

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOKZANTONNAFTOKARBOKSİ SODYUM ASETAT'IN
SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nazar BAKIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Nergis ARSU

Temmuz, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOKZANTONNAFTOKARBOKSİ SODYUM ASETAT'IN SENTEZİ,
FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Nazar BAKIŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 24.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Meral AYDIN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ, Üye

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Nergis ARSU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan TİYOKZANTONNAFTOKARBOKSİ SODYUM ASETAT'IN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Nazar BAKIŞ

İmza



Aileme
ve
arkadaşılarım...

TEŞEKKÜR

Öncelikle beni bugünlere getiren annem Janet BAKIŞ'a, babam Sarkis BAKIŞ'a, dayım Arman SEMER'e, çok erken kaybettiğim halam Anuş BAKIŞ'a, onun yokluğunu hissettirmeyen Talar HİSARLI HOROZOĞLU'na ve diğer aile büyüklerime,

Bilgilerinden ve düşüncelerinden yararlandığım, beni bilim dünyasına katkıda bulunacak şekilde yetiştiren, beni her zaman motive eden, gerektiğinde bana kaynak sağlayan ve çalışmalarımı takdir eden çok sevgili hocam Prof. Dr. Nergis ARSU'ya,

Çok değerli hocam Prof. Dr. Meral AYDIN'a,

Bende emeği olan bütün öğretmenlerime,

Değerli çalışma arkadaşlarım Gönül Saadet BATIBAY'a, Elif ÖZÇELİK KAZANCIOĞLU'na ve NARSU Research grubuna,

Çalışmam sırasında karşılaştığım her türlü zorlukla başa çıkmamda yardımcı olan değerli arkadaşlarım Yasin Atakan EROĞLU'na, Aykun HAMPARSUMYAN'a, Nedim Norayr KUŞ'a ve Sevan KEBABCI'ya,

Çalışmam sırasında bana destek veren değerli çalışma arkadaşlarım Marco BARTOLOZZI'ye, Mirta PALMIDORO'ya, Erika MACSAI-BALOG'a, Maia BARGUIL'e ve FieldCore ailesine,

Yanımda olan bütün arkadaşlarıma,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2023,

Nazar BAKIŞ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Hipotez	2
2 GENEL BİLGİLER	3
2.1 Işık.....	3
2.1.1 Madde ve Işık Arasındaki İlişki	3
2.2 Elektromanyetik Spektrum	5
2.3 Lambert-Beer Yasası.....	8
2.4 Elektronik Uyarılmalar ve Geçişler.....	10
2.5 Moleküler Orbital Teorisi	10
2.6 Singlet ve Triplet Haller	13
2.7 Jablonski Diyagramı.....	14
2.7.1 Absorpsiyon	15
2.7.2 Titreşimsel Gevşeme ve İç Dönüşüm.....	15
2.7.3 Floresans	16
2.7.4 Sistemler Arası Geçiş.....	17
2.7.5 Fosforesans	17
2.8 Serbest Radikal Polimerizasyonu	18
2.8.1 Polimerizasyonda Başlama Adımı	18
2.8.2 Polimerizasyonda Çoğalma Adımı.....	19
2.8.3 Polimerizasyonda Sonlanma Adımı.....	20
2.9 Fotokimya	21
2.9.1 Grotthuss-Draper Yasası.....	22
2.9.2 Stark-Einstein Yasası.....	22

2.10 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonları.....	23
2.11 Fotobaşlatıcılar	24
2.11.1 Norrish Tip I Fotobaşlatıcılar	24
2.11.2 Norrish Tip II Fotobaşlatıcılar	25
3 MATERYAL VE YÖNTEMLER	29
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.2 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	29
4 DENEYSEL KISIM	30
4.1 TXNPA-Na Bileşiğinin (Sodyum 2-((12-okso-12H-benzo[b] tiyoksanten-9-il)oksi)asetat) Sentezi ve Karakterizasyonu	30
4.2 TXNPA-Na Bileşiğinin Absorpsiyon Özellikleri	33
4.3 TXNPA-Na Bileşiğinin Fotoağarma Deneyi.....	33
4.4 TXNPA-Na'nın Amin ile Sönümlenmesinin UV-Vis Absorpsiyon ve Floresans Emisyon Spektroskopisi Kullanılarak İncelenmesi.....	35
4.5 Akrilamitin TXNPA-Na Varlığındaki Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu	38
4.6 UV Işık ile Kürleştirme Yöntemi Kullanılarak Polimer Matriks İçerisinde Gümüş Nanopartiküllerin Hazırlanması.....	43
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKÇA	49
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	52

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işığın boşluktaki hızı
[C]	Konsantrasyon
°C	Celsius cinsinden sıcaklık
cm	Santimetre
E	Enerji
g	Gram
h	Planck sabiti($6,62 \times 10^{-34}$ j.s)
K_{sv}	Sönümleme sabiti
l	Işık etkisinde kalan ortamın kalınlığı (cm)
m	Kütle
M	Molarite
M_A	Molekül ağırlığı
mg	Miligram
mL	Mililitre
mM	Milimolar
mmol	Milimol
n	Bağ yapmayan orbitaller
nm	Nanometre
P	Momentum
S_0	Temel singlet hal
S_1	En düşük enerjili uyarılmış singlet hal
s	Saniye
T_1	En düşük enerjili uyarılmış triplet hal
α_v	Orantısallık sabiti
ϵ	Molar absorbtivite katsayısı
ϵ_v	Molar sönümleme katsayısı

n	Çözeltinin kırılma indeksi
λ	Dalga boyu
$\lambda_{\max}$	Maksimum dalga boyu
λ_u	Uyarılma dalga boyu
μm	Mikrometre
ν	Işığın frekansı
σ ve π	Bağ orbitalleri
σ^* ve π^*	Karşıt bağ (anti-bağ) orbitalleri
Φ_F	Kuantum verimi



KISALTMA LİSTESİ

$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
Ag-Np	Gümüş nanopartikül
AO	Atomik orbital
D ₂ O	Döteryum Oksit
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LCAO	Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
LC	Sıvı Kromatografisi
LS	Işık kaynağı
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MMA	Metil metakrilat
MO	Moleküler orbital
MOK	Molekül Ortibtal Kuramı
MÖ	Milattan önce
MS	Kütle spektroskopisi
NMDEA	n-metildietanolamin
OD	Optik dansite (optik yoğunluk)
PDI	Polidispersite indeksi
PEGDA	Poli(etilen glikol) diakrilat
PEGMEA	Poli(etilen glikol) metil eter akrilat
ISG	Sistemler arası geçiş
SOMO	Yarı dolu moleküler orbital
TX	Tiyokzanton
TXNPA-Na	Sodyum 2-((12-okso-12h-benzo[b]tiyokzanten-9-il)oksi)asetat
TX-SH	2-Merkaptotiyokzanton
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür bölge
Yy	Yüzyıl

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Elektromanyetik Dalga	7
Şekil 2.2	Elektromanyetik radyasyon çeşitleri, ışık kaynakları ve madde üzerindeki etkileri	8
Şekil 2.3	Fotokimyasal reaksiyon için örnek bir optik düzenleme	9
Şekil 2.4	Elektronik geçişler ve enerji seviyeleri	12
Şekil 2.5	Doluluklarına göre moleküler orbitaller	12
Şekil 2.6	Temel ve uyarılmış hallerin spinleri	13
Şekil 2.7	Jablonski Diyagramı	15
Şekil 2.8	Radikal oluşum mekanizması	18
Şekil 2.9	Monomerlerin radikallere eklenebileceği iki yol	19
Şekil 2.10	Monomerlerin aktif merkeze eklenebileceği konfigürasyonlar	20
Şekil 2.11	Birleşme ile sonlanma	20
Şekil 2.12	Orantısız sonlanma	21
Şekil 2.13	Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu	24
Şekil 2.14	Endüstride kullanılmakta olan bazı Tip I fotobaşlatıcılar	25
Şekil 2.15	2-Merkaptotiyokzantonun (TX-SH) fotopolimerizasyon mekanizması	27
Şekil 2.16	Tiyokzanton asetik asit ve türevlerinin fotopolimerizasyon mekanizması	28
Şekil 4.1	TXNPA-Na bileşiğinin sentez reaksiyonu	30
Şekil 4.2	TXNPA-Na bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	31
Şekil 4.3	TXNPA-Na bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu	32
Şekil 4.4	TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,6 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ($\lambda = 405$ nm'de Molar Absorptivite Katsayısı $\epsilon = 2142 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).....	33
Şekil 4.5	TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,6 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin UV ışık ile aydınlatılması sonucu absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim.....	34

Şekil 4.6	TXNPA-Na'nın saf sulu [$2,8 \times 10^{-6}$ M] çözeltisinin NMDEA [$2,8 \times 10^{-3}$ M] varlığında UV ışık ile aydınlatılması sonucu absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim.....	35
Şekil 4.7	TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,58 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin üzerine NMDEA [1,5M] çözeltisi (sırasıyla [0,071 M], [0,136 M], [0,25 M], [0,5 M], [0,689 M]) eklenmesiyle UV-Vis absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim	36
Şekil 4.8	TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,6 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin üzerine [1,5M] NMDEA çözeltisi (sırasıyla [0,071 M], [0,136 M], [0,25 M], [0,5 M], [0,689 M]) eklenmesiyle floresans emisyon spektrumunda meydana gelen değişim ($\lambda_u = 405$ nm)	37
Şekil 4.9	Saf su içerisindeki TXNPA-Na'nın NMDEA ile sönmelenmesinin Stern Volmer grafiği ($\lambda_u = 405$ nm) (I_0 =TXNPA-Na'nın floresans şiddeti, I = NMDEA varlığında TX-NPA-Na'nın floresans şiddeti)	38
Şekil 4.10	Kürleşmiş polimerik jelin UV-Vis absorpsiyon spektrumu (İki Lam arasına yerleştirilmiş şekilde).....	40
Şekil 4.11	Kürleşmiş polimerik jelin floresans emisyon spektrumu ($\lambda_u = 405$ Nm) (İki Lam arasına yerleştirilmiş şekilde).....	41
Şekil 4.12	Kürleşmiş polimerik jelin ve $5,6 \times 10^{-4}$ M TXNPA-Na'nın normalize absorpsiyon spektrumu.....	42
Şekil 4.13	Kürleşmiş polimerik jelin ve $5,6 \times 10^{-4}$ M TXNPA-Na'nın normalize floresans emisyon spektrumu.....	43
Şekil 4.14	Ağırlıkça %0,5 TXNPA-Na, %4 AgNO ₃ , %28,65 PEGMEA, %66,85 PEGDA içeren formülasyonun UV Kür cihazından 100 saniye boyunca geçirilmesi sonucunda oluşturduğu nanokompozit film.....	44
Şekil 4.15	TXNPA-Na varlığında, PEGMEA/PEGDA akrilat sisteminde gümüş nanopartikül oluşumunun UV-VIS absorpsiyon spektrokopisi ile izlenmesi	45
Şekil 4.16	Kürleştirilen karışımın saf su içindeki şişme derecesi.....	46
Şekil 5.1	TXNPA-Na'nın olası fotobaşlatma mekanizması	47
Şekil 5.2	TXNPA-Na varlığında AgNp oluşum mekanizması.....	48

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 1 ml 1M sulu akrilamit çözeltisinin TXNPA-Na varlığındaki polimerizasyonu.....	39
---	----



TİYOKZANTONNAFTOKARBOKSİ SODYUM ASETAT'IN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nazar BAKIŞ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nergis ARSU

Fotopolimerizasyon, polimerleşebilme potansiyeli olan bir sistemin genellikle UV veya görünür bölgedeki ışığı soğurması ile meydana gelen aktif merkezin monomere katılmasıyla polimerin sentezi olarak tanımlanır. Bu radikalik aktif merkezin oluşumu sisteme eklenen bir fotobaşlatıcı ile sağlanır. Aktif merkezin oluşumu fotobaşlatıcının UV veya görünür bölgedeki ışığı soğurması ile gerçekleşmektedir. Fotobaşlatıcının ışığı (fotonu) soğurma kapasitesi molar absorbtivite katsayısı (ϵ), absorblanan ışığın bir reaksiyonu oluşturulabilme kapasitesinin kantitatif değeri ise kuantum verimi (Φ_F) ile ilişkilidir. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan fotobaşlatıcılar Tip I ve Tip II olarak sınıflandırılabilir. Tip I fotobaşlatıcılar, ışık (foton) absorpsiyonu sonucunda hızlı bir şekilde radikallere veya iyonlara ayrışır ve bu aktif parçacıklar monomerlerle polimerizasyon reaksiyonlarını başlatır. Tip II fotobaşlatıcılar ise, yardımcı bir başlatıcı beraberinde aktif merkezleri oluşturur. Bu çalışmada suda çözünebilen tiyokzanton bazlı yeni bir fotobaşlatıcı olan TXNPA-Na'nın (Sodyum

2-((12-okso-12H-benzo[b]tiyoksanten-9-il)oksi)asetat) sentezi gerçekleştirildi ve karakterize edildi. Fotofiziksel ve fotokimyasal zellikleri UV-Vis spektroskopisi ve floresans emisyon spektroskopisi ile incelendi. Akrilamit ve Polietilen glikol metil eter akrilat (PEGMEA)/ Polietilen glikol diakrilat (PEGDA) akrilatlarının fotopolimerizasyonunda kullanıldı. Etkin bir fotobaşlatma davranışı gsterdiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: Tiyoکزanton, suda znen fotobaşlatıcı, fotopolimerizasyon



SYNTHESIS OF THIOXANTHONE NAPHTHOCARBOXY SODIUM ACETATE, INVESTIGATION OF ITS PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES

Nazar BAKIŞ

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Photopolymerization is defined as the synthesis involving the addition of an active center into a monomer, usually occurring when a system with the potential to polymerize absorbs light in the UV or visible range. This radical active center formation is facilitated by a photoinitiator added to the system. The formation of the active center occurs by the photoinitiator absorbing light in the UV or visible range. The photoinitiator's capacity to absorb light (photons) is related to the molar absorptivity coefficient (ϵ), and the quantitative value of the absorbed light's ability to form a reaction is associated with the quantum yield (Φ_F). Photoinitiators used in photopolymerization reactions can be classified as Type I and Type II. Type I photoinitiators quickly decompose into radicals or ions upon light (photon) absorption, and these active particles initiate polymerization reactions with monomers. Type II photoinitiators generate active centers in the presence of a co-initiator. In this study, the synthesis and characterization of a new water-soluble thiocyanthone-based photoinitiator, TXNPA-Na (Sodium 2-((12-oxo-12H-

benzo[b]thioxanthen-9-yl)oxy)acetate), was performed. Its photophysical and photochemical properties were investigated by UV-Vis spectroscopy and fluorescence emission spectroscopy. It was used in the photopolymerization of acrylamide and Polyethylene glycol methyl ether acrylate (PEGMEA)/ Polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) acrylates. It was found to exhibit effective photoinitiation behavior.

Keywords: Thioxanthone, water soluble photoinitiator, photopolymerization



1.1 Literatür Özeti

Fotopolimerizasyon, polimerleşebilme potansiyeli olan bir sistemin genellikle UV veya görünür bölgedeki ışığı soğurması ile meydana gelen aktif merkezin monomere katılmasıyla polimerin sentezi olarak tanımlanır. Bu radikalik aktif merkezin oluşumu sisteme eklenen bir fotobaşlatıcı ile sağlanır. Aktif merkezin oluşumu fotobaşlatıcının UV veya görünür bölgedeki ışığı soğurması ile gerçekleşmektedir. Fotobaşlatıcının ışığı (fotonu) soğurma kapasitesi molar absorbtivite katsayısı (ϵ), absorblanan ışığın bir reaksiyonu oluşturulabilme kapasitesinin kantitatif değeri ise kuantum verimi (Φ_F) ile ilişkilidir. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan fotobaşlatıcılar Tip I ve Tip II olarak sınıflandırılabilir. Tip I fotobaşlatıcılar, ışık (foton) absorpsiyonu sonucunda hızlı bir şekilde radikallere veya iyonlara ayrışır ve bu aktif parçacıklar monomerlerle polimerizasyon reaksiyonlarını başlatır. Tip II fotobaşlatıcılar ise, yardımcı bir başlatıcı beraberinde aktif merkezleri oluşturur. Bu çalışmada, suda çözünebilir özellikte olan ve tiyokzanton bazlı yeni bir fotobaşlatıcı olan TXNPA-Na'nın (Sodyum 2-((12-okso-12H-benzo[b]tiyoksanten-9-il)oksi)asetat) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu yeni fotobaşlatıcının fotofiziksel ve fotokimyasal nitelikleri, UV-Vis spektroskopisi ve floresans emisyon spektroskopisi kullanılarak detaylı bir şekilde incelendi. Akrilamit ve Polietilen glikol metil eter akrilat PEGMEA / Polietilen glikol diakrilat (PEGDA) akrilatlarının fotopolimerizasyonunda bu yeni fotobaşlatıcı kullanıldı, Ayrıca Gümüş nanopartikül (AgNp) oluşturma kapasitesi izlendi. Sonuç olarak, TXNPA-Na'nın fotobaşlatma konusunda oldukça etkin bir davranış sergilediği gözlemlendi.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada yeni bir suda çözünebilen fotobaşlatıcı olan Sodyum 2-((12-okso-12H-benzo[b]tiyoksanten-9-il)oksi)asetatın (TXNPA-Na) sentezi ve

karakterizasyonu amaçlanmıştır. Ayrıca fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Suda çözünebilen yeni bir fotobaşlatıcı olan 2-((12-okso-12H-benzo[b]tiyoksanten-9-il)oksi)asetatın (TXNPA-Na) sentezi ve karakterizasyonun gerçekleştirilmesi, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin UV-Vis spektroskopisi, floresans emisyon spektroskopisi ve fotoağarma deneyi ile incelenmesi ayrıca fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarındaki etkililiğinin incelenmesi hedeflenmiştir.



2.1 Işık

Optik radyasyonun bir formu olan ışık, çıplak gözle algılanabilen ve değerlendirilebilen bir olaydır. Optik radyasyon dalgasal karakteristiği veya fotonik özelliği doğrultusunda ele alınabilir. Yıllarca yapılan araştırmalara ve bu araştırmalar sonucunda elde edilen bulgulara rağmen, ışıkla ilgili bilinmezlikler hala mevcuttur. 17. yüzyılda ışık üzerine yapılan en önemli çalışmalardan biri Isaac Newton tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar Newton tarafından 1704'te yayınlanan "Opticks-Or A Treatise Of The Refractions Inflections And Colours Light" adlı kitapta toplanmıştır. Newton tarafından, görme sürecinin, ışık kaynaklarından yayılan parçacıkların gözde oluşturduğu uyarımlar sonucu gerçekleştiği savunulmuştur. Savunulan bu görüş 19. yüzyıla dek genel bir kabul görmüştür. J. Clerck Maxwell, 19. yüzyılda yapmış olduğu araştırmaların sonucunda ışığın parçacıklar halinde yayılmadığını, elektromanyetik dalga hareketi ile yayıldığını belirlemiştir. Bulgusuna "Elektromanyetik Alanın Dinamik Teorisi" adlı 1864 yılında yayınlanan kitabında değinmiştir. [1]

2.1.1 Madde ve Işık Arasındaki İlişki

Işık ve madde arasındaki etkileşim, dünyadaki her türlü yaşamın temelini oluşturur. Fiziksel dünya hakkındaki tüm bilgilerimiz bu etkileşimler üzerine kuruludur çünkü maddenin niteliklerini gözlemlemek için ışığa ve ışığın özelliklerini açığa çıkarmak için de maddeye ihtiyacımız vardır. Bir ışık hüzmesi, karanlık bir odada bulunan toz taneleri tarafından saçılmadığı sürece gözle görülemez. Mikroskop, bir parçacığı sadece gelen ışığın bu parçacık tarafından objektif açıklığına doğru saçılmasıyla görüntüleyebilir. Her türlü ışık ölçüm aracı bu etkileşimler sayesinde çalışır. Kimi etkileşimlerde ışık, bir parçacığın özelliklerini sergilerken, kimisinde ise dalga benzeri bir özellik gösterir. Bu

yüzden, ışık ve madde arasındaki etkileşimin tam anlamıyla kavranması için, öncelikle radyasyonun ve maddenin doğasının anlaşılması gerekmektedir. [1]

2.1.1.1 Işığın Dalga Doğası

Maxwell tarafından üretilen elektromanyetik radyasyon teorisi, ışığın, uzayda bir tür elektrik alan salınması olarak hareket ettiğini belirtir. Bu elektrik alan, yüklü parçacıkların hızlanması veya yavaşlamasından kaynaklanır. Parçacığın sabit bir hızda hareket ettiği durumda, elektrik alanın kaynağı olarak kabul edilen yük de bu hareketi izleyecektir. Böylelikle ortamda bir bozulma olmayacaktır. Fakat, parçacığın hızı değişirse, alanın bu hız değişimine ayak uydurması mümkün olmayabilir. Bu durum ortamda bozulmaya yol açar. Elektrik vektörü, dalganın polarizasyon yönü olarak adlandırılan yer değiştirme yönü boyunca ilerler. Yer değiştirme vektörünün içerdiği düzlem polarizasyon düzlemi olarak adlandırılır. Düzlemde polarize olmuş radyasyon, yalnızca bu düzlem içerisinde salınım gerçekleşmektedir. Bir cisimden veya herhangi bir diğer kaynaktan yayılan radyasyon genellikle bütünüyle depolarizedir. Ancak, belirli araçlar kullanılarak, arzulanan yönde polarize olmuş radyasyon düzlemi elde edilebilir. Farklı düzlemlerde polarize olan iki dalga dizisinin kombinasyonu, belirli faz ilişkileri sağlandığında lineer, eliptik ya da dairesel polarize radyasyon oluşturabilir. [1]

2.1.1.2 Işığın Parçacık Doğası

Bir parçacığın kütlesi m ve momentumu p veya enerjisi E ile ifade edilir. Işığın parçacık özelliği, bir enerji paketi ya da bir radyasyon kuantumu olarak gösterilebilir ve bu enerji Eşitlik (2.1)'deki bağıntıyla belirlenir.

$$E = h \cdot \nu \quad (2.1)$$

Burada h , Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s)'dir. Bu radyasyon kuantumuna foton adı verilir. Bir fotonun enerjisi, Einstein'ın Eşitlik (2.2)'deki eşitliği ile de sunulabilir.

$$E = m \cdot c^2 \quad (2.2)$$

Bu Eşitlikte m fotonun kütlesini, c ise ışığın boşluktaki hızını simgelemektedir. Görelilik teorisine göre, bir fotonun geriye kalan kütlesi yoktur. Kuantum fikri, 1900 yılında Max Planck tarafından siyah bir cisim ısıtıldığında yayılan enerjinin dağılımını açıklamak için ortaya atılmıştır. Işığın bir foton olarak hareket ettiği

düşüncesi ise 1905'te Einstein tarafından öne sürülmüştür. Eşitlik (2.1) ve Eşitlik (2.2) kullanılarak aşağıdaki eşitlikler türetilebilir. Fotonun enerjisi Eşitlik (2.4) kullanılarak hesaplanabilir. [1]

$$m \cdot c^2 = h \cdot \nu \quad (2.3)$$

$$m \cdot c^2 = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.4)$$

2.2 Elektromanyetik Spektrum

İnsanlık, varoluşunun ilk zamanlarından beri görülebilir ışığın farkındaydı. Antik Yunanlılar, ışığın düz bir yol izlediğini ve belirli şartlar altında yansıyor kırılabileceğini belirledi. M.Ö 300'lerden 17. yy'a kadar bilim insanları ışık ile çok fazla ilgilenmedi. Fakat 17. yy başlarında, ışık bilim insanları için büyük bir ilgi alanı haline geldi. Işık üzerine en önemli çalışmalar 17. yy'ın başlarında Isaac Newton tarafından yapıldı. Newton, beyaz ışığın bir prizma ile parçalanabileceği ve renkli bir spektrum oluşturabileceği kavramını ilk kullanan bilim insanı oldu. 1666'dan itibaren Newton, spektrumdaki renklerin ışıkla bağlantılı olduğunu ve kırılan ışınlar tekrar birleştiğinde beyaz ışığın oluşacağını kanıtladı. Böylece, ışığın yayılımı üzerine farklı görüşler ortaya çıktı.

Descartes, Hooke ve Huygens gibi bilim adamları ışığın dalga şeklinde yayıldığını iddia ederken, Newton ışığın parçacık şeklinde yayıldığını savundu. 1801'de Thomas Young, "Çift Yarık Deneyi"ni gerçekleştirerek ışığın dalga boyunu ölçtü ve ışığın dalga yayılımı yaptığını kesin bir şekilde belirledi.

William Herschel, 1800 yılında yaptığı çalışmalarla kızılötesi ışıını keşfetti. Bir prizma ile kırılan ışığın her bir renginin sıcaklığını termometre ile ölçtüğü deneyde, en yüksek sıcaklığın kırmızıdan daha öte olduğunu belirledi. Herschel, bu sıcaklık değişiminin, insan gözüyle görülemeyen bir ışıktan kaynaklandığını belirledi. Bu ışıma, bugün kızılötesi olarak bilinir.

1801'de, Johann Ritter, görünür spektrumun diğer ucunda çalışarak, belirli kimyasal tepkimelere sebep olan ve kimyasal ışınlar olarak adlandırdığı ışınları keşfetti. Bu ışınlar, spektrumdaki mor ışığa benzer özellikler göstermekteydi,

ancak spektrumda mor ışığın bulunduğu yerden daha ilerideydiler. Ritter'in keşfettiği bu ışınları daha sonra ultraviyole ışınlar olarak adlandırıldı.

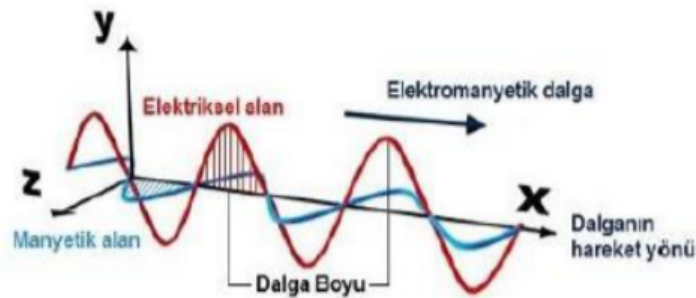
1820 yılında Hans Christian Ørsted elektromanyetizma üzerine yaptığı çalışmalarda, elektrik akımının bir manyetik alan oluşturabildiğini keşfetti. Işığın manyetizma ile ilk bağlantısı, 1845 yılında Michael Faraday'ın polarize ışığın, bir manyetik alandan geçerken manyetik alana tepki verdiğini gözlemlemesiyle ortaya çıktı. 1860'ların başlarında, James Maxwell, daha sonradan Maxwell Denklemleri olarak adlandırılacak olan, elektromanyetik alan için dört adet kısmi diferansiyel denklem ortaya koydu. Bu denklemlerin ikisi, bir dalga'nın alandaki olası varlığını ve davranışını tahmin etmek için kullanıldı. Bu teorik dalgaların hızını analiz eden Maxwell, bilinen ışık hızına yakın bir hızda hareket etmeleri gerektiğini keşfetti. Böylece, ışığın bir tür elektromanyetik dalga olduğu sonucuna vardı. Bu çalışmalar, elektromanyetik spektrumun varlığını ilk bulgularıdır.

Maxwell'in tahmini, kızılötesinden daha düşük frekanslarda dalgalar olduğuydu. Teorik olarak, bu, belirli bir tip elektrik devresinde salınan yüklerle oluşturulabilirdi. Maxwell denklemlerini doğrulamak ve bu tür düşük frekanslı elektromanyetik radyasyonu keşfetmek için çabalayan fizikçi Heinrich Hertz, 1886 yılında bugün radyo dalgaları olarak bilinen dalgaları üretebilen ve tespit edebilen bir cihaz geliştirdi. Hertz, bu cihazın yardımıyla radyo dalgalarını buldu ve dalga boylarını frekanslarıyla çarparak, bu dalgaların ışık hızında seyahat ettiğini belirledi. Yeni keşfettiği radyasyonun, ışığa benzer şekilde dielektrik ortamlarda yansıtılabileceğini ve kırılabileceğini buldu. Reçineden yapılmış bir lens yardımıyla dalgaları odaklamayı başardı. Hertz, ayrıca, benzer şekilde, mikrodalga radyasyonunun özelliklerini ölçtü. Böylece kablosuz telgraf ve radyo gibi cihazların geliştirilmesine katkıda bulunmuş oldu.

Wilhelm Röntgen, 1895'te boşaltılmış bir tüpe yüksek voltaj uygulayarak yaptığı deneyde, yeni bir radyasyon türünün varlığını fark etti. Bu radyasyonlara x-ışınları adını verdi. Bu radyasyonların insan vücudunun yumuşak dokularından geçebildiklerini, fakat daha yoğun yapıya sahip kemikler gibi dokular tarafından yansıtıldıklarını veya durdurulduklarını buldu.

Elektromanyetik spektrum, gama ışınlarının keşfi ile son şeklini aldı. Paul Villard, 1900'de radyoaktif emisyon üzerinde çalışırken, bilinen alfa ve beta parçacıklarına benzeyen fakat onlardan daha fazla penetrasyon yeteneği olan yeni bir radyasyon türü tanımladı. Ancak, 1910'da İngiliz fizikçi William Henry Bragg, gama ışınlarının parçacık radyasyonu olmadığını, aksine gama ışınlarının elektromanyetik radyasyon olduğunu gösterdi. 1914'te, Ernest Rutherford (1903 yılında, bu ışınları alfa ve beta parçacıklarından farklı oldukları için gama ışınları olarak adlandırmıştı) ve Edward Andrade, gama ışınlarının dalga boylarını ölçtüler. Gama ışınlarının, hemen hemen X-ışınları ile aynı özelliklere sahip olduklarını ancak dalga boylarının daha kısa olduğunu belirlediler.

1901 yılında Max Planck, ışığın sadece "foton" olarak adlandırılan belirli miktarlarda absorbe edilebileceğini keşfetti ve bu, dalga-parçacık tartışmasını tekrar alevlendirdi. Bu fikir, Albert Einstein tarafından 1905 yılında açıklığa kavuşturuldu fakat dönemin birçok bilim adamı tarafından tam anlamıyla kabul görmedi. Modern teoriye göre, elektromanyetik radyasyon hem dalga hem de parçacık özelliklerini gösterir, yani dalga-parçacık ikiliğine sahiptir. Bu durumun meydana getirdiği çelişkiler günümüzde, bilim insanları ve filozoflar tarafından hala tartışılmaktadır.



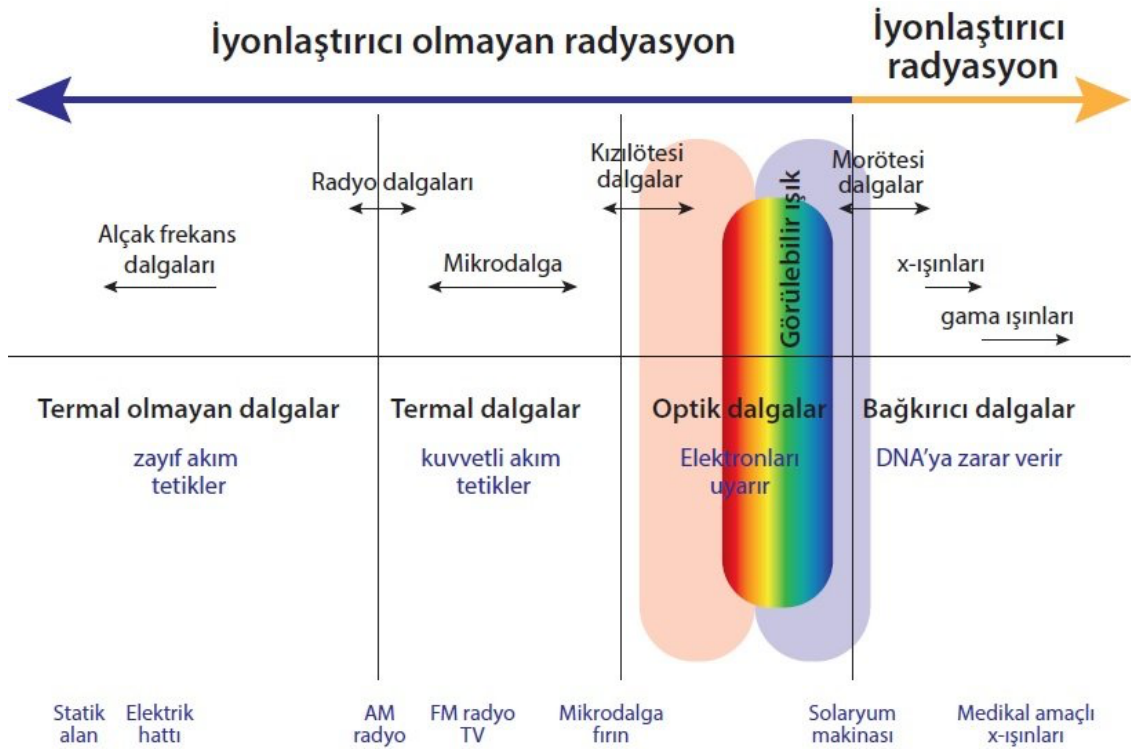
Şekil 2.1 Elektromanyetik Dalga

Elektromanyetik dalgalar genellikle frekans (ν), dalga boyu (λ) ve foton enerjisi (E) gibi üç temel fiziksel niteliklerle ifade edilir. Dalga boyu, frekans ile ters orantılıdır, bu yüzden elektromanyetik spektrumda en kısa dalga boyuna gama ışınları sahiptir. Spektrumun diğer ucunda, en uzun dalga boyuna radyo dalgaları sahiptir. Enerji ise dalga boyuyla ters orantılıdır. Bu durum, dalga boyu en uzun

olan radyo dalgalarının en düşük enerjiye, en kısa dalga boyuna sahip olan gama ışınlarının en yüksek enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Bu üç nitelik arasındaki bağlantı, aşağıdaki eşitlikte ifade edilmiştir.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte E fotonun enerjisini, h Planck sabitini ($h=6,626 \times 10^{-34}$ J.s), c ışığın boşluktaki hızını ve λ dalga boyunu ifade etmektedir. [2,3]



Şekil 2.2 Elektromanyetik radyasyon çeşitleri, ışık kaynakları ve madde üzerindeki etkileri [4]

2.3 Lambert-Beer Yasası

Lambert-Beer Yasası, bir örnekten UV-görünür bölge ışması geçirildiğinde, ışık şiddetindeki düşüş yani maddenin ışığı soğurma miktarı ile örnekteki madde miktarının orantılı olduğunu belirlemiştir. Bu yasa, ilaç bilimleri, kimya ve çeşitli niceliksel analizlerde geniş çaplı olarak kullanılır. Ayrıca UV-görünür bölge spektroskopisinin sadece nitel değil, aynı zamanda nicel bir araç olarak da kullanılmasını sağlamıştır.

Bu yasanın temel ilkeleri ilk olarak 1729 yılında Pierre Bouger tarafından keşfedildi ve "Essai d'optique sur la gradation de la lumiere" isimli eserinde yayınlandı. 1760'ta Johann Heinrich Lambert, "Photometria" adlı eserinde Bouger'e atıfta bulunarak, bir örneğin ışığı soğurma miktarının ışığın geçtiği yolun uzunluğuyla doğru orantılı olduğunu belirtti. 1852'de August Beer, emilimin örnek konsantrasyonuna bağlı olduğunu keşfetti ve bu da bugün Lambert-Beer Yasası olarak bilinen yasanın ortaya çıkmasını sağladı.

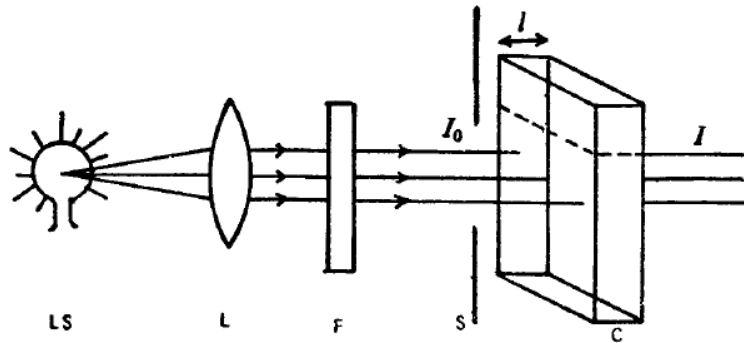
Uzunluğu bilinen bir kabın içerisinde geçen ışıktaki meydana gelen yoğunluk farkına absorpsiyon denir. Işıktaki meydana gelen yoğunluk farkı logaritmik bir fonksiyon olarak ifade edilebileceğinden absorpsiyon Eşitlik (2.6)'daki gibi ifade edilebilir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.6)$$

Lambert-Beer yasasına göre absorpsiyon, örneğin konsantrasyonu ve ışığa maruz kalan kabın kalınlığı ile doğru orantılıdır. Bu bilgiler ışığında Eşitlik (2.7)'de gösterilen Lambert-Beer eşitliği türetilmiştir.

$$A = \varepsilon \cdot [C] \cdot l \quad (2.7)$$

Yukarıdaki eşitlikte A, absorbans, ε ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), molar absorpsiyon katsayısı, [C] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), molar konsantrasyon ve l (cm) ışık etkisinde kalan ortamın kalınlığı değerlerini ifade etmektedir. Fotokimyasal reaksiyon için örnek bir optik düzenleme Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 Fotokimyasal reaksiyon için örnek bir optik düzenleme

Yukarıdaki şekilde LS, ışık kaynağını, L, merceği, F, filtreyi, S, düzenlenmiş ışık kalkanını, C, reaksiyon hücresini, I_0 gelen ışık yoğunluğunu, l , optik yol uzunluğunu ve I , sistemden ayrılan ışık yoğunluğunu göstermektedir. [1,5]

2.4 Elektronik Uyarılmalar ve Geçişler

Bir atom veya molekül, ısı veya ışık tarafından uyarılmadığı sürece temel haldedir. UV veya görünür bölgede ışık absorpsiyonu, meleküllerin ve atomların dıştaki elektronlarının uyarılıp daha yüksek enerji düzeylerine geçmesini sağlar. Elektronik geçişlerin üç türü mevcuttur. Birincisi, π , σ ve n elektronlarını içeren geçişlerdir. İkinci tür, yük transfer elektronlarını içeren geçişlerdir. Üçüncü tür ise d ve f orbitali elektronlarını içeren geçişlerdir. Ayrıca π , σ ve n elektronlarını içeren geçişler; $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri ve $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri şeklinde sınıflandırılabilirler. [1]

2.5 Moleküler Orbital Teorisi

Moleküler Orbital Teorisi, molekülün atomlarda olduğu gibi orbitallere sahip olduğunu ve tüm elektronların bu orbitallerde bulunduğunu kabul eden bir yaklaşımdır. Bu teoriye göre, iki atom çekirdeği belirli bir denge mesafesine geldiğinde, atomik orbitallerin yapısı bozulur ve moleküler orbitaller oluşur. Elektronlar bu yeni oluşan moleküler orbitallere yerleşir. Moleküler orbitallerdeki toplam elektron sayısı, moleküler orbitali oluşturan iki atomik orbitaldeki toplam elektron sayısına eşittir. Moleküler orbitallere elektron yerleştirilmesinde atomik orbitallerde olduğu gibi Pauli ve Hund kuralları geçerlidir.

Bağ oluşumu sırasında atomik orbitaller mümkün olduğunca birbirine yaklaşır. Uygun simetriye sahip atomik orbitaller birbirleriyle örtüşerek bağ orbitallerini oluştururken, simetrisi zıt olanlar ise anti-bağ orbitallerini oluşturur. Atomik orbitallerin birbirleriyle örtüşerek moleküler orbitalleri oluşturmaya "Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu" denir ve LCAO olarak kısaltılır. Atomik orbitallerin birbirleriyle etkileşimi ve moleküler orbitallerin oluşumu bir tür hibritleşme olarak kabul edilebilir. Bağ orbitalleri oluştuğunda, aynı zamanda anti-bağ orbitalleri de oluşur. Bağ orbitallerinin enerjisi, oluşturan atomik orbitallere göre daha düşüktür, anti-bağ orbitallerinin enerjisi ise daha yüksektir.

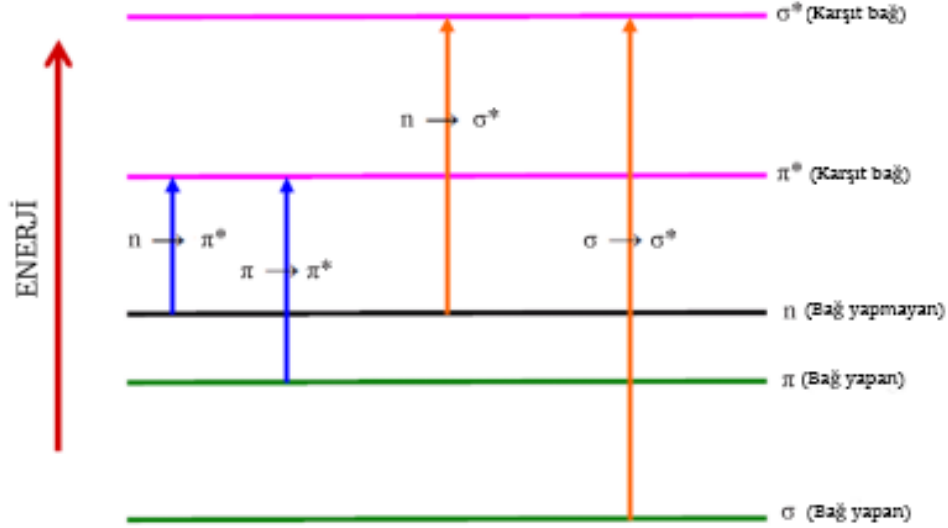
Moleküldeki elektronlar, moleküler orbitallere Pauli ve Hund kuralları çerçevesinde yerleşir.

Bağ orbitalleri (σ ve π), anti-bağ orbitalleri (σ^* ve π^*), ve bağ yapmayan orbitaller (n) olmak üzere moleküler orbitaller üç farklı türe ayrılır. Elektron yoğunluğunun en fazla olduğu orbitaller bağ orbitalleridir. Bağın kuvveti, orbitallerinde bulundurduğu elektronların sayısıyla doğru orantılıdır. Bir bağ ne kadar güçlüyse, molekül o kadar kararlıdır. Bunun yanı sıra, anti-bağ orbitallerinde elektron bulunması bağı zayıflamasına neden olur ve molekülün kararlılığını azaltır.

Bağ yapmayan orbitaller, heterodiatomik moleküllerde farklı türden iki atom veya heteropoliatomik moleküllerde farklı türden çok atom içeren moleküllerde görülebilir. Bir atomun orbitalinin diğer atomda karşılığı olmadığı durumlarda oluşan moleküler orbitallere bağ yapmayan orbitaller denir. Bir elektron çifti n orbitaline yerleştirilmişse, bu çift ortaklanmamış elektron çifti adını alır. Bağ yapmayan orbitaller, atomik orbitallerle aynı enerji seviyesine sahip moleküler orbitallerdir. Bağ yapmayan orbitallerin bağ oluşumunda herhangi bir etkisi olmadığından, molekülün kararlılığını değiştirmede rol oynamazlar.

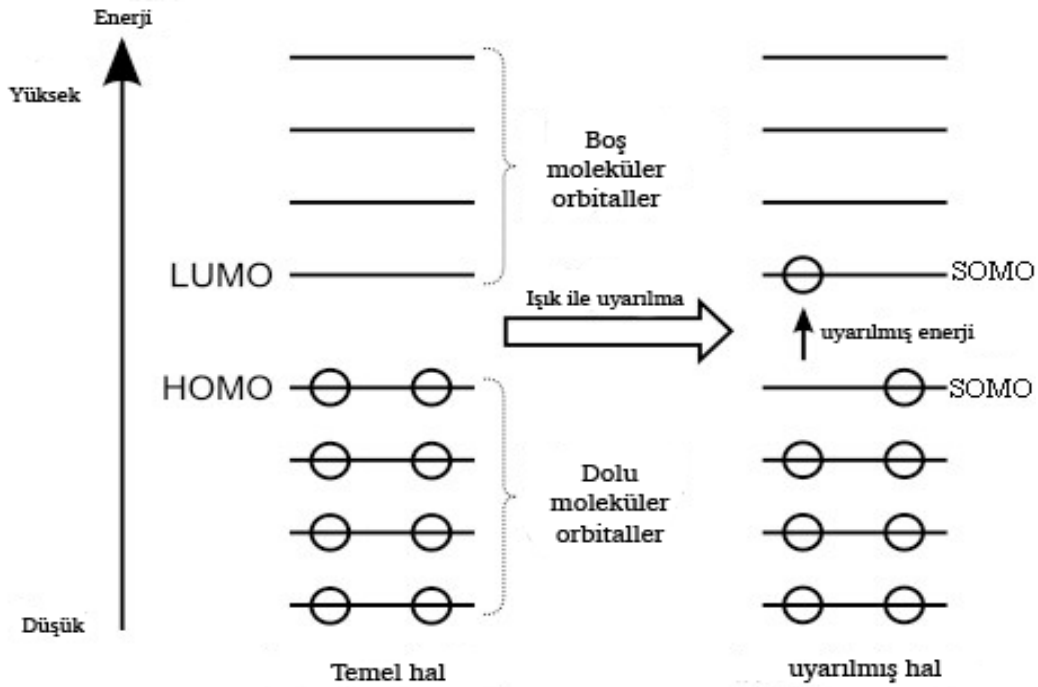
σ ve σ^* orbitalleri, çekirdekler arası ekseninde birbirlerine göre tamamen simetriktir, π ve π^* orbitalleri ise ters simetriktir.

Temel haldeyken foton soğuran bir molekülde, n , σ veya π orbitallerinde bulunan bir elektron, daha yüksek enerjili σ^* veya π^* orbital seviyesine çıkar. Teorik olarak, geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ orbitalleri arasında gerçekleşebilir. Bu durum Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Elektronik geçişler ve enerji seviyeleri [6]

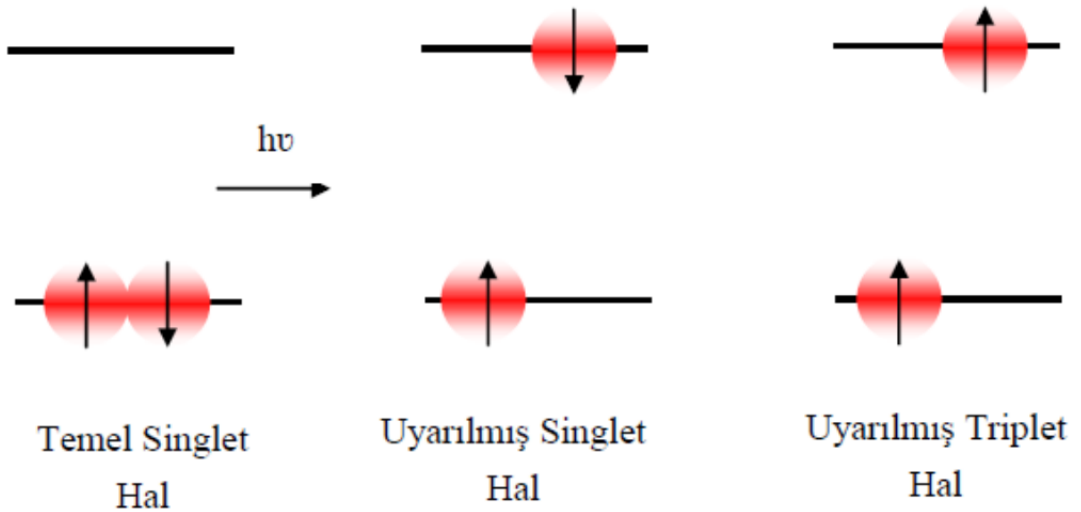
Moleküler orbitallerin sınıflandırmasında genellikle "dolü", "yarı dolü" ve "boş" terimleri kullanılır. Sınır orbitalleri için HOMO ve LUMO kısaltmaları kullanılır. HOMO, en yüksek dolü moleküler orbitali ifade ederken, LUMO, en düşük boş moleküler orbitali temsil etmek için kullanılır. HOMO ve LUMO dışında, yarı dolü orbitalleri ifade etmek için SOMO kısaltması kullanılır. Bu durum Şekil 2.8'de detaylı olarak gösterilmiştir. [7]



Şekil 2.5 Doluluklarına göre moleküler orbitaller

2.6 Singlet ve Triplet Haller

Pauli Dışlama İlkesi'ne göre, bir atomdaki iki elektronunun tüm kuantum sayıları (n, l, m_l, m_s) aynı olamaz. Bir orbitale yerleşen iki elektronun spinleri zıt olmalıdır. Bu zıt spin durumu spin eşleştirmesi olarak adlandırılır. Spin eşleştirmesi sayesinde çoğu molekülün manyetik bir alanı yoktur ve diamanyetiklerdir. Diamanyetik olan moleküllerin elektronları statik elektrik alanı tarafından ne çekilir ne de itilir. Serbest radikaller ise paramanyetiktir, çünkü eşleşmemiş elektronlar manyetik özellik gösterir. Singlet durum, tüm elektron spinlerinin eşleştirildiği ve molekülün bir manyetik alana maruz kaldığında elektronik enerji seviyelerinin bölünmediği durumdur. Manyetik alana maruz kalındığında sisteme farklı enerji veren ve iki olası yönelim sağlayan eşleşmemiş bir elektronun varlığında dublet durumu ortaya çıkar. Elektronlar uyarılıp, daha yüksek bir enerji seviyesine geçtiklerinde singlet veya triplet durum oluşabilir. Uyarılmış singlet durumunda, elektron temel halindeki gibi aynı spin yönünde uyarılır. Uyarılmış triplet durumunda ise uyarılan elektron, diğer eşleşmemiş elektronla aynı spine (paralel) sahiptir. Bu durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



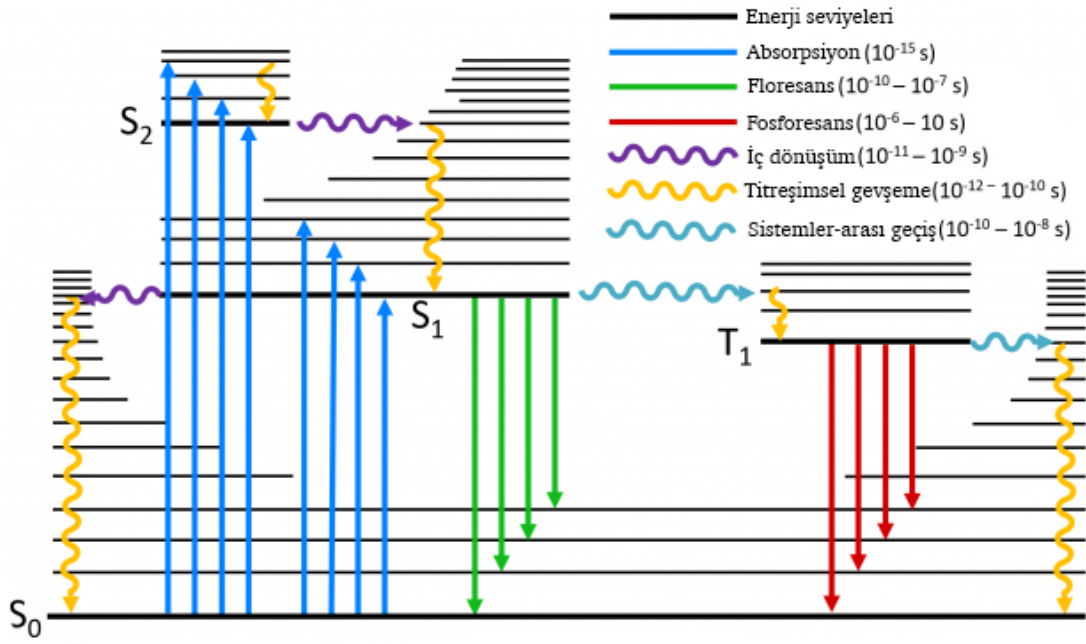
Şekil 2.6 Temel ve uyarılmış hallerin spinleri

Temel ve uyarılmış durumlar arasındaki fark, temel durumda elektronların diamanyetik (manyetizmaya karşı duyarsız) ve triplet durumda paramanyetik (manyetizmaya duyarlı) olmasıdır. Spin durumundaki bu farklılık sebebiyle, singlet-triplet (triplet-singlet) geçişleri, singlet-singlet geçişlerinden daha zor

gerçekleşir. Bu elektronik durumdaki singlet-triplet geçişi, bir elektronun enerji seviyesindeki değişimi gösterir. Bu nedenle, triplet durumun bozunma süresi, singlet durumdan yaklaşık 10^4 kat daha uzun sürede gerçekleşir. Temel durumdan uyarılmış triplet duruma geçişi sağlayan ışımanın oluşma ihtimali düşüktür, bu sebeple absorpsiyon bantları, singlet-singlet durumun absorpsiyon bantlarından daha seyrektr. Uyarılmış triplet durum, belirli moleküllerde uyarılmış singlet durumlarla dolu olan fosforesans ile sonuçlanabilir. Jablonski Diyagramı kullanılarak fotolüminesans moleküllerindeki geçişler açıklanabilir. [8]

2.7 Jablonski Diyagramı

Jablonski diyagramı, floresans spektroskopisinin babası olarak kabul edilen Polonyalı fizikçi Alexander Jabłoński'den adını almıştır. Diyagramın dikey ekseninde enerjinin seviyeleri gösterilmektedir. Enerji seviyeleri nicel olarak gösterilebilir, ancak genellikle diyagramlar enerji seviyelerini şematik olarak temsil ederler. Diyagramda enerji seviyeleri, yatay siyah kalın çizgilerle gösterilmektedir ve enerji seviyeleri yukarı doğru dikey ekseninde artmaktadır. Kalın siyah çizgiler, en düşük titreşimsel seviyeleri gösterirken, ince çizgiler daha yüksek titreşim seviyelerini temsil eder. Elektronik durumların adlandırılması, her bir durumun dönüşel açısal momentum konfigürasyonuna dayanır. Singlet durumlar "S" ile ifade edilirken, triplet durumlar "T" ile gösterilir. Jablonski diyagramı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Diyagramda; S_0 , temel singlet hali, S_n , n'inci uyarılmış singlet hali, T_n , n'inci uyarılmış triplet hali temsil etmektedir. Moleküler durumlar arasındaki enerji aktarabilen çeşitli geçişler renkli oklar ile gösterilmiş olup bu geçişler ışımsal ve ışımsal olmayan geçişler olarak iki çeşittir. Işımsal geçişler, Jablonski diyagramında düz oklarla temsil edilen iki moleküler durum arasındaki geçişlerdir ve bu geçişlerde enerji farkı fotonlar tarafından yayılır veya soğurulur. Işımsal olmayan geçişler ise, fotonların enerji alışverişi yapmadığı iki moleküler durum arasındaki geçişlerdir ve Jablonski diyagramında dalgalı oklarla temsil edilirler. [8]



Şekil 2.7 Jablonski Diyagramı

2.7.1 Absorbsiyon

Jablonski diyagramında bulunan ilk geçiş absorpsiyon geçişi olarak adlandırılır. Bu geçiş, fotonun ilgili molekül tarafından soğurulması ve bir elektronun düşük enerji seviyesinden yüksek bir enerji seviyesine uyarılması demektir. Jablonski diyagramında bu absorpsiyon geçişi yukarı yönlü düz bir okla temsil edilir. Foton enerjisini absorblayan bu elektronlar enerji miktarına karşılık gelen bir uyarılmış duruma geçer. Absorpsiyon sadece belirli dalga boyları için mümkündür. Bu geçiş oldukça hızlı gerçekleşir ve genellikle 10^{-15} saniye içinde tamamlanır.

Bir molekül popülasyonundaki çoğu molekül oda sıcaklığında, kararlı halde kalmak için en düşük enerji seviyesinde bulunur (S_0). Bu sebeple, absorpsiyonun bu seviyeden başladığı kabul edilir. Molekülü temel hal düzeyi olan S_0 'dan uyarılmış singlet durumları (S_1 , S_2 , vb.) olan titreşim seviyelerine foton absorpsiyonu yükseltir. S_0 'dan uyarılmış triplet durumlarına (T_1 , T_2 , vb.) geçiş açılal momentum korunumu nedeniyle mümkün değildir. [1]

2.7.2 Titreşimsel Gevşeme ve İç Dönüşüm

Aynı elektronik durum içinde, daha düşük bir titreşim seviyesine yapılan ışıınımsız geçişlere titreşimsel gevşeme denir. Bu geçişler, foton soğurulması veya yayılması

olmadan gerçekleşir. Aynı spine sahip iki elektronik durum arasında meydana gelen ışınlımsız geçişlere ise iç dönüşüm adı verilir. Bir moleküldeki daha yüksek bir singlet durum, aynı zamanda daha düşük bir singlet duruma iç dönüşüm geçirebilir. İç dönüşümün hemen ardından, elektronik durumun en düşük titreşim düzeyine titreşimsel gevşeme gerçekleşir.

İç dönüşüm oranı, iki elektronik durum arasındaki enerji farkı ile ters orantılıdır. Yakın enerji seviyelerine sahip olan daha yüksek singlet uyarılmış durumlar arasındaki iç dönüşüm hızlı bir şekilde gerçekleşirken (örneğin, $S_3 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_1$), S_1 ve S_0 arasındaki enerji farkı daha büyük olduğundan iç dönüşüm daha yavaş olur. İç dönüşüm, Jablonski diyagramında eğri bir çizgi ile gösterilir ve genellikle titreşimsel ve elektronik enerji durumlarının örtüşmesiyle gerçekleşir. İç dönüşüm, titreşimsel gevşeme ile aynı hızda gerçekleşir.

Bununla birlikte, elektronik enerji seviyeleri ile titreşimsel enerji seviyeleri örtüşüyorsa, uyarılmış elektronun bir elektronik durumdaki titreşim seviyesinden daha düşük bir elektronik durumdaki başka bir titreşim seviyesine geçme olasılığı vardır. Bu geçiş de iç dönüşüm adı verilir ve mekanik olarak titreşimsel gevşeme ile aynıdır. İç dönüşümler, Jablonski diyagramında eğri bir çizgi ile gösterilir. İç dönüşüm, titreşimsel gevşeme ile aynı zaman aralığında gerçekleşir. [1]

2.7.3 Floresans

Floresans, bir molekül tarafından kısa dalga boylu fotonların absorbe edilip daha uzun dalga boylu fotonlar olarak yayıldığı fiziksel bir enerji değişimidir. Bu süreç, katı, sıvı ve gaz kimyasal sistemlerinde gerçekleşebilen hem basit hem de karmaşık bir olaydır. Floresans, aynı spin çokluğuna sahip iki elektronik durum arasında gerçekleşen bir geçiştir.

Floresans ışıması, $S_1 \rightarrow S_0$ geçişiyle ilişkilidir ve genellikle 10^{-10} ila 10^{-7} saniye arasında bir sürede gerçekleşir. Floresans; absorpsiyon, titreşimsel gevşeme ve iç dönüşüme kıyasla daha yavaş bir süreçtir. Titreşimsel gevşeme ve iç dönüşüm süreçleri hızlı olduğundan, genellikle ilk uyarılmış singlet durumunun en düşük titreşim seviyesinden singlet temel durumuna floresans meydana gelir.

Ancak, bazı istisnalar dışında, floresans genellikle bir molekülün ilk elektronik uyarılmış singlet durumundan singlet temel durumuna geçişiyle ilişkilidir. Bu süreç, enerji farkının bir foton olarak emisyonuyla gerçekleşir ve molekül tarafından yayılan ışığın uzun dalga boylu olmasıyla karakterize edilir. [1,8,9]

2.7.4 Sistemler arası Geçiş

Farklı spin çokluğuna sahip olan iki izoenerjik titreşim seviyesi arasında ışıma olmadan gerçekleşen geçişlere sistemler arası geçiş denir. Bu geçiş, genellikle S_1 durumundan T_1 durumuna gerçekleşir. İlk bakışta spin açısal momentumunun korunumu nedeniyle bu geçiş prensipte yasaktır ancak dönme-yörünge eşleşmesi sayesinde olasılığı düşük de olsa mümkün olur. Sistemler arası geçiş, diğer S_1 geçişleriyle (iç dönüşüm ve floresans) rekabet eder ve saf organik moleküllerde genellikle çok yavaştır. Sistemler arası geçiş oranını artırmak için bir yöntem, ağır atomların moleküle dahil edilmesidir çünkü bu, spin-yörünge etkileşimini artırır. Sistemler arası geçişten sonra, molekül hemen T_1 durumundan S_0 durumuna bir titreşimsel gevşeme geçirir. [1,8]

2.7.5 Fosforesans

Farklı spin çokluğuna sahip iki elektronik durum arasındaki ışımalı geçişe fosforesans adı verilir. Fosforesans, $T_1 \rightarrow S_0$ geçişi fotonla sırasında foton yayılmasıyla gerçekleşir. Sistemler arası geçişe benzer şekilde, fosforesans prensipte yasak bir geçiştir, ancak spin-yörünge eşleşmesi sayesinde oranı çok düşük olsa da mümkün olur. Fosforesans, yasak bir geçiş olmasının bir sonucu olarak, floresansa göre çok daha yavaş gerçekleştiğinden iki geçiş birbirinden ayrılabilir.

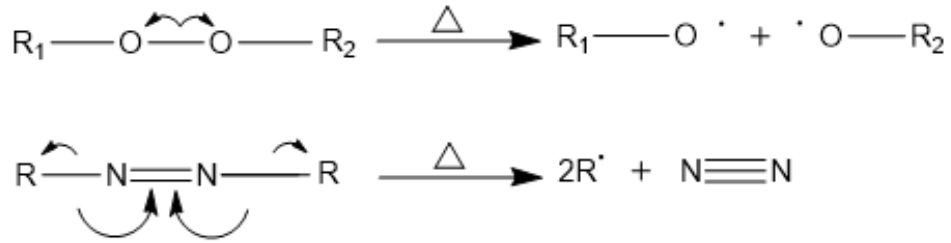
Bunun dışında, Jablonski diyagramlarında gösterilmeyen bir başka geçiş türü daha vardır. Gecikmiş floresans olarak adlandırılan bu üçüncü tip ışımalı geçiş, T_1 durumundaki bir molekülün S_1 durumuna geçip ardından S_0 durumuna ışıma yaparak geçmesi ile gerçekleşir. Bu durumda, dalga boyu açısından standart floresans ile aynı olmakla birlikte daha uzun bir sürede emisyon gerçekleşir. [1]

2.8 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, monomerlerin bir araya gelerek bir polimerin olduğu polimerizasyon reaksiyonlarını ifade eder. Bu reaksiyonlar başlama, çoğalma ve sonlanma adımlarından oluşur. Başlatma adımında radikaller oluşur, çoğalma adımında radikaller arasında monomer eklenmesi gerçekleşir ve sonlanma adımında polimer zinciri sonlanır. Polimerizasyon genellikle zincir reaksiyonu mekanizmasıyla ilerler. [10]

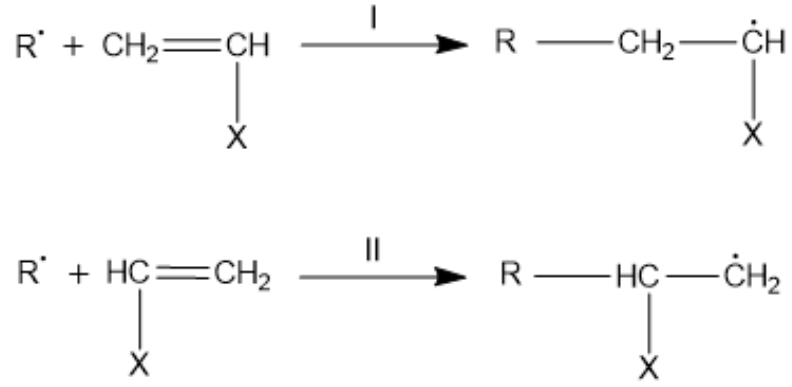
2.8.1 Polimerizasyonda Başlama Adımı

Başlama adımı, serbest radikal polimerizasyonunun ilk aşamasıdır. Bu adımda, polimer zincirinin aktif merkezi oluşur. Serbest radikal polimerizasyonunda en iyi sonuç, vinil monomerlerin C=C grubu ve aldehitler ile ketonlardaki C=O grubu üzerinden alınır. Başlama adımı, iki alt adımdan oluşan bir süreçtir. İlk adımda, başlatıcıdan bir veya iki radikal oluşur. İkinci adımda, oluşan radikaller mevcut ortamda bulunan monomer birimlerine aktarılır. Radikal oluşum mekanizması Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Radikal oluşum mekanizması

Radikal oluşuktan sonra, oluşan radikal aktif merkez oluşturmak üzere monomere aktarılır. Ancak, üretilen tüm radikallerin monomere iletilmesi mümkün değildir çünkü bazı radikaller monomerle reaksiyona girmeden önce parçalanabilir. Monomerin içerdiği çift bağa radikal eklemesi için iki yol vardır, çünkü çift bağ iki karbon atomunu içerir. Radikal eklemesinin iki yolu Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

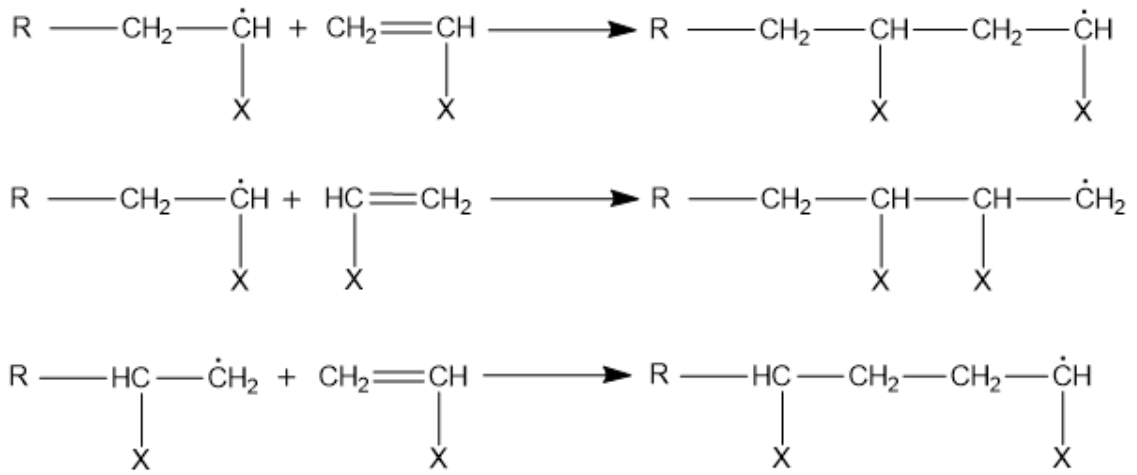


Şekil 2.9 Monomerlerin radikallere eklenebileceği iki yol

Şekil 2.9'da X, hidrojen hariç bir substitüenti temsil etmektedir. Ancak, X'in hidrojen olduğu durumda iki yol birbirinin aynısı olur. İlk yol, serbest radikal polimerizasyonunda daha yaygın olarak görülür. Ancak, burada sterik engel faktörünü göz önünde bulundurmamak önemlidir. İlk yolda, reaksiyona girecek karbon atomu üzerindeki tek substitüent grubu hidrojen atomudur. Bu nedenle, büyük bir sterik engelle karşılaşılmaz. İkinci yolda ise X yerine herhangi bir grup gelebilir. Ancak, gelecek grup için seçici olmak gerekmektedir. Sterik engel, ikinci yolda birinci yola göre daha önemlidir. [10]

2.8.2 Polimerizasyonda Çoğalma Adımı

Çoğalma, monomerlerin aktif merkeze sırayla eklenerek polimer zincirinin büyümesi adımıdır. Başlama adımına benzer şekilde, bir monomerin aktif merkeze ekleyebileceği birden fazla yol vardır. Şekil 2.10, monomerin aktif merkeze ekleyebileceği üç farklı konfigürasyonu göstermektedir. Monomerin aktif merkeze nasıl bağlandığına bağlı olarak belirli kısımları "baş" veya "kuyruk" olarak adlandırılır. Monomerin "başı", substitüentin eklendiği taraftır, "kuyruk" ise metil grubunu temsil eder. [10]

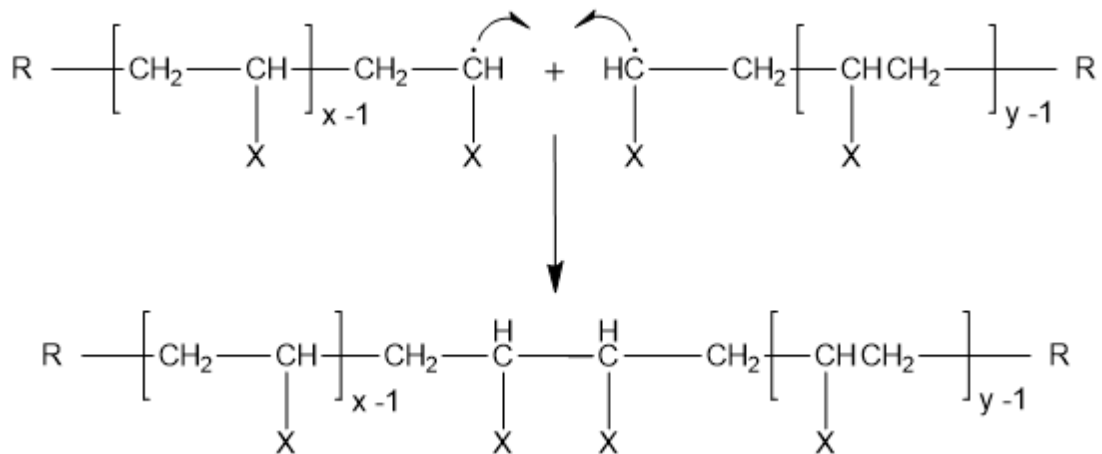


Şekil 2.10 Momomerlerin aktif merkeze eklenebileceği konfigürasyonlar

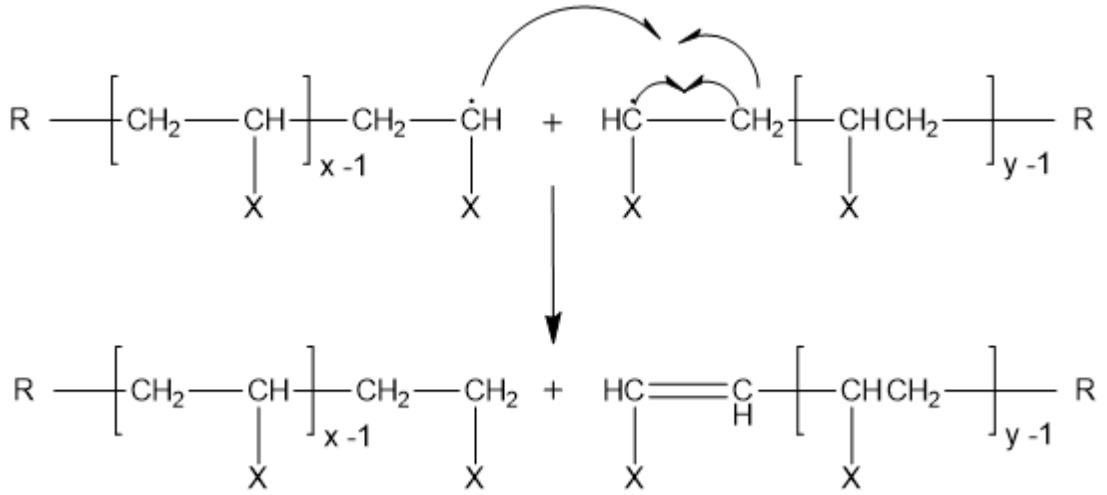
2.8.3 Polimerizasyonda Sonlanma Adımı

Sonlanma, radikallerin ortamda bulunan diğer moleküllerle etkileşerek aktifliklerini kaybedip polimerizasyonun durduğu aşamadır. Sonlanma reaksiyonları, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olmak üzere iki farklı mekanizma ile gerçekleşir. Birleşme ile sonlanmada, iki radikal molekülün bir araya gelmesiyle reaksiyon sonlanır. İki radikal zincirinin uç kısımlarındaki radikaller birleşir ve polimer zinciri kapanır. Bu durum Şekil 2.11’de gösterilmiştir.

Orantısız sonlanma ise bir radikal zincirinin sonunda yer alan radikal ile ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirinin karbon atomunun yanındaki hidrojenin abstraksiyonu sonucu oluşur. Bu reaksiyon sonucunda iki farklı polimer zinciri oluşur. Bu durum Şekil 2.12’de gösterilmiştir. [10]



Şekil 2.11 Birleşme ile sonlanma



Şekil 2.12 Orantısız sonlanma

Sonlanma adımı, polimerizasyonun kontrolünü sağlamak için dikkatlice izlenmesi gereken bir aşamadır. İyi tasarlanmış bir polimerizasyon süreci, istenilen polimer zincir uzunluğunu ve dağılımını elde etmek için uygun sonlanma mekanizmalarını içermelidir. [10]

2.9 Fotokimya

Fotokimya, ışığın kimyasal reaksiyonlara ve fiziksel süreçlere olan etkisini inceleyen bir bilim dalıdır. Fotokimyasal olaylar, ışığın absorbe edilerek uyarılmış bir türün oluşmasıyla karakterize edilir. Fotokimyasal reaksiyonlar, genellikle termal veya ısıyla indüklenen reaksiyonlardan farklıdır çünkü fotokimyasal reaksiyonlar, ışığın etkisiyle hızlanır ve ürünlerin farklı şekillerde oluşması termal reaksiyonlarda mümkün olmayabilir.

Fotokimya alanı, lazerlerin keşfiyle birlikte büyük bir ilerleme kaydetmiştir. Görme, fotosentez, fotoğrafçılık, atmosferik kimya, duman oluşumu ve ozon tabakasının incelenmesi gibi günlük yaşamımızın önemli yönlerinin altında fotokimyasal reaksiyonlar yatmaktadır. Bu nedenle, fotokimyanın daha iyi anlaşılması laboratuvar dışında da büyük etkilere sahiptir.

Işığın atomlar ve moleküller tarafından absorbe edilerek uyarılmış hallerin oluşması süreci spektroskopi alanında incelenir. Bu çalışmalar, uyarılmış türlerin yapısı, enerjisi ve etkileşimleri hakkında bilgi sağlar. Fotokimya, ışığın kimyasal

dünyamıza olan etkilerini anlamak ve kontrol etmek için önemli bir araştırma alanıdır.

Isı ve kimyasal reaksiyonlar arasındaki ilişkiyi açıklamak amacıyla iki yasadan yararlanılır. Grotthuss-Draper ve Stark-Einstein yasaları. [1]

2.9.1 Grotthuss-Draper Yasası

Fotokimyanın ilk kanunu olarak da bilinen Grotthuss-Draper Kanunu, ilk kez 1818'de Theodor Grotthuss tarafından ortaya kondu. Ancak, Grotthuss'un çalışmalarından habersiz olan J.W. Drapper, bu kanunu 1841'de yeniden önerdi. Kanunun temel prensibi şöyledir:

"Işık bir madde ile etkileştiğinde, sadece bir kısmı absorbe edilirken, kalan kısmı ya yansır ya da maddenin içinden etkileşmeden geçer. Ancak, kimyasal bir değişikliği tetikleyen sadece absorbe edilen ışıktır." Absorbe edilen ışığın her zaman bir kimyasal reaksiyon oluşturmaya gerekmez. Işığın absorbe edilmesi, sadece ısı enerjisine dönüşebilir veya floresans, fosforesans gibi olaylara neden olabilir. Ayrıca, bazı durumlarda reaksiyona katılan maddenin ışık enerjisini direkt olarak absorbe etmediği görülür. Bu durumda, enerji öncelikle reaksiyona katılan madde ile birlikte bulunan başka bir madde tarafından absorbe edilir ve ardından reaksiyona katılan maddeye transfer edilir. Bu olay fotosensitizasyon olarak adlandırılır. [1]

2.9.2 Stark-Einstein Yasası

Fotokimyanın ikinci yasası olarak bilinen Stark-Einstein yasası ya da başka bir adıyla "Fotokimyasal Eşdeğerlik Yasası", Einstein tarafından 1913 yılında Stark'ın çalışmaları dikkate alınarak ifade edildi. Bu yasaya göre "Her bir atom veya molekül, kimyasal bir reaksiyonda, reaksiyonu tetikleyen ışımının bir kuantumunu absorbe eder." Burada "kuantum" kelimesi, Planck sabiti (h) ve ışığın frekansı (ν) olmak üzere, $h.\nu$ kadar enerjiyi temsil eder. Bu, reaksiyona katılan moleküllerin bir molünün absorbe ettiği enerji miktarına eşittir. Bu durum aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir.

$$E = N . h . \nu \quad (2.8)$$

ν yerine c/λ yazılabileceği düşünüldüğünde, bu denklem

$$E = \frac{N.h.c}{\lambda} \quad (2.9)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada c ışığın hızını, λ ise absorbe edilen ışığın dalga boyunu temsil eder. [1]

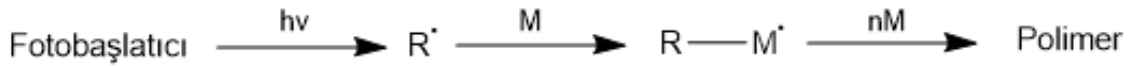
2.10 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonları

Foto-ışınlama ile üretilen radikal, anyon veya katyonlar tarafından tetiklenen bir proses olan fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonları, bir polimerizasyon tekniğidir. Başlangıçta yüksek ışınlama dozu ile daha hızlı başlama hızlarına erişebilen bu yöntem, zincirleme reaksiyon aşamasına geçtiğinde termal polimerizasyon ile büyük ölçüde benzerlik gösterir. Endüstriyel düzeyde önemli olan bu prosedürün birçok avantajı bulunmaktadır. Bu yöntem sayesinde, yüksek çapraz bağ içeriğine sahip polimerler, dikkatlice seçilmiş, oldukça fonksiyonel monomerlerin oda sıcaklığında, ışık yardımıyla başlatılan polimerizasyonu ile kolayca hazırlanabilir. Ayrıca, sıvı monomerler UV kürleme denilen işlemle kolaylıkla katı hale getirilebilir. UV kürlemenin en belirgin avantajı, yoğun ışıma altında yüksek polimerizasyon oranı ve yüksek dönüşüm yüzdesinin elde edilmesidir.

Fotobaşlatılmış polimerizasyonun bir diğer avantajı da polimerizasyonun sadece ışığın ulaştığı yerlerde gerçekleşmesi ve dolayısıyla polimerizasyonun tam olarak hedef alınan noktada oluşmasıdır. Bunun yanı sıra, UV kürleme, oda sıcaklığında işlem yapma olanağı, çözücü içermeyen formülasyon hazırlama ve düşük enerji tüketimi gibi avantajlar da sağlar. Tüm bu faydaları ile UV kürleme, şimdiki ve gelecekteki endüstriyel işlemlerde önemli bir konumda olacaktır.

Fotobaşlatılmış polimerizasyon üzerine yapılan araştırmalar, etkin fotobaşlatıcılar, yüksek derecede reaktif monomerler, işlevsel monomerler ve potansiyel uygulamalara yöneliktir. Ticari olarak çok sayıda yüksek performanslı bileşen (tek işlevli monomerler, çok işlevli monomerler ve foto başlatıcılar) bulunması, foto-başlatılmış polimerizasyon çalışmalarının hızlı bir şekilde ilerlemesine olanak sağlamaktadır. Fotobaşlatıcılar, fotobaşlatılmış polimerizasyon için gerekli olduğundan yeni fotobaşlatıcılar, radikal, katyon veya anyon üretebilen türler oluşturulmuştur. Bu yeni fotobaşlatıcılar, belirli dalga

boyalarında yüksek duyarlılık, çevresel güvenlik ve endüstriyel kullanımda maliyetinin düşük olması gibi konular dikkate alınarak üretilmektedir. Foto-başlatılmış polimerizasyon, foto-ışınlama tarafından oluşturulan reaktif radikaller ve iyonlar tarafından tetiklenir. Çoğu monomer, UV ışığa maruz kaldığında başlatıcı tür oluşturamaz, bu nedenle monomerlere bir fotobaşlatıcı eklenmelidir. Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonun genel süreci Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13 Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyon için çeşitli ışık kaynakları kullanılır. Bu ışık kaynakları arasında düşük veya orta basınçlı civa lambaları, zenon lambaları, civa-zenon lambaları ve LED lambalar bulunur. Ayrıca lazerler de fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu için bir ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Lambadan yayılan ışığın dalga boyu, radikallerin etkin bir şekilde oluşturulabilmesi için fotobaşlatıcının absorpsiyon bandı ile uyumlu olmalıdır. Son zamanlarda enerji verimliliği nedeniyle, geleneksel lambalara kıyasla LED lambaların kullanımı önemli ölçüde artmıştır. [11-17]

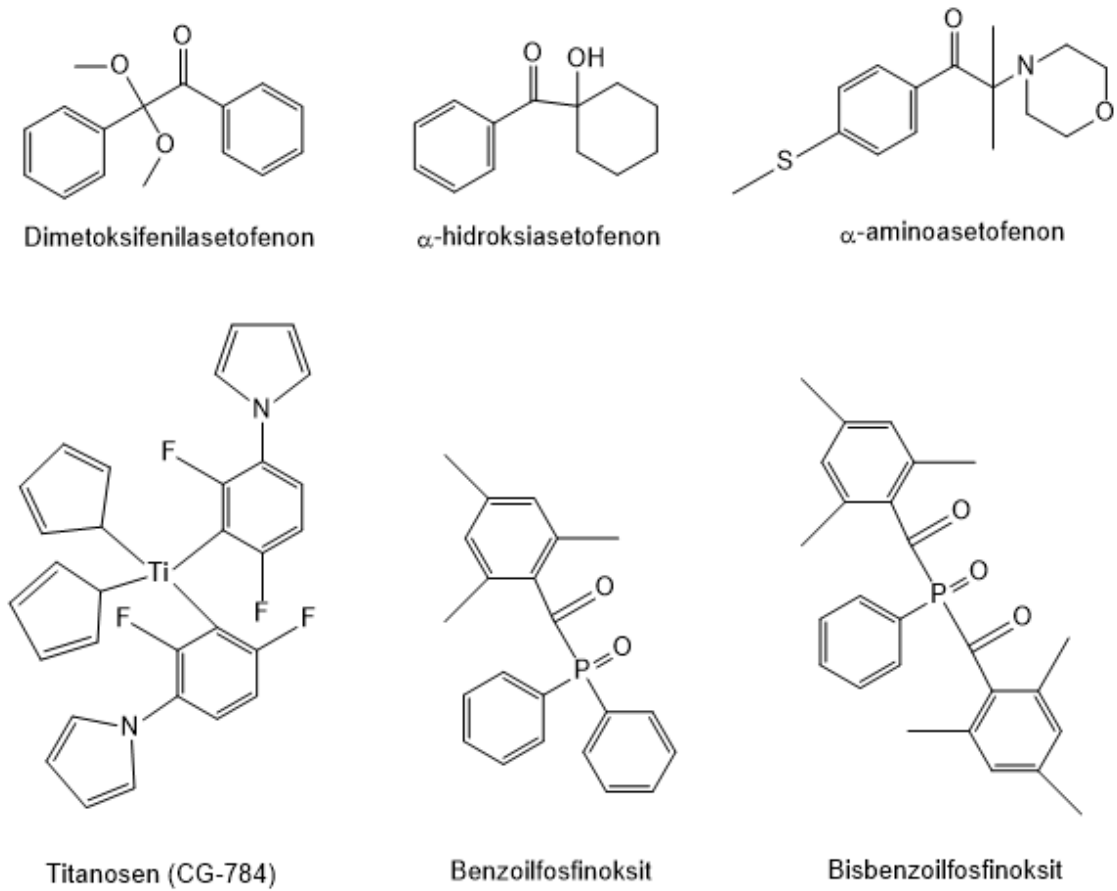
2.11 Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar, UV ışık ile etkileştiklerinde radikal üreten maddelerdir. UV ışığın etkisiyle oluşan radikaller, daha sonra monomerler veya oligomerler ile reaksiyona girerek polimerizasyon reaksiyonlarını tetiklerler. UV kütleme yöntemi ile üretilen birçok yapıştırıcı, mürekkep ve kaplama malzemesinin ana bileşeni bu tür fotobaşlatıcılardır. Serbest radikal UV fotobaşlatıcıları genellikle Norrish Tip I fotobaşlatıcılar ve Norrish Tip II fotobaşlatıcılar olarak iki ana kategoriye ayrılır. [18-23]

2.11.1 Norrish Tip I Fotobaşlatıcılar

Tip I fotobaşlatıcılar, fotobaşlatıcının iki radikal bileşene ayrılması ile tanımlanır. UV ışığın etkisiyle homolitik bir bağ kopması oluşur ve iki reaktif radikal oluşur.

Bu radikaller, polimerizasyon sürecini başlatır. Benzoil radikali, polimerizasyonun başlamasında kilit rol oynar. Bu tür fotobaşlatıcıların çoğu, uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Tarihte ilk kullanılan Tip I fotobaşlatıcılar genellikle benzoin ve türevleridir. Yüksek kuantum verimleri ve kısa ömürlü triplet durumları sayesinde, benzoin ve türevleri hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve reaksiyon ortamındaki diğer maddelerden daha az etkilenirler. Endüstride kullanılmakta olan bazı Tip I fotobaşlatıcı örnekleri Şekil 2.14'te gösterilmiştir. [19]



Şekil 2.14 Endüstride kullanılmakta olan bazı Tip I fotobaşlatıcılar

2.11.2 Norrish Tip II Fotobaşlatıcılar

Tip II fotobaşlatıcılar, karbonil kromofor grubu içerirler ve ışık absorpsiyonu ile α -bölünme reaksiyonu vermezler, bunun yerine uzun ömürlü triplet formlar oluştururlar. Tip II fotobaşlatıcıların triplet enerjileri genellikle bağ ayrılma enerjisinden daha düşük seviyededir. Bu tür fotobaşlatıcılar UV ışığa maruz kaldıklarında, reaksiyona girebilmek için bir hidrojen donör molekülüne ihtiyaç

duyarlar. Bu donör moleküller genellikle aminlerdir ve aynı zamanda "amin sinerjistleri" olarak da bilinirler. UV ışığına maruz kaldıklarında Tip II fotobaşlatıcılar, sinerjist aminlerden hidrojen kopartarak iki radikal oluştururlar ve uygun amin seçildiğinde elektron transferini hızla gerçekleştirebilirler. Oluşan bu iki radikal, Tip I fotobaşlatıcılarındaki gibi polimerizasyon sürecini başlatır.

Bu başlatma süreci, bimoleküler bir reaksiyona dayanır ve genellikle tek moleküllü radikal oluşumuna dayanan Tip I fotobaşlatıcılara göre daha yavaştır. Bununla birlikte, Tip II fotobaşlatıcılar, UV'ye yakın spektral bölgede daha iyi optik absorpsiyon özelliklerine sahiptirler. Tip II fotobaşlatıcılara örnek olarak arasında benzofenon ve tiyokzanton (TX) türevleri verilebilir. [20-23]

2.11.2.1 Tek Bileşenli Tip II Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli Tip II fotobaşlatıcılar, ışık absorblayıcı ve hidrojen verici kısımların tek bir molekül üzerinde bulunduğu sistemlerdir. Bu sistemlerde, tek bir molekül (örneğin fotobaşlatıcı-amin) veya makromolekül (fotobaşlatıcı ve yardımcı başlatıcı bileşenleri aynı yapıya aşılanmış şekilde) bulunur. Bu molekül içerisinde, molekül içi veya moleküller arası elektron transferi gerçekleşir.

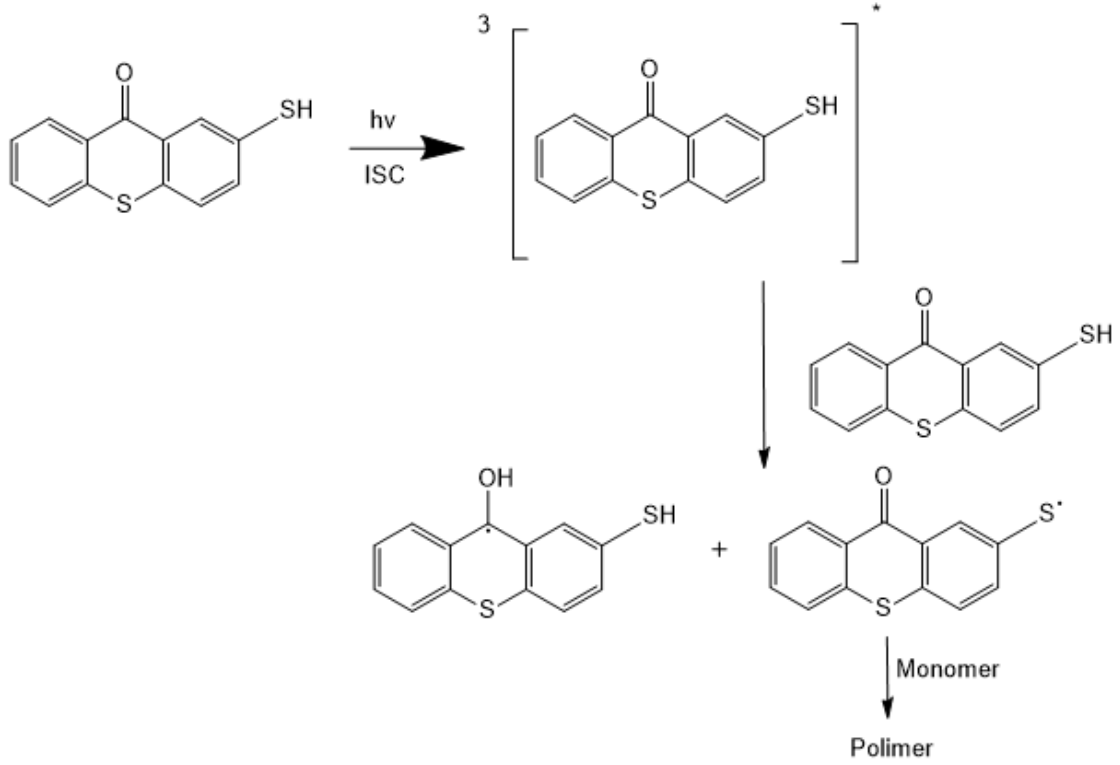
Yeni bir Tip II fotobaşlatıcı sınıfı olarak, son dönemde tiyokzanton türevleri, özellikle olefinik bileşiklerin serbest radikal polimerizasyonları için kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin güçlü fotobaşlatıcı özellikleri, ışığı absorbe eden ve hidrojen veren bölgelerin aynı molekül içerisinde bulunmasındandır. Bu nedenle, bu tür bileşikler tek bileşenli Tip II fotobaşlatıcılar olarak adlandırılırlar.

Tiyokzanton türevlerinin foto-başlatılmış polimerizasyon işlemlerinde tercih edilmesinin nedenleri ise, tiyokzantonların UV dalga boyu yakınında absorpsiyon bantlarına sahip olmaları ve istenen sübstitüentlerin basit bir birleştirme (coupling) reaksiyonu ile moleküle eklenebilmeleridir. [20]

2.11.2.2 Merkaptotiyokzanton

2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH), tek bileşenli II. Tip bir fotobaşlatıcıdır. TX-SH, fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaz. TX-SH'nın tetiklediği fotopolimerizasyon mekanizması, temel durumdaki başlatıcının ışıkla uyarılması sonucu triplet haline geçmesi ($^3\text{TX-SH}^*$)

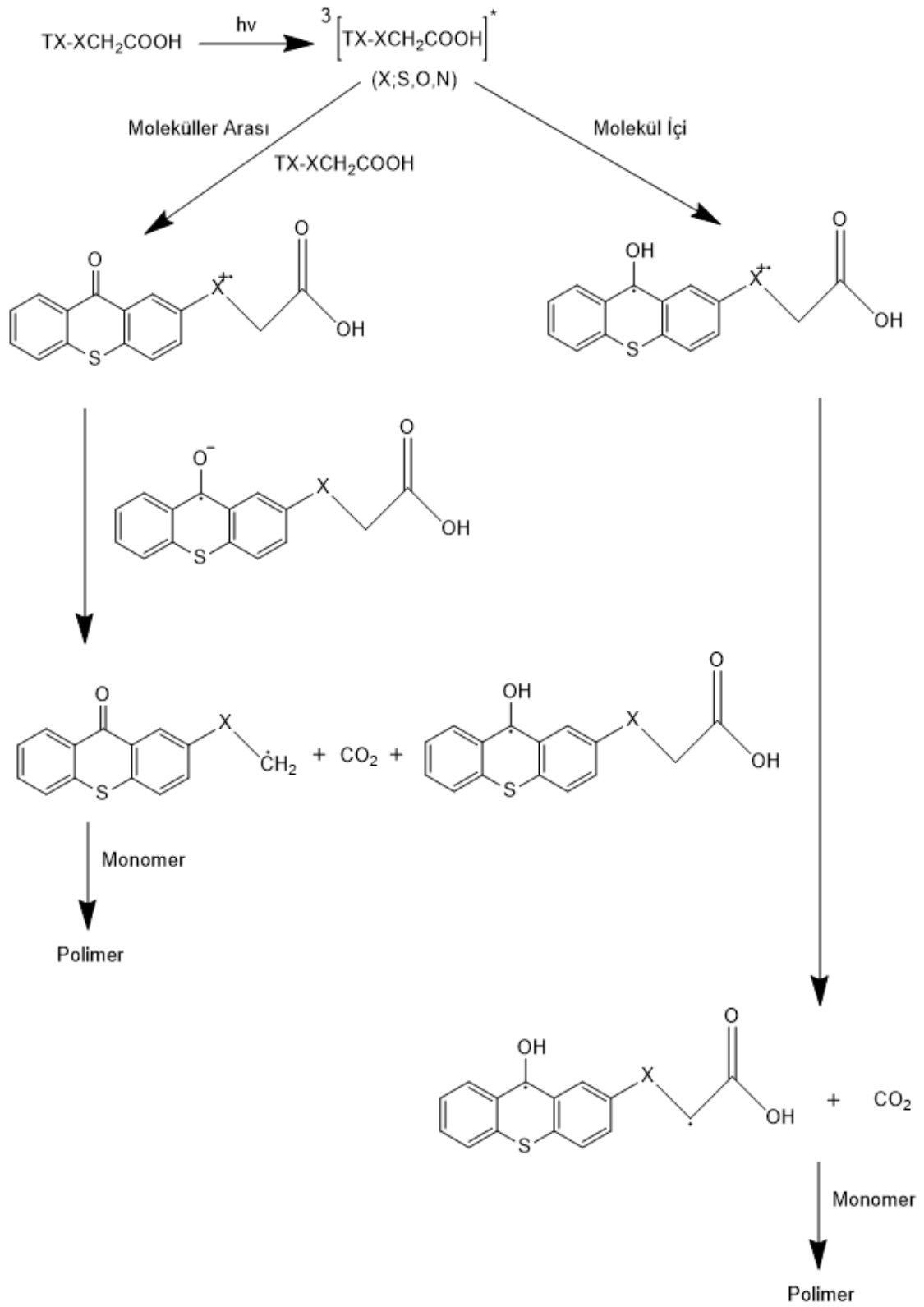
ve bu triplet durumunun, hidrojen abstraksiyonu sonucu bir tiyil radikalleri oluşturmaya başlar. Bu radikaller, polimerizasyonu başlatır. 2-Merkaptotiyokzantonun (TX-SH) fotopolimerizasyon mekanizması Şekil 2.15'te gösterilmiştir. [21]



Şekil 2.15 2-Merkaptotiyokzantonun (TX-SH) fotopolimerizasyon mekanizması

2.11.2.3 Tiyokzanton Asetik Asit ve Türevleri

Tiyokzanton asetik asit türevleri, tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılardır. Tiyokzanton asetik asit türevleri ($\text{TXSCH}_2\text{COOH}$, $\text{TXOCH}_2\text{COOH}$, $\text{TXNCH}_2\text{COOH}$), yapısındaki karboksilik asit grubu sayesinde, uyarıldıktan ve triplet hale geçtikten sonra CO_2 salınımı yaparlar ve böylece polimerizasyon için aktif radikaller oluştururlar. Bu, tiyokzanton asetik asit türevlerini diğer tek bileşenli fotobaşlatıcılardan farklı kılan bir özelliktir. Tiyokzanton asetik asit türevleri, dekarboksilasyon işlemi yoluyla molekül içi ve moleküller arası hidrojen transferini gerçekleştirirler. Tiyokzanton asetik asit ve türevlerinin fotopolimerizasyon mekanizması Şekil 2.16'da gösterilmiştir. [23,24]



Şekil 2.16 Tiyokzanton asetik asit ve türevlerinin fotopolimerizasyon mekanizması

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit (%99, Alfa Aesar marka), Sülfürik asit (%95-97, Merck marka), (2-naftoksi) asetik asit, Etanol (Merck marka), Kloroform (99,0%, Merck marka), Asetonitril (%99,8, Merck marka), Gümüş nitrat (AgNO_3 , %99,99, Sigma Aldrich marka), Poli(etilen glikol) metil eter akrilat (PEGMEA, $M_n=480$, Sigma Aldrich marka), Poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA, $M_n=700$, Sigma Aldrich marka), Kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

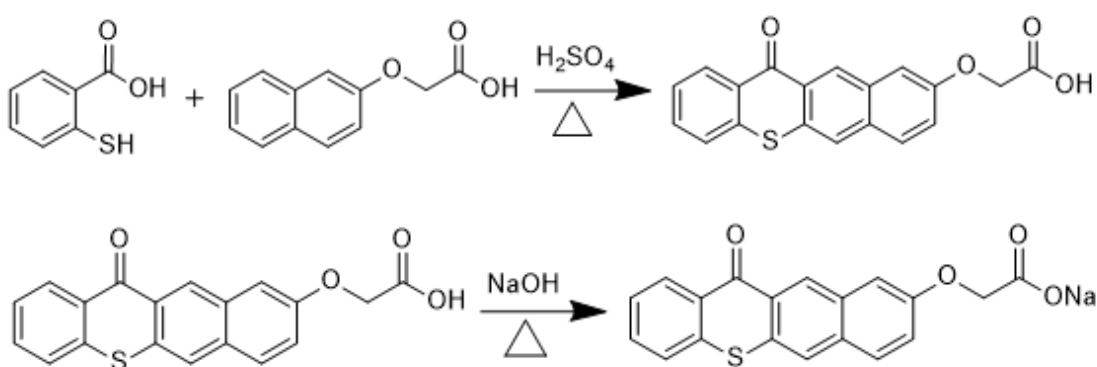
3.2 Kullanılan Araç ve Gereçler

Reaksiyonlarda kullanılacak maddelerin tartımları Radwag marka terazi aracılığıyla gerçekleştirildi. UV ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları, Varian Cary 50 Conic spektrofotometre cihazı ile ölçüldü. Floresans emisyon spektrum analizleri FluoroMax-P cihazı kullanılarak ölçüldü. Fotokürleşme deneyi, Primarc UV Coating cihazı ile yapıldı. Fotoağarma deneyi sırasında ise ışık kaynağı olarak Hamamatsu Lightningcure LC8 cihazı kullanıldı.

4.1 TXNPA-Na Bileşiğinin (Sodyum 2-((12-okso-12H-benzo[b]tiyoksanten-9-il)oksi)asetat) Sentezi ve Karakterizasyonu

İki boyunlu balon içerisine tiyosalisilik asit ve sülfürik asit eklendi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen çözünmesi sağlandı. Karışım balonu içerisine 2-naftoksiasetik asit 30 dakikada yavaş yavaş eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Karışım yağ banyosunda 80 °C' ye ısıtıldı. Bu şekilde 2-((12-okso-12H-benzo[b]tiyoksanten-9-il) okso)asetik asit bileşiği sentezledi. Daha sonra sodyum hidroksit (NaOH) varlığında su içerisinde ısıtılarak elde edilen bileşiğin sodyum tuzu sentezlendi. Yapılan her deneyde, fotobaşlatıcının su içerisinde homojen çözünmesini sağlamak için Velp Scientifica Vortex cihazı ve VWR ultrasonik banyo cihazı kullanıldı. Çöktürülen karışıma süzme işlemi uygulandı ve kurumaya bırakıldı. Karışıma etanol ile kristallendirme işlemi uygulanarak saflaştırıldı. Sentez Reaksiyonları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

$$M_A(C_{19}H_{11}O_4SNa) = 358,34 \text{ g/mol}$$

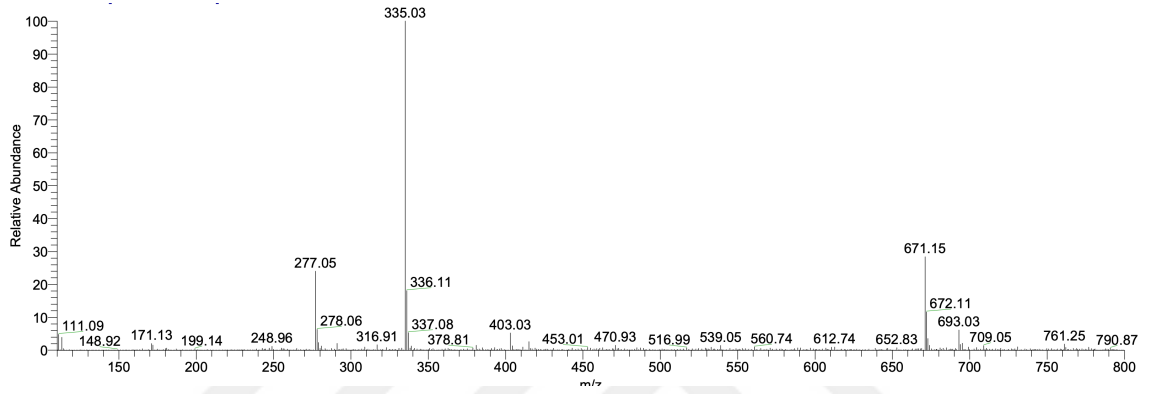
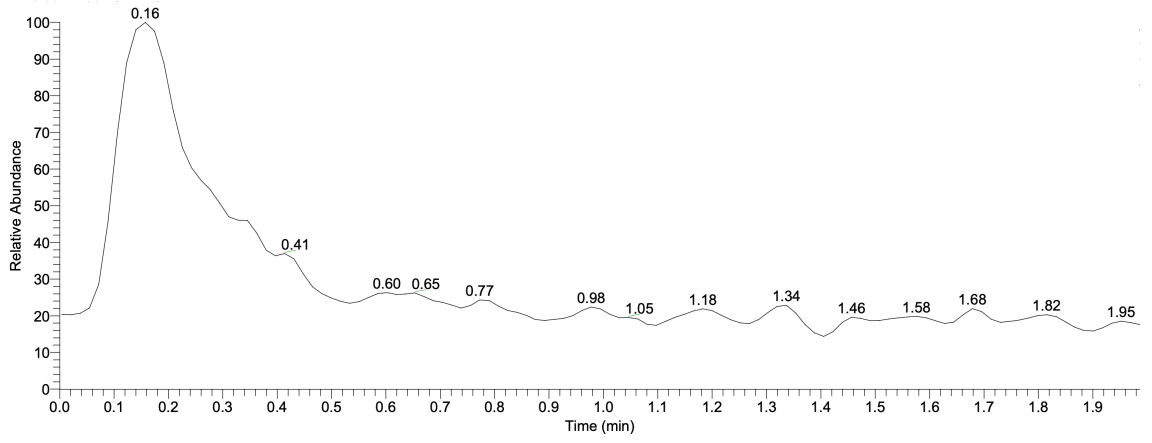


Şekil 4.1 TXNPA-Na bileşiğinin sentez reaksiyonu

Sentezlenen fotobaşlatıcının karakterizasyonu UV-Vis spektroskopisi, ¹H-NMR spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi ve floresans emisyon spektroskopisi teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Fotobaşlatıcı suda çözünebildiğinden ¹H-

[illegible]

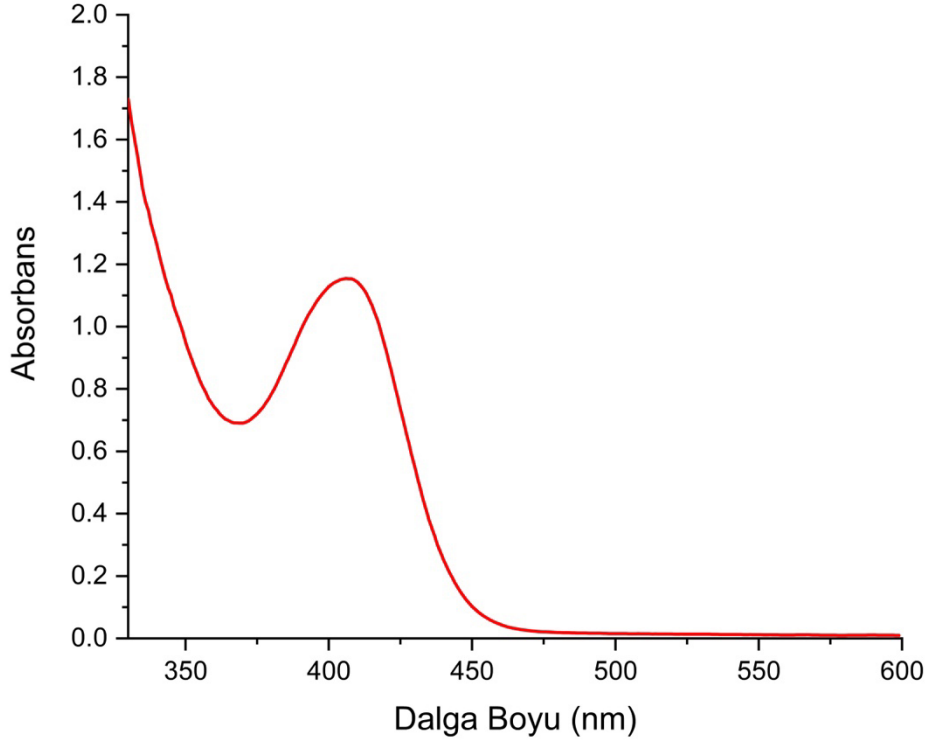
Sekil 4.2 TYNDA Na bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.3 TXNPA-Na bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu

Karaterizasyonu gerçekleştirilen TXNPA-Na bileşiğinin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi.

4.2 TXNPA-Na Bileşiğinin Absorpsiyon Özellikleri



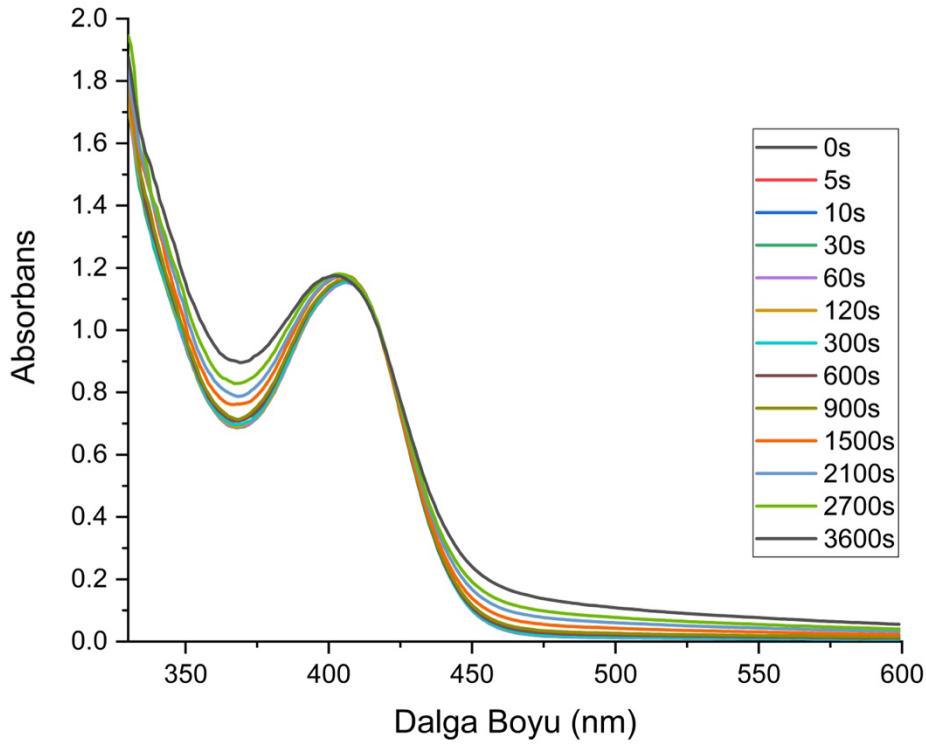
Şekil 4.4 TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,6 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ($\lambda = 405$ nm'de Molar Absorptivite Katsayısı $\epsilon = 2142$ L.M⁻¹.cm⁻¹)

TXNPA-Na bileşiğinin su içerisinde [$5,6 \times 10^{-4}$ M] konsantrasyonda absorpsiyon ölçümü alındı. Daha önce verilmiş olan Lambert-Beer eşitliğine göre molar absorptivite katsayısı $\epsilon = 2142$ L.M⁻¹.cm⁻¹ olarak hesaplandı.

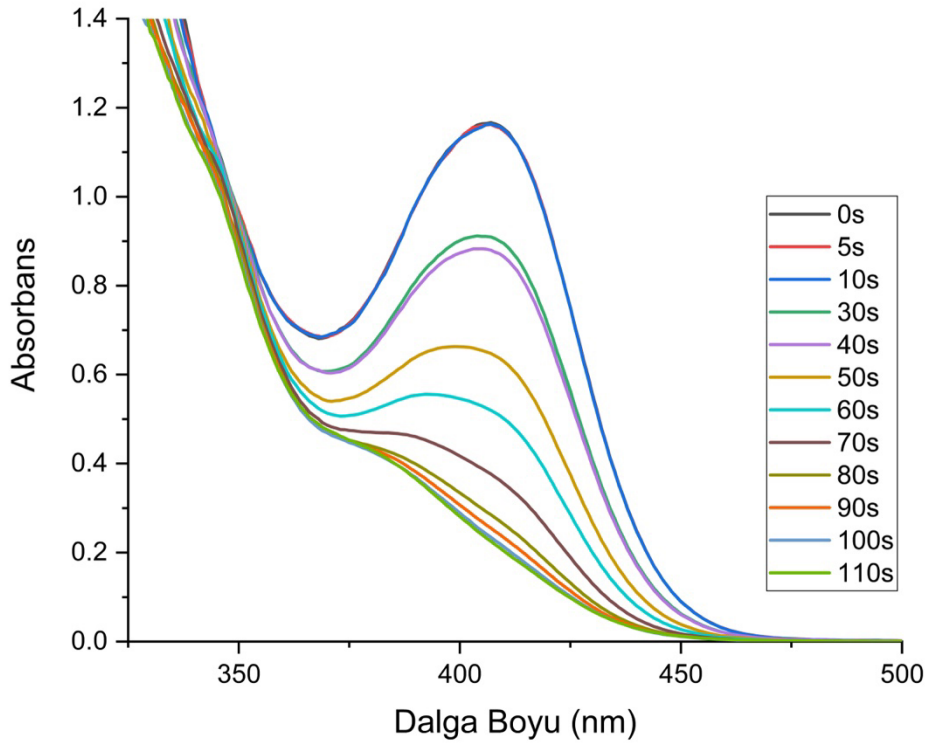
4.3 TXNPA-Na Bileşiğinin Fotoağarma Deneyi

Fotoağarma deneyi, fotobaşlatıcının absorpsiyonunun zamana bağlı olarak değişimini, başlatıcı molekülünün enerjisinin bir fonksiyonu olarak gösterir. [$5,6 \times 10^{-4}$ M] konsantrasyonda, saf suda hazırlanan TXNPA-Na çözeltisi, orta basınçlı civa lambası içeren Hamamatsu Lighting Unit cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak incelendi. Öncelikle amin kaynağı olan NMDEA eklenmeden oksijen ortamında gözlem yapıldı. 3600 saniye sonunda absorpsiyon spektrumunda ve çözeltinin renginde kayda değer bir değişim görülmedi. Absorpsiyon spektrumu

Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Daha sonra aynı deney $[2,8 \times 10^{-6} \text{ M}]$ NMDEA varlığında ve aynı konsantrasyonda fotobaşlatıcı ile tekrarlandı. 110 saniyelik aydınlatma süresi sonunda TXNPA-Na'nın absorpsiyon piklerinin kaybolup tamamen bozulduğu görüldü. Atmosferik oksijenin radikaller üzerindeki geciktirici etkisi göz önüne alındığında, fotoağarmanın gerçekleşmesi için geçen sürenin uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca TXNPA-Na'nın fotoağarma deneyinde kullanılmış olan sulu çözeltisi başlangıçta sarı renkte olup, deney sonunda çözelti berraklaşmıştır. Renk değişimi çok net şekilde gözlenmiştir. Deney sonucunda tamamen dekompoze olan TXNPA-Na çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



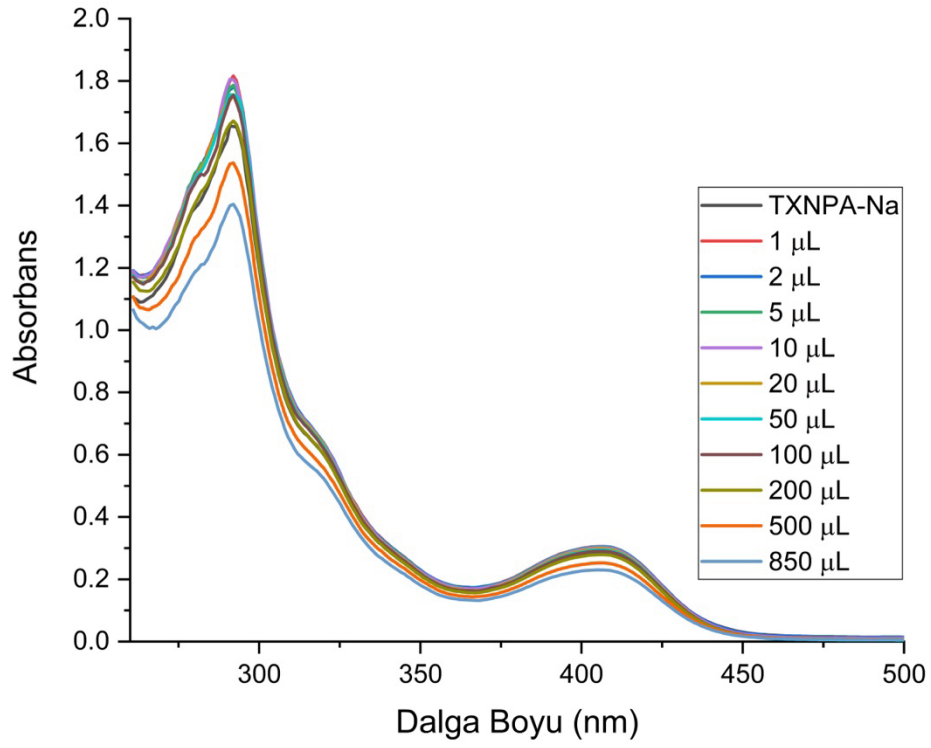
Şekil 4.5 TXNPA-Na'nın saf sulu $[5,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ çözeltisinin UV ışık ile aydınlatılması sonucu absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim



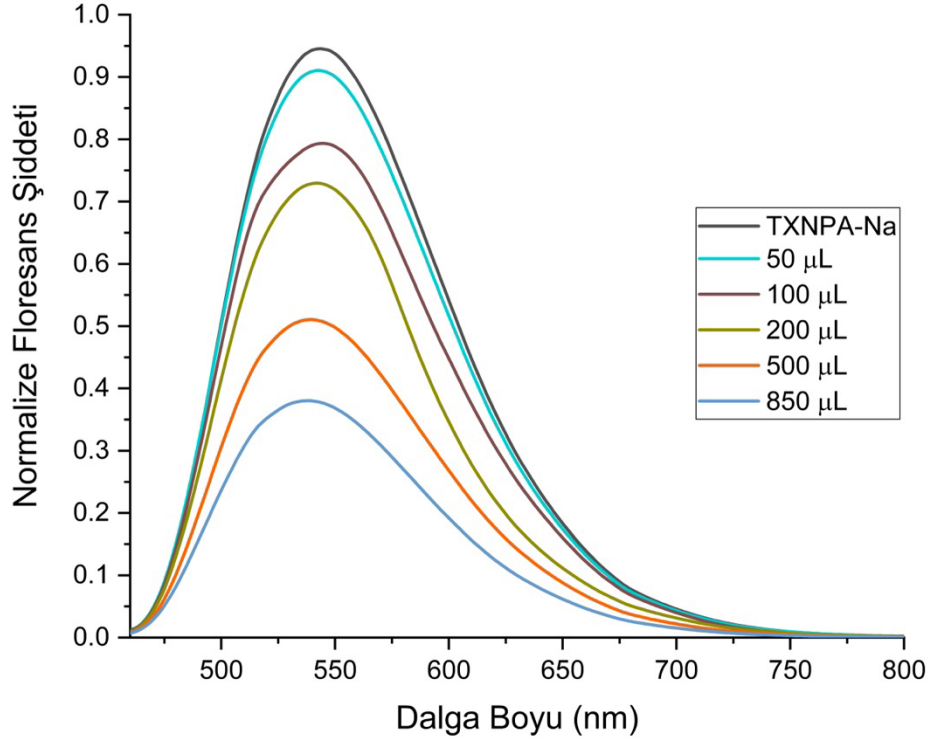
Şekil 4.6 TXNPA-Na'nın saf sulu [$2,8 \times 10^{-6}$ M] çözeltisinin NMDEA [$2,8 \times 10^{-3}$ M] varlığında UV ışık ile aydınlatılması sonucu absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim

4.4 TXNPA-Na'nın Amin İle Sönümlenmesinin UV-Vis Absorpsiyon ve Floresans Emisyon Spektroskopisi Kullanılarak İncelenmesi

Fotobaşlatıcı ve sönümleyici arasındaki etkileşim, fotobaşlatıcının sulu çözeltisinin üzerine yüksek konsantrasyonda sönümleyici eklenerek UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelendi. Amin kaynağı olarak NMDEA kullanıldı. İlk olarak TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,58 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin üzerine sırasıyla [0,071 M], [0,136 M], [0,25 M], [0,5 M], [0,689 M] NMDEA çözeltisi eklendi ve her bir eklemeden sonra UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumunda meydana gelen değişim incelendi. UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,58 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin üzerine NMDEA [1,5 M] çözeltisi (sırasıyla [0,071 M], [0,136 M], [0,25 M], [0,5 M], [0,689 M]) eklenmesiyle UV-Vis absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim



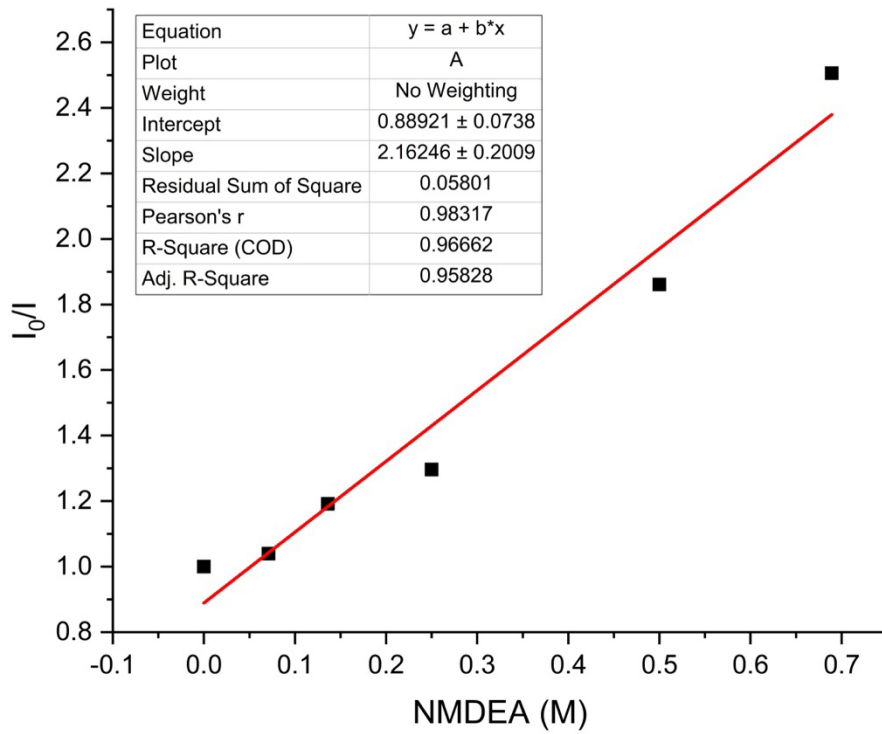
Şekil 4.8 TXNPA-Na'nın saf sulu [$5,6 \times 10^{-4}$ M] çözeltisinin üzerine [1,5 M] NMDEA çözeltisi (sırasıyla [0,071 M], [0,136 M], [0,25 M], [0,5 M], [0,689 M]) eklenmesiyle floresans emisyon spektrumunda meydana gelen değişim ($\lambda_u = 405$ nm)

Daha sonra floresans emisyon grafiğinden yararlanılarak ve Stern-Volmer eşitliği kullanılarak sönmüleme katsayısı K_{sv} hesaplandı. Stern-Volmer eşitliği aşağıda gösterilmiştir.

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [C] \quad (4.1)$$

Bu Eşitlikte; I_0 fotobaşlatıcının başlangıçtaki floresans şiddetini, I sönmüleyici eklendikten sonra fotobaşlatıcının floresans şiddetini, K_{sv} sönmüleme sabitini ve $[C]$ sönmüleyicinin konsantrasyonunu göstermektedir. NMDEA konsantrasyonunun artması sonucunda TXNPA-Na'nın floresans şiddetinde (545 nm) belirgin bir azalma görüldü. Bu azalma etkin bir sönmülemeyi göstermektedir.

Veriler, Stern-Volmer eşitliği kullanılarak bir grafik çizildiğinde düzgün bir doğru elde edildi. 545 nm’de azalan pikin lineer regresyon sabiti 0,96 olarak bulundu. I_0/I değeri ve sönmöleyicinin konsantrasyonu arasındaki ilişki Ster-Volmer eşitliği ile uyum içindedir. Stern-Volmer eşitliği kullanılarak 545 nm’de $K_{sv}=2,59 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır İlgili grafik Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Saf su içerisindeki TXNPA-Na’nın NMDEA ile sönmölenmesinin Stern Volmer grafiği ($\lambda_u = 405 \text{ nm}$) (I_0 =TXNPA-Na’nın floresans şiddeti, I = NMDEA varlığında TX-NPA-Na’nın floresans şiddeti)

4.5 Akrilamitin TXNPA-Na Varlığındaki Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu

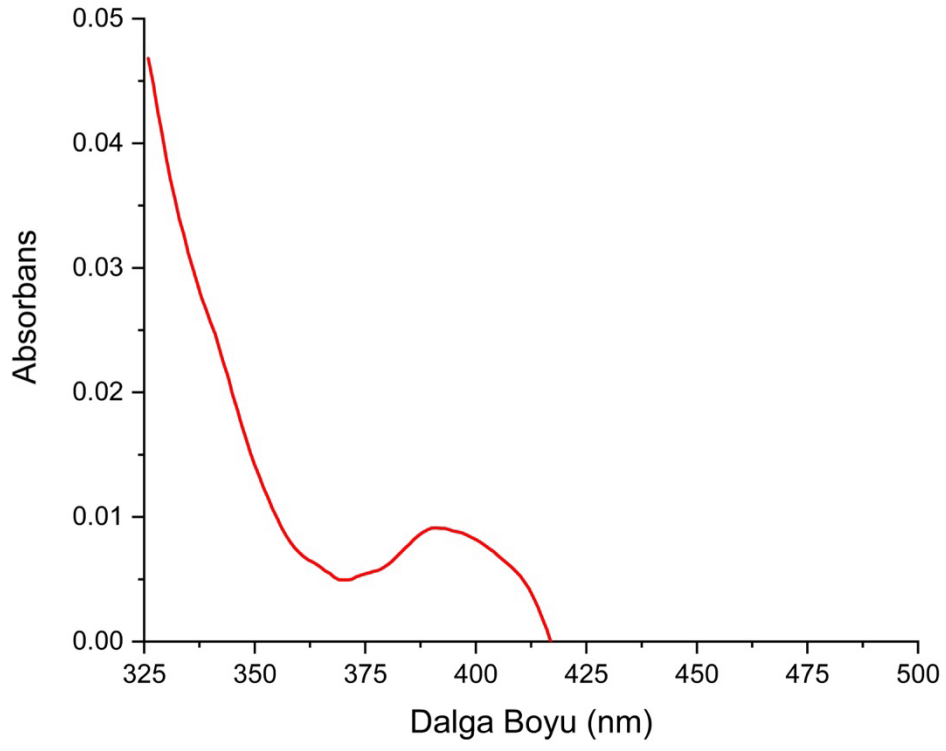
Polimerizasyon reaksiyonu akrilamit kullanılarak yürütöldü. [1 M] 5ml sulu akrilamit çözöltisi hazırlandı. Bu çözöltinin 1ml’si üzerine sırasıyla [$1 \times 10^{-4} \text{ M}$] ve [$2 \times 10^{-3} \text{ M}$] TXNPA-Na eklendi ve orta basınçlı cıva lambası ile 1 saat aydınlatılarak

polimerleştirildi. Polimerlerin yüzde dönüşümleri hesaplandı. Yüzde dönüşüm hesapları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

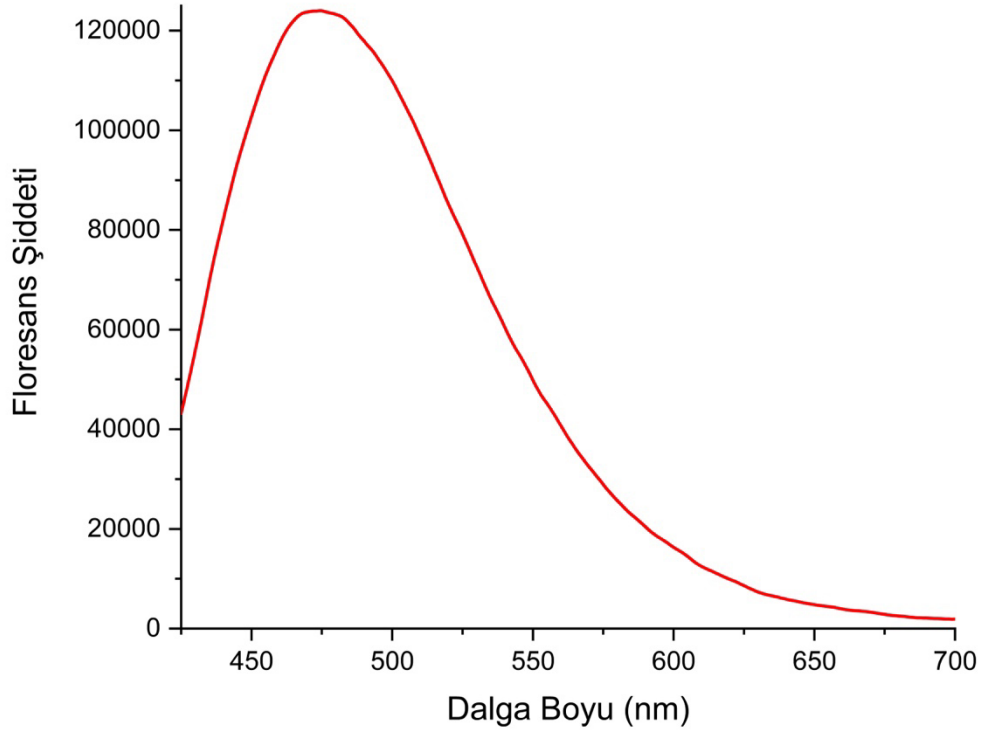
Tablo 4.1 1 ml 1M sulu akrilamit çözeltisinin TXNPA-Na varlığındaki polimerizasyonu

TXNPA-Na (mol. L ⁻¹)	Dönüşüm (%)
1x10 ⁻⁴ M	24,12
2x10 ⁻³ M	22,08

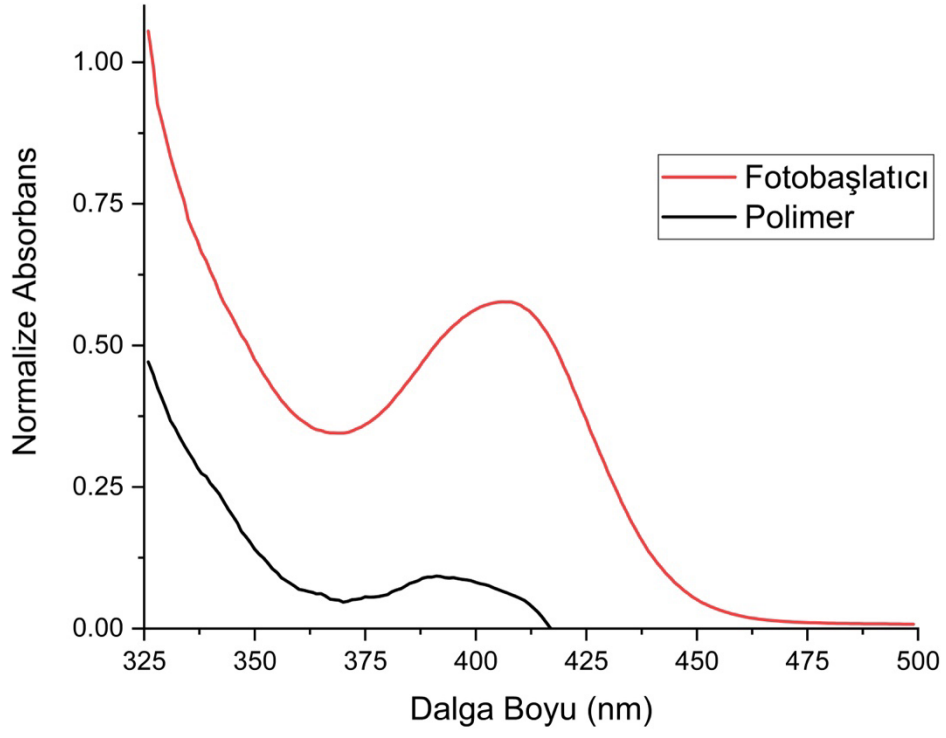
Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun azalması durumunda monomerin polimere dönüşüm yüzdesinin bir miktar arttığı görüldü. Fotobaşlatıcıya ait fotobaşlatma mekanizmasının açıklanabilmesi amacıyla oluşan polimerin UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları incelendi. Bu spektrumlar Şekil 4.10 ve 4.11’de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen spektrumlar fotobaşlatıcının spektrumları ile karşılaştırıldı ve benzer bir spektrum edildiği görüldü. Karşılaştırmalı spektrumlar Şekil 4.12 ve 4.13’te gösterilmiştir. Çapraz bağlı polimer olduğundan, polimer spektrumları çözelti şeklinde değil iki lam arasında incelendi.



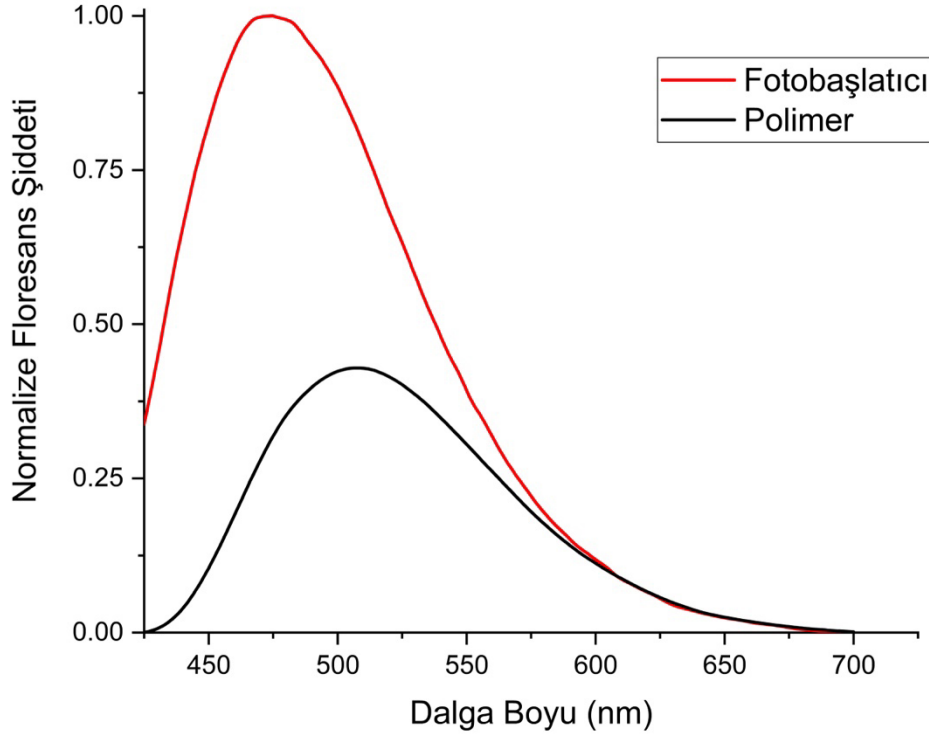
Şekil 4.10 Kürleşmiş polimerik jelin UV-Vis absorpsiyon spektrumu (İki Lam arasına yerleştirilmiş şekilde)



Şekil 4.11 Kürleşmiş polimerik jelin floresans emisyon spektrumu ($\lambda_{\text{u}} = 405$ nm) (İki Lam arasına yerleştirilmiş şekilde)



Şekil 4.12 Kürleşmiş polimerik jelin ve $[5,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ TXNPA-Na'nın normalize absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.13 Kürleşmiş polimerik jelin ve $[5,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ TXNPA-Na'nın normalize floresans emisyon spektrumu

Fotobaşlatıcının ışık varlığında radikaller oluşturduğu ve kromoforik radikallerin polimerleşme sürecini gerçekleştirdiği belirlendi.

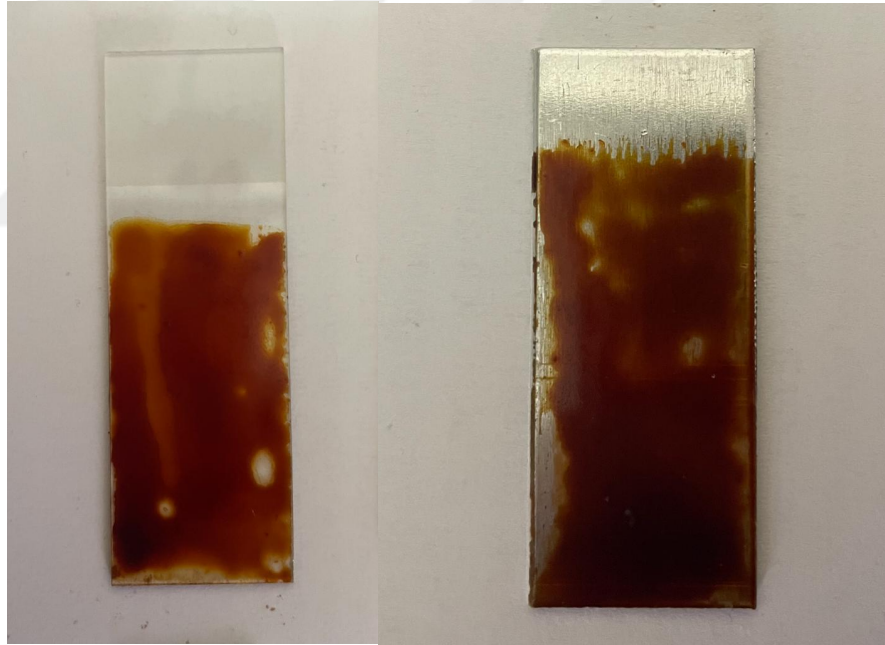
4.6 UV Işık ile Kürleştirme Yöntemi Kullanılarak Polimer Matriks içerisinde Gümüş Nanopartiküllerin Hazırlanması

TXNPA-Na'nın gümüş nanopartikül (AgNp) içeren nanokompozit filmlerin hazırlanmasındaki etkinliğini görmek amacıyla bu çalışma gerçekleştirildi. TXNPA-Na su içinde çözülerek, üzerine PEGMEA/PEGDA monomerleri ve gümüş nitrat (AgNO_3) ilave edildi. Hazırlanan formülasyon ağırlıkça; %0,5 TXNPA-Na, %4 AgNO_3 , %28,65 PEGMEA, %66,85 PEGDA içermektedir. Hazırlanan formülasyon cam ve metal lamalar üzerine kalınlığı 100 μm olacak şekilde kaplandı, 100 saniye boyunca UV kür cihazından geçirildi ve kurutuldu. Kurutulan örnekler Şekil 4.14'te gösterilmiştir. AgNp'lerin 100 saniye sonunda karakteristik rengi olan kahverengiye dönüştüğü gözlemlendi. Ayrıca AgNp oluşumu UV-VIS

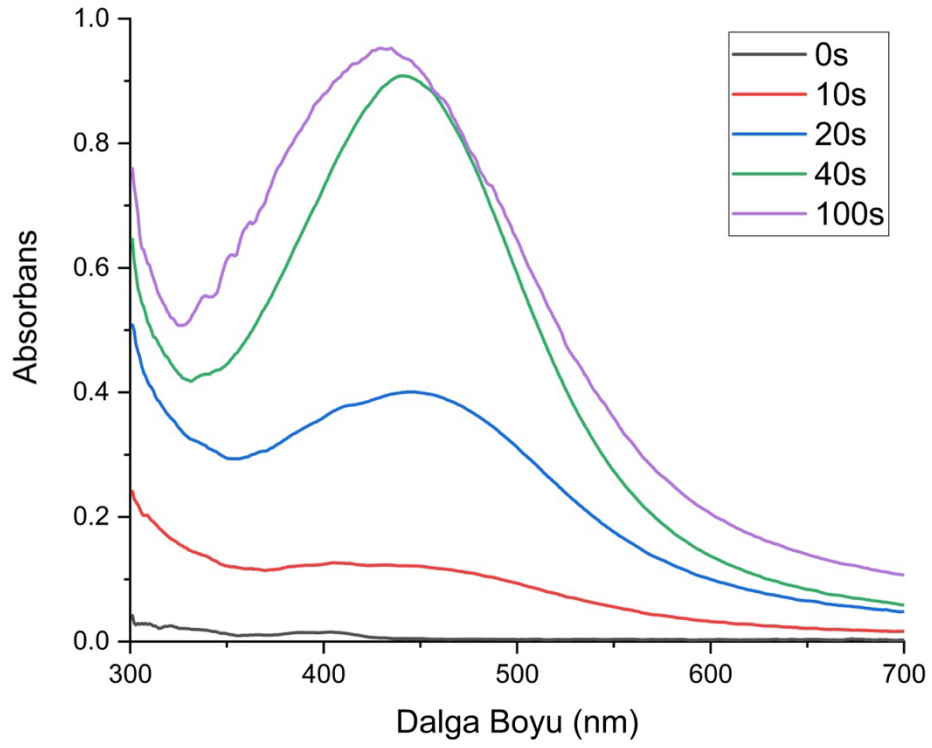
absorpsiyon spektrokopisi tekniği ile izlendi. AgNp oluşum spektrumu Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Gözlemler sonucunda AgNp'lerin agregasyonunun gerçekleştiği düşünülmektedir. Son olarak kürleştirilen karışımın saf su içindeki şişme derecesi incelendi. Bunun için kürleşmiş karışım başlangıçta tartıldı ve 1, 3, 6 ve 9 saat sonunda tekrar tartılarak ağırlığı not edildi. Daha sonra elde edilen tartımlar Eşitlik (4.2) kullanılarak yüzde hesaplamasında kullanıldı ve grafiğe geçirildi. Elde edilen grafik Şekil 4.16'da gösterilmiştir. 9 saat sonunda şişme derecesi %219 olarak hesaplandı.

$$\text{ŞD}(\%) = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100 = \frac{m_0}{m_d} \times 100 \quad (4.2)$$

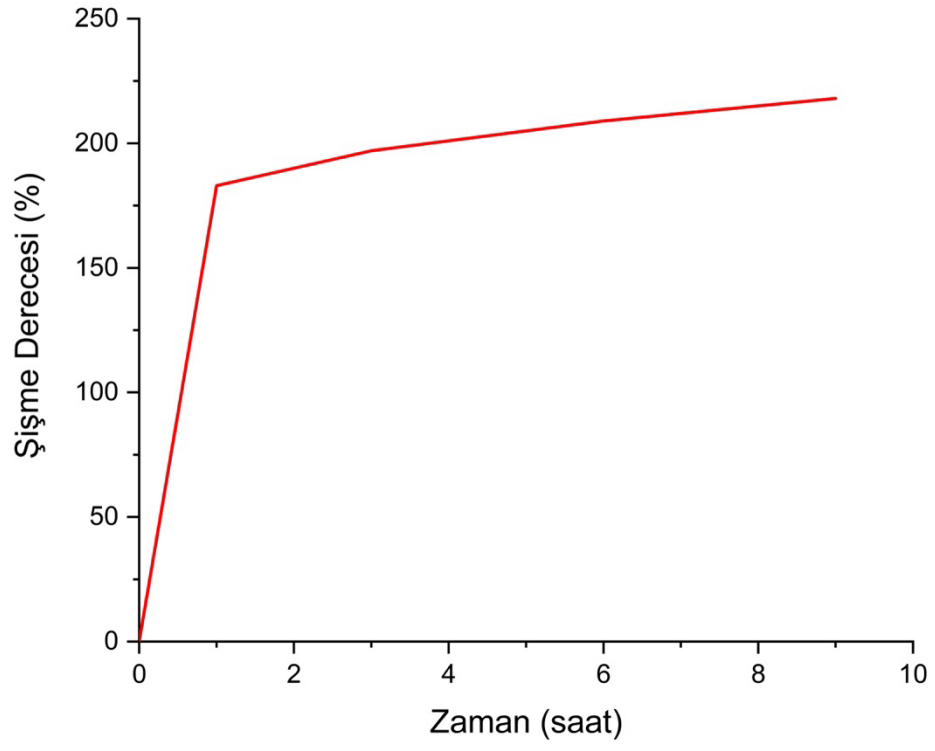
Bu eşitlikte ŞD şişme derecesi, m_s şişmiş ve m_d kuru polimerlerin ağırlıklarıdır. m_0 , t anında şişmiş polimerdeki suyun ağırlığıdır.



Şekil 4.14 Ağırlıkça %0,5 TXNPA-Na, %4 AgNO₃, %28,65 PEGMEA, %66,85 PEGDA içeren formülasyonun UV Kür cihazından 100 saniye boyunca geçirilmesi sonucunda oluşturduğu nanokompozit film



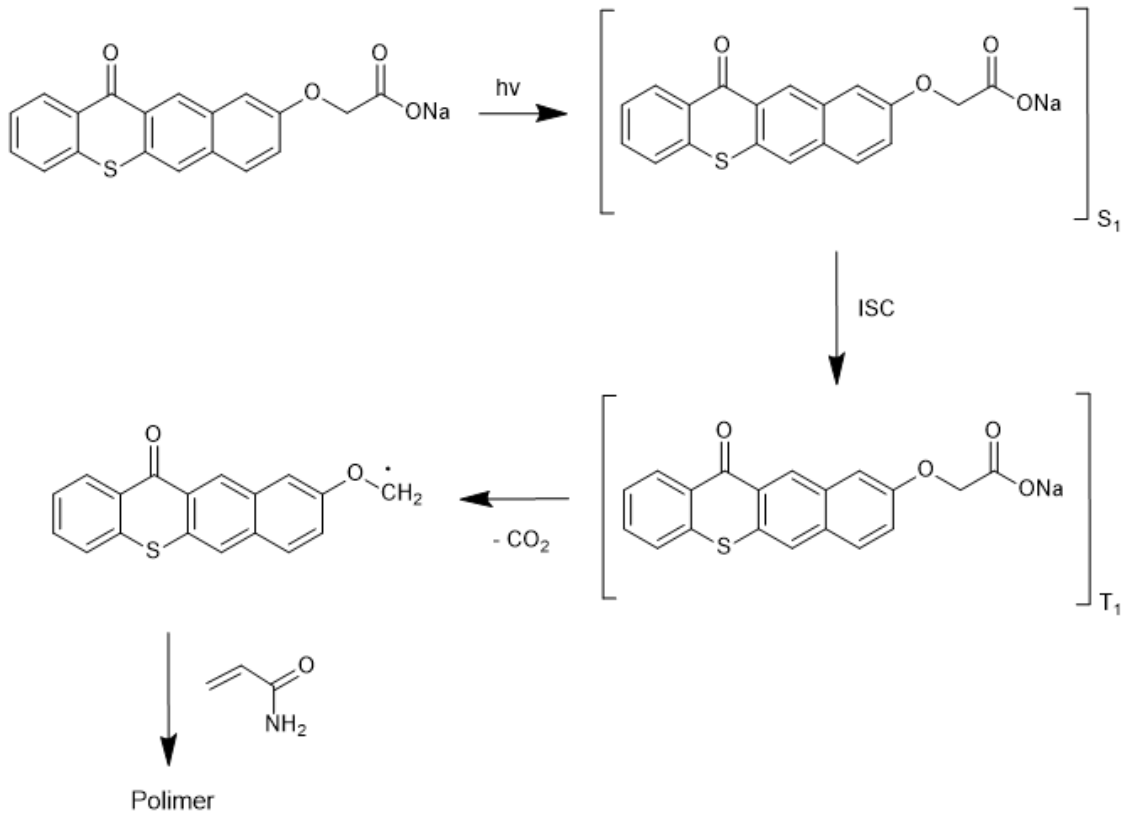
Şekil 4.15 TXNPA-Na varlığında, PEGMEA/PEGDA akrilat sisteminde gümüş nanopartikül oluşumunun UV-VIS absorpsiyon spektrokopisi ile izlenmesi



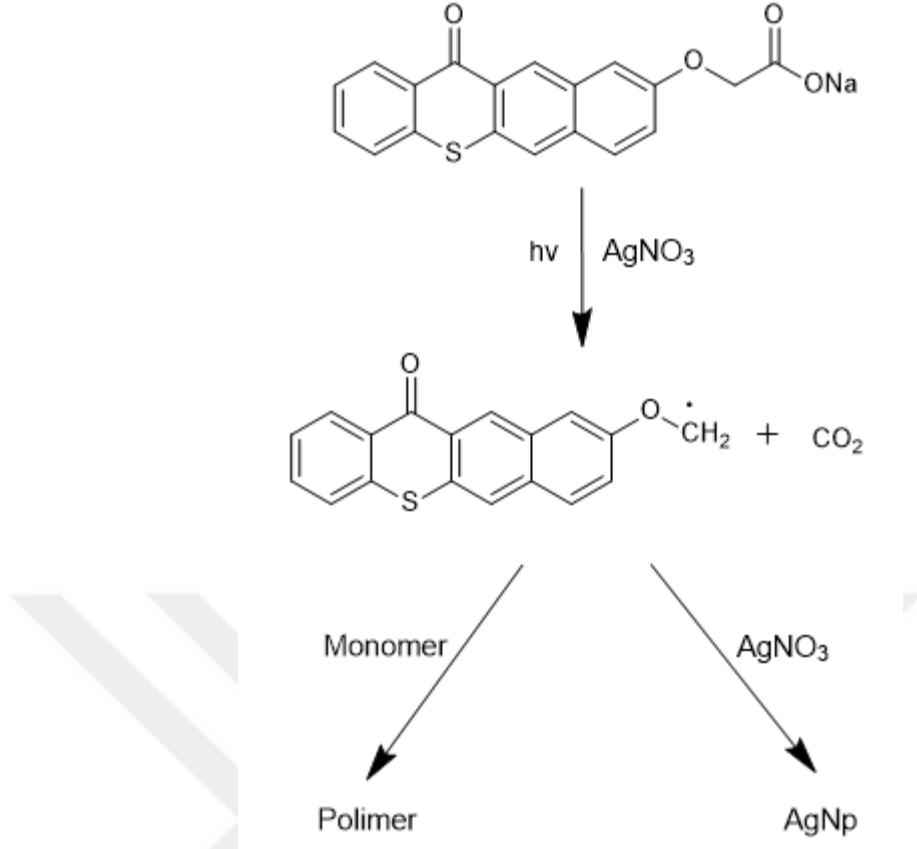
Şekil 4.16 Kürleştirilen karışımın saf su içindeki şişme derecesi

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın sonucunda elde edilen tüm verilere dayanarak sentezlenen ve karakterize edilen TXNPA-Na fotobaşlatıcısının fotobaşlatılmış akrilamit polimerizasyonunda son derece etkin bir fotobaşlatma davranışı gösterdiği söylenebilir. Bu davranışın aynı zamanda nanoparçacık hazırlamada da etkin bir rol oynadığı açıktır. Özellikle suda çözünebilir olması bu fotobaşlatıcının önemini işaret etmektedir. Fotobaşlatıcının akrilatların polimerizasyonunu fotobaşlatma mekanizması ve AgNp'lerin fotoindirgenme yöntemiyle hazırlanmasında olası mekanizmalar sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 TXNPA-Na'nın olası fotobaşlatma mekanizması



Şekil 5.2 TXNPA-Na varlığında AgNp oluşum mekanizması

Sentezlenen fotobaşlatıcının suda çözünme özelliğine sahip olması özellikle çevreye duyarlı kimyasalların kullanılması açısından çok büyük öneme sahiptir. Fotobaşlatıcının su bazlı sistemlerde özellikle görünür bölgede etkin absorpsiyona sahip olması nedeniyle gelecekte sanayide kullanılma olasılığının çok yüksek olacağı öngörülmektedir.

- [1] Rohatgi-Mukarjee K.K., Fundamentals of Photochemistry (Revised Edition), New Age International Limited, New Delhi, India, 1997.
- [2] Bonus S., “Herschel's Experiment”, CoolCosmos.com. https://coolcosmos.ipac.caltech.edu/page/herschel_experiment (Eriřim 15.06.2023)
- [3] Fouassier,J.P.,et al., (2012). "Photoinitiators for Polymer Synthesis",John Wiley&Sons, ProQuest Ebook Central.
- [4] Tüney S., “Radyasyon Nedir?”, AFAD.gov.tr. <https://www.afad.gov.tr/kbrn/radyasyon-nedir> (Eriřim 15.06.2023)
- [5] Skoog DA., West DM., Holler FJ. and Crouch SR., Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition, Cengage Learning, United Kingdom, 2013.
- [6] Sagadevan S. and Murusagen P., Studies on Optical, Mechanical and Electrical Properties of Organic Nonlinear Optical p-Toluidine p-Toluenesulfonate Single Crystal, Journal of Crystallization Process and Technology, 2014, 4, 99-110, 2014. doi: 10.4236/jcpt.2014.42013.
- [7] Schnabel. W., (2007) “Polymers and Lights, Fundamentals and Technical Applications”, Wiley-Vch Verlag GmbH&Co.Kgaa, Weinheim
- [8] J. R. Lacowicz, “Introduction to Fluorescence, Principles of Fluorescence Spectroscopy”, vol.3, pp. 3-6., 2006, doi: 10.1007/978-0-387-46312-4_1.
- [9] Marshall J. and Johnsen S., “Fluorescence as a means of colour signal enhancement”, Phil. Trans. R. Soc. B 372: 20160335, 2017, doi: 10.1098/rstb.2016.0335.
- [10] Odian, G., Principles of Polymerization (4th ed.), Wiley-Interscience, New York, USA, 2004.
- [11] Fourssier J.P., Photoinitiators for polymer synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012.

- [12] Fouassier J.P., Photochemistry and UV curing: new trends, Research Signpost, Kerala, India, 2006.
- [13] Belfield KD, Crivello JV., Photoinitiated polymerization. America Chemical Society, Washington DC, 2003.
- [14] Decker C., “Photoinitiated crosslinking polymerization”, Prog Polym Sci, vol. 21, pp. 593–650, 1996, doi:10.1016/0079-6700(95)00027-5.
- [15] Gutierrez-Villarreal M.H. and Guzman-Moreno J.G., “Surface graft polymerization of N-vinylcaprolactam onto polylactic acid film by UV irradiation”. J Polym Res vol. 20, pp. 149, 2013, doi: 10.1007/s10965-013-0149-x.
- [16] Fouassier, J.P., Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Munich Hanser Publishers, Munich, Germany, 1995.
- [17] Davidson, R.S., Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London, UK, 1999.
- [18] Schnabel, W., Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, New York, USA, 2007.
- [19] Fouassier J.P., Photoinitiators: Structures, Reactivity and Applications in Polymerization, Wiley-VCH Verlag GmbH, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2021.
- [20] Arsu N., Aydin M., Yagci Y., Jockusch S. ve Turro N.J., “One component thioxanthone based Type II photoinitiators”, Photochemistry and UV Curing: New Trends, pp. 17-29, 2006.
- [21] Çokbağlan L., Arsu N., Yağcı Y., Jockusch S., Turro N.J., “2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization”, Macromolecules, vol. 36, pp. 2649-2653, 2003, doi: 10.1021/ma0214613.
- [22] Karaca Balta D., Cetiner N., Temel G., Turgut Z., Arsu N., “An annelated thioxanthone as a new Type II initiator”, J. of Photochem. & Photobio. A: Chem., vol. 199, pp. 2–3, 316-321, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochem.2008.06.008.

- [23] Karaca Balta D., Temel G., Aydin M., Arsu N., "Thioxanthone based water-soluble photoinitiators for acrylamide photopolymerization", *European Polymer Journal*, vol. 46, pp. 1374-1379, 2010, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.03.022.
- [24] Keskin Dogruiol S., Dogruiol Z., Arsu N., "A thioxanthone-based visible photoinitiator", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 49, pp. 4037-4043, 2011, doi:10.1002/pola.24846.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. BAKIŞ N., KAZANCIOĞLU ÖZÇELİK E., BATIBAY G.S., ARSU N., “TİYOKZANTONNAFTOKARBOKSİ SODYUM ASETAT’IN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” 8. ULUSLARASI AKADEMİK ÖĞRENCİ ÇALIŞMALARI KONGRESİ, 2023.

