T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOAKTİF SİNNAMİK ASİT İÇEREN MAKROFOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nergis GÜLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Meral AYDIN

Eş Danışman

Prof. Dr. Nergis ARSU

Temmuz, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOAKTİF SİNNAMİK ASİT İÇEREN MAKROFOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nergis GÜLER tarafından hazırlanan tez çalışması 17.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS** 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 _____

Prof. Dr. Barış KIŞKAN, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Ömer Tahir GÜNKARA, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Meral AYDIN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Fotoaktif Sinnamik Asit İçeren Makrofotobaşlatıcı 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.

Nergis GÜLER

İmza

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL-2022-5219” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Hem lisans hemde yüksek lisans öğrenim sürem boyunca konu ne olursa olsun ne zaman aklıma bir şey takılsa çekinmeden gidip sorabileceğim ve danışabileceğim, temiz ve titiz çalışmayı bana öğreten, ailesinden biriymişim gibi davranıp bana sonsuz ve mükemmel desteği sağladığı için Sevgili Danışman Hocam Prof. Dr. Meral AYDIN'a bana kattıgı her şey için teşekkür ederim. Onunla çalışabildiğim için çok şanslıyım.

Lisans ögrenim hayatımdan beri tanıdığım ve sevdiğim, daima güler yüzle karşılayan, sözleriyle umut aşılayan, dokunduğu her hayata güzellik katan ve bugün sahip olabildiğim tüm akademik değerlere ve bilgilere, ailesinden biriymişim gibi davranıp bana sonsuz ve mükemmel desteği sağladığı için Sevgili Hocam Prof. Dr. Nergis ARSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tüm lisans ve yüksek lisans öğrenim hayatımda çalışmalarım boyunca sorularımı sabırla yanıtlayan ve her konuda sohbet edebildiğim değerli hocam Araştırma Görevlisi Elif ÖZÇELİK KAZANCIOĞLU'na ve sevgili arkadaşım Gönül S. BATIBAY METİN 'e çok teşekkür ederim.

Sevgili canım arkadaşım ve sevgili dert ortağım Ezgi Nur BALCI'ya her türlü koşulda yanımda olduğu için ve sonsuz desteği, moral motivasyonu için çok teşekkür ederim. YTÜ'de hayat seninle hep çok özel ve değerli!

Üyesi olmaktan gurur duyduğum, ilk laboratuvar çalışmamdan bu yana bilimsel katkılarından ve duygusal desteklerinden dolayı ve en önemlisi NARSU'da ev ortamı gibi çok sıcak ve samimi bir ortam kurmamızı sağlayan canım arkadaşlarım Sevgili Hüseyin Miraç DİZMAN'a, Samet DALGA'ya, Eyüp METİN'e, Eyüp Ensar SARIYILDIZ'a, Melisa KONAR'a, Alin GÜÇTAŞ'a, Ozan GÜNGÖR'e, Ebru Nisa YILDIRIM'a ve diğer tüm NARSU Araştırma Grubu üyelerine bu süreçte yanımda olduklarından dolayı teşekkür ediyorum.

Hayatımın her aşamasında bana elinden gelen desteği veren, elindeki bütün imkanları kullanan, hep bir adım ileriye gidebilmem için benim kadar mücadele eden canım annem Çiğdem GÜLER'e ve babam Ertan GÜLER'e ve sevgili ağabeyim Yunus Emre GÜLER'e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımdaki en önemli anlarda en büyük destekçilerimden biri olan ve her koşulda birlikte sohbet edebildiğim ve gülüp eğlenebildiğim çok sevdiğim teyzem Seçil ÇALIŞKAN'a, sevgili kuzenim Sena ÇALIŞKAN'a ve ailemizin en tatlı miniği Erva ÇALIŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca desteklerden dolayı başta direktörümüz Dr. Mesut EREN'e, yöneticim Serhat KOLTUKÇUOĞLU'na ve Betek Renk Arge ekibi başta olmak üzere, değerli tüm Betek Boya ailesine teşekkür ederim.

Projenin gerçekleşmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Nergis GÜLER

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **v**
SİMGE LİSTESİ **x**
KISALTMA LİSTESİ **xi**
ŞEKİL LİSTESİ **xiii**
TABLO LİSTESİ **xviii**
ÖZET **xix**
ABSTRACT **xxi**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 GENEL BİLGİLER **5**
2.1 Işığın Doğası 5
2.2 Fotokimya 7
2.2.1 Fotokimyasal Reaksiyonlarda Kullanılan Işık Kaynakları 8
2.2.2 Fotokimya Kanunları 8
2.3 Kuantum Verimi 9
2.4 Lambert-Beer Kanunu 10
2.5 Işığın Absorplanması 11
2.6 Elektronik Geçişler 12
2.7 Singlet ve Triplet Haller 15
2.8 Uyarılmış Hallerin Enerji Yayınımı 16
2.9 Floresans 17
2.9.1 Işık Kaynağı 19
2.9.2 Uyarılma Monokromatörü 19
2.9.3 Örnek Tutucu 19
2.9.4 Emisyon Monokromatörü 19
2.9.5 Dedektör 20
2.9.6 Numunenin Konsantrasyon Aralığı 20

2.10 Stern-Volmer Eşitliği 20
2.11 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon 22
2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu 22
2.12.1 Başlama 23
2.12.2 Çoğalma 23
2.12.3 Sonlanma 23
2.13 Radikalik Fotobaşlatıcı Sistemleri 24
2.13.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar 25
2.13.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar 27
2.13.3 Tek Bileşenli II.Tip FotoBaşlatıcılar 29
2.14 Görünür Bölge Fotobaşlatıcıları 31
2.15 Makrofotobaşlatıcılar 32
2.16 Fenolik Bileşikler 33
2.17 Ferulik Asit 35
2.17.1 Ferulik Asit: Doğal Kaynakları ve İzolasyonu 36
2.17.2 Ferulik Asitin Metabolizması 39
2.17.3 Ferulik Asidin Endüstriyel ve Biyolojik Kullanımları 40
2.17.4 Antioksidan Olarak Ferulik Asit 41

3 MATERYAL VE YÖNTEMLER **43**

3.1 Kimyasal Malzemeler 43
3.2 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler 43

4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **45**

4.1 3-(1-Hidroksi-2-Metoksi-9-Okso-9H-Tiyokzanten-4-il) Akrilik Asit (TX-Ci) Fotobaşlatıcısının H_2SO_4 ve CH_3COOH Varlığındaki Sentezi ve Karakterizasyonu 45
4.1.1 ^{1}H-NMR Spektrumu 46
4.1.2 FT-IR Sonucu 46
4.1.3 LC-MS/MS Sonucu 47
4.1.4 H_2SO4 ve CH_3COOH Varlığında Sentezlenen TX-Ci Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 48

4.1.5 H_2SO_4 ve CH_3COOH Varlığında Sentezlenen TX-Ci Fotobaşlatıcısının Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 51

4.2 3-(1-Hidroksi-2-Metoksi-9-Okso-9H-Tiyokzanten-4-il) Akrilik Asit (TX-Ci) Fotobaşlatıcısının H_2SO_4 Varlığındaki Sentezi ve Karakterizasyonu .54

4.2.1 ^{1}H-NMR Spektrumu.....55

4.2.2 QTOF-LC/MS Sonucu 56

4.2.3 FT-IR Sonucu 56

4.2.4 H_2SO_4 Varlığında Sentezlenen TX-Ci Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 57

4.3 Ferulik Asit Varlığında PCL Sentezi (FA-PCL) ve Karakterizasyonu.....64

4.3.1 ^{1}H-NMR Spektrum.....65

4.3.2 QTOF-LC-MS Sonucu 65

4.3.3 FT-IR Sonucu 66

4.3.4 Ferulik Asit Varlığındaki FA-PCL Polimerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 67

4.3.5 FA-PCL Polimerinin Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 75

4.4 TX-Ci Varlığında PCL Sentezi (TX-Ci-PCL) ve Karakterizasyonu 81

4.4.1 ^{1}H-NMR Spektrum.....82

4.4.2 QTOF-LC-MS Sonucu 83

4.4.3 FT-IR Sonucu 83

4.4.4 TX-Ci Varlığındaki TX-Ci-PCL Polimerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 84

4.4.5 TX-Ci Varlığındaki TX-Ci-PCL Polimerinin Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 92

5 SONUÇ **99**

KAYNAKÇA **102**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **107**

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık Hızı
E	Fotonların Enerjisi
Ɛ	Molar Absorptivite Katsayısı
h	PLANCK Sabiti
I	Geçen Işık Yoğunluğu
I_0	Gelen Işık Yoğunluğu
K_{sv}	Stern Volmer Sabiti
l	Işığın Çözelti İçinde Katettiği Mesafenin Uzunluğunu
M	Konsantrasyon
N_A	Avogadro Sayısı
S_0	Temel Singlet Hal
S_1	Uyarılmış Singlet Hal
T_1	Uyarılmış Triplet Hal
λ	Dalga boyu
υ	Frekans
Φ	Kuantum Verimi

KISALTMA LİSTESİ

ε-CL	ε-Kaprolakton
CD_3OD	Dötero Metanol
$CDCl_3$	Dötero Kloroform
CH_3COOH	Asetik Asit
d6-DMSO	Dötero Dimetil Sülfoksit
FA	Ferulik Asit
FA-PCL	Ferulik Asit-Kaprolakton
FA-PCL-PMMA	Ferulik Asit Kaprolakton-Polimetil Metakrilat
FB	Fenolik Bileşikler
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
H_2SO_4	Sülfürik Asit
HAS	Hidroksisinnamik Asitler
HOMO	En Yüksek Enejili Dolu Moleküler Orbital
IC	Sistemiçi geçiş
ISC	Sistemlerarası geçiş
LUMO	En Düşük Enejili Boş Moleküler Orbital
MMA	Metil Metakrilat
M_w	Ağırlıkça Moleküler Ağırlığı
N_2	Azot
NMDEA	N-Metil Dietanol Amin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PDI	Polidispersite Indeks
QTOF-LC-MS	Sıvı Kromatografisi-Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi
$Sn(Oct)_2$	Kalay (II) 2- etilhekzanoat

THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TSA	Tiyosalisilik Asit
TX	Tiyokzanton
TX-Ci	Tiyokzanton-Ferulik Asit
TX-Ci-PCL	Tiyokzanton-Ferulik Asit Kaprolakton
TX-Ci-PCL-PMMA	Tiyokzanton-Ferulik Asit Kaprolakton-Polimetil Metakrilat
$TXOCH_2COOH$	2-(Karboksimetoksi)- Tiyokzanton
$TXSCH_2COOH$	2-Tiyokzanton-Tiyoasetik Acit
TX-SH	2-Merkaptotiyokzanton
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga 5
Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum 6
Şekil 2. 3 Lambert Beer yasasının şematik gösterimi 11
Şekil 2. 4 Diatomik bir molekülün temel elektronik halden ilk uyarılmış hale geçişini gösteren hallerin şematik gösterimi 12
Şekil 2. 5 Etilen molekülüne ait MO enerji diyagramı 13
Şekil 2. 6 Elektronik geçişlerin enerji diyagramında gösterimi 14
Şekil 2. 7 Elektron konfigürasyonları 15
Şekil 2. 8 Jablonski Diyagramı 16
Şekil 2. 9 Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans 18
Şekil 2. 10 Floresans spektrofotometresi 19
Şekil 2. 11 Floresans quenching Stern-Volmer grafiği 21
Şekil 2. 12 Başlama adımı 23
Şekil 2. 13 Çoğalma adımı 23
Şekil 2. 14 Sonlanma aşaması 24
Şekil 2. 15 Fotobaşlatılmış reaksiyon için Jablonski diyagramı 25
Şekil 2. 16 I. Tip fotobaşlatıcı sistemlerinin homolitik bölünmesi 26
Şekil 2. 17 Benzoin molekülünün fotolitik α-bölünmesi 26
Şekil 2. 18 Benzofenon ve hidrojen donörleriyle II.Tip fotobaşlatma mekanizması 28
Şekil 2. 19 TX-SH fotobaşlatma mekanizması 30
Şekil 2. 20 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması 31
Şekil 2. 21 Trans ve cis-Ferulik asit molekülü 35
Şekil 2. 22 Ferulik asit ve diğer aromatik bileşiklerin şikimat yolu 39
Şekil 2. 23 Ferulik asitin biyolojik aktiviteleri 40

Şekil 4. 1 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün CD_3OD çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumu 46

Şekil 4. 2 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün, FA ve TSA moleküllerinin FT-IR spektrumları 47

Şekil 4. 3 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün metanol içerisindeki LC-MS/MS analiz spektrumu 47

Şekil 4. 4 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [$1,95x10^{-4}$ M] molekülünün metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu 48

Şekil 4. 5 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [$1,95x10^{-4}$ M]'nin metanol içindeki fotolizi (I_{UVA} = 100,7 $mW.m^{-2}$, I_{UVB} = 48,30 $mW.m^{-2}$) 49

Şekil 4. 6 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [$5,33x10^{-4}$]'nin metanol içerisindeki uyarılma ve yayınım spektrumu (λ_{uy}=485 nm) 49

Şekil 4. 7 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [$7.048x10^{-4}$ M]'nin metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=490 nm) 50

Şekil 4. 8 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [$7,048x10^{-4}$ M]'nin metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV\ (590\ nm)}$ = 1,1514) 51

Şekil 4. 9 MMA'nın N-MDEA [$1,462x10^{-2}$ M] varlığında ve yokluğunda, farklı koşullarda (hava ve azot) TX-Ci [$1,462x10^{-3}$ M] ile başlatılmış fotopolimerizasyon reaksiyonunun polimer görselleri 52

Şekil 4. 10 PMMA-TX-Ci polimerlerinin GPC sonuçları 53

Şekil 4. 11 Farklı koşullarda (hava ve azot) PMMA-TX-Ci (1 mg/mL=$1,071x10^{-6}$ M ((Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları 54

Şekil 4. 12 TX-Ci fotobaşlatıcısının H_2SO_4 varlığındaki sentez şeması 55

Şekil 4. 13 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün d6-DMSO çözücüsünde alınan ^1H-NMR spektrumu 55

Şekil 4. 14 TX-Ci molekülüne ait Q-TOF analiz sonucu 56

Şekil 4. 15 H_2SO_4 varlığında gerçekleşen TX-Ci fotobaşlatıcısının, FA ve TSA moleküllerinin FT-IR spektrumları 57

Şekil 4. 16 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [$5,33x10^{-4}$ M] molekülünün metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu 58

Şekil 4. 17 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [$5,33x10^{-4}$ M]'nin metanol içerisindeki fotolizi (I_{UVA} = 100,7 $mW.m^{-2}$; I_{UVB} = 48,30 $mW.m^{-2}$) 59

Şekil 4. 18 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [$5,076x10^{-5}$ M]'nin metanol içerisindeki floresans yayınım ve emisyon spektrumu (λ_{uy}=390 nm) 60

Şekil 4. 19 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [$5,076x10^{-5}$ M]'nin metanol içerisindeki floresans yayınım ve emisyon spektrumu (λ_{uy}=450 nm) 60

Şekil 4. 20 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [4,81x10^{-7} M]'nin metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=420 nm) 61

Şekil 4. 21 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [4,81x10^{-7} M]'nin metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV\ (500\ nm)}$ = 1,1468)..... 62

Şekil 4. 22 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [4,81x10^{-7} M]'nin metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki değişim 63

Şekil 4. 23 FA-PCL polimeri..... 64

Şekil 4. 24 FA-PCL polimerinin sentez şeması..... 65

Şekil 4. 25 FA-PCL polimerinin $CDCl_3$ çözücüsünde alınan ^{1}H-NMR spektrumu 65

Şekil 4. 26 FA-PCL polimerinin QTOF analiz sonucu 66

Şekil 4. 27 FA ve FA-PCL polimerinin FT-IR spektrumları 66

Şekil 4. 28 FA [6,87x10^{-5} M]'nın metanol ve FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki alınan absorpsiyon spektrumları 67

Şekil 4. 29 FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisindeki fotolizi (I_{UVA} = 100,7 mW.m^{-2}; I_{UVB} = 48,30 mW.m^{-2}) 68

Şekil 4. 30 FA [3,814x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki ve FA-PCL (2,27x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki floresans yayınım spektrumları (λ_{uy}=320 nm)..... 69

Şekil 4. 31 FA [3,814x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu, **b)** FA-PCL (2,27x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu, **c)** FA-PCL (2,27x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisindeki fotobozunma öncesi ve sonrası floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}=320 nm)..... 70

Şekil 4. 32 FA [4,57x10^{-5} M]'nın metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=320 nm) 71

Şekil 4. 33 FA [4,57x10^{-5} M]'nın metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis spektrumundaki değişim..... 72

Şekil 4. 34 Amin (N-MDEA) varlığında ve yokluğundaki FA [4,57x10^{-5} M]'nın FT-IR spektrumları..... 72

Şekil 4. 35 FA-PCL PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=320 nm) 73

Şekil 4. 36 FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi (FA-PCL için $K_{SV\ (360,\ 380\ nm)}$ = 1,4121) 74

Şekil 4. 37 FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki değişim 75

Şekil 4. 38 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda farklı koşullarda (hava ve azot) FA-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyon reaksiyonunun polimer görselleri 77

Şekil 4. 39 a) FA-PCL polimerinin GPC sonucu, **b), c)** bazı FA-PCL-PMMA polimerlerinin GPC sonuçları 78

Şekil 4. 40 Farklı koşullarda (Azot ve hava) bazı FA-PCL–PMMA polimerlerinin, FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)'nin THF içerisindeki ve ferulik asit [6,87x10^{-5} M]'in metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları 80

Şekil 4. 41 Farklı koşullarda (Azot ve hava) bazı FA-PCL –PMMA polimerlerinin, FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki ve FA [3,814x10^{-4} M]'nın metanol içerisindeki floresans yayınım spektrumları 80

Şekil 4. 42 TX-Ci-PCL polimeri 81

Şekil 4. 43 TX-Ci-PCL polimerinin sentez şeması 82

Şekil 4. 44 TX-Ci-PCL polimerinin $CDCl_3$ çözücüsünde alınan ^{1}H-NMR spektrumu 82

Şekil 4. 45 TX-Ci-PCL polimerinin QTOF analiz sonucu 83

Şekil 4. 46 TX-Ci ve TX-Ci-PCL polimerinin FT-IR spektrumları 84

Şekil 4. 47 TX-Ci [5,3297x10^{-4} M] ve TX [1,573x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki ve TX-Ci-PCL (1 mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisindeki absorpsiyon spektrumları 85

Şekil 4. 48 TX-Ci-PCL (1 mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisindeki aydınlatmaya bağlı olarak (I_{UVA} = 100,7 mW.m^{-2}; I_{UVB} = 48,30 mW.m^{-2}) 86

Şekil 4. 49 Farklı dalga boylarında aydınlatılan TX-Ci-PCL (1 mg/mL=5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisinde absorpsiyon spektrumu 87

Şekil 4. 50 TX-Ci-PCL polimerinin farklı dalga boylarındaki olası dimerizasyon şeması 87

Şekil 4. 51 TX-Ci [5,076x10^{-5} M] ve TX [7,12x10^{-5} M] metanol içerisindeki ve TX-Ci-PCL (1 mg/mL=2x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) THF içerisindeki floresans yayınım spektrumları (TX-Ci ve TX: λ_{uy}=390 nm; TX-Ci-PCL: λ_{uy}=460 nm) 88

Şekil 4. 52 a) TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin metanol çözücüsü içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu (λ_{uy}=390 nm), **b)** TX-Ci-PCL (1 mg/mL=2x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu (λ_{uy}=320 nm), **c)** TX-Ci-PCL (1 mg/mL=2x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisindeki fotobozunma öncesi ve sonrası floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}=460 nm) 89

Şekil 4. 53 TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=420 nm) 90

Şekil 4. 54 TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV\ (490\ nm)}$ = 1,088)..... 91

Şekil 4. 55 TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki değişim 92

Şekil 4. 56 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, **a)** azot ve **b)** hava atmosferlerinde TX-Ci-PCL ile başlatılmış fotopolimerizasyon reaksiyonunun polimer görselleri 94

Şekil 4. 57 TX-Ci-PCL'nin MMA'nın N-MDEA varlığında elde edilen polimerin $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde alınmış ^{1}H-NMR spektrumu 94

Şekil 4. 58 TX-Ci-PCL ve bazı TX-Ci-PCL-PMMA polimerlerinin GPC sonuçları 95

Şekil 4. 59 Farklı koşullarda (azot ve hava) bazı TX-Ci-PCL–PMMA polimerlerinin ve TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki ve TX-Ci [5,3297x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları 96

Şekil 4. 60 a), b) Azot ve hava ortamlarındaki TX-Ci-PCL –PMMA (1mg/mL; 10 mg/mL), TX-Ci-PCL (1mg/mL) polimerlerinin THF içerisindeki, **c)** TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin metanol içerisindeki floresans yayınım spektrumları (TX-Ci-PCL-PMMA: λ_{uy}=330 nm; TX-Ci: λ_{uy}=390 nm; TX-Ci-PCL: λ_{uy}=460 nm) 98

Şekil 5. 1 TX-Ci-PCL'nin N-MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması .. 100

Şekil 5. 2 TX-Ci-PCL'nin N-MDEA yokluğundaki fotobaşlatma mekanizması 101

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlere bağlı absorpsiyonlarının bazı farklılıkları 14

Tablo 2. 2 Bazı I. Tip fotobaşlatıcıların kimyasal yapıları ve absorpsiyon dalga boyları 27

Tablo 2. 3 Bazı II. Tip fotobaşlatıcıların kimyasal yapıları ve absorpsiyon dalga boyları 29

Tablo 2. 4 Bazı fenolik bileşiklerin biyoaktif özellikleri 34

Tablo 2. 5 Bazı fenolik bileşiklerin biyolojik aktivitesi 35

Tablo 2. 6 Bazı besinlerin FA içerikleri 37

Tablo 2. 7 Bazı besinlerin FA içerikleri 38

Tablo 4. 1 MMA'nın H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [$1{,}462 \times 10^{-3}$ M] beraberinde N-MDEA [$1{,}462 \times 10^{-2}$ M] varlığında ve yokluğunda, farklı koşullarda (hava ve azot) gerçekleşen polimerizasyonu 52

Tablo 4. 2 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda azot atmosferinde FA-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu 76

Tablo 4. 3 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, hava atmosferinde FA-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu 76

Tablo 4. 4 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, azot atmosferinde elde edilen bazı FA-PCL-PMMA polimerlerin GPC sonuçları 79

Tablo 4. 5 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, hava atmosferinde elde edilen bazı FA-PCL-PMMA polimerlerin GPC sonuçları 79

Tablo 4. 6 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, hava atmosferinde TX-Ci-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu 93

Tablo 4. 7 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, azot atmosferinde TX-Ci-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu 93

Tablo 4. 8 MMA'nın varlığında ve yokluğunda, farklı koşullarda (azot ve hava) elde edilen bazı TX-Ci-PCL-PMMA polimerlerinin GPC Sonuçları 95

ÖZET

Fotoaktif Sinnamik Asit İçeren Makrofotobaşlatıcı Sentezi ve Karakterizasyonu

Nergis GÜLER

Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Meral AYDIN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Nergis ARSU

Radikalik fotopolimerizasyon, foto-aktif bileşiklerin UV veya görünür bölge ışığına maruz kalması ile oluşturduğu monomerik radikallerin varlığında gerçekleşen bir metottur. Oda sıcaklığında bile kısa sürede gerçekleşebilmesi, çevre dostu, ve düşük maliyet gibi avantajları sayesinde bilim ve teknolojik alanında kullanılan etkili bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının en önemli reaktanlardan biri fotobaşlatıcılardır. Bu sistemler, fotoaktif başlatıcılar, homolitik bölünme sonucu aktif türlerin oluşumuyla gerçekleşen I.Tip fotobaşlatıcılar ve yardımcı başlatıcı varlığında proton-koparımı yapan II.Tip fotobaşlatıcı sistemlerinden oluşmaktadır.

Son yıllarda yeni makrofotobaşlatıcı sistemlere olan ilgi giderek artmaktadır. Makromoleküler ve fotobaşlatıcı kavramlarının bir araya gelmesiyle oluşan sistemler makrofotobaşlatıcı sistemi olarak adlandırılmaktadır.

Bu sistemler polimer omurgasında veya omurga sonunda aktif hale gelerek reaksiyonun başlamasını sağlayacak grubun, moleküldeki yerine göre sistem içinde birbirine entegre olarak blok veya graft kopolimerlerin sentezinde fotoaktif bir başlatıcı molekülü olarak kullanılabilirler.

Literatürdeki sinnamik asit ve türevleri üzerine yapılan çalışmalar bu moleküllerin antikanser, antioksidan, antibakteriyel gibi yüksek biyolojik çeşitliliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle antibakteriyel kaplamalar, yaşlanmayı yavaşlatan ve önleyebilen ve birçok hastalığa neden olabilen serbest radikallerin temizlenmesinde antioksidan özelliği olan etkin maddelerdir.

Bu tez kapsamında, ilk olarak ferulik asitin tiyokzantonlanmasıyla yeni bir tiyokzanton türevi olarak amaçlanan fotobaşlatıcı molekülünün H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezi gerçekleştirildi. Ancak halka kapanmasının oluşmadığı saptandığı için deneysel çalışmalar H_2SO_4 varlığında gerçekleştirildi ve elde edilen fotobaşlatıcının görünür bölge reaksiyonları için önemli olduğu elde edildi. Bu sentez yönteminde, halka kapanması reaksiyonu sonucunda tiyokzantonlanmış ferulik asit elde edildi. Elde dilen fotobaşlatıcının yapısında bulunan fenolik OH grubunun fotobaşlatma etkinliğini durdurması nedeniyle OH grubu ε-Kaprolakton ile fonksiyonlandırılarak yeni bir makrofotobaşlatıcı sentezlendi. Bu makrofotobaşlatıcının fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri spektroskopik yöntemlerle incelendi.

Anahtar Kelimeler: Ferulik asit, tiyokzanton, makrofotobaşlatıcı, fotopolimerizasyon, ε-kaprolakton.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Makrophotoinitiator Containing Photoactive Cinnamic Acid

Nergis GÜLER

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Meral AYDIN

Co-supervisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Radicalic photopolymerization is a method that occurs in the presence of monomeric radicals formed by exposure of photo-active compounds to UV or visible light. It is preferred as an effective method used in the field of science and technology, thanks to its advantages such as being able to be processed in a short time even at room temperature, environmentally friendly, and low cost. One of the most important reactants in photopolymerization reactions is photoinitiators. These systems consist of Type I photoinitiators, which occur with the formation of active species as a result of homolytic fission after the photoactive initiators are excited to a triplet state, and Type II photoinitiator systems, which H-abstract in the presence of a co-initiator.

In recent years, interest in new macrophotoinitiator systems has been increasing. Systems formed by the combination of macromolecular and photoinitiator concepts are called macrophotoinitiator systems.

These systems can be used as a photoactive initiator molecule in the synthesis of block or graft copolymers by being integrated into each other within the system, depending on the location of the group in the molecule that will activate and initiate the polymerization reaction at the polymer backbone or at the end of the backbone.

Studies on cinnamic acid and its derivatives in the literature show that these molecules have high biological diversity such as anticancer, antioxidant and antibacterial properties. Therefore, antibacterial coatings are active substances with antioxidant properties that can slow down and prevent aging and clear free radicals that can cause many diseases.

Within the scope of this thesis, the photoinitiator molecule, intended as a new thioxanthone derivative, was first synthesized by thioxanthonation of ferulic acid in the presence of H_2SO_4 and CH_3COOH. However, since it was determined that ring closure did not occur, experimental studies were carried out in the presence of H_2SO_4 and it was determined that the photoinitiator obtained was important for visible region reactions. In this synthesis method, thioxanthonated ferulic acid was obtained as a result of the ring closure reaction. Since the phenolic OH group in the structure of the resulting photoinitiator stopped the photoinitiation activity, a new macrophotoinitiator was synthesized by functionalizing the OH group with ε-Caprolactone. The photophysical and photochemical properties of this macrophotoinitiator were examined by spectroscopic methods.

Keywords: Ferulic acid, thioxanthone, macrophotoinitiator, photopolymerization, ε-caprolactone.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Işık olan elektromanyetik radyasyon, doğrusal dalgalar halinde yayılan bir elektromanyetik dalgadır. Işık foton adı verilen parçacıklardan oluşur. Bu parçacıkların enerjisi, Planck-Einstein denklemi ile elde edilir ve ışık yalnızca bu enerji miktarları içinde absorplanabilir veya yayılabilir (Guillet, 1985).

Elektromanyetik radyasyon, monomerler, oligomerler ve polimerlerin yer aldığı çoğu proseste enerji kaynağı olarak tercih edilmektedir. Radyasyonun enerjisi dalga boyu azaldıkça artar, kısa dalgalar büyük miktarda enerji içerir (Ravve, 2006). Fotokimyasal reaksiyonlarda, uygun dalga boyundaki bir fotonun soğurulması sonrasında çeşitli kimyasal ve fiziksel olaylar meydana gelebilmektedir (Guillet, 1985).

Fotokimya, madde ile ışığın fotonları arasındaki etkileşimleri ve foton soğurulmasının yarattığı elektronik olarak uyarılmış durumdan kaynaklanan fiziksel ve kimyasal süreçleri inceleyen kimya dalıdır. Bu terim genellikle görünür absorbsiyon ve UV radyasyonları ile meydana gelen kimyasal reaksiyonları tanımlamak için kullanılır. Fotokimyanın gücü ve çok yönlülüğü, dünyanın birçok yerinde yaşam kalitemizi iyileştirmede giderek daha önemli hale geldi. Günlük yaşamdaki bazı fotokimya örnekleri arasında fotosentez, güneş ışığıyla D vitamini oluşumu vb. yer almaktadır (Ravve, 2006).

Fotopolimerizasyon, sıvı reçine sistemlerinin ışık enerjisiyle katı polimer yapısına dönüştürülmesini sağlayan bir yöntemdir. Radikal, katyonik veya anyonik gibi farklı polimerizasyon türleri vardır. Bu işlemler fotoaktif başlatıcı tipine bağlı olarak gerçekleşmekte ve serbest radikal polimerizasyonları diğer polimerizasyon türlerine göre daha fazla ilgi görmektedir (Ferreri & Chatgilialoglu, 2012). Günümüzde fotopolimerizasyon, çeşitli kaplamalar, mürekkepler, tekstil, sağlık ve dişçilik uygulamaları gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Kazancioglu vd., 2021).

Fotobaşlatıcılar, radyasyona maruz kaldıklarında reaktif türler (radikaller, anyonlar veya katyonlar) oluşturan moleküllerdir (Ravve, 2006). Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının anahtar bileşenleridirler. Bölünme (Tip I) ve H-abstrakte etme tipi (Tip II) fotobaşlatıcı sistemler olmak üzere iki tip olarak sınıflandırılırlar (Kazancioglu vd., 2021).

Tip II fotobaşlatıcılar genellikle tek moleküllü radikal oluşumuna dayalı olarak Tip I fotobaşlatıcılardan daha yavaş serbest radikaller üretirler (Balta & Arsu, 2013).

Son yıllarda görünür bölge fotobaşlatıcı sistemlerine olan ilgi giderek artmaktadır (Dumur, 2023). Görünür bölge fotobaşlatıcıları elektromanyetik spektrumda 400-700 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon kabiliyeti olan ve bu görünür bölge aralığında gerçekleşen reaksiyonları başlatmak için kullanılan başlatıcı sistemleridir (Karaca vd., 2016). Yoğun araştırmalar sonucunda UV ışığına maruz kalma süresi ve kullanılan dalga boyu nedeniyle bazı dezavantajları olduğu görülmüştür. Özellikle, UV-C ışığının sağlık açısından olumsuz etkilerinin olduğu iyi bilinmektedir. Görünür ışıkta fotobaşlatıcı sistemlerin geliştirilmesine olan ilgi fotopolimerizasyon uygulamalarının kapsamıyla da desteklenmektedir. Özellikle diş hekimliği, 3D/4D baskı ve kaplamalar fotopolimerizasyonun en popüler uygulama alanları olarak gösterilebilir (Dumur, 2023).

Son yıllarda yeni makrofotobaşlatıcı sistemlere olan ilgi giderek artmaktadır. Makromoleküler ve fotobaşlatıcı kavramlarının bir araya gelmesiyle oluşan sistemler makrofotobaşlatıcı sistemi olarak adlandırılmaktadır. Bu sistemler polimer omurgasında veya omurga sonunda aktif hale gelerek reaksiyonun başlamasını sağlayacak grubun, moleküldeki yerine göre sistem içinde birbirine entegre olarak blok veya graft kopolimerlerin reaksiyonlarında fotoaktif bir başlatıcı molekülü olarak kullanılabilirler (Degirmenci vd., 2002; Wei & Liu, 2009).

Günümüzde fenolik bileşikler (FB), bilim camiası tarafından en çok incelenen biyoaktif molekül sınıflarından biridir. Bugüne kadar yapılan birçok bilimsel çalışmalarda doğada bulunan fenolik bileşenlerin birçok hastalığı iyileştirmesine imkan veren önemli biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir (Albuquerque vd., 2020; Wen, 2003).

Fenolik bileşenler kimyasal olarak yapılarında aromatik halka grubu bulunduran yapılarında bir veya birden fazla hidroksil grubu içermektedir.

Bir hidrojen atomunun ve/veya bir elektronun serbest radikallere katılması nedeniyle antioksidan olarak kabul edilir ve oksidasyon zincir reaksiyonunun kırılmasına neden olur. Antioksidan etkisi hidroksil gruplarının sayısına ve konumuna bağlıdır. Fenolik bileşenlerin zengin içerikleri aydınlatılarak önemli fenolik asitler türevlerine, fenil asetik asit türevleri, lignin, ksanton, sinnamik asit Ferulik asit (FA) fenolik asit türevlerinden olan hidroksisinnamik asit grubuna ait ve kapalı formülü $C_{10}H_{10}O_4$ olan organik bir bileşiktir. Hidroksisinnamik asitler (HAS) adını, 1866 yılında Ferula foetida Regel bitkisinin bileşeni olarak keşfedilen ferulik asitin izole edildiği bitkiden almaktadır (Sova, 2012). Monohidrik bir sinnamik asit olan ferulik asidin (FA) biyolojik aktivitesi aynı zamanda kimyasal yapısıyla da ilgilidir. Benzen halkasında ve komşu C = C çifte bağında elektron donör olarak bulunan grupların varlığı, serbest radikaller için bir reaktif alan sağlar. Ek olarak, bu tür fenolik sistemlerin biyolojik etkinliğinin yapıya güçlü bir şekilde bağlı olması beklenmektedir, bu da onların yapısal tercihlerine ilişkin çalışmaları çok işlevli biyolojik etkilerinin anlaşılması için gerekli kılmaktadır (Calheiros vd., 2009). Ferulik asitin çeşitli biyolojik kullanımları vardır. Bunlar arasında antioksidan, antialerjik, antikarsinojenik, antiinflamatuar, antimikrobiyal ve antiviral olmak üzere çok çeşitli biyomedikal etkiler sergiler. Aynı zamanda çapraz bağlama maddesi güneş kremlerinde ve cilt losyonlarında fotokoruyucu bileşen olarak önemli uygulamaları da bulunmaktadır (Ciftci vd., 2015; Letsidi, 2018).

1.2 Tezin Amacı

Son zamanlarda fotobaşlatıcıların sebep olduğu migrasyon sorunlarını azaltmak amacıyla polimerik ürünlerin fonksiyonelleştirilmesiyle yeni makrofotobaşlatıcılar geliştirilmektedir. Çoğu makrofotobaşlatıcı, polimerik yapılara fotoaktif moleküllerin entegre edilmesiyle sentezlenmiştir. Bu amaçla, hızlı, basit ve çevre dostu gibi üstün özelliklere sahip bir metotla yeni bir II. Tip makrofotobaşlatıcının sentezlenmesi amaçlandı.

1.3 Hipotez

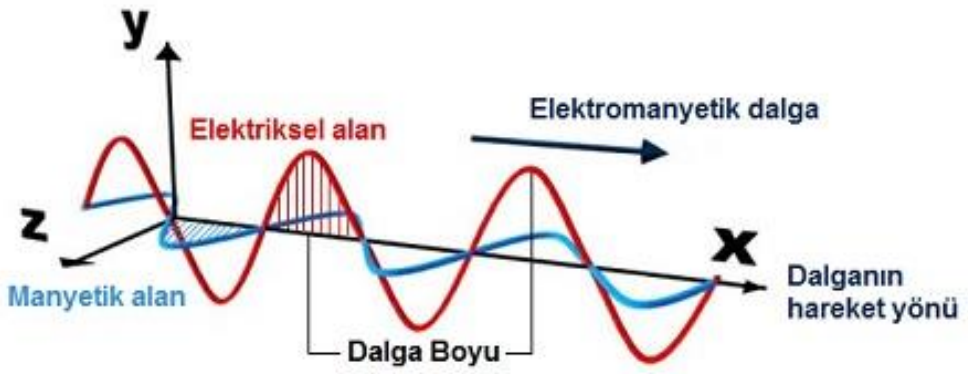
Bu çalışmada, ferulik asit içeren yeni bir tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcı sentezi iki farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirildi. İlk sentez yönteminde, çözücü olarak CH_3COOH kullanıldığı reaksiyon ortamında tiyosalisilik asit ile halka kapanmasının oluşmadığı saptandığı için deneyler CH_3COOH ilave edilmediği ortamda yürütüldü. Sentezlenen fotobaşlatıcının fotofiziksel özellikleri UV-Vis, floresans ve fotoliz gibi yöntemler kullanılarak incelendi. Elde edilen fotobaşlatıcı molekülünün fotopolimerizasyon çalışmalarında ise model bir akrilat olan metil metakrilat ile gerçekleştirildiğinde sentezlenen başlatıcı molekülünün yapısındaki fenolik OH grubunun radikallerin etkinliğini sönümleme nedeniyle fotobaşlatıcının yapısında modifikasyona gidilerek, yeni bir makrofotobaşlatıcı olarak ε-Kaprolakton varlığında yeni bir biyobazlı makrofotobaşlatıcı sentezi yapıldı. Sentezlenen makrofotobaşlatıcının fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri spektrofotometrik yöntemlerle incelendi.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Işığın Doğası

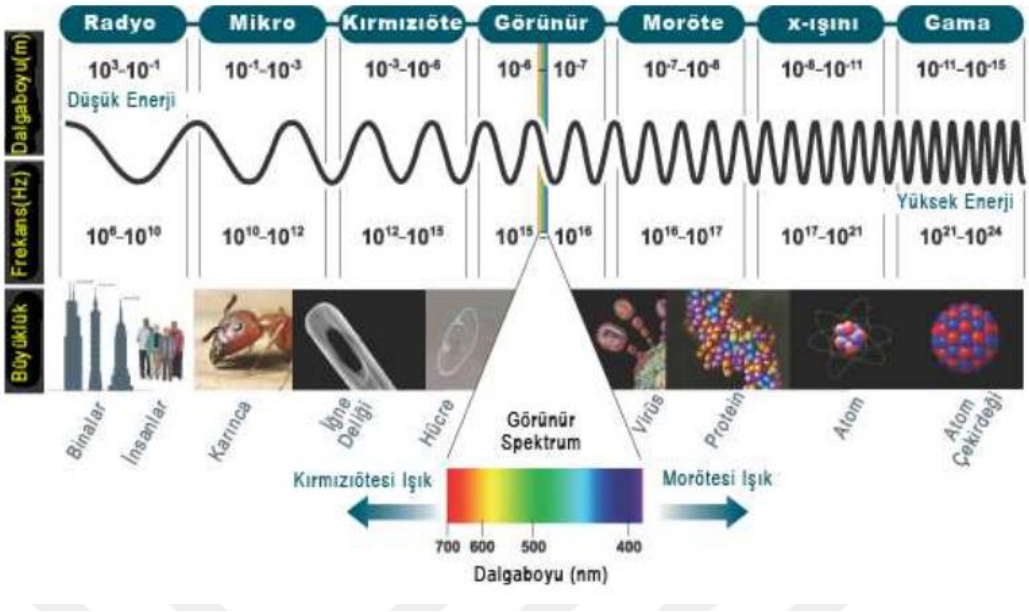
Işık, evrende her yerdedir ve diğer adıyla elektromanyetik dalga olarak da bilinir. (Clark & Macquarrie, 2008). Tüm elektromanyetik radyasyonlar vakum ortamında $c=2,9979x10^{10}$ cm/s hız da hareket eder. Elektromanyetik radyasyonun bir şekli olarak bilinen ışık, doğrusal dalgalar halinde yayılan bir elektromanyetik dalgadır. Işık, foton adı verilen enerji paketlerinden oluşur. Her bir paketçik Planck eşitliği ile hesaplanan enerji miktarlarına sahiptir ve bu enerji paketçiklerinin oluşturduğu ışık, sadece bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir veya yayılabilir (Guillet, 1985; Ravve, 2006).

Elektromanyetik dalga, bir düzlem doğrultusunda enine bir dalga olup hem birbirine hem de hareket doğrultusuna dik olarak konumlanan elektrik (E) ve manyetik alana (M) sahiptir (Guillet, 1985).



Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Elektromanyetik ışınlar, frekans ve dalga boyuna göre sınıflandırılır. Bir elektromanyetik spektrumunun içerdiği kısımlar; radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür bölge (Vis), morötesi, (UV), X-ışınları ve gamma ışınları olarak sıralanmaktadır. Işığın absorplanmasıyla ilgili tüm fotokimyasal süreçler, 200-700 nm dalga boyu aralığında meydana gelmektedir (Pappas, 1987).



Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik radyasyon, monomerler, oligomerler ve polimerlerin yer aldığı birçok proseste enerji kaynağı amacıyla tercih edilmektedir. Radyasyonun enerjisi dalga boyu azaldıkça artar, düşük dalga boylarında enerji oranı daha yüksektir. Absorplanan enerji, fotokimyasal alanda polimerizasyon veya çapraz bağlanma reaksiyonlarını başlatma kapasitesine sahip türleri meydana getirir (Ravve, 2006). Reaksiyon ortamındaki tüm bileşenler gelen ışıktaki fotonları absorbe etmez. Absorpsiyonun gerçekleşmesi sonucunda serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu kesin sonuç olarak beklenemez (Davidson, 1999).

2.2 Fotokimya

Organik moleküllerin fotokimyasal reaksiyonları, geniş uygulama alanları sebebiyle oldukça dikkat çekmektedir. Tüm kimyasal reaksiyonlarla ilişkili bir aktivasyon enerjisi vardır ve bu nedenle, dış kaynaktan harici bir enerji girişi olmadan herhangi bir kimyasal dönüşüm mümkün değildir. Enerjinin bir molekül tarafından absorplanması kuantize edilebilir. Üç farklı uyarılma türü gerçekleşebilir: dönme, titreşim ve elektronik. Karanlık ortamda çok düşük sıcaklıktaki bir molekül en düşük dönme ve titreşim seviyelerini doldurmaya yetecek enerjiye sahip olması mümkündür. Sıcaklık arttıkça da daha yüksek dönme ve titreşim halleri meydana gelebilir. Bu olaylarla birlikte, bir bağın kopması için yeterli enerji oluşur.

Fotokimyasal reaksiyonlar termokimyasal (karanlık) reaksiyonlardan farklı süreçleri içerir. Bir fotoreaksiyonun aktivasyonu, ışığın absorpsiyonunu içerir ve ışık varlığında gerçekleşir. Termal reaksiyonun aktivasyonu sıcaklığa bağlıdır ve moleküler çarpışmalarla meydana gelir.

Fotokimyasal reaksiyonların, termal reaksiyonlara kıyasla daha fazla önem taşıyan iki temel özelliği vardır. İlk olarak reaksiyonlar, temel halde bulunan uyarılmamış moleküle kıyasla, daha yüksek enerjili moleküllerin uyarılmış durumunda meydana gelir. İkincisinde, reaksiyonlar genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir, böylece istenilen ürünler soğuk ortamda elde edilebilir. Bu nedenle, elde edilen ürünlerin aktivasyon enerji bariyerini aşmak için fazla enerjinin radyasyon yani ışık olarak dışarıya yayınımı sağlanarak, büyük halkalı yapıların sentezlenmesi mümkündür.

UV veya görünür ışık, fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için gerekli enerjiyi sağlayan ışık kaynağıdır ve organik moleküllerin bu ışığa maruz kalmasıyla gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardır. Fotokimyasal bir reaksiyonda, moleküllerin temel halden uyarılmış hale gelebilmesi için belirli bir dalga boyundaki ışık absorplanması gerekir. Kuantum teorisine göre hem madde hem de ışık kuantize edilmiştir ve ışığın yalnızca belirli enerjileri belirli bir enerji tarafından absorplanabilir. Bir organik molekül tarafından ışığın absorplanması veya yayılması, fotonlardan enerji transferi sonucu oluşur.

Fotonların, dalga ve parçacık benzeri özelliklerinin var olması sebebiyle, bir fotonun enerjisi Planck eşitliği tarafından hesaplanmaktadır.

$$E = h\upsilon \quad (2.1)$$

Burada h ile ifade edilen Planck sabitidir ve değeri $6{,}63 \times 10^{-34}$ Js' dir. υ, belirli bir noktadan geçen dalga sayısını ifade eden aynı zamanda frekans olarakta belirtilir. Birimleri s^{-1} veya Hertz (Hz) ile ifade edilir.

$$\upsilon = c / \lambda \quad (2.2)$$

c, ışık hızıdır ve λ, fotonun dalga boyunu ifade eder.

$$E = h\upsilon = hc / \lambda \quad (2.3)$$

Enerji kaynağı olan bir ışığın yani fotonun enerji miktarı frekansıyla doğru orantılı, dalga boyuyla ters orantılıdır. Bir mol fotonun enerjisi ($6{,}02 \times 10^{23}$ foton) kJ mol^{-1} olarak ifade edilir. Einstein enerjisi, fotonların Avogadro sayısı (N_A) Nhc/λ 'ya eşittir (Ravve, 2006; Dinda, 2017).

2.2.1 Fotokimyasal Reaksiyonlarda Kullanılan Işık Kaynakları

Elektromanyetik spektrumdaki ultraviyole bölge için cıva buharlı lambalar uygundur. Bu lambalar temel olarak 214, 254, 313 ve 366 nm dalga boylarında ışık yayarlar. Düşük basınçlı civa lambaları, 254 nm'de güçlü bir spektral çizgi yayar. Görünür bölge için tungsten lamba veya daha güçlü olan bir ksenon ark lambaları uygundur. Numunenin ışıkla olan etkileşimi sonucundaki radyasyonun bileşimi, bir spektrofotometredeki filtreler tarafından kontrol edilebilir. Aromatik bileşiklerin reaksiyonu için 254 nm'de ışıma yapması tercih edilir. Bu dalga boyundaki bir molekülün ışığı absorplayabilmesi için, bir fotonun enerjisi $2{,}86 \times 10^4 / 254 = 112{,}6$ kcal mol^{-1}'e eşittir. Bu enerji, aromatik bir bileşikteki kovalent bağların birçoğunun koparılması için yeterlidir (Ravve, 2006).

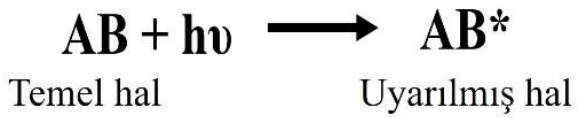
2.2.2 Fotokimya Kanunları

Fotokimya alanında ışığın absorplanmasını içeren süreçler, iki önemli temel yasaya dayanmaktadır;

1. **Grotthuss-Draper Kanunu:**

Bu yasa, sadece bir madde/molekül tarafından absorplanan ışığın, fotokimyasal değişime neden olacağını belirtir (Klan & Wirz, 2009).

Bu yasa, ışık absorpsiyonunun bir kuantum prosesi olduğunu ve bir fotonun sadece tek molekül tarafından absorplanabileceğini belirtir. Örneğin;



Çoğu durumda Stark-Einstein yasası geçerlidir, fakat bir molekülün aydınlatılması amacıyla lazer gibi çok yoğun ışık kaynaklarının kullanılması durumunda meydana bazı istisnalar gelebilir.

Fotonlar, 10^{-15} saniye içerisinde absorbe edilebilir. Bu kısa sürede absorpsiyon yapan molekülün elektronik konfigürasyonu değişir, ancak molekülün atomik yapısında bir değişme gerçekleşmez.

1) Molekülün yapısında, absorpsiyon kapasitesine sahip olan kromoforik grupların bulunması gerekmektedir (Schnabel, 2007). Kromofor, moleküldeki ışığı absorplayabilen doymamış bir grup olarak tanımlanır. Bileşiğe herhangi bir renk verebilir veya vermeyebilir. Önemli kromoforlardan bazıları; karbonil, azo, keto, nitro, nitrozo, tiyo, etilen vb. (Rabek, 1996).

2) İki komşu enerji seviyesi arasındaki elektronik geçişler moleküldeki yük transferlerinde değişikliklere sebep olur (Schnabel, 2007).

2.3 Kuantum Verimi

Fotokimyasal reaksiyonlarda, uygun dalga boyundaki bir fotonun absorpsiyonu sonrasında çeşitli kimyasal ve fiziksel olaylar meydana gelebilir. Bu oluşan olaylarda, bir numunenin fosforesans veya floresans derecesini gösteren bir ‘’fotokimyasal olaylarda, reaksiyona giren/oluşan molekül sayısı ile birim zamanda absorbe edilen fotonlarla ilgili niceliksel bir bağlantı’’ kuantum verimi (Φ) şeklinde ifade edilir (Eşitlik 2.4).

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

Kuantum verimi ile fotokimyasal reaksiyonun mekanizması belirlenebilir. Φ değeri ise;

Φ = 1 ise; absorbe edilen her foton için bir fotokimyasal reaksiyon meydana gelir.

Φ < 1 ise; ana reaksiyonla rekabet halinde olan bir yan reaksiyon mevcuttur.

Φ > 1 ise; bir zincir reaksiyon meydana gelir.

Enerjinin Korunumu Yasasın' da, tüm süreçlerin başlangıç kuantum verilerinin toplamı 1'e eşittir. $\Phi_{toplam} = \Sigma\Phi_I = 1$ (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan & Drisko, 1976).

2.4 Lambert-Beer Kanunu

Lambert-Beer yasasına göre, eğer monokromatik bir ışık üniform bir kalınlıktaki bir cisimden geçiyorsa absorplayıcı merkezlerin hareket ettiği homojen ortam ile absorplayıcı birbirlerinden bağımsız olarak absorbe edilirse ışığın enerjisi Lambert-Bouguer yasasıyla bulunur. Bu kanuna göre, absorbe edilen ışık, gelen ışığın yoğunluğundan bağımsızdır ve ışığın yoğunluğu, absorplayıcı sistemin kalınlığıyla orantılı olan kısım kadar azalır. Ayrıca Beer kanunu, absorplanma olayının absorplayıcı merkezlerinin sayısıyla orantılı olduğunu belirtir.

Bu iki yasa genellikle birleştirilir ve başka bir deyişle şu şekilde de ifade edilebilir:

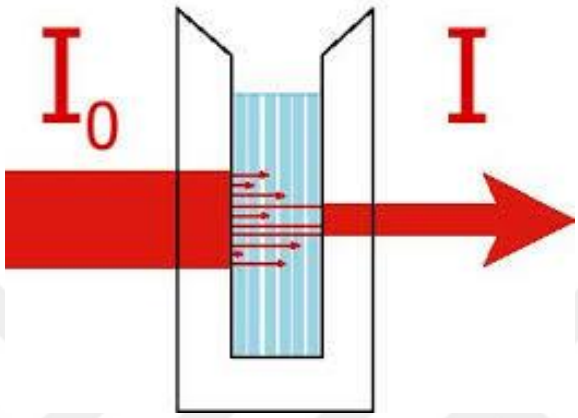
Bir madde tarafından absorbe edilen ışığın yoğunluğu, onun molar absorptivite katsayısıyla (ε) ilişkilidir. Molekülün ışığa maruz kalmasıyla absorpladığı ışığın şiddeti (I/I_0) Beer-Lambert yasasıyla açıklanır. Absorplanan ışığın (I) ve absorplanmadan gelen ışığın (I_0) şiddetinin oranının, absorplayıcı merkezlere sahip numunenin molaritesine (c) ve ışığın küvet içerisindeki kattetiği mesafe (l) ile bağlantılıdır;

$$A = \log (I_0 / I); \quad (2.5)$$

$$\mathbf{A = \varepsilon cl} \quad (2.6)$$

Burada c, absorplayıcı merkezlere sahip numunenin $mol.L^{-1}$ biriminden molaritesine ve l cm biriminden ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığıdır.

Molar absorptivite katsayısı (ε), bir molekülün ışıkla etkileşimi sırasında absorplayabileceği fotonlarının olasılığının bir ölçüsüdür. ε sadece kullanılan maddeye özel olan ve ışığın dalga boyuna göre değişen, ışığa maruz bırakılan ortamın kalınlığına, konsantrasyonuna ve ışık yoğunluğuna bağlı olmayan bir katsayıdır (Ravve, 2006; Pappas, 1987; Kemp, 1987).



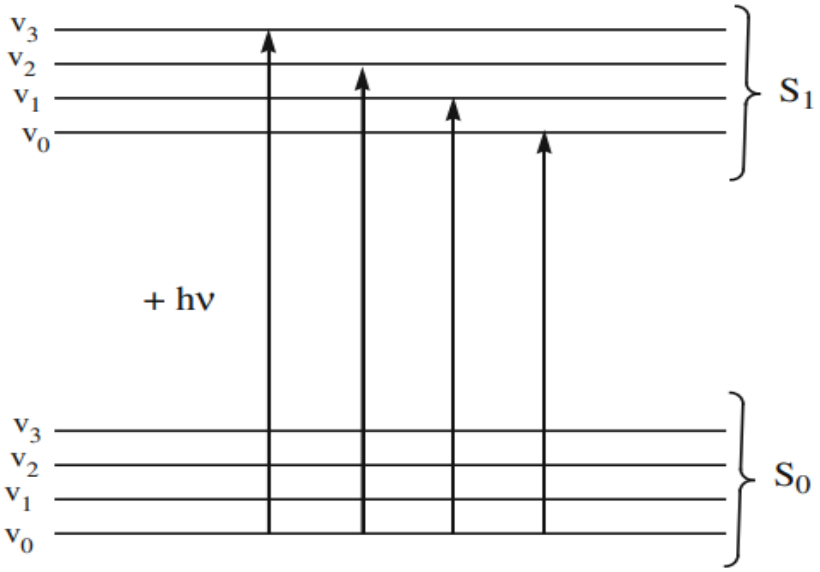
Şekil 2. 3 Lambert Beer yasasının şematik gösterimi

2.5 Işığın Absorplanması

Işığa maruz kalan molekül yapılarının üzerindeki fonksiyonel gruplar olarak bilinen kromoforik gruplara absorplanma olayının gerçekleşebilmesi için ihtiyaç duyulur. UV veya görünür bölge ışığına maruz kalan, bir molekül tarafından absorpsiyon işlemi elektronların düşük enerji yörüngesinden daha yüksek enerji yörüngesine geçmesiyle sonuçlanır (Ravve, 2006). Işığı absorplayan moleküller uyarılmış moleküllerdir. Bu uyarılmış halde bulunan moleküller sayesinde fotokimyasal reaksiyonlar meydana gelir.

Işığın moleküller tarafından absorpsiyonu, elektronların bir elektronik durumdan diğerine çok daha hızlı geçişine neden olur. Bir fotonun absorpsiyonuyla gerçekleşen elektronik geçişe dikey geçiş veya Franck-Condon geçişi denir.

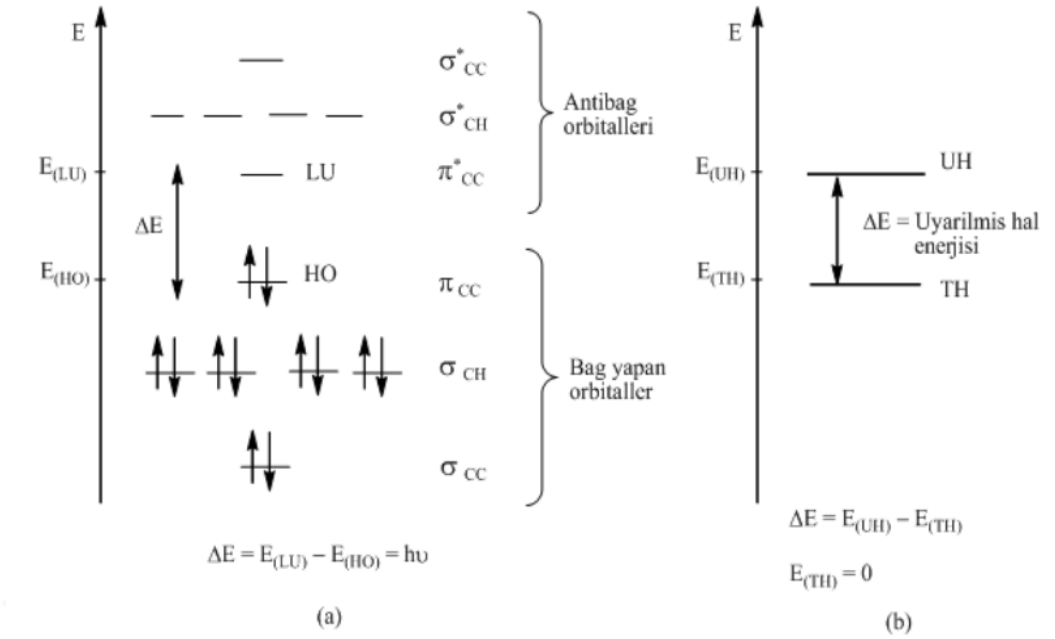
Işığı absorplayan bir molekülde, elektronun hem elektronik hem de titreşim hallerinde değişiklikler meydana gelir ve bu geçiş elektronun titreşimsel geçişi olarak adlandırılır. Şekil 2.4, diatomik bir molekülün elektronik temel hal (S_0) ve ilk uyarılmış elektronik hal (S_1) için Morse potansiyel enerji eğrisi olarak bilinen potansiyel enerji eğrisini göstermektedir (Ravve, 2006; Dinda, 2017).



Şekil 2. 4 Diatomik bir molekülün temel elektronik halden ilk uyarılmış hale geçişini gösteren hallerin şematik gösterimi

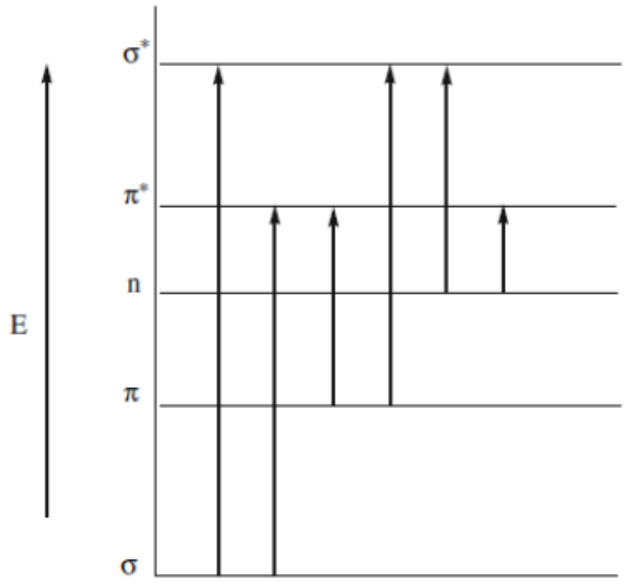
2.6 Elektronik Geçişler

Bir molekül uyarılmadan önce temel enerji düzeyindedir. Bu durum, elektronların moleküler orbitallere (MO) yerleşmeye başladığı temel durum olarak bilinir. Her moleküler yörünge en fazla iki elektron içerir ve zıt yönlü olmalıdır. Bir molekülün elektronik olarak uyarılmış durumda bulanabilmesi için en yüksek moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkıyla aynı enerjiye sahip foton absorbe etmesi gerekir (Cowan & Drisko, 1976).



Şekil 2. 5 Etilen molekülüne ait MO enerji diyagramı

Bilinen elektronik geçiş türleri Şekil 2.6 ‘da bulunmaktadır. Işığa meyilli kromoforik gruplar için, genellikle π orbitalleri bağ yapabilen orbitaller olup n orbitalleri bağ yapmayan orbitaller olarak bilinir. Uyarılmış moleküllerin elektronları π* anti-bağlanma orbitallerine geçer ve bu orbitallere geçiş olabilmesi için, molekülün eşleşmemiş elektron gruplarına sahip olması gerekir. Örneğin karbonil grubunun yapısında hem π hem de n bağlanma orbitalleri vardır. Işığı absorplayan elektronlar bu orbitallerden π* orbitaline yükselmesine neden olur (Cowan & Drisko, 1976). Üstelik n-π* ve π-π* geçişleri fotokimyasal süreçlerde en sık kullanılanlarıdır. (Dinda, 2017).



Şekil 2. 6 Elektronik geçişlerin enerji diyagramında gösterimi

π → π* ve n → π* geçişleriyle ilgili olan absorpsiyon olayları arasında bazı farklılıklar vardır (Tablo 2.1).

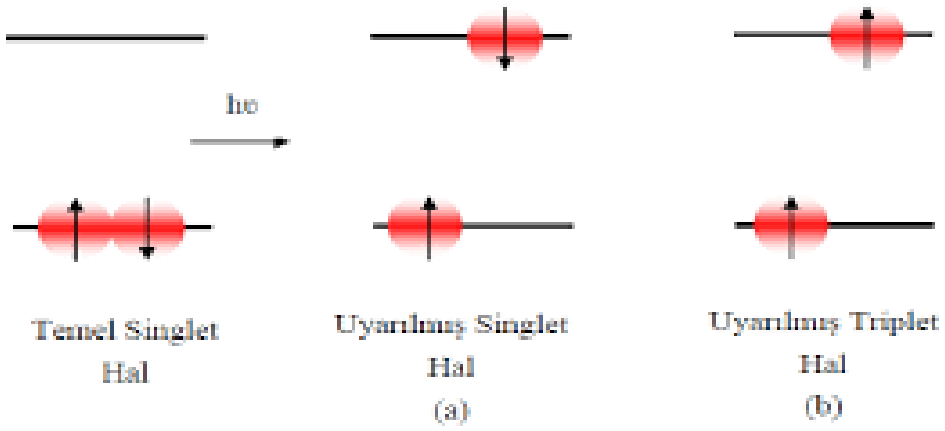
Tablo 2. 1 π → π* ve n → π* geçişlere bağlı absorpsiyonlarının bazı farklılıkları

π → π* geçişleriyle ilgili absorsiyonlar	**n → π* geçişleriyle ilgili absorsiyonlar**
Daha kısa dalga boylarında meydana gelir (220–260 nm).	Daha uzun dalga boylarında meydana gelir (270–350 nm).
Sübstitüsyon, absorpsiyonu daha büyük dalga boyuna taşır.	Sübstitüsyon, absorpsiyonu daha küçük dalga boyuna taşır.

2.7 Singlet ve Triplet Haller

Floresans ve fosforesans arasındaki farkı anlamak için, elektron spini hakkında bilgi sahibi olmayı ve singlet ve triplet durumlar arasındaki farkları bilmeyi gerektirir. Pauli Dışlama İlkesi, bir atomun iki elektrondan (n, l, ml, ms) oluşan aynı dört kuantum sayısına sahip olamayacağını ve zıt spinli olmaları gereken her yörüngede yalnızca iki elektronun bulunabileceğini belirtir. Eşleşmiş spinler nedeniyle çoğu molekülde manyetik alan görülmez ve diyamanyetiktir. Eşleşmemiş elektron içeren serbest radikaller paramanyetiktir ve manyetik momentleri manyetik alan yönüne çekerler (Valeur & Berberan, 2012; Braun & Pietsch, 1991).

Bir atom veya molekülün en kararlı hali, elektronların en düşük enerjiye sahip yörüngelerine "Hund" kuralına uygun yerleştirilmesiyle oluşur. Bu durumda, atom veya molekülün temel enerji seviyesi meydana gelir. Elektronların eşleştiği bir molekülün durumu temel singlet hal (S_0) olarak adlandırılır. Temel haldeki uyarılan molekül, birinci uyarılmış singlet hale (S_1) geçer. Uyarılmış singlet haldeki moleküllerde uyarılmış elektron, molekülün yapısından dolayı spin değiştirebilir. Bir molekülde paralel spinle yerleşmiş iki elektron varsa “triplet hal” (T_1) adı verilir (Cowan & Drisko, 1976).

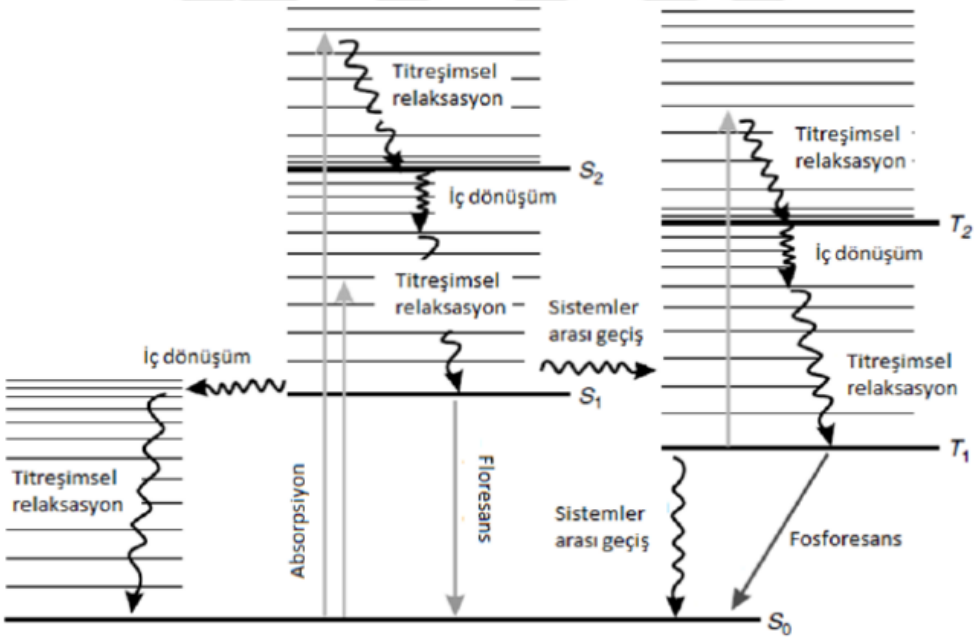


Şekil 2. 7 Elektron konfigürasyonları

2.8 Uyarılmış Hallerin Enerji Yayınımı

Absorplanan bir molekül uyarılmış duruma gelerek kararsız bir haldedir. Bu yüzden absorpladığı enerjinin fazlasını serbest bırakarak kararlı hale gelmeye çalışır ve bu durumda ömrü kısadır. Kararlı yani temel haline dönmek isteyen molekül, üzerindeki enerjisinin çoğunu ya da bir miktarını radyasyon şeklinde yani 'lüminesans'' şeklinde yayabilir. ''Kemilüminesans''olayında, absorplanan bir molekülün uyarılması kimyasal bir yolla meydana gelmektedir. Işık tarafından absorplanan fotonların absorbe edilmesiyle ortaya çıkan uyarılma olayına ise "fotolüminesans" denir (Bauer vd., 2000).

Jablonski diyagramı, fotolüminesans özelliklerine sahip bir molekül tarafından ışığın absorpsiyonu ve emisyonu arasındaki süreçleri gösteren bir tür enerji diyagramıdır. Bu diyagram, adını floresans spektroskopisi alanının babası olarak tanımlanan Profesör Alexander Jablonski'den almıştır.



Şekil 2. 8 Jablonski Diyagramı

Bu Yukarıdaki Şekil 2.8'de dikey eksen enerjiyi, yatay sütunlar ise enerji seviyelerini temsil etmektedir. Jablonski diyagramına bakıldığında temel haldeki (S_0) molekül ışığa maruz kalarak uyarılır ve birinci uyarılmış singlet hale (S_1) veya ikinci uyarılmış singlet hale (S_2) gelir. Daha sonra bu halden temel hale veya triplet hale geçer.

Birinci uyarılmış triplet halin en dış orbitalinde bulunan elektronlar aynı yönde oldukları için elektronların birbirini itmesi söz konusudur. Bu sebeple uyarılmış birinci triplet haline enerjisi birinci uyarılmış singlet enerjisinden daha düşüktür. Bu işlem spinde bir değişiklik gerektirdiğinden triplet halin doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür; düşük olasılığa sahip bu tür bir geçişe "spin yasaklı geçiş" adı verilir (Smith & Hanawalt, 1969).

Sistemiçi geçiş (IC), aynı spinli ($S_0 \rightarrow S_1$) haller arasında ışımasız spin izinli geçişlerdir.

Sistemlerarası geçiş (ISC), farklı spinli ($S_1 \rightarrow T_1$ veya $T_1 \rightarrow S_0$) iki elektronik durum arasındaki ışımasız spin yasaklı geçişlerdir.

Titreşimsel relaksasyon; UV ve görünür bölge radyasyonunun absorplanma olayında, ışığa maruz bırakılarak uyarılan hale gelmiş molekül, elektronik seviyelerin farklı titreşim enerji seviyelerinden kazandığı fazla enerjinin bir kısmını veya tamamını titreşim yoluyla kaybederek, aynı uyarılmış enerji seviyesi durumunun temel titreşim enerji seviyesine ulaşır. Bulunduğu yerde bu süreç diğer moleküllerle çarpışma yoluyla gerçekleşir (Davidson, 1999; Cowan & Drisko, 1976).

2.9 Floresans

Uyarılmış durumda molekül, uyarılma sırasında enerji kazanır ve kararsız hale gelir, bu nedenle sistemlerarası ve sistemiçi geçişler, titreşimsel relaksasyon, floresans ve fosforesans ile enerjiyi azaltarak düşük enerji seviyesine geçerek kararlı hale gelmek ister.

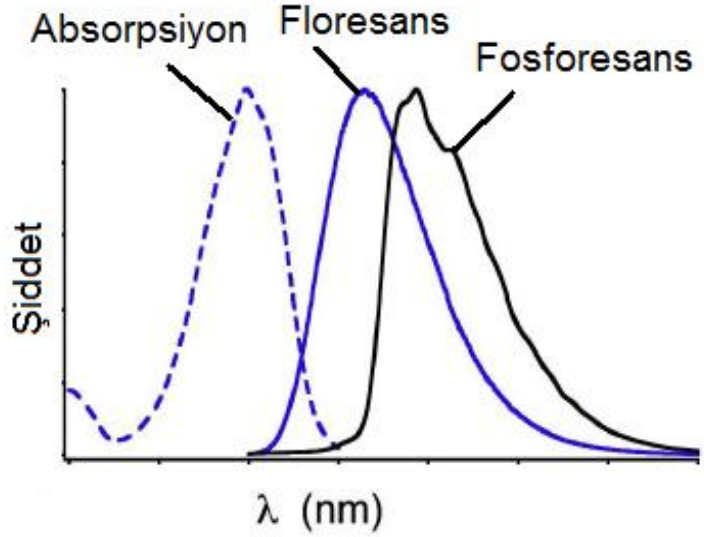
Birinci uyarılmış singlet durumdan (S_1) temel singlet duruma (S_0) spin izinli bir geçiş süreci sırasında yayılan ışığa floresans denir ve pikosaniyelerden mikrosaniyelere kadar nispeten kısa bir sürede güçlü bir şekilde meydana gelir.

Fosforesans, en düşük uyarılmış tripler durumdan (T_1) temel singlet duruma (S_0) geçişi sırasında yayılan ışıktır (Fereja vd., 2013).

Floresans, 250 nm'den daha düşük dalga boylarındaki ultraviyole ışınlarının absorpsiyonu sonucu nadiren floresans aktivitesinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle σ-σ * geçişinden dolayı floresans çok nadir gözlenir ve bu emisyon daha az enerjili ve π-π* ve n-π* geçişleriyle sınırlıdır.

Ayrıca, en düşük enerji geçişine (π-π*) sahip aromatik fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerdeki floresans aktivitesi, en düşük enerji geçişine (n-π*) sahip bileşiklerden daha yüksektir; bu, π-π* geçişi için kuantum veriminin daha yüksek olduğu anlamına gelir. Alifatik, alisiklik veya çok sayıda konjuge çifte bağ yapısı içeren sistemlerde floresans özelliği gösterebilir ancak bunların şiddeti aromatik yapıya sahip sistemlere göre daha azdır.

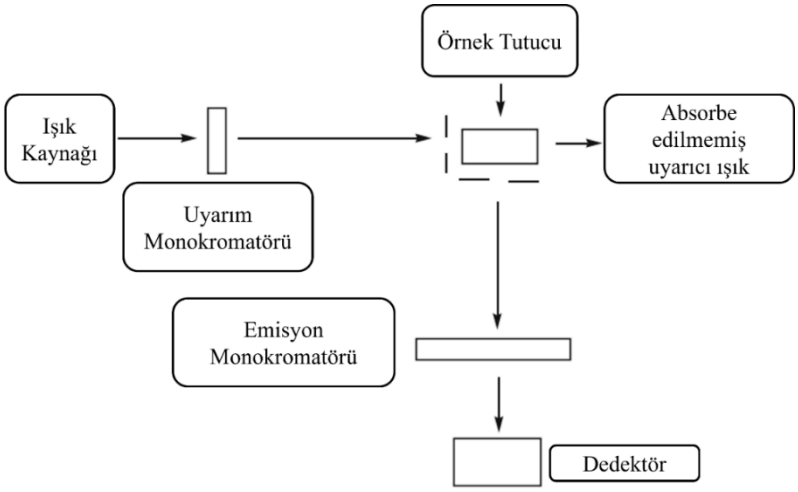
Genel olarak, bir molekülü uyarmak için kullanılan dalga boyu, fotolüminesansın emisyonu olan floresans veya fosforesanstan daha uzun bir dalga boyuna sahiptir, dolayısıyla yüksek enerjiye sahiptir.



Şekil 2. 9 Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans

Emisyon spektrumları absorpsiyon spektrumlarının neredeyse ayna görüntüsüdür Floresans şiddeti farklı klinik ve endüstriyel numunelerde bulunan floresans bileşiklerin kantitatif analizi için ölçülür. Floresansın şiddeti, floresans bileşiğin konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Hedef bileşik floresan değilse, uygun (floresan olmayan) bir reaktifle reaksiyona girerek bir floresans türevine dönüştürülür. Floresans bileşik tarafından yayılan bir spektrofotometre kullanılarak ölçülür.

Modern spektrofotometrelerin çoğu, maksimum uyarılma ve emisyon için uygun dalga boylarını seçmek üzere kırınım ızgaralı monokromatörler kullanır. Bir floresans spektrofotometresinin temel bileşenleri şunlardır: ışık kaynağı, uyarma monokromatörü, numune kabı, emisyon monokromatörü ve bir floresans dedektörüdür (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10 Floresans spektrofotometresi

2.9.1 Işık Kaynağı

Floresans spektrofotometresinde kullanılan en yaygın lambalar, tüm UV-Görünür spektrum aralığını kapsayan bir çıktıya sahip olan orta ve yüksek basınçlı civa lambası veya ksenon ark lambasıdır. Spektroskopik olarak çalıştırılan ksenon ark lambası sürekli devam eden bir ışık çıktısı olduğu için tercih edilmektedir. Lamba, UV radyasyonuna maruz kalma sonucu oksijenden oluşan toksik ozonu dağıtmak için bir hava akımıyla çalıştırılır.

2.9.2 Uyarılma Monokromatörü

Monokromatörün yarık genişliği, numune tarafından maksimum absorpsiyon sağlamak için belirli bir dalga boyunu seçecek ve numunenin uyarılması için iletimine izin verecek şekilde ayarlanır.

2.9.3 Örnek Tutucu

Floresans analizlerinin çoğunluğu kuvars malzemeden yapılmış dairesel veya kare küvet içinde yer alan çözelti içinde gerçekleştirilir. Küvet gelen ışığa dik olacak şekilde yerleştirilir. Ortaya çıkan floresans, gelen ışığa dik açıyla küvetin ön yüzeyinde yoğunlaşır.

2.9.4 Emisyon Monokromatörü

Monokromatörün yarık genişliği maksimum floresans emisyonunu elde edebilecek şekilde ayarlanır.

2.9.5 Dedektör

Fotoçoğaltıcı tüpler UV-Görünür emisyon spektrumlarının tamamını ölçmek için kullanılır. Dedektörden gelen ışığın çıktısı dijital bir okuma cihazında görüntülenir. Sürekli hassasiyet ayarı, çok farklı konsantrasyonlardaki numunelerin ölçümünde faydalıdır.

2.9.6 Numunenin Konsantrasyon Aralığı

Floresans ölçümü yapılacak çözeltinin konsantrasyonu, tekrarlanabilecek emisyon etkilerini azaltmak için çözeltinin absorpsiyonu <0,1 olacak şekilde şekilde ayarlanır (Ravve, 2006; Valeur & Berberan, 2012).

2.10 Stern-Volmer Eşitliği

Bir kimyasal reaksiyonun kinetiklerini incelemek için kullanılan bir modeldir. Özellikle floresans spektroskopisi gibi yöntemlerle bir quencher (söndürücü) molekülünün varlığında ve yokluğunda bir fluoroforun (ışık yayan molekül) floresans şidddetindeki değişim Stern-Volmer eşitliğiyle hesaplanır.

Bir quencher (Q) varlığında S_0 halden S_1 hale uyarılmış molekülün sönümlenme sürecini ele alalım.

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$: floresans (2.7)

$S_1 \rightsquigarrow T_1$: sistemler arası geçiş

$S_1 + Q \rightsquigarrow S_0 + Q$: söndürme (quenching) (2.8)

Quencher yokluğunda floresans tek moleküllü olarak gerçekleşir.

Yani, floresans emisyon hızı;

$J_{toplam} = (K_f + K_{isc} + K_{ic})\,(S_1)$ (2.9)

$=K_{toplam}\,(S_1)$, (2.10)

Sırasıyla K_f, K_{isc} ve K_{ic} floresansın hız sabitleri, sistemlerarası geçiş ve sistemiçi geçişlerdir,

Ouencher varlığında, bimoleküler süreçte floresans meydana gelir.

Bu yüzden,

$Q_J = K_q\,(S_1)\,(Q)$, (2.11)

burada Q_J quenching yoluyla deaktivasyon hızıdır ve Kq hız sabitidir.

Genel deaktivasyon oranı, tek moleküllü moleküllerin oranlarının toplamı ile verilir.

$$^{Q}J_{toplam} = {}^{1}J_{total} + Q_J = {}^{1}K_{toplam}\,(S_1) + K_q\,(S_1)\,(Q) \qquad (2.12)$$

$^{Q}\varphi_f$ ve φ_f bir maddenin varlığında ve yokluğunda floresans kuantum verimleri ise

$$^{Q}\varphi_f = J_f / {}_{Q}J_{toplam} = K_f\,(S_1) / ({}^{1}K_{toplam} + K_q\,(S_1)\,(Q) \qquad (2.13)$$

$$= K_f / ({}^{1}K_{toplam} + K_q\,(Q)), \qquad (2.14)$$

burada J_f, floresans emisyon hızıdır ve $K_f\,[S_1]$ ve $\varphi_f = K_f / {}^{1}K_{toplam}$'e eşittir.

Bu yüzden, $Q_f / {}^{Q}\varphi_f = ({}^{1}K_{toplam} + K_q\,(Q) / K_{toplam} = 1 + (K_q\,(Q) / {}^{1}K_{toplam})$. (2.15)

S_1'in ömrü = $^{1}\tau$ $= 1 / {}^{1}K_{toplam}$. (2.16)

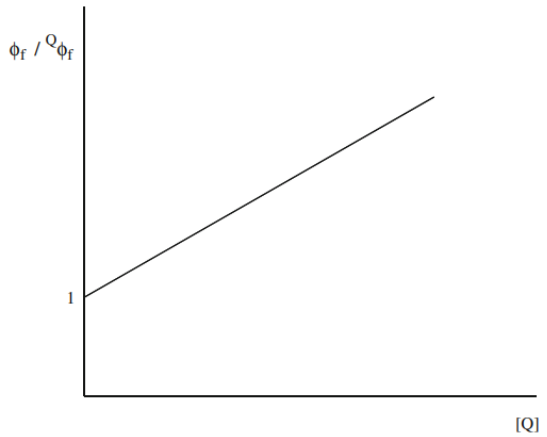
Yani,

$$Q_f / {}^{Q}\varphi_f = 1 + K_q^{1}\tau[Q]$$

$$= 1 + K_q\,(Q) \qquad (2.17)$$

burada Kq, Stern-Volmer quenching sabitidir.

Eğer floresans kuantumu quencher yokluğunda φ_f verirse ve Q'nun farklı konsantrasyonunda $^{Q}\varphi_f$ ölçülürse, $\varphi_f/{}^{Q}\varphi_f$'nin (Q)'ya karşı Stern-Volmer grafiği K_q eğimi 1'eşittir ve kesişimi için düz bir eğri verecektir (Şekil 2.11) (Ravve, 2006; Dinda, 2017).



Şekil 2. 11 Floresans quenching Stern-Volmer grafiği

2.11 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Fotopolimerizasyon, sıvı reçine sistemlerinin ışık enerjisi ile katı polimer yapısına dönüştürülmesini sağlayan bir yöntemdir. Işık, yalnızca polimerizasyonu başlatma aracıdır. Serbest radikal, katyonik veya anyonik gibi farklı polimerizasyon türleri vardır. Bu işlemler fotoaktif başlatıcı tipine bağlı olarak gerçekleşmekte ve serbest radikal polimerizasyonları diğer polimerizasyon türlerine göre daha fazla ilgi görmektedir (Tumanski vd., 2012).

Polimerizasyonu sağlayacak formülasyona az miktarda fotobaşlatıcı eklenir. Fotobaşlatıcılar, polimer veya çapraz bağlı bir yapı oluşturmak için UV veya görünür aralıkta ışığı absorplayan serbest radikallerin oluşumuna izin veren termal olarak kararlı organik bileşiklerdir. Fotobaşlatıcı monomer çözeltisi içinde çözünür ve çapraz bağlı bir polimer yapısı oluşturmak için uygun bir ışıkla etkileşime girer. (Mishra & Yagci, 2016). Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının çevre dostu olması, düşük enerji ve düşük maliyet tüketimi, solventsiz polimerizasyon, düşük sıcaklık, yüksek polimerizasyon hızı vb. gibi birçok önemli avantajı vardır (Arsu vd., 1995; Odian, 1981). Günümüzde fotopolimerizasyon çeşitli kaplamalar, mürekkepler, tekstil, sağlık ve dişçilik uygulamaları gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Kazancioglu vd., 2021).

2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu

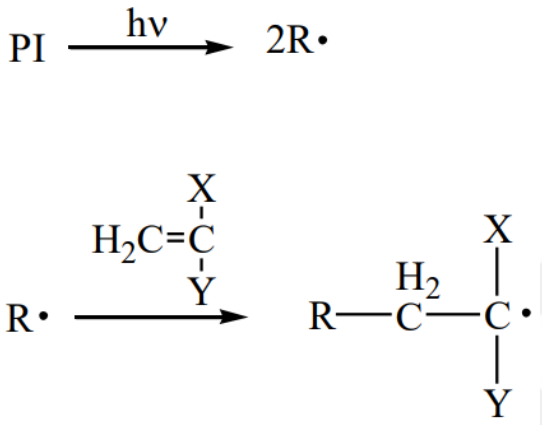
Radikalik polimerizasyonlar fotokimyasal bir süreci içermektedir. Öncelikle bir ışık varlığında aktif radikaller oluşumu bu süreci başlatır. Oluşan aktif radikal zincirlerin büyümesiyle çoğalma aşaması gerçekleşir ve büyüyen zincirlerin aktifliğini yitirmesiyle de sonlanma aşaması meydana gelir (Odian, 1981; Fueno vd., 1959).

Fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyon olarakta ifade edilen serbest radikal polimerizasyon reaksiyonunda temel adım olarak fotobaşlatıcı molekülleri ışık ile etkileşimi sonucunda radikal formu oluşturur.

Oluşan başlatıcı radikallerin monomerin eşleşmemiş elektrona sahip çifte bağına saldırmasıyla monomerik aktif radikalik merkezler oluşturmaya devam eder. Ortamdaki diğer eşleşmemiş elektrona sahip çifte bağına katılmasıyla zincirlerin büyümesini sağlar. Serbest radikalik polimerizasyonlar için üç adım bulunmaktadır.

2.12.1 Başlama

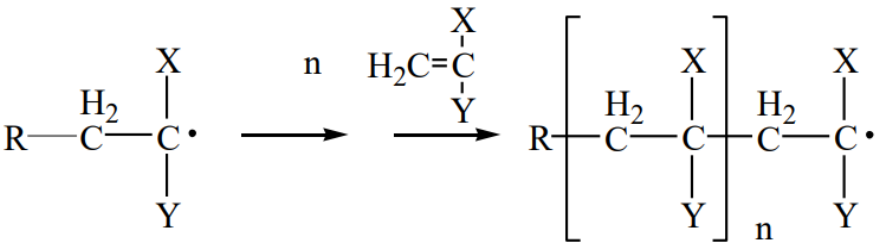
Işıkla uyarılan başlatıcı moleküllerinden üretilen birincil radikal vinil monomerinin çifte bağına katılarak aktif monomerik merkezlerin oluşmasını sağlar. Oluşan aktif radikalik ve radikalik iyonlar fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonun fotobaşlatıcılarıdır (Odian, 1981). Başlama aşamasından sonraki reaksiyon radikalik başlatıcının reaksiyon ortamındaki bulunan monomer molekülüne katılması ile oluşur (Şekil 2.12).



Şekil 2. 12 Başlama adımı

2.12.2 Çoğalma

Çoğalma adımında, monomerlerin hızla ortamdaki radikallere katıldığı ve daha çok polimer zincirinin oluştuğu adımdır (Şekil 2.13).

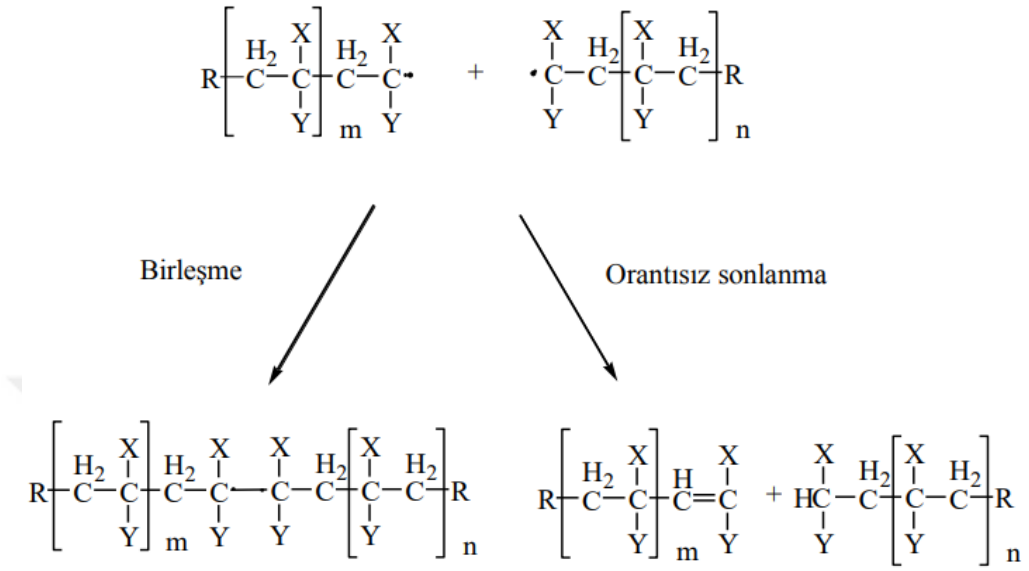


Şekil 2. 13 Çoğalma adımı

2.12.3 Sonlanma

Büyüyen polimer zincirlerinin aktifliğini kaybettiği, çok hızlı gerçekleşen bir adımdır. Polimerizasyon reaksiyonunun birleşme ve orantısız sonlanma adımları bulunmaktadır.

Birleşme ile sonlanma, ortamdaki iki radikal ucun bir araya gelmesiyle oluşur. Orantısız sonlanmada, bir radikal zincirin ortamda bulunan başka diğer radikal zincirinden proton abstrakte etmesiyle meydana gelir (Şekil 2.15) (Ravve, 2006; Odian, 1981).



Şekil 2. 14 Sonlanma aşaması

2.13 Radikalik Fotobaşlatıcı Sistemleri

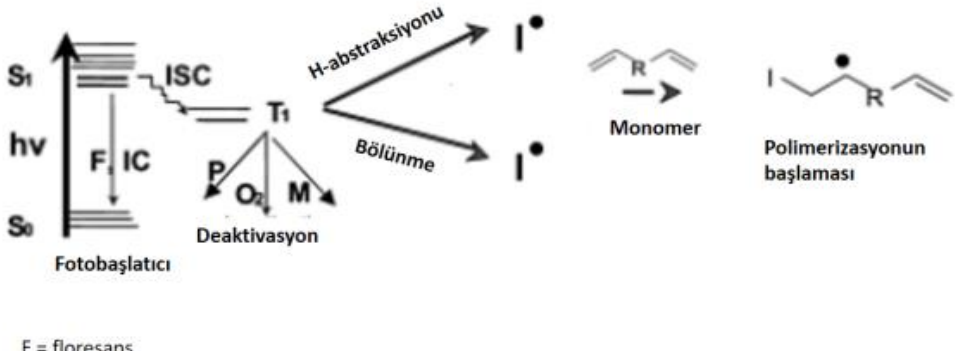
Fotobaşlatıcılar, genellikle termal olarak kararlı organik ışığa maruz kaldıklarında polimerizasyon başlatıcı türler oluşturan organik bileşiklerdir. Bunlar fotopolimerizasyon reaksiyonlarının anahtar bileşenleridir (Ravve, 2006). Bir fotobaşlatıcının ışığı absorbe edebilmesi ve fotokimyasal reaksiyonu başlatabilmesi için bazı önemli kriterler vardır:

1. Işığın absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyunda yüksek molar absorptivite katsayısı ve üstün ışık absorpsiyonu.

2. Başlatıcı türlerin oluşumunun yüksek kuantum verimi.

3. Radikallerin monomere karşı yüksek fotokimyasal reaktivitesi (Mishra & Yagci, 1988).

4. Formülasyonda iyi çözünmesi, kokusuz olması, toksik olmaması, iyi depolama kararlılığı, biyouyumluluk ve düşük fiyat (Fouassier & Lalevee, 2012).



F = floresans

Şekil 2. 15 Fotobaşlatılmış reaksiyon için Jablonski diyagramı

Fotokimyasal reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan ürünün sararmasına neden olmamalı ve oksijene karşı düşük hassiyete sahip olmalıdır (Tomal, & Ortyl,2020).

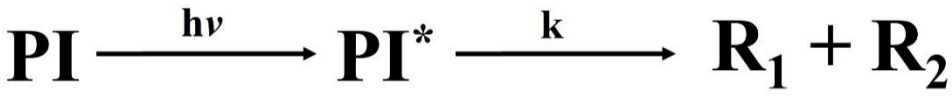
Bir ışığın absorpsiyonu ve fotobaşlatılmış reaksiyon aşamaları Şekil 2.15'de verilmiştir.

Yaygın olarak kullanılan fotobaşlatıcılar, ışığa duyarlılaştırıcılar ve ışığa duyarlı gruplara göre, bağ yapan moleküler yörüngeler genellikle π yörüngeleridir ve bağ yapmayan yörüngeler n yörüngeleridir. Genellikle elektronlar bu yörüngelerden π* anti-bağlanma yörüngesine geçerek ışığın absorplanma olayını sağlayabilir (Crivello vd., 1998).

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının en önemli reaktanlardan biri fotobaşlatıcılardır. Bu sistemler, fotoaktif başlatıcılar, homolitik bölünme sonucu aktif türlerin oluşumuyla gerçekleşen I.Tip fotobaşlatıcılar ve yardımcı başlatıcı varlığında proton-koparımı yapan II.Tip fotobaşlatıcı sistemlerinden oluşmaktadır. Fotobaşlatıcı sistemler esas olarak film ve kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Kazancioglu vd., 2021).

2.13.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

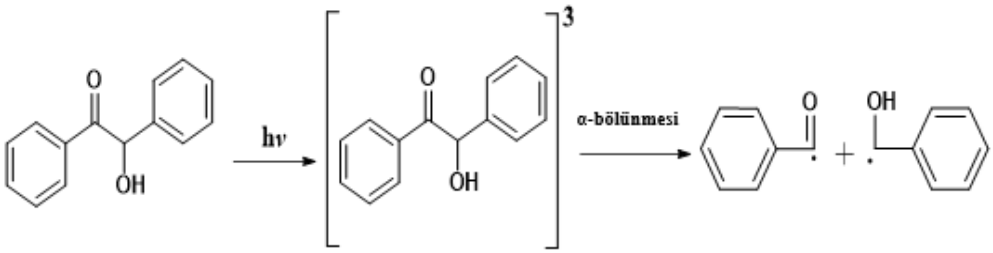
Işığa maruz kalındığında fotobaşlatıcı homolitik parçalanmaya uğrayarak radikaller üreten sistemlerdir (Arsu vd., 1995).



Şekil 2. 16 I. Tip fotobaşlatıcı sistemlerinin homolitik bölünmesi

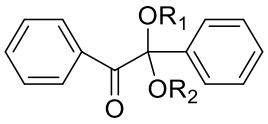
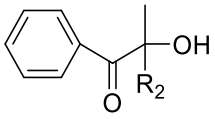
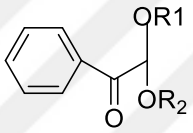
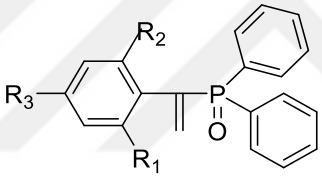
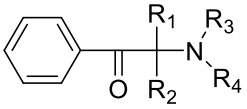
Aromatik karbonil bileşikleri bu sistemler için en önemli olanlarıdır ve kromofor grubu görevi görür. Bu grubun bağlı olduğu atoma göre bölünme tipleri vardır. Karbonil grubuna komşu olan bağda bölünme meydana gelirse "α-bölünmesi" meydana gelir, bağ β konumundaysa "β-bölünmesi" meydana gelir.

I. Tip fotobaşlatıcılar, bir fotokimyasal reaksiyon için yeterince yüksek ve termal stabilite sağlar. Bu fotobaşlatıcı sistemlerinin diğer bir özelliği, yüksek oranda bölünme ve kısa uyarılma sürelerine sahip olmaları, bimoleküler söndürme ile yarış ve son olarak fotojenlenmiş serbest radikaller tarafından etkili bir şekilde başlatılmasıdır (Doğruyol vd., 2013; Yagci vd., 2010).



Şekil 2. 17 Benzoin molekülünün fotolitik α-bölünmesi

Tablo 2. 2 Bazı I. Tip fotobaşlatıcıların kimyasal yapıları ve absorpsiyon dalga boyları

	Kimyasal Yapıları	Absorpsiyon dalga boyu aralığı (nm)
Benzil ketaller		220-270
α-Hidroksi alkil fenil ketonlar		220-270
Dialkoksi asetofenonlar		-
Açil fosfin oksitler		350-410
α-Aminoasetofenonlar		270-350

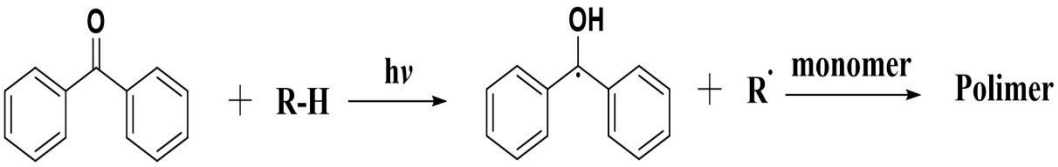
2.13.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Bazı fotobaşlatıcılar ışık ile uyarıldıklarında radikal oluşumunu sağlayacak bağı koparamayabilirler. Çünkü bunu için gerekli enerjiye sahip değillerdir. Bu durumlar da reaksiyon ortamına bir yardımcı başlatıcı eklenir. Uyarılan fotobaşlatıcı, ortama eklenen ikinci başlatıcı ile reaksiyona girer ve bimoleküler reaksiyon vererek radikaller oluşturur. Bu tür fotobaşlatıcılara II.Tip fotobaşlatıcılar adı verilmektedir (Metin vd., 2020).

En yaygın II.Tip fotobaşlatıcıların örnekleri, benzofenon ve türevleri, tiyokzanton, benziller, kinonlardır; alkoller, eterler, aminler ve tiyoller ise hidrojen donörleri olarak kullanılır.

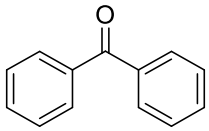
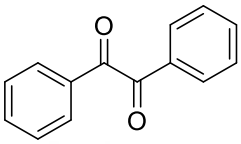
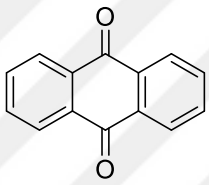
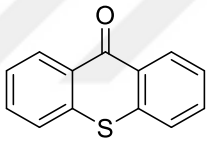
Ketil radikalleri, aromatik grupların varlığı ve sterik engelleme nedeniyle genellikle reaktif değildir. Bu nedenle hidrojen donör molekülleri polimerizasyonu başlatır.

Bunlar arasında tiyokzanton molekülü ve onun türevleri fotobaşlatılmış reaksiyonlarda kullanılan etkili fotobaşlatıcılardır (Balta vd., 2012).



Şekil 2. 18 Benzofenon ve hidrojen donörleriyle II.Tip fotobaşlatma mekanizması

Tablo 2. 3 Bazı II. Tip fotobaşlatıcıların kimyasal yapıları ve absorpsiyon dalga boyları

	Kimyasal yapıları	Absorpsiyon dalga boyu aralığı (nm)
Benzofenon		225-270
Benzil		260-330
Antrakinon		300-350
Tiyokzanton		380-420

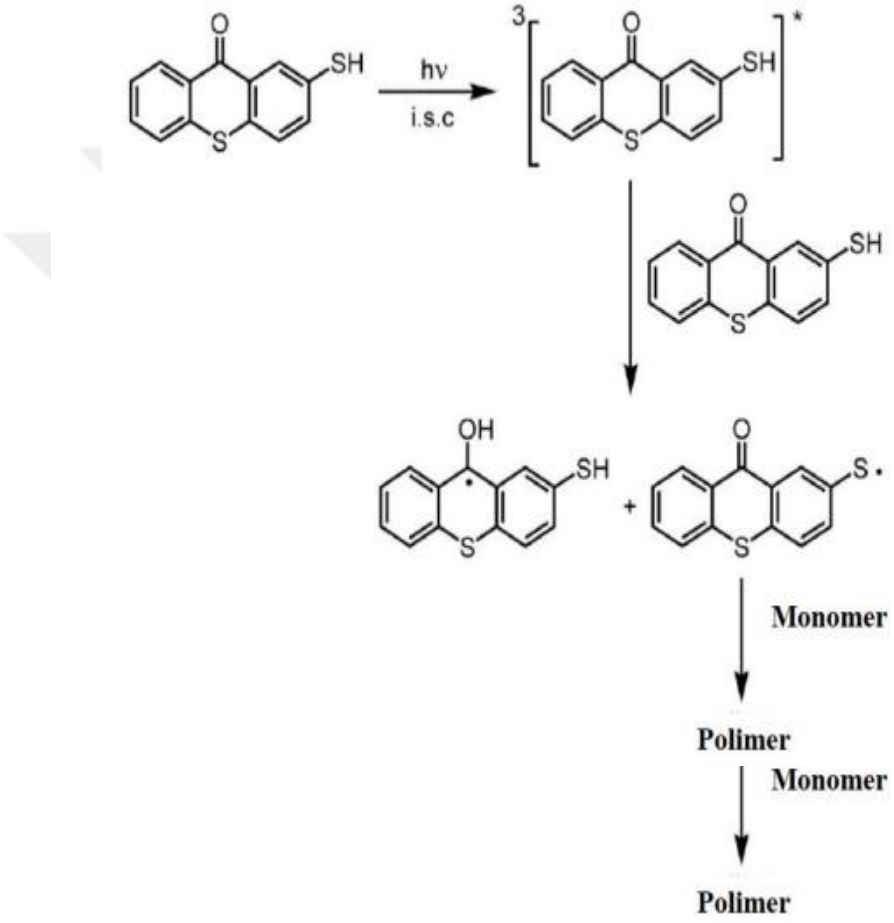
2.13.3 Tek Bileşenli II.Tip FotoBaşlatıcılar

Son araştırmalara göre, yeni II. Tip fotobaşlatıcı sistemler üzerinde çalışmalar yürütülmektedir. Çalışmaların temel amacı, fotobaşlatıcı yapılara co-başlatıcı olarak adlandırılan hidrojen donör moleküllerinin eklenmesiyle yeni bir başlatıcı sistemi oluşturmaktır. Böylece aynı yapı üzerinde iki özelliğe sahip tek bileşenli bir fotobaşlatıcı geliştirilebilir. Bu sistemlerde hidrojen çıkarımı ve fotobaşlatıcı üzerindeki hidrojen donörü moleküliçi veya moleküllerarasıdır. Bu durum kromofor grubunun ve hidrojen donörünün yapısına bağlıdır.

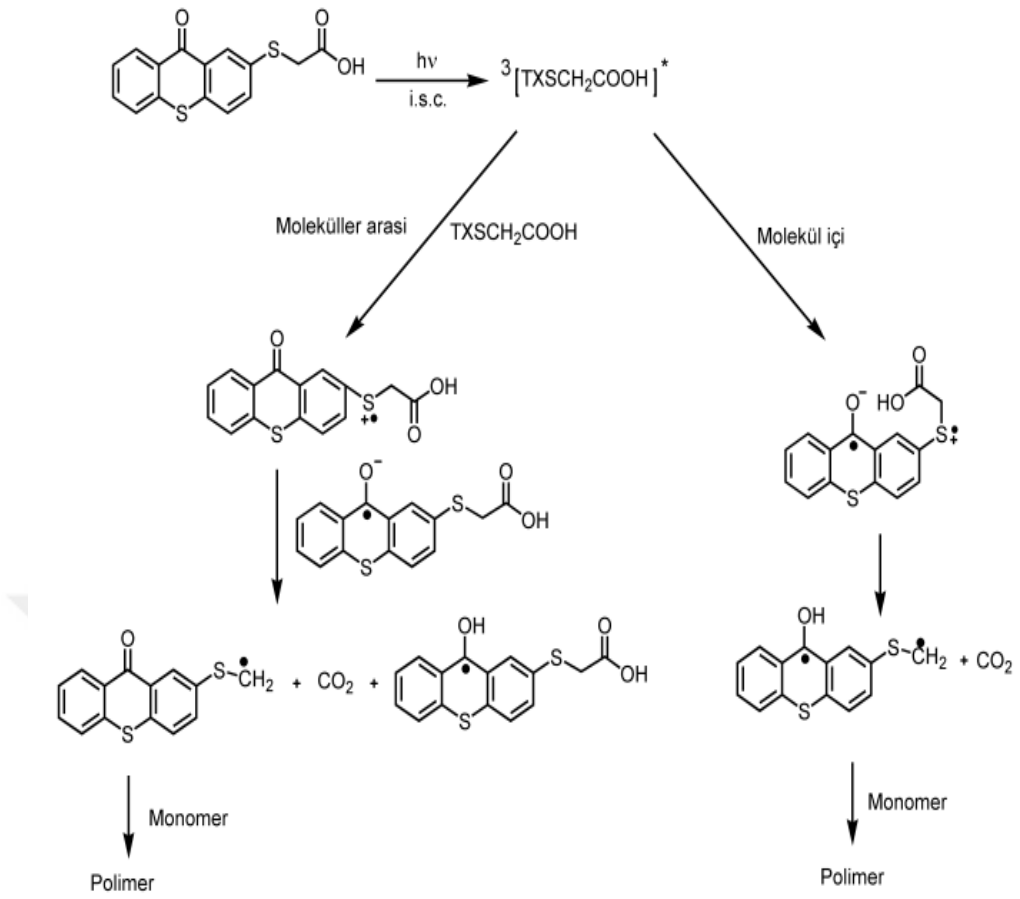
2.13.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

Tiyol grubuna sahip TX'in bir türevi olan TX-SH, fotobaşlatıcı olarak sentezlenen Tek Bileşenli bir II.Tip fotobaşlatıcıdır. TX-SH molekülü farklı bir hidrojen donör kullanmadan yapısında yer alan proton donörü sayesinde polimerizasyon reaksiyonlarını başlatabilir (Şekil 2.19) (Cokbaglan vd., 2003).

2.13.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri



2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ($TXSCH_2COOH$) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton ($TXOCH_2COOH$) Tek Bileşenli II.Tip fotobaşlatıcı türleridir. Molekülün yapısındaki karboksilik asit grubu, triplet uyarılmasından sonra karbondioksit açığa çıkararak aktif radikaller oluşturur (Aydin vd., 2005).



Şekil 2. 20 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.14 Görünür Bölge Fotobaşlatıcıları

Son yıllarda görünür bölge fotobaşlatıcı sistemlerine olan ilgi giderek artmaktadır. Yoğun araştırmalar sonucunda UV ışığına maruz kalma süresi ve kullanılan dalga boyu nedeniyle bazı dezavantajları olduğu görülmüştür. Özellikle, UV-C ışığının sağlık açısından olumsuz etkilerinin olduğu iyi bilinmektedir. Son yıllarda görünür bölge fotobaşlatıcı sistemlerine olan ilgi giderek artmaktadır. Görünür ışıkta fotobaşlatıcı sistemlerin geliştirilmesine olan ilgi fotopolimerizasyon uygulamalarının kapsamıyla da desteklenmektedir. Özellikle diş hekimliği, 3D/4D baskı ve kaplamalar fotopolimerizasyonun en popüler uygulama alanları olarak gösterilebilir (Dumur, 2023).

Görünür bölge fotobaşlatıcıları elektromanyetik spektrumda 400-700 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon kabiliyeti olan ve bu görünür bölge aralığında gerçekleşen reaksiyonları başlatmak için kullanılan başlatıcı sistemleridir (Karaca vd., 2016). Görünür bölgede çalışan fotobaşlatıcıları sentezlemek için birçok girişimde bulunulmuştur. Bunun nedeni, görünür ışığın ucuz, güvenli olması ve ultraviyole ışığı absorbe eden monomerler, pigmentler ve substratların varlığında yüksek penetrasyon kabiliyetine sahip olmasıdır (Wayne, 1970; Crivello vd., 1998; Allen, 1989). Işık yayan diyot (LED) tabanlı ışık kaynaklarının piyasaya sürülmesi, enerji açısından verimli bir kürlemeye olanak vermiştir. Görünür bölgede ve düşük ışık yoğunluğu altında yapılan fotopolimerizasyona olan ilgi, ucuz, hafif, kompakt ve enerji tasarruflu LED tabanlı ışık kaynaklarının geliştirilmesiyle artmaktadır (Allen, 1989; Balta vd., 2012).

2.15 Makrofotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar, genellikle organik ve termal olarak kararlı yapılar olup, ışık enerjisini etkin şekilde absorplayarak polimerizasyon başlatıcı aktif bileşenleri oluşturan moleküllerdir (Ravve, 2006; Koyuncu vd., 2021).

Son yıllarda yeni makrofotobaşlatıcı sistemlere olan ilgi giderek artmaktadır. Makromoleküler ve fotobaşlatıcı kavramlarının bir araya gelmesiyle oluşan sistemler makrofotobaşlatıcı sistemi olarak adlandırılmaktadır. Bu sistemler polimer omurgasında veya omurga sonunda aktif hale gelerek reaksiyonun başlamasını sağlayacak grubun, moleküldeki yerine göre sistem içinde birbirine entegre olarak blok veya graft kopolimerlerin reaksiyonlarında fotoaktif bir başlatıcı molekülü olarak kullanılabilirler (Degirmenci vd., 2002; Wei & Liu, 2009; Schwalm, 2006).

2.16 Fenolik Bileşikler

Günümüzde fenolik bileşikler (FB), bilim camiası tarafından en çok incelenen biyoaktif molekül sınıflarından biridir. Yapılan çok sayıda bilimsel çalışmalarda doğada bulunan fenolik bileşenlerin birçok hastalığı iyileştirmesine imkan veren önemli biyolojik aktivitelere sahip olduğu bulunmuştur (Albuquerque vd., 2020). Fenolik bileşenler kimyasal olarak yapılarında aromatik halka grubu bulunduran yapılarında bir veya birden fazla hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. Bir hidrojen atomunun ve/veya bir elektronun serbest radikallere katılması nedeniyle antioksidan olarak kabul edilir ve oksidasyon zincir reaksiyonunun kırılmasına neden olur. Antioksidan etkisi hidroksil gruplarının sayısına ve konumuna bağlıdır. Organizmalarda, hücrelere saldıran ve oksidatif strese bağlı olarak kanser, kardiyovasküler hastalıklar, nörolojik bozukluklar, hipertansiyon ve diyabet gibi ciddi hastalıklara yol açan serbest radikallerin oluşumundan oksidatif bir süreç sorumlu olabilir. Sağlığın korunmasına yönelik diğer önemli biyoaktiviteler de bu bileşiklerle ilişkilendirilmiştir. Örneğin; anti-inflamatuar, antimikrobiyal ve anti-proliferatif aktiviteler gösteren bu biyolojik aktiviteler, bu moleküllerin nutrasötik ürünlerin formülasyonunda kullanılmasına ilgi uyandırmıştır. Bununla birlikte, fenolik bileşiklerin pek çok biyoaktivitesi in vitro olarak kanıtlanmış olmasına rağmen, bunların in vivo etkileri hakkında hala bilgi eksikliği vardır; bu çok önemli bir bilgidir çünkü bu bileşiklerin biyoyararlanımı ve emilimi gibi çeşitli faktörler bunların biyoaktif etkilerine müdahale edebilir.

Fenolik bileşenlenlerin zengin içerikleri aydınlatılarak önemli türevlerine fenolik asit türevleri, lignin, fenil asetik asitler türevleri, sinnamik asitler türevleri, kumarinler, ksanton, kumarinler ve benzofenon yapıları örnek olarak verilebilir (Sova, 2012; Letsididi vd., 2018; Wen vd., 2003). Ayrıca bu bileşikler parazitlere ve böceklere karşı korumanın yanı sıra UV ışığına karşı koruyucu ajan olarakta önemli bir özelliğe sahiptir (Albuquerque vd., 2020).

Tablo 2. 4 Bazı fenolik bileşiklerin biyoaktif özellikleri

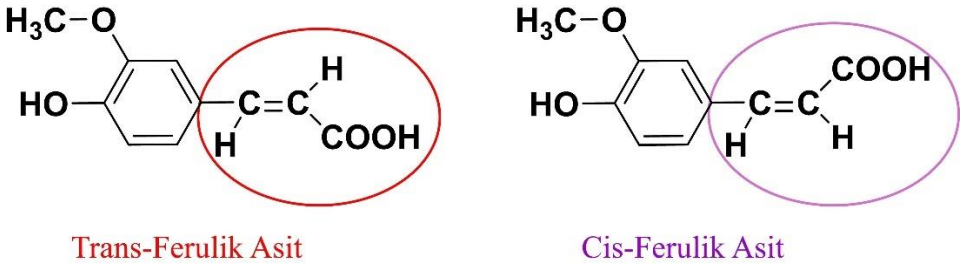
Fenolik bileşik	Ana kaynaklar	Biyoaktiviteler
Fenolik asitler		
Hidroksibenzoik asitler		
Sinapik asit	Meyveler, çavdar, hardal ve sebzeler	Antioksidan, antiinflamatuar, antimikrobiyal ve antikanser aktiviteleri.
Gallik asit	Üzüm, çay ve şarap	Antioksidan, antimikrobiyal, antiinflamatuar, antitümoral ve nöroprotektif aktiviteler.
Hidroksisinnamik asitler		
Ferulik asit	Tahıl taneleri, meyveler, mantarlar ve pirinç	Antioksidan, antitümoral, antimikrobiyal ve antidiyabetik aktiviteler.
Kafeik asit	Kahve, mantar ve propolis	Antioksidan, antimikrobiyal, antiinflamatuar, antiviral ve antitümoral aktiviteler.
p -Kumarik asit	Havuç, kahve, sarımsak, üzüm, ıspanak ve domates	Antioksidan, antimikrobiyal, antiviral, antitümoral, antiinflamatuar ve nöroprotektif aktiviteler

Tablo 2. 5 Bazı fenolik bileşiklerin biyolojik aktivitesi

Flavonoidler		
Flavonoller		
Kaempferol	Lahana, karnabahar, propolis ve ıspanak	Antioksidan, antiinflamatuar, antitümöral ve kardiyoprotektif aktiviteler.
Flavonlar		
Apigenin	Meyve ve sebzeler	Antioksidan, antiinflamatuar, antiviral, antiproliferatif ve antitümoral aktiviteler.
Luteolin	Brokoli, kereviz ve yeşil biber	Antioksidan, antiinflamatuar ve antitümör aktiviteleri
Flavanoller		
Kateşin	Meyveler, kakao ve yeşil çay	Antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteler.

2.17 Ferulik Asit

Ferulik asit (FA) fenolik asit türevlerinden olan hidroksisinnamik asit grubuna ait ve kapalı formülü $C_{10}H_{10}O_4$ olan organik bir bileşiktir. Hidroksisinnamik asitler (HAS) adını, 1866 yılında Ferula foetida Regel bitkisinin bileşeni olarak keşfedilen ferulik asitin izole edildiği bitkiden almaktadır ve adı dev rezene (Ferula communis) anlamına gelen Ferula cinsinden türetilmiştir. Rengi amber olan bir katıdır. Ferulik asit genellikle lignin ve polisakkarit molekülleri ile çapraz bağlanarak bitkilerin hücre duvarının bir kısmını oluşturur, bu nedenle serbest halde çok nadir bulunmaktadır (Sova, 2012). Şekil 2.21'de gösterildiği gibi FA molekülünün yapısı, cis ve trans hallerde bulunabilen kimyasal olarak 4-hidroksi-3-metoksisinnamik asit şeklinde ifade edilen hidroksisinmamik asittir (Nethaji vd., 1988).



Şekil 2. 21 Trans ve cis-Ferulik asit molekülü

2.17.1 Ferulik Asit: Doğal Kaynakları ve İzolasyonu

Ferulik asit commelinids (bitki taksonomisinde, commelinids, (ferulik asit içeren hücre duvarlarına sahip olması nedeniyle diğer bitki sınıflarından ayırt edilebilen, monokotiller içindeki çiçekli bir bitki sınıfıdır) bitki sınıfı olarak; pirinç, buğday, yulaf ve ananas, yaprak ve otlarda, tahıllarda, sebzelerde, çiçeklerde, meyvelerde , fasulyede, kahve tohumlarında, enginarda, yer fıstığında ve sert kabuklu yemişlerde oldukça çok miktarda bulunur (Mattila vd., 2005; Srinivasan vd., 2007; Wong, vd., 2011; Harris, & Hartley, 1980; Hartley & Ford, 1989; Lewis & Paice, 1989; Hartley & Harris, 1981). Tablo 2.6'da bazı polisakkaritlerde bilinen farklı kaynaklardaki FA içeriğini özetlemektedir.

Tablo 2. 6 Bazı besinlerin FA içerikleri

Kaynak	Ferulik asit (mg/0,1 kg)
Bambu filizleri	243.6
Patlıcan	7.3–35
Kırmızı pancar	25
Soya fasulyesi	12
Fıstık	8.7
Ispanak	7.4
Kırmızı lahanalar	6.3–6.5
Domates	0,29–6
Turp	4.6
Brokoli	4.1
Havuç	1.2–2.8
Saksıda yetiştirilen marullar	0,19–1,4
Yeşil fasulye/taze	1.2
Avokado	1.1
Greyfurt	10.7–11.6
Turuncu	9.2–9.9

Tablo 2. 7 Bazı besinlerin FA içerikleri

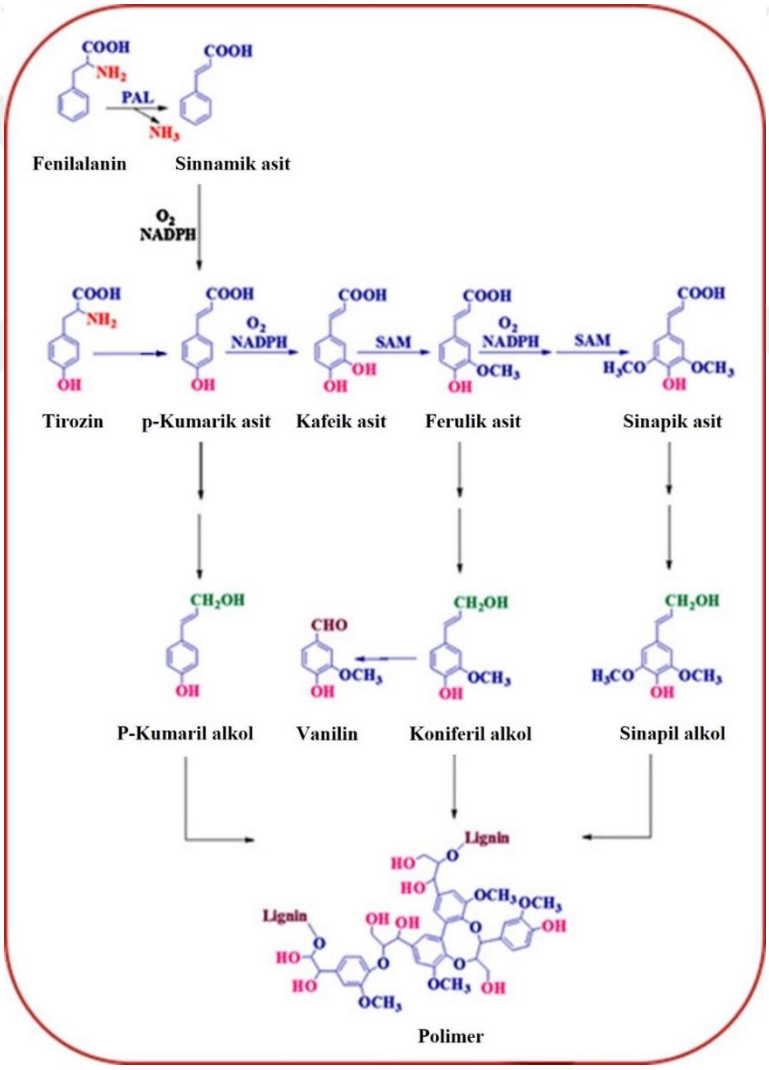
Patlamış mısır	313
Tam tahıllı çavdar ekmeği	54
Tam tahıllı yulaf gevreği	25–52
Şeker mısır	42
Kırmızı pancar turşusu	39
Pirinç (kahverengi, uzun taneli, yarı haşlanmış)	24
Kahve	9.1–14.3
Haşlanmış spagetti	13.6
Makarna	12

FA'nın ekstrasyonu, ticari bir avantaj sunmaktadır. Çeşitli ilaç, fonksiyonel gıdalar ve nutrasötiklerin içeriğinde kullanıldığı için endüstri alanı için çevresel ve ekonomik önem sağlar. Literatürde FA'nın farklı kaynaklardan ekstraksiyonu için çok sayıda alkalin, asidik ve enzimatik yöntem önerilmiştir (Kim vd., 2006; Mathew & Abraham, 2005; Mathew & Abraham, 2006). Bununla birlikte, FA izolasyonu için ekstraksiyon süresi, pH ve sıcaklık gibi önemli parametrelerin optimizasyonu yüksek verimi için önemlidir. FA oda sıcaklığında suda çözünmez ancak sıcak su, etil asetat, etanol ve etil eterde çözünür ve FA'nın başarılı ekstraksiyonu için etanolün (%60) uygun olduğu bulunmuştur (Guo vd., 2003).

FA, ormanların, otların ve mısır kabuklarının hücre duvarında her yerde bulunmasına rağmen, bir glikosidik konjugat veya bir ester veya amid olarak çeşitli karbonhidratlarla kovalent olarak bağlı olduğundan bu doğal kaynaklardan kolaylıkla elde edilmesi zordur. Bu nedenle bu doğal ürünlerden yalnızca alkalin hidroliz yoluyla elde edilebilmektedir. Genel olarak kimyasal yöntemlerle elde edilen FA doğal olarak kabul edilemez, bu nedenle FA'nın doğal kaynaklardan enzimatik olarak eldesi için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. FA'nın ticari üretim için enzimatik yollarla izolasyonu zor bir iştir çünkü bitkilerdeki FA içeriklerinin çoğu lignin ve diğer biyopolimerlerle kovalent olarak bağlıdır (Mathew & Abraham, 2006).

2.17.2 Ferulik Asitin Metabolizması

Bitkilerde FA oluşumu, aromatik amino asitler, L -fenilalanin ve L -tirozin gibi anahtar öğelerle başlayan şikimat yolunun (Şikimat yolu: Karbonhidratların metabolizmasının aromatik bileşiklerin biyosenteziyle ilişkili olmasıdır.) metabolik yoluyla meydana gelir. Başlangıçta fenilalanin ve tirozin, sırasıyla fenilalanin amonyak liyaz ve tirozin amonyak liyaz yardımıyla sinnamik ve *p* -kumarik asit haline dönüştürülür. p-kumarik asit, hidroksilasyon ve metilasyon reaksiyonu yoluyla FA'ya dönüştürülür. FA ve diğer aromatik bileşiklerin oksidasyonu ve metilasyonu, FA ile lignin oluşumunda rol alan sinnamik asidin di- ve tri-hidroksi türevlerini verir. Dönüşüm reaksiyonları FA ve diğer aromatik bileşiklerin oluşumu sırasında meydana gelir (Graf, 1992).

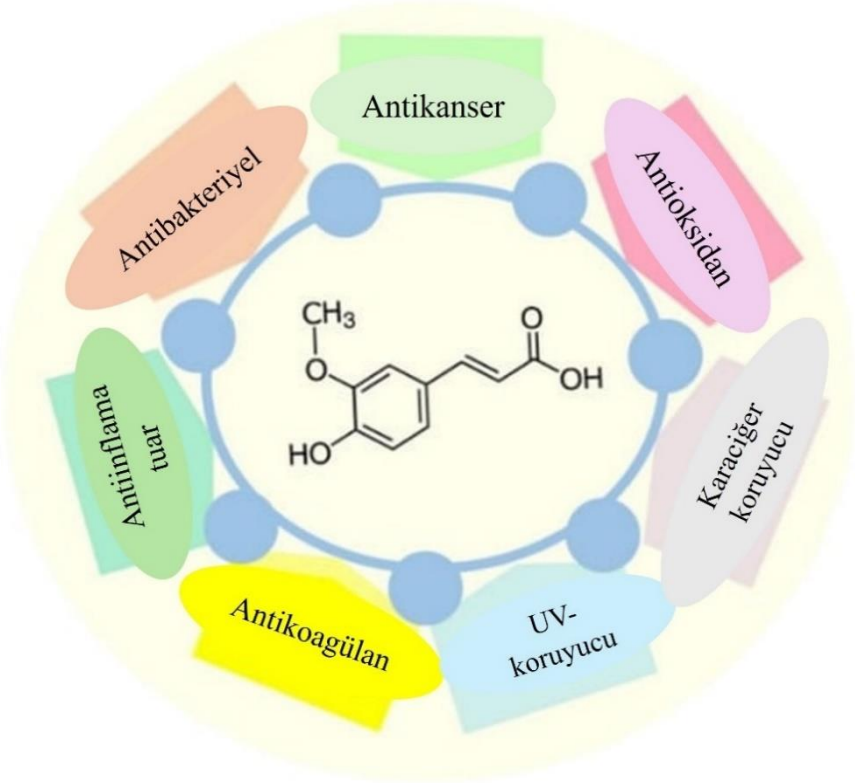


Şekil 2. 22 Ferulik asit ve diğer aromatik bileşiklerin şikimat yolu

2.17.3 Ferulik Asidin Endüstriyel ve Biyolojik Kullanımları

Monohidrik bir sinnamik asit olan ferulik asidin (FA) biyolojik aktivitesi aynı zamanda kimyasal yapısıyla da ilgilidir. Benzen halkasında ve komşu C = C çifte bağında elektron donör bulunan gruplarının varlığı, serbest radikaller için bir reaktif alan sağlar. Ek olarak, bu tür fenolik sistemlerin biyolojik etkinliğinin yapıya güçlü bir şekilde bağlı olması beklenmektedir, bu da onların yapısal tercihlerine ilişkin çalışmaları çok işlevli biyolojik etkilerinin anlaşılması için gerekli kılmaktadır (Calheiros vd., 2009).

Ferulik asitin çeşitli biyolojik kullanımları vardır. Bunlar arasında antioksidan, antialerjik, antikarsinojenik, antiinflamatuar, antimikrobiyal, antiviral olmak üzere çok çeşitli biyomedikal etkiler sergiler. Aynı zamanda çapraz bağlama maddesi güneş kremlerinde ve cilt losyonlarında fotokoruyucu bileşen olarak önemli uygulamaları da bulunmaktadır. FA'nın tiramin ile yoğunlaştırılmasıyla oluşan FA'nın bir amid türevi, bitkilerde çevresel stresin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Ayrıca, ferulik asitin hücre duvarlarını güçlendirebilme potansiyeli de araştırılmaktadır (Ciftci vd., 2015).



Şekil 2. 23 Ferulik asitin biyolojik aktiviteleri

2.17.4 Antioksidan Olarak Ferulik Asit

Antioksidanlar literatürde yaygın olarak tanınmaktadır. Kronik hastalıkların, mutajenezin, karsinojenezin ve bakteri üremesinin önlenmesinde önemli rol oynar. Bu nedenle antioksidan etki, ilaçların farmakolojik etkilerini değerlendirmede kullanılabilecek önemli bir parametredir; ayrıca antioksidan aktivitenin değerlendirilmesi, yeni antikanser ilaçlarının farmakolojisinin ve terapötik etkinliğinin anlaşılmasında yararlı olabilir (Gülçin, 2006; Pal vd., 2010).

Bunlara ek olarak, ferulik asidin Alzheimer hastalığı, diyabet, cilt hastalığı, kanser ve kardiyovasküler hastalıklar gibi çeşitli bozuklukların tedavisinde umut verici bir bileşen olduğu öne sürülmüştür.

Etki mekanizmasına göre antioksidanlar birincil ve ikincil olmak üzere iki tipe ayrılabilir. Ayrıca bu moleküllerin biyolojik özelliklerinde de önemli farklılıklar olmuştur (Ramalho & Jorge, 2006). Birincil antioksidanlar, serbest radikallere hidrojen bağışı yoluyla oksidatif süreci yavaşlatarak stabil ürünler oluşturarak etki gösterir. Bu ürünler, birincil antioksidanların aromatik halkasındaki delokalize elektron nedeniyle (rezonans etkisi) daha yüksek stabilite sunar. Bu nedenle bir antioksidanın performansı sadece fenolik hidrojen atomlarının varlığına değil aynı zamanda elektronun delokalizasyonuna da bağlıdır (Santos vd., 2012).

Diğer birçok fenol gibi FA da fenolik hidroksil grubundan bir hidrojen atomu vererek serbest radikallere tepki olarak antioksidan aktivite sergiler ve bunun sonucunda güçlü anti-inflamatuar aktivite gösterir (Sugihara vd., 2001). FA'nın rezonans stabilizasyonu, antioksidan yapısının ana nedenidir (Masuda vd., 2008).

İkincil antioksidanlar aşağıdaki gruplara ayrılır: Metal şelatlayıcı maddeler – Metallerle kompleks oluşturan ve peroksit ayrışmasını engelleyen antioksidanlar. Radikallerle herhangi bir etkileşimi olmadığı için önleyici etki gösterirler; Sinerjistler: Antioksidan aktivitesi çok az olan veya hiç olmayan maddeler. Ancak uygun kombinasyonlarda kullanıldıklarında birincil antioksidanların aktivitelerini arttırabilirler; Fosfolipidler gibi hidroperoksitleri parçalayan ve kararlı ürünler oluşturan bileşikler ve Oksijen gidericiler- Kararlı kimyasal reaksiyonlarla ortamdaki oksijeni yakalayarak etki gösteren, kendi kendine oksidasyon yayıcı olarak hareket etmesini engelleyen antioksidanlardır (Ramalho & Jorge, 2006; Santos vd., 2012).

"Çok işlevli antioksidanlar" olarak bilinen çoklu mekanizmalar aracılığıyla etki gösteren bileşiklere önem verilmiştir, çünkü bu özellik bunların farklı sistemlerde uygulanmasını kolaylaştırır. Ferulik asidin güçlü bir antioksidan ve alt sınıfının en temsili bileşiği olarak kabul edilmesinin nedeni budur (Masuda vd., 2008).

Doğal ferulik asidin antikanser aktivitesi çoğunlukla DNA, peptitler ve lipitler gibi hücresel bileşenleri oksidatif hasardan koruyan reaktif oksijen türlerini baskılama yeteneğinden kaynaklanır. Ayrıca aktivite, FA'nın hücre içi sinyal yolları, çoğalma, apoptoz ve metastaz üzerindeki düzenleyici etkisinden kaynaklanmaktadır. Gelecekte ferulik asit, ilaca dirençli kanserlerin tedavisinde kullanılan yaygın kemoterapötiklerin olumsuz etkilerini hafifleten çok bileşenli formülasyonların önemli bir bileşeni olabilir. Ayrıca, ferulik asidin antitümör aktiviteye sahip olduğu ve yüksek dozlarda normal hücrelere kanser hücrelerine göre daha az toksik olduğu bilinmektedir (Abou vd., 2011; Chedea vd., 2012).

3
MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Malzemeler

Tiyosalisilik asit (%95, Alfa Aesar), Ferulik asit (%99, Acros Organics), $Sn(Oct)_2$ Kalay (II) 2- etilhekzanoat %95, Bostonchem) halka açma polimerizasyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. ε-Kaprolakton (Aldrich) monomer olarak kullanılmıştır ve vakum ortamında muhafaza edilmiştir. Sülfürik asit (%95-97, Merck), Asetik asit (glasiyel, %99,9, Merck), Diklorometan (%98-99 Merck), n-hekzan (Merck), Metanol (%98-99 Merck), Dimetil Sülfoksit (DMSO, %99, Merck), Tetrahidrofuran (THF, %98, Merck), N-Metildietanol Amin (NMDEA, 99%, Aldrich), Metil metakrilat (MMA, %99, Merck) bazik alümina kullanılarak stabilizatörlerinden uzaklaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Etanol (Merck), Tiyosalisilik asitin kristallendirme işleminde kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Radwag marka terazi ile fotoaktif ürünlerin tartımları alındı.

Formülasyonlar Velp Scientifica vortex ve VWR marka ultrasonik banyo ile homojen hale getirildi.

UV – Vis absorpsiyon spektrumları için, Varian Cary 50 Conc markalı spektrofotometre kullanıldı.

Fotoliz deneyleri, Hamamatsu Lightning-Cure spot cihazıyla fiber optik bir kablo ile sağlandı.

Floresans spektrumları Fluoromax-2000 floresans spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçüldü.

FT-IR spektrumları Nicolet 6700 FT-IR spektrometresi ile ölçüldü.

Polimerlerin moleküler ağırlıklarının tayin edilmesinde Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanıldı.

İstanbul Teknik Üniversitesi'nde gerçekleştirilen ^{1}H-NMR spektrum ölçümleri için Agilent VNMRS 500 MHz NMR cihazı ile d6-DMSO, $CDCl_3$ CD_3OD çözücüleri kullanıldı.

Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde fotoaktif ürünlerin Q-TOF analizi için Agilent-6530 Accurate Mass QTOF/LC-MS cihazı kullanıldı.

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yeni bir tiyokzanton türevi olarak amaçlanan fotobaşlatıcının H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Ancak halka kapanmasının gerçekleşmediği ^1H NMR spektrumu ile saptandığı için deneysel çalışmalar H_2SO_4 varlığında yürütüldü. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen maddenin yapısında fenolik OH grubunun bulunması nedeniyle fotopolimerizasyon reaksiyonunda fotobaşlatıcı olarak etkin olmaması sebebiyle TX-Ci ve FA moleküllerinin, ε-Kaprolakton varlığında gerçekleşen halka açılma reaksiyonu ile yeni bir makrofotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi.

4.1 3-(1-Hidroksi-2-Metoksi-9-Okso-9H-Tiyokzanten-4-il) Akrilik Asit (TX-Ci) Fotobaşlatıcısının H_2SO_4 ve CH_3COOH Varlığındaki Sentezi ve Karakterizasyonu

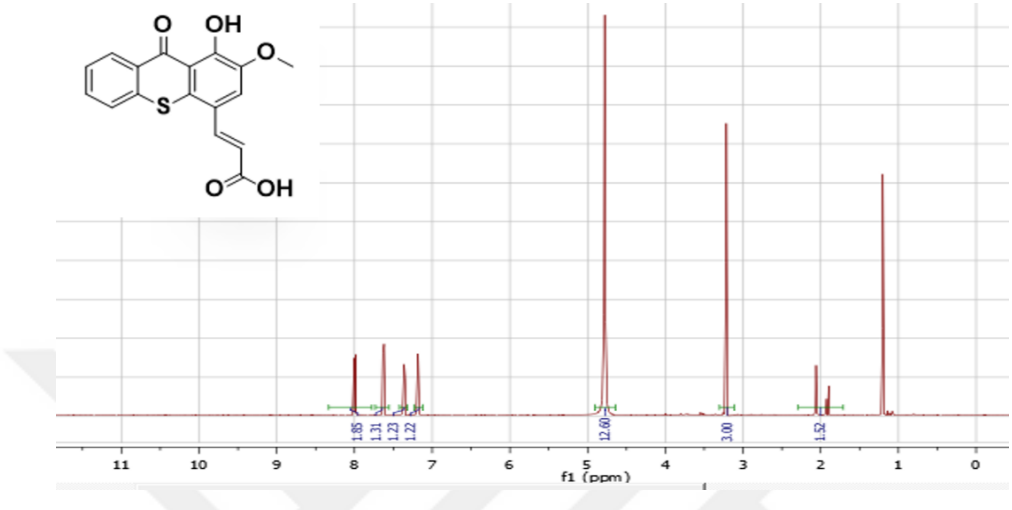
1 mmol (0,154 g) tiyosalisilik asit reaksiyon balonuna alındı ve üzerine 4 mL CH_3COOH ilave edilerek 5 dk boyunca karıştırıldı. Karışım üzerine 2 mmol (0,388 g) 4-hidroksi-3- metoksi sinnamik asit (Ferulik Asit) 30 dakikalık periyot içerisinde yavaşça ilave edildi. Reaksiyon ortamına 1,5 mL H_2SO_4 eklenerek karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon geri soğutucuya bağlanarak 80 ˚C ‘de ışıktan korunarak 7 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen çözelti hacminin yaklaşık 10 katı kadar kaynar saf suya damlatılarak çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Dekantasyon yapılarak suyun fazlası uzaklaştırıldı ve çökelti süzgeç kâğıdı kullanılarak filtre edildi. Elde edilen siyah-kahverengi katı madde kuruması için saf su ile birkaç kez yıkama yapıldı. Daha sonra ortamdaki safsızlıkları uzaklaştırmak için dietileter ile yıkama yapıldı. Madde kurutuldu ve metanol:hekzan (3:1) mobil fazında TLC bakılarak safsızlık kontrolü yapıldı.

Ancak, sentezi yapılan molekülde halka kapanması oluşmadığı için, yapı üzerine çalışmalarımız devam etmektedir.

Olası molekülün sentez şeması Şekil 4.12’deki gibi olduğu düşünülmektedir.

4.1.1 ^{1}H-NMR Spektrumu

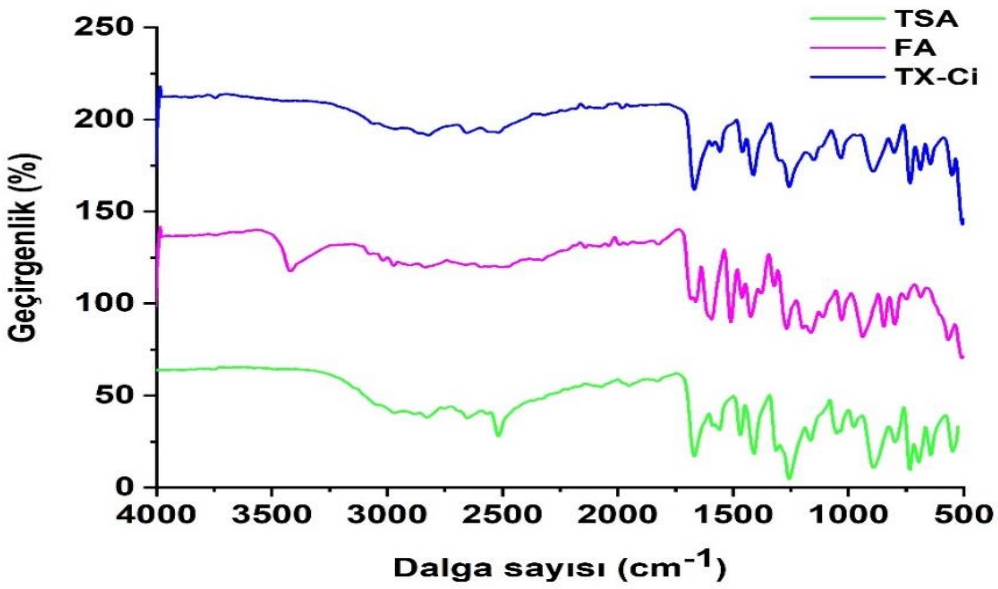
Metanol-D4 çözücüsü içerisinde TX-Ci molekülünün ^{1}H NMR spektrumu elde edildi (Şekil 4.1) Hedeflenen yapının NMR özellikleri saptanamadığı için molekül yapısı aydınlatılamadı. Bu molekül üzerine olan çalışmalarımız devam etmektedir.



Şekil 4. 1 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün CD_3OD çözücüsünde alınan ^{1}H NMR spektrumu

4.1.2 FT-IR Sonucu

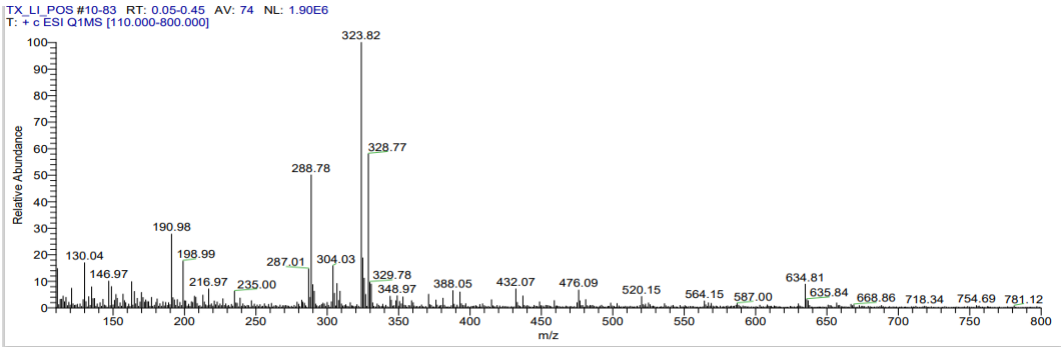
H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün ve başlangıç maddelerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları alındı. FT-IR çalışmasıyla başlangıç maddeleri ve hedeflenen TX-Ci molekülüne ait olduğu düşünülen spesifik fonksiyonel gruplar saptandı. TX-Ci üzerinde bulunan karboksilik asit ve alkol gruplarına ait hidroksil grupları 3000 cm^{-1} civarında, yapıda iki tane karbonil grubunun varlığı 1680 ve 1700 civarında yarılmış pikler sayesinde görünmektedir. Aromatik grubundaki C-H grubuna ait pikler 3100 cm^{-1} ve aromatik halkadaki alken gruplarına ait pikler 1560 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} olarak saptanmıştır.



Şekil 4. 2 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün, FA ve TSA moleküllerinin FT-IR spektrumları

4.1.3 LC-MS/MS Sonucu

Şekil 4.3'de TX-Ci'nin metanol içerisindeki LC-MS spektrumunu göstermektedir.



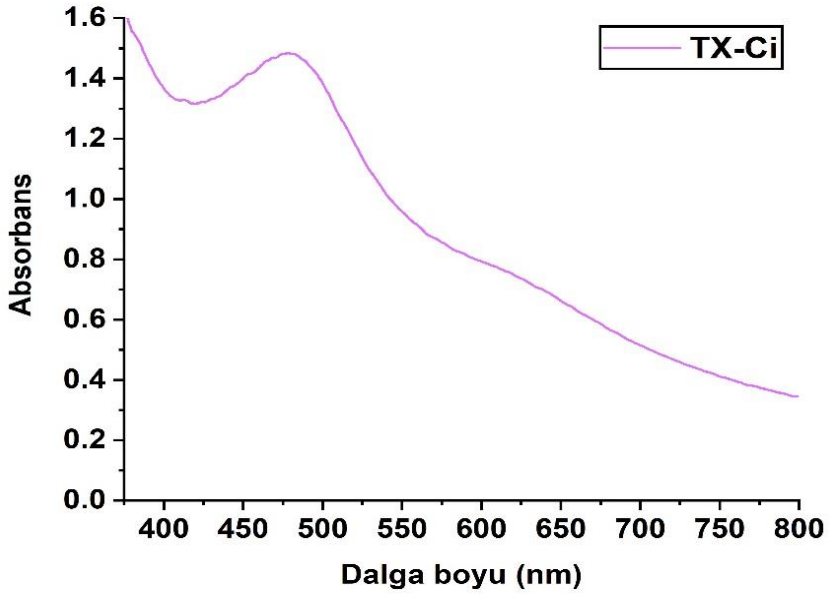
Şekil 4. 3 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün metanol içerisindeki LC-MS/MS analiz spektrumu

LC-MS sonucuna göre molekül ağırlığı, reaksiyon tasarlanırken belirlenen moleküler ağırlığına oldukça yakın bir değerde (328,77 g/mol) bulundu.

4.1.4 H_2SO4 ve CH_3COOH Varlığında Sentezlenen TX-Ci Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.1.4.1 UV-VIS Absorpsiyon Spektrumları

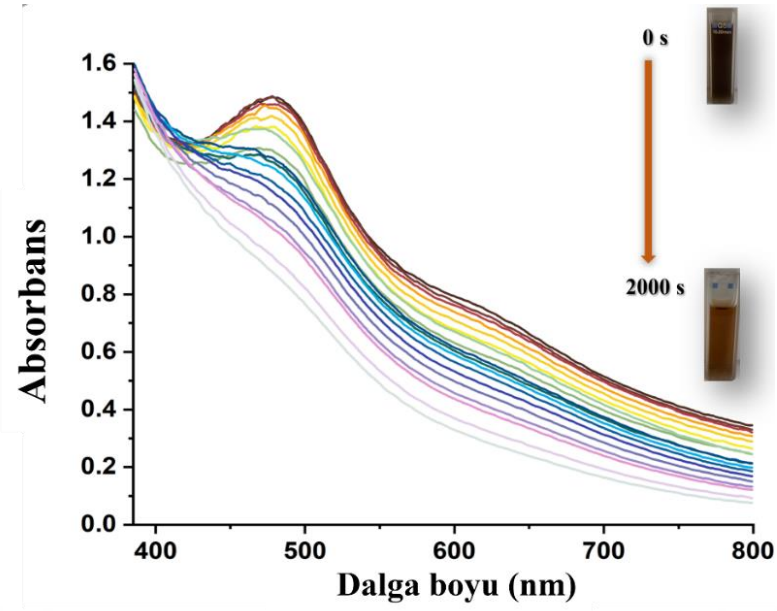
Metanol çözücüsü içerisinde TX-Ci [1,95x10^{-4} M]'nin absorpsiyon spektrumu ölçüldü (Şekil 4.4). TX-Ci'nin absorpsiyon spektrumunda 485 nm ve 615 nm'de maksimum pikler gözlendi ve molar absorptivite değerleri her iki dalga boyu için (ε_{485}: 2985.88 L.mol^{-1} .cm^{-1} ε_{615}: 1530.24 L. mol^{-1}. cm^{-1}) belirlendi. Görünür bölge dalga boylarında TX-Ci'nin yüksek molar absorptivite katsayısına sahip olduğu bulundu



Şekil 4. 4 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [1,95x10^{-4} M] molekülünün metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu

4.1.4.2 TX-Ci Fotobaşlatıcısının Fotoliz Çalışması

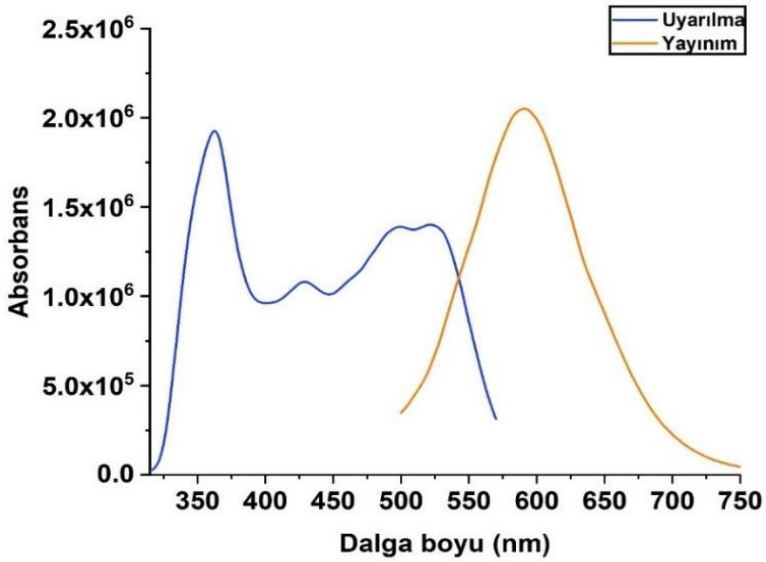
TX-Ci fotobaşlatıcısının metanol çözeltisinin fotolizi hava ortamında incelendi. Çözelti kuvars küvet içerisine alınarak orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesi kullanılarak aydınlatıldı. Aydınlatma süresine bağlı olarak TX-Ci'nin absorpsiyon spektrumundaki değişim UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresiyle takip edildi. Şekil 4.5, TX-Ci [1,95x10^{-4} M]'nin hava atmosferindeki fotolizini göstermektedir. 2000 saniyelik aydınlatma süresi sonunda absorbans değerlerinde düşüş gözlendi ve var olan piklerin tamamen dekompoze olduğu göründü ve aydınlatma durduruldu. Aydınlatmadan önce koyu kahve renginde olan çözelti, aydınlatmadan sonra açık kahve rengine döndüğü gözlendi.



Şekil 4. 5 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [1,95x10^{-4} M]'nin metanol içindeki fotolizi (I_{UVA} = 100,7 mW.m^{-2}, I_{UVB} = 48,30 mW.m^{-2})

4.1.4.3 Floresans Çalışmaları

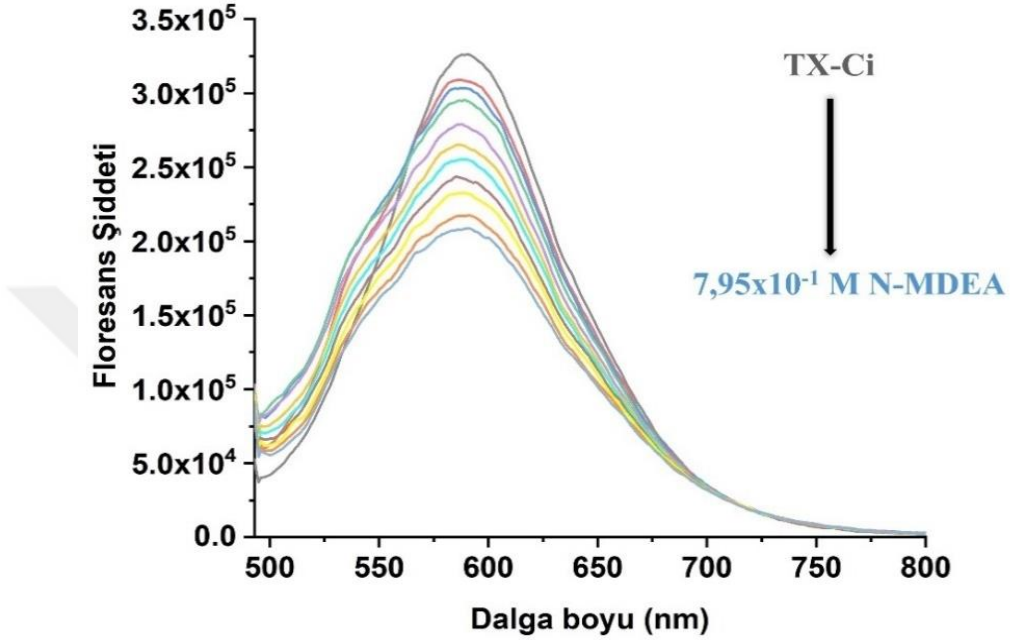
TX-Ci [5,33x10^{-4}]'nin metanol içerisindeki çözeltisi UV-Vis spektrumundan elde edilen 485 nm dalga boyunda uyarılmasıyla floresans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4 .6).



Şekil 4. 6 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [5,33x10^{-4}]'nin metanol içerisindeki uyarılma ve yayınım spektrumu (λ_{uy}=485 nm)

4.1.4.4 Stern-Volmer Deneyi

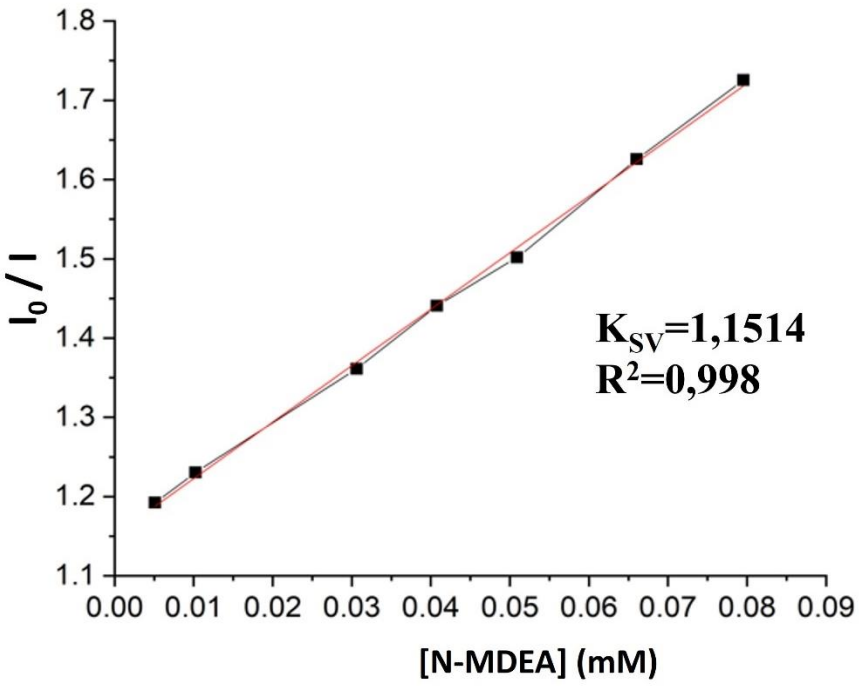
TX-Ci'nin floresans sönümlenme çalışması için, metanoldeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda amin (N-MDEA) ilave edilerek, sönümleyici amacıyla kullanılan N-MDEA'nın artan konsantrasyonu ile TX-Ci'nin 590 nm 'deki floresans şiddetinde etkin bir düşüş gözlendi (Şekil 4.7).



Şekil 4. 7 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [$7.048x10^{-4}$ M]'nin metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=490 nm)

Stern-Volmer eşitliği (Eşitlik 4.1) ile elde edilen grafik Şekil 4.8'de gösterildi ve düzgün bir doğru elde edildi ($K_{SV\ (590\ nm)}$ = 1,1514).

$$I_0 / I = 1 + K_q (Q) \qquad (4.1)$$



Şekil 4. 8 H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [7,048x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV\ (590\ nm)}$ = 1,1514)

4.1.5 H_2SO_4 ve CH_3COOH Varlığında Sentezlenen TX-Ci Fotobaşlatıcısının Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

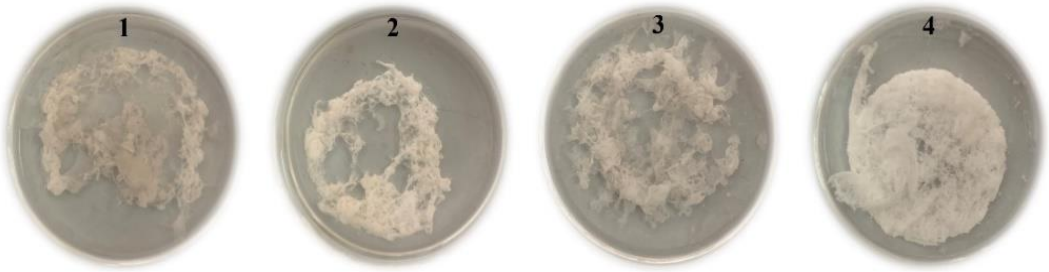
TX-Ci fotobaşlatıcısının fotobaşlatma etkinliği, metil metakrilat (MMA) monomerinin fotopolimerizasyonu ile incelendi. TX-Ci'nin metanol çözücüsünde hazırlanan [1,462x10^{-3} M] konsantrasyondaki örneği, MMA [4,68 M] ile N-MDEA [1,462x10^{-2} M] varlığında ve yokluğunda farklı koşullarda (hava ve azot) payrex tüpler içerisinde su soğutmalı orta basınçlı civa lambası kullanılarak 60 dakika aydınlatıldı. Aydınlatılan örnekler 10 kat hacmindeki metanol içerisine damla damla eklenerek çöktürüldü ve gooch krozelerinden süzüldü. Krozeler tamamen kurutulduktan sonra son ağırlıkları ölçüldü ve polimerizasyon dönüşüm oranları eşitlik 4.2'ye göre gravimetrik olarak tayin edildi.

$$\%\ \text{Dönüşüm} = \frac{m_{\text{polimer}}}{m_{\text{monomer}}} x100 \qquad (4.2)$$

Tablo 4.1, MMA'nın H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [1,462x10^{-3} M] beraberinde N-MDEA [1,462x10^{-2} M] varlığında ve yokluğunda, farklı koşullarda (hava ve azot) yapılan fotopolimerizasyon çalışmaları ile elde edilen sonuçları göstermektedir.

Tablo 4. 1 MMA'nın H_2SO_4 ve CH_3COOH varlığında sentezlenen TX-Ci [1,462x10^{-3} M] beraberinde N-MDEA [1,462x10^{-2} M] varlığında ve yokluğunda, farklı koşullarda (hava ve azot) gerçekleşen polimerizasyonu

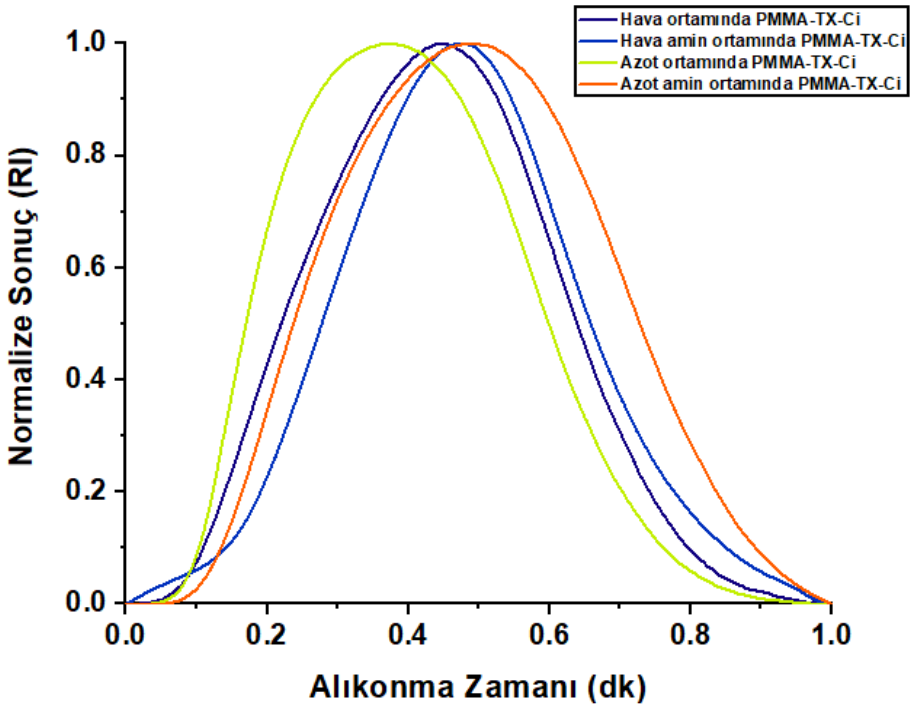
Formülasyon	TX-Ci [M]	Azot	Hava	[N-MDEA]	Dönüşüm %	M_w (g.mol^{-1})	M_n (g.mol^{-1})	PDI
1	1,462X10^{-3}		+		8,87	2,2696x10^4	9,3419x10^5	0,24
2	1,462X10^{-3}		+	+	7,62	2,2166x10^4	8,6462x10^5	0,25
3	1,462X10^{-3}	+			9,69	3,1773x10^5	1,3109x10^5	2,42
4	1,462X10^{-3}	+		+	4,62	2,963x10^5	1,2770x10^5	2,03



Şekil 4. 9 MMA'nın N-MDEA [1,462x10^{-2} M] varlığında ve yokluğunda, farklı koşullarda (hava ve azot) TX-Ci [1,462x10^{-3} M] ile başlatılmış fotopolimerizasyon reaksiyonunun polimer görselleri

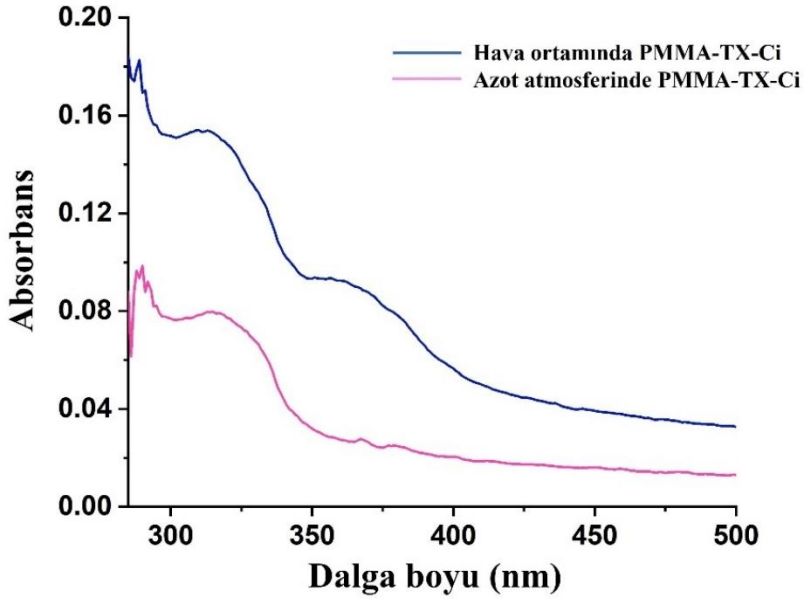
4.1.5.1 GPC Sonuçları

Fotopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda polimerlerin moleküler ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak tayin edildi (Şekil 4.10). GPC sonuçlarına bakıldığında, hava ortamındaki elde edilen polimerler düşük dispersite oranlarıyla homolineer polimer zinciri oluştururken, azot ortamındaki elde edilen polimerler yüksek dispersite oranlarıyla heterolineer polimer zinciri oluşturduğu görüldü. Polimer ağırlıkları ve PDI sonuçları Tablo 4.1'de verildi.



Şekil 4. 10 PMMA-TX-Ci polimerlerinin GPC sonuçları

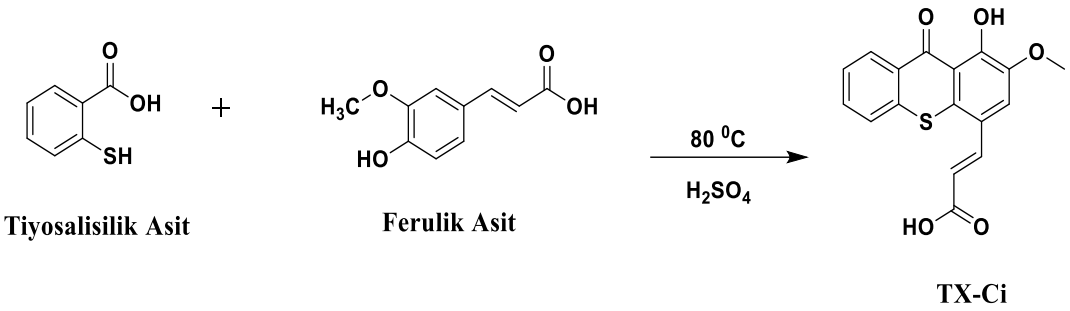
Hava ve azot ortamında elde edilen polimerlerin karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları Şekil 4.11'de yer almaktadır.



Şekil 4. 11 Farklı koşullarda (hava ve azot) PMMA-TX-Ci (1 mg/mL=1,071x10^{-6} M ((Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları

4.2 3-(1-Hidroksi-2-Metoksi-9-Okso-9H-Tiyokzanten-4-il) Akrilik Asit (TX-Ci) Fotobaşlatıcısının H_2SO_4 Varlığındaki Sentezi ve Karakterizasyonu

2 mmol (0,308 g) tiyosalisilik asit reaksiyon balonuna alındı ve üzerine 8,5 mL H_2SO_4 ilave edilerek 5 dk boyunca karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 4 mmol (0,776 g) 4-hidroksi3-metoksi sinnamik asit (Ferulik Asit) 30 dakikalık periyot içerisinde yavaşça ilave edilerek, oda koşullarında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon geri soğutucuya bağlanarak 80 ˚C 'de ışıktan korunarak 7 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen çözelti hacminin yaklaşık 10 katı kadar kaynar saf suya damlatılarak çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Dekantasyon yapılarak suyun fazlası uzaklaştırıldı ve çökelti süzgeç kâğıdı kullanılarak filtre edildi. Elde edilen kahverengi katı madde kuruması için saf su ile birkaç kez yıkama yapıldı. Ortamdaki safsızlıkları uzaklaştırmak için dietileter ile yıkama yapıldı ve çeker ocakta kurutuldu.

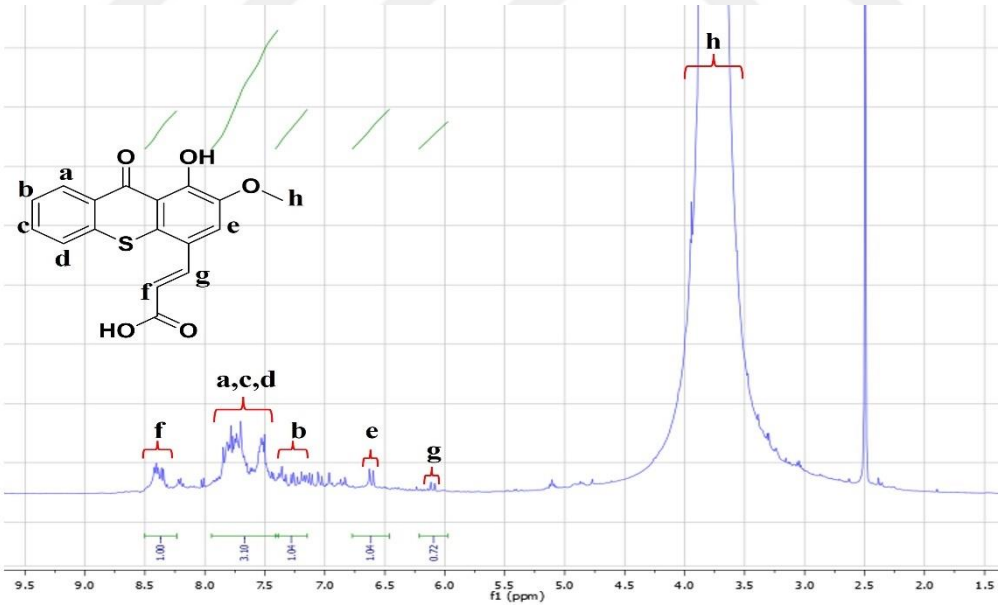


Şekil 4. 12 TX-Ci fotobaşlatıcısının H_2SO_4 varlığındaki sentez şeması

4.2.1 ^{1}H-NMR Spektrumu

D6-DMSO çözücüsü içerisinde TX-Ci molekülünün ^{1}H-NMR spektrumu ölçüldü (Şekil 4.13).

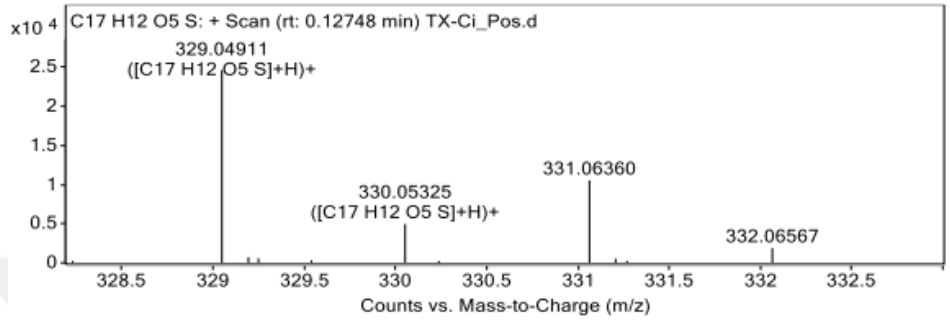
^{1}H NMR (DMSO, 500 MHz): 8,37 (f: 1H), 7,48-7,73 (a, c, d: 3H, aromatik), 7,17-7,35 (b: 1H, aromatik), 6,53-6,66 (e: 1H, aromatik) 6,06-6,13 (g, 1H), 3,62-3,88 ppm arasında OCH_3 grubu belli olmaktadır.



Şekil 4. 13 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün d6-DMSO çözücüsünde alınan ^{1}H-NMR spektrumu

4.2.2 QTOF-LC/MS Sonucu

Q-TOF analizine ait sonuç Şekil 4.14'de gösterilmektedir. Sentezlenen TX-Ci molekülün 328 g/mol moleküler ağırlığına sahiptir. Pozitif iyonlaşma sonucuna göre 329 g/mol ağırlığına sahip molekülün tespiti gerçekleşmiştir. Elde edilen molekül ağırlığı ile sentezlenen molekülün molekül ağırlığının örtüşmesi TX-Ci maddesinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

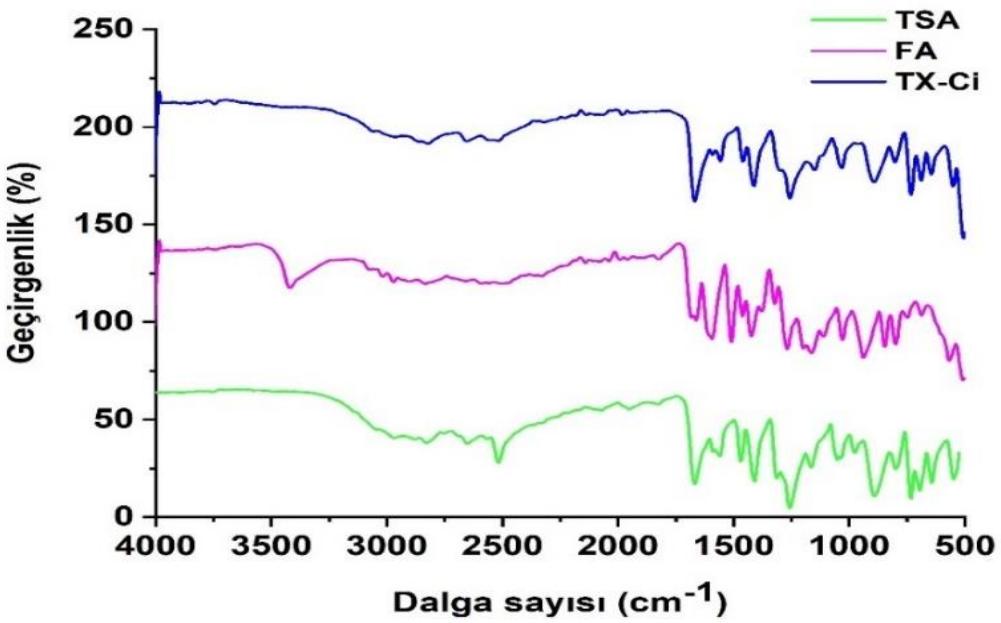


m/z	Yoğunluk(Abund)	Molekül Formülü	İyon
329,049	24645.22	$C_{17}H_{12}O_5S$	(M+H)+

Şekil 4. 14 TX-Ci molekülüne ait Q-TOF analiz sonucu

4.2.3 FT-IR Sonucu

H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci molekülünün ve başlangıç maddelerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları alındı. FT-IR çalışmasıyla başlangıç maddeleri ve hedeflenen TX-Ci molekülüne ait olduğu düşünülen spesifik fonksiyonel gruplar saptandı. TX-Ci üzerinde bulunan karboksilik asit ve alkol gruplarına ait hidroksil grupları 3000 cm^{-1} civarında, yapıda iki tane karbonil grubunun varlığı 1680 ve 1700 cm^{-1} civarında yarılmış pikler sayesinde görünmektedir. Aromatik yapıdaki C-H grubuna ait pikler 3100 cm^{-1} ve aromatik halkadaki alken gruplarına ait pikler 1560 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} olarak saptanmıştır.

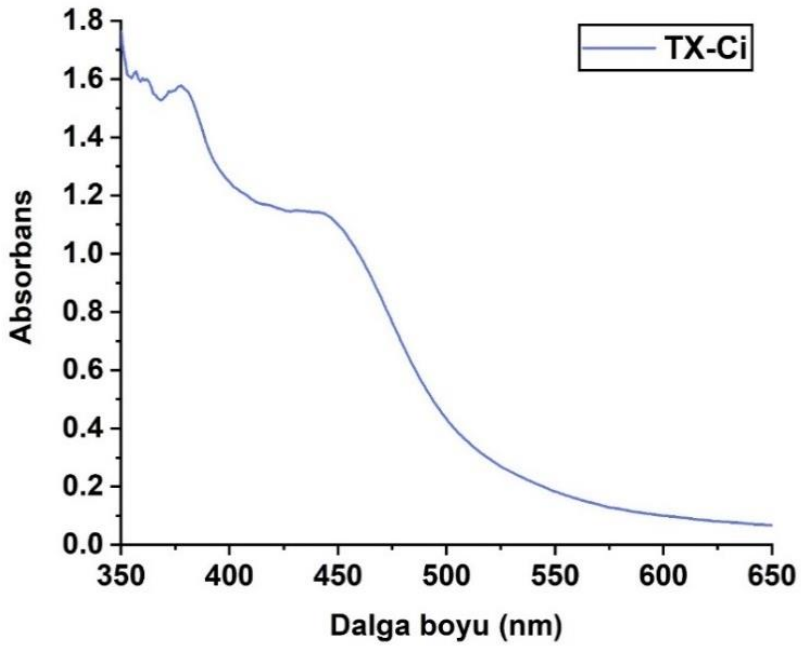


Şekil 4. 15 H_2SO_4 varlığında gerçekleşen TX-Ci fotobaşlatıcısının, FA ve TSA moleküllerinin FT-IR spektrumları

4.2.4 H_2SO_4 Varlığında Sentezlenen TX-Ci Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.4.1 UV-VIS Absorpsiyon Spektrumu

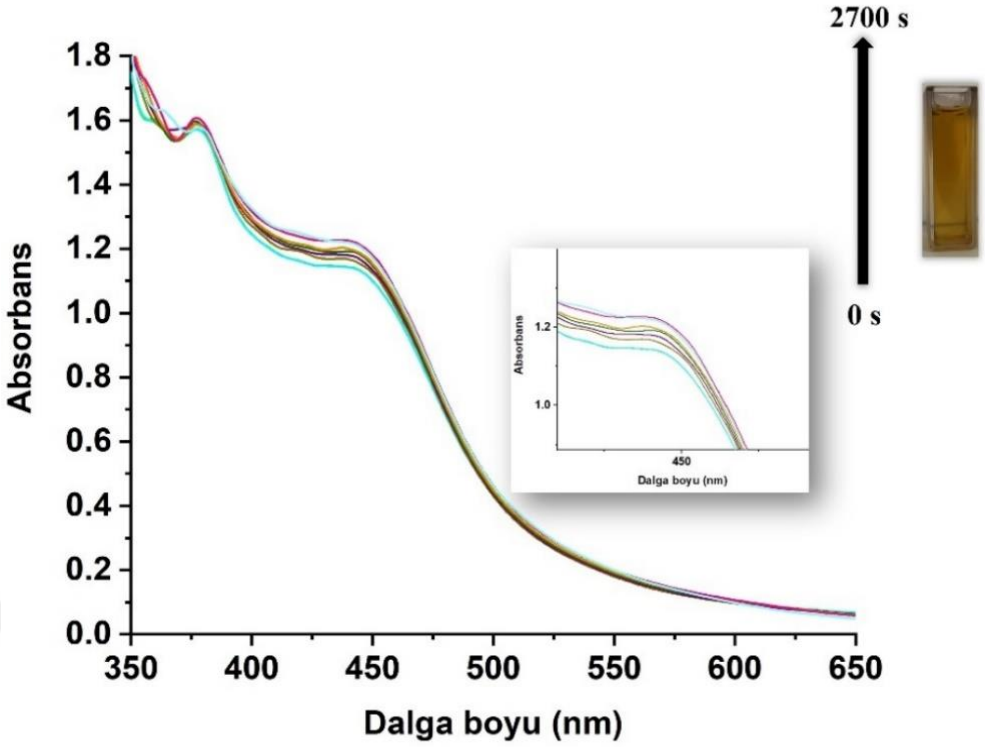
Metanol çözücüsü içerisinde TX-Ci [5,33x10^{-4} M]'nin absorpsiyon spektrumu elde edildi (Şekil 4.16). TX-Ci'nin UV-Vis spektrumunda 380 nm ve 445 nm'de maksimum pikler gözlendi ve molar absorptivite değerleri her iki dalga boyu için (ε_{380}: 2120,174 L.mol^{-1}.cm^{-1} ε_{445}: 2727 L. mol^{-1}.cm^{-1}) belirlendi. Görünür bölge dalga boylarında TX-Ci'nin yüksek molar absorptivite katsayısına sahip olduğu bulundu.



Şekil 4. 16 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [5,33x10^{-4} M] molekülünün metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu

4.2.4.2 TX-Ci'nin Fotoliz Çalışması

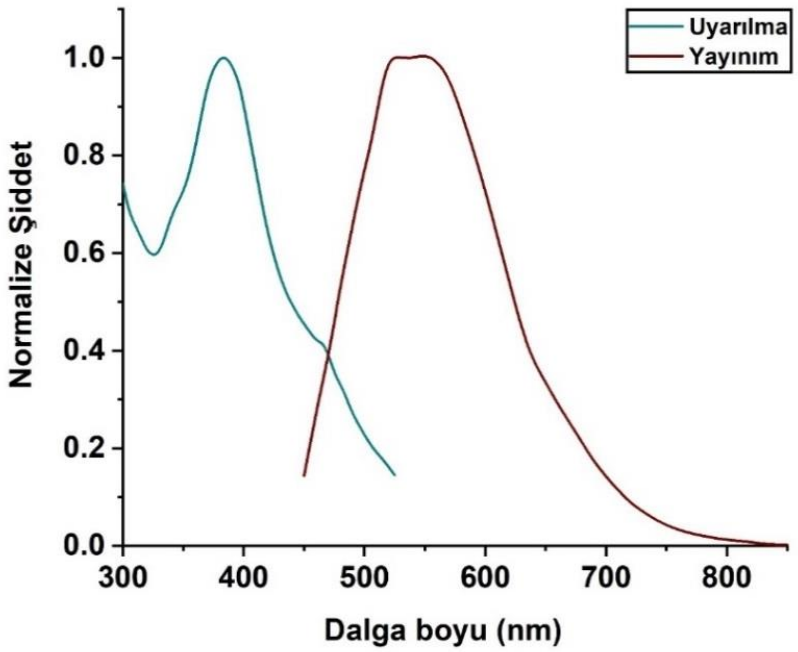
TX-Ci'nin metanol çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltisinin fotolizi hava atmosferinde incelendi. Çözelti kuvars küvet içerisinde, orta basınçlı civa lambası ile aydınlatıldı. Aydınlatma süresine bağlı olarak TX-Ci'nin absorpsiyon spektrumundaki değişim UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresiyle takip edildi. TX-Ci [5,33x10^{-4} M]'nin metanol içerisinde hazırlanmış çözeltisinin fotolizi Şekil 4.17 'de verildi. 2700 saniyelik aydınlatma süresi sonunda absorbans değerlerinde gözlenen artış yeni foto aktif ürünlerin oluştuğunu işaret etmektedir. Aydınlatma öncesi ve sonrasında çözelti renginde değişim gözlenmedi.



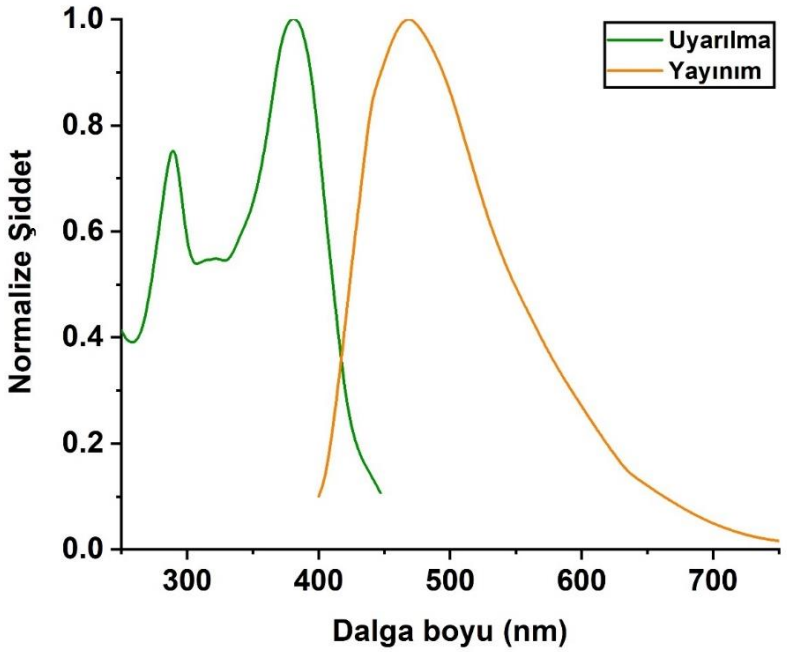
Şekil 4. 17 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [5,33x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki fotolizi (I_{UVA} = 100,7 mW.m^{-2}; I_{UVB} = 48,30 mW.m^{-2})

4.2.4.3 Floresans Çalışmaları

TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin metanol içerisindeki çözeltisinin UV-Vis spektrumundan elde edilen 390 ve 450 nm dalga boylarında uyarılmasıyla floresans uyarılma ve yayınım spektrumları alındı (Şekil 4 .18 ve 4.19).



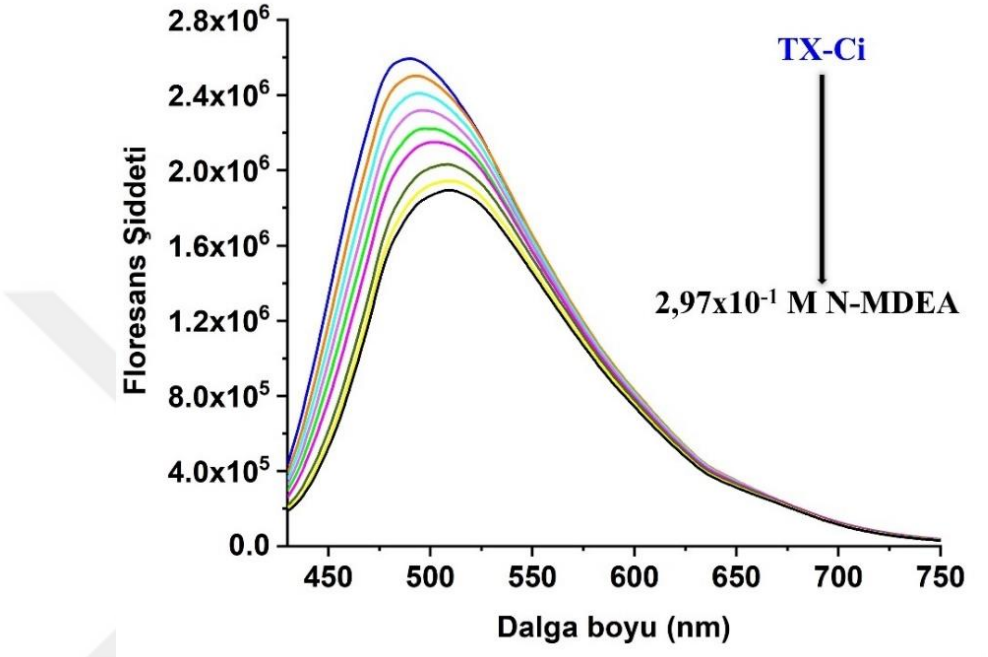
Şekil 4. 18 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin metanol içerisindeki floresans yayınım ve emisyon spektrumu (λ_{uy}=390 nm)



Şekil 4. 19 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin metanol içerisindeki floresans yayınım ve emisyon spektrumu (λ_{uy}=450 nm)

4.2.4.4 Stern-Volmer Deneyi

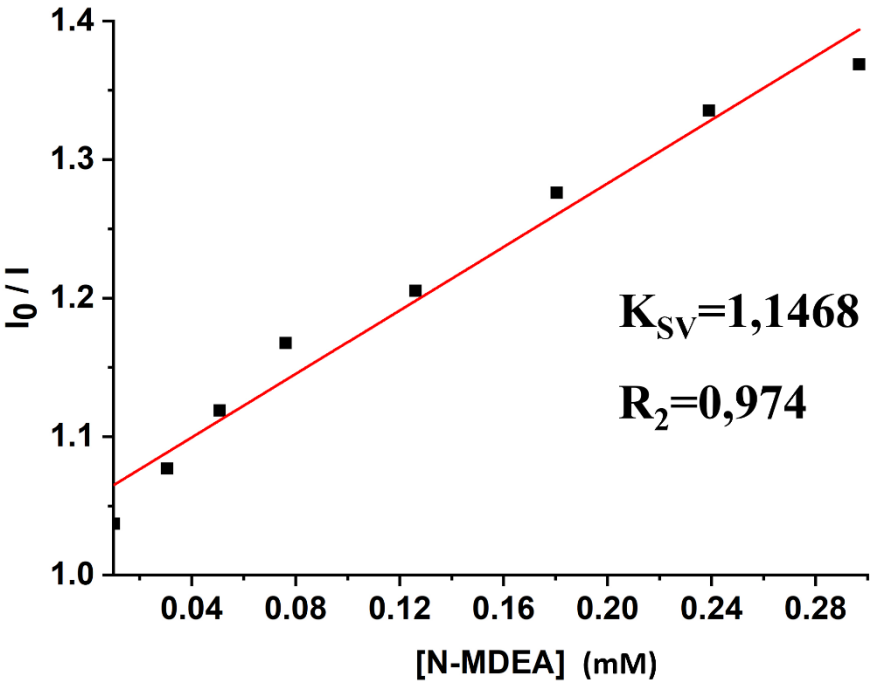
TX-Ci'nin floresans sönümlenme çalışması için, metanoldeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda amin (N-MDEA) ilave edilerek, sönümleyici amacıyla kullanılan N-MDEA'nın artan konsantrasyonu ile TX-Ci'nin 500 nm 'deki floresans şiddetinde etkin bir düşüş gözlendi (Şekil 4.20).



Şekil 4. 20 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [4,81x10^{-7} M]'nin metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=420 nm)

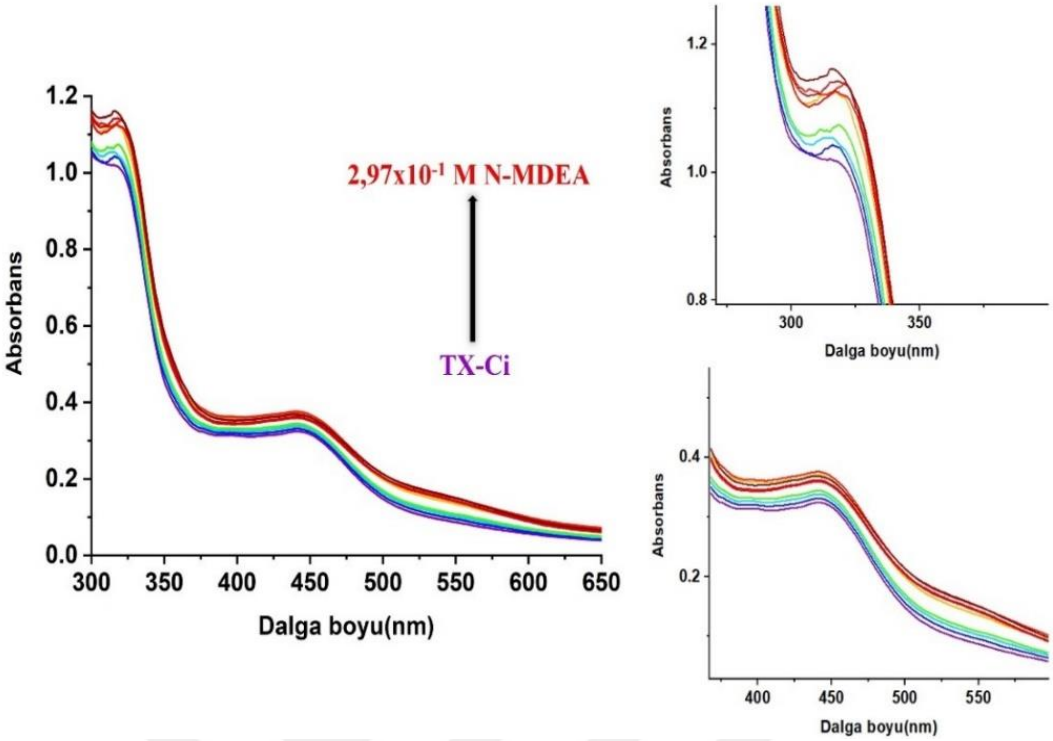
Stern-Volmer eşitliği (Eşitlik 4.3) ile elde edilen grafik Şekil 4.21'de gösterildi ve düzgün bir doğru elde edildi (TX-Ci için $K_{SV\ (500\ nm)}$ = 1,1468).

$$I_0 / I = 1 + K_q\,(Q) \qquad (4.3)$$



Şekil 4. 21 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [4,81x10^{-7} M]'nin metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV\ (500\ nm)}$ = 1,1468)

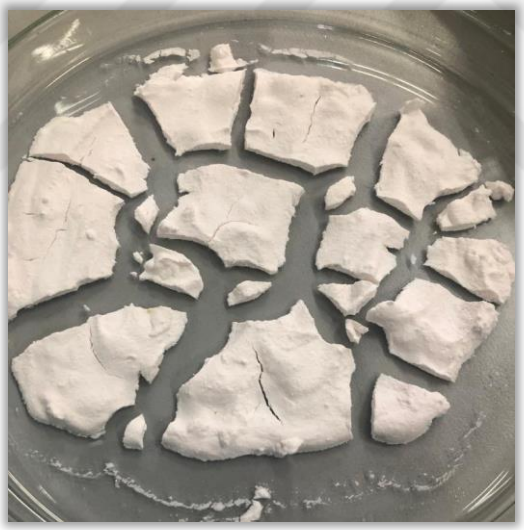
H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci'nin Stern-Volmer deney sonuçlarına göre artan amin (N-MDEA) konsantrasyonuna bağlı olarak floresans yayınım şiddetinde azalma gözlendi. Buna ek olarak, eş zamanlı olacak şekilde çözeltinin absorpsiyonunun artan amin (N-MDEA) konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı UV-Vis spektrofotometresiyle ölçüldü (Şekil 4.22).



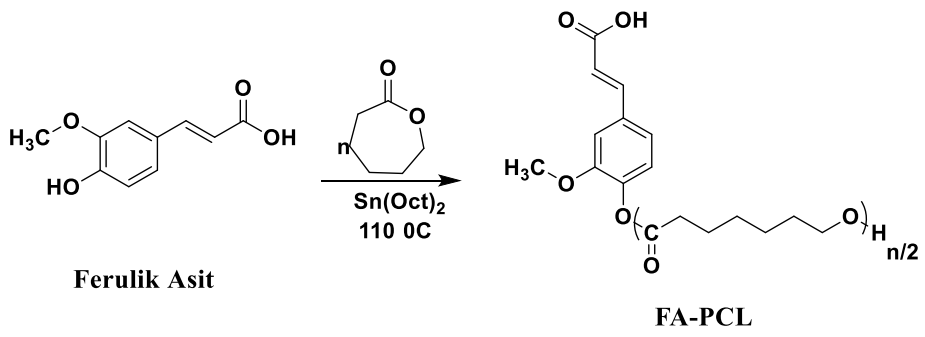
Şekil 4. 22 H_2SO_4 varlığında sentezlenen TX-Ci [4,81x10^{-7} M]'nin metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki değişim

4.3 Ferulik Asit Varlığında PCL Sentezi (FA-PCL) ve Karakterizasyonu

Ferulik asit (1 mmol) ve ε-Kaprolakton monomeri (ε-CL) (40 mmol) 10 dk süreyle azot atmosferinde karıştırıldı. Üzerine $Sn(Oct)_2$ (0,005 mmol) eklendikten sonra azot atmosferinde 110 ^oC'de 24 saat süreyle karıştırıldı. Karışım, CH_2Cl_2 ile seyreltildi ve 10 kat hacminde soğuk metanol içinde çöktürüldü. Polimer, süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 4.23). Elde edilen PCL polimeri TLC ile (etanol/etil asetat 2:1,5) incelendi. Buna göre polimerizasyon ürününde (FA-PCL), reaksiyona girmeden ortamda kalan ferulik asit (FA) maddesinin bulunduğu görüldü. Reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin ortamdan uzaklaştırılması için metanol çözücüsü ile yıkandı. TLC yöntemi ile incelendiğinde polimerin saflaştırıldığı bulundu.



Şekil 4. 23 FA-PCL polimeri

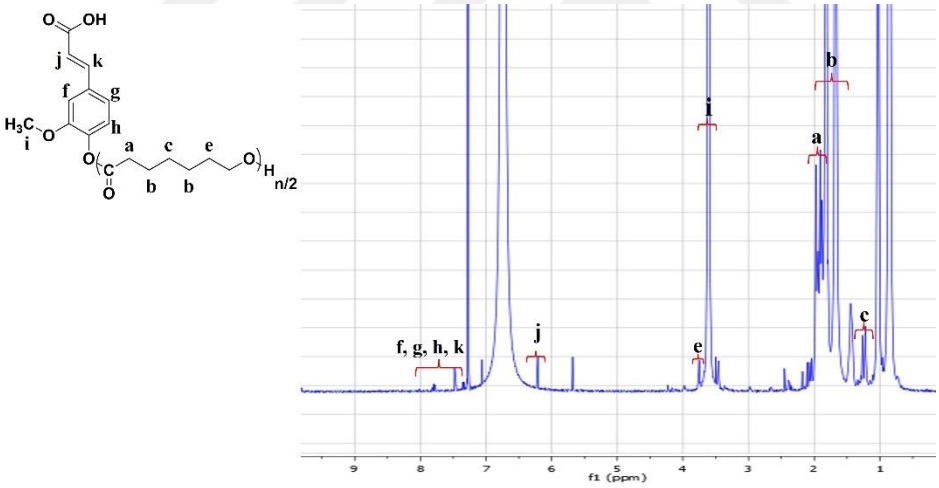


Şekil 4. 24 FA-PCL polimerinin sentez şeması

4.3.1 ^{1}H-NMR Spektrum

$CDCl_3$ çözücüsü içerisinde FA-PCL polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu ölçüldü (Şekil 4.25).

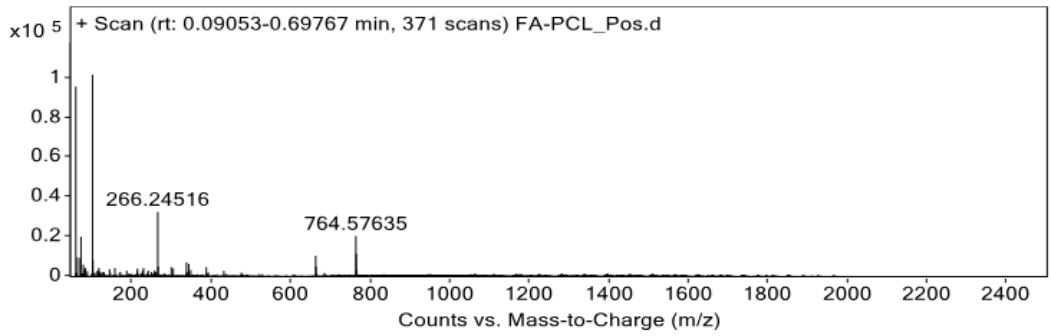
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 1,83-2,03 (a: 2H), 1,45-1,73 (b: 4H), 1,20-1,35 (c: 2H), 3,74 (e, 2H), 7,35-7,83 (f, g, h: aromatik H), 7,45 (k: 1H), 6,19 (j: 1H), 3,65-3,76 ppm arasında OCH_3 grubu belli olmaktadır.



Şekil 4. 25 FA-PCL polimerinin $CDCl_3$ çözücüsünde alınan ^{1}H-NMR spektrumu

4.3.2 QTOF-LC-MS Sonucu

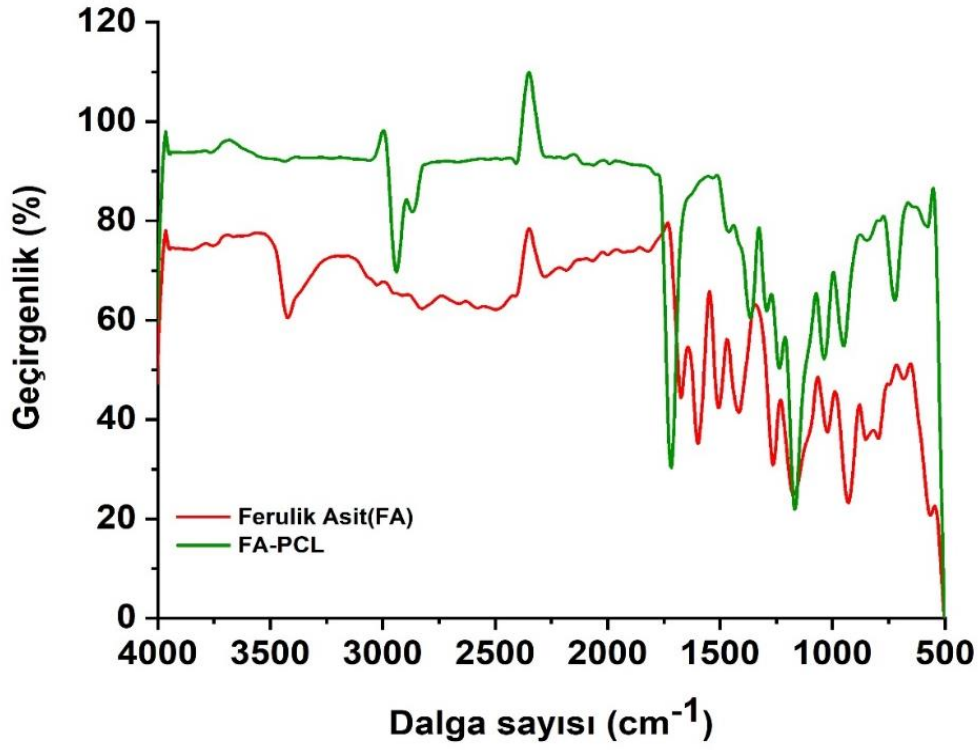
FA-PCL polimerine ait QTOF analizi Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Pozitif iyonlaşma sonucuna göre, polimerin yüksek moleküler ağırlığına sahip olması nedeniyle, ferulik asit yapısındaki alkenik bağın ve polimer zincirine ait birbirini tekrarlayan gruplardaki bağların kırılmasıyla spektrumdaki moleküler ağırlıkları tespit edilmiştir.



Şekil 4. 26 FA-PCL polimerinin QTOF analiz sonucu

4.3.3 FT-IR Sonucu

Ferulik asit (FA) ve FA-PCL polimerinin FT-IR spektrumları alındı ve Şekil 4.27'de karşılaştırmalı olarak verildi. Buna göre FA'nın 3000-3300 cm-^{1} aralığında bulunan geniş O-H bandı FA-PCL polimerinde kaybolduğu gözlendi. 2949, 2861 cm^{-1} 'deki CH_2 gerilme, 1718 cm^{-1} 'deki C=O gerilme, 1476, 1422, 1390 cm^{-1} 'deki eğilme, 1231, 1103, 1045 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilme, 1160 cm^{-1} 'deki C-O gerilme ve 1290 cm-1 'deki C-C gerilme bantları ile FA-PCL polimerinin yapısı doğrulandı.

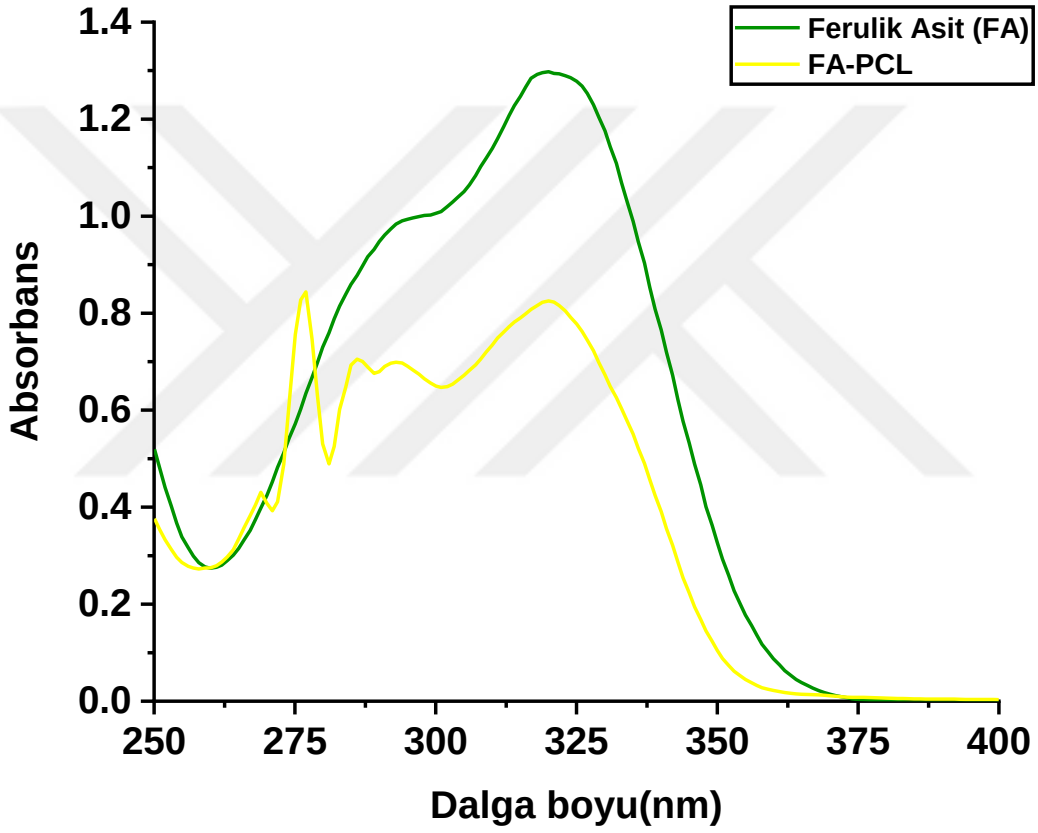


Şekil 4. 27 FA ve FA-PCL polimerinin FT-IR spektrumları

4.3.4 Ferulik Asit Varlığındaki FA-PCL Polimerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.4.1 UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu

FA [6,87x10^{-5} M] molekülünün metanol içerisindeki ve FA-PCL (1mg/mL = 3,24x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.28'de gösterildi. FA-PCL polimerinin absorpsiyon spektrumuna bakıldığında, başlangıç maddesi olan FA ile benzer absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu gözlendi.

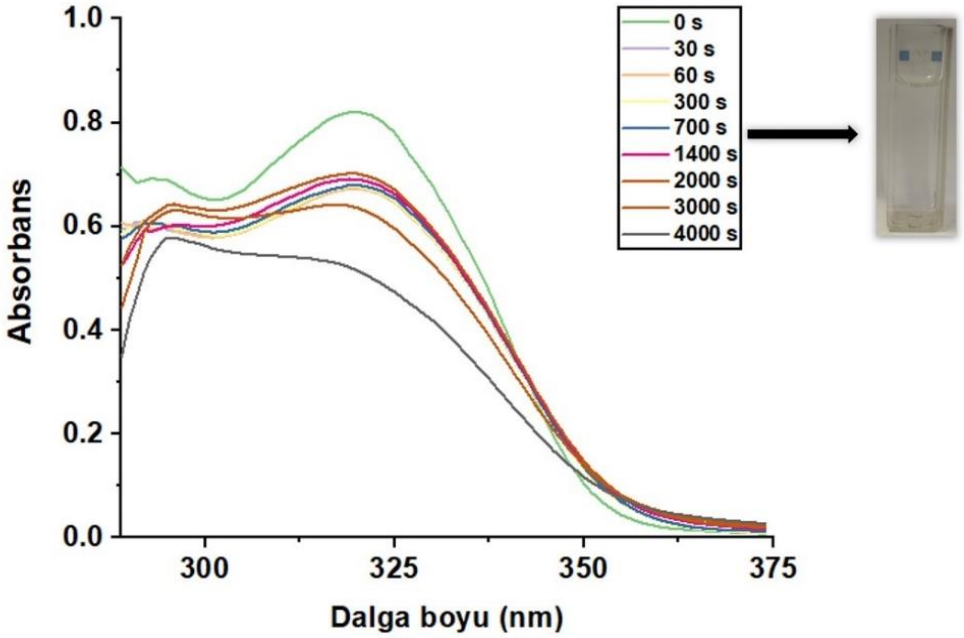


Şekil 4. 28 FA [6,87x10^{-5} M]'nın metanol ve FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki alınan absorpsiyon spektrumları

4.3.4.2 FA-PCL Polimerinin Fotoliz Çalışması

FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF çözeltisinin fotolizi hava ortamında incelendi. Çözelti kuvars küvet içerisine alınarak orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesi kullanılarak aydınlatıldı. Aydınlatma süresine bağlı olarak FA-PCL absorpsiyon spektrumundaki değişim UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresiyle takip edildi (Şekil 4.29).

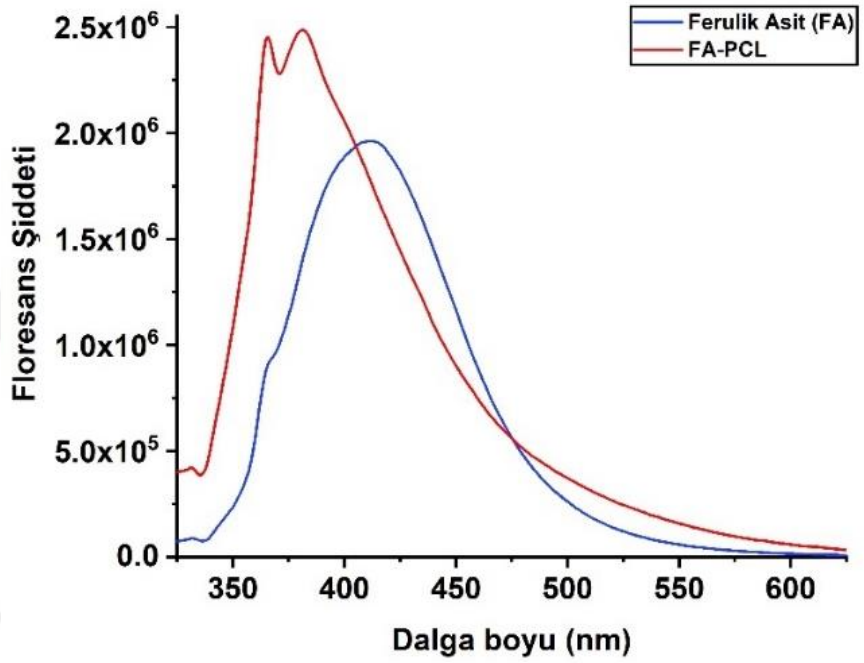
300 saniyelik aydınlatma süresi sonunda absorbans değerlerinde azalma gözlendi. Aydınlatma süresi 3000 saniyeye ulaştığında ise absorbans değerlerinde artış gözlendi. Absorbans değerlerinde gözlenen artış yeni foto aktif ürünlerin oluştuğunu işaret etmektedir. Aydınlatma süresi arttırıldığında, oluşan yeni foto aktif ürünlerin dekompozisyonu nedeniyle absorbans değerlerinde azalma gözlendi. Piklerin tamamen dekompoze olmadığı izlendi ve aydınlatma durduruldu.



Şekil 4. 29 FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisindeki fotolizi (I_{UVA} = 100,7 mW.m^{-2}; I_{UVB} = 48,30 mW.m^{-2})

4.3.4.3 Floresans Çalışmaları

FA [3,814x10^{-4} M] 'nin metanol içerisindeki çözeltisinin ve FA-PCL (2,27x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF çözeltisi içerisindeki UV-Vis spektrumundan elde edilen 320 nm dalga boyunda uyarılmasıyla floresans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4 .30).



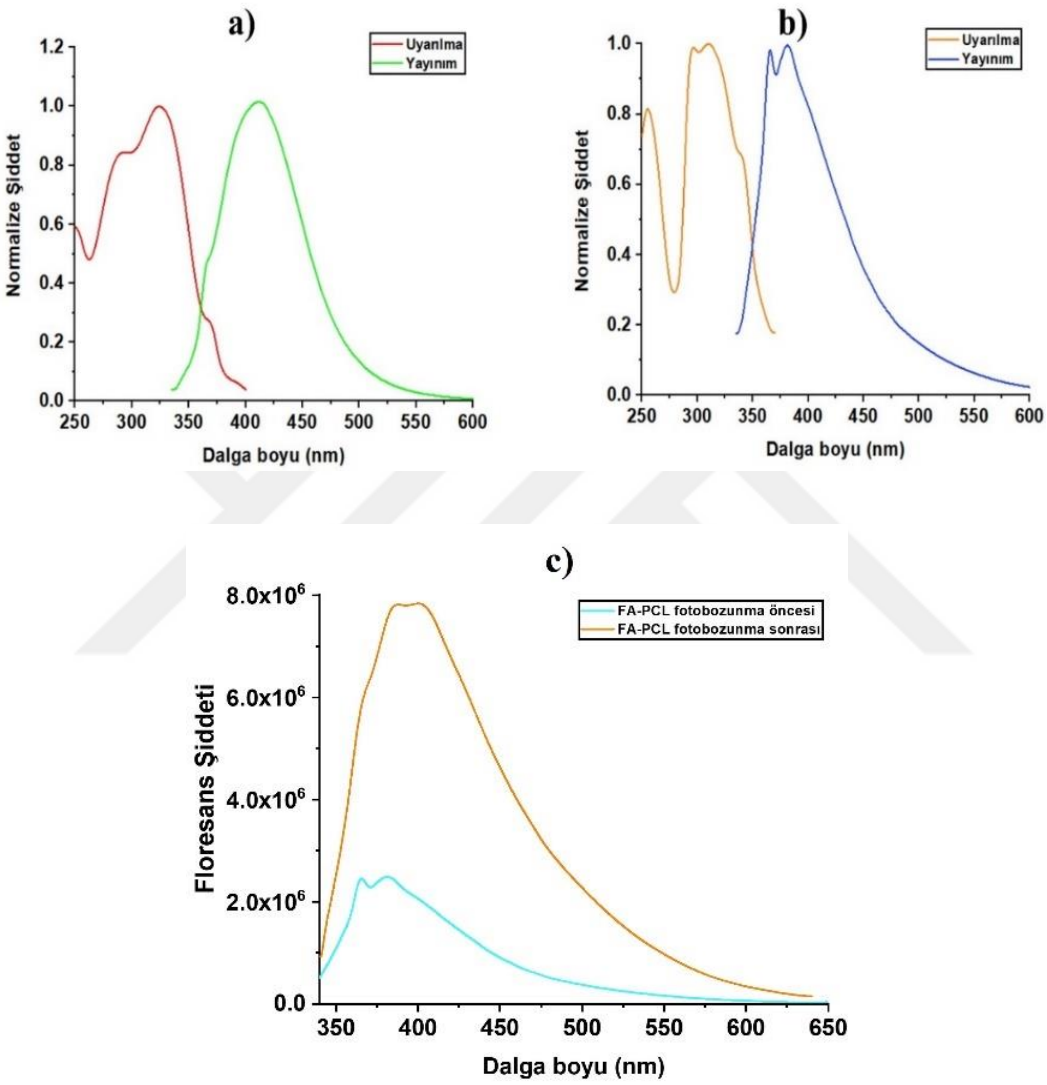
Şekil 4. 30 FA [3,814x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki ve FA-PCL (2,27x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki floresans yayınım spektrumları (λ_{uy}=320 nm)

Floresans spektrumuna bakıldığında, FA-PCL polimerinin FA [3,814x10^{-4} M] molekülünden daha farklı bir yayınım spektrumuna sahip olduğu gözlendi (Şekil 4.30).

Şekil 4.31 **a)** Metanol çözücüsü içerisinde FA'nın uyarılma ve yayınım spektrumunu göstermektedir. FA molekülünün uyarılma spektrumu UV-Vis spektrumunda elde edilen absorpsiyon spektrumuna benzediği gözlendi.

Şekil 4.31 **b)** FA-PCL polimerinin THF içerisinde hazırlanan çözeltisi uyarılma ve yayınım spektrumunu göstermektedir. FA-PCL polimerinin FA molekülünden farklı bir uyarılma ve yayınım spektrumu gösterdiği bulundu.

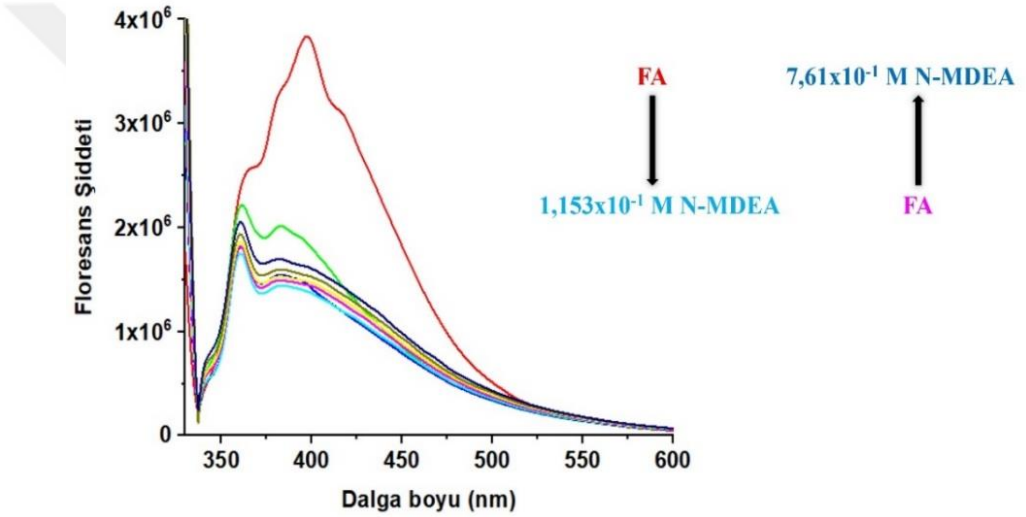
Şekil 4.31 **c)** FA-PCL polimerinin THF içerisinde hazırlanan çözeltisinin fotoliz öncesi ve sonrasına ait yayınım spektrumlarını göstermektedir. Fotoliz sırasında oluşan yeni fotoaktif grupların ve fotoliz sonrasında polimerdeki moleküle ait kromoforik grupların tamamen dekompoze olmadığı floresans şiddetindeki artış ile kanıtlandı.



Şekil 4. 31 FA [3,814x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu, **b)** FA-PCL (2,27x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu, **c)** FA-PCL (2,27x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisindeki fotobozunma öncesi ve sonrası floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}=320 nm)

4.3.4.4 Ferulik Asit ve FA-PCL Polimerinin Stern-Volmer Deneyi

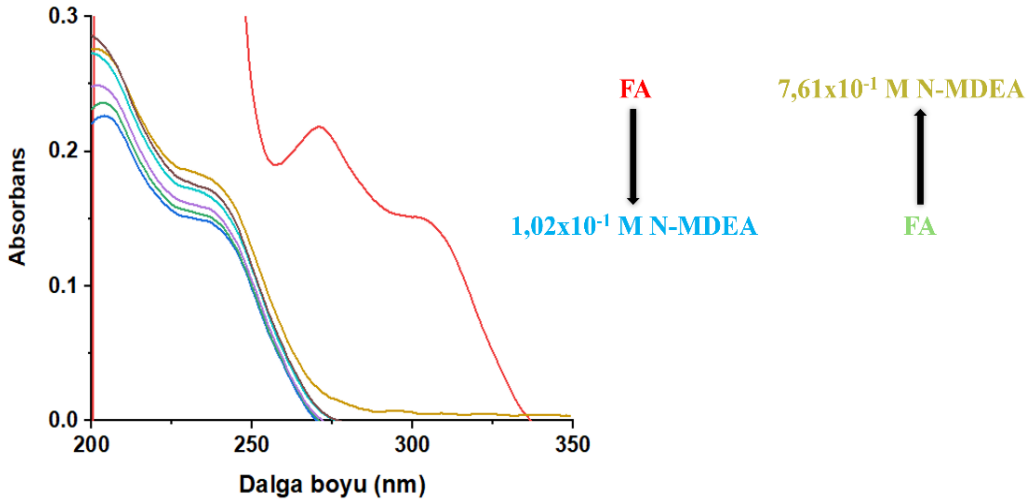
Floresans sönümlenme çalışması için, FA [4,57x10^{-5} M]'nın metanolde hazırlanan çözeltisine farklı konsantrasyonlarda amin (N-MDEA) ilave edilerek, sönümleyici amacıyla kullanılan N-MDEA'nın düşük konsantrasyonunun FA'nın 365 ve 397 nm dalga boylarında floresans şiddetinde etkin bir düşüş gözlendi ancak yüksek amin (N-MDEA) konsantrasyonunda ise FA'nın floresans şiddetinde 365 ve 397 nm dalga boylarında artış görüldü. FA molekülü sadece düşük amin (N-MDEA) konsantrasyonunda sönümlendiği gözlendi. Elde edilen veriler doğrultusunda düzgün bir Stern-Volmer doğrusu elde edilemedi.



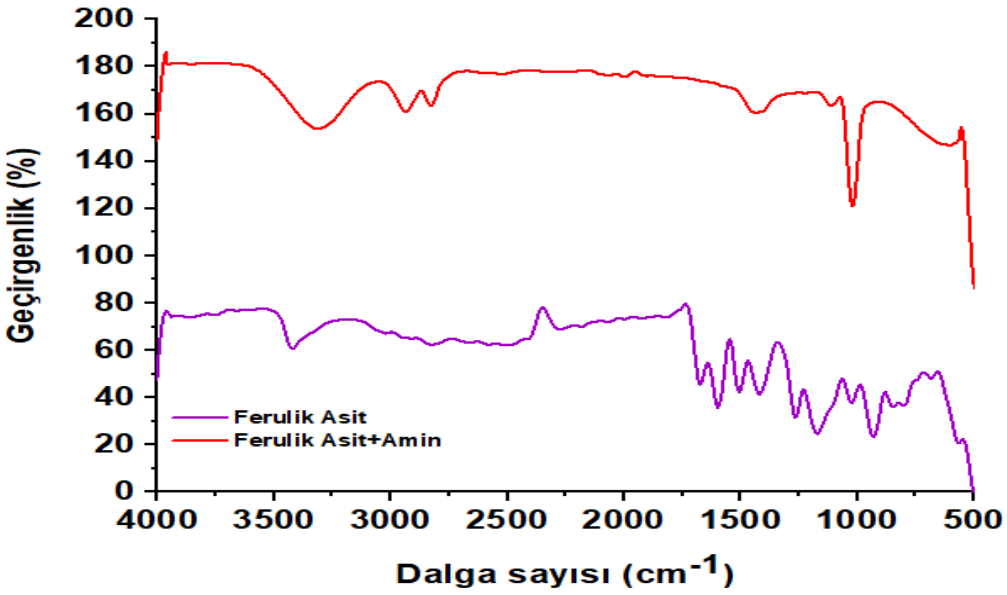
Şekil 4. 32 FA [4,57x10^{-5} M]'nın metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=320 nm)

FA'nın Stern-Volmer deney sonuçlarına göre, düşük amin (N-MDEA) konsantrasyonuna bağlı olarak floresans yayınım şiddetinde düşme gözlenirken, yüksek amin (N-MDEA) konsantrasyonuna bağlı olarak floresans yayınım şiddetinde artış gözlendi.

Eş zamanlı olacak şekilde çözeltinin absorpsiyonu ölçüldüğünde ise FA molekülünün amin yokluğunda ve varlığında farklı bir absorpsiyon spektrumu elde edildiği gözlendi (Şekil 33). FA ve FA'nın amin (N-MDEA) varlığındaki çözeltisine ait FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak verildi (Şekil 4.34).

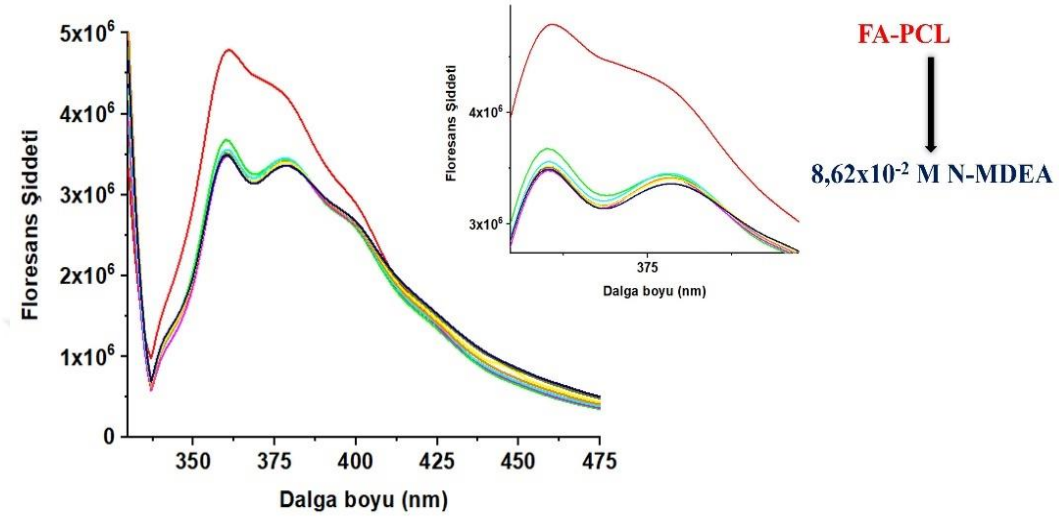


Şekil 4. 33 FA [4,57x10^{-5} M]'nın metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis spektrumundaki değişim



Şekil 4. 34 Amin (N-MDEA) varlığında ve yokluğundaki FA [4,57x10^{-5} M]'nın FT-IR spektrumları

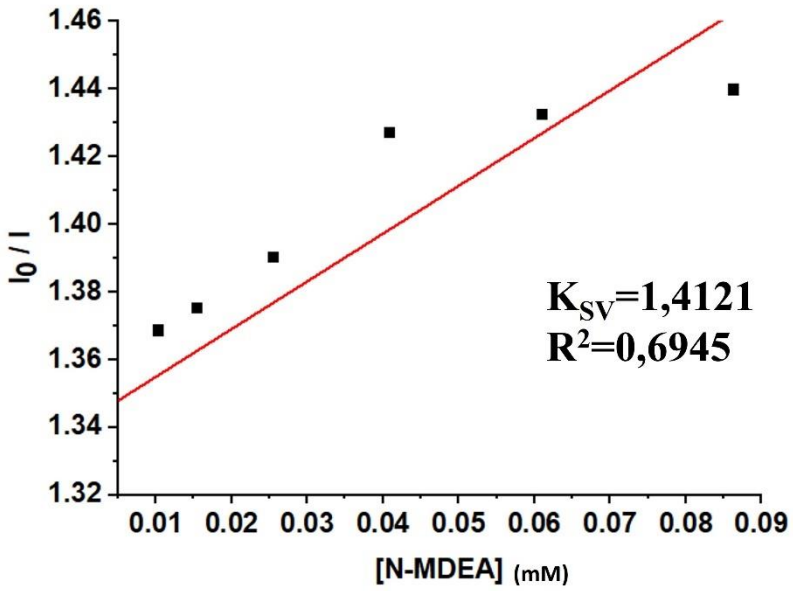
Floresans sönümlenme çalışması için, FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisinde hazırlanan çözeltisine farklı konsantrasyonlarda amin (N-MDEA) ilave edilerek, sönümleyici amacıyla kullanılan N-MDEA'nın artan konsantrasyonu ile FA-PCL'nin 360 ve 380 nm dalga nm 'lerdeki floresans şiddetinde etkin bir düşüş gözlendi (Şekil 4.35).



Şekil 4. 35 FA-PCL PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=320 nm)

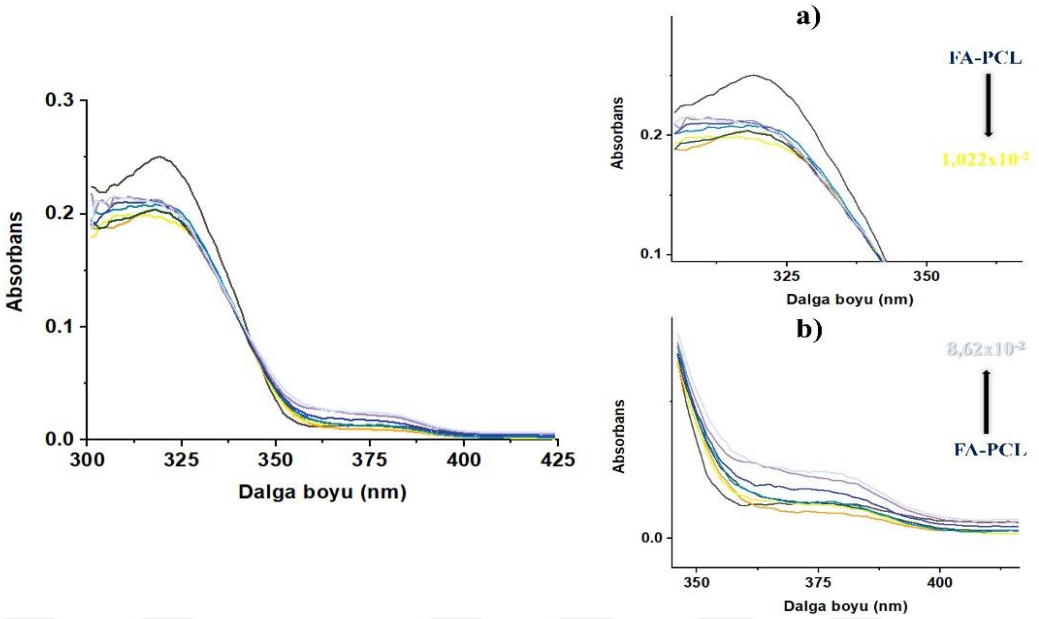
Stern-Volmer eşitliği (Eşitlik 4.4) ile elde edilen grafik Şekil 4.36'da gösterildi ve düzgün bir doğru elde edildi (FA-PCL için $K_{SV\ (360,\ 380\ nm)}$ = 1,4121).

$$I_0 / I = 1 + K_q (Q) \qquad (4.4)$$



Şekil 4. 36 FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi (FA-PCL için $K_{SV\ (360,\ 380\ nm)}$ = 1,4121)

FA-PCL polimerinin Stern-Volmer deney sonuçlarına göre, artan amin (N-MDEA) konsantrasyonuna bağlı olarak floresans yayınım şiddetinde azalma gözlendi. Eş zamanlı olacak şekilde FA-PCL polimerinin THF ile hazırlanan çözeltisinin absorpsiyonu ölçüldüğünde, FA-PCL polimerinin düşük amin konsantrasyonuna bağlı olarak polimere ait çözeltinin 320 nm 'deki absorpsiyonunda düşme gözlemlenirken, yüksek amin konsantrasyonuna bağlı olarak FA-PCL polimerine ait UV-Vis spektrumunda bakıldığında Şekil 4.28 'ki FA-PCL polimerine ait UV-Vis spektrumu ile karşılaştırıldığında 380 nm 'de yeni bir pik oluştuğu gözlendi ve bu dalga boyunda polimere ait çözeltinin absorpsiyonunda artış meydana geldi (Şekil 4.37).



Şekil 4. 37 FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki değişim

4.3.5 FA-PCL Polimerinin Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

FA-PCL molekülünün fotobaşlatma etkinliği, metil metakrilat (MMA) monomerinin fotopolimerizasyonu ile incelendi. FA-PCL'nin THF çözücüsünde hazırlanan (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu; 10 mg/mL = 5,67x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu) örnekleri, MMA ile birlikte N-MDEA [1x10^{-3}, 1x10^{-2}, 1x10^{-1} M] varlığında ve yokluğunda, hava ve azot atmosferinde payrex tüpler içerisinde su soğutmalı orta basınçlı civa lambası kullanılarak 60 dakika aydınlatıldı. Aydınlatılan örnekler 10 kat hacmindeki metanol içerisine damla damla eklenerek çöktürüldü ve gooch krozelerinden süzüldü. Krozeler tamamen kurutulduktan sonra son ağırlıkları ölçüldü ve polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri eşitlik 4.5'e göre gravimetrik olarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verildi.

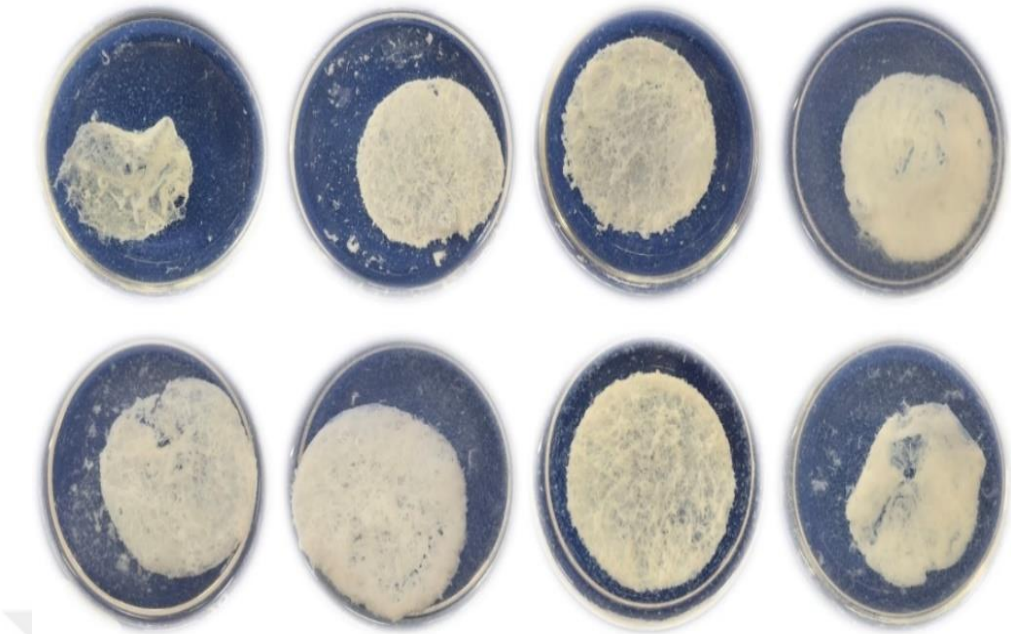
$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_{\text{polimer}}}{m_{\text{monomer}}} x100 \qquad (4.5)$$

Tablo 4. 2 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda azot atmosferinde FA-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu

Numune Adı	FA-PCL (mg/mL)	N-MDEA (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
FA-PCL1	1	-	60	2,1
FA-PCL2	1	10^{-3}	60	17,3
FA-PCL3	1	10^{-2}	60	4,9
FA-PCL4	1	10^{-1}	60	5,4
FA-PCL5	10	-	60	7,3
FA-PCL6	10	10^{-3}	60	4,04
FA-PCL7	10	10^{-2}	60	17,6
FA-PCL8	10	10^{-1}	60	3,2

Tablo 4. 3 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, hava atmosferinde FA-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu

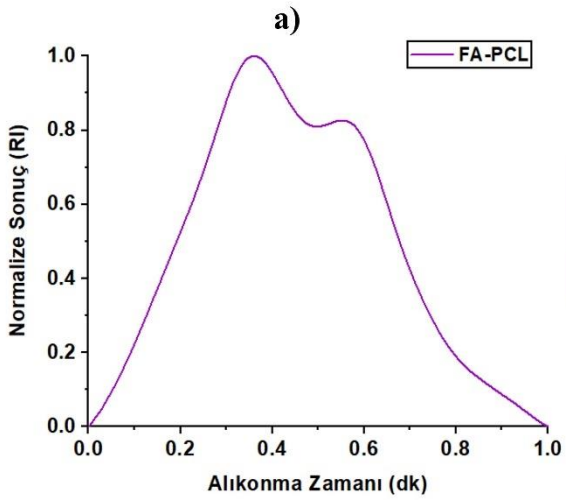
Numune Adı	FA-PCL (mg/mL)	N-MDEA (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
FA-PCL1	1	-	60	0,85
FA-PCL2	1	10^{-3}	60	1,6
FA-PCL3	1	10^{-2}	60	8,5
FA-PCL4	1	10^{-1}	60	8,7
FA-PCL5	10	-	60	1,7
FA-PCL6	10	10^{-3}	60	7
FA-PCL7	10	10^{-2}	60	7,5
FA-PCL8	10	10^{-1}	60	3,2



Şekil 4. 38 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda farklı koşullarda (hava ve azot) FA-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyon reaksiyonunun polimer görselleri

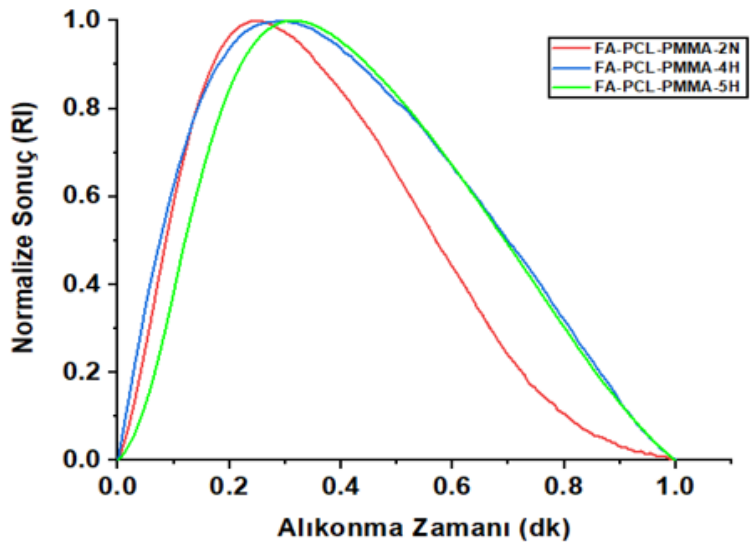
4.3.5.1 GPC Sonuçları

Fotopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda polimerlerin moleküler ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak tayin edildi. GPC sonuçlarına bakıldığında, hava ve azot ortamındaki elde edilen polimerler yüksek dispersite oranlarıyla hetorolineer polimer zincirleri oluşturduğu görüldü. Elde edilen polimerlerden bazılarının moleküler ağırlıkları ve PDI sonuçları Tablo 4.4 ve 4.5'de verildi.

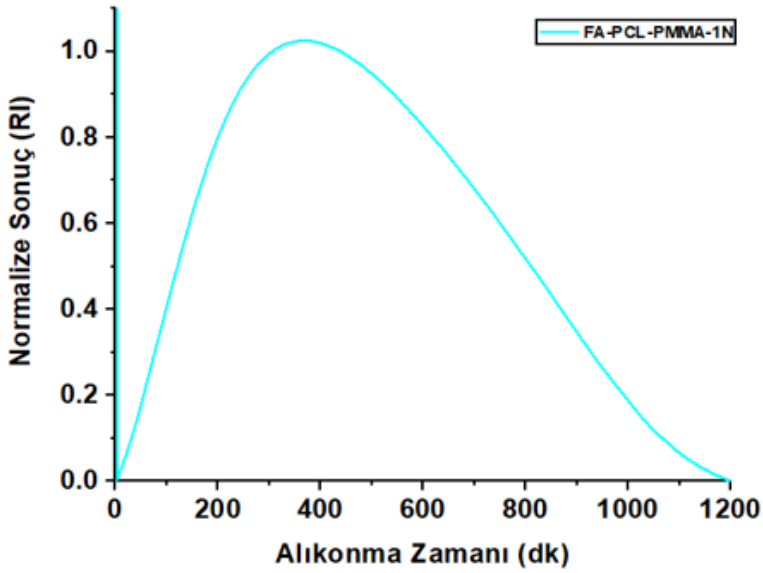


Numune Adı	FA-PCL (mg/mL)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
FA-PCL	5	17630	222801	1,26

b)



c)



Şekil 4. 39 a) FA-PCL polimerinin GPC sonucu, **b), c)** bazı FA-PCL-PMMA polimerlerinin GPC sonuçları

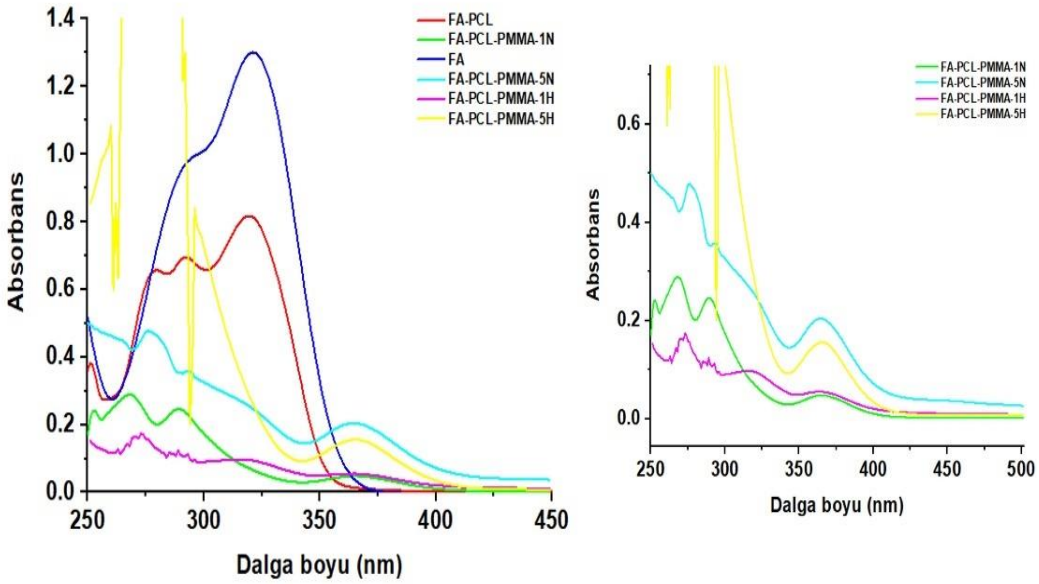
Tablo 4. 4 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, azot atmosferinde elde edilen bazı FA-PCL-PMMA polimerlerin GPC sonuçları

Numune Adı	FA-PCL (mg/mL)	N-MDEA (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
FA-PCL1	1	-	60	2,1	214400	381200	1,78
FA-PCL2	1	10^{-3}	60	17,3	184400	372800	2,02

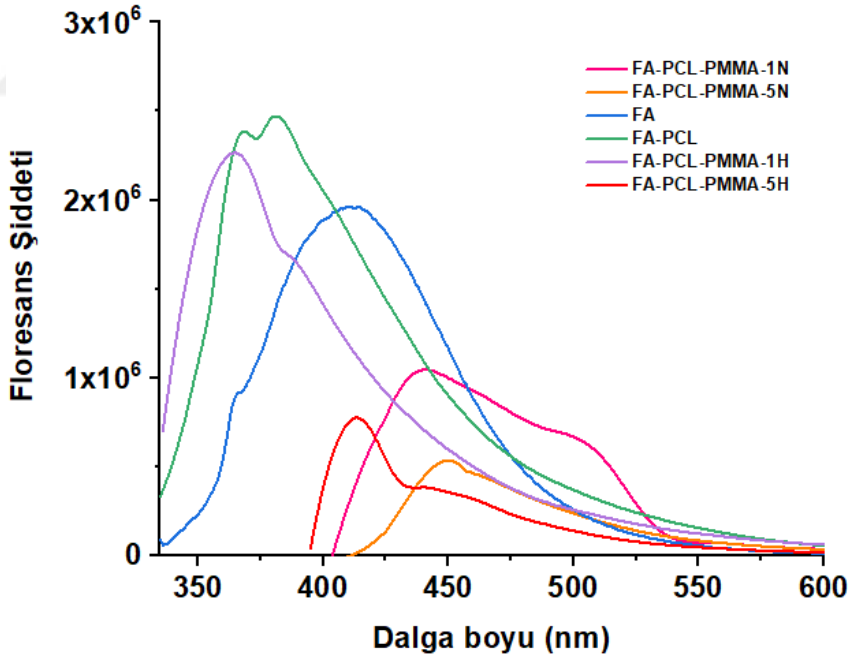
Tablo 4. 5 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, hava atmosferinde elde edilen bazı FA-PCL-PMMA polimerlerin GPC sonuçları

Numune Adı	FA-PCL (mg/mL)	N-MDEA (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
FA-PCL4	1	10^{-1}	60	8,7	258700	394700	1,53
FA-PCL5	10	-	60	1,7	254300	456300	1,79

Farklı koşullarda (azot ve hava) elde edilen FA-PCL-PMMA polimerlerin FA molekülü ve FA-PCL polimeri ile karşılaştırmalı UV-Vis ve floresans spektrofotometresiyle absorbans ve yayınım ölçümleri alındı (Şekil 4.40 ve 4.41).



Şekil 4. 40 Farklı koşullarda (Azot ve hava) bazı FA-PCL–PMMA polimerlerinin, FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)'nin THF içerisindeki ve ferulik asit [6,87x10^{-5} M]'in metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları



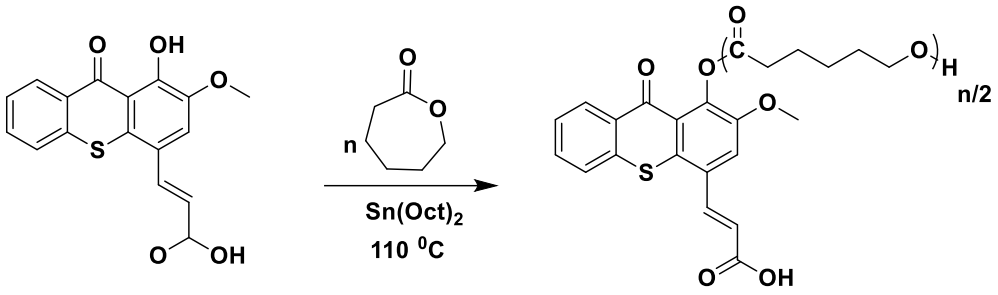
Şekil 4. 41 Farklı koşullarda (Azot ve hava) bazı FA-PCL –PMMA polimerlerinin, FA-PCL (1mg/mL = 5,67x10^{-5} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki ve FA [3,814x10^{-4} M]'nın metanol içerisindeki floresans yayınım spektrumları

4.4 TX-Ci Varlığında PCL Sentezi (TX-Ci-PCL) ve Karakterizasyonu

TX-Ci (1 mmol) ve ε-Kaprolakton monomeri (ε-CL) (40 mmol) 10 dk süreyle azot atmosferinde karıştırıldı. Üzerine $Sn(Oct)_2$ (0,005 mmol) eklendikten sonra azot atmosferinde 110 ^oC'de 24 saat süreyle karıştırıldı. Karışım, CH_2Cl_2 ile seyreltildi ve 10 kat hacminde soğuk metanol içinde çöktürüldü. Polimer, süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 4.42). Elde edilen PCL polimeri TLC ile (etanol/etil asetat 2:1,5) incelendi. Buna göre polimerizasyon ürününde (TX-Ci-PCL), reaksiyona girmeden ortamda kalan TX-Ci maddesinin bulunduğu görüldü Reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin ortamdan uzaklaştırılması için metanol çözücüsü ile yıkandı. TLC yöntemi ile incelendiğinde polimerin saflaştırıldığı bulundu.



Şekil 4. 42 TX-Ci-PCL polimeri



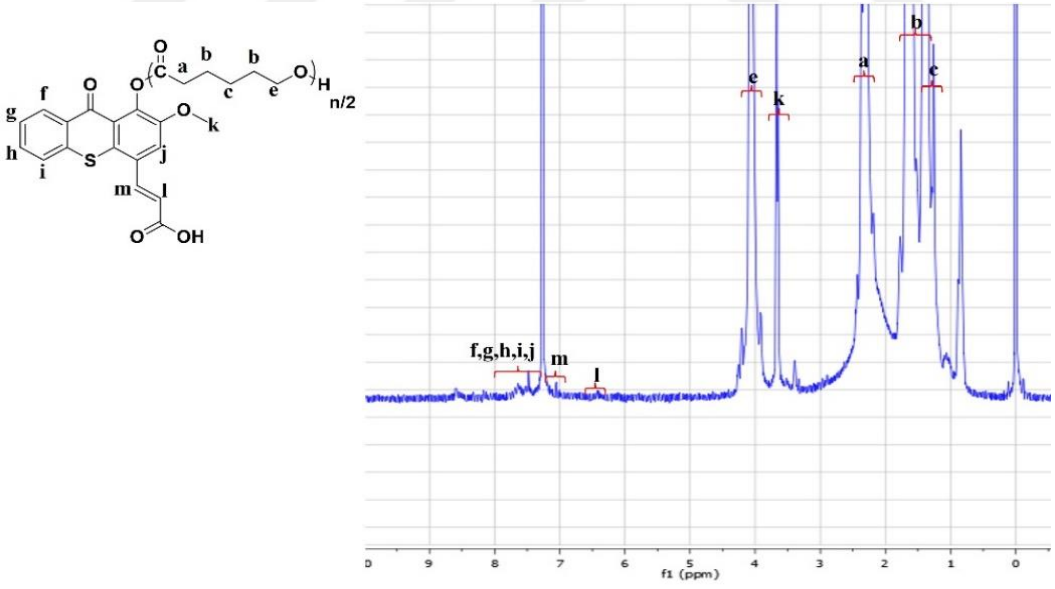
TX-Ci **TX-Ci-PCL**

Şekil 4. 43 TX-Ci-PCL polimerinin sentez şeması

4.4.1 ^{1}H-NMR Spektrum

$CDCl_3$ çözücüsü içerisinde TX-Ci-PCL polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu ölçüldü (Şekil 4.44).

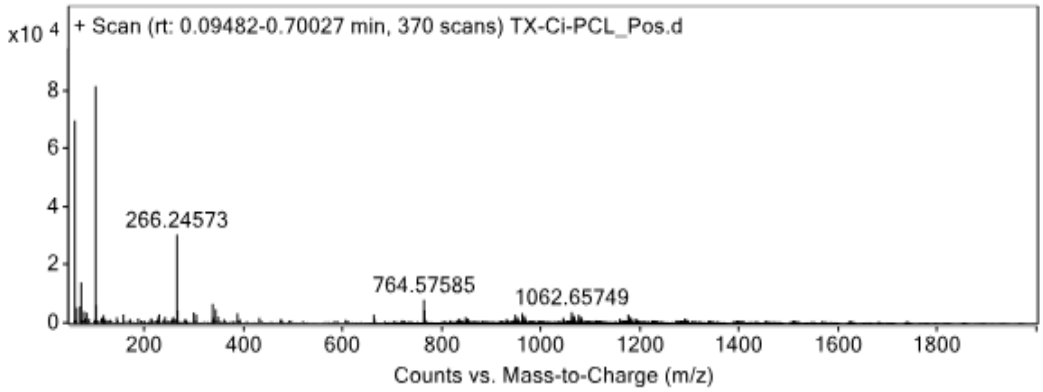
^{1}H-NMR (500 MHz, CDCl3): δ 2,14-2,39 (a: 2H), 1,44-1,74 (b: 4H), 1,22-1,39 (c: 2H), 3,94-4,14 (e, 2H), 7,39-7,69 (f, g, h, i, j: aromatik H), 7,02-7,11 (m: 1H), 6,37-6,46 (l: 1H), 3,58-3,78 ppm arasında OCH_3 grubu belli olmaktadır.



Şekil 4. 44 TX-Ci-PCL polimerinin $CDCl_3$ çözücüsünde alınan ^{1}H-NMR spektrumu

4.4.2 QTOF-LC-MS Sonucu

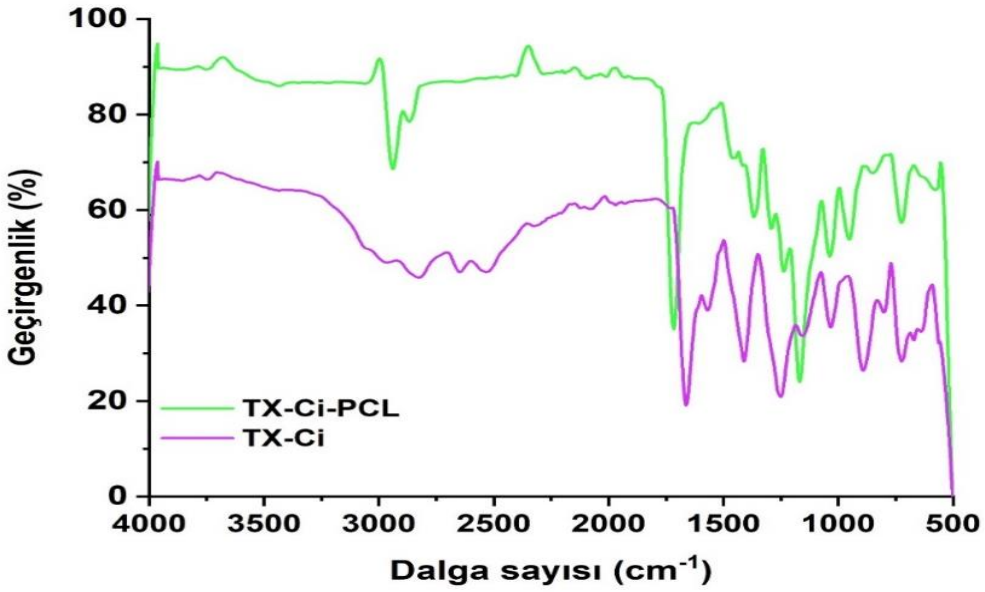
TX-Ci-PCL polimerine ait QTOF analizi Şekil 4.45'de gösterilmektedir. Pozitif iyonlaşma sonucuna göre, polimerin yüksek moleküler ağırlığına sahip olması nedeniyle, ferulik asit yapısındaki alkenik bağın ve polimer zincirine ait birbirini tekrarlayan gruplardaki bağların kırılmasıyla spektrumdaki moleküler ağırlıkları tespit edilmiştir.



Şekil 4. 45 TX-Ci-PCL polimerinin QTOF analiz sonucu

4.4.3 FT-IR Sonucu

TX-Ci ve TX-Ci-PCL polimerinin FT-IR spektrumları alındı ve Şekil 4.46'da karşılaştırmalı olarak verildi. Buna göre TX-Ci'nin 3100-3300 cm-^{1} aralığında bulunan geniş O-H bandı TX-Ci-PCL polimerinde kaybolduğu gözlendi. 2960, 2858 cm^{-1} 'deki CH_2 gerilme, 1720 cm^{-1} 'deki C=O gerilme, 1476, 1418,1375 cm^{-1} 'deki eğilme, 1231, 1103, 1045 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilme, 1150 cm^{-1} 'deki C-O gerilme ve 1290 cm^{-1} 'deki C-C gerilme bantları ile TX-Ci-PCL polimerinin yapısı doğrulandı.



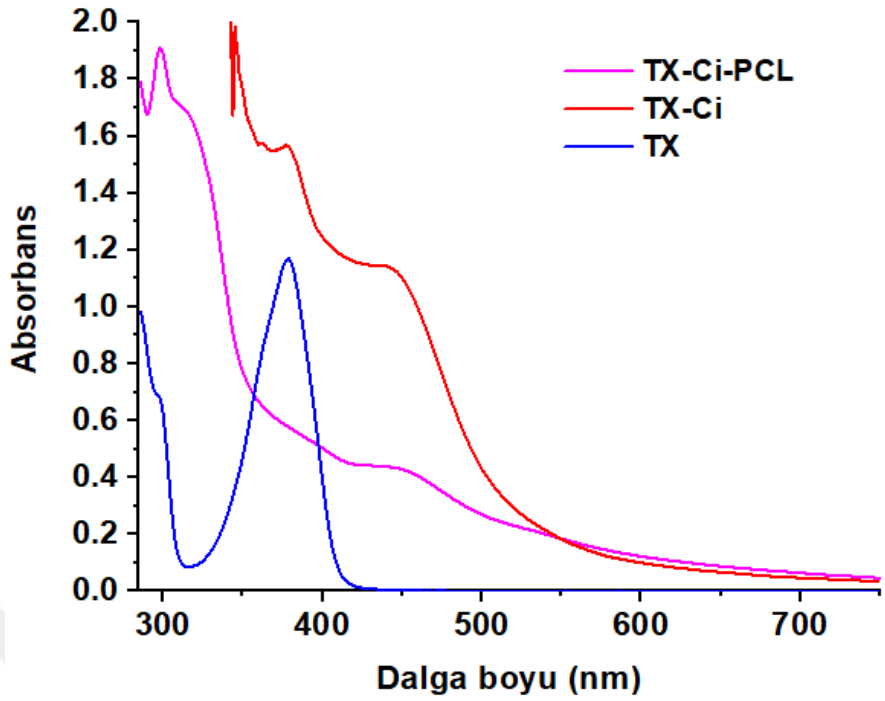
Şekil 4. 46 TX-Ci ve TX-Ci-PCL polimerinin FT-IR spektrumları

4.4.4 TX-Ci Varlığındaki TX-Ci-PCL Polimerinin Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.4.1 UV-VIS Absorpsiyon Spektrumu

THF çözücüsü içerisinde TX-Ci-PCL (1 mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin, TX-Ci [6,87x10^{-5} M] ve Tiyokzanton (TX) maddelerinin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları ölçüldü (Şekil 4.47).

TX-Ci-PCL polimerinin absorpsiyon spektrumunun, başlangıç maddesi olan TX-Ci ile benzer absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu gözlendi ve TX molekülü ile TX-Ci'nin 380 nm'de benzer absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu görüldü.

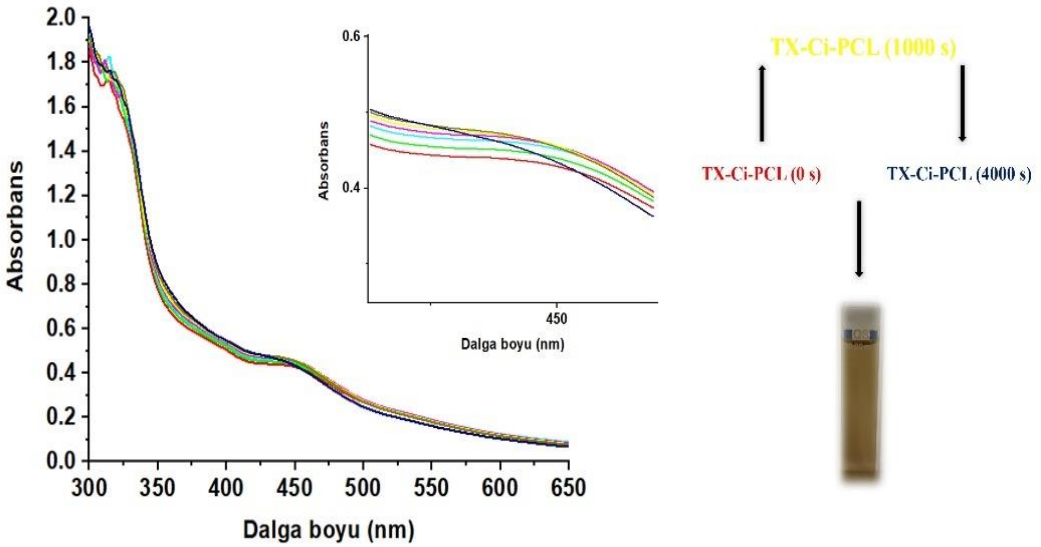


Şekil 4. 47 TX-Ci [5,3297x10^{-4} M] ve TX [1,573x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki ve TX-Ci-PCL (1 mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisindeki absorpsiyon spektrumları

4.4.4.2 TX-Ci-PCL Polimerinin Fotoliz Çalışması

TX-Ci-PCL (1mg/mL) polimerinin THF çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltisinin fotolizi hava ortamında incelendi. Çözelti kuvars küvet içerisinde orta basınçlı civa lambası ile aydınlatıldı. Aydınlatma süresine bağlı olarak TX-Ci-PCL absorpsiyon spektrumundaki değişim UV-Vis absorpsiyon spektrofotometresiyle takip edildi (Şekil 4.48).

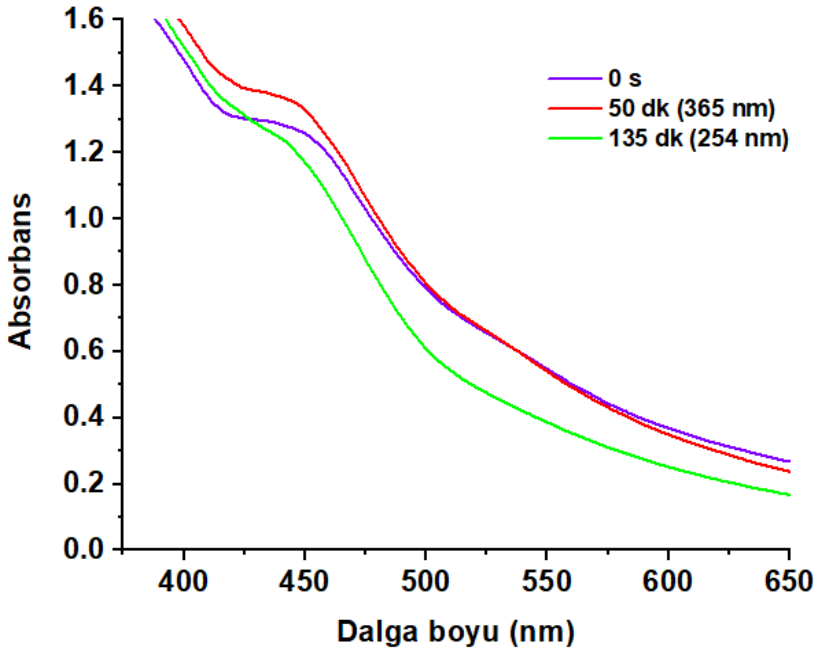
1000 saniyelik aydınlatma süresi sonunda absorbans değerlerinde artış gözlendi. Bu artış yeni foto aktif ürünlerin oluştuğunu ve molekül içi dimerizasyon olabileceği düşünülmektedir. Aydınlatma süresi 4000 saniyeye ulaştığında, oluşan yeni foto aktif ürünlerin dekompozisyona uğraması sonucunda absorbans değerlerinde azalma gözlendi. Piklerin tamamen dekompoze olmadığı göründü ve aydınlatma durduruldu.



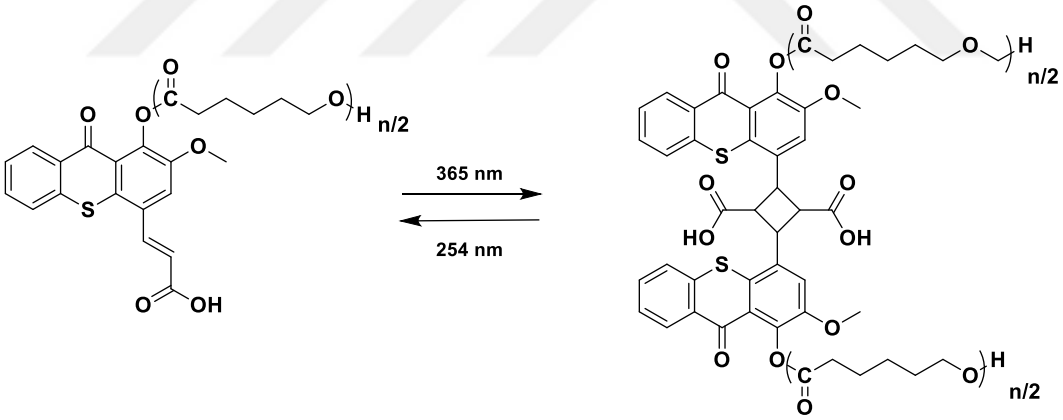
Şekil 4. 48 TX-Ci-PCL (1 mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisindeki aydınlatmaya bağlı olarak (I_{UVA} = 100,7 mW.m^{-2}; I_{UVB} = 48,30 mW.m^{-2})

TX-Ci-PCL polimerinin molekül içi dimerizasyonunu anlayabilmek için THF içerisinde yeni bir çözelti hazırlandı ve iki farklı dalga boyunda aydınlatma yapıldı. İlk olarak hazırlanan çözelti 365 nm dalga boyunda orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesi kullanılarak aydınlatıldı. 50 dakikalık aydınlatma sonunda absorbans değerlerinde artış gözlendi. Bu absorbans değerlerindeki artış TX-Ci-PCL polimerinin yapısında bulunan alkenik grupların dimerizasyona uğrayabileceği düşündürmüştür. Farklı bir UV lambasında 254 nm dalga boyunda 135 dakikalık aydınlatma sonunda absorbans değerlerinde azalma gözlendi (Şekil 4.49).

135 dakikalık aydınlatma sonunda, TX-Ci-PCL polimerinin molekül içi oluştuğu düşünülen dimerizasyon halinden eski haline döndüğü düşünülmektedir (Şekil 4.50).



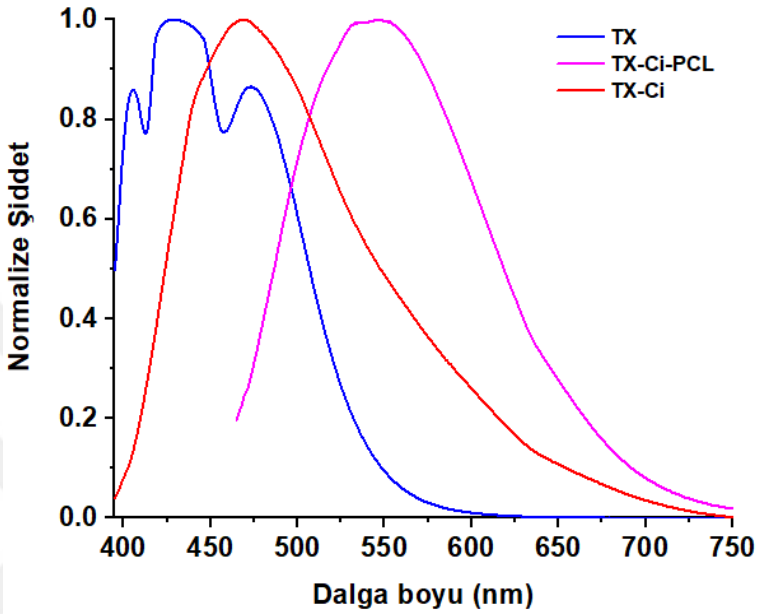
Şekil 4. 49 Farklı dalga boylarında aydınlatılan TX-Ci-PCL (1 mg/mL=5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisinde absorpsiyon spektrumu



Şekil 4. 50 TX-Ci-PCL polimerinin farklı dalga boylarındaki olası dimerizasyon şeması

4.4.4.3 Floresans Çalışmaları

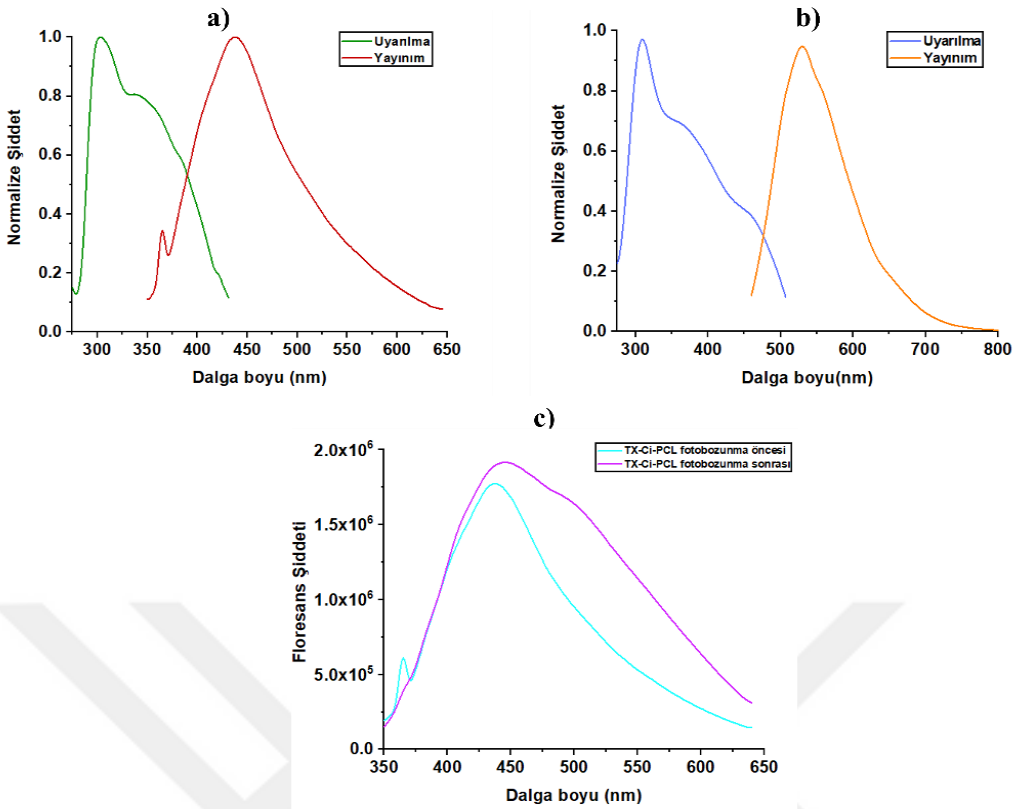
TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin ve TX [7,12x10^{-5}]'in metanol içerisindeki çözeltisinin 390 nm'de ve TX-Ci-PCL (1 mg/mL=2x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisindeki çözeltisinin 460 nm'de uyarılmasıyla floresans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.51).



Şekil 4. 51 TX-Ci [5,076x10^{-5} M] ve TX [7,12x10^{-5} M] metanol içerisindeki ve TX-Ci-PCL (1 mg/mL=2x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) THF içerisindeki floresans yayınım spektrumları (TX-Ci ve TX: λ_{uy}=390 nm; TX-Ci-PCL: λ_{uy}=460 nm)

Floresans spektrumuna bakıldığında, TX-Ci-PCL polimerinin TX-Ci [5,076x10^{-5} M] fotobaşlatıcısının farklı bir dalga boyunda yayınım spektrumuna sahip olduğu gözlendi (Şekil 4.52).

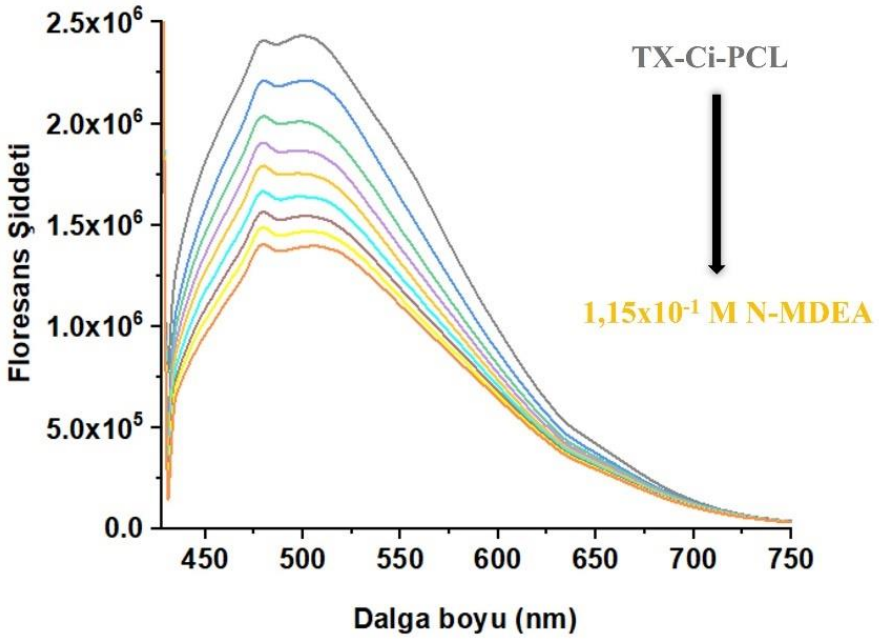
Şekil 4.52 **a)**'da metanol içerisindeki TX-Ci'nin uyarılma ve yayınım spektrumunu göstermektedir. TX-Ci molekülünün uyarılma spektrumunun absorpsiyon spektrumuna benzediği gözlendi. Şekil 4.52 **b)** TX-Ci-PCL polimerinin THF çerisinde hazırlanan çözeltisinin uyarılma ve yayınım spektrumunu göstermektedir. TX-Ci-PCL polimerinin TX-Ci molekülünden farklı dalga boylarında uyarılma ve yayınım spektrumu gösterdiği bulundu. Şekil 4.52 **c)** TX-Ci-PCL polimerinin THF içerisinde hazırlanan çözeltisinin fotoliz öncesi ve sonrasına ait yayınım spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4. 52 a) TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin metanol çözücüsü içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu (λ_{uy}=390 nm), **b)** TX-Ci-PCL (1 mg/mL=2x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisindeki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu (λ_{uy}=320 nm), **c)** TX-Ci-PCL (1 mg/mL=2x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözücüsü içerisindeki fotobozunma öncesi ve sonrası floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}=460 nm)

4.4.4.4 Stern-Volmer Deneyi

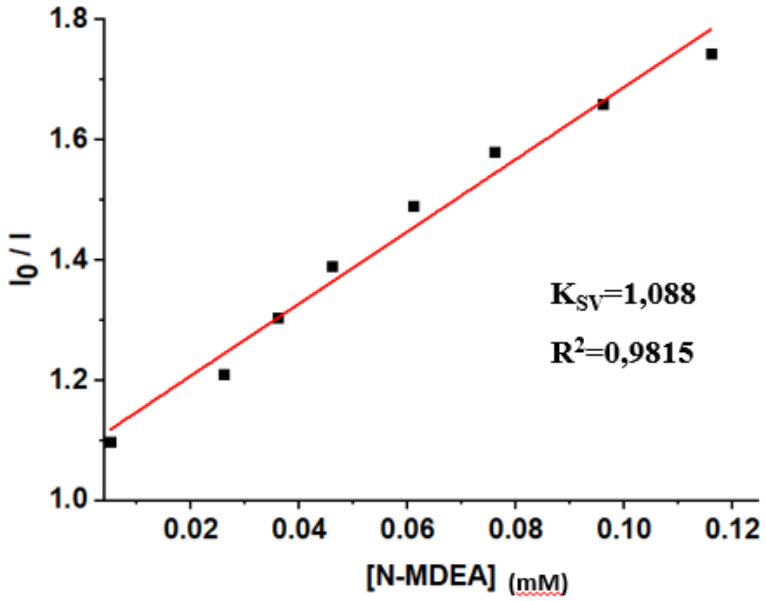
Floresans sönümlenme çalışması için, TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)) polimerinin THF içerisinde hazırlanan çözeltisine farklı konsantrasyonlarda amin (N-MDEA) ilave edilerek, sönümleyici amacıyla kullanılan N-MDEA'nın artan konsantrasyonu ile TX-Ci-PCL'nin 490 nm 'de floresans şiddetinde etkin bir düşüş gözlendi (Şekil 4.53).



Şekil 4. 53 TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile floresans yayınım spektrumundaki değişim (λ_{uy}=420 nm)

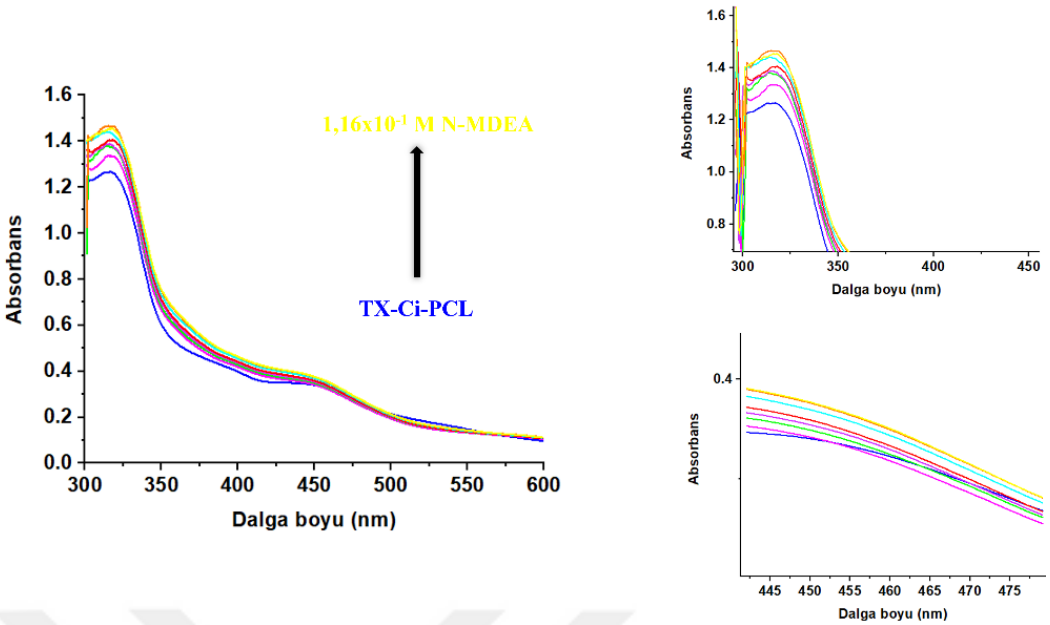
Stern-Volmer eşitliği (Eşitlik 4.5) ile elde edilen grafik Şekil 4.54'de gösterildi ve düzgün bir doğru elde edildi (TX-Ci-PCL için $K_{SV\ (490\ nm)}$ = 1,088).

$$I_0 / I = 1 + K_q\,(Q) \qquad (4.5)$$



Şekil 4. 54 TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin metanol çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{SV\ (490\ nm)}$ = 1,088)

TX-Ci-PCL polimerinin Stern-Volmer deney sonuçlarına göre, artan amin (N-MDEA) konsantrasyonuna bağlı olarak floresans yayınım şiddetinde azalma gözlendi. Buna ek olarak, eş zamanlı olacak şekilde çözeltinin absorpsiyonunun artan amin (N-MDEA) konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı UV-Vis spektrofotometresiyle ölçüldü (Şekil 4.55).



Şekil 4. 55 TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF çözeltisine farklı konsantrasyonlarda N-MDEA eklenmesi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumundaki değişim

4.4.5 TX-Ci Varlığındaki TX-Ci-PCL Polimerinin Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

TX-Ci-PCL molekülünün fotobaşlatma etkinliği, metil metakrilat (MMA) monomerinin fotopolimerizasyonu ile incelendi. TX-Ci-PCL'nin THF çözücüsünde hazırlanan (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu)); 10 mg/mL = 5,95x10^{-3} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu) örnekleri, MMA ile N-MDEA [1x10^{-3}, 1x10^{-2}, 1x10^{-1} M] varlığında ve yokluğunda, hava ve azot atmosferinde payrex tüpler içerisinde su soğutmalı orta basınçlı civa lambası kullanılarak 60 dakika aydınlatıldı. Aydınlatılan örnekler 10 kat hacmindeki metanol içerisine damla damla eklenerek çöktürüldü ve gooch krozelerinden süzüldü. Krozeler tamamen kurutulduktan sonra son ağırlıkları ölçüldü ve polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri eşitlik 4.6'ya göre gravimetrik olarak hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de verildi.

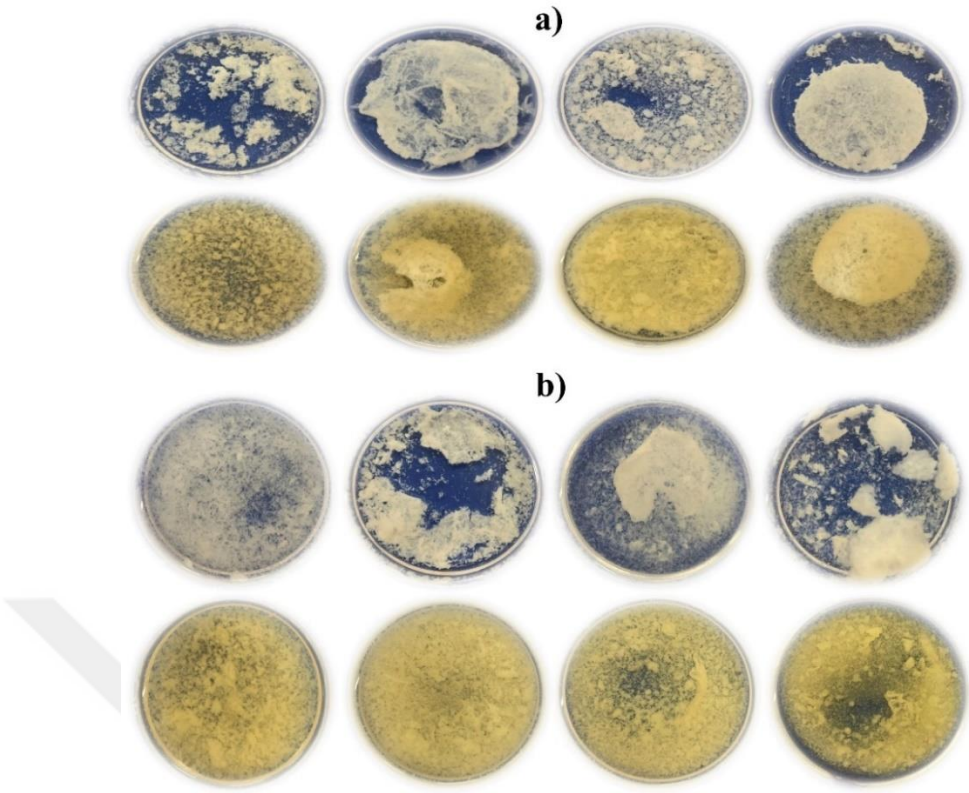
$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_{\text{polimer}}}{m_{\text{monomer}}} x100 \qquad (4.6)$$

Tablo 4. 6 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, azot atmosferinde TX-Ci-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu

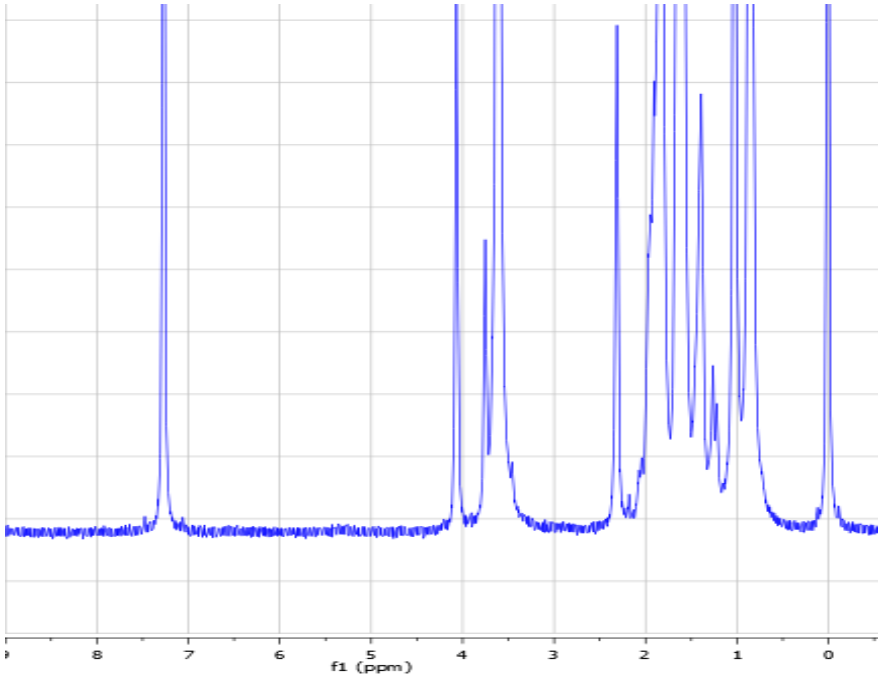
Numune Adı	TX-Ci-PCL (mg/mL)	N-MDEA (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
TX-Ci-PCL1	1	-	60	0,7
TX-Ci-PCL2	1	10^{-3}	60	1,7
TX-Ci-PCL3	1	10^{-2}	60	0,5
TX-Ci-PCL4	1	10^{-1}	60	3,7
TX-Ci-PCL5	10	-	60	4,9
TX-Ci-PCL6	10	10^{-3}	60	5,5
TX-Ci-PCL7	10	10^{-2}	60	3,5
TX-Ci-PCL8	10	10^{-1}	60	17,3

Tablo 4. 7 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, hava atmosferinde TX-Ci-PCL ile gerçekleşen fotopolimerizasyonu

Numune Adı	TX-Ci-PCL (mg/mL)	N-MDEA (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm
TX-Ci-PCL1	1	-	60	0,6
TX-Ci-PCL2	1	10^{-3}	60	1,8
TX-Ci-PCL3	1	10^{-2}	60	2,02
TX-Ci-PCL4	1	10^{-1}	60	2,6
TX-Ci-PCL5	10	-	60	0,85
TX-Ci-PCL6	10	10^{-3}	60	0,53
TX-Ci-PCL7	10	10^{-2}	60	5,3
TX-Ci-PCL8	10	10^{-1}	60	0,85



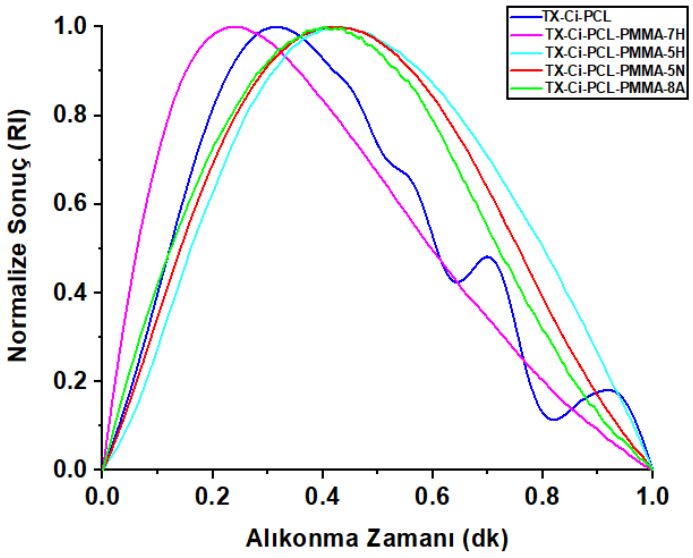
Şekil 4. 56 MMA'nın N-MDEA varlığında ve yokluğunda, **a)** azot ve **b)** hava atmosferlerinde TX-Ci-PCL ile başlatılmış fotopolimerizasyon reaksiyonunun polimer görselleri



Şekil 4. 57 TX-Ci-PCL'nin MMA'nın N-MDEA varlığında elde edilen polimerin $CDCl_3$ çözücüsü içerisinde alınmış ^{1}H-NMR spektrumu

4.4.5.1 GPC Sonuçları

Fotopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda polimerlerin moleküler ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak tayin edildi (Şekil 4.58). GPC sonuçlarına bakıldığında, hava ve azot ortamındaki elde edilen polimerler yüksek dispersite oranlarıyla hetorolineer polimer zincirleri oluşturduğu görüldü. Elde edilen polimerlerden bazılarının moleküler ağırlıkları ve PDI sonuçları Tablo 4.8'de verildi.

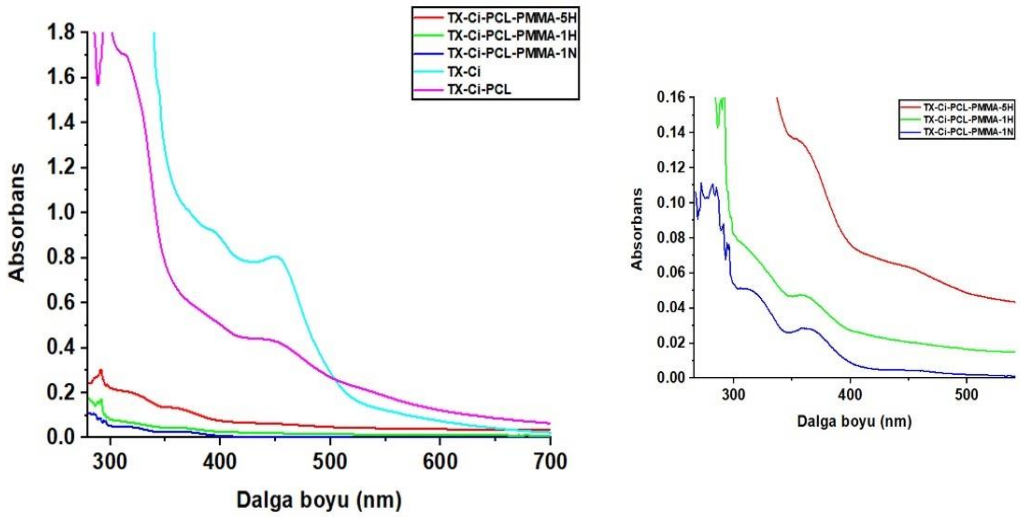


Şekil 4. 58 TX-Ci-PCL ve bazı TX-Ci-PCL-PMMA polimerlerinin GPC sonuçları

Tablo 4. 8 MMA'nın varlığında ve yokluğunda, farklı koşullarda (azot ve hava) elde edilen bazı TX-Ci-PCL-PMMA polimerlerinin GPC Sonuçları

Numune Adı	TX-Ci-PCL (mg/mL)	Azot	Hava	N-MDEA (M)	Süre (Dakika)	% Dönüşüm	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
TX-Ci-PCL	5	-	-		-	-	1682	2471	1,47
TX-Ci-PCL5	10		+	-	60	0,85	450000	577800	1,28
TX-Ci-PCL5	10	+		-	60	4,9	148300	251700	1,7
TX-Ci-PCL7	10		+	10^{-2}	60	3,5	315300	450400	1,43
TX-Ci-PCL8	10	+		10^{-1}	60	17,3	96850	152900	15,78

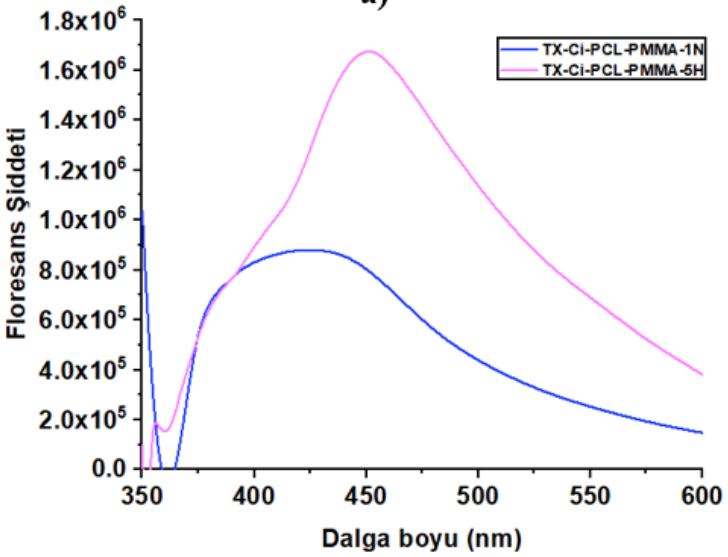
Farklı koşullarda (azot ve hava) elde edilen bazı TX-Ci-PCL-PMMA polimerlerin, TX-Ci molekülünün ve TX-Ci-PCL polimerinin absorbans değerleri kıyaslandı (Şekil 4.59).



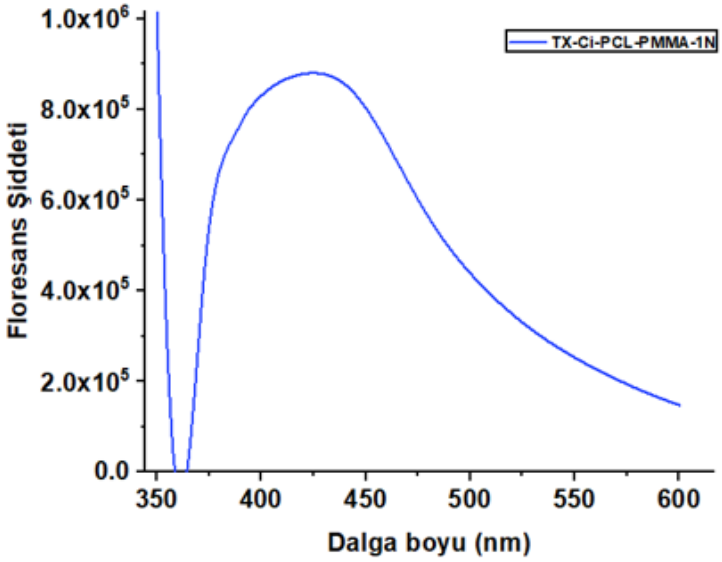
Şekil 4. 59 Farklı koşullarda (azot ve hava) bazı TX-Ci-PCL–PMMA polimerlerinin ve TX-Ci-PCL (1mg/mL = 5,95x10^{-4} M (Mn'e göre yaklaşık konsantrasyonu))'nin THF içerisindeki ve TX-Ci [5,3297x10^{-4} M]'nin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları

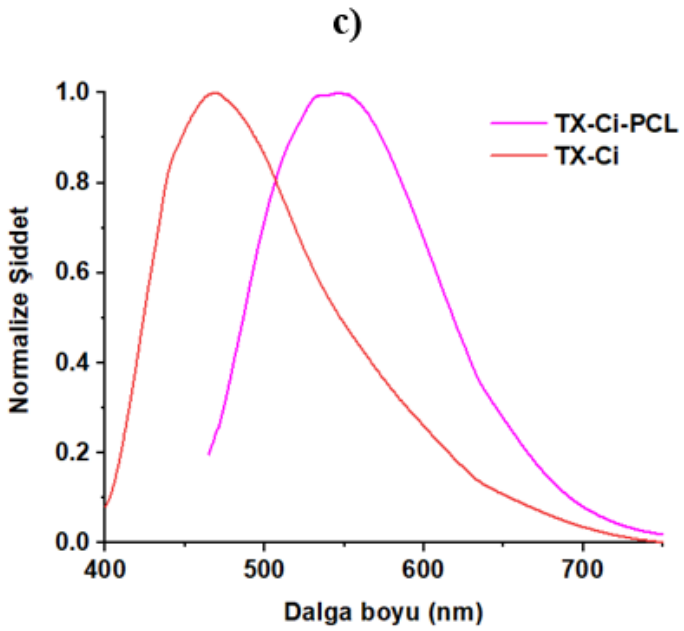
Farklı koşullarda (azot ve hava) elde edilen TX-Ci-PCL-PMMA polimerlerin floresans yayınım spektrumları floresans spektroskopisi yöntemiyle ölçüldü. Polimerler THF çözücüsü içerisinde çözündü ve UV-Vis spektrumundan elde edilen uygun dalga boyunda uyarılarak floresans yayınım ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.60).

a)


TX-Ci-PCL-PMMA-1N
TX-Ci-PCL-PMMA-5H
Floresans Şiddeti
1.8x10^6
1.6x10^6
1.4x10^6
1.2x10^6
1.0x10^6
8.0x10^5
6.0x10^5
4.0x10^5
2.0x10^5
0.0
350
400
450
500
550
600
Dalga boyu (nm)

b)

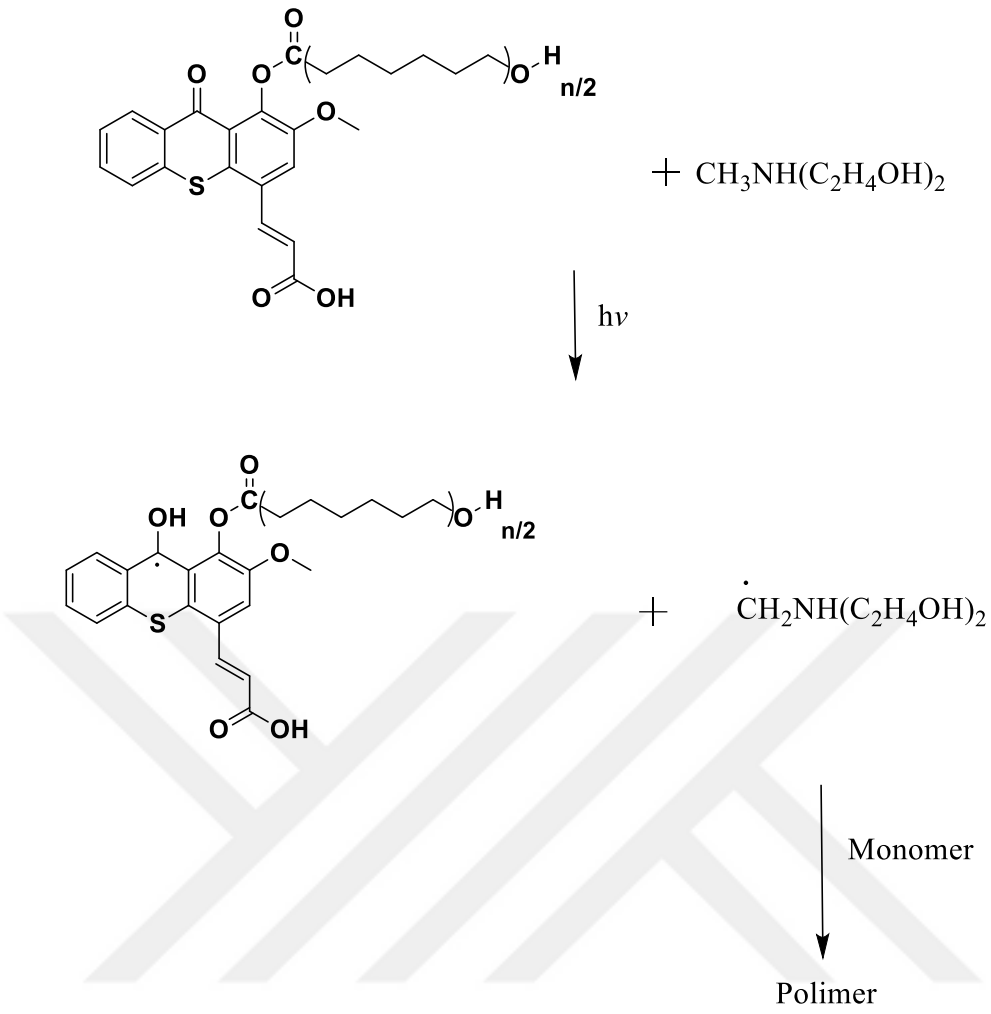

TX-Ci-PCL-PMMA-1N
Floresans Şiddeti
1.0x10^6
8.0x10^5
6.0x10^5
4.0x10^5
2.0x10^5
0.0
350
400
450
500
550
600
Dalga boyu (nm)



Şekil 4. 60 a), b) Azot ve hava ortamlarındaki TX-Ci-PCL –PMMA (1mg/mL; 10 mg/mL), TX-Ci-PCL (1mg/mL) polimerlerinin THF içerisindeki, **c)** TX-Ci [5,076x10^{-5} M]'nin metanol içerisindeki floresans yayınım spektrumları (TX-Ci-PCL-PMMA: λ_{uy}=330 nm; TX-Ci: λ_{uy}=390 nm; TX-Ci-PCL: λ_{uy}=460 nm)

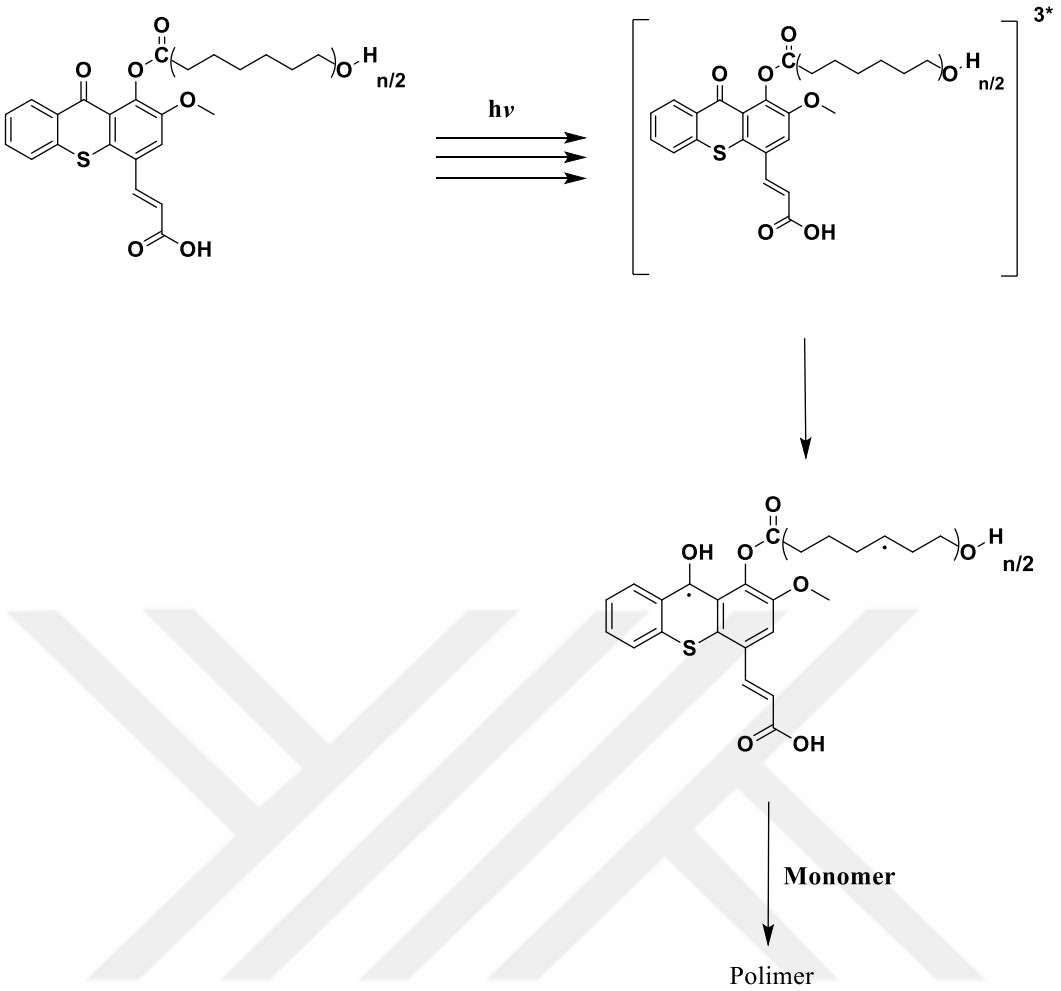
5
SONUÇ

Bu çalışmada, ferulik asit içeren fotobaşlatıcı sentezi iki farklı yöntem kullanılarak sentezlendi. CH_3COOH çözücü olarak kullanıldığı yöntemde tiyosalisilik asit ile halka kapanmasının oluşmadığı saptandığı için deneyler CH_3COOH ilave edilmediği ortamda yürütüldü ve TX-Ferulik asit (TX-Ci) sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Görünür bölge fotobaşlatıcısı olan TX-Ci'nin molar absorptivite katsayıları ε_{380}: 2120,174 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ε_{445}: 2727 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ olarak belirlendi. Fotopolimerizasyon çalışmalarında model bir akrilat olan metil metakrilat ile gerçekleştirildiğinde TX-Ci'nin değişen konsantrasyonlarında polimer elde edilemedi. Yapıdaki fenolik OH grubunun radikallerin etkinliğini sönümleme nedeniyle fotobaşlatıcının yapısında modifikasyona gidilerek, yeni bir makrofotobaşlatıcı olarak ε-Kaprolakton varlığında yeni bir sentez yapıldı. Sentezlenen makrofotobaşlatıcının metil metakrilat monomeri varlığında fotopolimerizasyonu gerçekleştirildi ve azot atmosferinde N-MDEA varlığında %17'lik bir dönüşüm elde edildi. Hava atmosferinde de polimer oluşumunun gerçekleşmesi nedeniyle fotobaşlatma mekanizmasını açıklayabilmek amacıyla fotobaşlatıcının ve elde edilen polimerlerin UV-Vis ve floresans emisyon spektrumları karşılaştırıldı. Fotobaşlatıcının floresans emisyon spektrumu ile benzer bir spektrum olduğu görüldü. Azot atmosferinde ve N-MDEA varlığında gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonunun II.Tip fotobaşlatma mekanizmasına uygun olduğu görüldü ve Şekil 5.1 'da gösterildi.



Şekil 5. 1 TX-Ci-PCL'nin N-MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması

N-MDEA'nın bulunmadığı formüslasyonlarda elde edilen polimerin oluşum mekanizması incelendiğinde TX-Ci-PCL 'nin intramoleküler hidrojen abstraksiyonu sonucunda fotobaşlatıcı radikalleri oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. 2 TX-Ci-PCL'nin N-MDEA yokluğundaki fotobaşlatma mekanizması

Ferulik asit ilaç ve gıdalarda kullanılan ve doğal olarak birçok bitkide bulunan antibakteriyel, antikanser ve UV-koruyucu özelliklere sahip olması ile de yaygın kullanıma sahip olan biyobazlı bir maddedir. Bu nedenle de FA, çevre dostu olan ε-Kaprolakton molekülü ile fonksiyonlandırılarak yeni bir makrofotobaşlatıcı sentezinin gerçekleştirilmesi biyobazlı uygulamalar için büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmanın gelecekte sentezlenen polimerlerin ve TX-Ci-PCL içeren makrofotobaşlatıcının antikanser, antioksidan ve antibakteriyel özellikleri de incelenerek literatüre bir katkı yapılacaktır.

KAYNAKÇA

Abou Samra, M., Chedea, V. S., Economou, A., Calokerinos, A., & Kefalas, P. (2011). Antioxidant/Prooxidant Properties of Model Phenolic Compounds: Part I. Studies on Equimolar Mixtures by Chemiluminescence and Cyclic Voltammetry, Food Chemistry, 125(2), 622-629.

Albuquerque, B. R., Heleno, S. A., Oliveira, B., Barros, L., & Ferreira, I. C. F. R. (2020). Phenolic Compounds: Current Industrial Applications, Limitations and Future Challenges, Food & Function. doi:10.1039/d0fo02324h.

Allen, N. S. (Ed.). (1989). Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology, (pp. 40-44), London: Elsevier Applied Science.

Arsu, N., Davidson, R. S., & Holman, R. (1995). Factors Affecting the Photoyellowing Which Occurs During the Photoinitiated Polymerization of Acrylates, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 87(2), 169-175.

Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2005). Mechanistic Study Of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone Thioacetic Acid As One –Component Type II Photoinitatior, Macromolecules, 38(10), 4133-4138

Balta, D. K., & Arsu, N. (2013). Thioxanthone-Ethyl Anthracene, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 257, 54-59.

Balta, D. K., Temel, G., Goksu, G., Ocal, N., & Arsu, N. (2012). Thioxanthone-Diphenyl Anthracene: Visible Light Photoinitiator, Macromolecules, 45(1), 119-125.

Balta, D. K., Temel, G., Goksu, G., Ocal, N., & Arsu, N. (2012). Thioxanthone–Diphenyl Anthracene: Visible Light Photoinitiator, Macromolecules, 45(1), 119-125.

Bauer, F., Ernst, H., Decker, U., Findeisen, M., Glasel, H. J., Langguth, H., & Peuker, C. (2000). Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting Onto Nanoparticles, FTIR and Multi-Nuclear NMR Spectroscopy to the Characterization of Methacryl Grafting, Macromolecular Chemistry and Physics, 201(18), 2654-2659.

Braun, D., & Pietsch, G. (1991). Microdischarges in Air-Fed Ozonizers. Journal of physics D: Applied Physics, 24(4), 564.

Calheiros, R., Borges, F., & Marques, M. P. M. (2009). Conformational Behaviour of Biologically Active Ferulic Acid Derivatives, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 913(1-3), 146-156.

Carlini, C., & Angiolini, L. (1995). Polymers as Free Radical Photoinitiators, Synthesis and Photosynthesis, 127-214.

Chedea, V. S., Choueiri, L., Jisaka, M., & Kefalas, P. (2012). o-Quinone Involvement in the Prooxidant Tendency of a Mixture of Quercetin and Caffeic Acid, Food Chemistry, 135(3), 1999-2004.

Ciftci, Y., S., Yilmaz, S., Gurel, A., Ocal, F. E., Keles, A., Barut, A. E., & Gunduz, E. (2015). Caffeic Acid Phenethyl Ester (CAPE) Inhibits Growth of Head and Neck Squamous Cancer Stem Cells, Clinical and Investigative Medicine (Online), 38(4), E206.

Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. (2008). Handbook of Green Chemistry and Technology, John Wiley and Sons.

Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2003). Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization, Macromolecules, 36(8), 2649-2653.

Cowan, D.O., & Drisko, R. L. (1976). Elements of Organic Photochemistry, Plenium Press, NewYork and London.

Crivello, J. V., Dietliker, K., & Bradley, G. (1998). Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints.

Davidson, R. S. (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing, Sita Technology.

Degirmenci, M., Hizal, G., & Yagci, Y. (2002). Synthesis and Characterization of Macrophotoinitiators of Poly(ε-caprolactone) and Their Use in Block Copolymerization, Macromolecules, 35(22), 8265-8270.

Dinda, B. (2017). Essentials of Pericyclic and Photochemical Reactions (pp. 241-275). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.

Doğruyol, S. K., Doğruyol, Z., & Arsu, N. (2013). Thioxanthone Based 9-[2-(Methyl-Phenyl-Amino)-Acetyl]-Thia-Naphthacene-12-one as a Visible Photoinitiator, Journal of Luminescence, 138, 98-104.

Dumur, F. (2023). The Future of Visible Light Photoinitiators of Polymerization for Photocrosslinking Applications, European Polymer Journal, 187, 111883.

Fereja, T. H., Hymete, A., & Gunasekaran, T. (2013). A Recent Review on Chemiluminescence Reaction, Principle and Application on Pharmaceutical Analysis, International Scholarly Research Notices, 2013(1), 230858.

Ferreri, C., & Chatgilialoglu, C. (2012). Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials.

Fouassier, J. P., & Lalevee, J. (2012). Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Fueno, T., Tsuruta, T., & Furukawa, J. (1959). Molecular Orbital Considerations on the Reactivities of Vinyl Compounds, II. Ionic Polymerizability, Journal of Polymer Science, 40(137), 499-510.

Graf, E. (1992). Antioxidant Potential of Ferulic Acid, Free Radical Biology and Medicine, 13(4), 435-448.

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

Gülçin, I (2006). Antioxidant Activity of Caffeic Acid (3, 4-Dihydroxycinnamic Acid), Toxicology, 217(2-3), 213-220.

Guo, T., Sun, Y., Sui, Y., & Li, F. (2003). Determination of Ferulic Acid and Adenosine in Angelicae Radix by Micellar Electrokinetic Chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *375*, 840-843.

Harris, P. J., & Hartley, R. D. (1980). Phenolic Constituents of the Cell Walls of Monocotyledons, Biochemical Systematics and Ecology, 8(2), 153-160.

Hartley, R. D., & Ford, C. W. (1989). Phenolic Constituents of Plant Cell Walls and Wall Biodegradability.

Hartley, R. D., & Harris, P. J. (1981). Phenolic Constituents of the Cell Walls of Dicotyledons, Biochemical Systematics and Ecology, 9(2-3), 189-203.

Karaca, N., Balta, D. K., Ocal, N., & Arsu, N. (2016). Thioxanthonation of Fluorenone: Visible Photoinitiator for Radical Polymerization, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 54(7), 1012-1019.

Karaca, N., Balta, D. K., Ocal, N., & Arsu, N. (2016). Thioxanthonation of Fluorenone: Visible Photoinitiator for Radical Polymerization, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 54(7), 1012-1019.

Kazancioglu, E. O., Aydin, M., & Arsu, N. (2021). Photochemical Synthesis of Nanocomposite Thin Films Containing Silver and Gold Nanoparticles with 2-Thioxanthone Thioacetic Acid-Dioxide and Their Role in Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Surfaces and Interfaces, 22, 100793.

Kemp, W. (1987). Organic Spectroscopy, Second Edition, Mac Millan.

Kim, K. H., Tsao, R., Yang, R., & Cui, S. W. (2006). Phenolic Acid Profiles and Antioxidant Activities of Wheat Bran Extracts and the Effect of Hydrolysis Conditions, Food Chemistry, 95(3), 466-473.

Klan, P., & Wirz, J. (2009). Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts Practice, John Wiley & Sons.

Koyuncu, U., Metin, E., Ocal, N., & Arsu, N. (2021). Synthesis of One-Component Type II Dithioxanthone-Disulfide Photoinitiator and Investigation of Photophysical and Photochemical Properties, European Polymer Journal, 153, 110510.

Letsididi, K. S., Lou, Z., Letsididi, R., Mohammed, K., & Maguy, B. L. (2018). Antimicrobial and Antibiofilm Effects of Trans-Cinnamic Acid Nanoemulsion and its Potential Application on Lettuce, Lwt, 94, 25-32. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.04.018

Lewis, N. G., & Paice, M. G. (Eds.). (1989). Plant Cell Wall Polymers: Biogenesis and Biodegradation, American Chemical Society.

Masuda, T., Yamada, K., Akiyama, J., Someya, T., Odaka, Y., Takeda, Y., & Sone, Y. (2008). Antioxidation Mechanism Studies of Caffeic acid: Identification of Antioxidation Products of Methyl Caffeate from Lipid Oxidation, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(14), 5947-5952.

Mathew, S., & Abraham, T. E. (2005). Studies on the Production of Peruloyl Esterase from Cereal Brans and Sugar Cane Bagasse by Microbial Fermentation, Enzyme and microbial technology, 36(4), 565-570.

Mathew, S., & Abraham, T. E. (2006). Bioconversions of Ferulic Acid, an Hydroxycinnamic acid, Critical Reviews in Microbiology, 32(3), 115-125.

Mattila, P., Pihlava, J. M., & Hellström, J. (2005). Contents of Phenolic Acids, Alkyl-and Alkenylresorcinols, and Avenanthramides in Commercial Grain Products, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(21), 8290-8295.

Metin, E., Arsu, N., Catak, S., & Aviyente, V. (2020). Photophysical, Kinetic and Thermodynamic Study of One-Component Type II Thioxanthone Acetic Acid Photoinitiators, Journal of European Polymer. 136, 109909.

Mishra, M., & Yagci, Y. (1988). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, (Vol. 73). CRC Press.

Mishra, M., & Yagci, Y. (2016). Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, CRC Press.

Nethaji, M., Pattabhi, V. A. S. A. N. T. H. A., & Desiraju, G. R. (1988). Structure of 3-(4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)-2-Propenoic Acid (Ferulic Acid), Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 44(2), 275-277.

Odian, G. (1981). Principles of Polymerization, John Wiley & Sons.

Pal, C., Bindu, S., Dey, S., Alam, A., Goyal, M., Iqbal, M. S., & Bandyopadhyay, U. (2010). Gallic Acid Prevents Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug-Induced Gastropathy in Rat by Blocking Oxidative Stress and Apoptosis, Free Radical Biology and Medicine, 49(2), 258-267.

Pappas, S. (1987). UV Curing: Science and Technology.

Rabek, J.F. (1996). Photodegradation of Polymers, Springer, Berlin and New York.

Ramalho, V. C., & Jorge, N. (2006). Antioxidantes Utilizados Em Oleos, Gorduras Alimentos Gordurosos, Química Nova, 755-760.

Ravve, A. (2006). Light-Associated Reactions of Synthetic Polymers, (pp. 23-122), New York: Springer.

Santos, N. A., Cordeiro, A. M., Damasceno, S. S., Aguiar, R. T., Rosenhaim, R., Carvalho Filho, J. R., & Souza, A. G. (2012). Commercial Antioxidants and Thermal Stability Evaluations, Fuel, 97, 638-643.

Schnabel, W. (2007). Absorption of Light and Subsequent Photophysical Processes.

Schnabel, W. (2007). Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications, John Wiley & Sons.

Schwalm, R. (2006). UV Coatings Basics, Recent Developments and New Applications.

Smith, C.K., Hanawalt, C.P. (1969). Introduction: Basic Principles, Molecular. Photobiology, pp. 1–21.

Sova, M. (2012). Antioxidant and Antimicrobial Activities of Cinnamic Acid Derivatives, Mini reviews in medicinal chemistry, 12(8), 749-767.

Srinivasan, M., Sudheer, A. R., & Menon, V. P. (2007). Ferulic acid: Therapeutic Potential Through its Antioxidant Property. Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition, 40(2), 92-100.

Sugihara, N., Ohnishi, M., Imamura, M., & Furuno, K. (2001). Differences in Antioxidative Efficiency of Catechins in Various Metal-Induced Lipid Peroxidations in Cultured Hepatocytes, Journal of health science, 47(2), 99-106.

Tomal, W., & Ortyl, J. (2020). Water-Soluble Photoinitiators in Biomedical Applications, Polymers, 12(5), 1073.

Tumanski, B., Karni, M., Apeloig, Y., & C Chatgilialoglu, A. S. (2012). Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology, and Materials.

Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2012). Molecular Fluorescence: Principles and Applications. John Wiley & Sons.

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

Wei, J., & Liu, F. (2009). Novel Highly Efficient Macrophotoinitiator Comprising Benzophenone, Coinitiator Amine, and Thio Moieties for Photopolymerization, Macromolecules, 42(15), 5486-5491.

Wen, A., Delaquis, P., Stanich, K., & Toivonen, P. (2003). Antilisterial Activity of Selected Phenolic Acids, Food Microbiology, 20(3), 305-311.

Wong, D. W., Chan, V. J., Batt, S. B., Sarath, G., & Liao, H. (2011). Engineering Saccharomyces Cerevisiae to Produce Feruloyl Esterase for the Release of Ferulic Acid from Switchgrass, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 38(12), 1961-1967.

Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities, Macromolecules, 43(15), 6245-6260.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Guler, N., Aydın, M., Arsu, N., (2023). "Synthesis of Photoactive Thioxanthone Ferulic Acid (TX-Ci) and Investigation of Photophysical and Photochemical Properties of TX-Ci Linked to Polyvinylalcohol", PaintIstanbul Turkcoat Congress.

Projeler

1. Guler, N., (Araştırmacı), Aydın, M., (Tez Danışmanı), Arsu, N., (Eş Danışman) (2022-2024). '' Fotoaktif Sinnamik Asit İçeren Makrofotobaşlatıcı Sentezi ve Karakterizasyonu'', YTÜ Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: FYL-2022-5219.