

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

**1-BROMO TİYOKZANTON NAFTALEN VE OLİGOTİYOFEN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

EMEL KARABOĞA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1-BROMO TİYOKZANTON NAFTALEN VE OLİGOTİYOFEN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Emel KARABOĞA tarafından hazırlanan tez çalışması 29.01.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nergis ARSU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Meral AYDIN

İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ın 110T767 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

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

Lisans eğitimimden bu yana bilgi, öneri ve desteği ile beni yönlendiren, her konu hakkında bilgisine güvendiğim, tecrübesi ve çalışma azmiyle ufkumu açan, tezin her aşamasında yaşadığımız problemlerde çözüm üretip bu tezin ortaya çıkmasında büyük katkı gösteren ve en önemlisi yeri geldiğinde edebiyatın, müziğin, sanatın güzelliğini yaptığımız hoş sohbetlerde hissettiğim tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof.Dr. Nergis ARSU' ya teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Nasıl anlatsam, nerden başlasam... Yüzündeki tebessümün bir kere bile eksilmediği, bu tezin her aşamasında bilgisini, sabrını, araştırma ruhunu hissettirip, yaşadığımız sorunlar karşısında pes etmeyip azmin örneği olan, bir hoca dışında bir abla ve bir dost olduğunu hep hissettirip ve ömür boyunca yanımda olmasını hep isteyeceğim canım hocam Araş. Gör. Dr.Demet KARACA BALTA'ya çok teşekkür ederim.

Tübitak ve tez çalışmam esnasında maddi ve manevi büyük emeği bulunan, ihtiyacım olduğu her anda yardımına koşan güler yüzünü ve içtenliğini hep hissettiğim değerli arkadaşım Emin İSTİF'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında kendisinden çok şey öğrendiğim, yaptığım çalışmalarda sorgulama yetimin güçlenmesini sağlayan, manevi desteğini eksik etmeyen ve sayesinde keyifli zamanlar geçirdiğim çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Gökhan TEMEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bilimsel ve manevi desteğini esirgemeyen yeri geldiğinde derdimi anlatabildiğim benim için bir hocadan çok bir abla olan değerli hocam Doç. Dr. Meral AYDIN' a çok teşekkür ederim.

Laboratuvara ilk girdiğim günden beri herşeyi hiç sıkılmadan, usanmadan öğreten benim için hoca olmaktan daha fazlası; birer abla, birer arkadaş olan değerli hocam, Dr.Duygu SEVİNÇ ESEN'e teşekkür ederim.

Yapmış olduğum sentezlerin karakterizasyonları sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Nüket ÖCAL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın elektrokimyasal özelliklerini incelemede bize laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan sayın Prof. Dr. Turan Öztürk'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımın elektrokimyasal özelliklerini incelemede çok emeği geçen, güler yüzünü ve sabrını esirgemeyen sevgili İpek ÖZŞEN'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvarda birlikte çalıştığım canım arkadaşlarım Beste ORHAN'a, Melike ÇAKIROĞLU'na, Melisa ADIBELLİ'ye, Gürkan KAÇAR'a, Esra ALTAY'a Alper AŞÇI'ya Öner İZGİN'e, Nurcan KARACA'ya ve Umut KOYUNCU'ya teşekkür ederim.

Bir şeylerin yolunda gitmediğini her hissettiğimde yanımda olduğunu hep gösteren, arkadaşlığını hep hissetmek isteyeceğim güzel insan Çağdaş BÜYÜKPINAR'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, yanımda olduklarını hep hissettiren canım annem Zülfüye KARABOĞA, babam Hıdır KARABOĞA'ya ve kardeşim Erdal KARABOĞA'ya çok teşekkür ederim.

Hayatıma girdiği ilk günden beri varlığıyla hayatımı anlamlaştıran, ihtiyaç duyduğum her an yanımda olmaya çalışan, maddi ve manevi desteğini hep hissettiğim, güzel günler ve yıllar geçirdiğim ve geçirmek isteyeceğim Mert ATILAL'a çok teşekkür ederim.

Aralık, 2013

Emel KARABOĞA

“

...

elbet bir bildiği var bu çocukların
kolay değil öyle genç ölmek
yeşil bir yaprak gibi yüreği
 koparıp ateşe atmak
 pek öyle kolay değil
hem öyle bir ağaç ki şu yaşamak denilen şey
 her bahar yeniden yeniden tomurcuklanır da
 yalnız bir bahar çiçeklenir
 a benim gülüm!

...

”

Hasan Hüseyin KORKMAZGİL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTIMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	5
1.3 Hipotez.....	5
BÖLÜM 2	6
GENEL BİLGİ	6
2.1 Işığın Doğası	6
2.2 Elektromanyetik Spektrum	7
2.3 Beer – Lambert Kanunu	11
2.4 Moleküler Orbital Kuramı	12
2.5 Jablonski Diyagramı	17
2.6 Işımasız Geçişler.....	18
2.6.1 İç Dönüşüm	18
2.6.2 Sistemler Arası Geçiş (ISC)	19

2.7	Emisyon.....	20
2.7.1	Floresans.....	21
2.7.2	Fosforesans.....	25
2.8	Uyarılmış Hallerin Sönümlenmesi	25
2.9	Sönümlenmenin Floresans İncelenmesi	26
2.9.1	Dinamik Sönümlenme	27
2.9.2	Statik Sönümlenme.....	27
2.10	Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	28
2.10.1	Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Fiziksel Yöntemler	30
2.10.1.1	Yüksek Işıma Ve Yüksek Enerji Yoğunluğu	30
2.10.1.2	Atmosferin İnert Hale Getirilmesi	31
2.10.2	Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Kimyasal Yöntemler	31
2.10.2.1	Amin Sinerjistleri	31
2.10.2.2	Yüksek Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu.....	32
2.10.2.3	Akrilat Monomer Yapısı Ve Vizkozitesi	33
2.10.2.4	Yüksek Etkinlik.....	33
2.10.2.5	Formülasyon Vizkozitesi.....	33
2.10.2.6	Boyar Madde ile Oksijenin Reaksiyonu.....	34
2.11	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonları.....	34
2.12	UV İle Sertleştirme Reaksiyonları	36
2.13	Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	37
2.13.1	Başlama.....	38
2.13.2	Çoğalma	39
2.13.3	Sonlanma	40
2.14	Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları	42
2.14.1	Orta Basıncılı Ark Lambaları	42
2.14.2	Ksenon Lambalar	44
2.15	Fotobaşlatıcı Sistemleri.....	45
2.15.1	I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları	47
2.15.2	II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları.....	48
2.15.2.1	Benzofenon / Amin Sistemleri	49
2.15.2.2	Tiyokzantonlar.....	50
2.15.2.3	Tiyokzanton-Naftalen (TX-NP)	51
2.15.3	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları.....	52
2.15.3.1	2-Merkaptotiyokzanton	52
2.15.3.2	Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri.....	53
2.16	Paladyum Katalizörlü Reaksiyonlar	54
2.17	Paladyum Katalizli Yöntemlerde Temel Basamaklar	56
2.18	Polimerlerde İletkenlik	58
2.18.1	Band Teorisi	60
2.18.2	Doplama.....	62
2.18.3	Atlama (hopping) Olayı.....	65
2.18.4	Donor Moleküller.....	66
2.18.5	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltametry, Dönüşümlü Voltametri)	66

2.18.6 Işık Yayan Diyotlar (Light Emitting Diodes).....	68
2.18.7 Organik Işık Yayan Diyotlar (Organic Light Emitting Diodes).....	69
2.18.8 OLED Bileşenleri.....	70
BÖLÜM 3	71
MATERYAL VE YÖNTEMLER	71
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	71
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	71
3.3 Susuz Tetrahidrofuran Hazırlanması	72
3.4 Kolon kromatografisi	72
3.5 İnce tabaka kromatografisi (İTK = TLC).....	72
BÖLÜM 4	73
DENEYSEL SONUÇLAR	73
4.1 10-bromo-12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on (TX-1-NpBr) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu	73
4.1.1 Fotobaşlatıcının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	76
4.2 Tiyofen-2,5-diboronik asit Sentezi ve Karakterizasyonu	78
4.3 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2'-bitiyofen (DiborolanDiTh) Sentezi ve Karakterizasyonu	80
4.4 5,5''-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2':5',2''-tertiyofen (DiBorolanTerTh) Sentezi ve Karakterizasyonu	82
4.5 Oligotiyofen Türevlerinin Karakterizasyonu Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	84
4.5.1 10-(5-(12-okzo-11a,12-dihidro-5aH-benzo[b]tiyokzanten-10-il)tiyofen-2-il)-4aH-benzo[b]tiyokzanten-12(12aH)-on (DiTXNp-Th)' un Sentezi ve Karakterizasyonu.....	84
4.5.1.1 DiTXNp-Th' nin Absorpsiyon Özellikleri	86
4.5.1.2 DiTXNp-Th' nin Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	86
4.5.2 10,10'-(2,2'-bitiyofen-5,5'-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) sentezi (DiTXNp-DiTh) Sentezi	88
4.5.2.1 DiTXNp-DiTh'nin Absorpsiyon Özellikleri	89
4.5.2.2 DiTXNp-DiTh'nin Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	90
4.5.3 10,10'-(2,2':5',2''-tertiyofen-5,5''-diil) bis (12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) (DiTXNp-TerTh) Sentezi ve Karakterizasyonu	92
4.5.3.1 DiTXNp-TerTh' nin Absorpsiyon Özellikleri	93
4.5.3.2 DiTXNp-TerTh' nin Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi	94
4.6 Dönüşümlü Siklik Voltametri (CV) Ölçümleri.....	95
BÖLÜM 5	101

SONUÇ VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR.....	105

SİMGE LİSTESİ

E	Fotonların enerjisi
A	Absorbans
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
λ	Dalgaboyu
H	Planck sabiti
c	Işık hızı
ν	Işığın frekansı
Φ	Kuantum verimi
I	Işık yoğunluğu
C	Konsantrasyon
k	Hız sabiti
L	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
M	Geçiş momenti
R_p	Polimerleşme hızı
S_0	Temel singlet hal
S_1	1. Singlet hal
S_2	2. Singlet hal
T_1	Triplet hal
T	Geçirgenlik (Transmitans)
T_m	Erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş noktası
σ	İletkenlik
V	Potansiyel
I	Elektrik akımı
eV	Enerji ve potansiyel birimi
S/cm	İletkenlik birimi
$E_{1/2}^1$	Birinci yarım dalga potansiyeli
$E_{1/2}^2$	İkinci yarım dalga potansiyeli

KISALTMA LİSTESİ

UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
IR	Kızılötesi
Foto-DSC	Foto-diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
¹ H-NMR	Proton MNR'ı
¹³ C-NMR	Karbon NMR'ı
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
GC	Gaz Kromatografisi
EB	Elektron bombardımanı
DMF	N,N-Dimetil formamit
THF	Tetrahidrofuran
CHCl ₃	Kloroform
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
NMDEA	N-Metil dietanolamin
TEA	Trietilamin
TLC	İnce tabaka kromatografisi
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
PI	Fotobaşlatıcı
MMA	Metilmetakrilat
TX-A	Tiyokzanton-antresen
TX	Tiyokzanton
TX-SH	2-Merkapto tiyokzanton
TXSCH ₂ COOH	2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga	6
Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması.....	7
Şekil 2. 3 UV ve görünür bölge ışık spektrumu	8
Şekil 2. 4 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	11
Şekil 2. 5 Moleküler orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler	13
Şekil 2. 6 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbitallerin sınıflandırılması	15
Şekil 2. 7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi.....	16
Şekil 2. 8 Jablonski diyagramı	17
Şekil 2. 9 Uyarılmış molekülün deaktivasyon işlemleri.....	21
Şekil 2. 10 Stokes kayması.....	22
Şekil 2. 11 Franck – Condon geçişi	23
Şekil 2. 12 Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans	24
Şekil 2. 13 Statik ve dinamik sönmelenmenin gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi.....	28
Şekil 2. 14 Oksijenin geciktirici etkisinin reaksiyon şeması.....	28
Şekil 2. 15 Aminin sinerjist davranışı (H-verici, başlatma ve oksijen giderimi).....	32
Şekil 2. 16 Fotoindüklenmiş sertleşme olasılıkları	34
Şekil 2. 17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması	39
Şekil 2. 18 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu	40
Şekil 2. 19 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı... 41	41
Şekil 2. 20 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.....	41
Şekil 2. 21 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantsız sonlanma aşaması.....	42
Şekil 2. 22 Orta basınçlı civa lambası	43
Şekil 2. 23 Unimoleküler bağ bölünmesinde α ve β bölünmeleri.....	46
Şekil 2. 24 Benzofenonun fotoindirgenmesi.....	47
Şekil 2. 25 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması	50
Şekil 2. 26 Ticari tiyokzanton türevleri.....	51

Şekil 2. 27 TX-Np'nin absorpsiyon spektrumu	52
Şekil 2. 28 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	53
Şekil 2. 29 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması... 54	
Şekil 2. 30 Çeşitli C-C bağ oluşumu reaksiyonları	55
Şekil 2. 31 Paladyum katalizli yöntemlerde temel basamaklar	56
Şekil 2. 32 Paladyum katalizli genel çevrim	57
Şekil 2. 33 Sentezlenen ilk Suzuki kenetlenme reaksiyonu	58
Şekil 2. 34 İletken polimerlerin kullanım alanları	59
Şekil 2. 35 Bazı iletken polimerler	59
Şekil 2. 36 π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı	60
Şekil 2. 37 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları.....	61
Şekil 2. 38 Doplanmış politiyofen	62
Şekil 2. 39 Poliasetilen doplama ile oluşturulan poloran yapısı	63
Şekil 2. 40 Poliasetilenin yüksek derecede doplanması	63
Şekil 2. 41 Bazı polimerlerin iletkenlik değerleri.....	65
Şekil 2. 42 a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması	66
Şekil 2. 43 Siklovoltametri düzeneği	67
Şekil 2. 44 ITO düzeneği	70
Şekil 4. 1 TX-1-NpBr' nin sentezi	73
Şekil 4. 2 TX-1-NpBr' nin $CDCl_3$ ' de alınan 1H -NMR spektrumu	74
Şekil 4. 3 TX-1-NpBr' nin $CDCl_3$ ' de alınan ^{13}C -NMR spektrumu	74
Şekil 4. 4 TX-1-NpBr [2×10^{-4} M]' nin ve TX [2×10^{-4} M]' in DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları	75
Şekil 4. 5 TX-1-NpBr nin ve TX-Np' in absorpsiyon spektrumları	75
Şekil 4. 6 TX-1-NpBr' nin DMF içerisindeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarma}=385$ nm)	77
Şekil 4. 7 TX-1-NpBr'nin 2-Me-THF'deki fosforesans spektrumu	77
Şekil 4. 8 Tiyofen-2,5-Diboronik Asit sentezi	78
Şekil 4. 9 2,5-Tiyofen Diboronik Asit' in 1H -NMR spektrumu	79
Şekil 4. 10 2,5-Tiyofen Diboronik Asit'in CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu	79
Şekil 4. 11 DiborolanDiTh sentezi	80
Şekil 4. 12 DiborolanDiTh in $CDCl_3$ ' de alınan 1H -NMR spektrumu.	81
Şekil 4. 13 DiborolanDiTh'in [5×10^{-5} M] CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu	81
Şekil 4. 14 DiBorolanTerTh sentezi	82
Şekil 4. 15 DiBorolanTerTh'in $CDCl_3$ ' de alınan 1H -NMR spektrumu.	83
Şekil 4. 16 DiBorolanTerTh' in CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu.	83
Şekil 4. 17 DiTXNp-Th'in sentezi	84
Şekil 4. 18 DiTXNp-Th' nin UV ışık altındaki görünümü	85
Şekil 4. 19 DiTXNp-Th' nin $CDCl_3$ teki 1H -NMR spektrumu	85
Şekil 4. 20 DiTXNp-Th' nin $CHCl_3$ teki absorpsiyon spektrumu	86
Şekil 4. 21 DiTXNp-Th' nin $CHCl_3$ deki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu	87
Şekil 4. 22 DiTXNp-Th' nin 2-Me-THF' deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77^0K ' de)	87
Şekil 4. 23 DiTXNp-DiTh sentezi	88

Şekil 4. 24 DiTXNp-DiTh' nin uv ışık altında görünümü	89
Şekil 4. 25 DiTXNp-DiTh' nin CDCl ₃ ' deki ¹ H NMR spektrumu	89
Şekil 4. 26 DiTXNp-DiTh'nin CHCl ₃ ' deki absorpsiyon spektrumu	90
Şekil 4. 27 DiTXNp-DiTh'nin CHCl ₃ ' deki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu	91
Şekil 4. 28 DiTXNp-DiTh' nin etanoldeki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77 ⁰ K' de)	91
Şekil 4. 29 DiTXNp-TerTh sentezi	92
Şekil 4. 30 DiTXNp-TerTh' nin CDCl ₃ ' deki ¹ H NMR spektrum	93
Şekil 4. 31 DiTXNp-TerTh' nin CHCl ₃ ' deki absorpsiyon spektrumu	93
Şekil 4. 32 DiTXNp-TerTh' nin CHCl ₃ ' deki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu	94
Şekil 4. 33 DiTXNp-TerTh'nin 2-Me-THF' deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77 ⁰ K' de)	95
Şekil 4. 34 DiTXNp-Th' nin n bölgesi redüksiyonu	97
Şekil 4. 35 DiTXNp-Th' nin p bölgesi oksidasyonu	97
Şekil 4. 36 DiTX-DiTh' nin n bölgesi redüksiyonu	98
Şekil 4. 37 DiTX-DiTh' nin p bölgesi oksidasyonu	98
Şekil 4. 38 DiTX-TerTh' nin n bölgesi redüksiyonu	99
Şekil 4. 39 DiTX-TerTh' nin p bölgesi oksidasyonu	99
Şekil 4. 40 DiTXNp-Th' nin elektropolimerizasyonu	100
Şekil 5. 1 Sentezlenen oligotiyofenlerin absorpsiyon spektrumları	102

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çzelge 2. 1 Tipik kromoforik gruplar	10
Çzelge 2. 2 Elektron geçiş düzeni ve optik absorpsiyon.....	14
Çzelge 4. 1 Sentezlenen oligotiyofenlerin E_g^{opt} ve E_g^{el} değerleri	106
Çzelge 5. 1 Oligotiyofen bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri.....	103

**1-BROMO TİYOKZANTON NAFTALEN ve OLİGOTİYOFEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
FOTOFİZİKSEL ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Emel KARABOĞA

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Günümüzde enerji gereksinimi hızla artarken enerji kaynaklarının azalması, enerji tüketimini en aza indirgeyen materyallerin keşfini zorunlu kılmıştır. Bu nedenle iletken polimerlerin, malzeme kimyasında önemli bir rolü vardır. İletken polimerlerin yanı sıra son yıllarda teknolojinin ilerlemesi ile OLED ve elektrokromik materyaller de büyük ilgi görmektedir.

Oligotiyofenler, OFET' ler gibi yüksek performanslı elektronik aygıtlarda kullanılan organik yarı iletkenlerin en çok incelenen sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu bileşikler özellikle inert koşullarda olağanüstü yük taşıma özellikleri ve ince filmlerde kendi kendini birleştirme özelliklerinin tersine, nem ve oksijene karşı yüksek duyarlılığa sahiptirler. Ayrıca güneş pili uygulamalarında kullanılan oligotiyofenlerin absorpsiyon karakteristiklerinin artırılması gerekmektedir.

Politiyofenler üstün elektriksel ve optik özellikleri sayesinde oldukça ilgi görmektedirler ve gerek akademik gerekse sanayide konjuge iletken polimerler ve oligomerlere yönelik ilgi her geçen gün artmaya devam etmektedir. Elektronik bileşenlerde, ışık yayan diyotlar (OLEDs) ve organik alan etkili transistörler (OFETs) yarı iletken davranışları ve elektrooptik özellikleri nedeniyle yaygın uygulama alanı bulmaktadır.

Özellikle elektronik teknolojisinde, giderek değişik özelliklerde iletken yapılar gereksinim duyulması ve iletken malzemelerin stratejik önemlerinin yüksek olması,

organik süper iletken materyaller ve iletken polimerler alanlarında araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmada, brom uçlu bromo-tiyokzanton naftalen (TX-1-Br-Np) fotobaşlatıcısı sentezlendi. Bir sonraki aşamada sentezleri gerçekleştirilen farklı sayıda tiyofen grupları içeren bileşiklere, sentezlenen TX-1-Br-Np fotobaşlatıcısı paladyum katalizörlüğünde suzuki kenetlenme reaksiyonları kullanılarak bağlanmıştır.

Sentezlenen fotobaşlatıcının ve farklı uç gruplar ile kapatılmış oligotiyofenlerin karakterizasyonları spektrofotometrik yöntemlerle (UV, FT-IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, GC-MS gibi) gerçekleştirildi. Fotofiziksel özellikleri floresans yayınım spektrumları, Fosforesans emisyon spektrumları incelendi. Ayrıca elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametre kullanılarak gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, Oligotiyofenler, İletken polimerler, Suzuki Kenetlenme Reaksiyonları, Döngüsel voltametre

THE SYNTHESIS OF 1-BROMO THIOXANTHONE NAPHTHALANE AND OLIGOTHIOPHENE DERIVATIVES AND THE INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Emel KARABOĞA

Department of chemistry

Master Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

The energy requirements increases nowadays and the reduction of energy resources lead to the invention of new improved materials for reducing of energy consumption. In recent years, conductive polymers, OLEDs and electrochromic materials are attracting great attention with the advancement of technology.

Oligothiophenes are most studied organic semi conductors which are used in high performance electronic devices. These materials exhibits charge carrier properties especially in inert atmosphere but they are sensitive to oxygen and humidity. Furthermore the absorption characteristics of oligothiophene need to be extend for solar cell applications .

Polythiophene are gaining increased interest due to excellent electrical and optical properties either in industry or in academia. Electronic components, light emitting diodes and electrooptic properties find widespread applications.

Researchers are mainly concentrated on super conductive material and conductive materials area due to strategic and tunable properties of these materials.

In this study, first of all chromophoric parts of oligothiophenes were synthesized as “bromo-thioxanthone naphthalene” (TX—Br-Np) and this compound we also used as an initiator. Suzuki coupling reactions were performed in the presence of palladium catalyst with varying chain length of thiophene compounds and synthesized oligothiophenes were characterized by using spectrophotometric method such as UV, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC-MS .

Photophysical properties, such as fluorescence emission spectra, fluorescence quantum yields and phosphorescence emission spectra were determined. Beside of all photophysical studies, electrochemical properties such as HOMO, LUMO and electrochemical band energies were calculated from voltammogram using cyclic voltammetry.

Keywords: Photoinitiator, Oligothiophene, Conductive Polymers, Suzuki Coupling Reactions, Cyclic Voltmeter

1.1 Literatür Özeti

Fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin ışık absorpsiyonu üzerine başlayan zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Özellikle ışık, başlatıcı bir araç olarak rol oynar. Zincirleme işlemin ilerlemesi veya sonlanması aşamalarına müdahale etmez. Hem radikal, hem de iyonik zincirleme polimerizasyonları uygun reaksiyon başlatıcı maddeler ve monomerler kullanılması kaydıyla ışıkla başlayabilir. Formülasyonlara polimerleşebilmeleri için az miktarlarda fotobaşlatıcı eklenmesi gereklidir (Schnabel [1]). Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, Düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında maddelerin reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır.

Serbest radikal polimerizasyonuyla gerçekleşen sertleşme uygulamaları, İnfrared Spektroskopi (Decker ve Moussa [2]), Nükleer Manyetik Rezonans (Litvinov ve Dias [3], Guillot vd. [4]), Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Tryson ve Shultz [5], Fan vd. [6]), Dielektrik Relaksasyon Spektroskopisi (McGettrick vd. [7]), Reolojik ölçümler (Mussatti ve Macosko [8]), Foto-reometre (Botella vd. [9]), Raman Spektroskopisi (Esen vd. [10]), Dinamik Mekanik Analizör (Steehan vd. [11]). Attenuated Reflaktans-Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (He vd. [12]) vb. gibi çok farklı tekniklerle izlenebilir. Özellikle, UV-görünür bölge radyasyon ile sertleşmedeki reaksiyon kinetiği en yaygın olarak Foto-DSC tekniğiyle izlenmektedir (Kloosterboer [13], Decker [14], Scott vd. [15], Lee vd. [16], Oh vd. [17], Doğruyol vd. [18-19]).

Fotobaşlatıcılar ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı radikalleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren ve de yalnız başlarına kullanılan moleküller olup, UV ile polimerizasyon sistemlerinin en önemli bileşenleridir. (Aydın vd.[20], Aydın vd. [21], Çokbağlan vd. [22], Balta vd. [23]).

Serbest Radikal Sistemleri; Radikal polimerizasyonu fotobaşlatıcıları I. Tip bölünme ve II. Tip hidrojen abstraksiyonu yapanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar (Grueber, [24]) (Hageman, [25]). I. Tip fotobaşlatıcıların çoğu aromatik karbonil bileşikleridir. UV ışığın absorpsiyonu ile benzoin ve türevleri, benzil ketaller, aseton fenonlar, O-açıl- α -okzimino ketonlar, α -hidroksialkil ketonlar ve açifosfin oksitlerin hepsi kendiliğinden

alfa bölünmesi sonucu serbest radikaller üretirler. Düşük absorpsiyon karakterinden dolayı diğer α bölünmesine uğrayan azo, peroksi ve halojenli bileşikler fotobaşlatıcı olarak tercih edilmezler. Her fotobaşlatıcının kendine has avantajları ve dezavantajları vardır ancak fotobaşlatıcı seçimi yapılırken tercih edilen uygulamanın özelliğine göre fotobaşlatıcı seçilmelidir. Benzoenler ve türevleri fotoindüklenmiş alfa ayrılması sonucu oluşturdukları serbest radikallerin etkinliği dolayısıyla yüksek kuantum verimine sahiptirler ve dolayısıyla birçok alanda tercih edilirler. Dahası benzoen tipi fotobaşlatıcılar stirenin endüstriyel uygulamalı reaksiyonları çok fazla tercih edilmektedir (Kuhlmann ve Schnabel, [26]). Sebebi ise bu fotobaşlatıcıların triplet sönmlemelerinden etkilenmemesidir.

II. Tip fotobaşlatıcılarda ise başlama olayı bimoleküler reaksiyon temelli olduğundan dolayı serbest başlatıcı radikallerinin oluşumu I. Tip fotobaşlatıcılarda olduğundan daha yavaştır. Bunun sebebi ise I. Tip fotobaşlatıcıların serbest radikallerinin tek molekülle reaksiyonlar sonucu meydana gelmesidir. Benzofenon, tiyokzantonlar, benzil ve kinonlar gibi aromatik ketonların hidrojen vericilerin varlığında fotolizi sonucu karbonil bileşiğinden ketil radikalleri oluşurken bir diğer radikal de hidrojen verici üzerinde oluşur (Ledwith vd. [27], [28]), (Davidson, [29]). Vinil monomerlerinin fotopolimerizasyonu genellikle hidrojen verici tarafından oluşturulan radikal aracılığıyla başlatılır.

Tiyokzantonlar benzofenona göre, tersiyer aminlerle kullanıldıklarında süstitüsyonlarına göre 380-420 nm ($\epsilon=10^4$ L.Mol⁻¹.cm⁻¹) aralığında iyi bir absorpsiyon özelliğine sahip oldukça etkili fotobaşlatıcılardır (Arsu vd. [30]). Özellikle; TX ve türevleri vinil polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Bu bileşiklerin fotobaşlatma etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Ancak üçüncül aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması, göçme gibi olumsuzlukları reaksiyonlarda büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Kaplamalarda, bu olumsuz etkiyi gidermenin en etkin yollarından biri tersiyer aminlere ihtiyaç duymayan ve kendi üzerinde hidrojen verici bir grup bulduran II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılarla çalışmaktır. Üçüncül bir aminin varlığına ihtiyaç duymadan kendi üzerindeki gruptan protonu alarak reaksiyonu başlatabilen yeni II. Tip görünür bölge tek bileşenli fotobaşlatıcılar son yıllarda Arsu ve grubu tarafından sentezlenmektedir. Tiyokzantonun asit türevleri, dekarboksilasyona uğrayarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirerek polimerizasyon işlemini başlatacak radikaller üretirler (Karasu vd. [31]).

Uygun enerjili bir foton absorpsiyonu ile π orbitalindeki elektronlardan biri bağ yapmamış π^* orbitaline geçer. Bu geçiş $\pi - \pi^*$ olarak isimlendirilir. Bir molekül aynı zamanda oksijen ve azot gibi heteroatomlar üzerinde de bağ yapmamış elektronlara sahip olabilir. Buradaki moleküler orbitaller n orbitalleridir. Bir elektronun bir n orbitalinden, bağ yapmamış π^* orbitaline geçişi n - π^* olarak adlandırılır (Koleske [32]).

Absorpsiyon ve floresans spektroskopisinde iki önemli orbital türü vardır: En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO). Bunların her ikisi de molekülün temel halini ifade eder (Koleske [32]).

Floresans ve fosforesans lüminesansın belli türlerindedir. Uyarılmanın türü, absorbe edici parçacıkların elektronik hale geçmesine bağlıdır. Fotonların emisyonu fotolüminesans (floresans, fosforesans) olarak adlandırılır (Valeur, [33]).

Geçmişten günümüze kadar, geçiş metalleri organik kimyada önem kazanan reaktiflerdir. Organo metalik bileşikler arasında hem laboratuarlarda hem de endüstriyel olarak en fazla kullanım alanı olan bileşik gruplarından birisi organo paladyum bileşikleridir (Stanforth [34]). Yeni organik materyallerin sentezinde, doymamış karbon atomları arasındaki regio ve stero seçici C-C bağ reaksiyonlarına bağlı sentetik yöntemlerin geliştirilmesinde veya uygulama yöntemlerinin arttırılmasında yeni C-C bağ oluşum reaksiyonlarında çok önemli rol oynamaktadır.

Magnezyum (Dang and Linstumelle, [35]), alüminyum (Baba and Negishi, [36]), boran (Zweifel vd. [37]), silikon [Yoshida vd. (38)], bakır [Posner (39)], gümüş [Whitesides vd. (40)] gibi organometalik reaktanlardan faydalanarak C-C bağ içeren yeni formülasyonlar geliştirilmiştir.

Paladyum katalizörlü reaksiyonların keşfinden sonra, birçok organometalik nükleofilik C-C bağ oluşum reaksiyonlarının yüksek verimle gerçekleştiği ispatlanmıştır. Örneğin Murahashi tarafından geliştirilen organolityum reaksiyonları, Hiyama tarafından geliştirilen organosilikon reaksiyonları, Stille tarafından geliştirilen organokalay reaksiyonları veya Suzuki tarafından geliştirilen organoboronik asit reaksiyonları belirli paladyum katalizörlü reaksiyonlardır.

Periyodik tablodaki 85 metalin sadece bir kaçının organometalik bileşiği bu tür reaksiyonlar için kullanılır. Paladyum dışında sık kullanılan metaller, Suzuki reaksiyonlarındaki bor (B) ve Negishi reaksiyonlarındaki çinko (Zn), Stille reaksiyonlarında kalay (Sn) dir.

Paladyum metali, sentez aşamalarında grubun diğer üyeleri nikel ve platine göre ölçülü kararlılık ve reaktivite göstermesi, yükseltgenme basamağının (0) ve (+2) değerlikli olması ve istenmeyen yan reaksiyonları minimuma indirmesi açısından geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kolaylıkla hazırlanabilen paladyum kompleksleri, toksik olmayıp havanın oksijenine ve neme karşı çok da hassas değildirler (Cornils vd.[41]).

1980'lerin başında, Suzuki nükleofilik katılma sağlama amaçlı kullandığı borik asitleri paladyum katalizörlü aril-aril bağ oluşum reaksiyonlarında büyük bir gelişme başlattı. Daha az elektropozitif grup olarak bor bileşiklerinin kullanıldığı bu çapraz kenetlenme reaksiyonları ile sterik engel sonucu gerçekleşemeyen reaksiyonlar yüksek verimle elde edilmeye başladı. Bununla birlikte son 20 yılda büyük bir gelişme gösteren bu kenetlenme reaksiyonları, yeni C-C bağ oluşum reaksiyonlarında tercih edilmektedir (Miyaura vd.[42]).

Paladyum katalizörü ile gerçekleşen Suzuki reaksiyonlarının birçok avantajı bulunmaktadır. Fonksiyonel grupların geniş bant aralığına sahip olmaları, yüksek regio ve stere spesifik reaksiyonların oluşumu, anorganik bor bileşiklerinin kolay ayrılması, çok fazla katalizör ihtiyacı olmaması, uygun reaksiyon koşulları, toksik olmayışı ve sterik engelin önemsiz olması bu avantajlardan bazılarıdır.

Poliasetilen, uzun yıllardır iletken olmadığı bilinen ve normalde siyah toz halinde bir polimerdir. H.Shirakawa, 1974 te Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında H.Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğinin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemlemiştir. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

İletken polimerler kristalik yapıda düzenli bir şekilde π - ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamış bağlardan oluşmaktadır. Bu konjugasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, ayrıca polimerin yapısında bulunan heteroatomların serbest elektronları ya da fonksiyonel grupların katkıları ile de sağlanabilmektedir. Heteroatomların sağladığı konjugasyon genişletilmiş konjugasyon olarak bilinir. Poliasetilen, politiyofen, polipirol gibi polimerler iletken polimerlere örnek olarak verilebilir.

İletken polimerler ilgi odağı olmaya devam etmektedirler. Düşük bant aralığına sahip bu polimerleri elde etmekteki amaç, iletkenliklerinde sağlanacak artıştır. π konjuge heterosiklik polimerler düşük bant aralığına sahip polimerler sınıfındadır ve özellikle π konjuge oligotiyofenler özel π elektron yapıları nedeniyle kimya ve malzeme biliminde ilgi odağı olmaktadır. Politiyofenler mükemmel elektronik ve optik özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çeken bileşiklerdir (Tourillon [43]). Hekzamer tiyofen gibi yeteri konjugasyonu sağlayan yapılar tekli tiyofen yapılarına göre elektronik ve optik özelliklerini oldukça geliştirirler.

Oligotiyofenler önemli elektronik ve optik özelliklere sahiptirler ve ileri moleküler elektronik malzemelerin eldesine (OFET ve OLED' lere) yönelik olarak araştırılmaktadırlar. Akamatu ve Inokuchi bir dizi kaynaşık halka içeren aromatik hidrokarbonların zayıf iletkenliğe sahip olduğunu bulmuşlar ve bu türden organik materyalleri "organik yarı iletken" olarak adlandırmışlardır(Katz vd. [44]). Oligoasenler ve oligotiyofenler, OFET' ler ve OLED' ler gibi yüksek performanslı elektronik aygıtlarda kullanılan organik yarı iletkenlerin en çok incelenen sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu bileşikler özellikle inert koşullarda olağanüstü yük taşıma özellikleri ve ince filmlerde kendi kendini birleştirme özelliklerinin tersine, nem ve oksijene karşı yüksek duyarlılığa sahiptirler (Otsubo vd. [445]). Oligotiyofenlerin absorpsiyon karakteristiklerinin artırılması güneş pili uygulamalarında büyük önem taşımaktadır.

Hangkun ve çalışma arkadaşları Naftalen bromür bileşiğine paladyum katalizörlüğünde Suzuki ve stille kenetlenme reaksiyonları kullanarak bir seri farklı zincir uzunluğuna sahip oligomerler takmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda film ve çözelti halinde bulunan bu örneklerin absorpsiyon, termal ve elektrokimyasal özelliklerini incelemiştirler. Çalışmaların sonucunda film haline getirilmiş farklı uzunluktaki naftalen takılı oligotiyofenlerin zincir uzunluğunun artması sonucunda absorpsiyon grafiğinde botokromik etki gözlemlenmiştir. UV-Vis absorpsiyon ile hesaplanan E^g değerlerinde band aralığının azalmasına bağlı olarak beklenildiği gibi bir düşme gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerin termal özelliklerini incelemeye TGA ve DSC yöntemlerinden yararlanılmışlardır. Buna bağlı olarak zincir uzunluğunun artması T_L değerlerinin

artmasına neden olmuştur. Kristalin özellik gösteren bu maddelerin zincir uzunluğunun artması erime sıcaklığında da artışa neden olmuştur (Tion vd. [46]).

1.2 Tezin Amacı

Oligotiyofen türevlerinin sentezi, optik ve elektrokimyasal özelliklerinin değişiminde uç grup ile kapatılmış oligotiyofenlerin kromoforik grup ve tiyofen zincir uzunluğunun incelenmesi tezin amacını oluşturmaktadır.

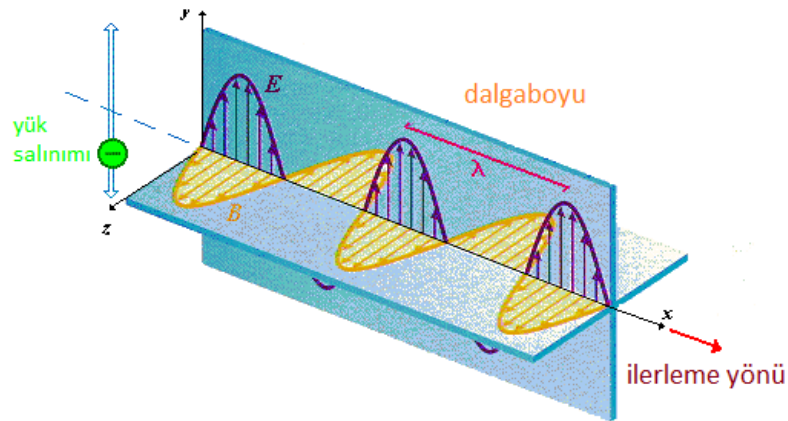
1.3 Hipotez

Oligotiyofenlerde kromoforik grup içeren uç grubun Suzuki kenetleme reaksiyonları ile tiyofenlere takılarak absorpsiyon karakteristiklerinin, floresans kuvantum verimlerini iyileştireceği ve tiyofen halka uzunluğundaki değişimin sentezlenen yeni maddelerin iletkenlik ve elektrokimyasal özelliklerinde önemli değişimlere yol açacağı varsayılmıştır.

2.1 Işığın Doğası

Işık; insan gözü ile algılanıp değerlendirilebilen optik radyasyondur. Optik radyasyon, ya dalga benzeri karakterine ya da; foton karakterine göre yorumlanır. Işık enerjisini taşıyan taneciklere Einstein 'foton' adını vermiştir. Tanecik modeline göre foton, ışık enerjisini taşıdığı kabul edilen ve kütlesi olmayan çok hızlı taneciklerdir.

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik (E) bir de manyetik alanı (M) vardır (Wayne,[47]).



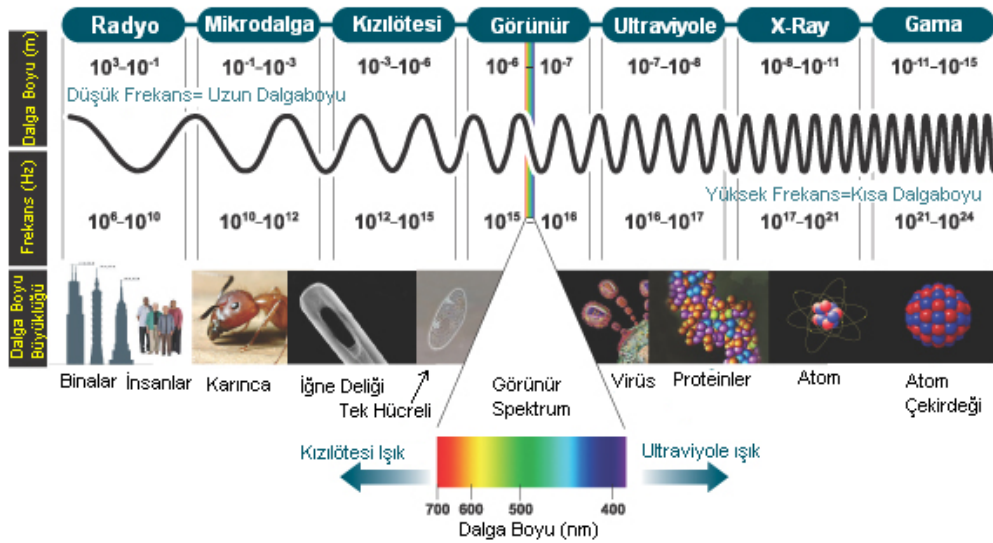
Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Herhangi bir dalganın iki temel özelliği dalgaboyu ve frekansıdır. Dalgaboyu, birbirine komşu iki dalganın tepe noktaları arasındaki mesafedir ve ' λ ' ile gösterilir. Frekans ise belli bir noktadan belli bir zaman birimi içinde geçen dalga sayısıdır ve ' ν ' ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalgaboyu ile frekansın çarpımı ışığın 'yayıma hızını' verir. Işığın dalgaboyu, mavi ışık için yaklaşık 380 nm, kırmızı ışık için 760 nm'ye kadar uzanır (Guillet [48]).

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum kapsar. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ila 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Pappas [49]).

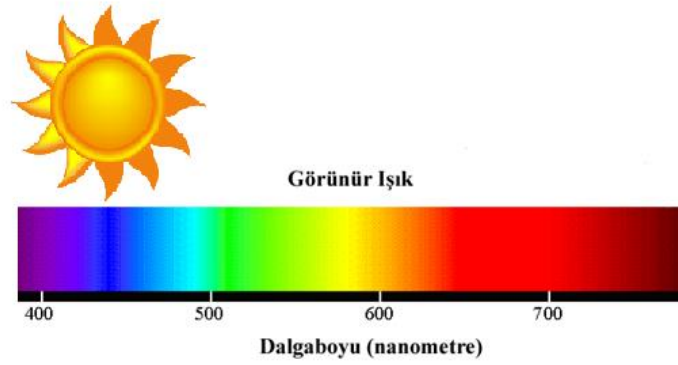
Işığın enerji miktarı frekansıyla orantılı olarak dalgaboyu geniş bir spektrum sunmaktadır (Şekil 2. 2).



Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması

Şekil 2.3' de ayrıntılı olarak gösterildiği gibi elektromanyetik spektrum dışında UV bölge, UV-A, UV-B ve UV-C ışınları olarak sınıflandırılır;

- UVA 315-380 nm
- UVB 315-280 nm
- UVC 280-100 nm
- Görünür 400-800 nm'dir (Davidson [50]).



Şekil 2. 3 UV ve görünür bölge ışık spektrumu

Bir fotonun içerdiği enerjinin (Eşitlik 2.1), ışığın dalgaboyu (λ) ile ilişkisi şöyledir;

$$E = N.h.v = N.h.\frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Bu eşitlik, daha kısa dalgaboyuna sahip fotonun daha fazla enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. Bir ışık kuvantını absorplayan molekül uyarılmış hale geçer. Uygun dalgaboyu bölgesindeki absorpsiyon, absorplayıcının elektronik olarak uyarılmasına sebep olur. Daha uzun dalgaboylarındaki absorpsiyon ise, molekülün temel elektronik halinde titreşim ve dönme hareketlerinin uyarılmasına neden olur (Wayne [47]).

Bir molekül tarafından $h\nu$ foton enerjisinin absorplanabilmesi iki koşula bağlıdır:

1) Molekül kromoforik gruplara sahip olmalı ve bu grupların uyarılmış enerji seviyeleri ile moleküle yollanan foton enerjisi aşağıdaki eşitliğe (Eşitlik 2.2) uymalıdır (W.Schnabel [1]).

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (2.2)$$

E_n ; uyarılmış hal enerjisi, E_0 ; temel hal enerjisi, h ; planck sabiti ve ν ; ışık dalgası salınımının frekansdır.

2) İki enerji seviyesi arasında gerçekleşen geçiş, molekülün yük dağılımında yani dipol momentte bir değişikliğe neden olmalıdır (W.Schnabel [1]).

Eşitlik 2. 2' ye göre, uyarılmış bir elektronun söz konusu olduğu durumda, absorpsiyon ve yayınım spektrumları keskin çizgiler şeklinde değildir. Bu durum absorplanan ya da yayımlanan ışığın frekansına bağlıdır. Sadece atomların absorpsiyon ya da yayınım spektrumları keskin çizgiler şeklindedir. Bu keskinlik atomların elektronik seviyelerdeki valens elektronlarının orbitallerini ayrıntılı olarak açıklayarak anlaşılabilir. Temel halden uyarılmış hale atomik elektronik geçiş, enerjinin bir kuantına ihtiyaç duyar. Bu durumda absorpsiyon veya yayınım spektrumu yayvan bir banda sahiptir. Bir moleküldeki elektronik geçişin atomdaki gibi 'saf' olmamasının nedeni çekirdeğin öteleme, dönme ve titreşim hareketleri yapmasıdır (Turro [51]).

Çizelge 2. 1 Tipik kromoforik gruplar

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

Elektromanyetik radyasyon fonksiyonel monomer, oligomer ve polimerleri içeren birçok işlemde enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Yeni kimyasal bağların oluşmasını etkilemek için değerlendirilirler. Polimerik sistemlerde kullanılan ışık, bazı özel durumlarda gözle görünür aralıkta 750 nm' ye varan dalga boylarını içerse de, ultraviyole spektral aralığı 200 nm' den 400 nm' ye uzanan dalga boylarına sahiptir. Radyasyon enerjisi, artan frekans (veya azalan dalgaboyu) ile arttığı için, kısa dalgalar büyük miktarda enerji içerir. Bu enerji, ışığa duyarlı sistemlerde bazı kimyasal reaksiyonlara yol açarlar. Absorbe edilen enerji reaksiyonları polimerizasyon veya çapraz bağlama reaksiyonlarını başlatabilen türler oluşumuna yol açar. Gelen ışığın dalgaboyundaki moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir.

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir (Dietliker [52]).

Işık kuvantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar gerçekleşebilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı "kuvantum verimi" olarak tanımlanır ve 'Φ' ile gösterilir (Eşitlik 2. 3).

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

Kuantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir. Bu değer;

Φ = 1 ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

Φ < 1 ise, diğer reaksiyonlar ana reaksiyonla yarış halindedir.

Φ > 1 ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek [53]).

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1'$ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı $1'$ e eşittir (Guillet [48]).

2.3 Beer – Lambert Kanunu

Deneysel olarak ışığın absorpsiyonu, 1 cm genişliğindeki bir örnek küvetinden ışın demeti geçirilerek şiddette meydana gelen değişimi ölçmeye dayanır ve sonuç λ dalgaboyunun fonksiyonu veya dalga sayısı $\nu = \lambda^{-1}$ olarak kaydedilir. İzotropik, homojen ve ışığı absorplayan c (mol L^{-1}) konsantrasyonunda ki bir bileşik için ışığın absorpsiyonu (Eşitlik 2. 4) ' deki gibidir.

$$\log (I_0/I_t) = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.4)$$

A = Absorbans

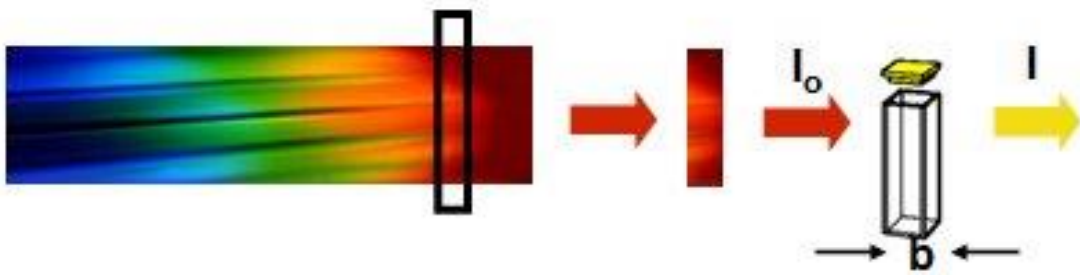
I_t = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

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

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



Şekil 2. 4 Lambert-Beer yasasının şemataik gösterimi

Molar absorptivite katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalgaboyu

ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık Şiddetine bağlı değildir (Pappas [49]).

2.4 Moleküler Orbital Kuramı

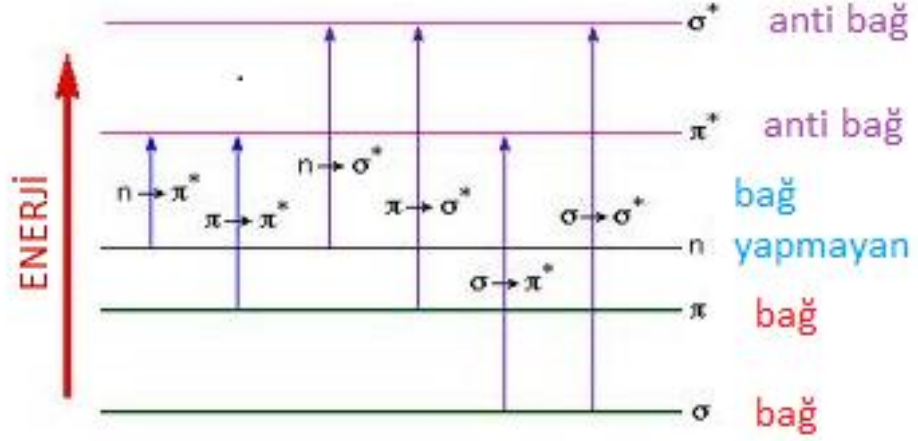
Bir molekülün elektronik yapısındaki değişiklikler molekül orbital kuramı yardımıyla açıklanabilir.

Moleküler orbitallerin, bir molekül içindeki atomların değerlik kabuğundaki elektronlarının çizgisel olarak birleşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. İki komşu atomun iki tane tek orbitalinin birleşmesi sonucu iki tane molekül orbitali oluşur. Bu molekül orbitallerden biri önceki haline göre daha düşük enerjili hale geçerken diğeri daha yüksek enerjili hale geçer. Oluşan bu düşük enerjili orbital, bağ orbitali olarak adlandırılır. Bağ orbitalinde birbirine zıt spinli olan elektron çifti bulunmaktadır. Yüksek enerjili orbital ise bağ karŐıtı orbital olarak adlandırılır. Bu orbital temel halde boş olarak bulunur, fakat molekülün elektronik olarak uyarılması halinde bu orbital elektronlar tarafından doldurulabilir.

Birbirinden farklı molekül orbital tipleri vardır ve bunlar; bağ yapan σ ve π , bağ yapmayan n orbitalleri ve bağ karŐıtı orbitaller σ^* ve π^* ' dir. σ ve σ^* orbitalleri birbirlerine göre çekirdek arası ekseninde tamamen simetrik iken π ve π^* orbitalleri ise çekirdek arası eksenini içeren düzlemde birbirlerine karşı ters simetrik konumdadırlar. Oksijen, azot ve fosfor gibi heteroatomlarda yer alan n orbitali ise bağ yapmaz ve izole edilmiş atomlarla yaklaşık olarak aynı enerji seviyesinde bulunur. Eğer bir elektron çifti n orbitaline yerleŐmiŐ durumda ise ortaklanmamış elektron çifti olarak adlandırılır.

Basit molekül orbital kuramı birçok varsayıma dayanmaktadır. Örneğin σ ve π orbitallerinin etkileŐmedięi farzedilir. Dahası, moleküller her biri yalnızca iki çekirdeği örten lokalize orbitaller ile tanımlanırlar. Delokalize orbitallerin iki çekirdekten fazlasına sahip olması yalnızca konjuge sistemlerde π bağının varolması durumunda ortaya çıkacağı düŐünülür. Temel haldeki bir molekül bir foton absorpladığında, n , σ veya π orbitallerinin birinde bulunan elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesindeki σ^*

veya π^* orbitaline çıkar. Esas itibariyle $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri mümkündür (Şekil 2. 5).



Şekil 2. 5 Moleküler orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler

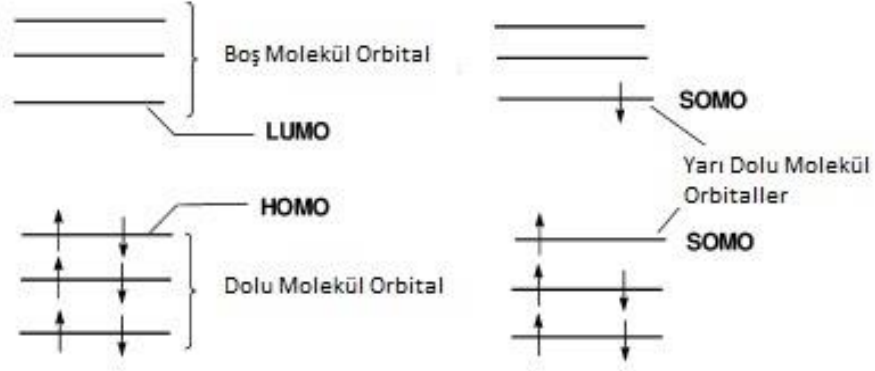
Şekil 2. 5' den de görüldüğü gibi orbital enerjileri $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ şeklinde artmaktadır. Orbital enerjilerindeki farklılıklara göre, çeşitli dalga boylarındaki ışığın absorplanması sonucu elektron geçişleri Çizelge 2. 2' de açıklaması yapılmıştır.

Çizelge 2. 2 Elektron geçiş düzeni ve optik absorpsiyon

Elektron Geçişi	Absorpsiyon Bölgesi	Absorpsiyon katsayısı
	(nm)	(L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	100-200	10 ³
$n \rightarrow \sigma^*$	150-250	10 ² -10 ³
$\pi \rightarrow \pi^*$ (izole π "bağları) (Konjuge π bağları)	180-250 220-IR	10 ² -10 ⁴
$n \rightarrow \pi^*$ (izole gruplar) (Konjuge kısımlar)	220-320 250-IR	1-400

Dalgaboyunun 200 nm' den büyük olduğu durumlarda foton absorpsiyonu σ yerine n veya π elektronlarının geçişlerini başlatır.

Genellikle moleküler orbitaller 'dolü', 'yarı dolü' ve 'boş' olarak sınıflandırılırlar. HOMO ve LUMO kısaltmaları sınır orbitalleri için kullanılır. HOMO, en yüksek dolü ve LUMO en düşük boş moleküler orbital anlamına gelmektedir. SOMO ise yarı dolü orbitali belirtmek için kullanılan bir ifadedir (Şekil 2. 6) (Schnabel [1]).



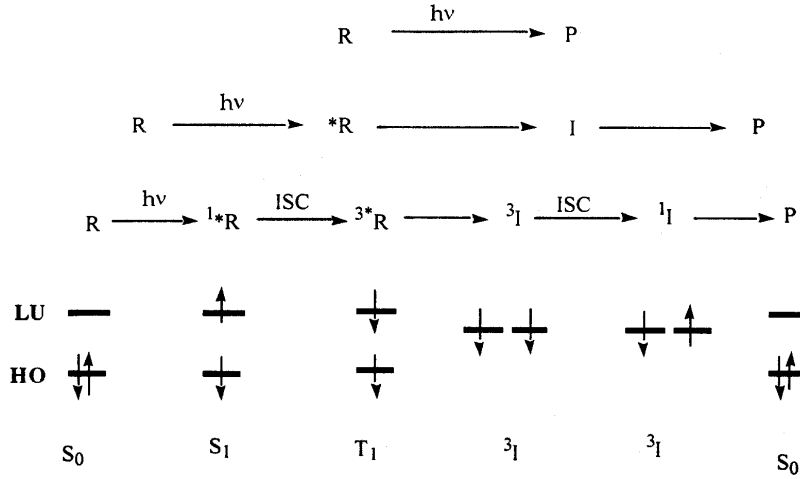
Şekil 2. 6 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbitallerin sınıflandırılması

Bir molekül fotonu absorpladıktan sonra uyarılmış hale geçer ve uyarılmış haldeki atom/molekül kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ısısal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji aktarımı ve ışımali dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, intramoleküler düzenleme ve eliminasyondur (Cowan ve Drisko [54]).

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir. Bunlar; enerjinin korunumu, momentumun korunumu (orbital ve spin), kütleinin korunumu, yükün korunumu.

Işığın bir fotonunun ($h\nu$), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (*R) oluşturması için absorplanması. Uyarılmış halin (*R), reaktif ara ürünü (I) oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon. Reaktif ara ürünün, ürünü (P) oluşturmak için ısısal olarak başlayan reaksiyonu. *R'nin direkt olarak P'ye dönüşümü ki bu durum fotokimyasal reaksiyonlarda özel koşullar için oluşur.

Herhangi bir organik molekül ailesi için (keton, alkan, enon, aromatik bileşikler vb.) R, *R, I ve P'nin moleküler orbital ve spin yapıları Şekil 2. 7'de gösterilmektedir (Turro [51]).



Şekil 2. 7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi

R, *R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital olan HOMO ve en düşük enerjili boş orbital olan LUMO'nun elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı enerjili iki orbitalde biradikal veya radikal çifti olarak bulunabilmesine göre sınıflandırılırlar. *R ve I, her iki orbitalinde çiftleşmiş veya çiftleşmemiş elektrona sahip olabilir.

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere 'Hund' kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (S_0) denir.

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında 'uyarılmış singlet hal' (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, içinde ortaklanmamış elektron içeren atom veya molekülün bu haline 'triplet hal' (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından 'Pauli prensibi' uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş meydana gelir (Cowan ve Drisko [54]).

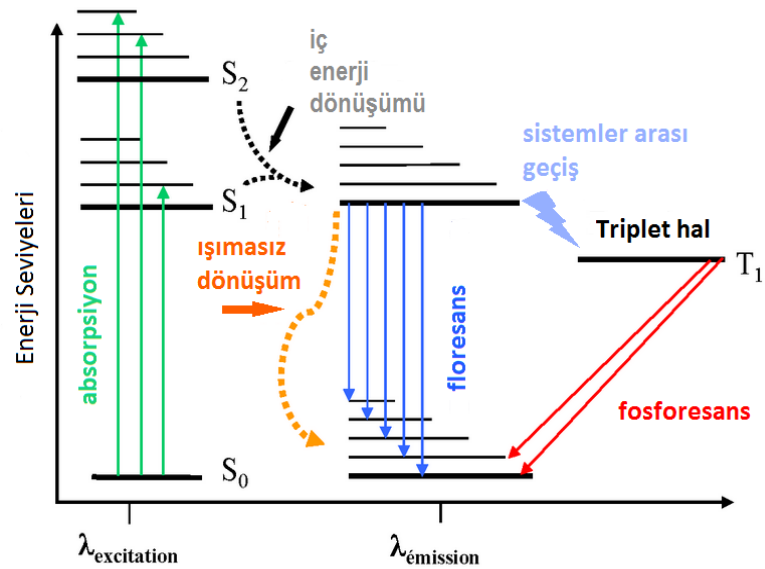
Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I, radikal çifti ise ara ürünler 1RP (1I) ve 3RP (3I) ile gösterilir (Turro [51]).

2.5 Jablonski Diyagramı

Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile atom / molekülün temel enerji düzeyi veya temel hali oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom / molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış bir atom / molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir. Böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak “lüminesans” denir.

Floresans ve fosforesans, lüminesansın özel durumlarıdır. Uyarılma şekli foton absorpsiyonudur ki, bu da soğuran türü elektronik olarak uyarılmış hale getirir. Atomların düşük enerji seviyesine taşınmasına eşlik eden foton emisyonları da ‘fotolüminesans’ olarak adlandırılır. Fotolüminesans, ışığın madde ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan, olası fiziksel etkilerden biridir (Valeur [33]).

Moleküllerin fotonlar tarafından uyarılması ayrıca çekirdekte bazı titreşimlere yol açar. Bu durum şekil 2. 8’deki Jablonski diyagramı ile açıklanabilir.



Şekil 2. 8 Jablonski diyagramı

Diyagram moleküldeki çeşitli enerji hallerini, uyarılmış hallerin oluşması ve yok oluşu esnasındaki geçişleri göstermektedir. Foton absorpsiyonu temel hal S_0 ve uyarılmış haller S_1 , S_2 arasında elektron geçişlerine neden olur. Foton enerjisinin E_1 iyonizasyon enerjisini geçtiği durumlarda ise elektronun kopması durumu gerçekleşir. Fakat bu olay dalgaboyunun UV ve görünür bölge arasında ($\lambda = 200-800$ ve $h\nu = 6.2-1.6$ eV) olduğu durumlarda gerçekleşmez (Schnabel [1]).

2.6 Işımasız Geçişler

Bir molekülün elektronik uyarımı genellikle molekülün temel hal denge geometrisinden farklı bir hal geometrisi almasına neden olur. Eğer uyarılma enerjisi yeteri kadar yüksekse en yüksek enerji seviyesinin moleküler titreşimlerinde uyarılmış hale geçer. Bu şekilde sıcak moleküllerin reaksiyonları oluşur.

Çift atomlu bir molekül bir reaksiyona girmek üzereyken potansiyel enerji bariyerlerini geçmeden önce ilk olarak molekülün titreşim enerjisi normal titreşimler ve moleküler arası çarpışmalara paylaştırılmak üzere dağıtılır. Bu durum titreşim enerjilerinin çevreyle alış veriş edilebildiği ve termal dengenin 10^{-11} s gibi kısa zaman dilimlerinde kurulabildiği yoğun faz durumları için geçerlidir (Schnabel [1]).

2.6.1 İç Dönüşüm

İç dönüşüm, aynı spin çokluğundaki iki elektronik hal arasındaki ışımasız geçiştir. Çözeltide bu işlemi, en son elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesine doğru titreşimsel gevşeme takip eder. Fazla titreşimsel enerji, uyarılmış molekülün çevresindeki çözücü molekülleri ile çarpışması sırasında çözücüye transfer edilebilir (Valeur[33]).

Bir molekül birinci elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa, titreşimsel gevşeme (ve singlet uyarılmış hal S_1' den yüksekse iç dönüşüm) uyarılmış molekülleri, S_1 singlet halin 0 titreşimsel seviyesine doğru $10^{-13} - 10^{-11}$ saniyelik bir zaman ölçeğiyle yönlendirir.

S_1' den S_0' a iç dönüşüm mümkündür, ancak S_1 ile S_0 arasındaki daha büyük enerji aralığından dolayı S_2' den S_1' e olan dönüşümden daha az elverişlidir. Bu nedenle S_1'

den S_0' a iç dönüşüm fotonların emisyonu (floresans) ve foton emisyonlarının (fosforesans) gözlenebileceği triplet hale sistemler arası geçişle rekabet edebilir (Valeur [33]).

$S_n \rightarrow S_1$ ve $T_n \rightarrow T_1$ geçişleri çok hızlı olduğundan uyarılmış üst hallerin ömrü çok kısa ve emisyon kuantum verimi çok düşüktür. Çoğu durumda dedektörün hassaslığına bağlı olarak en düşük halde lüminesans gözlenir ve Kasha kuralına bağlı gerçekleşen bir durumdur. Azulenin S_2 halinden floresans uzun zamandır bilinmesine rağmen benzenoid bileşikleri için yüksek ve en düşük uyarılmış hallerden floresans ilk defa 1969 yılında Geldorf tarafından gözlemlenmiştir.

Ayrıca ışımsız $S_1 \rightarrow S_0$ geçişleri $S_n \rightarrow S_1$ geçişlerinden daha uzun sürmektedir. Çoğu aromatik bileşikte floresans ve $S_1 \rightarrow S_0$ iç dönüşümleri ilk uyarılmış singlet halin kısmen etkinliğinin ortadan kalkmasına neden olur. Bu yüzden kademeli olarak gerçekleşen yüksek uyarılmış hallerin iç dönüşümleri S_0 yerine S_1 düzeyine kadar sonlanır. Sonuç olarak iki ışımsız geçiş $S_n \rightarrow S_1$ ve $S_1 \rightarrow S_0$ birbirinden farklı iki oran sabitine sahiptir ve bunlar sırasıyla 10^6 ve 10^7 ' dir.

2.6.2 Sistemler Arası Geçiş (ISC)

Singlet halden triplet hale ve triplet halden singlet hale geçişler elektronların spinlerinin değişmesi ile mümkün bir durumdur. En düşük uyarılmış singlet ve triplet hallerin etkisizleştirilmesi önemli bir durumdur ve sistemler arası $S_1 \rightarrow T_1$ ve $T_1 \rightarrow S_0$ geçişleri ile olur. Bu geçişlerin oran sabitleri sırasıyla k_{ST} ve k_{TS} ' dir. $S_1 \rightarrow T_1$ geçişi S_1' in doğrudan spin-yörünge eşleşmesi sonucu üst T_1' e geçmesiyle veya $T_n \rightarrow T_1$ iç dönüşümünü takip eden T_n' in üst hallerinden birine spin-yörünge eşleşmesiyle gerçekleşir. Oran belirleyici basamak spin yönünün değiştiği basamaktır ve oran sabiti k_{ST} değeri 10^7 - 10^{11} arasında değişir. Bu değer geçişlerin gerçekleştiği seviyelerin enerji boşluklarının yanı sıra spin-yörünge eşleşmesinin büyüklüğüne de bağlıdır.

Naftalen için $k_{ST} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ ve 1-bromonaftalen için $k_{ST} = 10^9 \text{ s}^{-1}$ değerleri arasındaki fark ağır atom etkisi aracılığıyla açıklanabilir. Ayrıca spin-yörünge eşleşmesinin etkisinin bir

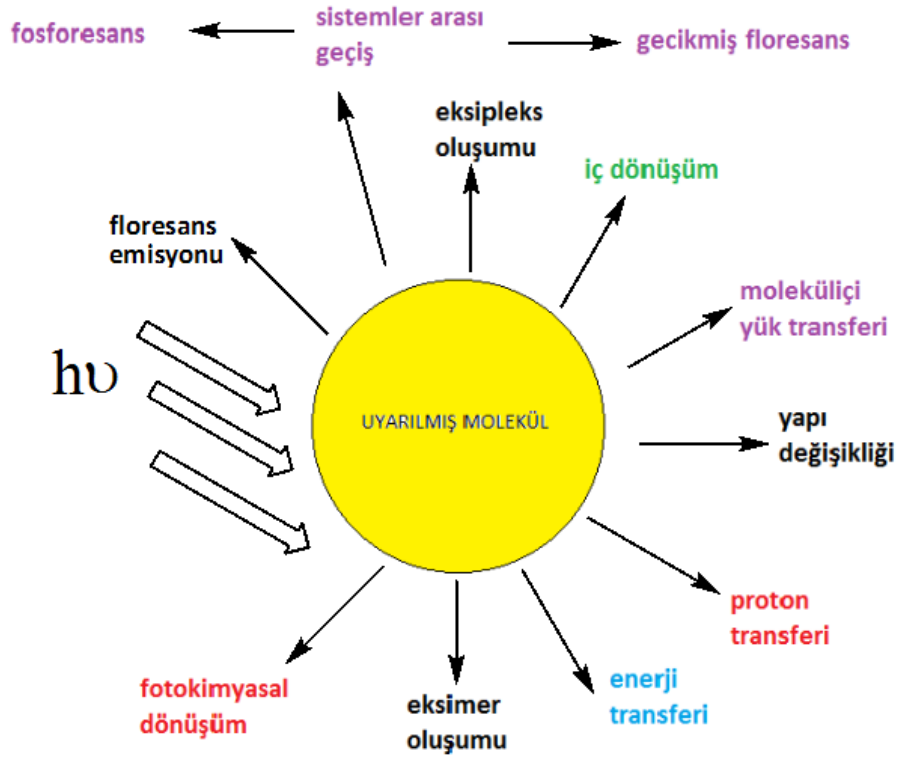
göstergesidir. Oran sabitleri k_{ST} ve k_{TS} birbirinden yaklaşık 10^9 gibi bir değer kadar farklılık gösterebilir.

Sistemler arası geçiş oranı oksijen gibi paramanyetik moleküllerin varlığında veya halojenlerin veya organometalik maddelerin varlığıyla artırılabilir. Bunlar konsantrasyona bağlı olan etkilerdir.

2.7 Emisyon

Elektronik olarak uyarılmış bir halden bir fotonun emisyonu durumu lüminesans olarak adlandırılır. Floresans ve fosforesans olayları birbirinden spin-izinli veya spin yasaklı geçişler olarak ya da başka bir deyişle aynı çokluktaki veya farklı çokluktaki haller arasındaki geçişler olarak adlandırılabilir. Singlet temel haldeki moleküller için floresans ışımaları uyarılmış singlet hallerin etkinliğini yok etmek için bir yol iken, fosforesans durumu ise triplet hallerin etkisizleşmesinde gözlemlenmektedir (M. Klessinger [55]). Bir molekül önce, bir foton absorpsiyonu ile uyarılmış hale geçer. Ardından temel hale floresans emisyonu yaparak geri dönebilir fakat aynı zamanda deaktivasyon için pek çok farklı yol da mevcuttur (Şekil 2.9). Bunlar; sistemiçi geçiş (floresans ışıması meydana gelmeden doğrudan temel hale dönüş), sistemlerarası geçiş (ardından muhtemelen floresans ışıması gerçekleşir), molekül içi yük transferi ve yapısal değişim olabilir (Valeur, [33]).

Deaktivasyon işlemleri uyarılmış haldeki molekülün diğer moleküllerle etkileşimi ile de tamamlanabilir bunlar; elektron transferi, proton transferi, enerji transferi olabilir. Bu deaktivasyon işlemleri molekül uyarılmış halde ortalama süre boyunca kalabildiğinde tamamlanabilir (Valeur, [33]).



Şekil 2. 9 Uyarılmış molekülün deaktivasyon işlemleri

2.7.1 Floresans

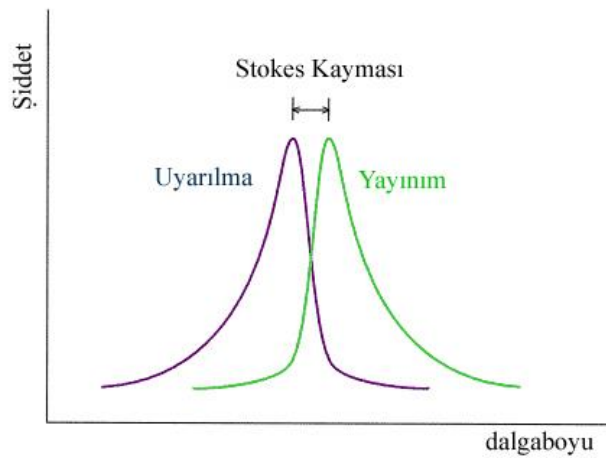
$S_1 \rightarrow S_0$ geçişi ile meydana gelen foton emisyonu *floresans* olarak adlandırılır. Birkaç istisna dışında, floresans emisyon S_1' den ortaya çıkar, bundan dolayı karakteristikleri (polarizasyon dışında) uyarılma temel halde sadece bir türün olması kaydıyla dalgaboyuna bağlı değildir (Valeur [33]).

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronların hareketi çekirdeğe göre çok daha hızlıdır. Bir elektronun bir antibonding moleküler orbitale yükselmesi yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşir ve bu moleküler titreşimler ile kıyaslandığında ($10^{-10} - 10^{-12}$ s) çok hızlı gerçekleşir (Valeur [33]).

Bu gözlem, Franck-Condon Prensipli'nin temelini oluşturur: Molekülün özünde bir elektronik geçiş, büyük bir olasılıkla çekirdeğin pozisyonunda hiçbir değişiklik olmadan meydana gelir ve sonuç hal Frank-Condon hali olarak adlandırılır (Valeur [33]).

Bir molekülün foton enerjisini absorplaması sonucu elde ettiği enerjinin bir kısmı yoğunlaşmış fazların ışımsız etkisizleşmesi ve termal dengeye gelmesi ile çok hızlı bir şekilde yok olur. Genellikle en düşük uyarılmış singlet hal S_1 ve en düşük triplet uyarılmış hal T_1 için olan ışımsız etkisizleşme oranı emisyonla kaybedilen enerji oranı ile kıyaslanabilir durumdadır. Kural olarak ışımaya yoluyla yayılan enerji, ışımsız olarak yok olan enerji ve absorplanmış ışının enerjisinden daha azdır. Bu da bir diğer deyişle yayılan enerjinin dalgaboyunun absorplanmış olan enerjiden daha büyük olması demek olur. Termal dengenin bir sonucu olarak floresans ve fosforesans spektrumundaki şiddet dağılımı uyarılan dalga boyundan bağımsız olur.

Absorpsiyon ve emisyon bantlarının şekilleri Franck-Condon etkilerindeki yolun aynı ile belirlenir. Emisyon maksimumunun absorpsiyon maksimumuna göre kayması durumuna 'Stokes kayması' denir. Temel hal ve uyarılmış haller arasındaki denge geometrisi farklarının artması ile orantılı olarak artar. Bu durum Şekil 2. 10'da iki atomlu bir molekül için gösterilmiştir.

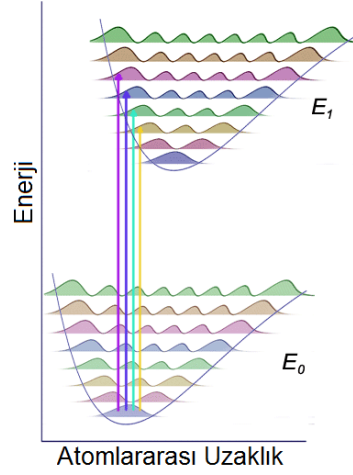


Şekil 2. 10 Stokes kayması

Maksimum şiddet absorpsiyonu $v = 0 \rightarrow v' = n$ yatay geçişi arasında gerçekleşirken, emisyon olayı en yüksek ihtimalli $v' = 0 \rightarrow v = m$ geçişi yani titreşimsel rahatlamadan sonra gerçekleşecektir. Genellikle absorpsiyonun ve emisyonun 0-0 geçişleri çakışmaz ve bir 0-0 boşluğu oluşur ve bu durum anormal Stokes kayması olarak adlandırılır. Bu durumun nedeni uyarılmış ve temel hallerdeki farklı moleküller arası

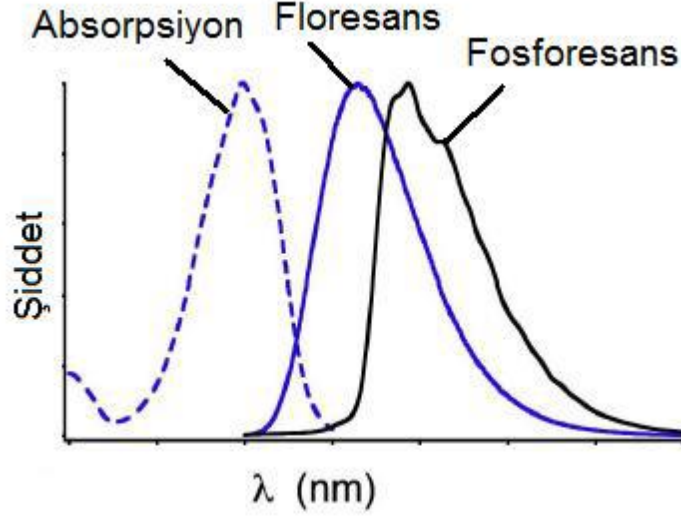
etkileşimlerin meydana gelişidir. Uyarılmış moleküllerin enerjisi ömürleri zamanla düştüğü için floresans spektrumu daha uzun dalga boylarına kayar.

Düşük sıcaklıklardaki katı çözeltilerin çözücü molekülleri öyle bir duruma gelirler ki yeniden düzenlenme olayı gözlemlenmez ve anormal Stokes kayması durumu ortadan kaybolur.



Şekil 2. 11 Franck – Condon geçişi

Genellikle floresans spektrumu absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsüdür. Bu spektrumsal simetrinin nedeni, absorpsiyon bandının yapısının güzel olmasını sağlayan uyarılmış halin titreşimsel frekanslarından ileri gelmektedir. Ayrıca floresans bandının üstünde ortaya çıkan temel hal titreşimsel frekansları genellikle uyarılmış halin titreşimsel frekansları ile oldukça birbirine benzerlerdir. Şekil 2.11' de absorpsiyon ve emisyonun Franck-Condon etkileri ve şiddet dağılımı verilmiş ve kıyaslanmıştır. Bu durum özellikle temel hal ve uyarılmış haller arasındaki denge geometrisinin farkının fazla olmadığı, örneğin delokalize π sistemlerindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için geçerlidir.



Şekil 2. 12 Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans

Floresans kuantum verimi ve maddenin molekül yapısı arasındaki ilişkinin büyük bir kısmı birbiri ile yarışmakta olan fotofiziksel ve fotokimyasal süreç sayesinde belirlenir. Sonuç olarak kuantum verimi 0.01 ile 1 arasında değişmekte olan çoğu katı aromatik bileşiğin floresansı rahatlıkla gözlemlenmektedir. Bu durum ışımsız geçişler için Franck-Condon etkisinin küçük olması ile açıklanmaktadır ve sebebi ise uyarım durumundaki denge geometrisinde meydana gelen değişikliklerin çok küçük olmasıdır. Sonuç olarak iç dönüşüm olayı oldukça düşük hızlarda gerçekleşmektedir.

En düşük uyarılmış singlet hali (n, π^*) olan çoğu bileşik zayıf floresans verir. Durumun sebebi ise spin-yörünge eşleşmesi yani enerji olarak daha düşük triplet hale sistemler arası geçiştir. Bromonaftalen gibi moleküllerde veya metil iyodür gibi çözücülerde, ağır atomların bulunması sistemler arası (π, π^*) geçişlerinin floresans ışıklarına baskın olmasına yol açar. Düşük sıcaklıklarda fotokimyasal etkisizleşme, çarpışmalar ve yayılmaların dahil olduğu enerji-aktarım aşamaları önemsiz hale gelirken bükülmeye bağlı olan düşük frekanslı titreşimler, ışımsız etkisizleşmede daha önemli hale gelir ve baskın rol oynar. Bundan dolayı floresans kuantum verimi artar. Örneğin oda sıcaklığındaki trans-stilben için $\Phi_F = 0.05$ iken 77 K' de bu değer $\Phi_F = 0.75'$ dir. Eğer bu molekül trans bir yapıda değilse moleküler olarak daha esnek olmayan bir yapıda olsaydı floresans kuantum verimi sıcaklıktan bağımsız olarak 1' e eşit olurdu.

2.7.2 Fosforesans

İç dönüşüm ve titreşimsel gevşeme olayları çok hızlı olduğundan dolayı, sıcaklık olarak dengede olan en düşük triplet hal T_1' den temel hal S_0' a gerçekleşen geçişlerin fosforesansı, $S_0 \rightarrow T_1$ absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsüdür. Genellikle T_1 hali enerji olarak S_1 halinden düşük bir konumda ve fosforesans floresansından daha uzun dalga boyundadır.

$T_1 \rightarrow S_0$ yasaklı geçişinin geçiş momenti çok küçük olduğundan dolayı triplet halin doğal ömrü ' τ_0^P ' uzundur. Bu yüzden ışısız geçişler T_1 halini etkisiz hale getirmek için fosforesans ile yarışabilirler. Özellikle çarpışma nedenli çift moleküllü süreçler, sıvı ve gazların fosforesansını gözlemek oldukça zordur. Ancak çok kısa T_1 ömürlü biasetil bu duruma istisnadır. Fosforesans spektrumları genellikle katı cam küvetler içinde çözücü karışımları veya çözücü kullanılarak ölçülür. Bu çözücü karışımı sistemlere bir örnek olarak EPA, eter-pentan-alkol karışımı gösterilebilir.

Triplet halin doğal ömrü $\tau_0^P = 1/k_p$ eşitlik 2. 5' e göre gözlenen ömür ve floresans veya fosforesansın kuantum verimleri aracılığıyla hesaplanabilir.

$$\Phi_P = \eta_{ST} \frac{\tau_P}{\tau_0^P} \text{ veya } \tau_0^P = \frac{\eta_{ST}}{\Phi_P} \tau_P \quad (2.5)$$

Eğer iç dönüşüm, fotokimyasal reaksiyonlar ve tüm enerji-değişim süreci ihmal edilebilir ise, $\eta_{ST} = 1 - \Phi_F$ olur ve eşitlik 2. 6 elde edilir.

$$\tau_0^P = \tau_P \frac{1 - \Phi_F}{\Phi_P} \quad (2.6)$$

2.8 Uyarılmış Hallerin Sönümlenmesi

Floresans sönümlenmesi çeşitli mekanizmalar yoluyla gerçekleşen çok yaygın bir olaydır. Uyarılmış haldeki bütün molekülleri içeren reaksiyonlar lüminesans sönümlenmesi olarak gözlenebilirler.

Kimyasal boşluklara yol açmayan fotofiziksel sönümlenme süreci genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



M' temel hali veya bir diğer uyarılmış hali gösterir. Q sönmlemeyi gerçekleştiren moleküldür ve M ile aynı molekül veya farklı bir molekül olabilir. Eğer M, Q ile aynı molekülse kendi kendine sönmleme, M ve Q farklı moleküller ise konsantrasyon sönmlemesi ismini alır.

Çoğu moleküller arası etkisizleşme süreci uyarılmış M^* ve sönmleyici Q arasındaki çarpışmalara dayalıdır. Gerçekleşen reaksiyonlar boyunca Wigner-Witmer spin korunumu kuralına göre toplam spin değişmez.

Uzun mesafeli elektron aktarımı ve enerji aktarımı mekanizmaları hariç, çok moleküllü etkisizleşme ($M^* \dots Q$), (MQ^*) veya (MM^*) komplekslerini içerir. (MQ^*) veya (MM^*) $(3/2)kT'$ den büyük bir ortalama bağ enerjisine sahiptir ve uyarılmış hal potansiyel enerji yüzeyinde minimuma sahip iyi bilinen bir geometrik yapı ve yeni kimyasal boşluklar sergilerler.

Ancak ($M^* \dots Q$) kompleksleri daha farklı özellik gösterir ve daha geniş alanlara daha gelişigüzel yayılırlar.

Yukardaki üç kompleksin hepsi uyarılma enerjilerini floresans, fosforesans ile veya enerji aktarımına dayalı olan kompleksin $M + Q^*$ ya bozunmasıyla, $M^+ + Q^-$ veya $M^- + Q^+$ ile sonuçlanan elektron aktarımı ile veya iç dönüşüm, sistemler arası geçiş olaylarından herhangi birisiyle kaybedebilir. Bu süreçlerden hepsi M^* uyarılmış halin sönmlemesine yol açtığı için sönmleme süreçleri olarak adlandırılırlar (M. Klessinger [55]).

2.9 Sönmlemenin Floresans İncelenmesi

Bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bu işlemler uyarılmış hal sürecinde oluşur; örneğin, çarpışmayla sönmleme, enerji transferi, yük transfer reaksiyonları veya fotokimya ya da temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Sönmleme olayının iki önemli sebebi, dinamik (çarpışma) ve statik (kompleks oluşumu) sönmlemedir.

2.9.1 Dinamik Sönümlenme

Çarpışma ile sönümlenme uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur ve temel hale ışımsız geçişi sağlar.

Çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali, *Stern-Volmer* eşitliği ile verilir.

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.8)$$

K_{SV} = Stern-Volmer sönümlenme katsayısı ise aşağıdaki eşitlikten elde edilir:

$$K_{SV} = K_q \tau_0 \quad (2.9)$$

K_q = Bimoleküler sönümlenme hız sabiti

τ_0 : Sönümleyicinin yokluğunda uyarılmış hal ömrü

Saf çarpışmayla sönümlenme halinde, dinamik sönümlenme de;

$$F_0 / F = \tau_0 / \tau \quad (2.10)$$

eşitliği ile verilir.

Bu durumda,

$$\tau_0 / \tau = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.11)$$

olur.

2.9.2 Statik Sönümlenme

Bazı durumlarda, florofor diğer bir molekülle kararlı kompleks oluşturur. Eğer bu termal hal floresans değilse, floroforun statik olarak sönümlendiğini söyleyebiliriz. Böyle bir durumda, sönümleyicinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak floresansa bağlılık aşağıdaki eşitlikle verilir:

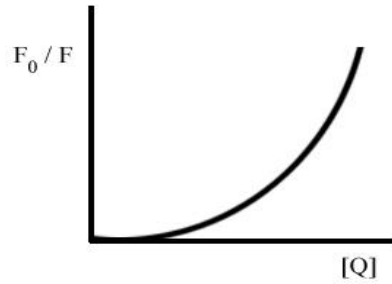
$$F_0 / F = 1 + K_a [Q] \quad (2.12)$$

K_a : Kompleksin assosiasyon sabiti

Statik sönmülenmede örneğin ömrü azalmayacaktır, çünkü floroforlar kompleks oluşturmayacağından – böylece uyarılmadan sonra yayımlarlar – normal uyarılmış hal özelliğine sahip olacaktır. Eğer statik ve dinamik sönmülenmenin her ikisinde oluşuyorsa eşitlik aşağıdaki şekilde olur.

$$F_0 / F = (1 + K_q \tau [Q]) (1 + K_a [Q]) \quad (2.13)$$

Bu durumda eğri,

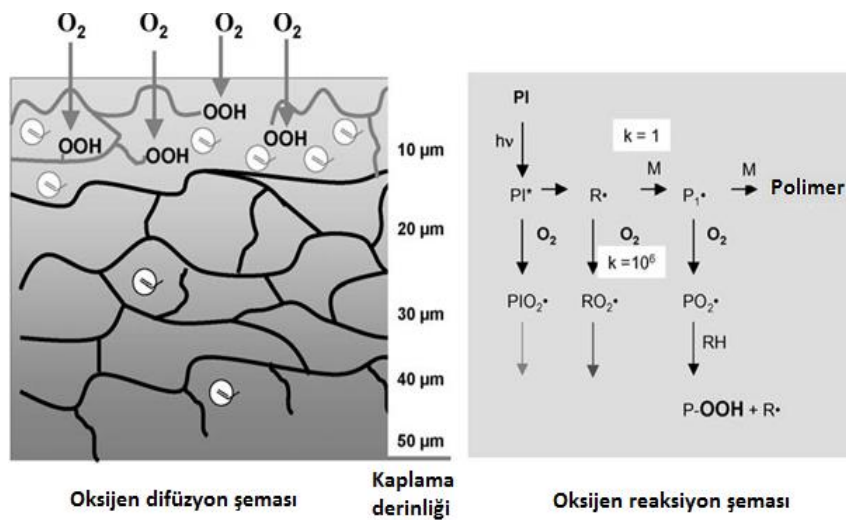


Şekil 2. 13 Statik ve dinamik sönmülenmenin gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi

şeklinde olur (Fouassier [56]).

2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Fotopolimerizasyon sırasında oluşan farklı türlerle oksijenin reaksiyonu ve bir kaplamanın film kalınlığının heryerinde bulunan ağır oluşumu üzerine etkileri Şekil 2. 14' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 14 Oksijenin geciktirici etkisinin reaksiyon şeması

Hidroperoksitler tarafından reaksiyonun sonlanması, yüzeyde tamamlanmayan ağ yapısı ve kalan akrilat çifte bağları genellikle oksijenin geciktirici etki problemi olarak adlandırılır. Çok fonksiyonlu monomerlerin fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonunda, çapraz bağlanmanın verimliliği çoğalma basamağının verimliliğine bağlıdır. Hava ortamında, oksijen diradikalleri fotobaşlatıcılarla daha hızlı tepkime verir veya büyüyen radikal zincirleri peroksi radikallerinden daha karardır ve oluşan bu peroksi radikalleri akrilat polimerizasyonunu başlatmaz, bunun yerine bir inhibitör olarak davranır. Polimerizasyonun indüksiyon kısmındaki inhibisyon sonuna kadar tüm oksijen tüketilir. Bu nedenle ince filmlerde polimerizasyon geciktirilmiştir. Daha kalın filmlerdeki akrilat dönüşümleri hava ortamındaki kaplamaların arayüzeyinde çok düşüktür ve bu durum yapışkan yüzeyler olarak sonuçlanır.

İnhibe edilmiş tabaka kalınlığının boyutu, kaplama içine doğru oksijenin difüzyonuna bağlıdır. Kaplama tabakasındaki oksijenin nüfuzu veya yayılma gücü birkaç faktöre bağlıdır. Birkaç faktöre örnek olarak, kullanılan materyalin polaritesi ve türünün yanı sıra etkileyen bir faktör olarak vizkozite verilebilir. Film içerisine oksijenin nüfuzu, Fick'in difüzyon eşitliğinin yaklaşık olarak değerlendirilmesinden türetilmiş olabilir.

$$d=[6D(\Delta t)]^{1/2} \quad (2.14)$$

d =uzaklık(cm), D =oksijenin yayılma gücü(cm^2/s) ve t =maruz kalma süresi

Su gibi sıvılardaki oksijenin yayılma gücü (vizkozite 1 mPa s) yaklaşık olarak $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'dir ve UV reçinelerinde artan vizkoziteyle 10^{-6} 'dan $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'ye kadardır. UV polimerizasyon zamanları 0,5' den 5s' ye kadar değişerek, oksijen molekülleri 0,1–10 μm mesafeye nüfuz edebilir. Bir polieter akrilat fotopolimerize edilmiş ve kalan çifte bağların konsantrasyonu tabaka kalınlığının bir fonksiyonu olarak eş odaklı Konfokal Raman mikroskopisiyle belirlenmiştir. Modifiye edilmemiş reçinelerin sertleşmesi süresince, bir polieterakrilat, çifte bağ dönüşümünü yaklaşık 10 μm kadar tabaka kalınlığına bağlıdır ve çok düşük olarak kalır. Daha derin tabakalara doğru gittikçe dönüşüm önemli şekilde artar. Aminlerle reçinenin modifiyesiyle veya vaks ilavesine başvurarak, dönüşüm yüzeyde nerdeyse hacimli bölgelerde olduğu kadar yüksektir. Sıvı kaplama filmi içerisine atmosferik oksijen difüzyonunun azalmasıyla, oksijen

inhibisyonunun olumsuz etkisi azalmıştır. Sıvı kaplama filmi içerisine atmosferik oksijen difüzyonunun azalması;

*Atmosferdeki oksijen konsantrasyonunun azalması

*Formülasyonun vizkozitesinin arttırılması

*Örnek sıcaklığının azaltılması ve sertleşme hızının arttırılması

*Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve/veya etkili fotobaşlatıcı,

*Etkinliği yüksek formülasyonlar

*Yüksek ışık yayılması

Akrilat bazlı formülasyonların fotopolimerizasyonundaki oksijenin inhibisyon etkisi, seçilen fotobaşlatıcının konsantrasyonuna ve türüne, formülasyonun etkinliğine ve ışık şiddetine bağlıdır. Bowman grubu, fotopolimerizasyon kinetikleri üzerine oksijen etkisini incelemişlerdir. İnhibisyon hız sabitinin, ilerleme hız sabitinden $\sim 10^6$ kat daha büyük olduğunu buldular. Filmin mekanik özelliklerinde çözünmüş oksijen etkisini incelediler. Sonlanmış kısa zincir türlerindeki oksijenin konsantrasyonu, çapraz bağlı polimer zincirleri ile karşılaştırıldığında çok düşük olduğundan modulus ve camsı geçiş sıcaklığına etkisinin ihmal edilebilir olduğunu bulmuştur. Oksijenin inhibisyon etkisini azaltmak için bilinen birkaç yöntem vardır.

2.10.1 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Fiziksel Yöntemler

2.10.1.1 Yüksek Işıma Ve Yüksek Enerji Yoğunluğu

Oksijen inhibisyonunun üstesinden gelmek için en çok uygulanan metod yüksek ışımaya kullanılması ve konsantrasyonu yüksek radikaller üretmek için yüksek enerji yoğunluğudur. Radikaller oksijen etkisini sönmeler ve sonunda hızlı bir sertleşme gerçekleşir. Bu yöntemle ilgili dezavantaj, kalanın büyük kısmının sertleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji yoğunluğu ile karşılaştırılan kaplamanın çokça maruz bırakılmasıdır.

2.10.1.2 Atmosferin İnerit Hale Getirilmesi

Uygulanan atmosferi inerte hale getirilerek atmosferik oksijenin olumsuz etkilerinin, üstesinden başarılı bir şekilde gelinebilir. İnerit ortam olarak azot, argon, karbondioksit ya da diğer inerte gazların uygulanması çok önemli bir rol oynamaz. Oksijen içermesi, örnek sıcaklığı, monomer vizkozitesi, film kalınlığı, fotobaşlatıcının konsantrasyonu ve türü, monomer etkinliği, ışık şiddeti gibi farklı etki faktörlerinin yanısıra azot ve karbondioksitin karşılaştırılması değerlendirilmiştir. İnerit atmosfer olarak karbon dioksitin önemi belirtilmiştir. Karbondioksit, azottan daha çok avantaja sahiptir;

*Kolay elde edilmesi ve azottan daha ucuz olması

*Havadan daha ağır olması ve herhangi bir kayıp olmadan bir kapta korunması

Son yıllarda, inerte gaz uygulamalarda daha çok kullanılmaktadır. Özellikle folyo kaplamalarında ve baskı sektöründe kullanılmaktadır. Bunun nedeni, daha hızlı sertleşmeye imkan sağlaması, fotobaşlatıcı içeriğini düşürmesi, kullanılan lambanın sayısının azalması ve oluşan ürünün niteliğinin artmasıdır.

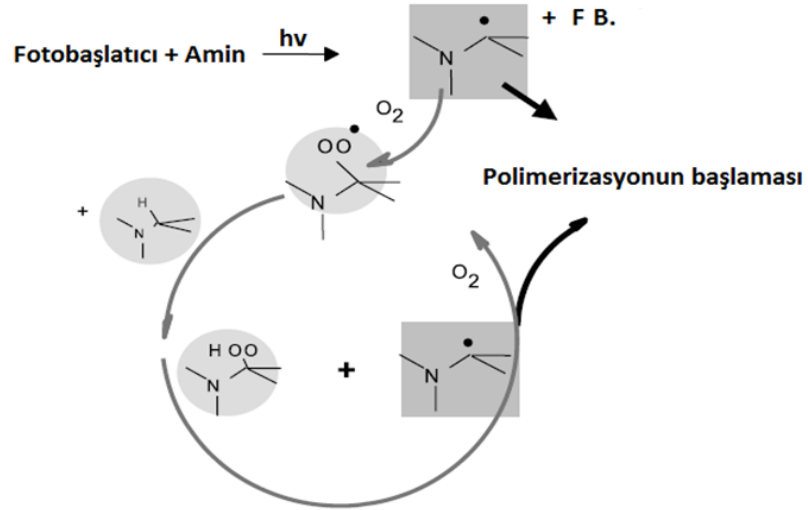
Bölge sistemlerinde inerte atmosfer üretimi ve maliyet fotobaşlatıcılar için dengelenmiştir. Bu tasarım kalitenin geliştirilmesinde başlı başına değerlidir.

2.10.2 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Kimyasal Yöntemler

Hoyle, fotosertleşmedeki oksijenin geciktirici etkisinin olumsuz etkilerini azaltmak için bu yöntemlerin birkaçını kapsayan açıklamalar yayınlamıştır. Hoyle, aynı zamanda akrilatlarla birlikte hava ortamında foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonlara katkı maddeleri ilave edilerek polimerizasyon ekzotermelerindeki değişimi kanıtlamış ve bunları nitrojen atmosferi altındaki tekrarlayıp kıyaslamıştır.

2.10.2.1 Amin Sinerjistleri

Formülasyona amin ilave edilmesi, oksijenin geciktirici etkisinin üstesinden gelmek için sıkça kullanılan ve iyi bilinen bir yöntemdir. Katkı ekleme veya Michael katılmasıyla akrilatlar kimyasal olarak bağlanma oksijenin inhibasyon etkisinin üstesinden gelir. Yardımcı sinerjist-aminin önerilen mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2. 15 Aminin sinerjist davranışı (H-verici, başlatma ve oksijen giderimi)

Temel etki, azota komşu C-H grubunun iyi hidrojen verici atom sebebiyle aminin oksijen tutma reaksiyonudur. Büyüyen akrilat radikali veya fotobaşlatıcının bir hidrojen abstrakte etmesiyle C-merkezli radikal hemen oluşur. Oksijen molekülü parçalanarak peroksi radikali üretir, diğer aminden bir hidrojen abstrakte eder veya polimerizasyonu doğrudan başlatır.

Aminlerin mükemmel şekilde oksijen tutmasına rağmen aminler, kaplamanın sararması, kötü ortam şartlarına dayanıklılık, plastikleştirme etkisi gibi kullanım alanlarını kısıtlayan bazı dezavantajlara sahiptirler.

2.10.2.2 Yüksek Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Oksijen, fotobaşlatıcıyla veya büyüyen radikalle kolaylıkla reaksiyon verdiği için sistemdeki yüksek radikal konsantrasyonu oksijeni tüketir ve oksijenin malzemenin daha derin tabakalarına difüzyonunu önler. İnert atmosfer ve hava altında sertleşmenin etkisinin karşılaştırılması olarak, fotobaşlatıcı konsantrasyonunun polimerizasyon kinetiği üzerine etkisi vardır. Radikal oluşumunun kuvantum verimi, fotobaşlatıcının türüne bağlıdır.

2.10.2.3 Akrilat Monomer Yapısı Ve Vizkozitesi

Oksijenin geciktirici etkisini azaltmak amacıyla etkili monomer yapıları, aminlerin olması halinde kararsız hidrojen atomu sağlamak veya vizkoziteyi arttırmakta etkilidir.

Seyrelticilerin ve reçinelerin, yapı ve türleri istenen uygulamaya göre seçilmektedir. Ancak, istenen uygulama, etilen ya da propilen glikol veya tiyoeter türevlerinin kullanımına olanak verirse oksijenin geciktirici etkisi önemli derecede azalır. Ancak, -O-CH- grubu yerine -N-CH- grubunun substitüsyonu (yerdeğiştirme reaksiyonu) ile reaksiyon mekanizması gerçekleşir.

2.10.2.4 Yüksek Etkinlik

Monomerlerin ya da oligomerlerin aktifliği, sertleşme hızını ve dolayısıyla reaksiyon süresince oksijenin örneğe nüfuz edebilmesini etkiler. Eğer oksijen difüzyonu çok yüksek ise reçinenin etkinliği çok yüksek olsa bile örnekteki çözünmüş oksijen konsantrasyonu iki kat oranında düşene kadar fotopolimerizasyon meydana gelmeyecektir. Oksijenin başlatma radikallerine katılması için, monomer oksijenle başarılı şekilde yarışabilir.

2.10.2.5 Formülasyon Vizkozitesi

Sertleşmemiş sıvı filme oksijen difüzyonunun hızı, UV sertleştirilebilen formülasyonların vizkozitesiyle belirlenir. Vizkozitenin etkisi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak üreten reçine filmleri polimerizasyon hızlarını karşılaştırarak gösterilmiştir ve vizkozite büyük oranda değişmiştir. 5 µm film kalınlığı, oksijenin geciktirici etkisi en belirgin bu aralıkta seçilmiştir. Sıcaklığın artması formülasyonun vizkozitesinin düşmesine neden olur. -19°C 'de vizkozite oldukça yüksektir. Polimerizasyon hızı yaklaşık 1' dir ve sertleşme sıcaklığının 6, 25, 50°C ve 80°C'ye yükselmesiyle birlikte durmaksızın 0' a düşer. Hava altındaki davranışı vizkozitenin azalmasından ve oksijen difüzyonundan kaynaklanmaktadır, bu da polimerizasyon hızının düşmesine neden olur. Benzer sonuçlar foto-DSC ölçümleriyle elde edilebilmektedir.

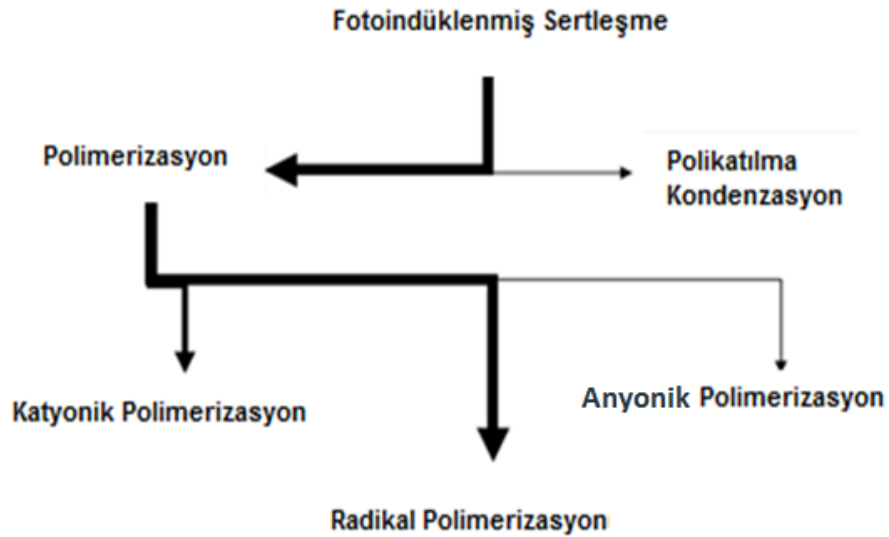
2.10.2.6 Boyar Madde ile Oksijenin Reaksiyonu

Bir boya duyarlaştırıcısının varlığında çözülmüş oksijenin singlet oksijene dönüşümü, 1,3-difenilsobenzofuran tarafından 1,2-dibenzoil-benzene oluşturmasıyla tanımlanan bir fotobaşlatıcı olarak çalışabilir. Ancak, bu boyanın kullanımı ile kaplama biraz renklenmiştir. Renkli kaplamalar için sınırlı uygulama alanları nedeniyle yaklaşım yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Son yıllarda singlet oksijen üreticinin yeni geliştirilmiş sistemi(zinc 2,9,16,23-tetra-*tert*-butyl- 29*H*,31*H*-phthalocyanine (Zn-ttp)) ve singlet oksijen tutucu(dimethylantracene (DMA)) yayımlanmıştır. Zn-ttp/DMA' nın birleşimi ve aydınlatma öncesi sistemdeki çözülmüş moleküler oksijen etkin bir şekilde tüketilebilir. Sonuç olarak, geciktirici etki süreci önemli şekilde azalmıştır ve polimerizasyon hızı önemli ölçüde artmıştır (Schwalm [57]).

2.11 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonları

Fotobaşlatılan polimerizasyon reaksiyonları, lineer polimerlerin basamaklı polimerizasyonla hazırlanmasında kullanılabilir. Bu süreç polikatılma ve polikondenzasyon reaksiyonlarında olduğu gibi ya da polimerizasyon reaksiyonlarında gerçekleşen zincir reaksiyonları ile gerçekleşebilir.



Şekil 2. 16 Fotoindüklenmiş sertleşme olasılıkları

Çapraz bağılı reçineler, sinematların fotoindüklenmiş dimerizasyonları ile başarılmıştır. Bu foto dimerizasyon doğrudan bir foto reaksiyon örneğidir. Polimer oluşumunun her basamağı, absorbe edilmiş foton tarafından başlatılır. Her bir reaksiyon basamağı foto reaksiyonun kuantum verimine bağlıdır. Kuantum verimi genellikle 1' den çok küçüktür. Öte yandan, polimerizasyon reaksiyonları ışık tarafından uyarılır, sadece başlangıç basamağı fotoreaksiyona bağlıdır. ($\Phi < 1$). Fotopolimerizasyon reaksiyonu bir zincir reaksiyonudur. Oluşan başlatıcı radikali birkaç bin monomer ünitesine katılır. Toplam reaksiyonun kuantum verimi birden daha büyüktür.

Fotoindüklenmiş radikal polimerizasyonu en revaçtaki teknolojiyen fotoindüklenmiş anyonik sertleştirme teknolojisi çok fazla araştırılmış ve geliştirilmiş değildir. Bunun sebebi de fotobaşlatıcıların kolaylıkla elde edilememesidir. Son yıllarda, yeni katyonik fotobaşlatıcıların geliştirilmesi ile kayda değer ilerlemeler görülmüştür. Buna karşılık, sadece birkaç anyonik fotobaşlatıcı tanımlanmıştır.

Sertleştirmenin temel prensipleri ve ağ yapı oluşumu, radikal ve katyonik indüklenmiş sertleştirmede benzerdir. Katyonik sertleştirme sistemi, oksijenden etkilenmeyen sertleştirmede ve katyonik sertleştirilebilir epoksi sistemleriyle metallere başarılı şekilde iyi adezyon ya da yapışma oluşturma da büyük avantaja sahiptir.

UV sertleştirme teknolojisi, reaktif sıvı haldeki formülasyonun katı bir filme hızlı şekilde dönüşmesi temeline dayanır. Başlatıcı türleri anyonik, katyonik ya da radikal olabilir. UV sertleştirilebilir kaplamaların büyük çoğunluğu, radikal üreten fotobaşlatıcıbazlıdır. Radikal polimerizasyon bazlı formülasyonların ana bileşenleri:

*Reaktif reçineler: Çok sayıda polimerleşebilen çifte bağ içeren reaktif reçineler, nihai kaplamanın esas olarak istenen özelliklerini oluşturur.

*Kopolimerleşebilen monomerik seyrelticiler: Bilinen formülasyonlardaki solventlerin bir özelliğide polimerin vizkozitesini düşürmeden ya da vizkoziteyi ayarlamadan sorumlu olmalarıdır.

*Fotobaşlatıcılar veya fotobaşlatma sistemi içeren fotobaşlatıcılar ve ışığa duyarlı parçalar veya yardımcı başlatıcılar:

İhtiyaç duyulduğu takdirde kullanılan diğer kaplama maddeleri, yüzey aktif maddeleri, dolgu maddeleri, boyar maddeler, pigmentler, ışık stabilizatörleri vb. (Schwalm [14]).

2.12 UV İle Sertleştirme Reaksiyonları

Birçok polimer ışıkla uyarılmış kimyasal proseslerle sentezlenebilir ki bu teknik yaygın olarak fotopolimerizasyon olarak ifade edilir. Yaygın olarak kabul gören terminoloji uyarınca polimerizasyon bir zincirleme reaksiyonu gösterir. Bundan dolayı da fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin ışık absorpsiyonu üzerine başlayan zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Özellikle ışık, başlatıcı bir araç olarak rol oynar. Zincirleme işlemin ilerlemesi veya sonlanması aşamalarına müdahale etmez. Hem radikal, hem de iyonik zincirleme polimerizasyonları uygun reaksiyon başlatıcı maddeler ve monomerler kullanılması kaydıyla ışıkla başlayabilir. Formülasyonlara polimerleşebilmeleri için küçük miktarlarda fotobaşlatıcılar eklenmesi yaygın bir uygulamadır. Fotobaşlatıcılar termal olarak kararlı bileşiklerdir ve ultraviyole ve/veya gözle görünebilir dalgaboyu aralıklarında oldukça yüksek absorpsiyon katsayılarıyla ışığı absorbe etme özelliğine sahiptirler. Endüstriyel alanda kullanılan polimerizasyon işlemleri büyük bir çoğunlukla 300-400 nm dalgaboyu aralığında ışık yayan ve kolaylıkla bulunabilen ultraviyole ışık kaynaklarına dayanır. Aslında piyasada birçok yüksek derecede etkin ve ışık almadığı sürece kararlı olan fotobaşlatıcılar mevcuttur. Birçok durumda fotobaşlatma, termo-kimyasal veya elektro-kimyasal başlatma gibi diğer başlatma tekniklerinin de yerine geçebilir. Fotobaşlatma, polimerizasyon reaksiyonlarını γ - radyasyonu veya elektron bombardımanı gibi yüksek enerjili ışıkla paralel gerçekleştirir. Yüksek enerjili ışıkla başlatmada, başlama aşaması, başlatıcının yokluğunda da devam eder. Ancak bu UV ışıkla fotobaşlatma kadar belirli değildir çünkü; yüksek enerjili radyasyon aynı zamanda, serbest iyonlar ve değişik reaktiflikte serbest radikaller de üretir (Schnabel [5]).

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

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

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

2.13 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Foto sertleştirmede uygulanan UV enerjisi, C-C ve C-H bağlarını kırma bile genellikle kullanılan monomerler düşük absorban ve zayıf parçalanmadan dolayı yeterli sayıda başlatıcı türleri oluşturmazlar. Bu nedenle, özel bir fotobaşlatıcı kullanılır. Bu fotobaşlatıcılar uyarılmış ve sistemler arası geçiş aracılığıyla oluşan ürünlerdir. Aynı zamanda çeşitli deaktivasyon reaksiyonları ile oluşmuştur. Radikal oluşumu ile radikal polimerizasyonu başlatılabilir. Radikal polimerizasyon evresi, bir fotobaşlatıcı molekülü tarafından bir fotonun absorpsiyonu ile başlar ve uyarılmış haldeki elektronun daha yüksek enerjili hale geçmesiyle sonuçlanır. Bu uyarılmış halleri çeşitli prosesler takip edebilir. İlk olarak, deaktivasyon ışısız iç dönüşümü ve ısı dönüşümü ile temel hale döner veya floresans emisyonuyla devam edebilir. İkinci olarak, sistemler arası geçiş (ISC) tarafından bir elektron spin çevrilmesi uyarılmış triplet hale yol açar. Fotokimyasal işlemler, istenen serbest radikaller gibi aktif türlerin oluşumuna yol açar ve molekül singlet halden daha çok iki ortaklaşmamış elektron çiftinin bulunduğu triplet halde bulunur.

Serbest radikal olarak adlandırılan reaktif türlerin oluşumu, monomer sönümlenmesi, oksijen sönümlenmesi ve fosforesans gibi deaktivasyon işlemleri ile yarış halindedir. Uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının direkt oksijen sönümlenmesi, α -bölünebilen türdeki fotobaşlatıcıların çok kısa ömürlü triplet halleri olması durumunda çok olası değildir; fakat nispeten uzun ömürlü triplet hallerden dolayı H abstraksiyonunda çok daha fazla gerçekleşmektedir.

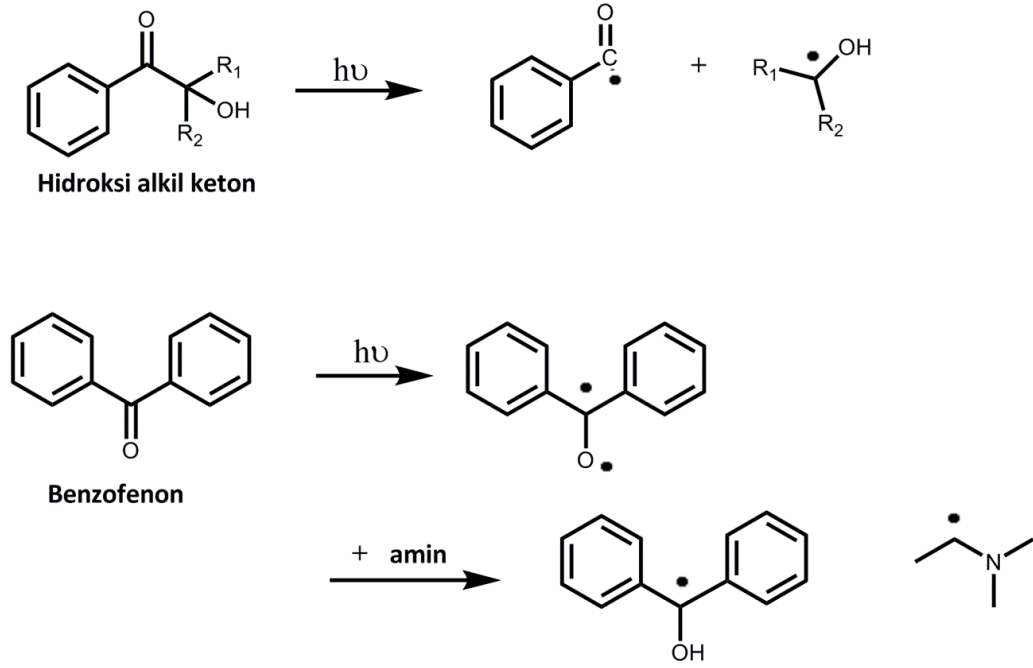
Triplet haldeki iki temel reaksiyon, başlatıcı türlerinin oluşumuna, bir α -bağının molekül içi bölünmesine veya moleküller arası bir H atomu abstraksiyonuna neden olabilir.

Molekül içi bölünme radikallerin oluşumu için en etkin yöntemdir. Çünkü H abstraksiyonu bimoleküler türde olan bir reaksiyondur. H abstraksiyonu difüzyonu kontrollüdür ve birkaç deaktivasyon reaksiyonuyla beraber gerçekleşebilir. Fotobaşlatıcının etkinliği, farklı kuvantum veriminin bir fonksiyonudur bunun nedeni her basamakta birçok yan reaksiyon meydana gelmesidir (Schwalm[57]).

2.13.1 Başlama

Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlar, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O'dian [58], [59]).

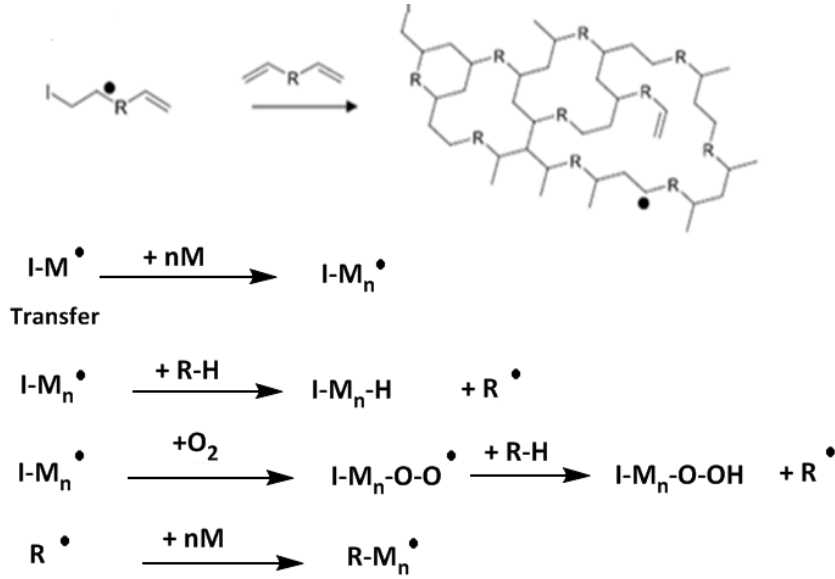
İyi bir başlatıcı demek, aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin, monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da, radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir. Başlamanın veriminin tümü, farklı kuvantum verimlerinin karmaşık bir fonksiyonudur. Alfa bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcı ve bir H abstraksiyonu yapacak türdeki fotobaşlatıcı Şekil 2. 17' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması

2.13.2 Çoğalma

Çoğalma basamağı, etkili sertleşmenin sağlanmasında en önemli basamağı oluşturmaktadır. Çoğalma basamağı bir zincir reaksiyonudur ve bu reaksiyonun çoğalma basamağında üretilen bir radikal, saniyenin çok küçük bir kısmında 1000 monomer ünitesinden daha fazlasına katılabilir. Başlangıç basamağından sonraki basamaklar, polietilen, polistiren veya polipropilen gibi termoplastik polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmakta olan tek fonksiyonlu monomerin radikal polimerizasyonuna benzemektedir.



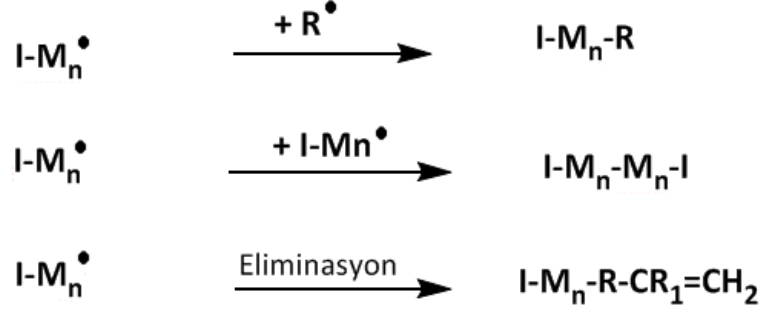
Şekil 2. 18 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu

Kaplama sistemlerindeki temel farklılık, oligomer veya çok fonksiyonlu monomerlerin kullanılmasıyla oluşur ve çapraz bağlı yapının oluşumuna yol açar. Çoğalma reaksiyonunda transfer reaksiyonları da ayrıca önemli bir rol oynamaktadır. Çoğalma reaksiyonlarında büyüyen radikal zincir diğer monomer ünitesine eklenmez; fakat bir komşu R-H grubundan H abstrakte eder. Kalan R- radikali daha sonra başka bir büyüyen zincir başlatabilir, büyüyen polimer zincirinin sonlanmasına yol açabilir; fakat zincir reaksiyonunu sona erdirmez.

Radikallerin oksijen ile reaksiyonu, lineer polimer reaksiyonlarında genellikle inert şartlar altında gerçekleştirilmesinden dolayı önemli bir rol oynamaz. Ancak kaplamanın sertleşmesi atmosferik koşullar altında gerçekleştirilir ve oksijen etkileşimi büyük bir rol oynar (Schwalm [57]).

2.13.3 Sonlanma

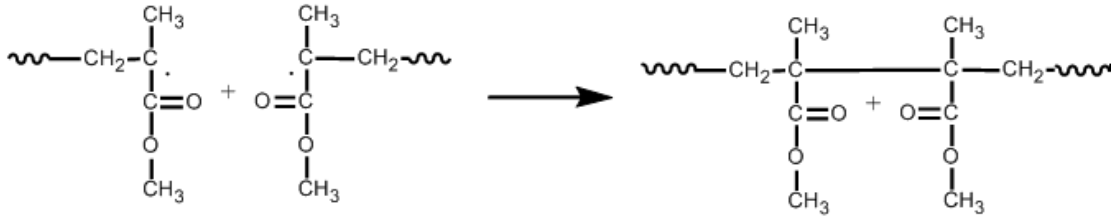
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma reaksiyonları çeşitlidir.



Şekil 2. 19 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı

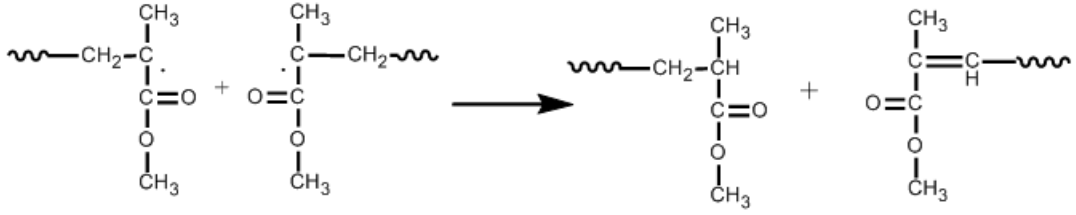
Sonlanma adımı, birleşme ile sonlanma (Şekil 2. 20) ve orantısız sonlanma (Şekil 2. 21) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

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



Şekil 2. 20 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması

Orantısız sonlanmada bir radikal zinciri sonundaki radikal, ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşerek bir hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2. 21 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantsız sonlanma aşaması

2.14 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları

Bir seri lamba, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

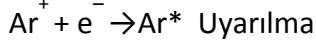
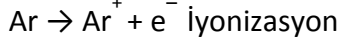
- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar
- Eksimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot sertleştirme lambaları
- Devamlı dalga (c.w.) ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodlarıdır.

Yukarıda yazılan kaynaklar belirli uygulamalarda yer bulsalar da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılanlardır (Drobny [60]).

2.14.1 Orta Basınçlı Ark Lambaları

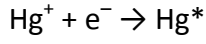
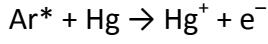
UV ile sertleştirme işlemi için en sıklıkla kullanılan lamba türü, orta basınçlı civa lambalarıdır. Emisyon spektrumu, yaygın biçimde kullanılan başlatıcıların uyarılması için bilgi verir. Bundan başka, bu tip lambaların oldukça basit bir tasarımı vardır ve üretim için kolayca uyarlanabilirler. Genellikle kullanılan güç seviyeleri 40 ile 200 W/cm² aralığında olup, özel uygulamalar için daha yüksek enerji seviyesinde olanlarda mevcuttur.

Orta basınçlı civa lambaları, her ucunda tungsten elektrodları olan silindirik bir kuvarz tüpten oluşur. Tüp az bir miktar civa metali, buhar ve bir başlatıcı gaz (genellikle argon) içerir. Elektrodlara yüksek voltaj uygulandığı zaman, başlatıcı gaz iyonize olur:



Ar^* : Argonun uyarılmış hali

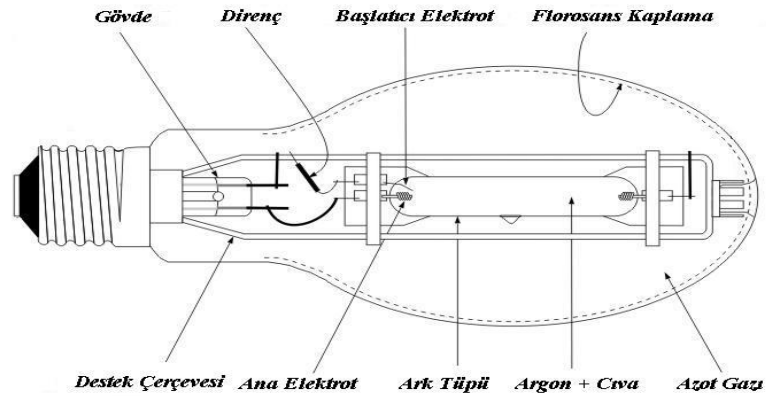
İyonize edilen elektronun argon katyonu ile birleşimi, bir civa atomuna enerji veren ve sonradan onu iyonize eden, elektronik olarak uyarılmış civa atomu üretir:



Hg^* : Civanın uyarılmış hali

Civa katyonunun bir elektron ile birleşiminden ortaya çıkan elektronik olarak uyarılmış civa atomu, enerjisini ışımali olarak kaybeder. Yukarıdakiler, lambada meydana gelen proseslerin sadece ufak bir bölümüdür ancak birleşik etkisi, UV ve gözle görünür bölgede ışık emisyonu ile ısı oluşumudur.

Isı, civa metalinin bir kısmını buharlaştırır. Civa katyonları iletken ve elektrodlardan geçen akım, kararlı hale ulaşıncaya kadar artar. Şekil 2. 22' de bu tür bir lamba örneği gösterilmiştir.



Şekil 2. 22 Orta basınçlı civa lambası

Orta basınçlı lambanın spektral çıktısı, katkılama yani gaz karışımına küçük bir miktar metal halojenür eklenmesiyle değiştirilebilir. Genellikle katkılanan lambalar, demir ve galyum lambalarıdır. Yayılan ışığın yoğunluğu ile spektral çizgilerin göreceli yoğunluklarının zaman içinde değişmesine rağmen, orta basınçlı civa lambaların uzun yaşam süreleri vardır (genellikle 3000 saatten fazla). Bu da performansı etkiler, öyle ki; lamba yanabilir ancak çıktı o kadar düşüktür ki reaksiyonu başlatamaz. Bu nedenle ışık yoğunluğunun bir radyometre kullanılarak periyodik olarak kontrol edilmesi gerekir.

2.14.2 Ksenon Lambalar

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

Darbeli ksenon lambaların avantajları şunlardır:

- Darbeler kısadır; böylelikle belirgin bir ısı birikimi oluşmaz,
- Civayı buharlaştırmak için dereceyi artırmak gerekmez; bu nedenle ksenon lambalar oldukça düşük ısılarında çalışırlar,
- Lambalar mikrosaniyeler içinde kapatılabilir, böylece sürekli infrared radyasyon ve ışık kesici panjur montajı gerekmez,
- Araya azot gazı eklemeye gerek yoktur,
- Yüksek değerdeki gücü ile darbeli ışık, opak malzemelerin içinden, sürekli ışıktan daha etkin bir şekilde geçer,
- Darbeler arasındaki soğuma periyodu nedeniyle bu lambalar, oldukça düşük ısılarında çalışırlar ve böylelikle de ürünün yüksek ısıları tolere etmediği imalat prosesleri için uygundur.

Ksenon lambalar ozon gazı üretmezler ama malzemelerin ozona karşı duyarlı olduğu proseslerde kullanılabilirler. İlave bir avantajı da, ozonun kaldırılması için fabrika havalandırma sistemine gereksinim duyulmamasıdır.

Darbeli sertleştirme sistemleri tıbbi cihazların, elektronik aletlerin, yarı iletkenlerin ve optik fiberlerin üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Darbeli ksenon lambaları, 360° aydınlatma gibi, belirli gereksinimleri karşılamak için çok değişik şekillerde üretilirler (Drobny [60]).

2.15 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu, I. tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I. tip bölünme reaksiyonu vermez çünkü; uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

Fotopolimerleşme işlemlerinde, hazırlanan formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Işığın etkin bir şekilde absorplanması ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için tamamlanması gereken bazı kriterler vardır;

- » Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.

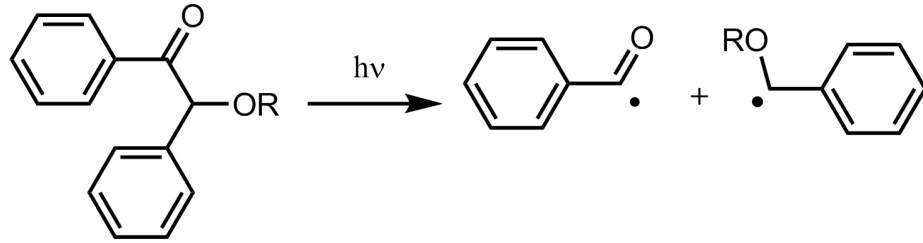
» Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.

» Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.

» Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir (Dietliker [7]).

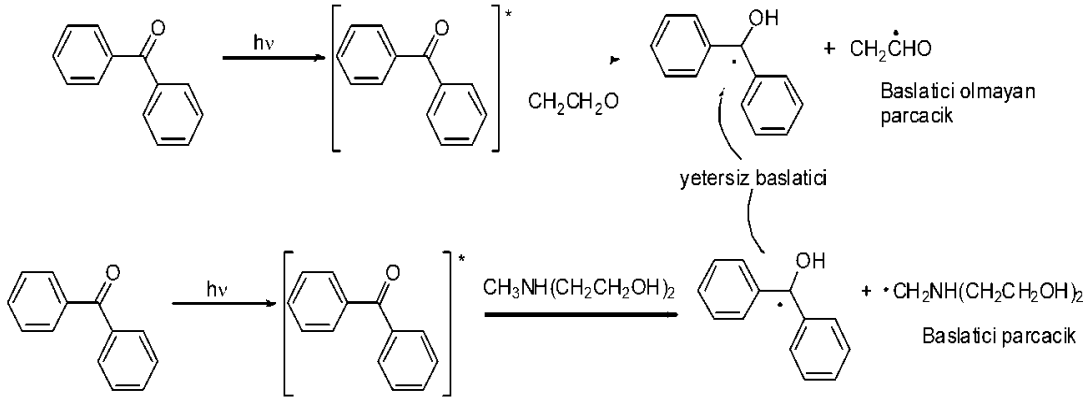
Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Örneğin; iyodonyum, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır. Ancak bu başlatıcılar, serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

Serbest radikal başlatıcıları başlatıcı radikalın oluştuğu işlemlere göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılabilir. I.tip başlatıcılar, aydınlatmayla unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcılar, iki radikal oluşturmak üzere α ve β bölünmesine uğrarlar. Başlatıcıların çoğu uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β bölünmesi gerçekleşir (Şekil 2. 23).



Şekil 2. 23 Unimoleküler bağ bölünmesinde α ve β bölünmeleri

Bölünme reaksiyonları sonucunda oluşan iki radikalden genellikle bir tanesi etkindir. Bölünme reaksiyonu, ketonun uyarılmış triplet halinden hızlı bir şekilde oluşur. I.tip başlatıcılar kısa triplet ömrüne sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$). Böylece bölünme reaksiyonu oksijenin söndürme etkisinden etkilenmez. II. tip başlatıcı sistemlerinde uyarılmış bileşikler, uygun bir verici molekülünden (yardımcı başlatıcı) proton veya elektron alır. Böylece polimerizasyon işleminde başlatıcı olarak görev yapan karbon merkezli bir radikal oluşur.



Şekil 2. 24 Benzofenonun fotoindirgenmesi

Bu örnekteki fotoaktif parçacık benzofenondur. Bu bileşik, uzun bir triplet ömrüne ($\sim 10^{-3}$ s) sahiptir ve hidrojen veya elektron alınımı sonucunda indirgenir (Şekil 2. 24).

II. Tip sistemlerde, oksijene enerji transferi ve yardımcı başlatıcı ile olan reaksiyon arasında bir yarış söz konusudur. Bu sistemlerde yardımcı başlatıcının önemli bir rolü vardır. Genellikle, oksijenin olumsuz etkisini gidermesi ve düşük enerjili triplet hallerle reaksiyon vermesi açısından üçüncül aminler kullanılır. Triplet ketonlar, alkan, eter ve alkollerden hidrojen alırlar. Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom ve gruplar içeren bileşikler, elektron transfer işlemiyle uyarılır ve singlet halle reaksiyona girer. Bu durumda, proton transfer reaksiyonu sonucunda radikaller oluşur (Davidson [50]).

2.15.1 I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Tipik I. tip fotobaşlatıcılar çoğu kromofor vazifesi gören aromatik karbonil gruplar içerirler. Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Yağcı vd. [61]).

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa ' α -bölünmesi', eğer bağ β pozisyonunda ise ' β -bölünmesi' gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil

aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu I. Tip Norrish Reaksiyonu olarak adlandırılır.

Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla sertleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede $\lambda = 300-400$ nm ($\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier [56], Davidson [50]). Benzil ketaller, α -amino asetofenon türevleri, α -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılardır.

2.15.2 II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Benzofenon gibi diaril ketonların foto-indirgenmesi pinokol tipi ürünler verir. Diaril ketonlar zayıf C-C bağları içermemelerinden dolayı uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların foto-indirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar farklı tipteki hidrojen vericilerle reaksiyona girerek karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere 'uyarıcı (sensitizer)' denir (Liska [62], Keskin vd. [63]). Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon gerçekleşebilir; hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı ve uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Foto-indirgenmede alkol, eter, tiyol ve aminler gibi birçok bileşik uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

Sistemlerin sertleşme hızları, yardımcı başlatıcı eklenmediğinde birçok uygulama için çok yavaş kalabilir. Yardımcı başlatıcının uyarılmış ketonun deaktivasyon işlemleriyle yarışması açısından fotokimyasal basamakta etkin olması gerekir. Yardımcı başlatıcı

tarafından üretilen radikalın başlatıcı etkinliği çok önemlidir. Benzofenon ve ürünleri bimoleküler başlatıcı sistemlerinde en çok kullanılan aromatik ketonlardandır. Diğer keton tipleri ise; tiyokzanton, antrakinin ve ketokumarinler gibi görünür bölge uygulamalarında kullanılan başlatıcılardır (Dietliker [52]).

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip ikincil ve üçüncül aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi ile bir radikal iyon çifti oluşur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β 'daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilamininden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolin de trimetilamininden daha etkindir (β -gruplar).

Sterik etkiler ve delokalizasyondan dolayı ketil radikali polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Diğer yandan α -aminoalkil radikalleri akrilatlar için etkin başlatıcılardır.

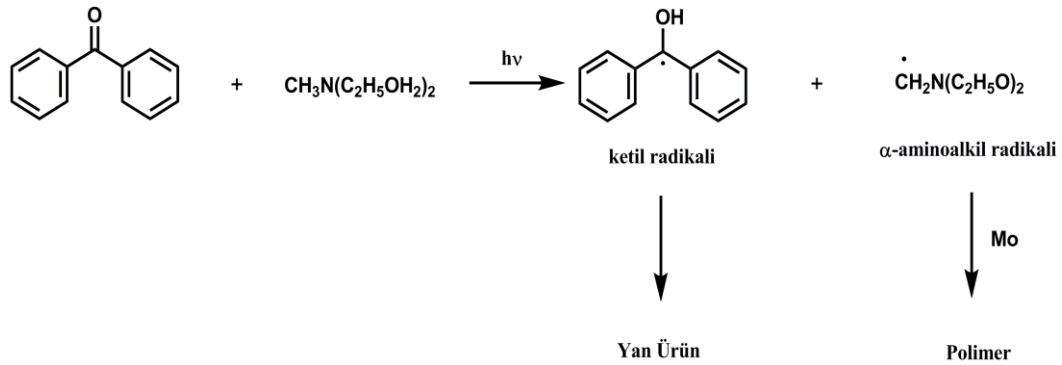
4,4'Bis(dimetilamino) benzofenon (Mişler ketonu), amino gruplarına sahip aromatik bir ketondur ve 365 nm'de benzofenondan daha güçlü absorbanza sahiptir. Mişler ketonunun benzofenonla beraber kullanılması sinerjistik bir etki oluşturarak etkin bir başlatıcı sistemi sağlar. Antrakininler de yardımcı başlatıcı ile kullanılan yüksek aktiviteye sahiptirler (Dietliker [52]).

2.15.2.1 Benzofenon / Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β' daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler, dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2. 25) (Fouassier [56], Davidson[50]).



Şekil 2. 25 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması

2.15.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle beraber kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak, absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı vd. [61]). Çözünürlüğünün artırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış olan tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2. 26).



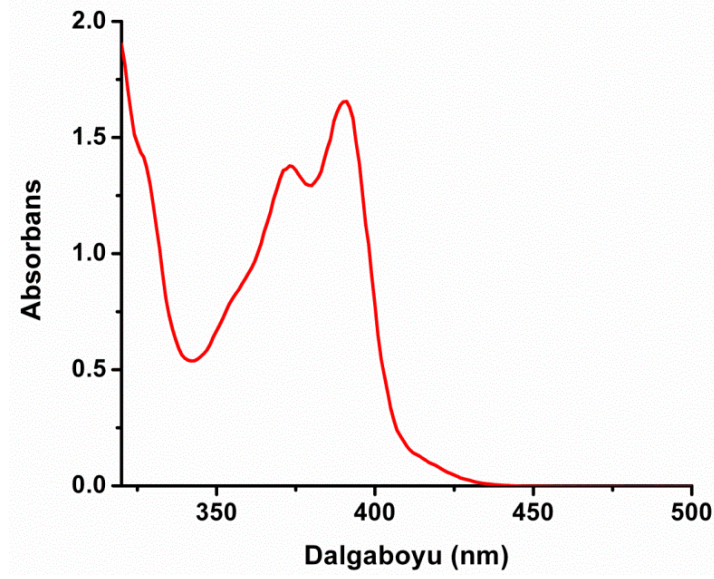
Şekil 2. 26 Ticari tiyokzanton türevleri

Bunun yanı sıra, sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzantonların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

2.15.2.3 Tiyokzanton-Naftalen (TX-NP)

Tiyokzanton Naftalen, Benzofenon türevleri ve tiyokzantonlar gibi 2. Tip fotobaşlatıcılardır. Tx-Np II. tip karakterine sahip olduğu için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu fotobaşlatıcı yardımcı başlatıcı olarak kullanılan MDEA yokluğunda polimerizasyonu başlatmamaktadır. (Balta vd. [64])

TX-Np $\lambda = 390 \text{ nm}$ 'de $\epsilon = 7500 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'dir. 400 nm 'deki singlet enerjisi 299 kJ/mol 'dür. Kuantum verimi, standart olarak 9,10 difenil antrasen kullanılarak hesaplanmıştır ($\phi_f = 0.045$). 505 nm 'deki triplet enerjisi ise 237 kJ/mol 'dür. Fosforesans ömrü ise 197 ms olarak bulunmuştur.



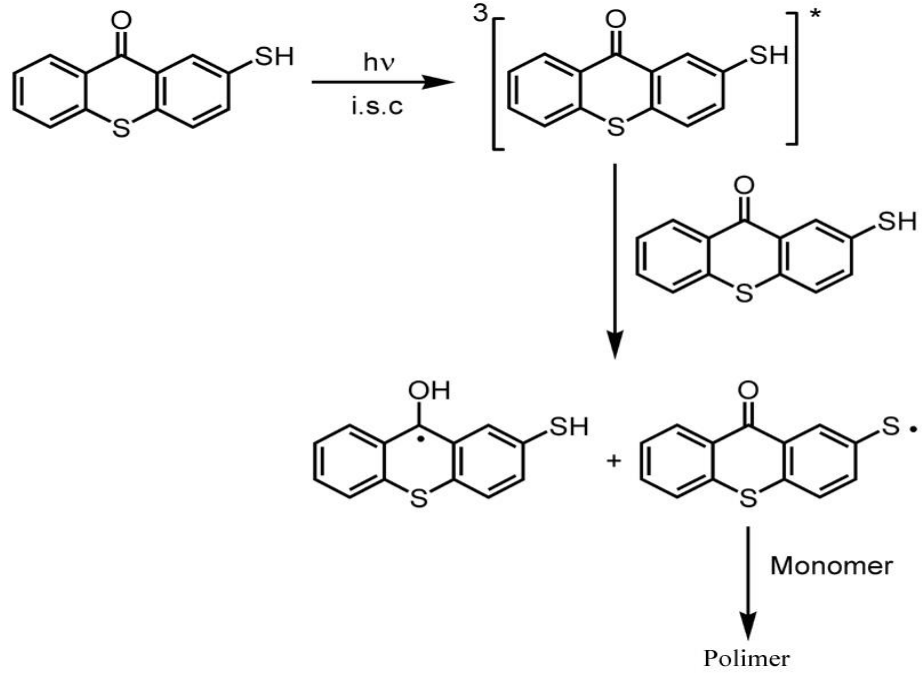
Şekil 2. 27 TX-Np'nin absorpsiyon spektrumu

2.15.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

2.15.3.1 2-Merkaptotiyokzanton

TX-SH fotobaşlatıcısının tek bileşenli doğası, TX-SH' in hem triplet foto hassaslaştırıcısı hem de hidrojen verici olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu yüzden TX-SH reaksiyonun başlatılması için herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymaz. Bu fotobaşlatıcı ile başlayan polimerizasyon mekanizması, temel haldeki TX-SH'ın ışık ile uyarılarak $^3\text{TX-SH}^*$ triplet haline geçmesi, artan enerjisiyle kendi üzerinden H alınımıyla beraber tiyil radikalini oluşturması ve ardından da monomere katılmasıyla oluşur (Çokbağlan vd. [22]).

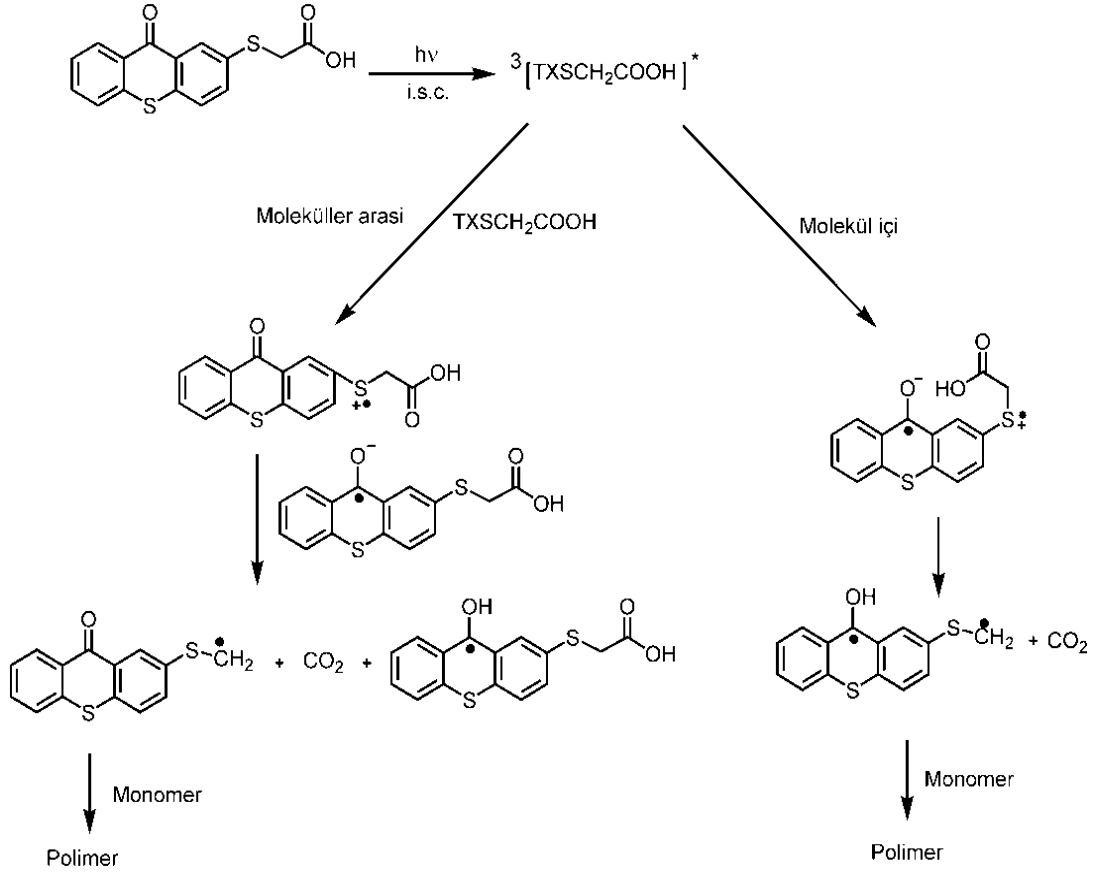


Şekil 2. 28 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

2.15.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

Tiyokzanton asetik asit türevleri II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılardandır. Bu fotobaşlatıcılarda ışık absorplama, elektron ve hidrojen veren kısımlar aynı molekülde bulunur. Tiyokzantonun asit türevleri serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılardır (Aydın vd. [20]). Dekarboksilasyon işlemi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen alımını gerçekleştirirler.

2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-S-CH₂-COOH) ve 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-O-CH₂-COOH) bileşikleri serbest radikal polimerizasyonu için bimoleküler fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmişlerdir.



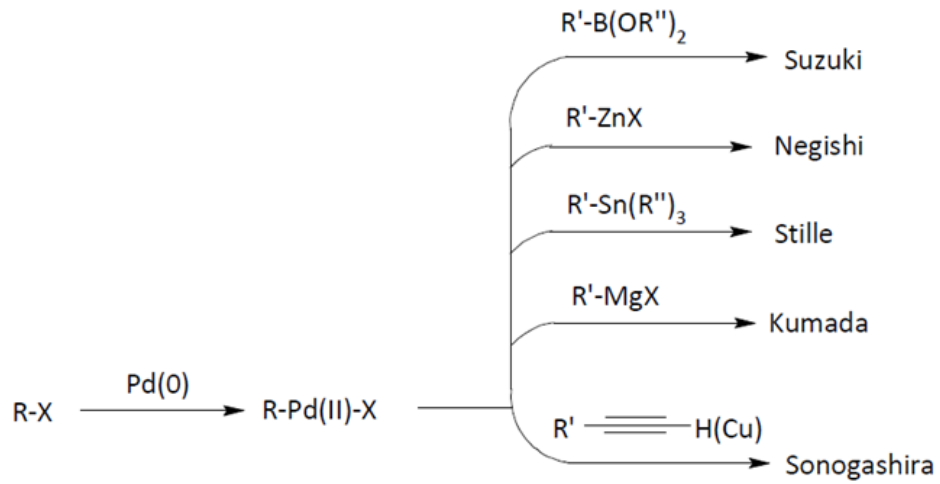
Şekil 2. 29 Tiyokzanton-tiyooasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

Mekanizmada, uyarılmış başlatıcının kükürt ve oksijen atomu ile fotobaşlatıcının temel hali arasındaki elektron-transfer reaksiyonunu dekarboksilasyon izler ve oluşan alkil radikalleri polimerizasyonu başlatır (Aydın vd. [20]) (Şekil 2. 29)

2.16 Paladyum Katalizörlü Reaksiyonlar

Geçmişten günümüze kadar, geçiş metalleri organik kimyada önem kazanan reaktiflerdir. Organo metalik bileşikler arasında hem laboratuarlarda hem de endüstriyel olarak en fazla kullanım alanı olan bileşik gruplarından birisi organo paladyum bileşikleridir (Stanforth [34]). Son yüzyılda, organopaladyum katalizli C-C bağ oluşumu organik moleküllerin sentezi için en etkili yaklaşımlardan biri olmuştur. Yeni organik materyellerin sentezinde, doymamış karbon atomları arasındaki regio ve stero seçici C-C bağ reaksiyonlarına bağlı sentetik yöntemlerin geliştirilmesinde veya uygulama yöntemlerinin arttırılmasında yeni C-C bağ oluşum reaksiyonlarında çok önemli rol oynamaktadır.

Magnezyum (Dang and Linstrumelle, [35]), alüminyum (Baba and Negishi, [36]), boran (Zweifel vd. [37]), silikon [Kumada vd. (38)], bakır [Posner (39)], gümüş [Whitesides vd. (40)] gibi organometalik reaktanlardan faydalanarak C-C bağı içeren yeni formülasyonlar geliştirilmiştir.



Şekil 2. 30 Çeşitli C-C bağı oluşumu reaksiyonları

Paladyum katalizörlü reaksiyonların keşfinden sonra, birçok organometalik nükleofilik C-C bağı oluşum reaksiyonlarının yüksek verimle gerçekleştiği ispatlanmıştır. Örneğin Murahashi tarafından geliştirilen organolityum reaksiyonları, Hiayama tarafından geliştirilen organosilikon reaksiyonları, Stille tarafından geliştirilen organokalay reaksiyonları veya Suzuki tarafından geliştirilen organoboronik asit reaksiyonları belirli paladyum katalizörlü reaksiyonlardır.

Periyodik tablodaki 85 metalin sadece bir kaçının organometalik bileşiği bu tür reaksiyonlar için kullanılır. Paladyum dışında sık kullanılan metaller, Suzuki reaksiyonlarındaki bor (B) ve Negishi reaksiyonlarındaki çinko (Zn), Stille reaksiyonlarında kalay (Sn) dir.

Organik kimyada karbon-karbon bağı oluşumunu gerektiren reaksiyonlar kuşkusuz oldukça önemlidir. Bu bağı oluşumu, basit yapılardan çok daha kompleks molekül yapılarına geçişte kilit rol oynamaktadır. Karbon-karbon bağı oluşumu yoluyla olan reaksiyonlarda kullanılan birkaç metalden biri de paladyumdur.

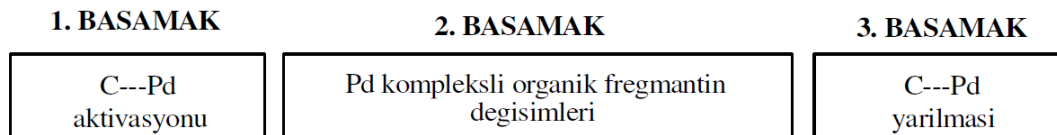
Paladyum metali, sentez aşamalarında grubun diğer üyeleri nikel ve platine göre ölçülü kararlılık ve reaktivite göstermesi, yükseltgenme basamağının (0) ve (+2) değerlikli olması ve istenmeyen yan reaksiyonları minimuma indirmesi açısından geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kolaylıkla hazırlanabilen paladyum kompleksleri, toksik olmayıp havanın oksijenine ve neme karşı çok da hassas değildirler (Cornils vd.[41]).

Paladyum içeren organik reaksiyonları, Pd(II) tuzları ile oksidatif reaksiyon ve Pd(0) kompleksleri ile katalitik reaksiyonlar olarak iki kısımda incelenir. Pd(II) bileşikleri genellikle yükseltgeyici olarak, bazı reaksiyonlarda ise katalizör olarak görev alır. Pd(0) kompleksleri ise her zaman katalizör olarak kullanılmaktadır.

Organik moleküller genelde fosfinli Pd(0) kompleksleriyle katalizlenir. Pd(0) komplekslerinin fosfinli veya fosfinsiz Pd(PPh₃) ve Pd₂(dba)₃ gibi bileşikleri bulunmaktadır. Elektronca zengin ve hacimli olan ligandların tercihi önemli olduğundan bu amaçla P(o-tolil)₃, P(t-butil)₃, P[(t-butil)₂Ph]₂ ve oldukça etkili olan heterosiklik karbonlardan hazırlanan fosfin türü ligandlar kullanılmaktadır (Welton [65]). Hacimli grupların oksidatif katılma ve indirgen eliminasyon basamaklarında hızlandırıcı etkisi bilinmektedir.

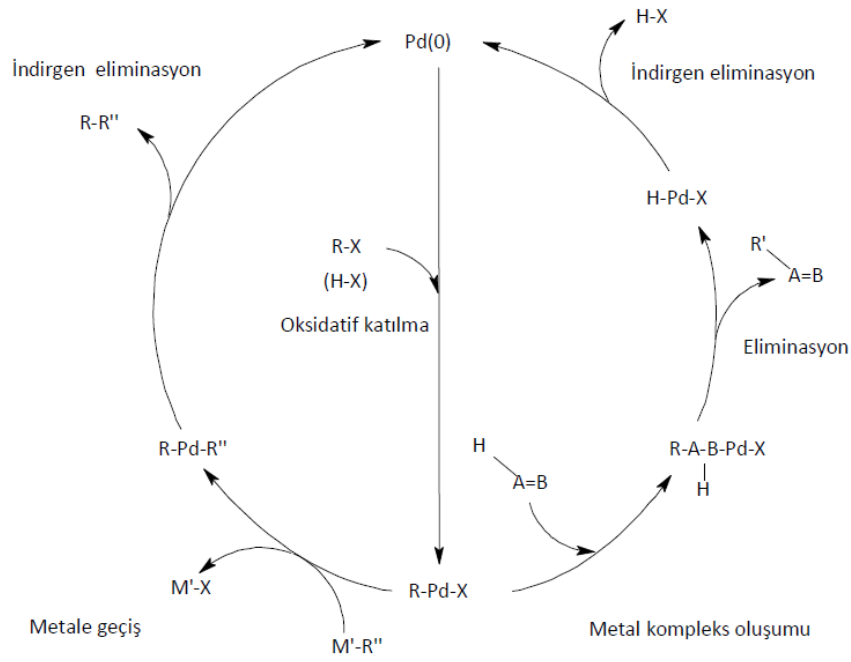
2.17 Paladyum Katalizli Yöntemlerde Temel Basamaklar

Paladyum katalizörlü reaksiyonlarda bir geçiş metali içeren her reaksiyon birkaç temel yöntemle sistemleştirilebilir. Bunlar temelde üç bölümde incelenirler: Öncelikle organik molekülün paladyum tarafından ilk aktivasyonu gerçekleşir, daha sonra aktivasyon sonucu yeni organometalik bağın oluşması ve son olarak ise metalin uygun dönüşümle maddeden tekrar kullanılmak üzere uzaklaştırılması gözlemlenir (Poli vd. [66]).



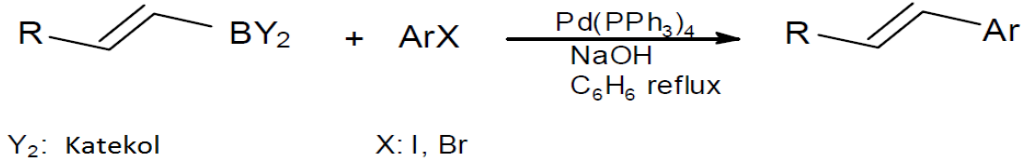
Şekil 2. 31 Paladyum katalizli yöntemlerde temel basamaklar

İlk basamak ligand koordinasyonundan oluşur, bu Pd kompleksinin oksidasyon durumuna dayanır; ya oksidatif katılmayla veya oksidatif bağlanmayla devam eder. İkinci basamak nükleofillerin ya paladyuma (ligand değişimi) ya da koordine olmuş liganda katılımını gerektirir, bu organik molekülün karbopaladasyonu olarak açıklanır. Tüm bu dönüşümler Pd(II)'nin elektrofilik davranışı ile tanımlanır. Son olarak, üçüncü basamakta ligandın ayrılması yoluyla, indirgen eliminasyon, dehidropaladasyon veya oksidatif yarıma meydana gelir. Aşağıda tüm basamakları içeren katalitik çevrim görülmektedir (Şekil 2.32).



Şekil 2. 32 Paladyum katalizli genel çevrim

1980'lerin başında, Suzuki nükleofilik katılma sağlama amaçlı kullandığı borik asitleri paladyum katalizörlü aril-aril bağ oluşum reaksiyonlarında büyük bir gelişme başlattı. Daha az elektropozitif grup olarak bor bileşiklerinin kullanıldığı bu çapraz kenetlenme reaksiyonları ile sterik engel sonucu gerçekleşemeyen reaksiyonlar yüksek verimle elde edilmeye başladı. Bununla birlikte son 20 yılda büyük bir gelişme gösteren bu kenetlenme reaksiyonları, yeni C-C bağ oluşum reaksiyonlarında tercih edilmektedir (Miyaura vd.[42]).



Şekil 2. 33 Sentezlenen ilk Suzuki kenetlenme reaksiyonu

Paladyum katalizörü ile gerçekleşen Suzuki reaksiyonlarının birçok avantajı bulunmaktadır. Fonksiyonel grupların geniş bant aralığına sahip olmaları, yüksek regio ve stere spesifik reaksiyonların oluşumu, anorganik bor bileşiklerinin kolay ayrılması, çok fazla katalizör ihtiyacı olmaması, uygun reaksiyon koşulları, toksik olmayışı ve sterik engelin önemsiz olması bu avantajlardan bazılarıdır.

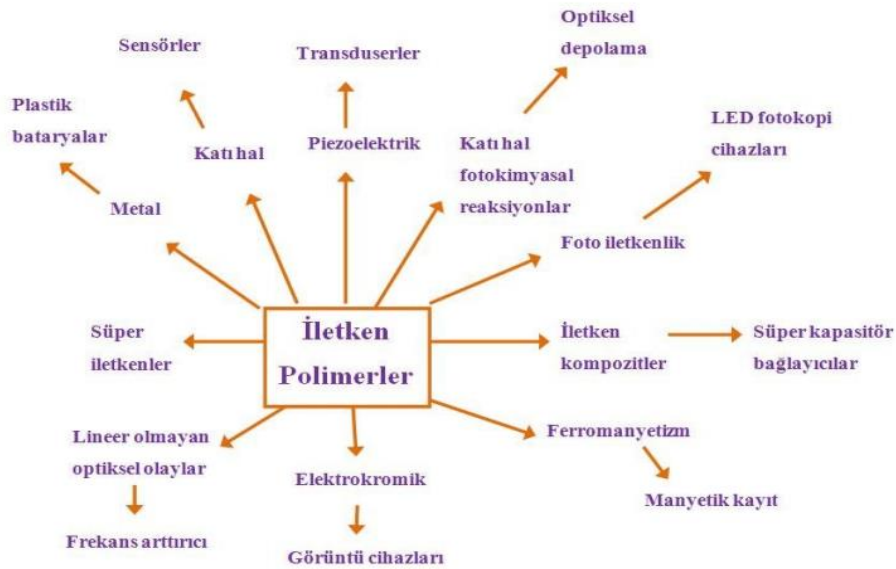
2.18 Polimerlerde İletkenlik

Daha önceleri polimerler denince genellikle akla ambalaj malzemeleri ve yalıtkan materyaller gelirdi. Bu düşünce, ilk olarak Almanya'daki BASF'ın araştırma laboratuvarında tesadüfen aromatik bileşikleri oksitlediklerinde çok düşük bir iletkenlik gösterdikleri ana kadar devam etti. Daha sonra 1970'li yıllarda gerçek anlamda iletken özellik sergileyen poliasetilen polimeri elde edildi ve Shirakawa tarafından sentezlenmiştir (Saçak, [67]).

Poliasetilen, uzun yıllardır iletken olmadığı bilinen ve normalde siyah toz halinde bir polimerdir. H.Shirakawa, 1974 te Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında H.Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğinin 10^9 kat artarak 10^5 S/mdüzeyine çıktığını gözlemlemiştir. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır (Saçak, [67]).

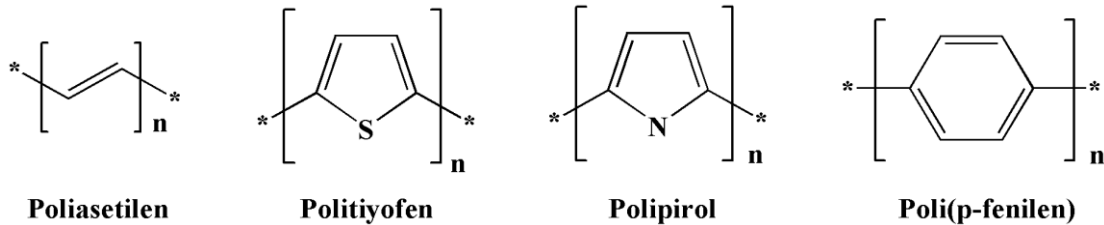
İletken polimerler yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımında kullanılabilirler. Ayrıca transistör, diod, düz televizyon ekranı, güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez

oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar.



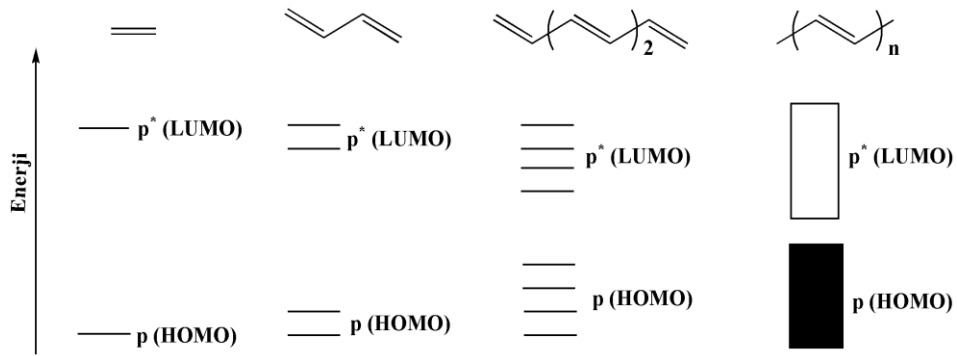
Şekil 2. 34 İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerler kristalik yapıda düzenli bir şekilde π - ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamış bağlardan oluşmaktadır. Bu konjugasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, ayrıca polimerin yapısında bulunan heteroatomların serbest elektronları ya da fonksiyonel grupların katkıları ile de sağlanabilmektedir. Heteroatomların sağladığı konjugasyon genişletilmiş konjugasyon olarak bilinir. Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır (Cen vd. [68]) (Şekil 2.35).



Şekil 2. 35 Bazı iletken polimerler

Bu polimerlerin en önemli ortak özellikleri karbon atomlarında sp^2 hibriti gösteren iskelete sahip olmalarıdır (Sönmez [69]). İletken polimerlerin sahip olduğu bu yapısal özellik, onlara π konjugasyonunun oluşmasını sağlar ve onları diğer polimerlerden ayırır. Yani, iletken polimerleri iletkenlik yönünden diğer organik maddelerden ve polimerlerden ayıran en önemli özellikleri sahip oldukları delokalize olmuş elektronlardır. İletken polimerler moleküler orbitallerinde sahip oldukları çok sayıdaki π ve π^* enerji seviyeleri ile de küçük molekülü çift bağa sahip bileşiklerden ayrılırlar. Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramında enerji seviyeleri band oluşturularak birbirinden ayrılmaz ve normal π sistemlerine göre HOMO ile LUMO seviyeleri arasındaki fark daha azdır (Sönmez [69]). Küçük molekülü π sistemleri ile konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları arasındaki fark Şekil 2.36' da gösterilmiştir.

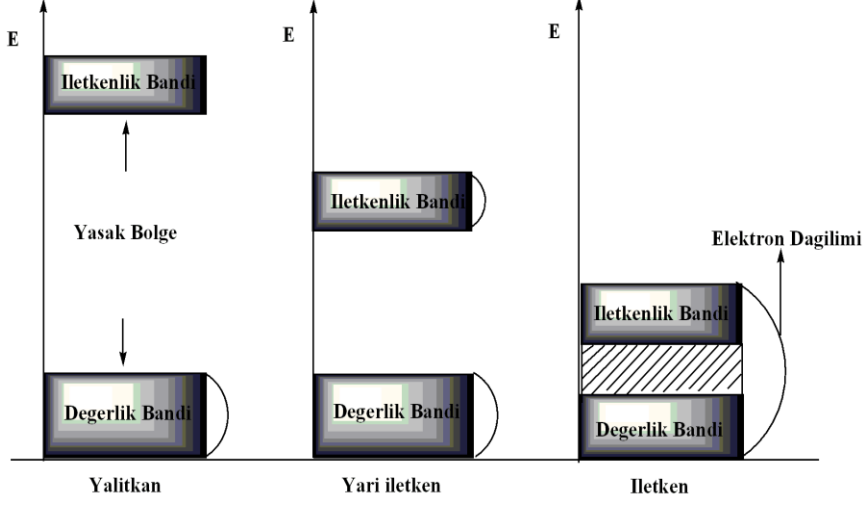


Şekil 2. 36 π bağına sahip bileşiklerin moleküler orbital diyagramı

2.18.1 Band Teorisi

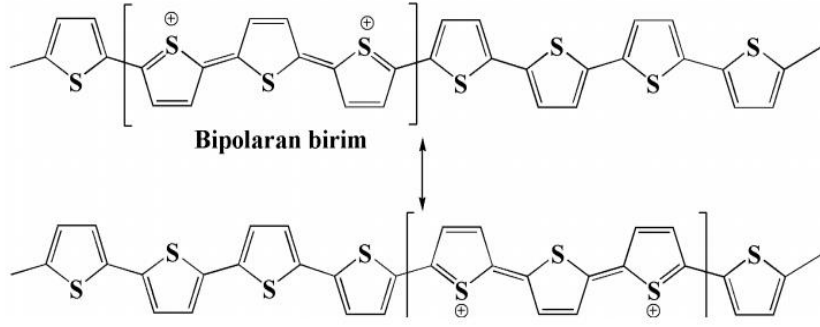
Band teoriye göre maddeler üç sınıfa ayrılır: İletken, yarı iletken ve yalıtkan. Oldukça iletken olan metaller, kısmi dolu bandlara sahiptir. Diğer taraftan yarı iletkenler ise dolu değerlik bandına ve boş iletkenlik bandına sahiptir. Yarı iletkenlerde bu iki band arasındaki yasaklanmış enerji aralığı “band gap” elektronlar tarafından kolayca aşılamaz. Ancak, fotokimyasal veya termal olarak uyarılma ile elektronlar ‘band gap’i aşarak iletkenlik bandına geçebilir (Sönmez [69]). Böylece maddenin iletkenliği sağlanır. Yalıtkanlardaki durum yarı iletken maddelerdekine benzer, ancak yalıtkanlardaki

yasaklanmış enerji aralığı çok daha büyüktür ve termal veya fotokimyasal yolla bu 'band gap'aşılabilir. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin elektronik davranışları Şekil 2.37' de özetlenmiştir.



Şekil 2. 37 Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin band seviyeleri ve elektron dağılımları

Konjuge polimerler band teori temel alınarak incelendiğinde, sahip olduğu bandlar nedeni ile polimerlerin, doğadaki metaller gibi iletken olmaları beklenir. Ancak, polimerlerin boyutsal kararsızlığından kaynaklanan bağ kısalması ve uzaması nedeni ile polimerin yapısında bir takım bozukluklar oluşur. Bu bozukluklar nedeni ile "band gap" artar, dolayısıyla polimerin iletkenliği azalır. Sonuç olarak iletken polimerler, nötral hallerinde yalıtkan madde veya en iyi durumda zayıf yarı iletken madde gibi davranırlar. Böyle bir durumda polimerin "band gap"i termal olarak aşılamayacak hale gelir. Bu problemi gidermek için iletken polimerlerde "doplama" işlemi geliştirilmiştir. Şekil 2.38' de politiyofenin doplanmış hali görülmektedir.



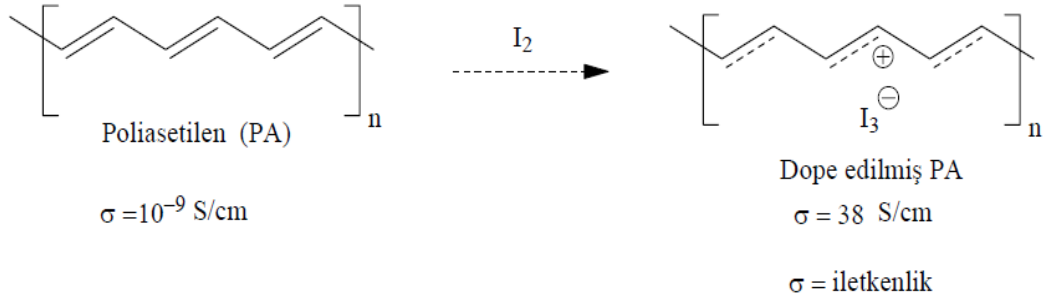
Şekil 2. 38 Doplanmış politiyofen

2.18.2 Doplama

Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek ile gerçekleşir (Trung vd.[70]).

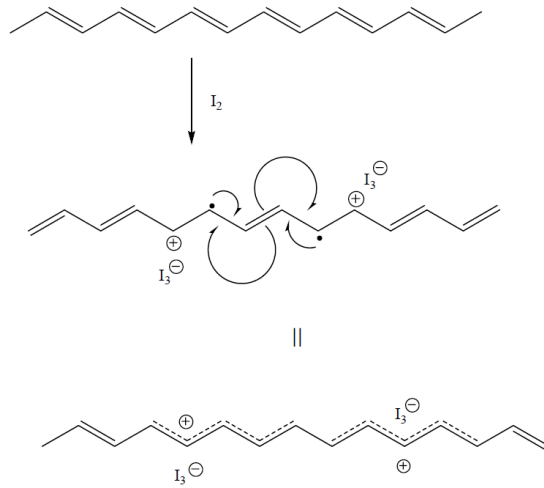
Konjugasyona sahip polimerler üzerinde, AsF_5 , I_2 ve HF gibi yükseltgeyiciler (p-doping) veya Li , Na ve K gibi indirgeyiciler (n-doping) kullanılarak gerçekleştirilen yük transfer reaksiyonları sonucu polaron yükler ve serbest elektronların oluşturulması "doplama" olarak bilinir (Barnier vd. 71]). Doplama esnasında, başlangıçta eğer seviye başına sadece bir elektron uzaklaştırılırsa radikal katyon oluşur ki, bu yapı "polaron" olarak bilinir. Daha fazla oksidasyon yapılırsa eşleşmemiş olan elektron uzaklaştırılır ve "bipolaron" yapı oluşur (Ventelon vd. [72]).

1977 yılında H. Shirakawa ve arkadaşları, ilk olarak poliasetilen polimerini iyot buharı ile dopladıklarında, polimerin iletkenliğinin $\sigma = 10^{-9}$ S/cm den $\sigma = 38$ S/cm'ye arttığını gözlemişlerdir. (Shirakawa vd. [73]). Şekil 2.39' da doplama ile oluşan polaron yapı gösterilmiştir.



Şekil 2. 39 Poliasetilen doplama ile oluşturulanan polaran yapısı

Doplanan poliasetilen polimerinin yapısı incelenerek, doplama ile oluşan polaran ve bipolaran yapıların iletkenlik mekanizmaları üzerinde çalışmalar yapıldı. Şekil 2.39' da oluşan polaran yapılı polimerin konjuge sistemi ile elektronun zincir boyunca hareketi gösterilmiştir.



Şekil 2. 40 Poliasetilenin yüksek derecede doplanması




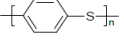
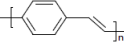
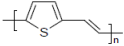



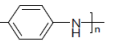
Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilirler (Bernasik vd[74]):

1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,
4. Radyasyon kaynaklı doping,
5. İyon değişimi dopingi

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü doping olarak isimlendirilir. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Randriamahazaka vd. [75]).

Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal dopingi oksijene karşı onu daha dayanıklı yapar. Poli(3-metiltiyofen) $SO_3CF_3^-$ ile doplandığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar (Cambra vd. [76]). İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile arttırılabilmektedir. Şekil 2.41' de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

Polimer	Moleküler yapı	Dopantlar	Yaklaşık iletkenlik (S/cm)
Poliasetilen	(CH) _n	I ₂ , Br ₂ , Li, Na, AsF ₅	10,000 ^a
Polipirol		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tosilat ^b	500-7,500
Politiyofen		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , tosilat ^b , FeCl ₄	1,000
Poli(3-alkiltiyofen)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , FeCl ₄	1,000-10,000 ^a
Polifenilensülfid		AsF ₅	500
Polifenilenvinilen		AsF ₅	10,000 ^a
Politiyenvinilen		AsF ₅	2,700 ^a
Polifenilen		AsF ₅ , Li, K	1,000
Polizulen		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	1
Polifuran		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	100
Poliamin		HCl	200 ^a

^aYönlendirilen polimerin iletkenliği
^bp-Metilfenilsülfonat

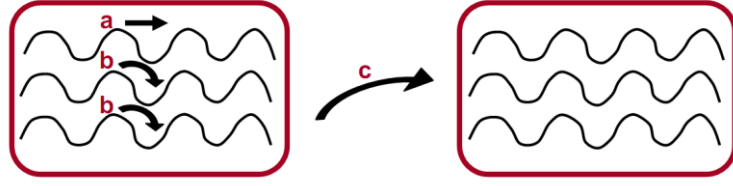
Şekil 2. 41 Bazı polimerlerin iletkenlik değerleri

2.18.3 Atlama (hopping) Olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir (Wang vd. [77]).

Polimerzincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- Kristal bir yapıda zincirden zincire
- Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 2. 42 a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması
c) Partiküller arasında yükün taşınması

Buradan yola çıkılarak ve konjuge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun artırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

2.18.4 Donor Moleküller

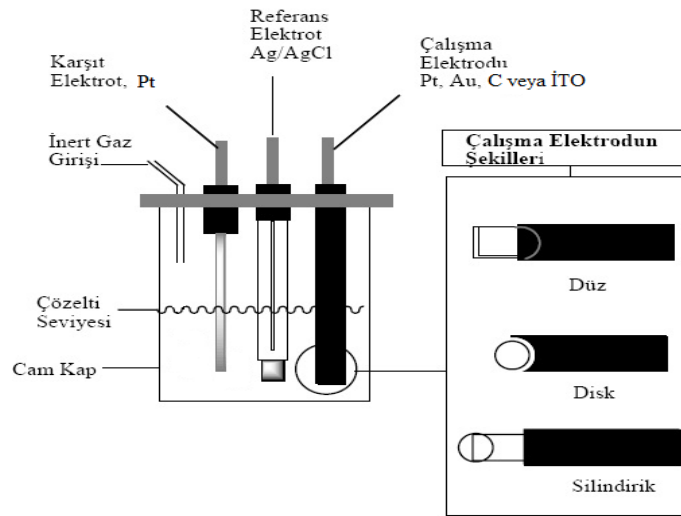
Elektronca zengin moleküller en dış yörüngelerindeki elektron veya elektronlarını verdiği molekülün enerji seviyesini değiştirir. Bu moleküller elektronlarını verdikleri için “donor” moleküllerdir. “Donor” moleküllerin tersine elektron alan moleküllere “accepter” moleküller denir. Acceptor moleküller elektronca fakir ve elektron alma eğiliminde bileşiklerdir. Organik elektro aktif materyaller yük transfer tuzları ve iyonik radikal tuzları olarak iki sınıfa ayrılabilir. “Acceptor”(A) ve “donor”(D) moleküllerden oluşan yük transfer tuzları (charge transfer salts, CT) “donor” ve “accepter” moleküllerin çözeltilerinin karışımı ile oluşturulmaktadır.

2.18.5 Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltametry, Dönüşümlü Voltametri)

CV, dönüşümlü voltametrisi bütün elektrokimyasal metotları arasında en çok uygulanan metottur. CV’de potansiyel; ilk olarak ileri yönde taranan, istenen potansiyelde duran ve sonra ters yönde taranan üçgensel bir dalga şeklinde uygulanır. Filmlerdeki elektroaktif türlerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini belirlemek için voltaqramların potansiyel aralığı seçilir. Potansiyele karşı akım grafiğindeki pik elektrodun altında ve filmdeki elektroaktif örnek arasındaki elektronların akışını gösterir. İdeal tersinir voltaqram biçimsel yüzey redoks reaksiyonunda simetrik indirgenme ve yükseltgenme piklerinin aynı pik potansiyelleriyle eşit yükseklikte olduğunu gösterir (So [78]).

Döngüsel voltametri de dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde olmalıdır. Organik bileşikler için döngüsel voltametri kullanılırken, elektron verme veya alma kolaylığına sahip kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlanır ve üç elektrot, çözeltiye sırası ile yerleştirilir (Şekil 2.43). Daha sonra çalışma elektrotuna zamana bağlı olarak değişen akım ve potansiyel uygulanır. Referans elektrot doğrultusunda meydana gelen akım, potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülür. Dönüşümlü voltametri, bileşiklerin yükseltgeme ve indirgeme potansiyellerinin ölçülmeleri yanısıra, bileşiklerin elektro aktivite özelliklerinin belirlenmesi ve çalışılması, indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının yapılması, elektrotlarının yüzey kaplaması gibi çalışmalarda da kullanılmaktadır.

Döngüsel voltametri de kullanılan elektrotlar; çalışma, referans ve karşıt elektrotlardır. Bu elektrotların özellikleri ve işlevleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.



Şekil 2. 43 Siklo voltametri düzeni

Referans elektrot: Genellikle Referans elektrot; gümüş /gümüş klorür (Ag/AgCl) veya doymuş kalomel (SCE) den yapılan, sabit ve bilinen bir potansiyele sahiptir. Dönüşüm, referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyel farkından oluşan potansiyel ile gerçekleşmektedir

Karşıt elektrot: Karşıt elektrot aynı zamanda iletken elektrot (counter) olarak da bilinmektedir. Karşıt elektrotun görevi belli bir kaynaktan çözelti ortamına akım sağlamak ve bu akımı doğru bir şekilde sürdürmektir.

Çalışma elektrotu: Dönüşümlü voltametri çalışmasında kullanılan en önemli elektrotdur. Platin, gümüş, altın, cam karbon, nikel ve paladyum gibi değişik materyallerden yapılabilmektedir. Analitin (elektrolit çözeltisinde çözünen madde) yükseltgeme ve indirgeme aşamaları burada gerçekleşmektedir.

Voltaj (E) sıfırdan başlayarak arttırıldığında akımda (I) sıfırdan başlayarak artmaktadır. Bu olay donör bir maddenin (D) katyon radikal donöre (D+) yükselmesine neden olmaktadır. Oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri arasındaki fark yarımlar potansiyel ($E_{1/2}$) olarak adlandırılır. Bu potansiyel, donörün ne kadar kolay okside olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bir donör ne kadar kolay okside olursa o derece iyi bir iletken olabilir.

Döngüsel voltametri yönteminde zamanla artan potansiyel programı uygulanır ve istenilen gerilim değerine ulaşıncaya uygulanacak gerilimi zamanla doğrusal olarak azaltarak şekilde ters çevrilir. Kütle aktarımı sadece difüzyon ile aktarılır. Bu yüzden pik şeklinde eğriler elde edilir ve bu eğrilere dönüşümlü voltamogram adı verilir. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde başlangıçta indirgenen tür yükseltgenir ve buna ait yükseltgenme piki gözlenir. Anodik ve katodik pik gerilimlerinin tam ortası o sistemin E_0 (formal gerilim) değerine eşittir. Tersinir sistemler için ileri yöndeki pik akımı geri yöndeki pik akımına eşit olmalıdır. Döngüsel voltamogramların ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile bir sistemin kaç adımda ve hangi gerilimlerde indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığını, tepkime ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini, yüzeye tutunma olup olmadığını anlamak mümkündür.

2.18.6 Işık Yayan Diyotlar (Light Emitting Diodes)

Işık yayan diyotlar (LED) yarı iletken aletler olup, ileri yönde elektriksel olarak meyil verildiğinde, tutarsız dar spektrum ışığı yayarlar. Bu etki bir tür elektrolüminesans

(elektriksel ışıma) dır. Yayılan ışığın rengi yarı iletken maddenin kimyasal içeriğine bağlıdır ve ultraviyole, görünür veya infrared (kızıl ötesi) ne yakın olabilir.

LED'ler normal diyotlar gibi p-n birleşmesi denilen yapıyı oluşturmak için safsızlık emdirilmiş veya safsızlıkla doplanmış yarı iletken mikroçipler içerirler. Diğer diyotlarda olduğu gibi akım p-tarafından (anot) n-tarafına (katot) doğru hareket eder, ters yönde hareket etmez. Yük taşıyan elektronlar ve elektron delikleri farklı voltajdaki elektrotlardan birleşme yerlerine doğru giderler. Bir elektron, delikle karşılaştığında daha düşük enerji seviyesine düşer ve foton şeklinde enerjisini verir.

Eğer LED'deki ışık yayan madde organikse, bunlar organik ışık yayan diyotlar (OLED) olarak adlandırılırlar. Organik ışık yayan maddenin yarı iletken gibi işleyebilmesi için konjuge π - bağlarına sahip olmalıdır. Işık yayan madde, kristal fazdaki küçük bir molekül veya bir polimer olabilir. Polimer maddeler daha esnektir. Bu LED'ler FLED veya PLED olarak isimlendirilirler. OLED'ler LED'lere göre daha çok ışık yayarlar (Argun vd. [79]).

2.18.7 Organik Işık Yayan Diyotlar (Organic Light Emitting Diodes)

OLED, şeffaf bir anot ve bir metal katot arasına konjuge organik bir malzeme konulması ile elde edilir. Bu anot ve katot arasına belli bir potansiyel uygulandığında ise organik malzeme elektrolüminesans yapar.

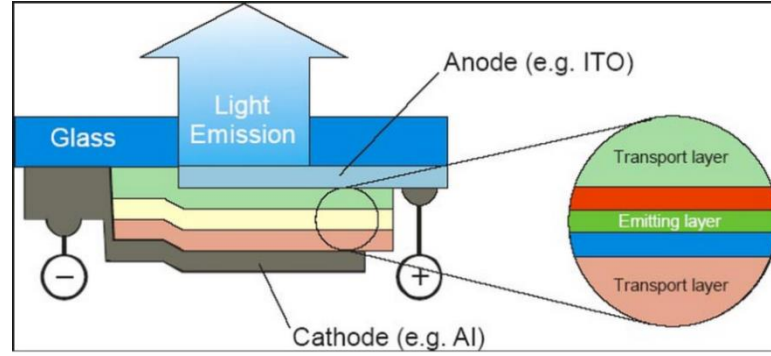
Organik materyallerin zayıf da olsa elektrik iletme kabiliyetine sahip olduğu ilk kez 1948 yılında gözlenmiştir(Eley [80]). Bu zamana kadar da organik materyaller yalıtkan olarak tanınmıştır. Akamatu ve Inokuchi bir dizi kaynaşık halka içeren aromatik hidrokarbonların zayıf iletkenliğe sahip olduğunu bulmuşlar ve bu türden organik materyalleri "organik yarı iletken" olarak adlandırmışlardır (Akamatu, H. ve Inokuchi, H., [81]).

Matsunaga ile birlikte de, aromatik hidrokarbonlara halojen katkılamının (doping) hayli yüksek iletkenliğe sahip organik materyaller verdiğini bulmuşlardır. Onların bu çalışmalarından sonra iletken polimerler ve süper iletkenlerin yanı sıra, çeşitli yarı iletken, iletken organik materyaller incelenmiştir. Konjuge polimerlerin keşfi ve

gelişimi ile birlikte de organik materyal kimyası OLED "Organic Light-Emitting Device" materyallerle tanışmıştır.

2.18.8 OLED Bileşenleri

OLED materyallerin, genel olarak bir anot, bir katot ve organik tabaka olmak üzere üç tabakadan oluştuğu söylenebilir. Organik tabaka biri ışın yayıcı diğeri iletken tabaka olmak üzere iki ya da daha fazla tabakadan oluşabilmektedir. Ancak daha fazla bileşenin bir araya getirilmesi ile daha karmaşık ve yüksek etkinlikli OLED materyaller tasarlamak da mümkündür. Aşağıdaki yalnız iki organik tabakadan oluşmuş bir OLED materyal şematize edilmiştir.



Şekil 2. 44 ITO düzeneği

ITO, OLED bileşenleri arasında anot olarak görev almaktadır. İyi bir iletken olması, farklı yüzeylere uygulanabilme özelliği, Şeffaf oluşu ITO elektrotun tercih nedenleri arasında gösterilebilir.

Uygun katot materyal olarak alkali ve toprak alkali metaller ya da bu türden metallerin gümüş gibi metallerle alaşımları örnek verilebilmektedir. Bunlar içerisinde en çok kullanılanları Ca, Mg, Al gibi metaller ve onların Ag alaşımlarıdır. Ayrıca, son zamanlarda, LiF ve Li₂O'den oluşan aşırı ince yalıtıcı filmin OLED katoduna kaplanması elektron salınımını ve emisyon verimini önemli ölçüde arttırdığı ispatlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEMLER**3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

2,5-dibromotiyofen (96%, Alfa Aesar), 5,5'-dibromo-2,2'bitiyofen(99%, Aldrich), 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiyofen (97%, Aldrich), tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) (99%, Aldrich), trietilborat (99%, Sigma-Aldrich), 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksoborolan (98%, Aldrich), 1,6M' lık hekzan içerisinde saklanmış n-Bütil lityum çözeltisi (99%, Alfa Aesar), Tiyosalisilik asit (98%, ABCR), sülfürikasit (H₂SO₄, %98, Merck), hekzan (99,5%, Merck), etilasetat (99%, Merck), tetrahidrofuran (THF, ≥99,9%, Merck), N,N'-dimetilformamid (DMF, 99,5%, Merck), etanol (≥99%, Merck), metanol (99%, Merck), 2-metiltetrahidrofuran (≥98%, Merck), dietileter (99,7%, Merck), diclorometan (DCM, 99%, Merck), kloroform (CHCl₃, 99%, Merck), trietilamin (99%, Merck), sodyum sülfat (99%, Merck), benzofenon (99%, Merck), katı sodyum(99%, Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin geri kazanılmasında, "Heidolph" marka "Laborota 4000" model döner buharlaştırıcı kullanıldı.

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

İnfrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi.

Kütle spektrumları Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrümantel Analiz Laboratuvarı'nda, Agilent 6890N GC-System-5973 IMSD cihazı ile ölçüldü.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (1H NMR ve 13C-APT NMR) Yıldız Teknik Üniversitesi'nde "Bruker-250 MHz NMR" cihazıyla alındı.

Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı kullanılarak elde edildi.

Gerçekleştirilen reaksiyonlar için tartımlar Ohaus terazi ile alındı.

Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, oluşan ürünlerin göreceli yoğunluklarını tespit etmek, yan ürünleri belirleyebilmek amacıyla deneysel süreçte TLC plakalara Camag UV-Kabin ile bakılmıştır.

Ürünlerin kurutulmasında Binder marka vakum etüvü kullanılmıştır.

Tiyofen gruplarını borolanlama işlemi esnasında gereken soğutma işlemi yapmak için Julabo FT902 marka daldırmalı soğutucu kullanılmıştır.

3.3 Susuz Tetrahidrofuran Hazırlanması

Tetrahidrofuran, azot atmosferi altında ve Na metali ile benzofenon varlığında yaklaşık 6 saat kaynatıldıktan sonra destillenerek taze olarak kullanıldı (Perrin [85]).

3.4 Kolon kromatografisi

Kolon kromatografisi fiziksel bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Bu yöntemle ana ve yan ürünlerin ayrılmasında hem de onların saflaştırılması sağlanır. Adsorban olarak Silika Gel'den faydalanılmıştır. Saflaştırılacak karışımlar uygun çözücü sistemi seçildikten sonra hazırlanan kolona özenli bir şekilde aktarılmıştır.

3.5 İnce tabaka kromatografisi (İTK = TLC)

Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, oluşan ürünlerin göreceli yoğunluklarını tespit etmek, yan ürünleri belirleyebilmek amacıyla deneysel süreçte İnce Tabaka Kromatografisi kullanılmıştır.

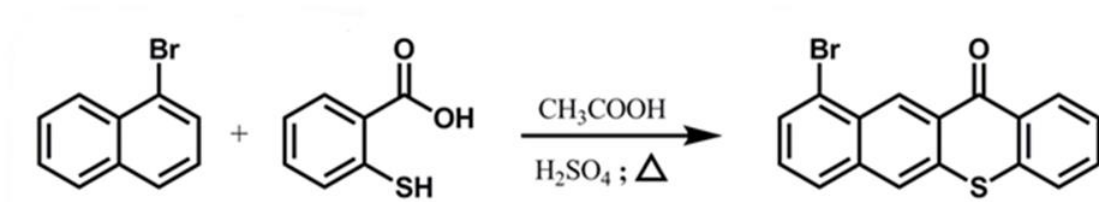
DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 10-bromo-12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on (TX-1-NpBr) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu

Reaksiyon balonu içerisinde bulunan tiyosalisilik asit (0.240g, 1mmol) üzerine 8 mL derişik sülfürik asit, yavaşça ilave edildi. 15 dakika boyunca karıştırılan karışımın üzerine 1-bromonaftalen (0,341g, 1.5mmol) 15 dakikalık periyod içerisinde yavaşça ilave edildi. Reaksiyon 80 °C, 4 saat süreyle gerçekleştirildi. 4 saatin sonunda reaksiyon karışımı hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek süzgeç kağıdından süzöldü. Elde edilen ürün vakum etövünde kurutulduktan sonra dioksan-su karışımı ile kristallendirildi (Verim: % 75) (Şekil 4. 1).

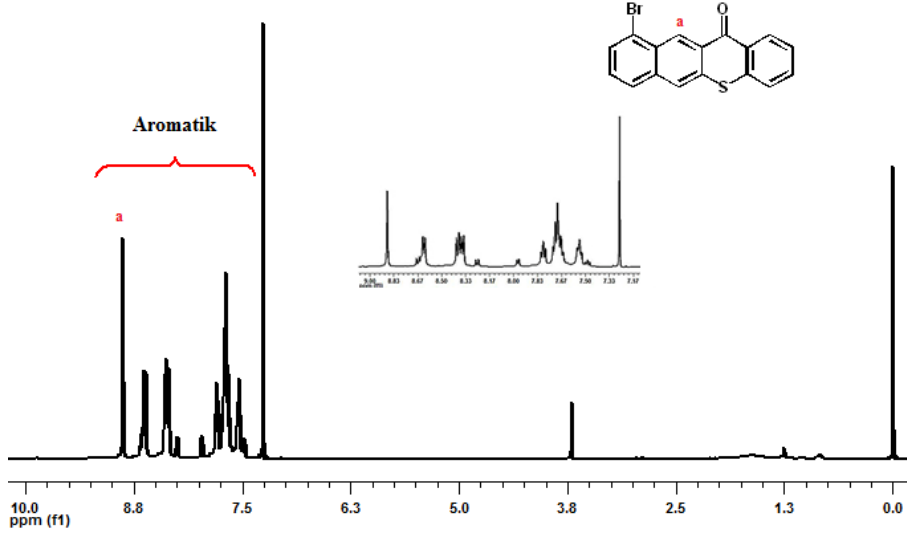
MA (C₁₇H₉BrOS): 341 g mol⁻¹, GC-MS, m/z (%): 341 (M+).

IR (ATR): 3059 (aromatik), 1686 (C=O), 1578 (C=C) cm⁻¹.

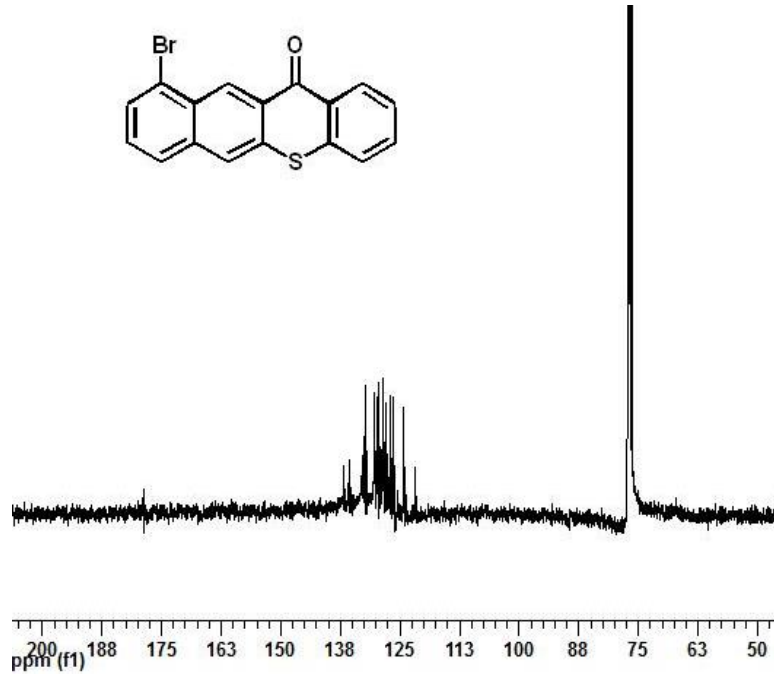


Şekil 4. 1 TX-1-NpBr' nin sentezi

Daha önceden de sentezlenmiş olan TX-1-NpBr fotobaşlatıcısının sentezi yukarıda verilen prosedüre göre gerçekleştirildi. Elde edilen örneğin karakterizasyonu GC-MS, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleriyle belirlendi. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ grafikleri şekil 4. 2 ve şekil 4. 3' de sırasıyla verildi.

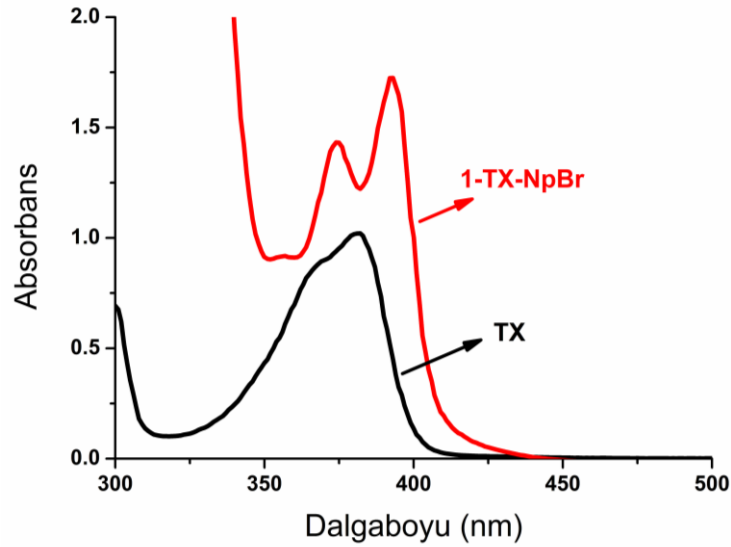


Şekil 4. 2 TX-1-NpBr' nin CDCl_3 ' de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

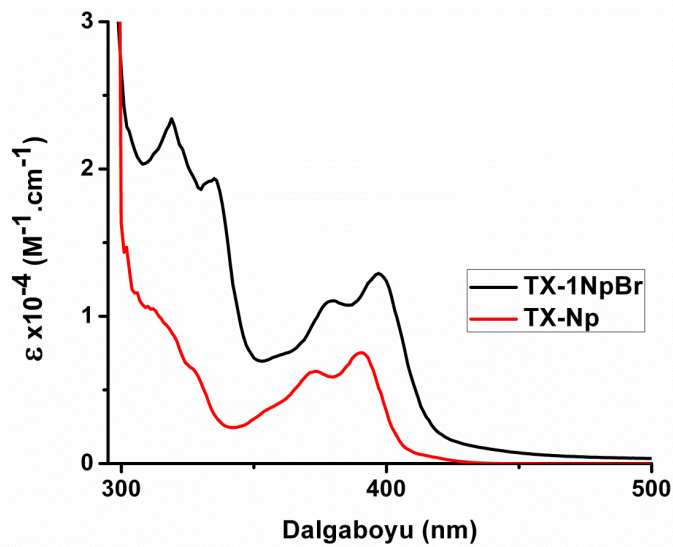


Şekil 4. 3 TX-1-NpBr' nin CDCl_3 ' de alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

TX-1-NpBr fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu DMF çözücüsü kullanılarak alındı. TX-1-NpBr' nin absorpsiyon spektrumu tiyokzanton molekülü ile büyük benzerlik göstermektedir. Ancak molar absorptivite değeri TX ile kıyaslandığında çok daha yüksektir (Tiyokzanton için ϵ_{376} : $4900 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ve ϵ_{394} : $1621 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). TX-1-NpBr' nin molar absorptivite değerleri her iki dalga boyunda oldukça yüksek olarak hesaplandı. ($\lambda_{\text{max}} (376 \text{ nm}) (\epsilon)$: $10900 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} (394 \text{ nm}) (\epsilon)$: $12800 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).



Şekil 4. 4 TX-1-NpBr [$2 \times 10^{-4} \text{ M}$]' nin ve TX [$2 \times 10^{-4} \text{ M}$]' in DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları



Şekil 4. 5 TX-1-NpBr nin ve TX-Np' in absorpsiyon spektrumları

4.1.1 Fotobaşlatıcının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

Fotobaşlatıcının floresans uyarma ve yayılım spektrumları, floresans spektroskopisi fosforesans ömrü ve triplet enerji değeri fosforesans spektroskopisi yöntemleriyle hesaplandı. Uygun çözücü içerisinde çözülen fotobaşlatıcı belirli dalgaboyunda uyararak floresans yayılım spektrumu ve bu yayılım spektrumunun maksimumundan yararlanılarak fotobaşlatıcıya ait floresans uyarılma spektrumu elde edildi. Floresans kuvantum verimini hesaplamak için, standart olarak 9, 10-difenil antrasen kullanıldı ve eşitlik 4. 1 yardımıyla hesaplamalar yapıldı.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (4.1)$$

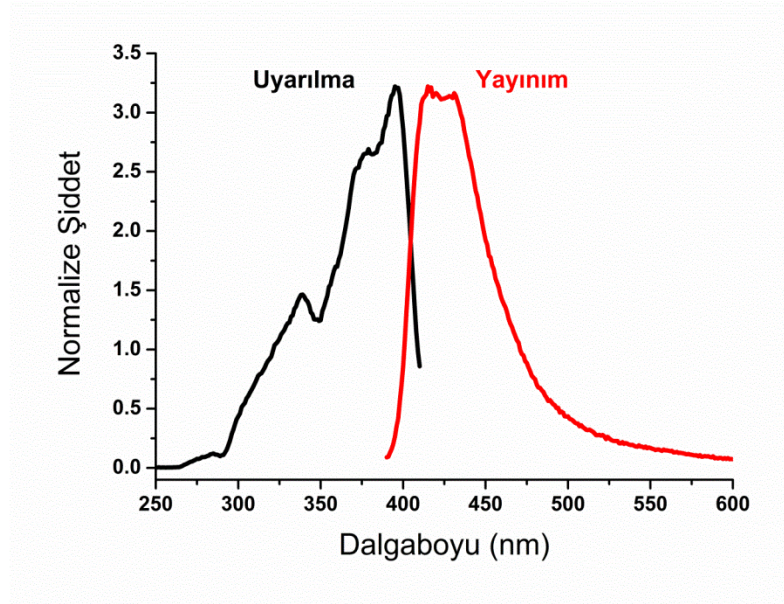
$\Phi_{f(\text{örnek})}$ = Örneğin floresans kuvantum verimi.

$\Phi_{f(\text{standart})}$ = 9,10-difenil antrasenin floresans kuvantum verimi ($\Phi_{f} = 0,95$) (Morris vd. [82]).

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

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

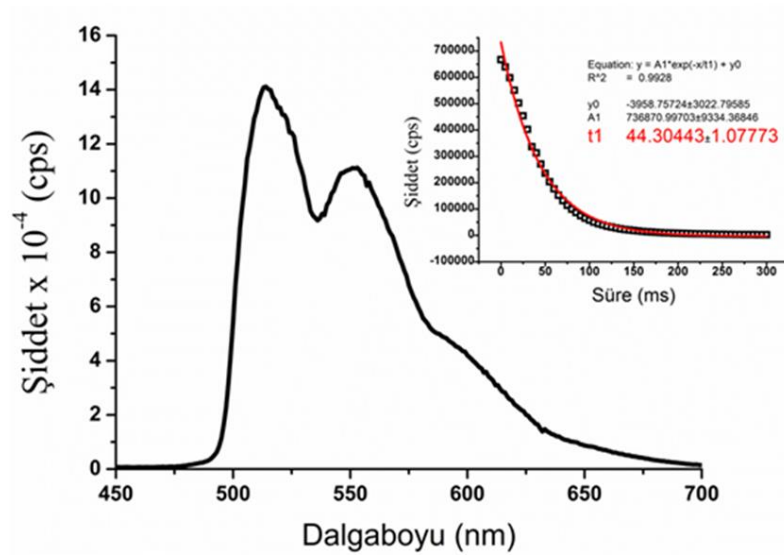
TX-1-NpBr' nin DMF' deki çözeltisi 385 nm' de uyarılarak Şekil 4. 6' de verilen floresans uyarılma ve yayılım spektrumu elde edildi. Floresans kuvantum verimi eşitlik 4.1 yardımıyla $\phi_f = 0,0064$ olarak hesaplandı. Tiyokzantonun kuvantum verimi etanolde $\phi_f = 0.12$ olarak bulundu.



Şekil 4. 6 TX-1-NpBr' nin DMF içerisindeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarma}=385$ nm)

TX-1-NpBr' nin uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının 404 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak 296 kJ.mol^{-1} olarak bulundu.

TX-1-NpBr' nin triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla etanol çözeltisi içerisinde 77 K' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 4. 7 TX-1-NpBr' nin 2-Me-THF' deki fosforesans spektrumu

Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ($\lambda_{\text{maks}} = 515 \text{ nm}$) karşı gelen triplet enerjisi $E_T = 232 \text{ kJ/mol}$ olarak ve 515 nm 'deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 44 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü TX-1-NpBr' nin triplet halinin ağırlıklı olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişi içerdiğini göstermektedir.

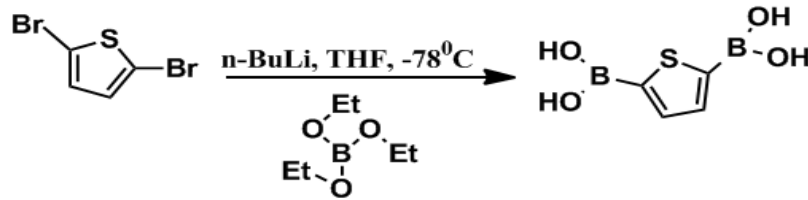
4.2 Tiyofen-2,5-diboronik asit Sentezi ve Karakterizasyonu

Hekzan içerisinde saklanmış olan 1.6 M n-BuLi (8.6 mL , 20 mmol), azot atmosferinde, 40 mL THF içerisindeki 2,5 dibromotiyofen (10 mmol) üzerine -78°C 'de karıştırılarak damla damla ilave edildi daha sonra çökelti oluşumu gözlemlendi. -78°C 'de reaksiyon karışımı bir saat karıştırıldıktan sonra üzerine trietil borat (4.28 mL , 21 mmol) ilave edildi. 4 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına alınarak reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karışmaya bırakıldı.

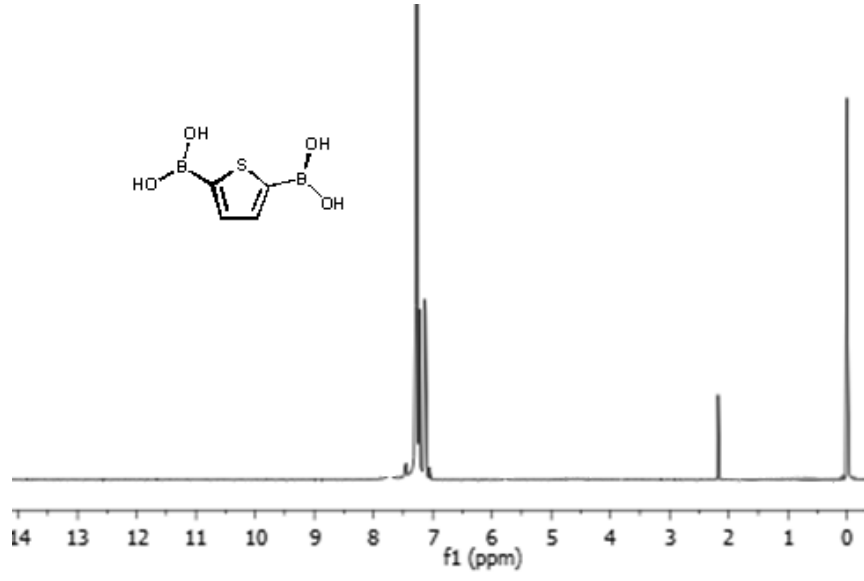
Elde edilen ürün karışımı 2 M 'lık HCl çözeltisi ile muamele edilerek CH_2Cl_2 çözeltisi ile ürün organik faza alındı ve su ile ekstraksiyon yapılarak organik fazın pH'ının su ile aynı duruma gelmesi sağlandı. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzülür CH_2Cl_2 'nin döner buharlaştırıcı ile uçurulmasından sonra elde edilen ürün hekzan ile yıkanıp kristallendirme işleminde sıcak su kullanıldı. Elde edilen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu Şekil 4.9'da gösterilmektedir.

$M_A (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{SB}_2)$: 170 g mol^{-1} , GC-MS m/z (%): $170 (M^+)$.

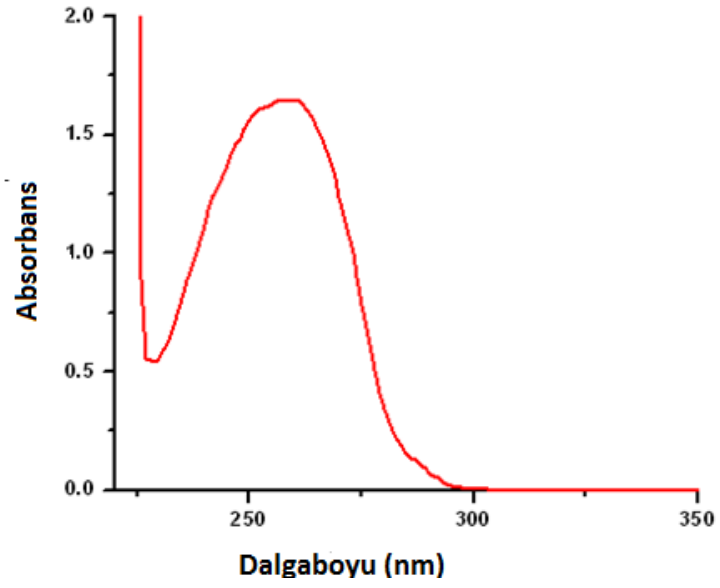
IR (ATR): $3300 (-\text{OH})$, $3007 (\text{aromatik})$, $1476(\text{C-H})$, $1580 (\text{C=C}) \text{ cm}^{-1}$.



Şekil 4. 8 Tiyofen-2,5-Diboronik Asit sentezi



Şekil 4. 9 2,5-Tiyofen Diboronik Asit' in ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4. 10 2,5-Tiyofen Diboronik Asit'in CH₂Cl₂ ' deki absorpsiyon spektrumu

4.3 5,5'-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2'-bitiyofen

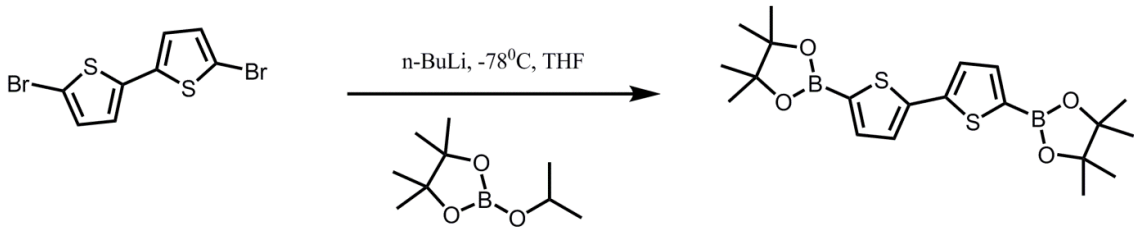
(DiborolanDiTh) Sentezi ve Karakterizasyonu

1.6 M n-BuLi (12.8 mL, 20.5 mmol) 40 mL THF içerisindeki 5,5'-dibromo-2,2'-bitiyofen (10 mmol) üzerine -78°C ' de karıştırılarak damla damla ilave edildi ve sonra çökelti oluşumu gözlemlendi. -78°C ' de reaksiyon karışımı yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (4.28 mL, 21 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı -78°C ' de 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karışmaya bırakıldı (Zhan vd.[83]).

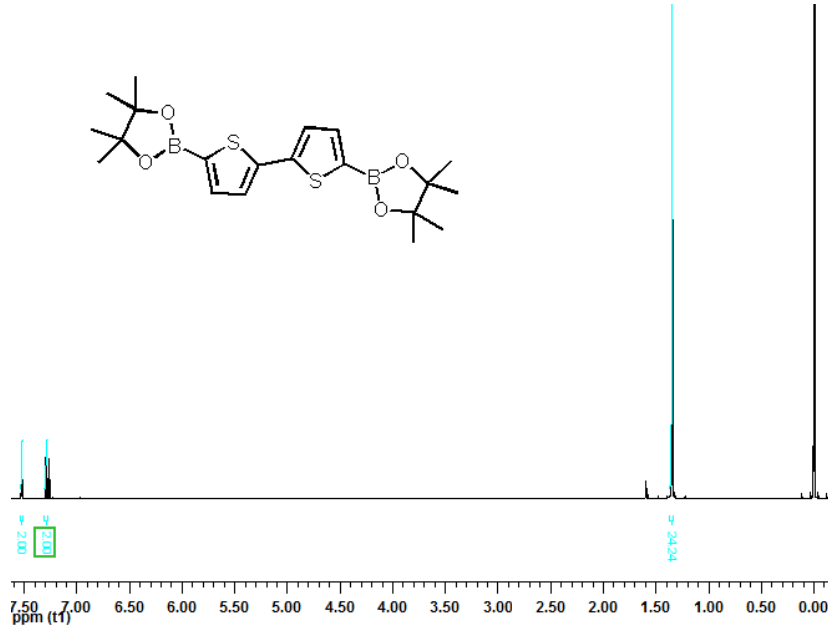
Elde edilen ürün karışımı 5 N' lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzüldü ve çözücü uçurularak elden edilen ürün metanol ile yıkandı. Saf ürün karakterize edildi (Şekil 4.11). Elde edilen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu Şekil 4.12' de gösterilmektedir.

M_A ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{B}_2$): 416 g mol $^{-1}$, GC-MS m/z (%): 416 (M+).

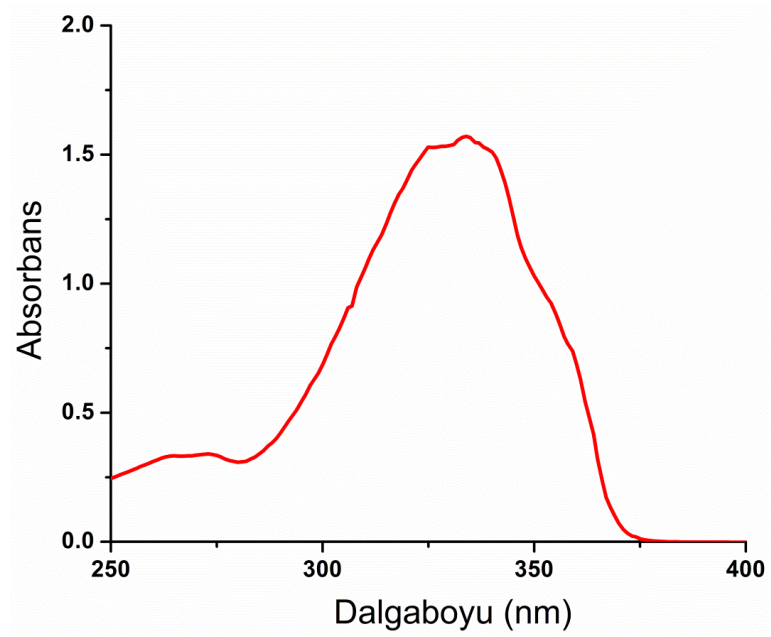
IR (ATR): 3043 (aromatik), 2976 (alifatik), 1476(C-H), 1578 (C=C) cm^{-1} .



Şekil 4. 11 DiborolanDiTh sentezi



Şekil 4. 12 DiborolanDiTh in $CDCl_3$ ' de alınan 1H -NMR spektrumu.



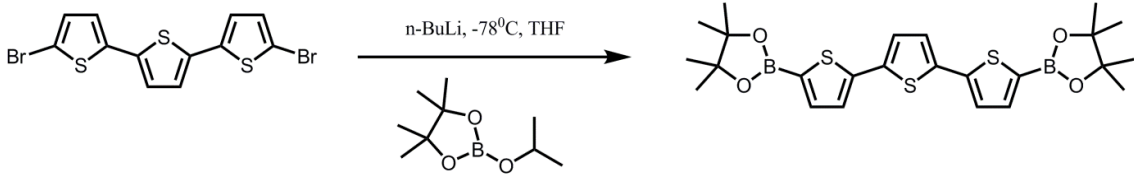
Şekil 4. 13 DiborolanDiTh'in $[5 \times 10^{-5} M]$ CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu

4.4 5,5''-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)-2,2':5',2''-tertiyofen (DiBorolanTerTh) Sentezi ve Karakterizasyonu

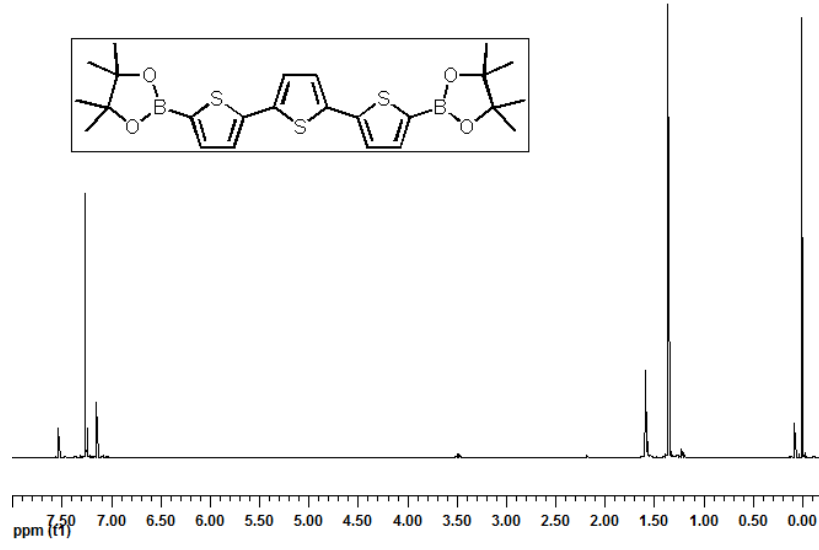
1.6 M n-BuLi (12.8 mL, 20.5 mmol) 40 mL THF içerisindeki 5,5''-dibromo-2,2':5',2''-tertiyofen (10 mmol) üzerine -78°C ' de karıştırılarak damla damla ilave edildi ve sonra çökelti oluşumu gözlemlendi. -78°C ' de yarım saat karışan reaksiyon karışımı üzerine 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (4.28 mL, 21 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı -78°C ' de 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karıştırıldı (Wei, [84]). Elde edilen ürün karışımı 5 N' lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzüldü ve çözücü uçurularak elden edilen ürün metanol ile yıkandı. Saf ürün karakterize edildi (Şekil 4.14). Elde edilen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.15' de gösterilmektedir.

M_A ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}_3\text{B}_2$): 496 g mol^{-1} , GC-MS m/z (%): 496 (M+).

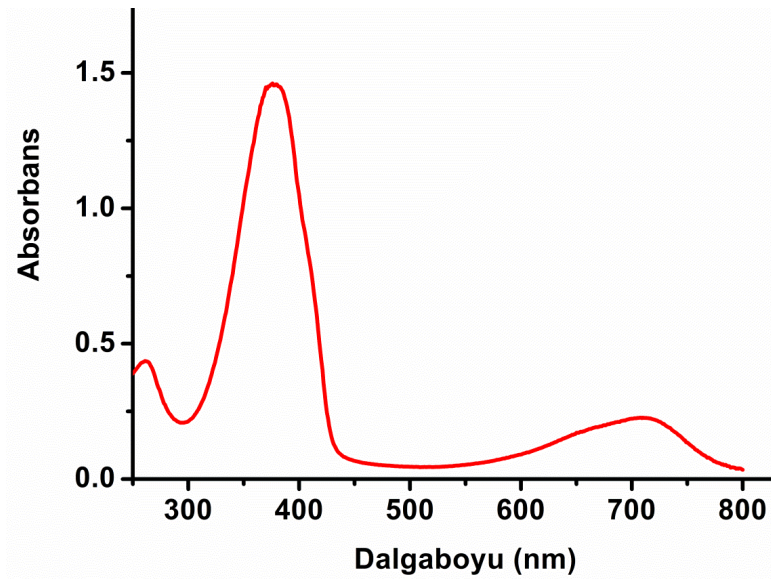
IR (ATR): 3050 (aromatik), 2979 (alifatik), 1430 (C-H) 1555 (aromatik C=C) cm^{-1} .



Şekil 4. 14 DiBorolanTerTh sentezi



Şekil 4. 15 DiBorolanTerTh'in CDCl_3 ' de alınan ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4. 16 DiBorolanTerTh' in CH_2Cl_2 ' deki absorpsiyon spektrumu.

4.5 Oligotiyofen Türevlerinin Karakterizasyonu Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

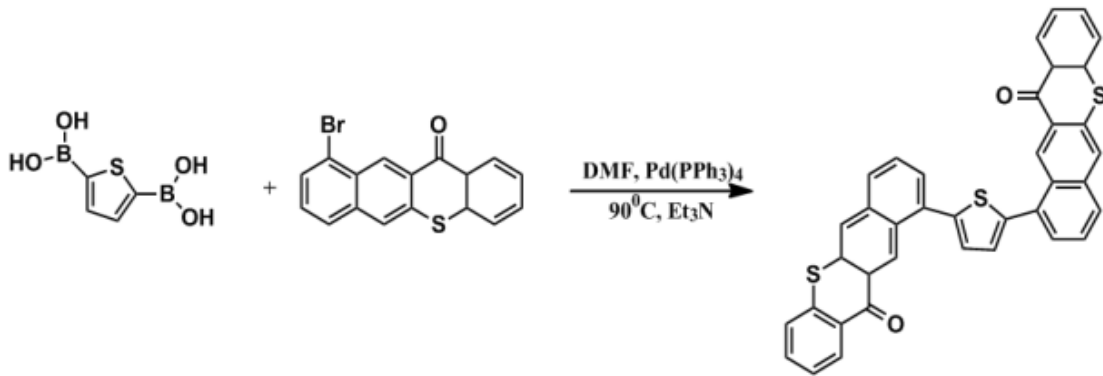
4.5.1 10-(5-(12-okzo-11a,12-dihidro-5aH-benzo[b]tiyokznten-10-il)tiyofen-2-il)-4aH-benzo[b]tiyokzanten-12(12aH)-on (DiTXNp-Th)' un Sentezi ve Karakterizasyonu

Reaksiyon yandan vanalı balon içerisinde ve argon atmosferinde gerçekleştirildi. 2.0×10^{-3} mol TX-1-BrNp, 1.0×10^{-3} mol 2,5-tiyofen diboronik asit ve 2.0×10^{-5} mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ DMF içerisinde çözülerek, 2 mL trietilamin ilavesi ile argon atmosferinde 90°C ' de 1 gün boyunca karıştırıldı (Şekil 4.17).

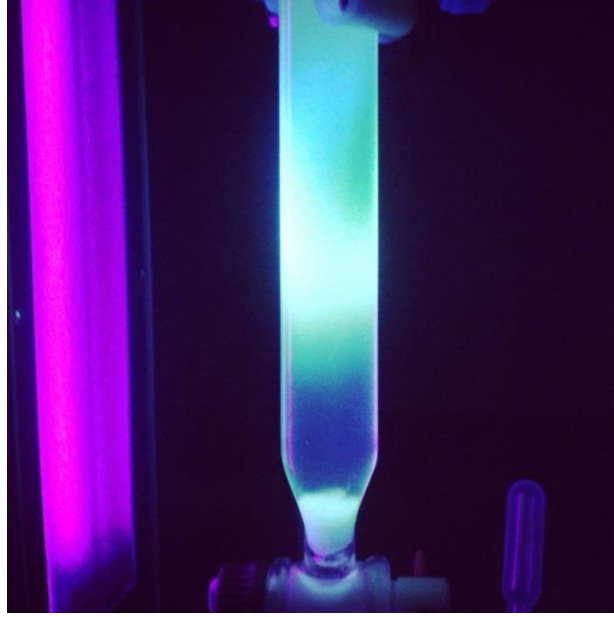
Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek yürütüldü. TLC' de yüksek floresansa sahip ürüne ait yeşil spot (Şekil 4.18) için saflaştırma tekniği olarak aşağıdaki prosedür uygulandı.

Öncelikle reaksiyonda çözücü olarak kullanılan DMF yaklaşık 200 mL tuzlu su ile bozularak, ürün CHCl_3 fazına alınarak 2 kez distile su ile yıkandı. CHCl_3 döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak ham ürün elde edildi. Alınan ürün CHCl_3 ile kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı ve yeşil renkte ürün elde edildi (Şekil 4.18).

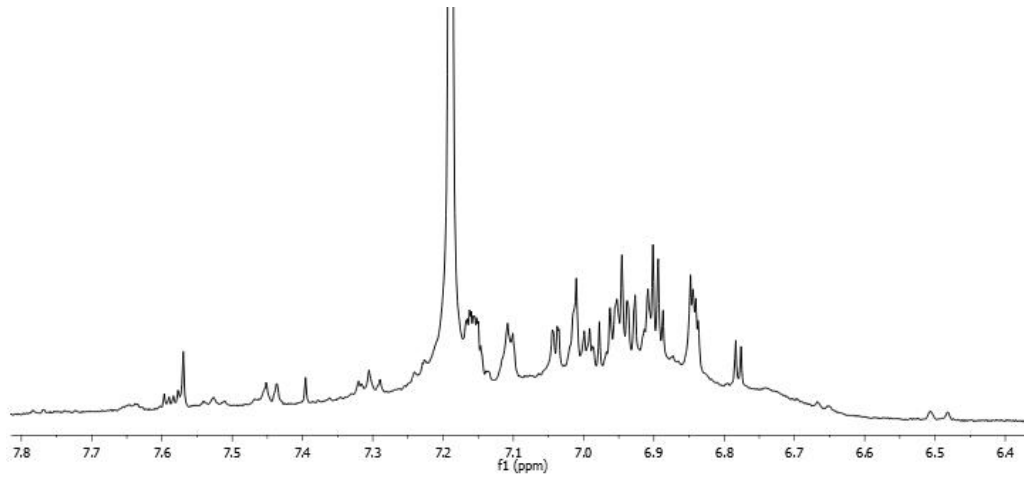
IR (ATR): 3050 (aromatik), 1750 (keton karbonil C=O), 1555 (aromatik C=C) cm^{-1} .



Şekil 4. 17 DiTXNp-Th'in sentezi

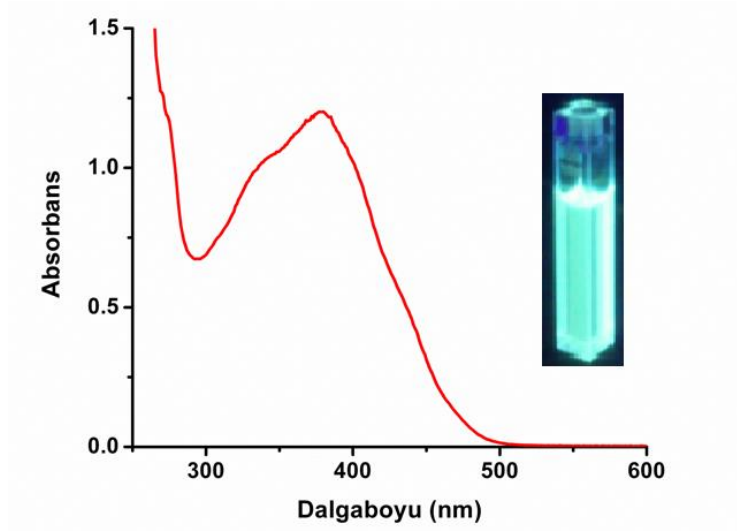


Şekil 4. 18 DiTXNp-Th' nin UV ışık altındaki görünümü



Şekil 4. 19 DiTXNp-Th' nin CDCl₃' teki ¹H-NMR spektrumu

4.5.1.1 DiTXNp-Th' nin Absorpsiyon Özellikleri



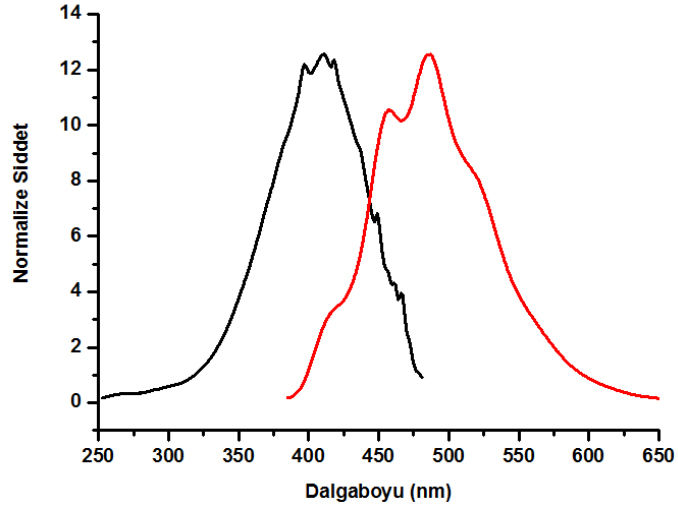
Şekil 4. 20 DiTXNp-Th' nin CHCl₃' teki absorpsiyon spektrumu

DiTXNp-Th' nin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumuna bakıldığında, sentezlenmiş olan oligotiyofen türevinin 380 nm civarında tipik tiyokzanton pikini verdiği ve absorpsiyonun 500 nm' ye kadar uzandığı görülmektedir. Molar absorptivite katsayısının $\epsilon_{390}=1724 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

4.5.1.2 DiTXNp-Th' nin Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

DiTXNp-Th' nin CHCl₃' deki çözeltisi 380 nm' de uyarılarak Şekil 4.21' de verilen floresans uyarılma ve yayılım spektrumunu elde edildi.

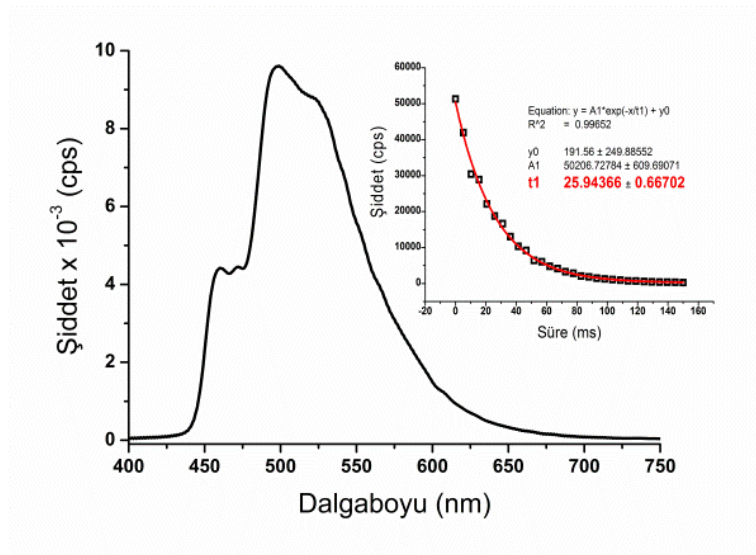
Floresans kuvantum verimi için çözücü olarak CHCl₃ kullanıldı ve eşitlik 4.1' e göre; $\phi_f = 0.116$ olarak hesaplandı.



Şekil 4. 21 DiTXNp-Th' nin CHCl_3 ' deki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu

DiTX-NpTh' nin uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 448 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak 267 kJ. mol^{-1} olarak bulundu.

DiTXNp-Th' nin triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla 2-Me-THF çözeltisi içerisinde 77^0K ' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.22).

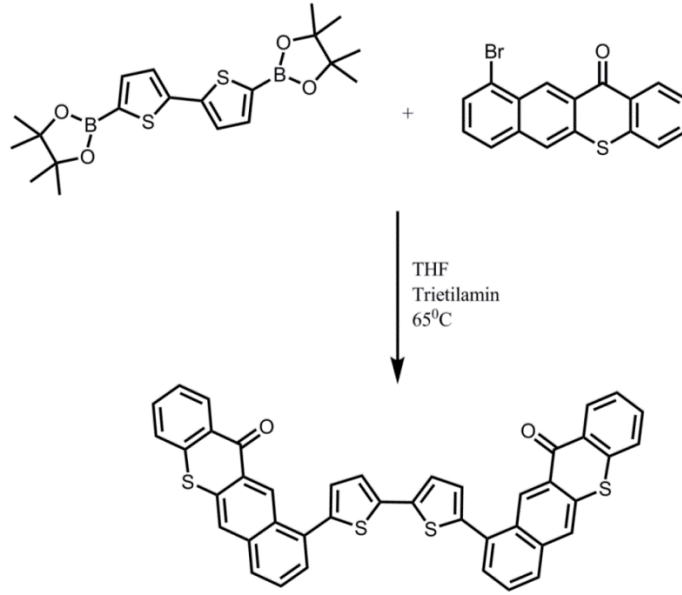


Şekil 4. 22 DiTXNp-Th' nin 2-Me-THF' deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77^0K ' de)

Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ($\lambda_{\text{maks}}= 510 \text{ nm}$) karşı gelen triplet enerjisi $E_T= 235 \text{ kJ/mol}$ olarak ve 510 nm 'deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 25 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü DiTXNp-Th triplet konfigürasyonunun $n \rightarrow \pi^*$ olduğunu işaret etmektedir.

4.5.2 10,10'-(2,2'-bitiyofen-5,5'-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) sentezi (DiTXNp-DiTh) Sentezi

Yandan vanalı reaksiyon balonu içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonda, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ TX-1-BrNp ve $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ DiTXNp-DiTh, $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ varlığında THF içerisinde çözüldükten sonra reaksiyon balonundan bir saat argon geçirildi. Daha sonra argon geçirilmiş olan reaksiyona 2 mL trietilamin ilave edildi. Reaksiyon 65°C argon atmosferinde 2 gün boyunca karıştırıldı (Wei vd. [84]).



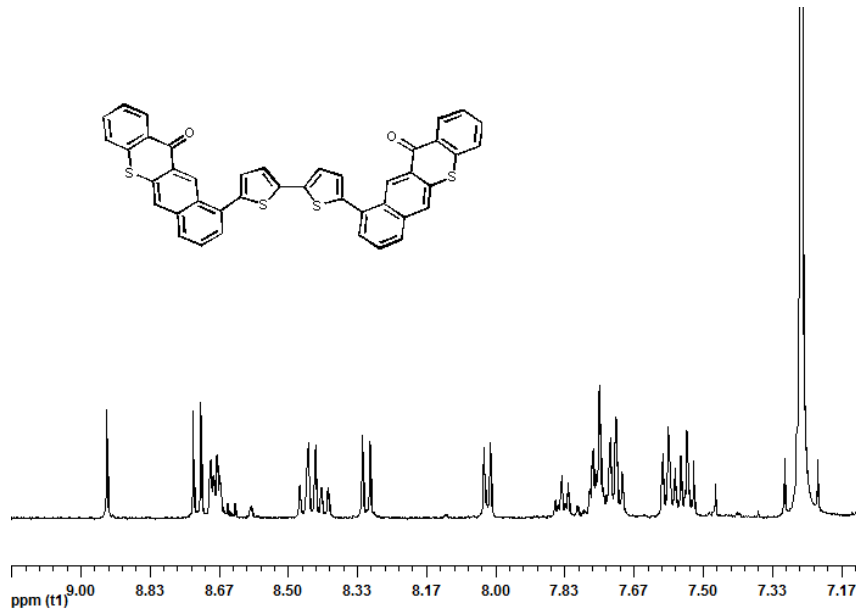
Şekil 4. 23 DiTXNp-DiTh sentezi

İki günün sonunda elde edilen pembe ürün preparatif tabaka kullanılarak (Etilasetat:hekzan; 1:4) saflaştırıldı (Verim: % 20).

IR (ATR): 3048 (aromatik), 1689 (C=O), 1581 (C=C) cm^{-1} .



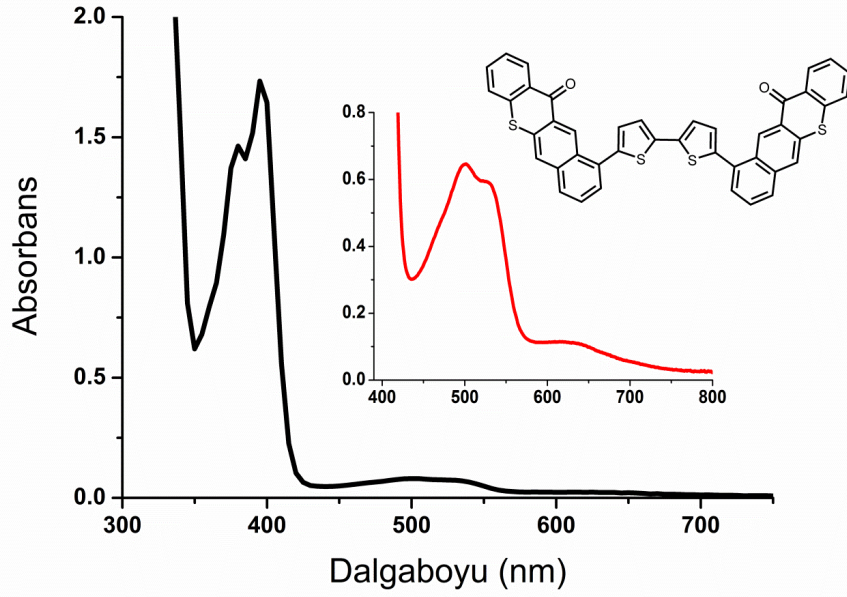
Şekil 4. 24 DiTXNp-DiTh' nin uv ışık altında görünümü



Şekil 4. 25 DiTXNp-DiTh' nin CDCl₃' deki ¹H NMR spektrumu

4.5.2.1 DiTXNp-DiTh'nin Absorpsiyon Özellikleri

DiTXNp-DiTh'nin absorpsiyon spektrumu çözücü olarak kloroform kullanılarak çekildi ve DiTXNp-DiTh'nin absorpsiyon spektrumu aşağıda verilmiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4. 26 DiTXNp-DiTh'nin CHCl_3 ' deki absorpsiyon spektrumu

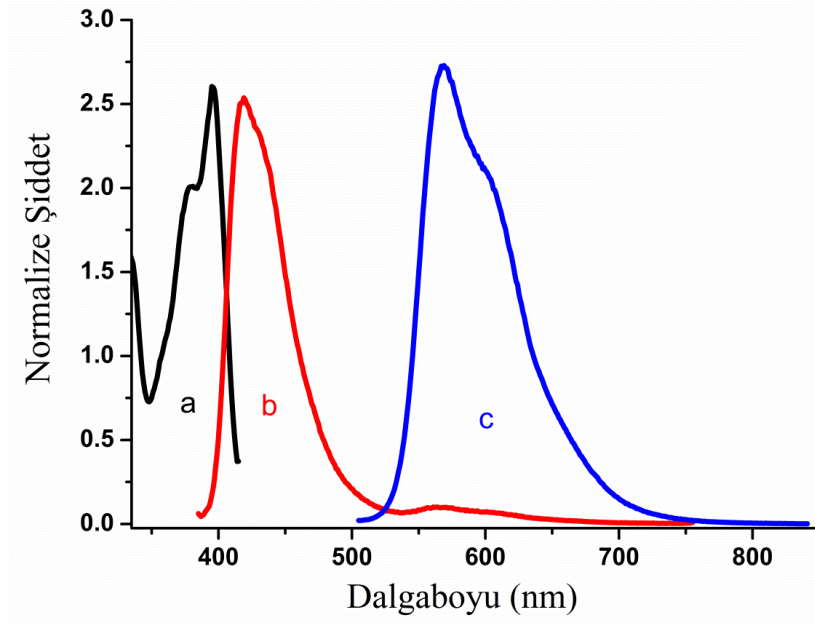
DiTXNp-DiTh'nin 380 – 400 nm arasındaki absorpsiyon özelliğinin tiyokzantona benzer olduğunu göstermektedir. 450 - 700 nm arasındaki absorpsiyon ise beklediğimiz gibi iki uçtaki kromofor grubun etkisi sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir ve bu sonuç elde edilen maddenin gelişmiş özelliklere sahip olacağını göstermektedir. DiTXNp-DiTh'nin molar absorptivite katsayıları dalga boylarına göre ϵ_{319} : 4823, ϵ_{333} : 3705, ϵ_{380} : 2473 ve ϵ_{395} : 2913 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.

4.5.2.2 DiTXNp-DiTh'nin Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

DiTXNp-DiTh' nin floresans uyarma ve yayılım spektrumları, floresans spektroskopisi fosforesans ömrü ve triplet enerji değeri fosforesans spektroskopisi yöntemleriyle hesaplandı. Uygun çözücü içerisinde çözülen fotobaşlatıcı belirli dalgaboyunda uyararak floresans yayılım spektrumu ve bu yayılım spektrumunun maksimumundan yararlanılarak fotobaşlatıcıya ait floresans uyarılma spektrumu elde edildi. Floresans kuvantum verimi için çözücü olarak CHCl_3 kullanıldı ve eşitlik 4.1' e göre; $\phi_f = 0,0130$ olarak hesaplandı.

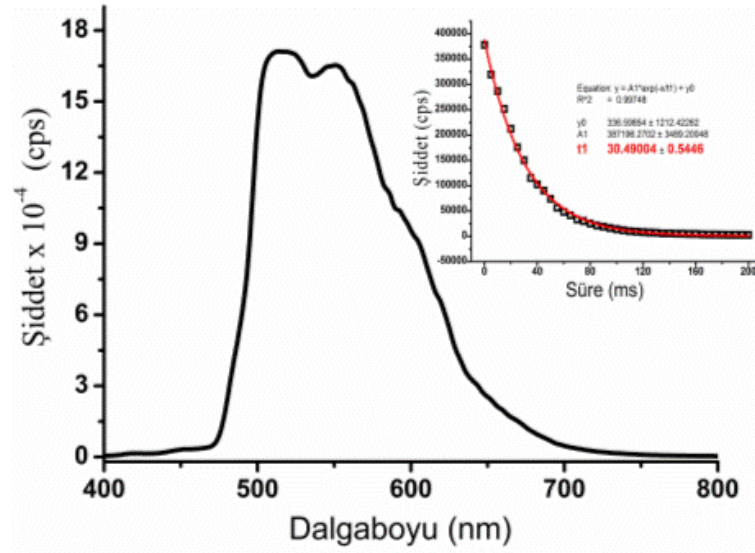
406 nm deki floresans yayılım ve uyarılma spektrumlarının kesişim noktasından DiTXNp-DiTh'in singlet hal enerjisi 294 kJ/mol olarak hesaplandı.

Şekil 4.27’de floresans yayılım spektrumu farklı iki uyarma dalga boyu için verilmiştir. Uyarma ve yayılım spektrumlarının her ikisinde ayna görüntüsüne sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 27 DiTXNp-DiTh'nin CHCl_3 ' deki floresans uyarılma ve yayılım spektrumu

DiTXNp-DiTh' nin triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla etanol çözeltisi içerisinde 77°K ' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.28).

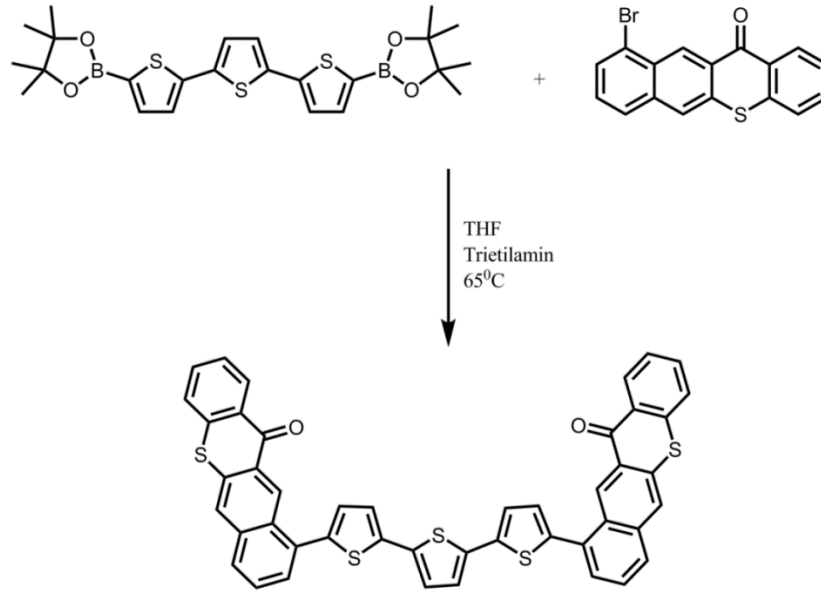


Şekil 4. 28 DiTXNp-DiTh' nin etanoldeki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77°K ' de)

Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ($\lambda_{\text{maks}} = 514 \text{ nm}$) karşı gelen triplet enerjisi $E_T = 233 \text{ kJ/mol}$ olarak ve 514 nm 'deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 30 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü DiTXNp-DiTh' nin triplet hal konfigürasyonunun $n \rightarrow \pi^*$ olduğunu işaret etmektedir.

4.5.3 10,10'-(2,2':5',2''-tertiyofen-5,5''-diil) bis (12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) (DiTXNp-TerTh) Sentezi ve Karakterizasyonu

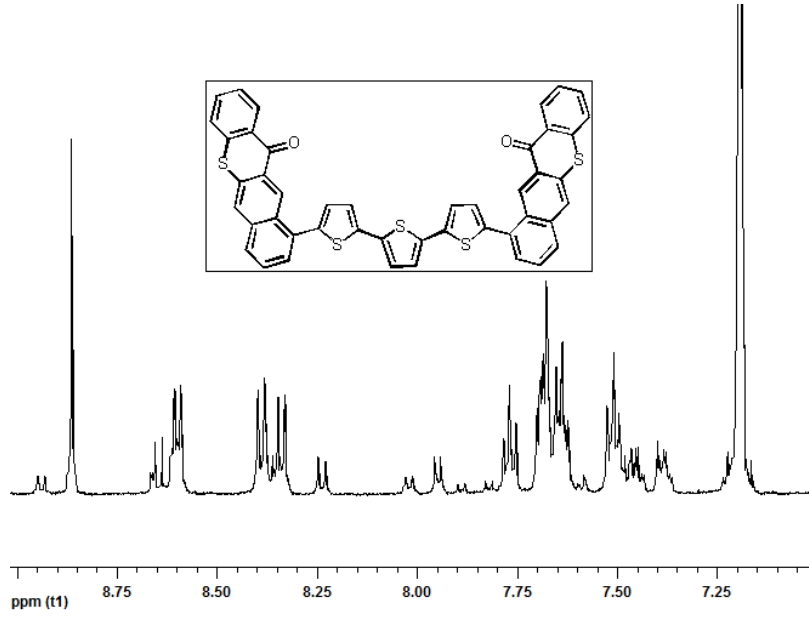
Yandan vanalı reaksiyon balonu içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonda, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ TX-1BrNp ve $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ DiBorolanTerTh, $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ varlığında THF içerisinde çözüldü. Daha sonra balondan bir saat argon geçirildi, daha sonra içerisinden argon geçirilen 2 mL trietilamin ilave edildi. Reaksiyon 65°C 'de inert atmosferde 2 gün boyunca karıştırıldı (Şekil 4.29).



Şekil 4. 29 DiTXNp-TerTh sentezi

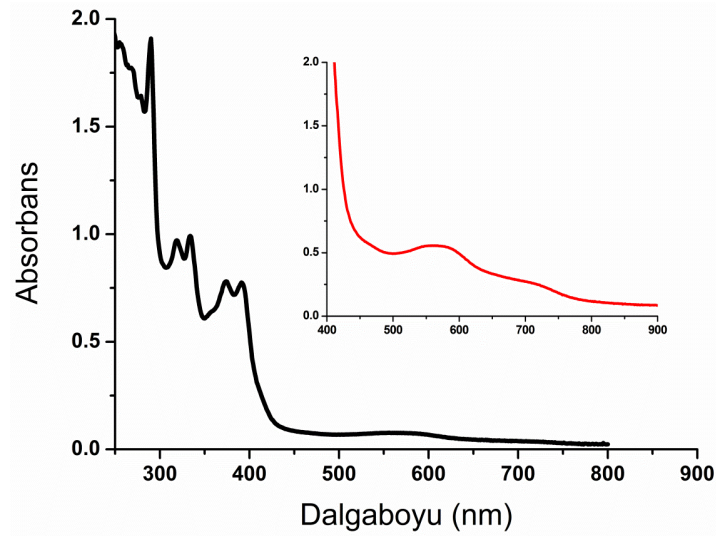
İki günün sonunda elde edilen ürün preparatif tabaka kullanılarak (Etilasetat: hekzan; 1:4) saflaştırıldı ve pembe spot alındı (Verim: % 15).

IR (ATR): 3030 (aromatik), 1640 (C=O), 1535 (C=C) cm^{-1} .



Şekil 4. 30 DiTXNp-TerTh' nin $CDCl_3$ ' deki 1H NMR spektrum

4.5.3.1 DiTXNp-TerTh' nin Absorpsiyon Özellikleri



Şekil 4. 31 DiTXNp-TerTh' nin $CHCl_3$ ' deki absorpsiyon spektrumu

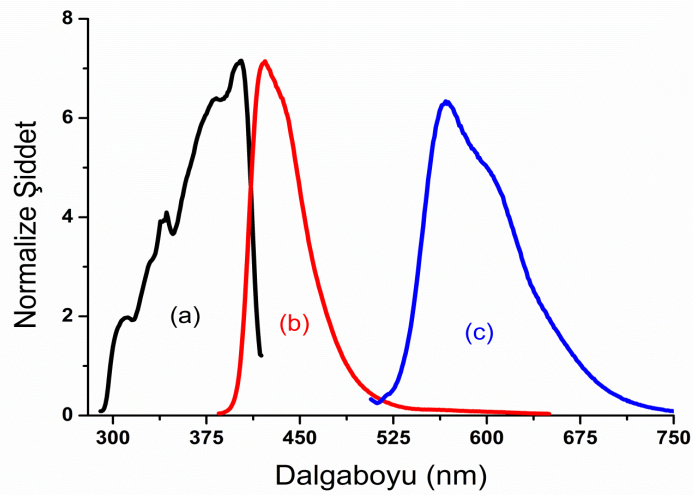
DiTXNp-TerTh' nin absorpsiyon spektrumu kloroform çözeltisinde alındı. Uç grup olarak takılan fotobaşlatıcının sahip olduğu kromoforik grup nedeniyle maddenin 500-700 nm arasında da absorpsiyon gözlenmektedir. Görünür bölgede absorpsiyona sahip olan

oligomerin farklı dalgaboyu maksimumlarında molar absorptivite katsayıları sırasıyla ϵ_{318} : 3633 ϵ_{333} : 2753, ϵ_{380} : 1900 ϵ_{397} : 2170 L.mol⁻¹.cm⁻¹ olarak hesaplandı.

4.5.3.2 DiTXNp-TerTh' nin Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

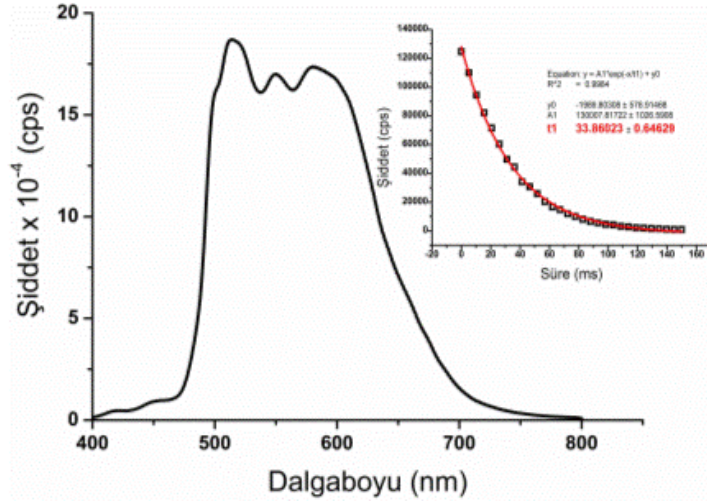
Sentezlenen DiTXNp-TerTh' nin CHCl₃'deki çözeltisi 380 nm' de uyarılarak Şekil 4.32'de verilen floresans uyarılma ve yayınım spektrumu elde edildi. Floresans kuvantum verimi için çözücü olarak kloroform ve standart olarak 9,10-Difenilantrasen kullanıldı ve eşitlik 4.1' e göre; $\phi_f = 0,0136$ olarak hesaplandı. DiTXNp-TerTh' nin uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının 411 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak 291 kJ.mol⁻¹ olarak bulundu.

Şekil 4.32'de floresans yayınım spektrumu farklı iki uyarma dalga boyu için verilmiştir. Uyarma ve yayınım spektrumlarının her ikisinde ayna görüntüsüne sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 32 DiTXNp-TerTh' nin CHCl₃' deki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu

DiTXNp-TerTh' nin triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla etanol çözeltisi içerisinde 77 °K' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4.33).



Şekil 4. 33 DiTXNp-TerTh'nin 2-Me-THF' deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77⁰K' de)

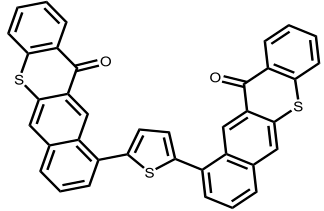
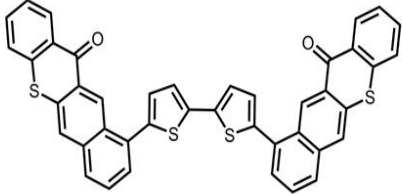
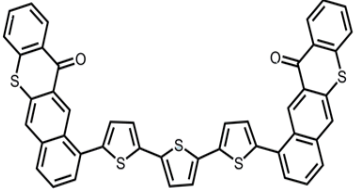
Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ($\lambda_{maks}= 514$ nm) karşı gelen triplet enerjisi $E_T= 233$ kJ/mol olarak ve 514 nm' deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden yaklaşık olarak 34 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü DiTXNp-TerTh' nin triplet hal konfigürasyonunun $n \rightarrow \pi^*$ olduğunu işaret etmektedir.

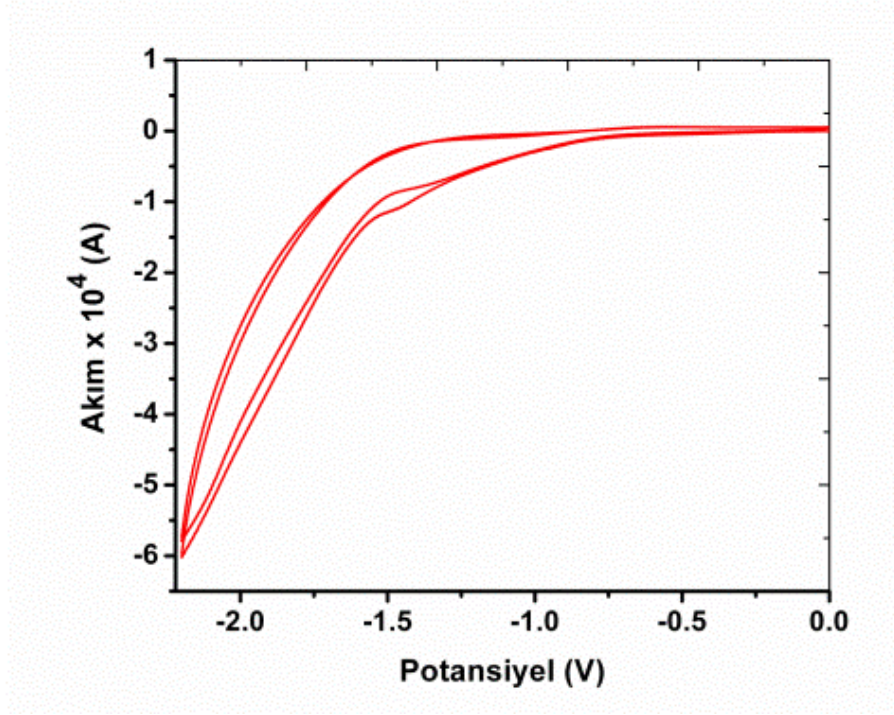
4.6 Dönüşümlü Siklik Voltametri (CV) Ölçümleri

Suzuki kenetlenme reaksiyonları sonucu elde edilen naftalen türevli bileşiklerin iletkenlik özellikleri döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak incelendi. Dönüşümlü voltametrde dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde olmalıdır. Organik bileşikler için dönüşümlü voltametri kullanılırken, elektron verme veya alma kolaylığına sahip kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlanır ve üç elektrot, çözeltiye sırası ile yerleştirilir. Daha sonra çalışma elektrotuna zamana bağlı olarak değişen akım ve potansiyel uygulanır.

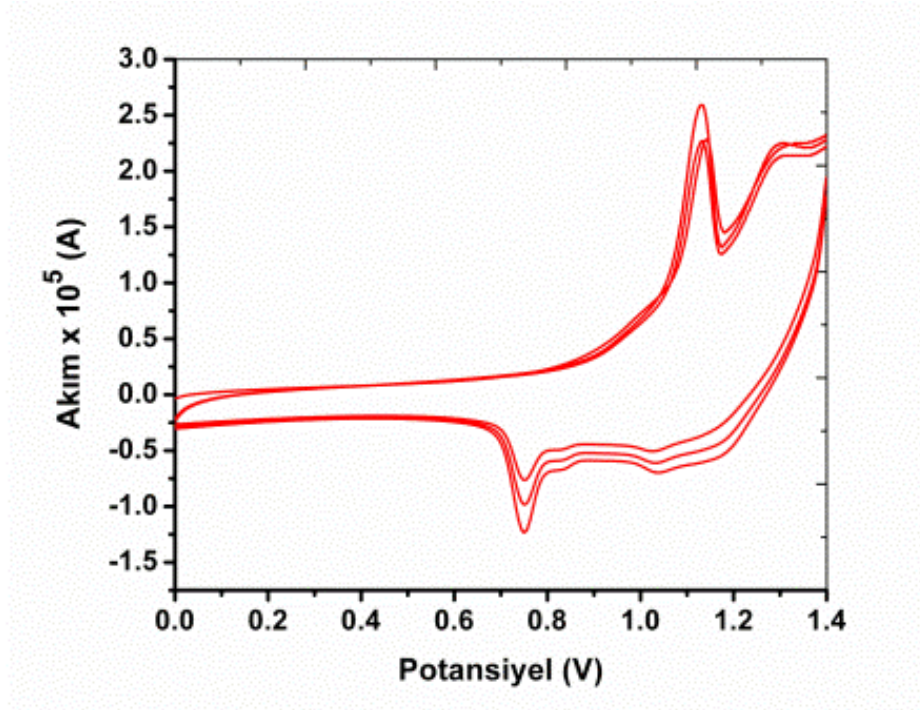
Bu çalışmalar esnasında $(C_4H_9)_4NClO_4$ tuzu CH_2Cl_2 da çözündü ve örneklerin hepsi bu hazırlanan tuz çözeltisinde çözüldü.

Çizelge 4.1 Sentezlenen oligotiyofenlerin E_g^{opt} ve E_g^{el} değerleri

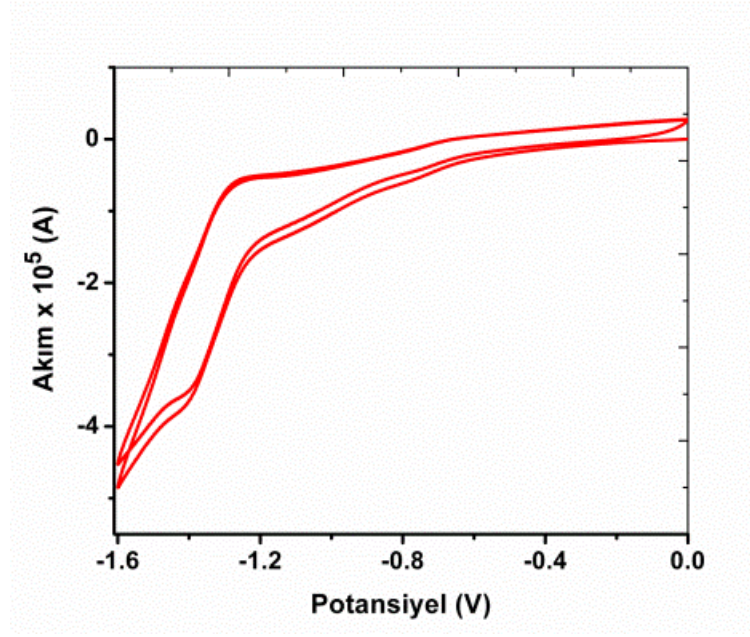
Sentezlenen oligotiyofenler	E_g^{opt}	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^{el} (eV)
	2.63	-5.42	-3.03	2.39
	1.97	-5.37	-3.26	2.11
	1.61	-5.64	-3.09	2.55



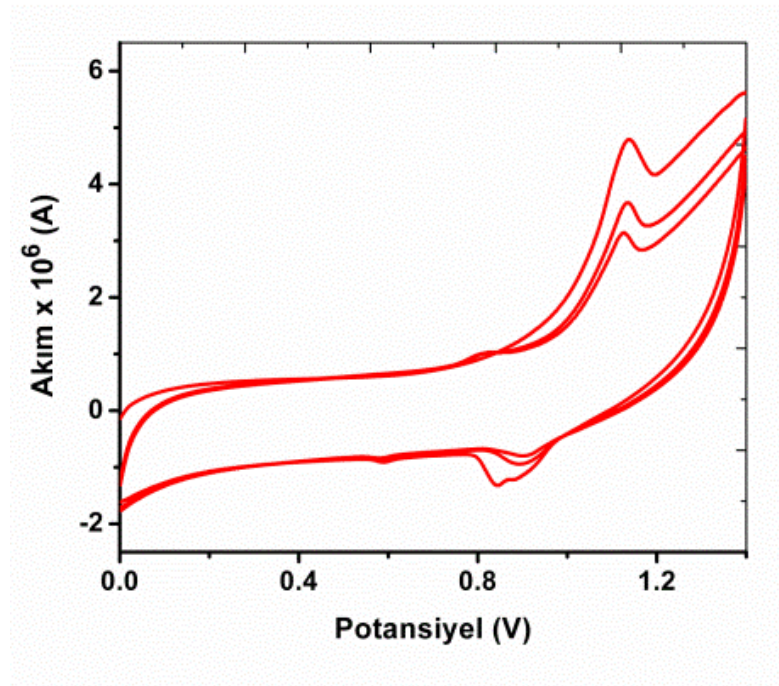
Şekil 4. 34 DiTXNp-Th' nin n bölgesi redüksiyonu



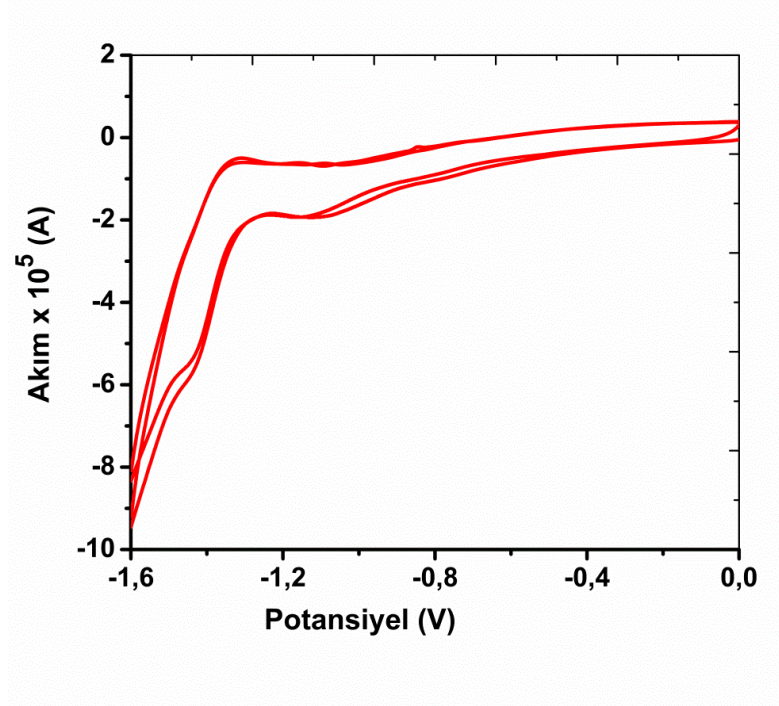
Şekil 4. 35 DiTXNp-Th' nin p bölgesi oksidasyonu



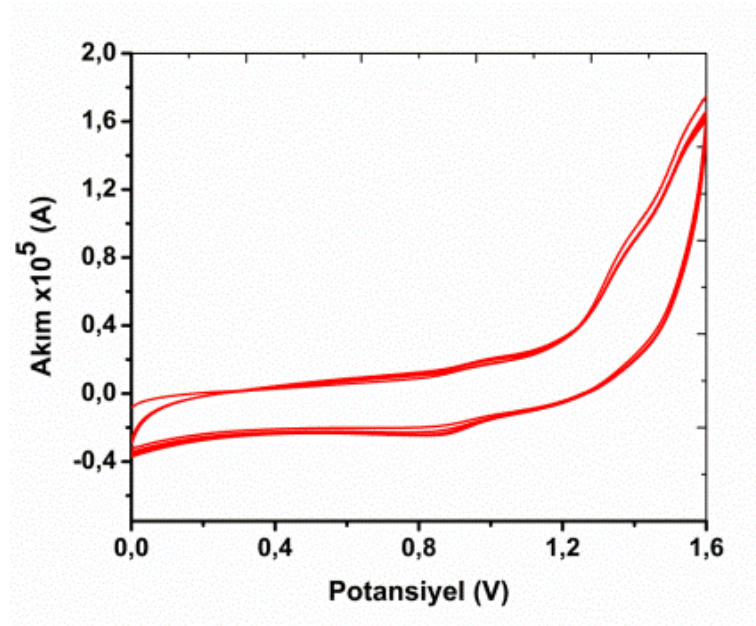
Şekil 4. 36 DiTX-DiTh' nin n bölgesi redüksiyonu



Şekil 4. 37 DiTX-DiTh' nin p bölgesi oksidasyonu

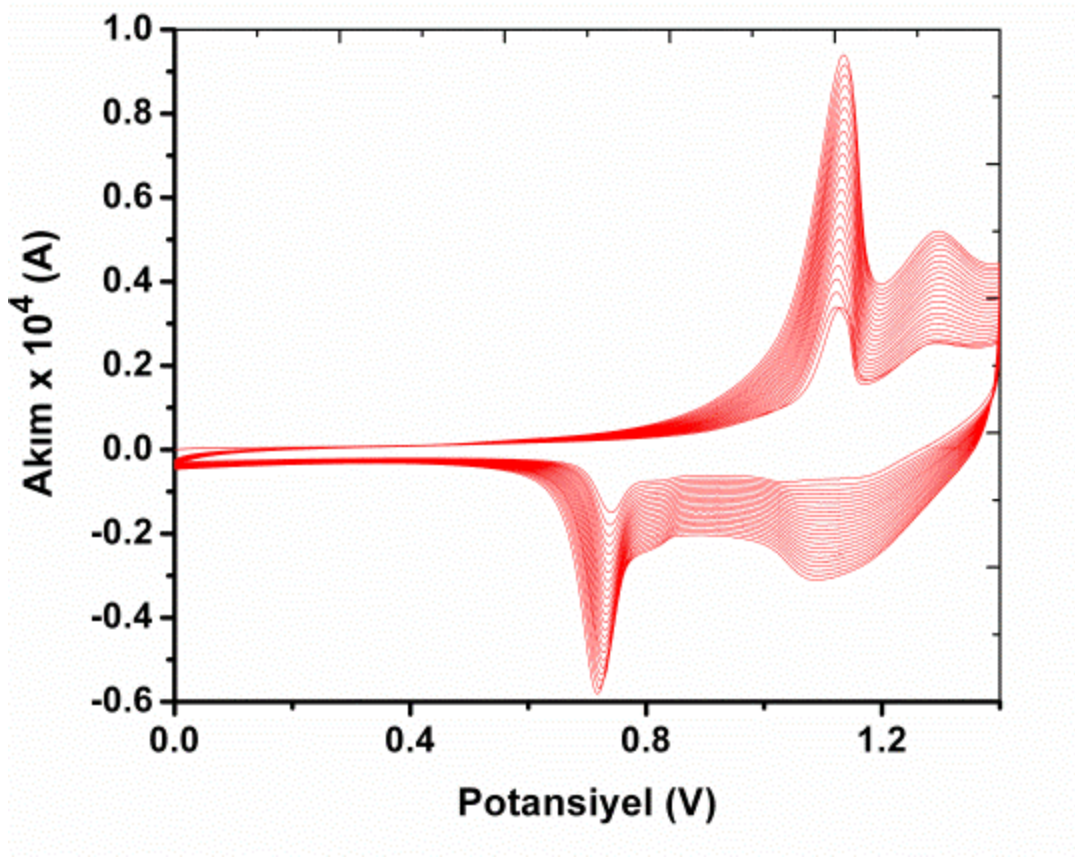


Şekil 4. 38 DiTX-TerTh' nin n bölgesi redüksiyonu



Şekil 4. 39 DiTX-TerTh' nin p bölgesi oksidasyonu

Yapılan döngüsel voltametri incelemeleri sonucunda ditxnaftalentiyofen bileşğinin elektropolimerizasyona uğradığı gözlenmiştir. Aşağıda elektropolimerizasyona uğrayan bu bileşğın grafiğı ayrıca belirtilmiştir.

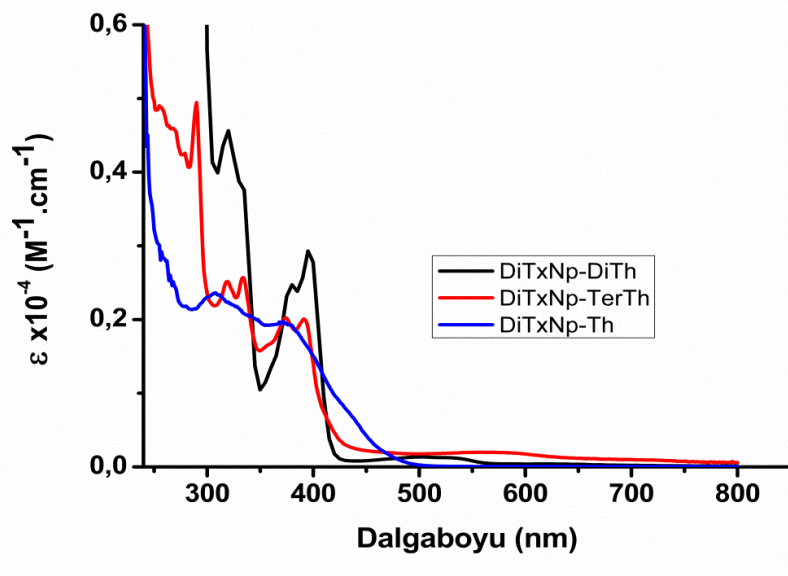


Şekil 4. 40 DiTXNp-Th' nin elektropolimerizasyonu

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tiyokzanton naftalen uç grubuna sahip tekli, ikili ve üçlü tiyofen grubu içeren bir seri oligomer sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Oligotiyofenlerin sentezi esnasında bir seri sentez metodu verimi artırmak amacıyla denenmiştir. Paladyum katalizörlü Suzuki kenetlenme reaksiyonları uygun sentez yöntemi olarak seçilmiştir.

Suzuki kenetlenme reaksiyonları ile sentezleri gerçekleştirilen Tiyokzanton naftalen uç grubunu içeren tekli , ikili ve üçlü tiyofen halkasına sahip oligotiyofenlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişim Şekil 5.1 de verilmiştir. Hedeflendiği gibi üçlü tiyofen halkasına sahip oligotiyofenin absorpsiyon spektrumunun görünür bölgeye kaydığı Şekil 5.1. den görülmektedir.



Şekil 5. 1 Sentezlenen oligotiyofenlerin absorpsiyon spektrumları

Sentezlenen oligotiyofenlerin fotofiziksel özelliklerini kıyaslamak amacıyla UV-Vis absorpsiyon, Floresans ve Fosforesans emisyon özellikleri incelendi ve elde edilen sonuçlar özet bir tablo ile çizelge 5.1' de verildi.

Tiyofen halkasında ki artışın floresans kuvantum veriminde artışa neden olduğu görülmektedir. Ayrıca tiyofen halkasında ki artışın optik özelliklerde, görünür bölgede ki absorpsiyon karakteristiğinde kaymaya neden olduğu görülmektedir.

Çizelge 5. 1 Oligotiyofen bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri

Bileşikler	λ_{\max}	ϵ	Φ_f	E_S (kJ/mol)	E_T (kJ/mol)	τ_p (ms)
TX-1-NpBr	376	10900	0,0064	296	232	44
	394	12800				
DiTXTh	390	1724	0,1160	267	235	25
DiTXdiTh	319	4823	0,0130	294	233	30
	333	3705				
	380	2464				
	395	2913				
DiTXterTh	319	3633	0,0136	291	233	34
	333	2753				
	380	1900				
	397	2170				

Tiyofen grubunun üç olduğu oligotiyofen ile iki adet tiyofen içeren oligotiyofenin optik özellikleri kıyaslandığında molar absorptivite değerlerinin tiyofen halka sayısında ki artışla ters orantı gösterdiği bulunmuştur. Floresans özellikleri kıyaslandığında singlet enerji değerleri tiyofen halkasının ikiye çıkmasıyla artış gösterdiği bulunurken floresans kuvantum veriminin yaklaşık iki kat kadar arttığı ikili ve üçlü tiyofen halkaları içeren oligotiyofenler için hesaplanmıştır. Diğer üç oligotiyofen için triplet enerji değerleri hemen hemen aynı kalırken fosforesans ömrü artış göstermektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında döngüsel voltametri çalışmaları yer almaktadır. Bir molekülün redoks potansiyelini incelemek için en yaygın kullanılan metodlar arasındadır. Elde edilen voltammogram redoks prosesinin olduğu potansiyelleri saptamak için kullanılır. Anodik ve katodik potansiyeller elde edilir. Elektrokimyasal spektrumlarından sadece potansiyeller değil, ayrıca elektrodepolama ve iletken polimerler durumunda elektropolimerizasyon kaydı için kullanılır.

HOMO, LUMO ve elektrokimyasal band boşluklarını döngüsel voltametriden ve optik band boşluklarıda UV spektroskopisinden hesaplanmıştır ve çizelge 4.1' de verilmiştir. Oligotiyofenlerin elektrokimyasal band boşlukları sırasıyla 2.39, 2.11 ve 2.55 yükseltgenme ve indirgenme piklerinin arasındaki farktan hesaplanmıştır. Optik band boşlukları sırasıyla 1.26, 1.97 ve 1.61 arasında değişmektedir.

Konjuge polimerlerde band boşluğu polimer omurgasındaki konjugasyonun artmasıyla azalır. Çizelge 4.1 den de görüleceği gibi tiyofen halkasında artışın olumlu etkisi gözükmele beraber kesin bir sonuca varılmamaktadır.

DiTX-NpTh'nin döngüsel voltametri sonuçlarına bakıldığında (Şekil 4.40) her bir başarılı döngüden sonra tersinir piklerin akım şiddetlerindeki artış, açıkça elektroaktif polimerin oluşumunu işaret etmekte olup elektrodun yüzeyinde toplandığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda DiTxNpTh'nin elektropolimerizasyon çalışmalarının detaylandırılması planlanmakta olup sentezlenen oligotiyofenlerin tanımlı yapıları ve kontrollü konjugasyon uzunluğunun çözelti halindeki optik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Gelecekteki çalışmalarda katı haldeki optik özelliklerinin incelenmesi planlanmaktadır.

-
- [1] Schnabel W., (2007), "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAA, Weinheim.
- [2] Decker, C. ve Moussa, K., (1988). "A New Method for Monitoring Ultra-Fast Photopolymerizations by Real-Time Infra-Red (RTIR) Spectroscopy", *Die Makromolekulare Chemie*, 189:2381-2394.
- [3] Litvinov, V.M. ve Dias, A.A., (2001). "Analysis of Network Structure of UV-Cured Acrylates by H-1 NMR Relaxation, C-13 NMR Spectroscopy, and Dynamic Mechanical Experiments", *Macromolecules*, 34:4051-4060.
- [4] Guillot, G., Nunes, T.G., Ruaud, J.P. ve Polido, W., (2004). "Aspects of the Photopolymerization of a Commercial Dental Resin Studied by H-1 Magnetic Resonance Imaging", *Polymer*, 45:5525-5532.
- [5] Tryson, G.R. ve Shultz, A.R., (1979). "Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 17:2059-2075.
- [6] Fan, S., Boey, F.Y.C. ve Abadie, M.J.M., (2008). "The Application of Thiol-ene Reaction on Preparing UV Curable Bismaleimide-containing Liquid Formulations", *European Polymer Journal*, 44:2123-2129.
- [7] McGettrick, B.P., Vij, J.K. ve McArdle, C.B., (1994). "Characterization of Model Anaerobic Adhesive Cure using Real-time Fourier-Transform IR Spectroscopy and Dielectric Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, 52:737-746.
- [8] Mussatti, F. G. ve Macosko, C. W., (1973). "Rheology of Network Forming Systems", *Polymer Engineering and Science*, 13:236-240.
- [9] Botella, A., Dupuy, J., Roche, A.-A., Sautereau, H. ve Verney, V., (2004). "Photorheometry/NIR spectrometry: An in situ Technique for Monitoring Conversion and Viscoelastic Properties During Photopolymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, 25:1155-1158.
- [10] Esen, C., Kaiser, T. ve Schweiger, G., (1996). "Raman Investigation of Photopolymerization Reactions of Single Optically Levitated Microparticles", *Applied Spectroscopy*, 50: 823-828.

- [11] Steeman, P.A.M., Dias, A.A., Wienke, D. ve Zwartkruis, T., (2004). "Polymerization and Network Formation of UV-Curable Systems Monitored by Hyphenated Realtime Dynamic Mechanical Analysis and Near-Infrared Spectroscopy", *Macromolecules*, 37:7001-7007.
- [12] He, H., Li, L. ve Lee, L.J., (2008). "Photopolymerization and Structure Formation of Methacrylic Acid Based Hydrogels: The Effect of Light Intensity", *Reactive & Functional Polymers*, 68:103-113.
- [13] Kloosterboer, J.G., (1988). "Network Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization and its Applications in Electronics", *Advance Polymer Science*, 84:1-61.
- [14] Decker, C., (1994). "Photoinitiated Curing of Multifunctional Monomers", *Acta Polymer*, 45:333-347.
- [15] Scott ,T.F., Cook, W.D. ve Forsythe, J.S., (2002). "Photo-DSC Cure Kinetics of Vinyl Ester Resins. I. Influence of Temperature", *Polymer*, 43:5839-5845.
- [16] Lee, T.Y., Guymon, C.A., Jönsson, E.S. ve Hoyle, C.E., (2006). "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (Meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.
- [17] Oh, S.J., Lee, S.C. ve Park, S.Y., (2006). "Photopolymerization and Photobleaching of N-Butyl Acrylate/Fumed Silica Composites Monitored by Real Time FTIR-ATR Spectroscopy", *Vibrational Spectroscopy*, 42:273-277.
- [18] Doğruyol, Z., Karasu, F., Balta, D.K., Arsu, N. ve Pekcan, Ö., (2008). "Universality in Gelation of Epoxy acrylate with Various Photoinitiators: A Photo Differential Scanning Calorimetric Study", *Phase Transitions*, 81:935-947.
- [19] Doğruyol, Z., Karasu, F., Temel, G., Balta, D.K., Aydın, M., Keskin, S., Pekcan, Ö. ve Arsu, N., (2010). *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, Chapter XI, Research Signpost, Kerala, India.
- [20] Aydın M., Arsu N. ve Yağcı Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, 24:718-723.
- [21] Aydın, 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 Photoinitiator", *Macromolecules* 38:4133
- [22] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36: 2649-2653.
- [23] Balta, D.K., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., and Turro, N.J., (2007). "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygen", *Macromolecules*, 40(12): 4138-4141

- [24] Gruber, H.F., (1992). "Prog. Polym. Sci.", 17:953-1044.
- [25] Hageman, H.J., (1985). "J. Prog. Org. Coat.", 13:123-150.
- [26] Kuhlmann, R., Schnabel, W., (1978). "Angew. Makromol. Chem", 70:145-157.
- [27] Ledwith, A., Purbrick, M.D., (1973). "Polymer", 14:521-522.
- [28] Ledwith, A., Purbrick, M.D., Bosley J.A., (1978). "J. Oil Colour Chem. Assoc.", 61:95-104.
- [29] Davidson, R.S., (1983). "Adv. Phys. Org. Chem.", 19:1-130.
- [30] Arsu, N., Reetz, I., Yağcı. Y. and Mishra, M.K., (2007). Handbook of Vinyl Polymers: Radical polymerization and Technology, "Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization", 8:142-171.
- [31] Karasu, F., Arsu, N., Jockusch, S., and Turro, N.J., (2009). "Mechanistic Studies of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using a Bifunctional Thioxantane Acetic Acid Derivative as Photoinitiator", *Macromolecules*, 42:7318-7323
- [32] Koleske, J.V., (2002) Radiation Curing of Coatings, ASTM International, Bridgeport, N.J, U.S.A.
- [33] Valeur, B., (2001), "Molecular Fluorescence, Principles and Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [34] Stanforth, P.S, "Catalytic Cross-coupling Reactions in Biaryl Synthesis," *Tetrahedron*. 54, (1998), 263-303. Pappas, S.P., (1985).
- [35] H.P. Dang and Linstrumelle, "An efficient stereospecific synthesis of olefins by the palladium-catalyzed reaction of grignard reagents with alkenyl iodides," *Tetrahedron Lett.* 19, (1978), 191-194.
- [36] S. Baba and E. Negishi, "A novel stereospecific alkenyl-alkenyl cross-coupling by a palladium or nickel-catalyzed reaction of alkenylalanes with alkenyl halides," *J.Am.Chem.Soc.* 98, (1976), 6729-6731.
- [37] G. Zweifel, N.L. Polston and C.C. Whitney, "A stereoselective synthesis of conjugated dienes from alkynes via the hydroboration-iodination reaktion," *J.Am. Chem. Soc.* 90, (1968), 6243-6245.
- [38] Yoshida J., Tamao K., Kakui T. and Kumada M., "A stereoselective synthesis of symmetrical (*E,E*)-1,3-dienes by silver(I) promoted homo coupling of (*E*)-alkenylpentafluorosilicates," *Tetrahedron Lett.* 20, (1979), 1137-1140.
- [39] Posner G.H., *Org. React.* 22, (1975), 253-400.
- [40] Whitesides G.M., Casey C.P., and Krieger J.K., "Thermal decomposition of vinylic copper(I) and silver(I) organometallic compounds," *J. Am. Chem.Soc.* 93, (1971), 1379-1389.
- [41] Cornils, B., Herrmann, W. A., Schlogl, R., Wong, C., (2000). *Catalysis from A to Z, A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH, Weinheim.

- [42] Miyaura, N., Yanagi, Y. and Suzuki, A., (1981), "The Suzuki palladium catalysed cross coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases," *Synth. Commun.*, 11: 513-520.
- [43] Tourillon, G. Skotheim, T.A., Ed.; Marcel Dekker(1986). In *Handbook of Conducting Polymers*. New York,; 1:293
- [44] Katz, H.E., Bao, Z., Gilat, S.L. (2001) "Synthetic chemistry for ultrapure, processable, and high-mobility organic transistor semiconductors" *Acc. Chem. Res.* 34:359
- [45] Otsubo, T., Aso, Y. and Takimiya, K. (2002) "Functional oligothiophenes as advanced molecular electronic materials", *J. Mater. Chem.*, 12: 2565-2575.
- [46] Tian, H., Shi, J., He, B., Hu, N., Dong, S., Yan, D., Zhang, J., Geng, Y., Wang, F., (2007), "Naphthyl and Thionaphthyl End-Capped Oligothiophenes as Organic Semiconductors: Effect of Chain Length and End-Capping" *Adv. Funct. Mater.* 17:1940-1951
- [47] Wayne, R.P., (1970). *Photochemistry, University Lectures*, London.
- [48] Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- [49] Pappas, S.P., (1992). *Radiation Curing Science and Technology*, Plenum Press, Newyork.
- [50] Davidson, R.S., (1999). *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, SITA Technology Ltd., London.
- [51] Turro, N.J., (1991). *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, N.Y.
- [52] Dietliker, K., (1991). *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints*, Vol.III, "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization", Ed:P.T., Oldring, SITA.
- [53] Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.
- [54] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). *Elements of Organic Photochemistry* Plenum Press, NewYork and London.
- [55] Klessinger, M., (1995). "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", 5. Kısım, Colorado
- [56] Fouassier, J.P., (1995). "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring", Munich: Hanser Publishers.
- [57] Schwalm, R., (2007). *UV Coating Basics, Recent Developments and Applications*, Elsevier, Amsterdam
- [58] Odian, G., (1991). *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Press, New York.

- [59] Odian, G., (2004). Principles of Polymerization, John Wiley & Sons Press, IV. Baskı, New York.
- [60] Drobny, J.G., (2003). "Radiation Technology for Polymers", CRC Press LLC.
- [61] Mishra, M.K. ve Yağcı, Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, 7. Kısım, New York
- [62] Liska, R., (2004). "Photoinitiators with Functional Groups. VI. Chemically Bound Sensitizers", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42:2285-2301.
- [63] Keskin, S., Jockusch, S., Turro, N. J. ve Arsu, N., (2008). "2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromolecules, 41:4632-4634.
- [64] Balta, D.K., Cetiner, N., Temel G., Turgut Z., Arsu, N., (2008), "An Annelated Thioxanthone as a New Type II Initiator" Journal of Photochemistry and Photobiology 199: 316-321
- [65] Welton, T., (1999). "Room-Temperature Ionic Liquids. Catalysis", Solvents for Synthesis and Chemical Reviews, 99:2071
- [66] Poli, G., Giambastiani, G. ve Heumann, A., (2000). "Palladium in Organic Synthesis: Fundamental Transformations and Domino Processes", Tetrahedron, 56: 5959-5989.
- [67] Saçak, M., 2006. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, 525s. Ankara.
- [68] Cen, L., Neoh, K.G., Kang, E.T., (2003) "Surface functionalization of polypyrrole film with glucose oxidase and viologen", Biosensors and Bioelectronics, 18: 363.
- [69] Sönmez, G., (2002), "Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers", *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [70] Trung, T., Trung, T.H., Ha, C., (2005) "Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures", *Electrochimica Acta*, 51: 984-990.
- [71] Bernier P., Lefrant S., Bidan G., (1999) "Handbook of Advances in Synthetic Metals; Twenty Years of Progress in the Science and Technology", Elsevier.
- [72] Ventelon, L., Moreaux, L., Mertz, J., (1999) "New quadrupolar fluorophores with high two-photon excited fluorescence" *Chem. Commun.* 20: 2055-2057.
- [73] Shirakawa, H., Macdiarmid, A.G. and Heeger, J., (1977) "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x" *J. Chem.Soc. Chem. Com.*, 578-580.
- [74] Bernasik, A., Haberkow, J., Włodarczyk-Miskiewicz J., Raczowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., Rysz, J., (2005), "Influence of humid atmosphere

- on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films” *Synthetic Metals*, 53:516-522
- [75] Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., Chevrot, C., (2005) “Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585: 157-166.
- [76] Cambra, A., Redondo, M.I., Gonzalez-Tejera, M.J., (2003) “Influence of counter-ion concentration on properties of electrochemically generated poly-N methylpyrrole(PNMPY/ClO₄)” *Synthetic Metals*, 139:21-27
- [77] Wang, Z.H., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., (1992) “Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi- one –dimensional metallic states. *Physical Review B.*, 45:4190-4202
- [78] So, M., (2008) “Electrochemical and electrochemiluminescent genotoxicity screening using DNA-enzyme based sensors”, University of Connecticut, Ph. D. Thesis, 125p, America.
- [79] Argun, A. A., Aubert, P-H., Thompson, B.C., Schwendeman, I., Gaupp, C.L., Hwang, J., Pinto, N.J., Tanner, D.B., MacDiarmid, A.G., and Reynolds, J.R., (2004) "Multi-colored electrochromism in polymers: Structures and devices", *Chemistry of Materials* 16: 4401-4412.
- [80] Eley, D.D., (1948) “Phthalocyanines as Semiconductors”, *Nature*, 162:819
- [81] Akamatu, H. and Inokuchi, H., (1950), “On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso- Violanthrone, and Pyranthrone”, *The Journal of Chemical Physics*, 18:810-814
- [82] Morris, J.V., Mahaney, M.A., Huber, J.R., (1976), “Fluorescence quantum yield determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a reference standard in different solvents” *J. Phys. Chem.* 80:969–974.
- [83] Zhan, Y., Cao, K., Xue, P. And Lu, R., (2013), “Synthesis of Monodisperse Oligocarbazoles-Functionalized Anthracenes with Intense Blue-Emitting”, *Tetrahedron Letters*, 54:594-599
- [84] Wei, Y., Yang, Y., Yeh, J.-M., (1996). “Synthesis and Electronic Properties of Aldehyde End-Capped Thiophene Oligomers and Other α , ω -Substituted Sexithiophenes”, *American Chemical Society*, 11:1996-2661.
- [85] Perrin, D.D., Armarego, W.L.F. ve Perrin, D. K., (1981). *Purification of Laboratory Chemicals*, Second Edition, Pergamon Press, Oxford

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emel KARABOĞA
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.01.1987 / İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : e.karaboga@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen	Yunus Emre Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-2013	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırmacı
2010-2010	Pfizer İlaçları Ltd. Şti.	Stajyer Kimyager
2009-2009	Embil İlaçları Ltd. Şti.	Stajyer Kimyager

Bildiri

1. “The Synthesis of Oligothiophene Derivatives: Conductivity and Thermal Properties” Solar Energy for World Peace İstanbul (Türkiye), 13-19 Ağustos, 2013
2. “Photophysical Properties of Oligothiophenes End-Capped With Thioxanthone Naphthalene” Solar Energy for World Peace İstanbul (Türkiye), 13-19 Ağustos, 2013
3. “Heteroaromatik Grup İçeren Oligotiyofen Türevlerinin Sentezi ve Fotofiziksel ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi” ARGE Proje Pazarı İstanbul (Türkiye), 18-19 Eylül,2012

Proje

1. Heteroaromatik Grup İçeren Oligotiyofen Türevlerinin Sentezi, Termal Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (110T767, Tübitak, 2012-2013)