDPO fotobaşlatıcısının floresans uyarma ve yayılım spektrumları  $25^{\circ}\text{C}$ 'de  $1,8 \times 10^{-4}\text{M}$  DMSO içerisinde, uyarma dalgaboyu 400 nm olacak şekilde ölçülmüştür. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi uyarma ve yayılım grafikleri birbirinin ayna görüntüsü şeklindedir. Uyarma-yayılım spektrumlarının kesişim noktasına karşı gelen dalgaboyu dikkate alınarak TX-TMDPO'nun singlet enerjisi 276,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6 TX-TMDPO'nun DMSO içerisindeki uyarılma ve yayılım spektrumu ( $\lambda_u=400$  nm).

TX-TMDPO'nun floresans kuantum verimi standart olarak 9,10-difenil antrasen ( $\phi_f = 0,95$ ) kullanılarak Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmıştır. TX-TMDPO' nun DMSO içindeki kuantum verimi  $\phi_f = 0,074$  olarak hesaplandı.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (4.2)$$

$\Phi_{f(\text{örnek})}$  = Örneğin floresans kuantum verimi.

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

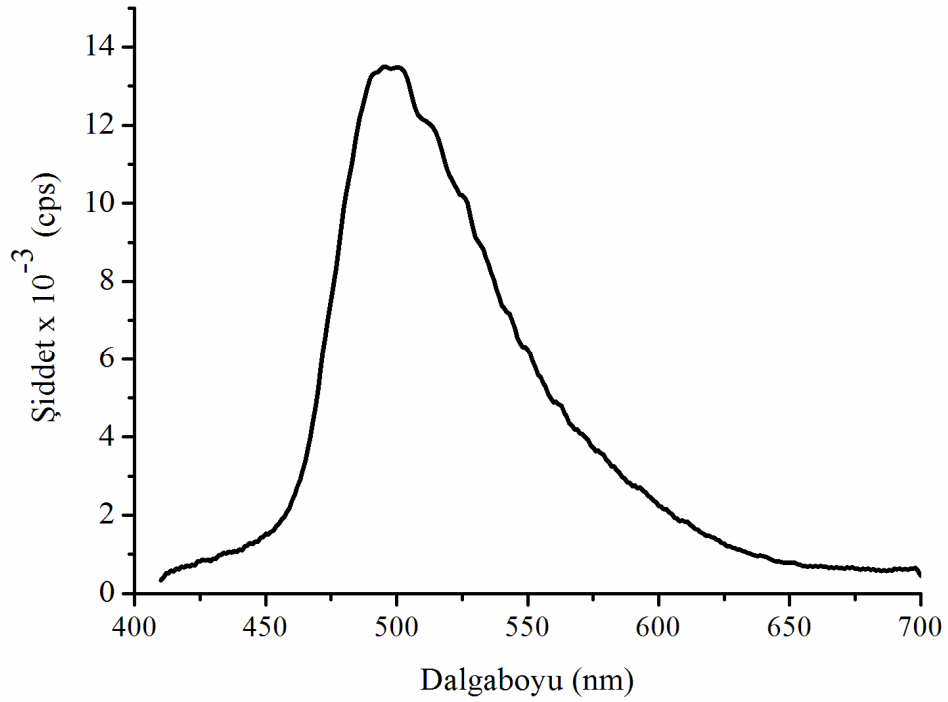
Alan<sub>(örnek)</sub> = Örneğin floresans grafiğinin altında kalan alan.

Alan<sub>(standart)</sub> = 9,10-difenil antrasenin floresans grafiğinin altında kalan alan.

#### 4.1.5 TX-TMDPO 'nun Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi

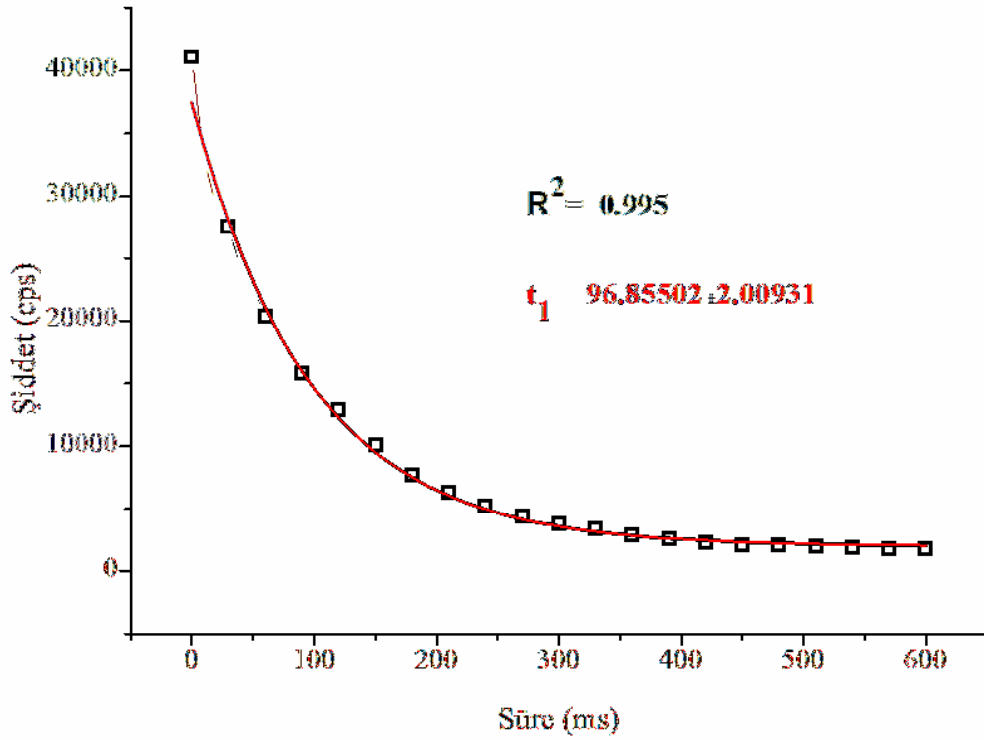
Fotobaşlatıcıların triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla TX-TMDPO'nun  $[1,8 \times 10^{-4}]$  etanoldeki çözeltisi hazırlanarak 77 K'de fosforesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Fosforesans spektrumundan elde edilen dikey grafiklerinden hesaplandığı üzere; TX-TMDPO başlatıcısı için fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 96 ms olarak bulunurken (Şekil 4.8), fosforesans yayılım spektrumunun maksimumundan triplet enerjisi 239,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.7).

En düşük triplet seviyedeki  $n \rightarrow \pi^*$  tripletlerinin fosforesans ömürleri,  $\pi \rightarrow \pi^*$  triplet ömürleriyle kıyaslandığında oldukça kısadır. TX-TMDPO'nun fosforesans spektrumu ve 77 K'de elde edilen uzun (96 ms) fosforesans ömrü, bu başlatıcının en düşük triplet halinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  yapısında olduğunu göstermektedir. Tiyokzantonun da en düşük triplet halinin  $\pi \rightarrow \pi^*$  yapısında olduğu literatürden bilinmektedir (Dalton vd, 1974).



Şekil 4.7 TX-TMDPO  $[1,8 \times 10^{-4} M]$ ' nun etanol içerisinde 77 K' deki fosforesans spektrumu ( $\lambda_u=400$ )





Şekil 4.8 TX-TMDPO'nun fosforesans ölçümünden elde edilen sönüm grafiği.

#### 4.1.6 TX-TMDPO'nun Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği 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 ışımsız geçişi sağlar ve çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali Stern-Volmer eşitliği ile verilir.

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q]$$

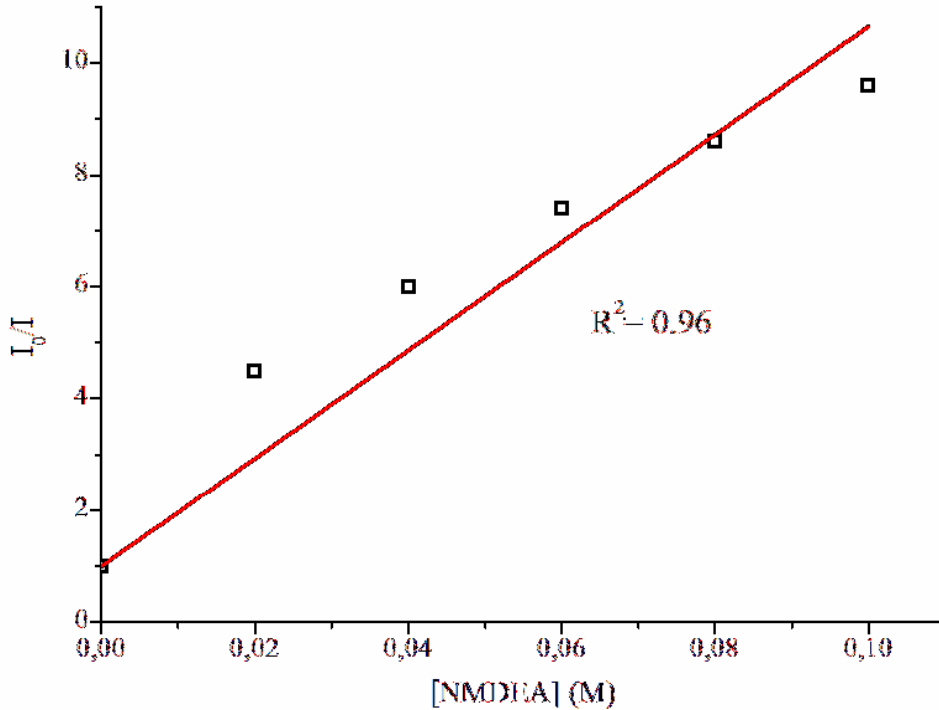
$I_0$  = Başlatıcının başlangıçtaki floresans şiddeti

$I$  = Başlatıcının sönmüleyici ilavesi sonrasındaki floresans şiddeti

$K_{SV}$  = Sönümleme hız sabiti

$[Q]$  = Sönümleyici konsantrasyonu

TX-TMDPO fotobaşlatıcısının  $[2,03 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}]$  etanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda sönmüleyici olarak NMDEA ilave edilerek, başlatıcının floresans yayılım şiddetindeki değişim sönmüleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilerek Şekil 4.9'da verildi. Sönümleyici olarak kullanılan NMDEA konsantrasyonunun artmasıyla başlatıcının floresans şiddetinde azalma görüldü ve en küçük kareler metodu uygulanarak düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti 0,96 olarak bulundu ve sönmüleyici konsantrasyonu ve  $I_0/I$  arasındaki yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile çok iyi uyum gösterdiği görüldü ( $K_{sv} = 96,5$ ).



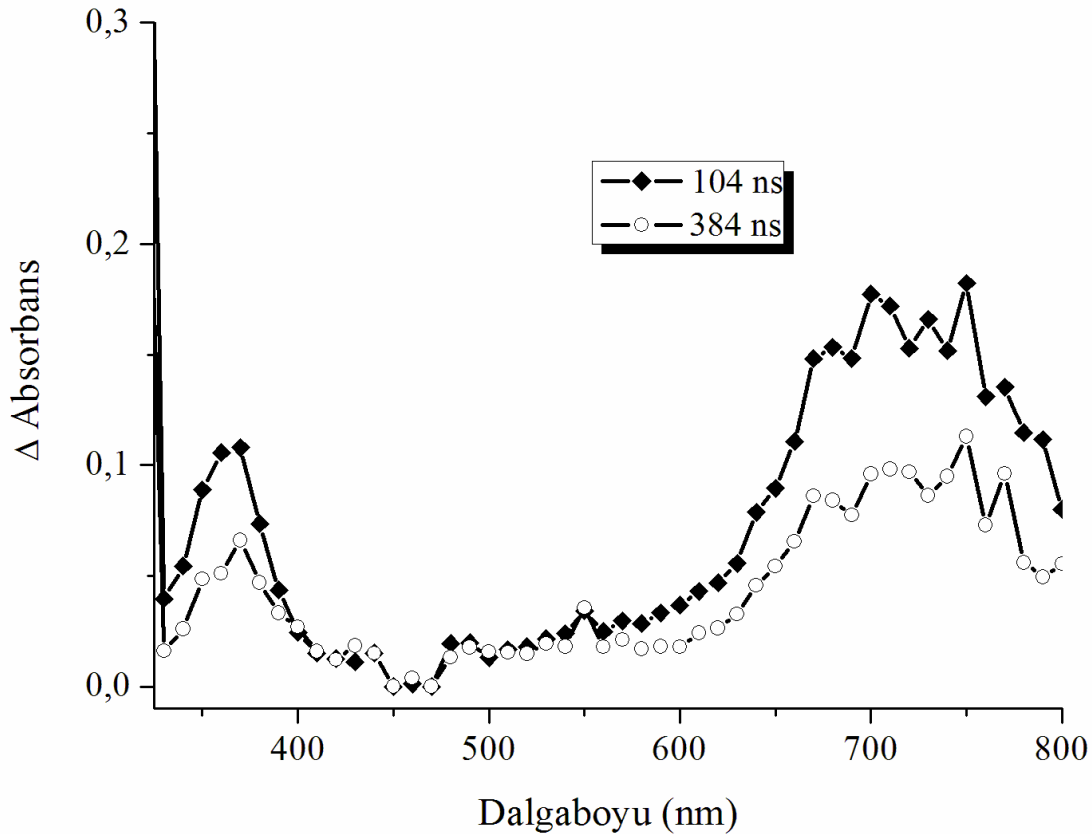
Şekil 4.9 TX-TMDPO  $[2,03 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}]$ 'nin değişik konsantrasyonlarda NMDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi.

#### 4.1.7 TX-TMDPO'nun Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları

##### 4.1.7.1 TX-TMDPO'nun Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri

Flaş fotoliz, fotokimyasal reaksiyonlarda kullanılan hızlı reaksiyon tekniğidir. Lazer flaş fotoliz (LFP) uyarılmış hallerin ve kısa ömürlü ara ürünlerin mutlak reaksiyon hızlarını saptamada kullanılan önemli bir metoddur (Jockusch vd., 1998). Bununla beraber, LFP, reaksiyondaki reaktif ara ürünlerin kimyasal yapısına yönelik bilgi sağlamaz.

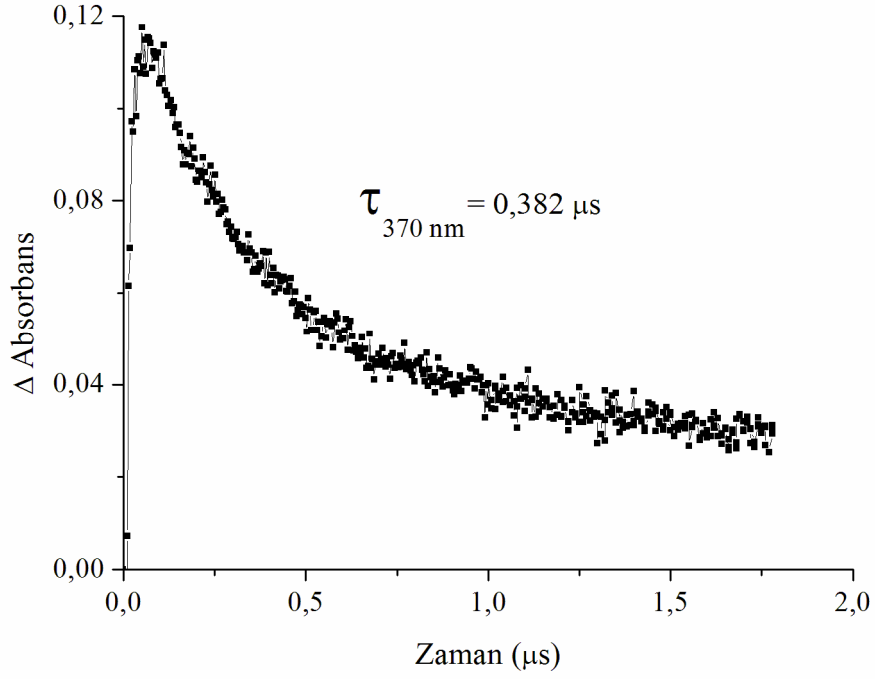
TX-TMDPO'nun triplet hali lazer flaş fotoliz tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.10'da TX-TMDPO'nun azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin geçiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar 355 nm'de lazer ile aydınlatılarak 5 ns'de kayıt edilmiştir. Spektrum 370 ve 680 nm'de pikler göstermektedir. 680 nm'deki pik tiyokzanton türevi olan TX-TMDPO'nun triplet-triplet absorpsiyonu olarak tanımlanmıştır.



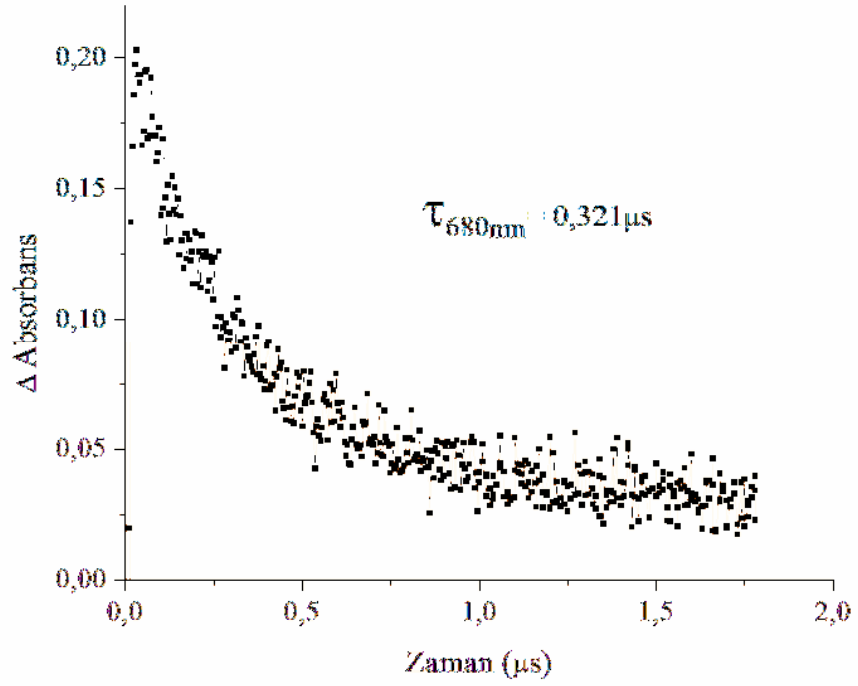
Şekil 4.10 TX-TMDPO'nun  $[6,5 \times 10^{-4} \text{ M}]$  azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 104-384 ns arasında  $25^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.

TX'in triplet-triplet spektrumlarına benzer olarak 680 nm'de geniş absorpsiyon kinetiği göstermektedir. 680 nm'de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 0,321  $\mu$ s ömründe azalmaktadır.

Tiyokzanton tripletleri ve tiyokzanton ketil radikallerinin 300-400 nm aralığında absorbansa sahip oldukları bilinmektedir (Şekil 4.10) (Ferreira vd., 2006; Aydın vd., 2005; Çokbağlan vd., 2003; Corrales vd., 2000). TMDPO'nun triplet hali lazer flaş fotoliz tekniği kullanılarak incelenmiştir. TMDPO'nun 0,01M konsantrasyonunda oksijeni uzaklaştırılmış hekzan çözeltilisinin absorpsiyon spektrumları 0,1-1  $\mu$ s arasında 355 nm'de lazer ile aydınlatılarak kayıt edilmiştir. Spektrum 330 nm'de pik göstermiştir ve 330 nm'deki bu pikin fosfinoil radikaline ait olduğu saptanmıştır (Sluggett, 1995). TX-TMDPO'nun 330 nm civarında bir absorbansa sahip olmaması etkin fosfinoil radikaline sahip olmadığını ve II.tip başlatıcı gibi davrandığını göstermektedir.

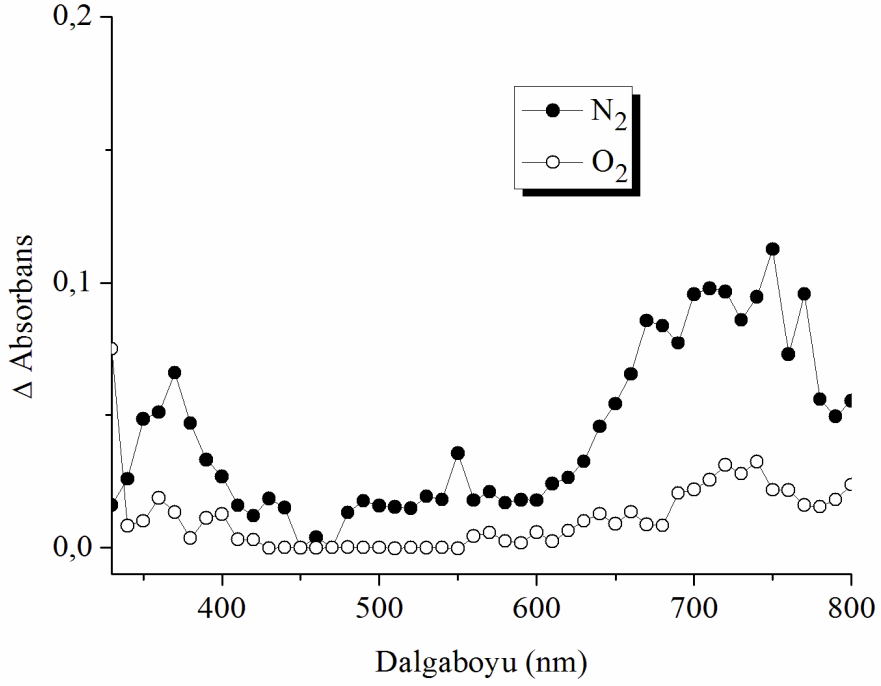


Şekil 4.11 TX-TMDPO'nun azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25<sup>0</sup>C'de 370 nm'de triplet ömrünün grafiği.

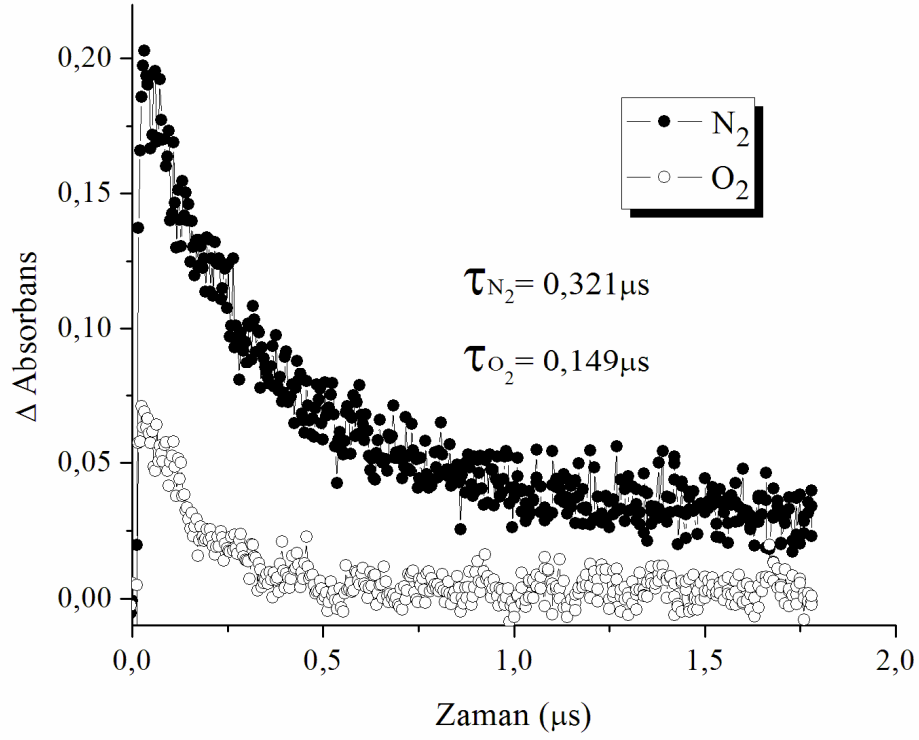


Şekil 4.12 TX-TMDPO'nun azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25<sup>0</sup>C'de 680 nm'de triplet ömrünün grafiği.

Her iki geçişin oksijen tarafından sönmüldüğü Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de gösterilmektedir. Bu sönmüleme her iki geçişin de bir radikal veya triplet hal olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.13 TX-TMDPO'nun oksijen ve azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 384 ns'de 25°C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.14 TX-TMDPO'nun oksijen ve azot ile doyurulmuş DMSO çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25<sup>0</sup>C'de 680 nm'de elde edilen triplet ömrü grafiği.

Çizelge 4.3 TX-TMDPO'nun triplet-triplet ömürleri.

Dalgaboyu (nm)	Triplet Ömrü (ns)	
	$N_2$	$O_2$
	370	382
680	321	149

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

II.tip fotobaşlatıcı davranışı gösteren tiyokzanton bazlı TX-TMDPO fotobaşlatıcısı sentezlendi ve karakterize edildi. Fotofiziksel özellikleri, fotokimyasal etkinlikleri ve fotobaşlatma mekanizması, UV-görünür absorpsiyon, floresans, fosforesans ve lazer flaş fotoliz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışıldı.

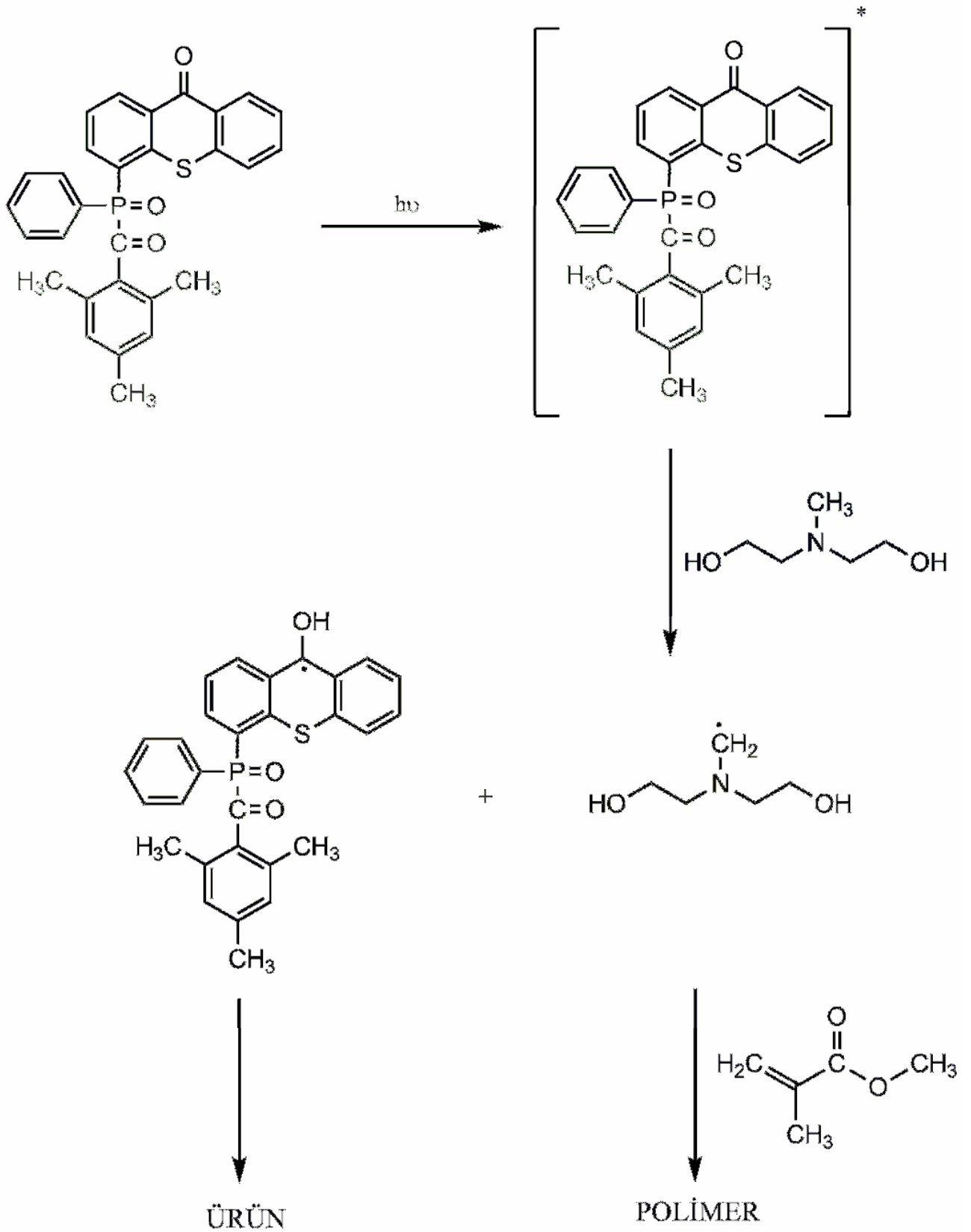
Başlatıcının floresans ve fosforesanstan elde edilen fotofiziksel özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Laser flaş fotoliz çalışmaları sonucunda, TX-TMDPO’nun triplet ömrü 0,321  $\mu$ s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.12)

Çizelge 5.1 TX-TMDPO’nun fotofiziksel özellikleri.

Fotofiziksel Özellikler	TX-TMDPO (DMSO)
$E_{\text{singlet}}$ (kJ/mol)	276,3
$E_{\text{triplet}}$ (kJ/mol)	239,3
$\tau_p$ (ms)	96
$\phi_f$	0,074

Metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu TX-TMDPO beraberinde gerçekleştirildi. Hava atmosferinde yürütülen deneyler üzerinde oksijenin II.tip başlatıcılar üzerindeki olumsuz etkisi olduğundan TX-TMDPO’nun hava atmosferinde çalışmadığı görülmüştür. NMDEA beraberinde yürütülen polimerizasyon reaksiyonları sonucunda fotobaşlatıcının etkin bir fotobaşlatma davranışı gösterdiği ve optimum fotobaşlatıcı konsantrasyonun  $1 \times 10^{-3}$  M olduğu bulundu. (Çizelge 4.1)





Şekil 5.1 TX-TMDPO'nun amin varlığında fotobaşlatma mekanizması.

Oksijen, fotobaşlatıcının meydana getirdiği başlatıcı radikalleri ve büyüyen polimer radikallerini yok eder. Özellikle II.tip başlatıcılar, oksijenden çok fazla etkilenir. Bu yüzden ortama amin gibi yardımcı başlatıcılar ilave edilir. II. tip başlatıcı sistemlerinde uyarılmış bileşikler uygun bir verici molekülünden (yardımcı başlatıcı) atom veya elektron alır. Böylece polimerizasyon işleminde başlatıcı olarak görev yapan karbon merkezli bir radikal oluşur. Bu yüzden II.tip fotobaşlatıcı olan TX-TMDPO, tersiyer amin gibi hidrojen vericilerle reaksiyona girer ve tiyokzanton kromofor grubuna ait karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir (Şekil 5.1).

II. Tip sistemlerde oksijene enerji transferi ve yardımcı başlatıcı ile olan reaksiyon arasında bir yarış söz konusudur. Bu sistemlerde yardımcı başlatıcının önemli bir rolü vardır. Genellikle oksijenin olumsuz etkisini gidermesi ve düşük enerjili triplet hallerle reaksiyon vermesi açısından üçüncül aminler kullanılır (Davidson, 1999).

**KAYNAKLAR**

- Allen N.S., Salleh N.G., Edge M., Shah M. , Ley C., Morlet-Savary F. , Fouassier J. P., Catalina F., Green A., Navaratnam S., Parsons B.J., (1999), "Photophysical Properties and Photoinduced Polymerisation Activity of Novel 1-chloro-4-oxy/acyloxythioxanthone Initiators", *Polymer*, 40: 4181-4193.
- Angiolini L., Caretti D., Corelli E., Carlini C., Rolla P., (1996), "Copolymeric Systems Bearing Side-Chain Thioxanthone and  $\alpha$ -Aminoacetophenone Moieties as Photoinitiators for Ultraviolet-Curable Pigmented Coatings", *J.of Applied Poly.Science*, 64:2247-2258.
- Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J., (2006), "Photochemistry and UV Curing : New Trends" , Ed., Fouassier J.P.,India. 17-29
- Aydın M., Arsu N. ve Yagci Y., (2005), "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133-4138.
- Balta D.K, Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygene", *Macromolecules*, 40:4138-4141.
- Chojnowski, J., Wilchek, L., (1978), "Macromolecul Chemistry", 180.
- Colbert, J. C., (1982), "Modern Coating Technology Review", No:201, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- Corrales T., Peinado C., Catalina F., Neumann M.G., Allen N.S., Rufs A.M., Encinas M.V., (2000), "Photopolymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Thioxanthone Derivatives: Photoinitiation Mechanism", *Polymer*, 41:9103-9109.
- Cowan, D.O., Drisko, R.L., (1976), " Elements of Organic Photochemistry" Plenium Press, NewYork and London.
- Crosset, A. M. J., Su, W. F. A., (1985), "Ultraviolet Radiation Curable Paints", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, No:1, 113-120, USA.
- Çokbağlan L., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Ploymerization", *Macromolecules*, 36:2649-2653.

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

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

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

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

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

Fouassier,J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications", Henser Publishers.

Gregory W. Sluggett, Claudia Turro, Michael W. George, Igor V. Koptuyug ve Nicholas J. Turro., (1995), "(2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphine Oxide Photochemistry. A Direct Time-Resolved Spectroscopic Study of Both Radical Fragments" *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5148-5153.

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

Holman, R., "UV and E.b. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints", SITA, 1984.

Hornig, M.L., 1992. Ph.D. Thesis. Texas Tech University, USA.

Jockusch S., Koptuyug I.V., McGarry P.F., Sluggett G.W., Turro N.J., Watkins D.M., (1997), "A Steady-State and Picosecond Pump-Probe Investigation of the Photophysics of an Acyl and a Bis(acyl)phosphine Oxide", *J.Am.Chem.Soc.*, 119:11495-11501.

Jockusch S., ve Turro N.J., (1998), "Phosphinoyl Radicals Structure and Reactivity. A Laser Flash Photolysis and Time Resolved ESR Investigation", *J.Am.Chem.Soc.*, 120:11773-11777.

Keskin S., Jockusch S., Turro N.J. ve Arsu N., (2008), "2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 41:4632-4634.

Mark, J. E., (1990), "Silicon-containing Polymers", *Silicon Based Polymer Science*,

Mishra, M.K., Yagci, Y, (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", Marcel Decker, N.Y. 149-203.

McQuarrie, Donald, A., 1983. *Quantum Chemistry*. Will Valley, California.

Neumann M.G., Gehlen M.H., Encinas M.V., Allen N.S., Corrales T., Peinado C., ve Catalina F., (1997), "Photophysics and Photoreactivity of Substituted Thioxanthenes", *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 93:1517-1521.

Odian G., (1981), "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience Pres.

Pappas, S.P., (1987), *UV Curing Science and Technology*, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Standford,C.A

Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.

Sacks, M., (1982), "UV Curing of Coating, Printing Inks and Adhesives", Report No: 152, Process Economics Program, Menlo Park, California.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1992. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Fort Worth.

Solomon, D., Moad, G., (1995), *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science.

Turro, N. J., 1978. *Modern Molecular Photochemistry*. The Benjamin/Cummings Publishing Company. New York.

Turro N.J., (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, N.Y.

Wayne R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.

Zollinger H., 1987. *Color Chemistry*

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	06.07.1985	
Doğum yeri	Şumnu	
Lise	1999-2003	Şehremini Lisesi
Lisans	2004-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı