**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# YENİ BİR TİYOKZANTON KARBOKSİLİK ASİT TÜREVİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOBAŞLATMA ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

**Mine SUBAŞIOĞLU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Meral AYDIN

Temmuz, 2023

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# YENİ BİR TİYOKZANTON KARBOKSİLİK ASİT TÜREVİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOBAŞLATMA ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Mine SUBAŞIOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 24.07.2023 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

**Jüri Üyeleri**

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

Prof. Dr. Nergis ARSU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

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

Danışmanım Prof. Dr. Meral AYDIN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan yeni bir tiyokzanton karboksilik asit türevinin sentezi, karakterizasyonu ve fotobaşlatma etkinliğinin incelenmesi 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.

Mine SUBAŞIOĞLU

İmza

*Aileme..*

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini ve yol gösterme yüceliğini benden esirgemeyen, her zorlukta beni daha da iyisini yapmam için yüreklendiren, öğrenci öğretmen ilişkisinin yanında her zaman beni koruyup kollayan değerli ve kıymetli hocalarım Prof. Dr. Meral AYDIN ve Prof. Dr. Nergis ARSU'ya yürekten sevgilerimi sunarak teşekkür ederim.

Bu süreçte her zaman varlığını yanımda hissettiren, sevgimi ve özlemimi yazarak ifade edemeyeceğim Dilhan KANDEMİR ve Bercis PEKTAŞ'a hayatımda oldukları için kalpten teşekkür etmek isterim.

Beni çok iyi tanıyan, konuşmadan söylemek istediğimi anlayan ve her umutsuzluğa düştüğümde beni neşelendirmek için yanımda olan Ayşenur GOLUOĞLU'na hayatımda olduğu için kendimi çok şanslı hissettiğimi bir kez daha söylemek istiyorum.

Almış olduğum lisans ve yüksek lisans eğitimi sırasında her zaman bana doğruyu gösteren, abla kardeş gibi hissettiren Gönül Saadet BATIBAY ve Elif ÖZÇELİK KAZANCIOĞLU'na ve destekleri için tüm NARSU araştırma grubundaki arkadaşlarıma en büyük minnettarlığımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana sürekli destek olan, yüreklendiren, yeni fikirler veren sevgili yöneticimiz Dr. Essam HANASHALSHAHAY ve değerli iş arkadaşlarım Dr. Jihad SEBHAOUI, Dr. Mohamed EL HAFI, Dr. Hamida MAOUATI ve tabi ki bu tezin düzenlenmesinde yanımda olarak hayatımı kurtaran Mustafa KARA'ya minnettarlığımı sunarım.

Son olarak bu süreçte her zaman yanımda olan, ben sana inanıyorum yapabilirsin diyerek beni yüreklendiren canım annem Senel SUBAŞIOĞLU, canım babam Harun SUBAŞIOĞLU'na ve sevgili kardeşim Mete SUBAŞIOĞLU'na sonsuz sevgilerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

**TEŞEKKÜR** **v**
**SİMGE LİSTESİ** **viii**
**KISALTMA LİSTESİ** **ix**
**ŞEKİL LİSTESİ** **x**
**TABLO LİSTESİ** **xii**
**ÖZET** **xiii**
**ABSTRACT** **xiv**
**1 GİRİŞ** **1**
1.1 Literatür Özeti....1
1.2 Tezin Amacı....3
1.3 Hipotez....3
**2 TEORİK KISIM** **4**
2.1 Işık....4
2.2 Elektromanyetik Spektrum....5
2.3 Kuantum Verimi....7
2.4 Lambert - Beer Yasası....7
2.5 Elektronik Geçişler....8
2.6 Moleküler Orbital Kuramı....9
2.7 Lüminesans....14
2.8 Fotobaşlatıcı Sistemleri....21
2.9 Tiyokzanton Asetik Asit Türevlerinin Çözücü ile Etkileşimi....26
2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi....26
2.11 Serbest Radikal Polimerizasyonu....27
**3 MATERYAL VE YÖNTEMLER** **29**
3.1 Kimyasal Maddeler....29
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler....29
**4 DENEYSEL KISIM** **30**
4.1 2-Amino-2-(9-okso-9H-Tiyokzanten-2-il) asetik asit (TX-APA) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu....30
4.2 UV-Vis Absopsiyon Ölçümleri....33
4.3 Floresans Özelliklerinin İncelenmesi....38
4.4 Metilmetakrilat (MMA) Monomerinin TX-APA Fotobaşlatıcısı Beraberinde Polimerizasyon Çalışmaları....40
**5 SONUÇ** **42**

**KAYNAKÇA** **44**
**TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR** **51**

# 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 |
| Ɛ | Molar absorptivite katsayısı |
| [M] | Molar konsantrasyon |
| n | Orbital |
| h | Planck sabiti |
| °C | Santigrat derece |
| $S_0$ | Temel singlet hal |
| T | Transmitans |
| $S_1$ | Uyarılmış singlet hal |
| $T_1$ | Uyarılmış triplet hal |
| l | Uzunluk |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| cm | Santimetre |
| DMF | Dimetilformamid |
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| FB | Fotobaşlatıcı |
| HOMO | En Yüksek Enerjili Dolu Orbital |
| IC | Sistem içi Dönüşüm |
| IR | İnfrared Spektroskopisi |
| ISC | Sistemler Arası Geçiş |
| kJ | Kilojoule |
| L | Litre |
| LC-MS | Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi |
| LUMO | En Düşük Enerjili Boş Orbital |
| $M_A$ | Molekül ağırlığı |
| M | Molarite |
| MMA | Metilmetakrilat |
| NMDEA | N-metildietanolamin |
| nm | Nanometre |
| OD | Optik Yoğunluk |
| PMMA | Polimetilmetakrilat |
| THF | Tetrahidrofuran |
| TX | Tiyokzanton |
| TX-APA | 2-amino-2-(9-okso-9H-tiyokzanten-2-il)asetik asit |
| TX-SH | Merkaptotiyokzanton |
| UV | Ultraviyole |
| VIS | Görünür |

# ŞEKİL LİSTESİ


**Şekil 2.1** Elektromanyetik dalga ..... **4**

**Şekil 2.2** Elektromanyetik spektrum ve bölgelerin sınıflandırılması ..... **5**

**Şekil 2.3** Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi ..... **8**

**Şekil 2.4** HOMO ve LUMO orbitallerinin gösterimi ..... **9**

**Şekil 2.5** Moleküler orbitaller ve elektronik hal geçişleri ..... **10**

**Şekil 2.6** σ→σ* geçişleri ..... **10**

**Şekil 2.7** n→σ* geçişleri ..... **11**

**Şekil 2.8** π→π* geçişleri ..... **12**

**Şekil 2.9** Uyarılmış singlet ve triplet haller ..... **13**

**Şekil 2.10** Lüminesansta ışımalı ve ışımasız süreçler ..... **15**

**Şekil 2.11** Jablonski Diyagramı ..... **16**

**Şekil 2.12** Franck – Condon geçişi ..... **18**

**Şekil 2.13** Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünün şematik gösterimi ..... **19**

**Şekil 2.14** Stokes kayması ..... **19**

**Şekil 2.15** Elektronik haller arası geçişin şematik gösterimi ..... **20**

**Şekil 2.16** Fosforesans mekanizması ..... **21**

**Şekil 2.17** Benzoinin I.tip fotobaşlatma mekanizması ..... **22**

**Şekil 2.18** NMDEA varlığında benzofenonun fotobaşlatma mekanizması ..... **23**

**Şekil 2.19** TX-SH'ın fotobaşlatma mekanizması ..... **24**

**Şekil 2.20** Tiyokzanton-tiyoasetik asidin ($TXSCH_2COOH$) fotobaşlatma mekanizması ..... **25**

**Şekil 2.22** Oksijenin geciktirici etkisinin aminler tarafından engellenmesi ..... **27**

**Şekil 2.23** Serbest radikal polimerizasyonu mekanizması ..... **28**

**Şekil 4.1** 2-Amino-2-(9-okso-9H-Tiyokzanten-2-il) asetik asit (TX-APA)'nın sentezi ..... **30**

**Şekil 4.2** TX-APA'nın metanol içerisindeki LC-MS spektrumu ..... **31**

**Şekil 4.3** TX-APA'nın Metanol çözücüsü içerisindeki LC-MS/MS spektrumu ..... **32**

**Şekil 4.4** TX-APA'nın FTIR spektrumu ..... **32**

**Şekil 4.5** TX-APA [$3.7x10^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içindeki absorpsiyon spektrumu ..... **33**

**Şekil 4.6** TX-APA'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması ..... **34**

**Şekil 4.7** TX-APA [$3.7x10^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içinde hava atmosferinde fotolizi.....**36**

**Şekil 4.8** TX-APA [$3.7x10^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içinde ve NMDEA [$3.7x10^{-4}$ M] varlığındaki fotolizi.....**37**

**Şekil 4.9** TX-APA'nın NMDEA varlığında fotodekompozisyonu .....**37**

**Şekil 4.10** TX-APA [$3.7x10^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içerisindeki uyarma-yayınım spektrumu .....**38**

**Şekil 4.11** TX-APA'nın farklı çözücüler içindeki floresans yayınım spektrumlarının karşılaştırılması .....**39**

**Şekil 4.12** TX-APA ve PMMA'ın absorpsiyon spektrumları.....**41**

**Şekil 4.13** TX-APA ve PMMA'ın emisyon spektrumları .....**41**

**Şekil 5.1** TX-APA'nın NMDEA varlığında fotobaşlatma mekanizması .....**43**

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 2.1** Fotofiziksel ve fotokimyasal süreçler ..... **14**

**Tablo 4.1** TX-APA'nın farklı çözücüler içerisindeki $\varepsilon_{mak}$ ve $\lambda_{max}$ değerleri .... **34**

**Tablo 4.2** Absorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılan çözücülerin polarite indeksleri ..... **35**

**Tablo 4.3** TX-APA'nın farklı çözücüler içerisindeki $E_{singlet}$ , $\Phi_F$ ve $\varepsilon$ değerleri ..... **39**

**Tablo 4.4** MMA'nın TX-APA beraberinde DMF içerisinde hava ve azot ortamında NMDEA varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizyonu ..... **40**

**Tablo 5.1** TX-APA fotobaşlatıcısının fotofiziksel özellikleri ..... **42**

# ÖZET

## Yeni Bir Tiyokzanton Karboksilik Asit Türevinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Fotobaşlatma Etkinliğinin İncelenmesi

Mine SUBAŞIOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Meral AYDIN

Bu tezde tiyokzanton bazlı 2-Amino-2-(9-okso-9H-Tiyokzanten-2-il) asetik asit (TX-APA) fotobaşlatıcısının sentezi ve spektroskopik yöntemler kullanılarak (UV-Vis, FT-IR, LC-MS (ESI, Q-TOF)) karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

TX-APA'nın fotofiziksel özelliklerini incelemek için UV-Vis spektroskopisi ve floresans spektroskopisi kullanıldı. TX-APA'nın tersiyer amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) ilave ederek ve NMDEA'nın yokluğunda fotoliz çalışmaları yapıldı.

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

**Anahtar Kelimeler:** Tiyokzanton, fotobaşlatıcı, fotofiziksel özellikler, fotopolimerizasyon

# ABSTRACT

## Synthesis, Characterization and Investigation of Photoinitiation Efficiency of a Novel Thioxantone Carboxylic Acid Derivative

Mine SUBAŞIOĞLU

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Meral AYDIN

In this thesis, the synthesis of thioxanthone-based 2-Amino-2-(9-oxo-9H-Thioxanthen-2-yl) acetic acid (TX-APA) photoinitiator was synthesized and characterization was performed by spectrophotometric methods such as UV-Vis, FT-IR, LC-MS (ESI, Q-TOF).

To examine the photophysical properties of TX-APA, UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy were used. Photolysis studies were performed by adding N-methyldiethanolamine (NMDEA), the tertiary amine of TX-APA, and in the absence of NMDEA.

Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate (MMA) was investigated with different concentrations of TX-EBA in the presence and absence of NMDEA in $N_2$ and air atmosphere.

**Keywords:** Thioxanthone, photoinitiator, photophysical properties, photopolymerization

# 1
# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Fotopolimerizasyon reaksiyonları, akademik araştırmalarda ve sanayi uygulamalarında kullanılan, ultraviyole ve görünür bölgede ışık absoplayan polimerleşen sistemlerin üzerinde aktif merkez oluşmasıyla başlayan zincirleme reaksiyonlardır. Reaksiyonun başlaması için ihtiyaç duyulan aktif merkez, radikal oluşturmak amacıyla sisteme dâhil edilen fotobaşlatıcı yardımı ile oluşturulur. Yaşam kaynaklarımızdan biri olan ışık burada başlatıcı olarak görev almaktadır. Zincirleme reaksiyonlarla devam eden bu sürecin ilerlemesi veya sonlanması aşamalarına ışık tarafından müdahale edilmez. Polimerizasyon reaksiyonlarının iyonik, radikal türü fark etmeksizin uygun başlatıcılar ve monomerler varlığında ışık ile başlatılabilmesi mümkündür [1-2].

Polimerleşme reaksiyonları çok çeşitli materyallerin sentezi için tercih edilmektedir. Fotobaşlatıcılar, polimerler, kaplamalar hayatımızda birçok alanda kolaylık sağlamaktadır. Teknolojinin gelişmesi ile bu uygulama alanlarına biyo uyumlu malzemeler, karbon nanotüpler, 3D baskılar ve hidrojeller gibi çeşitli malzemelerde eklenmiştir. Sağlanan kolaylıkların yanı sıra fotopolimerizasyon reaksiyonlarının diğer reaksiyon türlerine göre daha çok tercih edilmesinin sebepleri arasında, yüksek monomer dönüşümü, düşük enerji ve az miktarlarda çözücü ihtiyacı, doğaya karşı duyarlı, düşük maliyet ile ürün eldesi ve oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir reaksiyonlar olması gibi birçok avantajı bulunmaktadır [3-7].

Işık ile polimerleşebilen sistemlerinin en önemli bileşeni olan fotobaşlatıcılar, belirli dalga boyunda ışık absorplayan ve başlatıcı radikalleri oluşturan, kimyasal sistemlerde yardımcı moleküle ihtiyaç duyan ve de yalnız kullanılabilen moleküllerdir. Fotobaşlatıcının, fotonu absoplaması ile meydana gelen radikal, formülasyonlara az miktarda fotobaşlatıcı ilavesi ile gerçekleşebilmektedir. Fotobaşlatıcının, molar absorptivite katsayısı ($\varepsilon$) foton absorplama yeteneği ile ve kuantum verimi ($\Phi$) ise reaksiyon başlatabilme kabiliyeti ile ilişkilidir [1,8-9].

Işık ile başlatılan polimerizasyon sistemleri göz öne alındığında fotobaşlatıcılar; serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak üç sınıf altında toplanabilirler. Serbest radikal polimerizasyonu için iki tip fotobaşlatıcı birçok araştırmacı için büyük bir önem taşımaktadır. I. Tip fotobaşlatıcılarda, gelen ışığı absoplayarak uyarılmış duruma geçen fotobaşlatıcı, serbest radikalleri molekül içi parçalanma ile oluşturur. II.tip fotobaşlatıcılar bağ kırılması için ihtiyaç duyulan enerjiye sahip olmadıkları için yardımcı başlatıcı varlığında bimoleküler reaksiyonlar ile aktif radikalleri oluştururlar. Radikalik ve katyonik olarak polimerleşebilen monomerler ve uygun fotobaşlatıcı sistemleri varlığında, araştırmacılar tarafından polimer ağları sentezlemek için yapılan çalışmalar geçmişten günümüze kadar hala devam etmektedir. Son zamanlarda tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılar DNA bağlama mekanizmalarının incelenmesinde merak konusu olmuştur. Bunun yanı sıra endüstrinin temel yapı taşlarından olan ve tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılar ile sentezlenen nanokompozitlerin, boyar madde fotodegredasyonu, gaz algılama ve dieletrik özellikleri güncel olarak araştırılmaktadır [10-11]. Fotokimyasal olarak aktif olan moleküller, UV bölgede uygun dalga boylarında ışığa maruz bırakıldıklarında fotodegredasyona uğrayarak çok hızlı bir şekilde aktif merkez oluşturarak radikalik veya katyonik reaksiyonları başlatırlar. Tiyokzanton türevi moleküller üzerinde yapılan çalışmalar bu özelliklerin varlığını kanıtlamaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan tiyokzanton türevleri molekül içi H abstraksiyonu ile aktif radikalleri oluştururlar. Sinerjist grubun ve elektron verici molekülün aynı yapı üzerinde bulunması, tiyokzanton asetik asit türevi olan tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar, polimerizasyon reaksiyonları için iki bileşenli fotobaşlatıcılara kıyasla daha tercih edilebilir kılmaktadır [12-15]. Sağladığı birçok avantaj sebebiyle Tiyokzanton türevleri, fotobaşlatıcı olarak hala araştırılmaya devam edilmektedir. I.Tip fotobaşlatıcılar, II.Tip fotobaşlatıcılar ve tek bileşenli II.Tip fotobaşlatıcıların yanı sıra makrofotobaşlatıcılar ve suda çözünebilen fotobaşlatıcılar olarak iki farklı fotobaşlatıcı kategorisi ortaya çıkmıştır. Makrofotobaşlatıcılar, molekül yapısında fotoaktif grubu içeren ve fotopolimerizasyon reaksiyonlarını başlatabilen polimerik moleküllerdir [16]. Suda çözünebilen veya hidrofilik özelliğe sahip fotobaşlatıcılar, geleneksel fotobaşlatıcılara kıyasla daha kolay çalışma şartlarına olanak sağlamaktadır. Bu sebeple iyonik olmayan eterler ve polieterler, hidroksieterler, iyonik kuaterner amonyum tuzları, sülfonatlar, karboksilik asitler ve tiyosülfatlar gibi suda kolay

çözünebilen moleküllerin yardımı ile suda çözünebilme özelliğine sahip fotobaşlatıcılar araştırılmaktadır [17].

Bu çalışmada yeni bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenen TX-APA'nın fotofiziksel özellikleri incelenerek, polimerizasyon reaksiyonları için etkinliği araştırılmıştır.

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, yeni bir görünür bölge fotobaşlatıcısının sentezlenmesi, fotofiziksel özelliklerinin araştırılması ve sentezlenen fotobaşlacının fotopolimerizasyon reaksiyonlarındaki fotobaşlatma etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 1.3 Hipotez

Daha uzun dalga boylarında absorpsiyon özelliği göstereceği varsayılarak, görünür bölgede etkin fotobaşlatma özelliğine sahip yeni bir tiyokzanton türevi fotobaşlatıcı sentezlenebileceği düşünülmüştür.

# 2
# TEORİK KISIM

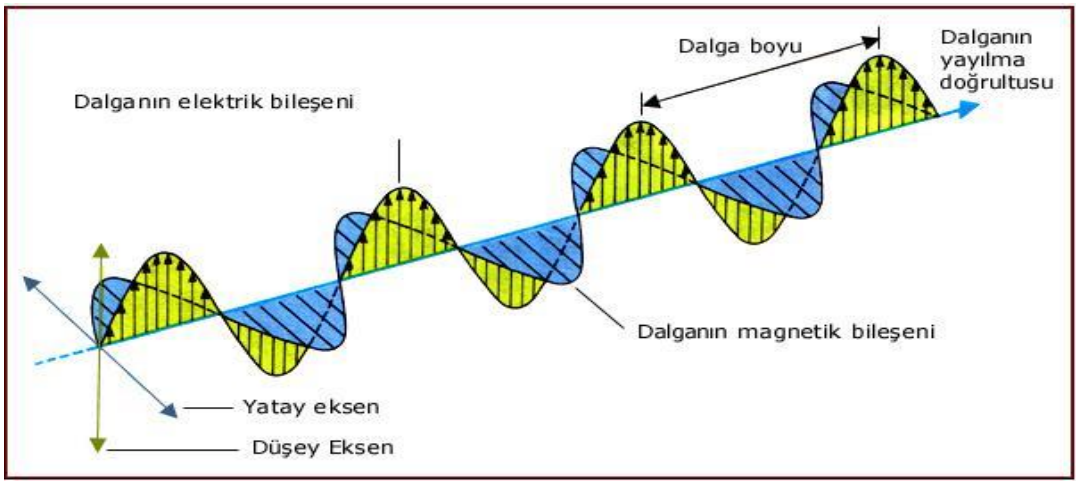
## 2.1 Işık

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimi sonucu meydana gelen kimyasal reaksiyonları inceler. Işık absorpsiyonu ile aktivasyon enerjisinin elde edildiği reaksiyonlara fotokimyasal reaksiyonlar adı verilir. Işık absorpsiyonu için enerji taşıyan küçük taneciklere Einstein tarafından foton adı verilmiştir. Farklı bir tanımlama olarak tanecik modelinde, kütlesi olmayan ve ışık enerjisini taşıyabilen tanecikler foton olarak adlandırılmaktadır.

Işık, foton karakteri ve dalga karakteri olmak üzere iki farklı özelliğe sahip olduğu için elektromanyetik dalga veya elektromanyetik radyasyon olarak da tanımlanabilmektedir ve uzayda $3x10^8$ $m.s^{-1}$ hızla yayılır.

$c = 3x10^8$ $m.s^{-1}$ ( c = Işık hızı)

Işık enerjisi taşıyan fotonlar, elektrik alan vektörü ve manyetik alan vektörü bileşenlerine sahiptir. Manyetik alan ve elektrik alan vektörlerinin yönü hem fotonun hem de birbirlerinin hareket yönüne diktir [18-19].




**Şekil 2.1** Elektromanyetik dalga

Dalga boyu ve frekans, elektromanyetik dalganın en temel iki özelliğidir. Birbirine komşu iki dalganın tepe noktaları arasındaki mesafeye dalga boyu denir ve λ ile sembolize edilir, belirli bir noktadan belirli bir zaman dilimi içinde geçen dalga sayısına ise frekans denir ve υ ile gösterilir. Birimi $s^{-1}$ 'dir. Dalganın frekansı,

ışımayı oluşturan kaynağın geçtiği ortamdan bağımsızdır fakat cinsine bağlıdır. Işığın yayınım hızını, dalga boyu ve frekans değerlerinin çarpılması ile elde ederiz [20].

Işığın dalga boyu, mavi ışık için yaklaşık 380 nanometre, kırmızı ışık için 760 nanometre' ye kadar uzanır.

$$c = \lambda \upsilon \qquad (2.1)$$

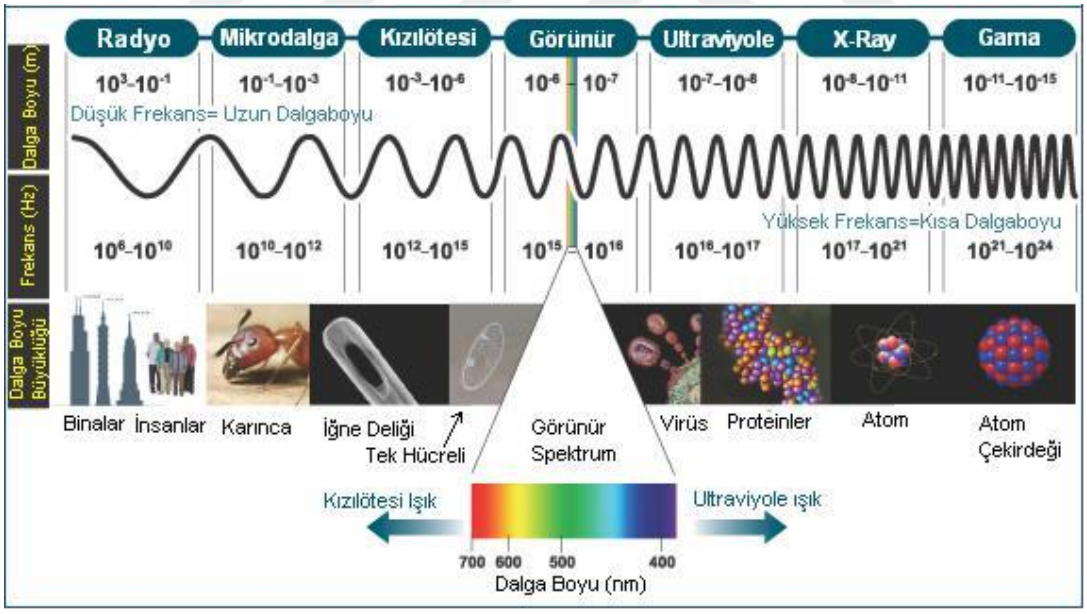
c: Işımanın yayılma hızı = 3x108 m.s-1

λ: Dalgaboyu (nm)

υ: Frekans (s-1)

## 2.2 Elektromanyetik Spektrum

Işık, fotokimyada elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole ve yakın infrared (200 - 800 nm.) bölümlerini kapsar. Ancak absorpsiyon işlemleri elektromanyetik spektrumun 200 -700 nm dalgaboyu aralığında gerçekleşir.




**Şekil 2.2.** Elektromanyetik spektrum ve bölgelerin sınıflandırılması

Daha önce de belirtildiği üzere ışık, foton adı verilen parçacıklardan meydana gelir. Işığın absorbe edebildiği ve yayabildiği enerji miktarları, Planck eşitliği yardımı ile hesaplanan foton parçacıklarının enerjisi ilişkilidir [21-22].

$$E = h\upsilon = hc/\lambda = hc\acute{u} \ (J.\text{foton}^{-1}) \qquad (2.2)$$

E : Fotonun enerjisi

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

υ : Işığın frekansı ($s^{-1}$)

c : Işık hızı ($3 \times 10^{8}$ m.s$^{-1}$)

λ : Işığın dalgaboyu (nm)

ύ : Dalga sayısı ($m^{-1}$)

Maddeler $10^{-15}$ s gibi kısa bir sürede fotonları absorplayabilmektedir. Bu durum molekülün çekirdeğinde bir değişikliğe yol açmaz, fakat molekülün elektronik yapısında değişime sebep olur. Molekülün foton absorplayabilmesi için sahip olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir;

Eşitlik 2.3' te verilen dekleme göre uyarılmış enerjisi olan bir molekül kromoforik grupları üzeride buludurmalıdır.

$$h\upsilon = E_n - E_0 \qquad (2.3)$$

$E_n$: Uyarılmış hal enerjisi

$E_0$: Temel hal enerjisi

Enerji seviyeleri arasındaki geçişten kaynaklanan farklılık, molekülün elektriksel dağılımını değiştirmelidir.

Elektromanyetik spektrum, ultraviyole ışığın dalga boylarına göre dört farklı bölgeye ayrılmaktadır. Bu bölgeler şu şekilde sınıflandırılabilir [23-24].

Vakum UV: 40–200 nm

UV C: 200–280 nm

UV B: 280–315 nm

UV A: 315–400 nm

UV veya görünür bölgede bulunan fotonların elektromanyetik dalgayı absorplayabilmesi için fotonun kimyasal yapısında kromofor özellik gösteren substitüente sahip olmalıdır. Işığı absorplayabilme yeteneğine sahip atom ya da atom grubuna kromofor denilmektedir. Fotonların enerjisi kısa dalga boylarında yüksek, uzun dalga boylarında ise düşüktür. Absorpsiyonu hesaplamak için bir tüp içerisinde bulunan madde aydınlatıldığında gelen ve geçen ışık yoğunluğu

arasındaki fark bize absorpsiyonu verir. Elde edilen absorpsiyon değeri dalga boyuna karşı grafiğe geçirilir ise absorpsiyon spektrumu elde edilir [25].

## 2.3 Kuantum Verimi

Elektromanyetik dalganın absorplanması sonucu molekül uyarılarak temel halden uyarılmış hale geçer. Enerjisi artan molekül fotokimyasal ya da fotofiziksel reaksiyonlar ile kazanmış olduğu enerjiyi kaybeder. Kuantum verimi, birim zamanda absorplanan foton sayısı ve birim zamanda reaksiyona katılan ya da reaksiyon sonucu oluşan molekül sayısı arasındaki kantitatif ilişki olarak tanımlanır ve Φ ile sembolize edilir [26-27].

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren ya da oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \qquad (2.4)$$

Fotokimyasal bir reaksiyonun gerçekleşme mekanizmasını anlamak için kuantum verimini incelemek gerekir. Reaksiyon hakkında yorum yapılabilmesi için aşağıda belirtilen kuantum veriminin aldığı değerler göz önünde bulundurulmalıdır;

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

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

$\phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir.

En nihai sonuç olarak Enerjinin Korunumu Kanunu'na göre, $\Phi_{toplam} = \Sigma\ \Phi_i = 1$ olmalıdır [28].

## 2.4 Lambert - Beer Yasası

Lambert-Beer yasasına göre absorbans deneysel olarak, madde üzerine gelen elektromanyetik radyasyonun 1 cm genişliğe sahip olan madde içinden geçerken ışık şiddetindeki değişikliğin ölçülmesiyle bulunur. Bu değişiklik dalga boyunun λ' nın ya da dalga sayısının $\upsilon = \lambda^{-1}$ nın fonksiyonudur. Işığın absorplanma oranı başlangıçtaki ışık yoğunluğuna ($I_0$) bağlıdır. Absorbans, molekül konsatrasyonu ve absorplanan ışık miktarı işle doğrusal bir ilişki içindedir [29]. Elektromanyetik dalganın deneysel olarak ölçülmesi optik yoğunluk (OD) olarak adlandırılmaktadır ve log ($I_o/I_t$) ile ilişkilidir. Elektromanyetik dalgayı absorplayan ve homojen olan bir madde için Lambert- Beer Kanunu aşağıdaki şekilde verilmektedir;

$$\log(I_0/I_t) = \varepsilon . c . b = A \qquad (2.5)$$

A : Absorbans

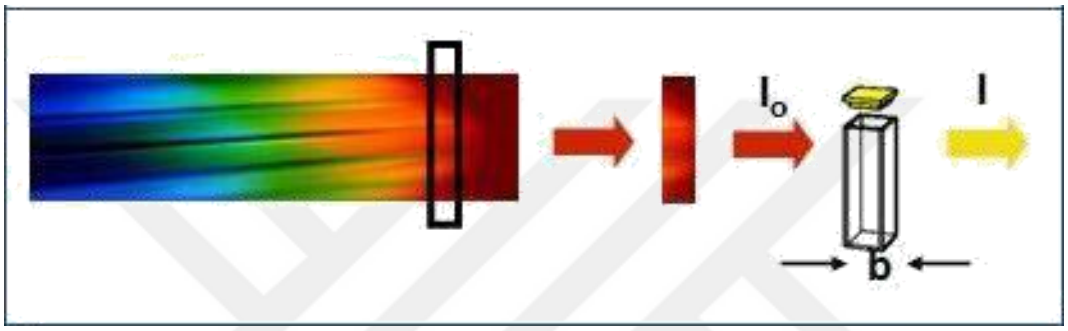
$I_0$ : Gelen ışık yoğunluğu

$I_t$ : Geçen ışık yoğunluğu

ε : Molar absorptivite katsayısı

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

b : cm olarak uzunluk (elektromanyetik radyasyonun etkisindeki ortamın kalınlığı)




**Şekil 2.3** Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

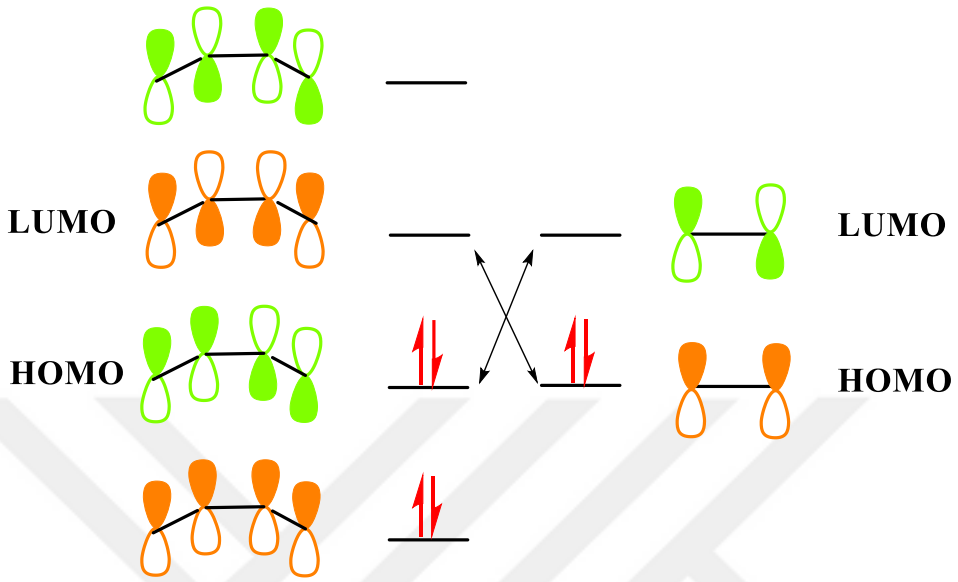
Bir maddenin, ışığın temel birimi olan parçacıklarla etkileşimi incelendiğinde ışık kuantlarını absorplayabilme ihtimali molar absorptivite (ε) olarak adlandırılır. Molar absorptivite katsayısı ortamın kalınlığından, konsatrasyondan ve ışık şiddetinden bağımsız olmakla birlikte her bileşiğe özgüdür ve ışığın sahip olduğu dalga boyu ile değişir [30].

## 2.5 Elektronik Geçişler

Moleküllerin elektronik düzeydeki etkileşimleri incelendiğinde, temel hal olarak adlandırılan enerji seviyesi molekülün en düşük enerjiye sahip olduğu durumdur. Üç boyutlu düzlemde elektronların bulunma ihtimallerinin yüksek olduğu bölgelere orbital denilmektedir ve eş enerjiye sahip orbitallere elektronlar en fazla iki tane olacak şekilde ve birbirlerine ters spinler oluşturarak yerleşirler. Bu kural Hund Kuralı olarak adlandırılmaktadır. Elektromanyetik dalgayı absorplayan maddeler, enerji kazanarak temel halden uyarılmış hale geçerek kimyasal olarak kararsız duruma geçerler. En yüksek enerjiye sahip dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjiye sahip boş moleküler orbitalin (LUMO) enerjileri arasındaki fark

kadar enerjiye sahip fotonun absorbe edilmesi molekülün elektronik olarak uyarılması için yeterlidir [31-32].

$$h\upsilon = \Delta E = E_{(LUMO)} - E_{(HOMO)} \qquad (2.6)$$

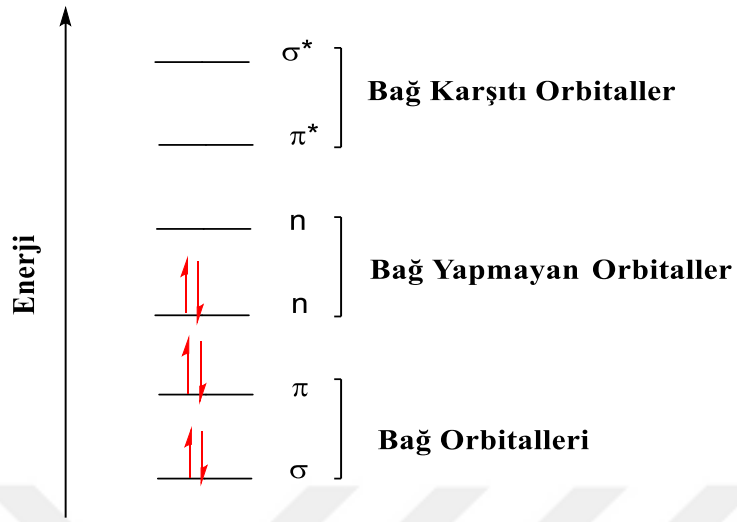



**Şekil 2.4** HOMO ve LUMO orbitallerinin gösterimi

## 2.6 Moleküler Orbital Kuramı

Bir molekülün atomlarının son katmanındaki elektronlarının çizgisel olarak birleşmesi sonucu üç boyutlu düzlemde süreklilik meydana getirdiği görülmektedir ve bu olay moleküler orbital olarak adlandırılmaktadır. Moleküllerin elektronik yapısında meydana gelen değişimler bu tanıma istinaden moleküler orbital teoremi ile açıklanabilir. Birbirine komşu iki molekülün değerlik katmanlarında bulunan birbirine komşu atomların iki tek orbitallerinin etkileşmesi sonucu iki adet moleküler orbital meydana gelmektedir. Atomların sahip olduğu bu orbitallerden biri etkileşimden önceki halinden daha düşük enerjiye sahipken, diğeri ise önceki haline göre daha yüksek enerjiye sahip olur. Oluşmuş olan düşük enerjili moleküler orbital, bağ orbitali olarak ve yüksek enerjili moleküler orbital, bağ yapmayan orbitali olarak adlandırılır. Düşük enerjili moleküler orbitalde birbirine zıt spinli iki elektron bulunurken, yüksek enerjili orbitalde ortaklaşmamış elektron çifti bulunmaktadır. Bağ yapmayan orbitaller, molekülde hetero atom bulunması durumunda oluşmaktadır ve genel olarak bu orbitaller boş olarak bulunmaktadır. Molekülün ışın absoplaması elektronik olarak uyarılmaya sebep olduğu için bu orbitaller elektronlar tarafından doldurulabilir. Bağ orbitali, bağ yapmayan

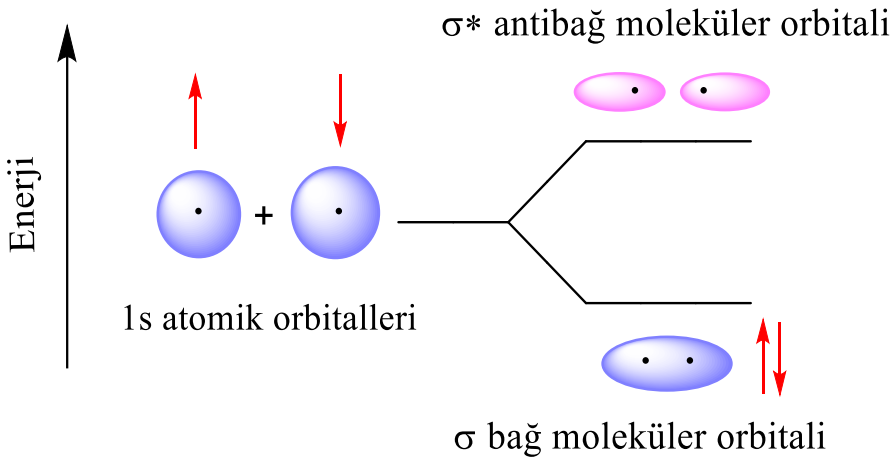
orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti bağ orbitali ise bağ orbitali ve bağ yapmayan orbitalden daha fazla enerjiye sahiptir [33].




**Şekil 2.5** Moleküler orbitaller ve elektronik hal geçişleri

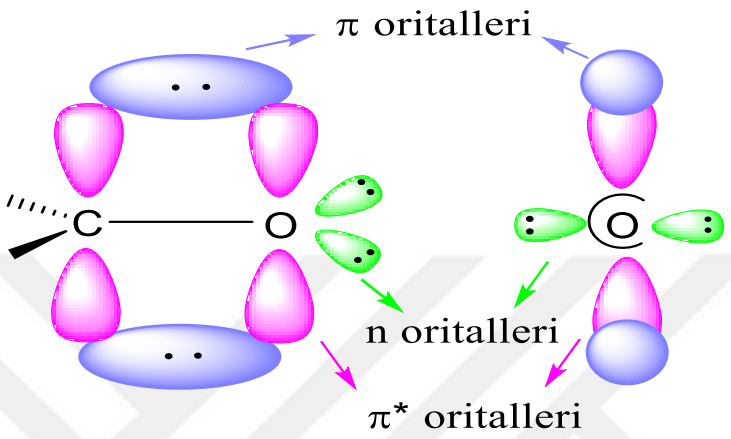
Elektronik geçişler; σ ⟶ σ*, π ⟶ π*, n ⟶ σ*, n ⟶ π* orbitallerinden meydana gelir. Bütün moleküller σ bağları yapar. π veya π* orbitallerinin girişimiyle oluşan π veya π* ile ilgili geçişler, yapıda çifte bağların varlığını gösterir.

**σ→σ* Geçişleri:** Bir molekülde s orbitalinde bulunan bir elektron vakum UV bölgesinde elektromanyetik radyasyonu absorplar ve anti bağ orbitaline uyarılır. Bunun sonucunda σ → σ* geçişi meydana gelir(Şekil 2.6). σ→σ* geçişleri için gereken enerji diğer bütün elektronik geçişlere kıyasla daha büyüktür [34].




**Şekil 2.6** σ→σ* geçişleri

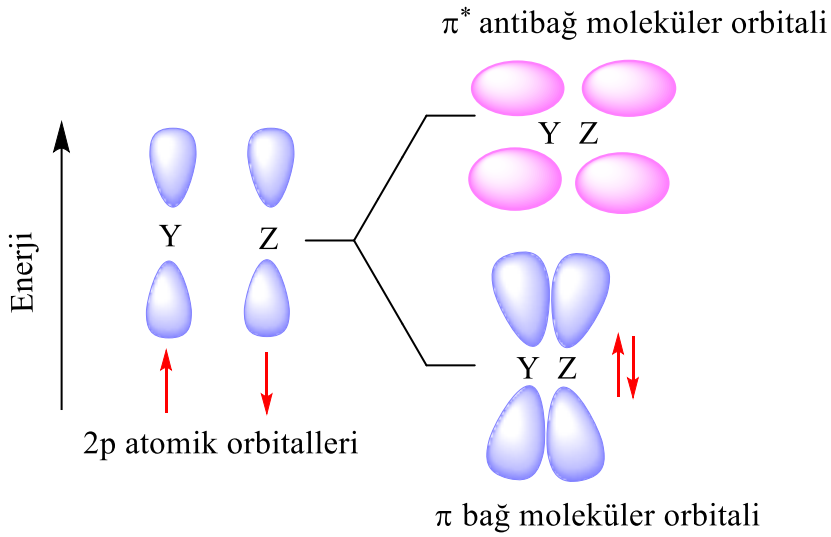
**n→σ* Geçişleri:** Molekül üzeride ortaklanmamış elektron çifti bulunması yani bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronların varlığı ile bu geçişler gözlemlenir (Şekil 2.7). n→σ* geçişleri, σ → σ* geçişlerinden daha az enerjiye ihtiyaç duyar ve bu sebeple elektromanyetik dalgayı absorpladığında spektrum üzerinde 150-250 nm aralığında pik verirler. Absorpsiyon yapabildiği dalga boyu aralığına bakıldığında molar apsorptiviteleri 100-3000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ aralığında düşük veya orta şiddetlidir.




**Şekil 2.7** n→σ* geçişleri

**n→π* ve π→π* Geçişleri:** Elektromanyetik dalganın 200-700 nm dalga boyu aralığında absorplanması ile bu geçişler meydana gelir. Spektrumun UV-Vis bölgesinde aktif olan geçişlerdir (Şekil 2.8). n→π* ve π→π* geçişleri doymamış substitue grup barındıran kimyasal bileşiklerde gözlemlenir ve bu doymamış substitue gruplar p orbitallerini içerir dolayısıyla kromofor grup olarak adlandırılabilirler. π→π* geçişlerinin molar apsorptiviteleri 1000-10.000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ aralığında ve n→π* geçişlerinin molar apsorptivite değerleri 10-100 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ aralığında yer alır bu sebeple n→π* geçişleri daha düşük şiddetli olma eğilimindedirler.

n→π* ve π→π* geçişleri arasındaki en belirleyici etken çözücü piklerinin dalga boyu ile etkileşmesidir. n→π* geçişlerine ait spektrum pikleri, çözücünün polarlığının artması ile hipsokropik/maviye kayma diğer bir deyişle daha yüksek enerji yani düşük dalga boylarına kayma eğilimi göstermektedir. π→π* geçişlerinin spektrum pikleri ise batokromik/kırmızıya kayma sonuç olarak daha yüksek dalga boyuna kayma eğilimdedir.

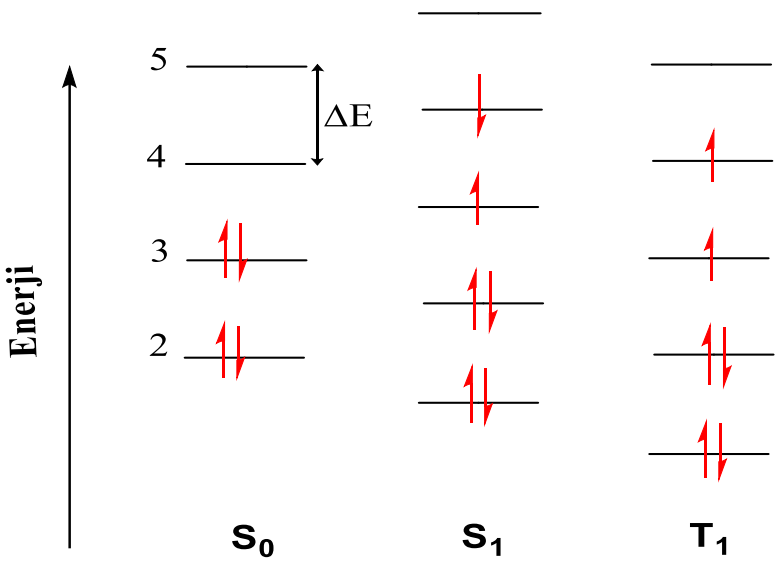



**Şekil 2.8 π→π* geçişleri**

σ→σ* orbitalleri uzaysal düzlemde simetrik, π→π* orbitalleri ise asimetriktir. Ortaklaşmamış elektron çifti içeren yani oksijen, azot ve fosfor gibi n orbitali bulunan heteroatomlar sahip oldukları enerji olarak yalıtılmış bir atomun sahip olduğu enerjiye eşdeğerdir [18].

### 2.6.1 Singlet ve Triplet Haller

En kararlı elektronik yapı, elektronların orbitallere Hund Kuralına uygun şekilde yerleşmesiyle oluşur ve bu yapı temel enerji düzeyini gösterir. Temel hali takip eden süreçte, elektronların enerji kazanarak bir üst seviyeye çıkmaları sonucu uyarılmış elektronik hal oluşur [35]. Elektronların spinlerini eşleyerek orbitalleri ikişerli olarak doldurmaları sonucu $S_0$ olarak sembolize edilen temel singlet haller ve uyarılan elektronların temel singlet halden enerjilerini arttırarak üst enerji seviyelerine çıkmaları sonucu $S_1$ ile sembolize edilen uyarılmış singlet haller meydana gelir. Enerjisini arttırarak uyarılmış singlet hali oluşturan elektronların sahip olduğu manyetik etkileşimler bazı durumlarda spinlerin eşleşmelerine izin vermeyip birbirlerine paralel olarak konumlanmalarına sebep olurlar. Bu durum sonucunda eşleşmiş spinler yerine paralel konumdaki spinler elektronik olarak triplet hali meydana getirirler ve bu triplet hal $T_1$ ile sembolize edilir. Elektron spinlerinin birbirlerine paralel olmaması sonucu Pauli prensibine göre elektronlar birbirlerine fazla yaklaşamazlar bu sebeple elektronların birbirlerini itme davranışında azalma ve dolayısıyla sistemin enerjisinde azalma gerçekleşir, sonuç olarak triplet halin enerjisi singlet halden daha düşük olur [34],[36].




**Şekil 2.9.**Uyarılmış singlet ve triplet haller

Manyetik alanın varlığında, atom veya molekülün sahip olduğu her elektron kuantum sayısı S = + ½ veya S = - ½ değerlerini alacağından dolayı elektronların yönlenmeleri manyetik alana paralel ya da zıt olacak şekilde konumlanır. Bunun sonucu olarak iki farklı enerji durumuna sahip olabilen elektron, enerji seviyeleri arasında geçiş yaparken spinin yönünü değiştirir ve bu durum manyetik alan içinde bulunan elektronun manyetik momentinde değişime sebep olur. Kuantum sayısının negatif veya pozitif değer alması açısal momentum kuantum sayısının bir sonucudur.

S = + ½ ( _ için) Elektron spini yukarı doğru pozitif değer

S = - ½ ( ø için) Elektron spini aşağı doğru negatif değer

Elektronik halin spin çokluğu 2S+1 formülü ile hesaplanarak bulunabilir.

### 2.6.2 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemleri

Bir molekülün elektronik olarak üst enerji seviyesine geçmesi için ışık soğurması gerekmektedir. Elektronik olarak uyarılmış hale geçen molekül termal olarak çevresi ile dengede olmadığı için fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerlerle aldığı enerjiyi dağıtır.

**Tablo 2.1** Fotofiziksel ve fotokimyasal süreçler

| Fotofiziksel Süreçler | Fotokimyasal Süreçler |
|---|---|
| Işımalı Dağılım | Serbest Radikal Oluşumu |
| Enerji Transferi | Halka Kapanması |
| Haller Arası Dönüşüm | Molekül İçi Düzenleme |
| Termal Enerjiye Dönüşüm | Eliminasyon |

Fotofiziksel işlemler altında bulunan ışımalı işlemlerde enerji transferi şu şekildedir;




R : Reaktanlar

R*: Elektronik Olarak Uyarılmış Moleküller

A : Ara Ürünler

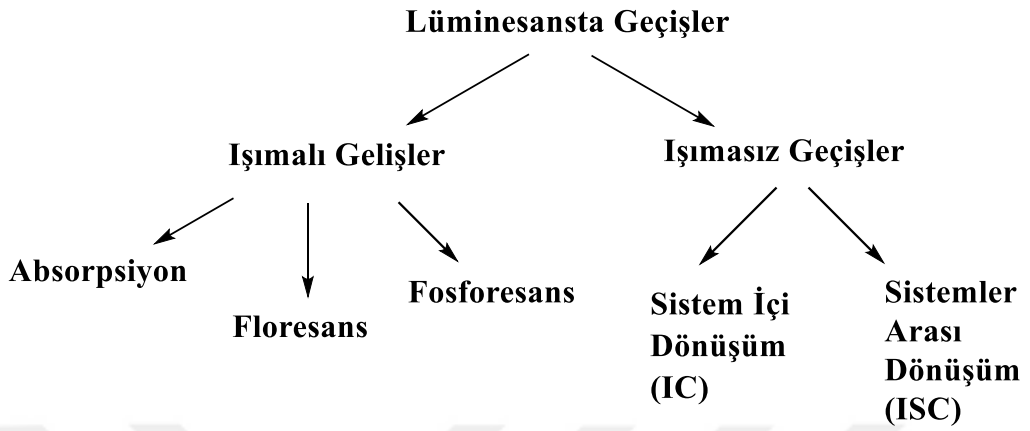
Ü : Oluşan Ürün

Yukarıda bulunan reaksiyonda ışık absorpsiyonu ile reaktan (R) molekülü tarafından uyarılmış reaktan (R*) molekülü oluşmuştur. Ürün (Ü) oluşumu ısı yardımıyla gerçekleşiyor ise, ara ürün olan (A) maddesi üzerinden reaksiyon ilerlemiştir.

## 2.7 Lüminesans

Elektronların en düşük orbitallerde bulunma hali, molekül veya atomların temel hali ya da temel enerji düzeyi olarak tanımlanır. Atom veya moleküllerin uyarılmış halinin oluşması için elektronlarının üst enerji seviyelerine yerleşmesi gerekmektedir. Temel halden uzaklaşan atom veya moleküller kararsız hale geldikleri için fazla enerjilerini atarak kararlı hale geçme eğilimindedirler. Kararlı hale geçen atom veya moleküller, atmış oldukları enerjinin bir kısmını yahut hepsini ışık şeklinde ortama yayabilirler. Bu fiziksel işlem, sistemde ışık emisyonu ya da ışık yayılması olayının gözlemlenebilmesine olanak sağlar. Bu fotofiziksel işlem genel olarak lüminesans olarak adlandırılmaktadır [37].

Floresans ve fosforesans, lüminesansın ışımalı geçiş olarak adlandırılan özel durumlarının altında, sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası dönüşüm (ISC) ise lüminesansın ışımasız geçişlerdeki alt başlığı altında sınıflandırılmıştır [38].

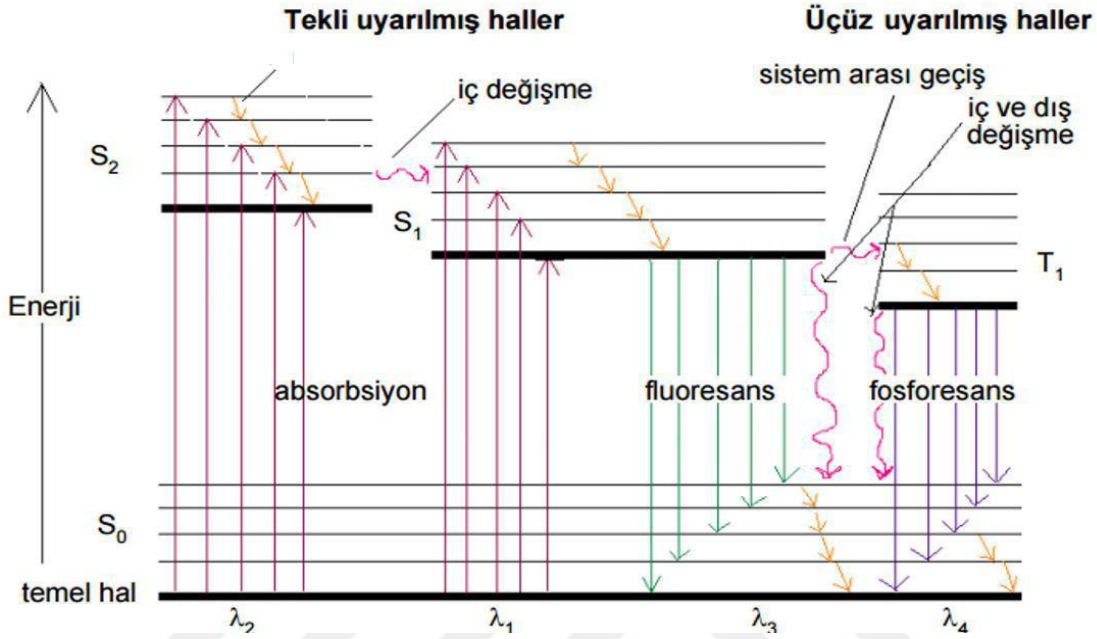



**Şekil 2.10** Lüminesansta ışımalı ve ışımasız süreçler

Lüminesans, uyarılmış atom ya da moleküllerin fazla enerjilerini atma yoludur. Fotokimya da gerçekleşen fotokimyasal işlemler ile ilgili en açıklayıcı ve doğru bilgiyi lüminesans yayınımını inceleyerek elde edebiliriz. Elektronik olarak uyarılmış moleküllerin, kararlı hale geçmek için lüminesans yayınımı dışında seçebileceği sönümlenme, dekompozisyon ve reaksiyon ile sonuçlanma şeklinde farklı yolları da mevcuttur. Işıldama diğer bir tanımı ile lüminesans yoğunluğu, sıcaklığa ve reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu gibi fiziksel parametrelerden etkilenmektedir [39].

### 2.7.1 Jablonski Diyagramı

Bir atom ya da molekülün, ışık ile etkileşimi serüveninde gerçekleşen fiziksel olayın sonucu olarak ortaya çıkan enerji seviyesi değişimleri Jablonski diyagramı ile açıklanmaktadır.




**Şekil 2.11** Jablonski Diyagramı

$S_0$ : Temel Singlet Hal

$S_1$ : Uyarılmış 1. Singlet Hal

$S_2$ : Uyarılmış 2. Singlet Hal

$T_1$ : Triplet Haller

$ET_1 < ES_1$

$$\Delta E = S_1 - S_0 \qquad (2.7)$$

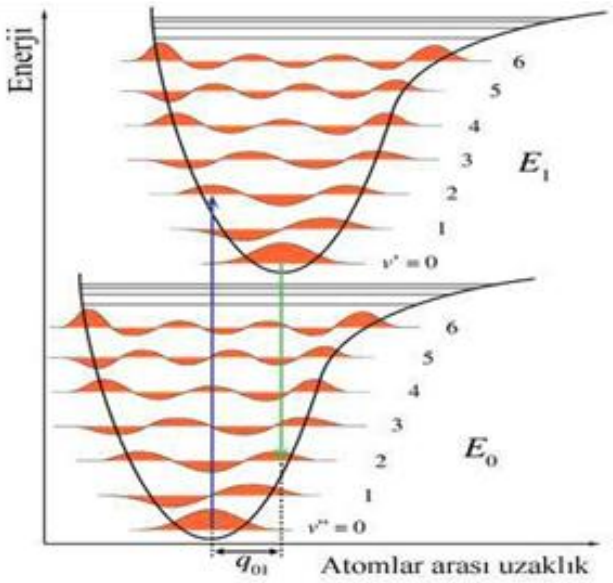
Jablonski Diagramı, ışık ile etkileşen maddenin temel enerji seviyeleri, uyarılmış hal enerji seviyeleri oluşumu ve yok oluşu sırasında enerji seviyeleri arasındaki geçişleri göstermektedir [40]. Elektromanyetik dalganın absorpsiyonu, molekülün kararlı olduğu temel hal ($S_0$) ve kazanılan enerji ile kararsız hale geçtiği uyarılmış haller ($S_1$ , $S_2$ ) arasında elektron geçişlerine sebep olmaktadır. Elektron, molekülün halleri arasında geçiş yapmanın yanı sıra kopma eylemi de gösterebilmektedir. Bu durum iyonizasyon enerjisinin, fotonun enerjisinden az olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Elektronun bu davranışı dalga boyunun UV-Vis bölgeleri arasında ( 200-800 nm) bulunduğu durumlarda gerçekleşmemektedir [41].

Sistemler Arası Geçiş (ISC) elektron için spin çevrilme işlemini mümkün kılar. Sistemler Arası Geçiş yavaş olarak adlandırılabilecek bir süre olan yani yaklaşık olarak ~$10^{-9}$ saniyede gerçekleşir ve absoprsiyon sürece ile ilişkilidir. Foton absorplayarak yüksek enerji sevisinde bulunan molekül, sahip olduğu fazla enerjiyi ısı enerjisi olarak kaybedebilir ve en düşük enerjiye sahip olan uyarılmış singlet enerji pozisyonuna yerleşebilir. Bu davranış uyarılmış singlet enerji pozisyonundaki moleküller için Sistemler Arası Geçişi mümkün kılar [42-44].

Singlet uyarılmış halin ömrü, triplet uyarılmış halin ömründen daha kısadır çünkü triplet halde bulunan molekülün fazla enerjisini verip temel hale dönebilmesi için öncelikle spinlerinin çevrilmesi gerekmektedir. Bu süreç yaklaşık olarak ~$10^{-8}$ - $10^{-3}$ saniye aralığında gerçekleştiği için singlet uyarılmış halin ihtiyaç duyduğu süreden daha uzundur. İki elektronik hal arasındaki ışımasız geçiş, molekülün daha düşük enerjili elektronik hale geçerken ışın yaymaması sonucu Sistem İçi Dönüşüm (IC) olarak tanımlanır [45-46].

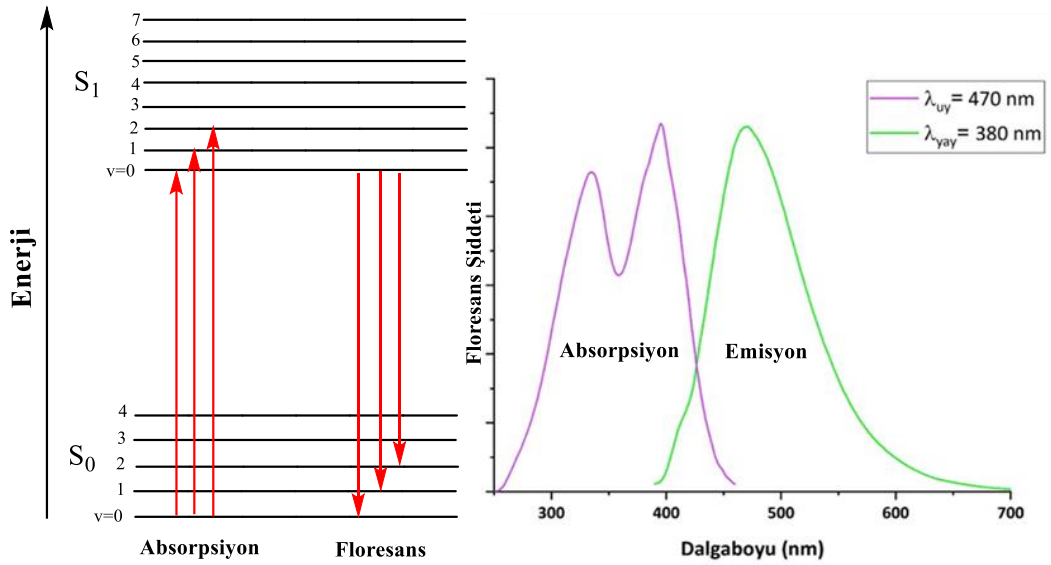
### 2.7.2 Floresans

Floresans, elektronik haller arası geçişte uyarılmış singlet halden temel singlet hale geçerken yaşanan ışımalı yayınımdır [47]. Floresans spektroskopisi, ölçülebilen değerlerin somut olarak gözlemlenebilmesine olanak sağlayabildiği için spektral şiddeti veri olarak sunabilmektedir [48]. Ölçülebilen değerler uyarma dalga boyu ($\lambda_u$) ve yayınım ($\lambda_y$) dalga boyudur. Eğer yayınım dalga boyu ($\lambda_y$) sabit tutulup uyarma dalga boyu ($\lambda_u$) okunuyorsa 'floresans uyarma spektrumu', sabit tutulan değer uyarma dalga boyu ($\lambda_u$) ve taranan dalga boyu yayınım dalga boyu ($\lambda_y$) ise 'floresans yayınım spektrumu' elde edilir. Birçok molekül için uyarma ve yayınım spektrumları dalga boyundan bağımsızdır. Molekül ya da bileşiklerin uyarma ve yayınım yetenekleri floresans özellikleri ile açıklanabilmektedir. Uyarma eğrisi verilen floresans dalga boyunda belirlenirken, floresans birden çok dalga boyunda incelenebilmektedir. Işık kaynağı ortamdan uzaklaştırıldığında floresans yaklaşık olarak <20 ns kadar kısa bir zamanda sonlanmaktadır. Temel singlet hal ($S_0$) ve uyarılmış 1. singlet hal ($S_1$) arasında gerçekleşen floresans davranışı Frank-Condon geçişi olarak adlandırılır ve aşağıda bulunan diagram ile sembolize edilir [49].



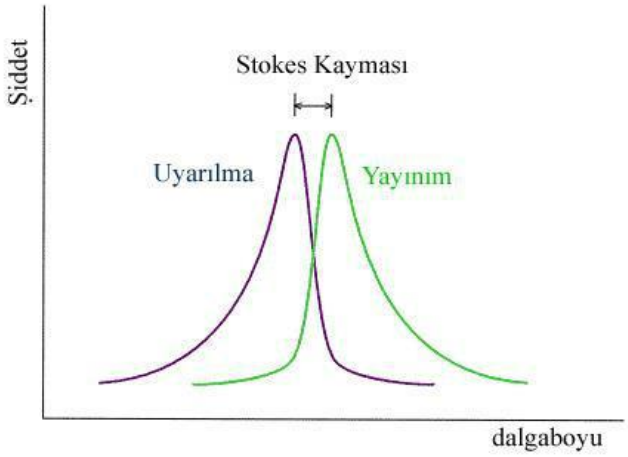

**Şekil 2.12** Franck – Condon geçişi

Diagramda ışık kaynağı ile aynı ortamda bulunan, temel singlet hal ve uyarılmış singlet hal olan iki elektronik seviye arasında geçiş yapan molekül, titreşimsel seviyelere uyarılır. Molekül bu aşamada hızlıca ışımasız yayınım yaparak uyarılmış singlet hale gelinceye dek hareketine devam ederken yaşanan çarpışmalar sonucunda elektriksel olarak polarlanır yani indüklenir. Son olarak molekül ya da bileşiğin, çözücü tarafından aktivasyonu sonlandırılır ya da floresans ışıması yapar. Lambert - Beer kanunundan yararlanılarak çözelti içindeki floresans şiddetini hesaplamak mümkündür. Işımalı ve ışımasız yayınım, çevre ve uyarılmış moleküller arasında etkileşime bağlı olarak oluşmaktadır. Bu etkileşim güçlü ise ışımasız yayınım, zayıf ise ışımalı yayınım gerçekleşmektedir [50-53]. Floresans iki önemli parametreye sahiptir. Düşük enerji seviyelerindeki absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsü floresans spektrumunu vermektedir [54]. Bu sebeple floresans daha yüksek dalga boyundadır ve daha düşük frekansa sahiptir.




**Şekil 2.13** Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünün şematik gösterimi

Foton absorplayarak uyarılmış hale geçen molekülün dipol momenti temel enerji seviyesinden büyük ise çözücü polaritesinin etkisiyle Stokes kayması artar. Stokes kayması iki bandın dalga sayıları arasındaki farktan hesaplanmaktadır. Büyük değerlere sahip Stokes kayması floresans özellik gösteren türlerin tanınmasını kolaylaştırmaktadır [55-56].

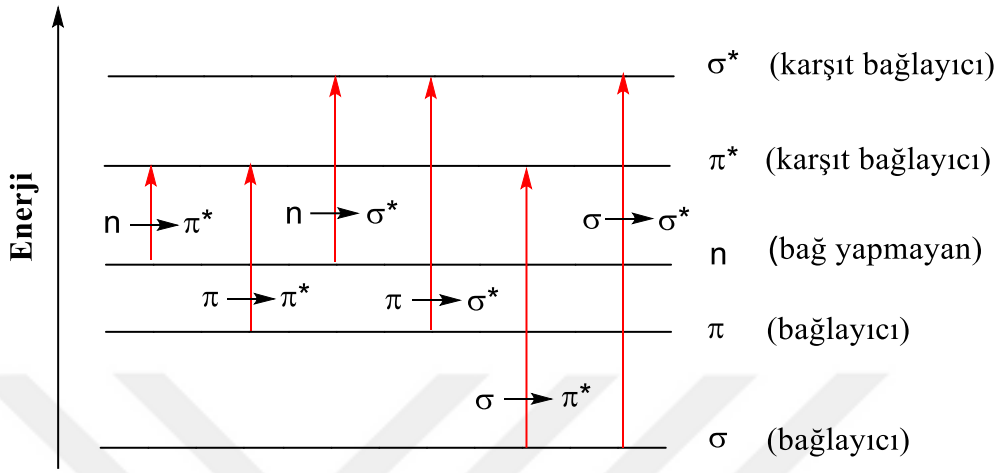



**Şekil 2.14** Stokes kayması

Floresans özellik gösteren maddelerde bir diğer önemli parametre ise, floresans yayınımının moleküllerin singlet hali ve ömürleri hakkında uyarılmış elektronik halin titreşimsel hareketi ile bilgi sahibi olunabilmektedir [57].

Elektronik haller arası geçişte gözlemlenebilen floresans yayınımının gerçekleşebilmesi için, çok atomlu organik moleküllerin kimyasal olarak

deformasyona uğramadan uzun dalga boylarında absorpsiyon gerçekleştirmeleri gerekmektedir. Karbonil grubuna sahip olan organik moleküllerde n →π* geçişlerinin sebep olduğu floresans ışıması, π→π* absorpsiyonu yapabilen aromatik halkaya sahip organik bileşiklere kıyasla daha düşüktür.

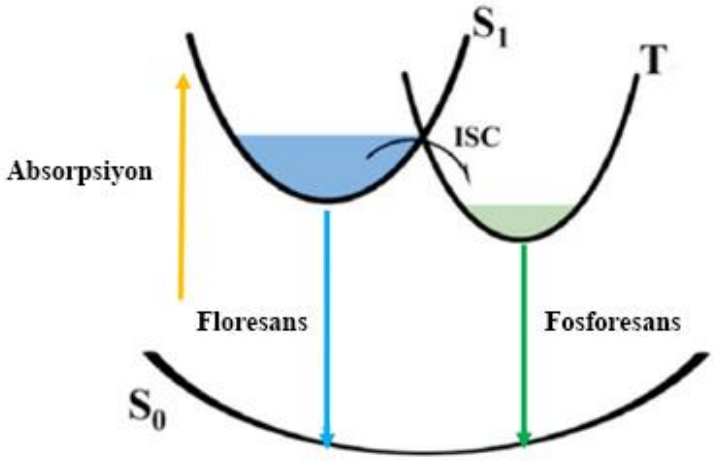



**Şekil 2.15** Elektronik haller arası geçişin şematik gösterimi

Floresans ışımasının tüm atomlar için gerçekleşebilmesi, basıncın düşük olmasına bağlıdır. Gerçekleşen floresans ışımasının verimi ise aromatik hidrokarbonların sahip olduğu elektron yoğunluğundan doğrudan etkilenmektedir. Tersinir veya geri döndürülemez bir reaksiyonda iki moleküler varlığın kimyasal kombinasyonu ve fiziksel olarak aktivasyonu gözlemlenmiyor ise bu organik moleküller floresans ışıması yapmazlar [58-59].

### 2.7.3 Fosforesans

Foton absorplayarak uyarılmış bir molekülün üç farklı elektronik hal arasında geçişi mümkündür. Enerji alarak uyarılmış triplet halde bulunan molekülün temel singlet hale geçişi fosforesans olarak adlandırılmaktadır. Uyarılmış triplet halin enerjisi, uyarılmış singlet halden daha düşüktür. Ortamda bulunan ışık kaynağı yok olduktan sonra fosforesans süresi $10^{-4}$ saniye ile birkaç saniye arasında değişir [60-62].




**Şekil 2.16** Fosforesans mekanizması

## 2.8 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotopolimerizasyon, ışık kaynağı ile başlatılan ve gerekli koşullar altında hızlı, kontrol edilebilen polimerizasyon reaksiyonlarına denir. Işığın absorpsiyonu ile meydana gelen radikaller formülasyonlara eklenen fotobaşlatıcılar yardımıyla oluşmaktadır. Fotobaşlatıcıların formülasyonlardaki görevi, görünür veya UV ışık kaynağı etkisiyle kazandığı enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştürerek radikalleri meydana getirmektir [63].

Fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için;

- Molekül, absorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesine olanak sağlayan kromofor grubu içermelidir.
- Absorplanan enerjinin molekülü uyarılmış enerji seviyesine getirmesi gerekmektedir.
- Uyarılmış elektronik hal belirli dalga boyunda olmalıdır.
- Formülasyonlar, radikalleri meydana getirebilecek absorpsiyon özelliği taşıyan tek bir tür içermelidir.

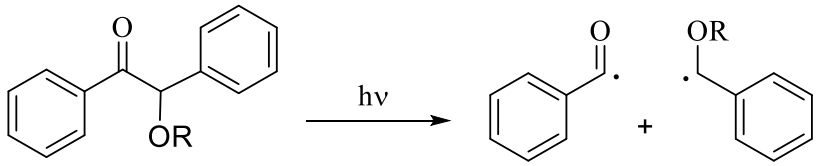
Polimerizasyon reaksiyonlarının temelini oluşturan fotobaşlatıcılar, polimerizasyon reaksiyonlarının türlerine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Serbest radikal polimerizasyonunda iki farklı tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. I. Tip fotobaşlatıcılar molekül içi parçalanma ile radikalleri meydana getirirken, uyarılma enerjisinin yeterli olmadığı durumlarda fotobaşlatıcı, yardımcı başlatıcı ile bimoleküler reaksiyona girerek radikalleri

meydana getirmektedir ve bu tip başlatıcılar da II. Tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılmaktadır [64-65].

### 2.8.1 I.Tip Fotobaşlatıcı Sistemleri

I.Tip fotobaşlatıcı türlerinde, molekül üzerinde bulunan ve kromofor vazifesi gören aromatik karbonil grupları uyarılma etkisiyle homolitik parçalanmaya uğrayarak radikalleri meydana getirirler. Bu fotokimyasal işlemin gerçekleşebilmesi için tek şart; fotobaşlatıcının sahip olduğu uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden fazla olması gerekmektedir [66].

I.Tip fotobaşlatıcı türlerindeki karbonil grupları fotoparçalanmayı hızlı ve kolayca meydana getirir. Kromofor görevi gören aromatik karbonil substituentleri molekülde ki parçalanmanın yeri hakkında bilgi sahibi olmamıza olanak sağlar. Radikal oluşumu meydana gelirken bağdaki bölünme, karbonil substituentine komşu karbon atomunun bağında meydana geliyorsa buna α-bölünmesi, β pozisyonundaki bağda parçalanma gerçekleşiyor ise β- bölünmesi adını alır. Kromofor görevi gören karbonil grubu ve alkil aril ketonun karbon atomları arasında gerçekleşen α-bölünmesi I. Tip Norrish reaksiyonları olarak adlandırılır ve fotopolimerizasyon reaksiyonlarının temel taşı olan fotobaşlatıcılar için büyük öneme sahiptir [67]. I. tip fotobaşlatıcılara örnek olarak, benzoin türevleri, benzil-ketaller, asetofenonlar, α-aminoalkilfenonlar, açil fosfin oksitler ve türevleri, α-hidroksialkilfenonlar verilebilir.

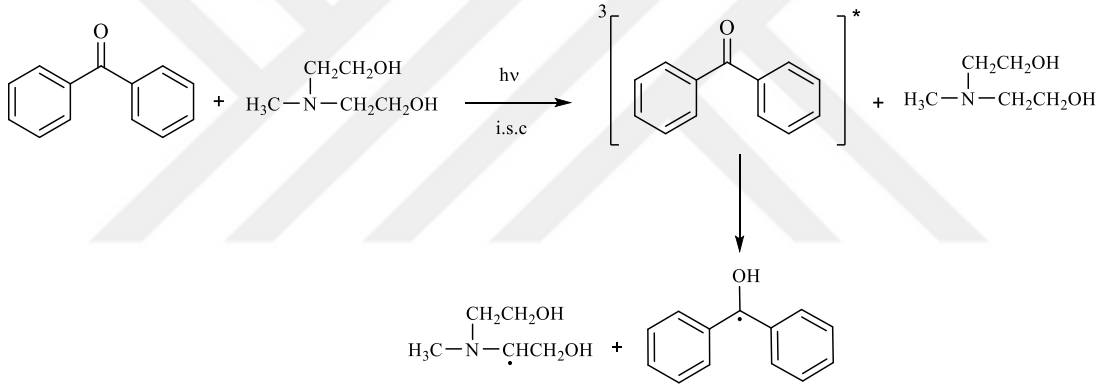



**Şekil 2.17** Benzoinin I.tip fotobaşlatma mekanizması

### 2.8.2 II.Tip Fotobaşlatıcı Sistemleri

II. Tip fotobaşlatıcılar bağ kırılması için gereken enerjiye yeterli seviyede sahip olmadıkları için yardımcı molekülden proton veya elektron alarak, polimerizasyon reaksiyonları için gerekli radikalleri karbonil grubu aracılığıyla meydana getirirler. Tiyokzanton türevleri, benzofenonlar ve kinonlar II.Tip fotobaşlatıcı örneklerindendir [68-69]. Radikal oluşumu iki farklı yolla gerçekleşebilmektedir. Bunlardan ilki uyarılmış başlatıcının hidrojen koparması ya da elektron transferi ile

gerçekleşmektedir. Hidrojen absraksiyonu bimoleküler bir reaksiyon türü olup diaril ketonlar tarafından gerçekleştirilir. Diaril ketonlar uyarıldığında triplet halleri α-bölünmesi vererek hidrojen abstraksiyonunu kolayca gerçekleştirebilirler. Hidrojen verici molekülden hidrojen transferi esnasında; karbon-hidrojen bağının kuvveti, ketonun uyarılmış triplet hal elektron dağılımı ve ketonun uyarılmış triplet hal enerjisi radikal oluşumu reaksiyonu için önem taşımaktadır. II. Tip fotobaşlatıcılar, ışığın soğurulmasıyla α-bölünmesi vermiyor ise alternatif radikal oluşturma yöntemlerinden fotoindüklenmiş elektron transferi yoluna yönelirler. Uyarılmış molekülün triplet enerjisi ile bölünme işlemi gerçekleşemez ise C-H dissosiyasyonu için yeterli enerji kazanılamamıştır. Hidrojen verici alkol ve amin grupları varlığında hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirebilen benzofenon molekülünün triplet ömrü $10^{-3}$ $s^{-1}$ kadar uzun bir zamana sahiptir ve radikal oluşumunu gerçekleştirebilir (Şekil 2.18) [70].




**Şekil 2.18** NMDEA varlığında benzofenonun fotobaşlatma mekanizması

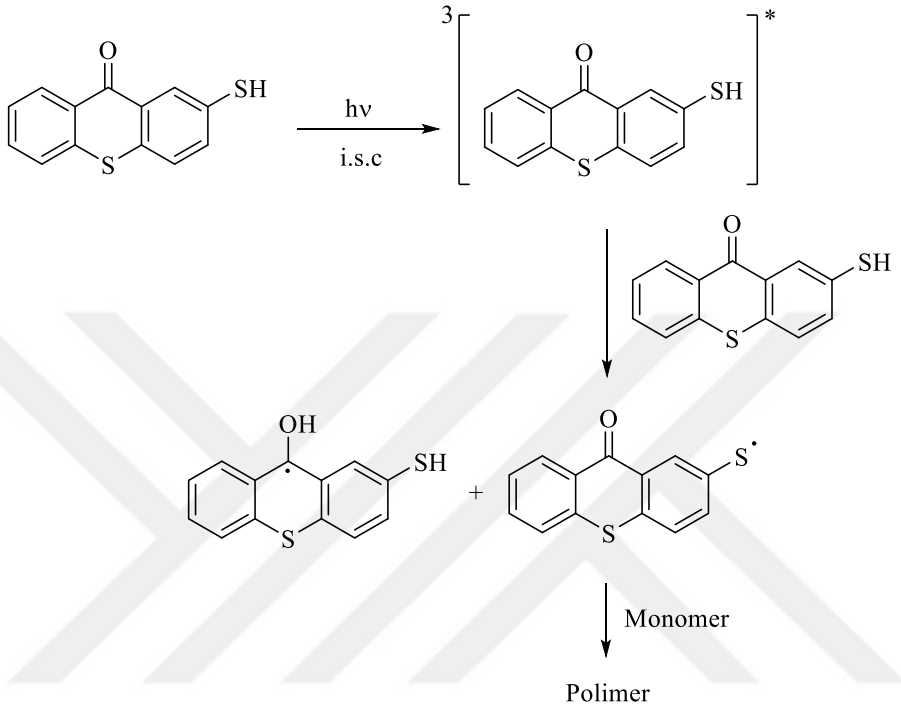
### 2.8.3 Tek Bileşenli II.Tip Fotobaşlatıcı Sistemleri

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcı sistemlerinin en büyük avantajlarından biri de aynı molekül üzerinde fotobaşlatıcı ve hidrojen verici grubu içermesidir. Bu tip fotobaşlatıcılarda radikal oluşumu molekül içi ve moleküller arası gerçekleşmekte olup, kromofor grubun ve hidrojen verici grubun kimyasal çevresine bağlıdır.

#### 2.8.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

TX-SH tek bileşenli II.Tip bir fotobaşlatıcıdır. Bu başlatıcının en büyük avantajı, yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymamasıdır. Stiren, metil metakrilat ve çok fonksiyonlu akrilatların polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatır. Başlatma mekanizması moleküller arası hidrojen abstraksiyonu ile gerçekleşir. TX-SH bir

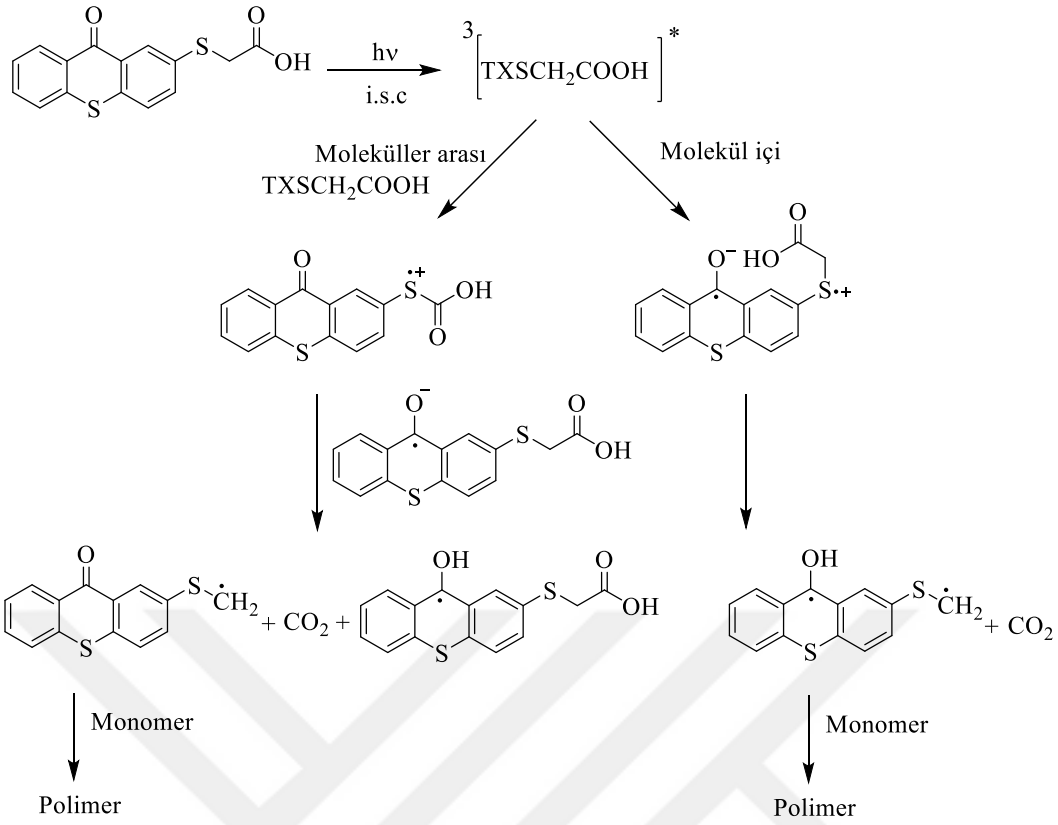
monomer varlığında aydınlatıldığında, hem hidrojen verici hem de bir triplet fotosensitizer olarak davranabilir. Fotobaşlatıcının başlatma mekanizması, triplet haldeki TX-SH* molekülünün temel haldeki TX-SH molekülünden hidrojen abstrakte etmesine dayanır. Oluşan tiyil radikalleri, polimerizasyonu başlatırlar (Şekil 2.19) [71-73].




**Şekil 2.19** TX-SH'ın fotobaşlatma mekanizması

### 2.8.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri (TX-SCH$_2$COOH ve TX-OCH$_2$COOH)

Tiyokzanton asetik asit türevleri, TX-SH molekülleri gibi hidrojen verici ve hidrojen abstraksiyonu yapan grupları aynı molekül üzerinde taşımaktadır. Böylelikle hidrojen abstraksiyonu için başka bir yardımcı moleküle ihtiyaç duyulmaz ve hidrojen abstraksiyonu baskın olarak molekül içinde gerçekleşmektedir (Şekil 2.20) [13]. Arsu araştırma grubu tarafından sentezleri gerçekleştirilen ve halen araştırılmaya devam eden 2-tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-SCH$_2$COOH) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton (TX-OCH$_2$COOH) tiyokzaton asetik asit türevi olan fotobaşlatıcılara örnek olarak gösterilmektedir. Bu fotobaşlatıcılar hidrojen abstraksiyonunu molekül içi ya da moleküller arası gerçekleştirerek polimerizasyon reaksiyonları için aktif radikalleri oluştururlar. [74-77].



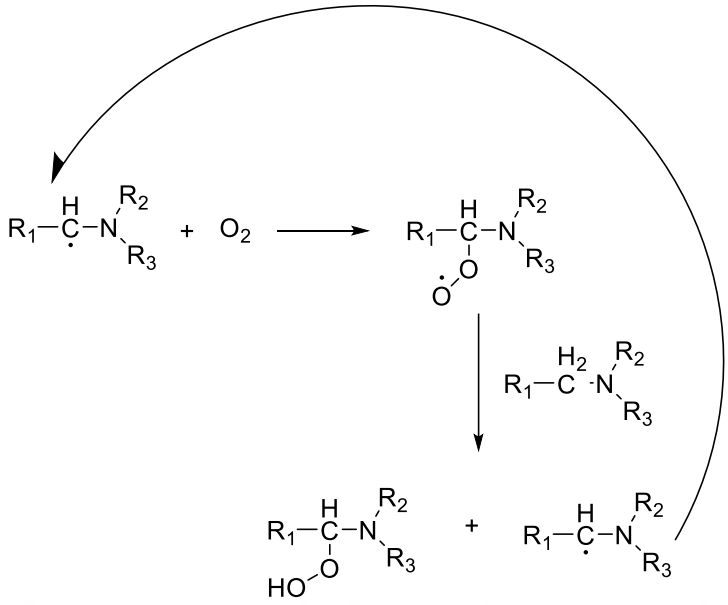

**Şekil 2.20** Tiyokzanton-tiyoasetik asidin (TX-$SCH_2COOH$) fotobaşlatma mekanizması

## 2.9 Tiyokzanton Asetik Asit Türevlerinin Çözücü ile Etkileşimi

Organik moleküllerin absorpsiyon ve emisyon yeteneklerinin elektronik yapılarındaki tersinir değişimler, çözücülerin polaritelerindeki farklılıklar ile değişmektedir ve bu işlem solvatokromizim olarak adlandırılır. Çözücülerin polariteleri sebebiyle göstermiş oldukları solvatokromik etki, polaritenin artması durumunda somut olarak renk değişimine sebep olmaktadır. Bir diğer önemli etkileşim ise intermoleküler etkileşimlerden hidrojen bağıdır. Tek bir hidrojen atomunun oksijen ve azot gibi iki elektronegatif atom arasında ortaklaşa kullanılmasıyla hidrojen bağı oluşur. İyonik ve kovalet bağdan daha güçsüz olması na rağmen hidrojen bağları Van der Waals bağlarından daha güçlüdür [78-80].

## 2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi

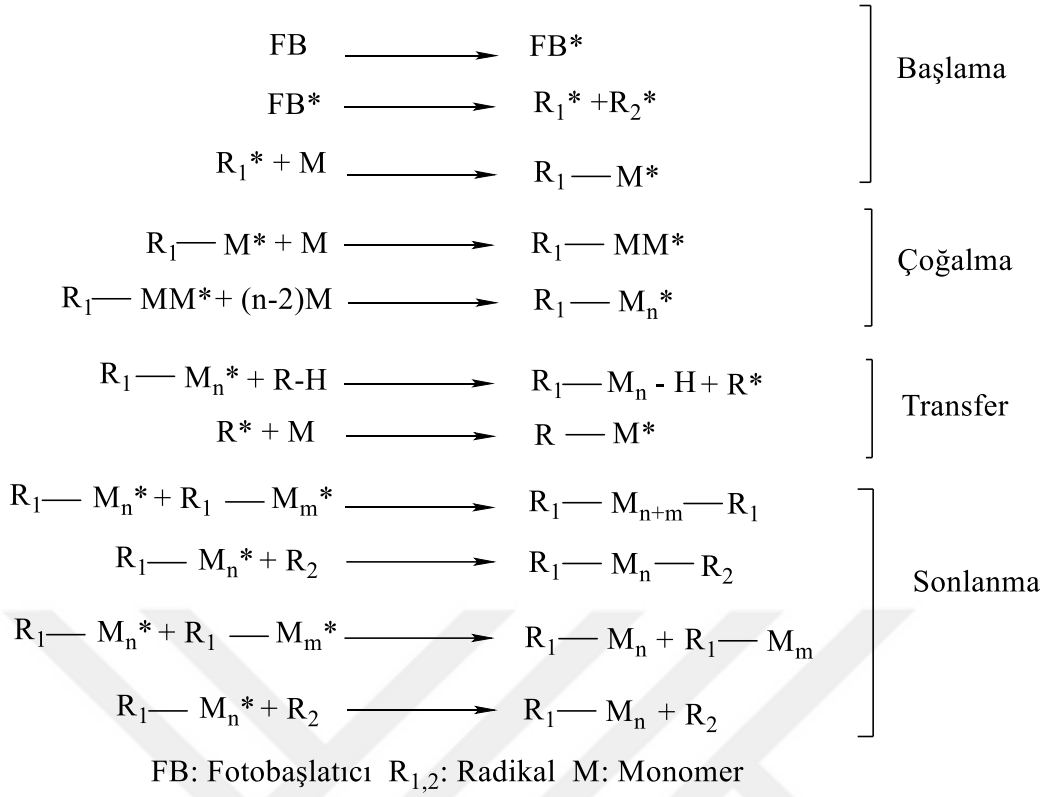
Ketil ve tiyil radikalleri, polimerizasyon reaksiyonları için zincir büyümesinden ziyade oksijen ile tepkime vermeye daha meyillidirler. Bu nedenle polimerizasyon süresinde uzama ve oluşan peroksi radikallerinin polimerizasyon reaksiyonunu sonlandırması gözlenmektedir. Ayrıca oksijenin geciktirici etkisi sebebi ile başarılı gerçekleşen bir reaksiyon prosesi sonucunda bile düşük verim alınabilmektedir. Formülasyon ortamında oksijenin bulunması fotobaşlatıcının triplet halinin sönümlenmesine sebep olmaktadır. Oksijenin polimerizasyon reaksiyonlarındaki olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için izlenebilecek fiziksel veya kimyasal metotlar bulunmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda fotobaşlatıcının formülasyonlara eklenmesi oluşabilecek radikal miktarını arttıracağı için oksijenin geciktirici etkisinden kaçmanın yollarından biri olarak görülmektedir. Reaksiyon ortamı için azot veya argon gibi gazlar ile inert koşullar sağlanması tercih edilebilecek bir diğer seçeneği oluşturmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonları için en çok kullanılan yöntem formülasyonlara amin veya tiyol bileşiklerinin eklenmesidir. Amin ve tiyol bileşikleri yardımcı molekül görevini üstlenerek, reaksiyonun ilerleyeceği birincil radikallerin kararlı görünmesine yol açar ve oksijenin geciktirici etkisini engeller [81-82].



**Şekil 2.21** Oksijenin geciktirici etkisinin aminler tarafından engellenmesi

## 2.11 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotopolimerizasyon kimyasında ve endüstride en çok tercih edilen polimerizasyon türü serbest radikal polimerizasyonudur [83]. Serbest radikal polimerizasyonları başlama, çoğalma ve sonlanma olarak üç adımı içeren zincir reaksiyonlarıdır. Formülasyonlara eklenen fotobaşlatıcı sayesinde meydana gelen radikaller, monomerin doymamış bağına bağlanarak zincirleme reaksiyonlarını meydana getirirler.




**Şekil 2.22** Serbest radikal polimerizasyonu mekanizması

Radikalik katılma polimerizasyonunun son basamağı olan sonlanma, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olarak iki adımda gerçekleşebilir. Birleşme ile sonlanma gerçekleşiyorsa iki radikal bir araya gelip aktifliğini yitirerek, orantısız sonlanma ise bir polimer zincirinin başka bir polimer zincirinden hidrojen koparmasıyla meydana gelir [84 ].

# 3
# MATERYAL VE YÖNTEMLER

## 3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit (%98, Alfa Aesar), DL-α-Aminofenil asetik asit (% 98, Merck), Sülfirik Asit (%95-97, Merck), 1,4-Dioksan (%99,8 Carlo Erba), 9,10-difenilantrasen (Merck), Dimetilsülfoksit (%99,9 Isolab), Tetrahidrofuran (%99, Merck), Etanol (%99, Merck), Metanol (%99,4 Yasin Teknik), N-metildietanolamin (NMDEA, %99, Merck), kullanıldı. Kullanılan Metil metakrilat (MMA) (%99 Fluka, Merck) 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 için Varian Cary 50 Conc spektrofotometre kullanıldı. UV-Vis spektrum ölçümlerinde kullanılmış olan küvet Hellma Analytics markadır. Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi/kütle spektrometresi (LC-MS/MS) Thermo scientific UHPLC+ MSMS UltiMate3000 cihazıyla 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 IUVA= 100.7 $mW.m^{-2}$ ; IUVB= 48.30 $mW.m^{-2}$ olan orta basınçlı civa lambasıdır.

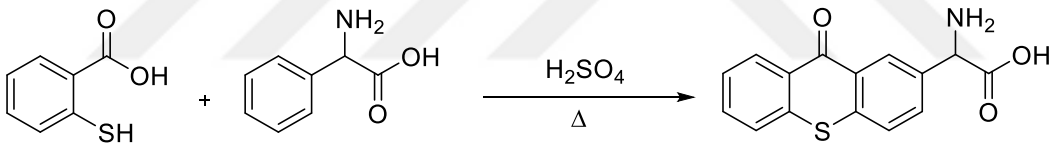
Fotopolimerizasyon işlemleri Penalab marka, ışık yoğunluğu $I_{UVA}$: 13.1 $mW.m^{-2}$; $I_{UVB}$: 99.0 $mW.m^{-1}$ olan 12 adet $UV_A$ ve $UV_C$ lamba ve soğutucu fanın yer aldığı bir fotoreaktörde 60 dakika boyunca, hava ve $N_2$ ortamında aydınlatılarak gerçekleştirilmiştir.

# 4
# DENEYSEL KISIM

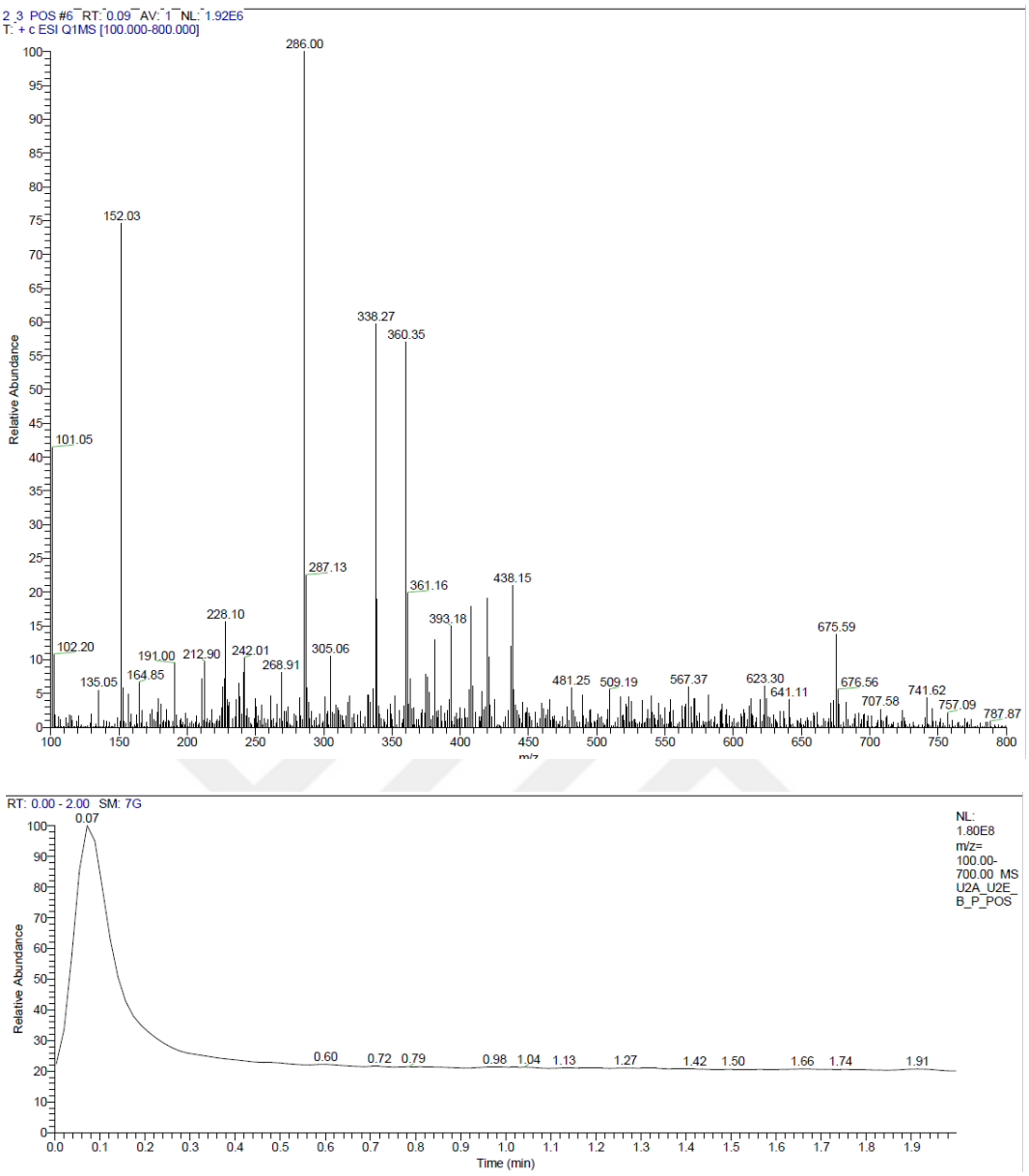
## 4.1 2-Amino-2-(9-okso-9H-Tiyokzanten-2-il) asetik asit (TX-APA) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bir reaksiyon balonunun içerisine (1.6 g, 10.3 mmol) tiyosalisilik asit alındı. Üzerine 15 mL konsantre sülfürik asit damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi ve 5 dakika karıştırıldı. DL-α-Aminofenilasetik asit (6.65 g, 44 mmol) karışıma 30 dakikalık bir zaman periyodu içerisinde ilave edildi. Bu işlemler oda sıcaklığında yapıldı ve karışım oda sıcaklığında bir saat, 80°C de 6 saat yağ banyosunda riflaks edildi. Reaksiyon karışımı 15 katı hacminde kaynayan suya yavaşça karıştırılarak döküldü ve 5 dakika daha kaynatmaya devam edildi. Karışım soğutuldu ve süzüldü. Etanol ile kristallendirildi ve 2-amino-2-(9-okso-9H-tiyokzanten-2-il)asetik asit elde edildi.

$M_A$ ($C_{15}H_{11}NO_3S$) = 285.32 g.mol$^{-1}$



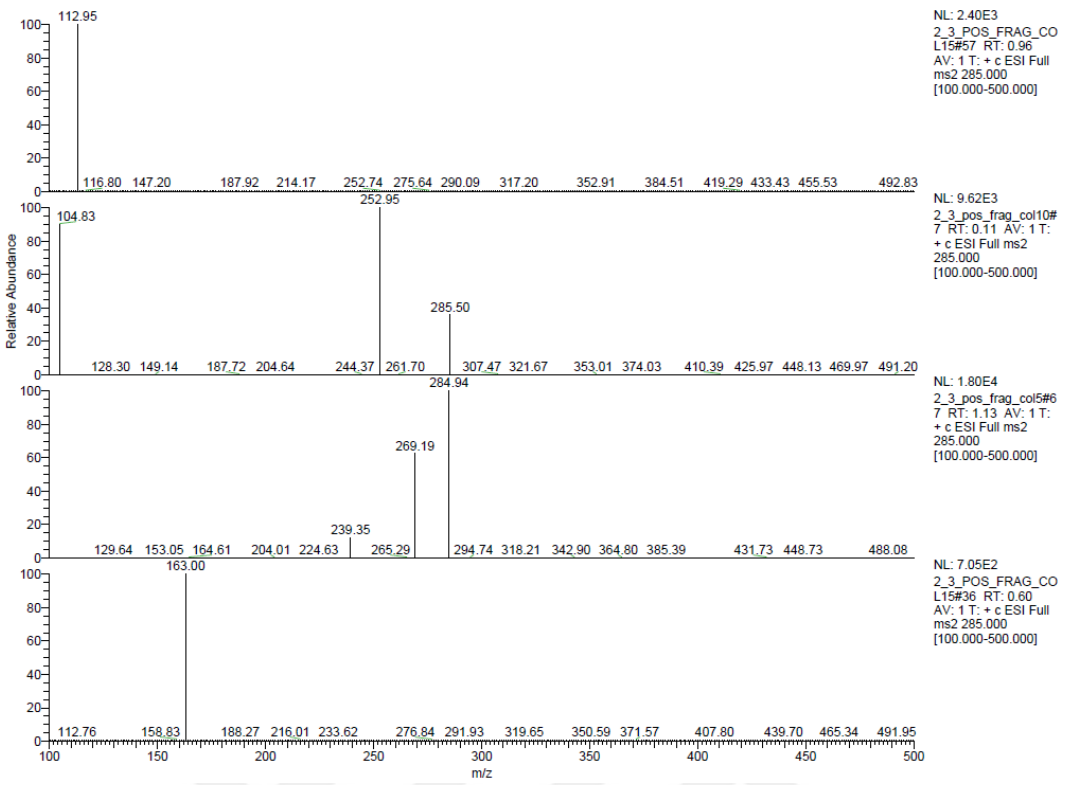

**Şekil 4.1** 2-Amino-2-(9-okso-9H-Tiyokzanten-2-il) asetik asit (TX-APA)'nın sentezi



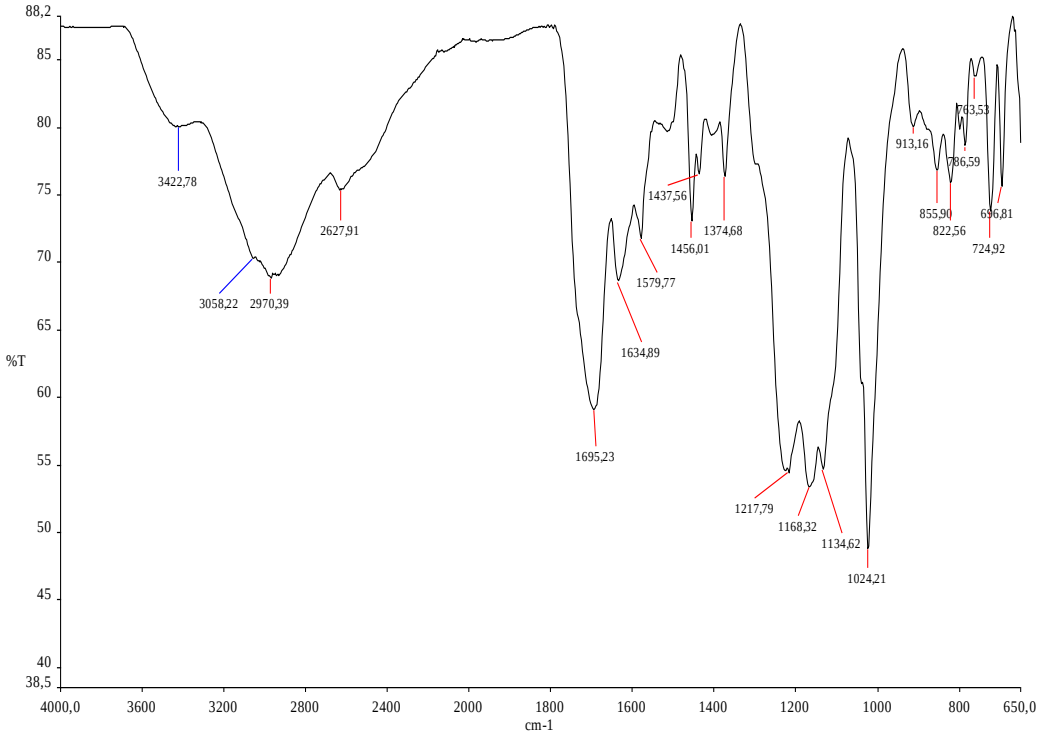

**Şekil 4.2** TX-APA'nın metanol içerisindeki LC-MS spektrumu

LC-MS (ESI, Q-TOF): m/z: 285.32 [$M^+$ +H]. ($C_{15}H_{11}NO_3S$) [$M^+$ +H] için hesaplanan: m/z 286.00 $g.mol^{-1}$

LC-MS sonucuna göre molekül ağırlığı, reaksiyon tasarlanırken belirlenen molekül ağırlığına oldukça yakın bir değerde bulundu.




**Şekil 4.3** TX-APA'nın Metanol çözücüsü içerisindeki LC-MS/MS spektrumu

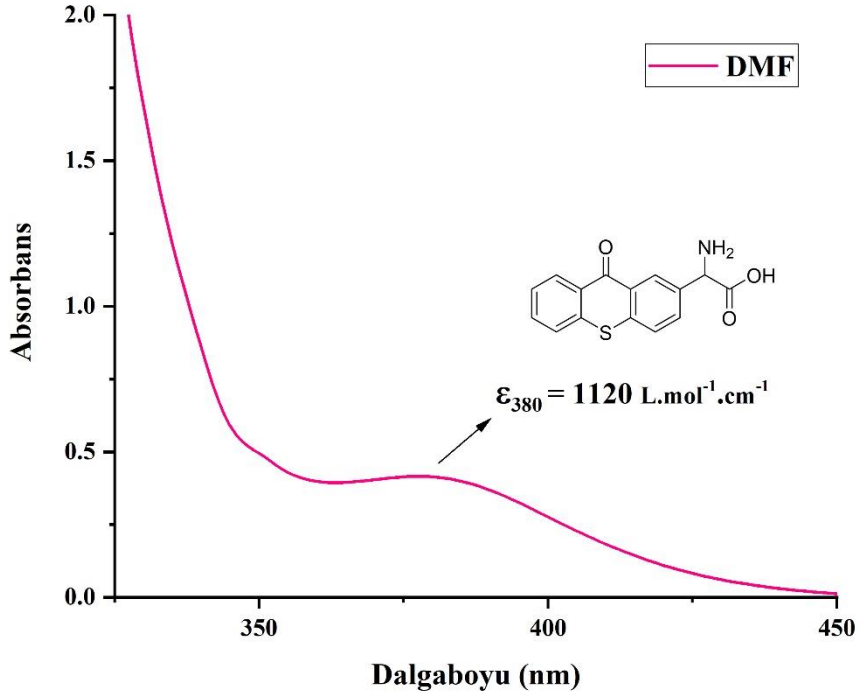



**Şekil 4.4** TX-APA'nın FTIR spektrumu

IR (KBr): 3422 (NH ve OH gerilimi), 2970 (alifatik C-H gerilimi), 1695 (C=O gerilimi), 1634 (aromatik C=C gerilimi), 1456 ve 1437 (alifatik C-H düzlem içi gerilimi), 1168 (C-O salınımı), 1024 (aromatik C-H düzlem içi eğilme).

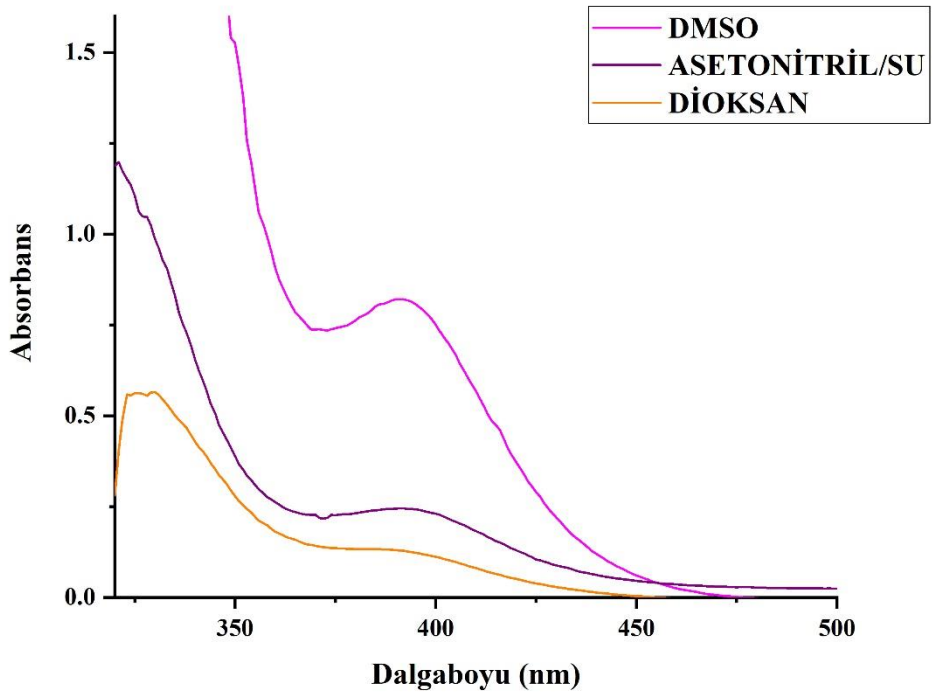
## 4.2 UV-Vis Absopsiyon Ölçümleri

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcı olarak tasarlanan TX-APA [$3.7x10^{-4}$ M] fotobaşlatıcısının DMF çözücüsü içindeki alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 4.5'de gösterilmiştir. TX-APA'nın molar absorptivite değeri λ= 380 nm dalga boyunda $\varepsilon_{380}$=1120 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.




**Şekil 4.5** TX-APA [$3.7x10^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içindeki absorpsiyon spektrumu

TX-APA'nın çözücüye bağlı olarak absorpsiyon spektrumundaki değişimler ise sırasıyla DMSO, Dioksan ve 1:1/Asetonitil:Su çözücüsü için incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verildi.




**Şekil 4.6** TX-APA'nın farklı çözücüler içindeki absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması

Aşağıda Tablo 4.1'de TX-APA fotobaşlatıcısının farklı çözücülerde elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından hesaplanan maksimum dalga boyu ve molar absorptivite değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.1** TX-APA'nın farklı çözücüler içerisindeki $\varepsilon_{mak}$ ve $\lambda_{max}$ değerleri

| **TX-APA (mol.L$^{-1}$)** | **ÇÖZÜCÜLER** | **$\varepsilon_{mak}$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$)** | **$\lambda_{max}$ (nm)** |
|---|---|---|---|
| 3.7x10$^{-4}$ M | DMF | 1120 | 380 |
| 3.7x10$^{-4}$ M | DMSO | 1093 | 380 |
| 1x10$^{-3}$ M | DİOKSAN | 128 | 391 |
| 4x10$^{-4}$ M | ASETONİRTİL/SU | 612.5 | 393 |

Absorpsiyon özelliklerinin araştırılması için kullanılan çözücülerin polarite indeksleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

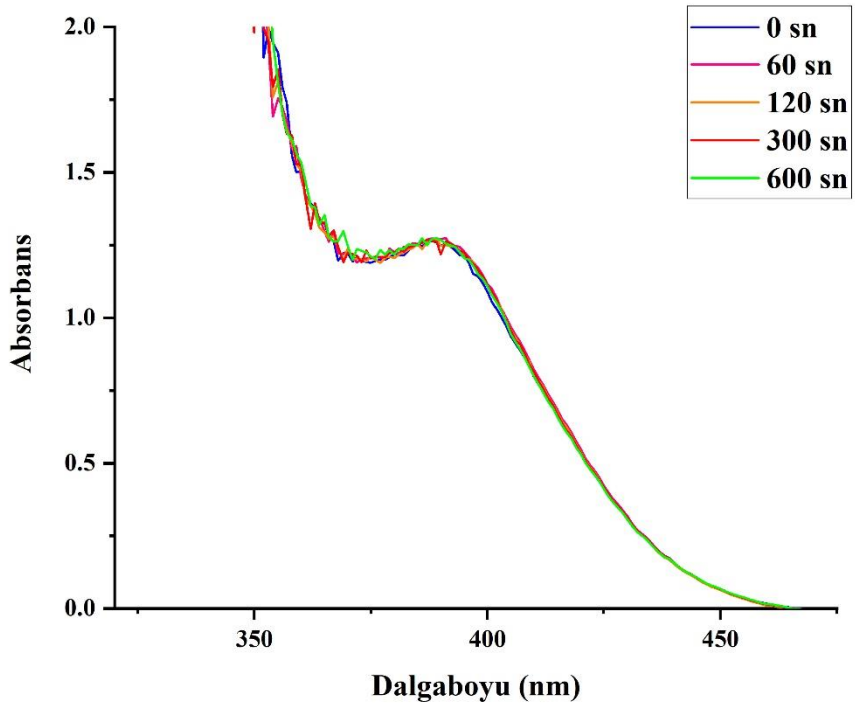
**Tablo 4.2** Absorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılan çözücülerin polarite indeksleri

| ÇÖZÜCÜLER | POLARİTE İNDEKSİ | POLARİTE ÖZELLİKLERİ |
|---|---|---|
| DMF | 6.4 | Polar aprotik |
| DMSO | 7.2 | Polar aprotik |
| DİOKSAN | 4.8 | Apolar |
| ASETONİRTİL | 5.8 | Polar aprotik |
| SU | 10.2 | Polar protik |

TX-APA'nın farklı çözücülerdeki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bakıldığında, absorpsiyon spektrumlarında gözlenen hiperkromik etkinin çözücü polaritesine bağlı olarak farklılık gösterdiği gözlendi. Dioksan dışındaki polar çözücülerde 5 nm'ye ulaşan batokromik kayma gözlenmiştir. Molar absorptivite değerleri kıyasladığında $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde en yüksek molar absorptivite değerinin polar aprotik çözücülerde DMF çözücüsüne ait olduğu ve DMF içerisinde $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin daha etkin olarak gerçekleştiği görülmektedir.

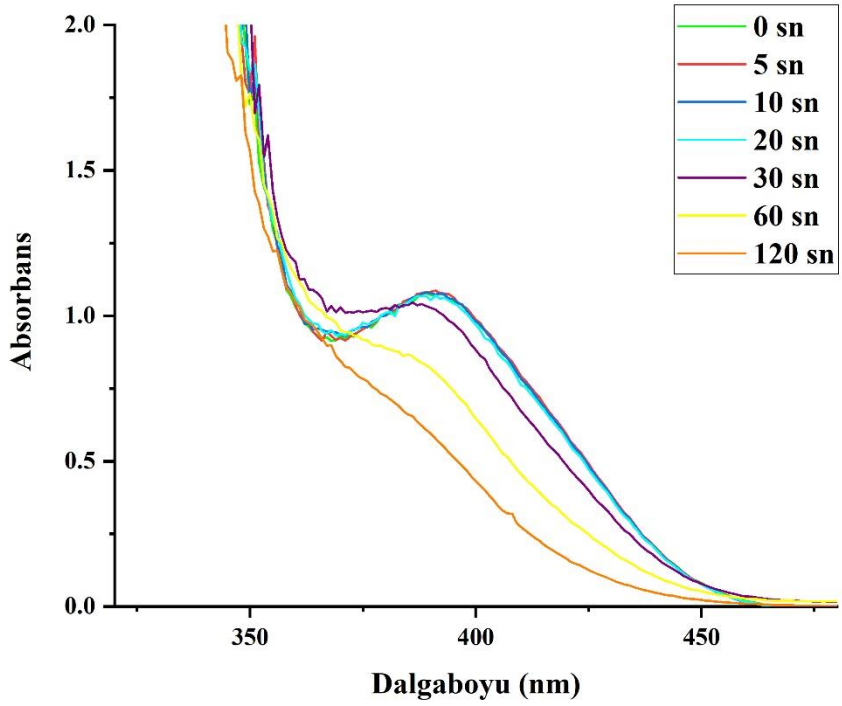
### 4.2.1 TX-APA'nın Fotoliz Çalışmaları

TX-APA'nın fotoağartma çalışmaları hazırlanan DMF çözeltisi içinde NMDEA varlığında ve yokluğunda hava ortamı altında gerçekleştirildi. Aydınlatma işleminde, 400 W'lık orta basınçlı civa lambası Hamamatsu Lightning-Cure cihazı kullanıldı. UV absorpsiyonunda $\lambda$=380 nm'deki değişimi zamana bağlı olarak incelendi. Havanın fotoağartma işlemindeki geciktirici etkisi Şekil 4.7'den görüldüğü gibi çok belirgin olarak saptandı. 600 saniyelik aydınlatma süresinde fotobaşlatıcının fotodekompozisyona uğramadığı saptandı.



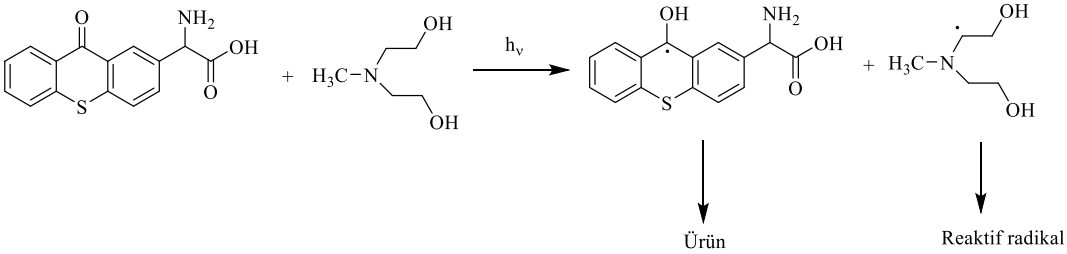

**Şekil 4.7** TX-APA [3.7x10$^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içinde hava atmosferinde fotolizi

TX-APA' nın [3.7x10$^{-4}$ M] konsantrasyonunda DMF çözücüsü ile hazırlanan çözeltisine NMDEA [3.7x10$^{-4}$ M] aynı konsatrasyonda hazırlanarak ilave edildi. Fotoliz çalışmaları amin varlığında hava ortamında tekrar edildi Elde edilen verilerden NMDEA ortamında. fotoağartma işleminin aminsiz formülasyona kıyasla üçte birinden daha kısa sürede gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.8)




**Şekil 4.8** TX-APA [3.7x10$^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içinde ve NMDEA [3.7x10$^{-4}$ M] varlığındaki fotolizi

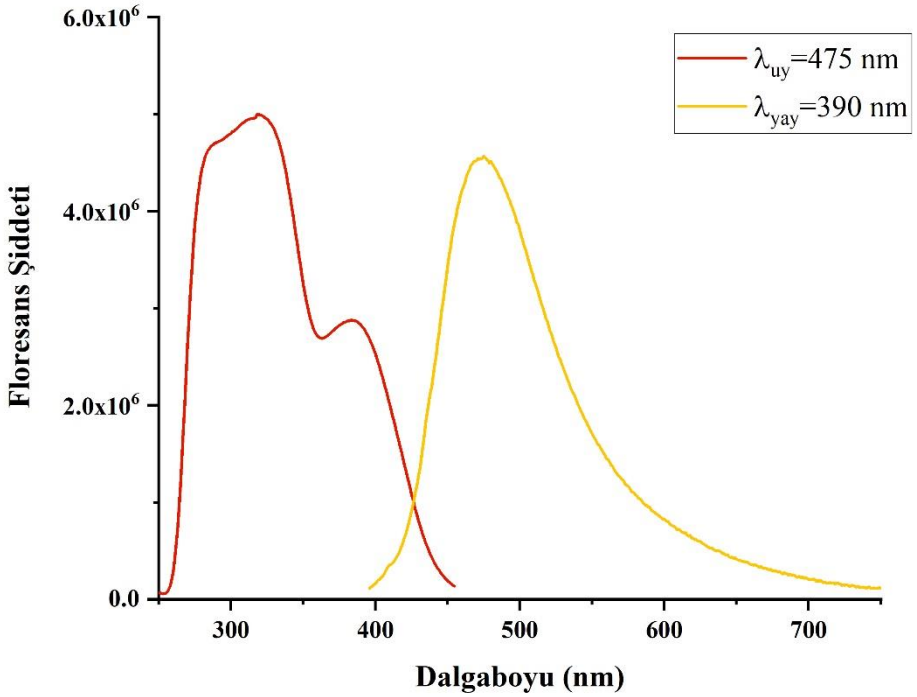
Fotoliz çalışmalarında ortama amin eklenmesinin iki farklı sebebi bulunmaktadır. Formülasyona ilave edilen N-metildietanolamin fotobaşlatıcının fotodekompozisyonunu hızlandırmış ve 120 sn gibi çok kısa sürede fotobaşlatıcı dekompoze olmuştur. Aydınlatma ile triplet hale geçen fotobaşlatıcı NMDEA'den bir proton alarak ketil radikali oluşturmuş ve aromatik karbonil yapısı bozulmuştur.



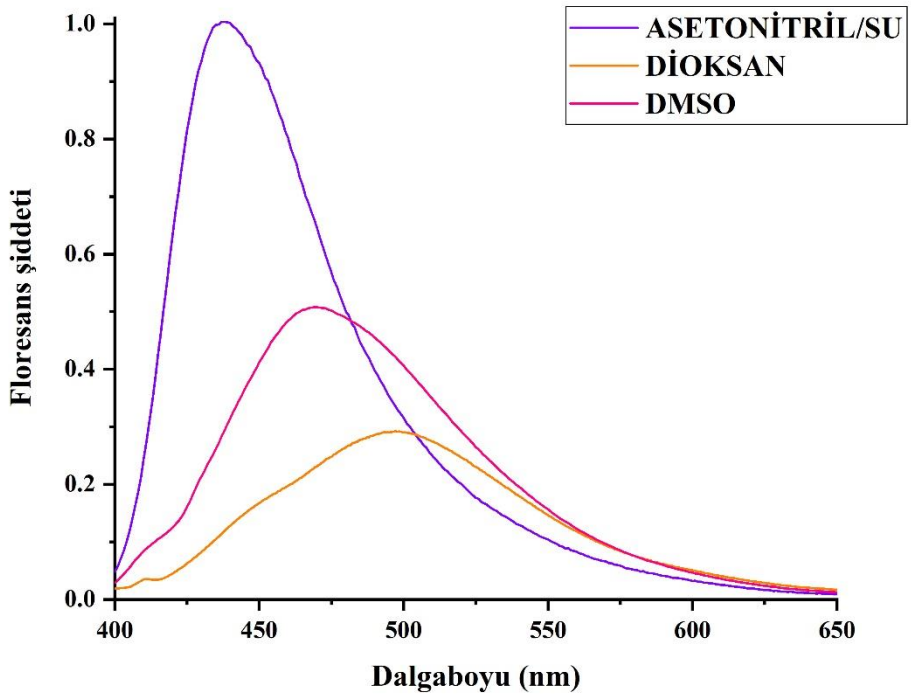

**Şekil 4.9** TX-APA'nın NMDEA varlığında fotodekompozisyonu

## 4.3 Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

II. Tip tek bileşenli fotobaşlatıcı olarak sentezlenen TX-APA'nın floresans özelliklerini incelemek için farklı çözücüler ile hazırlanan çözeltileri belirli dalga boyunda uyarılarak yayınım spektrumları kaydedildi. Standart olarak 9,10-difenilantresen kullanılarak floresans kuvantum verimleri hesaplandı. Uyarma-yayınım grafiğinin kesişme noktasına karşı gelen dalga boyunun enerjisi hesaplanarak singlet enerji değerleri bulundu.




**Şekil 4.10** TX-APA [3.7x10$^{-4}$ M]'nın DMF çözücüsü içerisindeki uyarma-yayınım spektrumu




**Şekil 4.11** TX-APA'nın farklı çözücüler içindeki floresans yayınım spektrumlarının karşılaştırılması

Tablo 4.3 TX-APA'nın farklı çözücüsü içerisindeki uyarma-yayınım grafiklerinden elde edilen singlet enerji, kuvantum verimi ve molar absorbtivite geğerlerini göstermektedir.

**Tablo 4.3** TX-APA'nın farklı çözücüler içerisindeki $E_{singlet}$ , $\Phi_F$ ve Ɛ değerleri

| ÇÖZÜCÜLER | $E_{singlet}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\Phi_F$ | Ɛ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| DMSO | 281 | 0.1345 | 1093 |
| DİOKSAN | 275 | 0.0829 | 128 |
| ASETONİRTİL/SU | 291 | 0.0881 | 612.5 |
| DMF | 278 | 0.0734 | 1120 |

## 4.4 Metilmetakrilat (MMA) Monomerinin TX-APA Fotobaşlatıcısı Beraberinde Polimerizasyon Çalışmaları

TX-APA fotobaşlatıcısının polimerizasyon reaksiyonlarındaki etkinliğinin saptanması için Metilmetakrilat (MMA) monomeri ile serbest radikal polimerizasyonu üzerinden ilerlediği öngörülen fotopolimerizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. [$1x10^{-3}$ M ve $1x10^{-4}$ M] konsantrasyonlarında hazırlanan formülasyonlar NMDEA [$1x10^{-2}$] varlığında ve yokluğunda MMA [4.69 M] monomeri ile hava ve azot ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda ışık yoğunluğu (IUVA: 13.1 $mW.m^{-2}$; IUVB: 99.0 $mW.m^{-1}$) olan 12 adet UVA kullanıldı ve soğutucu fanı ile birlikte fotoreaktörde 60 dakika süresince aydınlatma yapıldı. Fotopolimerizasyon reaksiyonu sonlandırıldıktan sonra çözeltiler 10 mL metanol çözücüsü içinde çöktürüldü. Polimerler vakum pompası ile krozeden süzüldü. Oda sıcaklığında kurutma işlemi sonrasında monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki Eşitlik 4.1 yardımı ile gravimetrik olarak hesaplandı.

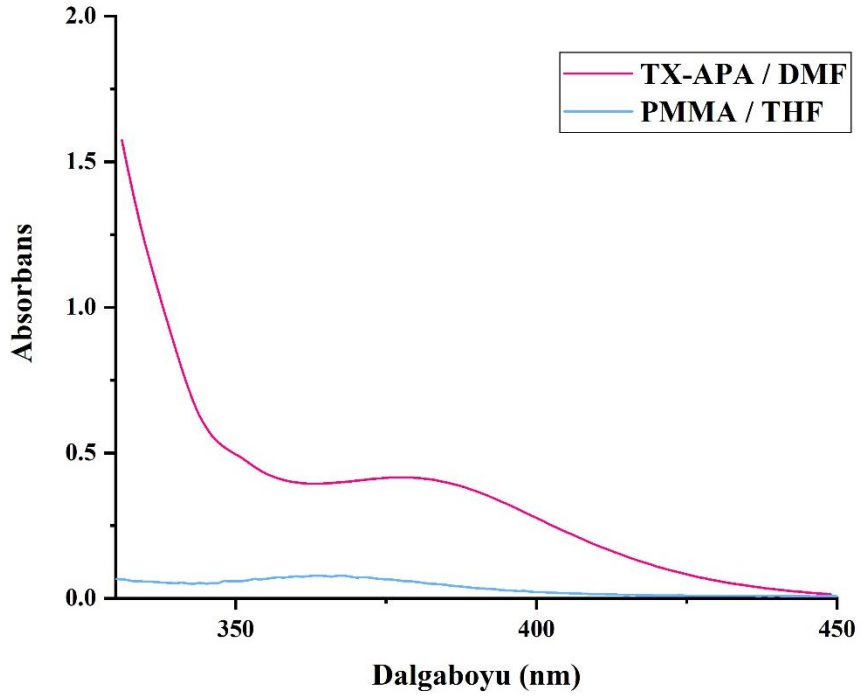
$$\text{Dönüşüm } \% = \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı}}{\text{Monomerin ağırlığı}}\, x100 \qquad (4.1)$$

**Tablo 4.4** MMA'nın TX-APA beraberinde DMF içerisinde hava ve azot ortamında NMDEA varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizyonu

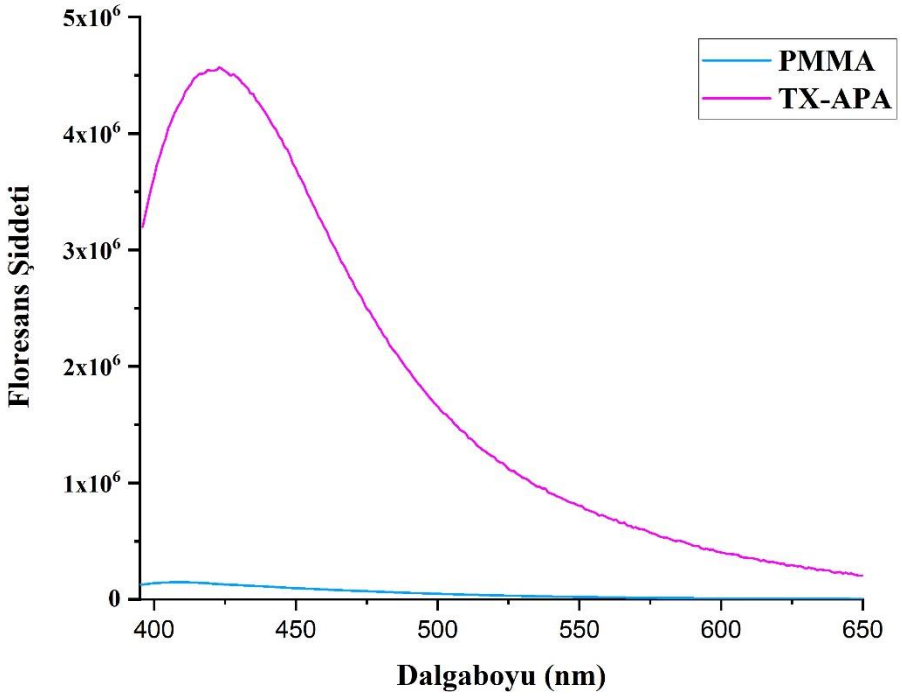
| TX-APA [M] | NMDEA | $N_2$ | % Dönüşüm |
|---|---|---|---|
| [$1x10^{-3}$] | - | - | 2.10 |
| | - | + | 0.96 |
| | [$1x10^{-2}$] | - | 2.82 |
| | [$1x10^{-2}$] | + | 2.62 |
| [$1x10^{-4}$] | - | - | - |
| | - | + | 2.0 |
| | [$1x10^{-2}$] | - | - |
| | [$1x10^{-2}$] | + | 3.7 |

MMA [4.69 M] $t_{\text{aydınlatma süresi}}$ = 60 dakika

TX-APA ve Polimetilmetakrilat [PMMA] polimerinin absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.12'de emisyon spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.13'de verilmiştir.




**Şekil 4.12** TX-APA ve PMMA'ın absorpsiyon spektrumları




**Şekil 4.13** TX-APA ve PMMA'ın emisyon spektrumları

# 5
# SONUÇ

Endüstri alanında ve akademik çalışmalarda yaygın bir araştırma konusu olan, fotobaşlatıcı sentezine yönelik yeni bir tiyokzanton türevi 2-Amino-2-(9-okso-9H-Tiyokzanten-2-il) asetik asit (TX-APA) sentezlendi ve literatüre kazandırıldı.

Tablo 5.1' de TX-APA fotobaşlatıcısına ait fotofiziksel özellikler DMF çözücüsü kullanılarak hesaplanmış ve özetlenmiştir.

**Tablo 5.1** TX-APA fotobaşlatıcısının fotofiziksel özellikleri

| ÇÖZÜCÜ | $E_{singlet}$ (kJ.mol$^{-1}$) | $\varepsilon_{380}$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$) | $\Phi_F$ |
|---|---|---|---|
| DMF | 2.78 x $10^2$ | 1120 | 0.0734 |

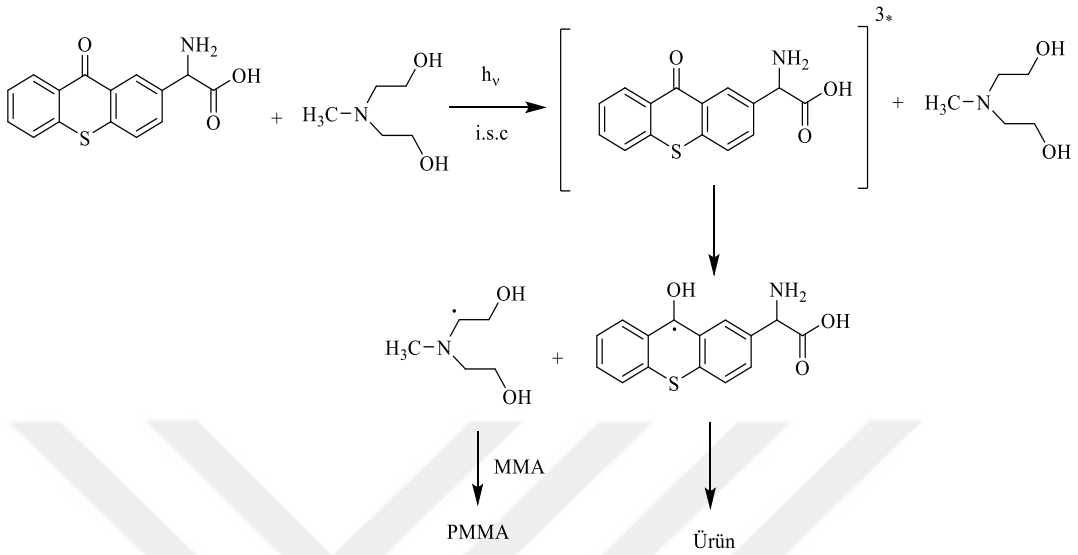
TX-APA'nın kararlı hal elektronik geçişlerinin çözücü ile etkileşimine bakıldığında polar aprotik çözücülerden DMF içerisinde n → π* geçişinin daha etkin olarak gerçekleştiği bulunmuştur.

Floresans kuvantum verimlerine bakıldığında polar aprotik bir çözücü olan DMF çözücüsü içerisinde en düşük kuvantum verimi elde edilmiştir ve elde edilen değerler triplet hale geçiş olasılığının DMF varlığında daha yüksek olduğunu göstermektedir.

TX-APA'nın, metil metakrilatın fotopolimerizasyonunu hava ve $N_2$ ortamlarında, tersiyer amin olan NMDEA varlığında etkin bir şekilde başlattığı görüldü ve etkin fotobaşlatıcı konsantrasyonu hava ve azot atmosferlerinde, 1x$10^{-3}$ M olarak belirlendi.

TX-APA'nın oksijenin olumsuz etkisi nedeniyle hava atmosferinde polimerizasyonu başlatmak için yetersiz kaldığı ve tersiyer amin olan NMDEA ilavesinin oksijenin söndürülmesi ve başlatıcı radikal oluşumuna katkı sağladığı görüldü.

Bu nedenle TX-APA'nın tek bileşenli II.Tip bir fotobaşlatıcı olarak değil tipik II.Tip fotobaşlatıcı davranışı gösterdiği ve olası mekanizmasının Şekil 5.1'de verildiği gibi olma olasılığının yüksek olduğunu söyleyebiliriz.




**Şekil 5.1** TX-APA'nın NMDEA varlığında fotobaşlatma mekanizması

# KAYNAKÇA


[1] Y. Yagci, S. Jockusch, and N. J. Turro, "Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities," Macromolecules, vol. 43, no. 15. pp. 6245–6260, Aug. 10, 2010. doi: 10.1021/ma1007545.

[2] H. J. Hageman, "For free radical polymerization 60, 6800," vol. 13, pp. 123–150, 1985.

[3] 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., vol. 153, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110510.

[4] F. Dumur, "Recent advances on visible light Phenothiazine-based photoinitiators of polymerization," Eur. Polym. J., vol. 165, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.110999.

[5] F. Dumur, "Recent advances on visible light Triphenylamine-based photoinitiators of polymerization," Eur. Polym. J., vol. 166, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111036.

[6] N. Karaca, N. Ocal, N. Arsu, and S. Jockusch, "Thioxanthone-benzothiophenes as photoinitiator for free radical polymerization," J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 331, pp. 22–28, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2016.01.017.

[7] M. Kumar, P. S. Gehlot, D. Parihar, P. K. Surolia, and G. Prasad, "Promising grafting strategies on cellulosic backbone through radical polymerization processes – A review," Eur. Polym. J., vol. 152, no. April, 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110448.

[8] W. Schnabel, Part III Light-induced synthesis of polymers. 2007. [Online]. Available: http://doi.wiley.com/10.1002/9783527611027.

[9] 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, no. 16, 2018, doi: 10.1002/pola.29072.

[10] G. S. Batibay et al., "DNA groove binder and significant cytotoxic activity on human colon cancer cells: Potential of a dimeric zinc (II) phthalocyanine derivative," Biophys. Chem., vol. 295, no. November 2022, p. 106974, 2023, doi: 10.1016/j.bpc.2023.106974.

[11] H. Kirtay, S. Yakut, D. Deger, K. Ulutas, and N. Arsu, "Investigation of dielectric properties of PEGMEA/PEGDA nanocomposites containing in-situ photochemically prepared ε-Fe2O3 nanocrystals," Mater. Res. Bull., vol. 153, no. May 2021, p. 111877, 2022, doi: 10.1016/j.materresbull.2022.111877.

[12] T. Tanabe, A. Torres-Filho, and D. C. Neckerst, "Visible Light Photopolymerization: Synthesis of New Fluorone Dyes and Photopolymerization of Acrylic Monomers Using Them."

[13] M. Aydin, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch, and N. J. Turro, "Mechanistic study of photoinitiated free radical polymerization using thioxanthone

thioacetic acid as one-component type II photoinitiator," Macromolecules, vol. 38, no. 10, pp. 4133–4138, 2005, doi: 10.1021/ma047560t.

[14] X. D. Guo, H. Y. Zhou, and J. X. Wang, "A novel thioxanthone-hGuo, X. D., Zhou, H. Y., & Wang, J. X. (2021). A novel thioxanthone-hydroxyalkylphenone bifunctional photoinitiator: Synthesis, characterization and mechanism of photopolymerization. Progress in Organic Coatings, 154(February), 10621," Prog. Org. Coatings, vol. 154, no. February, p. 106214, 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106214.

[15] C. Aydogan, M. Ciftci, and Y. Yagci, "Hyperbranched Polymers by Type II Photoinitiated Self-Condensing Vinyl Polymerization," Macromol. Journals, pp. 650–654, 2016, doi: 10.1002/marc.201500721.

[16] Z. Uyar, F. Turgut, U. Arslan, M. Durgun, and M. Degirmenci, "Synthesis and characterization of well-defined end-chain functional macrophotoinitiators of polystyrene and polyacrylonitrile by RAFT/MADIX polymerization," Eur. Polym. J., vol. 119, no. May, pp. 102–113, 2019, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.07.028.

[17] K. B. Demet, G. Temel, M. Aydin, and N. Arsu, "Thioxanthone based water-soluble photoinitiators for acrylamide photopolymerization," Eur. Polym. J., vol. 46, no. 6, pp. 1374–1379, 2010, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.03.022.

[18] W. Schnabel, "Light-induced physical processes in polymers," in Polymers and Light, pp.7-9 2007. [Online]. Available: http://doi.wiley.com/10.1002/9783527611027.

[19] S. Dadashi-Silab, S. Doran, and Y. Yagci, "Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses," Chem. Rev., vol. 116, no. 17, pp. 10212–10275, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00586.

[20] L. Swanson, "Optical Properties of Polyelectrolytes," Photochem. Photophysics Polym. Mater., pp. 41–91, 2010, doi: 10.1002/9780470594179.ch2.

[21] P. R. Bunker and P. Jensen, "Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer The Planck constant of action h A," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., vol. 243, p. 106835, 2020, doi: 10.1016/j.jqsrt.2020.106835.

[22] P. Westerhoff et al., "ScienceDirect Utilizing the broad electromagnetic spectrum and unique nanoscale properties for chemical-free water treatment," Curr. Opin. Chem. Eng., vol. 33, p. 100709, 2021, doi: 10.1016/j.coche.2021.100709.

[23] P. Song, Z. Cui, Y. Hui, and W. Zhao, "Explicit analytical expressions for the electromagnetic field components of typical structured light beams," J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., p. 106715, 2019, doi: 10.1016/j.jqsrt.2019.106715.

[24] L. Allen and M. Padgett, Introduction to Electromagnetic Waves, vol. 2, no. 1. Elsevier Inc., 2008. doi: 10.1016/B978-0-12-374027-4.00001-3.

[25] L. C. Formulations, "UV-CURING SCIENCE AND TECHNOLOGY r r r," pp. 1–20, 2014.

[26] F. P. Sci, "Pergamon 1 . INTRODUCTION Highly crosslinked polymers are readily synthesised by photoinitiated polymerisation of multifunctional

monomers and telechelic polymers . The main advantage of using UV radiation to initiate the chain reaction lies in the very h," vol. 21, pp. 593–650, 1996.

[27] Y. E. Tyutereva, M. V Novikov, O. A. Snytnikova, and I. P. Pozdnyakov, "Chemosphere How to measure quantum yield of hydroxyl radical during photolysis of natural Fe ( III ) carboxylates ?," Chemosphere, vol. 298, no. March, p. 134237, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134237.

[28] Jan F. Rabek, Photodegradation of Polymers. 1996. doi: 10.1007/978-3-642-80090-0.

[29] L. Li et al., "Study on the origin of linear deviation with the Beer-Lambert law in absorption spectroscopy by measuring sulfur dioxide," Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 275, p. 121192, 2022, doi: 10.1016/j.saa.2022.121192.

[30] Pappas S. Peter, Radiation Curing: Science and Technology. 1992.

[31] S. Liu and Y. Yu, "A novel interpretation of Hunch rule for two-electron molecular systems," vol. 235, pp. 115–122, 1991.

[32] G. Karpagakalyaani, J. D. Magdaline, and T. Chithambarathanu, "Comparative spectral ( FT-IR , FT-Raman , UV ) investigations , HOMO – LUMO , NBO and in-silico docking analysis of Nikethamide , niazid and 2-Mercaptonicotinic acid," J. Mol. Struct., vol. 1252, p. 132032, 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.132032.

[33] J. J. Stephanos and A. W. Addison, Molecular Orbital Theory. 2017. doi: 10.1016/b978-0-12-811048-5.00006-7.

[34] D. O. Cowan and R. L. Drisko, "Basic Photophysical and Photochemical Concepts," Elem. Org. Photochem., pp. 1–18, 1976, doi: 10.1007/978-1-4684-2130-9_1.

[35] P. Matagne, J. P. Leburton, D. G. Austing, and S. Tarucha, "Hund's first rule and addition energy spectra of cylindrical quantum dots," Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures, vol. 13, no. 2–4, pp. 679–682, 2002, doi: 10.1016/S1386-9477(02)00257-6.

[36] G. Zengin, H. Zengin, O. Sogut, A. Kucukonder, and E. Buyukkasap, "Evaluation of students' understanding of Pauli's exclusion principle," Procedia - Soc. Behav. Sci., vol. 1, no. 1, pp. 1986–1992, 2009, doi: 10.1016/j.sbspro.2009.01.349.

[37] N. S. Allen et al., "Photochemistry and photoinitiator properties of 2-substituted anthraquinones 1. Absorption and luminescence characteristics," J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 91, no. 1, pp. 73–79, 1995, doi: 10.1016/1010-6030(95)04120-5.

[38] Á. J. García-Salcedo, G. Fonthal, J. F. Franco, and L. Tirado-Mejía, "Analysis of compositional differences between commercial rice grains by the study of the photoluminescence response," J. Cereal Sci., vol. 111, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.jcs.2023.103681.

[39] N. C. Manh et al., "Temperature affects on the photoluminescence and Judd-Ofelt intensity parameters of CaMoO4:Eu3+ nanophosphor," J. Lumin., vol. 258, no. March, p. 119776, 2023, doi: 10.1016/j.jlumin.2023.119776.

[40] D. Frackowiak, “The Jablonski diagram,” J. Photochem. Photobiol. B Biol., vol. 2, no. 3, p. 399, 1988, doi: 10.1016/1011-1344(88)85060-7.

[41] N. Ibrayev, E. Seliverstova, D. Temirbayeva, and A. Ishchenko, “Plasmon effect on simultaneous singlet-singlet and triplet-singlet energy transfer,” J. Lumin., vol. 251, no. July, p. 119203, 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119203.

[42] H. Yersin et al., “Intersystem crossing, phosphorescence, and spin-orbit coupling. Two contrasting Cu(I)-TADF dimers investigated by milli- to micro-second phosphorescence, femto-second fluorescence, and theoretical calculations,” Coord. Chem. Rev., vol. 478, p. 214975, 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214975.

[43] I. G. Tavares, E. Enkvist, J. Kaimre, A. Uri, and F. B. Dias, “Intramolecular interchromophore singlet-singlet and triplet-singlet energy transfer in a metal-free donor-acceptor emitter,” J. Lumin., vol. 237, no. April, 2021, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118183.

[44] M. Kondo, “Singlet-triplet energy gap of multiresonant molecular systems: A double hybrid time-dependent density functional theory study,” Chem. Phys. Lett., vol. 804, no. July, p. 139895, 2022, doi: 10.1016/j.cplett.2022.139895.

[45] A. V. Zvyagin and N. B. Manson, Optical and Spin Properties of Nitrogen-Vacancy Color Centers in Diamond Crystals, Nanodiamonds, and Proximity to Surfaces, Second Edi. Elsevier Inc., 2012. doi: 10.1016/B978-1-4377-3465-2.00010-4.

[46] G. Ciamician, “Basic Photophysical and Photochemical Concepts 1.1.,” 2000.

[47] G. B. Porter, “Introduction to inorganic photochemistry: Principles and methods,” J. Chem. Educ., vol. 60, no. 10, pp. 785–790, 1983, doi: 10.1021/ed060p785.

[48] R. Ravazzi, J. G. Neves, M. P. Santamaria, L. P. Rosa, F. C. S. Rosa, and M. Santamaria-Jr, “Porphyrin-associated fluorescence spectroscopy (Photogen®) for the optical diagnosis of dental biofilm in orthodontic treatment: An observational clinical trial,” Photodiagnosis Photodyn. Ther., vol. 42, no. February, 2023, doi: 10.1016/j.pdpdt.2023.103580.

[49] G. W. Lee, “Observation of vibronic emission spectrum of jet-cooled 3-chloro-4-fluorobenzyl radical,” Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 261, p. 120001, 2021, doi: 10.1016/j.saa.2021.120001.

[50] Q. Liu et al., “Optical thermometry based on fluorescence intensity ratio of Dy3+-Doped oxysilicate apatite warm white phosphor,” Ceram. Int., vol. 49, no. 3, pp. 4971–4978, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.10.012.

[51] “ABSORPTION MICROSCOPY AND / OR SPECTROSCOPY WITH SCANNING TUNNELING SPECTROPHOTOMETER FOR MEASURING FLUORESCENT ’ LIGHT OF A PLURALITY OF,” vol. 47, no. 1, p. 1991, 1991.

[52] Y. Yang et al., “Energy-based fragmentation contribution approach for calculating the fluorescence spectrum of biomacromolecules,” Chem. Phys.,

vol. 554, no. December 2021, p. 111425, 2022, doi: 10.1016/j.chemphys.2021.111425.

[53] H. Tang, C. W. Wang, F. L. Gu, and C. Zhu, “Absorption and fluorescence spectra of conjugated polymers poly(propylene oxide)–poly(phenylene ethynylene) interpreted by Franck–Condon simulation,” J. Phys. Org. Chem., vol. 34, no. 11, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1002/poc.4261.

[54] U. Chilakamarthi, J. Kandhadi, S. Gunda, A. Chaudhuri, and G. Pande, “Synthesis and functional characterization of a fl uorescent peptide probe for non invasive imaging of collagen in live tissues,” Exp. Cell Res., vol. 327, no. 1, pp. 91–101, 2014, doi: 10.1016/j.yexcr.2014.05.005.

[55] S. A. Khan, “investigation of novel pyrazoline a heterocyclic D- p -A chromophore as a fl uorescent chemosensor for the detection of Fe 3 þ metal ion,” J. Mol. Struct., vol. 1211, p. 128084, 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128084.

[56] B. Raton, “Quantitative treatment of the solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectra of acridines and phenazines. The ground and first excited singlet-state dipole moments,” vol. 51, no. 4, pp. 603–615, 1995.

[57] M. Ameloot, “COMPARTMENTAL MODELING OF EXCITED-STATE REACTIONS: IDENTIFIABILITY OF THE RATE CONSTANTS FROM FLUORESCENCE DECAY SURFACES Marcel AMELOOT,” vol. 129, no. 3, p. 2614, 1986.

[58] P. Techniques, “Photochemical Techniques and the Photochemistry of Ketones”.

[59] J. Yao, Z. Xie, X. Zeng, L. Wang, and T. Yue, “Sensors and Actuators : B . Chemical Bimetallic Eu / Fe-MOFs ratiometric fluorescent nanoenzyme for selective cholesterol detection in biological serum : Synthesis , characterization , mechanism and DFT calculations,” Sensors Actuators B. Chem., vol. 354, no. September 2021, p. 130760, 2022, doi: 10.1016/j.snb.2021.130760.

[60] H. Liu, D. Ren, X. Zhu, Y. Wu, and H. Fu, “Journal of Solid State Chemistry Coordination-driven stacking of carbazole-based molecule for dynamic long-lived room temperature phosphorescence,” J. Solid State Chem., vol. 323, no. January, p. 123983, 2023, doi: 10.1016/j.jssc.2023.123983.

[61] Y. Guo, Y. Wang, Y. Gao, J. Zhang, C. Wang, and G. Zhao, “Journal of Industrial and Engineering Chemistry Host-guest doping induced excited state energy transfer for efficient room temperature phosphorescence emission,” J. Ind. Eng. Chem., vol. 120, pp. 140–146, 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2022.12.020.

[62] C. Li, J. Zhu, and Q. Wang, “Dyes and Pigments Amorphous pure organic phosphorescent host-guest complexes with ultralong phosphorescence lifetime and high-temperature tolerance,” Dye. Pigment., vol. 204, no. December 2021, p. 110368, 2022, doi: 10.1016/j.dyepig.2022.110368.

[63] O. Daikos, S. Naumov, W. Knolle, K. Heymann, and T. Scherzer, “Journal of Photochemistry & Photobiology , A : Chemistry Photoinitiator-free

radical photopolymerization using polybrominated and polychlorinated aromatic methacrylates : Investigations on the mechanisms of initiation," J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 429, no. March, p. 113916, 2022, doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.113916.

[64] M. E. Lamanna, E. De, S. Jacobo, and N. B. D. Accorso, "Reactive & Functional Polymers Synthesis of an organic semiconductor by polimerization of 3-amino-1 , 2 , 4-triazole," React. Funct. Polym., vol. 69, no. 10, pp. 759–765, 2009, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2009.06.005.

[65] E. Migration, "Energy transfer and electronic energy migration processes," pp. 1–39.

[66] Y. Wu, J. Ke, C. Dai, J. Wang, C. Huang, and Y. Situ, "Large-molecular-weight acyldiphenylphosphine oxides as low-mobility type I photoinitiator for radical polymerization," Eur. Polym. J., vol. 175, no. May, p. 111380, 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111380.

[67] N. Arsu, "Use of 2- ( N -methyl- N -phenylamino ) -1-phenylethanol as synergist in UV-curing applications," Journol Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 153, pp. 129–133, 2002.

[68] S. Yen, J. Ni, and Y. Chen, "Triphenylamine-functionalized chalcones as one-component type II visible-light-absorbing photoinitiators for free radical photopolymerization," Eur. Polym. J., vol. 187, no. January, p. 111885, 2023, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2023.111885.

[69] T. L. Huang and Y. C. Chen, "Synthesis and free radical photopolymerization of one-component type II photoinitiator based on benzophenone segment," J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol. 429, no. March, p. 113900, 2022, doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.113900.

[70] B. M. M. Gates and C. Laboratories, "The Photochemistry," vol. 8, no. 638, 1971.

[71] L. Cokbaglan, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch, and N. J. Turro, "2-Mercaptothioxanthone As a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization," Macromolecules, vol. 36, no. 8, pp. 2649–2653, 2003, doi: 10.1021/ma0214613.

[72] S. Niu, S. Hajjar-garreau, and L. Balan, "Light-assisted synthesis and functionalization of silver nanoparticles with thiol derivative thioxanthones : new insights into the engineering of metal / chromophore nanoassemblies," 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2620-y.

[73] K. Jankowski, "Mercaptoalkoxy-thioxanthones as a novel photoinitiator for free radical polymerization," pp. 255–263, 2015, doi: 10.1007/s00289-014-1270-7.

[74] Arsu, N., Reetz, I., Yağcı, Y. ve Mishra, M.K., (2007). "Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization and Technology", Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization, 8: 142-171.

[75] Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockush, S., Turro, N.J., (2006). "Photochemistry and UV Curing: New Trends", Ed., Fouassier J.P., India, 17-29.

[76] Aydın M., Arsu N. Yagcı Y., (2003). "One Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2a Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromol. Rapid Commun., 24, 718-723.

[77] S. Dadashi-silab, C. Aydogan, and Y. Yagci, “Polymer Chemistry advances in photopolymerizations initiated by thioxathones” pp. 6595–6615, 2015, doi: 10.1039/c5py01004g.

[78] T. Okazaki, M. Nonogaki, S. Asano, N. Kodama, and T. Kitagawa, “Results in Chemistry Effect of acetylene linkage on solvatochromism of betaine consisting of 1-methylpyridinium and phenolate units,” Results Chem., vol. 5, no. January, p. 100784, 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2023.100784.

[79] G. Carvalho, J. L. Rodrigues, V. F. Moreno, and L. C. Silva-filho, “Environmental effects in nitroquinoline derivatives solutions : Solvatochromism , acid-base effect and ion-sensor investigation,” J. Mol. Struct., vol. 1235, p. 130260, 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130260.

[80] S. Jia, C. Li, H. Pan, M. Wang, X. Wang, and Q. Lin, “International Journal of Biological Macromolecules Preparation and pore-forming mechanism of hydrogen bond and ionic bond double-driven chitosan-based mesoporous carbon,” Int. J. Biol. Macromol., vol. 179, pp. 519–531, 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.03.024.

[81] C. Ley, M. Eicher, H. Chaumeil, A. S. Schuller, L. Halbardier, and X. Allonas, “Free-radical photoring-opening polymerization of cyclic allylic sulfide: From photocleavable photoinitiators to three components photoredox systems,” Polymer (Guildf)., vol. 268, no. October 2022, p. 125691, 2023, doi: 10.1016/j.polymer.2023.125691.

[82] M. K. Aromaa and P. K. Vallittu, “Delayed post-curing stage and oxygen inhibition of free-radical polymerization of dimethacrylate resin,” Dent. Mater., vol. 34, no. 9, pp. 1247–1252, 2018, doi: 10.1016/j.dental.2018.06.019.

[83] D. E. Roshchin, S. A. Patlazhan, and A. A. Berlin, “Free-radical polymerization in a droplet with initiation at the interface,” Eur. Polym. J., vol. 190, no. February, p. 112002, 2023, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112002.

[84] D. Çökeliler, “Polimer Kimyası,” Polim. Kimyası, pp. 81, 2010.

# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

**Konferans Bildirisi**

**1.** Subaşıoğlu M., Batıbay G. S., Kazancıoğlu Özçelik E.,Dizman M.H., Aydın M., Arsu N., "The Synthesis, Characterization of Novel Thioxanthone Carboxylic Acid Derivative and the Investigation of Photoinitiation Efficiency" International Marmara Sciences Congress (Imascon 2022 Spring),2022.