T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOKZANTON MORFOLİNİN TEK BİLEŞENLİ FOTOBAŞLATICI OLARAK SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Uğur KOTAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Meral AYDIN

Eş Danışman

Prof. Dr. Nergis ARSU

Şubat, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOKZANTON MORFOLİNİN TEK BİLEŞENLİ FOTOBAŞLATICI OLARAK SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Uğur KOTAN tarafından hazırlanan tez çalışması 28.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Meral AYDIN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Meral AYDIN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ, Üye
Karadeniz Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Meral AYDIN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Tiyokzanton Morfolinin Tek Bileşenli Fotobaşlatıcı Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Uğur KOTAN

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’nın 2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecim boyunca 2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans programı kapsamında tarafıma sağladıkları başarı bursu ile çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK-BİDEB Başkanlığı'na,

Lisans ve yüksek lisans eğitimlerim boyunca güler yüzünü eksik etmeyen, bana her konuda yardımcı olan, çalışmam süresince karşıma çıkan her türlü sorunda çözüm üreten, kendisinden çok değerli bilgi ve tecrübeler edindiğim çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Nergis ARSU'ya

Çalışmalarımda zorluk yaşadığım her anda güler yüzüyle güç veren, bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, ilgi ve anlayışını asla üzerimden çekmeyen çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Meral AYDIN'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında yaptığımız her çalışmayı ayrıntısıyla anlatan, çalışmamın başarıyla yürümesinde desteklerini esirgemeyen, başarılı olmam için yanımda olan sevgili S. Gönül BATIBAY, Elif ÖZÇELİK KAZANCIOĞLU ve NARSU Araştırma Grubu'nun tüm üyelerine,

Hayatıma girdiği andan beri her anımda yanımda olan, beni her daim destekleyen, güç veren, pes etmeme izin vermeyen ve her daim sonsuz güven veren hayat arkadaşım Ümmü SERBES'e,

Ve çok sevdiğim ve üzerimde çok fazla emeği olan aileme ve arkadaşlarıma,

Varlıklarından ve desteklerinden dolayı SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMİ VE SAYGILARIMI SUNARIM.

Uğur KOTAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2
2 GENEL BİLGİLER 4
2.1 Işık 4
2.2 Elektromanyetik Spektrum 5
2.4 Kuvantum Verimi 6
2.5 Moleküler Elektronik Uyarılma ve Elektronik Geçişler 7
2.6 Moleküler Orbital Teorisi 8
2.6.1 Uyarılmış Singlet ve Triplet Haller 10
2.7 Lüminesans 11
2.9 Işımalı Geçişler 13
2.9.1 Floresans 13
2.9.2 Fosforesans 14
2.10 Serbest Radikal Polimerizasyonu 14
2.10.1 Başlama 14
2.10.2 Çoğalma 15
2.10.3 Sonlanma 15
2.11 Fotobaşlatıcı Sistemleri 16
2.11.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar 16
2.11.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar 17
2.11.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar 19
MATERYAL VE YÖNTEMLER 21
3.1 Kimyasal Maddeler 21
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler 21
3.3 İnce Tabaka Kromatografisi 22

DENEYSEL KISIM **23**

4.1 3-Morpholino-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-Morfolin)'nın Sentezi ve Karakterizasyonu 23

4.1.1 TX-Morfolin Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Spektrumu 27

4.1.2 TX-Morfolinin Fotolizi 27

4.1.3 TX-Morfolin Fotobaşlatıcısının Floresans Emisyonu 28

4.1.4 TX-Morfolin Fotobaşlatıcısının Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Spektreskopisi Kullanılarak İncelenmesi 31

4.1.5 TX-Morfolin Varlığında metil metakrilatın (MMA) Polimerizasyon Çalışmaları 33

SONUÇ VE ÖNERİLER **35**

KAYNAKÇA **37**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **41**

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
α	Alfa
β	Beta
λ	Dalga boyu
E	Enerji
ΔE	Enerji toplamı farkı
γ	Gama
I_t	Geçen ışık yoğunluğu
I_0	Gelen ışık yoğunluğu
υ	Işığın frekansı
c	Işık hızı
I	Işık yoğunluğu
C	Konsantrasyon
Φ	Kuvantum verimi
ε	Molar absorptivite katsayısı
[c]	Molar konsantrasyon
n	Orbital
h	Planck sabiti
η	Refraktif indis değeri
°C	Santigrat derece
S_0	Temel singlet hal
T	Transmitans
S_1	Uyarılmış singlet hal
T_1	Uyarılmış triplet hal
l	Uzunluk

KISALTMA LİSTESİ

CD_3-SO-CD_3	Dötero- Dimetilsülfoksit
cm	Santimetre
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EA	Epoksidiakrilat
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
g	Gram
^{1}H-NMR	Proton NMR
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemler arası geçiş
kJ	Kilojoule
L	Litre
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
M	Molarite
M_A	Molekül ağırlığı
MHz	Megahertz
MMA	Metilmetakrilat
nm	Nanometre
NMDEA	N-metildietanolamin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OD	Optik yoğunluk
PMMA	Polimetilmetakrilat
s	Saniye
THF	Tetrahidrofuran
TX	Tiyokzanton
TX-Morfolin	3-Morfolino-9H-Tiyoksanten-9-on
TX-SH	2-Merkaptotiyokzanton

UV	Ultraviyole bölge
Vis	Görünür bölge

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromagnetik dalganın şematik gösterimi.....4

Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum.....5

Şekil 2.3 HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi 8

Şekil 2.4 σ, π, σ* ve π * orbitallerinin şematik gösterimi.....9

Şekil 2.5 Işık absorpsiyonu sonucu meydana gelebilecek elektronik geçişler.....9

Şekil 2.6 Elektron konfigürasyonları: Temel ve uyarılmış singlet hallerin ve triplet halin spin konfigürasyonları.....11

Şekil 2.7 Jablonski Diyagramı 12

Şekil 2.8 Absorbans, iç dönüşüm ve titreşimsel durulma gösterimi 13

Şekil 2.9 Radikal katılma polimerizasyonunda başlama adımı 15

Şekil 2.10 Radikal katılma polimerizasyonunda çoğalma adımı.....15

Şekil 2.11 Radikal katılma polimerizasyonunda a) birleşerek sonlanma b) orantısız sonlanma 16

Şekil 2.12 Benzoinin fotobaşlatma reaksiyonu.....17

Şekil 2.13 Ticari olarak kullanılan bazı tiyokzanton türevleri.....18

Şekil 2.14 Benzil ketallerin fotoparçalanma reaksiyonu.....19

Şekil 2.15 TX-SH'ın polimerizasyon mekanizması.....20

Şekil 4.1 2- ((Etilamino) Metil) -9H-Tiyoksanten-9-on (TX-Morfolin)'ın sentezi …… 23

Şekil 4.2 TX-Morfolinin DMSO-d6'da alınan ^{1}H-NMR spektrumu.....24

Şekil 4.3 TX-Morfolinin fotobaşlatıcısının FTIR spektrumu 24

Şekil 4.4 TX-Morfolinin [5 x 10^{-5} M] etanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu. 26

Şekil 4.5 TX-Morfolinin [5 x 10^{-5} M] farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu 26

Şekil 4.6 TX-Morfolinin [9.7 x 10^{-5} M] etanol çözücüsü içerisindeki fotolizi (I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2}) 27

Şekil 4.7 TX-Morfolinin [5 x 10^{-5} M] etanol çözücü içinde ve NMDEA [9.710^{-4} M] varlığındaki fotolizi (IUVA= 100.7 mW.m-2) 26

Şekil 4.8 TX-Morfolinin etanol çözücüsünde alınan floresans spektrumu (λuy:380 nm).....30

Şekil 4.9 TX-Morfolinin çeşitli çözücülerde alınan floresans spektrumu (λuy:380 nm).....31

Şekil 4.10 TX-Morfolinin [9.7 x 10^{-5} M] etanol içerisindeki çözeltisine farklı oranlarda NMDEA [9.7 x 10^{-7} M] ilave edilmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}: 380 nm).....31

Şekil 4.11 TX-Morfolin fotobaşlatıcısına farklı konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilmesiyle oluşan Stern-Volmer eğrisi 32

Şekil 5.1 PMMA ve TX- Morfolinin absorpsiyon spektrumunun kıyaslanması….....32

Şekil 5.2 TX-Morfolinin sentez mekanizması 36

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 TX-Morfolinin farklı çözücüler içerisindeki molar absorptivite değerleri……. 26

Tablo 4.2 MMA'nın TX-Morfolin beraberinde DMF içerisinde hava ve azot ortamında amin varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....33

ÖZET

Tiyokzanton Morfolinin Tek Bileşenli Fotobaşlatıcı Olarak Sentezi ve Karakterizasyonu

Uğur KOTAN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Meral AYDIN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Nergis ARSU

Fotopolimerizasyon, polimerizasyonu başlatmak için ışığın kullanıldığı ve daha az enerji tüketimi, daha az atık, daha yüksek üretkenlik ve daha düşük reaksiyon sıcaklığı gibi geleneksel polimerizasyon tekniğine göre birçok avantaja sahip olan serbest radikal polimerizasyonunun özel bir şeklidir.

Radikal polimerizasyon, ya α- bölünmesi ya da H abstraksiyonu yapabilen I. Tip veya II. Tip fotobaşlatıcılar tarafından başlatılır. I. Tip fotobaşlatıcılar, aromatik karbonil bileşiklerdir ve genellikle farklı fonksiyonel grupları içermektedir. Bu tür fotobaşlatıcılar, fotoparçalanma yoluyla radikal oluşturmak amacıyla kullanılırlar. II. Tip fotobaşlatıcılar, uyarılmış triplet durumundayken, yardımcı fotobaşlatıcıdan H atomunu koparıp başlatıcı radikal oluşturan moleküllerdir. H veren ve ışık absorplayan kısımları içeren tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar, yardımcı bir başlatıcı kullanılmadan aktif radikaller oluşturup polimerizasyonu başlatabilirler.

Bu tezde tiyokzanton bazlı 3-Morpholino-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-Morfolin) fotobaşlatıcısının sentezi ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

TX-Morfolinin fotofiziksel özelliklerini incelemek için UV-Vis spektroskopisi ve floresans spektroskopisi kullanıldı. TX-Morfoline N-Metildietanolamin (NMDEA) ilave ederek ve NMDEA'nın yokluğunda fotoliz çalışmaları yapıldı. TX-Morfolinin singlet enerjisi, Stern-Volmer sönümleme sabitleri hesaplandı ve standart olarak 9,10-difenilantresen kullanarak kuvantum verimi belirlendi.

TX-Morfolinin fotobaşlatıcısı ile metil metakrilat (MMA)'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonu, farklı konsantrasyonlardaki fotobaşlatıcıyla, NMDEA'nın varlığında ve yokluğunda, N_2 ve hava atmosferinde incelendi.

Sentezlenen TX-Morfolin fotobaşlatıcısının yüksek molar absorptivite katsayısı ve düşük floresans kuvantum verimi nedeniyle akrilat ve metakrilatların polimerizasyonunu triplet hal üzerinden başlattığı düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tiyokzanton, fotobaşlatıcı, fotofiziksel özellikler, fotopolimerizasyon

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of One Component Thioxanthone Morpholine as New Photoinitiator

Uğur KOTAN

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Meral AYDIN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Photopolymerization is a private form of free radical polymerization in which light is utilized to start polymerization and has a lot advantages over the traditional polymerization technique, such as less energy consumption, less trash, more productivity and lower reaction temperature.

Radical polymerization is initiated by Type I or Type II photoinitiators that perform α-cleavage or H abstraction. Type I photoinitiators are aromatic carbonyl compounds and generally contain different functional groups. These types of photoinitiators are used to generate radicals through photodegradation. II. Type photoinitiators are molecules that, when in the excited triplet state, remove the H atom from the auxiliary photoinitiator and form an initiator radical. Single-component Type II photoinitiators, which include H-donating and light-absorbing parts, can generate active radicals and start to polymerization absence of requiring for a co-initiator.

In this thesis, the synthesis of thioxanthone-based 3-Morpholino-9H-Thioxanthen-9-one (TX-Morpholine) photoinitiator and its characterization using spectroscopic methods were carried out.

UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy were utilized to ascertain photophysical features of TX-Morpholine. Photolysis studies were performed by adding N-Methyldiethanolamine (NMDEA) to TX-Morpholine and in the absence of NMDEA. Singlet energy of TX-Morpholine, Stern-Volmer damping constants were calculated and quantum yield was determined using 9,10-diphenylanthrecene as standard.

Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate (MMA) with the photoinitiator of TX-Morpholine was investigated with different concentrations of photoinitiator with and without of NMDEA, in both N_2 and air atmosphere.

It was thought that the synthesized TX-Morpholine photoinitiator initiated the polymerization of acrylates and methacrylates through the triplet state due to its high molar absorptivity coefficient and low fluorescence quantum yield.

Keywords: Thioxanthone, photoinitiator, photophysical properties, photopolymerization

1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Işık insan gözü ile algılanabilen optik radyasyondur. Işıkla başlatılmış polimerizasyon reaksiyonu fotopolimerizasyon olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde fotopolimerizasyona yönelim, türün çeşitli ekolojik ve ekonomik avantajlarından dolayı gittikçe artmaktadır. Fotopolimerizasyon uzun yıllardır mikroelektronik, baskı kalıpları ve mürekkepler gibi malzemelerin temelini oluşturmaktadır. Fotopolimerizasyon reaksiyonları, polimerleşen sistemlerin görünür ya da ultraviyole bölgede yer alan ışığın absorpsiyonu sonucu aktif merkez oluşumu ile başlayan reaksiyonlardır. Aktif bir merkezin meydana gelmesi çoğunlukla sisteme fotobaşlatıcı eklenmesiyle sağlanmaktadır [1].

Fotopolimerizasyon, kaplama, diş dolguları ve elektronik cihazlar gibi bir dizi endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fotopolimerizasyonun klasik polimerizasyona kıyasla yüksek verimleri, yüksek reaksiyon hızları, çevreci olması ve daha az atık üretmesi ve daha az enerji tüketimi gibi avantajları bulunmaktadır.

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan fotobaşlatıcılar I. Tip ve II. Tip olarak sınıflandırılmaktadır. I. Tip fotobaşlatıcılar, ışığın absorplanmasıyla hızla radikallere veya iyonlara ayrışan moleküllerdir. En yaygın kullanılan I.Tip fotobaşlatıcılar, benzil ketaller, benzoin ve türevleri, açilfosfin oksitler ve açilgermanlar gibi karbonil grup içeren aromatik organik bileşiklerdir. II. Tip fotobaşlatıcılarda fotobaşlatıcıların triplet uyarılmış hali, H donörleri ile reaksiona girerek bir başlatıcı radikal üretirler [2]. Tiyokzanton türevlerinin sentezi, iyi absorpsiyon özellikleri göstermeleri ve yakın-UV aralıkta yüksek verimde fotobaşlatma özelliği göstermeleri sebebiyle son zamanlarda fotokimya alanında oldukça ilgi görmüştür [3]. II. Tip fotobaşlatıcıların yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymalarından dolayı kombinasyonlar yerine II. Tip tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemlerde fotobaşlatıcı ve yardımcı başlatıcı olarak yer alan H verici molekül aynı yapıda bulunmaktadır [4]. 2-

Merkaptotiyokzanton, Tiyokzanton Antrasen tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılara örnektir.

I. Tip fotobaşlatıcılar, II. Tip fotobaşlatıcılar ve tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcıların yanında makrofotobaşlatıcılar ve suda çözünebilen fotobaşlatıcılar olarak farklı fotobaşlatıcı sınıfları da bulunmaktadır. Makrofotobaşlatıcılar, uç ya da orta zincirlerinde fotoaktif grubu bulunan ve polimerizasyon tepkimelerini başlatan makromoleküllerdir. Makrofotobaşlatıcıların avantajları arasında UV bölgede çalışılabilmeleri, düşük migrasyon ve yüksek uyumluluk gibi mükemmel performansları bulunmaktadır [5-6]. Suda çözünür fotobaşlatıcılar ise, düşük toksisiteye sahip olması ve hidrofilik kalıntıların çıkması nedeniyle suyun buharlaşmasından sonra bile sulu formülasyonlarla mükemmel uyumluluk göstermesi sebebiyle ilgi görmüştür [7].

Son yüzyılda fotobaşlatıcı alanı çok büyük gelişmelere şahit olmuştur. İlk olarak ışığa duyarlı kimyasalların ticari kullanımı kapsamında UV ile kürlenebilen mürekkepler ve kaplamalarla ilk patent başvuruları yapılmıştır. İlerleyen yıllarda sektörde üreticiler benzoin eterler, substitue benzofenonlar, hidroksiasetofenonlar, benzil ketaller ve tiyokzantonları üretmeye başlamışlardır [8]. Son zamanlardaki araştırmalarda ise yüksek verimli, görünür bölgede çalışan ve uçuculuğu düşük olan fotobaşlatıcıların sentezine yönelim gittikçe artmaktadır çünkü bu tür fotobaşlatıcılar güvenilir, maliyetli ve yüksek penetrasyon kabiliyetine sahiptirler. Böylece zaman geçtikçe artan farklı tür fotobaşlatıcılar çeşitlilik sağlamış ve günümüzde yüksek teknoloji uygulamaları sürekli olarak ortaya çıkmaktadır [9].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada yeni fotobaşlatıcı 3-Morpholino-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-Morfolin) sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Ayrıca TX-Morfolinin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

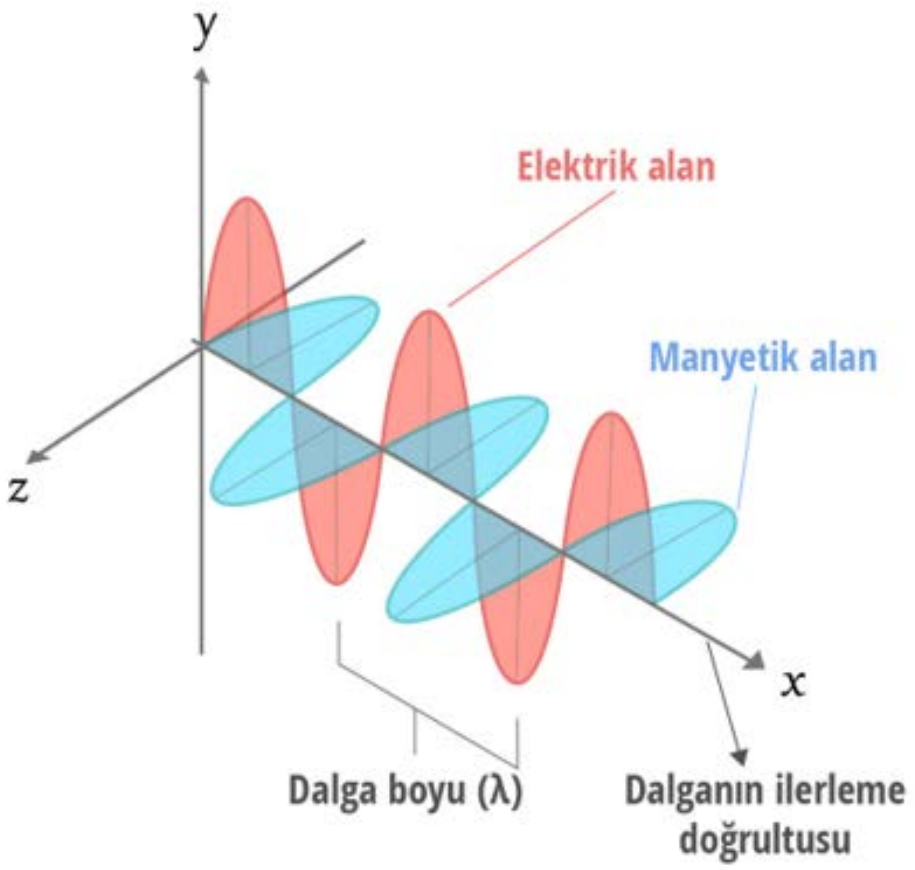
Yeni bir fotobaşlatıcı 3-Morpholino-9H-Tiyoksanten-9-on'un (TX-Morfolin) sentezi ve karakterizasyonun gerçekleştirilmesi, fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin floresans spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve fotoağarma deneyi ile incelenmesi

ayrıca MMA ile birlikte fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonundaki etkililiğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Işık

Işık, göz tarafından algılanıp değerlendirilebilen elektromanyetik radyasyondur. Elektromanyetik dalgaların evrendeki canlılar tarafından algılanabilen bölümüne ışık denmektedir. Işık, hem dalga hem de parçacık özelliği göstermektedir. Canlılar tarafından gözle görülebilen ışık genellikle 400-700 nm dalga boyu aralığındadır. Bir maddesel ortamda veya uzayda ilerleyen elektrik ve manyetik alan dalgalarının birleşik adına elektromanteyik dalga denir. Elektromanyetik dalga, hareket yönüne dik olan ve birbirlerinden bağımsız olarak mevcut olan elektrik ve manyetik alanları içermektedir (Şekil 2.1) [10].



Şekil 2.1 Elektromagnetik dalganın şematik gösterimi

Dalgaların temel karakteristikleri arasında dalgaboyu ve frekans öne çıkmaktadır. Dalgaboyu, iki ardışık tepe noktası veya iki ardışık çukur noktası arasındaki mesafeyi temsil eder ve sembolik olarak 'λ' ile gösterilir. Diğer yandan, frekans, belirli noktadan belirli zaman içerisinde geçen dalga sayısını gösterir ve 'ν' sembolüyle ifade edilir [11].

Eşitlik 2.1, frekans ile dalga boyu arasındaki denklemi göstermektedir.

$$c = \lambda . \upsilon \tag{2.1}$$

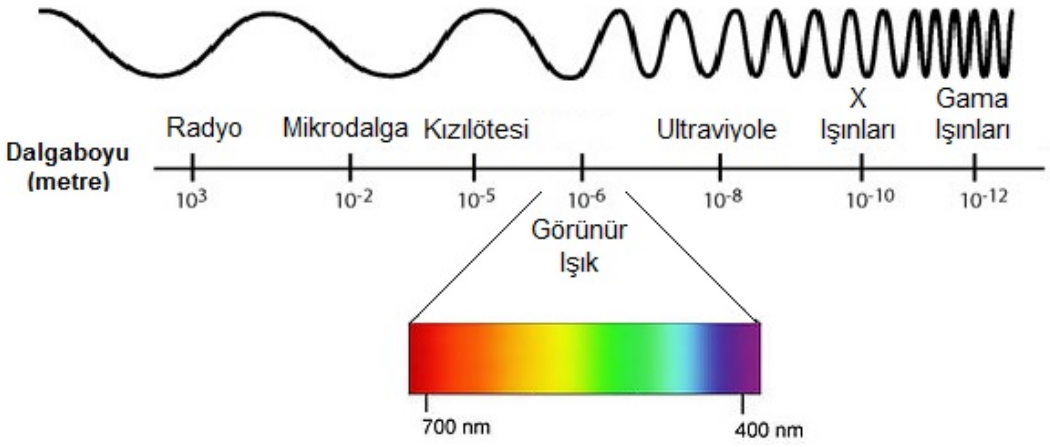
λ: dalga boyu

υ: frekans

c: ışımanın yayılma hızı

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum, farklı dalga boylarının belirli frekanslar ve enerji seviyeleri ile ilişkilendirildiği bir çizelgedir. Bu spektrum, çeşitli dalga boylarında bulunan ışınların geniş bir frekans aralığını kapsar. X ışınları, mor ötesi ışınları, UV ışınları, görünür ışığı, kızıl ötesi ışını, mikrodalga ışınlarını da içinde barındıran bu spektrumda, absorpsiyonla ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun UV ışın ile görünür bölge alanlarında (200-700 nm) gerçekleşir. Spektrumda en uzun dalga boyları radyo dalgaları, en kısa dalga boyları gama ışınlarıdır [12].



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan ışık, ışık verici sistemlerin soğurma özelliklerine bağlı olarak Ultraviyole ışık, görünür ışık ve yakın kızılötesi (IR) ışık olarak

sınıflandırılır. Fotokimyada reaksiyonlar çoğunlukla elektromanyetik spektrumun 200-700 nanometre dalga boyu aralığında gerçekleşmektedir.

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan ışığın elektromanyetik spektrumdaki bölgelere göre kategorizelendirilmesi aşağıdaki gibidir:

1. Ultraviyole Işık (UV): Elektromanyetik spektrumun birinci bölgesi olan Ultraviyole Işık (UV), 100 ila 400 nanometre aralığını içermektedir. UV ışığı, temel olarak üç ana kısıma ayrılır. UVA, 315 ila 400 nanometre arasındaki bölgeyi kapsayarak insan derisinde bronzlaşma gibi değişikliklere neden olur. UVB, 280 ila 315 nanometre arasındaki bölgeyi içerir ve cilt yanıklarına yol açabilir; ayrıca muhtemelen cilt kanserine neden olabilir. Son olarak, UVC, antiseptik özelliklere sahip olan ve bakteri ve mikroorganizmaları etkisiz hale getiren bir bölgedir, 200 ila 280 nanometre arasını içerir.

2. Görünür Işık: Çoğunlukla elektromanyetik spektrumda 400 ve 700 nanometredeki bölge olarak tanımlanır.

3. Yakın Kızılötesi Işık (IR): Çoğunlukla elektromanyetik spektrumun 700 ve 1000 nanometredeki bölge olarak tanımlanır [13].

2.4 Kuvantum Verimi (Φ)

Absorplanan ışık ile birlikte moleküller üzerinde çok sayıda fiziksel ya da kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilir. Kuvantum verimi (Φ) bu fiziksel ya da kimyasal reaksiyonlarda reaksiyona giren ya da reaksiyon sonrası oluşan moleküllerin absorplanan foton sayısına oranıdır [14]. Fotokimyasal bir reaksiyonun oluşum mekanizmasının aydınlatılmasında, Φ oldukça önemlidir. Bu değer;

$\Phi = 1$ olduğunda absorplanan tüm fotonlar fotokimyasal reaksiyon oluşturur.

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

$\Phi > 1$ olduğunda, zincir reaksiyonu oluşmaktadır.

Enerjinin korunumu yasası, kuvantum verimi toplamının $\Phi_{toplam} = \Sigma\Phi_i = 1$ olduğunu belirtir [15].

Lambet-Beer yasası, homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonunu açıklamaktadır. UV-görünür bölge radyasyonun absorpsiyon yoğunluğu bir numunedeki madde varlığının miktarıyla ilişkilendirmeye yardımcı olur.

Işık ile başlatılan polimerizasyonda, öncelikle ışığın enerjisi, fotobaşlatıcı tarafından absorplanır. Ancak bu olayın meydana gelmesi için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırları ile ışık kaynağından gelen ışığın spektrumunun çakışması gerekmektedir [16].

Elektromanyetik dalgayı absorplayan ve homojen olan bir madde için Lambert- Beer yasası aşağıda verilmektedir;

$$log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon . c . l = A$$

I_0: Gelen ışığın yoğunluğu

I_t: Geçen ışığın yoğunluğu

l: uzunluk (cm) (elektromanyetik radyasyonun etkisindeki ortamın kalınlığı)

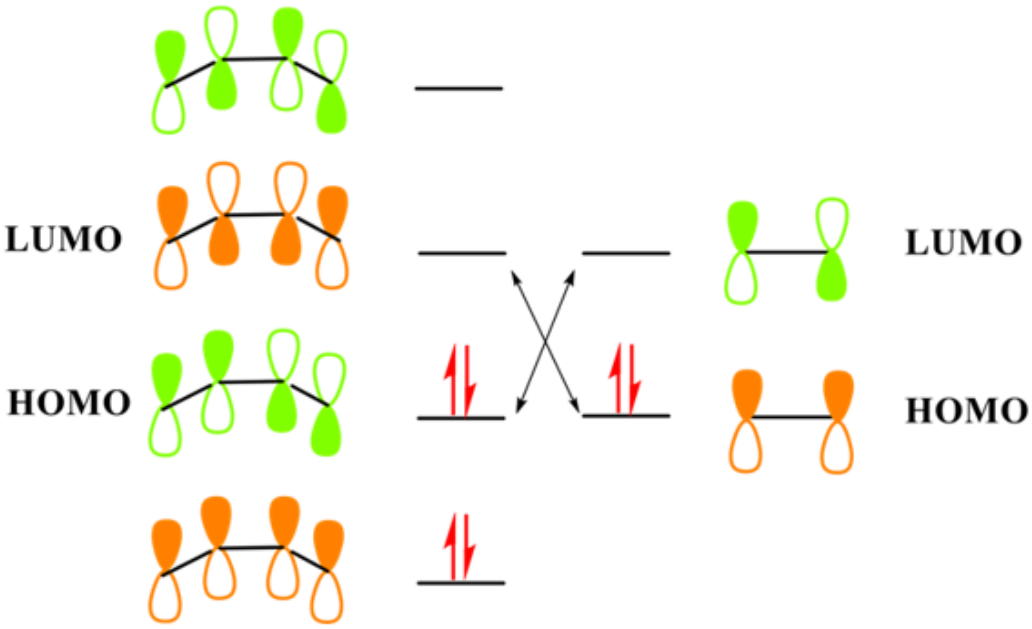
A: Absorbans

ε: Molar absorptivite katsayısı

[c]: Konsantrasyon (mol. L^{-1}) [17]

2.5 Moleküler Elektronik Uyarılma ve Elektronik Geçişler

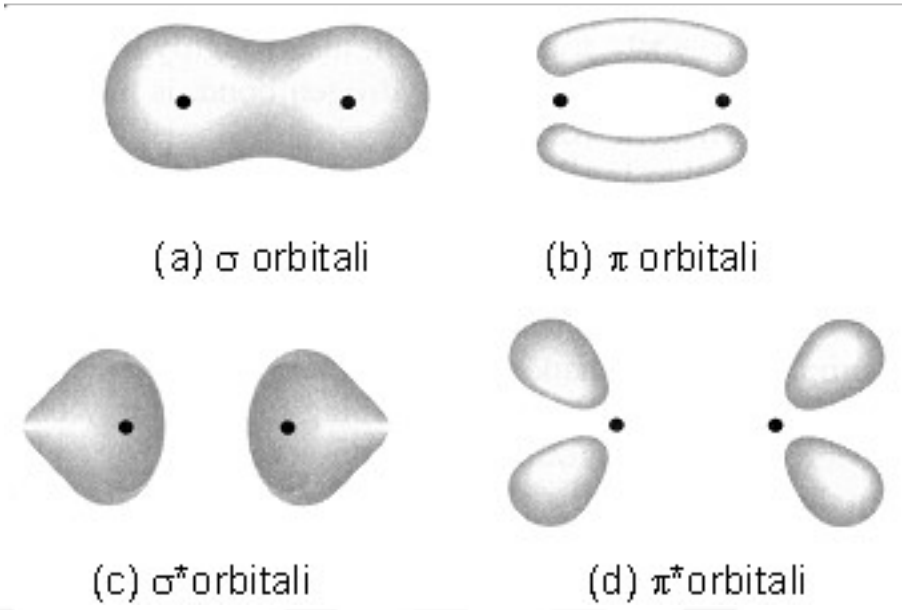
Moleküller, uyarılmadan önce en düşük enerji seviyesi olan temel halde bulunmaktadır. Her orbital maksimum iki elektron içermektedir ve ters spinlidir. Uyarılmış halde bulunan moleküller en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitaldeki (LUMO) enerji farkındaki enerjiye eşit fotonu absorplamaktadır. Fotonlar absorblandığında, elektronu bağ yapan veya nonbonding moleküler orbitalden antibonding moleküler orbitale geçmesinde enerji rol alır [18].



Şekil 2.3 HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi

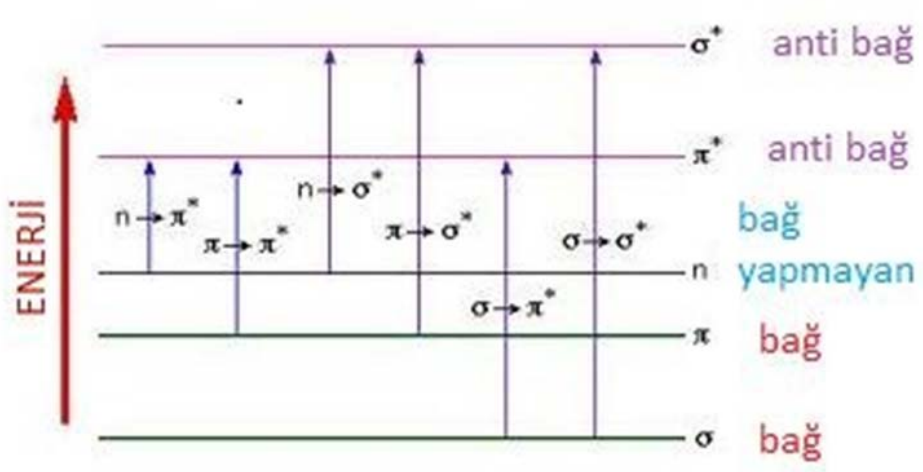
2.6 Moleküler Orbital Teorisi

Moleküler orbital teorisi, kimyasal olayları kapsamlı inceleme konusunda büyük rol oynamaktadır. Moleküler Orbital Teorisi'ne göre iki atom arasında bağ yapan orbitaller (σ ve π), bağ yapmayan orbitaller (n), anti bağ orbitalleri (σ * ve π *) olmak üzere beş tip molekül orbital yapısı vardır [19].



Şekil 2.4 σ, π, σ* ve π* orbitallerinin şematik gösterimi

Bir molekül, temel haldeyken bir foton absorpladığında, n, σ veya π orbitalinde bulunan elektron, daha büyük enerji seviyesindeki σ* ya da π* orbitaline geçer. Bu bağlamda, n→π*, π→π*, n→σ* ve σ→σ* geçişleri olabilir (Şekil 2. 5) [20].



Şekil 2.5 Işık absorpsiyonu sonucu meydana gelebilecek elektronik geçişler

σ → σ* geçişleri: σ-bağ orbitalinde olan elektronlar vakum UV bölgesinde bulunan ışını absorplaması ile antibağ σ* orbitaline uyarılmaktadır. Bu geçişler, tüm elektronik geçişlere göre daha yüksek bir enerji gereksinimine sahiptir.

n → σ* geçişleri: Ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip moleküllerde gerçekleşen geçişlerdir. Bu geçiş için gerekli olan enerji miktarı, σ → σ* geçişlerinde kullanılan enerji miktarından daha azdır ve absorpsiyon pikleri genel olarak 150 ila 250 nm dalga boyu aralığındadır.

n → π* ve π → π* geçişleri: Bu geçişler 200-700 nm arasında bulunan bölgede absorpsiyon yapmalarından dolayı görünür bögle ve ultraviyole spektroskopisinde en fazla görülen geçişlerdir. Elektronik geçiş π* orbitalleri arasında gerçekleşmesinden ötürü genelde doymamış grup içeren organik bileşiklerde görülür [21].

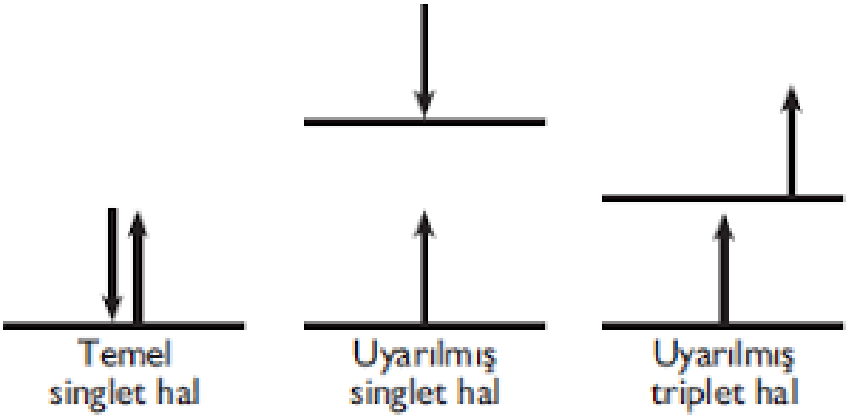
π → π* geçişlerinin molar absorptiviteleri genelde az olup, çoğunlukla 10-100 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ arasında bulunmaktadır. π → π* geçişlerindeki ait değerler ise 1.000-10.000 $L.cm^{1}.mol^{-1}$ arasındadır.

Absorpsiyon piklerindeki en önemli farklılık, çözücünün, piklerin dalga boylarında gerçekleşen etkisidir. n → π* geçişleriyle ilgili pikler, çoğunlukla çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kaymaktadır (maviye kayma veya hipsokromik). Genelde π → π* geçişleri için karşıt eğilim (kırmızıya kayma veya batokromik) gerçekleşmektedir [22].

2.6.1 Uyarılmış Singlet ve Triplet Haller

Bir atom ya da molekülün, elektronların Hund Kuralı'na göre en düşük enerjili orbitallere yerleştirilirmesiyle en kararlı elektron yapısı olan temel singlet hal oluşur.

Singlet hal, elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu moleküler elektronik haldir. Çok hızlı bir şekilde gerçekleşen foton absorpsiyonu sonucunda spin korunur ve uyarılmış singlet hal oluşmaktadır. Çekirdekte ve yarı dolu orbitalde bulunan elektronlar arasındaki manyetik etkileşimler sonucunda spin çevrilmesi meydana gelebilir ve böylece uyarılmış triplet hal oluşur (Şekil 2.6). Bir triplet halde en dıştaki iki elektronun spinleri aynı yönlü olduğu için, Pauli ilkesine göre birbirlerine fazla yaklaşamazlar ve elektronik itmede azalma meydana gelir, sistemin enerjisi düşer. Dolayısıyla her zaman triplet halin enerjisi kendisine karşılık olan singlet halin enerjisinden daha düşüktür. [23].

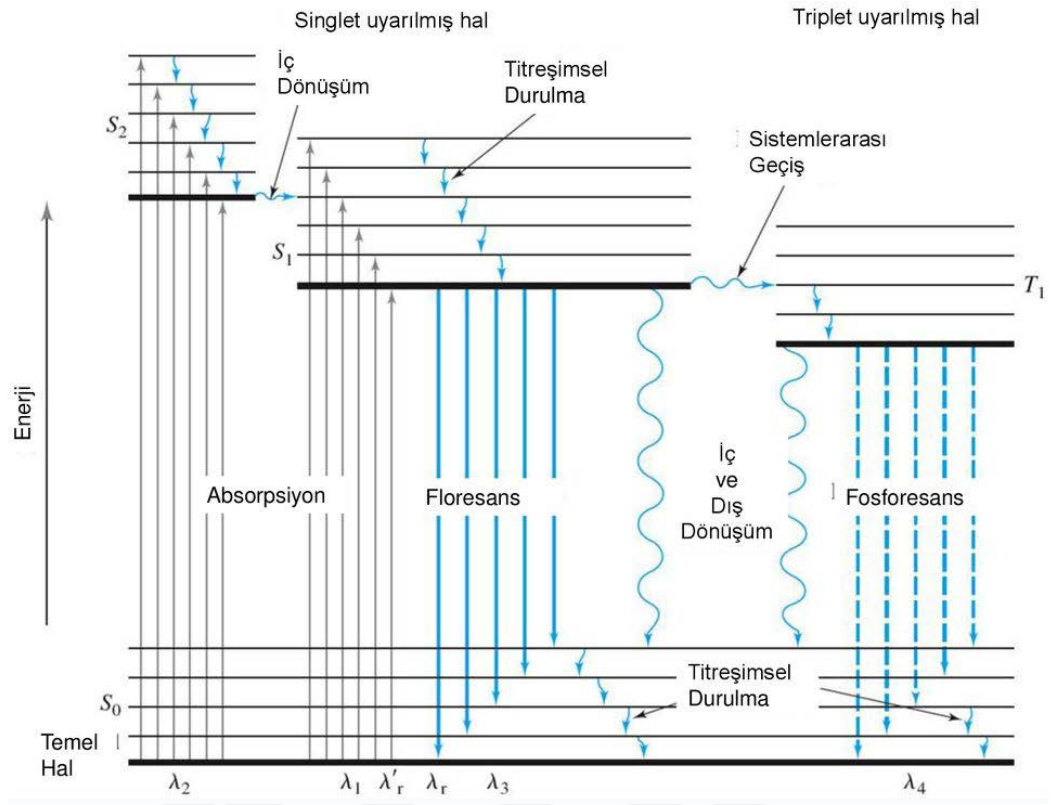


Şekil 2.6 Elektron konfigürasyonları: Temel ve uyarılmış singlet hallerin ve triplet halin spin konfigürasyonları

2.7 Lüminesans

Bir atom veya molekülün temel hali, elektronların en düşük enerji seviyesindeki orbitalara yerleştirilmesi sonucunda oluşur. Atom veya molekülün uyarılmış hali, elektronların daha yüksek enerji düzeylerine yerleşmesiyle oluşmaktadır. Atom ya da molekül temel enerji seviyesine döndüğünde enerjisini ışık olarak yayabilir. Sonuç olarak, sistemde bir ışık emisyonu meydana gelmektedir. Bu ışık emisyonu süreci "lüminesans" olarak bilinir. Lüminesansın iki özel durumu floresans ve fosforesanstır [24].

Jablonski Diyagramı

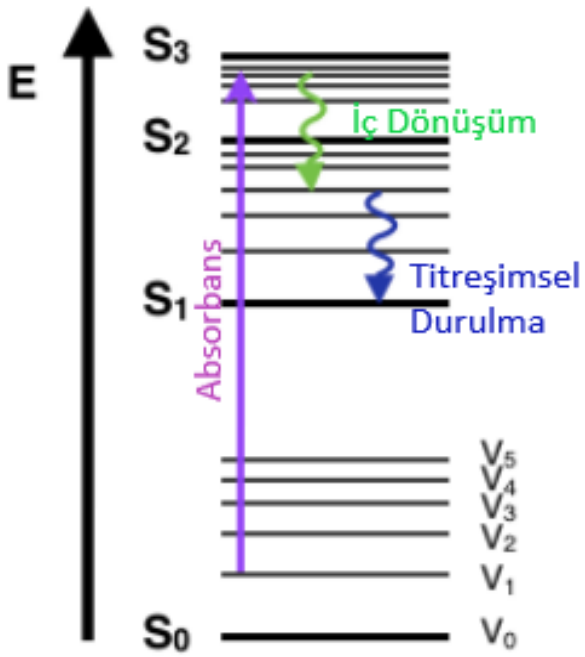


Şekil 2.7 Jablonski diyagramı

Jablonski diyagramı, molekülün bulunduğu enerji seviyelerini, uyarılmış hallerini ve temel hale dönerken meydana gelen geçişleri göstermektedir.

2.8 Işımasız Geçişler

Işımasız geçişlerin sistem içi dönüşüm (IC) ile sistemler arası geçiş (ISC) olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. Aynı türdeki elektronik hal arasında gerçekleşen geçiş sistem içi dönüşümken, farklı elektronik haller arasında meydana gelen geçişi ise sistemler arası geçiştir. Şekil 2.8'da absorbans, iç dönüşüm ve titreşimsel durulma şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Absorbans, iç dönüşüm ve titreşimsel durulma gösterimi

Aynı elektronik halde gerçekleşen spin izinli ışımasız geçişler, sistem içi dönüşüm olarak adlandırılır.

$$S_2 \rightarrow S_1 + ısı \quad (2.2)$$

$$S_1 \rightarrow S_0 + ısı \quad (2.3)$$

$$T_2 \rightarrow T_1 + ısı \quad (2.4)$$

Farklı elektronik hallerde gerçekleşen spin yasaklı ışımasız geçişler ise sistemler arası geçiş olarak adlandırılır.

$$S_1 \rightarrow T_1 + ısı \quad (2.5)$$

$$T_1 \rightarrow S_0 + ısı \quad (2.6)$$

2.9 Işımalı Geçişler

2.9.1 Floresans

Floresans, bir molekül tarafından kısa dalga boylu fotonların absorblanıp daha uzun dalga boylu fotonlar olarak yayıldığı fiziko-kimyasal bir enerji değişimidir ve aynı spin

çokluğuna sahip iki elektronik durum arasında meydana gelen ışınımlı bir geçiştir. Floresans $S_1 \rightarrow S_0$ seviyeleri arasında gerçekleşen foton emisyonudur.

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\upsilon \quad (2.7)$$

2.9.2 Fosforesans

Farklı spin çokluğuna sahip iki elektronik durum arasında meydana gelen ışımalı geçişe fosforesans adı verilmektedir. Fosforesans, $T_1 \rightarrow S_0$ geçişinden fotonların emisyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Sistemler arası geçişe benzer şekilde; fosforesans prensipte yasak bir geçiştir, ancak spin-yörünge eşleşmesi yoluyla zayıf bir şekilde izin verilir. Fosforesans, fosforesans oranı sabitinin çok düşük olması ve bu nedenle fosforesansın, tipik fosforesans ömürlerinin 10^{-6} ila 10 s aralığında olmasıyla, floresanstan çok daha uzun bir zaman ölçeğinde meydana gelmektedir [25].

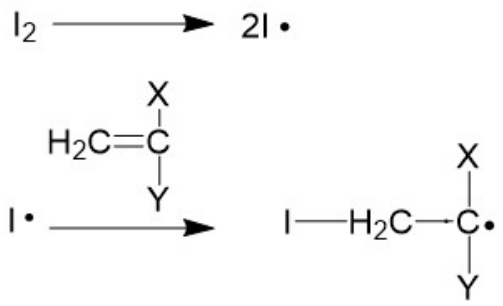
$$T_1 \rightarrow S_0 + h\upsilon \quad (2.8)$$

2.10 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, endüstriyel polimer sentezi alanında çok önemlidir ve ticari polimerler için en çok tercih edilen yoldur. Bu polimerizasyonda, fotokimyasal süreçle bir zincir reaksiyonu gerçekleşir. Öncelikle, bir radikal, bir monomerin çifte bağına katılarak bir radikal merkez oluşturur ve bu monomerik radikal merkez, bir başka çifte bağla reaksiyonagirerek zincir reaksiyonlarını gerçekleştirir. Başlama, çoğalma ve sonlanma adımı olmak üzere üç aşamada meydana gelir [26].

2.10.1 Başlama

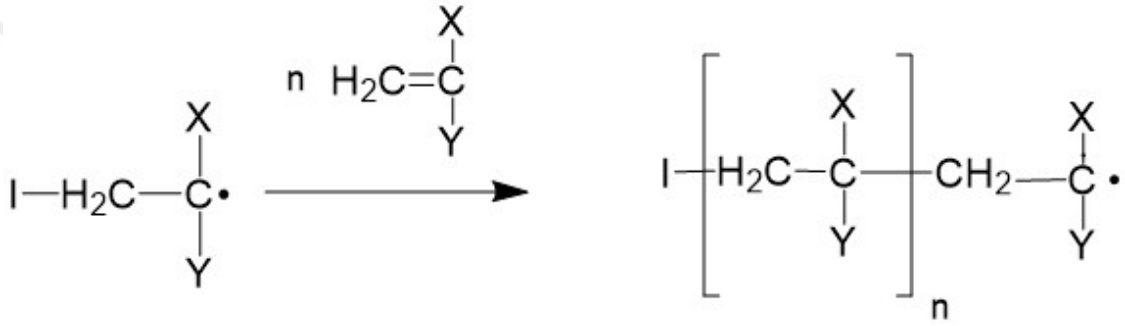
Başlama adımı, serbest radikal polimerizasyonunun ilk aşamasıdır. Bu adımda, bir başlatıcıdan üretilen birincil radikal, monomerin çift bağındaki π elektronuna katılır ve başlatıcı radikal olan aktif monomerik merkez oluşur.



Şekil 2.9 Radikal katılma polimerizasyonunda başlama adımı

2.10.2 Çoğalma

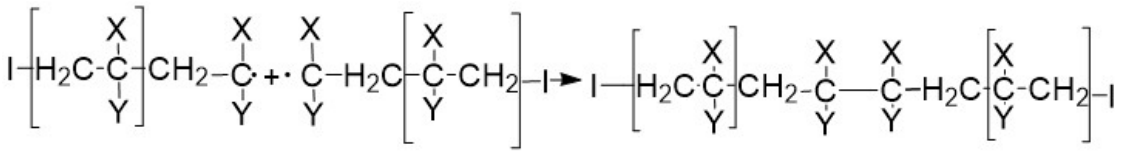
Çoğalma, monomerlerin hızlıca aktif merkezlere katılma aşamasını ifade eder. Çoğalma aşamasında, monomerler hızla aktif monomerik merkeze katılır ve zincir büyüyerek aktif polimer zincirleri oluşur.



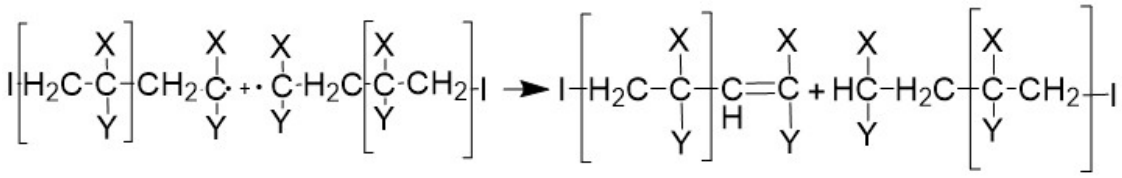
Şekil 2.10 Radikal katılma polimerizasyonunda başlama adımı

2.10.3 Sonlanma

Sonlanma, çoğalma aşamasındaki aktif polimer zincirlerinin, ortamdaki diğer moleküllerle etkileşerek aktifliğini kaybetmesi ve dolayısıyla polimerizasyonun sona ermesi sürecini tanımlamaktadır. Sonlanma reaksiyonları, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Birleşme ile sonlanma, iki radikal çiftinin baş-başa düzenlemesi ile gerçekleşmektedir. Orantısız sonlanma, bir zincirdeki hidrojen atomunun diğer bir zincire aktarılması ile iki polimerin meydana gelmesidir [27].



(a)



(b)

Şekil 2.11 Radikal katılma polimerizasyonunda a) birleşerek sonlanma

b) orantısız sonlanma

2.11 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar UV ışığa maruz kaldığında radikaller üreten bileşiklerdir. UV maruziyeti ile üretilen bu radikaller daha sonra monomerler ya da oligomerler ile reaksiyona girerek polimer zincir reaksiyonlarını başlatırlar. Fotobaşlatıcı türleri iki ana sınıfa ayrılır:

- Serbest radikal fotobaşlatıcılar
- Katyonik fotobaşlatıcılar

Serbest radikalli polimerizasyonda I. Tip ve II. Tip olmak iki çeşit fotobaşlatıcı bulunmaktadır. İlk olarak, fotobaşlatıcının ışığı absorplaması ile uyarılmış hale geçer ve molekül içi parçalanmayla radikalleri oluşturur. Karbonil grubunun komşu bağında bölünme oluyorsa α bölünmesi, bağ β grubunda oluyorsa β-bölünmesi gerçekleşmektedir. Fotobaşlatıcı moleküllerinde gerçekleşen kritik bölünme, karbonil grubu ve alkil aril ketonun C-C bağının α- bölünmesidir ve I. Tip reaksiyonlar olarak isimlendirilir. Çoğu I. Tip bölünme gerçekleştirmemelerinin sebebi uyarılma enerjilerinin bağın kırılması için gerekli enerjiye sahip olmamasıdır. Bundan dolayı, uyarılmış fotobaşlatıcı, yardımcı başlatıcıyla bimoleküler reaksiyonuyla radikaller meydana gelir ve II. Tip fotobaşlatıcı adı verilir [28].

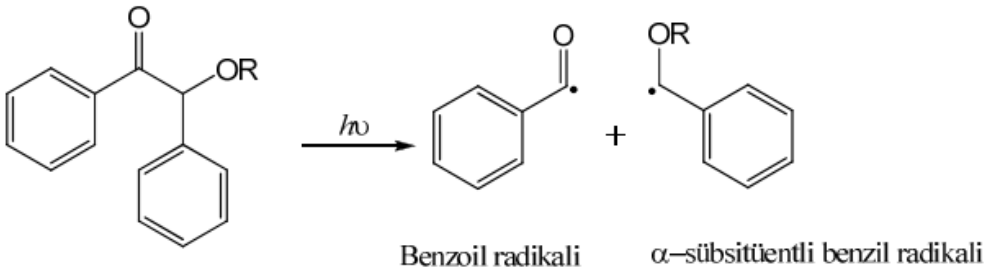
2.11.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

I. Tip fotobaşlatıcılar, radikalleri üretmeye uygun atom veya atom gruplarını içeren aromatik karbonil bileşikleridir ve doğrudan parçalanmaya uğramaktadır. Karbonil grubu kromoforik grup olarak işlev görmektedir. I. Tip fotobaşlatıcılarda parçalanma enerjisi reaktif uyarılmış halin enerjisinden daha düşüktür. Moleküldeki karbonil grubunun konumuna ya da fonksiyonel grubun yapısına bağlı olarak bölünme iki şekilde olur. α bölünmesi karbonile komşu olan bağ üzerinde gerçekleşirken, β-bölünmesi β-pozisyonundaki karbonda meydana gelir. I. Tip Norrish reaksiyonu olarak bilenen α-bölünmesi, fotobaşlatıcılar için en önemli bölünmedir. I.Tip fotobaşlatıcıların uyarılmış hal ömürlerinin kısadır. Dolayısıyla onların oksijenin sönümleyici etkisinden etkilenmemesini sağlamaktadır. I. Tip fotobaşlatıcılardan en etkin olanlar α aminoketonlar, benzoin eter türevleri, açilfosfin oksitler, hidroksialkilfenonlar ve benzil ketallerdir [29].

2.11.1.1 Benzoin Türevleri

Benzoin ve türevleri, uzun yıllardır endüstride fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Benzoin türevleri renksiz katı maddeler olup çoğu formülasyonda hızlıca çözünürler ve uzak UV bölgede kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiplerdir [30].

Benzoin ve türevlerinin α-bölünmesiyle α-sübstitüentli benzil radikali ve benzoil radikalleri meydana gelir (Şekil 2.10) [31].



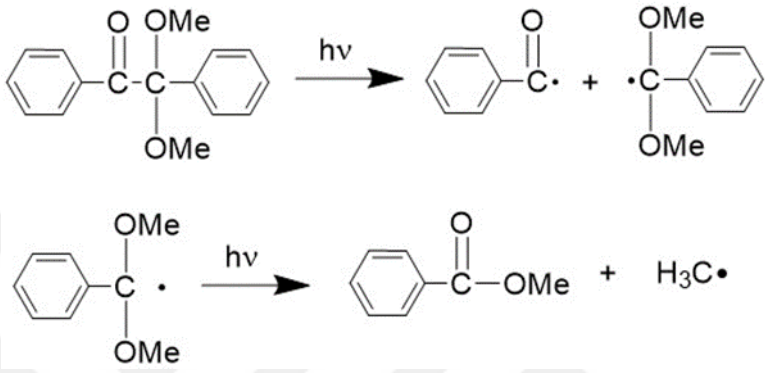
Şekil 2.12 Benzoinin fotobaşlatma reaksiyonu

2.11.1.2 Benzilketaller

Ticari olarak en fazla kullanılan I. Tip fotobaşlatıcılardan biridir ve aralarında en çok kullanılan 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon'dur. Yüksek verimle üretilebilmeleri, sentez

aşamalarının kolay olması ve hızlıca fotokimyasal reaksiyon vermeleri benzilketallerin avantajları arasındadır [32].

Benzil ketaller fotoparçalanma reaksiyonu sonucunda benzoil ve dimetoksibenzil radikalleri oluşturur (Şekil 2.11).



Şekil 2.13 Benzil ketallerin fotoparçalanma reaksiyonu

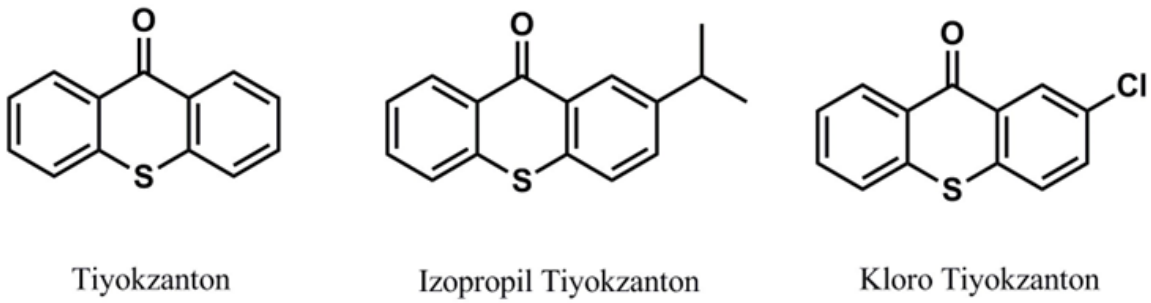
2.11.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Bazı moleküller, uyarılması sonucu bağın kırılması için gereken enerji seviyesine ulaşamadığından, I. Tip bölünme reaksiyonu veremezler. Bu tür fotobaşlatıcılar çoğunlukla yardımcı başlatıcıyla birlikte fotopolimerizasyon prosesi oluştururlar ve II. Tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılırlar [33]. II. Tip fotobaşlatıcılar, uyarılmış triplet durumundayken, yardımcı fotobaşlatıcıdan H atomunu koparıp başlatıcı radikal oluşturan moleküllerdir. Başlatma bimoleküler reaksiyona dayandığından, çoğunlukla tek moleküllü radikal oluşumundan oluşan Tip I fotobaşlatıcılardan daha yavaştırlar [34]. Öte yandan, Tip II fotobaşlatıcılar, UV'ye yakın spektral bölgede daha iyi optik absorpsiyon özelliklerine sahiptir. Benzofenon (BP) ve tiyokzanton (TX) iyi bilinen II.Tip fotobaşlatıcılara örnektir [35].

2.11.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar genelde daha verimli olmaları için tersiyer aminlerle birlikte kullanılan fotobaşlatıcılardır [36]. Eklenen gruplara göre, 380 ve 420 nm arasında absorpsiyon aralığı değişmektedir. Ayrıca, aromatik halkalara çeşitli grupların eklenmesiyle

tiyokzantonların çözünürlükleri artırılabilmekte ve ticari olarak piyasada bulunmaktadır [37].



Şekil 2.14 Ticari olarak kullanılan bazı tiyokzanton türevleri

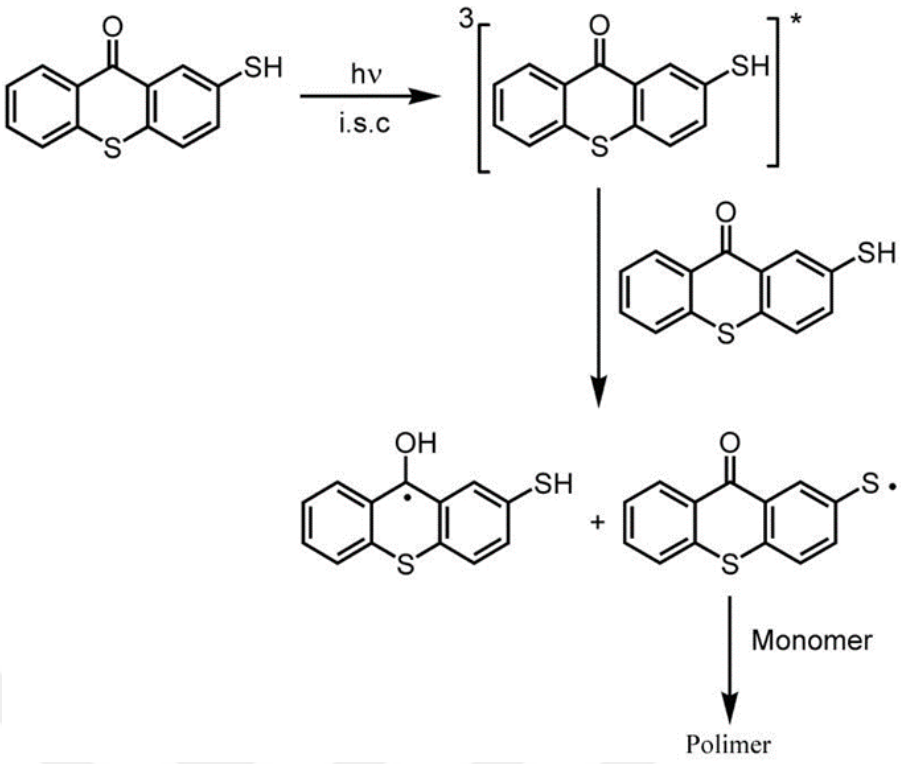
2.11.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Yardımcı bir başlatı gerekmeksizin polimerizasyonu kendi başına başlatabilen tür tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılmaktadır. Bu fotobaşlatıcılar içinde amin kullanmanın bazı dezavantajları vardır, çünkü bu maddeler kötü kokulu, zehirli ve kolayca uçucu olabilir. Bu olumsuzlukların üstesinden gelmenin etkili bir yolu, kendi üzerinde H verici grup bulunduran ve tersiyer aminlere ihtiyaç olmaksızın çalışabilen tek bileşenli II Tip fotobaşlatıcıları kullanmaktır [38]. Merkaptotiyokzanton (TX-SH), 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton (TX-O-CH_2COOH) ve 2-tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-S-CH_2COOH) fotobaşlatıcıları, tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılara örnektir [39].

2.11.3.1 Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

Bu fotobaşlatıcının, farklı bir yardımcı başlatıcıya gerek duymaması sahip olduğu en büyük avantajıdır. Metil metakrilat, çok fonksiyonlu akrilatlar ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatır. Moleküller arasındaki hidrojen abstraksiyonu ile başlatma mekanizması etkinleştirilir [38].

Merkaptotiyokzantonun polimerizasyon mekanizması Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.15 TX-SH'ın polimerizasyon mekanizması

3
MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Maddeler

Fenil Morfolin (%99, Merck), 9,10-difenilantrasen (Merck), Sülfirik Asit (Merck, %95-97), 1,4-Dioksan (%99,8 Carlo Erba), Diklorometan (Merck), Tiyosalisilik asit (%98, Alfa Aesar), Dimetilsülfoksit (%99,9 Isolab), Tetrahidrofuran (%99, Merck), Etanol (Merck), Metanol (%99,4 Yasin Teknik), N-metildietanolamin (NMDEA, %99, Merck). Metil metakrilat (MMA) (%99 Fluka), polimerizasyondan önce Merck marka bazik alumina ile inhibitörlerinden uzaklaştırıldı.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Ohaus marka hassas terazi ile hazırlanan örneklerin tartımı alındı. FT-IR spektrumları Perkin-Elmer marka spektrofotometre ile alındı. İnce Tabaka Kromotografisi plakalarının incelenmesinde Camag UV-Kabin kullanıldı. UV-Vis spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometre kullanılarak ölçüldü. UV-Vis spektrum ölçümlerinde kullanılmış olan küvet Hellma Analytics markadır. ^{1}H-NMR spektrumu İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Agilent VNMRS NMR cihazı ile d6-DMSO (CD_3-SO-CD_3) çözücüsü kullanılarak alındı. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumunda, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı kullanıldı. Floresans spektrumlarında Jobin Yvan-Horiba Fluoromax-P cihazı kullanıldı. Fotoliz deneyleri için Hamamatsu Lightning-Cure spot aydınlatma cihazı kullanıldı. Cihazda kullanılan lamba, ışık yoğunluğu I_{UVA}= 100.7 $mW.m^{-2}$ olan orta basınçlı civa lambasıdır.

Fotopolimerizasyon işlemleri Penalab marka, ışık yoğunluğu I_{UVA}: 13.1 $mW.m^{-2}$;12adet UV_A lamba ve soğutucu fanın yer aldığı bir fotoreaktörde 60 dakika boyunca, hava ve N_2 ortamında aydınlatılarak gerçekleştirilmiştir.

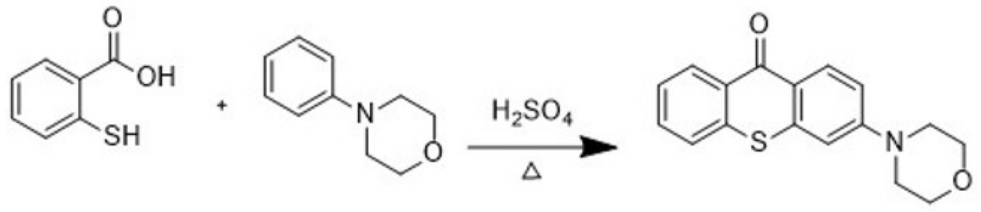
3.3 İnce Tabaka Kromatografisi

Reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek ve safsızlık oluşumunun tespiti için deneysel aşamada ince tabaka kromotografisi kullanılmıştır.

4
DENEYSEL KISIM

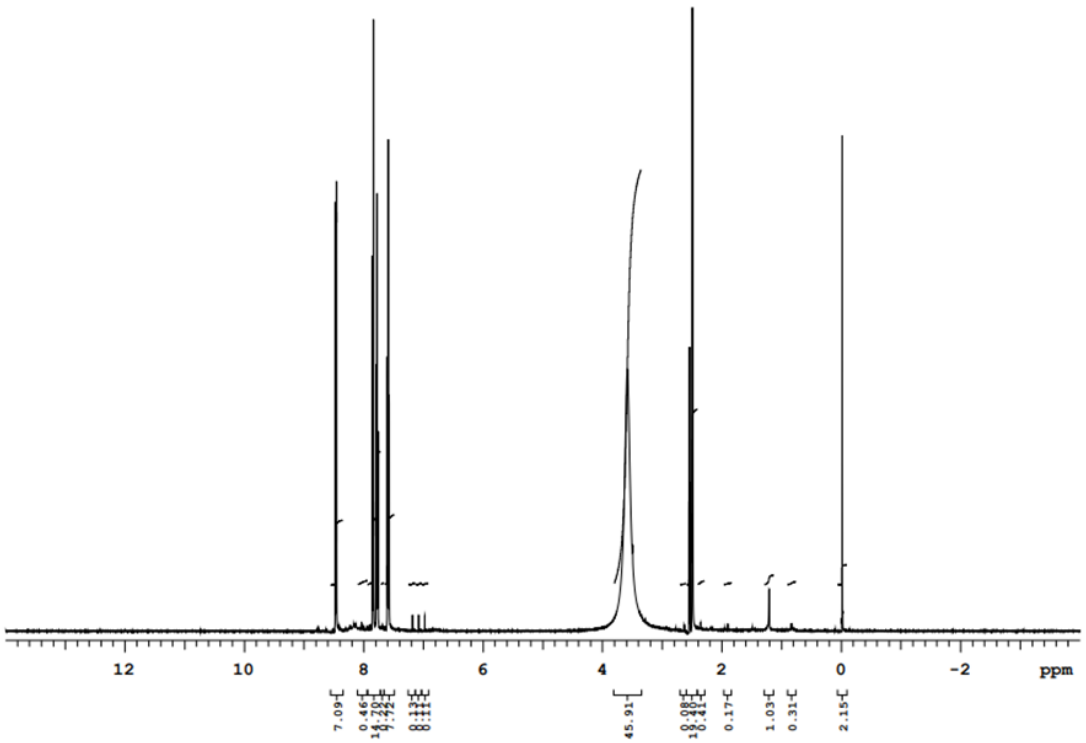
4.1 3-Morfolin-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-Morfolin)'nın Sentezi ve Karakterizasyonu

Bir reaksiyon balonunun içerisine 0.8 gram (0.05 mol) tiyosalisilik asit alındı ve üzerine 7.5 ml konsantre sülfürik asit damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi ve 5 dakika boyunca karıştırıldı. 3.6 (0.036 mol) gram fenil morfolin 30 dakikalık bir periyotta azar azar çözeltiye ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmaya devam edildi. 8 saat 80° C'de refluks edildikten sonra 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı kendisinin 10 katı hacminde kaynayan suya yavaşça karıştırılarak döküldü. Karışım soğutuldu ve süzüldü. Elde edilen ürün dietileter ile iki kez yıkandı ve etanol ile kristallendirildi. TX-Morfolinin sentez reaksiyonu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



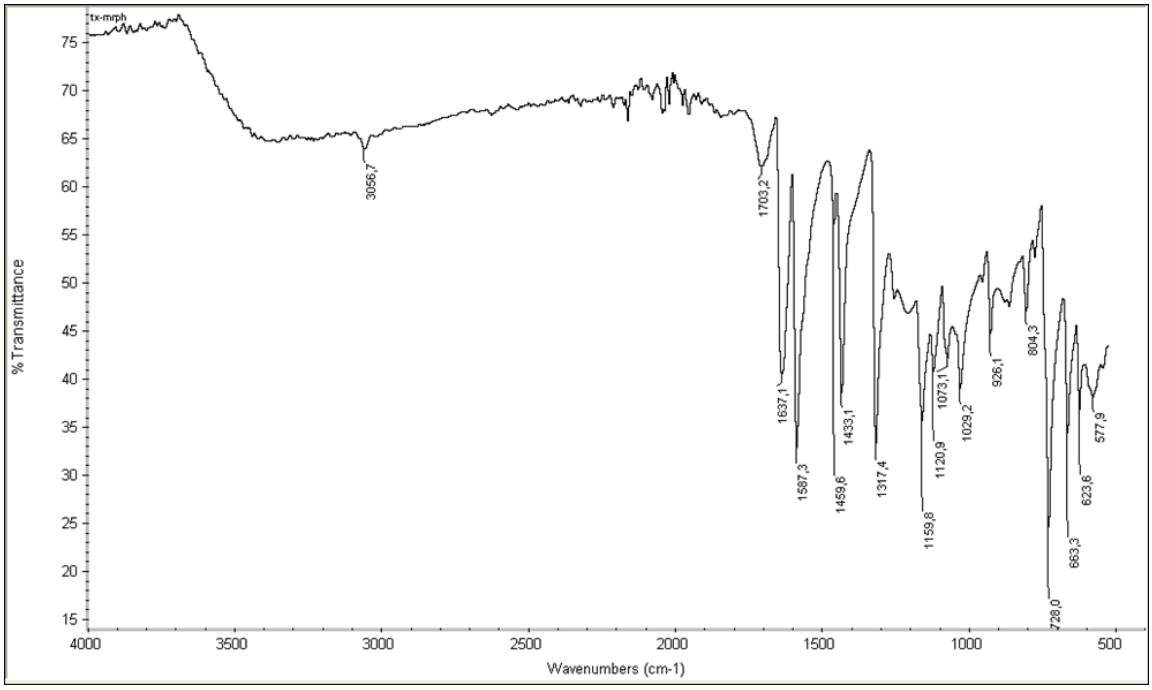
Şekil 4.1 3-Morfolin-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-Morfolin)'ın sentez reaksiyonu

Maddenin karakterizasyonuna ilişkin IR ve ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verildi. M_A (C_{17} H_{17} NOS) = 283.42 g.mol^{-1}



Şekil 4.2 TX-Morfolinin DMSO-d6'da alınan ^{1}H-NMR spektrumu

^{1}H NMR (300 MHz $(CD_3)_2S{=}O$, ppm): δ= 2.61-2.78 (2H, CH_2), 3.8 (s,2H, CH_2), 7.53-7.64 (m, 2H, aromatik), 7.73-7.88 (m, 4H, aromatik), 8.11-8.14 (m, 1H, aromatik).

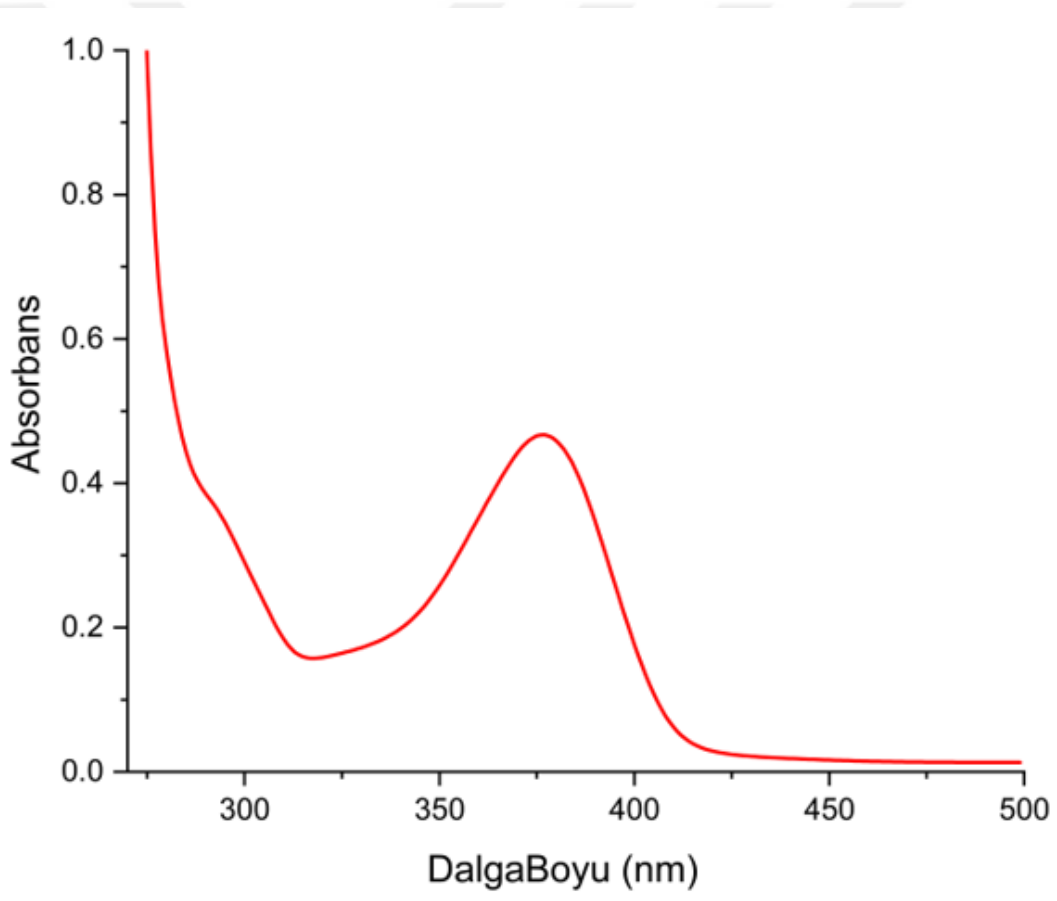


Şekil 4.3 TX-Morfolinin fotobaşlatıcısının FTIR spektrumu

TX-Morfolinin IR Spektrumu (cm^{-1}): 3056 (aromatik, C-H gerilimi), 1637 (C=O gerilimi), 1587 ve 1459.6 (aromatik, C=C gerilimleri), 1433, 1317 (alifatik C-H düzlem içi gerilimleri), 1160 (C-O gerilimi), 1121 (C-N gerilimi) 728 ve 663 (monosübstitüe aromatik, C-H düzlem dışı eğilimleri)

4.1.1 TX-Morfolin Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Spektrumu

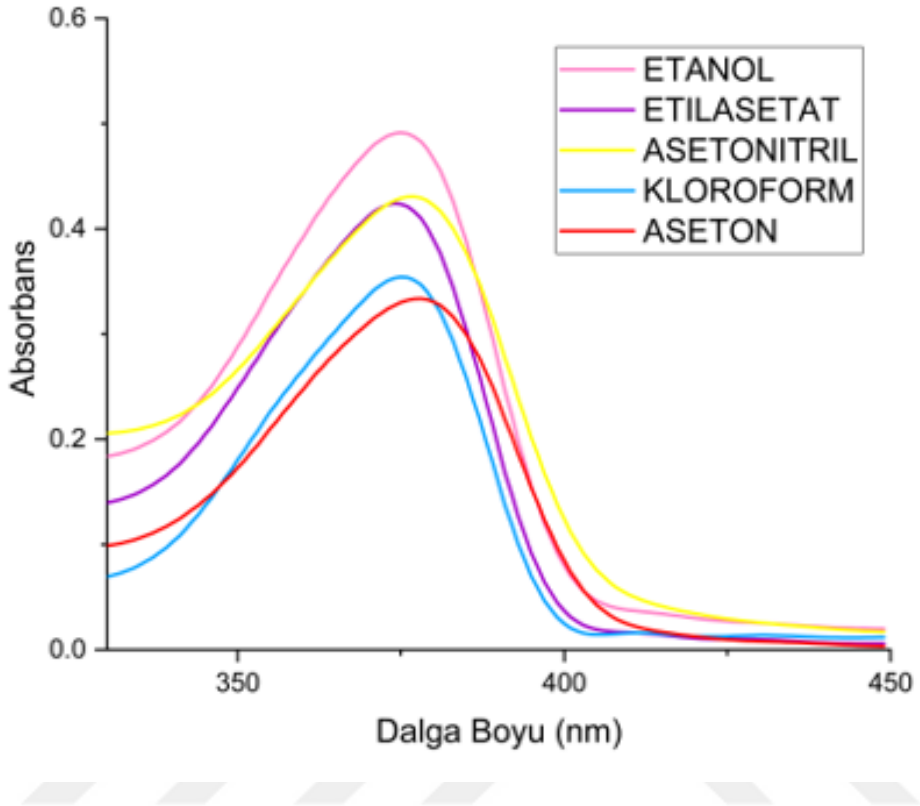
Sentezlenen TX-Morfolinin absorpsiyon spekturumu etanol içinde alındı (Şekil 4.4). 380 nm'de molar absorptivite değeri 9008 L mol^{-1} cm^{-1} olarak hesaplandı. Son derece yüksek molar absorptivite değerine sahip TX-Morfolinin fotobaşlatıcı etkinliğinin incelenmesi büyük önem taşımaktadır.



Şekil 4.4 TX-Morfolinin [5 x 10^{-5} M] etanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu

TX-Morfolinin farklı çözücüler varlığında alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir. En yüksek absorbans değeri etanol çözücüsü ile alınan ölçümde

gözükmektedir. Diğer çözücülerde alınan ölçümlere ait 380 nm'de hesaplanan molar absorptivite değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.5 TX-Morfolinin [5 x 10^{-5} M] farklı çözücüler içerisindeki absorpsiyon spektrumu

Tablo 4.1 TX-Morfolinin farklı çözücüler içerisindeki molar absorptivite değerleri

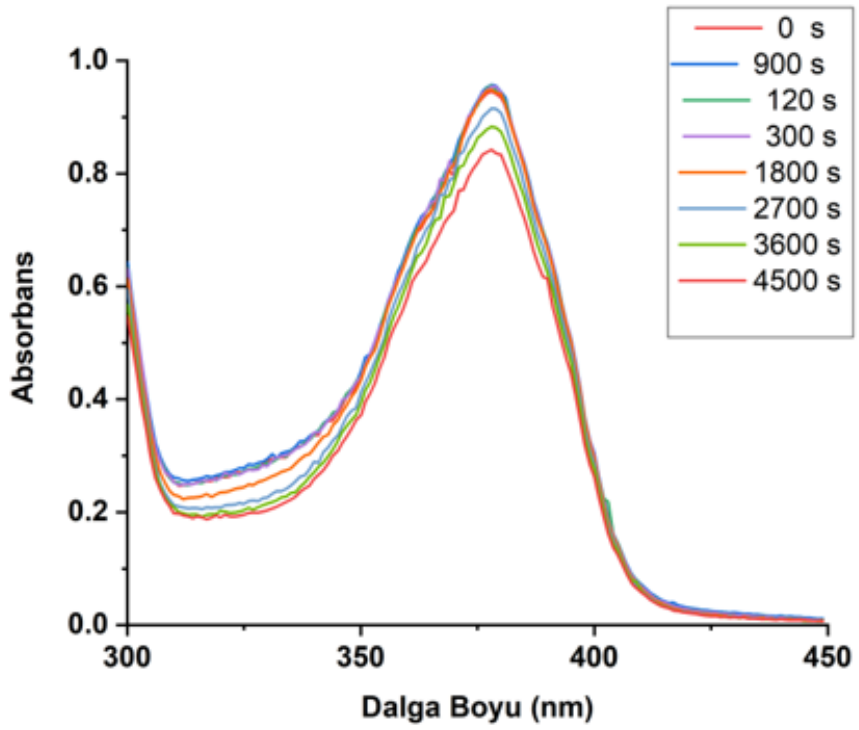
Çözücü	ε (L.mol^{-1}.cm^{-1})
Etanol	9008
Asetonitril	8049
Etil Asetat	7851
Kloroform	6710
Aseton	6133

TX-Morfolinin fotobaşlatıcı olarak kullanılmasının avantajları arasında yüksek molar absorptivitesi ve birçok çözücüde çözünmesi yer almaktadır. Tablo 4.1'de verilen çözücüler arasında en yüksek molar absorptivite değeri etanol için elde edilmiştir. Etanolün iyi bir çözücü olmasının yanı sıra toksik olmaması ve sudan sonra ikinci sırada yer alan önemli bir çözücü olması ve polar protik çözücü özelliği nedeniyle molar absorptivite değerine olumlu etki sağlamıştır.

4.1.2 TX-Morfolin'in Fotolizi

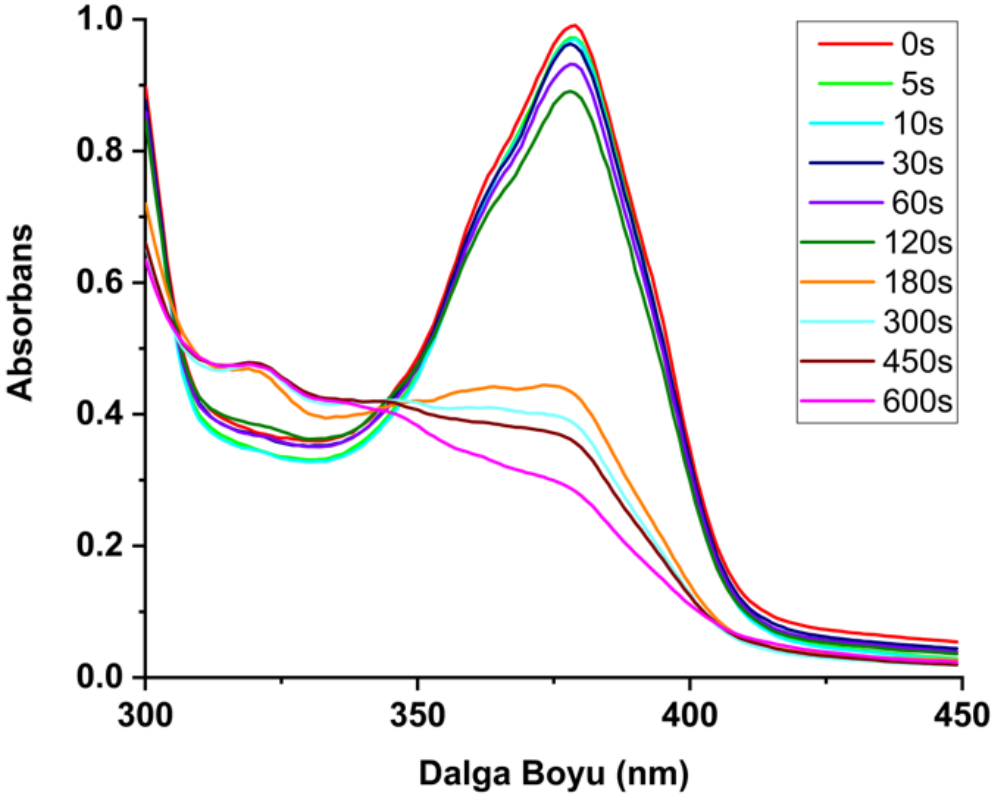
TX-Morfolinin etanol çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltisinin NMDEA varlığında ve yokluğunda fotolizi hava atmosferinde incelendi. Aydınlatma işleminde, 100 W'lık orta basınçlı civa lambalı Hamamatsu Lightning- Cure aydınlatma cihazı kullanıldı. UV absorpsiyonunda λ=380 nm'deki değişim zamana bağlı olarak incelendi.

Aydınlatma zamanına göre fotobaşlatıcının UV-Vis absorpsiyon spekturumu fotokimyasal etkinliği hakkında bilgi verir. Şekil 4.6'da aydınlatma zamanına bağlı olarak bu değişim verilmektedir.



Şekil 4.6 TX-Morfolinin [9.7 x 10^{-5} M] etanol çözücüsü içindeki fotolizi (I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2})

TX-Morfolinin [9.7 x 10^{-5} M] etanol çözücüsü ile hazırlanan çözeltisine NMDEA [9.7 x 10^{-4} M] amin ilave edildi ve hava ortamında fotolizi incelendi. TX-Morfolinin NMDEA varlığında gerçekleşen fotolizinin çok daha kısa sürede tamamlandığı görüldü. (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 TX-Morfolinin [9.7 x 10^{-5} M] etanol çözücüsü içinde ve NMDEA [9.7 x10^{-4} M] varlığındaki fotolizi (I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2})

Fotobaşlatıcının dekompozisyonu sonucunda oluşan radikaller oksijen ile peroksi radikalleri oluşturur ve bu radikaller formülasyona ilave edilen aminden bir proton alarak α-amino alkil radikalleri oluşturur. Oluşan α-amino alkil radikali polimerizasyonda başlatıcı görevi görürken aynı zamanda oksijenin geciktirici etkisini azaltmaktadır. Bu etki amin varlığında gerçekleştirilen fotolizde dekompozisyonunu hızlandırdığını göstermektedir.

4.1.3 TX-Morfolin Fotobaşlatıcısının Floresans Emisyonu

TX-Morfolin, etanol çözücüsü ile çözündükten sonra belirli bir dalga boyunda (λ:380 nm) uyarılarak floresans yayınım spektrumu alındı. Elde edilen yayınım spektrumunun

maksimumu kullanılarak, fotobaşlatıcının floresans uyarılma spektrumu bulundu. Fotobaşlatıcının uyarılmış haline çözücü etkisini görebilmek için farklı çözücüler varlığında uyarma dalga boyu 380 nm seçilerek, TX-Morfolinin yayınım spektrumları elde edildi. Fotobaşlatıcının floresans kuantum verimi eşitlik 4.1'e göre, difenil antrasen standardı kullanılarak hesaplandı ve floresans kuantum verimi 0.15 olarak bulundu.

$$\Phi_f(örnek) = \Phi_f(standart)x\left[\frac{\text{Alan}_{örnek}}{\text{Alan}_{\text{standart}}}\right]x\left[\frac{\text{n}_{\text{örnek}}}{\text{n}_{\text{standart}}}\right]^2 \qquad (4.1)$$

Φ_f(örnek) = Örneğin floresans kuantum verimi

Φ_f(standart) = 9,10 difenil antrasen'in floresans kuantum verimi ($\Phi f = 0{,}95$)

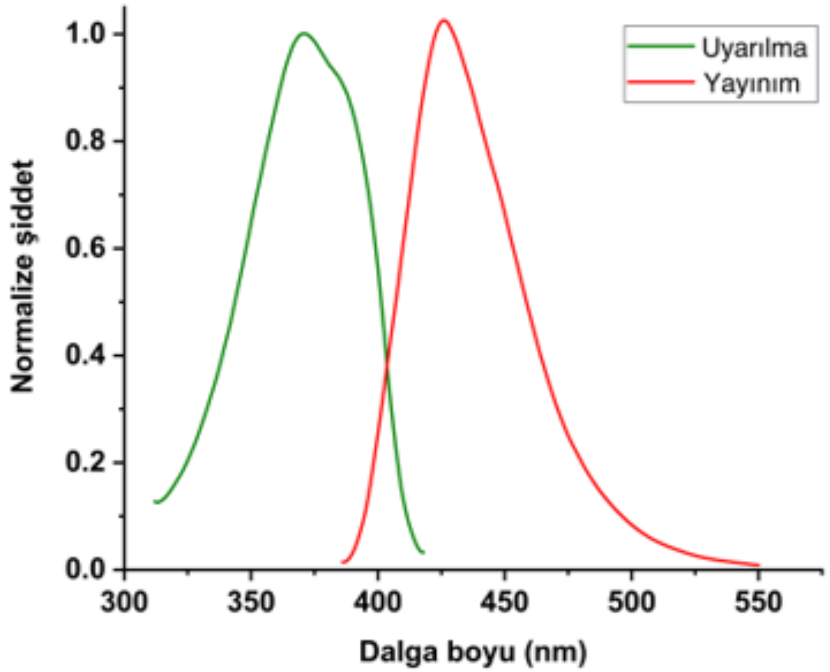
$\text{Alan}_{örnek}$ = Örneğin floresans yayınım grafiğinin altındaki alan

$\text{Alan}_{standart}$ = Referansın floresans yayınım grafiğin altındaki alan

$n_{örnek}$ = Örnek çözücünün kırılma indisi

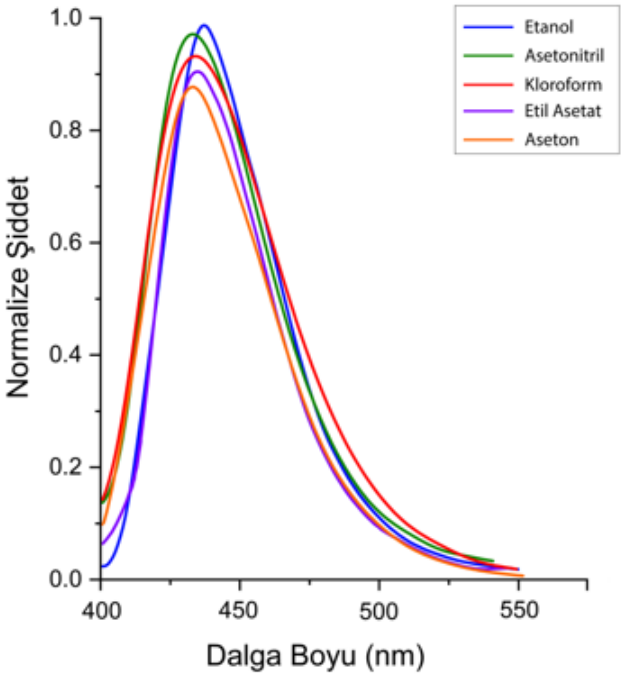
$n_{standart}$= Standart çözücünün kırılma indisi

TX-Morfolin fotobaşlatıcısının etanol çözücüsü içerisindeki çözeltisinin 380 nm'de floresans spektrumu Şekil 4.8'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8 TX-Morfolinin etanol çözücüsünde alınan floresans spektrumu (λ_{uy}:380 nm)

TX-Morfolin fotobaşlatıcısının 380 nm'de çeşitli çözücülerde hazırlanan çözeltilerinin uyarılması ile floresans yayınım spektrumu alındı (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 TX-Morfolinin çeşitli çözücülerde alınan floresans spektrumu (λ_{uy}:380 nm)

4.1.4 TX-Morfolin Fotobaşlatıcısının Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Spektroskopisi Kullanılarak İncelenmesi

Uyarılmış hal boyunca gerçekleşen çarpışmayla söndürme işleminde; yük transfer ya da enerji transfer reaksiyonları veya temel halde kompleks oluşumu floresans şiddetinde azalmaya neden olabilir.

Floresans sönümlenmesi genellikle statik (kompleks oluşumu) ve dinamik (çarpışma) olarak meydana gelir. Statik sönümlenme, sönümlendirici ile florofor arasında temel halden meydana gelmektedir. Dinamik sönümleme ise uyarılmış floroforun molekül ya da atomla teması durumunda meydana gelir ve temel hale ışımasız geçiş yapar.

Dinamik sönümleme Stern-Volmer eşitliği ile belirlenir (Eşitlik 4.2).

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}\,[Q] \qquad (4.2)$$

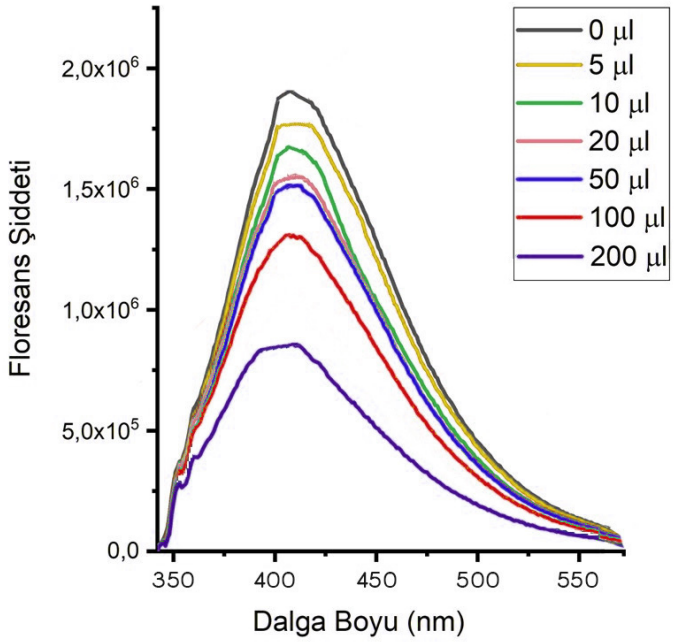
I_0: Başlatıcının başlangıç floresans şiddeti

I: Sönümleyicinin eklenmesinin ardından başlatıcının floresans şiddeti

K_{sv}: Sönümleme hız sabiti

[Q]: Sönümleyicinin konsantrasyonu,

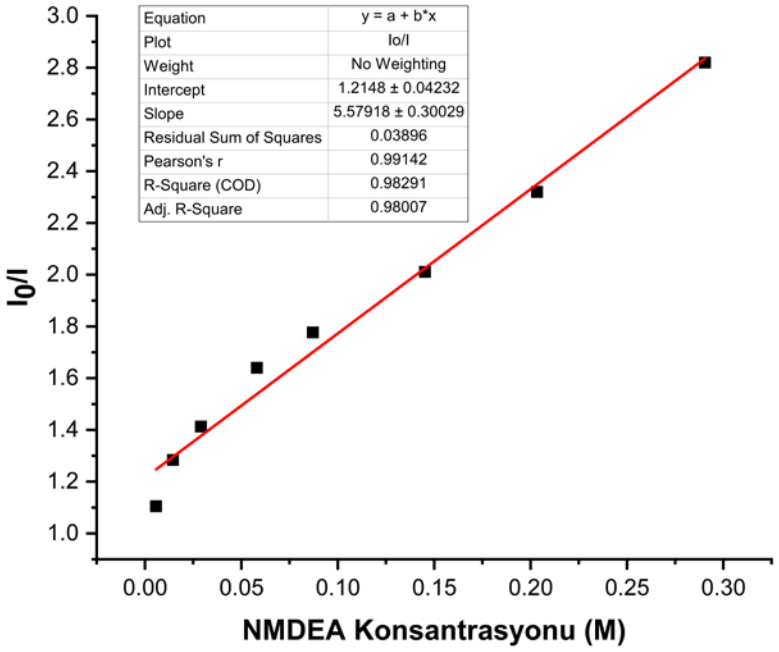
Sönümleme çalışmalarında, TX-Morfolinin etanolde hazırlanan çözeltisine [9.7 x 10^{-5} M] farklı miktarlarda NMDEA [9.7 x 10^{-7} M] ilave edilerek, floresans spektrofotometresiyle, sönümleyicinin değişen konsantrasyona bağlı olarak, fotobaşlatıcının floresans yayınım şiddetindeki değişim incelendi (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 TX-Morfolinin [9.7 x 10^{-5} M] etanol içerisindeki çözeltisine farklı oranlarda NMDEA [9.7 x 10^{-7} M] ilave edilmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}: 380 nm)

NMDEA sönümleyicisinin konsantrasyonunun artmasıyla TX-Morfolinin floresans şiddetinde (380 nm) azalma gerçekleşmiştir. Bu azalma etkin sönümlenmeyi göstermektedir (Şekil 4.10).

Elde edilen veriler, Stern-Volmer eşitliği kullanılarak grafiğe geçirildiğinde düzgün bir doğru elde edildi. 380 nm'de azalan pikin lineer regrasyon sabiti 0.98 olarak hesaplandı. I_0/I ve sönümlendiricinin konsantrasyonu arasındaki yüksek korelasyon, Stern-Volmer eşitliğiyle uyum içinde olduğunu gösterir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 TX-Morfolin fotobaşlatıcısına farklı konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilmesiyle oluşan Stern-Volmer eğrisi

4.1.5 TX-Morfolin Varlığında Metilmetakrilat (MMA)'ın Fotopolimerizasyon Çalışmaları

TX-Morfolin fotobaşlatıcısının fotobaşlatma etkinliği, metil metakrilatın (MMA) fotopolimerizasyonu gerçekleştirerek incelendi. TX-Morfolinin, DMF çözücüsünde ($1x10^{-3}$ ve $1x10^{-4}$ M) konsantrasyonlardaki iki farklı örneği, NMDEA [$1x10^{-2}$ M] varlığında ve yokluğunda, MMA [4.68 M] ile birlikte, hava ve azot ortamında, ışık yoğunluğu (I_{UVA}: 13.1 $mW.m^{-2}$) olan 12 adet UV_A lamba ve soğutucu fanı bulunan fotoreaktörde 60 dakika boyunca aydınlatıldı. Örnekler, 15 mL metanolde çöktürüldükten sonra krozelerden süzüldü ve sabit tartıma gelinceye dek oda sıcaklığında kurutuldu. Dönüşüm yüzdeleri gravimetric olarak Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Dönüşüm } \% = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \qquad (4.3)$$

Tablo 4. 2 MMA'nın TX-Morfolin beraberinde DMF içerisinde hava ve azot ortamında amin varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizasyonu

TX-Morfolin (M)	**NMDEA (M)**	**N_2**	**% Dönüşüm**
1×10^{-3}	-	-	26.3
	-	+	25.1
	1×10^{-2}	-	24.7
	1×10^{-2}	+	38.3
1×10^{-4}	-	-	24.5
	-	+	21.8
	1×10^{-3}	-	20.9
	1×10^{-3}	+	35.1

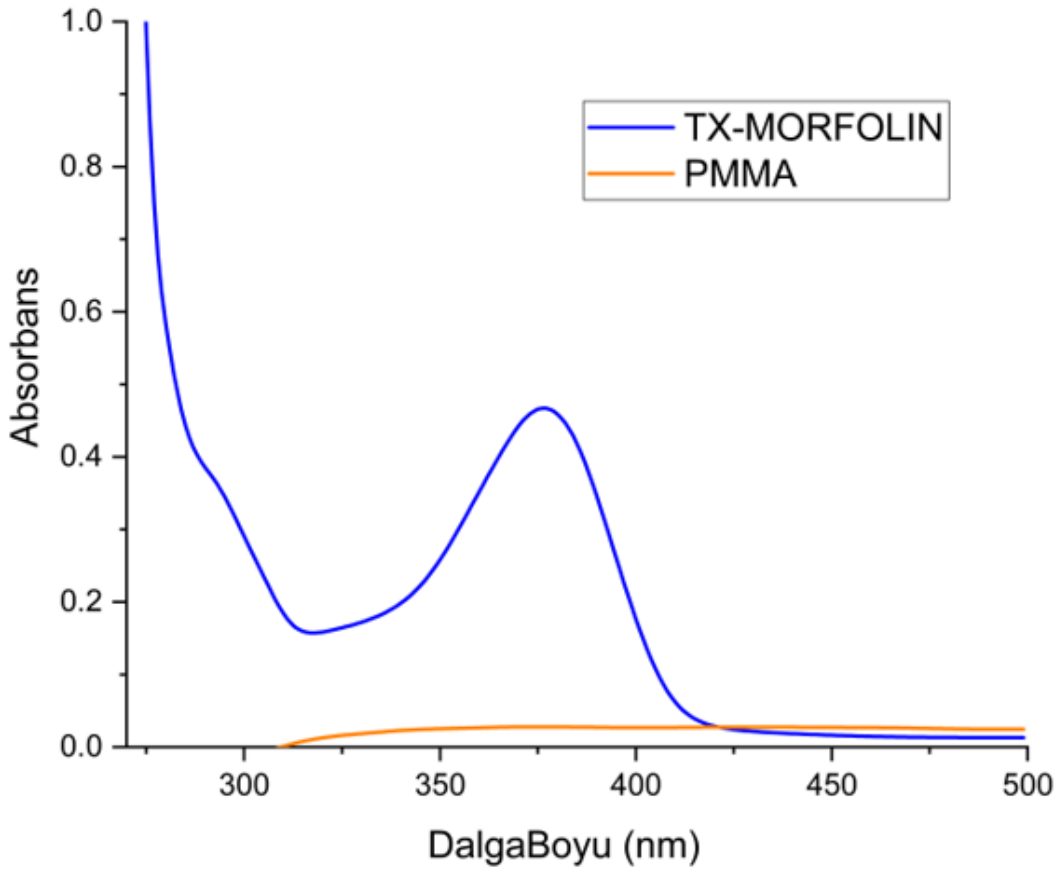
MMA [4.68 M] $t_{\text{aydınlatma süresi}} = 60$ dakika

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi hava ortamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, oksijenin II. Tip fotobaşlatıcılar üzerine olan olumsuz etkisine karşın, TX-Morfolinin hava ortamında fotobaşlatıcı radikalleri oluşturduğu görüldü. $1x10^{-3}$ M fotobaşlatıcı konsantrasyonunda, amin varlığında azot atmosferinde en yüksek dönüşüm yüzdesi %38.3 elde edildi. II. Tip fotobaşlatıcıların kullanıldığı sistemlerde yardımcı başlatıcı olarak kullanılan aminler reaksiyon ortamında oksijenin konsantrasyonunu

azaltmaktadır. Ayrıca oluşan α-aminoalkil radikalleri de polimerizasyonda başlatıcı radikal görevi yapabilir. Formülasyonlara eklenen tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin'in; hem oksijenin olumsuz etkisinin azaltılıp hem de oluşan α-aminoalkil radikallerinin etkisiyle monomerin polimere dönüşümünü arttırmıştır.

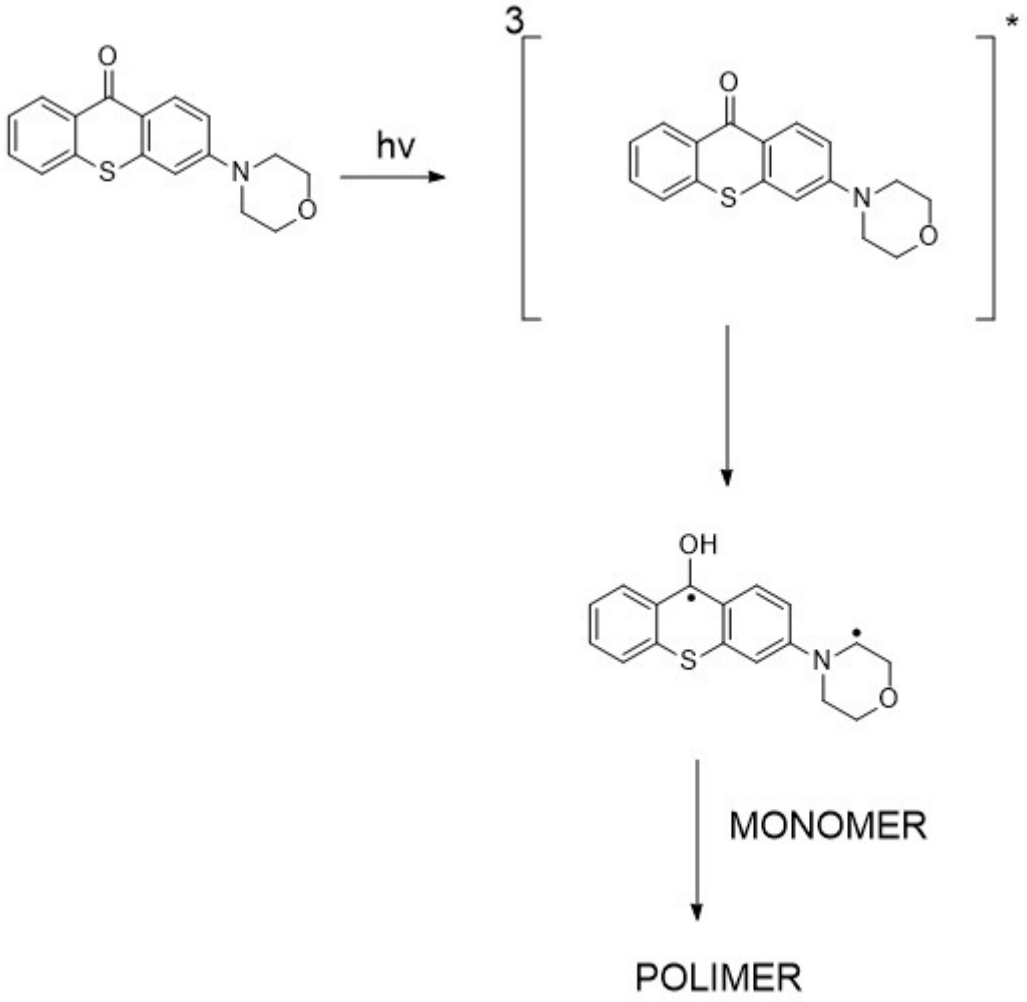
5
SONUÇ

Fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalar sonucunda, TX-Morfolin fotobaşlatıcısının yüksek molar absorptivite katsayısı (ε=9008 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) ve floresans kuvantum verimi (Φ_F = 0.15) nedeniyle akrilat ve metakrilatların fotopolimerizasyonunu triplet hal üzerinden başlattığı düşünülmüştür. TX-Morfolin fotobaşlatıcısının amin varlığı ve yokluğunda model bir akrilat olan metilmetakrilatın fotopolimerizasyonunda etkin fotobaşlatıcı görevi görmesi, olası fotobaşlatma mekanizmasının tam açıklanabilmesi için elde edilen polimerin absorpsiyon spekturumu alınmıştır (Şekil 5.1)



Şekil 5.1 PMMA ve TX- Morfolinin absorpsiyon spektrumunun kıyaslanması

Şekilden de görüldüğü gibi PMMA fotoaktif grup barındırmamaktadır. Bu nedenle fotopolimerizasyon reaksiyonunun büyük bir olasılıkla molekül içi Hidrojen abstraksiyonu ile gerçekleştiği ve oluşan radikalin morfolin üzerinden Hidrojen abstraksiyonu aracılığıyla olması sonucunda, amin karakteristiğine sahip morfolinin polimerizasyon reaksiyonu verimine katkı sağladığı düşünülmektedir. Olası mekanizma Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2 TX-Morfolinin fotobaşlatma mekanizması

Yüksek dönüşüm yüzdeleri bu fotobaşlatıcının endüstriyel uygulamalarda kullanım olanağının yüksek olduğuna işaret etmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Cook, D., “Kinetics and Properties of Photopolymerized Dimethacrylate Oligomer”, Journal of Applied Polymer Science, pp. 2209-2222, 1991.

[2] Davis, M. J., AA, G., JRA, Y., and MA, P., “The UV-Curing Behaviour of Some Photoinitiators and Photoactivators.”, 2008.

[3] Esen, D. S., Cakir Yigit, N., Tunca, U., Hizal, G., and Arsu, N., “Synthesis and characterization of multiarm (Benzoin-PS) m-polyDVB star polymer as a polymeric photoinitiator for polymerization of acrylates and methacrylates”, Journal of Polymer Science, pp. 2082-209, 2021.

[4] Yagci, Y., Jockusch, S., and Turro, N. J., “Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities”, Macromolecules, pp. 6245-6260, 2010.

[5] Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockush, S., Turro, N.J., “Photochemistry and UV Curing: New Trends”, Ed., Fouassier J.P., India, pp. 17-29, 2006.

[6] U. Koyuncu, E. Metin, N. Ocal, and N. Arsu, “Synthesis of one-component type II dithioxanthone-disulfide photoinitiator and investigation of photophysical and photochemical properties,” Eur. Polym. J., pp. 153, 2021.

[7] Gren, W. A., Timms, A. and Gren H. P., “Propoxy Substitued Thioxanthones as Photoinitiators ad Sensitisers for the UV Curing of Pigmented Systems”, Radtech Europe Edinburg, 1991.

[8] Xu, J., Jiang, Y., Zhang, T., Dai, Y., Yang, D., Qiu, F., and Yang, P. “Synthesis of UV-curing waterborne polyurethane-acrylate coating and its photopolymerization kinetics using FT-IR and photo-DSC methods.” Progress in Organic Coatings, pp.10-18, 2018.

[9] Fouassier,J.P., “Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundementals and Applications”, Henser Publishers, 1995.

[10] Carlini, C., and Angiolini, L. “Polymers as free radical photoinitiators. Synthesis and Photosynthesis”, ACM, pp. 127-214, 1995.

[11] Allonas X, Croutxé-Barghorn C, Bögl KW, Helle N, Schreiber GA. “Radiation chemistry. In: Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry.”, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012.

[12] Wayne, R. P., “Photochemistry”, University Lectures, 1970.

[13] Fouassier, J. P., et al., “Photoinitiators for Polymer Synthesis”, John Wiley & Sons, ProQuest Ebook Central, 2012.

[14] S. Mutlu, K. Watanabe, S. Takahara, and N. Arsu, “Thioxanthone– anthracene-9-carboxylic acid as radical photoinitiator in the presence of atmospheric air,” J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., vol. 56, pp. 16, 2018

[15] Koutchma, T.” Preservation and Shelf Life Extension UV Applications for Food. Chapter 1 - Fundamentals of UV Light Emission, Transmission, and Absorption.” pp. 1-3 ,2014.

[16] Klessinger, M. ve Michl, J., “Excited States and Photochemistry of Organic Macromolecules”, VCH, New York, 1995.

[17] Kreutzer, J., Kaya, K., & Yagci, Y., “Poly (propylene oxide)-thioxanthone as one-component Type II polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior”, European Polymer Journal, vol. 95, pp. 71-81, 2017.

[18] Pappas, S.P., “Radiation Curing Science and Technology”, Plenium Press, Newyork, 1992.

[19] Liu, Y., Cheng, S.Z.D., Wen, X., Hu, J.. "Preparing and stabilizing colloidal nanoparticles with a helical synthetic polymer", Langmuir pp. 10500- 10502, 2002.

[20] Wardle, B., “Principles and Applications of Photochemistry,” Wiley&Sons, Sussex, 2009.

[21] A. Rauk, “Orbital interaction theory of organic chemistry”, Canada: Universıty of Calgary, 2000.

[22] Roffey, C.G., “Photopolymerization of Surface Coatings”, John Wiley & Sons, Ltd., Manchester, 1982.

[23] Cowan D.O. and Drisko R.L., “Elements of Organic Photochemistry”, Plenium Press, 1976.

[24] Valeur, B., “Molecular Fluorescence, Principles and Applications”, Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim, 2001.

[25] Ravve, A., “Principle of Polymer Chemistry”, Springer, 2012.

[26] Arsu, N., Aydin, M., Yagci, Y., Jockusch, S., and Turro, N. J., “One component thioxanthone based Type II photoinitiators”, Photochemistry and UV curing: new trends, pp. 17-29, 2006.

[27] Segurola, J., Allen, N., Edge, M., Roberts., I., “Photochemistry and Photoinduced Chemical Crosslinking Activity of Acrylated Prepolymers by Several Commercial Type I Far UV Photoinitiators”, Polymer Degradation and Stability vol. 65, pp.153-160, 1999.

[28] Mishra, M., & Yagci, Y., “Handbook of radical vinyl polymerization”, CRC Press, 1998.

[29] Schwalm, R., “UV Coating Basics, Recent Developments and Applications”, Elsevier, Amsterdam, 2007.

[30] Odian, G., “Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press”, New York, 1991.

[31] Mishra, M.K., Yagci, Y., Handbook of Radical Vinyl Polymerization, New York, 1998.

[32] Slopek, R.P., “In-Sıtu Monitoring of Photopolymerization Using Microrheology”, Georgia Institute of Technology, 2005.

[33] Schnabel, W., “Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application”, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA ,2007.

[34] Çeper, T., Arsu, N. “Photochemically Prepared Gold/Polymer Nanocoatings: Formation of Gold Mirror”, Macromol. Chem. Phys., pp.218, 2017.

[35] Davis, M. J., Doherty, J., Godfrey, P. N., Gren, P. N., Yung, J. R. A., Parrish, M. A., “J. Oil. Col. Chem. Assoc.”, vol.11, pp. 256−263, 1978.

[36] K. Yoshida and E, H. Greener, “Effect of photoinitatior on degree of conversion of unfilled cured resin”, Journal of Dentistry, vol.22, pp.296-299, 1994.

[37] Karaca, N., Ocal, N., Arsu, N., Jockusch, S. “Thioxanthonebenzothiophenes as photoinitiator for free radical polymerization.”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, pp. 22–28, 2016.

[38] Aydın M., Arsu N. ve Yağcı Y., “Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization”, Macromolecular Rapid Communications, vol. 24, pp. 718-723, 2003.

[39] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., “2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization”, Macromolecules, vol. 36, pp.2649-2653, 2003.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirisi

Kotan U., Kazancıoğlu Özçelik E., Aydın M., Arsu N., "Yeni Bir Tiyokzanton Türevinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotobaşlatma Etkinliğinin İncelenmesi" 8. ULUSLARARASI AKADEMİK ÖĞRENCİ ÇALIŞMALARI KONGRESİ, 2023.