T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BROMO TİYOKZANTON VE OLİGOTİYOFEN TÜREVİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

BESTE ORHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU

İSTANBUL, 2015

Bu çalışma, 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 ve TÜBİTAK' a tüm gerekli imkanları sağladığından ötürü teşekkür ederim.

Değerli tez danışmanım Prof. Dr. Nergis ARSU' ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunmak isterim.

Her zaman güler yüzlü, içten, sıcak, yardımsever olan yapabileceklerini bizlerden asla esirgemeyen, hocam Doç. Dr.Demet KARACA BALTA' ya sonsuz kez teşekkür ederim.

Değerli hocalarımız Doç. Dr. Meral AYDIN' a ve Prof. Dr. Sabiha MANAV YALÇIN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Derin bilgi birikimleriyle yardımlarını esirgemeyen değerli hocamız Prof. Dr. Nüket ÖCAL' a çok teşekkür ederim.

Değerli hocamız Doç. Dr. Gökhan TEMEL'e çok teşekkür ederim.

Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e ve doktora öğrencisi, İpek ÖSKEN' e çok teşekkür ederim.

Arkadaşım Emel KARABOĞA' ya çok teşekkür ederim.

Ailem… bu satırları yazabiliyorsam, bugünlere gelebildiysem onlar sayesinde. Onlar varken hayatta hiçbir şeyden korkmam ve yılmam, yeter ki hep yanımda olsunlar. Hayatlarını tüm herşeylerini en başta sevgi ve desteklerini abim ve benim üzerimden asla eksik etmeyen, canımı bana veren canım annem Zeynep ORHAN, canım babam Erdoğan ORHAN ve bana bir abiden ve çok daha fazlası olan desteğini hep hissettiğim abim Ozan ORHAN' a hayatım boyunca ne kadar teşekkür etsem azdır. Sizleri herşeyden çok seviyorum, iyi ki varsınız!

Sonsuz sevgisi ve desteğini heran hissettiğim, en zor anlarımda desteği ve yardımlarıyla hep yanımda olan ve her zorluğu birlikte aşmamızı sağlayan, hayatıma girdiğinden bu yana "iyi ki" kelimesini sürekli kullandığım, bu çalışmalarım esnasında da hiçbir yardımını benden esirgemeyen, birçok konuda bilgi edinmemi sağlayan ve kolaylaştıran Emin İSTİF' e, tüm bunlardan ve en önemlisi hep benimle yanımda olduğu ve olacağı için sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2015

Beste ORHAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
ÇİZELGE LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 4
BÖLÜM 2
GENEL BİLGİ 5
2.1 Fotokimya ve Işık 5
2.2 Elektromanyetik Spektrum 7
2.3 Absorpsiyon Olayı ve Kuvantum Verimi 7
2.4 Beer-Lambert Yasası 8
2.5 Elektronik Geçişler 9
2.5.1 n - σ * Elektronik Geçişleri 10
2.5.2 σ-σ * Elektronik Geçişleri 10
2.5.3 n -π* ve π-π* Elektronik Geçişleri 10
2.6 Moleküler Orbital Kuramı 11
2.7 Fotofiziksel ve Fotokimyasal İşlemler 15

2.7.1 Fotokimyasal İşlemler 15
2.7.2 Fotofiziksel İşlemler 17
2.8 Franck Condon Prensibi 19
2.9 Fotopolimerizasyon 20
2.10 Serbest Radikal Polimerizasyonu 21
2.10.1 Başlama 22
2.10.2 Çoğalma 22
2.10.3 Sonlanma 23
2.11 Fotobaşlatıcı Sistemler 24
2.11.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar 24
2.11.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar 25
2.12 Oksijenin Geciktirici Etkisi 27
2.12.1 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Kimyasal Yöntemler 29
2.12.2 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Kullanılan Kimyasal Yöntemler 29
2.13 Organik Sentezlerde Paladyum Metali 31
2.13.1 Paladyum Katalizörü 32
2.13.2 Paladyum Katalizli Yöntemlerde Temek Basamaklar 33
2.14 Paladyum Katalizörlü Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları 34
2.14.1 Heck Reaksiyonları 34
2.14.2 Suzuki Miyaura Kenetlenmesi 34
2.14.3 Stille Kenetlenmesi 37
2.14.4 Negishi Kenetlenmesi 37
2.14.5 Kumada Kenetlenmesi 37
2.14.6 Hiyama Kenetlenmesi 38
2.14.7 Sonogashira Kenetlenmesi 38
2.15 Polimerlerde İletkenlik 38
2.16 Polimerlerde Elektriksel İletim 40
2.16.1 Band Teorisi 41
2.16.2 İletken Polimerlerde Doplama İşlemi 43
2.16.3 İletken Polimerlerde Hopping İşlemi 45
2.17 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları 45
2.17.1 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar) 46
2.17.2 Organik İnce Film Transistörler(OTFT) 47

2.17.3 Organik Güneş Pilleri 48
2.18 Politiyofenler 49
2.19 Politiyofenlerin Sentezi 50
2.19.1 Politiyofenlerin Elektrokimyasal Olarak Sentezi 50
2.19.2 Politiyofenlerin Kimyasal Olarak Sentezi 51
2.20 Döngüsel Voltametri 52
BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEMLER 55
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 55
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler 55
3.3 Susuz Tetrahidrofuran Hazırlanması 56
3.4 Kolon kromatografisi 56
BÖLÜM 4
DENEYSEL SONUÇLAR 58
4.1 2-bromo-4aH-tiyokzanten-9(9aH)-on (TX-Br) Molekülünün Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 58
4.1.1 2-bromo-4aH-tiyokzanten-9(9aH)-on (TX-Br) Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu 58
4.1.2 TX-Br' nin Absorpsiyon Spektrumu 60
4.1.3 TX-Br Fotobaşlatıcısının Aminli ve Aminsiz Ortamdaki Fotolizi 61
4.1.4 TX-Br Fotobaşlatıcısının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi 63
4.1.5 TX-Br' nin Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu 65
4.2 Tiyofen-2,5-Diboronik Asit Sentezi ve Karakterizasyonu 67
4.3 TX ile Her İki Tarafı Kapatılmış Oligotiyofen Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 69
4.3.1 2, 2' –(Tiyofen-2, 5-diyl) bis (9H- tiyokzanten-9-on) (DiTX-Th) Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu 69
4.3.2 DiTX-Th' nin UV Absorpsiyon Spektrumu 71
4.3.3 DiTX-Th' nın Floresans ve Fosforesans Özellikleri 72
4.4 Dönüşümlü Siklik Voltametri (CV) Ölçümleri 75
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 82
KAYNAKLAR 84
ÖZGEÇMİŞ 88

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
C	Konsantrasyon
c	Işık hızı
E	Fotonların enerjisi
eV	Enerji ve potansiyel birimi
h	Planck sabiti
I	Elektrik akımı
I	Işık yoğunluğu
k	Hız sabiti
L	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
S/cm	İletkenlik birimi
S_0	Temel singlet hal
S_1	1. Singlet hal
S_2	2. Singlet hal
T	Geçirgenlik (Transmitans)
T_1	Triplet hal
V	Potansiyel
ε	Molar absorbtivite katsayısı
λ	Dalgaboyu
σ	İletkenlik
υ	Işığın frekansı
Φ	Kuantum verimi

KISALTMA LİSTESİ

^{13}C-NMR	Karbon NMR'ı
^{1}H-NMR	Proton MNR'ı
$CHCl_2$	Diklorometan
$CHCl_3$	Kloroform
DMF	N,N-Dimetil formamid
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	İç dönüşüm
IR	Kızılötesi
ISC	Sistemlerarası geçiş
LC-MS	Sıvı-kütle Kromotografisi
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MMA	Metilmetakrilat
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
PI	Fotobaşlatıcı
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
TEA	Trieitilamin
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TX	Tiyokzanton
TX-A	Tiyokzanton-antresen
$TXSCH_2COOH$	2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit
TX-SH	2-Merkapto tiyokzanton
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga 6
Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum ve bölgeleri 7
Şekil 2. 3 Lambert-Beer yasasının görsel olarak gösterimi 9
Şekil 2. 4 Foton absorpsiyonu ile gözlemlenen elektronik geçişler ve moleküler orbitaller 9
Şekil 2. 5 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbital sınıfları 13
Şekil 2. 6 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol [17] 15
Şekil 2. 7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi 16
Şekil 2. 8 Jablonski Diyagramı 17
Şekil 2. 9 Frank Condon prensibi 20
Şekil 2. 10 Fotobaşlatılmış polimerizasyon 21
Şekil 2. 11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması. 22
Şekil 2. 12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması. 23
Şekil 2. 13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması 23
Şekil 2. 14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması 23
Şekil 2. 15 Benzoinin I.tip fotobaşlatma mekanizması. 25
Şekil 2. 16 İkinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması [18]. 26
Şekil 2. 17 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması 26
Şekil 2. 18 Ticari tiyokzanton türevleri. 27
Şekil 2. 19 Aminin sinerjist davranışı (H-verici, başlatma ve oksijen giderimi) 30
Şekil 2. 20 Paladyum katalizörü ve kullanıldığı bağ oluşum reaksiyonları 32
Şekil 2. 21 Paladyum katalizli genel çevrim 34
Şekil 2. 22 Heck Reaksiyon Mekanizması 34
Şekil 2. 23 Suzuki Miyaura Coupling Reaksiyon Mekanizması 35
Şekil 2. 24 Suzuki Miyaura Coupling Reaksiyon Mekanizması 35
Şekil 2. 25 Suzuki kenetlenme reaksiyonunun oksidatif katılma basamağı [24] 36
Şekil 2. 26 Suzuki kenetlenme reaksiyonunun transmetalasyon basamağı 36
Şekil 2. 27 Suzuki kenetlenme reaksiyonu indirgeyici eliminasyon basamağı 36
Şekil 2. 28 Stille Coupling Reaksiyon Mekanizması 37

Şekil 2. 29 Negishi Coupling Reaksiyon Mekanizması 37
Şekil 2. 30 Kumada Coupling Reaksiyon Mekanizması 37
Şekil 2. 31 Hiyama Coupling Reaksiyon Mekanizması 38
Şekil 2. 32 Sonogashira Coupling Reaksiyon Mekanizması 38
Şekil 2. 33 Bazı iletken polimerlerin yapıları 39
Şekil 2. 34 Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları 40
Şekil 2. 35 Band oluşumunu gösteren diyagram 41
Şekil 2. 36 Metal, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı 42
Şekil 2. 37 Doplanmış politiyofen 43
Şekil 2. 38 Polaron ve bipolaron polimerlerde enerji seviyeleri 44
Şekil 2. 39 Poliasetilenin doplama ile oluşturulan polaron yapısı 44
Şekil 2. 40 OLED düzeneği 47
Şekil 2. 41 Şematik olarak OFET in gösterilmesi 47
Şekil 2. 43 Politiyofen yapısı 49
Şekil 2. 44 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu 50
Şekil 2. 45 3-(4-oktifenil)-tiyofenin kimyasal ve regioselektive polimerizasyonu 51
Şekil 2. 46 Organometaller ile tiyofen türevli monomerlerin polimerleştirilmesi 52
Şekil 2. 47 Siklovoltametri Düzeneği 53
Şekil 2. 48 Tek elektro “donor” ferrocene ve iki elektro “donor” TTF (Tetrathiofulfalene) maddelerinin geri dönüşümlü siklik voltagramları 54
Şekil 4. 1 Tx-Br Molekülünün Sentezi 58
Şekil 4. 2 TX-Br Molekülünün FT-IR Spektrumu 59
Şekil 4. 3 Tx-Br’ nin CDCl3’ de alınan 1H-NMR spektrumu 60
Şekil 4. 4 TX-Br [4,04 x 10^{-4} M]’ un $CHCl_3$ içerisindeki absorpsiyon spektrumu 61
Şekil 4. 5 TX-Br [2 x 10^{-4} M]’ nin NMDEA [3,3 x 10^{-3} M] varlığındaki fotoağarması 62
Şekil 4. 6 TX-Br [2 x 10^{-4} M]’ nin aminsiz ortamdaki fotoağarması. 63
Şekil 4. 7 TX-Br’ un CH_2Cl_2 içerisindeki floresans spektrumu 64
Şekil 4. 8 TX-Br’nin 2-Me-THF’deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü 65
Şekil 4. 9 Tiyofen-2,5-diboronik asit sentezi 68
Şekil 4. 10 2,5-Tiyofen diboronik asit’ in 1H-NMR spektrumu 68
Şekil 4. 11 2,5-Tiyofen diboronik asit’in CH_2Cl_2‘ deki absorpsiyon spektrumu 69
Şekil 4.12 DiTX-Th’in sentezi 70
Şekil 4. 13 DiTX-Th’ nin UV ışık altındaki görünümü 70
Şekil 4. 14 DiTX-Th’ nin $CDCl_3$’ teki 1H-NMR spektrumu 71
Şekil 4. 15 DiTX-Th’nin $CHCl_3$’ deki Absorpsiyon Spektrumu. 72
Şekil 4. 16 DiTX-Th’ nin $CHCl_3$’ deki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu 73
Şekil 4. 17 DiTX-Th’ nin 2-Me-THF’ deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü. 74
Şekil 4. 18 DiTX-Th’ nin n bölgesi redüksiyonu 76
Şekil 4. 19 DiTX-Th’ nin p bölgesi oksidasyonu 76
Şekil 4. 20 DiTX-Th’ nin elektropolimerizasyonu 77
Şekil 4. 21 DiTX-Th’ nin farklı potansiyel altındaki renk değişimleri 78
Şekil 4. 22 İTO üzerine kaplanmış DiTX-Th polimerinin nötral ve uyarılmış durumdaki UV absorpsiyon spektrumu 79
Şekil 4. 24 İTO üzerine kaplanmış DiTX-Th polimerinin reversible UV absorpsiyon spektrumu 81

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1 Optik absorpsiyon ve elektron geçiş düzeni 13
Çizelge 2. 2 Fotokimyasal ve fotofiziksel işlemler 15
Çizelge 2. 3 Organopaladyum bileşiklerinin molekül geometrileri 33
Çizelge 4. 1 MMA [4,68 mol L^{-1}]' nın TXA-Br fotobaşlatıcısı ile $CHCl_3$' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu 65
Çizelge 4. 2 Sentezlenen oligotiyofen bileşiğinin Eg_{opt} ve Eg_{el} değerleri 74
Çizelge 5. 1 Oligotiyofen bileşiğinin fotofiziksel özellikleri 81

ÖZET

BROMO TİYOKZANTON ve OLİGOTİYOFEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL ve ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Beste ORHAN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Oligotiyofenler, OFET' ler gibi yüksek performanslı elektronik aygıtlarda kullanılan organik yarı iletkenlerin en çok incelenen sınıfını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle güneş pili uygulamalarında kullanılan oligotiyofenlerin absorpsiyon karakteristiklerinin arttırılması gerekmektedir. Konjuge iletken polimerler üstün elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı gerek akademik gerekse sanayi alanında geniş bir çalışma alanı bulmaktadır. Politiyofenler, ışık yayan diyotlar (OLEDs) ve organik alan etkili transistörler (OFETs) gibi elektronik aygıtlarda yarı iletken davranışları ve elektrooptik özellikleri nedeniyle yaygın uygulama alanına sahiptirler.

Enerji tüketimini en aza indirgeyen materyallerin keşfi, günümüzde enerji gereksinimi hızla artarken enerji kaynaklarının azalmasıyla birlikte zorunlu kılınmıştır. Bundan ötürü iletken polimerler, malzeme kimyasında önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca son yıllarda teknolojinin ilerlemesiyle birlikte OLED ve elektrokromik materyallere de görülen ilgi artmıştır.

Giderek değişik özelliklerde iletken yapılara gereksinim duyulması ve iletken malzemelerin stratejik önemlerinin yüksek olması özellikleelektronik teknolojisinde , organik süper iletken materyaller ve iletken polimerler alanlarında araştırmal arın yoğunlaşmasına sebebiyet vermektedir.

Bu çalışmanın birinci kısmında, brom uçlu bir fotobaşlatıcı olan bromo-tiyokzanton (TX-Br) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir, metilmetakrilat (MMA)' ın fotobaşlatılmış polimerizasyonları farklı TX-Br konsantrasyonları beraberinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise sentezlenen TX-Br fotobaşlatıcısı, iki 2 ve 5 konumundan fonksiyonlandırılmış tiyofene, Suzuki kenetlenme reaksiyonu yöntemiyle bağlanmıştır. Sentezlenen bu oligotiyofen bileşiğinin karakterizasyonları farklı spektrofotometrik yöntemlerle (^{1}HNMR, UV, floresans gibi) gerçekleştirilmiştir. Fotofiziksel özelliklerinin yanı sıra elektrokimyasal özellikleri de döngüsel voltametri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca oligotiyofen türevi bileşiğin, indium kalay oksit (İTO) üzerine kaplanarak polimer özellikleri de incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, Oligotiyofen, Suzuki Kenetlenme Reaksiyonları, Döngüsel voltametre

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF BROMO THIOXANTHONE AND OLIGOTHIOPHENE DERIVATIVE AND THE INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Beste ORHAN

Department of chemistry

Master Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nergis ARSU

Oligothiophenes are used in high performance electronic devices which are most studied organic semiconductors. Therefore oligothiophenes used in solar cell applications need to be enhanced absorption characteristics. Polythiophenes are gaining increased interest due to excellent electrical and optical species either in industry or in academica. Because of semiconductor behaviors and electro optical properties of organic light emitting diods (OLEDs) and organic field effect transistors (OFETs) are used widespread area.

The discovery of materials which minimize the energy consumption, today energy requipment increase rapidly, are obligated. In recent years, OLEDs, electrochromic materials and conductive polymers are attracting great attention with the advancement of technology.

The first part of this study, bromo-thioxantone (TXBr), which is a bromo-ended photoinitiator, was synthesised and characterized, photoinitiated polymerizations of methyl methacrylate (MMA) was performed with different concentration of TXBr.

The second part of this study, a compound has a one thiophene group, is bound with TXBr photoinitiator through the Suzuki coupling reaction. This synthesized compound was characterized with different spectrophotometric methods (^{1}HNMR, UV, florescence etc.). Besides this photophysical properties, electrochemical properties of oligothiophene compound are characterized by cyclic voltammetry. In addition to this,

oligothiophene compound was coated upon indium tin oxide (ITO) and occurring polymers properties were studied.

Keywords: Photoinitiator, oligothiophene, Suzuki coupling reaction, cyclic voltammetry

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin UV veya görünür bölgedeki ışığı absorblaması ile aktif bir merkez oluşturarak zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Aktif bir merkezin oluşabilmesi için üretilecek radikal, genellikle sisteme eklenen fotobaşlatıcı ile sağlanır. Işık ise başlatıcı bir araç olarak süreçte yer alır. Radikalin oluşması, fotobaşlatıcının fotonu absorplaması ile gerçekleşmektedir. Fotobaşlatıcının foton absorplayabilme kapasitesi molar absorptivite katsayısı (ε), absorplanan fotonun bir reaksiyona yol açması ise kuvantum verimi (φ) ile ilişkilidir.

Fotopolimerizasyon fotolitografi, elektronik aygıtlar, kaplamalar ve diş dolguları gibi birçok endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [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. Ayrıca fotopolimerizasyon sistemlerinde genelde çözücü kullanılmaması ve daha düşük enerji tüketimi dolayısıyla doğa ile uyumlu bir süreç olduğunu söyleyebiliriz.

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sisteminden bahsedilebilir. Bunlar aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrayan ve reaktif parçacıklar oluşturan I. tipler ve yardımcı başlatıcı varlığında aktif türler oluşturan II. Tip fotobaşlatıcılar.

I. tipler düşük triplet ömürleri ve ışıktan aldıkları enerji ile kendi kendilerine alfa veya beta bölünmesine uğrayarak radikal merkezler üretirler. Bu parçacıklardan en az bir tanesi aktiftir ve monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır. Öte yandan görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirlikleri yüzünden fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda II. tip başlatıcılar yoğun olarak kullanılmaktadır. II. tip fotobaşlatıcılar arasında Benzofenon türevleri az sarılaşmaya neden olmaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar ve bu yardımcı molekül olmaksızın polimerizasyon gerçekleşmemektedir.

Son yıllarda II. tiplerin ek olarak yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç gereksinimleri yüzünden II. tip başlatıcı / yardımcı başlatıcı kombinasyonları yerine II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri oluşturulmaya başlanmıştır. 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.

Tiyokzantonlar benzofenona göre, tersiyer aminlerle kullanıldıklarında sübstitüsyonlarına göre 380-420 nm ($\varepsilon=10^4$ $L.Mol^{-1}.cm^{-1}$) aralığında iyi bir absorpsiyon özelliğine sahip oldukça etkili fotobaşlatıcılardır. 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 yolarından biri tersiyer aminlere ihtiyaç duymayan ve kendi üzerinde hidrojen verici bir grup bulunduran II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılarla çalışmaktır. Üçüncül bir aminin varlığına ihtiyaç duymadan kendi üzerindeki gruplardan 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 abstarksiyonu gerçekleştirerek polimerizasyon işlemini başlatacak radikaller üretirler [2].

Yeni organik mataryellerin 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 reaksiyonlarını önemli rol oynamaktadır.

C-C bağı oluşum reaksiyonlarından birisi olan Paladyum katalizörlü Suzuki Kenetlenme reaksiyonları biaril bileşiklerin sentezlenmesinde ki en önemli metodlardan birisidir. Ligand sentezi, üstün özellikli yeni materyal sentezi, polimer senztei ve ilaç kimyası gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

Suzuki reaksiyonlarında 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 gibi diğer karbon karbon kenetlenme reaksiyonlarına göre üstünlükleri bulunmaktadır.

Polimerler hakkındaki geleneksel görüş polimerlerin bir plastik materyal olduğu ve metallere göre tamamıyla zıt davranışlar sergilediği yönündedir. Birçok polimer materyaller yalıtkandırlar, örnek olarak elektrik kabloların dış yüzeyi herhangi bir kısa devre oluşumuna karşı yalıtkan polimer malzemeler ile kaplıdır. 1977 yılında Heeger, Macdiarmid ve Shirakawa' nın poliasetilen üzerindeki çalışması polimerlerin iletkenlik fikrini ortaya çıkardı [3] ve bu bilim insanları 2000 yılında iletken polimerler üzerindeki çalışmaları nedeniyle Nobel Kimya ödülüne layık görüldüler. Bu çalışmanın neticesinde artık yeni bir disiplinler arası çalışma doğmuş oldu ve optoelektronik cihazlardan sensörlere kadar birçok alanda uygulanmıştır. 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. Poliasetilen, politiyofen, polipirol gibi polimerler iletken polimerlere örnek olarak verilebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyona uğrayan organik bileşik, gerçekleşen redoks reaksiyonları sırasında tersinebilir optik özellikler sergiliyorsa bu materyalin aynı zamanda elektrokromik olduğu da söylenebilir.

Elektrokromizm, elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi (örn. -1.5/1.5 aralığında gidip gelmek) uygulaması esnasında renk değiştirmesine denir. Bu renk değiştirme esnasında malzemede optik olarak ışık geçirgenliği (%T), yansıtması (R) ve emiliminde (α) değişiklikler gerçekleşir. Politiyofen, polipirol ve poliditiyenotiyofenler ine film halinde elektrokromik özellik gösteren maddelerdir. Elektrokromik araçların performansı kısa zamanda cevap verme süresi, optik hafıza ve renk stabilizasyonuna bağlıdır. Elektrokimyasal olarak polimerleşmiş politiyofen uyarılma ile birlikte kırmızıdan mavi renge doğru bir değişim gösterir[4].

İletken polimerler, OFET' ler ve OLED'ler gibi yüksek performanslı elektronik aygıtlarda kullanılan organik yarı iletkenlerin en çok incelenen sınıfını oluşturmaktadırlar. İletken polimerler absorpsiyon karakteristliklerinin arttırılması ile güneş pili uygulamalarında büyük önem taşımaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Absorpsiyon özellikleri iyi yeni bir tiyokzanton türevi fotobaşlatıcı sentezlemek ve bu fotobaşlatıcının fotofiziksel, fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi ayrıca aminli ve aminsiz ortamda fotopolimerizasyonunun incelerek fotobaşlatma etkinliğinin ölçülmesidir. Ayrıca, bu fotobaşlatıcı ile bir oligotiyofen türevi sentezleyerek bu oligotiyofen türevi için de elektrokimyasal özelliklerinin ölçülmesi amaçtır.

1.3 Hipotez

Oligotiyofenlerde kromoforik grup içeren uç grubun Suzuki kenetleme reaksiyonları ile tiyofen zincirine takılarak absorpsiyon karakteristiklerinin, floresans kuvantum verimlerini iyileşeceği ve sentezlenen maddelerin iletkenlik ve elektrokimyasal özelliklerinde önemli değişimlere yol açacağı varsayılmıştır.

BÖLÜM 2

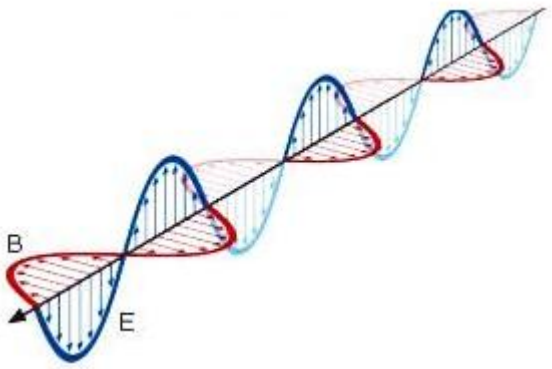
GENEL BİLGİ

2.1 Fotokimya ve Işık

Fotokimya; foton absorpsiyonu sonucu meydana gelen kimyasal ve fiziksel prosesleri moleküler yapıya dayanarak inceleyen bilim dalıdır. Fotokimyasal olayların tümü elektronların elektroniksel olarak uyarılmış halleri ile ilgilidir. Fotokimyasal olaylarda, kimyasal değişmenin olabilmesi için mutlaka ışın kuantlarının madde tarafından absorbe edilmiş olması gerekmektedir. Her zaman absorbe edilen ışık kimyasal bir değişim oluşturmaz. Bu ışık bazen hiçbir yapısal değişim oluşturmadan madde tarafından aynen etrafa yayılabilir. Bunun en güzel kanıtı da emisyon spektrumlarıdır. Fotonu absorplayarak aktiflenmiş her molekül mutlaka kimyasal değişimi meydana getirmek, yani reaksiyona girmek zorunda değildir. Bu molekül enerjisini geri vererek kararlı hale geçebilir, ya da uyarılmış halde, bir başka moleküler kompleks oluşturarak zincir polimerizasyonunu başlatabilecek aktif tanecikler oluşturabilirler. Fotokimyanın temel iki prensibi vardır. Bunlardan ilki, bir sistemde yalnızca absorplanan ışık kimyasal bir değişime neden olmaktadır der ve bu Grotthuss-Draper Kuramı olarak ta bilinir. Bir diğer kuram ise, Stark-Einstein kuramı olarak bilinir. Bu iki araştırmacıya göre fotokimyasal aktivasyon sırasında bir molekül ya da bir atom bir ışık fotonunu absorplayabilir [5]. Bu kuram Albert Einstein tarafından ışığın kuantum (foton) teorisini geliştirirken bulunmuştur. Fotokimyasal reaksiyonlar ışık absorpsiyonu sonucunda gerçekleşir. Işık enerjisi hγ ile ifade edilir.

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaçları vardır ve bu enerjiyi kendi kendilerine sağlayamazlar. Bir molekülün enerjiyi absorplaması, onun kuantize olmasıdır. Moleküller uygun bir görünür veya yakın ultraviolet dalgaboyuna sahip ışık ile uyarıldıklarında bu ışığı absorplarlar [6].

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 dalga dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır [7].



Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Işık, foton adı verilen partiküllerden oluşur ve bu partiküllerin enerjileri Planck eşitliği ile hesaplanır [8] (Eşitlik 2.1).

$E = h\upsilon = hc/\lambda = hc\acute{u}$ J.foton^{-1} (2.1)

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti (6,6256x10-34 J.s.foton^{-1})

υ = Işığın frekansı (s^{-1})

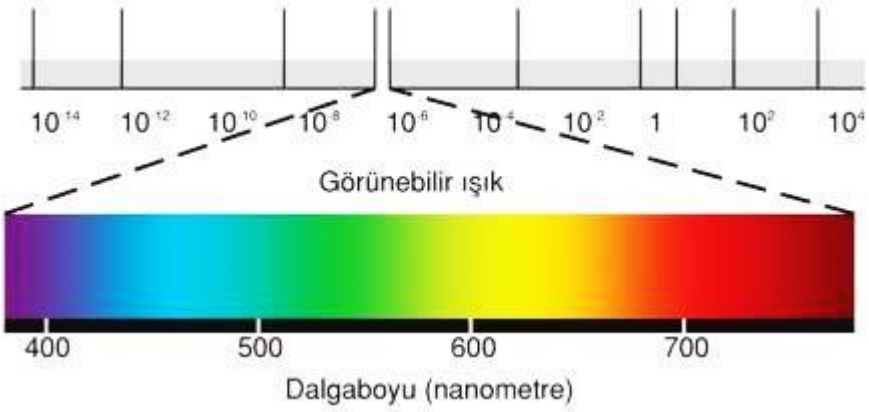
c = Işık hızı (2,9979x108 m.s^{-1})

λ = Işığın dalga boyu (m)

ú = Dalga sayısı (m^{-1})

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boylu γ ışınları arasında ki geniş spektrum, elektromanyetik ışınlar olarak bilinir. Absorpsiyon işlemi bu spektrumun 200-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşmektedir [9].



Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum ve bölgeleri

Ultraviyole ışığın dalga boyuna göre sınıflandırılması ise şöyledir;

UVA 315-380 nm

UVB 280-315 nm

UVC 100-280 nm

2.3 Absorpsiyon Olayı ve Kuvantum Verimi

Fotonların absorplanma işlemi yaklaşık 10^{-15} saniye kadardır. Fotonun enerjisinin molekül tarafından absorbe edilebilmesi için iki koşul sağlaması gerekir;

1- İki enerji düzeyi arasında ki geçişler molekülün yük dağılımında değişikliğe sebep olmalıdır.
2- Molekül uyarılabilecek enerji düzeylerine sahip olan kromoforik gruplar içermelidir [10]. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir [11].

Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaktif veya ürün molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “kuvantum verimi” olarak tanımlanır ve “Φ” ile ifade edilir (Eşitlik 2.2).

$$\Phi = \frac{\text{Bir sistemde reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan kuvant sayısı}} \qquad (2.2)$$

Kuvantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamamızı sağlar. Bu değer hesaplandığında;

Φ = 1 ise, absorplanan her fotonun bir fotokimyasal reaksiyona yol açtığını anlarız.

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

Φ > 1 ise, bir zincir reaksiyonunun gerçekleştiğini anlayabiliriz [12].

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{toplam} = \sum \Phi$ i = 1’ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı 1’ e eşittir [13].

2.4 Beer-Lambert Yasası

Monokromatik ışığın, homojen sistemlerde absorpsiyonu Lambert-Beer kanunu ile açıklanır [13].

Tüp içerisinde bulunan bir madde aydınlatıldığında, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasında ki fark absorpsiyonu verir (Eşitlik 2.3).

$$\log (I_0/I_t) = \varepsilon.c.l = A \qquad (2.3)$$

A = Absorbans

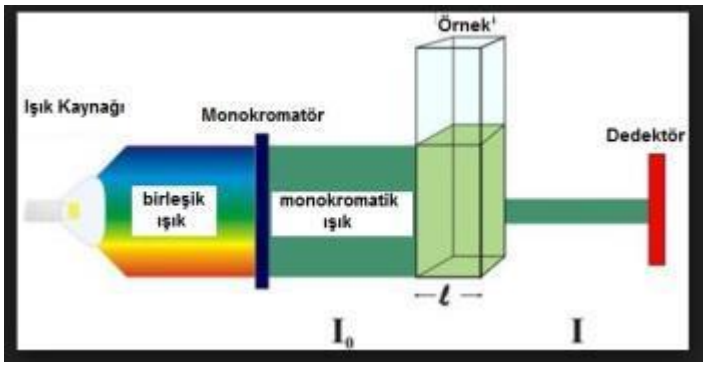
I_t = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

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

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

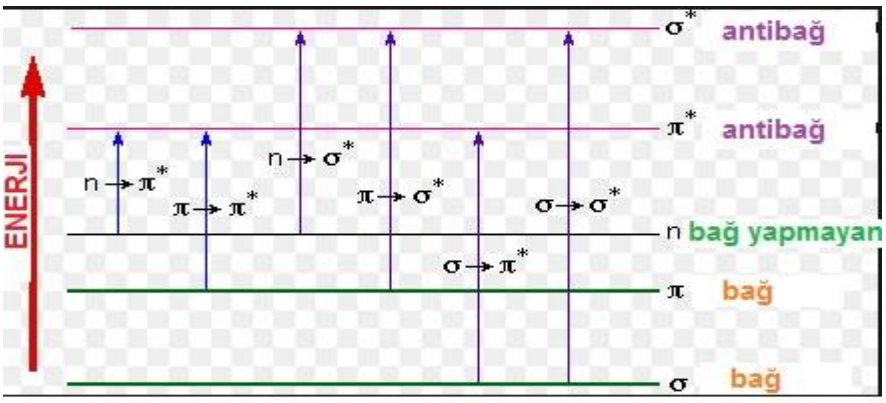


Şekil 2. 3 Lambert-Beer yasasının görsel olarak gösterimi

Belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığı molar absorptivite katsayısı (ϵ) olarak bilinir, Lambert-Beer yasasında kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişmektedir [9].

2.5 Elektronik Geçişler

Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Bu hal elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere (MO) yerleşmesiyle karakterize edilir [14]. Her bir moleküler orbital en çok iki elektron içerir ve ters spinli olmalıdır. Elektronik olarak uyarılmış hal üzere bir molekül en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır [15]. Bir foton absorbe edildiğinde enerji, bir elektronu ya bağ yapıcı ya da nonbonding moleküler orbitalden antibonding moleküler orbitale geçmesi için kullanılır.



Şekil 2. 4 Foton absorpsiyonu ile gözlemlenen elektronik geçişler ve moleküler orbitaller

Uyarılmış bir atom veya molekülün elektronları HOMO' dan LUMO' ya çıkar ve böylece elektronların temel halden uyarılmış haller geçişleri gerçekleşir. Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi uyarılmış hal (UH) enerjisi ile temel hal (TH) enerjisi arasındaki farktır [15].

$$\Delta E=E(_{LU})–E(_{HO})=E(_{UH})– E(_{TH}) \text{ , } E(_{TH}) = 0 \quad (2.4)$$

Işığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π* antibonding orbitallerine yükselir. Karbonil grubunu ele alırsak hem π, hem de n-bonding orbitallerine sahiptir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π* orbitaline yükselmesine neden olabilir. Fotokimyasal işlemlerde n-π* ve π-π* geçişleri en önemli olanlarıdır [16].

2.5.1 n - σ * Elektronik Geçişleri

n - σ * elektronik geçişleri, ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren atomlardan oluşan doygun bileşiklerde gözlenir. Bu geçiş, 150-250 nm arasındaki bölgede, çoğunlukla da 200 nm'nin altındaki dalga boylarında gerçekleşmektedir. Böyle bir geçiş için gerekli enerji miktarı, molekülün atomik bağının tipine, kısmen de yapısına bağlıdır.

2.5.2 σ-σ * Elektronik Geçişleri

Bir molekülün bağ σ orbitalindeki bir elektron, molekülün ışın absorplamasıyla uyarılarak anti-bağ σ * orbitaline geçerek molekül σ-σ * uyarılmış hale geçer. Gerekli enerji σ-σ * geçişi için en fazladır. Ultraviyole bölgede, σ-σ * geçişinde absorpsiyon bandı gözlenmez.

2.5.3 n -π* ve π-π* Elektronik Geçişleri

Elektronik geçişlerin gerçekleşebilmesi için gerekli enerjiler absorbsiyon piklerinin uygun spektral bölgede (200-700 nm) bulunmasını sağlar. π-π* ve n-π* geçişleri için doymamış molekülde doymamış fonksiyonel gruplara (kromofor) gereksinim vardır. Molekülün n-π* durumuna uyarılmayla oluşan pikler için molar absorbtivite değerleri düşüktür ve 10-100 L/cm.mol aralığındadır; fakat π-π* geçişindeki değerler, normal

olarak 1000-10000 aralığına girer. İki absorbsiyon tipi arasındaki diğer önemli bir farkta piklerin görüldüğü dalga boyuna çözücü etkisidir. Çözücü polaritesi arttıkça n-π* geçişiyle gerçekleşen pikler çoğunlukla kısa dalga boylarına kayar; buna "hipsokromik" veya “maviye kayma" denir. π-π* geçişinde ise daima olmamakla birlikte, çoğunlukla tersi bir durumla karşılaşılır; bu da "batokromik" veya "kırmızıya kayma" olarak adlandırılır.

2.6 Moleküler Orbital Kuramı

Elektronik geçişlerin gerçekleşebilmesi için gerekli enerjiler absorbsiyon piklerinin uygun spektral bölgede (200-700 nm) bulunmasını sağlar. π-π* ve n-π* geçişleri için doymamış molekülde doymamış fonksiyonel gruplara (kromofor) gereksinim vardır. Molekülün n-π* durumuna uyarılmayla oluşan pikler için molar absorbtivite değerleri düşüktür ve 10-100 L/cm.mol aralığındadır; fakat π-π* geçişindeki değerler, normal olarak 1000-10000 aralığına girer. İki absorbsiyon tipi arasındaki diğer önemli bir farkta piklerin görüldüğü dalga boyuna çözücü etkisidir. Çözücü polaritesi arttıkça n-π* geçişiyle gerçekleşen pikler çoğunlukla kısa dalga boylarına kayar; buna "hipsokromik" veya “maviye kayma" denir. π-π* geçişinde ise daima olmamakla birlikte, çoğunlukla tersi bir durumla karşılaşılır; bu da "batokromik" veya "kırmızıya kayma" olarak adlandırılır.

Moleküler orbital kuramı yardımıyla bir molekülün elektronik yapısındaki değişiklikler açıklanabilir. İki komşu atomun iki tek orbitalinin birleşmeleriyle iki tane molekül orbital oluşmaktadır. Bu molekül orbitallerden biri önceki haline göre daha düşük enerjili hale geçerken diğer molekül orbitali daha yüksek enerjili hale gelmektedir. Oluşan düşük enerjili orbital bağ orbitalidir ve içerisinde birbirine zıt spinli olarak elektron çiftini bulundurmaktadır. Yüksek enerjili orbital ise bağ karşıtı orbitalidir. Bu orbital temel haldeyken boştur, ancak molekül elektronik olarak uyarıldığında elektronlar tarafından doldurulabilmektedir.

Moleküler orbital tipleri bağ yapan σ ve π, bağ yapmayan n orbitalleri ve bağ karşıtı σ^* ve π^* orbitalleridir. Oksijen, azot ve fosfor gibi heteroatomlarda bulunan n orbitali bağ yapmaz ve izole edilmiş atomlarla neredeyse aynı enerji seviyesinde

bulunmaktadır. Bir elektron çifti n orbitaline yerleşmiş durumda olduğunda ortaklanmamış elektron çifti adını alır.

Moleküler orbital kuramına göre ; σ ve π orbitallerinin etkileşmediği farz edilmektedir. Moleküllerin her biri yalnızca iki çekirdeği örten lokalize orbitaller ile tanımlanabilirler. İki çekirdekten daha fazla çekirdeğe sahip delokalize orbitallerin sadece konjuge sistemlerde π bağının olduğu durumlarda ortaya çıkacağı varsayılmaktadır.

Temel halde bulunan bir molekül bir foton absorplandığında, n, σ veya π orbitallerinin birinde bulunan elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesindeki σ^* veya π^* orbitaline çıkarlar. Bunun sonucu olarak $\sigma \rightarrow \sigma^*, \pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gerçekleşmektedir.

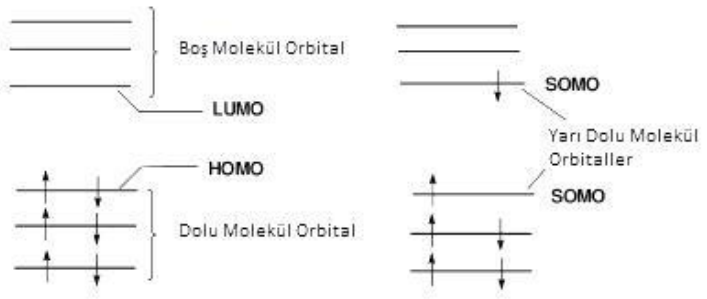
Çeşitli dalga boylarındaki ışığın absorplanması sonucu gerçekleşen elektronik geçişler; orbital enerjilerindeki farklılıklara göre, çizelge 2. 1' de açıklaması yapılmıştır.

Çizelge 2. 1 Optik absorpsiyon ve elektron geçiş düzeni

Elektron Geçişi	**Absorpsiyon Bölgesi (nm)**	**Absorpsiyon katsayısı ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)**
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	100-200	10^3
$n \rightarrow \sigma^*$	150-250	10^2-10^3
$\pi \rightarrow \pi^*$ (İzole π bağları) (Konjuge π bağları)	 180-250 220-IR	10^2-10^4
$n \rightarrow \pi^*$ (İzole 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.

Moleküler orbitaller "dolu", "yarı dolu" ve "boş" olarak sınıflandırılırlar. HOMO ve LUMO kısaltmaları sınır orbitalleri için kullanılır ve sırasıyla en yüksek dolu ve en düşük boş molekül orbital anlamına gelir. SOMO ise yarı dolu orbitali belirtmek için kullanılan bir ifadedir (Şekil 2. 5).



Şekil 2. 5 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbital sınıfları

Elektronların en düşük enerjili orbitallere “Hund” kuralıyla yerleşimiyle, bir atom veya molekülün en kararlı elektronik yapısı ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur ve elektronları çiftleşmiş halde bulunan bu hale “temel singlet hal” denir.

Temel singlet haldeki molekül uyarılarak ‘uyarılmış singlet hal’ haline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olduğunda, içinde ortaklanmamış elektron içeren atom veya molekülün bu haline “triplet hal” adı verilir. 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 [16].

Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir [17].

Moleküldeki her elektronun, kuantum sayısı S = ½ olan ve spin momentumu olarak saptanan bir spini vardır. Bu nedenle manyetik alan varlığında, bu spin iki yönlendirmeden birini alır. Ya manyetik alan yönünde sıraya dizilir ya da buna karşı çıkar. Bu, elektron için olabilir iki enerji durumu doğurur ve bir enerji seviyesinden diğerine geçiş, elektronun spinini değiştirmesini gerektirir. Bu nedenle elektronun manyetik momentinin düzeni değişir.

Açısal momentum spininin kuantum sayısı pozitif veya negatiftir. Bu, elektronun spinine bağlıdır. Elektron spini yukarı doğru ise (_) sembolü ile gösterilir ve pozitif değerdedir. Spin aşağı doğru ise (ø) sembolü ile gösterilir ve değeri negatiftir.

S = + ½ (_ için)

S = - ½ (ø için) (2. 5)

Elektronik halin spin çokluğu, manyetik momentin ortaya çıkan spin momentum kuantum sayıları ile ilişkilidir ve şu eşitlikle ifade edilir:

Çokluk = 2S+1 (2.6)

Elektronun HOMO' dan LUMO' ya yükselmesi tercihen toplam spinde değişme olmaksızın meydana gelir. Bu Wigners Kuralı olarak bilinir. Absorpsiyon spektrumunda çok güçlü bant olarak karakterize edilir ve $S_0 \rightarrow S_1$' e geçiştir.

S_0' dan T_1' e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve *spin yasaklı* denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.7 Fotofiziksel ve Fotokimyasal İşlemler

Foton absorpsiyonu ile uyarılmış hale geçen bir molekülün enerji yayımları fotofiziksel ve fotofiziksel olarak ikiye ayrılmaktadır [16].

Çizelge 2. 2 Fotokimyasal ve fotofiziksel işlemler

Fotokimyasal İşlemler	Fotofiziksel İşlemler
Halka Kapanması	Haller Arasında Dönüşüm
Eliminasyon	Termal Enerjiye Dönüşüm
Serbest Radikal Oluşumu	Enerji Dönüşümü
Molekül İçi Düzenleme	Işımalı Dağılım

2.7.1 Fotokimyasal İşlemler

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların izledikleri yol şu şekildedir;

$$R + h\gamma \longrightarrow {}^*R \longrightarrow I \longrightarrow P$$

Şekil 2. 6 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol [17]

R= Reaksiyona giren moleküller

P= Oluşan ürün

hγ= Fotonlar

*R=elektronik olarak uyarılmış moleküller

I=elektronik olarak uyarılmış moleküllerden oluşan reaktif ara ürünler

Organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin dört önemli kurala uyması gerekir;

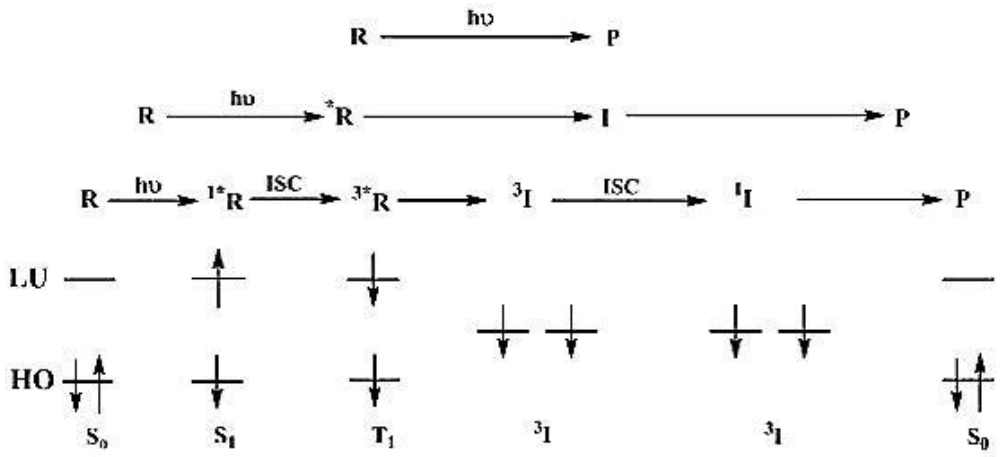
1- Enerjinin korunumu

2- Momentumun korunumu (orbital ve spin)

3- Kütlenin korunumu

4- Yükün korunumu

R, *R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital (HO) ve en düşük enerjili boş orbital (LU)' in elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı enerjili iki orbitalde bir radikal veya radikal çifti olarak bulunabilmesine göre sınıflandırılırlar. *R ve I, her iki orbitalinde çiftleşmiş veya çiftleşmemiş elektrona sahip olabilir. Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I, radikal çifti ise ara ürünler 1RP (^{1}I) ve 3RP (^{3}I) ile gösterilir (Şekil 2. 7) [17].



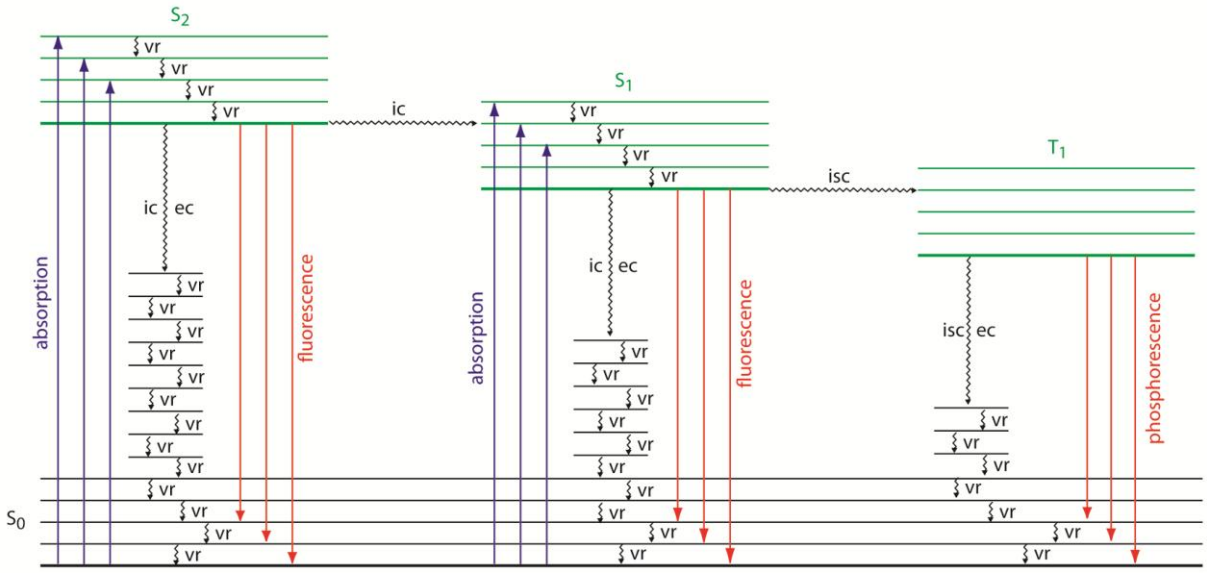
Şekil 2. 7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi

2.7.2 Fotofiziksel İşlemler

Moleküllerin bir elektronik halden diğerine geçişleri esnasında gerçekleşen ışımalı veya ışımasız işlemlerin tümü fotofiziksel işlemler olarak adlandırılır.

2.7.2.1 Molekül içi Deaktivasyon

Bir atom veya molekül temel enerji seviyesine dönerken fazla enerjisini ışık şeklinde yayarak, sistemden bir ışık yayılmasına (ışık emisyonu) sebep olabilir. Bu olaya "lüminesans" adı verilir. Uyarılma enerjisi kimyasal bir tepkimeden sağlanıyorsa, buna "kemiluminesans" denmektedir. Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa, buna "elektroluminesans" veya "elektrokemiluminesans" denir. Biyolojik sistemlerde gözlenen luminesansa "biyoluminesans" denir. Atom/molekülün foton absorpsiyonuyla oluşan uyarılma olayı sonucu gerçekleşen ışık emisyonuna "fotoluminesans" denir. Bir fotolüminesans molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramı Jablonski Diyagramı olarak adlandırılır.



Şekil 2. 8 Jablonski Diyagramı

Absorpsiyon işlemi, molekül bir fotonla etkileşime girdiğinde gerçekleştirdiği elektronik geçiştir. Elektromanyetik radyasyonun UV-görünür bölgesinde gerçekleşen absorpsiyon, elektronik uyarılmış halin oluşmasına sebep olur, titreşimsel geçişlere sebep olmaz. Titreşimsel geçişlerin gerçekleşmesi ise yalnızca elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinde gerçekleşir [5].

Sistemiçi geçiş işlemi, aynı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışımasız spin izinli geçişlerdir (IC, $S_i \rightarrow S_1$).

Sistemlerarası geçiş, farklı spinli eşit enerjili iki elektronik hal arasındaki ışımasız spin yasaklı geçişlerdir (ISC, $S_i \rightarrow T_1$ ve ya $T_i \rightarrow S_0$).

Titreşimsel relaksasyon, molekül, absorpsiyon, sistem içi ya da sistemler arası geçişler sırasında kazandığı fazla tüm titreşimsel enerjisini çevresine yayarak bulunduğu uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine geçer ($S_{1v} \rightarrow S_1$). Bu işlem, diğer moleküllerle çarpışma yoluyla meydana gelir. Normal sıcaklıklarda titreşimsel relaksasyon işlemi; IC, ISC, floresans ve fosforesanstan çok daha hızlıdır [5].

Floresans işleminde, uyarılmış molekül fazla enerjisini ışıma yaparak kaybeder. En düşük uyarılmış singlet hal (S_1) ve temel singlet hal (S_o) arasında gerçekleşir [5].

Fosforesans işleminde, uyarılmış molekül fazla enerjisini ışıma yaparak kaybeder. En düşük uyarılmış triplet hal (T_1) ve temel singlet hal (S_o) arasında gerçekleşir [5]. Fosforesans, ışımalı yayınım esnasında elektronun spininde değişiklik oluşturması gerekliliği ile floresanstan farklıdır. Bunun neticesinde; uyarılma ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-9} - 10^{-7} s sürerken, fosforesans 10^{-6} – 10^{-3} s sürer. Fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki değişme, ışımanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun ışımanın sürmesine sebep olur. Birçok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotolüminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır.

2.7.2.2 Moleküler Arası Deaktivasyon

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir molekülün, enerjisini, temel halde bulunan bir başka moleküle aktarması, oldukça önemli bir moleküler arası deaktivasyon yoludur. Genel olarak enerji transferi eşitlik 2.11' de ki gibi donör' den akseptöre geçer, akseptör molekül sönümleyici olarak adlandırılır.

$$D^* + A \rightarrow D + A^* \qquad (2.7)$$

Bu işlem, D*' ın enerjisi a' dan daha büyükse gerçekleşir [10].

Enerji transferinin meydana geldiği iki ana mekanizma mevcuttur;

1) Dipol-dipol mekanizması: İki molekülde de elektronların birbirini itmesiyle gerçekleşir.

2) Değiştirme mekanizması: İşbirlikçi molekülün yakın girişimi ile geçici bir kompleks oluşur. Enerji transfer işlemi hem singlet hem de triplet halden gerçekleşebilir.

$$D^* (S_1) + A (S_0) \rightarrow D (S_0) + A^* (S_1) \quad (2.8)$$

$$D^* (T_1) + A (S_0) \rightarrow D (S_0) + A^* (T_1) \quad (2.9)$$

Singlet enerji transferi dipol-dipol mekanizmayla gerçekleşir. Triplet enerji transferi için; dipol-dipol mekanizması spin yasaklı olduğundan, değiştirme mekanizması triplet enerji transferinde etkilidir [10].

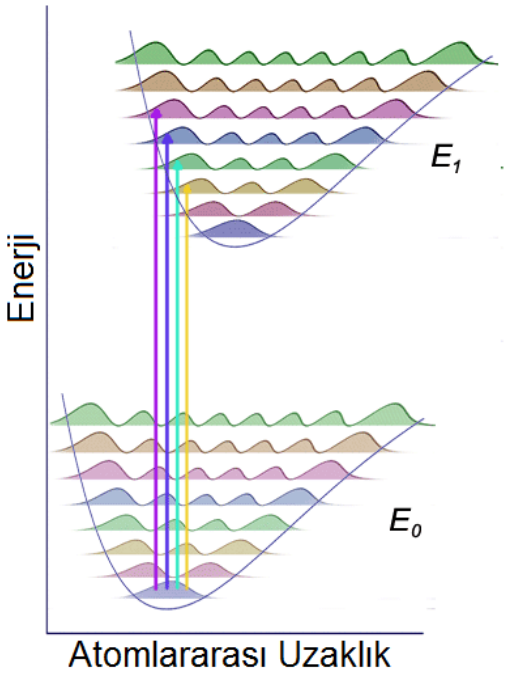
2.8 Franck Condon Prensibi

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili seviyeye uyarılmasında absorplanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışıma enerjileri 200–600 kJ/mol' dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarınki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik seviyelerarası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri de içerir. Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Uyarılmış bir sistemdeki bir molekülün toplam enerjisi, E_E (elektronik enerjisi), E_T (titreşim enerjisi), E_D (dönme enerjisi) olmak üzere;

$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.10)$$

eşitliği ile gösterilebilir. Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu molekülün elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken, elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişmesi için çok kısadır, ayrıca oluşan uyarılmış seviye temel halle aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. Elektronun alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine ışık absorpsiyonu ile

geçişi esnasında atomlararası uzaklık değişmez. Bu ilkeye “Franck–Condon Olayı” denir [16].



Şekil 2. 9 Frank Condon prensibi

Morse Eğrileri, iki atomlu bir sistemin relatif enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir (Şekil 2. 9). Eğrinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler seviyelerin titreşim seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25^{o}C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük titreşimsel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden bağlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır.

2.9 Fotopolimerizasyon

Fotobaşlatılmış polimerizasyon olarakta adlandırılabilir. Işık-indüklenmiş kimyasal proseslerle farklı tipte ve özellikteki polimerler sentezlenebilirler, bu teknik fotopolimerizasyon olarak adlandırılmaktadır. Fotopolimerizasyonda, polimerize olacak

sistemin ışığı absorplaması sonucunda bir zincir reaksiyonu başlamaktadır. Işık bu sistemde, yalnızca polimerizasyonu başlatma amacıyla kullanılır.

Öncelikle polimerlerizasyona uğrayacak formülasyona az miktarda ”fotobaşlatıcı” eklenir. Fotobaşlatıcılar, UV ve/veya görünür bölge aralığında ışık absorplama özelliğine sahip, termal olarak kararlı organik bileşiklerdir. Birçok yüksek verime sahip fotobaşlatıcı ticari olarak elde edilebilir. Fotobaşlatma, birçok alanda, diğer başlatma sistemlerinin yerini almıştır. Serbest radikal veya iyonik fotopolimerizasyonların her ikisi de yalnızca belirli tipte monomer kullanılarak gerçekleştirilebilir. Epoksitler ve vinil eterler katyonik mekanizmayla, birçok olefinik ve karilik monomerler serbest radikal polimerizasyonuyla polimerleştirilirler. Fotopolimerizasyon işlemi oda sıcaklığında, hatta düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir ve çözücü içermeyen formülasyonlar kullanılabilir. Bu nedenle, kürleşebilen kaplamalar ve mürekkepler gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar [10].



Şekil 2. 10 Fotobaşlatılmış polimerizasyon [18]

2.10 Serbest Radikal Polimerizasyonu

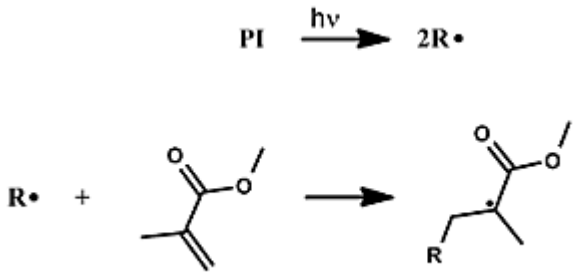
Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonu fotokimyasal bir olayla başlangıç adımının meydana geldiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilebilirler (Odian, 1981). Temel adım olarak bir radikalin çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir

reaksiyonları meydana getirmesi en önemli özelliğidir. Bu reaksiyonlar için üç ayrı adım vardır;

1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

2.10.1 Başlama

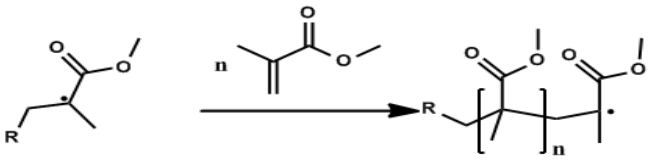
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalin monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik 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 radikalin birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir. (Şekil 2. 11)



Şekil 2. 11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

2.10.2 Çoğalma

Serbest radikal polimerizasyonunun bu basamağında monomerler aktif radikalik merkeze katılarak polimer zincirinin büyümesini sağlarlar. (Şekil 2. 12)



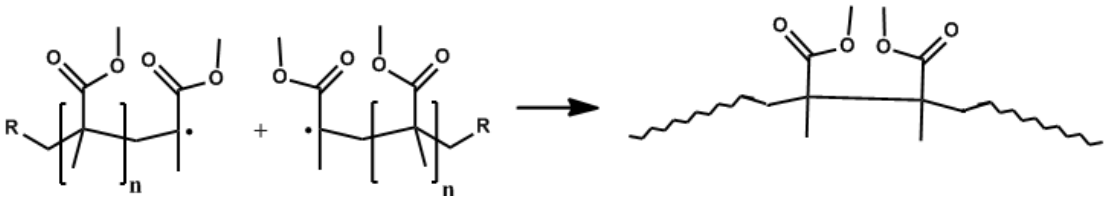
Şekil 2. 12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

2.10.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. İki tür sonlanma adımı reaksiyonu vardır;

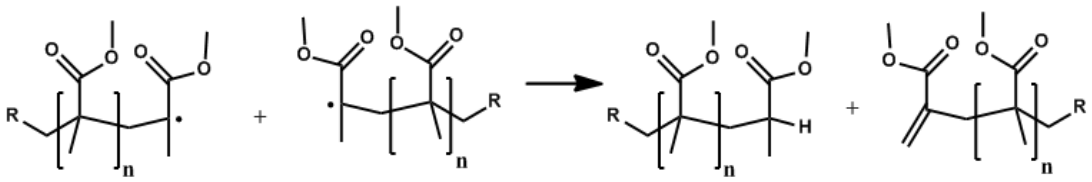
- Birleşme ile sonlanma (Şekil 2. 13)
- Orantısız sonlanma (Şekil 2. 14)

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



Şekil 2. 13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalin ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2. 14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.

2.11 Fotobaşlatıcı Sistemler

Fotopolimerizasyon işlemi, endüstriyel ve akademik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Fotopolimerizasyon uygulamalarda, görünür bölge ya da mor ötesi ışığı absorplayan ve bu absorplanan enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikal üreten yapı olan fotobaşlatıcılar kullanılır. 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 [11].

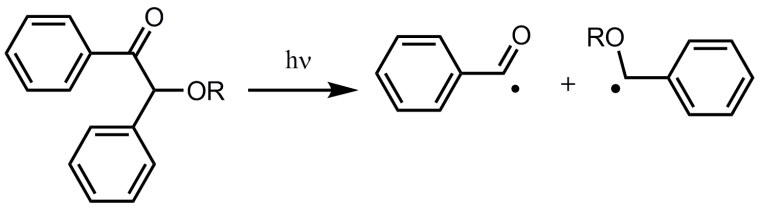
Genellikle serbest radikal fotobaşlatıcıları tercih edilir ve radikal oluşturma süreçlerine göre ikiye ayrılır: I. Tip ve II. Tip fotobaşlatıcılar.

2.11.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

Işığa maruz bırakıldığında gerçekleşen homolitik parçalanmayla doğrudan radikal verir. Bu durumun meydana gelmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir.

Bu başlatıcıların büyük bir kısmını yukardaki reaksiyonda görüldüğü gibi aromatik karbonil bileşikleri oluşturur. Bu bileşikler uygun sübstitüentleri içerir ve doğrudan fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Kromofor grup olarak davranan aromatik karbonil grubu fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Mesela, karbonil grubuna komşu bağda, bölünme gerçekleşiyorsa "α-*bölünmesi*"olur. β pozisyonunda bağ parçalanıyor ise "β-*bölünmesi*" gerçekleşir. Karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α-bölünmesi, fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünmedir. Bu bölünmeye *Birinci Tip Norrish Reaksiyonu*

denir. I tip fotobaşlatıcıya örnek olarak Benzoin verilebilir (Şekil 2. 15).



Şekil 2. 15 Benzoinin I.tip fotobaşlatma mekanizması.

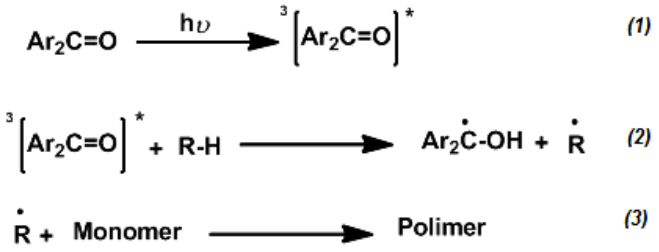
2.11.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

II. tip fotobaşlatıcı moleküller genellikle karbonil kromoforuna sahip ve foton absorpsiyonu ile α bölünme reaksiyonu vermeyerek uzun süreli triplet haller oluştururlar. Bu tip fotobaşlatıcıların, triplet enerjileri bağ ayrışma enerjilerinden daha düşük seviyededir [10]. II. Tip başlatıcılar genel olarak bir yardımcı başlatıcı ile kullanılarak fotopolimerizasyonda daha etkin bir proses sağlarlar.

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere '*uyarıcı (sensitizer)*' denir. 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 yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

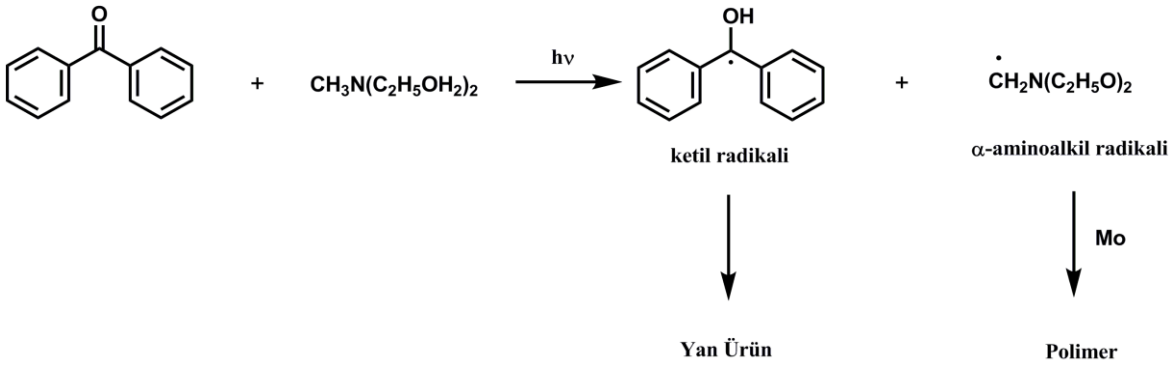
Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.



Şekil 2. 16 İkinci tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması [18].

Benzofenon / Amin Sistemleri

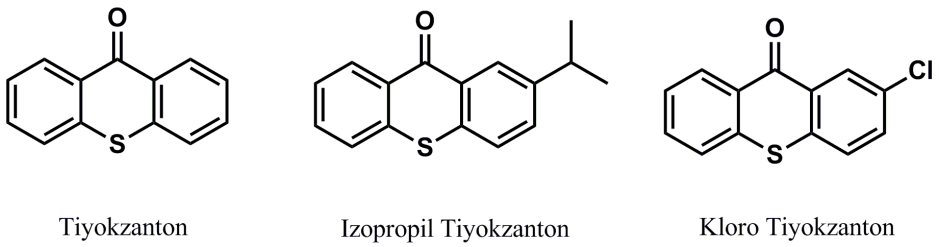
Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α-hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha 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 2.17) [19-20].



Şekil 2. 17 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması

Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar yardımcı başlatıcı olarak tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorbsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzefenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler [21]. Çözünürlülüğünün arttırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2. 18).



Şekil 2. 18 Ticari tiyokzanton türevleri.

Bunun yanı sıra sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzanların 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.

2.12 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır [22]. Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin

oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder. Birçok ticari I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür (>109 s^{-1}). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2x10^{-3}$ mol L^{-1} den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir. Işıkla sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α-aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α-aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır [11].Aminin etkinliği ve oksijen geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α-C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir [20].

2.12.1 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Fiziksel Yöntemler

2.12.1.1 Yüksek Işıma ve Yüksek Enerji Yoğunluğu

Oksijen inhibisyonunun üstesinden gelmek için en çok uygulanan metod yüksek ışıma kulanılması ve konsantrasyonu yüksek radikaller üretmek için yüksek enerji yoğunluğudur. Radikaller oksijen etkisini sönümler ve sonunda hızlı bir sertleşme gerçekleşir.

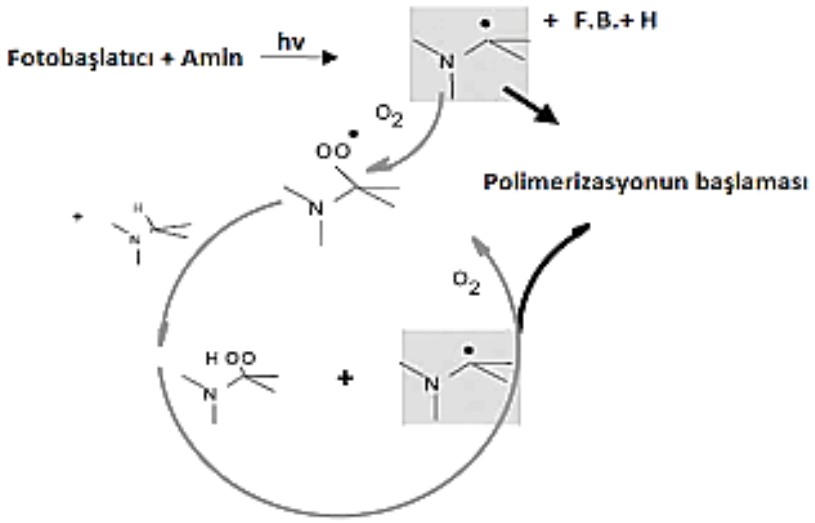
Atmosferin İnert Hale Getirilmesi

Son yıllarda, inert gaz uygulamalarda daha çok kullanılmaktadır. Özellikle folyo kaplamalarında ve baskı sektöründe kullanılmaktadır. Bunun nedeni, daha hızlı sertleşmeye imkân sağlaması, fotobaşlatıcı içeriğini düşürmesi, kullanılan lambanın sayısının azalması ve oluşan ürünün niteliğinin artmasıdır. Uygulanan atmosferi inert hale getirilerek atmosferik oksijenin olumsuz etkilerinin, üstesinden başarılı bir şekilde gelinebilir. İnert ortam olarak azot, argon, karbondioksit ya da diğer inert gazların uygulanması çok önemli bir rol oynamaz.

2.12.2 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Kullanılan Kimyasal Yöntemler

Amin Sinerjistleri

Katkı ekleme veya Michael katılmasıyla akrilatlara kimyasal olarak bağlanma oksijenin inhibasyon etkisinin üstesiden gelir. Yardımcı sinerjist-aminin önerilen mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2. 19 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.

Yüksek Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Oksijen, fotobaşlatıcıyla veya büyüyen radikalle kolaylıkla reaksiyon verdiğinden dolayı sistem deki yüksek radikal konsantrasyonu oksijeni tüketir ve oksijenin malzemenin daha derin tabakalarına difüzyonunu önler.

Akrilat Monomer Yapısı ve Viskozite

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.

Yüksek Etkinlik

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.

Formülasyon Viskozitesi

Sertleşmemiş sıvı filme oksijen difüzyonunun hızı, UV sertleştirilebilen formülasyonların vizkozitesiyle belirlenir. Vizkozitenin etkisi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak üretan 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 °C, 25 °C, 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.

Boya İle Oksijen Yakalama

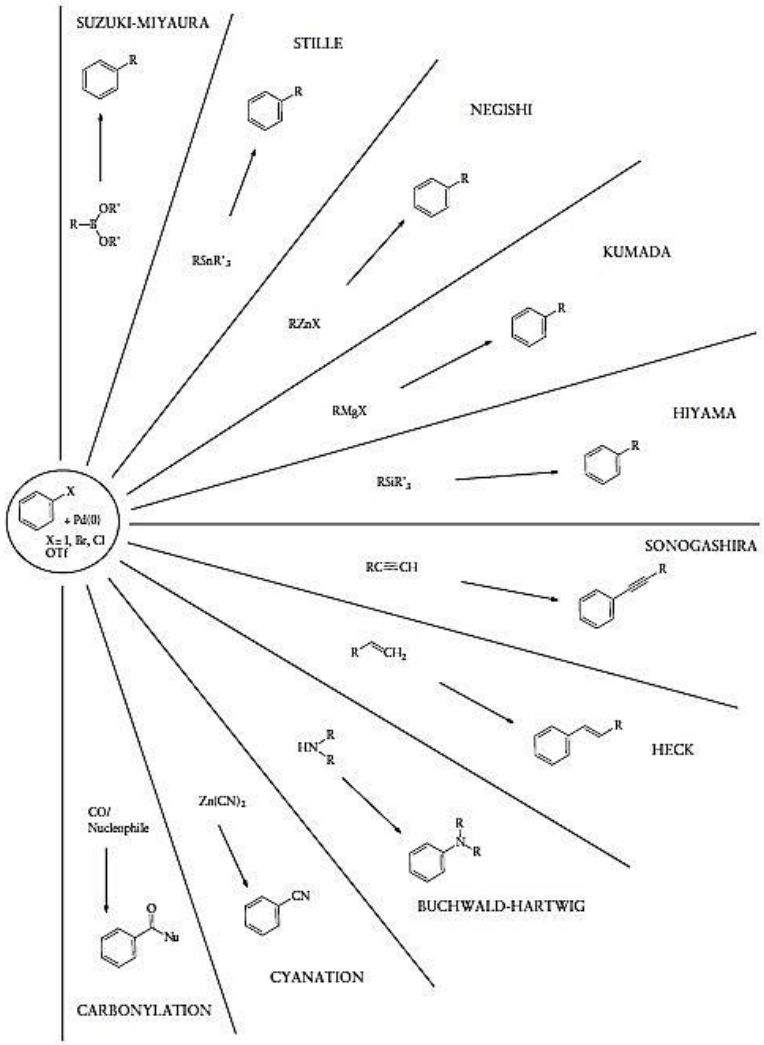
Son yıllarda singlet oksijen üreticinin yeni geliştirilmiş sistemi(zinc 2,9,16,23-tetra-*tert*-butyl- 29*H*,31*H*-phthalocyanine (Zn-ttp)) ve singlet oksijen tutucu(dimethylanthracene (DMA)) yayımlanmıştır. Zn-ttp/DMA' nın birleşimi ve aydınlatma öncesi sistemdeki çözünmüş moleküler oksijen etkin bir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

2.13 Organik Sentezlerde Paladyum Metali

Paladyum katalizörü karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağları oluşturulabilmesi için endüstride ve akademik kimya laboratuvarların da geniş bir kullanım alanına sahiptir. Birçok paladyum katalizörlü reaksiyon hemen hemen benzer bir katalitik döngü izlemektedir. Pd katalizörlü bir reaksiyonda ligand seçimi katalitik döngü için

önemli bir faktördür. Güçlü bir donör ligand sağlandığında örneğin trialkinfosfinler gibi, metal çevresinde ki elektron yoğunluğu artacağından substrata katalizör eklenmesi yani yükseltgenme basamağı daha hızlı gerçekleşecektir. Bu basamak hız belirlenmesi açısından önemlidir. Ligand seçimi yükseltgenme basamağı mekanizması aydınlatılmasını da sağlar.

Paladyum katalizörü birçok önemli bağ yapma reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlar şekil 2. 20' de gösterilmektedir.



Şekil 2. 20 Paladyum katalizörü ve kullanıldığı bağ oluşum reaksiyonları

2.13.1 Paladyum Katalizörü

1959 yılında endüstri alanında Wacker prosesinin icadıyla modern paladyum kimyasına geçilmiş oldu. Alkenlerin CuCl2 yerine PdCl2 ile de aldehitlere yükseltgenebilirliğinin

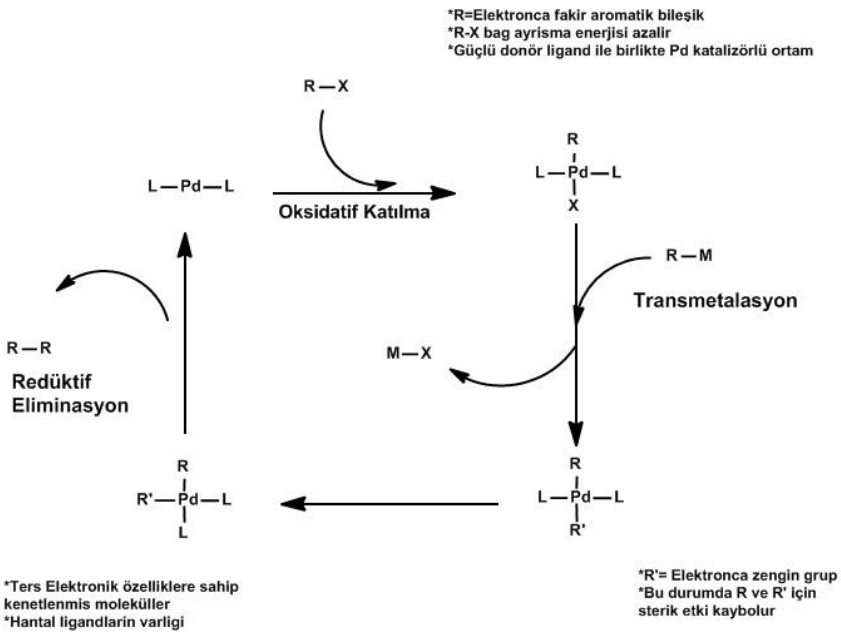
keşfiyle bu metale ilgi daha da artmış oldu. Paladyum metali, sentez aşamalarında grubun diğer üyeleri nikel ve platine göre ölçülü kararlılık ve reaktivite göstermesi, yükseltgenme basamağının (0) ve (+2) değerlikli olması ve istenmeyen yan reaksiyonları minimuma indirmesi acısından geniş kullanım alanı bulmaktadır. Karbon-karbon bağ oluşumu yoluyla olan reaksiyonlarda kullanılan birkaç metalden biri de paladyumdur.

Çizelge 2. 3 Organopaladyum bileşiklerinin molekül geometrileri

Yükseltgenme Basamakları	Elektronik Dizilim	Geometri
0	d^{10}	tetrahedral
+2	d^{8}	kare düzlem
+4, nadiren	d^{6}	oktahedral

2.13.2 Paladyum Katalizli Yöntemlerde Temek 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 tanımlandırılır. Son olarak, üçüncü basamakta ligandın ayrılması yoluyla, indirgen eliminasyon, dehidropaladasyon veya oksidatif yarılma meydana gelir. Aşağıda tüm basamakları içeren katalitik çevrim görülmektedir (Şekil 2.21).

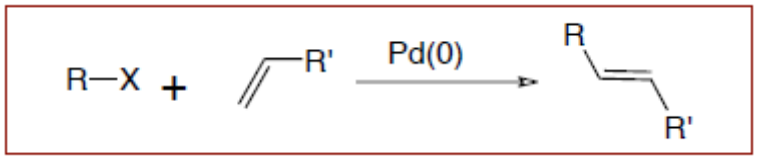


Şekil 2. 21 Paladyum katalizli genel çevrim

2.14 Paladyum Katalizörlü Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

2.14.1 Heck Reaksiyonları

Heck reaksiyonları organometalik (R'-M) ve elektrofilik nitelikli organik halojenurun (R-X) reaksiyonu sonucu gercekleşmektedir. Böylece, karbon-karbon bağ oluşumu alanındaki bu tur yeni imkanların da olabileceği gorulmuştur. Daha sonraları ise hidrokarbonların hazırlanmasında, polimer kimyasında, ilaç sanayinde, boya ve yeni enantiyomerlerin sentezinde kendine kullanım alanı bularak ilgi çekmiştir.

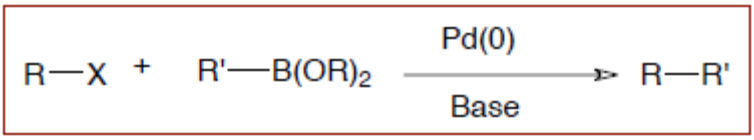


Şekil 2. 22 Heck Reaksiyon Mekanizması

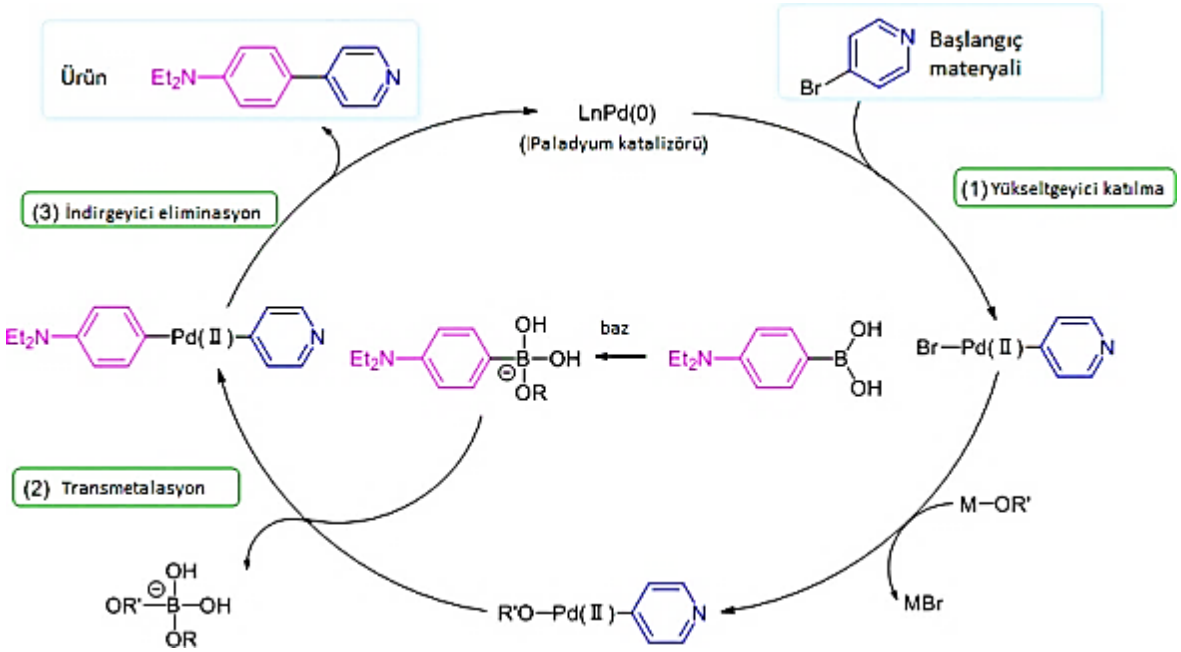
2.14.2 Suzuki Miyaura Kenetlenmesi

1979 yılında A. Suzuki ve N. Miyaura'nın keşfettiği, Suzuki kenetlenme reaksiyonları organohalojenürler ve organik borlu reaktiflerinin çapraz kenetlenme reaksiyonlarıdır.

Bor içeren reaktifler genellikle boronik asit veya esterler üzerinden sağlanırlar. Mikrodalga kullanılarak reaksiyon ısı altında çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilir. Alkilleme reaksiyonlarında sıkça kullanılan bir reaksiyondur.



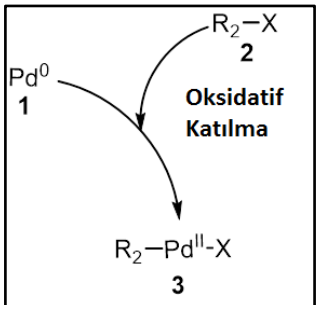
Şekil 2. 23 Suzuki Miyaura Coupling Reaksiyon Mekanizması



Şekil 2. 24 Suzuki Miyaura Coupling Reaksiyon Mekanizması

1. Oksidatif Katılma

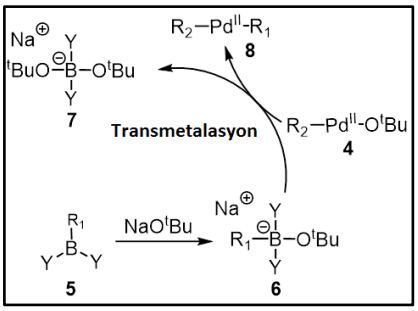
Bu aşamada, oksitleyici ilavesi oranı katalitik çevrimin belirlenmesinde rol oynamaktadır. Öncelikle paladyum katalizörü alkid halid ile birleştirilerek bir organopaladyum kompeksi oluşturur. Bu esnada paladyum sıfırdan, ikiye okside olmaktadır. Paladyum katalizörü bu aşamada halojen-karbon bağını kırmaktadır.



Şekil 2. 25 Suzuki kenetlenme reaksiyonunun oksidatif katılma basamağı [24]

2. Transmetalasyon

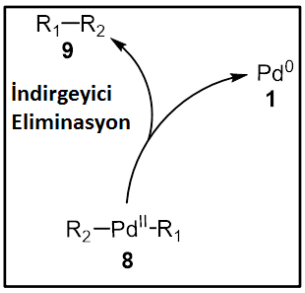
Ligandların bir türden diğerine transfer olduğu organometalik bir reaksiyondur. Bu aşamada bir baz varlığında organoboran bileşikleri transmetalasyona uğrarlar.



Şekil 2. 26 Suzuki kenetlenme reaksiyonunun transmetalasyon basamağı

3. İndirgeyici Eliminasyon

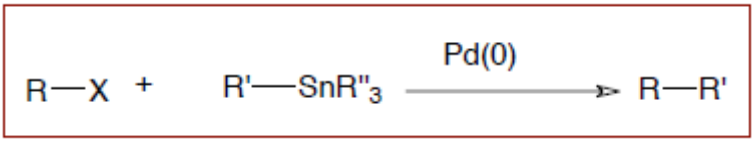
Bu son adımda Paladyum (II) indirgenerek Paladyum (0) olarak reaksiyondan çıkar [25].



Şekil 2. 27 Suzuki kenetlenme reaksiyonu indirgeyici eliminasyon basamağı

2.14.3 Stille Kenetlenmesi

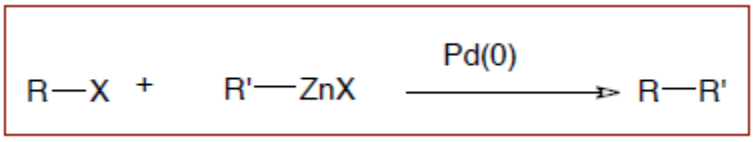
Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonuna alternatif başka bir kenetlenme reaksiyonudur. Borlu bileşikler yerine kalaylı organik bileşikler kullanılır. Stiren, aromatik ketonlar ve biaril bileşikleri için kullanılabilir.



Şekil 2. 28 Stille Coupling Reaksiyon Mekanizması

2.14.4 Negishi Kenetlenmesi

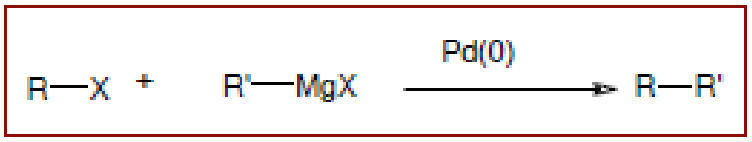
Organo çinko reaktiflerinin kullanılıp sonra yeniden kazanımını sağlayan organohalojenler ile yapılan bir başka kenetlenme reaksiyonudur.



Şekil 2. 29 Negishi Coupling Reaksiyon Mekanizması

2.14.5 Kumada Kenetlenmesi

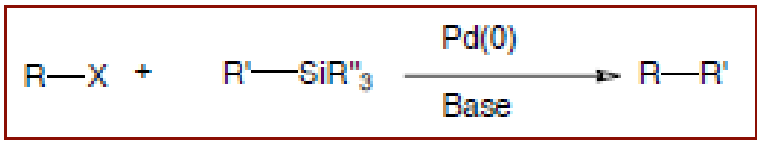
Halojenür bileşikleri ve gringnard reaktifleriyle yapılan çapraz kenetlenme reaksiyonudur.



Şekil 2. 30 Kumada Coupling Reaksiyon Mekanizması

2.14.6 Hiyama Kenetlenmesi

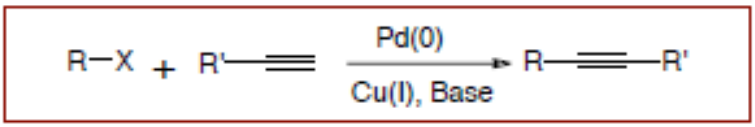
Organosilanlar ve halojenür bileşikleriyle paladyum katalizörlüğünde yapılan Suzuki kenetlenmesinde olduğu gibi bazik bir ortama ihtiyaç duyulan kenetlenme reaksiyonudur.



Şekil 2. 31 Hiyama Coupling Reaksiyon Mekanizması

2.14.7 Sonogashira Kenetlenmesi

Bu kenetlenme reaksiyonu aril ve alkenil Alkinlere son derece yararlı bir yol sunmaktadır. Alkin grubuna genellikle bakır tuzu ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilir. Amin bazı varlığında yapılan bir kenetlenme reaksiyonudur.



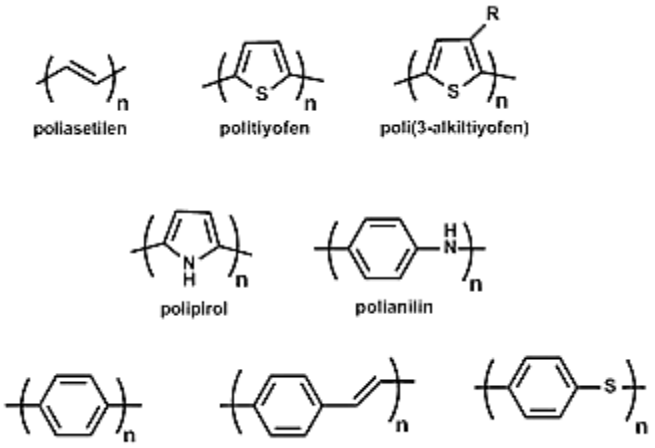
Şekil 2. 32 Sonogashira Coupling Reaksiyon Mekanizması

2.15 Polimerlerde İletkenlik

Bir maddenin elektrik iletme kabiliyeti o maddenin elektronik yapısı ile ilişkilidir. Bir maddenin iletkenliği o maddedeki yük taşıyıcılarının sayısına ve bunların hızına bağlıdır. Polimerlerdeki iletkenlik, madde boyunca hareket eden elektronların miktarına, hızına ve maddenin kristalitesine bağlı olarak değişmektedir. Yük hareketi maddenin düzenliliği ile artmaktadır [26].

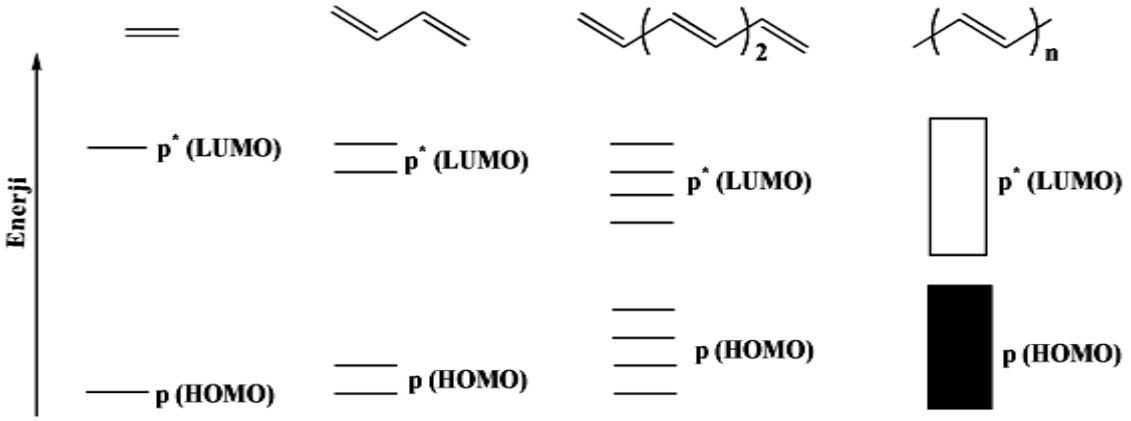
Sentezlenen ilk iletken polimer poliasetilendir ve Shirakawa tarafından sentezlenmiştir [27]. Bu polimerin oksitlenmesi ile elektriksel iletkenliğinde oldukça büyük bir artış olduğu gözlenmiştir [28]. İletken polimerler kristal yapılarında düzenli bir şekilde π- ve n- elektronlarının konjugasyonunu sağlayan doymamış bağlara sahiptirler. Bu konjugasyon sadece doymamış bağlar aracılığı ile sağlanmamakta, bunun yanı sıra

polimerin yapısında bulunan hetero atomların serbest elektronları ya da fonksiyonel gurupların katkıları ile de sağlanabilmektedir. İletken polimerlere örnek olarak poliasetilen, politiyofen, polipirol gibi diğer polimerler de verilebilir.



Şekil 2. 33 Bazı iletken polimerlerin yapıları

Bu polimerlerin en önemli ortak özellikleri karbon atomlarında sp_2 hibriti gösteren iskelete sahip olmalarıdır [28]. 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 moleküllü çift bağa sahip bileşiklerden ayrılırlar. Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramında enerji seviyeleri band oluştururarak birbirinden ayrılmaz ve normal π sistemlerine göre HOMO ile LUMO seviyeleri arasındaki fark daha azdır [28]. Küçük moleküllü π sistemleri ile konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları arasındaki fark şekil 2.34' te gösterilmiştir.



Şekil 2. 34 Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramları

2.16 Polimerlerde Elektriksel İletim

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 [29].

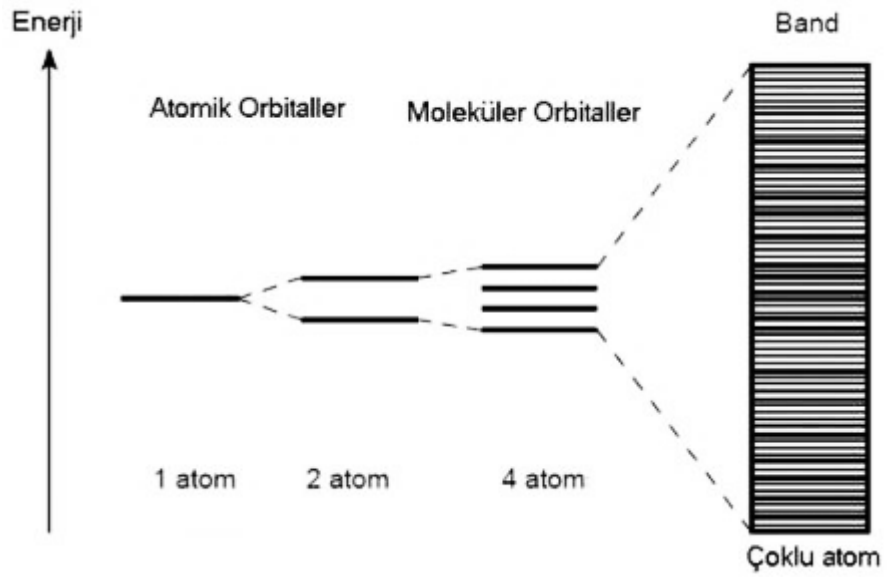
İletken polimerlerin en önemli ortak özellikleri karbon atomlarında sp^2 hibriti gösteren iskelete sahip olmalarıdır [28]. İletken polimerlerin sahip olduğu bu yapısal özellik, onlara π konjugasyonunun oluşmasını sağlar ve onları diğer polimerlerden ayırır. Yani, iletken polimerleri iletkenlik yönünden 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 moleküllü çift bağa sahip bileşiklerden ayrılırlar. Konjuge polimerlerin moleküler orbital diyagramında enerji seviyeleri band oluştururarak birbirinden ayrılmaz ve normal π sistemlerine göre HOMO ile LUMO seviyeleri arasındaki fark daha azdır [28].

Böyle özelliklere sahip olmalarına rağmen polimerler çok iyi iletken özellik sergileyememektedirler. Araştırma grupları iletkenliği artırmak için çeşitli çalışmalar yapmaktadırlar. Bunlardan özellikle poliasetilenin “dop” lanması ile polimerlerin

iletkenliğini önemli derecede arttırmışlardır [30]. Doplama ile polimerin iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasında yeni bandlar oluşturulur. Konjuge polimerlerin elektronik özelliklerinin ve iletkenliklerinin daha iyi anlaşılması için band teorinin incelenmesi gerekir.

2.16.1 Band Teorisi

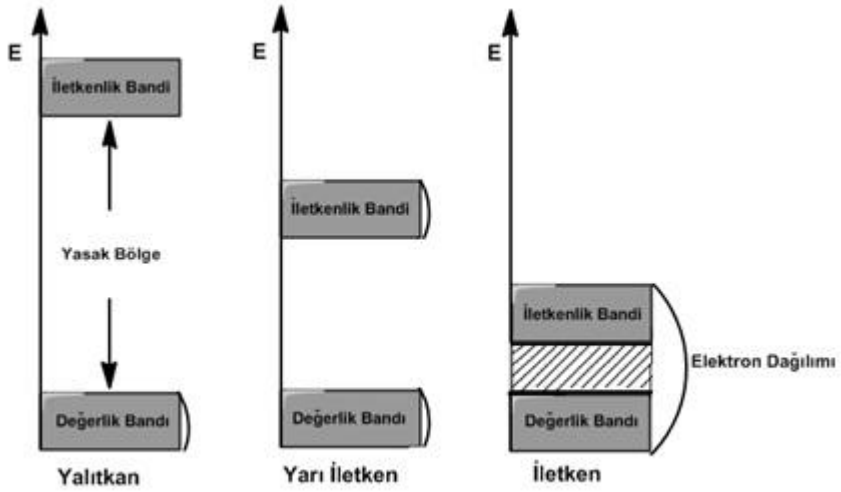
Bir molekülün veya atomun değerlik orbitalinde bir veya birden fazla boşluk var ise elektronlar, maddenin içinde kolaylıkla hareket edebilirler. Bir metalde, molekülün veya komşu atomların atomik orbitalleri üst üste çakışmaktadır. Bu atomik orbitallerin çakışması sonucunda moleküler orbital oluşmaktadır. Metaller birçok moleküler orbitale sahip oldukları için geniş bir enerji dağılımına sahiptirler ve sürekli görünümde enerji bandı oluşturmaktadırlar (Şekil 2.35).



Şekil 2. 35 Band oluşumunu gösteren diyagram

Şekil 2.35' de gösterildiği gibi bir molekülde bulunan atom sayısı arttıkça orbitallerin sayısı da artar ve buna bağlı olarak band aralığı azalır. Bu artış sürekli görünümünde bir enerji bandı oluşturmaktadır. En yüksek dolu moleküler orbital (Highest occupied moleculer orbitals, HOMO) değerlik bandıdır ve en düşük boş moleküler orbital ise (lowest unoccupied moleculere orbitals, LUMO) iletkenlik bandıdır. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki mesafeye band aralığı (band gap, Eg) denir. Bir materyaldeki

iletkenlik, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronların serbest olarak hareket etmesi ile oluşur. Sonuç olarak bir materyaldeki iletkenlik, band seviyesine bağlı bir parametredir (şekil 2. 36).

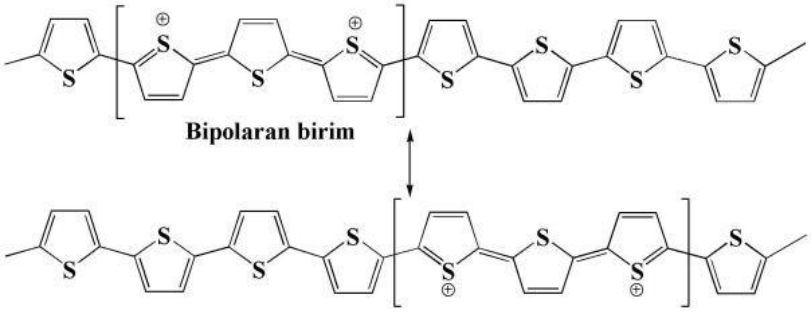


Şekil 2. 36 Metal, yarı iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı

Maddeler band teoriye göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar [28]. Metaller oldukça iletkendirler ve kısmi dolu bandlara sahiptirler. Yarı iletkenler ise dolu değerlik bandına ve boş iletkenlik bandına sahiptirler [28]. Yarı iletkenlerde elektronlar bu iki band arasındaki yasaklanmış enerji aralığını kolayca aşamazlar. Ancak, fotokimyasal veya termal olarak uyarılmaları vasıtasıyla “band gap”i aşarak iletkenlik bandına geçebilirler [28]. Böylece maddenin iletkenliği sağlanmış olunur. Yalıtkanlardaki durum yarı iletken maddelerdekine benzerdir, ancak yalıtkanlardaki yasaklanmış enerji aralığı çok daha büyüktür [28] ve ne termal ne de fotokimyasal yolla bu “band gap” aşılamaz.

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 [28]. 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 [28]. Böyle bir durumda polimerin “band gap”i termal olarak aşılamayacak

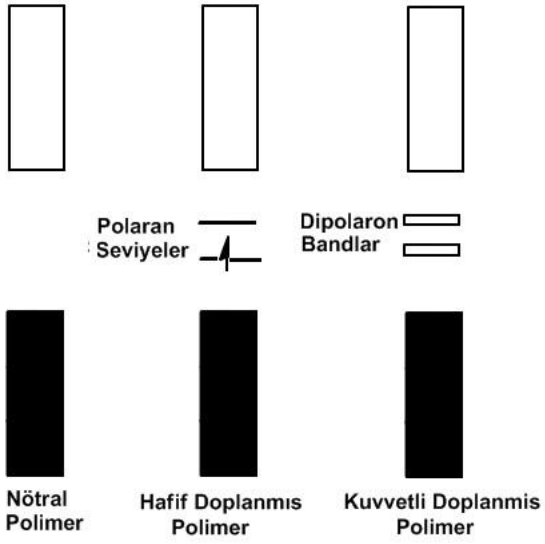
hale gelir. Bu problemi gidermek için iletken polimerlerde “doplama” işlemi geliştirilmiştir. Şekil 2. 37’ da politiyofenin doplanmış hali görülmektedir [28].



Şekil 2. 37 Doplanmış politiyofen

2.16.2 İletken Polimerlerde Doplama İşlemi

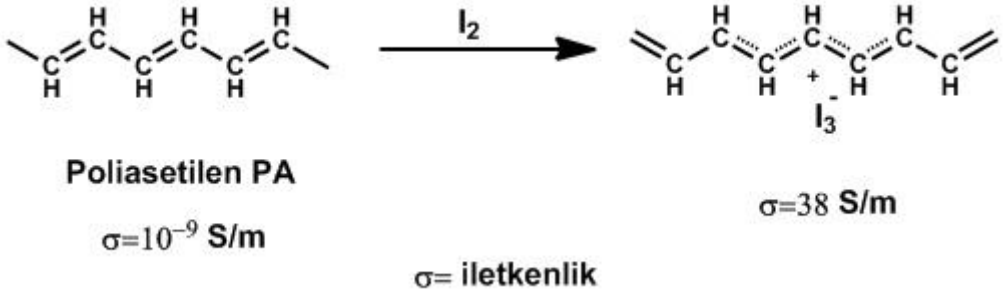
Bir maddeye uygun bir yöntem ile elektron kazandırılması veya uzaklaştırılması işlemine doplama veya dop etme denir. Konjugasyona sahip polimerler üzerinde iki tip doplama işlemi gerçekleştirilebilir. Bunlar biri, AsF_5, I_2 ve HF gibi yükseltgeyiciler kullanılarak uygulanan p-doping işlemi diğeri ise Li, Na ve K gibi indirgeyiciler kullanılarak gerçekleştirilen n-doping işlemidir. Her iki doplama işleminde de yük transfer reaksiyonları sonucu polaron yükler ve serbest elektronlar oluşturulmuş olunur [28]. Doplama esnasında, başlangıçta eğer seviye başına sadece bir elektron uzaklaştırılırsa radikal katyon oluşur ki, bu yapı “polaron” olarak bilinir [28]. Daha fazla oksidasyon yapılırsa eşleşmemiş olan diğer elektron da uzaklaştırılır ve “bipolaron” yapı oluşur [28]. Polaran ve bipolaran yapıların enerji seviyeleri şekil 2. 38’ da gösterilmiştir.



Şekil 2. 38 Polaron ve bipolaron polimerlerde enerji seviyeleri

Polimere uygulanan doplama işlemine bağlı olarak meydana gelen polaron veya bipolaron yapılardaki serbest elektronlar metallerde bulunan elektron akımı oluşturan serbest elektronlara benzemektedirler [31]. Polimer zincirinde bulunan polaron yapı sayısı arttıkça iletkenlik de buna bağlı olarak değişmektedir. Oluşan elektronların akışı rezonans ile sağlandığından metallerdeki elektronların çarpışma olasılığı polimerde daha az olmaktadır.

H. Shirakawa ve arkadaşları 1977 yılında, ilk olarak poliasetilen polimerini iyot buharı ile dopladıklarında, polimerin iletkenliğinin $\sigma = 10^{-9}$ S/cm' den $\sigma = 38$ S/cm' e arttığını gözlemişlerdir. Doplama ile oluşan polaron yapı şekil 2. 39' de gösterilmiştir



Şekil 2. 39 Poliasetilenin doplama ile oluşturulan polaron yapısı

2.16.3 İletken Polimerlerde Hopping İşlemi

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması yük taşıyıcılarının hareketine oldukça bağlıdır. Doping işlemi ile polimerik yapıda oldukça fazla sayıda yük taşıyıcıları oluşturulur. Bu yük taşıyıcılarının hareketliliği polimerin iletkenlik derecesi açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir. İletken polimerlerde bu elektriksel yük taşıyıcılarının hareketi için üç olasılık vardır. Yük polimer zinciri boyunca taşınabilir, komşu polimerlere zıplayabilir veya farklı genişlikte hopping işlemi yer alabilir.

2.17 İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

Aşağıda ticari örnekleri verilen malzeme listesi, Heeger'in, Mac Diarmid ve Shirakawa'nın buluşlarının, iletken polimerlerin daha sonraki gelişimi üzerine etkilerini göstermesi açısından önemlidir. Polimerlerin kullanımına yönelik temel ilgi, polimer filmlerin oluşum sürecinde çözelti kullanılarak düşük maliyetli üretimler üzerinedir. Örneğin, hafif veya yumuşak displaylar ve entegre devreler, teorik olarak basit inkjet printer teknikleri kullanılmasıyla imal edilebilirler.

Katkılanmış polianilin bir iletken ve elektronik devrelerin elektromanyetik perdelenmesi için kullanılmaktadır.

Polistirensulfonik asit ile katkılanmış Poli(etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimeri, pohotografik emülsiyonlar üzerine elektrik boşalmalarını önlemek için bir anti-statik kaplama malzemesi olarak imal edilmiştir ve polimerik ışık yayınlayan cihazlarda hole enjekte eden bir elektrot olarak da kullanılmaktadır.

Poli(fenilenvinilen) türevleri, elektroluminesans displayların (mobil telefon displayları) pilot üretiminde kullanılacak aktif katmanlar için en büyük adaylardan biridir.

Poli(dialkilfloren) türevleri, ful renkli video matris displaylardaki yayınlayıcı (emissive) katman için kullanılmaktadır.

Politiyofen türevleri, alan etkili transistörlerin yapımını vaat ediyor. Bunların süpermarket kontrollerinde (checkout) kullanılması mümkün olabilir.

Polipirol türevleri mikrodalga soğuran “gizli: stealth” (radara yakalanmaz) ekran kaplaması olarak test edilmiştir. Ayrıca çeşitli algılama cihazlarının aktif ince katmanı olarak da kullanılabilmektedir.

İletken polimerlerin diğer mümkün uygulamaları süperkapasitörler ve elektrolit-tipi kapasitörleri içermektedir. Polianilin gibi bazı iletken polimerler, birçok protonasyona ve osidasyona uğramış biçimlerinin bir sonucu olarak geniş bir aralıkta renklenme gösterirler. Bunların bu elektrokromik özellikleri, örneğin, yazın güneş ışığını absorbe eden (akıllı: smart) pencereler yapılmasında kullanılabilir. Polimerlerin sıvı kristal üzerine bir avantajı, büyük sayfalar (çok büyük kâğıt yapraklar) biçiminde üretilebilmeleri ve sınırsız görüş açısına sahip olmalarıdır. Bu polimerler genellikle, elektron-tabancalı displaylar kadar hızlı tepki vermezler. Çünkü, dopantların, polimerin bir ucundan bir ucuna göç etmesi için belli bir zamanın geçmesi gerekir. Fakat buna rağmen, birçok uygulamalar için yeterince hızlıdırlar.

2.17.1 OLED (Organik Işık Yayan Diyotlar)

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 [32].

Organik materyallerin zayıf da olsa elektrik iletme kabiliyetine sahip olduğu ilk kez 1948 yılında gözlenmiştir [33].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 [34].

Matsunaga ile birlikte de, aromatik hidrokarbonlara halojen katkılamanın (doping) hayli yüksek iletkenliğe sahip organik materyaller verdiğini bulmuşlardır [35].Onların bu çalışmalarından sonra iletken polimerler ve süper iletkenlerin yanı sıra, çeşitli yarı iletken, iletken organik materyaller incelenmiştir [36-38].Konjuge polimerlerin keşfi ve gelişimi [39] ile birlikte de organik materyal kimyası OLED "Organic Light-Emitting Device" materyallerle tanışmıştır.

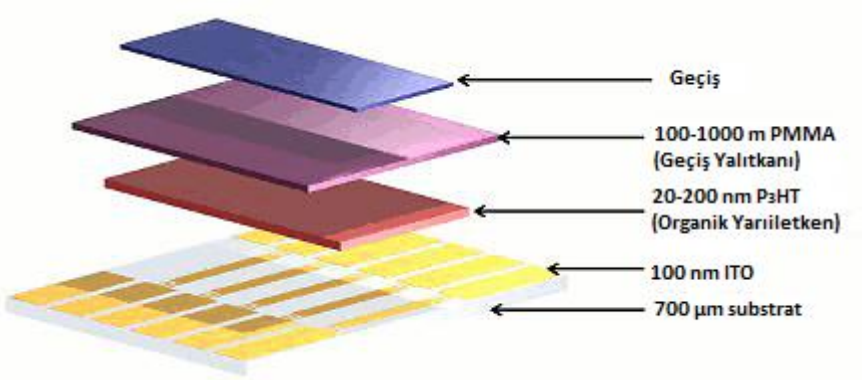
OLED materyallerin, genel olarak bir anot, bir katot ve organik tabaka olmak üzere üç tabakadan oluştuğu söylenebilir. Organik tabaka biri ışın yayıcı diğeri iletken tabaka olmak üzere iki ya da daha fazla tabakadan oluşabilmektedir [40-41]. Ancak daha fazla bileşenin bir araya getirilmesi ile daha karmaşık ve yüksek etkinlikli OLED materyaller tasarlamak da mümkündür.



Şekil 2. 40 OLED düzeneği

2.17.2 Organik İnce Film Transistörler (OTFT)

Organik yarı iletken temelli “field –effect transistor” (OFETs) ilk olarak 1987 yılında tanımlanmıştı [42]. Günümüzde ise ilgi odağı olmuşlardır [43]. Günümüzde alan etki transistörler (FET) mikro elektroniğin en önemli öğelerinden biridir. Özellikle transistörler hem elektronik devrelerde hem de aygıt ayırıcı olarak kullanılmaktalar.



Şekil 2. 41 Şematik olarak OFET in gösterilmesi

Yarı iletken materyalden oluşan FET source(kaynak) ve drain(çekici) elektrodlar arasına yerleştirilir. Üçüncü elektrod olan gate yalıtkan materyal ile yarı iletken plakadan izole edilir. Eğer negatif bias voltaj gate üçüncü elektrod olan “gate” te 20 uygulanırsa, threshold voltaj elektronları yalıtkan plaka ara yüzeyinden yarı ıletken plakaya itilerek geçmesi sağlanır. Bu geçişler esnasında delikler veya boşluklar oluşturularak materyalın iletken olmasını sağlar. Bu nedenle, transistör “ON” konumunda kalır ve akım source ve drain arasında geçebilir. Sıfır bias gate voltajda plakalar arasındaki geçişleri azalır ve materyal yalıtkan olur. Transistör “OFF” konumunda kalır ve source ile drain arasında akım geçmez.

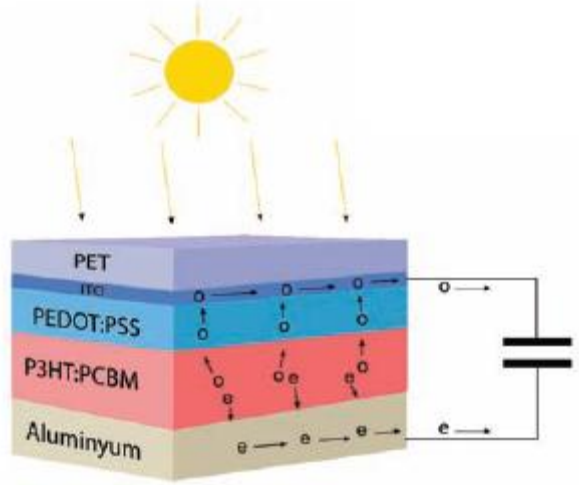
2.17.3 Organik Güneş Pilleri

Organik güneş pilleri temel olarak, güneşten gelen ışığı aktif bir polimer tabakası ile absorbe ederek doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir aygıttır. İnorganik güneş hücrelerinden farklı olan özellikleri, geniş yüzeylere kaplanabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolay üretilebilmesi olarak sayılabilir. Bu özelliklerin yanı sıra organik kimyadaki gelişmeler ile birlikte, hücredeki polimer tabakalara daha farklı özellikler kazandırılabilir olması bu teknolojinin en önemli özelliklerindendir [44].

Diger organik yarı-iletken aygıtlar gibi ince filmlerden olusan güneş pillerinde farklı film biriktirme yöntemleri, pek çok polimer ve bunların karısımı denenmiştir.

Şu ana kadar en önemli güç çevrimi verimlerinden biri P3HT yarı-iletken polimeri ve bir karbon-60 türevi olan PCBM’nin homojen karısımı halinde yüzeye kaplandıgı yöntemin sağladığı görülmüştür.

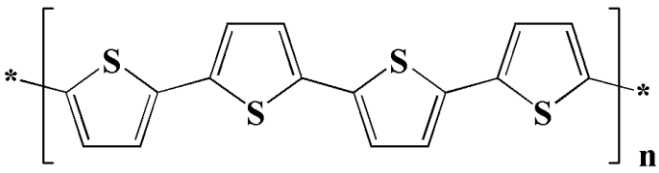
Iki elektrodun arasına P3HT: PCBM karısımının sandviç edilmesiyle meydana gelen bir polimer güneş pilinin detaylı gösterimi şekil 2. 42’ deki gibidir. Esnek ve saydam ITO kaplı PET yüzey üzerine sırasıyla delik-taşıyıcı katman olarak bilinen PEDOT: PSS, aktif karışım P3HT:PCBM ve son olarak aluminyum kaplanarak güneş hücresinin üretimi gerçekleşir [45].



Şekil 2. 42 P3HT, PCBM güneş pili düzeneği [47].

2.18 Politiyofenler

Tiyofenler, düşük toksisiteleri ve yüksek farmasotik aktiviteleri nedeni ile ilaç endüstrisinde büyük öneme sahiptirler [46-47]. Son yıllarda ise 3- ve 3,4-substituye bileşikler, ilginç elektrik, elektronik [47] ve optik özellik [48] gösteren π-konjuge oligomer ve polimerlerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Şekil 2. 43' de politiyofenlerin genel yapısı görülmektedir. Özellikle 3 pozisyonunda hacimli alkil grubu içeren politiyofenler, "Light Emitting Diode (LED)" ların hazırlanmasında kullanılırlar [47]. Politiyofenlerin gösterdiği yüksek termal, kimyasal, çevresel kararlılıkları ve kolay uygulanabilirlikleri nedeni ile de iletken polimerlerde kullanılırlar [49].



Şekil 2. 43 Politiyofen yapısı

Tiyofen molekülünün 3- veya 3, 4- konumlarına yapılan sübstitüsyonlar sonucunda polimerin konformasyonel ve optik özelliklerinde önemli değişiklikler yapılmış olunur [48-50]. Örneğin, poli(3-alkiltiyofen) organik çözücülerde yeterli derecede çözünürlüğe sahiptir [50]. Diğer taraftan, 3 ve 4 pozisyonlarına yapılan alkil sübstitüsyonu ile stereoregularite sağlanabilmektedir.

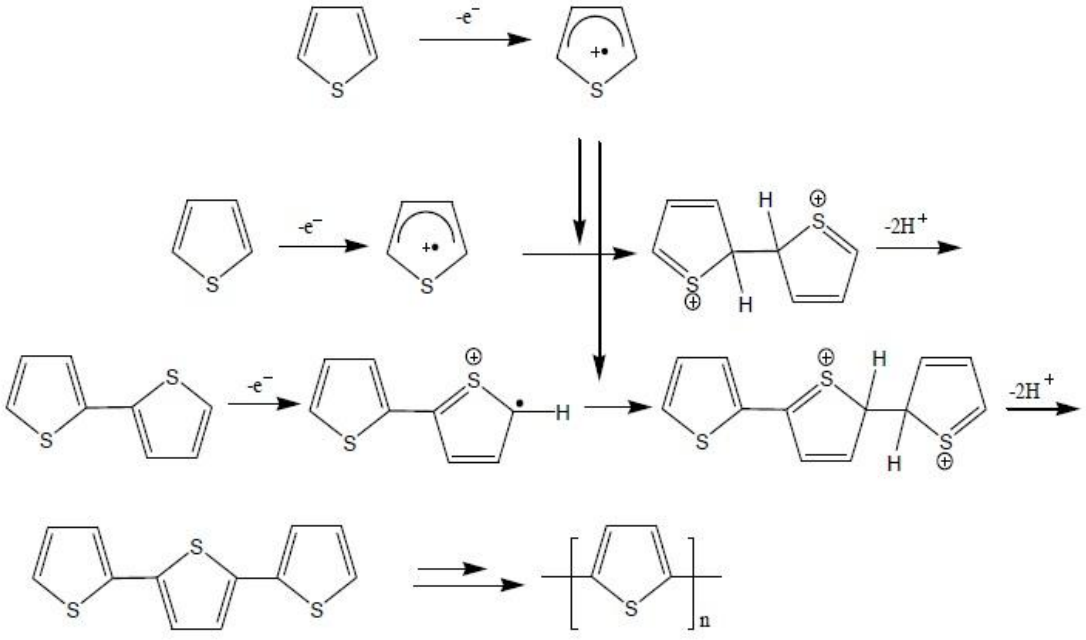
Ancak bu örneklerde kullanılan alkil sübstitüsyonu, “band gap”in büyümesine ve iletkenliğin düşmesine neden olur [50]. Bu nedenlerden dolayı tiyofen molekülüne sübstitüye olan grubun polimere sağladığı özelliği bilmek gerekir.

2.19 Politiyofenlerin Sentezi

Tiyofen türevli bileşikler esas olarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak iki ana metod ile polimerleştirilmiştir. Bunların içinde en yaygın kullanılan elektrokimyasal polimerizasyondur.

2.19.1 Politiyofenlerin Elektrokimyasal Olarak Sentezi

İlk kez Diaz tarafından gerçekleştirilen elektrokimyasal oksidasyon yöntemi, kolaylığı açısından, günümüzde polimer eldesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Elektropolimerizasyon mekanizması hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Fakat yapılan çalışmalar ışığında önerilen en uygun mekanizma şekil 2. 44’ da gösterilmiştir.



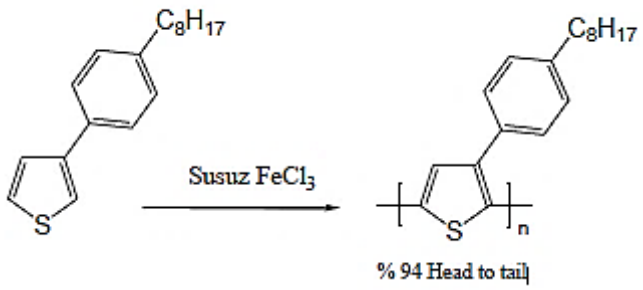
Şekil 2. 44 Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu

Şekil 2. 44’ te gösterildiği gibi elektropolimerizasyon ile tiyofen molekülünden bir elektronun uzaklaştırılması sonucunda radikal katyon oluşur. Oluşan radikalik katyonlar

birbirleri ile birleşirler ve monomerden daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip dimerleri oluştururlar. Bu dimerlerin potansiyeli daha düşük olduğu için polimerizasyon hızlanır. Burada oligomerlerdeki tekrarlananan ünite sayısının artması sonucu oksidasyon potansiyeli azaldığı için polimer eldesi hızlı olmaktadır. Tiyofenlerin 2 ve 5 numaralı karbonlarının reaktif olmaları ve protonlarının kolay uzaklaşmasından dolayı, elektropolimerizasyon bu karbon atomları üzerinde ilerlemektedir.

2.19.2 Politiyofenlerin Kimyasal Olarak Sentezi

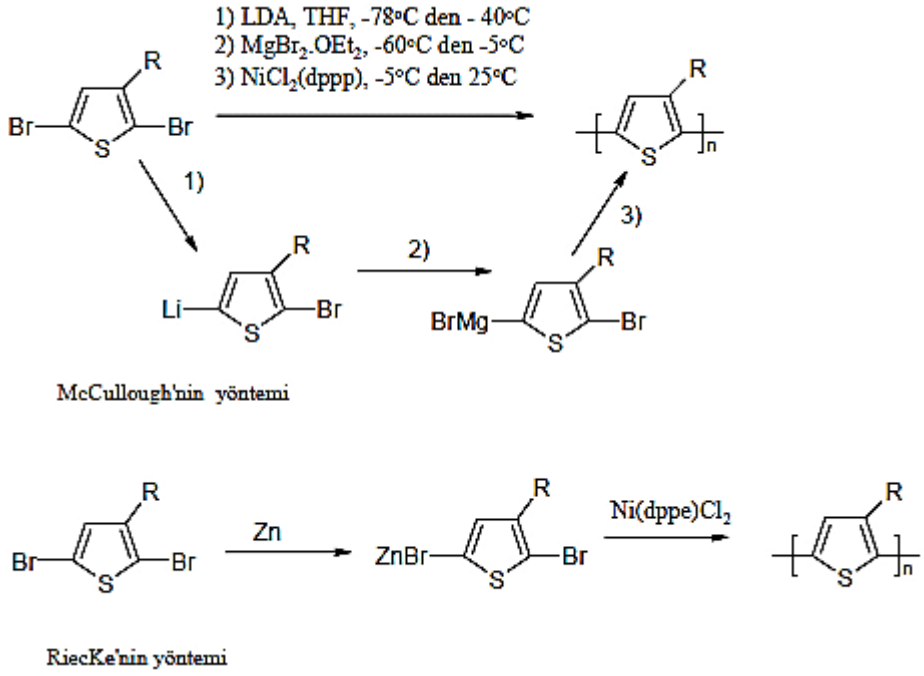
İletken polimerler, tiyofenin oksidasyonundan veya 2,2'-bitiyofenlerin arsenikpentaflorür (AsF5) ile reaksiyonu sonucu oluşturuluyordu. Fakat arsenik pentaflorürün zehirli olmasından dolayı bu metot uzun süre kullanılamadı. Daha sonra Yoshia ve diğerleri tarafından daha kullanışlı bir metot olan FeCl3'ün susuz kloroformda yükseltgeyici olarak kullanılması ile yüksek verimli polimer elde edilmektedir. Son zamanlarda bilim adamları FeCl3 ile regioselektif polimerler sentez etmektedirler. Örneğin şekil 2. 45'de görüldüğü gibi 3-(4-oktilfenil)-tiyofen monomeri, FeCl3'ün yavaş yavaş ilavesi ile % 94 gibi yüksek head to tail ürün elde edilmektedir.



Şekil 2. 45 3-(4-oktifenil)-tiyofenin kimyasal ve regioselektive polimerizasyonu [51].

Diğer bir polimerizasyon yöntemi de organometaller aracılığı ile politiyofenlerin sentez edilmesidir. Önceleri politiyofen sentezinde organomagnezyumun çok çeşitli türevleri ve nikel katalizörü yaygın olarak kullanılıyordu. Ürün verimi % 40-60 arasında olmaktadır. Daha sonra katalizör olarak Ni(dppp)Cl2[Nikel 1,2- bis(difenilfosfin)propan klorür] kullanılması sonucu verim % 90'a kadar çıkarılmıştır. Head-to-tail polimerizasyonu bu yöntem ile de çok başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Buna

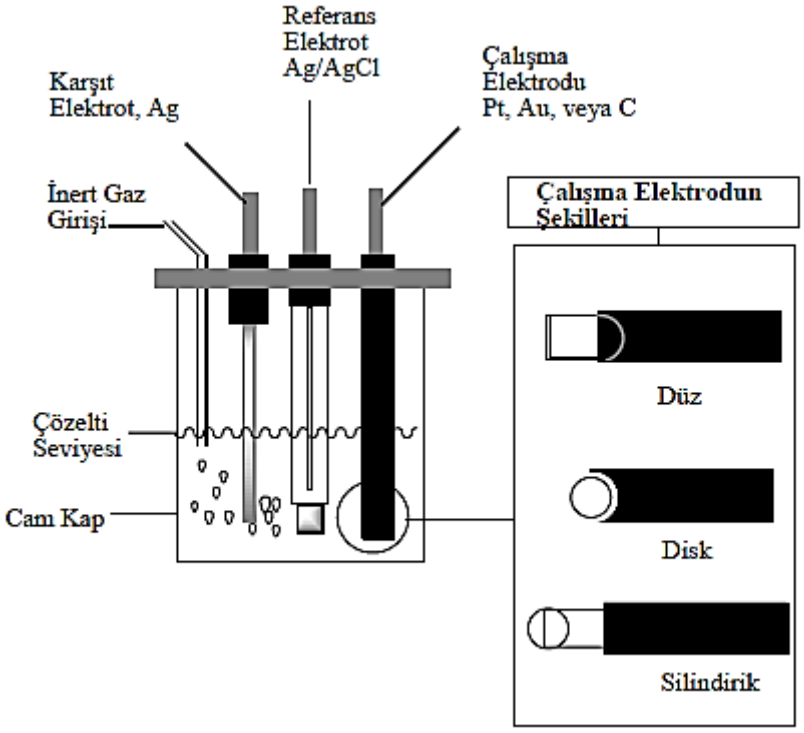
rağmen elektropolimerizasyon yöntemi daha uygun bir yöntemdir**.** Organometaller ile politiyofenlerin sentezine örnek şekil 2. 46' de verilmiştir. Günümüzde birçok fonksiyonel gruplu polimerlerin sentezleri organometaller kullanılarak yapılmaktadır.



Şekil 2. 46 Organometaller ile tiyofen türevli monomerlerin polimerleştirilmesi [48].

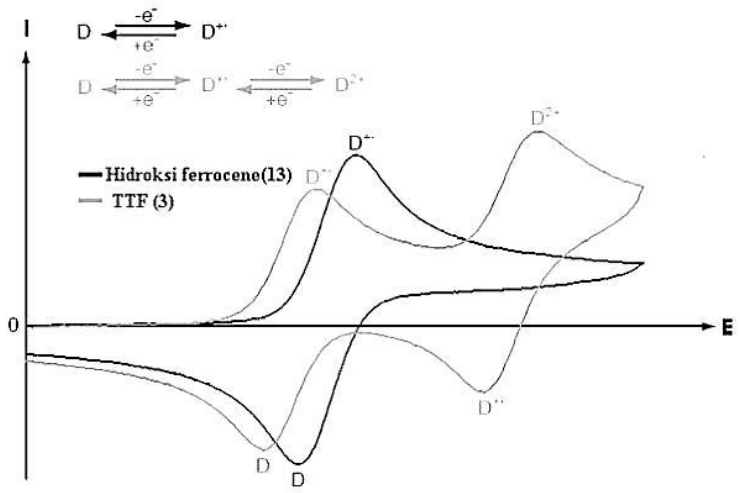
2.20 Döngüsel Voltametri

Siklovoltammetrinin tam olarak türkçe karşılığı dönüşümlü voltammetri olup, siklovoltammetri veya cyclic voltammetry olarak Türkçe kaynaklarda yer almaktadır. Dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde olmalıdır. Organik bileşiklerde siklo voltametrinin kullanımı özet olarak; elektron verme kolaylığına sahip donor veya benzeri kimyasal maddelerin elektrolitte çözülmesi sağlanır ve üç elektrod çözeltiye sırası ile yerleştirilir (Şekil 2. 47). Daha sonra çalışma elektroduna zamana bağlı olarak değişen ve akım potansiyel uygulanır. Referans elektrod doğrultusunda meydana gelen akım potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülür. Siklovoltammetri bileşiklerin yükseltgeme ve indirgeme potansiyellerinin ölçülmeleri yanısıra, bileşiklerin elektro aktivite özelliklerinin belirlenmesi ve çalışılması, indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarının yapılması, elektrodlarının yüzey kaplaması gibi çalışmalarda kullanılmaktadır.



Şekil 2. 47 Siklovoltametri Düzeneği

Siklo voltammetri de kullanılan elektrotlar çalışma, referans ve karşıt elektrotlardır. Bu elektrodların özellikleri ve işlevleri aşağıda kısa olarak açıklanmıştır. Referans elektrod; enellikle gümüş /gümüş klorür(Ag/AgCl) Referans elektrod g veya doymuş kalomel (SCE) den yapılan, sabit ve bilinen bir potansiyele sahiptir. Dönüşüm, referans elektrod ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkından oluşan potansiyel ile gerçekleşmektedir. Karşıt elektrod; Karşıt elektrod aynı zamanda iletken elektrod(counter) olarak da bilinmektedir. Karşıt elektrodun görevi belli bir kaynaktan çözelti ortamına akım saşlamak ve bu akımı doğru bir şekilde sürdürmektir. Çalışma elektrodu; Siklik voltametri çalışmasında kullanılan en önemli elektroddur. Platin, gümüş, altın, ın olarak örnek verilen bir elektron donor cam karbon, nikel ve paladyum gibi değişik materyalden yapılabilmektedir. Analitin(elektrolit çözeltisinde çözünen madde) yükseltgeme ve indirgeme aşamaları burada gerçekleşmektedir. Siklo voltametri çalışmalarında çok yaygın hidroksiferrrocene [53] ve iki elektro donor TTF [28] maddelerin dönüşüm voltammetri diyagramları şekil 2. 48’ de gösterilmiştir.



Şekil 2. 48 Tek elektro “donor” ferrocene ve iki elektro “donor” TTF (Tetrathiofulfalene) maddelerinin geri dönüşümlü siklik voltagramları

Voltaj (E) sıfırdan başlayarak arttırıldığında akımda (I) sıfırdan başlayarak artmaktadır. Bu olay “donor” bir madde olan ferrocene maddesinin (D) katyon radikal “donora”(D+.) yükselmesine neden olmaktadır. TTF bileşiklerinde ise yükseltgenme (D2+.) kadar devam etmektedir. Oksidasyon ve indirgeme potansiyelleri arasındaki fark yarım dalga potansiyel (E1/2) olarak adlandırılır. Bu donor ne kadar kolay okside olursa o derece iyi bir iletkenliğe aday olacağı hakkında bilgi vermektedir. Materyallerin özelllikleri türevlendirme veya değişik yöntemler ile elde edilebilmektedir. Bu özellikleri nedeni ile değişik uygulama alanlarında potansiyel, donorun ne kadar kolay okside olduğu hakkında bilgi vermektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bromobenzen (%99, Sigma-Aldrich) , 2,5-dibromotiyofen (96%, Alfa Aesar), tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) (99%, Aldrich), trietilborat (99%, Sigma-Aldrich), 1,6M' lık hekzan içerisinde saklanmış n-Bütil lityum çözeltisi (99%, Alfa Aesar), tiyosalisilik asit (98%, ABCR), sülfürikasit (H_2SO_4, %98, Merck), hekzan (99,5%, Merck), etilasetat (99%, Merck), tetrahidrofuran (THF, ≥99,9%, Merck), *N,N'*-dimetilformamid (DMF, 99,5%, Merck), etanol (≥99%, Merck), 2-metiltetrahidrofuran (≥98%, Merck), dietileter (99,7%, Merck), diklorometan (DCM, 99%, Merck), kloroform ($CHCl_3$, 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.

GC-MS analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Enstrumantel Analiz Laboratuvarı'nda,

Agilent 6890N GC-System-5973 IMSD cihazı ile ölçüldü.

Polimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi, THF bazlı (Agilent 1100) pompa ve refraktif indeks dedektörü (Agilent 1100s) olan Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçüldü.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (1H NMR, 13C-APT NMR, COSY NMR) Yıldız Teknik Üniversitesi'nde "Bruker-500 MHz NMR" cihazıyla $CDCl_3$'de alındı.

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

Fotoliz işlemi, Macam Flexicure cihazı ile iki ucu kuvartz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinde yapılmıştır.

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 işlemini yapmak için Julabo FT902 marka daldırmalı soğutucu kullanılmıştır.

3.3 Susuz Tetrahidrofuran Hazırlanması

Tetrahidrofuran, azot atmosferi altında ve Na metali ile benzofenon varlığında yaklaşık 4 saat kaynatıldıktan sonra destillenerek taze olarak kullanıldı.

3.4 Kolon kromatografisi

Kolon kromatografisi fiziksel bir ayırma ve saflaştırma yöntemidir. Bu yöntemle ana ve yan ürünlerin ayrılmasında hem de onların saflaştırılması sağlanılır. Adsorban olarak

Silika Gel’den faydalanılmıştır. Saflaştırılıcak karışımlar uygun çözücü sistemi seçildikten sonra hazırlanan kolona özenli bir şekilde aktarılmıştır.

BÖLÜM 4

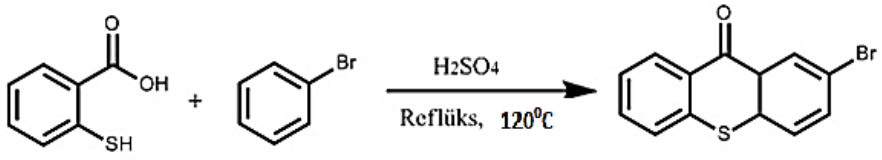
DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 2-bromo-4aH-tiyokzanten-9(9aH)-on (TX-Br) Molekülünün Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

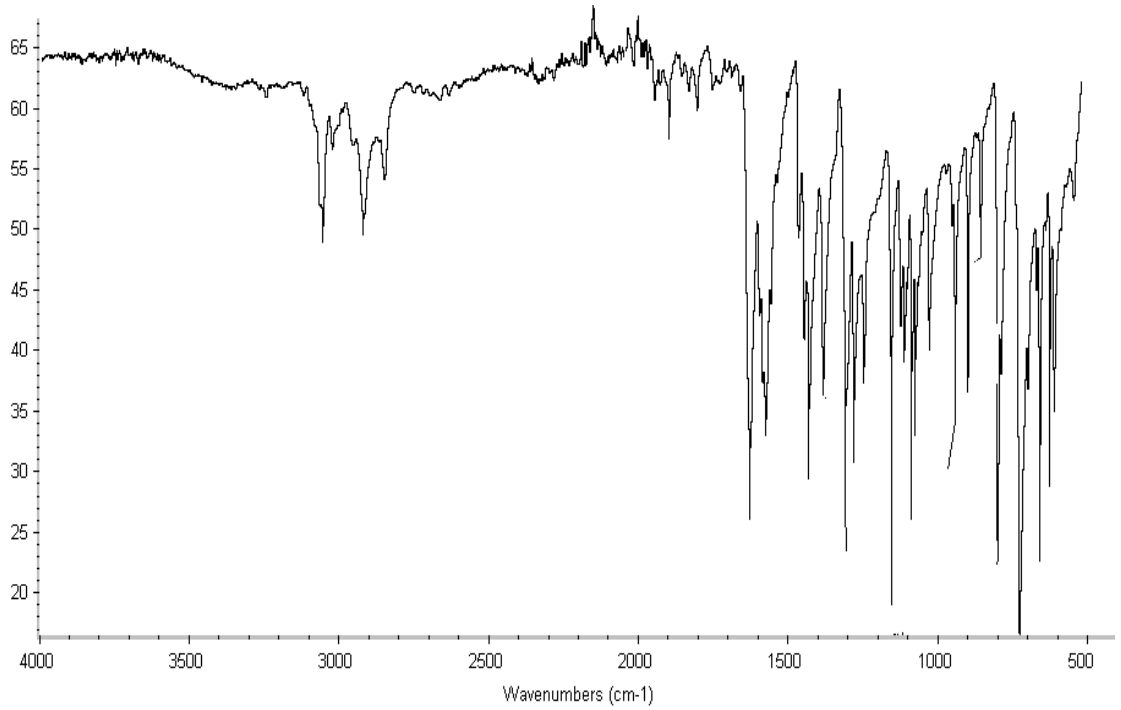
4.1.1 2-bromo-4aH-tiyokzanten-9(9aH)-on (TX-Br) Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu

İki boyunlu Reaksiyon balonu içerisinde bulunan tiyosalisilik asit (0.240g, 1mmol) üzerine 8 mL derişik sülfürik asit, yavaşça ilave edilmiştir. 15 dakika boyunca karıştırılan karışımın üzerine bromobenzen (0,63ml, 6 mmol) 15 dakikalık bir süre içerisinde yavaşça ilave edilmiştir. Reaksiyon 120 ^{0}C sıcaklıkta, 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. 4 saatin sonunda reaksiyon karışımı hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek süzgeç kağıdından süzülerek, elde edilen ürün vakum etüvünde kurutulduktan sonra kloroform ile kolon kromatografisi yöntemi saflaştırılmıştır. (Verim: % 45) (Şekil 4. 1) [53].

MA ($C_{13}H_7BrOS$): 291 g mol-1, GC-MS, m/z (%): 291 (M+).



Şekil 4. 1 Tx-Br Molekülünün Sentezi



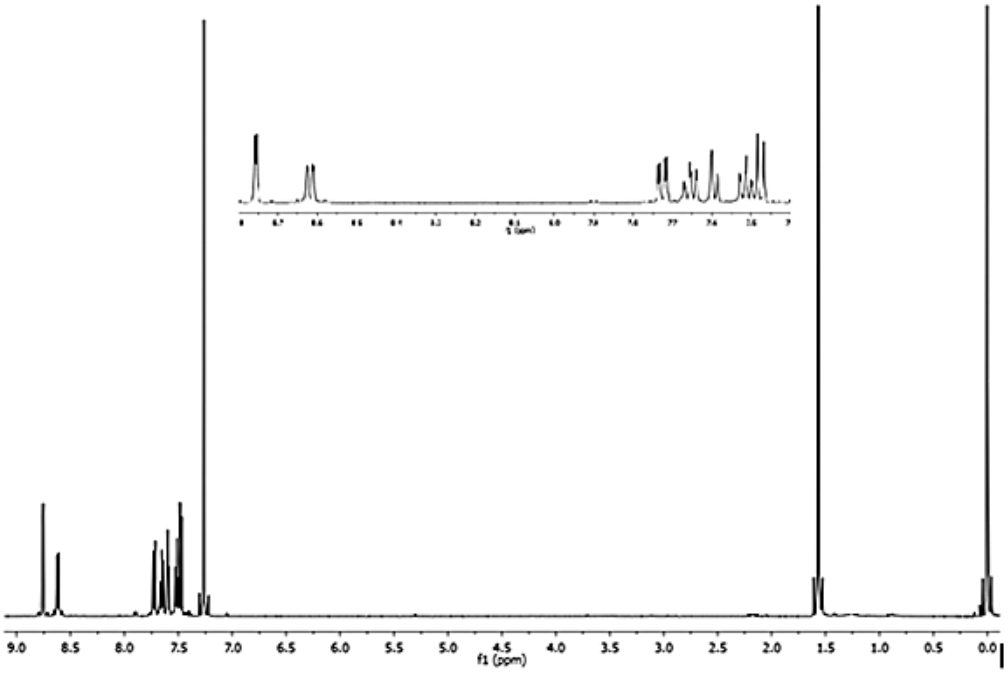
Şekil 4. 2 TX-Br Molekülünün FT-IR Spektrumu

IR (ATR): 3059 (aromatik), 1686 (C=O), 1578 (C=C) cm^{-1}.

Maddenin IR spektrumundan da anlaşılacağı üzere, 3000 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik bir yapının varlığını belirtmektedir. 1650 cm^{-1} ' deki pik ise yapıdaki karbonil grubuna ait piktir. Aromatik bölgedeki konjuge çifte bağdan dolayı 1600 cm^{-1} de de bir gerilme bandı görürüz.

Ayrıntılı karakterizasyon GC-MS ve ^{1}H-NMR teknikleriyle gerçekleştirildi. ^{1}H-NMR grafiği şekil 4. 2' de gösterilmektedir.

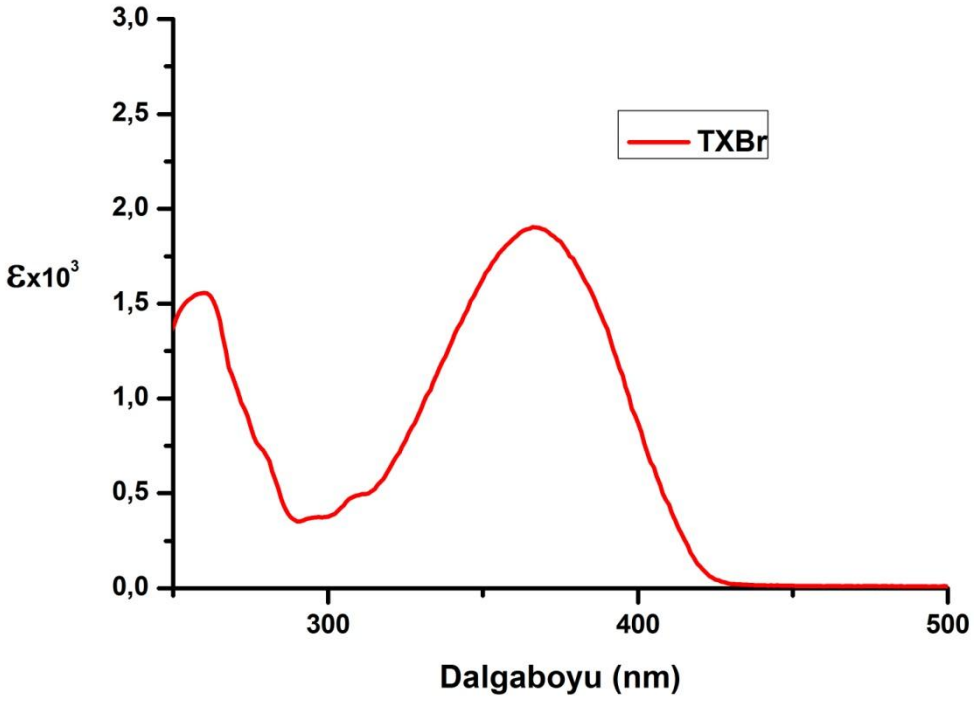
^{1}H-NMR (250 MHz) $CDCl_3$: 7,44 – 8,77 (8H, aromatik) (Şekil 4.2).



Şekil 4. 3 Tx-Br' nin CDCl3' de alınan 1H-NMR spektrumu

4.1.2 TX-Br' nin Absorpsiyon Spektrumu

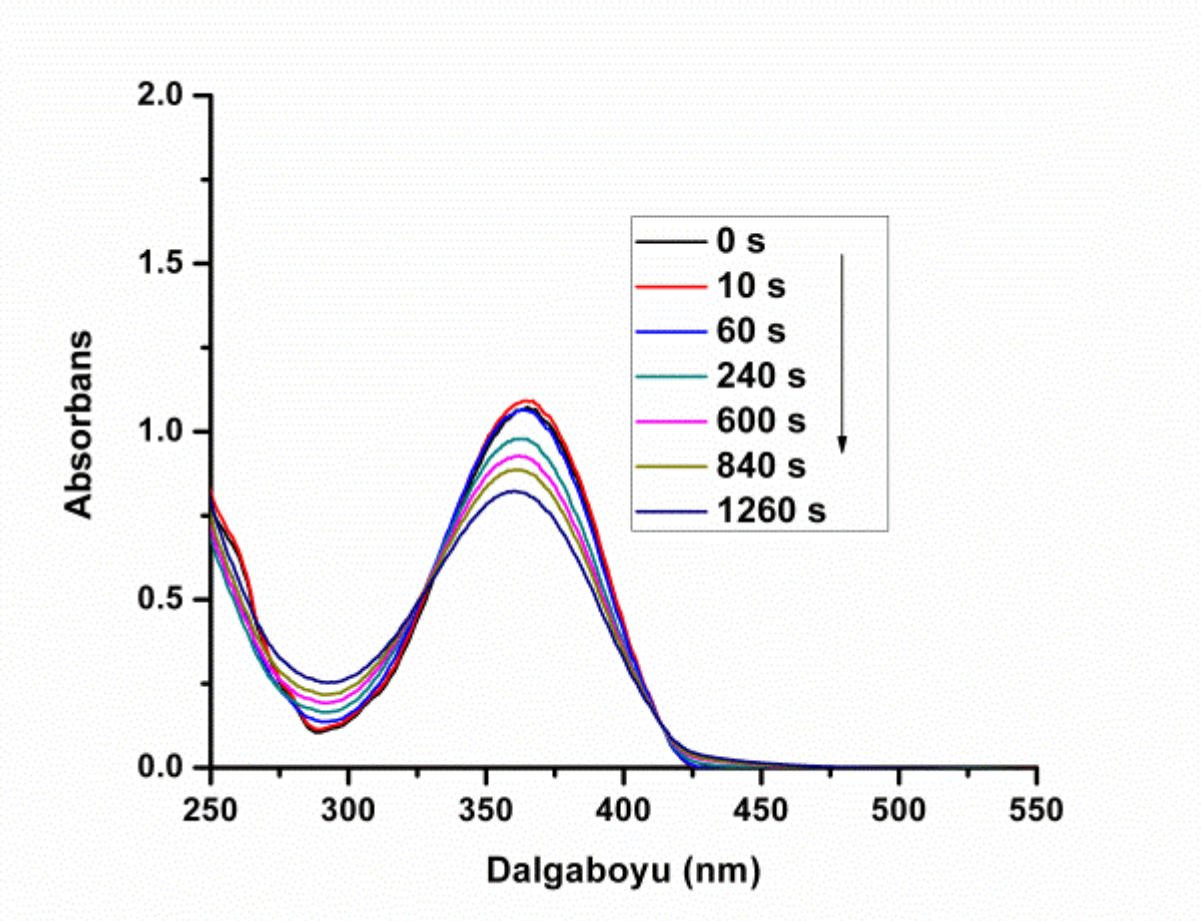
TX-Br fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu kloroform çözücüsü kullanılarak alınmış olunup şekil 4. 4' te gösterilmektedir. TX-Br' un absorpsiyon spektrumundan molar absorptivite katsayısı ε_{365}: 1900 L. $mol^{-1}.cm^{-1}$ bulunmuştur.



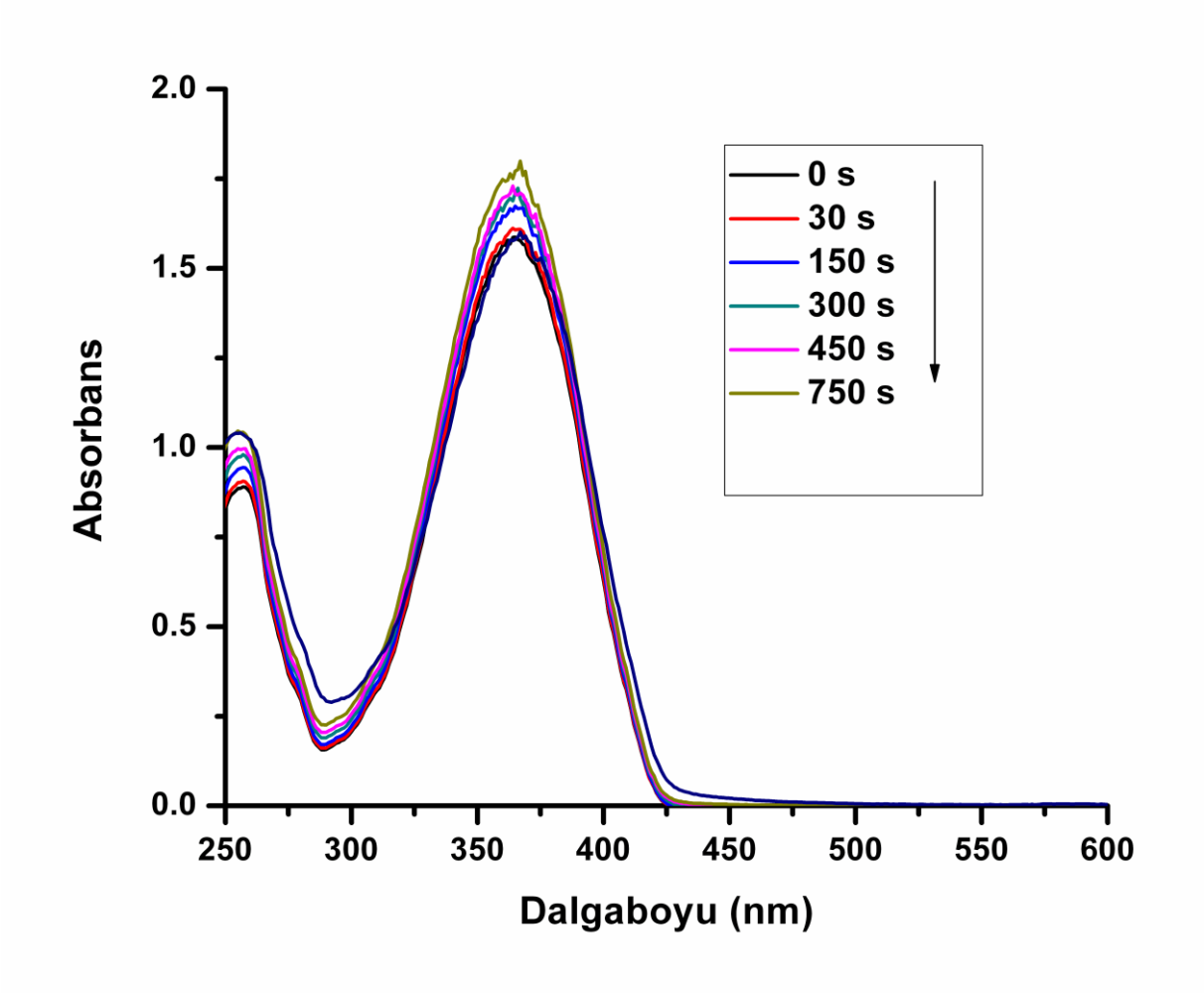
Şekil 4. 4 TX-Br [4,04 x 10^{-4} M]' un $CHCl_3$ içerisindeki absorpsiyon spektrumu

4.1.3 TX-Br Fotobaşlatıcısının Aminli ve Aminsiz Ortamdaki Fotolizi

TX-Br [3,3 x 10^{-4} M]' nin DMF ile hazırlanan çözeltisinin fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. Aydınlatma, 400 W' lık orta basınçlı civa lambası içeren Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Başlatıcının N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında 1260 sn sonunda fotoağarmaya uğradığı ve aminsiz ortamda ise fotoağarma deneyi sonucunda fotoliz olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4. 5 TX-Br [2 x 10^{-4} M]' nin NMDEA [3,3 x 10^{-3} M] varlığındaki fotoağarması



Şekil 4. 6 TX-Br [2 x 10^{-4} M]' nin aminsiz ortamdaki fotoağarması.

4.1.4 TX-Br Fotobaşlatıcısının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İnelenmesi

Fotobaşlatıcının floresans uyarma ve yayınım spektrumları, floresans spektroskopisi fosforesans ömrü ve triplet enerji değeri fosforesans spektroskopisi yöntemleriyle hesaplanmıştır. Uygun çözücü içerisinde çözülen fotobaşlatıcı belirli dalgaboyunda uyarılarak floresans yayınım spektrumu ve bu yayınım 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.

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

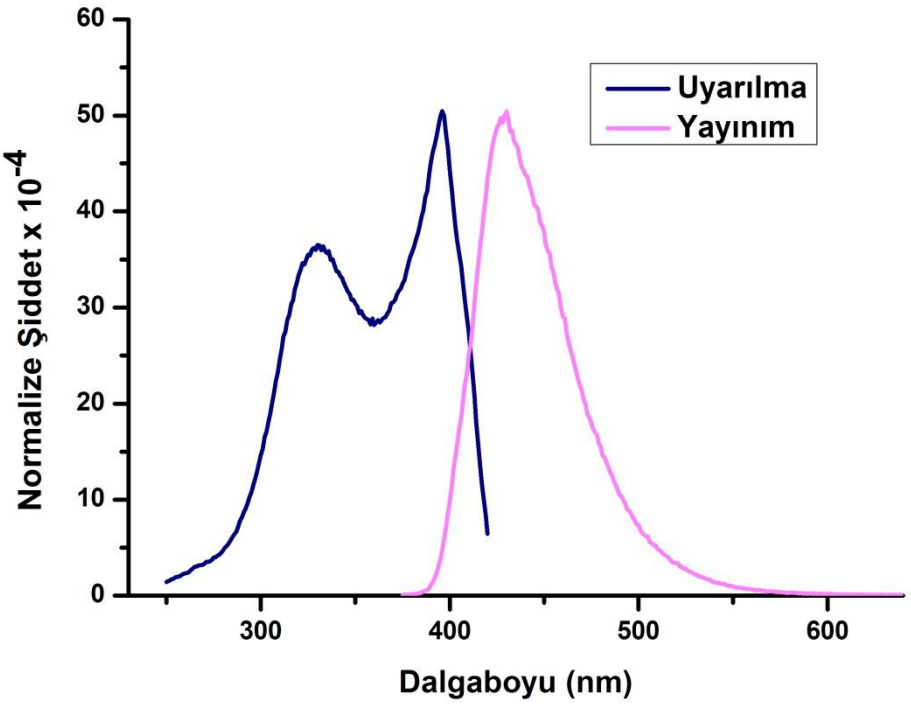
Φ*f* (örnek) = Örneğin floresans kuvantum verimi.

Φ*f* (standart) = 9,10-difenil antrasenin floresans kuvantum verimi (Φ*f* = 0,95) (Morris vd. [83]).

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

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

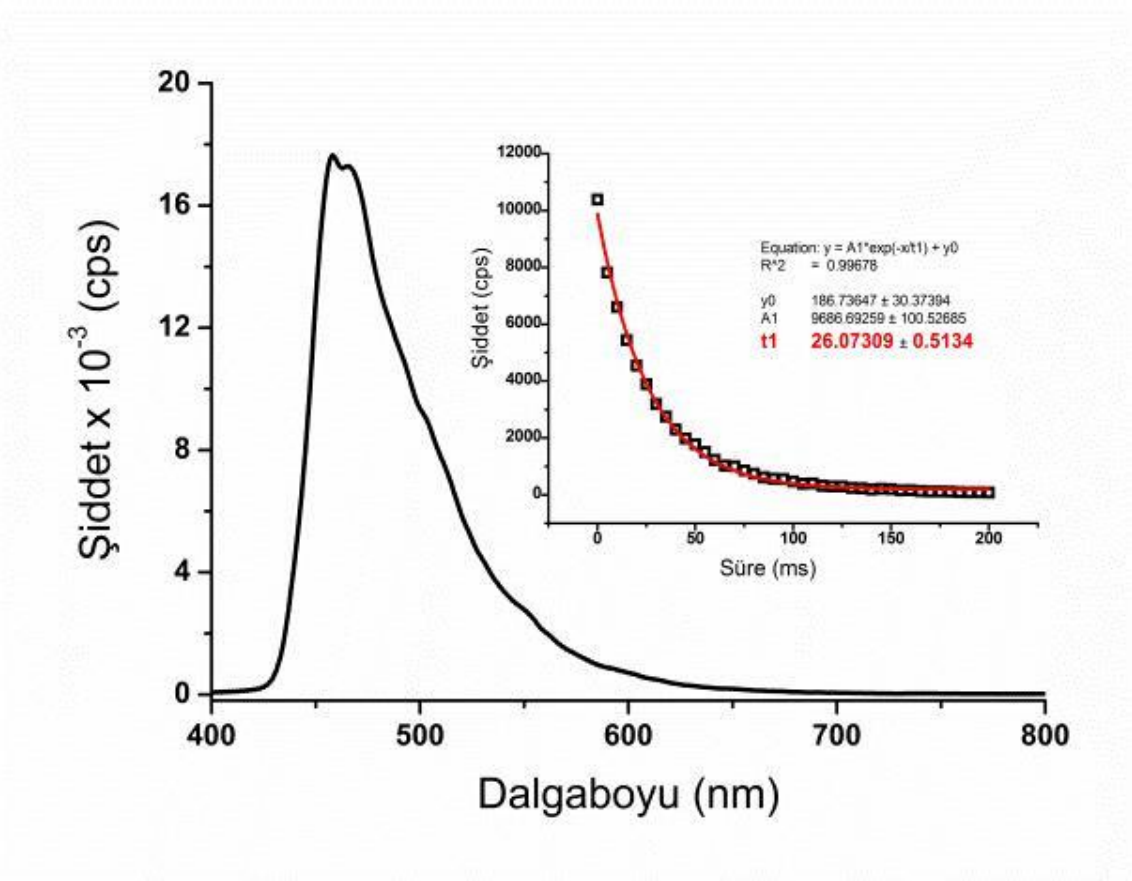
TX-Br' un CH_2Cl_2' deki çözeltisi 365 nm' de uyarılarak Şekil 4. 7' de verilen floresans uyarılma ve yayınım spektrumu elde edilmiştir. Floresans kuvantum verimi eşitlik 4.1 yardımıyla ϕ_f = 0,026 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 7 TX-Br' un CH_2Cl_2 içerisindeki floresans spektrumu (λ_{uyarma}=360 nm)

TX-Br' un uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının 411 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak 291 kJ.mol^{-1} olarak bulunmuştur.

TX-Br' un triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla 2-Me-THF çözeltisi içerisinde 77^{0}K' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4. 8 TX-Br'nin 2-Me-THF'deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü

Fosforesans yayınım spektrumunun (0,0) maksimum pikine (λ_{maks}= 462 nm) karşı gelen triplet enerjisi E_T= 259 kJ/mol olarak ve 462 nm' deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 26 ms olarak hesaplanmıştır. Fosforesans ömrü TX-Br' nin triplet halinin ağırlıklı olarak n→π* geçişi içerdiğini göstermektedir.

4.1.5 TX-Br' nin Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, yardımcı başlatıcı, çözücü ve monomer karışımları homojen halde pyreks tüp içerisinde 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 12 adet 8 W' lık mor lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktör sisteminde 1 saat ışığa maruz bırakıldı. Polimerizasyon reaksiyonu süresince metanolde çöken polimetilmetakrilat krozelerden süzüldü. Elde edilen polimerler sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutuldu ve gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve reaksiyon hızları Eşitlik 3.1 ve 3.2' ye göre hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.1' de verildi.

Çizelge 4. 1 MMA [4,68 mol L^{-1}]' nın TXA-Br fotobaşlatıcısı ile $CHCl_3$' deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Formulasyon	Tx-Br (mol/L)	NMDEA (mol/L)	N_2 (atm)	Dönüşüm (%)	$M_n x10^{-3}$	PDI
1	$1x10^{-3}$	$1x10^{-2}$	-	12.2	$1,81x10^4$	1,40
2	$1x10^{-3}$	$1x10^{-2}$	Oksijensiz ortam	11.25	$1,85x10^4$	1,34
3	$1x10^{-3}$	-	-	7.7	$2,31x10^4$	1,55
4	$1x10^{-3}$	-	Oksijensiz ortam	5.4	$2,4110^4$	1,45
5	$1x10^{-4}$	$1x10^{-2}$	-	8.25	$3,48x10^4$	1,77
6	$1x10^{-4}$	$1x10^{-2}$	Oksijensiz ortam	7.62	$1,1x10^4$	2,69
7	$1x10^{-4}$	-	-	7.24	$2,23\ x10^4$	1,82
8	$1x10^{-4}$	-	Oksijensiz ortam	7.61	$x10^4$	1,79
9	$1x10^{-5}$	$1x10^{-2}$	-	3.6	$3,36x10^4$	1,97
10	$1x10^{-5}$	$1x10^{-2}$	Oksijensiz ortam	5.47	$6,06x10^4$	2,05
11	$1x10^{-5}$	-	-	-	-	-
12	$1x10^{-5}$	-	Oksijensiz ortam	3.75	$6,27\ x10^4$	2,56

**MMA: 4.68 M, Işık yoğunluğu : 13 W/m2*

$t_{aydınlatma}$*: 60 dakika*

TX-Br fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizmasını açıklayabilmek için fotopolimerizasyon reaksiyonları hava, azot ve amin ilavesinin yapıldığı farklı ortamlarda gerçekleştirildi.

Bilindiği gibi oksijenin geciktirici etkisi polimerizasyon verimini etkileyen en önemli parametrelerdendir. Oksijen, başlatıcı radikalleri ve/veya büyüyen polimer radikallerini söndürebilir, ilave edilen N-MDEA oksijenin olumsuz etkisini giderirken aynı zamanda oluşan α-aminoalkil radikalleri polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi değerine olumlu katkıda bulunacaktır.

Çizelge 4. 1' de görüleceği gibi $1x10^{-3}$ M fotobaşlatıcı konsantrasyonunda amin ilavesinin hava atmosferinde monomerin polimere dönüşümüne olumlu katkıda bulunduğu ve %58' lik artışa neden olduğu görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bu etkinin zayıfladığı görülmektedir.

Fotobaşlatıcı etkinliği incelenen TX-Br ayrıca oligotiyofen sentezinde kullanılacaktır. Bu nedenle aşağıda 4. 2' de verilen tiyofen-2,5-diboronik asit' in sentezi gerçekleştirilmiştir.

4.2 Tiyofen-2,5-Diboronik Asit Sentezi ve Karakterizasyonu

2,5 dibromotiyofen (10 mmol) 40 ml kuru THF içerisinde çözüldü. Sistem -78^{0}C' de aseton banyosu içerisine oturtularak dengeye gelmesi sağlandı. Hekzan içerisinde saklanmış olan 1.6 M n-BuLi (8.6 mL, 20 mmol), azot atmosferinde, damla damla ilave edildi ve daha sonra beyaz çökelti oluşumu gözlendi. -78 ^{0}C' de reaksiyon karışımı bir saat karıştırıldıktan sonra üzerine trietil borat (4.28 mL, 21 mmol) ilave edildi. 4 saat sonra oda sıcaklığına alınanan reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karışmaya bırakıldı.

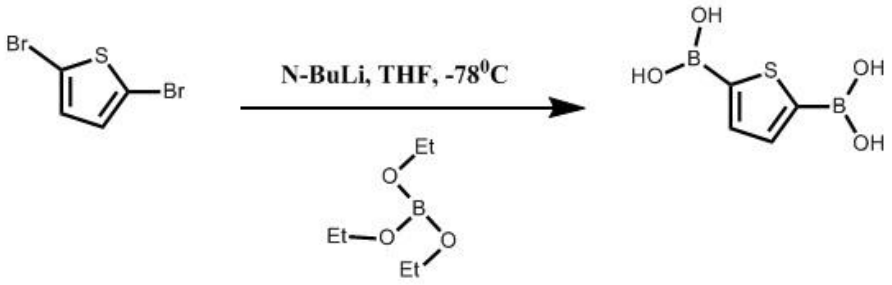
Elde edilen ürün karışımı 2 M'lık HCl çözeltisi ile muamele edildi. CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilen ürün organik faza alındı. Su ile yıkanan organik fazın pH' ının su ile aynı duruma gelmesi sağlandı. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzüldü. CH_2Cl_2'

nin döner buharlaştırıcı ile uçurulmasından sonra elde edilen ürün hekzan ile yıkanıp sudan kristallendirilerek beyaz renkli kristaller elde edildi. (Verim % 70)

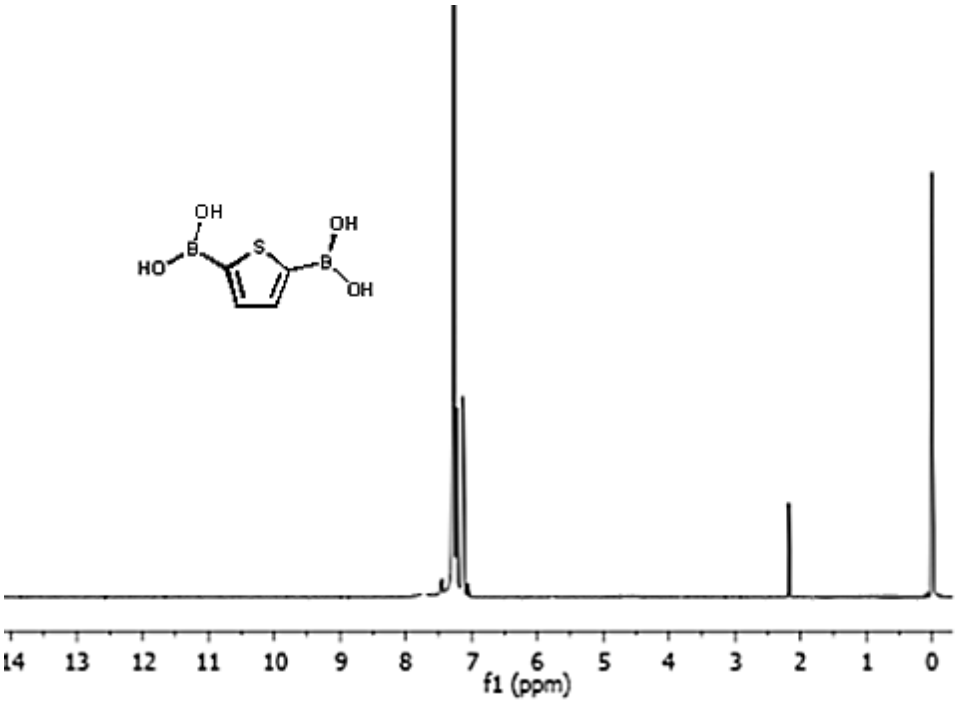
M_A ($C_4H_6O_4SB_2$): 170 g mol^{-1}, GC-MS m/z (%): 170 (M+).

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

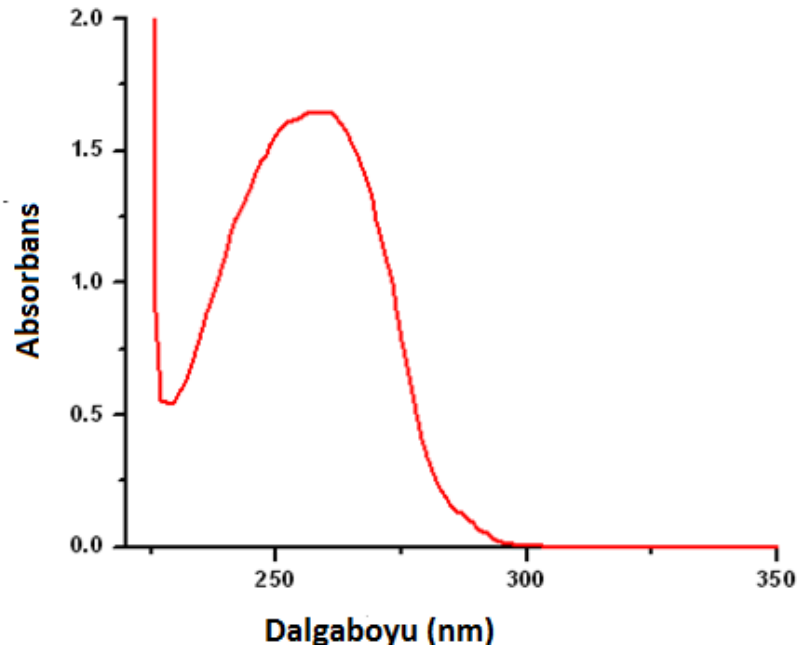
^{1}H-NMR (250 MHz) $CDCl_3$: 7,0 – 7,66 (2H, aromatik), 2,11-2,33 (4H, -OH alifatik) (Şekil 4.10).



Şekil 4. 9 Tiyofen-2,5-diboronik asit sentezi



Şekil 4. 10 2,5-Tiyofen diboronik asit' in 1H-NMR spektrumu



Şekil 4. 11 2,5-Tiyofen diboronik asit'in CH_2Cl_2' deki absorpsiyon spektrumu

4.3 TX ile Her İki Tarafı Kapatılmış Oligotiyofen Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

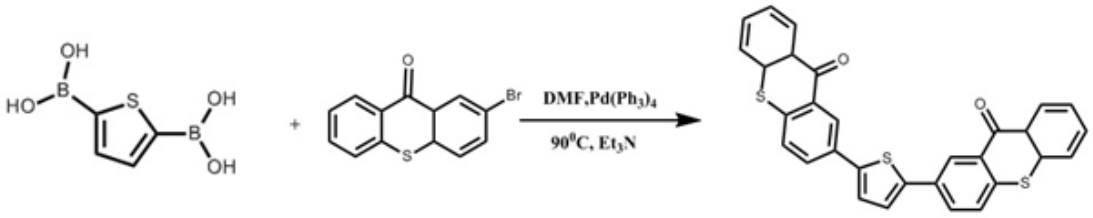
4.3.1 2, 2' –(Tiyofen-2, 5-diyl) bis (9H- tiyokzanten-9-on) (DiTX-Th) Molekülünün Sentezi ve Karakterizasyonu

Reaksiyon yandan vanalı balon içerisinde ve argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. $2.0x10^{-3}$ mol TX-Br, $1.0x10^{-3}$ mol 2,5-tiyofen diboronik asit ve $2.0x10^{-5}$ mol $Pd(PPh_3)_4$ DMF içerisinde çözülerek, 2 mL trietilamin ilavesi ile argon atmosferinde 90^0C' de 1 gün boyunca karıştırılmıştır (Şekil 4. 12).

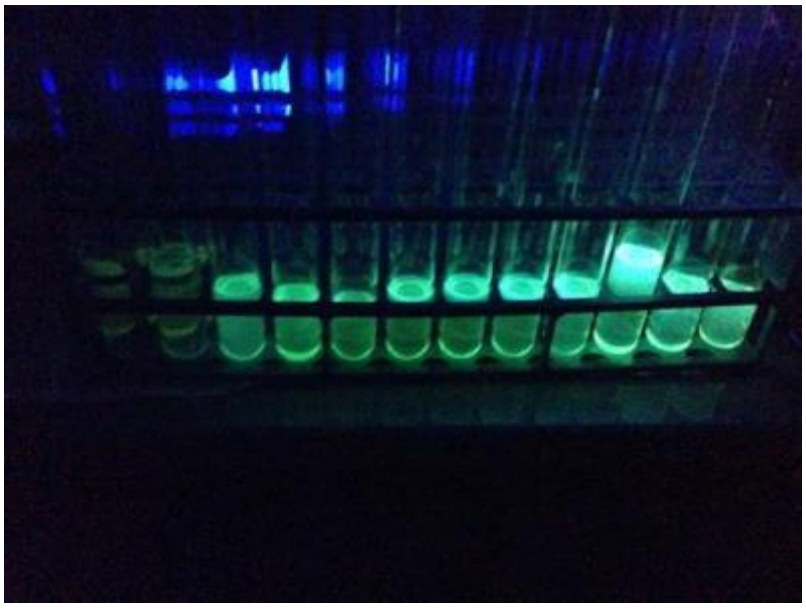
Sonra ki gün TLC' de yüksek floresansa sahip ürüne ait yeşil spot (Şekil 4.13) için saflaştırma tekniği olarak, öncelikle reaksiyonda çözücü olarak kullanılan DMF yaklaşık 200 mL tuzlu su ile bozularak, ürün CH_2Cl_2 fazına alınarak 2 kez distile su ile yıkanmıştır. CH_2Cl_2 döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak ham ürün elde edildi. Alınan ürün CH_2Cl_2 ile kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılıp ve yeşil renkte ürün elde edilmiştir.

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

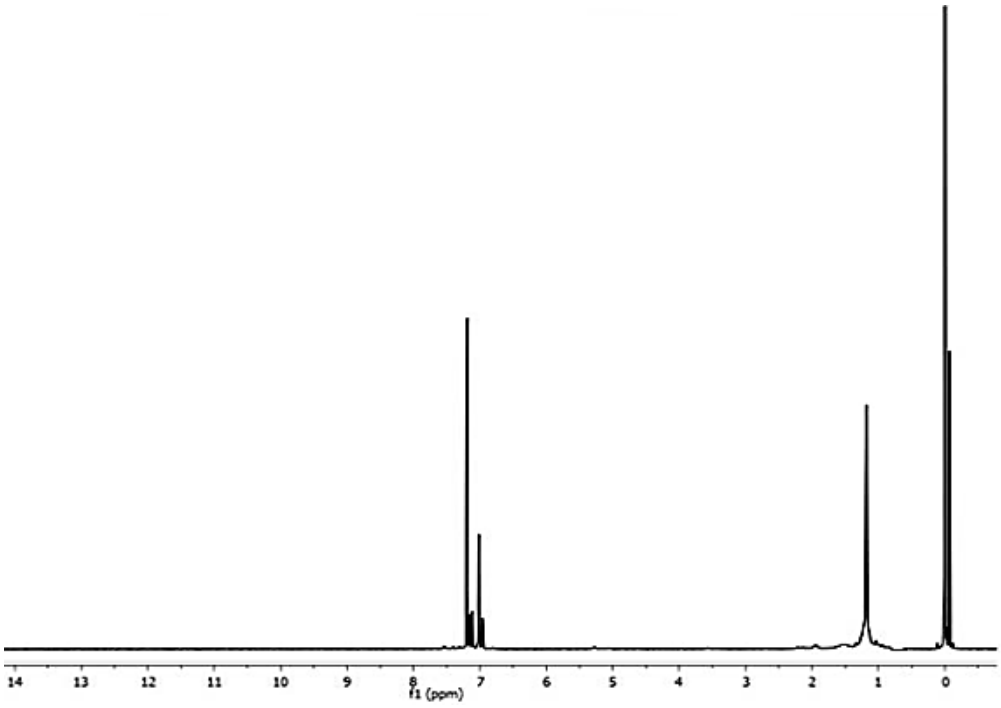
^{1}H-NMR (250 MHz) $CDCl_3$: 6,98 – 7,66 (18H, aromatik) (Şekil 4.11).



Şekil 4.12 DiTX-Th'in sentezi



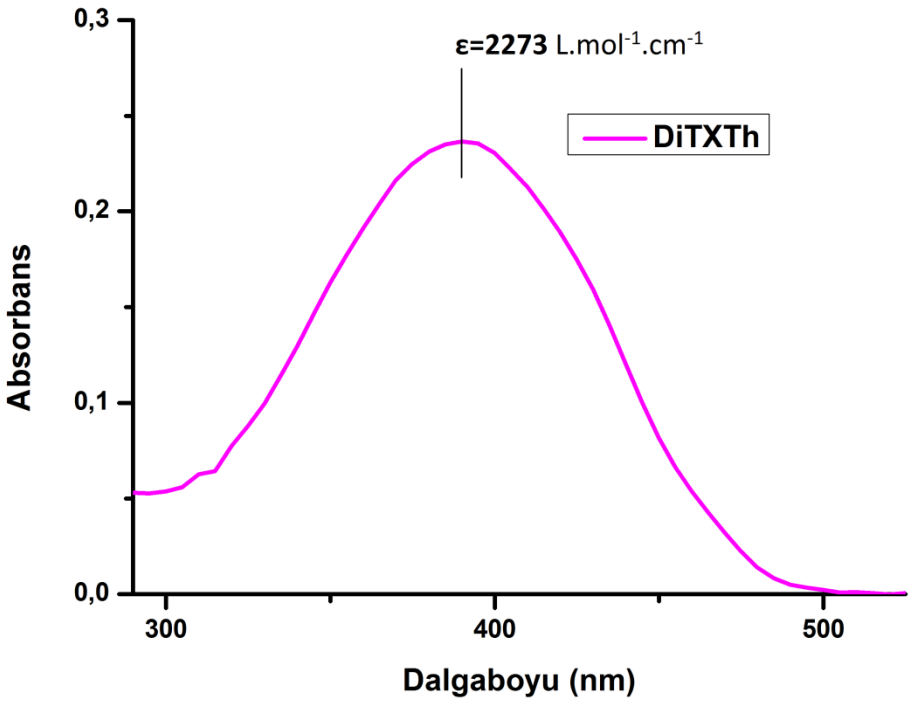
Şekil 4. 13 DiTX-Th' nin UV ışık altındaki görünümü



Şekil 4. 14 DiTX-Th' nin $CDCl_3$' teki 1H-NMR spektrumu

4.3.2 DiTX-Th' nin UV Absorpsiyon Spektrumu

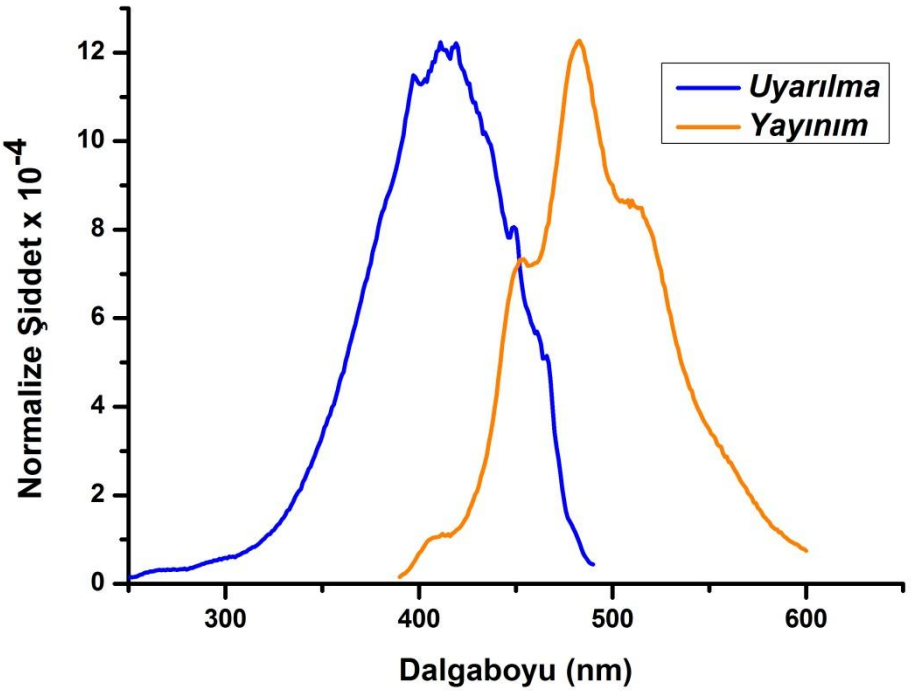
DiTX-Th' nin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumunun (Şekil 4. 15) 300 nm' den başlayıp 500 nm' ye kadar uzadığı görülmektedir. 385 nm' deki molar absortivite katsayısı ε_{385}=2273 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 15 DiTX-Th'nin $CHCl_3$' deki Absorpsiyon Spektrumu.

4.3.3 DiTX-Th' nın Floresans ve Fosforesans Özellikleri

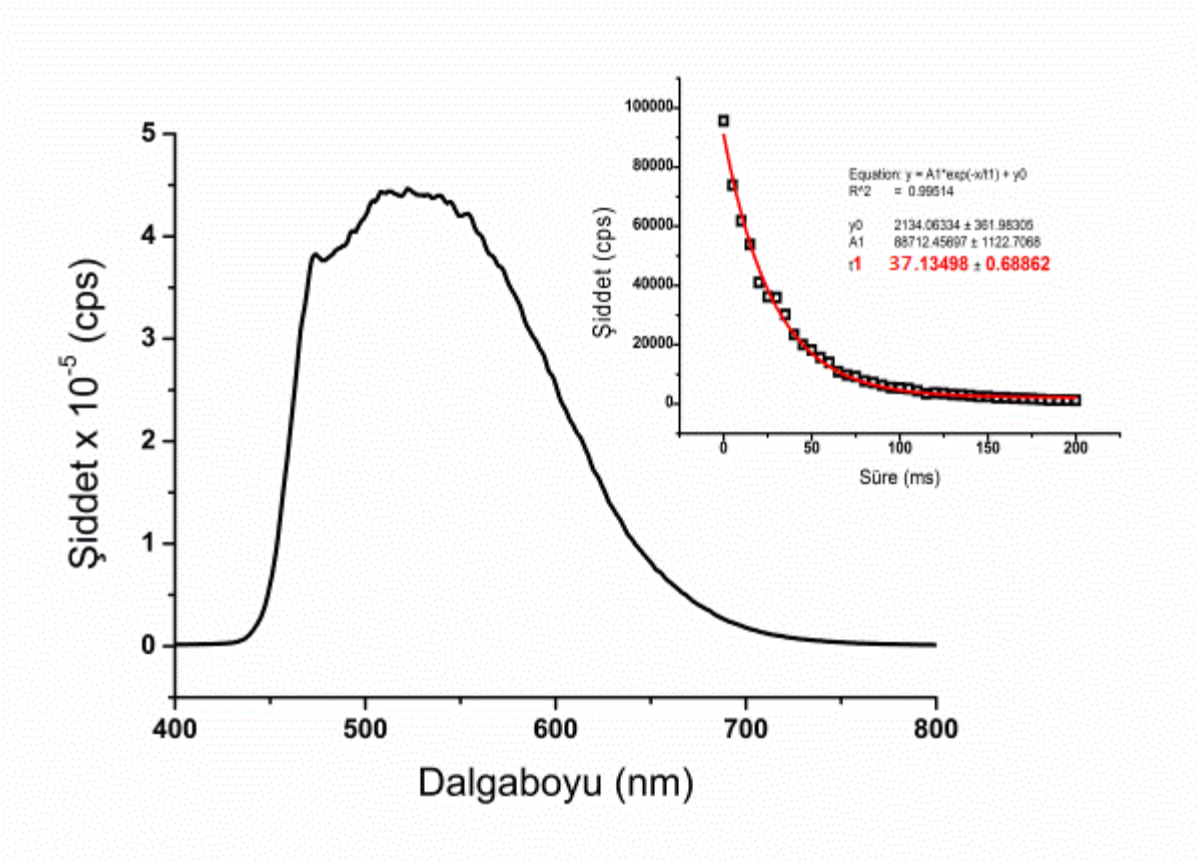
DiTX-Th' nin $CHCl_3$' deki çözeltisi 380 nm' de uyarılarak Şekil 4.16' da verilen floresans uyarılma ve yayınım spektrumu elde edilmiştir, floresans kuvantum verimi 9,10-difenilantrasen standardına göre (eşitlik 4.1) ϕ_f = 0.02 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 16 DiTX-Th' nin $CHCl_3$' deki floresans uyarılma ve yayınım spektrumu ($\lambda_{uyarılma}$=380 nm).

DiTX-Th' nin uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının 400 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak 295 kJ. mol^{-1} olarak bulundu.

DiTX-Th' nin triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla 2-Me-THF çözeltisi içerisinde 77 ^{0}K' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi (Şekil 4. 17).



Şekil 4. 17 DiTX-Th' nin 2-Me-THF' deki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77^0K' de).

Fosforesans yayınım spektrumunun (0,0) maksimum pikine (λ_{maks}= 520 nm) karşı gelen triplet enerjisi E_T= 231 kJ/mol olarak ve 520 nm' deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 37 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü DiTX-Th triplet konfigürasyonunun n→π* olduğunu işaret etmektedir.

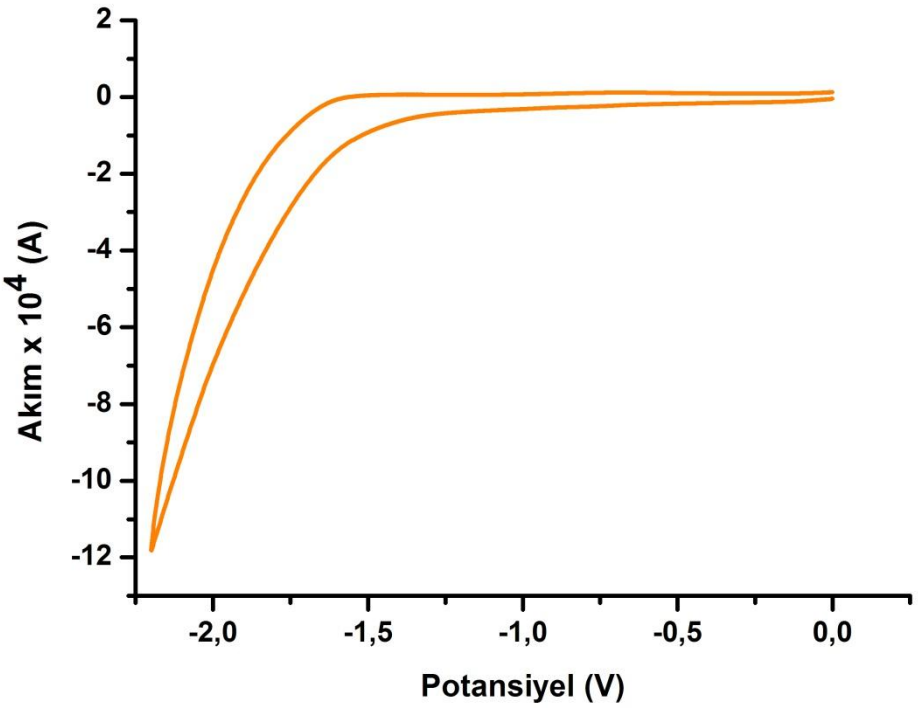
4.4 Dönüşümlü Siklik Voltametri (CV) Ölçümleri

Suzuki kenetlenme reaksiyonları sonucu elde edilen tiyokzanton türevli bileşiğin iletkenlik özellikleri siklik voltametri yöntemi kullanılarak incelendi. Dönüşümlü voltametride dönüşümün gözlenmesi için uygulanan potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme elektrolit çözeltisinde gerçekleşmelidir. Bu nedenle 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.

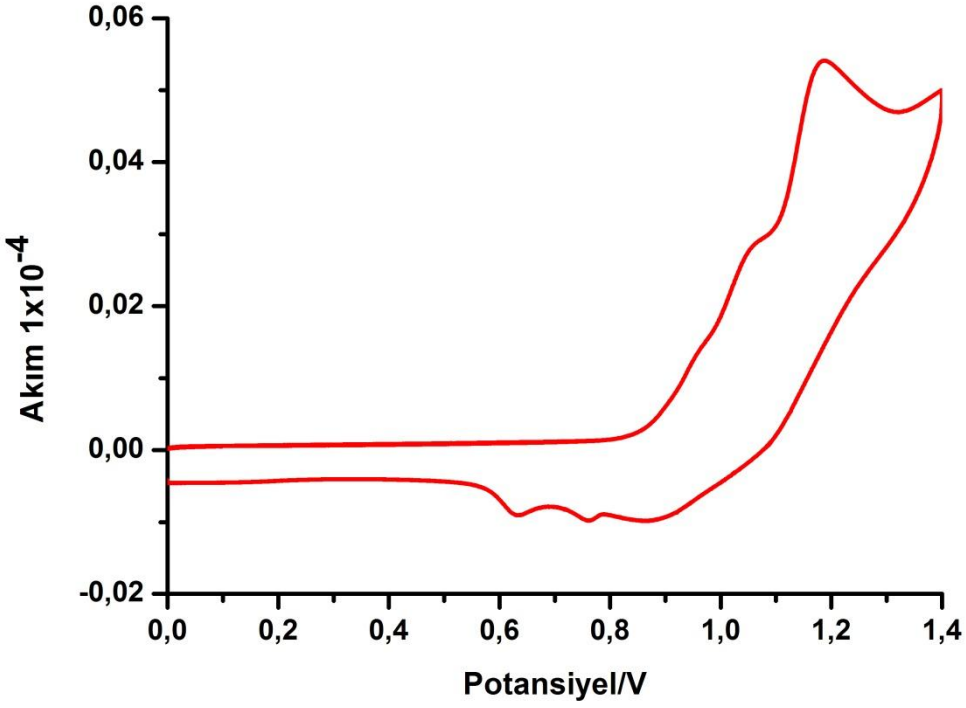
Bu çalışmalar esnasında $(C_4H_9)_4NClO_4$ tuzu CH_2Cl_2 çözeltisi hazırlandı ve örneklerin hepsi bu hazırlanan tuz çözeltisinde çözüldü. Elde edilen sonuçlar n bölgesi indirgenmesi ve p bölgesi yükseltgenme grafikleri şeklinde şekil 4. 34' te verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Sentezlenen oligotiyofen bileşiğinin Eg_{opt} ve Eg_{el} değerleri

Oligotiyofen	**Eg^{opt}**	**HOMO (eV)**	**LUMO (eV)**	**Eg^{el} (ev)**
DiTX-Th	**2,57**	**-5,26**	**-2,88**	**2,38**
Tiyokzanton*	**-**	**-6,81**	**-1,85**	**4,96**

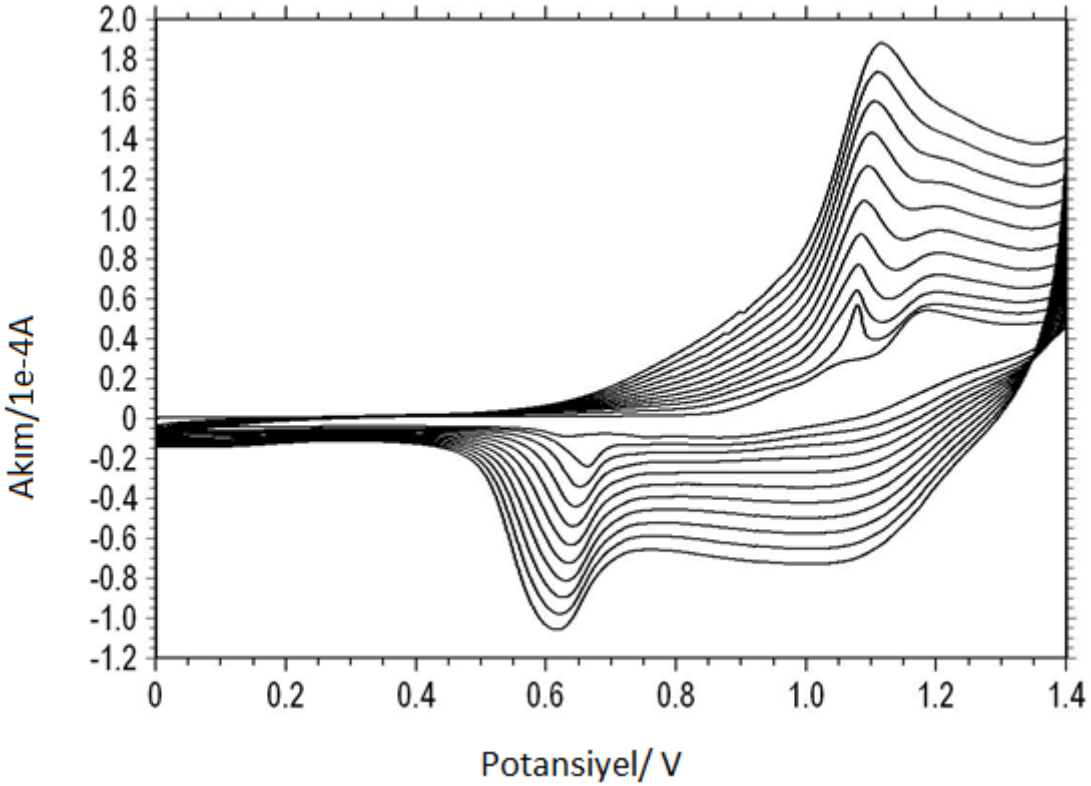


Şekil 4. 18 DiTX-Th' nin n bölgesi redüksiyonu



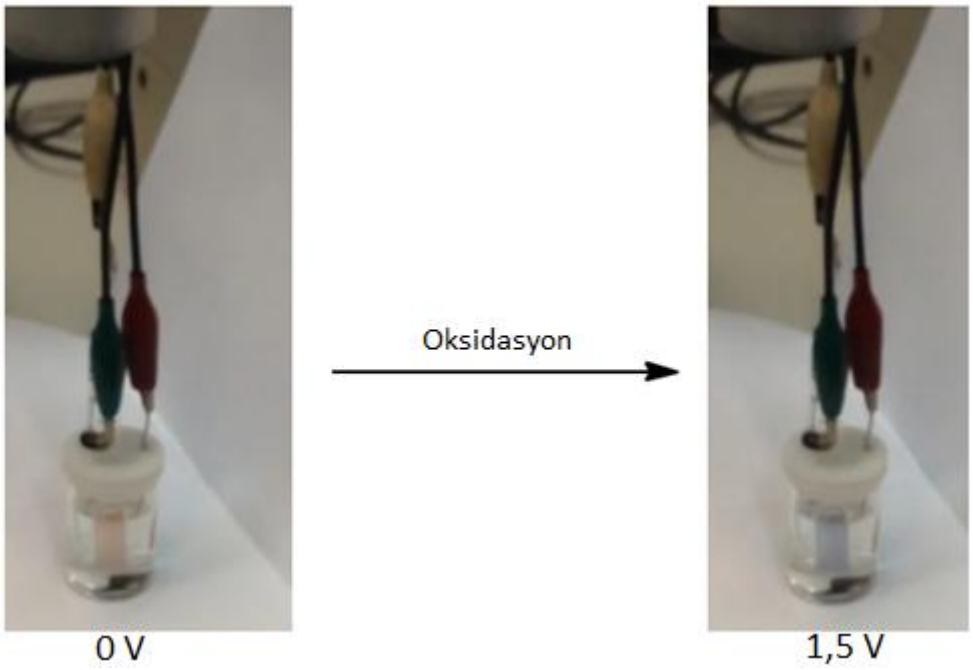
Şekil 4. 19 DiTX-Th' nin p bölgesi oksidasyonu

Yapılan döngüsel voltametri incelemeleri sonucunda ditiyokzantontiyofen bileşiğinin elektropolimerizasyona uğradığı gözlenmiştir.



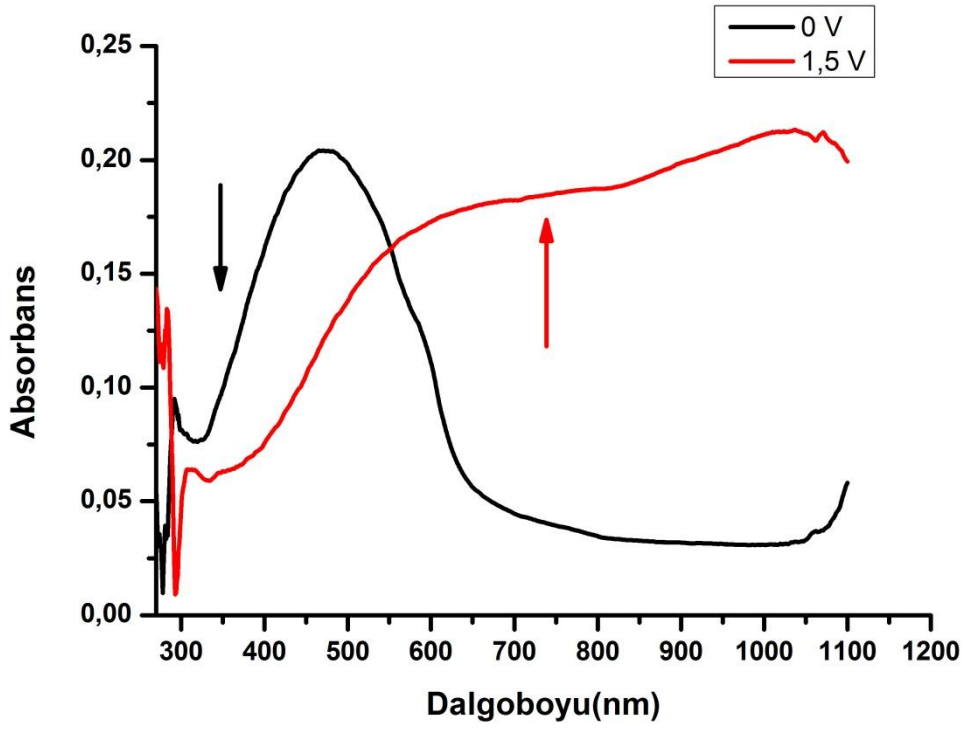
Şekil 4. 20 DiTX-Th' nin elektropolimerizasyonu (22 segment)

Şekil 4.20' de göründüğü gibi çalışma elektroduna tutunma olduğunda dirence bağlı olarak akım cevabının artması elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca grafikte gösterildiği gibi polimerin oksidasyon ve redüksiyon dönüşümlerinin düzenli ve tersinir olarak tekrarlandığı gözlenmektedir.



Şekil 4. 21 DiTX-Th' nin farklı potansiyel altındaki renk değişimleri

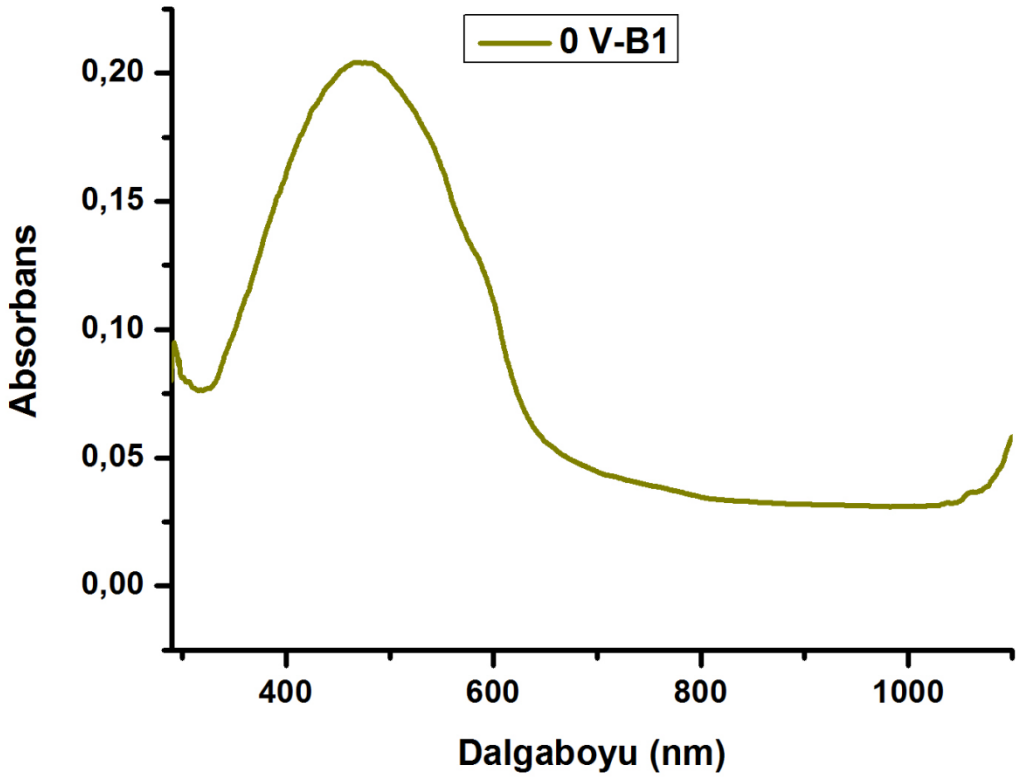
DiTX-Th içeren elektrolitli çözelti İTO üzerine kaplandığında nötral polimerin bordo renginden mavi (şekil 4. 21) renge dönüştüğü gözlemlenmiştir. Materyale potansiyel uygulandıkça renk değişimi olmuş ve okside halde iken materyalin mavi-gri arası (şekil 4. 21) bir renge sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. 22 İTO üzerine kaplanmış DiTX-Th polimerinin nötral ve uyarılmış durumdaki UV absorpsiyon spektrumu

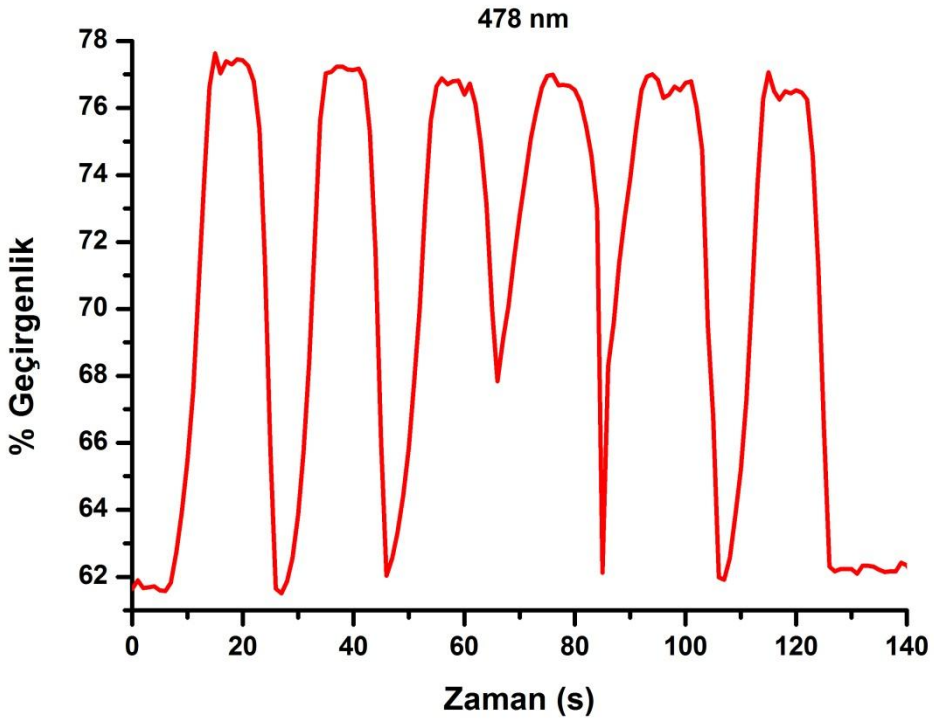
Şekil 4. 22' de elektropolimerizasyon sonrası elde edilen polimerin absorpsiyon spektrumu görülmektedir. DiTX-Th oligotiyofeni'nin absorpsiyon spektrumuna benzer bir absorpsiyon grafiği elde edilmiştir (0 V).

1.5 V oksidasyon potansiyeli altında tek bir dalgaboyunda değil tüm absorpsiyon skalasında elde edilen absorpsiyon grafiği gösterilmektedir. 700 nm' nin üzerinde ki değişimler polimer üzerinde oluşan polaran ve bipolaranların göstergesidir. 1000 nm sonrası absorpsiyon artışının daha fazla oluşu materyalin oksidasyon sırasında çift artı yüklü bipolaron yapıyı tercih ettiği olgusunu desteklemektedir. Şekil 4.22' de görüldüğü gibi iki absorpsiyon grafiği karşılaştırıldığında 700 nm sonrasında absorbans polaran ve bipolaranların oluşumuna işaret etmektedir.



Şekil 4. 23 İTO üzerine kaplanmış DiTX-Th polimerinin elektrokromik olarak geri dönüşümünü gösteren UV absorpsiyon spektrumu

Bu çalışmada önemli olan diğer bir nokta potansiyel 1.5 V' dan 0 V' a düşürüldüğünde malzemenin tekrar eski haline geri dönmesidir, bu oluşum Şekil 4.23' te verilmektedir. Malzemenin elektrokromik olarak geri dönüşümünü göstermektedir ve 1.5-0 V arasında ki uygulamalar ne kadar tekrarlanırsa tekrarlansın aynı değerlere tekrar geri döndüğü Şekil 4.23' te gösterilmektedir. DiTX-Th oligotiyofenin elektropolimerizasyonundan elde edilen polimerinde potansiyel değişikliğine olumlu yanıt verdiği ve elektrokromik olarak geri dönüşümlü olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 24 İTO üzerine kaplanmış DiTX-Th polimerinin reversible UV absorpsiyon spektrumu (478 nm)

Poli-DİTX-Th' nin nötral halde gösterdiği maksimum absorbans şiddetine karşılık gelen dalgaboyunda (478 nm) 10' ar saniye süre ile 0 ve 2 Volt potansiyel uygulanarak % transmitans değişimi (şekil 4. 24) zamana karşı takip edildiğinde elektrokromik olarak geridönüşümlü olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tiyokzanton uç gruplarına sahip tekli tiyofen içeren oligomer sentezi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Paladyum katalizörlü Suzuki kenetlenme reaksiyonları uygun sentez yöntemi olarak seçilmiştir.

Sentezlenen oligotiyofen bileşiğinin fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla UV-Vis absorpsiyon, Floresans ve Fosforesans emisyon özellikleri incelenmiş elde edilen sonuçlar özet bir tablo ile çizelge 5. 1' de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 Oligotiyofen bileşiğinin fotofiziksel özellikleri

Bileşikler	**λ_{max} (nm)**	**ε $(L.mol^{-1}.cm^{-1})$**	**Φ_f**	**E_S (kJ/mol)**	**E_T (kJ/mol)**	**τ_P (ms)**
TX	**376** **394**	**4900** **1621**	**0,12**		**92,52**	**73**
TXBr	**365**	**1900**	**0,026**	**291**	**259**	**26**
DiTX-Th	**390**	**1724**	**0,1160**	**267**	**235**	**25**

Bir molekülün redoks potansiyelini incelemek için en yaygın kullanılan metotlardan biri olan döngüsel voltametri çalışmaları tezin amaçları arasında yer almaktadır. Elde edilen voltammogram redoks sürecinde oluşan anodik ve katodik potansiyelleri saptamak için kullanıldı. Elektrokimyasal spektrumlardan sadece potansiyeller değil, ayrıca

elektrodepolama ve iletken polimerler durumunda elektropolimerizasyon sonuçları elde edilir.

HOMO, LUMO ve elektrokimyasal band boşluklarını döngüsel voltametriden ve optik band boşluklarıda absorpsiyon spektrumundan hesaplanmıştır ve çizelge 4. 2' de verilmiştir. Oligotiyofen bileşiğinin elektrokimyasal band boşluğu 2.38 eV olarak, yükseltgenme ve indirgenme piklerinin arasındaki farktan hesaplanmıştır ve optik band boşluk değeri de 2.57 eV olarak hesaplanmıştır.

DiTX-Th' nin döngüsel voltametri sonuçlarına bakıldığında (Şekil 4. 20) 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 DiTx-Th' nin elektropolimerizasyon çalışmalarının detaylandırılması planlanmakta olup sentezlenen oligotiyofen bileşiğinin tanımlı yapıları ve kontrollü konjügasyon uzunluğunun çözelti halindeki optik özelliklerine olan etkisi incelenecektir.

KAYNAKLAR

[1] Cook, D., (1991). "Kinetics and Properties of Photopolymerized DimethacrylateOligomer", Journal of Applied Polymer Science, 42: 2209-2222.

[2] Karasu, F., Arsu, N., Jockusch, S., ve Turro, N.J., (2009). "Mechanistic Studies of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using a Bifunctional Thioxantane Acetic Acid Derivative as Photoinitatior", Macromolecules, 42:7318-7323.

[3] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. ve Heeger, A. J. J., (1977). Chem. Soc., Chem.Commun., 578.

[4] Dundar, P., Osken, I., Sahin, O. ve Ozturk, T., (2012). "Synthesis and electrochromic properties of 3,5-diphenyl-2,6-dithiophene-2-yldithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene", Synthetic Metals, 162: 1010–101.

[5] Klan P. ve Wirz J., (2009). Photochemistry of Organic Compounds: From Concept to Practice , A John Wiley and Sons Ltd., West Sussex.

[6] Lopez-Arbeola, I., ve Rohatgi-Mukherjee, K.K., (1986). Chem. Phys. Lett. 129:607-14.

[7] Wayne R.P., (1970). Photochemistry, University Lectures, London.

[8] Guillet, J., (1985). Polymer Photophysics and Photochemstry, Cambridge University Press, Cambridge.

[9] Pappas, S.P., (1987). UV Curing Science and Technology, Technology Marketing Corparation, Standford, C.A.

[10] Schnabel W., (2007). Polymers and Light: Fundamentals and Technical Application, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA.

[11] Dietliker K., (1991). Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization, Ed.P.T.Oldring, SITA.

[12] Rabek J.F., (1996). Photodegradation of Polymers, Springer, Berlin and NewYork.

[13] Guillet, J., (1985). Polymer Photophysics and Photochemstry, Cambridge University Press, Cambridge.

[14] Dewar, M.J.S., ve Dougherty, R.C., (1975). The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York.

[15] Braun D., Kuchler U., ve Pietsch G., (1991). J. Phys. D: Appl. Phys. 24: 564–72.

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

[17] Turro N.J., (1991). Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, New York.

[18] Cokbaglan L., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Ploymerization", Macromolecules, 36:2649-2653.

[19] Fouassier J.P., (1995). Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundementals and Applications, Henser Publishers, New York.

[20] Davidson R.S., (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.

[21] Mishra M.K., ve Yagci Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, New York.

[22] Lee T.Y., Guymon C.A., Jönsson E.S. ve Hoyle C.E., (2004). "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (meth)acrylates Photopolymerization", Polymer, 45:6155-6162.

[23] Schwalm, R., (2007). UV Coating Basics, Recent Developments and Applications, Elsevier, Amsterdam.

[24] Kurti, L., (2005). In Organic Synthesis Named Reaksiyonları Stratejik Uygulamalar, Elsevier Academic Press ISBN, 978:1242-97852.

[25] Ridgway, B. H., ve Woerpel, K.A., (1998). " Transmetalation of Alkylboranes to Palladium in the Suzuki Coupling Reaction Proceeds with Retention of Stereochemistry", Journal of Organic Chemistry, 63(3):1167-2033.

[26] Ertaş, E., (2002). Thieno(3,4-b)(1,4) Dithiin Temelli İletken Polimerlerin Sentezleri, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[27] Farcioni, R., ve Grosso, G., (2001). Organic Electronic Materials, Springer, Heidelberg

[28] Sönmez, G., (2002). Characterization of Pyrrole and Thiophene Containing Polymers and Their Copolymers, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[29] Cen, L., Neoh, K.G., ve Kang, E.T., (2003). "Surface functionalization of polypyrrole film with glucose oxidase and viologen", Biosensors and Bioelectronics, 18: 363.

[30] Shirakawa, H., Macdiarmid, A.G. ve Heeger, J., (1977). "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers:Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)x" J. Chem.Soc. Chem. Com., 578-580.

[31] Roth S., Ehringer K., Menke K., Peo M. ve Schweizer R J., (1983). J. Phys. Suppl., 69.

[32] Shinar, J., (2004). Organic Light Emitting Devices, Springer-Verlag, 387953434.

[33] Eley, D.D., (1948). "Phthalocyanines as Semiconductors", Nature, 162-819.

[34] Akamatu, H. ve Inokuchi, H., (1950). "On the Elecrtical Conductivity of Violanthrone, Iso- Violanthrone, and Pyranthrone", The Journal of Chemical Physics, 18-810.

[35] Akamatu, H., Inokuchi, H., ve Matsunaga, Y., (1954). "Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex", Nature, 173-168.

[36] Pope, M., ve Swenberg, C., (1999). Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers 2nd ., Oxford University Press, Oxford.

[37] Skotheim, T.A. , (1996). Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York.

[38] Saito, G., ve Kagoshima, S., (1990). The Physics and Chemistry of Organic Superconductors, Spring-Verlag, Berlin.

[39] Sheats, J.R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D., ve Stocking, A., (1996). "Organic Electroluminescent Devices", Science, 273:884-888.

[40] Tang, C.W., ve Vanslyke, S.A., (1987). "Organic electroluminescent diyodes", Apply. Phys. Lett., 51:913-915.

[41] Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T., ve Saito, S., (1988). "Organicelectroluminescent device with a three-layer structure", The Japan Society of Applied Physics, 27:713-715.

[42] Campaigne, E., (1974). The Chemistry of The Carbonyl Group, Chap.17, New York.

[43] Hoffmann, H., ve Scumacher, G., (1967). "Umsetzungen mit p-methoxyphenyl-dithio-phosphonsaure-anhydrid", *Tetrahedron Lett.*, 8: 2963.

[44] Walduf, C., Schilinsky, P., Hauch, J. ve Brabec, C. J., (2004). "Material and device concepts for organic photovoltaics: towards competitive efficiencies" Thin Solid Films, 451–452, 503–507.

[45] Mert, O. ve Mutlu, Ş., "Organik Elektronik", Teori ve Uygulamalar, Boğaziçi Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, İstanbul.

[46] Eicher, T., Hauptmann, S. ve Speicher, A., (2003). The Chemistry of Heterocycles, WILEY-VCH GmbH &Co. KGaA, Weinheim.

[47] Fazio, A., Gabriele, B., Salerno, G. ve Destri, S., (1999). "Synthesis of 3,4-bis(Methoxycarbonyl)methyl thiophene and bis-, ter- and penta- Thiophenes with Alternating 3,4-bis[(Methoxycarbonyl)methyl]-substituted Rings", Tetrahedron, 55(2):485-502.

[48] Luzatti, S., Milani, A. ve Catellani, M., (1999). “Photoexcitations of thiophene-based copolymers with tunable energy gap”, Synthetic Metals, 102(1-3):1202-1203.

[49] Buzarovska, A., Arsov, L., Hebestreit, N. ve Plieth, N., (2002). “Synthesis and Characterization of Thiophene/3-alkylthiophene Random Cooligomers”, J. Solid State Electrochem., 7:49-54.

[50] Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L. ve Reynolds, J. R., (1998). Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Inc., New York.

[51] Şahin, O., (2009). Ditiyenotiyofen Temelli Optoelektroaktif Materyallerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.

[52] Hellberg, J. ve Remonen, T., (1995). “Tetramethyldithienothiophenes; new donors for cation radical salts”, Synthetic Metals, 70:1137-1138.

[53] 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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Beste ORHAN

Doğum Tarihi ve Yeri : 17.09.1989 / İSTANBUL

Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

E-posta : besteorhan@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Maltepe Halit Armay Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014-Halen	Kayalar Kimya San. Ve Tic. A.Ş.	Ar-Ge Merkezi Proje Koordinasyon

2012-2014	Yıldız Teknik Üniversitesi	Öğrenci Asistanı
2011-2011	Polisan Boya San. Ve Tic. A.Ş.	Stajyer
2010-2010	EVYAP Sabun, Yağ, Gliserin San. Ve Tic. A.Ş.	Stajyer

Bildiri

1. Orhan, B., İstif, E., Karaca, D.K. ve Arsu, N., (2014). "Bromo Tiyokzanton Sentezi Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", 4. Fiziksel Kimya Günleri, 05-08 Haziran, Denizli.
2. Orhan, B., Karaca, D.K., Yagcı, Y. ve Arsu, N., (2014). "Host-Quest Complexation Of Hydrophobic Type I Photoinitiator And Hydrophobic Monomer With Me-β-CD", European Symposium of Photopolymer Science, 09-12 Eylül, Viyana.

Proje

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