

Anneme

**ORGANİK FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ersin ORHAN

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Doktora Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

ZONGULDAK

Şubat 2007

KABUL:

Ersin ORHAN tarafından hazırlanan "ORGANİK FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi (ZKÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 01/02/2007

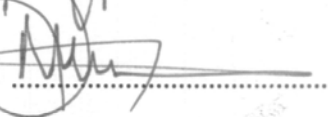
Başkan: Doç. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN (ZKÜ)

Üye : Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY (İÜ)

Üye : Prof. Dr. Dilek DADAYLI PAKTAŞ (ZKÜ)

Üye : Doç. Dr. Nevin KANIŞKAN (AÜ)

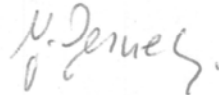
Üye : Doç. Dr. Mahmut KÖSE (ZKÜ)
(Tez Danışmanı)


.....
.....
.....
.....
.....

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/02/2007



Doç. Dr. Mustafa SÖZEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

4,

ÖZET

Doktora Tezi

ORGANİK FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ersin ORHAN

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mahmut KÖSE

Şubat 2007, 190 sayfa

Yeni, termal yolla tersinmeyen, fotokromik metil siyanoasetat-kondense fulgid türevleri hazırlandı ve bu bileşiklerin fotokromik özellikleri incelendi. Metil siyanoasetat-kondense fulgid türevlerinin renkli formlarına ait uzun dalgaboyundaki absorpsiyon bandları, karşı geldikleri fulgidlerin renkli formlarına kıyasla yüksek batokromik kayma gösterdi.

Bir seri yeni fotokromik fulgimid türevleri, (E)-3-disiklopropilmetilen-2-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]süksinik anhidrit ile 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol, 2-aminopirimidin, 2-aminobenzilamin, 2-aminofenol ve 2-aminobenzimidazol'ün kondenzasyonlarından sentezlendi ve bu bileşiklerin fotokromik özellikleri incelendi.

Yeni fotokromik (α)- ve (veya) (β)-benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevleri, fulgidler ile 1,2-diaminobenzen ve bunun 4,5-dimetil ve 4,5-dimetoksi türevlerinin kondenzasyon-

ÖZET (devam ediyor)

larından sentezlendi. (α)-Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevleri ultraviyole ışığına maruz bırakıldığında hafif sarı renkten mavi renge dönüşüm gösterdi, oysa (β)-benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevleri hafif sarı renkten mor renge dönüşüm gösterdi.

Fulgidlerdeki anhidrit halkasının benzimidazol halka sistemi ile (α)- ve (β)-izomerler vermek üzere yerdeğiştirmesi, karşı geldikleri fulgidin fotokromuna kıyasla, görünür bölgedeki absorpsiyon maksimumunda batokromik kaymaya neden oldu. α -İzomerin halka kapanmış formu, β -İzomerin halka kapanmış formundan daha fazla batokromik kayma gösterdi.

Fulgid, fulgimid ve α -benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin hidroksilli çözücüler içerisinde ve PMMA polimer filmi içerisinde termal kararlılıkları karşılaştırıldı.

Anahtar Sözcükler : Fotokromizm, Fulgid, Metil siyanoasetat kondanse fulgid, Fulgimid, Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on, Kuantum verimi, Termal kararlılık.

Bilim Kodu : 405.02.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS OF ORGANIC PHOTOCHROMIC COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCHROMIC PROPERTIES

Ersin ORHAN

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor : Assoc. Prof. Mahmut KÖSE

February 2007, 190 pages

New, thermally irreversible, photochromic methyl cyanoacetate–condensed fulgide derivatives were prepared and their photochromic properties were investigated. Coloured form of methyl cyanoacetate–condensed fulgide derivatives showed large bathochromic shifts of their long wavelength absorption bands compared to the coloured form of corresponding fulgides.

A series of new photochromic fulgimide derivatives were synthesised by condensation of (E)-3-dicyclopropylmethylene-2-[1-(2,5-dimethyl-3-furyl)ethylidene]succinicanhydride with 2-aminothiazole, 2-aminobenzothiazole, 2-aminopyrimidine, 2-aminobenzylamine, 2-aminophenol and 2-aminobenzimidazole and their photochromic properties were investigated.

ABSTRACT (continued)

New photochromic (α)- and (or) (β)-benzimidazol[1,2-a]pyrrolidin-2-one derivatives were synthesized by condensation of fulgides with 1,2-diaminobenzene and its 4,5-dimethyl and 4,5-dimethoxy derivatives.

On exposure to ultraviolet light, the (α)-benzimidazol[1,2-a]pyrrolidin-2-one derivatives showed a color change from pale yellow to blue, whereas the β -benzimidazol[1,2-a]pyrrolidin-2-one derivatives showed a color change from pale yellow to purple. Replacement of the anhydride ring of a fulgide with a benzimidazole ring system to give (α)- and (β)-isomers causes a bathochromic shift of the absorption maxima in the visible region compared to the corresponding photochrome of fulgide. The ring closed form of α -isomers showed larger bathochromic shifts than the ring closed form of β -isomers.

Thermal stabilities in hydroxylic solution and in PMMA polymer film of fulgide, fulgimide and α -benzimidazol[1,2-a]pyrrolidin-2-one derivatives were compared.

Key Words : Photochromism, Fulgide, Methyl cyanoacetate-condensed fulgide, Fulgimide, Benzimidazole[1,2-a]pyrrolidin-2-one, Quantum yield, Thermal stability.

Science Code : 405.02.01

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde her zaman yardım, öneri ve katkılarını esirgmeden beni yönlendiren bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana moral ve destek veren tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mahmut KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez izleme komitesinde bulunan, destek ve görüşleri ile katkı sağlayan değerli hocalarım Doç. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN ve Prof. Dr. Dilek DADAYLI PAKTAŞ'a, Fotokromik benzimidazol[1,2-*a*] piperidin-2-on türevlerinin sentezi ile ilgili bilgi ve görüşleri ile katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. H. G. HELLER ve Kütle spektrumlarının alınmasına olanak sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKYÜZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Bilgisayar programı ile simülasyon yaparak katkıda bulunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Burak ÇOBAN'a, X-ışını kristalografik analizi yapan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Parasal destek için ZKÜ ARAŞTIRMA FONU (Proje No: 2003-13-05 ve 2004-13-02-18) ve TÜBİTAK'a [Proje No: TBAG-2477 (104T088)] teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam boyunca her konuda bana yardımcı olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Taner ERDOĞAN'a, Kütle spektrumlarının alınmasında yardımcı olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Şevket ATA'ya en içten duygularıyla teşekkür ederim. Değerli arkadaşlarım, Arş. Gör. Abdulkadir ALLI, Arş. Gör. Hasan ÇABUK, Arş. Gör. Fatma OĞUZ ERDOĞAN, Arş. Gör. Emre HANHAN, Arş. Gör. Hakan AĞAÇ ve ZKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde çalışan mesai arkadaşlarıma da destek ve katkılarından dolayı en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi doktora tez çalışmalarım süresince de her türlü desteğinden dolayı değerli ANNEME teşekkürlerimi sunmayı da borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxiv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 FOTOKROMİZM	1
1.2 REAKSİYON MEKANİZMALARINA GÖRE FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SINIFLANDIRILMASI	3
1.2.1 Geometrik İzomerizm	3
1.2.2 Heterolitik ve Homolitik Bağ Kırılması	4
1.2.3 Proton Tautomerizmi	4
1.2.4 Valens Bağ Tautomerizmine Dayanan Fotokromik Bileşikler	4
1.2.4.1 Spiropiranlar	5
1.2.4.2 Spirooksazinler	5
1.2.4.3 Kromenler	5
1.2.4.4 Diariletlenler ve İlgili Bileşenler	6
1.2.5 Fulgidler	6
1.3 FULGİDLERİN SENTETİK METOTLARI	7
1.3.1 Stobbe Kondenzasyonu İle Fulgidlerin Sentezi	7
1.3.2 Pd-Katalizörlü Karbonilleme Yolu	9
1.3.3 Diğer Metotlar	9

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.4 FULGİD VE TÜREVLERİNİN GENEL YAPILARI.....	11
1.5 FULGİD VE BENZERİ FOTOKROMİK BİLEŞİKLERDE FOTOKROMİZMİN MEKANİZMASI (WOODWARD-HOFFMAN KURALI).....	11
1.6 FULGİDLERİN TARİHİ GEÇMİŞİ.....	15
1.7 FULGİDLERİN FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SÜBSTİTÜENTLERİN ETKİSİ.....	18
1.7.1 Sterik Etkiler.....	18
1.7.2 Elektronik Etkiler.....	20
1.8 FULGİD YAPISININ MODİFİKASYONU.....	23
1.8.1 Fulgenolidler (Laktonlar).....	23
1.8.2 Fulgenatlar (Diesterler).....	26
1.8.3 Diğer Fulgid Türevleri.....	28
1.9 HELİOKROMİZM.....	29
1.10 TRİBOKROMİZM.....	30
1.11 YORULMA (FATIGUE).....	31
1.12 UYGULAMALAR.....	31
1.12.1 Genel Uygulamalar.....	31
1.12.2 Aktinometre.....	32
1.12.3 Fulgidlerin Optik Hafıza Sistemlerinde Kullanılabilmesi.....	32
1.13 TERMAL YOLLA TERSİNMEYEN FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN BİLGİ SAKLAMA AMACI İLE KULLANILMASI.....	34
1.14 ÇALIŞMANIN AMACI.....	35
BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
2.1 FULGİDLERİN GENEL SENTEZ YÖNTEMİ.....	38
2.1.1 Stobbe Kondenzasyonu.....	38
2.1.2 Toluen İçerisinde Stobbe Kondenzasyonu.....	38
2.1.3 THF İçerisinde Stobbe Kondenzasyonu.....	39
2.1.4 Esterleşme.....	39

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.1.5 Hidroliz ve Halkalaşma	39
2.2 BAŞLANGIÇ MADDELERİN SENTEZİ	40
2.2.1 2-Metilbenzofuran (2.1) Sentezi.....	40
2.2.2 2-Metil-3-asetilbenzofuran (2.2) Sentezi.....	40
2.2.3 2-Metilbenzotiyofen (2.3) Sentezi.....	41
2.2.4 3-Asetil-2-metilbenzotiyofen (2.4) Sentezi	41
2.2.5 1,2-Dimetoksi-4,5-dinitrobenzen'in (2.5) Sentezi.....	42
2.2.6 1,2-Diamino-4,5-dimetoksibenzen'in (2.6) Sentezi	42
2.2.7 Dietil İzopropilidensüksinat (2.7) Sentezi	43
2.2.8 E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit (E-2.8) ve (Z-2.8) Sentezi.....	44
2.2.9 E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-disiklopropilmetilen süksinik anhidrit (E-2.9) ve (Z-2.9) Sentezi	45
2.2.10 E- ve Z-2-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit (E-2.10) ve (Z-2.10) Sentezi.....	46
2.2.11 Z- ve E-2-[1-(2-Metil-3-benzotiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit (E-2.11) ve (Z-2.11) Sentezi	47
2.3 FULGİDLERİN YENİ METOKSİKARBONİL(SİYANO)METİLEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ.....	49
2.3.1 Fulgidlerin Yeni Metoksikarbonil(siyano)metilen ZZ-3.3(a-e) ve ZE-3.4(a-e) Türevlerinin Genel Sentezi Yöntemi	49
2.3.2 ZZ-4-(3-Metilsikloheksaniliden)-3-[1-(2,5-dimetil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3a	50
2.3.3 ZZ-4-(4-Tert-bütilsikloheksaniliden)-3-[1-(2,5-dimetil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3b	51
2.3.4 ZZ-2-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-3-izopropiliden-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3c.....	52
2.3.5 ZZ-4-(2-Adamantaliden)-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3d.....	53

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.3.6	Z-Metil-2-siyano-2-(Z-3-disiklopropilmetilen-4-(1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden)-5-okzo-dihidrofuran-2-(3H)-iliden)asetat, ZZ-3.3e ve Z-metil-2-siyano-2-(E-4-disiklopropilmetilen-3-(1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden)-5-okzo-dihidrofuran-2-(3H)-iliden)asetat EZ-3.5e İzomer Karışımının Sentezi	54
2.4	FULGİDLER İLE MONOARİLAMİN TÜREVLERİNDEN ÇIKARAK YENİ FOTOKROMİK FULGİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ	56
2.4.1	E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-tiyazol-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.1 Sentezi	57
2.4.2	E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-(benzotiyazol-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.2 Sentezi	58
2.4.3	E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-pirimidin-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.3 Sentezi	59
2.4.4	E-1-(2-(Aminometil)fenil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)pirolidin-2,5-dion, E-4.4 Sentezi	60
2.4.5	E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-(2-hidroksi fenil)pirolidin-2,5-dion, E-4.6 Sentezi	61
2.4.6	E-1-(1 <i>H</i> -Benzimidazol-2-il)-3-(disiklopropilmetilen)-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]pirolidin-2,5-dion, E-4.7 Sentezi	62
2.5	FULGİDLER İLE 1,2-DİAMİNOBENZEN TÜREVLERİNDEN ÇIKARAK YENİ SINIF FOTOKROMİK BENZİMİDAZOL[1,2-a]PİROLİDİN-2-ON TÜREVLERİNİN SENTEZİ	63
2.5.1	Z-3-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-2-(1-metiletiliden)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on, Z-5.1 ve Z-5.2 Sentezi	63
2.5.2	E-6,7-Dimetil-2-(1-metiletiliden)-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on, E-5.3 Sentezi	64
2.5.3	Benzotiyofenli fulgid Yapısı İçeren Fotokromik Benzimidazol [1,2-a]pirolidin-2-on Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi	65
2.5.3.1	Fulgidlerden Çıkararak Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on Türevlerinin, Z-5.5a ve Z-5.6a Sentezi	66

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.5.3.2	Fulgidlerden Çıkararak Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on Türevlerinin, Z-5.5b ve Z-5.6b Sentezi.....	67
2.5.3.3	Fulgidlerden Çıkararak Fotokromik Benzimidazol[1,2-a] pirolidin-2-on Türevlerinin, Z-5.5c ve Z-5.6c Sentezi.....	68
BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA		70
3.1	FULGİDLERİN YENİ METOKSİKARBONİL(SİYANO)METİLEN TÜREVLERİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	70
3.1.1	ZZ-4-(3-Metilsikloheksaniliden)-3-[1-(2,5-dimetil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3a Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi	74
3.1.2	ZZ-3-[1-(2,5-Dimetil-3-tiyenil)etiliden]-4-(4-tert-butilsikloheksaniliden)-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3b Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	78
3.1.3	ZZ-4-İzopropiliden-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3c Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi	79
3.1.4	ZZ-3-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-4-adamantaliden-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3d Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi	83
3.1.5	Z-Metil-2-siyano-2-(Z-3-disiklopropilmetilen-4-(1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden)-5-okzo-dihidrofuran-2-(3H)-iliden)asetat, ZZ-3.5e ve Z-metil-2-siyano-2-(E-4-disiklopropilmetilen-3-(1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden)-5-okzo-dihidrofuran-2-(3H)-iliden)asetat, EE-3.5e İzomer Karışımının Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	85
3.2	YENİ FOTOKROMİK FULGİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	88
3.2.1	Giriş	88
3.2.2	Fulgimidlerin Sentezi	90

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

3.2.3	E-3-(Disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)-1-tiyazol-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.1 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	91
3.2.4	E-1-(Benzo[d]tiyazol-2-il)-3-(Disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)pirolidin-2,5-dion, E-4.2 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	94
3.2.5	E-3-(Disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)-1-(pirimidin-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.3 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	99
3.2.6	E-1-(2-(Aminometil)fenil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)pirolidin-2,5-dion, E-4.4 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	101
3.2.7	E-3-(Disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)-1-(2-hidroksifenil)pirolidin-2,5-dion, E-4.6 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	103
3.2.8	E-1-(1 <i>H</i> -Benzo[d]imidazol-2-il)-3-(disiklopropilmetilen)-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]pirolidin-2,5-dion, E-4.7 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	105
3.2.9	Fulgimidlerin Kuantum Verimleri.....	109
3.2.10	Fotokimyasal Geri Dönüşümlülük(Tersinirlik).....	110
3.3	FULGİDLER İLE 1,2-DİAMİNOBENZEN TÜREVLERİNDEN ÇIKARAK YENİ SINIF FOTOKROMİK BENZİMİDAZOL[1,2-a]PİROLİDİN-2-ON TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	111
3.3.1	Giriş	111
3.3.2	(3 <i>Z</i>)-3-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-2-(1-metiletiliden)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on, Z-5.1 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	115
3.3.3	(3 <i>E</i>)-6,7-Dimetil-2-(1-metiletiliden)-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on, E-5.3 ve E-5.4 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi	117

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.3.4 Benzotiyofenli Fulgid Yapısı İçeren Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on, Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) Türevlerinin Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	122
3.3.5 Termal Kararlılık.....	126
3.3.6 Halka Kapanmaya Ait Kuantum Veriminin Hesaplanması.....	131
3.3.7 Sonuçlar.....	132
KAYNAKLAR.....	134
EK AÇIKLAMALAR A SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN ÖRNEK NMR (¹ H, ¹³ C VE DEPT) SPEKTRUMLARI.....	143
EK AÇIKLAMALAR B SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN UV-VIS SPEKTRUMLARI	157
EK AÇIKLAMALAR C SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI	161
EK AÇIKLAMALAR D SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI	178
EK AÇIKLAMALAR E ZZ-3.3a BİLEŞİĞİNE AİT X-IŞINI KRİSTALOGRAFİK VERİLER	183
ÖZGEÇMİŞ.....	190

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Fotokromizmin genel gösterimi.....	1
1.2	Fotokromik bileşiğin UV ve VIS absorpsiyon bandlarının genel gösterimi	1
1.3	Tetrasen ve tetrasen'in fotokromizmi.....	2
1.4	2,3,4,4-Tetrakloronaftalen-1(4H)-on 1.2 bileşiği	2
1.5	Azo bileşiğine ait trans-cis (E/Z) izomerizasyonuna dayanan fotokromizm	3
1.6	Triaril metanların uygun dalgaboyundaki ışık ile heterolitik bağ kırılması	4
1.7	Anil'e 1.5 ait proton tautomerizmine dayanan fotokromizm	4
1.8	Spiropiranlara ait fotokromizm	5
1.9	Spirooksazınlara ait fotokromizm	5
1.10	Kromenlere ait fotokromizm	5
1.11	Diariletlenler ve ilgili bileşenlere ait fotokromizm	6
1.12	A540 1.7'e ait fotokromizm	6
1.13	Aseton ve dietilsüksinatın Stobbe kondenzasyonu sonucu oluşan izopropiliden süksinik yarı esterinin sentezi.....	7
1.14	Stobbe kondenzasyonu ile fulgidlerin sentezi	8
1.15	Kiji metodu ile fulgid ve fulgenik asit sentezi.....	9
1.16	Lepage ve Kobrich metodu ile fulgid sentezi.....	10
1.17	Fulgid türevlerine ait genel gösterim.....	11
1.18	1,3,5-Hekzatrienin bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı π orbitalleri	12
1.19	Hekzatrien sistemi için temel haldeki ve uyarılmış haldeki HOMO'larda uç orbitallerin halkalı yapı oluşturmak üzere örtüşmeleri.....	13
1.20	E-(Fenil)fulgidin E-1.31 fotokimyasal halkalaşma tepkimesi sonucu C-1.31 izomerine dönüşmesi ve termal elektrosiklik halka açılma tepkimesi ile Z-(fenil)fulgidin Z-1.31 oluşması	13
1.21	E-(Furil)fulgidin E-1.32 fotokimyasal elektrosiklik tepkime ile C-1.32 'ye dönüşmesi	14
1.22	Z-fulgidin Z-1.33 ışık ile önce E-forma E-1.33 daha sonra halka kapanmış forma C-1.33 'e dönüşmesi	15

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.23	Bisbenzilidenfulgidin EE-1.34 fotoreaksiyonu sonucu C-1.34 ve C-1.34 'ün foto oksidasyonu sonucu 1.35 türevinin oluşması.....	15
1.24	Z-Fulgid Z-1.36 conrotatory mod ve disrotatory modu üzerinden gerçekleşerek fotokimyasal veya termal yolla elde edilen halka kapanmış kırmızı renkli izomerlerin C-1.36a ve C-1.36b 1,5-H kayması vererek renksiz naftalen türevlerine C-1.36aH ve C-1.36bH 'a dönüşmesi	16
1.25	E-1.37 Bileşiğinin fotoreaksiyonu sonucu C-1.37 'nin oluşması	17
1.26	Z-fulgidin Z-1.38 ışık ile önce E-forma E-1.38 daha sonra halka kapanmış forma C-1.38 'e dönüşmesi	17
1.27	E-1.38 ve C-1.38 'in toluen içerisinde absorpsiyon spektrumları (konsantrasyon $1 \times 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$).....	18
1.28	Z-fulgidin Z-1.39 ışık ile önce E-forma E-1.39 daha sonra halka kapanmış forma C-1.39 'e dönüşmesi	18
1.29	Furilfulgid türevlerinin sentezi	20
1.30	Pirolfulgid ve oksazolilfulgid türevlerinin sentezi	20
1.31	Süstitüentlerin indolilfulgidler üzerindeki elektronik etkileri	21
1.32	Süstitüentlerin fulgidler üzerindeki elektronik etkileri.....	23
1.33	Heteroaromatik fulgidlerin fotokromizmi için hangi karbonil grubun daha önemli olduğu üzerinde yapılmış araştırma	24
1.34	Fulgid türevlerinin malononitril ile kondenzasyonu	24
1.35	Malononitril kondanse fulgidin E-1.68 absorpsiyon spektrumu (1×10^{-4} M toluen içerisinde)	25
1.36	Fotokromik lakton 1.69 fotoreaksiyonu sonucu halka kapanmış forma C-1.69 'a dönüşmesi	25
1.37	Fulgid 1.69 'un yakın IR bölgesindeki absorpsiyon spektrumu (1×10^{-4} M toluen içerisinde)	26
1.38	İndolilfulgenat türevleri.....	26
1.39	İndolfulgid yapısı içeren halkalı diesterler	27
1.40	İndolfulgid türevlerine ait taç eter yapısı içeren halkalı diesterler	27
1.41	Tiyoanhidrit grubu ve ditiyoimid grubu içeren fulgid türevleri	28
1.42	Ferrosenilfulgid türevleri.....	28

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
1.43	E-1.86 İzomerinin heliokromizm olarak adlandırılan yeni bir fotokromik sistem oluşturması 29
1.44	Heliokromik fulgidin C-1.86H/1.87 absorpsiyon spektrumu (1×10^{-4} M toluen içinde) 30
1.45	Yapılan çalışmalarda indolfulgidlerde E-1.88 ve E-1.89 heliokromik sistemin oluşmaması 30
1.46	1.90Y Kristallerinin mekanik baskı ile koyu kırmızı olan daha kararlı 1.90R formuna dönüşmesi 31
1.47	Furilfulgid bileşiğine ait 310-370 nm (halka kapanma) ve 435-545 nm (halka açılma) reaksiyonu 32
1.48	Oksazolilfulgid ve pirolfulgid türevleri kullanılarak optik bellek disklerinin hazırlanması 33
1.49	Termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerin bilgi saklama amacı ile kullanılması 34
2.1	Fulgidlerin sentezine ait genel gösterim 38
2.2	E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit E-2.8 ve Z-2.8 sentezi 44
2.3	E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-disiklopropilmetilen süksinik anhidrit E-2.9 ve Z-2.9 sentezi 45
2.4	E- ve Z-2-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit E-2.10 ve Z-2.10 sentezi 46
2.5	Z- ve E-2-[1-(2-Metil-3-benzotiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit, E-2.11 ve Z-2.11 sentezi 47
2.6	Fulgidlerin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerinin genel sentez yöntemi 49
2.7	Yeni fulgimid türevlerinin sentezi 56
3.1	Z- ve E-fulgidlerin malononitril ile kondenzasyonu 71
3.2	Fulgidlerin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen ZZ-3.3 ve ZE-3.4 türevlerinin sentezi 72
3.3	Fulgidin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen ZZ-3.3a türevinin X-ışını yapısı 73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.4	Fulgidin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerinin fotoreaksiyonları.....	74
3.5	ZZ-3.3a 'nın toluen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm ³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm'de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	75
3.6	ZZ-3.3a Bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	77
3.7	ZZ-3.3b 'nin toluen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm ³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm'de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	78
3.8	ZZ-3.3c 'nin toluen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm ³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm'de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	80
3.9	ZZ-3.3c ve C-3.3c Bileşiklerine ait ¹ H NMR spektrumları.....	82
3.10	ZZ-3.3d 'nin toluen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm ³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm'de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	83
3.11	ZZ-3.3e ve EZ-3.5e İzomer karışımının tolunen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm ³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm'de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	86
3.12	E-4.1 Bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	92
3.13	Bileşik E-4.1 'in 1×10^{-4} M'lık toluen içerisinde fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.....	93
3.14	Bileşik E-2.9 'un 1×10^{-4} M'lık toluen içerisinde fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.....	94
3.15	E-4.2 Bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu.....	96
3.16	E-4.2 Bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu.....	97
3.17	Bileşik E-4.2 'nin 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	98
3.18	Bileşik E-4.3 'ün 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	100
3.19	Bileşik E-4.4 ve E-4.5 'in ¹ H NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması [¹ H NMR Hesaplama programı, ACDLabs 6.0].	102

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.20	Bileşik E-4.4 'ün 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	102
3.21	E-4.6 'nın 1×10^{-4} M'lık toluen içerisinde fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.....	104
3.22	E-4.7 Bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.....	106
3.23	Bileşik E-4.7 'nin 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	107
3.24	Fulgid E-2.9 ve fulgimid E-4.2 'ye ait fotokimyasal geri dönüşümlülük (tersinirlik). 1×10^{-4} M 1:2 toluen/etanol çözeltisi. [düz çizgi] E-4.2 , [kesikli çizgi] E-2.9 'u göstermektedir.....	110
3.25	Ftalik anhidritin 1,2-diaminobenzen türevleri ile kondenzasyonu.	112
3.26	Ftalik anhidritin 1,2-diaminobenzen türevleri ile kondenzasyonundan boyar madde eldesi	112
3.27	E- ve Z- Fulgidlerin 1,2-diaminobenzen türevleri ile kondenzasyonları.....	113
3.28	β -Z-Benzimidazol türevinin Z-5.1 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	116
3.29	α -E-Benzimidazol türevinin E-2.18 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.....	118
3.30	α -E-Benzimidazol türevinin E-5.3 ^1H NMR spektrumu.	119
3.31	α -E-Benzimidazol türevinin E-5.3 ^{13}C ve DEPT NMR spektrumu.....	120
3.32	Z-Benzotiyofenfulgidin (Z-2.11) süstitüe 1,2-diaminobenzen ile kondenzasyonlarından fotokromik benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) sentezi.	122
3.33	Fulgid (Z-2.11) ile benzo[d]pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on türevlerinin Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) fotoreaksiyonları.....	123
3.34	α - İzomerin Z-5.5b 'nin 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.	125
3.35	A540 Fotokromik bileşiğe ait fotokromizm	126

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
3.36	Fulgid E-2.9 , fulgimid E-4.2 ve benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin E-5.3 , 1×10^{-4} M'lık toluen/etanol (1:2) çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında, fotoreaksiyon öncesi E-izomer ve fotoreaksiyon sonrası C-izomerlerinin termal kararlılık eğrileri. A/Ao : λ_{max} 'da okunan absorbands değerlerinin başlangıç değere oranı olarak verilmiştir. 129
3.37	Fulgid E-2.9 , fulgimid E-4.2 ve benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin E-5.3 , PMMA(polimetilmetakrilat) film(%20 ağırlıkça) içerisinde, 80 °C'de, fotoreaksiyon öncesi E-izomer ve fotoreaksiyon sonrası C-izomerlerinin termal kararlılık eğrileri. A/Ao : λ_{max} 'da okunan absorbands değerlerinin başlangıç değere oranı olarak verilmiştir. 130
A.1	2.4 'ün ¹ H NMR spektrumu. 144
A.2	2.7 'nin ¹ H NMR spektrumu. 145
A.3	E-2.9 'un ¹ H NMR spektrumu. 146
A.4	Z-2.11 'in ¹ H NMR spektrumu. 147
A.5	ZZ-3.3d 'nin ¹ H NMR spektrumu. 148
A.6	E-4.6 'nın ¹ H NMR spektrumu. 149
A.7	Z-5.1 'in ¹ H NMR spektrumu. 150
A.8	E-5.3 'ün ¹³ C NMR spektrumu. 151
A.9	E-5.3 'ün ¹³ C DEPT spektrumu (tüm protonlu karbonlar). 152
A.10	E-5.3 'ün ¹³ C DEPT spektrumu (metin protonlu karbonlar). 153
A.11	E-5.3 'ün ¹³ C DEPT spektrumu (metil protonlu karbonlar). 154
A.12	Z-5.5c 'nin ¹ H NMR spektrumu. 155
A.13	Z-5.6c 'nin ¹ H NMR spektrumu. 156
B.1	Z-2.11 'in fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu. 158
B.2	E-2.11 'in fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu. 158
B.3	Z-5.5a 'nın fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu. 159
B.4	Z-5.6a 'nın fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu. 159
B.5	Z-5.5b 'nin fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu. 160
B.6	Z-5.6c 'nin fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu. 160
C.1	E-2.11 Bileşiğine ait kütle spektrumu. 162
C.2	Z-2.11 Bileşiğine ait kütle spektrumu. 162
C.3	ZZ-3.3a Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu. 163
C.4	ZZ-3.3c Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu. 164

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
C.5	ZZ-3.3d Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	165
C.6	E-4.1 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	166
C.7	E-4.2 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	167
C.8	E-4.4 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	168
C.9	E-4.6 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	169
C.10	E-4.7 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	170
C.11	Z-5.1 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	171
C.12	E-5.3 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	172
C.13	Z-5.5a Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	173
C.14	Z-5.6a Bileşiğine ait kütle spektrumu.	174
C.15	Z-5.5b Bileşiğine ait kütle spektrumu.	174
C.16	Z-5.6b Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	175
C.17	Z-5.5c Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	176
C.18	Z-5.6c Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.	177
D.1	E-2.11 Bileşiğine ait IR spektrumu.	179
D.2	ZZ-3.3a Bileşiğine ait IR spektrumu.	180
D.3	ZZ-3.3d Bileşiğine ait IR spektrumu.	181
D.4	Z-5.5c Bileşiğine ait IR spektrumu.	182
E.1	ZZ-3.3a Bileşiğine ait ORTEP3 izdüşüm gösterimi.	183
E.2	ZZ-3.3a Bileşiğine ait kristal istiflenme yapısı.	184

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Furilfulgidlerin fotoreaksiyonlarının kuantum verimleri.	19
1.2	İndolilfulgidlerin spektral verileri ve fotoreaksiyonlarına ait kuantum verimleri	22
2.1	ZZ-3.3a için seçilmiş kristalografik veriler.	55
2.2	E-5.3 İzomerine ait ¹³ C NMR spektrum verileri.	65
3.1	ZZ-3.3a ve onun halka kapanmış formu C-3.3a 'nın değişik çözücüler içerisindeki UV-VIS absorpsiyon maksimumları ve molar absorpsiyon katsayıları.	76
3.2	Z-Fulgidlerin Z-1(a-e) ve bunların metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerinin ZZ-3.3(a-e) 365 nm ışık ile fotoreaksiyon öncesi ve sonrası elde edilen UV ve UV-VIS verileri.	87
3.3	Bileşik E-4.7 'nin 1x10 ⁻⁴ M çeşitli çözücüler içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.	108
3.4	E-Fulgid E-2.9 ile fulgimid türevlerinin ve bu bileşiklere ait halka kapanmış formların UV-VIS spektral verileri.	108
3.5	Fulgimid türevlerinin (E-4.1, E-4.2, E-4.3 E-4.4, E-4.6, E-4.7) aktinometre olarak kullanılan A540 ile kıyaslanarak elde edilen halka kapanma ($\Phi_{O \rightarrow C}$) ve halka açılma kuantum verimleri ($\Phi_{C \rightarrow O}$).	109
3.6	α -E-Benzimidazol türevinin E-5.3 1x10 ⁻⁴ M çeşitli çözücüler içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.	121
3.7	Z-Benzotiyofenfulgidin (Z-2.11), ile benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) ve bu bileşiklere ait halka kapanmış formların C-5.5(a-c) ve C-5.6(a-c) UV-VIS spektral verileri.	124
3.8	Z-Benzotiyofenfulgid'in (Z-2.11) ile benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) 366 nm ışıktaki halka kapanmaya ait ($\Phi_{O \rightarrow C}$) kuantum verimleri.	125
E.1	Atomik koordinatlara ilişkin ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2)	185

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
E.2	Anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (Å^2).....	185
E.3	Seçilmiş geometrik parametreler ($\text{Å}, ^\circ$).....	187

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ar	:	Aril
:B ⁻	:	Baz
^t Bu	:	<i>tert</i> -Bütil
C-	:	Halkalaşmış form
^o C	:	Santigrat derece
cm ⁻¹	:	Dalga sayısı
d	:	Dublet
E-	:	Zıt yönlü (Almanca: <i>entgegen</i>)
Et	:	Etil
H	:	Proton
Hz	:	Hertz
h _ν	:	Elektromanyetik ışın
IR	:	Kızıl ötesi (İnfrared)
J	:	Eşleşme sabiti
M	:	Molar (mol.dm ⁻³)
m	:	Multiplet
Me	:	Metil
nm	:	nanometre
Ph	:	Fenil
<i>i</i> Pr	:	<i>izo</i> -Propil
<i>n</i> Pr	:	<i>n</i> -Propil
q	:	Kuartet
s	:	Singlet
t	:	Triplet
UV	:	Ultraviyole
VIS	:	Görünür (Visible)
Z-	:	Aynı yönlü (Almanca: <i>zusammen</i>)
Δ	:	Isı
Φ _{EC}	:	Halka kapanmaya ait kuantum verimi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Φ_{CE}	:	Halka açılmaya ait kuantum verimi
Φ_{EZ}	:	E'den Z'ye izomerizasyona ait kuantum verimi
δ	:	Kimyasal kayma
ϵ	:	Molar absorpsiyon katsayısı
λ	:	Dalgaboyu

KISALTMALAR

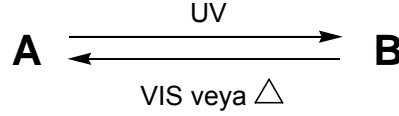
An	:	9-Anthryl
^t BuOH	:	Tersiyer bütanol
^t BuOK	:	Potasyum tersiyer bütoksit
¹³ C NMR	:	¹³ Karbon nükleer magnetik rezonans
DCM	:	Diklorometan
DHN	:	Dihidronaftalen
DIPA	:	Diizopropilamin
DMAP	:	4-Dimetilaminopiridin
EtOH	:	Etanol
HMDS	:	Hekzametildisilazan
¹ H NMR	:	Proton nükleer magnetik rezonans
HOMO	:	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
KOH	:	Potasyum hidroksit
LDA	:	Lityum diizopropilamit
LUMO	:	En düşük enerjili boş moleküler orbital
Max.	:	Maksimum
NaOEt	:	Sodyum etoksit
OAc	:	Asetat
O-Form	:	Halka açık
C-Form	:	Halkalaşmış
PMMA	:	Polimetilmetakrilat
Pss	:	Fotodenge durumu (Photostationary state)
β -TCDHN	:	2,3,4,4-tetrakloronaftalen-1 (4H)-on
THF	:	Tetrahidrofuran

BÖLÜM 1

GİRİŞ

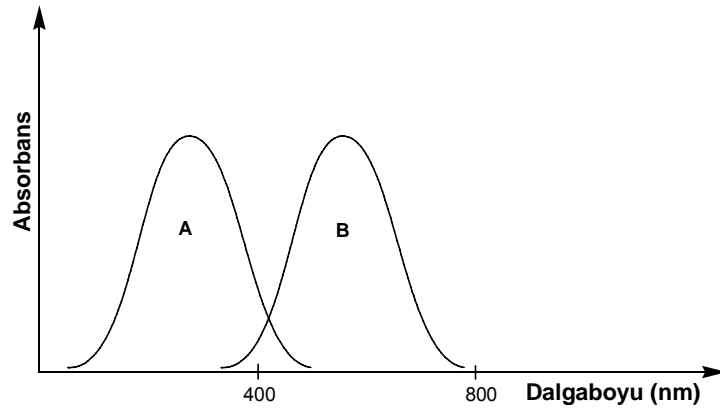
1.1 ORGANİK FOTOKROMİZM

Fotokromizm bir tek kimyasal maddenin iki hali arasında A ve B ayırt edilebilir absorpsiyon spektrumu verebilecek şekilde, bir yönde veya her iki yönde de elektromanyetik radyasyon ($h\nu$) ile tersinir dönüşüm vermesi şeklinde açıklanabilir. Bu tür özellik gösteren maddelere fotokromik maddeler ve bu olguya da fotokromizm denir. Bu olgu aşağıdaki şekilde daha iyi anlaşılabilir (Şekil 1.1) [1].



Şekil 1.1 Fotokromizmin genel gösterimi [1].

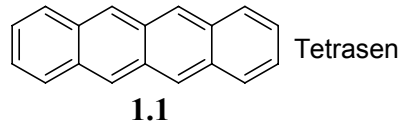
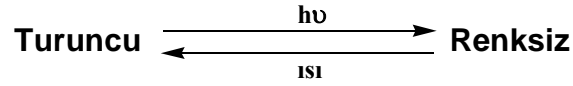
Normalde A maddesi renksiz veya hafif sarı renkli ($\lambda_{\text{max}} < 400 \text{ nm}$) ve B maddesi ise genellikle renklidir ($\lambda_{\text{max}} > 400 \text{ nm}$) (Şekil 1.2). Termodinamik olarak daha kararlı olan A elektromanyetik radyasyon ($h\nu$) ile B'ye dönüştürülebilir. Tersine reaksiyon (B'den A) ise termal yolla (buna T tipi fotokromizm denir) veya fotokimyasal ($h\nu$) yolla (buna P tipi fotokromizm denir) olabilir.



Şekil 1.2 Fotokromik bileşiğin UV ve VIS absorpsiyon bandlarının genel gösterimi [1].

Bu tür fotokromik dönüşüm gösteren birçok bileşik sentezlenmiştir.

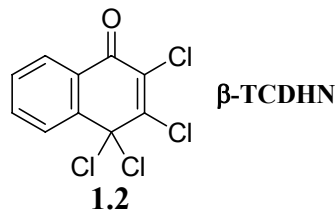
Fritzsche [2], 1867 yılında turuncu renkte bir tetrasen **1.1** solüsyonunun gün ışığında beyazlaştığını ve karanlıkta rengin yeniden oluştuğunu tesbit etti (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Tetrasen ve tetrasen'in fotokromizmi [2].

Daha sonra Ter Meer [3] dinitroetanin potasyum tuzunun katı halde iken renk değiştirdiğini gördü. Bu tuz karanlıkta sarı, gün ışığında ise kırmızı renkte görünüyordu. İlk örneklerden bir diğeri ise Phipson [4] tarafından yayınlandı. Phipson boyalı bir kapı direğinin bütün gün siyah ve bütün gece beyaz görüldüğünü gözlemledi. Bu duruma bir çinko pigmentinin (muhtemelen lithopene) neden olduğu öne sürüldü (Lithopene = Baryum sülfat çinko sülfat bazlı beyaz renkli bir boya).

1899 yılında Markwald, katı haldeki 2,3,4,4-tetrakloronaftalen-1(4H)-on **1.2** (β -TCDHN)'nin tersinir renk değişimi üzerine çalışmalar yaptı (Şekil 1.4) [5]. Çalışmaların sonucunda bu olgunun tamamen fiziksel olduğunu düşündü ve bu olguya "fototropi" adını verdi.



Şekil 1.4 2,3,4,4-Tetrakloronaftalen-1(4H)-on **1.2** bileşiği.

Fotokromizme ilginin sürekli olmasına rağmen 1950'lere kadar çalışmalar çok sınırlıydı. 1950'lerde özellikle Hirshberg ve Fischer tarafından sentetik ve mekanistik çalışmalar yapıldı. Aynı yıl Hirshberg bu olguyu tanımlamak için "fotokromizm" terimini önerdi [6]

[Fotokromizm terimi Yunanca kökenli sözcüklerden türetilmiştir: phos (ışık) ve chroma (renk)]. Bugün de kullanılan ad, budur. Ancak bu olgu, yalnızca renk değişimi gözlenen fotokromik sistemlerde değil aynı zamanda renk değişimi gözlenemeyen fotokromik sistemler içinde kullanılmaktadır [1].

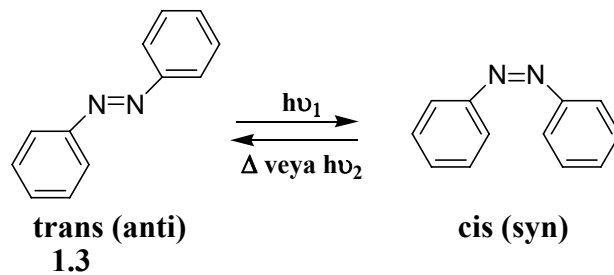
Fotokromizm 1960'lardan sonra gerek sentetik organik kimyanın gelişimi gerekse yapı tayinlerinde kullanılan gelişmiş enstrümental aletlerin (IR, NMR, X-ışını, UV-VIS v.b) gelişimine paralel olarak hızla gelişmesini sürdürdü.

1.2 REAKSİYON MEKANİZMALARINA GÖRE FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SINIFLANDIRILMASI

Geometrik izomerizm, heterolitik ve homolitik bağ kırılması, proton ve valens bağ tautomerizmi. Bunlar arasında en popüler olanları ve üzerinde en çok çalışılan grup valens bağ tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklerdir. Valens bağ tautomerizmine dayanan fotokromik bileşiklerin en önemlileri fulgidler [7, 8] ve diariletlenlerdir [9].

1.2.1 Geometrik İzomerizm

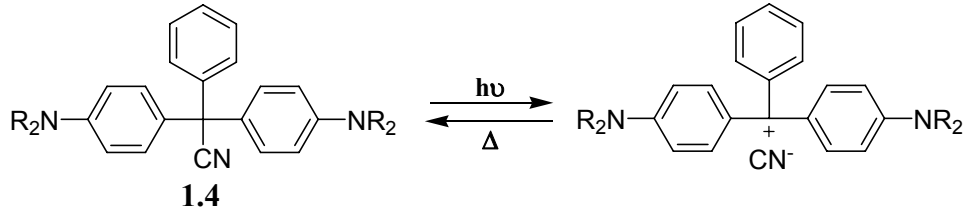
Cis-trans (Z/E) izomerizasyonlarına dayanan fotokromizm stilbenler, azo bileşenleri, azinler vb. bileşiklerde gözlenir. Örneğin aşağıdaki bir azo bileşiğinin (Şekil 1.5) **1.3** gösterdiği trans-cis izomerizmine dayanan fotokromizm görülmektedir [1].



Şekil 1.5 Azo bileşiğine ait trans-cis (E/Z) izomerizasyonuna dayanan fotokromizm.

1.2.2 Heterolitik ve Homolitik Bağ Kırılması

Bu tür fotokromik bileşiklerde bazı bağlar homolitik veya heterolitik olarak kırılır ve tersine reaksiyonda ise kırılan bağlar tekrar oluşur. Örneğin triaril metanlar **1.4** uygun dalgaboyunda ışık ile heterolitik bağ kırılması verir ve tersi reaksiyon (Şekil 1.6) ise ısı ile gerçekleşir. (T-tipi fotokromizm) [1].

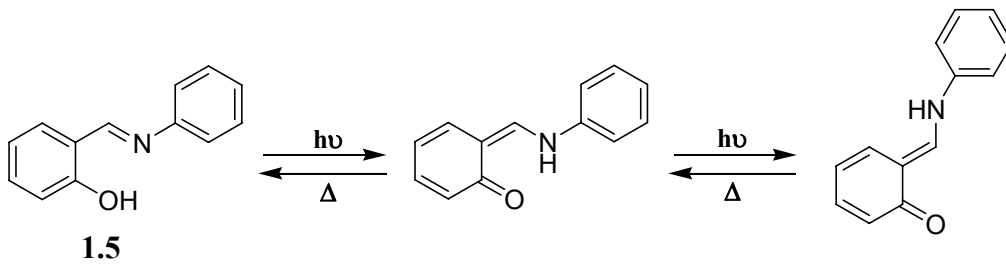


Şekil 1.6 Triaril metanların uygun dalgaboyundaki ışık ile heterolitik bağ kırılması.

1.2.3 Proton Tautomerizmi

Molekül içi hidrojen transferi, aniller, benzilpiridinler, aci-nitro ve ilgili bileşenler ile salisilatlar, triazololler, oksazololler, metal dithiazonate'ler ve perimidinspiroheksadienonlarda gözlenirler [1].

Aşağıda bir anil'e **1.5** ait proton tautomerizmine dayanan fotokromizm görülmektedir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Anil'e **1.5** ait proton tautomerizmine dayanan fotokromizm.

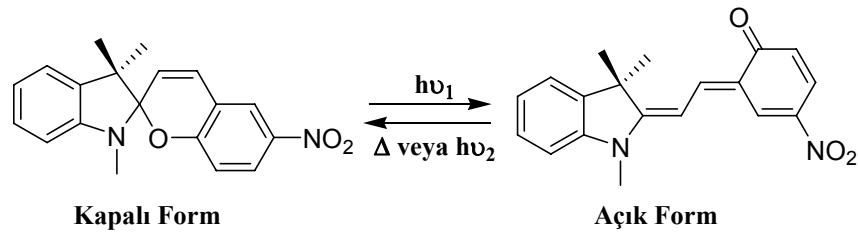
1.2.4 Valens Bağ Tautomerizmine Dayanan Fotokromik Bileşikler

Bu sınıfa giren fotokromik bileşikler 5 ana grupta toplanabilir. Bunlar spiropiranlar, spiroooksazinler, kromenler, diarilettenler ve fulgidler. Spiropiranlar, diarilettenler ve fulgidler en fazla çalışılmış fotokromik bileşiklerdir. Her bir grupta yüzlerce türev

mevcuttur. Diarileteler ve fulgidlerde her iki yöndeki reaksiyonda uygun dalgalarda ışık ile ilerlerken, spiropiranlar, spirooksazinler ve kromenler de halka açılma reaksiyonu ışık ile ($h\nu$) tersi reaksiyon ise termal yolla gerçekleşir [1].

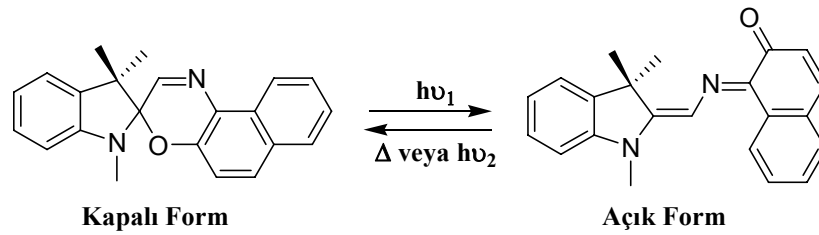
Tüm durumlarda $h\nu_2 < h\nu_1$

1.2.4.1 Spiropiranlar



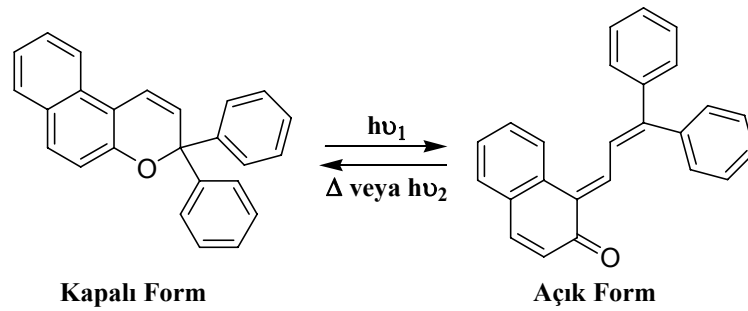
Şekil 1.8 Spiropiranlara ait fotokromizm.

1.2.4.2 Spirooksazinler



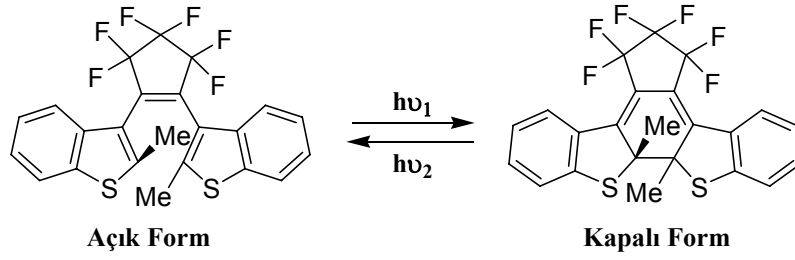
Şekil 1.9 Spirooksazinlere ait fotokromizm.

1.2.4.3 Kromenler



Şekil 1.10 Kromenlere ait fotokromizm.

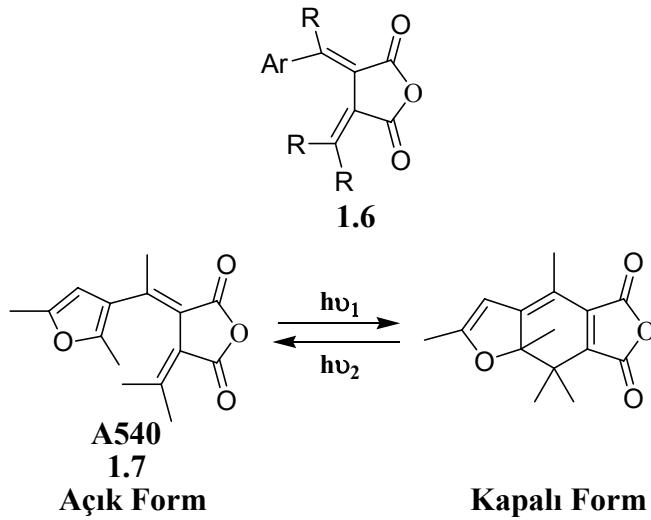
1.2.4.4 Diariletener ve İlgili Bileşenler



Şekil 1.11 Diariletener ve ilgili bileşenlere ait fotokromizm.

1.2.4.5 Fulgidler

Fulgidler, bismetilen süksinik anhidritlerin **1.6** aril türevleridir. İlk defa Stobbe [10] tarafından sentezlenmiş ve fulgid olarak isimlendirilmiştir. Fulgid kelimesi latince bir kelime olan fulgere'den türetilmiştir (fulgere: parlamak, parıldamak). Fulgidler son yıllarda en çok çalışılan konulardan biridir ve bu konuda en çok katkısı Heller [11, 12] yapmıştır. Aşağıda en önemli fulgid türevlerinden biri olan A540 **1.7** görülmektedir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12 A540 **1.7**'e ait fotokromizm.

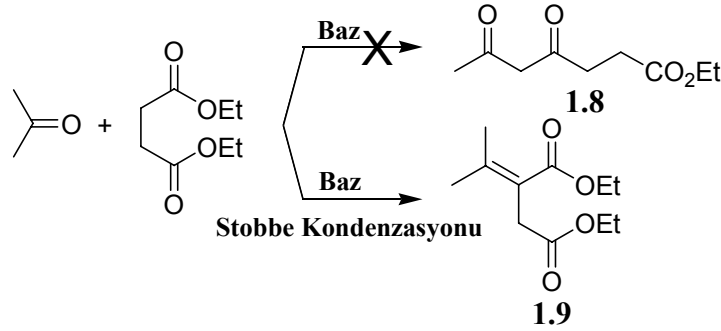
Bizim çalışmalarımız fulgid ve fulgid türevlerine dayandığı için bu konu ile ilgili literatür taraması ve sentez yöntemleri üzerinde ayrıntılı bir şekilde durulacaktır.

1.3 FULGİDLERİN SENTETİK METOTLARI

Fulgidlerin sentezi için literatürde değişik metotlar önerilmiştir.

1.3.1 Stobbe Kondenzasyonu İle Fulgidlerin Sentezi

Stobbe, aseton ve dietilsüksinatın baz varlığında Clasiyen kondenzasyon ürünü **1.8** yerine izopropiliden süksinik yarı esterinin **1.9** oluştuğunu gözlemlemiştir. Daha sonra yaptıkları geniş kapsamlı çalışmalarında Stobbe ve arkadaşları, alifatik veya aromatik aldehytlerin ve ketonların süksinik esterler ile benzer şekilde kondenzasyon verdiklerini görmüşlerdir. Bu reaksiyonların mekanizması daha sonra Johnson ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır. (Şekil 1.13) [13, 14, 15].



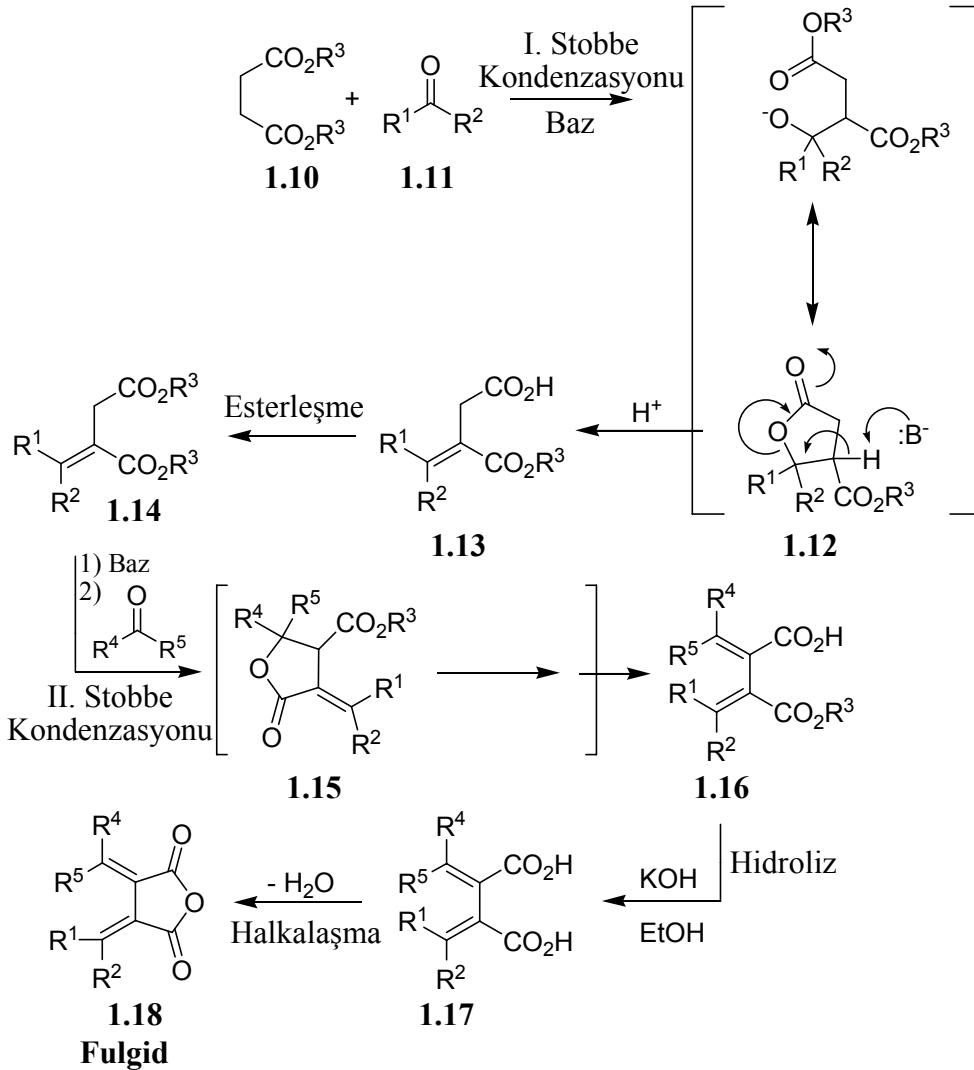
Şekil 1.13 Aseton ve dietilsüksinatın Stobbe kondenzasyonu sonucu oluşan izopropiliden süksinik yarı esterinin sentezi.

Stobbe kondenzasyonu, fulgid sentezinde en çok tercih edilen genel bir sentez yöntemidir. Bu aldol-tipi tepkimede, dialkil süksinat **1.10** ve bir keton (veya bir aldehyt) **1.11** 2-alkilidensüksinik yarı-esteri **1.13** verir. Mekanistik incelemelerde dialkil süksinatın baz yardımıyla oluşan enolatı karbonil bileşiğine katılma vererek oluşan alkoksi anyonunun halkalı lakton **1.12** oluşturduğu ve daha sonra baz yardımıyla yeniden düzenlenme vererek düz zincirli yarı ester **1.13** oluşturduğu görülmüştür. Yarı ester tekrar esterleştirilerek **1.14** aynı molekül üzerine ikinci Stobbe kondenzasyonu ile başka bir alkiliden grubu takılabilir (Şekil 1.14) [7].

I. Stobbe kondenzasyonu daha kolay gerçekleşmektedir. I. Stobbe kondenzasyonunda daha çok baz olarak ^tBuOK kullanılmaktadır ve çözücü ise genellikle toluendir ve bazen de ^tBuOH kullanılmaktadır.

I. Stobbe kondenzasyonundan sonra oluşan yarı ester **1.13** II. Stobbe kondenzasyonuna geçmeden önce tekrar esterleştirilmesi gerekir. Esterleşme toluen içerisinde etanol (veya metanol) ve asetil klörür yardımıyla yapılabilir. Esterleşme aynı zamanda HCl (veya H₂SO₄) asit katalizörlüğünde etanol ile de yapılabilir.

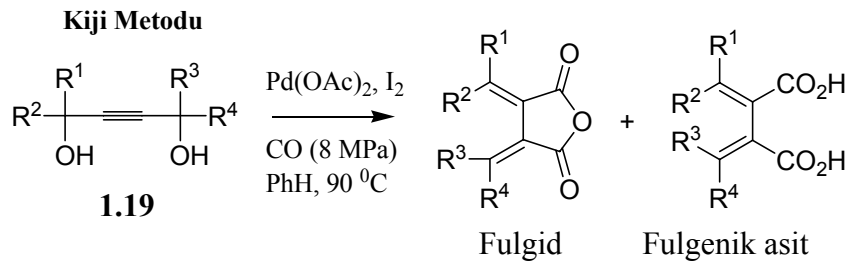
II. Stobbe kondenzasyonu oldukça zor gerçekleşir ve reaksiyon verimi de nispeten düşüktür. Bu kondenzasyon 'BuOK /THF veya LDA/THF ortamında daha kolay gerçekleşmektedir. II. Stobbe kondenzasyonundan elde edilen yarı ester **1.16** KOH/EtOH içerisinde hidrolizle dikarboksilik aside **1.17** dönüştürülür. Fulgid **1.18** eldesi için dikarboksilli asidin, anhidrit halkasına dönüştürülmesi DCM içerisinde asetil klörür veya trifloroasetik anhidrit gibi katalizörlerle gerçekleştirilir.



Şekil 1.14 Stobbe kondenzasyonu ile fulgidlerin sentezi [7].

1.3.2 Pd-Katalizörlü Karbonilleme Yolu

Kiji ve arkadaşları, süstitüe bütindiolleri **1.19** karbon monoksit ile Pd katalizörlüğünde yüksek sıcaklık ve basınç altında karşı geldikleri fulgid ve fulgenik aside dönüştürmeyi başarmışlardır [16]. Bu sentez yöntemi fulgid sentezinde nadir kullanılmasına rağmen sterik gerginliğe sahip fulgidlerin sentezinde başarılı sonuçlar vermiştir. Örneğin dietil izopropilidensüksinat ile 2,5-dimetil-3-pivaloylfuran'ın LDA/THF ortamında sterik gerginlikten dolayı Stobbe kondenzasyonu ile fulgid sentezi başarısız olmasına rağmen Kiji yöntemiyle ilgili fulgid % 59 verimle elde edilebilmiştir [17]. Kiji yönteminde zehirli karbon monoksit kullanılması ve yüksek basınca gereksinim duyulması önemli bir dezavantajdır. Bu yöntemin diğer bir dezavantajı ise kuvvetli elektron veren aril grupları içeren (örneğin *N*-metil indolfulgid) fulgidlerin sentezinde etkili olamamasıdır (Şekil 1.15).



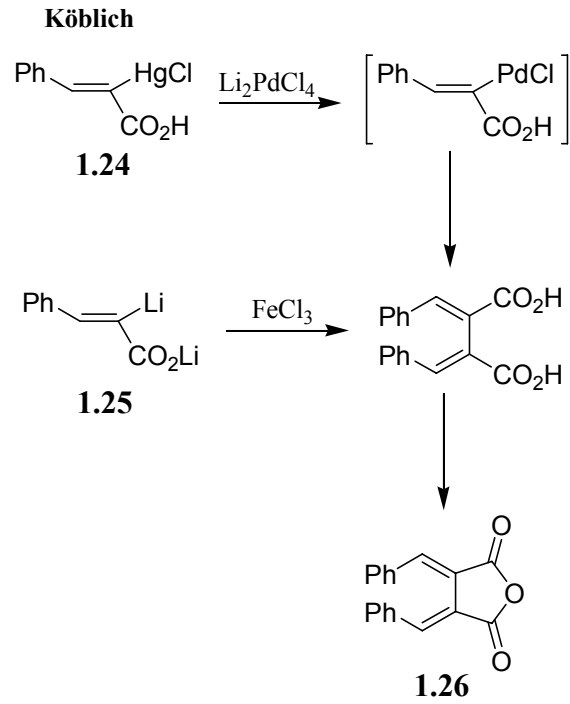
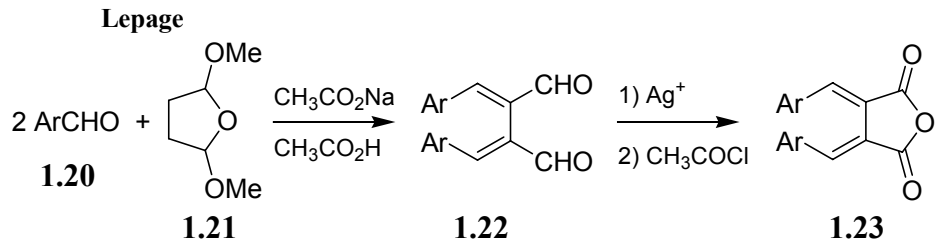
Şekil 1.15 Kiji metodu ile fulgid ve fulgenik asit sentezi.

1.3.3 Diğer Metotlar

Fulgid sentezinde diğer iki yöntem Lepage ve Kobrich yöntemleridir. Her iki yöntemde fulgid sentezinde çok nadir kullanılan yöntemlerdir.

Lepage ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemde, iki tane süstitüe benzaldehit **1.20** molekülü, baz katalizörlüğünde 2,5-dimetoksitetrahydrofuran **1.21** ile kondenzasyonunu sonucu elde edilen 1,2 dialdehit **1.22** molekülünün oksitlenmesini ve daha sonra asit katalizörlüğünde süksinik anhidrite **1.23** dönüştürülmesini içerir (Şekil 1.9) [18].

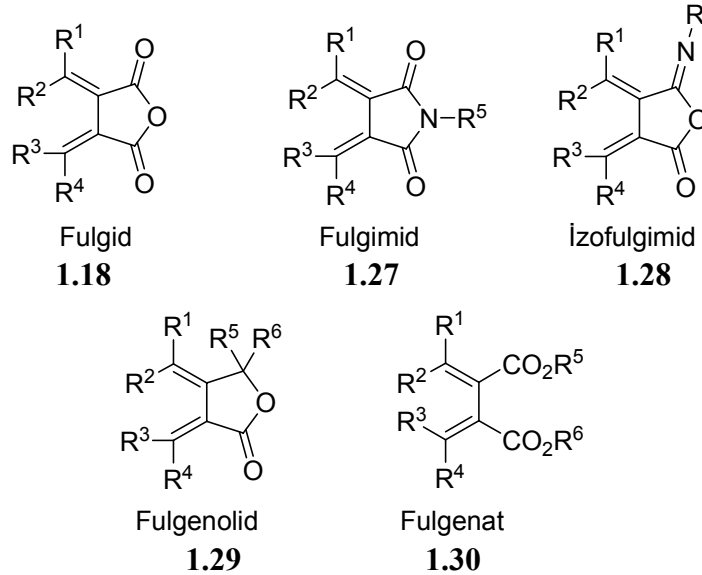
Kobrich ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemde ise, bisbenzilidenfulgid **1.26** sentezlenmesi organociva bileşiğinin **1.24** Pd-katalizörlüğünde şemada görüldüğü gibi dimerleşmesi veya 2-lityumsinnamik asidin **1.25** FeCl₃ katalizörlüğünde oksitlenerek dimerleşmesi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.16) [19].



Şekil 1.16 Lepage ve Köblich metodu ile fulgid sentezi.

1.4 FULGİD VE TÜREVLERİNİN GENEL YAPILARI

“Fulgid” adı bismetilensüksinik anhidritlere verilmiş genel bir isimdir. Diğer taraftan fulgidin anhidrit grubu üzerindeki yapılan bir takım değişiklikler sonucu birçok fulgid türevleri sentezlenmiş ve bunlara değişik adlar verilmiştir. Örneğin anhidrit grubu üzerindeki köprü durumundaki oksijen süstitüe amin grubu ile değiştirilerek elde edilen türevlere fulgimidler **1.27**, karbonillerden birinin süstitüe amin ile kondenzasyonu sonucu oluşan imin türevine izofulgimid **1.28**, karbonillerden birinin indirgenmesiyle elde edilen türevlere fulgenolidler **1.29**, anhidrit grubunun halka açılması ve diester yapısına dönüştürülmüş türevleri, fulgenat **1.30** olarak adlandırılmıştır (Şekil 1.17) [7].



Şekil 1.17 Fulgid türevlerine ait genel gösterim.

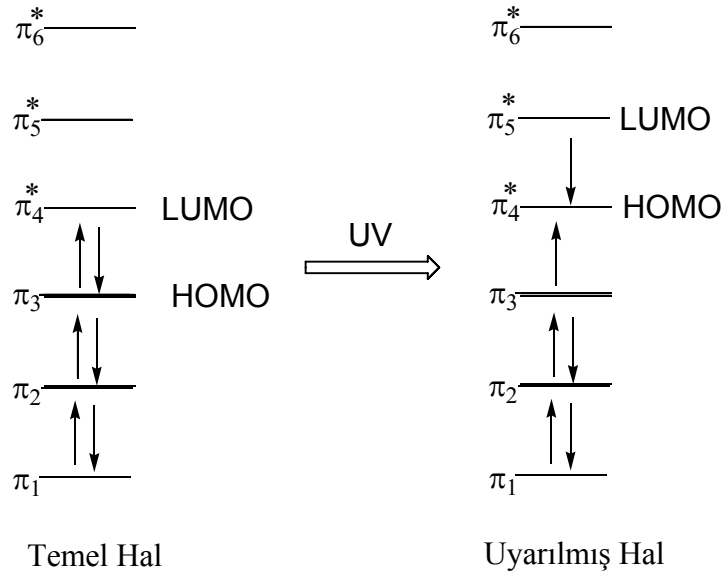
1.5 FULGİD VE BENZERİ FOTOKROMİK BİLEŞİKLERDE FOTOKROMİZMİN MEKANİZMASI (WOODWARD-HOFFMAN KURALI)

Fulgidlerin UV ışığına maruz bırakılmaları sonucu oluşan renkli form, elektrosiklik tepkime sonucu oluşan halkalı yapıdan kaynaklanmaktadır. Fulgid ve benzeri bileşiklerde halkalaşmanın olduğu kısım bir hekzatrien sistemidir. Hekzatrienlerde (4n+2) kadar π elektronu mevcuttur.

Elektrosiklik tepkimeler ısısal veya elektrokimyasal yolla olabilir. $(4n+2) \pi$ içeren polien sistemlerinde elektrosiklik tepkime termal yolla zıt yönlü (disrotatory), fotokimyasal yolla eşyönlü dönme hareketi ile gerçekleşir.

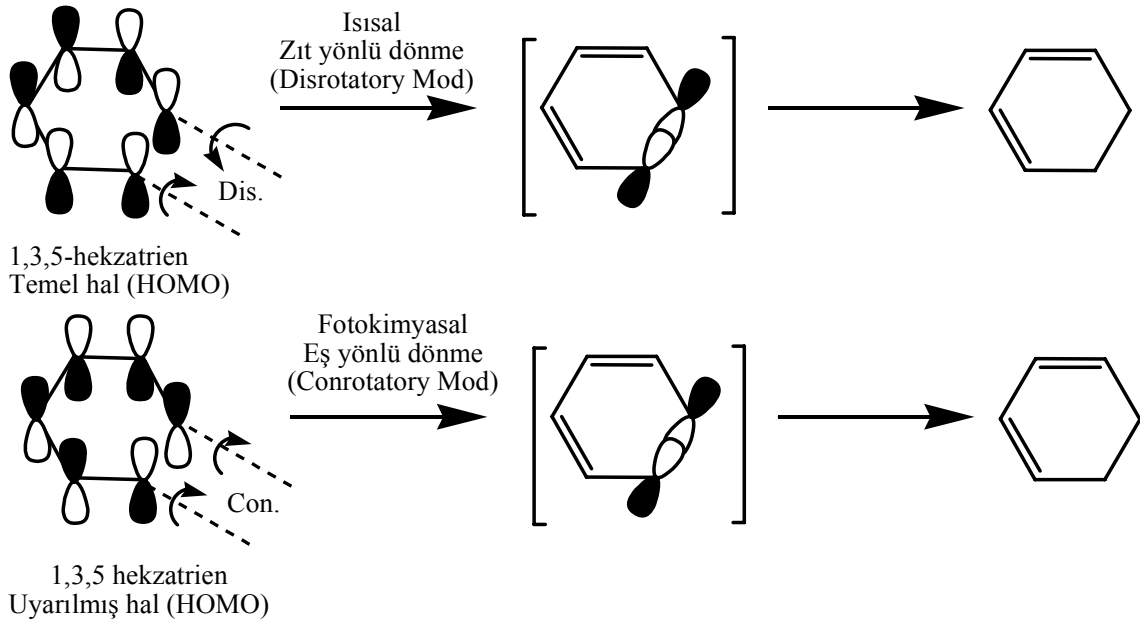
$(4n+2)\pi$ Sistemlerinde ısısal elektrosiklik tepkime temel haldeki en yüksek dolmuş bağlayıcı orbitalde (π_3) (HOMO da) gerçekleşir.

Hekzatrien sistemi uygun dalgaboyunda (bu genelde UV ışığıdır) bir foton soğurursa HOMO'dan bir elektron LUMO ya aktarılır. Bu durumda, temel haldeki LUMO, uyarılma sonunda yeni HOMO olacaktır (Şekil 1.18). Fotokimyasal elektrosiklik tepkimeler uyarılma sonucu oluşan yeni HOMO'daki uç orbitallerin örtüşmesiyle oluşur.



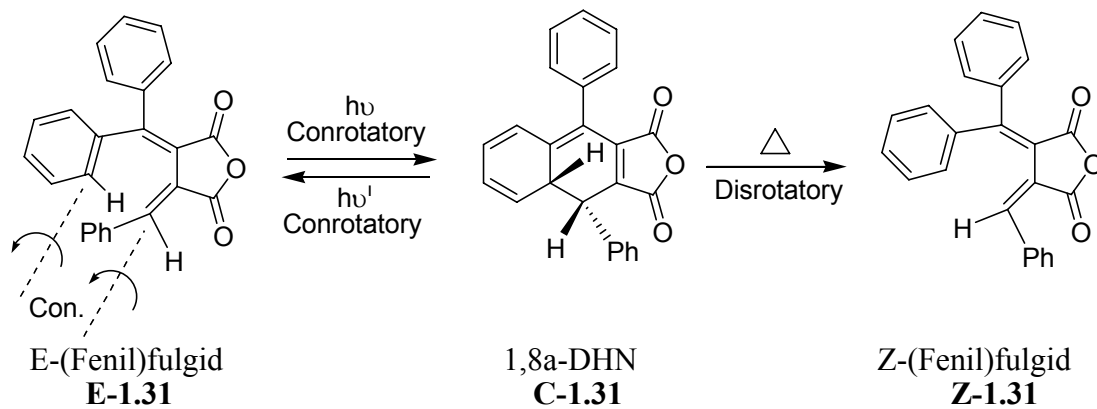
Şekil 1.18 1,3,5-Hekzatrienin bağlayıcı ve karşıt bağlayıcı π orbitalleri.

Aşağıda bir hekzatrien sistemi için temel haldeki ve uyarılmış haldeki HOMO'larda uç orbitallerin halkalı yapı oluşturmak üzere örtüşmeleri görülmektedir (Şekil 1.19).



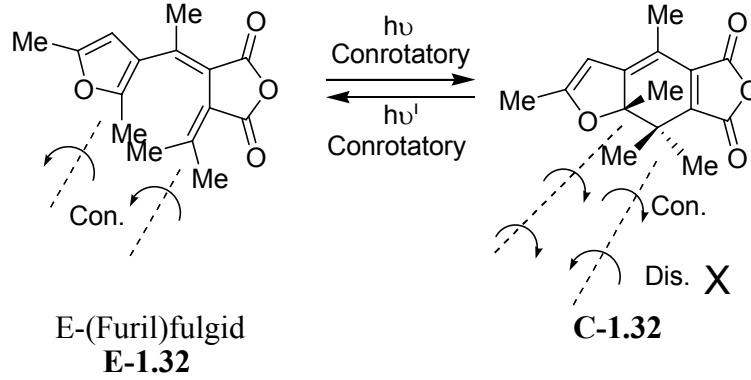
Şekil 1.19 Hekzatrien sistemi için temel haldeki ve uyarılmış haldeki HOMO'larda uç orbitallerin halkalı yapı oluşturmak üzere örtüşmeleri.

Heller ve arkadaşları [20] bazı fenilfulgid türevlerinin elektrosiklik halka kapanma ve açılma tepkimeleri üzerine çalışmalar yapmışlar ve ilgili elektrosiklik tepkimelerin Woodward-Hoffman seçicilik kuralına uyduklarını görmüşlerdir. Yapılan çalışmada E-(fenil)fulgidin **E-1.31** fotokimyasal halkalaşma tepkimesi conrotatory mod üzerinden yürüyerek halkalı cis-1,8a-DHN **C-1.31** izomerine dönüştüğü ve termal elektrosiklik halka açılma tepkimesinin ise disrotatory mod üzerinden ilerleyerek Z-(fenil)fulgid **Z-1.31** verdiği gözlenmiştir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 E-(Fenil)fulgidin **E-1.31** fotokimyasal halkalaşma tepkimesi sonucu **C-1.31** izomerine dönüşmesi ve termal elektrosiklik halka açılma tepkimesi ile Z-(fenil)fulgidin **Z-1.31** oluşması.

E-(Furil)fulgid **E-1.32** benzer şekilde fotokimyasal elektrosiklik tepkime ile renkli C-formuna **C-1.32** dönüşmektedir. C-form cis metil gruplarının birbirlerini sterik olarak itmeleri nedeniyle disrotatory halka açılma reaksiyonu verememektedir. Bu yüzden bu ve benzeri fulgid türevleri termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşikler olarak bilinir. Conrotatory mod üzerinden yürüten elektrosiklik halka açılma tepkimesi ise sorunsuz olarak ilerlemektedir [21] (Şekil 1.21).

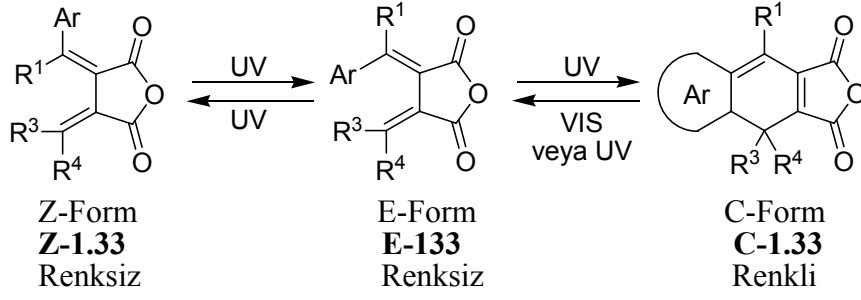


Şekil 1.21 E-(Furil)fulgidin **E-1.32** fotokimyasal elektrosiklik tepkime ile **C-1.32**'ye dönüşmesi.

Fulgidin fotokromizmi renksiz açık form (E-form) ve fotoreaksiyon sonucu halkalaşmış renkli form (C-form) arasında gerçekleşir. Açık form'a E-form denmesinin nedeni aromatik halkanın ve süksinik anhidritin bağlı olduğu çift bağın geometrisi E olmasıdır. Z olması durumunda fototepkime gerçekleşmez (Şekil 1.22).

Ancak başka bir fotokimyasal E-Z izomerizasyon yolu da vardır. Z-formu, E-formunun geometrik izomeridir. Fotokromik sistemin önemli bir ögesi olarak kabul edilmez. Z-formun, C-formu vermek için bir fotonu absorplayarak doğrudan halkalaşma verdiği literatürde yer almamaktadır [7].

Z-Fulgidler (veya bunların izomerleri) UV ışığına maruz bırakılmaları durumunda, ışık ile önce E-izomere **E-1.33** ve daha sonra halka kapanmış renkli forma (C-form), **C-1.33** dönüşmektedirler (Şekil 1.22). Bu durum Z-fulgidlerin genel özelliğidir ve literatürde bunu destekleyen birçok önemli çalışma mevcuttur [22, 23, 24].

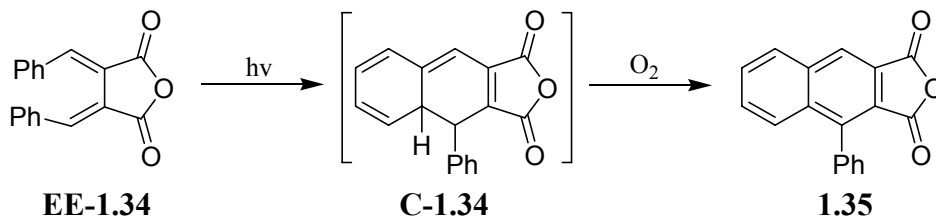


Şekil 1.22 Z-fulgidin **Z-1.33** ışık ile önce E-forma **E-1.33** daha sonra halka kapanmış forma **C-1.33**'e dönüşmesi.

1.6 FULGİDLERİN TARİHİ GEÇMİŞİ

Fulgidler, ilk olarak bu yüzyılın başında Stobbe tarafından sentezlenmişlerdir. O zamanlar fulgidlerin fotoreaksiyon mekanizmaları aydınlatılamamıştır.

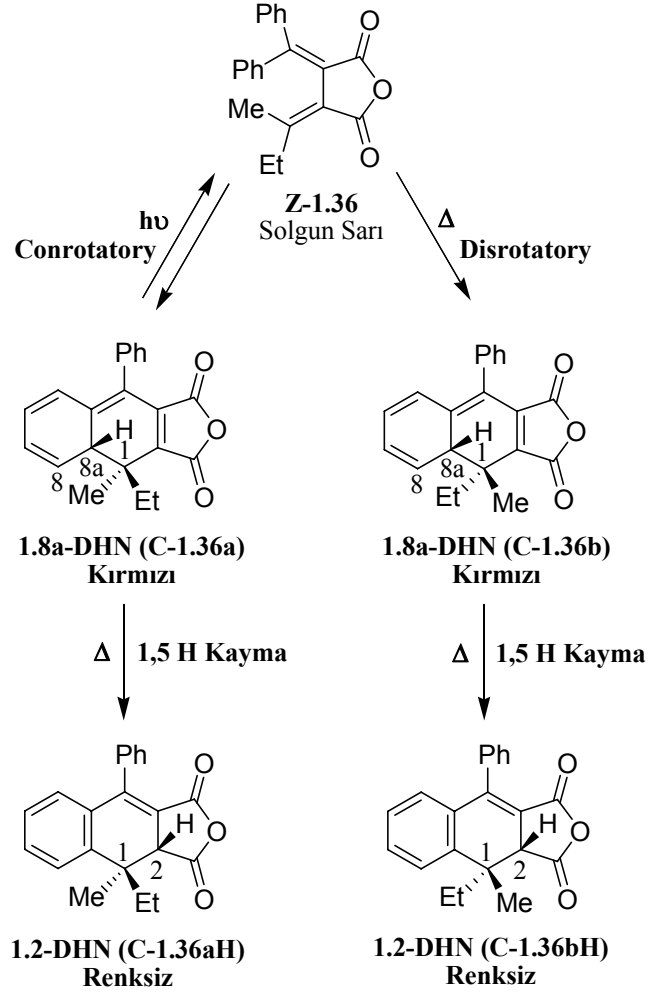
1968 yılında Santiago ve Becker [25] fulgidlerin sebep olduğu fotokromizmin fotokimyasal halka kapanma reaksiyonu sonucu oluştuğunu önermişlerdir. Bu öneri bisbenzilidenfulgidin **EE-1.34** fotoreaksiyonu sonucu oluşan renkli 1,8a-dihidro-1-fenilnaftalen-2,3-dikarboksilik anhidrit'in **C-1.34** foto oksidasyon sonucu 1-fenilnaftalen-2,3-dikarboksilikasit anhidrit **1.35** türevinin oluşması nedeniyle yapılmıştır. Bundan sonra fulgidlerin renklenme mekanizması, heksatrien yapının fotokimyasal 6π -elektrosiklik halkalaşma olduğu tam olarak anlaşılmıştır (Şekil 1.23).



Şekil 1.23 Bisbenzilidenfulgidin **EE-1.34** fotoreaksiyonu sonucu **C-1.34** ve **C-1.34**'ün foto oksidasyonu sonucu **1.35** türevinin oluşması.

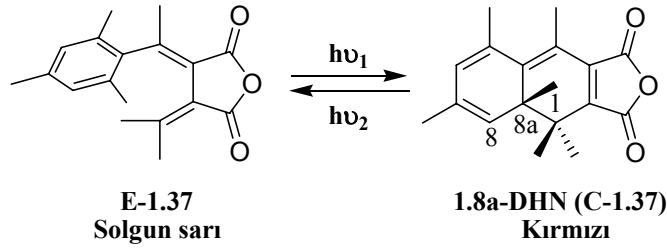
Heller ve arkadaşları Z-fulgid **Z-1.36**, fotokimyasal halka kapanma tepkimesinin conrotatory modu üzerinden ve termal halka kapanma tepkimesi ise disrotatory modu üzerinden gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Conrotatory ve disrotatory tepkime Woodward-Hoffman kuralına göre yürür. Ayrıca fotokimyasal veya termal yolla elde edilen halka kapanmış kırmızı renkli izomerlerin (1,8a-DHN) **C-1.36a** ve **C-1.36b** 1,5-H kayması vererek renksiz naftalen türevlerine (1,2-DHN) **C-1.36aH** ve **C-1.36bH**

dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Birçok sübstitüe aril fulgidlerin benzer şekilde renkli formları 1,5-H kayması vererek fotokromik özelliklerini kaybettiği gözlenmiştir [27, 28, 29, 30, 31] (Şekil 1.24).



Şekil 1.24 Z-Fulgid **Z-1.36** conrotatory mod ve disrotatory modu üzerinden gerçekleşerek fotokimyasal veya termal yolla elde edilen halka kapanmış kırmızı renkli izomerlerin **C-1.36a** ve **C-1.36b** 1,5-H kayması vererek renksiz naftalen türevlerine **C-1.36aH** ve **C-1.36bH**'a dönüşmesi.

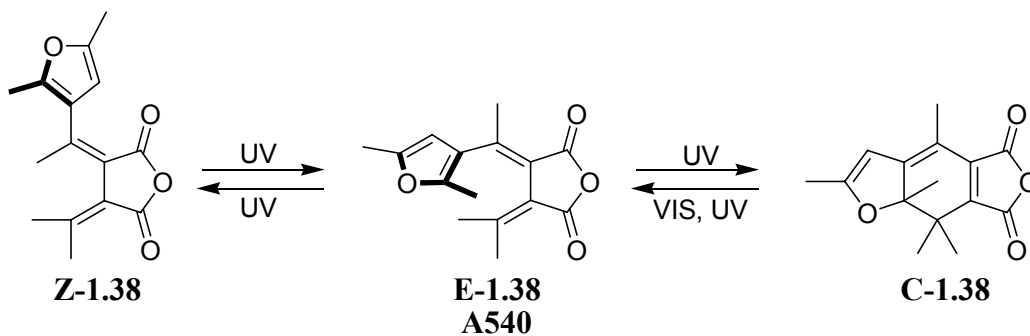
Heller ve arkadaşları 1,5-H kaymasını önlemek için ilgili bileşiklerin 8a pozisyonunu metil grupları ile koruyarak 1,8a-DHN'i **E-1.37** sentezlenmiştir. Bu fulgid elektromanyetik ışın ile tersinir renk değişimi göstererek 160 °C'ye kadar termal kararlılık sergilemiştir (Şekil 1.25) [32].



Şekil 1.25 E-1.37 Bileşiğinin fotoreaksiyonu sonucu C-1.37'nin oluşması.

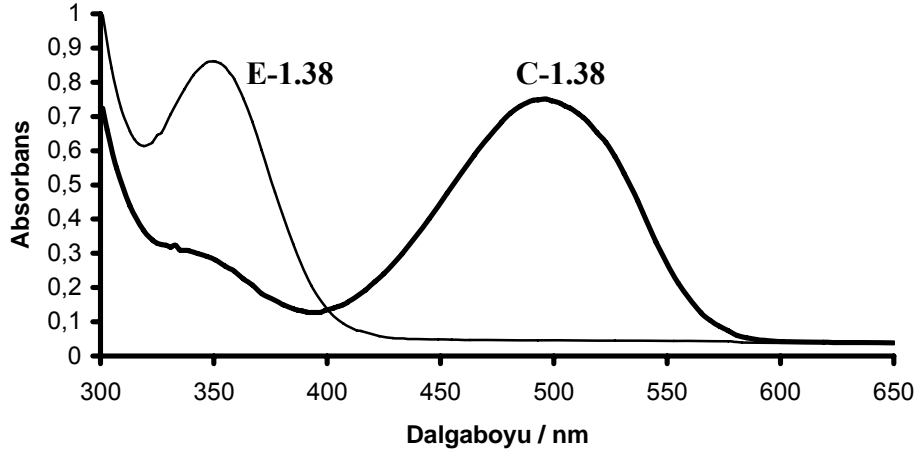
Fotokromik bileşiklerin endüstriyel uygulama alanı bulabilmesi için açık ve kapalı formların termal ve fotokimyasal kararlılıklarının yüksek olması gerekir. Fulgidlerde homoaromatik (benzen ve türevleri) gruplar yerine heteroaromatik (fural, tiyeni, pirol vb.) grupların bağlanması termal ve fotokimyasal kararlılığı artırmıştır.

Örneğin 1981 yılında Heller 2,5-dimetil-3-fural yapısı içeren fulgid'i **Z-1.38** sentezlemiş ve bu bileşiğin fotokimyasal bozunmaya karşı dirençli olduğunu ve 100 °C ye kadar da termal kararlılık gösterdiğini belirlemiştir [33, 34]. Ayrıca bu bileşiğin O-formunun E-1.38, C-formuna **C-1.38** ve C-formunda O-formuna dönüşme oranının neredeyse kantitatif verimle gerçekleştiğini gözlemiştir. Bu bileşiğin halka kapanma reaksiyonu (366 nm ile) ile ilgili kuantum verimi Φ_c %20 ve halka açılma reaksiyonu (540 nm) ile ilgili kuantum verimi ise %4.9 olarak ölçülmüştür. Bu özelliklerinden dolayı bu bileşik kimyasal aktinometre olarak kullanılmak üzere patentlenmiştir ve ticari olarak Aberchrome 540 adı altında satılmaktadır (Şekil 1.26).



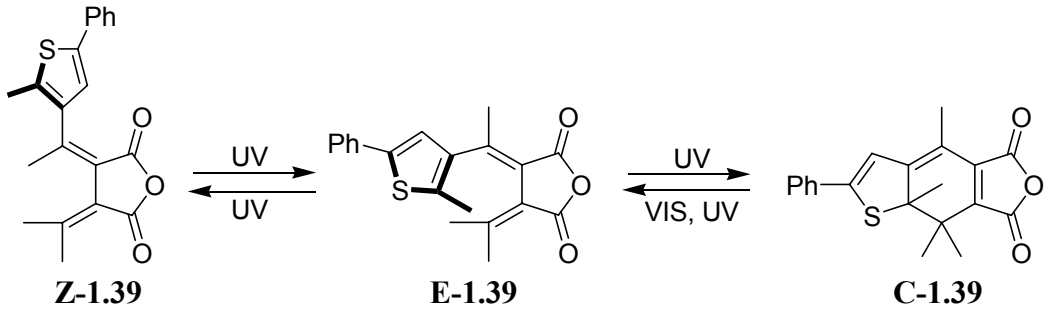
Şekil 1.26 Z-fulgidin **Z-1.38** ışık ile önce E-forma **E-1.38** daha sonra halka kapanmış forma **C-1.38**'e dönüşmesi.

Şekil 1.27'de bu bileşiğin halka açık **E-1.38** ve kapalı formlarının **C-1.38** UV-VIS spektrumları görülmektedir.



Şekil 1.27 E-1.38 ve C-1.38'in toluen içerisinde absorpsiyon spektrumları (konsantrasyon $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$).

Daha sonra 1984 yılında Kaftory, bir tiyenilfulgid olan C-1.39'un renkli formunun X-ışını kristalografik analizini yapmayı başardı (Şekil 1.28) [35]. Bu çalışma Z-fulgidlerin UV ışığı ile E-izomeri üzerinden C-formuna dönüşmesini ispatlayan en iyi örnektir.



Şekil 1.28 Z-fulgidin Z-1.39 ışık ile önce E-forma E-1.39 daha sonra halka kapanmış forma C-1.39'e dönüşmesi.

1.7 FULGİDLERİN FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SÜBSTİTÜENTLERİN ETKİSİ

1.7.1 Sterik Etkiler

Fulgidin fotokromizmi, tersinir (geri dönüşümlü) bir fotokimyasal elektrohalkalaşmadır. Fulgidlerin konformasyonları fotoreaksiyona ilişkin kuantum verimleri üzerinde oldukça etkilidir. Fotoreaksiyonun olabilmesi için hekzatrien yapısındaki üç çift bağın s-cis-cis-s-

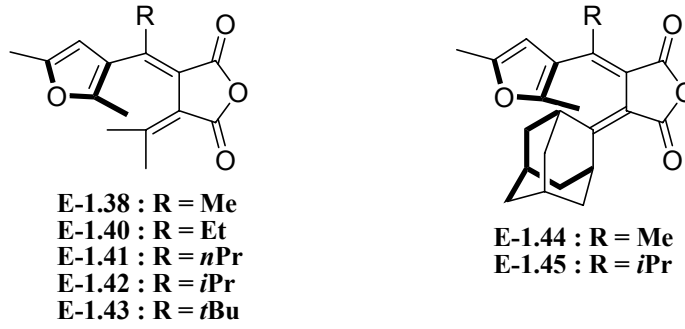
cis formunda olması gerekir. Konformasyonu etkileyen faktörlerden birisi de hegzatrien halkanın çevresindeki sterik hacimliliğidir [7].

Yokoyama ve arkadaşları, furan halkasının yanındaki metilen karbon üzerindeki alkil grubunun sterik etkisini incelemişlerdir [36, 37, 38]. Çizelge 1.1’de özetlendiği üzere, ilgili E-izomerler UV ışığına maruz bırakılması durumunda verecekleri fotokimyasal halka kapanma tepkimelerine ilişkin kuantum verimleri ($\Phi_{EC}(UV)$) alkil gruplarının büyüklüğüne paralel olarak artmıştır, diğer taraftan aynı izomerlerin E-Z izomerizasyon kuantum verimleri ($\Phi_{EZ}(UV)$) düşmüştür. E’den Z’ye izomerizasyon istenmeyen bir durumdur. Z İzomer halka kapanma reaksiyonu veremez.

Çizelge 1.1 Furilfulgidlerin fotoreaksiyonlarının kuantum verimleri.

Bileşik	Çözücü	$\Phi_{EC}(366)$	$\Phi_{CE}(366)$	$\Phi_{EZ}(366)$	$\Phi_{ZE}(366)$	$\Phi_{CE}(492)$
E-1.38	Toluen	0.18	(0.00)	0.13	0.11	0.048
E-1.40	Kloroform	0.34		0.06	0.12	0.027
E-1.41	Kloroform	0.45		0.04	0.10	0.044
E-1.42	Toluen	0.58	(0.00)	0.00		0.043
E-1.43	Toluen	0.79	0.082	0.00		0.034
E-1.44	Toluen	0.12	0.06	0.10	0.10	0.21
E-1.45	Toluen	0.51	0.28	0.02	0.02	0.26

R’nin hacimli izopropil **E-1.42** [36, 37] veya tersiyer-butil **E-1.43** [39] grubu olması durumunda fulgidin E’den Z’ye izomerizasyon vermediği gözlenmiştir. Hacimli grupların halka açılma reaksiyonuna etki ettiği de bilinmektedir (Şekil 1.29). Örneğin Heller, izopropiliden grubu olan **E-1.38** yerine adamantaliden grubu olan **E-1.44**’ün, görünür ışık ile ışınlanmasının halka açılmaya ait kuantum verimini ($\Phi_{CE}(VIS)$) artırdığını bulmuştur [40, 41].



Şekil 1.29 Furilfulgid türevlerinin sentezi.

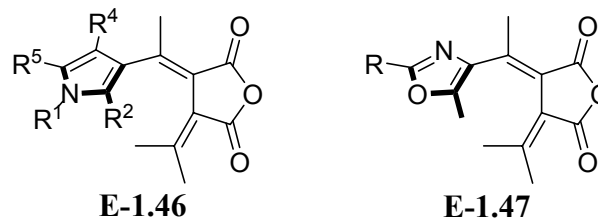
1.7.2 Elektronik Etkiler

Süstitüentlerin elektronik etkileri fulgidlerin hem açık hem de kapalı formun absorpsiyon bandları üzerine etki eder. Renkli formların (C-form) absorpsiyon dalgaboyları genellikle daha önemlidir ve her zaman absorpsiyonun dalgaboyunu daha uzun dalgaboylarına kaydırmak için çaba sarf edilmiştir.

1980'lerin başlarında, 800 nm'de ışık veren sadece bir diyot lazer (AlGaAs) teknik olarak yapılabilmektedir. Eğer fulgid veya benzeri fotokromik sistemler optik hafıza sistemleri için hazırlanıyorsa mutlaka 800 nm'de ışık veren diyot lazeri absorplayabilmesi gerekiyordu. Bu yüzden bu dönemde neredeyse bütün çalışmalar süstitüentlerin elektronik etkilerini kullanarak fotokromik bileşiğe ait halka kapanmış formun (C-form) absorpsiyon dalgaboyunun en azından 800 nm'ye kadar uzanması için çalışılmıştır.

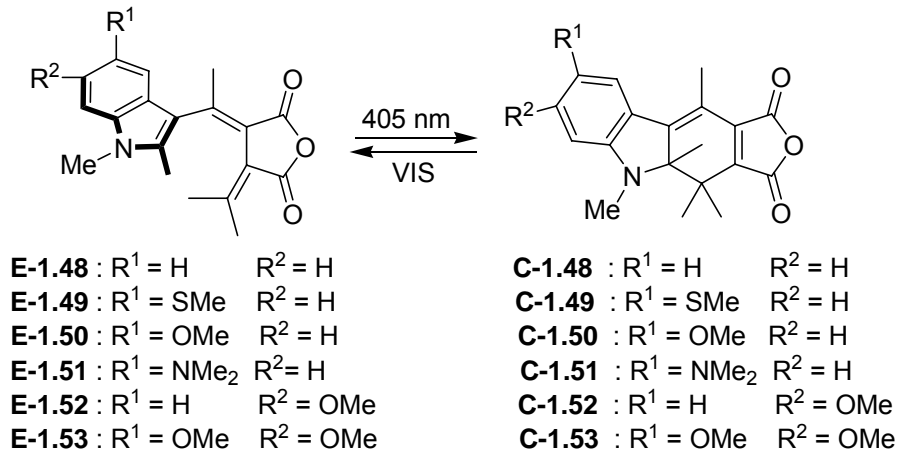
Absorpsiyonun dalgaboyunu daha uzun dalgaboylara kaydırmak için, Matsushima ve arkadaşları birçok heteroaromatik fulgidler sentezlenmiştir [42]. Bunların arasında pirolfulgidler örneğin E-1.46'nın C-formu, 600 nm'den daha uzun dalgaboyunda absorpsiyon vermiştir (Şekil 1.30).

Tomoda ve grubu, birkaç oksazolilfulgidler E-1.47 türevleri sentezlemişlerdir [43, 44].



Şekil 1.30 Pirolfulgid ve oksazolilfulgid türevlerinin sentezi.

Sübstitüentlerin indolilfulgidler üzerindeki elektronik etkiler Yokoyama ve arkadaşları tarafından ayrıntılı biçimde araştırılmıştır (Şekil 1.31) [7, 38, 45]. İndol halkasının 5-pozisyonundaki metoksi, metiltiyo ve dimetilamino gibi kuvvetli elektron veren grupların varlığında, ilgili bileşiklerin C-formlarının dalgaboyları daha uzun dalgaboylarına kaydığı gözlenmiştir. Özellikle de dimetilamino sübstitüentli indolilfulgidlerde C-formu **C-1.51** ait λ_{max} (toluen içinde) 673 nm olarak kayıt edilmiş ve absorpsiyon bandınının 800 nm'ye kadar uzandığı gözlenmiştir (Çizelge 1.2).



Şekil 1.31 Sübstitüentlerin indolilfulgidler üzerindeki elektronik etkileri.

Elektron veren sübstitüentlerin diğer bir etkisi ise halka kapanma ve açılmaya ait reaksiyonların kuantum verimi üzerine olmaktadır. Aynı grubun yaptığı çalışmalarda sübstitüentlerin elektron verme yeteneği arttıkça her iki yöndeki kuantum veriminin ($\Phi_{EC}(UV)$ ve $\Phi_{CE}(VIS)$) düştüğü gözlenmiştir örneğin **C-1.51** için $\Phi_{CE}(VIS)$, neredeyse sıfırdır (Çizelge 1.2).

Yokoyama ve grubu, ayrıca indol halkalarda sübstitüentlerin pozisyonlarının etkisini de incelemiştir. Örneğin **C-1.48**'deki R₁'in H yerine metoksi ile yer değiştirilmesi (bu durumda yeni izomer **C-1.50**) absorpsiyonun daha uzun dalgaboylara kaymasına neden olmuştur diğer taraftan R₁ değil de R₂'nin metoksi ile yer değiştirilmesi durumunda ise (bu durumda yeni izomer **C-1.52**) absorpsiyonun dalgaboyuna etkisinden çok molar absorpsiyon katsayısının ϵ_{max} artışına neden olmuştur (Şekil 1.31).

Çizelge 1.2 İndolilfulgidlerin spektral verileri ve fotoreaksiyonlarına ait kuantum verimleri.

Bileşik	λ_{\max} (C)/nm	$\Phi_{EC}(405)$	$\Phi_{CE}(405)$	$\Phi_{CE}(608)$
	($\epsilon_{\max}/\text{cm}^{-1}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$)			
E-1.48	584 (6810)	0.045	0.16	0.051
E-1.49	600 (7090)	0.028	0.027	0.011
E-1.50	625 (7060)	0.024	0.024	0.012
E-1.51	673 (6200)	0.015	0.001	0.00004
E-1.52	594 (10300)			0.038 ^a
E-1.53	639 (11700)			0.010

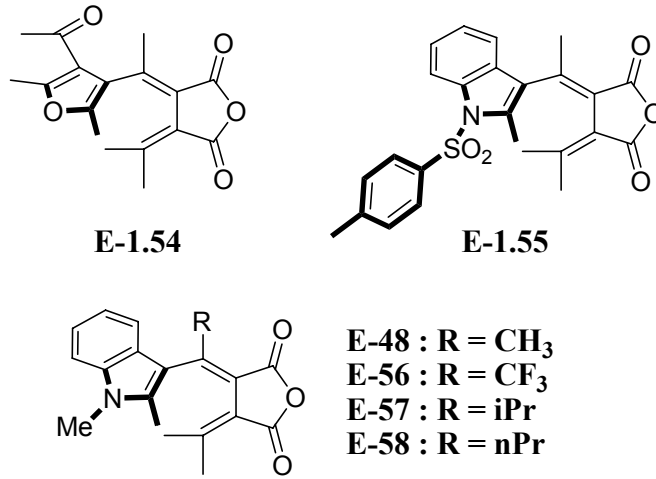
^a 612 nm ışık

R₁ ve R₂'nin her ikisi de dimetoksi ile yer değiştirilmesi durumunda (bu durumda yeni izomer **C-1.53**) ise her iki etki birlikte gözlenmiştir. Bu durumda hem λ_{\max} hem de ϵ_{\max} artmıştır (Şekil 1.31).

Elektron veren süstitüentlerin tersine elektron çeken süstitüentler fulgidler de hem E-form hem de C-forma ait absorpsiyonun dalgaboyunu (λ_{\max}) kısa dalgaboyuna kaymasına ve halka açılmasına ilişkin kuantum veriminin ise $\Phi_{CE}(\text{VIS})$ artmasına sebep olmuştur.

Örneğin fulgid **E-1.38**'in furan halkasının **C-3** pozisyonuna elektron çeken asetil grubunun bağlanması (bu durumda yeni izomer **E-1.54**), E-formun absorpsiyonunun 345 nm'den (**E-1.38**) 318 nm'ye (**E-1.54**) ve C-formun absorpsiyonunun ise 495 nm'den (**C-1.38**) 472 nm'ye kaymasına neden olmuştur, halka açılmaya ait kuantum verimi $\Phi_{CE}(\text{VIS})$ ise **C-1.38** için 0.048 iken **C-1.54** için 0.39 olduğu görülmüştür (Şekil 1.32) [46].

N-Metilindol içeren fulgidde, metil grubu elektron çeken *p*-toluensülfonil grubu ile yer değiştirildiğinde de benzer etki gözlenmiştir. Örneğin **E-1.55**'in $\Phi_{CE}(\text{VIS})$ 'ı 0.27 iken, **E-1.48**'inki 0.051'olarak belirlenmiştir [47].



Şekil 1.32 Süstitüentlerin fulgidler üzerindeki elektronik etkileri.

1.8 FULGİD YAPISININ MODİFİKASYONU

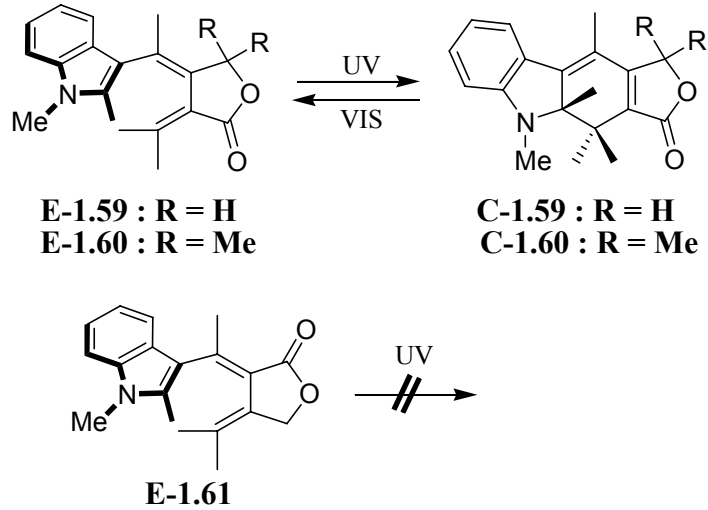
Fulgidlerin fotokromizmi molekülün heksatrien yapısı üzerinden fotokimyasal 6π -elektrohalkalaşma tepkimesi sonucu olduğundan anhidrit grubunun modifikasyonu bileşiğin fotokromizmini yok etmeyecektir.

Fulgidlerde aromatik halkanın diğer (aromatik olmayan) işlevsel gruplarla yer değiştirmesi makalelerde yer almamasına rağmen, anhidrit yapısının diğer işlevsel gruplarla yer değiştirmesine ilişkin birçok makale yayınlanmıştır [7].

1.8.1 Fulgenolidler (Laktonlar)

Anhidrit grupta iki karbonilden birinin, alkil grupla yer değiştirmesi laktonların oluşmasına neden olur.

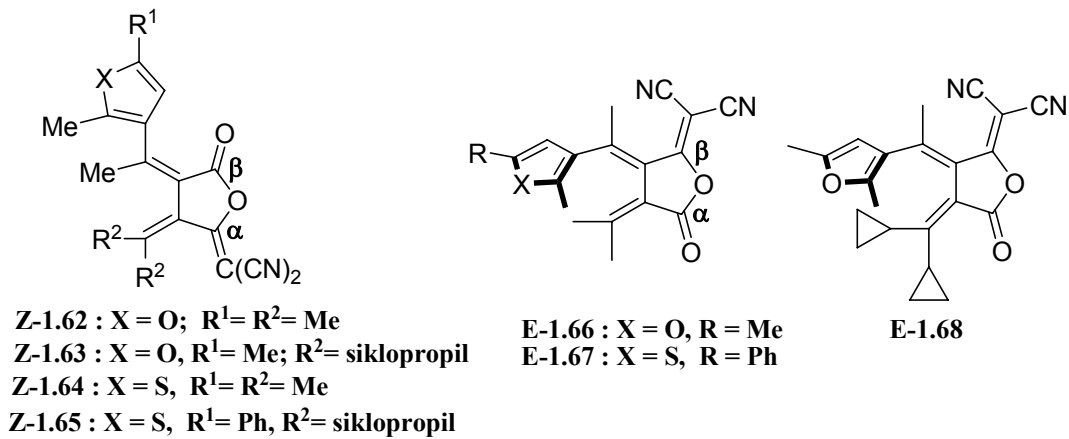
Yokoyama ve arkadaşları heteroaromatik fulgidlerin fotokromizmi için hangi karbonil grubun daha önemli olduğu üzerinde çalışmışlardır [38, 48]. Bu amaç için aşağıdaki indolilfulgenolidler **E-1.59**, **E-1.60** ve **E-1.61** sentezlenmiş ve fotoreaksiyonları incelenmiş ve indol halkasından uzakta olan karbonil grubun fotokromiklik için önemli olduğu sonucuna varmışlardır. Örneğin **E-1.59** ve **E-1.60** fotokromik özellik gösterirken **E-1.61**'in fotokromik özelliğinin olmadığı anlaşılmıştır (Şekil 1.33).



Şekil 1.33 Heteroaromatik fulgidlerin fotokromizmi için hangi karbonil grubun daha önemli olduğu üzerinde yapılmış araştırma.

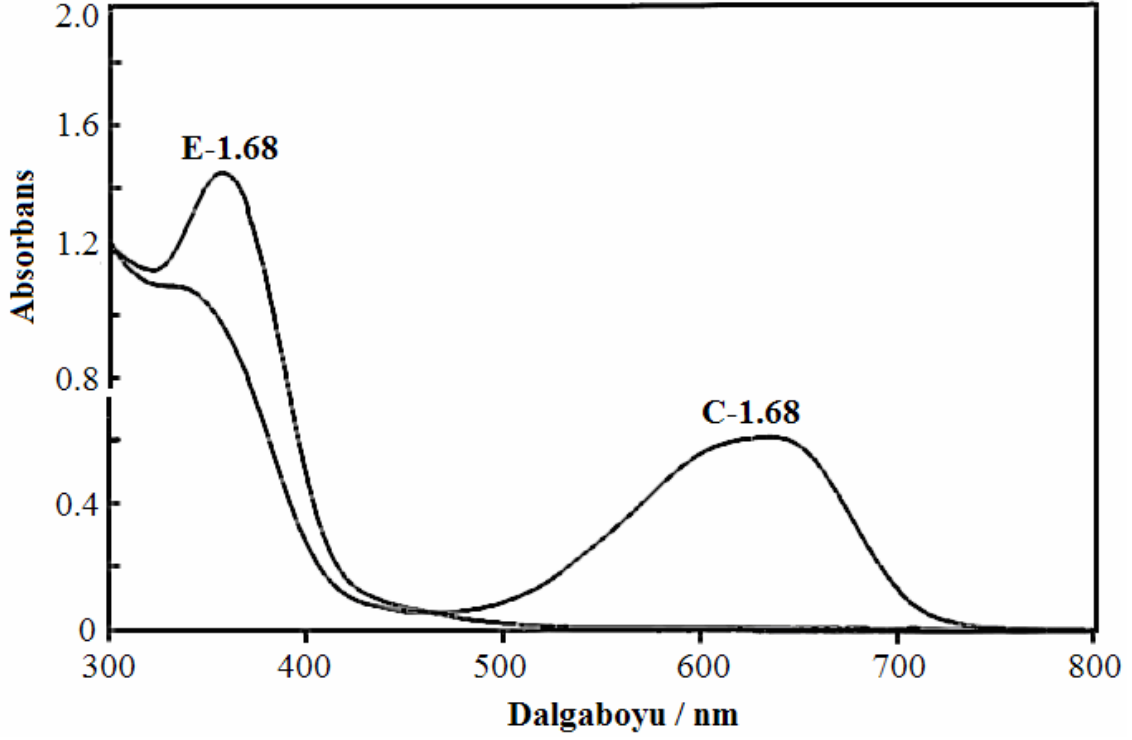
Fulgidlere kıyasla fulgenolidlerin diğer önemli özellikleri ise şöyle özetlenebilir. Fulgenolidler daha yüksek kuantum verimine $\Phi_{EC}(UV)$ ve $\Phi_{CE}(VIS)$ sergilerken daha düşük $\lambda_{max}(E\text{-form})$ ve $\lambda_{max}(C\text{-form})$ göstermektedirler.

Karbonil gruplardan birine malononitril gibi aktif metilen bileşiklerinin kondenzasyonu lakton türevi verir. Heller ve arkadaşları Z-fulgidlerin α -disiyanometilen türevi verdiği ve E-fulgidlerin ise β -disiyanometilen türevleri olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 1.34) [7, 49].



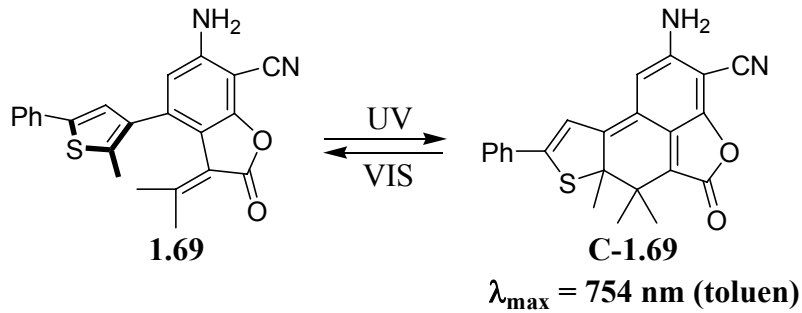
Şekil 1.34 Fulgid türevlerinin malononitril ile kondenzasyonu.

Fulgidin disiyanometilen türevleri başlangıç fulgid'e kıyasla yaklaşık $\lambda_{max}(C\text{-form})$ 100 nm'den daha uzun dalgaboyunda absorpsiyon vermektedir (Şekil 1.35).

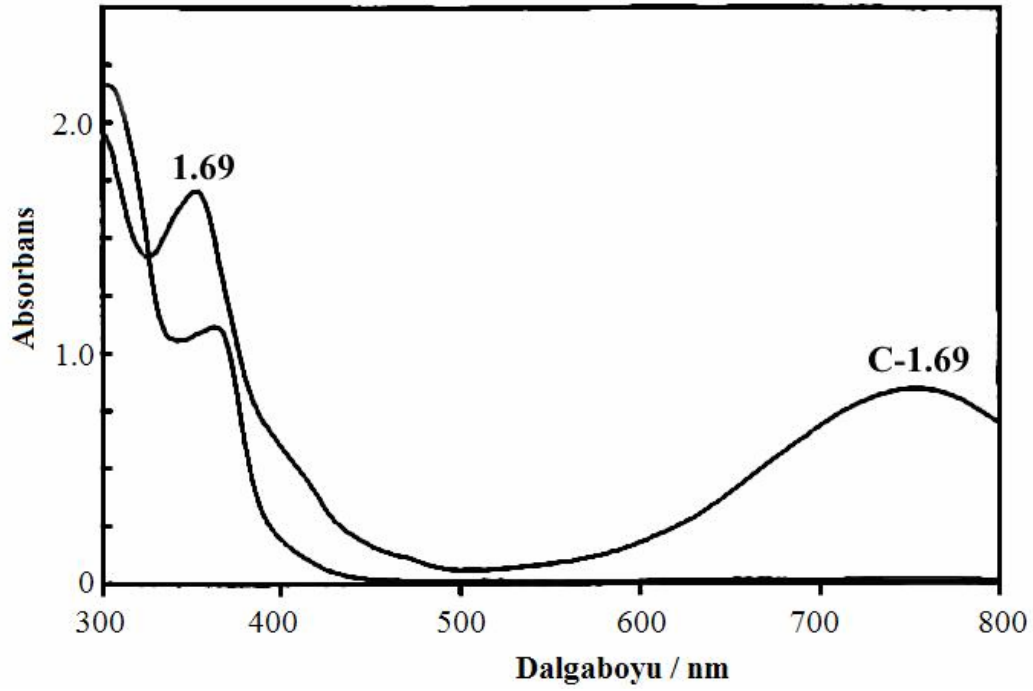


Şekil 1.35 Malononitril kondanse fulgidin **E-1.68** absorpsiyon spektrumu (1×10^{-4} M toluen içerisinde).

Disiyanometanın E-fulgidlerle kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan β -disiyanometilen türevleri daha sonra bir kısmı reaksiyon ortamında (bazik ortamda) yeniden düzenlenme reaksiyonu vererek yeni bir benzen halkası oluşturmuştur (Şekil 1.36). Bu yeni fotokromik lakton **1.69** [50] başlangıç fulgid'e ve disiyanometilen türevine kıyasla çok daha yüksek dalgalarda ($\lambda_{\max}(\text{C-form})$ yakın IR bölgesinde) absorpsiyon verdiği gözlenmiştir (Şekil 1.37).



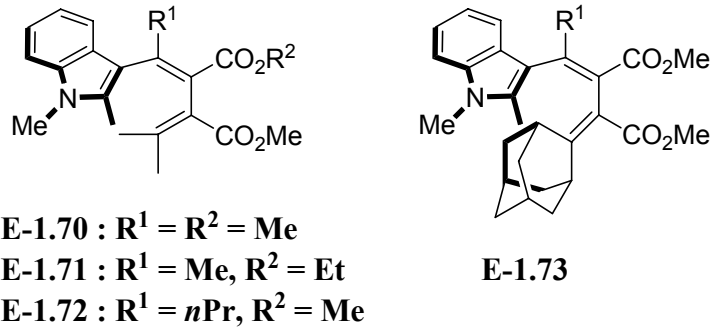
Şekil 1.36 Fotokromik lakton **1.69** fotoreaksiyon sonucu halka kapanmış forma **C-1.69**'a dönüşmesi.



Şekil 1.37 Fulgid **1.69**'un yakın IR bölgesindeki absorpsiyon spektrumu (1×10^{-4} M toluen içerisinde).

1.8.2 Fulgenatlar (Diesterler)

Yapılan çalışmalarda **E-1.70-E-1.73** [38, 51] indolilfulgenatların fotokromik özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.38).



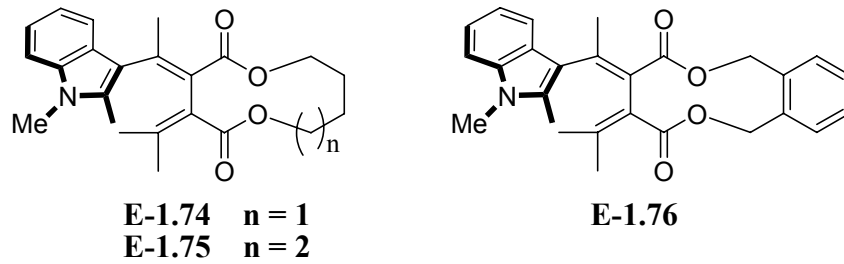
Şekil 1.38 İndolilfulgenat türevleri.

Önemli özellikler, düşük $\Phi_{\text{EC}}(\text{UV})$, yüksek $\Phi_{\text{CE}}(\text{UV})$ ve $\Phi_{\text{CE}}(\text{VIS})$ ile $\lambda_{\text{max}}(\text{E-form})$ ve $\lambda_{\text{max}}(\text{C-form})$ değerlerinin kısa dalgaboyuna doğru kaymasıdır. UV ışığında C-formların fotodenge hali %10 civarındadır.

Zayıf fotokromik özelliklere rağmen, fulgenatların ilginç olmasının nedeni değişik fonksiyonel grupların bağlanabilmesi, bu şekilde bileşiğin gerek rengi gerekse diğer bazı

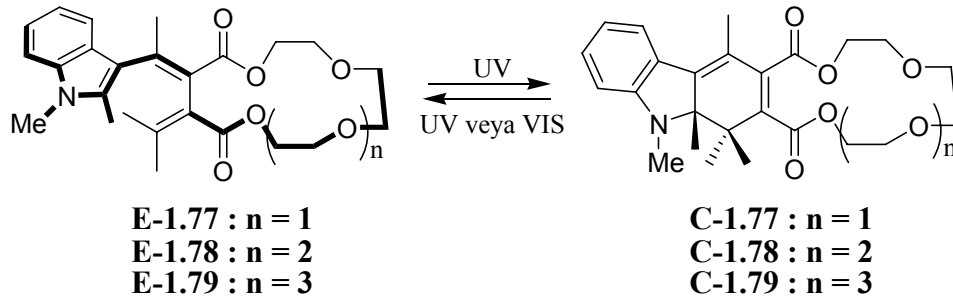
özellikleri istenilen doğrultuda modifiye edilebilir ve ayrıca bu tür izomerlerin başlangıç fulgenlere kıyasla protik çözücülere karşı inert olması gösterilebilir.

Fulgenatların zayıf fotokromik özelliği, diester grupları arasındaki C-C tekli bağı etrafında serbest dönmeden kaynaklanmaktadır. Bu serbest dönmeyi engellemek için Yokoyama ve arkadaşları halkalı diesterleri **E-1.74**, **E-1.75** ve **E-1.76** sentezlemişlerdir. Bu modifikasyon sonucu hem $\Phi_{EC}(UV)$ önemli derecede artış göstermiş hemde E-formun C-forma fotokimyasal dönüşme oranı artmıştır (Şekil 1.39).



Şekil 1.39 İndolfulgid yapısı içeren halkalı diesterler.

İndolfulgidlerden çıkarak değişik büyüklüklerde taç eter yapısı içeren halkalı diesterler de (fulgenatlar) **E-1.77-E-1.79** hazırlanmıştır (Şekil 1.40) [52].

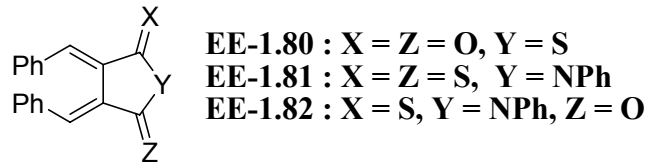


Şekil 1.40 İndolfulgid türevlerine ait taç eter yapısı içeren halkalı diesterler.

E- ve Z-Formların, C-formundan daha fazla esnek olmalarından dolayı, alkali metal katyonlarının taç etere bağlama sabitleri daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca **E-1.78** ile Na^+ ve **E-1.79** ile K^+ 'un oluşturduğu komplekslerin UV ışığı altında halkalaşma reaksiyonu vermediği görülmüştür [7, 52].

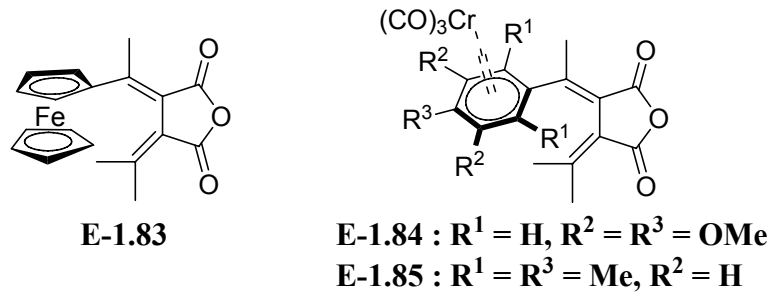
1.8.3 Diğer Fulgid Türevleri

Tiyoanhidrit grubu **EE-1.80** [53], mono **EE-1.81** ve ditiyoimid grubu **EE-1.82** [54] içeren fulgid türevleri karşı geldikleri bisbenzilidenfulgidlerden **EE-1.34** Dillen ve arkadaşları tarafından sentezlendi (Şekil 1.41). Bu türevlerden **EE-1.80** ve C-formları başlangıç fulgid'e **EE-1.34** kıyasla biraz daha uzun dalgaboylarda ışık absorpladığı, **EE-1.81** ve **EE-1.82**'nin ise ışık ile halka kapanma vermediği ancak çift bağların etrafında geometrik izomerizasyon verdiği görülmüştür [54].



Şekil 1.41 Tiyoanhidrit grubu ve ditiyoimid grubu içeren fulgid türevleri.

McCabe ve arkadaşları içindeki ferrosen halkalarının fulgidin aromatik halkası görevini gördüğü ferrosenilfulgid **E-1.83**'ü sentezlediler (Şekil 1.42). [55]. Ne yazık ki, bu izomer UV ışınına maruz bırakıldığında sadece E-Z izomerizasyonu verdiği görülmüştür.



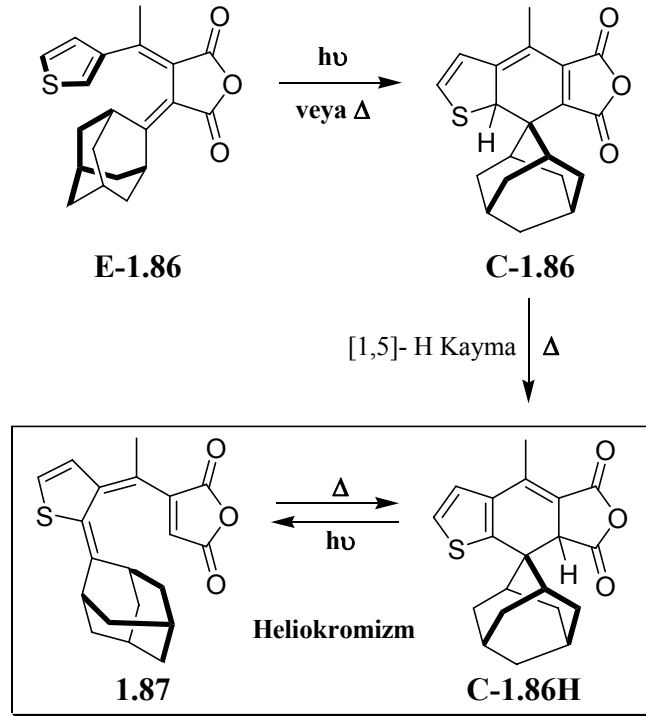
Şekil 1.42 Ferrosenilfulgid türevleri.

McCabe aynı zamanda süstitüe fenilfulgidlerin Cr(CO)₃ komplekslerini **E-1.84** ve **E-1.85** hazırladı (Şekil 1.42). Bu izomerler de benzer şekilde UV ışığı ile halka kapanma değil E-Z izomerizasyonu göstermiş ve komplekste bozulmalar olmuştur [56].

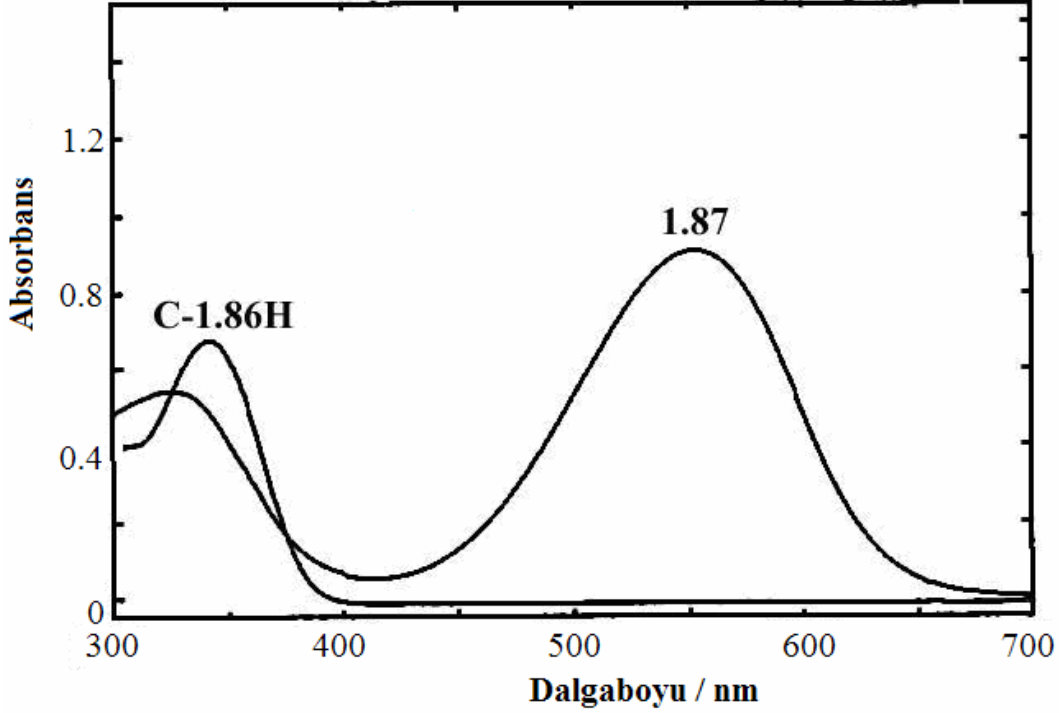
1.9 HELİOKROMİZM

Heller ve arkadaşları sentezledikleri fulgidin (bir ucunda adamantalidin diğer ucunda 2,5 konumları metillenmemiş tiyofen grubu içeren izomer) **E-1.86** ilginç bir özelliğini keşfetmişlerdir. İlgili bileşik halka kapanma reaksiyonunu fotokimyasal ve termal yolla vermekte ve C-form **C-1.86** oluşmaktadır. C-form ise geriye dönüşümsüz olarak 1-5 H-kayması ile **C-1.86H**'a izomerleşmektedir. Bu yeni izomer **C-1.86H** heliokromizm olarak adlandırılan tamamen yeni bir fotokromik sistem oluşturmaktadır [91].

Bu sistemin halka açılma reaksiyonu ışık ile, halka kapanma reaksiyonu ise termal yolla gerçekleşmektedir. Yapılan sentetik çalışmalarda fulgidin heliokromik özellik gösterebilmesi için mutlaka adamantalidin grubunun olması gerektiği sonucuna varılmıştır. (Şekil 1.43). Ayrıca heliokromik fulgidin 1×10^{-4} M toluen içindeki absorpsiyon spektrumu da Şekil 1.44'de görülmektedir.

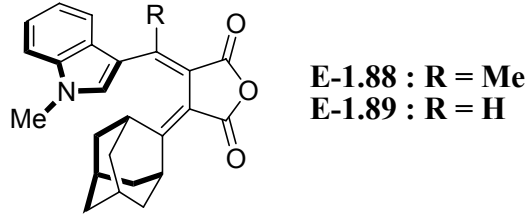


Şekil 1.43 **E-1.86** İzomerinin heliokromizm olarak adlandırılan yeni bir fotokromik sistem oluşturması.



Şekil 1.44 Heliokromik fulgidin C-1.86H/1.87 absorpsiyon spektrumu (1×10^{-4} M toluen içinde).

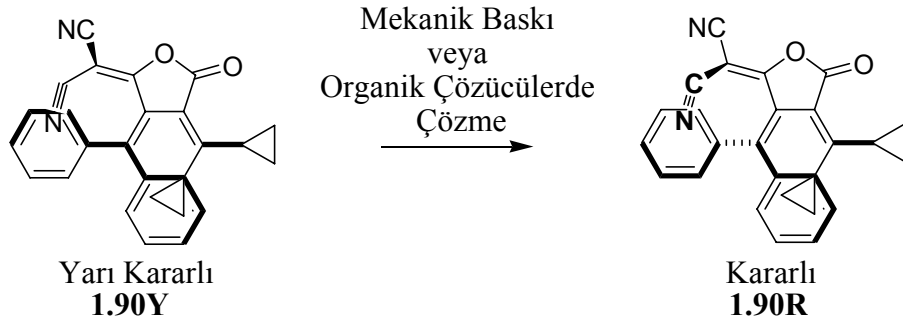
Bununla beraber benzer yapıda olan indolifulgidlerde E-1.88 ve E-1.89 heliokromik sistem oluşmadığı bildirilmiştir (Şekil 1.45) [57].



Şekil 1.45 Yapılan çalışmalarda indolifulgidlerde E-1.88 ve E-1.89 heliokromik sistemin oluşmaması.

1.10 TRİBOKROMİZM

Tribokromizm bir çeşit aşırı kalabalık fulgid türevinin gösterdiği yeni bir fotokromik sistemdir. Örneğin aşırı kalabalık fulgid 1.90 sentez sırasında yarı kararlı sarı kristaller 1.90Y olarak izole edilmiş ve kristallerin mekanik olarak ezilmesiyle rengi koyu kırmızı olan daha kararlı 1.90R formuna dönüştüğü görülmüştür. Fotokromik sistemlerde gözlenen tersine dönüşüm ise bu izomerlerde gözlenmemiştir (Şekil 1.46) [58].



Şekil 1.46 **1.90Y** Kristallerinin mekanik baskı ile koyu kırmızı olan daha kararlı **1.90R** formuna dönüşmesi.

1.11 YORULMA (FATIGUE)

Fotokromik bileşiklerde yorulma, ışık ile halka açma-kapama reaksiyonlarının tekrarlanması esnasında fotokromik bileşiğin belirli oranda bozulmasıdır. Fotokromik bileşiklerin uygulama alanı bulabilmesi için yorulmaya karşı direncinin yüksek olması gerekir. Genellikle fotokromik bileşiklerde bozulma oksitlenme şeklinde olduğu düşünülmektedir [1, 59].

1.12 UYGULAMALAR

1.12.1 Genel Uygulamalar

Fotokromizmin genel uygulamaları iki kategoriye ayrılabilir:

- a) Fotokromik bileşiğin absorpsiyon veya emisyon spektrumlarının değişimi ile ilgili uygulamalar. Bunlar optik malzemeler, optiksel bilgi saklama, kozmetikler, kimlik denetleme sistemleri vb.
- b) Fotokromik bileşiklerin diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi ile ilgili uygulamalar. Bunlar: Refraktif indeks, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği, çözünürlük vb. değişimler olabilir [1].

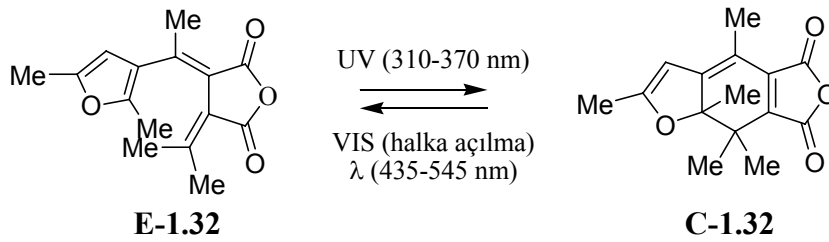
Bugün için en önemli uygulama, güneş gözlüğüdür. Diğer bazı potansiyel uygulamalar aşağıda açıklanmıştır.

1.12.2 Aktinometre

“Fotokimyada Kullanılan terimler Sözlüğü”ne göre aktinometre (ışık ölçer), “bir ışın demeti içerisindeki fotonların sayısını integral veya birim zamanına göre ölçen bir kimyasal sistem veya fiziksel araçtır” [60].

Çözelti içindeki kimyasal aktinometrinin, fiziksel aktinometriye göre avantajları vardır. Çünkü kimyasal aktinometre, üzerinde çalışılacak olan fotoreaksiyonla aynı koşullarda kullanılabilir [61]. Ayrıca fotokromik aktinometreler tekrar tekrar kullanılabilir böylece her ölçüm için yeni bir numuneye ihtiyacı ortadan kaldırır. Aşağıda görülen furilfulgid bu amaç için kullanılmak üzere patentlenmiştir (Şekil 1.47).

Ticari adı Aberkrom™540 olan furilfulgid, 310-370 nm (halka kapanma reaksiyonu) ve 435-545 nm (halka açılma) aralığında kimyasal aktinometre olarak kullanılmaktadır [62].



Şekil 1.47 Furilfulgid bileşiğine ait 310-370 nm (halka kapanma) ve 435-545 nm (halka açılma) reaksiyonu.

1.12.3 Fulgidlerin Optik Hafıza Sistemlerinde Kullanılabilmesi

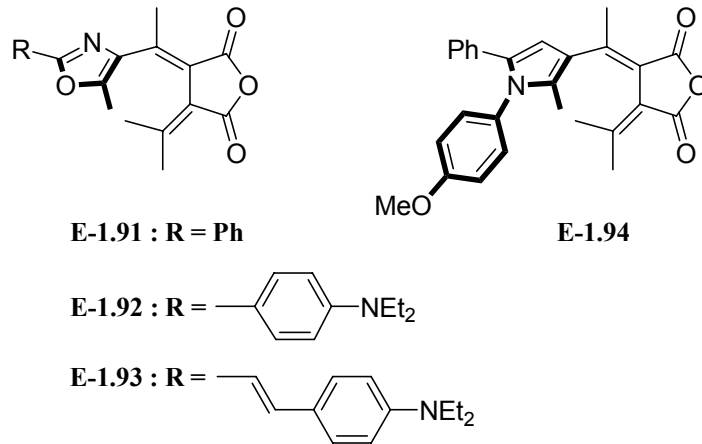
Heller [62] ve grubunun 1981 yılında termal yolla tersinmeyen furilfulgid **E-1.32** türevlerini sentezlemelerinden sonra bu tür bileşiklerin tekrar yazılabilir foton modlu optik bellek yapımında kullanılabileceği daha gerçekçi bir şekilde tartışılmaya başlanmıştır [63, 64]. Termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerin tekrar yazılabilir bellek olarak kullanılabilmesi için birçok özelliğe sahip olması gerekir. Bunlardan bazıları

- (1) Termal kararlılık,
- (2) Yorulmaya karşı direnç,
- (3) Silmeden okuma yeteneği,

- (4) Fotoreaksiyonların yüksek verimliliği (büyük kuantum verimi ve büyük molar absorpsiyon katsayısı),
- (5) Fotoreaksiyonların yüksek hızı,
- (6) Diyet lazer hassasiyeti,
- (7) Polimer matrikste çözünebilirliği, vb.

Termal yolla tersinmeyen fulgidin sentezinden sonra yukarıda bahsedilen kriterlerde önemli ölçüde gelişmeler sağlanmıştır.

Bu tür bileşikler optik hafıza sistemlerinde kullanımını sağlamak için birçok araştırma grubu protatip diskler hazırlayarak denemeler yapmışlardır. Bunların başında Tomoda ve arkadaşlarının çalışmaları gelmektedir. Bu grup, oksazolilfulgid **E-1.91**, **E-1.92**, **E-1.93** ve **E-1.94** [64] ve furilfulgid **E-1.32** ve **E-1.44** kullanarak optik bellek diskleri hazırlamışlardır (Şekil 1.48) [64, 65].



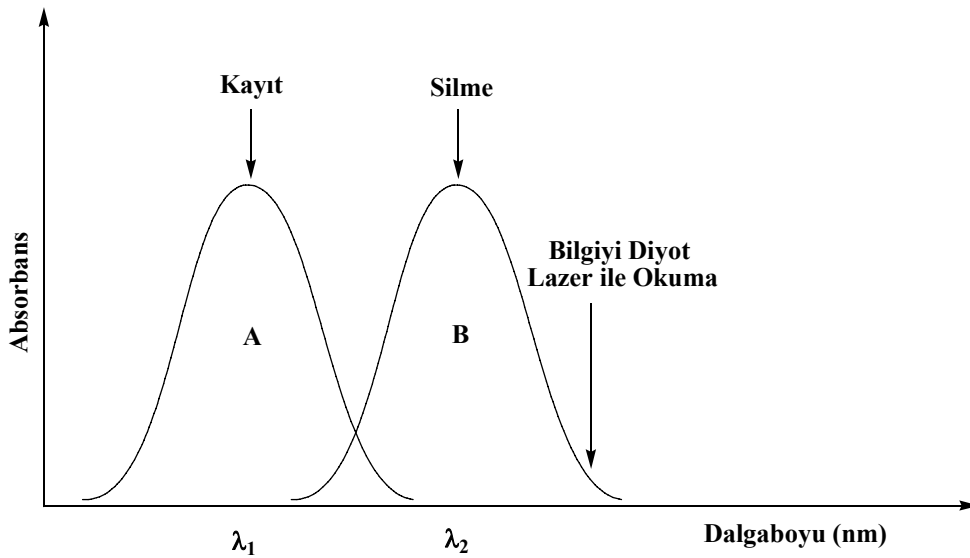
Şekil 1.48 Oksazolilfulgid ve pirolfulgid türevleri kullanılarak optik bellek disklerinin hazırlanması.

Diğer bir çalışma Matsui ve arkadaşları tarafından, 5-dimetilaminoindolilfulgid **E-1.51** kullanarak hazırladıkları disk gelmektedir [65].

Bu ve benzeri çalışmalar sonucu fulgid ve türevlerinin yukarıda bahsedilen kriterlerin daha da iyileştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmaların ayrıntıları mühendislik bilgileri gerektiğinden bu tezde yer verilmeyecektir.

1.13 TERMAL YOLLA TERSİNMEYEN FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN BİLGİ SAKLAMA AMACI İLE KULLANILMASI

Termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerin bilgi saklama amaçlı kullanımı oldukça yüzeysel olarak aşağıdaki gibi açıklanabilir. Fotokromik bileşik polimer film içerisine yerleştirilerek disk elde edilir. Kayıt yapmak için bileşiğin O-formu (A-izomer) üzerine belirli aralıklarda UV-ışığı gönderilir. UV ışığına maruz kalan noktalar renkli C-formuna dönüşür. Kayıt işi bittiğinde disk üzerinde belirli aralıkta noktalar halinde renkli B-izomeri görülür. Noktalar halindeki B-izomeri ikilik sayı sistemine göre 1 i ifade ederken B'nin olmadığı noktalar 0 olarak kabul edilir. Renkli noktaları okumak için B-izomerine ait absorpsiyon bandınının en uzun dalgaboyu seçilir. Uzun dalgaboylara doğru gidildikçe halka açılma kuantum verimi düşeceğinden okuma sırasında silme gerçekleşmez. Bu yüzden bu amaç için kullanılacak fotokromik bileşiklerin halka kapanmış formlarının uzun dalgaboylarda (yakın IR) absorpsiyon vermesi önemlidir. Okuma işi $780 < \lambda < 840$ nm arasında ışık veren diyot lazer ile gerçekleştirilir. Yapılan kayıt silinmek istenirse noktalar halindeki B-izomer, A-izomere dönüştürülmelidir. Bunun için B-izomerinin λ_{max} değerinde bir ışık gönderilir ve B, A'ya dönüşür (Şekil 1.49).



Şekil 1.49 Termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerin bilgi saklama amacı ile kullanılması.

1.14 ÇALIŞMANIN AMACI

Fotokromizm bir tek kimyasal maddenin iki hali arasında birbirlerine dönüşebilir yapısal değişim göstermesidir. Eğer her iki yönde değişim sadece elektromanyetik radyasyonun değişik dalgalılarıyla ile gerçekleşiyorsa bu olay P-tipi fotokromizm olarak bilinir ve bu tür bileşikler termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşikler olarak adlandırılır.

Fulgidler ve diariletlenler en çok bilinen termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerdir. Bu tür bileşikler tekrar yazılabilir optik hafıza sistemleri de dahil olmak üzere muhtemel endüstriyel kullanım alanları nedeniyle çok fazla ilgi çekmektedir.

Fotokromik bileşiklerin endüstriyel amaçlı kullanılabilmesi için, uzun dalgalılarda absorpsiyon verebilmesi (optik hafıza sistemleri için önemli), termal ve fotokimyasal olarak kararlı, fotoreaksiyon kuantum verimleri yüksek vb. birçok önemli özelliğe sahip olması gerekmektedir.

Bu nedenle bu projenin amacı fulgidlerin anhidrit grubunu modifiye ederek halka kapanmış formu daha uzun dalgalılarda absorpsiyon verebilen, halka kapanma ve açılma kuantum verimleri yüksek, termal ve fotokimyasal olarak kararlı, yeni P-tipi fotokromik bileşikler sentezlemek ve fotokromik özelliklerini incelemektir.

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada sentezlenen organik bileşiklerin ¹H NMR, ¹³C NMR ve DEPT spektrumları ODTÜ Kimya Bölümü NMR Laboratuvarında Bruker 400 MHz NMR spektrometresinde alındı. İç standart olarak TMS (tetrametilsilan), çözücü olarak ise CDCl₃ kullanıldı. Kimyasal kaymalar δ ppm olarak verildi ve eşleşme sabitleri J Hertz (Hz) olarak ölçüldü. X-ışını kırınımı, Steo IPDS-II Diffractometer ile Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde alındı. Numunelerin infrared spektrumları (IR) için Jasco FT-IR-300E spektrometre cihazı kullanıldı. Katı numunelerin spektrumları ya KBr ile disk haline getirilerek veya nujol içerisinde NaCl diskleri üzerine transfer edilerek alındı. Sıvı numuneler ise doğrudan NaCl'den yapılmış diskler arasına yerleştirilerek IR spektrum alındı. Kütle spektrumu (MS), Thermo Finnigan Mass spektrometre cihazında alındı. Erime noktası stuart scientific melting point SMP1 cihazında alındı ve düzeltilmedi.

UV–VIS spektrumu UNicam UV2-100 spektrofotometre veya Varian Cary 100 Bio UV–VIS spektrofotometre cihazı ile kaydedildi. Fotokimyasal reaksiyonlar 365 nm dalgaboyunda toluen içerisinde (1×10^{-4} M) 10 mm uzunluğunda kuartz hücre kullanılarak 8 W three-way UV lamp (Cole-Parmer) cihazı ile yürütüldü. Halka açılmaya ait fotokimyasal reaksiyonlar ise 589 nm dalgaboyunda sodyumun sarı ışığı kullanıldı. Fotoreaksiyon süresince hücredeki çözeltiler düzenli olarak karıştırıldı. Fotokromik örneklerin 365 nm'deki ışığa maruz bırakılması ile oluşan halkalaşma formu (C-form) fotodenge durumundaki maksimum absorpsiyona ulaşana kadar sürdürüldü.

Kimyasal reaksiyonlar, havanın nemi ve oksijenine karşı duyarlı olduklarından dolayı deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında inert ortamda yürütüldü. Bu nedenle kullanılan cam malzemeler deneysel çalışmalara başlamadan önce vakum altında ısıtılarak cam malzemeler içerisindeki nem ve hava uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre saflaştırıldı ve kurutuldu [66]. Toluene ve Tetrahidrofurane sodyum metali üzerinden

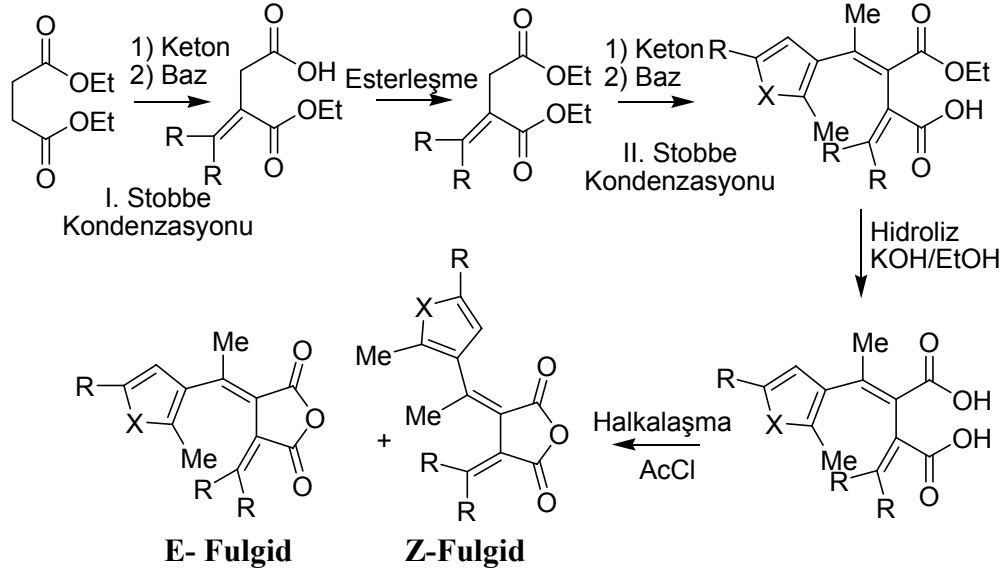
damıtıldı. Diklorometan (DCM), Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden kurutularak damıtıldı. Çözeltiler ise susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç kimyasal maddelerinin bir bölümü literatürde belirtilen yöntemlere göre laboratuvarımızda sentezlendi [67]. Saflıkları IR ve NMR enstrümental tekniklerle kontrol edildikten sonra kullanıldı. Kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmında Fluka, Merck, Riedel-deHaën, Carlo Erba ve Aldrich Co. firmalarından satın alındı. Yüksek saflıkta olduğu için herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Tüm kolon kromatografik ayırma işlemleri, Merck Kieselgel 60 (230–400 mesh) kullanılarak etilasetat-hekzan (%10-50) karışımında yürütüldü. Reaksiyon takibi için ince tabaka kromatografisi (Merck silicagel 60 F-254 kaplı, 0.25 mm TLC plaka) kullanılarak yapıldı.

2.1 FULGİDLERİN GENEL SENTEZ YÖNTEMİ

Fulgidlerin hazırlanması birçok basamak içermektedir. Bunlar sırasıyla I. Stobbe kondenzasyonu, esterleşme, II. Stobbe kondenzasyonu, hidroliz ve halkalaşma basamaklarıdır. Dietil süksinat kullanılarak bismetilensüksinik anhidritin (fulgid) aril türevleri sentezlendi (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Fulgidlerin sentezine ait genel gösterim.

2.1.1 Stobbe Kondenzasyonu

Stobbe kondenzasyonları kuru toluen veya kuru tetrahidrofuran (THF) içinde ^tBuOK veya lityum diizopropilamit (LDA) gibi bir bazla yapıldı.

2.1.2 Toluene İçerisinde Stobbe Kondenzasyonu

Toluene içerisindeki kondenzasyon, daha çok I. Stobbe kondenzasyonu için yapıldı. Toluene içerisindeki dietilsüksinat yada dimetilsüksinat ve bir keton karışımı yavaşça toluene içerisindeki ^tBuOK süspansiyonuna eklendi. Reaksiyon karışımı ortalama 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra üzerine kırılmış buz döküldü. Toluene fazı ayrıldı ve su ile yıkandı. Toluene fazı uzaklaştırıldı ve birleştirilen sulu fazlar 6 M HCl veya H₂SO₄ ile asitlendirildi. Serbest kalan yarı ester iki kez etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı su ile yıkandı. Daha sonra organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutularak süzüldü. Süzülen

çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) yardımıyla uzaklaştırılarak kırmızı veya turuncu ham yarı ester elde edildi.

2.1.3 THF İçerisinde Stobbe Kondenzasyonu

THF içerisinde II. stobbe kondenzasyonları gerçekleştirildi. Dietilsüksinat yada dimetil süksinat ve bir keton bileşiğinin THF'daki karışımı yavaş yavaş THF içindeki 'BuOK çözeltilisine eklendi. Reaksiyon karışımı ortalama 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) kullanılarak uzaklaştırıldı. Kalan karışıma eşit miktarda su ve etilasetat ilave edildi. Etilasetat fazı ayrıldı ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Etilasetat fazı atıldı. Birleştirilen sulu fazlar 6 M HCl veya H₂SO₄ ile asitlendirildi. Serbest kalan yarı ester iki kez etilasetat ile ekstraksiyon yapılarak su ile yıkandı. Organik faz susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutularak süzüldü. Süzülen çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) yardımıyla uzaklaştırılarak kırmızı veya turuncu ham yarı ester elde edildi.

2.1.4 Esterleşme

Asetil klorür, etanol içerisindeki yarı ester çözeltilisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı ortalama 6-8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) kullanılarak uzaklaştırıldı ve kalan kalıntı etilasetat içinde çözüldü. Önce % 10'luk (w/v) NaOH veya NaHCO₃'ün sulu çözeltisi daha sonra su ile yıkandı. Ayrılan etilasetat fazı susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutularak süzüldü. Süzülen çözücü uçuruldu. Ayrılan katı diesterler kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

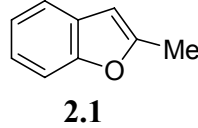
2.1.5 Hidroliz ve Halkalaşma

Katı yarı ester üzerine % 10 (w/v) etanolik potasyum hidroksit çözeltisi eklendi. 1 veya 2 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra soğutulan çözeltiliden etanol uzaklaştırıldı. Kalan katı suda çözüldü ve çözelti 6 M HCl veya H₂SO₄ ile asitlendirildi. Serbest kalan diasitler iki kez etilasetat ile ekstraksiyon yapılarak su ile yıkandı. Susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutularak süzüldü. Süzülen çözücü uzaklaştırıldı. Ayrılan diasitler vakum altında iyice kurutuldu. Asetil klorür, kuru DCM içerisindeki diasit çözeltilisine damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında karanlıkta 5-10 saat karıştırıldı. Sonra çözücü uzaklaştırıldı. Ayrılan

katı fulgid, karanlıkta veya kırmızı ışık altında silikajel kullanılarak kolon kromatografisi aracılığıyla etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı.

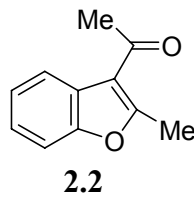
2.2 BAŞLANGIÇ MADDELERİN SENTEZİ

2.2.1 2-Metilbenzofuran (2.1) Sentezi



n-Bütillityumun hekzan çözeltisi (5.43 ml, 10.86 mmol, %15'lik çözeltisi), inert ortamda argon gazı altında kuru THF (40 ml) içerisinde -25 °C'de karıştırılan benzofuran (1 ml, 8.46 mmol) çözeltisine eklendi. Çözelti sıcaklığının 0 °C'ye çıkmasına izin verildi. Sonra -25 °C'ye tekrar soğutuldu ve MeI (0.67 ml, 10.86 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz ayrılarak doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutulan organik fazın çözücüsü vakumda uçuruldu. Kalan katı madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan (%10-30) karışımı kullanılarak saflaştırıldı (0.99 g, % 89).

2.2.2 2-Metil-3-asetilbenzofuran (2.2) Sentezi

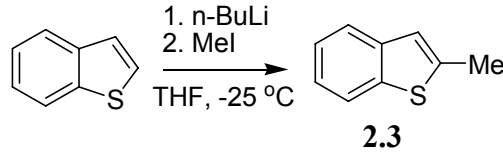


2-Metil benzofuran **2.1** (0.99 g, 7.49 mmol), alüminyum klorür (1.19 g, 8.98 mmol) ve asetil klorür (0.69 mL, 9.73 mmol) taze damıtılmış diklormetan (DCM) (50 mL) içerisinde argon gazı altında iki boyunlu balonda 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz ayrılarak doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra indirgenmiş basınçta damıtılarak sarı renkli saf sıvı ürün elde edildi (1.11 g, % 85). Bu

başlangıç maddesinin sentezindeki amacımız, benzofuran halkası içeren fulgid türevi sentezlemektir fakat bu bileşik sentezlenemedi.

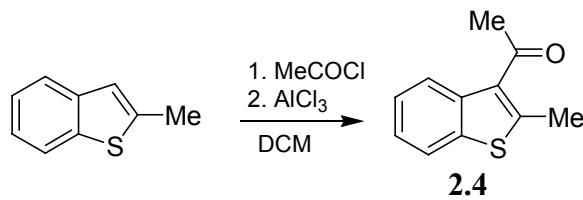
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) 2.8 (3H, s, $\text{C}_2\text{-Me}$), 2.9 (3H, s, CO-Me), 6.6-8.1 (4H, m, Ar-H). IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) 2938, 1654 (C=O), 1411, 1214, 1037, 779.

2.2.3 2-Metilbenzotiyofen Sentezi (2.3) Sentezi



n-Bütillityumun hekzan çözeltisi (27.7 ml, 44.78 mmol, %15'lik çözeltisi), inert ortamda argon gazı altında kuru THF (100 ml) içerisinde $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılan benzotiyofen (5 g, 37.25 mmol) çözeltisine eklendi. Çözelti sıcaklığının $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkmasına izin verildi. Sonra $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye tekrar soğutuldu ve MeI (3.03 ml, 48.42 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına çıktıktan sonra bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz ayrılarak doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra çözücüsü vakumda uçuruldu. Kalan katı madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan (% 10-20) karışımında yürütülerek saflaştırıldı (turuncu kristal 5.2 g, % 94).

2.2.4 3-Asetil-2-metilbenzotiyofen (2.4) Sentezi

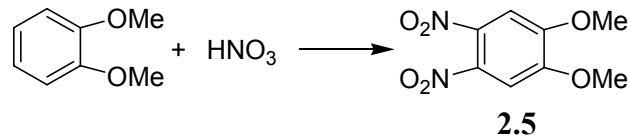


2-Metil-1-benzotiyofen (5 g, 33.78 mmol), alüminyum klorür (5.40 g, 40.53 mmol) ve asetil klorür (3.13 mL, 43.91 mmol) taze damıtılmış DCM (120 mL) içerisinde argon gazı altında iki boyunlu balonda gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz ayrılarak doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan

sonra çözücüsü uçurulan katı madde kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan (% 10-30) karışımında yürütülerek saflaştırıldı (açık sarı kristal 5.3 g, % 84, e.n: 58-59 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 2.65 (3H, s, C₂-Me), 2.7 (3H, s, CO-Me), 7.21-7.25 (2H, m, Ar-H), 7.37 (1H, d, Ar-H J/Hz = 2), 7.38 (1H, d, Ar-H J/Hz = 3). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 190 (M⁺, 7), 175 (12), 152 (18), 149 (38), 135 (34), 121 (42), 109 (35), 95 (62), 81 (100), 67 (79). Bulunan: m/z 190.1604. Hesaplanan: C₁₁H₁₀OS M, 190.26. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2950, 1673 (C=O), 1392, 1234, 1037, 759.

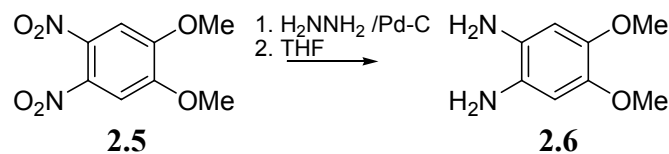
2.2.5 1,2-Dimetoksi-4,5-dinitrobenzen'in (2.5) Sentezi



1,2-Dimetoksibenzen (0.4 g, 2.89 mmol) ve % 65 HNO₃ (3 mL, 66 mmol) 2 saat buz banyosu içinde, daha sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Dibi yuvarlak balon içerisinde katı halde oluşan maddeye su ve etilasetat ilave edilerek ekstraksiyon işlemi yapıldı. Ayrılan organik faz doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Daha sonra Na₂SO₄ üzerinde kurutulurken çözücü vakumda uçuruldu. Elde edilen katı madde kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan karışımında saflaştırıldı (0.59 g, % 89, e.n: 128-130 °C).

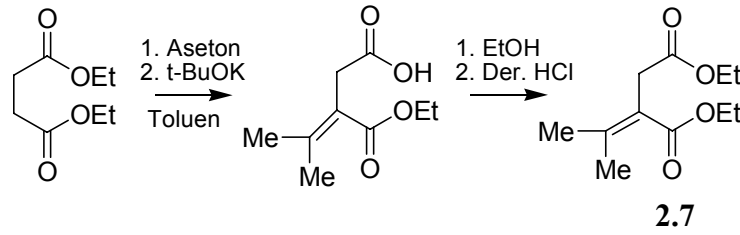
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_H(ppm): 3.94 (6H, s, O-Me), 7.27 (2H, s, Ar-H). IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2922, 1535, 1458, 1373, 1279, 1045, 725.

2.2.6 1,2-Diamino-4,5-dimetoksibenzen'in (2.6) Sentezi



1,2-Dimetoksi-4,5-dinitrobenzen **2.5** (0.60 g, 2.62 mmol), karbon üzerinde aktive edilmiş palladyum (0.75 g) ve hidrazin (2 mL) taze damıtılmış THF (50 mL) içerisinde 4 saat iki boyunlu balonda kaynatıldı. Reaksiyon karışımından palladyum süzülerek ayrıldı. Organik faz vakumda uçuruldu. Kalan madde etanol içerisinde kristallendirildi (0.41 g, % 92). IR (KBr) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 3313, 3104, 2885, 1520, 1448, 1362, 1263, 1110, 890, 720.

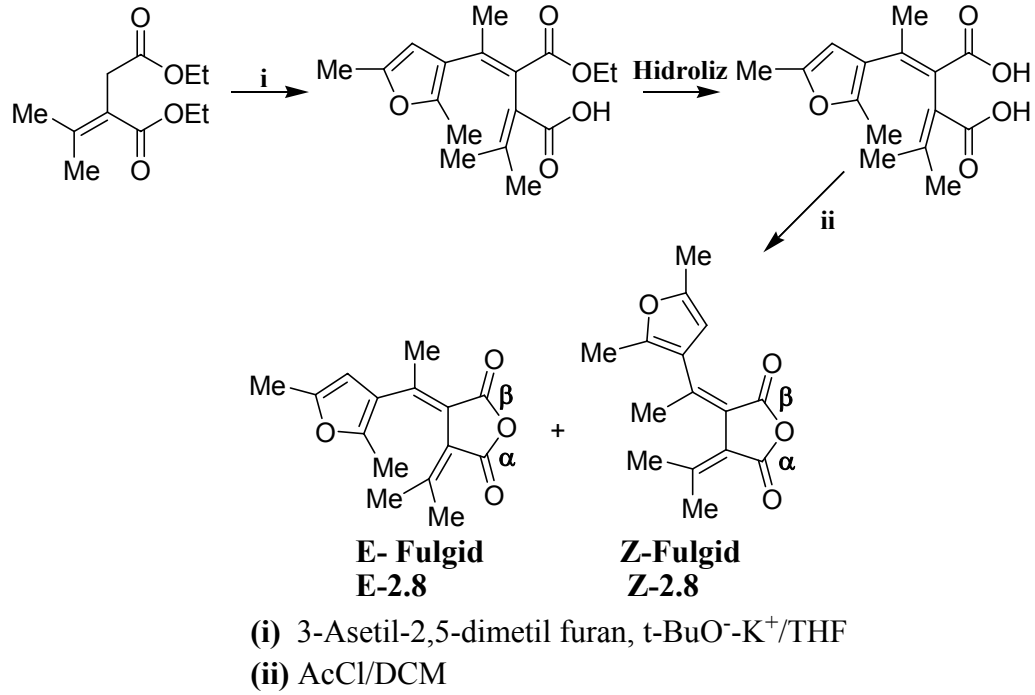
2.2.7 Dietil İzopropilidensüksinat (2.7) Sentezi [68]



Aseton (12.65 mL, 172 mmol), dietil süksinat (31.69 mL, 189 mmol) ve potasyum *tert*-bütoksit (21.20 g, 189 mmol) kuru toluen (60 mL) içinde argon gazı altında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon karışımına su ilave edilerek etil izopropiliden süksinik yarı esteri su fazına çekildi. Su fazı 5 M HCl ile asitlendirilerek etilasetat ile ekstrakte edildi. Etil izopropiliden süksinik yarı esteri organik faza çekilerek doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Daha sonra organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutularak çözücü vakumda uçuruldu. Kalan madde esterleşme reaksiyonu için derişik HCl ile etanol (250 mL) içerisinde oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Karışım etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutulduktan sonra indirgenmiş basınçta damıtılarak saf ürün elde edildi (renksiz sıvı 21 g, % 76).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$ 1.1 (6H, m, $2\times\text{CH}_2\text{-Me}$), 1.7 (3H, s, karbonil grubuna trans **Me**), 1.9 (3H, s, karbonil grubuna cis **Me**), 3.2 (2H, s, **CH**₂), 4.0 (4H, q, **CH**₂-Me).

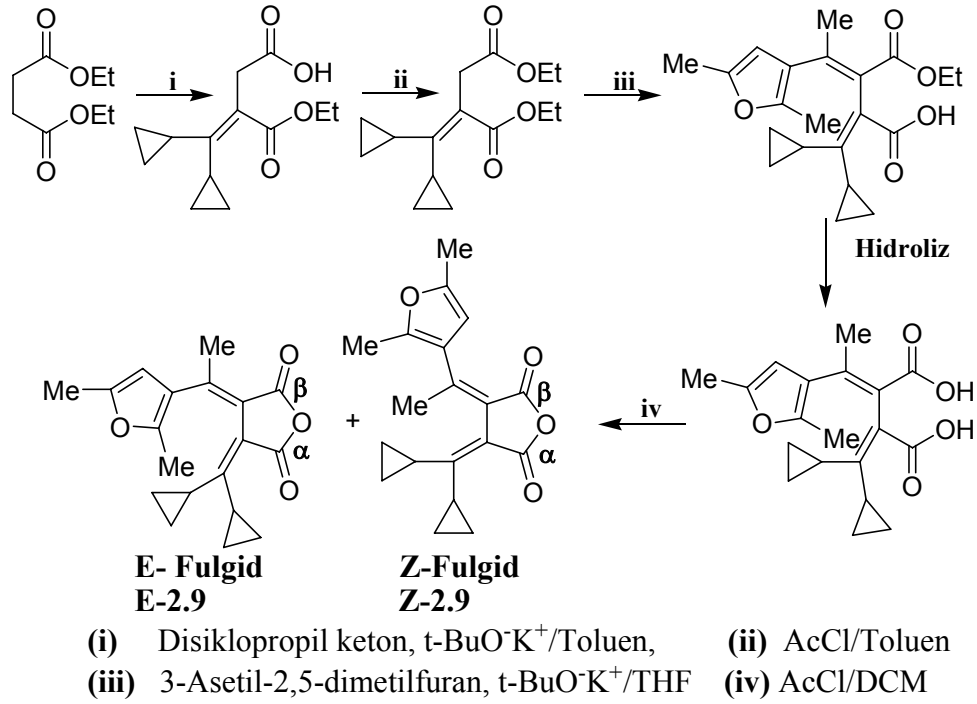
2.2.8 E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit (E-2.8) ve (Z-2.8) Sentezi [33]



Şekil 2.2 E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit E-2.8 ve Z-2.8 sentezi.

2,5-Dimetil-3-asetilfuran (6.0 g, 43.47 mmol), dietilizopropiliden süksinat (9.30 g, 43.47 mmol) ve potasyum tert-bütoksit (7.32 g, 65.20 mmol) kuru THF (120 ml) içerisinde 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan su fazı 5 M HCl ile asitlendirildi. Organik faza (etilasetat) çekilen etil[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik yarı ester, Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü uçuruldu. Hidroliz için %10'luk (w/v) KOH içeren etanol çözeltisi (150 ml) içinde 2 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan su fazı 5 M HCl ile asitlendirildi. Organik faza (etilasetat) çekilen diasit, Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü iyice uçuruldu. Diasit kuru DCM'de çözüldü ve halkalaşma için asetil klorür (3.10 ml, 43.47 mmol) eklendi. Elde edilen ham fulgid kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Sırasıyla önce saf E-, E/Z karışımı ve saf Z izomer elde edildi. E-Fulgid (1.1 g, en: 127-129 °C, lit. en: 126-127 °C). E/Z Fulgid karışımı 0.4 g ve saf Z izomer (0.4 g, en: 155-158 °C, lit. en: 157-159 °C).

2.2.9 E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-disiklopropilmetilen süksinik anhidrit (E-2.9) ve (Z-2.9) Sentezi [34]



Şekil 2.3 E- ve Z-2-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-3-disiklopropilmetilen süksinik anhidrit **E-2.9** ve **Z-2.9** sentezi.

Dietil süksinat (40 g, 0.23 mol), disiklopropil keton (25 g, 0.23 mol) ve potasyum tert-bütoksit (25 g, 0.25 mol) kuru toluen içerisinde 10 saat karıştırıldı. Daha sonra etilasetat ile ekstraksiyon yapılarak etil disiklopropilmetilensüksinik yarı esteri elde edildi. Kırmızı yağ (38 g, 0.16 mol, % 69). Asetil klorür (25 g, 0.32 mol) kullanılarak esterleşme reaksiyonu sonucu dietil disiklopropilmetilensüksinik ester (32 g, % 75) elde edildi. Elde edilen ester, 3-asetil-2,5-metil furan (17 g, 0.12 mol) ve potasyum tert-bütoksit (15 g, 0.13 mol) kuru THF (120 ml) içerisinde 16 saat karıştırılarak kondenzasyon reaksiyonu sonucu disiklopropilmetilen-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]süksinik yarı ester (15.5 g, %41) oluştu. Hidroliz edilerek diasit dönüştürüldü. Diasit DCM içinde çözüldü ve asetil klorür ile halkalaşma reaksiyonu vererek katı fulgid elde edildi. Oluşan ürün kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında iki izomer ayrıldı. Başlangıç fraksiyonunda saf E-fulgid, devamındaki fraksiyonda E/Z- izomer karışımı son olarak da saf Z izomer elde edildi. E-Fulgid (Açık Sarı katı 2.6 g, % 14). Turuncu katı E/Z- izomer karışımı 1.7 g, Z-Fulgid (Sarı katı 1.25 g).

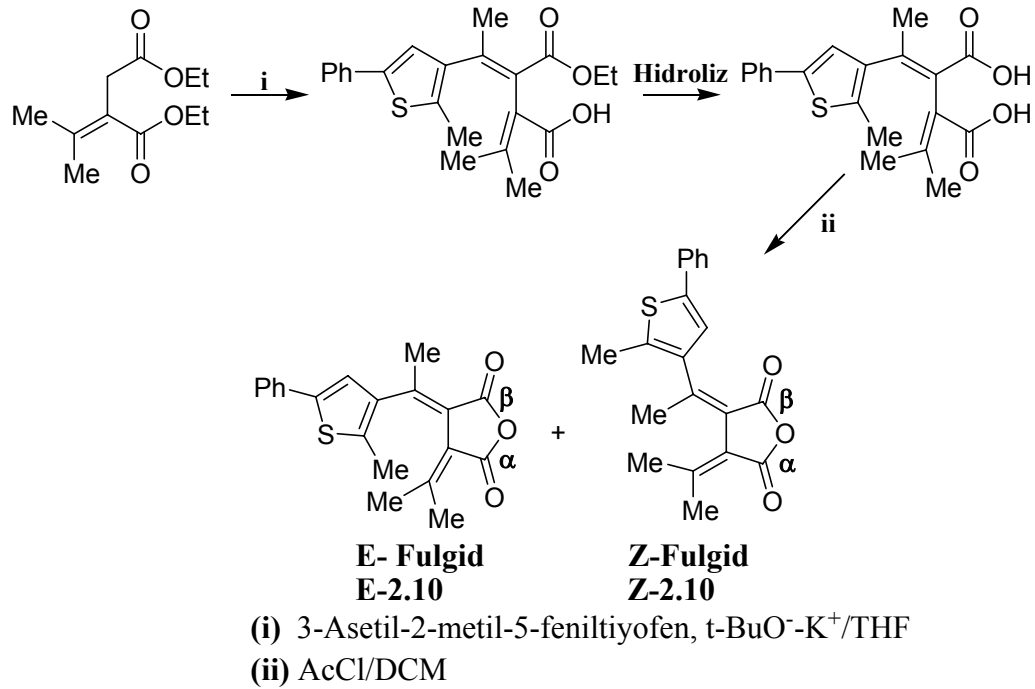
Fulgid E-2.9

en:124-127 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 0.29 (1H, m, siklopropil-H), 0.36-0.39 (2H, m, siklopropil-H), 0.55-0.58 (2H, m, siklopropil-H), 0.94-0.98 (2H, m, siklopropil-H), 0.99-1.02 (2H, m, siklopropil-H), 2.07 (3H, s, Me), 2.22 (3H, s, Me), 2.60 (3H, s, Me), 2.98-3.05 (1H, m, siklopropil-H), 5.90 (1H, s, furil-H).

Fulgid Z-2.9

en:152-154 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 0.54 (2H, m, siklopropil-H), 0.85 (2H, m, siklopropil-H), 1.08-1.15 (4H, m, siklopropil-H), 1.30 (1H, m, siklopropil-H), 2.16 (3H, s, Me), 2.28 (3H, s, Me), 2.30 (3H, s, Me), 3.12-3.21 (1H, m, siklopropil-H), 5.88 (1H, s, furil-H).

2.2.10 E- ve Z-2-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit (E-2.10) ve (Z-2.10) Sentezi [69]

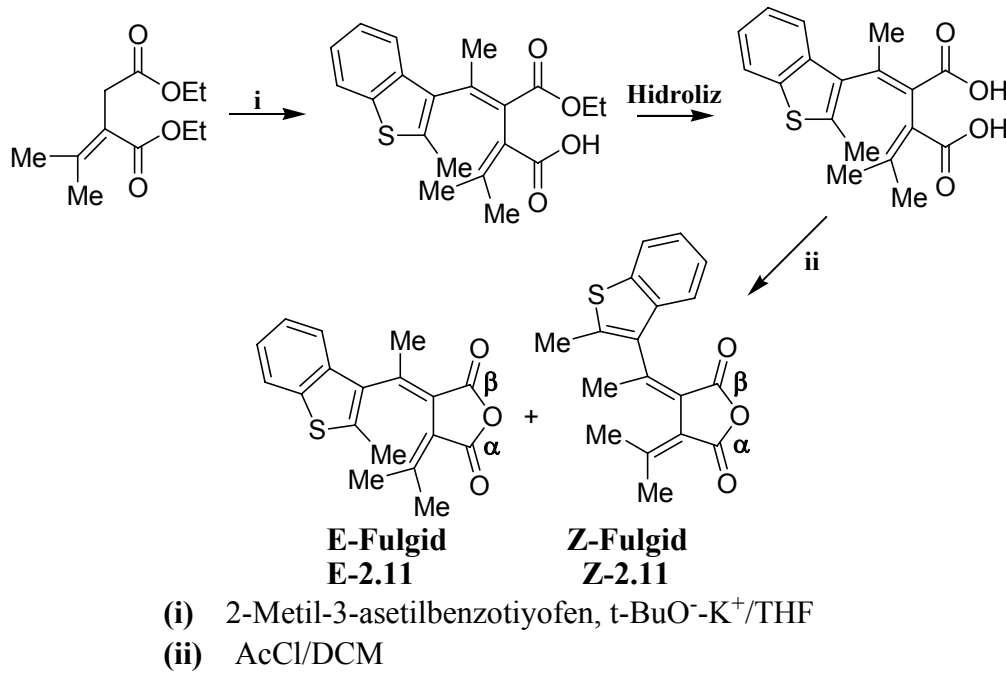


Şekil 2.4 E- ve Z-2-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit E-2.10 ve Z-2.10 sentezi.

2-Metil-3-asetil-5-feniltiyofen (10.0 g, 46.27 mmol), dietilizopropiliden süksinat (9.90 g, 46.27 mmol) ve potasyum tert-bütoksit (7.78 g, 69.41 mmol) kuru THF (150 ml) içerisinde 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon

yapıldı. Ayrılan su fazı 5 M HCl ile asitlendirildi. Organik faza (etilasetat) çekilen etil[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik yarı ester, Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü uçuruldu. Hidroliz için %10'luk (w/v) KOH içeren etanol çözeltisi (150 ml) içinde 2 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan su fazı 5 M HCl ile asitlendirildi. Organik faza (etilasetat) çekilen diasit, Na₂SO₄ üzerinden kurutulduktan sonra çözücü iyice uçuruldu. Diasit kuru DCM'de çözüldü ve halkalaşma için asetil klorür (3.30 ml, 46.27 mmol) eklendi. Elde edilen ham fulgid kolon kromatografisi ile etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı. Sırasıyla önce saf E-, E/Z karışımı ve saf Z izomer elde edildi. E-Fulgid (Sarı Katı 1.2 g, %22, e.n: 114-116 °C, lit. en: 117-118 °C). E/Z izomer karışımı 0.5 g, saf Z izomer (0.4 g, %10, en:141-144 °C, lit. en: 139-140 °C).

2.2.11 Z- ve E-2-[1-(2-Metil-3-benzotiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit (E-2.11) ve (Z-2.11) Sentezi



Şekil 2.5 Z- ve E-2-[1-(2-Metil-3-benzotiyenil)etiliden]-3-izopropiliden süksinik anhidrit, E-2.11 ve Z-2.11 sentezi.

3-Asetil-2-metilbenzotiyofen **2.4** (1 g, 5.25 mmol), dietil izopropilidensüksinat **2.7** (1.12 g, 5.3 mmol) ve potasyum *tert*-bütoksit (0.70 g, 6.3 mmol) taze damıtılmış kuru THF içinde inert ortamda argon gazı altında 14 saat karıştırıldı. Daha sonra su ilave edilerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen 2-[1-(2-metil-3-benzotiyenil)propiliden]-3-

izopropiliden süksinik anhidrit yarı ester diasitlere hidroliz için % 10'luk etanolik KOH çözeltisi (50 mL) içerisinde 2 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Su eklenerek etilasetat ile ekstraksiyon yapıldı. Su fazı ayrılarak organik kısım uzaklaştırıldı. Su fazı 5 M HCl ile asitlendirildi. Üzerine etilasetat eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan organik faz doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinden kurutulurak çözücü vakumda uçuruldu. Tamamen vakum altında kurutulan madde halkalaşma reaksiyonu için kuru DCM (40mL) içinde inert ortamda asetil klorür (1.43 mL, 20.1 mmol) ile etkileştirilerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen E- ve Z-fulgid ürünleri için ayırma ve saflaştırma kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek gerçekleştirildi.

Fulgid E-2.11

(Açık sarı kristal 0.26 g, % 19, e.n: 173–176 °C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 2.06 (3H, s, **Me**), 2.16 (3H, s, **Me**), 2.46 (3H, s, **Me**), 2.5 (3H, s, **Me**), 7.28–7.36 (3H, m, **Ar-H**), 7.9 (1H, dd, **Ar-H** J/Hz = 5.9, 1.3). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 312 (M⁺, 22), 223 (56), 198 (56), 165 (100), 138 (11), 97 (22). Bulunan: m/z 312.2451. Hesaplanan: C₁₈H₁₆O₃S M, 312.082, IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2924, 1763, 1621, 1435, 1372, 1218, 1130, 1009, 918, 740, 620.

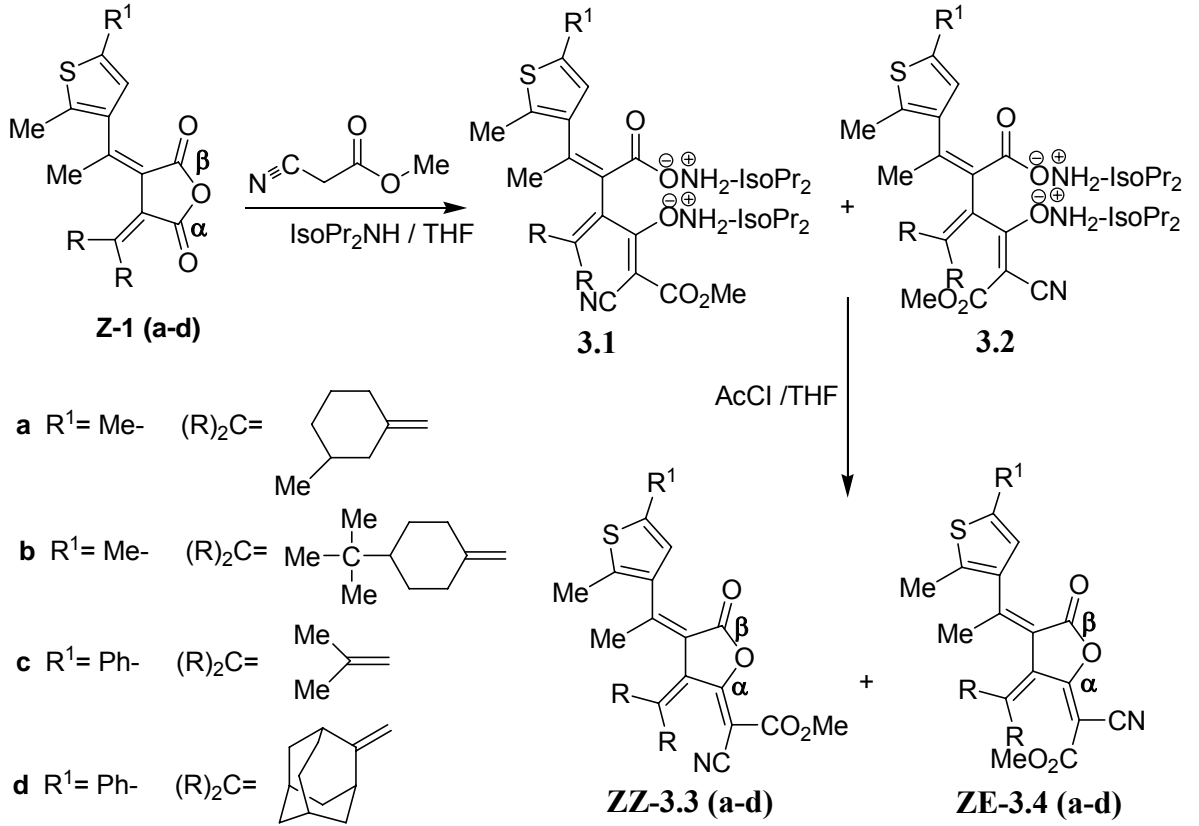
Fulgid Z-2.11

(Açık sarı kristal 0.19 g, % 12, e.n: 121–124 °C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 2.09 (3H, s, **Me**), 2.15 (3H, s, **Me**), 2.37 (3H, s, **Me**), 2.42 (3H, s, **Me**), 7.19–7.28 (3H, m, **Ar-H**), 7.69 (1H, dd, **Ar-H** J/Hz = 10.5, 3). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 312 (M⁺, 80), 286 (41), 265 (82), 240 (40), 226 (20), 188 (66), 165 (80), 152 (100), 131 (20). Bulunan: m/z 312.1360. Hesaplanan: C₁₈H₁₆O₃S M, 312.082. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2927, 1757, 1614, 1435, 1227, 926.

2.3 FULGİDLERİN YENİ METOKSİKARBONİL(SİYANO)METİLEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

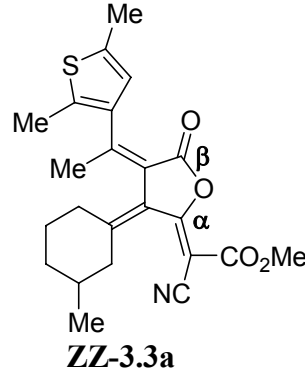
2.3.1 Fulgidlerin Yeni Metoksikarbonil(siyano)metilen ZZ-3.3(a-e) ve ZE-3.4(a-e) Türevlerinin Genel Sentezi Yöntemi

Z-Fulgid **Z-1(a-d)** (1 eq.) ve metil siyanoasetat'ın (1.2 eq.) argon gazı altındaki kuru THF çözeltisine fazla miktarda diizopropilamin damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir gece karıştırıldı. Çözücü önce döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu sonra indirgenmiş basınç altında iyice kurutuldu ve kalıntı DCM içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile 0 °C'ye kadar soğutuldu ve asetil klörür (2 eq.) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı karanlıkta oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve sonra çözücü uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinde hekzan-etilasetat karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Daha ileri saflaştırma kristallendirilerek yapıldı (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Fulgidlerin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerinin genel sentez yöntemi.

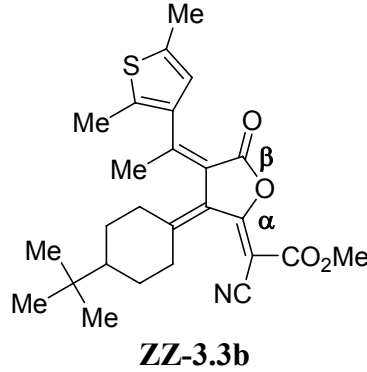
2.3.2 ZZ-4-(3-Metilsikloheksaniliden)-3-[1-(2,5-dimetil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksi-karbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3a



Z-Fulgid **Z-1a** (1.2 g, 3.63 mmol) ve metil siyanoasetat'ın (0.56 mL, 4.65 mmol) argon gazı altındaki kuru THF (40 mL) çözeltisine fazla miktarda diizopropilamin (6 mL) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 18 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü önce döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu sonra indirgenmiş basınç altında iyice kurutuldu ve kalıntı kuru DCM içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile 0 °C'ye kadar soğutuldu ve asetil klörür (0.77 mL, 10.9 mmol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı karanlıkta oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve sonra çözücü uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında (%10-30) saflaştırıldı. Daha ileri saflaştırma etilasetat-hekzan karışımında kristallendirilerek yapıldı (Sarı kristal 0.48 g, % 32, e.n: 161-164 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) 1.18-2.15, 2.46, 2.95 (9H, m, sikloheksan-**H**), 1.08 (3H, d, J=6.3 Hz, sikloheksaniliden-**Me**), 2.14 (3H, s, **Me**), 2.29 (3H, s, **Me**), 2.40 (3H, s, **Me**), 3.82 (3H, s, O-CH₃), 6.53 (1H, s, tiyenil -**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 411 (M⁺, 90), 379 (100), 364 (98), 336 (40), 317 (48), 285 (44), 257 (34), 239 (30), 225 (18), 167 (26), 152 (36), 126 (94), 95 (58). Bulunan: m/z 411.0837. Hesaplanan: C₂₃H₂₅NO₄S M, 411.1504. IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) 2926, 2225 (CN), 1766 (C=O), 1720 (C=O), 1618, 1575, 1446, 1368, 1267, 1033, 925, 828. **ZZ-3.3a**'ın X-ışını analizine uygun kristalleri, toluen içerisinde tekrar kristallendirilmesi ile elde edildi. **ZZ-3.3a** için seçilmiş kristalografik verileri Çizelge 2.1'de görülmektedir.

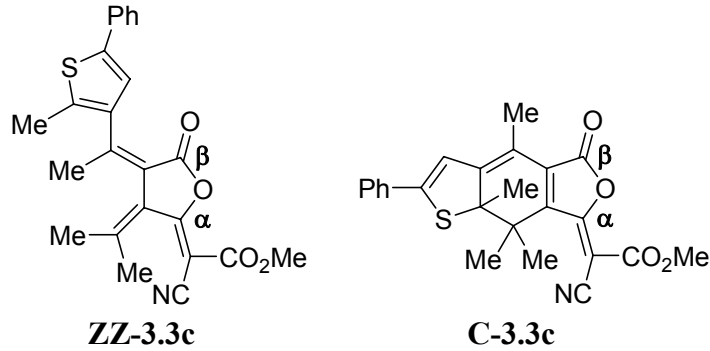
2.3.3 ZZ-4-(4-Tert-bütilsikloheksaniliden)-3-[1-(2,5-dimetil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3b



Z-Fulgid **Z-1b** (0.68 g, 3.63 mmol) ve metil siyanoasetat'ın (0.28 mL, 3.68 mmol) argon gazı altındaki kuru THF (40 mL) çözeltisine fazla miktarda diizopropilamin (4 mL) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 22 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü önce döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu sonra indirgenmiş basınç altında iyice kurutuldu ve kalıntı kuru DCM içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile 0 °C'ye kadar soğutuldu ve asetil klörür (0.39 mL, 5.46 mmol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı karanlıkta oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve sonra çözücü uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında (%10-30) saflaştırıldı. Daha ileri saflaştırma etilasetat-hekzan karışımında kristallendirilerek yapıldı (Turuncu katı 0.27 g, % 33, e.n: 152-155 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) 0.89 (9H, s, tert-bütül-**H**), 1.16-2.14, 2.55, 2.97 (9H, m, sikloheksan-**H**), 2.15 (3H, s, **Me**), 2.32 (3H, s, **Me**), 2.42 (3H, s, **Me**), 3.86 (3H, s, O-**CH**₃), 6.44 (1H, s, tiyenil-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 452 (M⁺-H (28)), 422 (24), 381 (40), 368 (60), 353 (46), 335 (24), 311 (28), 296 (52), 255 (28), 239 (38), 219 (32), 185 (82), 157 (54), 135 (72), 111 (84), 83 (90), 55 (100). Bulunan: m/z 452.13. Hesaplanan: C₂₆H₃₁NO₄S M, 453.20. IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) 2959, 2219 (CN), 1769 (C=O), 1618, 1448, 1368, 1261, 1092, 922, 803.

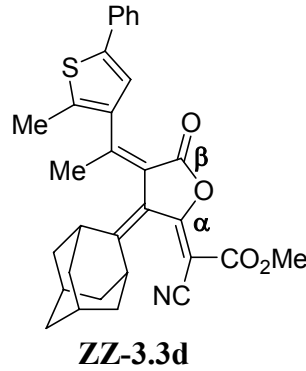
2.3.4 ZZ-2-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-3-izopropiliden-5-metoksikarbonil-(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3c



Fulgid **Z-1c** (0.7 g, 2.07 mmol) ve metil siyanoasetat'ın (0.27 mL, 3.10 mmol) argon gazı altındaki kuru THF (35 mL) çözeltisine fazla miktarda diizopropilamin (4 mL) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 14 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü önce döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu sonra indirgenmiş basınç altında iyice kurutuldu ve kalıntı kuru DCM içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile 0 °C'ye kadar soğutuldu ve asetil klörür (0.30 mL, 4.14 mmol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı karanlıkta oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve sonra çözücü uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında (%10-30) saflaştırıldı. Daha ileri saflaştırma etilasetat-hekzan karışımında kristallendirilerek yapıldı (Sarı katı 0.19 g, % 22, e.n: 164-166 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) 1.99 (3H, s, **CH₃**), 2.06 (3H, s, **CH₃**), 2.23 (3H, s, **CH₃**), 2.40 (3H, s, **CH₃**), 3.87 (3H, s, O-**CH₃**), 7.07 (1H, s, tiyenil -**H**), 7.25-7.55 (5H, m, Ar-**H**), C-form **C-3.3c**: 1.62 (3H, s, **CH₃**), 1.70 (3H, s, **CH₃**), 1.93 (3H, s, **CH₃**), 2.22 (3H, s, **CH₃**), 3.90 (3H, s, O-**CH₃**), 6.73 (1H, s), 7.29 (1H, t, J=7.5 Hz, Ar-**H**), 7.36 (2H, t, J=7.6 Hz, Ar-**H**), 7.53 (2H, d, J=7.4 Hz, Ar-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 419 (M⁺, 100), 372 (63), 344 (32), 279 (42), 251 (20), 173 (12), 121 (5). Bulunan: m/z 419.0323. Hesaplanan: C₂₄H₂₁NO₄S, 419.1191. IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) 3081, 3036, 2920, 2853, 2230 (CN), 1737 (C=O), 1628, 1448, 1373, 1261, 1105, 1035, 927, 806, 757, 692.

2.3.5 ZZ-4-(2-Adamantaliden)-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3d



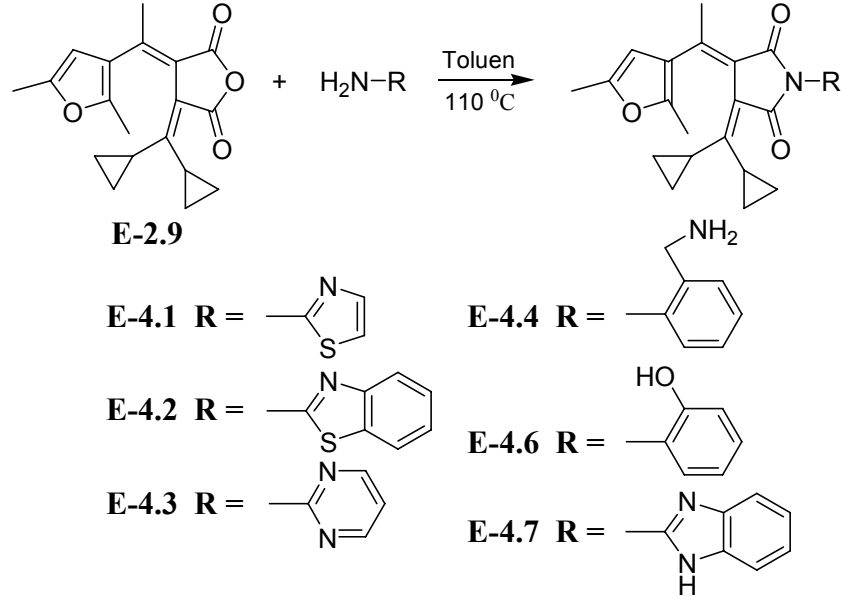
Fulgid **Z-1d** (1 g, 2.32 mmol) ve metil siyanoasetat'ın (0.36 mL, 4.65 mmol) argon gazı altındaki kuru THF (40 mL) çözeltisine fazla miktarda diizopropilamin (5 mL) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 20 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü önce döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu sonra indirgenmiş basınç altında iyice kurutuldu ve kalıntı kuru DCM içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile 0 °C'ye kadar soğutuldu ve asetil klörür (0.5 mL, 7.0 mmol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı karanlıkta oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve sonra çözücü uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında (%10-30) saflaştırıldı. Daha ileri saflaştırma etilasetat-hekzan karışımında kristallendirilerek yapıldı (Açık sarı katı 0.23 g, % 21, e.n: 134-136 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) 1.73-2.18, 2.72, 4.18 (14H, m, adamantaliden-**H**), 2.17 (3H, s, **Me**), 2.30 (3H, s, **Me**), 3.76 (3H, s, O-**CH**₃), 6.98 (1H, s, tiyenil-**H**), 7.18-7.46 (5H, m, Ar-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 511 (M⁺, 98), 479 (58), 430 (70), 368 (100), 313 (32), 255 (32), 237 (24), 185 (22), 225 (18), 160 (36), 81 (36). Bulunan: m/z 511.2030. Hesaplanan: C₃₁H₂₉NO₄S M, 511.1817. IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) 2916, 2225 (CN), 1734 (C=O), 1625, 1447, 1260, 1186, 1105, 947, 886.

Çizelge 2.1 **ZZ-3.3a** için seçilmiş kristalografik veriler.

Kapalı Formül	C ₂₃ H ₂₅ NO ₄ S
Formül ağırlık	411.51
Kristal Sistem	Monoclinic
Space Group	P2 ₁ /n (No. 14)
a/Å	13.219(13)
b/Å	7.8585(6)
c/Å	20.784(2)
α/degree	90
β/degree	91.916(8)
γ/degree	90
Volume/Å ³	2157.9(3)
Z	4
D(calc) [g/cm ⁻³]	1.267
Mu(MoKa) [/mm]	0.178
F(000)	872
T _{min} , T _{max}	0.947, 0.982
Diffractionmeter/meas. meth.	STOE IPDS 2 / ω-scan
θ range for data collection	1.80° to 27.12°
Unique reflections measured	19306
Independent Reflections	4695
Data/restraints/parameters	2355 / 0 / 262
Goodness of fit on F ²	0.930
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0426
wR ₁	0.0740

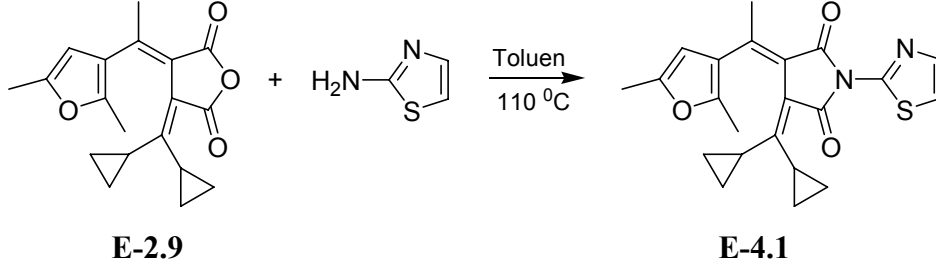
2.4 FULGİDLER İLE MONOARİLAMİN TÜREVLERİNDEN ÇIKARAK YENİ FOTOKROMİK FULGİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ



Şekil 2.7 Yeni fulgimid türevlerinin sentezi.

E-Fulgid **E-2.9** ile aromatik amin veya heteroaromatik aminler, toluen içerisinde dean stark düzeneği kullanılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karanlıkta gerçekleştirildi. Daha sonra çözücü vakum altında uçuruldu. Yağimsı katı silikajel üzerinden kolon kromatografisi aracılığıyla etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı (Şekil 2.7).

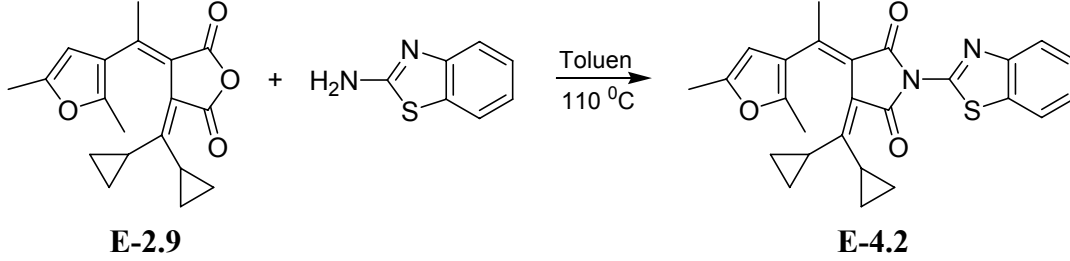
2.4.1 E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-tiyazol-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.1 Sentezi



E-Fulgid **E-2.9** (0.5 g, 1.60 mmol), 2-aminotiyazol (0.17 g, 1.76 mmol) ve heksametildisilazan (HMDS) (0.33 mL, 1.60 mmol) kuru toluen (35 mL) varlığında 11 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için kaynatma sırasında dean stark düzeneğinden yararlanıldı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldıktan sonra oluşan yeni ürün kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı (0.37 g, % 58, e.n:131-134 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 2.76, 0.91-0.38 (10H, m, 2xsiklopropil-H), 2.18, 2.19, 1.84, (9H, s, 3xCH₃), 5.88 (1H, s, furil-H), 6.59 (1H, d, J=3.5 Hz, tiyazol-H), 7.62 (1H, d, J=3.5 Hz, tiyazol-H). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 394 (M⁺, 78), 351 (78), 337 (30), 294 (38), 251 (42), 237 (48), 223 (44), 195 (32), 152 (44), 127 (70), 95 (78), 81 (100). Bulunan: m/z 394.0435. Hesaplanan C₂₂H₂₂N₂O₃S: M, 394.1351. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2924, 1708 (C=O), 1617, 1504, 1439, 1331, 1263, 1182, 1094, 922, 804, 724, 617.

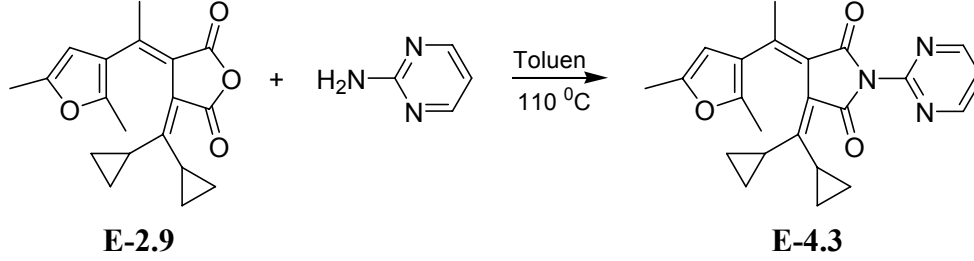
2.4.2 E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-(benzotiyazol-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.2 Sentezi



E-Fulgid **E-2.9** (1.5 g, 4.80 mmol), 2-aminobenzotiyazol (0.8 g, 5.32 mmol) ve heksametildisilazan (HMDS) (1.80 mL, 8.60 mmol) kuru toluen (60 mL) varlığında 11 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için kaynatma sırasında dean stark düzeneğinden yararlanıldı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldıktan sonra oluşan yeni ürün kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında saflaştırıldı (0.67 g, % 34, e.n: 164-166 °C).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) 1.03, 0.52-0.53 (10H, m, 2xsiklopropil-**H**), 2.12, 2.19, 2.24 (9H, s, 3xMe), 5.92 (1H, s, furil-**H**), 7.29 (1H, t, $J=7.5$ Hz, benzotiyazol-**H**), 7.38 (1H, t, $J=7.0$ Hz, benzotiyazol-**H**), 7.77 (1H, d, $J=7.9$ Hz, benzotiyazol-**H**), 8.01 (1H, d, $J=8.1$ Hz, benzotiyazol-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 444 (M^+ , 100), 401 (78), 373 (18), 349 (36), 323 (26), 251 (28), 223 (22), 177 (54), 151 (10), 95 (5). Bulunan: m/z 444.1133. Hesaplanan $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: M, 444.1508. IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) 3003, 2903, 1709 (C=O), 1623 (C=O), 1579, 1507, 1434, 1334, 1274, 1226, 1168, 1026, 934, 761, 619.

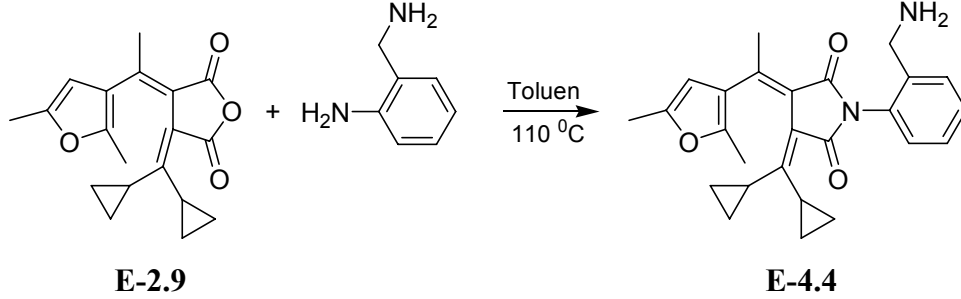
2.4.3 E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-pirimidin-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.3 Sentezi



E-Fulgid **E-2.9** (0.5 g, 1.60 mmol), 2-aminopirimidin (0.16 g, 1.76 mmol) ve heksametildisilazan (HMDS) (0.66 mL, 3.2 mmol) kuru toluen (35 mL) varlığında 80 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için kaynatma sırasında dean stark düzeneğinden yararlandı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldıktan sonra oluşan yeni ürün kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında saflaştırıldı (0.14 g, % 23, e.n: 116-119 °C).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) 0.25, 0.39, 0.59, 0.93, 3.24 (10H, m, 2xsiklopropil-**H**), 2.13, 2.23, 2.65 (9H, s, 3xMe), 5.56 (1H, s, furil-**H**), 7.30-8.8 (3H, m, Ar-**H**). IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) 2959, 1722 (C=O), 1622, 1574, 1411, 1261, 1092, 1028, 805, 629.

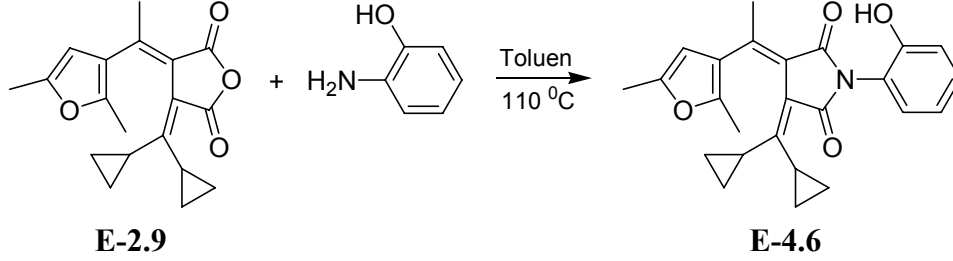
2.4.4 E-1-(2-(Aminometil)fenil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)pirolidin-2,5-dion, E-4.4 Sentezi



E-Fulgid **E-2.9** (0,40 g, 1.28 mmol), 2-aminobenzilamin (0.31 g, 2.56 mmol) ve katalitik miktarda DMAP (4-dimetilaminopiridin) kuru toluen (30 mL) içerisinde 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için kaynatma sırasında dean stark düzeneğinden yararlanıldı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldıktan sonra oluşan yeni ürün kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı (0.19 g, % 36, e.n: 159-161 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 0.24, 0.38, 0.57 0.95, 3.32 (10H, m, 2xsiklopropil-**H**), 2.11, 2.26, 2.65 (9H, s, 3x**Me**), 4.75 (2H, s, **CH**₂), 5.91 (1H, s, furil-**H**), 6.60-7.7 (4H, m, Ar-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 416 (M⁺, 100), 375 (46), 355 (40), 311 (67), 268 (46), 239 (32), 197 (30), 183 (10), 106 (78), 79 (5). Bulunan: m/z 416.1185. Hesaplanan C₂₆H₂₈N₂O₃: M, 416.2100. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2961, 1734 (C=O), 1679, 1621, 1387, 1333, 1262, 1095, 1027, 916, 805, 735, 620.

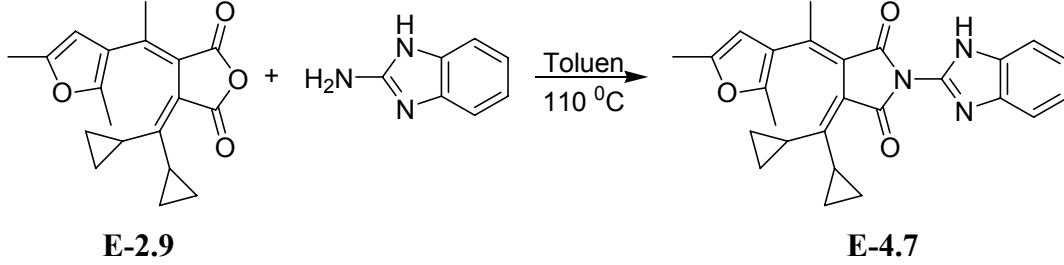
2.4.5 E-3-Disiklopropilmetilen-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]-1-(2-hidroksifenil) pürolidin-2,5-dion, E-4.6 Sentezi



E-Fulgid **E-2.9** (1.0 g, 3.20 mmol) ve 2-aminofenol (0.42 g, 3.84 mmol) kuru tolüen (35 mL) içerisinde 23 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. TLC ile kontrol edilen reaksiyonda oluşan yeni ürün kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı (Turuncu katı 0.59 g, % 46, e.n: 102-104 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 0.2-1.2, 3.11 (10H, m, 2siklopropil-H), 2.06 (3H, s, **Me**), 2.15 (3H, s, **Me**), 2.55 (3H, s, **Me**), 3.6 (1H, s, **-OH**), 5.8 (1H, s, **Furil-H**), 6.85-7.3 (4H, m **Ar-H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 403 (M⁺, 86), 362 (100), 342 (26), 240 (28), 225 (34), 197 (44), 169 (18), 124 (16), 109 (8). Bulunan: m/z 403.0938. Hesaplanan C₂₅H₂₅NO₄: M, 403.1784. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 3408, 3001, 2923, 1738 (C=O), 1684, 1603, 1510, 1455, 1390, 1278, 1179, 1028, 989, 926.

2.4.6 E-1-(1*H*-Benzimidazol-2-il)-3-(disiklopropilmetilen)-4-[1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden]pirolidin-2,5-dion, E-4.7 Sentezi

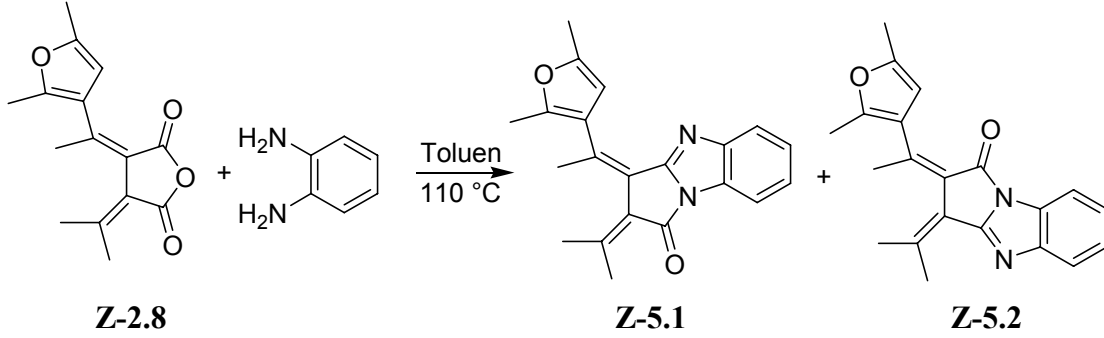


E-Fulgid **E-2.9** (2.0 g, 6.41 mmol) ve 2-aminobenzimidazol (1.02 g, 7.69 mmol) kuru toluen (30 mL) varlığında 26 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. TLC ile kontrol edilen reaksiyonda oluşan yeni ürün kolon kromatografisi yardımıyla silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımında saflaştırıldı (Sarı katı 0.43 g, % 16, e.n: 195-198 °C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 0.2-1.1, 3.18 (10H, m, 2xsiklopropil-**H**), 2.10 (3H, s, **Me**), 2.23 (3H, s, **Me**), 2.66 (3H, s, **Me**), 5.88 (1H, s, Furil-**H**), 7.26 (2H, yayvan s, Ar-**H**), 7.65 (2H, yayvan s, Ar-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 427 (M⁺, 100), 368 (82), 332 (48), 292 (10), 255 (16), 160 (80), 134 (14), 81 (8). Bulunan: m/z 427.1511. Hesaplanan C₂₆H₂₅N₃O₃: M, 427.1896. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 3007, 2919, 1752 (C=O), 1699, 1618, 1590, 1533, 1444, 1390, 1341, 1298, 1270, 1166, 1126, 1025, 929, 868.

2.5 FULGİDLER İLE 1,2-DİAMİNOBENZEN TÜREVLERİNDEN ÇIKARAK YENİ SINIF FOTOKROMİK BENZİMİDAZOL[1,2-a]PİROLİDİN-2-ON TÜREVLERİNİN SENTEZİ

2.5.1 Z-3-[1-(2,5-Dimetil-3-fürid)etiliden]-2-(1-metiletiliden)-2,3-dihidro-1H-pirol-[1,2-a]benzimidazol-1-on, Z-5.1 ve Z-5.2 Sentezi

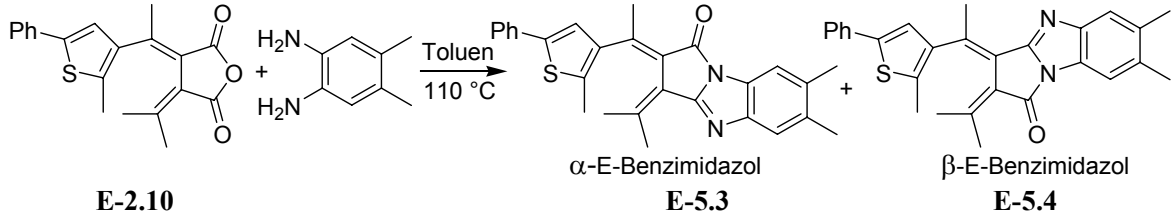


Z-2.8 [34] (1g, 3.84 mmol) ve 1,2-diaminobenzen (0.49 g, 4.61 mmol) 40 ml kuru toluen içerisinde 27 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için dean stark düzeneğinden yararlanıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. TLC üzerinde iki yeni fotokromik izomer oluştuğu görüldü. Çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile ilk fotokromik izomer **Z-5.1** izole edilebildi. (toluen içinde halka kapanmış formu **C-5.1** λ_{max} : 548 nm). İkinci fotokromik izomer **Z-5.2** ise (0.14 g) tam olarak saflaştırılamadı (toluen içinde halka kapanmış formu **C-5.2** λ_{max} : 563 nm).

Z-5.1'e ait spektroskopik veriler:

(0.26 g, % 20.36 e.n: 164-166 °C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) 1.49 (3H, s, **Me**), 2.06 (3H, s, **Me**), 2.26 (3H, s, **Me**), 2.42 (3H, s, **Me**), 2.79 (3H, s, **Me**), 5.97 (1H, s, fürid-**H**) 7.27-7.96 (4H, m, Ar-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 332 (M⁺, 50), 317 (100), 289 (62), 261 (30), 246 (10), 231 (4), 149 (3), 81 (2). Bulunan: m/z 332.1009. Hesaplanan: C₂₁H₂₀N₂O₂ M, 332.1525. IR (KBr) ν_{max} (cm⁻¹) 2925, 2855, 1744 (C=O), 1631, 1444, 1376, 1315, 1265, 1217, 1148, 1098, 1025, 802, 746, 619.

2.5.2 E-6,7-Dimetil-2-(1-metiletiliden)-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-2,3-dihidro-1H-pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on, E-5.3 Sentezi



E-2.10 [69] (1 g, 2.95 mmol) ve 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzen (0,48 g, 3.54 mmol) 40 ml kuru tolüen içerisinde 28 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için dean stark düzeneğinden yararlanıldı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. TLC üzerinde iki yeni fotokromik izomer oluştuğu görüldü. Çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile ilk fotokromik izomer **E-5.3** izole edilebildi. (Tolüen içinde halka kapanmış formu **C-5.3** λ_{max} : 602 nm). İkinci fotokromik izomer **E-5.4** ise (0.168 g) tam olarak saflaştırılamadı (tolüen içinde halka kapanmış formu **C-5.4** λ_{max} : 589 nm).

E-5.3 İzomerine ait spektroskopik veriler:

(0.38 g, % 29.32, e.n: 186-189 °C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) 1.38 (3H, s, **Me**), 2.24 (3H, s, **Me**), 2.37 (3H, s, **Me**), 2.39 (3H, s, **Me**), 2.44 (3H, s, **Me**), 2.75 (3H, s, **Me**) 7.15 (1H, s, tiyenil-**H**) 7.25-7.76 (9H, m, Ar-**H**).

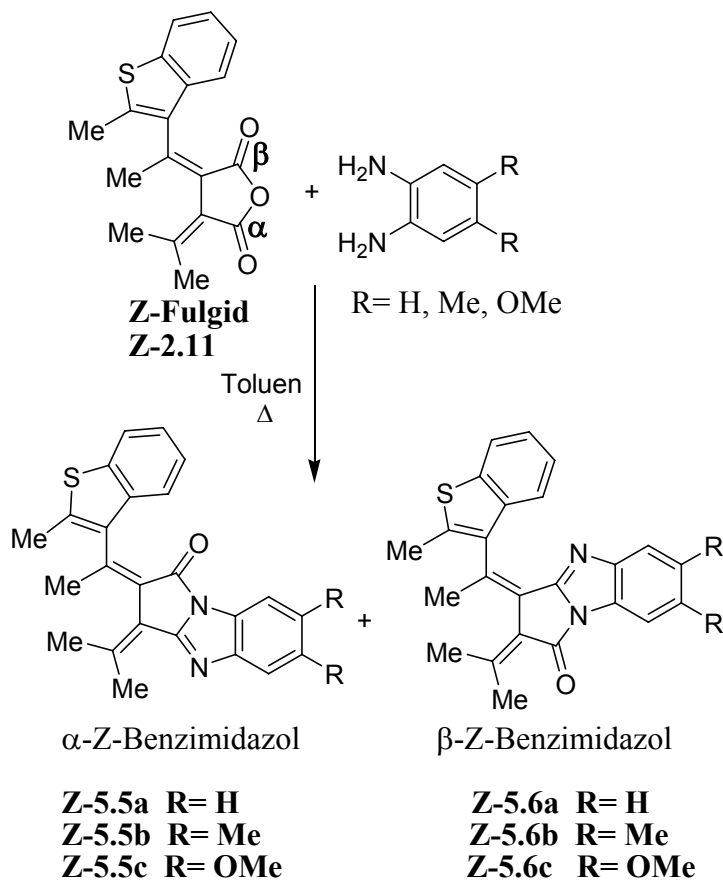
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ_{H} (ppm) 15.02, 20.31, 20.49, 21.80, 23.54, 24.66 (**CH₃**), 113.45, 120.36, 123.72, 125.47, 127.62, 128.95 (Ar-**CH**), 120.01, 126.41, 129.25, 133.63, 133.78, 134.13, 136.26, 141.43, 141.69, 143.76, 145.80, 146.74 (**H içermeyen karbonlar**), 156.26 (**C=N**) ve 162.87 (**C=O**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 438 (M^+ , 60), 423 (100), 395 (36), 380 (10), 365 (5), 265 (4), 147 (4), 97 (3). Bulunan: m/z 438.1170. Hesaplanan: $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$ M, 438.1766. IR (KBr) ν_{max} (cm^{-1}) 3100, 2936, 1730 (**C=O**), 1631, 1598, 1536, 1498, 1450, 1370, 1319, 1260, 1233, 1163, 1083, 1025, 901, 858, 802, 753.

Çizelge 2.2 E-5.3 İzomerine ait ^{13}C NMR spektrum verileri.

Bileşik No	$-\text{CH}_3$	Aromatik- CH	Protonsuz $\underline{\text{C}}$	$\underline{\text{C}=\text{N}}$	$\underline{\text{C}=\text{O}}$
<i>E</i> -5.3	15.02	113.45	120.01 126.41		
	20.31	120.36	129.25 133.63		
	20.49	123.72	133.78 134.13	156.26	162.87
	21.80	125.47	136.26 141.43		
	23.54	127.62	141.69 143.76		
	24.66	128.95	145.80, 146.74		

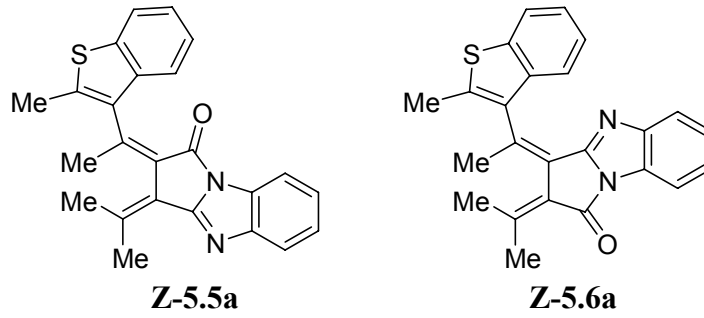
^{13}C NMR Spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (δ_{H}) ppm olarak verilmiştir. Çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

2.5.3 Benzotiyofenli Fulgid Yapısı İçeren Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on Türevlerinin Genel Sentez Yöntemi



Z-Fulgid **Z-2.11** içeren çözelti, o-fenilendiamin, 4,5-dimetil-o-fenilendiamin ve 4,5-dimetoksi-o-fenilendiamin ile toluen içinde karanlıkta dean stark düzeneği kullanılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon, TLC ile düzenli olarak takip edildi. TLC’de iki yeni fotokromik izomer gözlemlendi. Çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu. Yağimsı katı silikajel üzerinden kolon kromatografisi kullanılarak etilasetat-hekzan karışımında yürütülerek saflaştırıldı.

2.5.3.1 Fulgidlerden Çıkararak Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on Türevlerinin, **Z-5.5a** ve **Z-5.6a** Sentezi



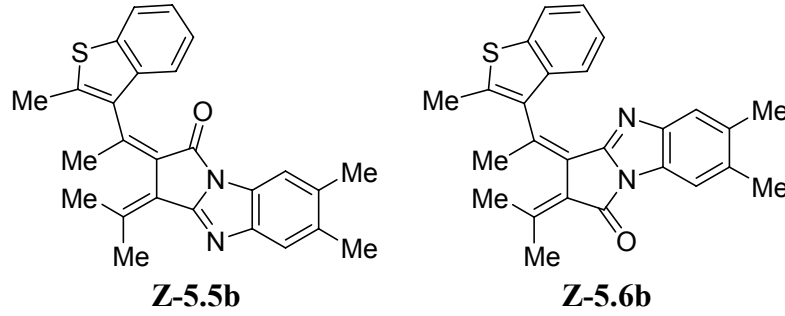
Z-Fulgid **Z-2.11** (300 mg, 96 mmol) ve 1,2-diaminobenzen (190 mg, 0.99 mmol) kuru toluen (30 ml) içerisinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı. Reaksiyon, TLC ile düzenli olarak kontrol edildi. TLC’de üç yeni fotokromik izomer gözlemlendi. Bu spotlardan ilk ikisi fotokromikti. Reaksiyon sonunda çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu. Daha sonra ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Ayırma sonunda iki yeni fotokromik izomer (**Z-5.5a** ve **Z-5.6a**) elde edildi. Üçüncü madde yeterince saf olarak elde edilemedi.

Z-3-[1-(2-Metil-3-benzotiyofenil)etiliden]-4-izopropilidenbenzimidazol[1,2-a]pirolidin -2-on, **Z-5.5a** (R= H): (Sarı kristal 89 mg, % 22, e.n: 168-170 °C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 2.14 (3H, s, **Me**), 2.25 (3H, s, **Me**), 2.42 (3H, s, **Me**), 2.59 (3H, s, **Me**), 7.15-7.27 (4H, m, Ar-**H**), 7.3-7.4 (2H, m, Ar-**H**), 7.6-7.77 (2H, m, Ar-**H**). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 384 (M⁺, 11), 369 (18), 355 (12), 326 (8), 283 (5), 255 (11), 213 (11), 185 (19), 149 (49), 129 (43), 97 (70), 81 (100). Bulunan: m/z 384.1122. Hesaplanan:

C₂₄H₂₀N₂OS M, 384.1296. IR (KBr) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 2924, 1738 (C=O), 1616, 1527, 1442, 1372, 1318, 1265, 1092, 1025, 805, 742, 610.

Z-3-[1-(2-Metil-3-benzotiyofenil)etiliden]-4-izopropilidenbenzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on, Z-5.6a (R= H): (Turuncu kristal 102 mg, % 26.4, e.n: 144-146 °C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$ 2.21 (3H, s, Me), 2.27 (3H, s, Me), 2.42 (3H, s, Me), 2.84 (3H, s, Me), 7.1-7.80 (8H, m, Ar-H). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 384 (M⁺, 50), 339 (30), 303 (50), 224 (6), 186 (89), 156 (100), 115 (70), 87 (20), 59 (61). Bulunan: m/z 384.1649. Hesaplanan: C₂₄H₂₀N₂OS M, 384.1296. IR (KBr) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$ 2959, 1732 (C=O), 1615, 1532, 1437, 1375, 1312, 1264, 1092, 804, 745.

2.5.3.2 Fulgidlerden Çıkarak Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on Türevlerinin, Z-5.5b ve Z-5.6b Sentezi

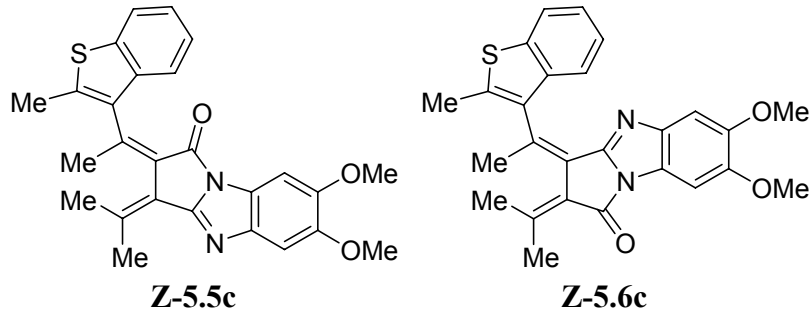


Z-Fulgid **Z-2.11** (450 mg, 1.44 mmol) ve 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzen (235 mg, 1.72 mmol) kuru toluen (60 ml) içerisinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Reaksiyon, TLC ile düzenli olarak kontrol edildi. TLC’de üç yeni fotokromik izomer gözlemlendi. Bu spotlardan ilk ikisi fotokromikti. Reaksiyon sonunda çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu. Daha sonra ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Ayırma sonunda iki yeni fotokromik izomer (**Z-5.5b** ve **Z-5.6b**) elde edildi. Üçüncü tanımlanamayan kırmızı izomer yeterince saf olarak elde edilemedi.

Z-3-[1-(2-Metil-3-benzotiyofenil)etiliden]-4-izopropiliden-7,8-dimetil benzimidazol [1,2-a]pirolidin-2-on, Z-5.5b (R= Me): (Sarı yağimsı katı 65 mg, % 11, e.n: 201-203 °C) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H(ppm) 2.12 (3H, s, **Me**), 2.19 (3H, s, **Me**), 2.23 (3H, s, **Me**), 2.26 (3H, s, **Me**), 2.48 (3H, s, **Me**), 2.56 (3H, s, **Me**), 7.1-7.2 (2H, m, **Ar-H**), 7.3 (1H, dd, **Ar-H** J/Hz = 5.7, 3.4), 7.43 (1H, s, **Ar-H**), 7.44 (1H, s, **Ar-H**), 7.7 (1H, dd, **Ar-H** J/Hz = 6.2, 3.1). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 412 (M⁺, 73), 372 (64), 255 (36), 141 (37), 129 (10), 93 (100). Bulunan: m/z 412.1644. Hesaplanan: C₂₆H₂₄N₂OS M, 412.1609. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2959, 1740 (C=O), 1614, 1528, 1446, 1362, 1262, 1090, 1025, 804.

Z-3-[1-(2-Metil-3-benzotiyofenil)etiliden]-4-izopropiliden-7,8-dimetil benzimidazol [1,2-a] pirolidin-2-on, Z-5.6b (R= Me): (Kırmızı yağimsı katı 162 mg, % 21, e.n: 137-139 °C). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 412 (M⁺, 46), 397 (76), 369 (100), 353 (63), 327 (50), 239 (17), 215 (8), 174 (11), 129 (13), 111 (38), 69 (21). Bulunan: m/z 412.1873. Hesaplanan: C₂₆H₂₄N₂OS M, 412.1609. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2960, 1730 (C=O), 1625, 1538, 1443, 1367, 1262, 1090, 1029, 805, 614.

2.5.3.3 Fulgidlerden Çıkararak Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on Türevlerinin, Z-5.5c ve Z-5.6c Sentezi



Z-Fulgid **Z-2.11** (423 mg, 1.35 mmol) ve 4,5-dimetoksi-1,2-diaminobenzen (340 mg, 2.03 mmol) kuru tolüen (40 ml) içerisinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon, TLC ile düzenli olarak kontrol edildi. TLC’de üç yeni fotokromik izomer gözlemlendi. Bu spotlardan ilk ikisi fotokromikti. Reaksiyon sonunda çözücü döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile uçuruldu. Daha sonra ham ürün kolon kromatografisi ile silikajel üzerinden etilasetat-hekzan karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı.

Ayırma sonunda iki yeni fotokromik izomer (**Z-5.5c** ve **Z-5.6c**) elde edildi. Üçüncü madde yeterince saf olarak elde edilemedi.

Z-3-[1-(2-Metil-3-benzotiyofenil)etiliden]-4-izopropiliden-7,8-dimetoksi benzimidazol [1,2-a]pirolidin-2-on, **Z-5.5c** (R= OMe): (Kırmızı yağışlı katı 68 mg, % 12, e.n: 122-124 °C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H 2.19 (3H, s, **Me**), 2.32 (3H, s, **Me**), 2.49 (3H, s, **Me**), 2.62 (3H, s, **Me**), 3.8 (3H, s, OMe), 3.9 (3H, s, OMe), 7.1-7.4 (5H, m, Ar-**H**), 7.7 (1H, m, Ar-**H**), MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 444 (M⁺, 100), 399 (26), 353 (20), 340 (63), 297 (45), 235 (38), 225 (13), 185 (32), 147 (6), 57 (13) Bulunan: m/z 444.1540. Hesaplanan: C₂₆H₂₄N₂O₃S M, 444.1508. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2921, 1705 (C=O), 1627, 1538, 1436, 1269, 1103, 1021, 803, 744.

Z-3-[1-(2-Metil-3-benzotiyofenil)etiliden]-4-izopropiliden-7,8-dimetoksi benzimidazol [1,2-a]pirolidin-2-on, **Z-5.6c** (R= Me): (Sarı kristal 60 mg, % 10, e.n: 108-111 °C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H 2.15 (3H, s, **Me**), 2.18 (3H, s, **Me**), 2.37 (3H, s, **Me**), 2.47 (3H, s, **Me**), 3.7 (3H, s, OMe), 3.8 (3H, s, OMe), 6.86 (1H, s, Ar-**H**), 7.27 (1H, s, Ar-**H**), 7.15 (2H, m, Ar-**H**), 7.3 (1H, m Ar-**H**), 7.7 (1H, dd, Ar-**H** J/Hz = 6.0, 2). MS (EI, 70 eV) m/z (görelî şiddet), 444 (M⁺, 51), 429 (84), 401 (100), 385 (72), 371 (33), 356 (27), 329 (22), 314 (15), 262 (8), 235 (13), 149 (9), 129 (14), 67 (18) Bulunan: m/z 444.1460. Hesaplanan: C₂₆H₂₄N₂O₃S M, 444.1508. IR (KBr) ν_{max}(cm⁻¹) 2921, 1729 (C=O), 1624, 1539, 1470, 1374, 1280, 1186, 1107, 1023, 911, 835, 740.

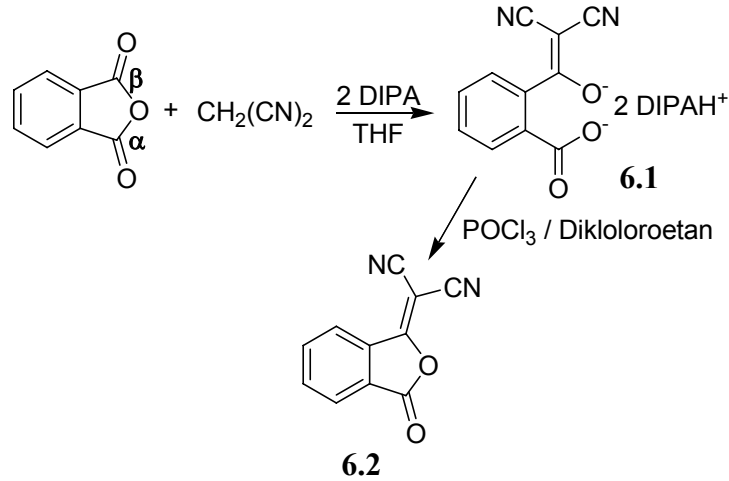
BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 FULGİDLERİN YENİ METOKSİKARBONİL(SİYANO)METİLEN TÜREVLERİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Heller ve grubu [70] ve daha sonra birçok araştırmacı [49, 50, 58, 71, 72] fulgidlerin anhidrit grubu üzerindeki α veya β karbonil oksijenlerinden birini disiyanometilen grubu $[=C(CN)_2]$ ile yer değiştirerek yeni sınıf termal yolla tersinmeyen yakın IR aktif fotokromik bileşikler sentezlemişlerdir.

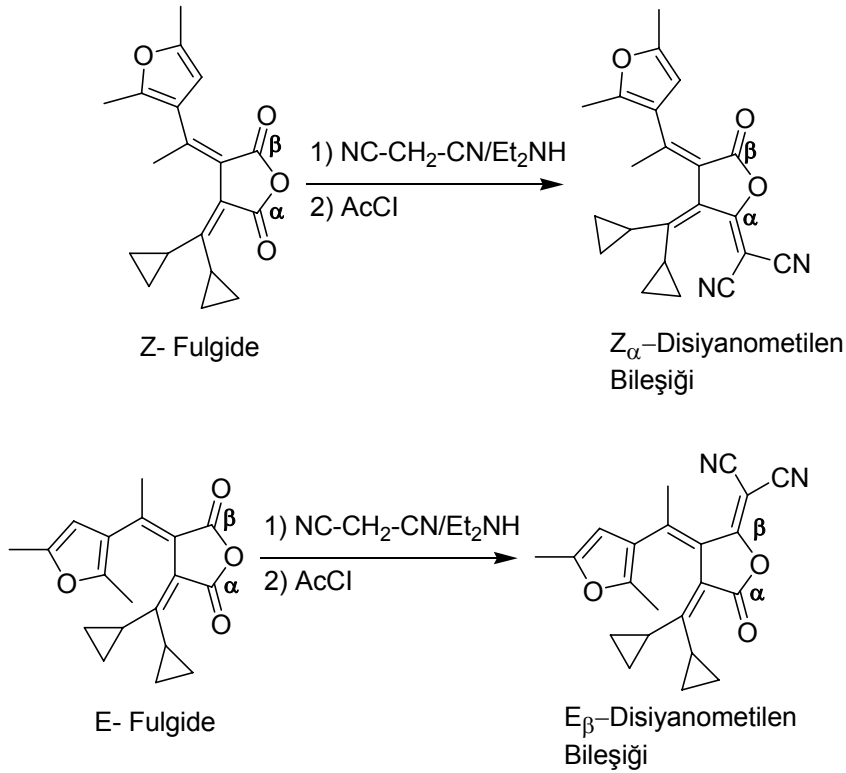
Bu çalışmalar Moore ve Kim'in [73] daha önce gerçekleştirmiş oldukları ftalik anhidrit ile disiyanometanın baz katalizli kondenzasyonundan esinlenerek yapılmıştır.



Bu çalışmada malononitril ($NCCH_2CN$) yerine pKa olarak oldukça benzer asidik hidrojene sahip olan metil siyanoasetat ($NCCH_2CO_2CH_3$)'ın fulgidler ile baz katalizli kondenzasyonu incelendi. Kondenzasyonlar sonucu fulgidlerin yeni termal yolla tersinmeyen fotokromik metoksikarbonil(siyano)metilen türevleri **ZZ-3.3(a-d)** sentezlendi ve bu izomerlerin fotokromik özellikleri incelendi.

Fulgidler metil siyanoasetat ($\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$) ile kondenzasyona girmesi durumunda, fulgidin simetrik olmayan anhidrit grubundan dolayı iki regioizomer beklenir. Eğer kondenzasyon α -karbonil ile kondense olursa α -izomer, diğer taraftan, kondenzasyon β -karbonil üzerinden yürürse β -izomer oluşacaktır.

Bununla birlikte literatürde yayınlanan en son çalışmalarda [50] Z-fulgidlerin malononitril ile kondenzasyonu Z_α -disiyanometilen bileşiği verdiği ve E-fulgidin ise E_β -disiyanometilen bileşiği verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.1).

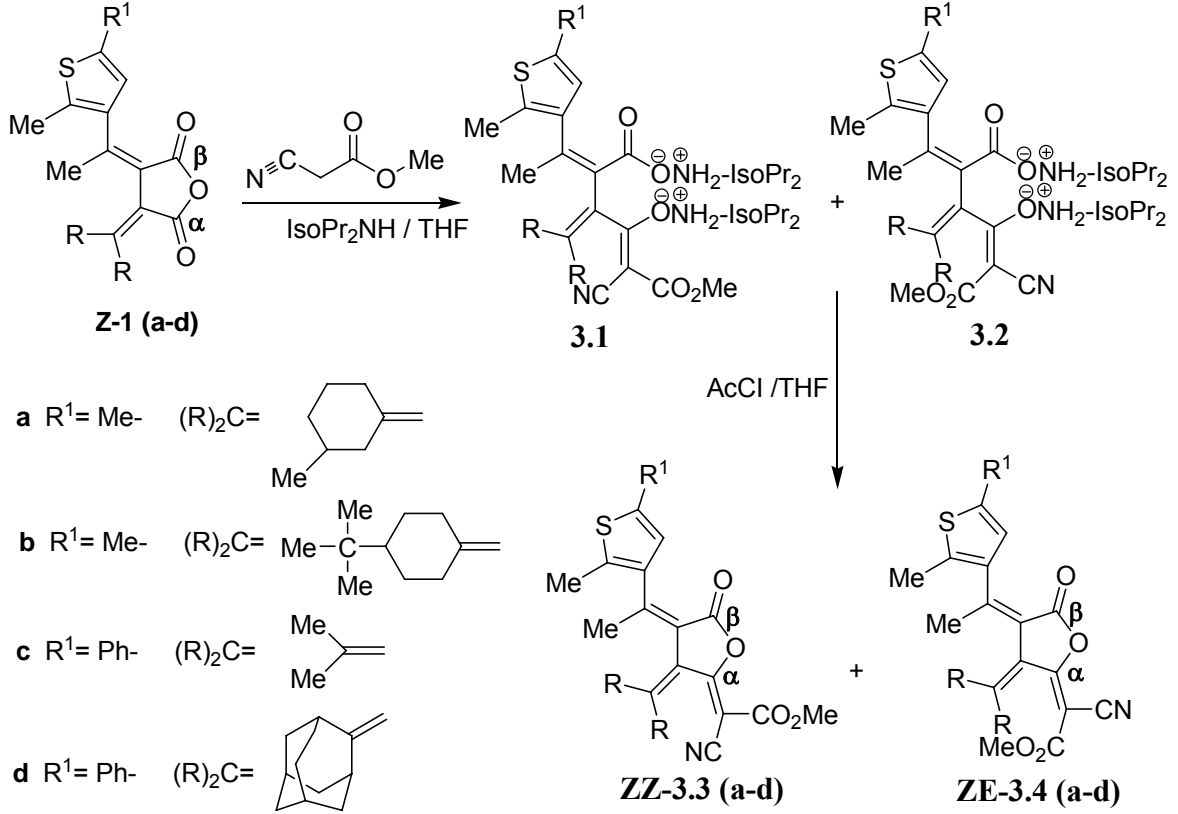


Şekil 3.1 Z- ve E-Fulgidlerin malononitril ile kondenzasyonu.

Metil siyanoasetat ($\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$)'ın yapısı ve asidite olarak malononitrile (NCCH_2CN) çok fazla benzemesi nedeniyle, bu bileşiğin saf Z-fulgid ile kondenzasyonundan sadece α -izomerlerinin oluşması beklenir.

Diğer taraftan, metil siyanoasetat'ın ($\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$) simetrik olmayan yapıda olmasından dolayı, kondenzasyon sonucu yeni oluşan çift bağ etrafında iki geometrik izomerin (**ZZ-3.3** ve **ZE-3.4**) oluşması beklenir.

ZZ-3.3 izomerde siyano (-CN) grubu RRC= grubu tarafında yer alırken, **ZE-3.4** izomerinde sterik olarak kalabalık metil ester grubu (-CO₂CH₃), R₂C= grubu tarafında yer alır (Şekil 3.2).

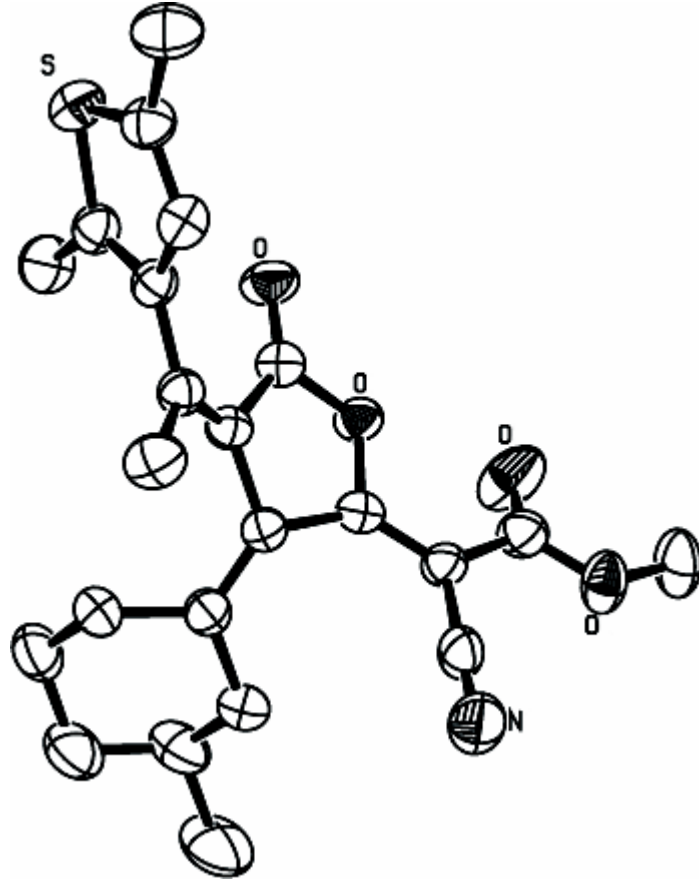


Şekil 3.2 Fulgidlerin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen **ZZ-3.3** ve **ZE-3.4** türevlerinin sentezi.

Saf Z-fulgid **Z-1(a-d)**, diizopropilamin'li ortamda THF içinde, metil siyanoasetat (NCCH₂CO₂CH₃) ile reaksiyona sokulup, takibinde asetil klorür ile halkalaşma reaksiyonu vermek üzere muamele edildiğinde, ¹TLC'de iki yeni fotokromik izomer oluştuğu gözlemlendi. İlk fotokromik spotun ikincisinden daha büyük olduğu görüldü. İlk fotokromik spot kolon kromatografisi ile ayrıldı ve daha sonra etilasetat-hekzan karışımında kristallendirildi. İkinci fotokromik spot az olmasından dolayı saf olarak izole edilemedi.

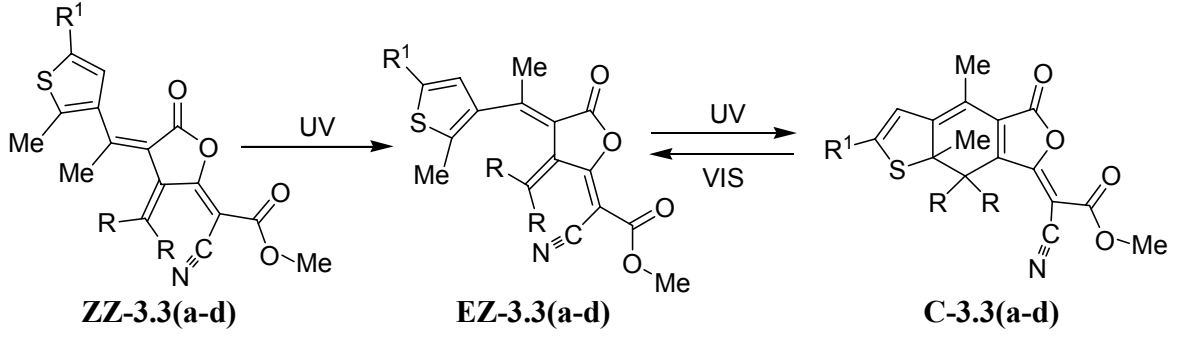
¹ Z-fulgidin metil siyanoasetat ile reaksiyonu **Z-1 (a-d)** TLC (etilasetat (50%) ve hekzan içerisinde) üzerinde iki yeni fotokromik spot verdi. Üstteki spotlar daha büyük, alttaki spotlar daha küçüktür. **ZZ-3.3a**'nin R_f'si 0.71 ve tanımlanmamış fotokromik spotun R_f'si (**ZE-3.4a** olduğu sanılıyor) 0.65; **ZZ-3.3b**'nin R_f'si 0.75 ve tanımlanmamış fotokromik spotun R_f'si (**ZE-3.4b** olduğu sanılıyor) 0.72; **ZZ-3.3c**'nin R_f'si 0.75 ve tanımlanmamış fotokromik spotun R_f'si (**ZE-3.4c** olduğu sanılıyor) 0.70; **ZZ-3.3d**'nin R_f'si 0.64 ve tanımlanmamış fotokromik spotun R_f'si (**ZE-3.4d** olduğu sanılıyor) 0.59'dir.

Saf olarak izole edilen ana fotokromik spotun sterik olarak daha rahat olan **ZZ-3.3** izomerlerine ait olacağı düşünüldü. Bu düşünceyi ilk ana fraksiyondan izole edilerek kristallendirilen ve X-ışını analizi de yapılan **ZZ-3.3a**'da desteklemektedir. **ZZ-3.3a**'nın X-ışını yapısı Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3 Fulgidin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen türevinin **ZZ-3.3a** X-ışını yapısı.

İzole edilen fotokromik bileşiklerin **ZZ-3.3**, toluen içerisindeki çözeltileri 365 nm'de UV ışığına maruz bırakıldığında, önce **EZ-3.3** izomerine daha sonra halka kapanmış yüksek konjugasyona sahip renkli C-formuna **C-3.3** dönüştüler. Renkli C-formlar görünür ışığa maruz bırakılması ile halka açılma reaksiyonu vererek renksiz **EZ-3.3** izomerine geri döndüler. Fulgidlerin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerine **ZZ-3.3(a-d)** ait fotoreaksiyon Şekil 3.4'de görülmektedir.



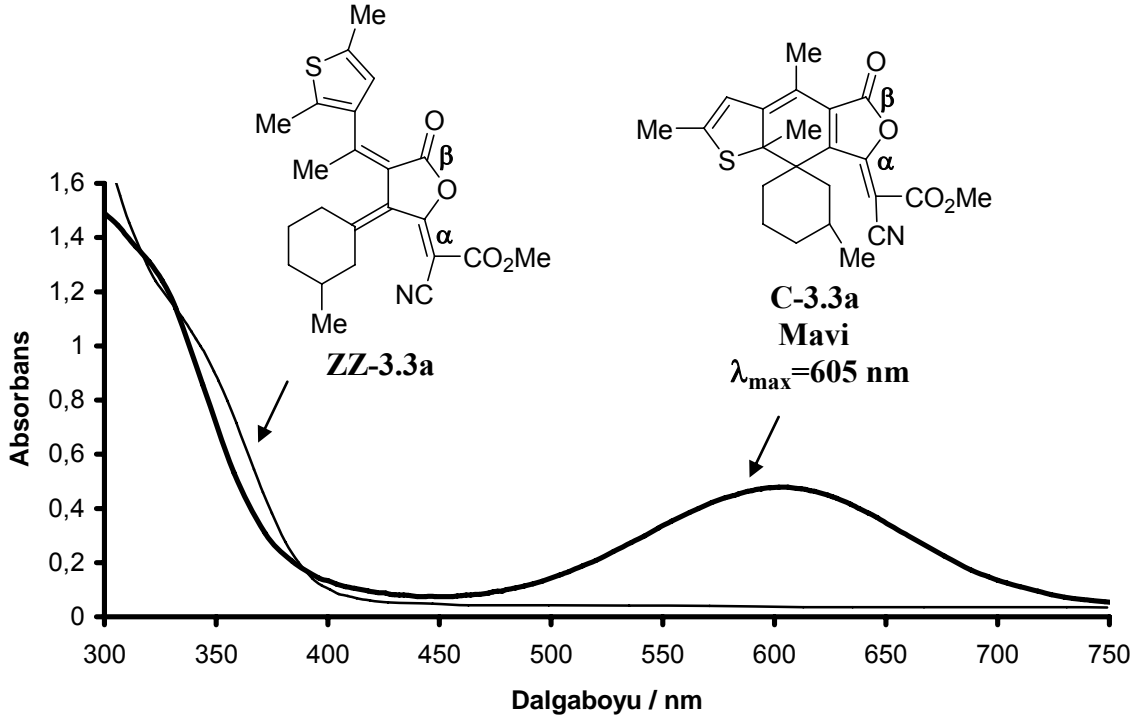
Şekil 3.4 Fulgidin yeni metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerinin fotoreaksiyonları.

3.1.1 ZZ-4-(3-Metilsikloheksaniliden)-3-[1-(2,5-dimetil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksi karbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3a Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Fulgid ve metil siyanoasetat'ın baz katalizli kondenzasyonundan iki fotokromik izomer oluştu. İlk ana izomer kolon kromatografisi ile saflaştırılarak % 32 verimle elde edildi. Elde edilen izomerin konfigürasyonu **ZZ-3.3a** X-ışını analizi ile belirlendi (Şekil 3.3). Bu konfigürasyonda sterik olarak daha küçük olan siyano grubu 3-metilsikloheksaniliden grubu tarafında yer almaktadır [91].

ZZ-3.3a Toluen içerisinde hafif sarı renkli çözeltisi 365 nm dalgaboyunda UV ışığına maruz bırakılması sonucu mavi renge dönüştüğü gözlemlendi. Bu durum ZZ yapıdaki izomerin EZ yapısına sonra da halka kapanmış form olan C-formuna **C-3.3a** dönüşmesi ile açıklanabilir (Şekil 3.4).

Bileşik **ZZ-3.3a** ve bunun halka kapanmış formunun **C-3.3a** toluen (1×10^{-4} M) içerisindeki UV-VIS spektrumu Şekil 3.5'de görülmektedir.



Şekil 3.5 **ZZ-3.3a**'nın Toluen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm'de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

ZZ-3.3a Bileşiğinin ¹H NMR (400 Mz, CDCl₃) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6) sikloheksan protonları 1.18-2.15 ppm, 2.46 ve 2.95 ppm'de multipler olarak rezonansa geldiği ve sikloheksaniliden grubuna bağlı metil'in ise 1.08 ppm'de dublet (J=6.3 Hz) olarak rezonansa geldiği görüldü. Simetrik olmayan 3-metilsikloheksan grubu üzerindeki protonların çoğu karmaşık 2.dereceden spektrum vermektedir bu yüzden bu gruba ait piklerin analizi neredeyse imkansızdır. İlgili protonlar, kimyasal kayma değerlerinden ve proton oranına karşılık gelen integrallerden yararlanarak detaya girmeden multipler olarak yorumlanmıştır.

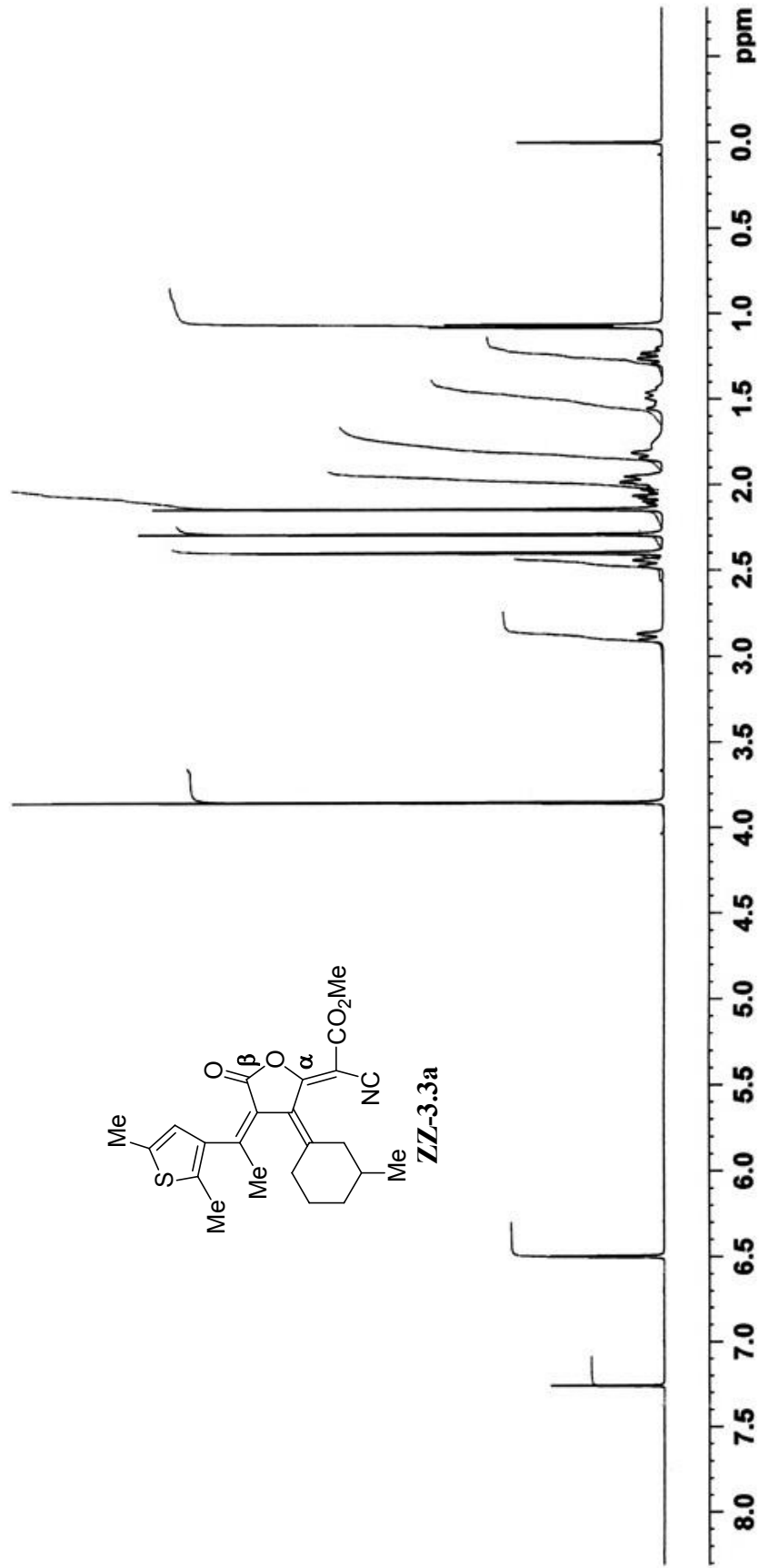
Diğer metil protonlarına ait pikler ise 2.14, 2.29 ve 2.40 ppm'de singletler halinde görülmektedir. Oksijene bağlı metil grubu ise 3.82 ppm'de yine singlet olarak rezonansa geldiği görüldü. Aromatik tiyofen halkasına ait proton piki ise 6.53 ppm değerinde singlet verdi. Bileşik **ZZ-3.3a**'nın ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektrumu Şekil 3.6'da görülmektedir.

Bileşğin IR spektrumunda siyano grubu (CN) 2225 cm^{-1} ve karbonil (C=O) grubu 1766 cm^{-1} de gözlemlendi.

Bileşik **ZZ-3.3a** ve bu bileşğin halka kapanmış formu **C-3.3a** üzerine 5 farklı çözücünün etkisi incelendi ve toplanan veriler Çizelge 3.1’de listelendi. Elde edilen sonuçlardan çözücü polaritesinin hem halka açık, hem de halka kapalı formun absorpsiyonunu uzun dalgaboyuna kaydırıldığı gözlemlendi.

Çizelge 3.1 **ZZ-3.3a** ve Onun halka kapanmış formu **C-3.3a**’nın değişik çözücüler içerisindeki UV-VIS absorpsiyon maksimumları ve molar absorpsiyon katsayıları.

Çözücü	ZZ-3.3a		C-3.3a	
	λ_{max} (nm)	$\epsilon_{\text{max}} /$ ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{ cm}^{-1}$)	λ_{max} (nm)	Absorpsiyon (Pss’de)
Hekzan	233	48000	578	0.710
Toluen	-	-	605	0.699
Etilasetat	242	36500	602	0.778
Etanol	257	42000	620	0.942
Asetonitril	302	44600	620	0.721



Şekil 3.6 **ZZ-3.3a** Bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.

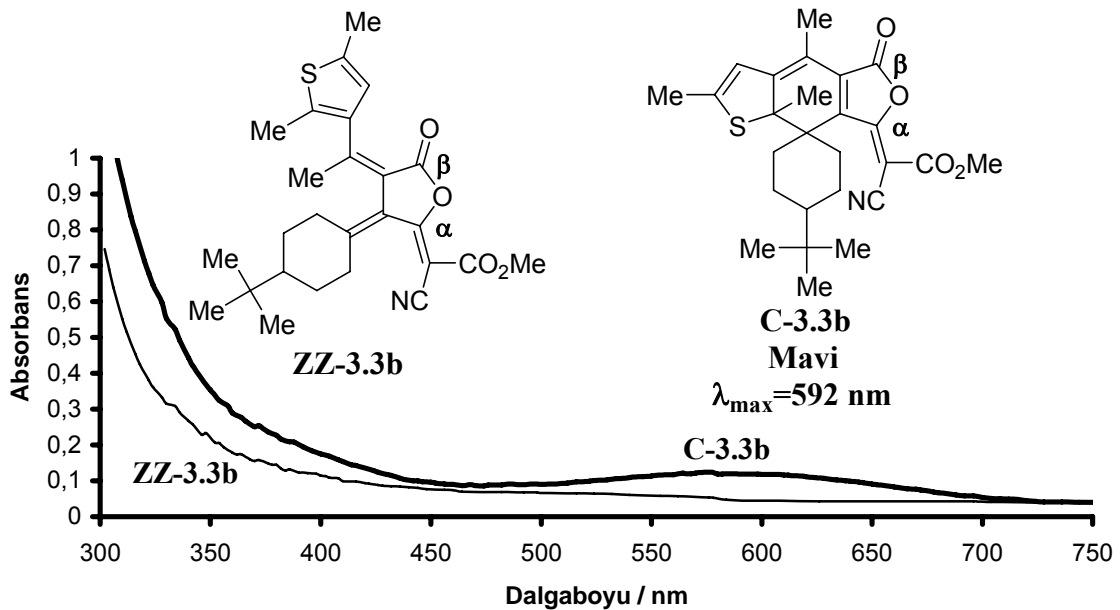
ZZ-3.3a İzomeri için 365 nm’de halka kapanmaya ait kuantum verimi (ϕ_c) ve bu bileşiğe ait renkli formun **C-3.3a** 546 nm’deki halka açılmaya ait kuantum verimi (ϕ_b), kimyasal aktinometre olarak kullanılan Aberchrome 540 [34] ile kıyaslanarak belirlendi.

Halka kapanmaya ait kuantum verimi (ϕ_c) ve halka açılmaya ait kuantum verimi (ϕ_b), sırasıyla %24.37 ve %7.4 olarak belirlendi. Kimyasal aktinometre (A540) için bu değerler sırasıyla %20 ve %4.69 olarak verilmişti.

3.1.2 ZZ-3-[1-(2,5-Dimetil-3-tiyenil)etiliden]-4-(4-tert-butilsikloheksaniliden)-5-metoksikarbonil(siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3b Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Fulgid ve metil siyanoasetat, aşırı diizopropilamin içerisindeki kondenzasyonu sonucu çift tuz yapısı elde edildi. Elde edilen çift tuz yapısındaki bileşik, asetil klorür ile halkalaşma reaksiyonu vererek **ZZ-3.3b** % 33 verimle elde edildi.

ZZ-3.3b’nin Toluen içerisindeki renksiz çözeltisi (1×10^{-4} mol/dm³) 365 nm dalgaboyunda UV ışığına maruz bırakılması sonucu mavi renge dönüştü. Şekil 3.4’de ilgili fotoreksiyonun izomerleşme aşamaları görülmektedir. Bileşik **ZZ-3.3b** ve halkalaşmış formu **C-3.3b**’nin toluen içerisindeki UV-VIS spektrumu Şekil 3.7’de görülmektedir.



Şekil 3.7 **ZZ-3.3b**’nin Toluen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm’de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

Renkli fotokrom **C-3.3b**'nin UV-Vis spektrumu, yapısal olarak oldukça benzerlik gösteren fotokrom **C-3.3a**'ın spektrumuna çok benzemektedir. **C-3.3b**'nin λ_{max} 592 nm iken **C-3.3a**'nın λ_{max} 605 nm'dir. Sikloheksanilidenin 4 konumuna bağlı tert-bütül grubu molekülün kararsız bir hal almasına neden olduğu gözlemlendi. Bu bileşik oda sıcaklığında zamanla kendiliğinden bozunmaya uğradığı görüldü. Ayrıca EI (70 eV) tekniği ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $M^+ - H$ şeklinde gözlemlenebildi. Dallanmış yapıdaki hidrokarbonların EI tekniği ile moleküler iyon pikini gözlemek oldukça zordur [74].

ZZ-3.3b Bileşiğinin 1H NMR (400 Mz, $CDCl_3$) spektroskopik değerleri incelendiğinde tert-bütül grubuna ait üç özdeş metil protonları 0.89 ppm'de 9 protonluk singlet olarak görülürken sikloheksan protonları 1.16-2.14 ppm, 2.55 ppm, 2.97 ppm'de kompleks multipler olarak gözlemlendi. Diğer metil protonlarına ait pikler ise 2.15, 2.32 ve 2.42 ppm'de singlet olarak rezonansa gelmektedir. Oksijene bağlı metil pikine ait protonlar da 3.86 ppm'de singlet olarak rezonansa geldiği görülmektedir. Aromatik tiyofen halkasına ait proton piki ise 6.44 ppm değerinde singlet olarak görüldü.

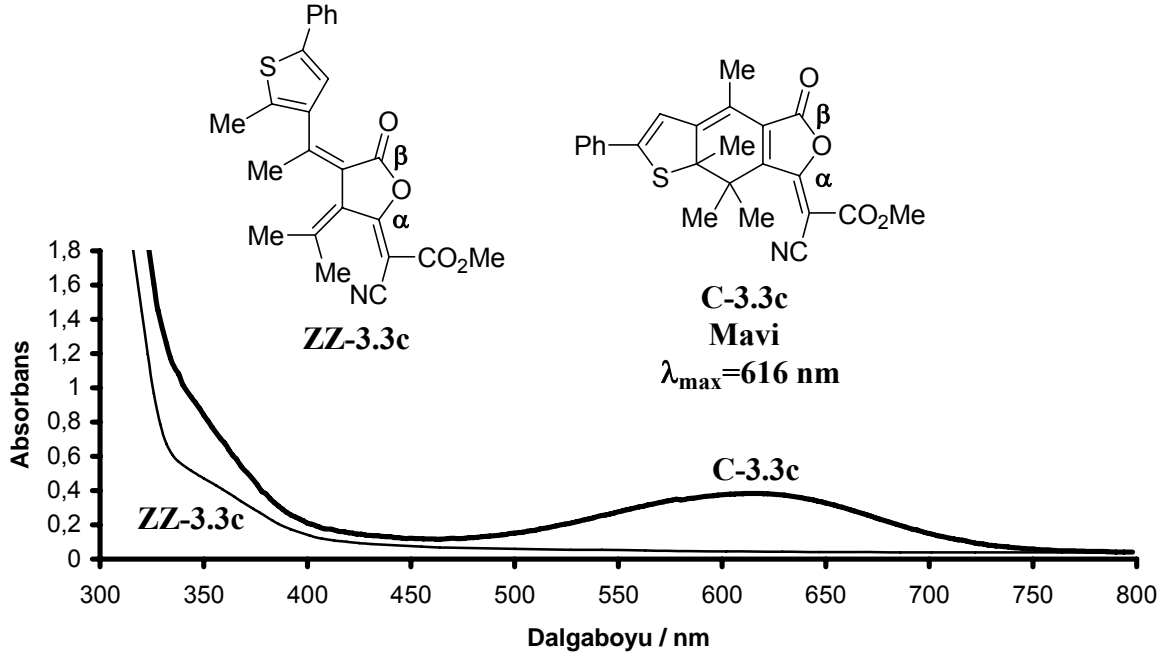
ZZ-3.3b Bileşiğine ait IR spektrumunda siyano grubu (CN) 2219 cm^{-1} ve karbonil (C=O) grubu 1769 cm^{-1} de rezonansa geldiği görüldü.

3.1.3 **ZZ-4-İzopropiliden-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-5-metoksikarbonil (siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3c Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi**

ZZ-3.3c Sarı renkli kristaller olarak (e.n: $164-166\text{ }^\circ\text{C}$) % 22 verimle fulgid ve metil siyanoasetat'ın baz katalizli kondenzasyonundan elde edildi (Şekil 3.2).

ZZ-3.3c'nin toluen içerisinde solgun sarı renkli çözeltisi UV ışığı ile mavi renkli çözeltiliye dönüştü. Mavi renk, bileşiğin halka kapanma reaksiyonu vermesinden kaynaklanmaktadır. İlgili fotokimyasal dönüşüm Şekil 3.4'de görülmektedir.

ZZ-3.3c ve halka kapanmış formu **C-3.3c**'nin toluen (1×10^{-4} M) içerisindeki UV-VIS spektrumu Şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8 **ZZ-3.3c**'nin Toluen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm'de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

Tiyofen halkası üzerindeki metil grubunun fenil grubu ile yer değiştirilmesi (Şekil 3.2) absorpsiyonun uzun dalgaboyuna kaymasına neden oldu. Bu durum güçlü π -donor özellik gösteren fenil grubunun C-formuna **C-3.3c** ait konjugasyonu artırmasından kaynaklandığı düşünüldü.

ZZ-3.3c Bileşiğinin ¹H NMR (400 Mz, CDCl₃) spektroskopik veriler incelendiğinde metil gruplarına ait protonlar 1.99, 2.06, 2.23 ve 2.40 ppm'de singletler verdiği görülmektedir. Oksijene bağlı metil pikine ait protonlar da 3.87 ppm'de singlet olarak rezonansa geldiği görüldü. Aromatik tiyofen halkasına ait proton piki ise 7.07 ppm'de singlet olarak ortaya çıktı. Aromatik halkaya ait protonlar 7.29 ppm (1H, t, J=7.5 Hz, Ar-H), 7.36 ppm (2H, t, J=7.6 Hz, Ar-H) ve 7.53 ppm (2H, d, J=7.4 Hz, Ar-H) olarak görüldü. Bileşik **ZZ-3.3c**'nin ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektrumu Şekil 3.9'da görülmektedir.

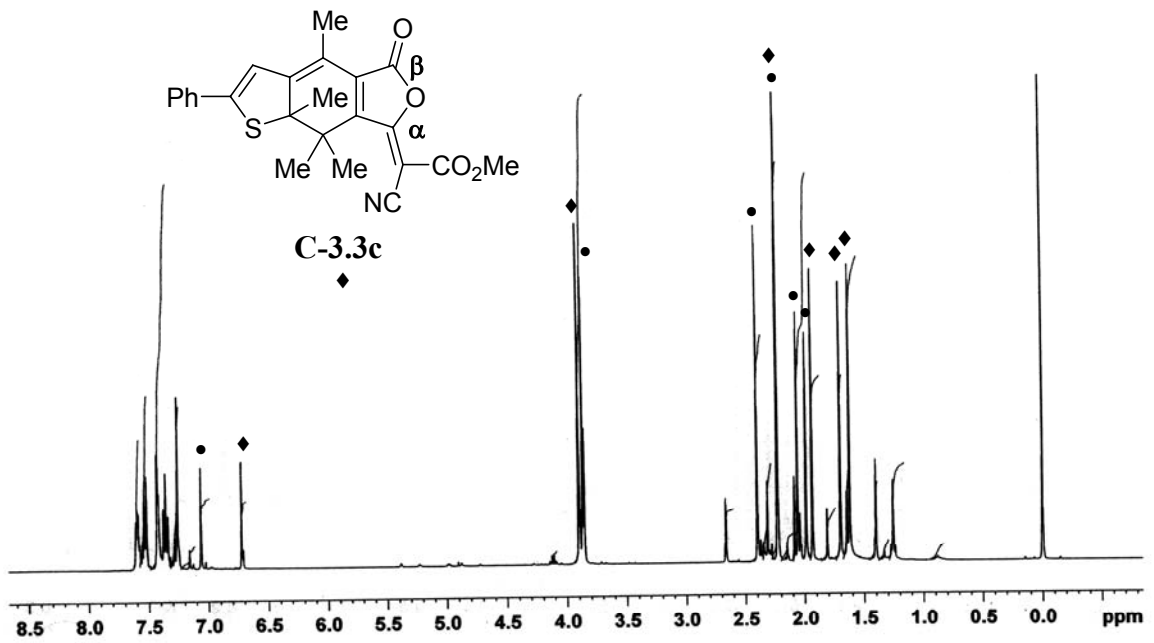
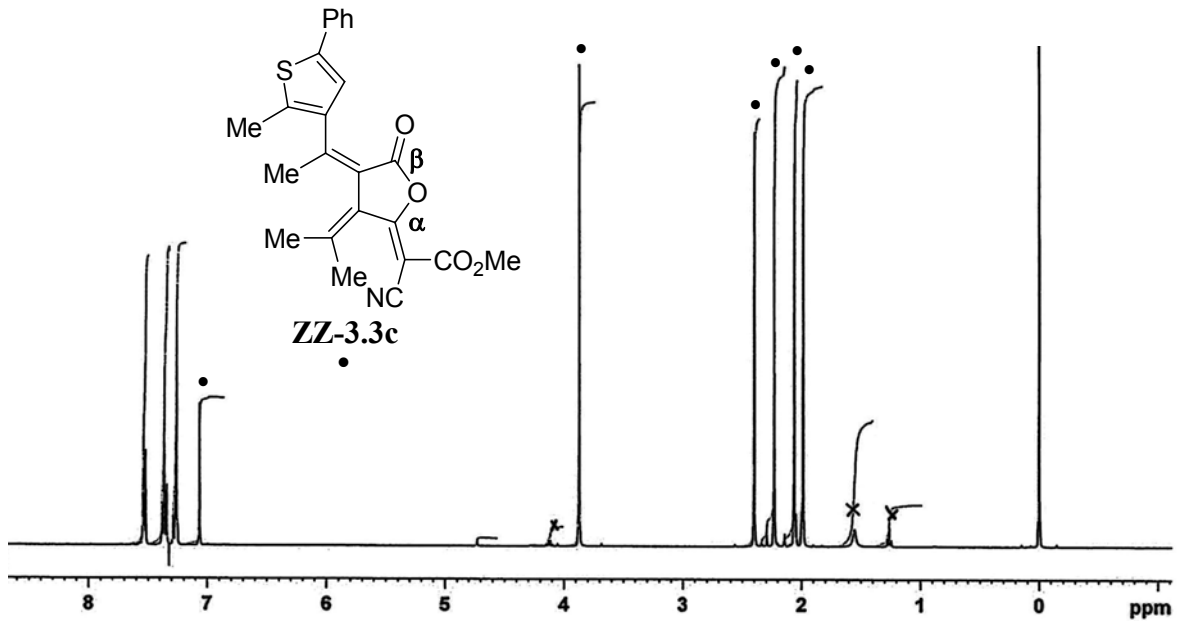
Bu bileşik yaklaşık 20 mg CDCl₃ içerisinde çözüldü ve UV tüpü içerisinde el UV lambası ile fotoreaksiyona tabii tutuldu. Fotoreaksiyonun ilk anından itibaren hafif sarı renkli çözelti mavi renge dönüşmeye başladı. Bir süre sonra mavi renkli çözeltinin ¹H NMR spektrumu alındı (Şekil 3.9'da alttaki spektrum). Çözeltinin ¹H NMR'ından C-formuna dönüşümün yaklaşık %50 oranında gerçekleştiği görüldü. Güçlü UV ışık kaynağı

kullanılması durumunda ve de C₆D₆ gibi asidik olmayan NMR çözücülerinin kullanılması durumunda daha yüksek dönüşüm olabilirdi.

ZZ-3.3c ve bunun halka kapanmış renkli formuna ait **C-3.3c** ¹H NMR spektrumları karşılaştırılırsa metil protonlarının nisbeten yüksek alana kaydığı görülür. Örneğin fotokrom **C-3.3c**'ye ait metil protonları 1.62, 1.70, 1.93 ve 2.22 ppm'de rezonansa geldiği gözlemlendi.

Spektrumdaki en önemli değişiklik tiyofen üzerindeki 1H'lık proton sinyalinde görüldü. İlgili proton **ZZ-3.3c** yapısında aromatik halka protonu iken **C-3.3c** yapısında bir olefinik protonudur. Bu yüzden **ZZ-3.3c**'de 7.07 ppm'de gözlenen proton, **C-3.3c** yapısında olefinik bölgeye doğru kayarak 6.72 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fenil protonlarına ait piklerde fazla değişiklik gözlenmemiştir.

ZZ-3.3c Bileşiğine ait IR spektrumunda siyano grubu (CN) 2230 cm⁻¹ ve karbonil (C=O) grubu 1737 cm⁻¹'de gözlemlendi.

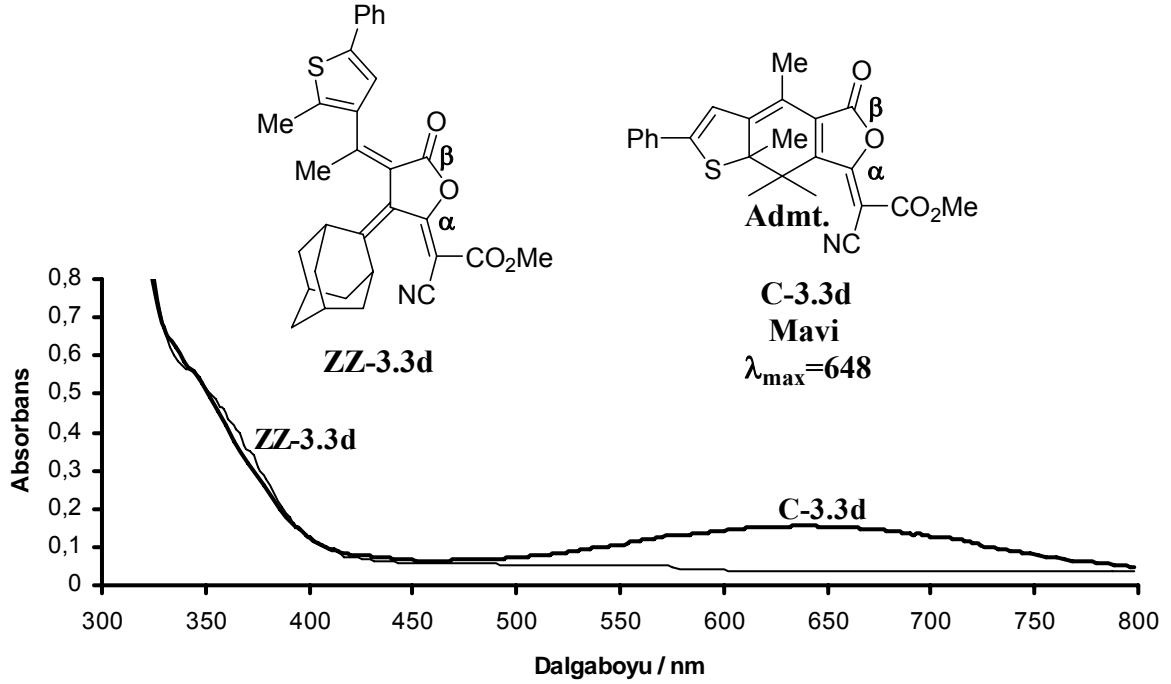


Şekil 3.9 **ZZ-3.3c** ve **C-3.3c** Bileşiklerine ait ¹H NMR spektrumları.

3.1.4 ZZ-3-[1-(2-Metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-4-adamantaliden-5-metoksikarbonil (siyano)metilentetrahidrofuran-2-on, ZZ-3.3d Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Fulgid ve metil siyanoasetat, aşırı diizopropilamin içerisindeki kondenzasyonu sonucu önce çift tuz yapısını verdi. Elde edilen çift tuz yapısındaki bileşik ise asetil klorür ile halkalaşma reaksiyonu vererek **ZZ-3.3d** elde edildi. Bileşik açık sarı kristaller (e.n: 134-136 °C) olarak % 21 verimle elde edildi.

ZZ-3.3d ve fotoreaksiyon sonucu elde edilen halka kapanmış formun **C-3.3d** toluen içerisindeki UV-VIS spektrumu Şekil 3.10’da görülmektedir.



Şekil 3.10 **ZZ-3.3d**'nin Toluene içerisinde (1×10^{-4} mol/dm³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm’de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

Bileşik **ZZ-3.3c**'deki izopropiliden grubu, adamantalidin grubu ile **ZZ-3.3d**'yi vermek üzere yer değiştirildiğinde, halka kapanmış formlar arasında 32 nm’lik daha uzun dalgaboyuna kayma gözlemlendi. Niçin hacimli ve rigid adamantalidin grubunun kırmızıya kaymaya neden olduğu açıklanamadı.

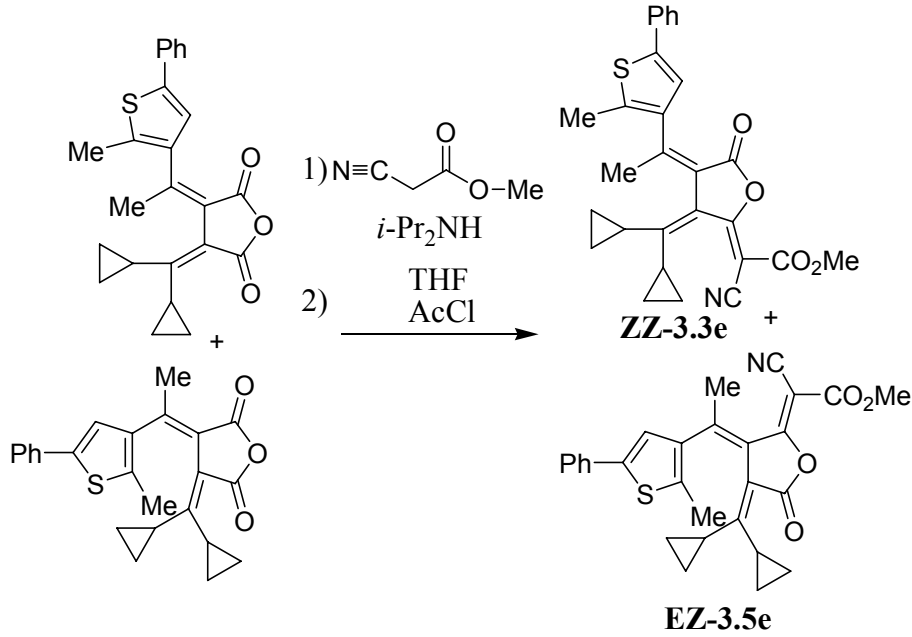
Renkli fotokrom **C-3.3d**, 648 nm'de maksimum absorpsiyon vermekte ve absorpsiyon bandı yakın IR bölgesine kadar uzanmaktadır. Yakın IR bölgesinde absorpsiyon verme özelliğinden dolayı bu bileşik $780 < \lambda < 840$ nm arasında ışık veren diyot lazerlere tepki verebilir. Bu özellik fotokromik bileşiklerin optik hafıza sistemlerinde kullanılabilmesi için gerekli bir özelliktir [9].

ZZ-3.3d'nin ^1H NMR (400 Mz, CDCl_3) spektrumunda adamantaliden protonları değişik bölgelerde (1.73-2.18 ppm, 2.72 ppm ve 4.18 ppm) kompleks multipler olarak gözlemlendi. Adamantalidin grubuna ait protonların birçoğu 2.dereceden spektrum vermelerinden dolayı bu grupla ilgili protonlar kimyasal kayma değerleri ve integrasyondan faydalanılarak değerlendirildi.

Metil protonlarına ait pikler 2.17 ppm ve 2.30 ppm'de singlet verdiği görüldü. Oksijene bağlı metil pikine ait protonlar da 3.76 ppm'de singlet olarak rezonansa geldi. Aromatik tiyofen halkasına ait proton piki ise 6.98 ppm değerinde singlet olarak gözlemlendi. 7.18-7.46 ppm arasındaki 5H'lık multipler aromatik halka protonlarının rezonansından kaynaklanmaktadır.

ZZ-3.3d Bileşiğinde IR için önemli olan fonksiyonel gruplardan siyano (CN) grubu 2225 cm^{-1} ve karbonil (C=O) grubu 1734 cm^{-1} de gözlemlendi.

3.1.5 Z-Metil-2-siyano-2-(Z-3-disiklopropilmetilen-4-(1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden)-5-okzo-dihidrofuran-2-(3H)-yiliden)asetat, ZZ-3.5e ve Z-metil-2-siyano-2-(E-4-disiklopropilmetilen-3-(1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden)-5-okzo-dihidrofuran-2-(3H)-iliden)asetat, EE-3.5e İzomer Karışımının Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



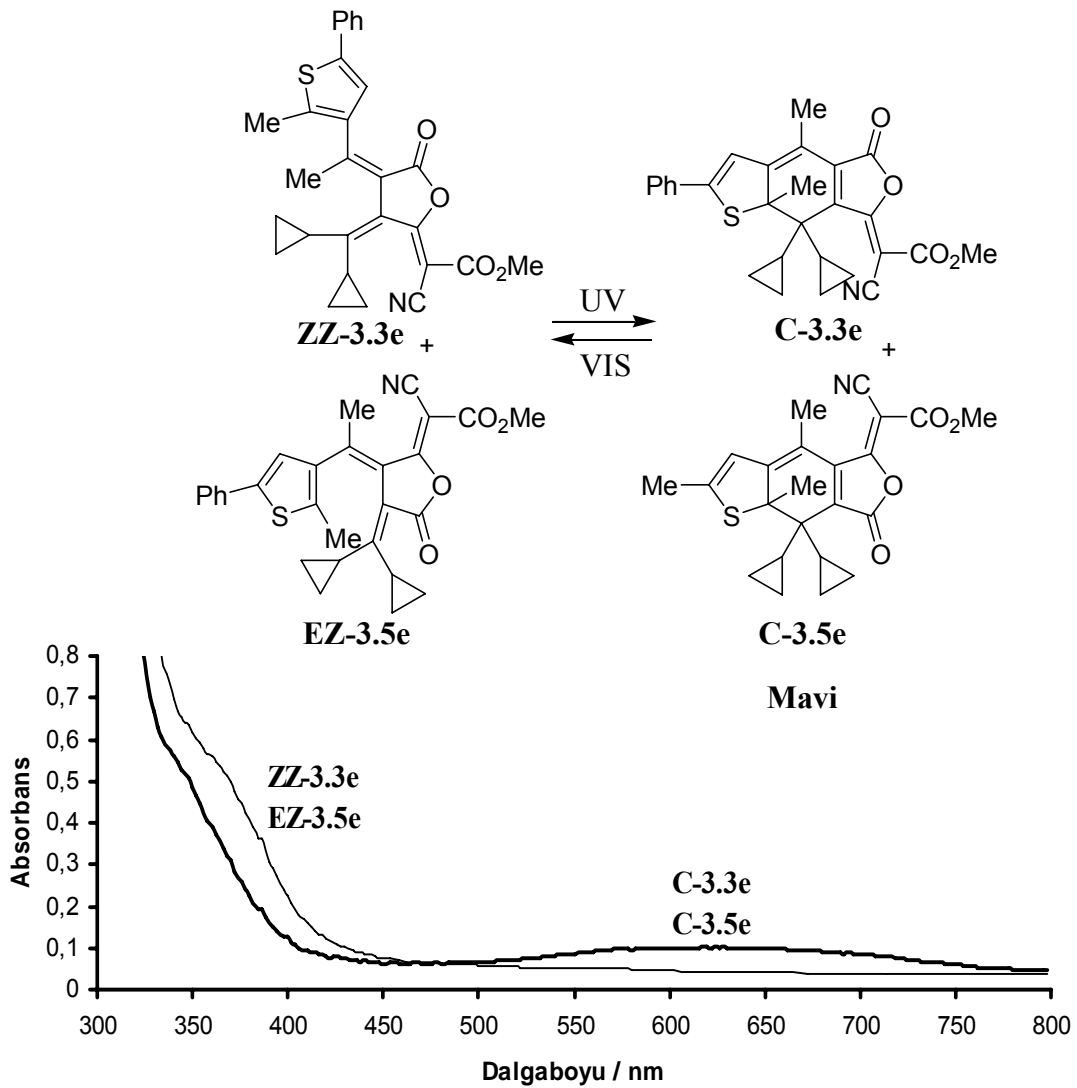
E/Z Fulgid karışımı ve metil siyanoasetat'ın, aşırı diizopropilamin içerisindeki kondenzasyonu sonucu önce çift tuz oluştu. Elde edilen çift tuz yapısındaki bileşik ise asetil klorür ile halkalaşma reaksiyonu vererek **ZZ-3.3e** ve **EZ-3.5e** izomer karışımını verdi. Kolon kromatografisi ve kristallendirme ile ilgili izomerler, birbirinden ayrılmadı.

ZZ-3.3e ve **EZ-3.5e** izomer karışımının tolüen içerisinde (1×10^{-4} mol/dm³) 365 nm dalgaboyunda UV ışığına maruz bırakılması sonucu solgun sarıdan maviye doğru renk değişimi gözlemlendi (Şekil 3.11).

ZZ-3.3e ve **EZ-3.5e** izomer karışımının ve bunların halka kapanmış formunun **C-3.3e** ve **C-3.5e** tolüen (1×10^{-4} M) içerisindeki UV-VIS spektrumu Şekil 3.11'de görülmektedir.

ZZ-3.3e ve **EZ-3.5e** izomer karışımının ¹H NMR (400 Mz, CDCl₃) spektrumu incelendiğinde δ (ppm) siklopropil grubuna ait hidrojen pikleri 0.3-1.1 ppm ve 3.08 ppm'de multipler olarak gözlemlenmektedir. Siklopropil grubu üzerindeki protonların birçoğu

karmaşık 2.dereceden spektrum vermektedir bu yüzden bu gruba ait piklerin analizi oldukça zordur. İlgili protonlar, kimyasal kayma değerlerinden ve proton oranına karşılık gelen integrallerden yararlanarak multiplerler olarak yorumlanmıştır. Metil protonlarına ait pikler 2.27, 2.35, 2.47 ve 2.68 ppm’de singlet verdiği görülmektedir. Oksijene bağlı metil piklerine ait protonlar da 3.82 ve 3.91 ppm’de singlet olarak rezonansa geldiği görülmektedir. Aromatik tiyofen halkasına ait proton piki ise 7.12 ve 7.20 ppm değerinde singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka protonları 7.29-7.62 ppm değerleri arasında multipler olduğu görülmektedir.



Şekil 3.11 **ZZ-3.3e** ve **EZ-3.5e** İzomer karışımının toluen içerisinde (1×10^{-4} mol /dm³) fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası (365 nm’de) alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

ZZ-3.3e ve **EZ-3.5e** izomer karışımının IR spektrumunda siyano grubu (CN) 2221 cm⁻¹ ve karbonil grubu (C=O) 1752 cm⁻¹de gözlemlendi.

Fulgid **Z-1(a-e)**'de bulunan karbonil grubunun, metoksikarbonil(siyano)metilen grubu ile yer değiştirilmesi sonucu oluşan izomerlerin **ZZ-3.3(a-e)** halka kapanmış formları **C-3.3(a-e)** fulgidin halka kapanmış formuna kıyasla 57-83 nm daha uzun dalgalarda absorpsiyon verdiği gözlemlendi.

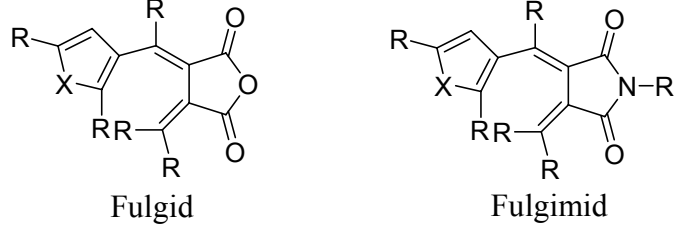
Z-Fulgid **Z-1(a-e)** ve bunların metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerinin **ZZ-3.3(a-e)**, UV ışığına maruz bırakılmadan önceki ve UV ışığına maruz bırakılması sonucu elde edilen UV-VIS spektral verileri Çizelge 3.2'de listelenmiştir.

Çizelge 3.2 Z-Fulgidlerin **Z-1(a-e)** ve bunların metoksikarbonil(siyano)metilen türevlerinin **ZZ-3.3(a-e)** 365 nm ışık ile fotoreaksiyon öncesi ve sonrası elde edilen UV ve UV-VIS verileri.

Bileşik	λ_{\max} / nm (O-form)	ϵ_{\max} / (mol ⁻¹ dm ³ cm ⁻¹) (O-form)	λ_{\max} / nm (Pss)	Absorbans (Pss) Ref.
Z-1a	346	8595	535	0.569[69]
Z-1b	345	6853	535	0.400[69]
Z-1c	-	-	545	1.190[69]
Z-1d	318	14000	565	1.080[69]
Z-1e	315	12000	564	1.10 [69]
ZZ-3.3a	257	38000	605	0.699
ZZ-3.3b	275	29100	592	0.119
ZZ-3.3c	278	35400	616	0.383
ZZ-3.3d	302	48700	648	0.188
ZZ-3.3e	281	36800	624	0.102

3.2 YENİ FOTOKROMİK FULGİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

3.2.1 Giriş



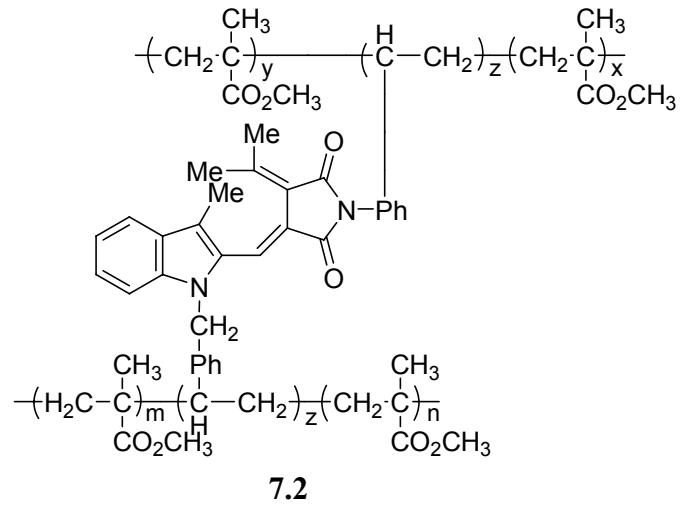
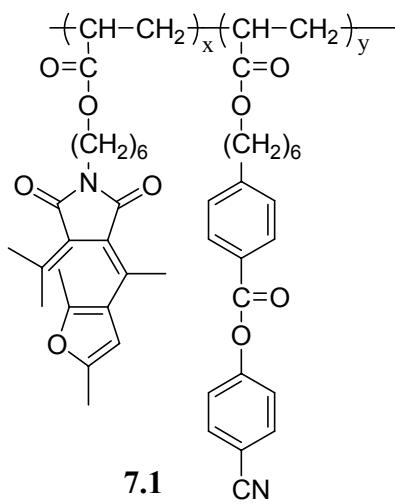
Fulgimidler, fulgidlerin imin türevleridir. “Fulgimid” adı, ilk olarak Heller ve arkadaşları tarafından kullanılmış olmasına rağmen fulgimid [27] çok daha önce sentezlenmişti [75].

Fulgimidler, karşı geldikleri fulgidler gibi, genellikle UV ışığına maruz bırakıldıklarında sübstitüentlerin özelliklerine göre sarı renkten kırmızı, mor veya mavi renklere dönüşürler. Renkli form beyaz ışığa maruz bırakıldığında eski sarı rengine geri döner.

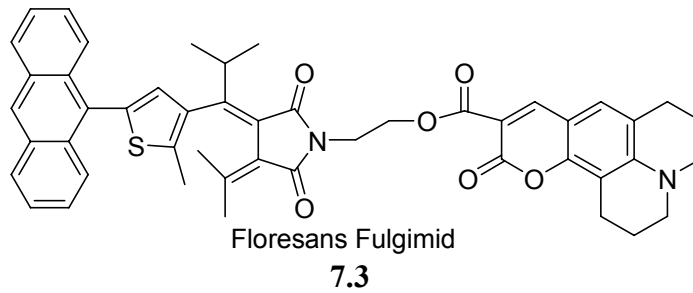
Fulgidler karşı geldikleri fulgimidler ile kıyaslandığında daha yoğun renk verdiği gözlenir. Diğer taraftan fulgimidlerin halka kapanmış (renkli) formları fulgidin halka kapanmış formlarından daha uzun dalgaboylarında absorpsiyon verir.

Fulgimidlere azot atomu üzerinden birçok sübstitüent (N-R) bağlanabilmesi ve fotokromik özelliklerinin başlangıç fulgid'e kıyasla çok fazla değişmemesinden dolayı birçok araştırmacı değişik amaçlar için birçok yeni fulgimid türevleri sentezlemiştir [7].

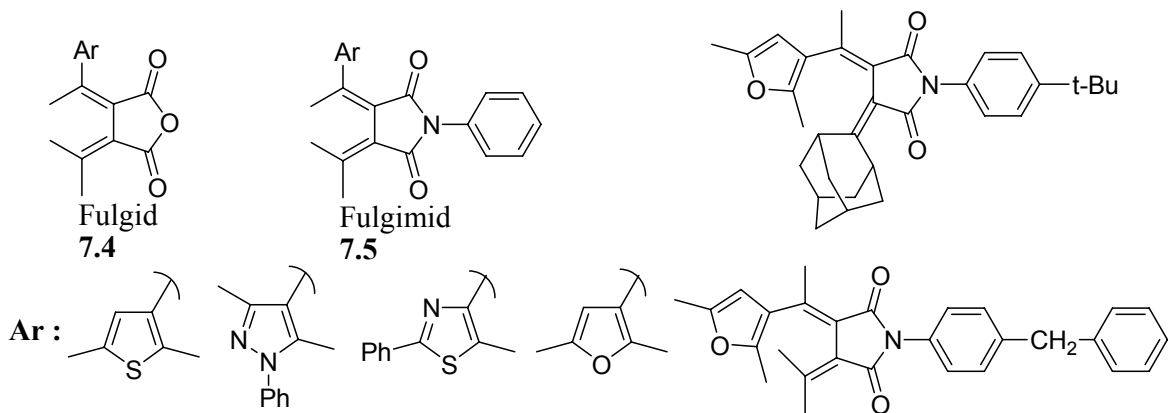
Örneğin fulgimidler azot atomu üzerinden polimerlerin yan halkalarına bağlanarak fotokromik polimerler 7.1 ve 7.2 elde edilmiştir [76, 77].



Benzer şekilde N üzerinden floresan gruplar **7.3** [78] ve proteinler de [79, 80] fulgimide başarı ile bağlanabilmiştir.

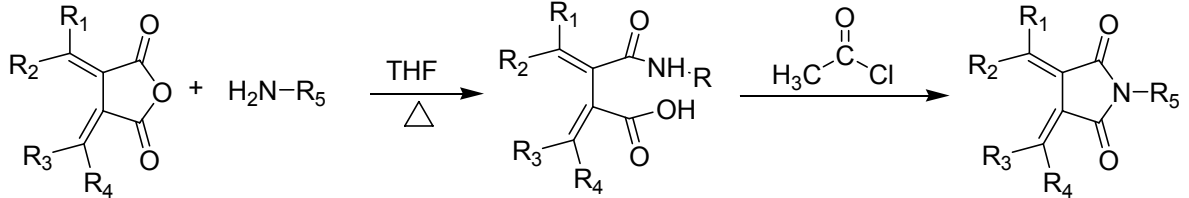


Çeşitli heteroaromatik fulgid **7.4** ve fulgimidlerin **7.5** karşılaştırılması Tomoda ve arkadaşları ile Matsumi ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır ve protik çözücülerde imid halkasının hidrolizine karşı yüksek direnç gösterdiği gözlenmiştir. [46, 81].

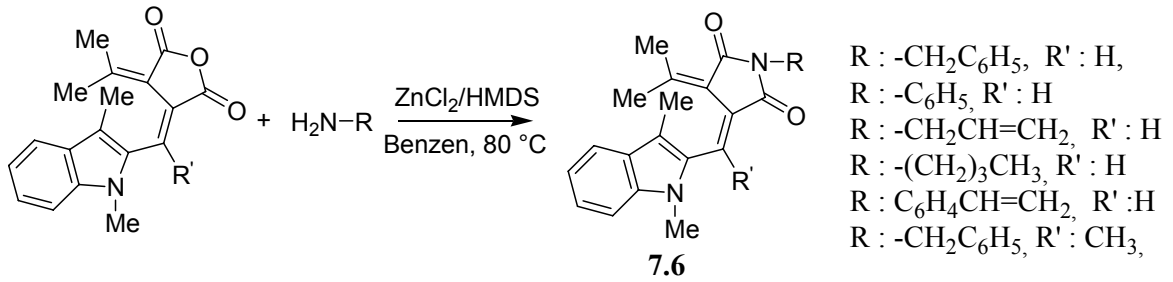


3.2.2 Fulgimidlerin Sentezi

Fulgimidler, primer alifatik veya aromatik aminlerle uygun organik çözücüler içerisinde ısıtılarak ve ardından asetil klörür gibi dehidre edici asitler ile muamele ederek düşük verimlerle sentezlenebilir [20, 82]



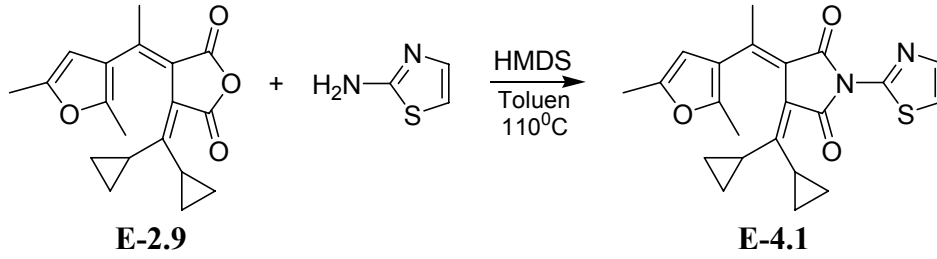
Rentzepis ve arkadaşları [83] bir seri floresans özellik gösteren fotokromik 2-indolilfulgimid **7.6** türevlerini ZnCl₂ /HMDS'li ortamda toluen içerisinde geri soğutucu altında kaynatarak tek basamakta yüksek verimde (%80 nin üzerinde) elde etmişlerdir.



Bu bölümde E-fulgid **E-2.9** ile primer aromatik ve primer heteroaromatik amin türevlerinin kondenzasyonundan yeni fotokromik fulgimid türevleri sentezlendi ve bu bileşiklerin fotokromik özelliklerinin yanı sıra hidroksilli çözelti içerisinde ve PMMA katı polimer film içerisindeki termal kararlılıkları araştırıldı.

Sentez yöntemi olarak Rentzepis ve arkadaşlarının tek basamaklı (one pot) sentez yöntemi benimsenmiş olmasına rağmen çoğu durumda ZnCl₂ katalizörü kullanılmadı. ZnCl₂'nin literatürde iddia edildiği gibi primer heteroaromatik aminlerde pek iyi sonuç vermediği gözlemlendi. Bu durum bir Lewis asidi olan ZnCl₂ nin heteroaromatik grup ile Lewis asit-baz reaksiyonu vererek Lewis tuzu oluşturduğu ve bu nedenle reaksiyonun verimini düşürdüğü düşünülmektedir. Bu çalışmada kuru toluen içerisinde ve dean stark düzeneğinden yararlanılarak yapılan kondenzasyonun en iyi sonuç verdiği gözlemlendi.

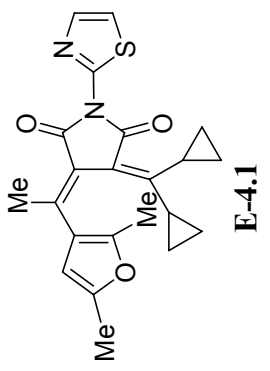
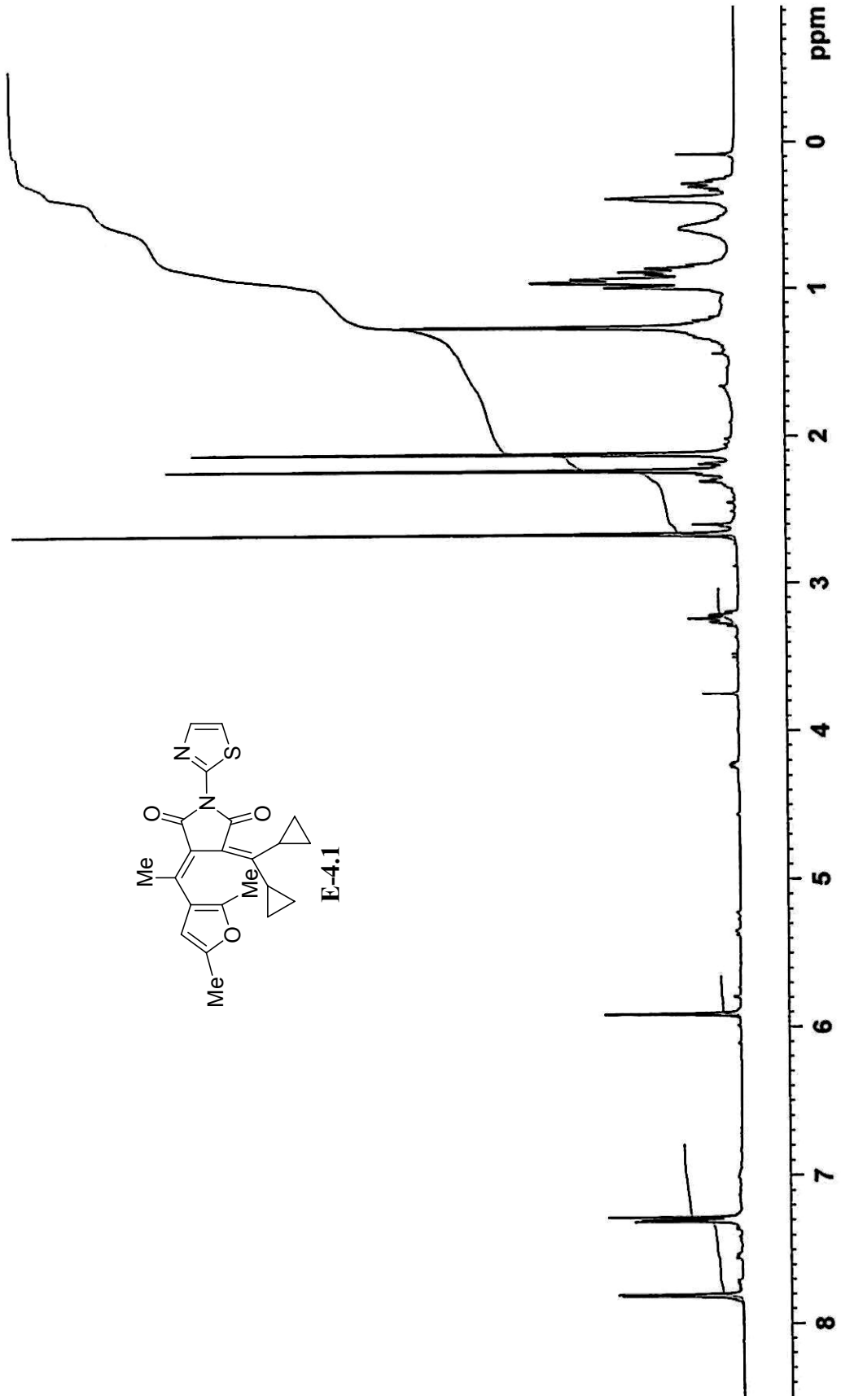
3.2.3 E-3-(Disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)-1-tiyazol-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.1 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



Fulgimid E-4.1 hekzametildisilazan (HMDS) varlığında dean-stark düzeneği kullanılarak toluen içerisinde fulgid ve 2-aminotiyazol'un kondenzasyonundan % 58 verimle elde edildi.

E-4.1'in ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektrumu 2.76 ppm, 0.91-0.38 ppm de iki siklopropil grubundan dolayı 10H'lık kompleks multipler verdi. Siklopropil gruplarındaki protonların ikinci derece spektrumlar vermesi nedeniyle ayrıntılı yorumlama yapılamadı. İzomerde bulunan üç adet metil grubu 2.18, 2.19 ve 1.84 ppm'de 3H'lık singletler olarak gözlemlendi. Furan üzerindeki aromatik proton 5.88 ppm'de 1H'lık singlet olarak rezonansa geldi. Tiyazol halkasındaki protonlar 6.59 ve 7.62 ppm'de birer H'lık dubletler (J=3.5 Hz) olarak görüldü.

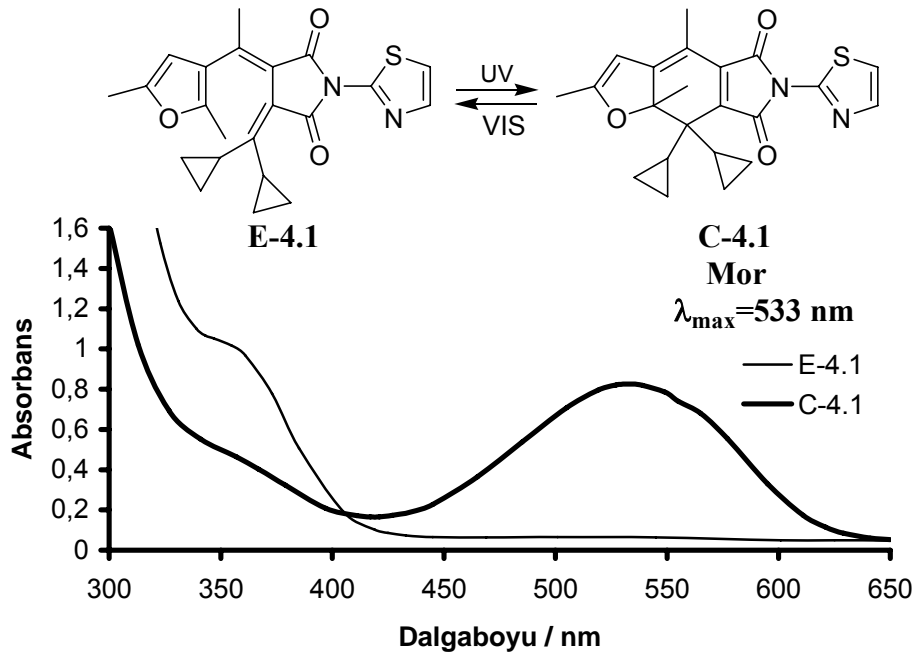
Fulgimid E-4.1'in ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektrumu Şekil 3.12de görülmektedir.



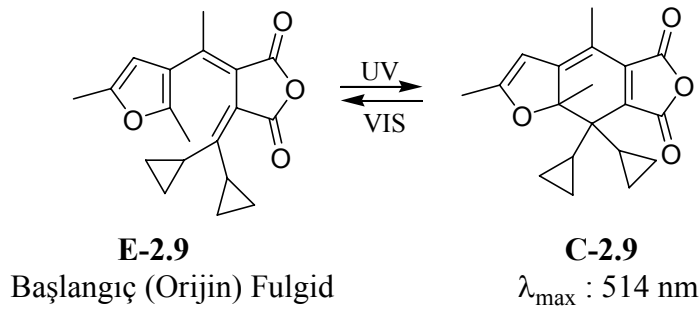
Şekil 3.12 E-4.1 Bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.

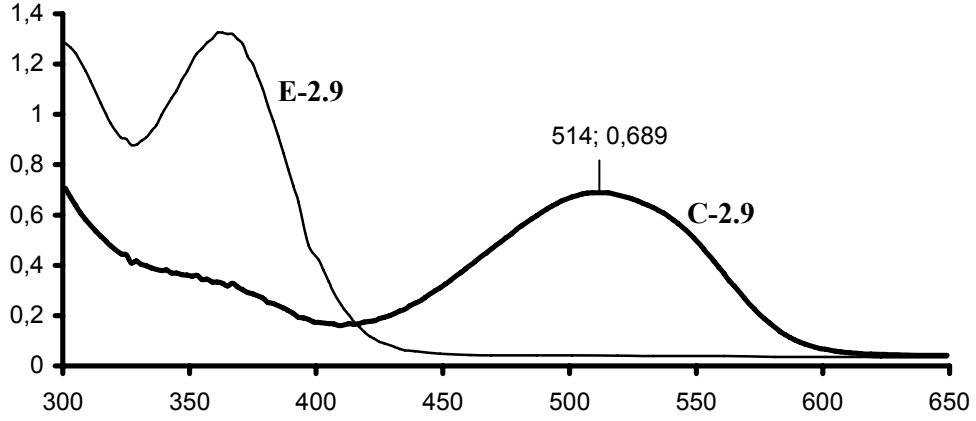
Fotokrom **E-4.1**'in UV tüpü içerisindeki toluen çözeltisi 365 nm dalgaboyunda UV ışığına maruz bırakıldığında aşağıdaki fotokromik reaksiyon gerçekleşti. Başlangıçta renksiz olan çözelti UV ışığı ile hemen renklendi. Bu durum **E-4.1**'in **C-4.1**'e izomerleşmesi sonucu yüksek konjugasyona sahip düzlemsel bir yapının oluşması ile açıklanabilir. Tersi yönde reaksiyon beyaz ışık ile gerçekleşmektedir. **E-4.1**'in fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV ve UV-VIS spektrum Şekil 3.13'de görülmektedir.

Başlangıç fulgidin halka kapanmış formu **C-2.9** (Şekil 3.14) ile fulgimid'in halka kapanmış formu **C-4.1** ($\lambda_{\max}= 533$ nm) kıyaslandığında, **C-4.1**'in yaklaşık 19 nm daha uzun dalgaboylarda absorpsiyon verdiği gözlemlendi.



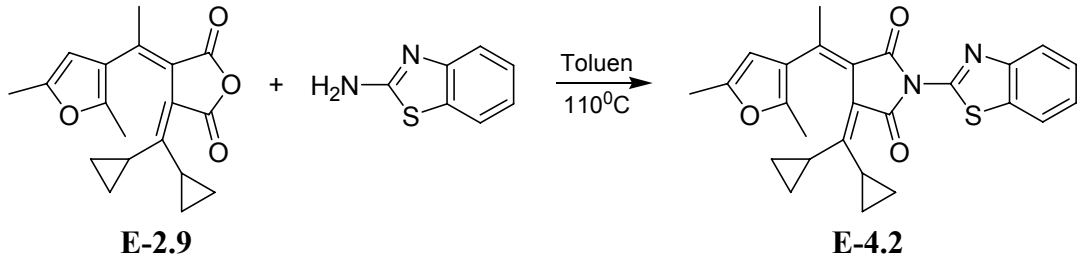
Şekil 3.13 Bileşik **E-4.1**'in 1×10^{-4} M'lık toluen içerisinde fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.





Şekil 3.14 Bileşik **E-2.9**'un 1×10^{-4} M'lık toluen içerisinde fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.

3.2.4 E-1-(Benzo[d]tiyazol-2-il)-3-(Disiklopropilmetilen)-4-[(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)]pirolidin-2,5-dion, **E-4.2** Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



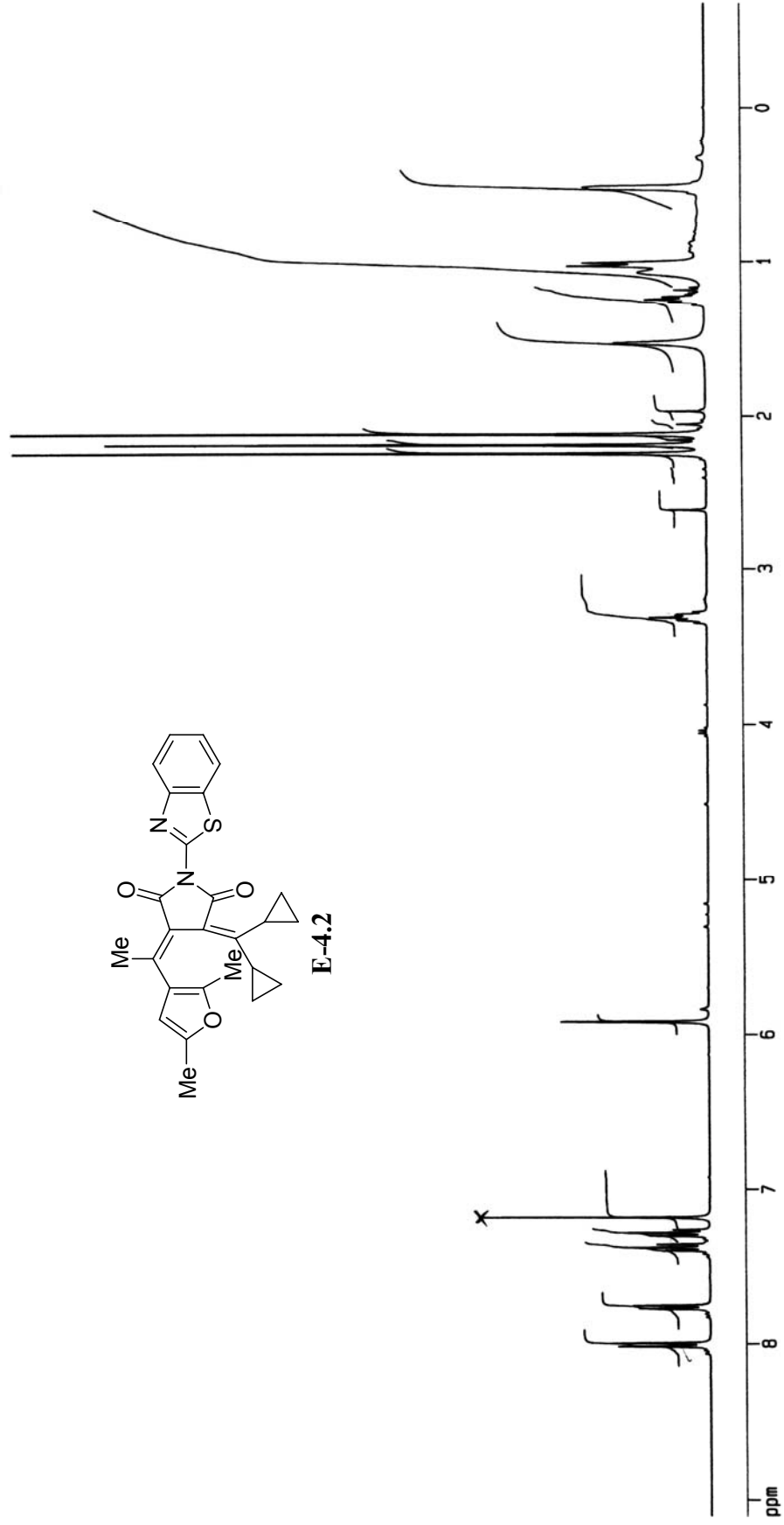
E-Fulgid **E-2.9** ve 2-aminobenzotiyazol'ün toluen içerisindeki kondenzasyon reaksiyonundan fotokromik bir bileşik olan **E-4.2** %34 verimle elde edildi.

Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda benzotiyazol grubuna ait aromatik protonlar 7.29 (1H, t, J=7.5 Hz) ve 7.38 ppm'de (1H, t, J=7.0 Hz) 1H'lık tripletler halinde ve 7.77 (1H, d, J=7.9 Hz), ve 8.01 ppm'de (1H, d, J=8.1 Hz) 1H'lık dubletler halinde gözlemlendi. İlgili bileşiğin metil grupları 2.12, 2.19 ve 2.24 ppm de üç ayrı 3H singlet olarak gözlemlendi. İki siklopropil grubuna ait protonlar 0.25-3.38 ppm arasında kompleks multipler halinde gözlemlendi. Fülhid grubuna ait proton pikleri ise 5.92 ppm'de singlet olarak görüldü. Fülhid **E-4.2**'in ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektrumu Şekil 3.15'de görülmektedir.

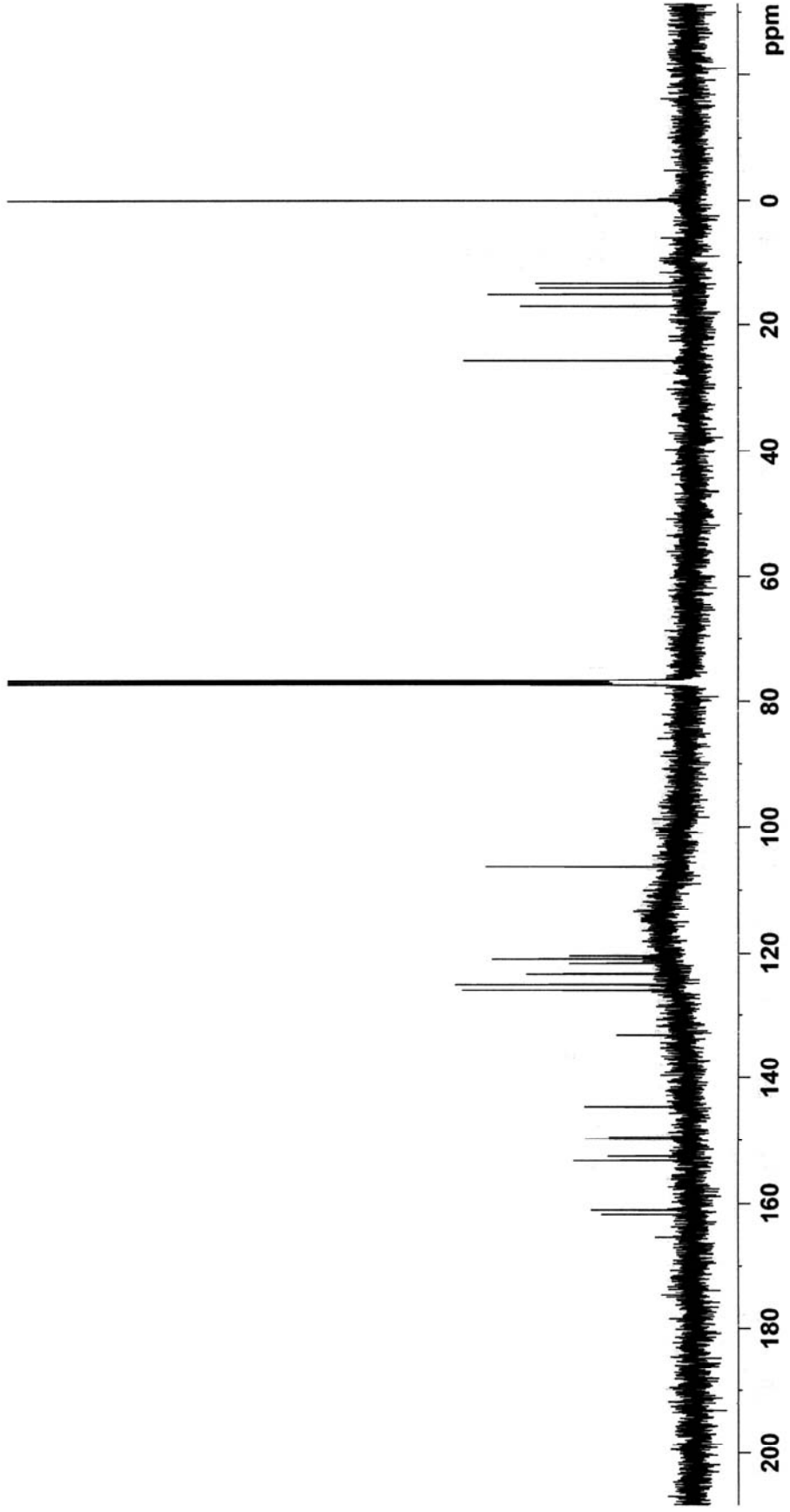
Fülhid **E-4.2** bileşiğinin ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) spektrum verileri incelendiğinde siklopropil grubunun karbonlarına ait pikler 13.32 ve 25.60 ppm'de, metil grubuna ait

karbon pikleri 14.03, 15.09 ve 17.13 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbon pikleri ile anhidrit halkasına ait pikler ise 106.37, 113.47, 120.41, 120.91, 121.61, 123.24, 123.34, 125.01, 126.03, 133.16, 144.66, 149.54, 149.83 ve 152.55 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Siklopropil grubuna komşu etiliden karbonları ile karbonil karbonlarına ait pikler de 153.27, 161.04, 161.76 ve 165.54 ppm olarak görülmektedir (Şekil 3.16).

Bileşiğin IR spektrumundan karbonil pikleri 1709 ve 1623 cm^{-1} de rezonansa geldiği gözlemlendi.



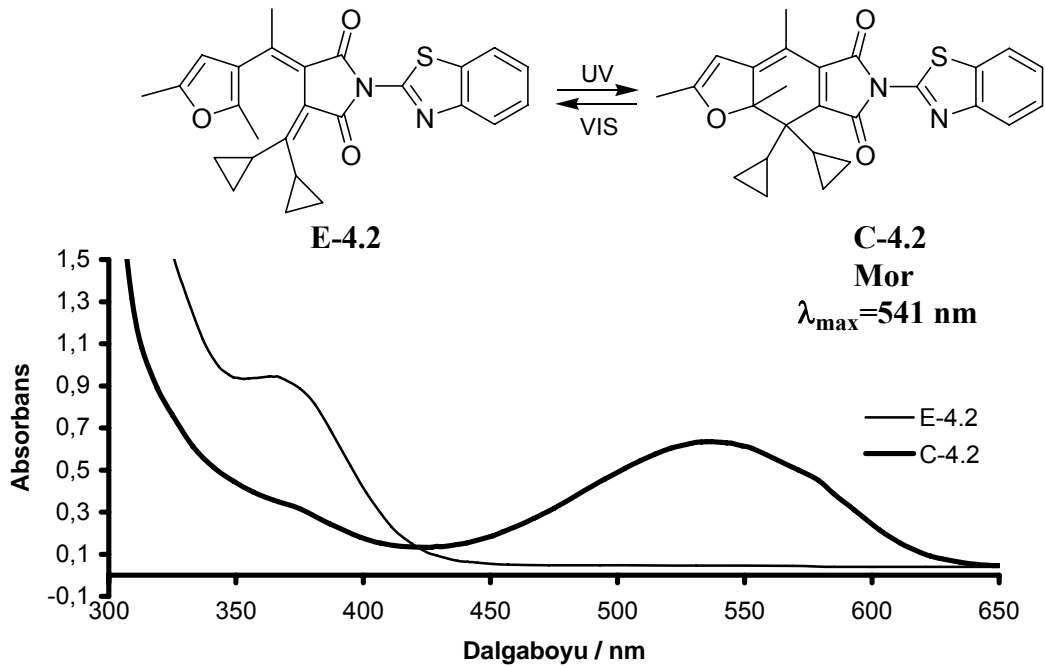
Şekil 3.15 E-4.2 Bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.16 E-4.2 Bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

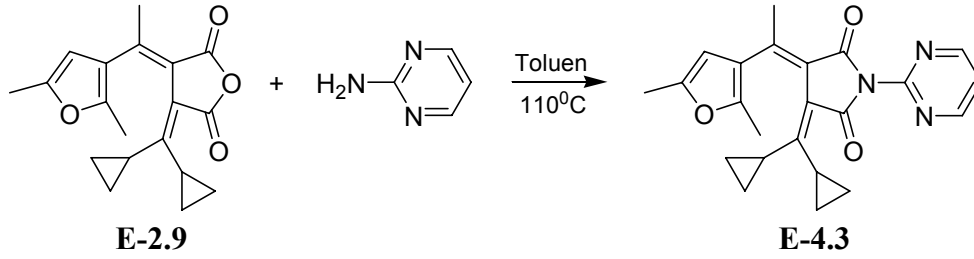
E-4.2 İçeren toluen çözeltisini 365 nm'lik UV ışığına maruz bırakılması durumunda hafif sarı renkli çözelti mor renge dönüştüğü gözlemlendi. Bu renkli çözelti beyaz ışık ile tekrar eski haline dönüştü. Fotoreaksiyon ve izomerlerin UV-VIS spektrumları şekil 3.17'de görülmektedir.

Fotokrom **C-4.2** (λ_{\max} = 541 nm), **C-4.1** (λ_{\max} = 533 nm) ile kıyaslandığında yaklaşık 8 nm daha uzun dalgaboyunda absorpsiyon verdiği gözlemlendi. Bu durum N atomu üzerinden bağlı benzotiyazol grubunun tiyazol grubuna kıyasla daha uzun konjugasyona neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.17 Bileşik **E-4.2**'nin 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

3.2.5 E-3-(Disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)Etiliden)-1-(pirimidin-2-il)pirolidin-2,5-dion, E-4.3 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



E-Fulgid **E-2.9** ve 2-aminopirimidinin toluen içerisindeki kondenzasyon reaksiyonundan fotokromik bileşik olan **E-4.3** %23 verimle elde edildi.

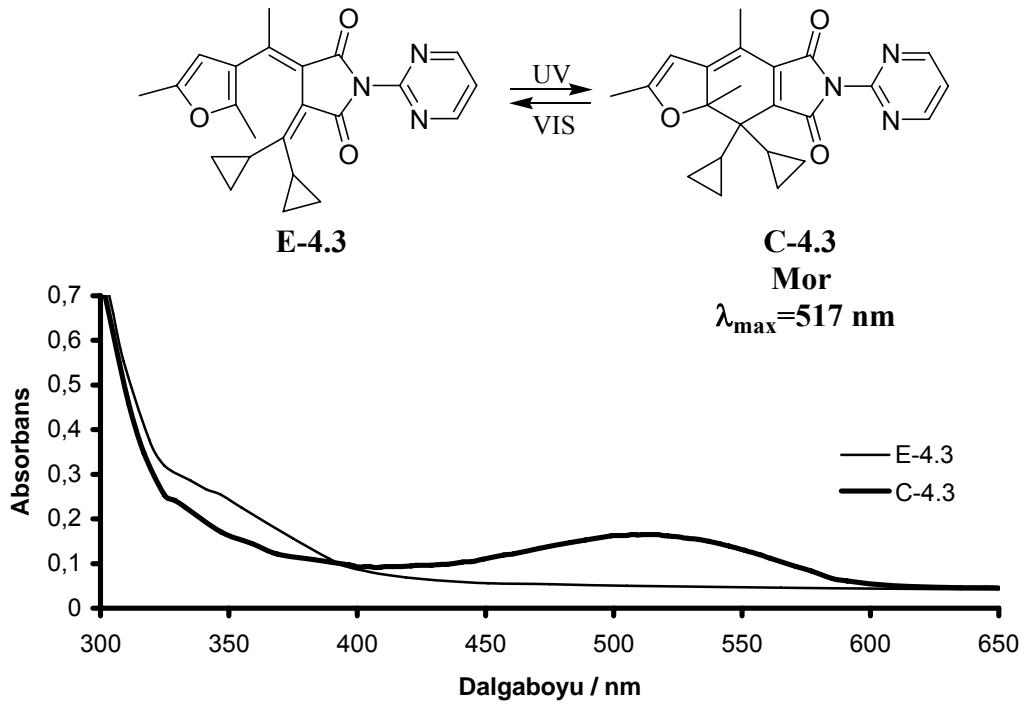
E-4.3 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde pirimidin halkasına ait protonlar 7.3-8.8 ppm arasında multipler olarak gözlemlendi. İlgili bileşiğin metil protonları 2.13 ppm, 2.23 ppm, ve 2.65 ppm'de üç ayrı 3H singlet olarak gözlemlendi. İki siklopropil grubuna ait protonlar 0.24-3.30 ppm arasında kompleks multipler olarak gözlemlendi. Furan halkasına ait proton piki ise 5.56 ppm'de singlet olarak görüldü.

Bileşiğin IR spektrumundan karbonil pikleri 1722 ve 1622 cm^{-1} 'de rezonansa geldiği gözlemlendi.

E-4.3 içeren toluen çözeltisini 365 nm'lik UV ışığına maruz bırakıldığında hafif sarı renkli çözelti mor renge dönüştüğü gözlemlendi. Bu renkli çözelti beyaz ışık ile tekrar eski haline dönüştü. Fotoreaksiyon ve izomerlerin UV-VIS spektrumları Şekil 3.18'de görülmektedir.

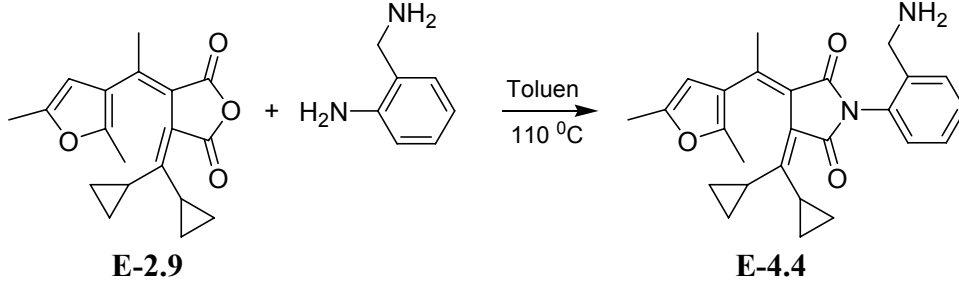
Bu izomerin halka kapanmış formu **C-4.3** ($\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$) başlangıç fulgidin halka kapanmış formu **C-2.9** ($\lambda_{\text{max}} = 514 \text{ nm}$) ile kıyaslandığında absorpsiyonun çok az uzun dalgaboyuna kaydığı gözlemlendi. Oysa bu çalışmada elde edilen diğer izomerlerin halka kapanmış formları (**C-4.1**, **C-4.2** ve **C-4.4**) daha uzun dalgaboylarda absorpsiyon vermektedir (Sırasıyla $\lambda_{\text{max}} = 533 \text{ nm}$, 541 nm, 528 nm).

Bu durum kesin olmamakla birlikte **C-4.3**'deki pirimidin halkasının imid halkasındaki azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektronları indüktif ve mezomerik olarak çekmesi gösterilebilir.



Şekil 3.18 Bileşik **E-4.3**'ün 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

3.2.6 E-1-(2-(Aminometil)fenil)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil) etiliden)pirolidin-2,5-dion, E-4.4 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

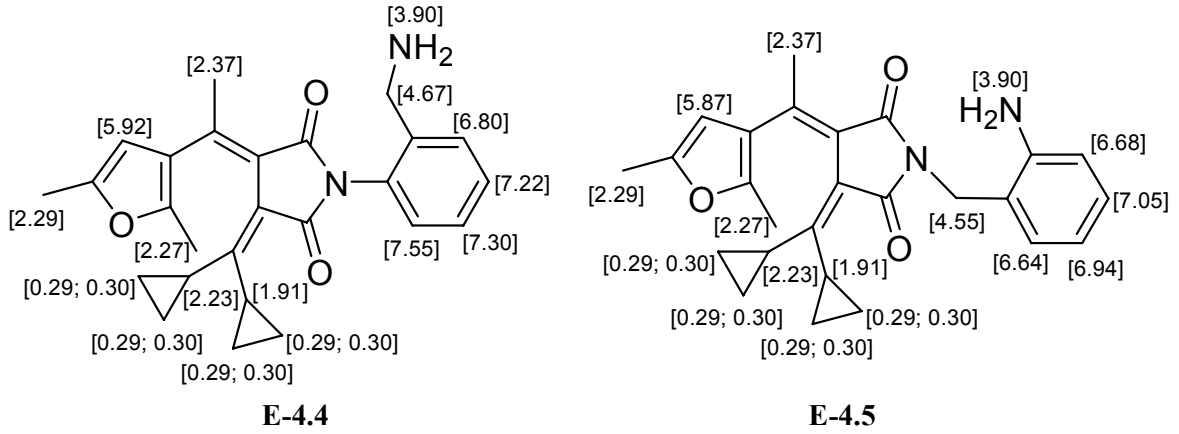


E-Fulgid **E-2.9** ve 2-aminobenzilaminin toluen içerisindeki kondenzasyon reaksiyonundan fotokromik bileşik olan **E-4.4** %36 verimle elde edildi.

Bu kondenzasyon reaksiyonu normalde alifatik amin üzerinden yürümesi beklenir. Bu durumda ürün farklı olacaktır. Yapılan ¹H NMR simülasyonlarında **E-4.4** ile gösterilen yapıdaki fenilin 2 konumundaki proton normalden daha yüksek frekansta rezonansa gelmiştir. Eğer kondenzasyon alifatik amin üzerinden gerçekleşmiş olsaydı **E-4.5** ile gösterilen yapı oluşacaktı. Bu durumda ilgili fenil grubunun protonları normalden daha düşük frekanslarda rezonansa gelmesi beklenirdi. Elde edilen bileşiğin ¹H NMR değerleri **E-4.5** ile gösterilen yapıyı desteklemektedir. Şekil 3.19’da **E-4.4** ve **E-4.5** izomerlerinin simülasyonla elde edilen ¹H NMR kimyasal kayma değerleri görülebilir.

E-4.4 Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde aromatik halkaya ait protonlar 6.6-7.7 ppm arasında multipllet olarak gözlemlendi. İlgili bileşiğin metil protonları 2.11, 2.26 ve 2.65 ppm’de üç ayrı 3H singlet olarak gözlemlendi. İki siklopropil grubuna ait protonlar 0.20-3.35 ppm arasında kompleks multipllet olarak gözlemlendi. 4.75 ppm’de metilen piki gözlenirken furil halkasına ait proton piki ise 5.91 de singlet olarak görüldü.

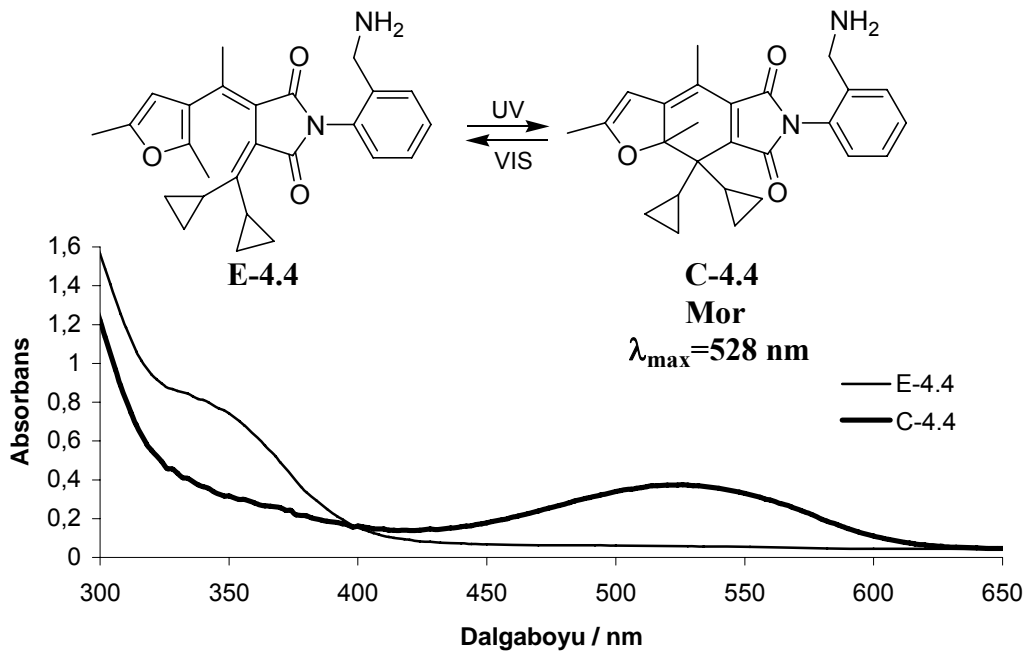
Bileşiğin IR spektrumundan karbonil pikleri 1734 ve 1679 cm⁻¹’de rezonansa geldiği görüldü.



Şekil 3.19 Bileşik E-4.4 ve E-4.5'in ^1H NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması (^1H NMR Hesaplama Programı, ACDLabs 6.0).

E-4.4 İçeren toluen çözeltisini 365 nm'lik UV ışığına maruz bırakılması durumunda renksiz çözelti mor renge dönüştüğü gözlemlendi. Bu renkli çözelti beyaz ışık ile tekrar eski haline çok yavaş dönüştü. Fotoreaksiyon ve izomerlerin UV-VIS spektrumları şekil 3.20'de görülmektedir.

Başlangıç fulgidin halka kapanmış formu C-2.9 ile C-4.4'ün λ_{max} değerleri kıyaslandığında, C-4.4'ün yaklaşık 14 nm daha uzun dalgaboyuna kaydığı gözlemlendi.



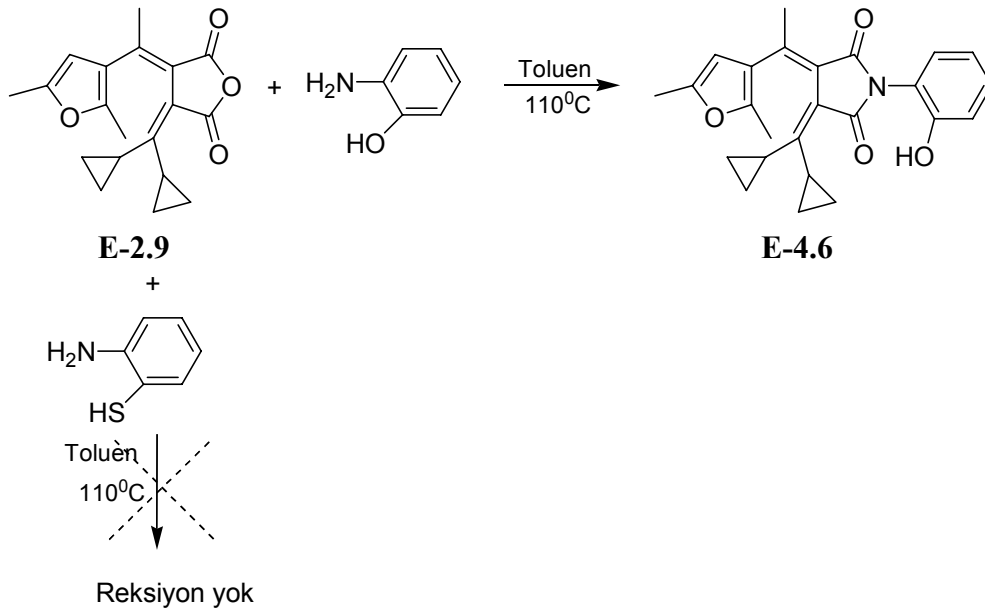
Şekil 3.20 Bileşik E-4.4'ün 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

3.2.7 E-3-(Disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)-1-(2-hidroksifenil) piroolidin-2,5-dion, E-4.6 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

E-4.6'da benzen halkasının 2-konumunda karbonil grubu ile H-bağı yapabilecek –O-H (veya –S-H) gibi grupların yer alması, aromatik halkanın moleküler düzlemde yer alıp konjugasyona daha çok katılmasına neden olabilir.

Bu etkiyi görebilmek için 2-konumunda kuvvetli H-bağı yapabilecek -O-H grubu taşıyan 2-aminofenol ile zayıf H-bağına neden olacak -S-H grubu taşıyan 2-aminobenzotiyol, fulgid ile kondenzasyonu yapılmaya çalışıldı. İlk kondenzasyon çok iyi sonuç verirken, aynı şartlarda ikinci kondenzasyon başarısız oldu. Bu durum hacimli –S-H grubunun sterik engelleme etkisinden kaynaklandığı düşünüldü.

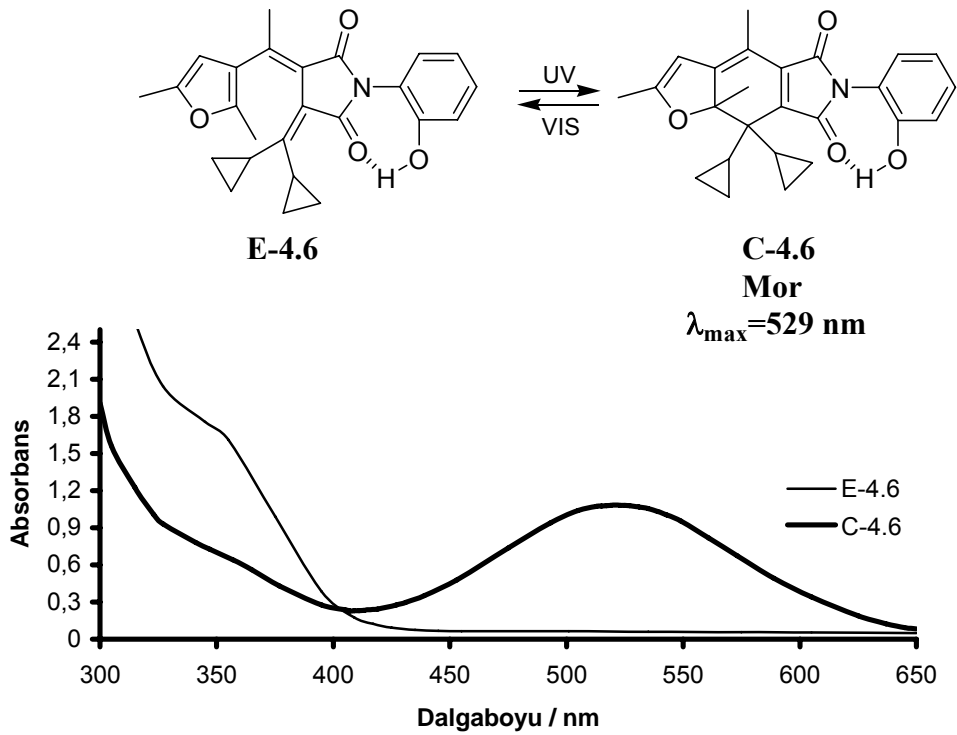
Diğer taraftan O-H'ın karbonil grubu ile yaptığı H-bağı 7 üyeli bir halkalı yapıdır. Oysa 6 üyeli halkalar çok daha kararlıdır, daha doğrusu 6 üyeli halka oluşturan H-bağları çok daha etkilidir. 7 üyeli ve 6 üyeli H-bağının farkını görebilmek için benzer yolla E-4.7 bileşiği sentezlendi.



Fotokrom E-4.6'nın UV tüpü içerisindeki toluen çözeltisi 365 nm dalgaboyunda UV ışığına maruz bırakıldığında aşağıdaki fotokromik reaksiyon gerçekleşti. Başlangıçta renksiz olan çözelti UV ışığı ile hemen renklendi. Bu durum E-4.6'nın C-4.6'ya

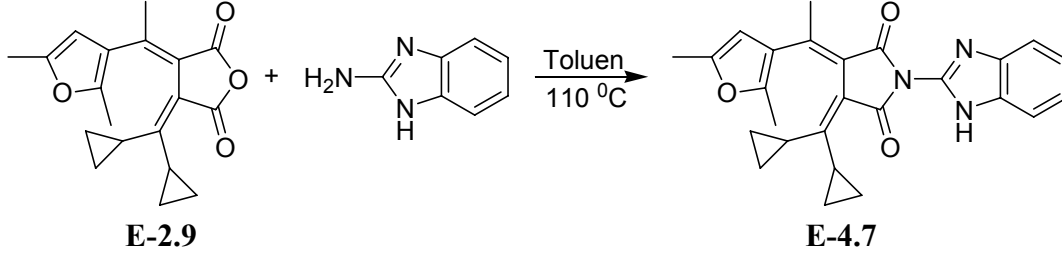
izomerleşmesi sonucu yüksek konjugasyona sahip düzlemsel bir yapının oluşması ile açıklanabilir. Tersini yönde reaksiyon beyaz ışık ile gerçekleştirildi. **E-4.6**'nın fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV ve UV-VIS spektrum Şekil 3.21'de görülmektedir.

Başlangıç fulgidin **E-2.9** halka kapanmış formu (**C-2.9**, $\lambda_{\max}=514$ nm) ile **C-4.6**'nın λ_{\max} değerleri kıyaslanırsa, **C-4.6**'nın yaklaşık 15 nm daha uzun dalgalarda absorpsiyon verdiği gözlemlendi.



Şekil 3.21 **E-4.6**'nın 1×10^{-4} M'lık toluen içerisinde fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.

3.2.8 E-1-(1*H*-Benzo[d]imidazol-2-il)-3-(disiklopropilmetilen)-4-(1-(2,5-dimetil-3-furil)etiliden)pirolidin-2,5-dion, E-4.7 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



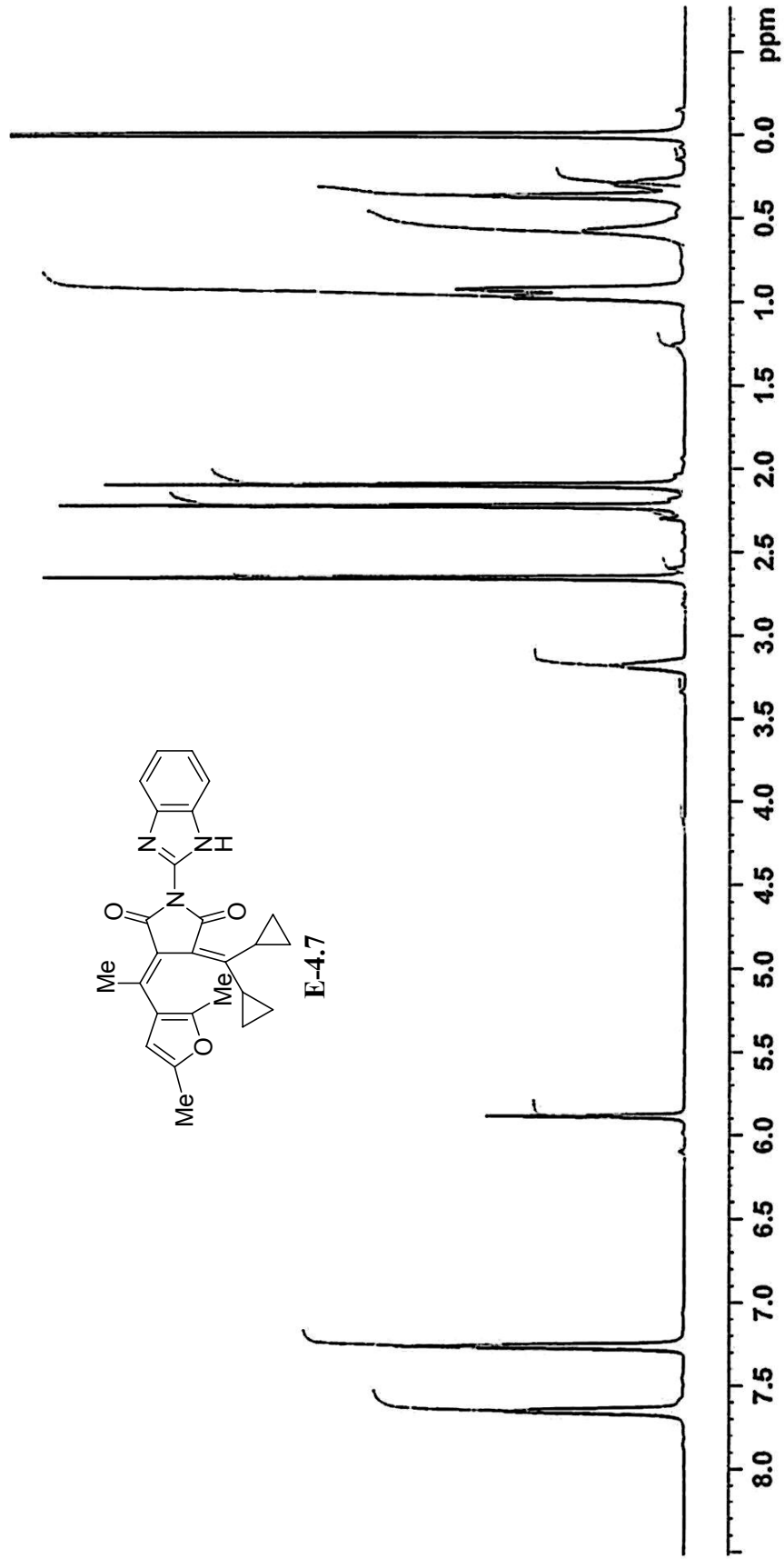
E-Fulgid **E-2.9** ve 2-aminobenzimidazol'ün toluen içerisindeki kondenzasyon reaksiyonundan fotokromik bir bileşik olan **E-4.7** %16 verimle elde edildi.

Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda benzimidazol grubuna ait protonlar 7.26 ve 7.65 ppm'de iki tane 2H'lik yayvan singlet olarak gözlemlendi. İlgili bileşiğin metil grupları 2.10, 2.23 ve 2.66 ppm'de üç ayrı 3H'lik singletler olarak gözlemlendi. İki siklopropil grubuna ait protonlar 0.2-3.18 ppm arasında kompleks multipler olarak gözlemlendi. Diğer taraftan N üzerindeki oynak protonun nerede rezonansa geldiği açık bir şekilde belirlenemedi. Fulgimid **E-4.7**'nin ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektrumu Şekil 3.22'de görülmektedir.

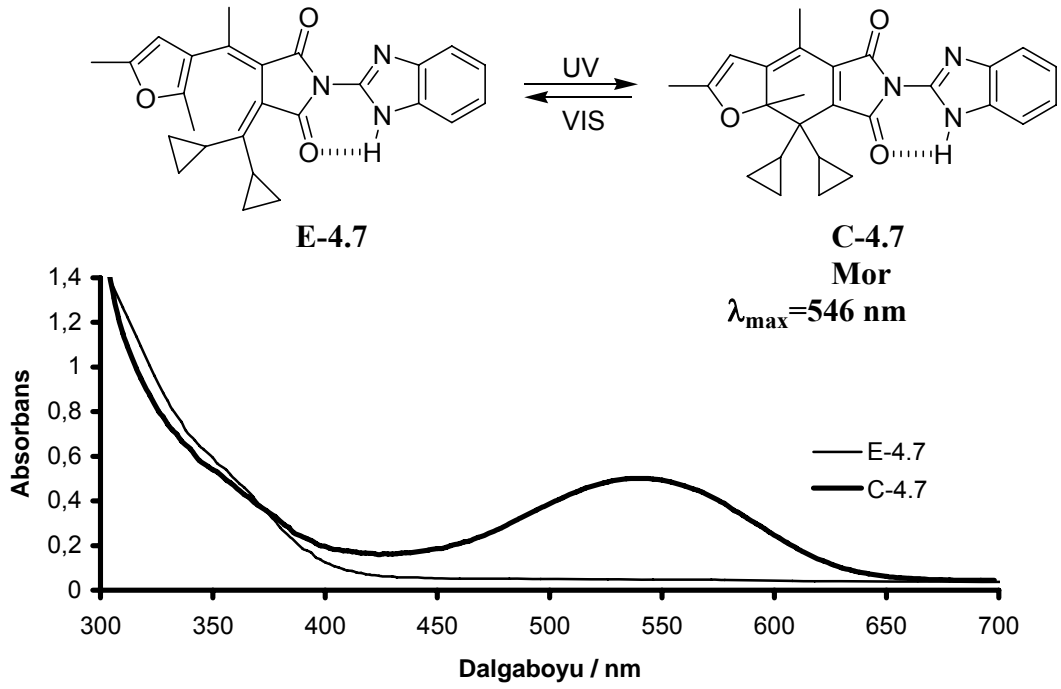
Bileşiğin IR spektrumundan karbonil pikleri 1752 ve 1699 cm^{-1} 'de rezonansa geldiği görüldü.

E-4.7 İçeren toluen çözeltisini 365 nm lik UV ışığına maruz bırakılması durumunda hafif sarı renkli çözelti mor renge dönüştüğü gözlemlendi. Bu renkli çözelti beyaz ışık ile renkli çözelti tekrar eski haline dönüştü. Fotoreaksiyon ve izomerlerin UV-VIS spektrumları Şekil 3.23'de görülmektedir.

C-4.7'deki 6 üyeli H-bağı, **C-4.6**'deki 7 üyeli H-bağından çok daha etkin olması nedeniyle ilk bileşiğin çok daha düzlemsel olacağı ve bu nedenle aromatik grubun daha fazla konjugasyona gireceği düşünülmektedir. **C-4.7**'e ait λ_{max} 'ın (546 nm) **C-4.6**'den (529 nm) 17 nm daha uzun dalgaboyunda gerçekleşmesi bu düşüncüyü desteklemektedir. Kuşkusuz H-bağının etkisini net bir şekilde gözleyebilmek için benzer örnekler üzerinde daha çok çalışma gerekmektedir.



Şekil 3.22 E-4.7 Bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.23 Bileşik **E-4.7**'nin 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

Halka açık **E-4.7** ve halka kapalı form **C-4.7** üzerine çözücü polaritesinin etkisi araştırıldı. Çözücü polaritesinin artışına paralel olarak her iki formunda batokromik kayma gösterdiği gözlemlendi. Çözücü polaritesinin artışına paralel olarak absorpsiyonun uzun dalgalara kayması absorpsiyonun $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklandığını desteklemektedir [24]. Bileşik **E-4.7**'nin halka açık ve kapalı formuna ait değişik çözücüler içerisindeki uzun dalgalı absorpsiyon maksimumları (λ_{max}) ve molar absorpsiyon katsayıları (ϵ_{max}) Çizelge 3.3'de listelenmektedir.

Çizelge 3.3 Bileşik **E-4.7**'in 1×10^{-4} M çeşitli çözücüler içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

ÇÖZÜCÜLER	O-FORM (E-4.7)		C-FORM (C-4.7)	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Absorbans (Pss)
Hekzan	253	34500	521	0.611
Toluen	277	46000	540	0.736
Etanol	291	26000	543	0.971
Asetonitril	297	22300	545	0.797

Çizelge 3.4'de sentezlenen tüm fulgimid türevlerinin ve başlangıç fulgidin UV-VIS spektral verileri listelenmiştir.

Çizelge 3.4 E-Fulgid **E-2.9** ile fulgimid türevlerinin ve bu bileşiklere ait halka kapanmış formların UV-VIS spektral verileri.

Bileşikler	$\lambda_{\max}/ \text{nm}$ (O-form)	$\epsilon_{\max} / (\text{mol}^{-1}\text{dm}^3 \text{cm}^{-1})$ (O-form)	$\lambda_{\max}/ \text{nm}$ (Pss)	Absorbans (Pss)
C-2.9	-	-	514	0.794
E-4.1	356	9680	-	-
C-4.1	-	-	533	0.819
E-4.2	365	9420	-	-
C-4.2	-	-	541	0.604
E-4.3	338	3440	-	-
C-4.3	-	-	517	0.165
E-4.4	340	8070	-	-
C-4.4	-	-	528	0.372
E-4.6	343	16110	-	-
C-4.6	-	-	529	1.069
E-4.7	277	46000	-	-
C-4.7	-	-	546	0.736

Çizelge 3.4'den de görüleceği gibi fulgimidlerin halka kapanmış formları (C-4.1, C-4.2, C-4.3 C-4.4 C-4.6 ve C-4.7), başlangıç fulgidin halka kapanmış formuna kıyasla (C-2.9), yaklaşık 4 nm ile 32 nm arası daha uzun dalgalarda absorpsiyon vermektedir.

3.2.9 Fulgimidlerin Kuantum Verimleri

Elde edilen yeni fulgimid türevlerinin kuantum verimleri standart olarak kullanılan A540 ile kıyaslanarak belirlendi. Halka kapanmaya ait kuantum verimleri ($\Phi_{O \rightarrow C}$) 365 nm ışık kullanarak ve halka açılmaya ait kuantum verimleri ($\Phi_{C \rightarrow O}$) 589 nm dalgalarda ışık kullanarak oda sıcaklığında ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5'de listelenmiştir.

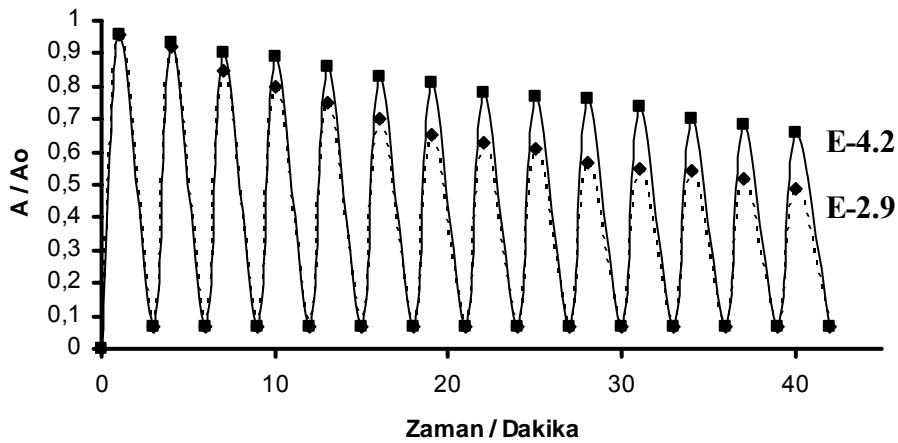
Çizelge 3.5 Fulgimid türevlerinin (E-4.1, E-4.2, E-4.3 E-4.4, E-4.6, E-4.7) aktinometre olarak kullanılan A540 ile kıyaslanarak elde edilen halka kapanma ($\Phi_{O \rightarrow C}$) ve halka açılma kuantum verimleri ($\Phi_{C \rightarrow O}$).

Bileşik	($\Phi_{O \rightarrow C}$) 366 nm	($\Phi_{C \rightarrow O}$) 589 nm
(E-4.1)	0.42	0.079
(E-4.2)	0.32	0.073
(E-4.3)	0.12	0.015
(E-4.4)	0.37	0.051
(E-4.6)	0.56	0.033
(E-4.7)	0.32	0.08
(A540)	0.2	0.0469

Çizelge 3.5'in son sırasında yer alan standart madde A540'tır. Fulgimid E-4.3 hariç, diğer fulgimidlerin hem halka kapanma hem de halka açılma kuantum verimleri A540'dan daha yüksektir. Fulgimid E-4.6 normalden biraz farklı davrandığı gözlemlendi. Bu bileşiğin halka kapanmaya ait kuantum verimi diğer örneklere ve standart maddeye kıyasla kayda değer miktarda daha yüksek değerlerdeyken, halka açılma kuantum verimi diğerlerine nazaran daha düşüktür.

3.2.10 Fotokimyasal Geri Dönüşümlülük (Tersinirlik)

E-Fulgid **E-2.9** ve fulgimid **E-4.2** için fotokimyasal geri dönüşümlülük (tersinirlik) deneyi 1:2 toluen/etanol çözeltisi içerisinde incelendi. Bu deney için **E-2.9** ve **E-4.2**'nin 1×10^{-4} M'lık 1:2 toluen/etanol çözeltisi hazırlandı. Daha sonra her bir çözelti ayrı ayrı 1'er dakika UV ışığına maruz bırakılarak renklendirildi. Renkli C-formlarının λ_{max} değerlerindeki absorpsiyonlar not edildi (A_0). Daha sonra herbir çözelti 2 dakika beyaz ışığa maruz bırakıldı ve C-formunun absorpsansı sıfıra indirildi (bu durumda izomerler halka açık E-formuna dönüştü). Renksiz çözeltiler tekrar aynı süre UV ışığı altına kondu ve renklenmesi sağlandı ve λ_{max} 'daki absorpsans değeri tekrar not edildi (A). Bu şekilde O-formdan C-forma ve C-formdan O-forma dönüşüm 14 kez gerçekleştirildi. Solvatik ortamda 14 kez halka kapama ve açma sonunda **E-2.9**'un yaklaşık %50 bozunmaya uğradığı görüldü. Aynı şartlarda **E-4.2** yaklaşık %30 bozulduğu görüldü (Şekil 3.24).



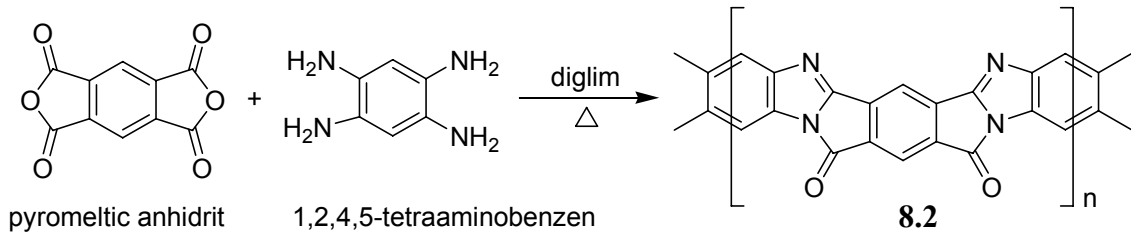
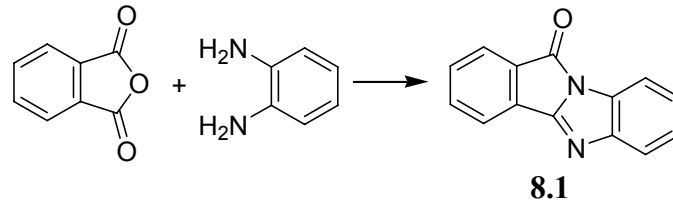
Şekil 3.24 Fulgid **E-2.9** ve fulgimid **E-4.2**'ye ait fotokimyasal geri dönüşümlülük (tersinirlik). 1×10^{-4} M 1:2 toluen/etanol çözeltisi. [düz çizgi] **E-4.2**, [kesikli çizgi] **E-2.9**'u göstermektedir.

3.3 YENİ SINIF FOTOKROMİK BENZİMİDAZOL[1,2-a]PİROLİDİN-2-ON TÜREVLERİNİN FULGİDLER İLE 1,2-DİAMİNOBENZEN TÜREVLERİNDEN ÇIKARAK SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

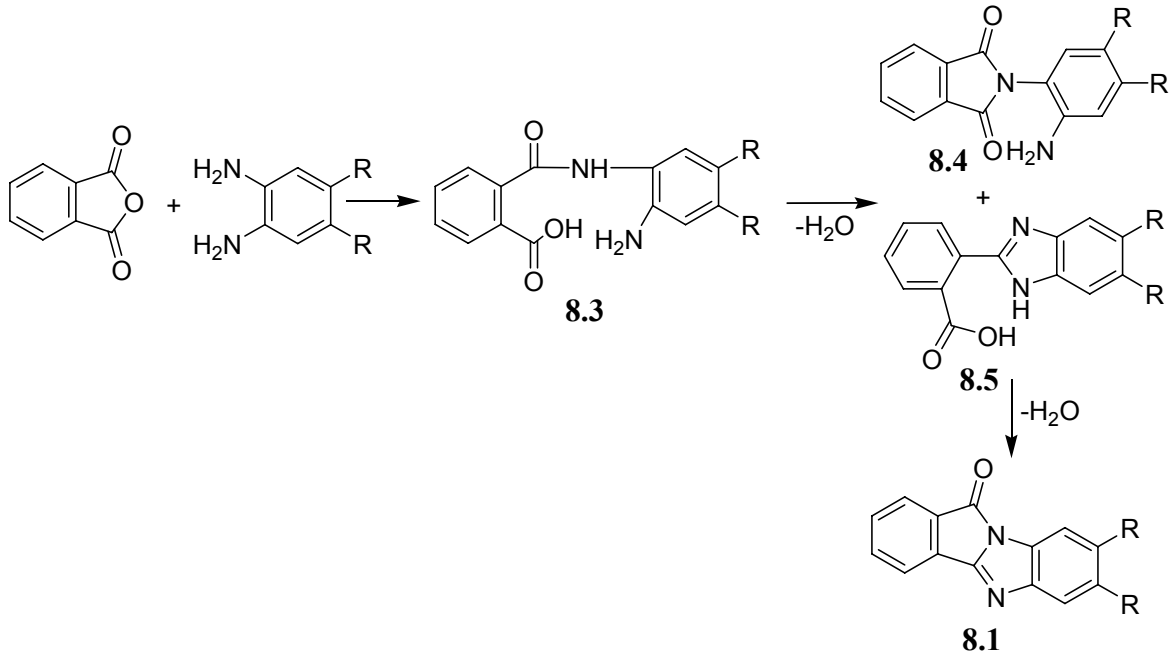
3.3.1 Giriş

Halkalı anhidritler 1,2-diaminobenzen türevleri ile kondenzasyon reaksiyonu vererek karşı geldikleri benzimidazol türevlerini vermektedir.

Dawans ve arkadaşları ftalik anhidrit ve 1,2-diaminobenzenlerin kondenzasyonundan benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on **8.1** elde etmişlerdir ve sonuçlar elementel analiz ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca dianhidrit (pyromeltic anhidrit) ile 1,2,4,5-tetraaminobenzenlerin polikondenzasyonundan polibenzimidazolimid polimerleri de **8.2** sentezlemişlerdir [84].

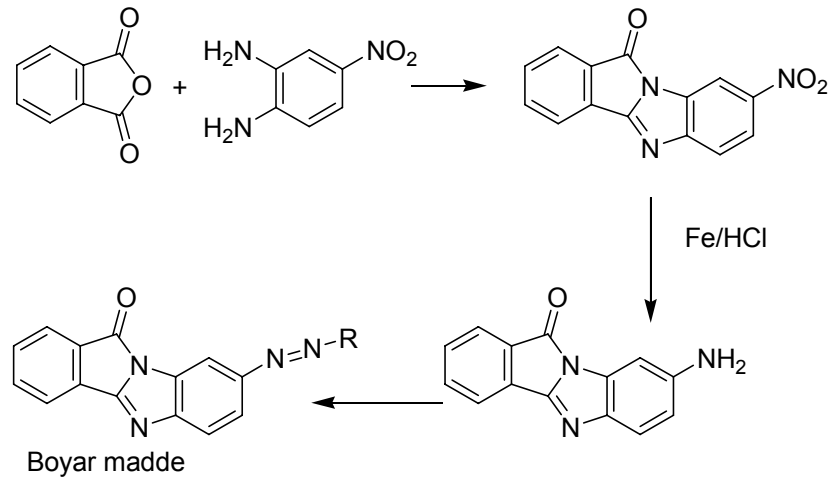


Daha sonraki yıllarda ftalik anhidritler ile 1,2-diaminobenzen türevlerinin kondenzasyonları daha ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Örneğin 1972’de Young ftalik anhidritin 1,2-diaminobenzen ile kondenzasyonu sonucu N-4-(*o*-aminofenil)ftalamik asit **8.3** verdiğini ve bu üründen su çıkışı sonucu N-(*o*-aminofenil)ftalimit **8.4** ve 2-(*o*-karboksifenil)benzimidazol **8.5** dönüştüğünü, daha sonra bu bileşikler tekrar dehidrasyona uğrayarak 11*H*-izoindol[2,1-a]benzimidazol-11-on **8.1** bileşiğini verdiğini bildirmiştir. (Şekil 3.25) [85].



Şekil 3.25 Ftalik anhidritin 1,2-diaminobenzene türevleri ile kondenzasyonu.

Benzer şekilde 11*H*-izoindol [2,1-*a*]benzimidazol-11-on **8.1** türevleri ftalik anhidritin ve diaminobenzen ile türevlerinin kondenzasyonundan yüksek verimlerde sentezlenmiş (%80) ve elde edilen izomer modifiye edilerek değişik renklerde boyar maddeler (Şekil 3.26) elde edilmiştir [86].



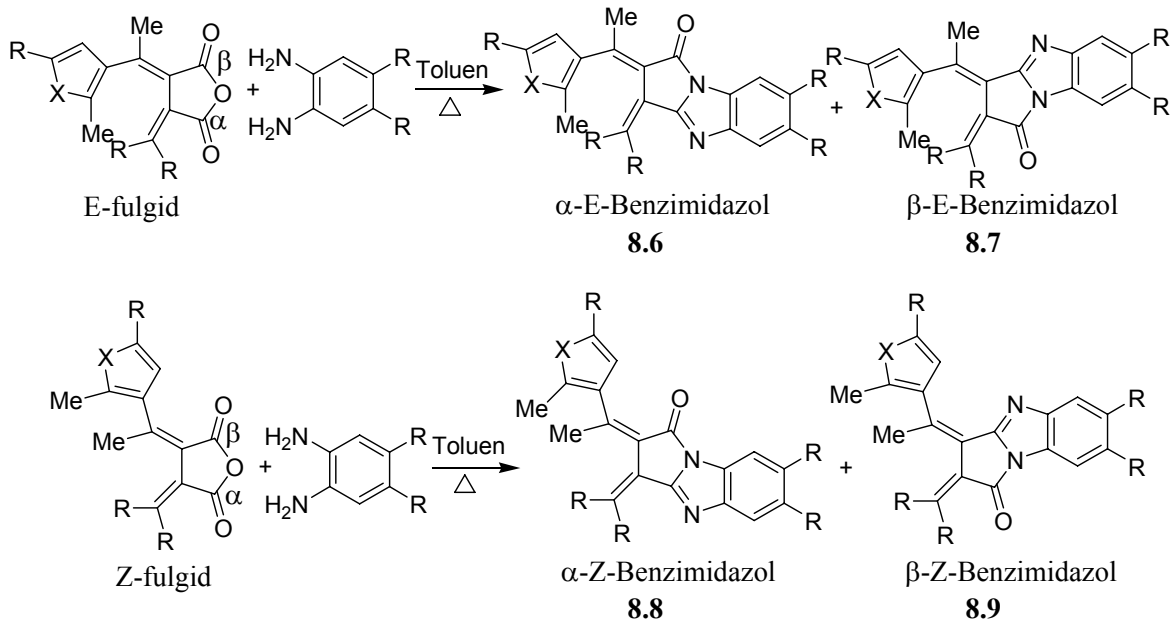
Şekil 3.26 Ftalik anhidritin 1,2-diaminobenzen türevleri ile kondenzasyonundan boyar madde eldesi.

Bu çalışmada fulgidin anhidrit grubu ftalik anhidritlere benzerliğinden dolayı 1,2-diaminobenzen ve türevlerinin fulgidlerle kondenzasyonu incelendi. Bu çalışma sonucunda birçok fotokromik benzimidazol[1,2-*a*]pirolidin-2-on türevleri sentezlendi ve fotokromik

özelliklerinin yanı sıra hidroksilli çözücüler içerisinde ve PMMA polimer filmi içerisinde termal bozunmaya karşı dirençleri araştırıldı.

Simetrik olmayan fulgid simetrik diaminobenzen türevleri ile kondenzasyon reaksiyonuna sokulduğunda, anhidrit grubu üzerindeki karbonillerden her biri ile reaksiyona verme olasılığından dolayı iki ürün beklenebilir. Eğer kondenzasyon α -karbonil aracılığı ile yürürse, α -izomer, diğer taraftan kondenzasyon β -karbonil aracılığı ile yürürse β -izomer oluşacaktır.

Eğer fulgid bir E-fulgid ise, ürünler α -E-benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on **8.6** ve β -E-benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on **8.7** olabilir. Diğer taraftan fulgid bir Z-fulgid ise, ürünler α -Z-benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on **8.8** ve β -Z-benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on **8.9** olabilir (Şekil 3.27). Bu kondenzasyon reaksiyonlarının yürütücü kuvveti belki de yeni oluşan heterohalkanın aromatik olmasından kaynaklanmaktadır. Oluşan kondenzasyon reaksiyonlarında görüldüğü gibi 6π elektrona sahip 5 üyeli imidazol halkası oluşmaktadır.



Şekil 3.27 E- ve Z- Fulgidlerin 1,2-diaminobenzen türevleri ile kondenzasyonları.

α -Z ve β -Z (veya α -E- ve β -E) Benzimidazol türevlerinin hangisinin hangisi olduğu ^1H NMR, kütle veya FT-IR spektroskopisi ile ayırt etmek zordur. Bunların belirlenmesi

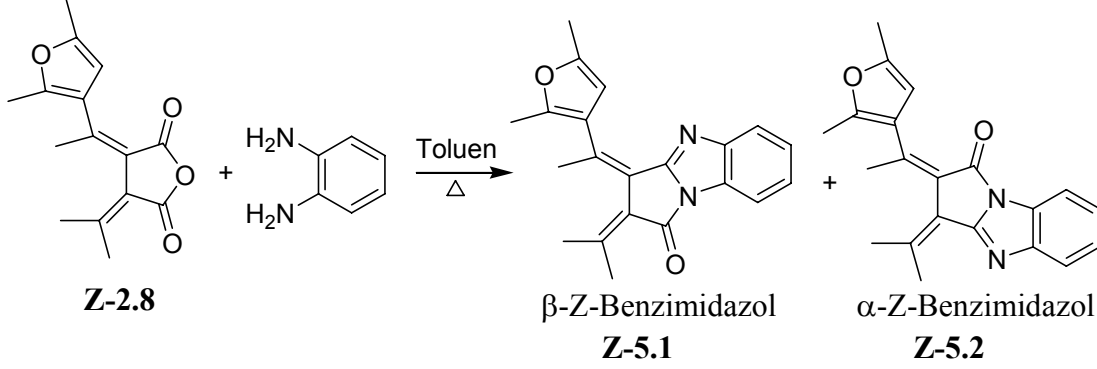
(ayırtilmesi) ilgili izomerlerin halka kapanmış formlarına ait λ_{max} değerlerine bakılarak yapılabilir. Çünkü halka kapanmış formlara bakılırsa α -izomerin β -izomere kıyasla daha yüksek konjugasyona sahip olduğu ve bu yüzden daha yüksek dalgaboyunda λ_{max} vereceği açıktır.

α - ve β -İzomerleri UV-VIS spektrumlarından ayırt edebilmek için **C-5.5a** ve **C-5.6a**'nın geometrik optimizasyonu yapıldı. Daha sonra INDO/S parametreleri kullanarak ZINDO programı ile bu izomerlerin UV-VIS elektronik geçişleri teorik olarak hesaplandı. Hesaplama sonunda α -izomerin halka kapanmış formu **C-5.5a** β -izomerinkine **C-5.6a** kıyasla 15 nm daha uzun dalgaboylarda absorpsiyon verdiği gözlemlendi.

Bundan dolayı halka kapanmış formu görünür bölgede daha uzun dalgaboylarda absorpsiyon veren fotokroma ait izomer, α -izomer olarak değerlendirildi.

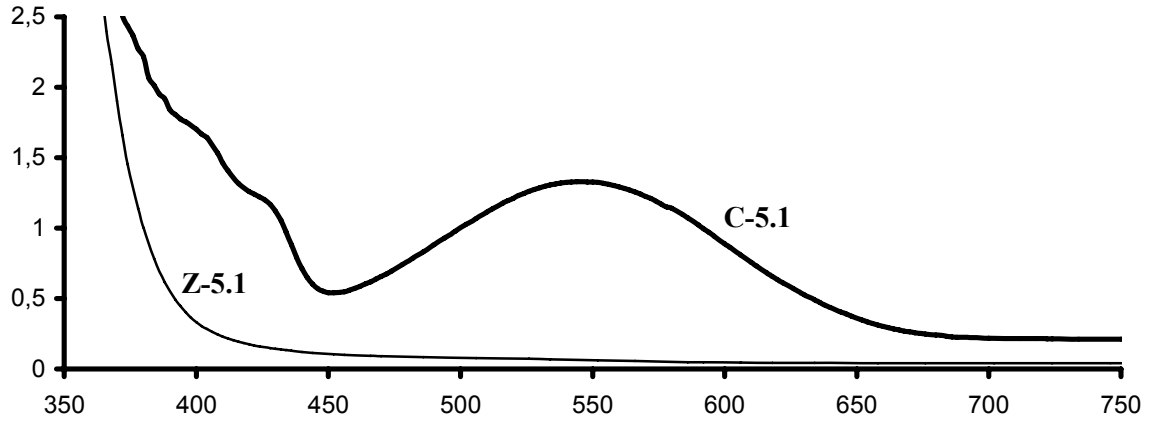
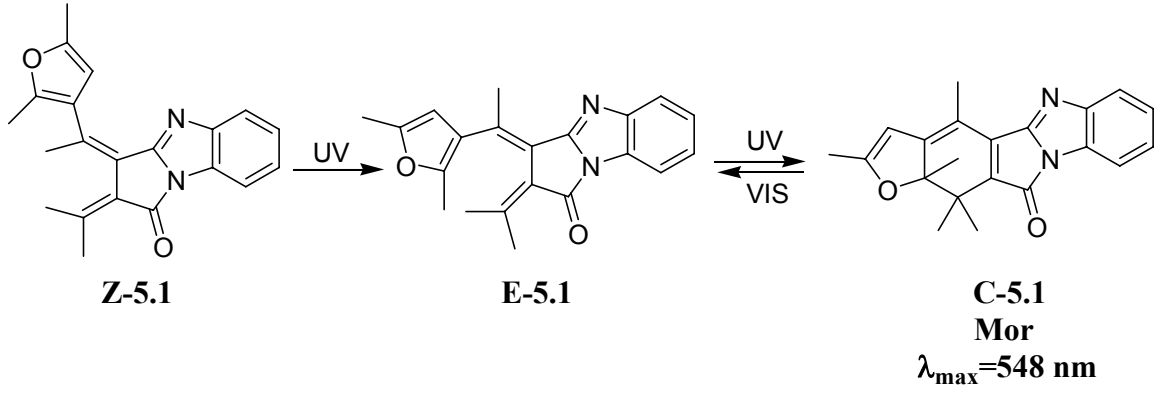
Yukarıda bahsedilen kondenzasyon reaksiyonlarında başlangıç fotokromik fulgidin yanısıra polarite olarak birbirlerine çok yakın iki yeni fotokromik izomer oluştuğu gözlemlendi (α - ve β -izomerler). Bu yeni izomerlerden ilki saf olarak izole edilebilmiş fakat ikinci izomer çoğu zaman çok saf olarak izole edilememiştir. Bazı kondenzasyon reaksiyonlarında ilk iki izomerin polaritesine kıyasla oldukça polar olan bir üçüncü izomer gözlemlendi. Bu üçüncü izomer TLC üzerinde zayıf fotokromik özellik gösterdiği saptandı. İlgili izomer yeterince saflıkta elde edilemedi ve tanımlanamadı. Bu izomerin benzen halkasındaki aminlerden sadece birinin kondenzasyona girdiği diğerinin serbest halde kaldığı bir ara ürün olduğu düşünülmektedir.

3.3.2 (3Z)-3-[1-(2,5-Dimetil-3-furil)etiliden]-2-(1-metiletiliden)-2,3-dihidro-1H-pirol [1,2-a]benzimidazol-1-on, Z-5.1 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



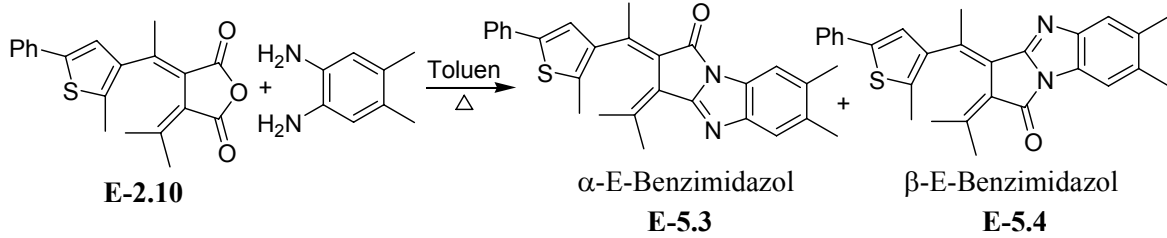
Z-Fulgid **Z-2.8** ve 1,2-diaminobenzen toluen içerisinde dean-stark düzeneği kullanılarak geri soğutucu altında kaynatılması sonucu birbirlerine çok yakın polaritede iki yeni fotokromik izomer oluştuğu gözlemlendi. İki defa kolon kromatografisi yapılmasına rağmen ancak ilk izomer izole edilebildi. Yapılan fotoreaksiyonlardan saf olarak elde edilen ilk izomerin β -Z **Z-5.1** ve karışım halindeki ikinci izomerin ise α -Z izomeri **Z-5.2** olabileceği sonucuna varıldı. (İlk izomerin toluen içinde halka kapanmış formu **C-5.1** λ_{\max} : 548 nm, ikinci izomerin toluen içinde halka kapanmış formu **C-5.2** λ_{\max} : 563 nm)

β -Z-İzomerin **Z-5.1** toluen içerisinde hazırlanan çözeltisi 365 nm UV ışığına maruz bırakıldığında hafif sarı renkli çözeltinin mor renge dönüştüğü gözlemlendi. Bu renk değişiminin **Z-5.1** ile gösterilen bileşiğin **E-5.1** izomerine dönüşmesi ve sonrasında halka kapanma reaksiyonu vererek yüksek konjugasyona sahip düzlemsel C-formunu **C-5.1** oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Renkli izomer beyaz ışığa maruz bırakıldığında halka açılma reaksiyonu vererek hafif sarı renkli **E-5.1** izomerine dönüşmektedir (Şekil 3.28).



Şekil 3.28 β -Z-Benzimidazol türevinin **Z-5.1** 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

3.3.3 (3E)-6,7-Dimetil-2-(1-metiletiliden)-3-[1-(2-metil-5-fenil-3-tiyenil)etiliden]-2,3-dihidro-1H-pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on, E-5.3 ve E-5.4 Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



E-Fulgid **E-2.10** ve 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzenin kondenzasyonundan iki yeni fotokromik izomer olduğu gözlemlendi ve kolon kromatografisi ile yapılan saflaştırmada izomerlerden ilki **E-2.3** saf olarak elde edildi (0.38 g, % 29.32, e.n: 186-189 °C). Toluene içinde halka kapanmış formu **C-5.3**, λ_{\max} : 602 nm. İkinci fotokromik izomer (0.168 g) yeterince saflaştırılamadı. Karışım halindeki bu izomerin fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumundan C-formun **C-5.4** λ_{\max} değerinin 589 nm olduğu gözlemlendi. Bu karşılaştırma sonucu saf olarak elde edilen ilk izomerin α -E olduğu sonucuna varıldı.

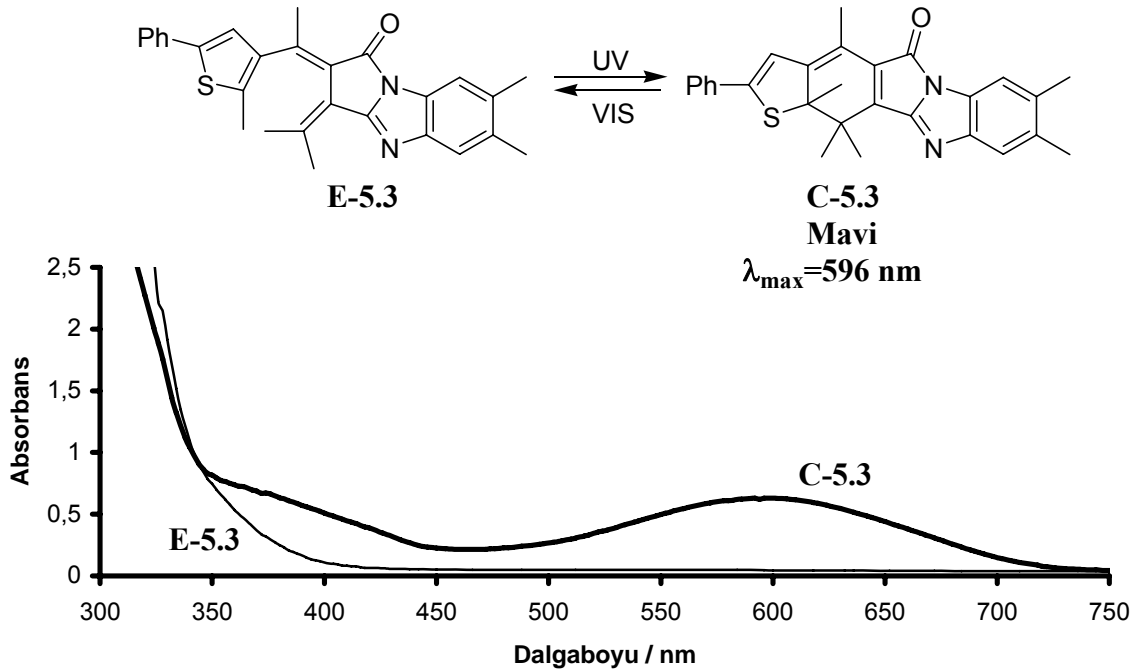
α -E-Benzimidazol türevinin **E-5.3** analizleri UV-VIS, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT NMR ve kütle spektrumları kullanılarak yapıldı.

Şekil 3.30'da **E-5.3** izomerine ait ^1H NMR verileri incelendiğinde moleküle ait metil protonlarının kimyasal kayma değerleri 1.38, 2.24, 2.37, 2.39, 2.44, 2.75 ppm'lerde üçer protonluk singletler olarak gözlemlendi. Tiyofene ait proton kimyasal kayma değeri 7.15 ppm de 1H'lık singlet ve aromatik halkaya ait protonlar ise 7.25-7.76 aralığında 9H'lık multipllet olarak gözlemlendi.

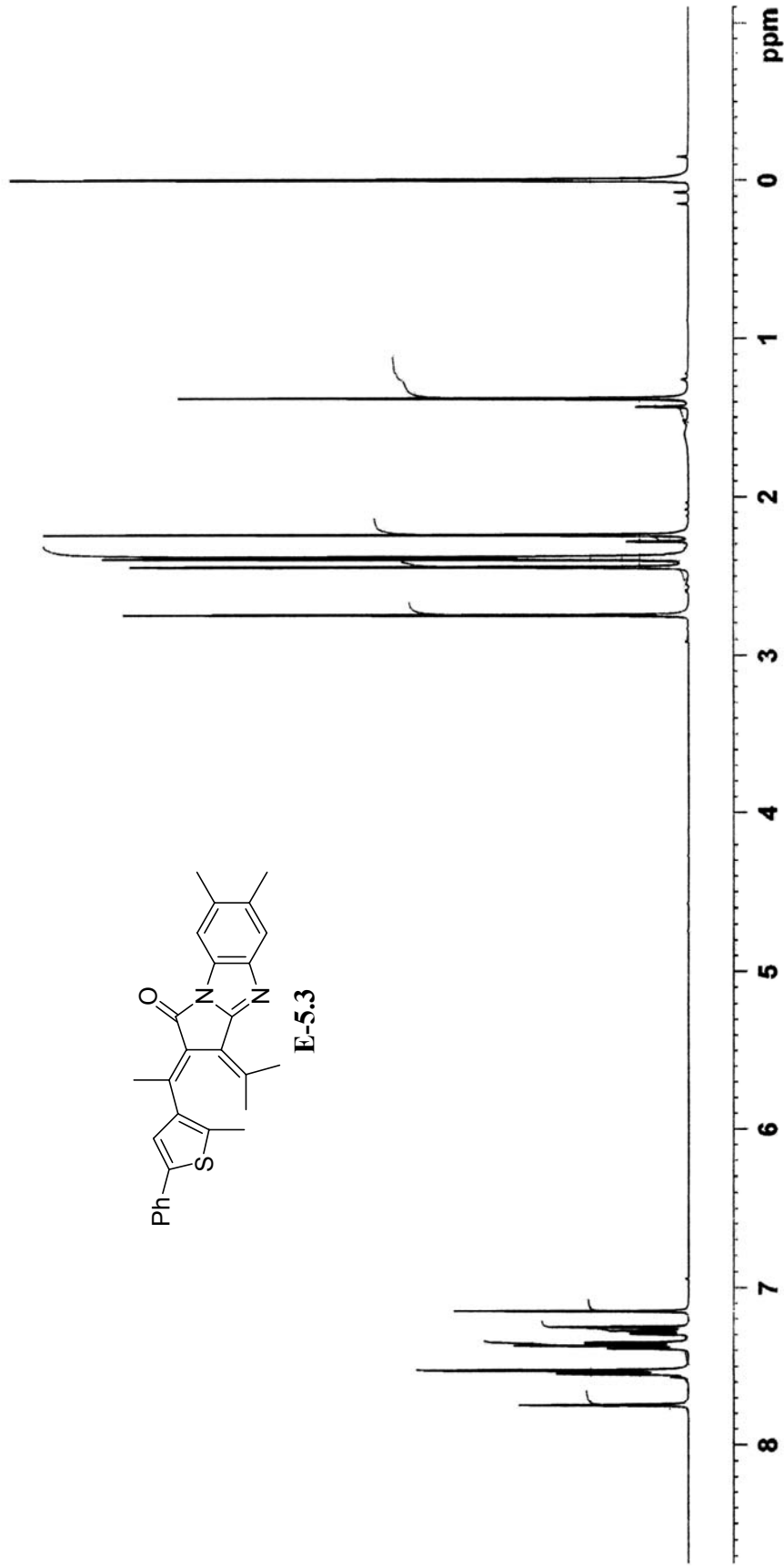
Şekil 3.31'de görüldüğü gibi DEPT ölçümü ile ^{13}C spektrumunda bulunan piklerin hangi tür karbon atomuna ait olduğu belirlendi. DEPT spektrumları, molekülde bulunan ve doğrudan protana bağlı olan karbon atomlarını (metil, metin ve tüm protonlu karbonlar) vermektedir. Alınan bu spektrumlar, normal ^{13}C spektrumu ile karşılaştırılarak proton içermeyen karbon atomlarının da değerleri belirlendi. Buna göre 6 adet metil karbonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 15.02, 20.31, 20.49, 21.80, 23.54, 24.66 ppm'de görüldü. Metin (CH) karbonlarının kimyasal kayma değerleri ise 113.45, 120.36, 123.72,

125.47, 127.62, 128.95 ppm olarak belirlendi. Molekül incelenirse 12 adet proton içermeyen kuaterner karbon atomu olduğu görülür. Bu karbon atomları 120.01, 126.41, 129.25, 133.63, 133.78, 134.13, 136.26, 141.43, 141.69, 143.76, 145.80, 146.74 ppm değerlerinde rezonansa geldiği gözlemlendi. Bu değerlerden hangisinin hangi kuaterner karbona ait olduğunu belirlemek oldukça zor olduğu için daha fazla ayrıntıya girilmedi. (C=N) ve (C=O) sinyalleri de sırasıyla 156.26 ve 162.87 ppm olarak tespit edildi.

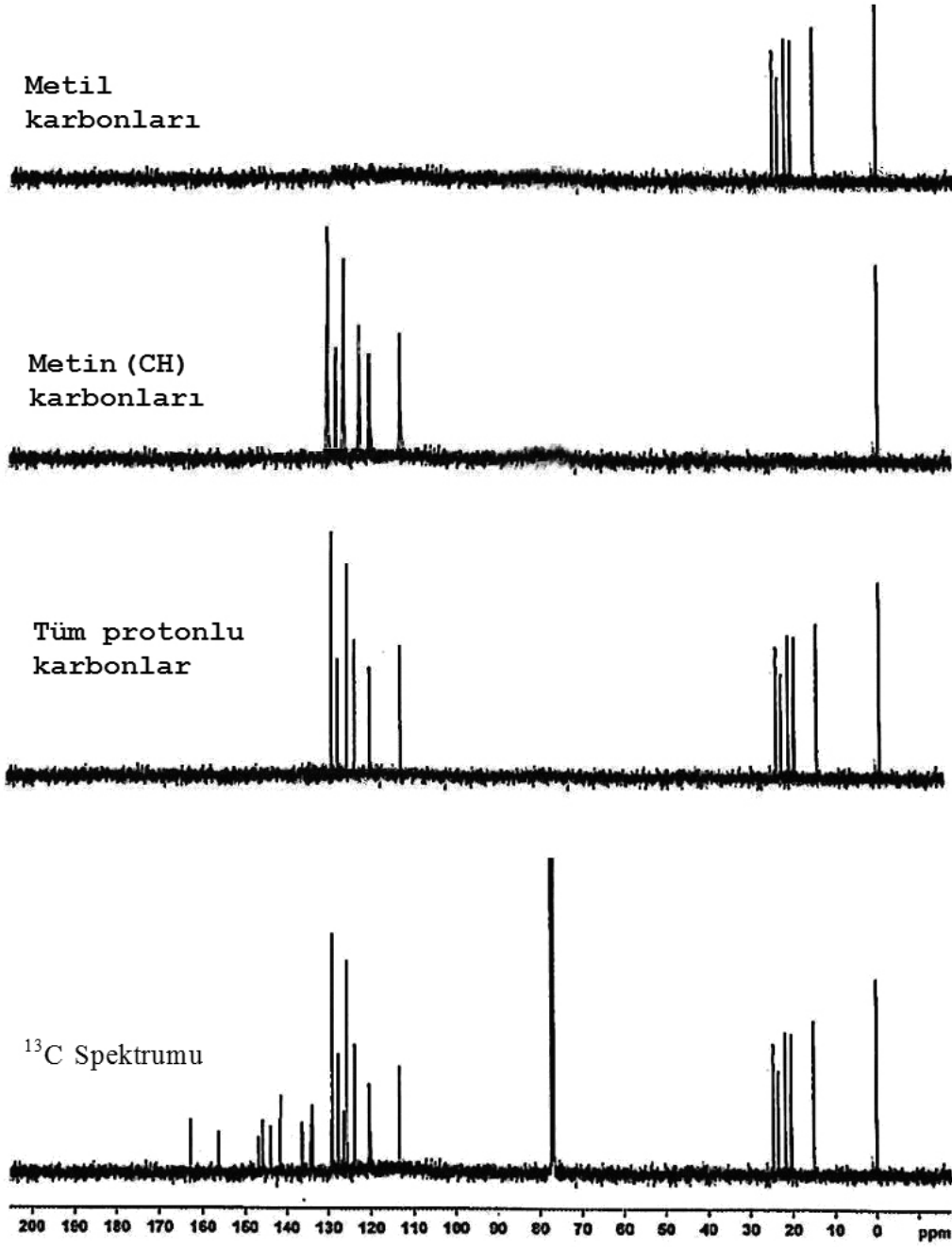
α -E-Benzimidazol türevinin **E-5.3** toluen içerisindeki çözeltisi UV (365 nm) ışığı altında zayıf sarı renkten mavi renge dönüştü. Bu durum **E-5.3**'ün halka kapanma reaksiyonu vererek **C-5.3** dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Oluşan halka kapanmış form düzlemsel yapıya sahip olması ve yüksek konjugasyona sahip olması nedeniyle uzun dalgaboylarda absorpsiyon vermekte ($\lambda_{\max}= 596$ nm) ve renkli gözükmektedir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen bu yeni bileşiğin halka kapanmış formu başlangıç fulgidin halka kapanmış formundan yaklaşık 51 nm kadar daha uzun dalgaboylarda absorpsiyon verdiği gözlemlendi. Aşağıda bu bileşiğe ait fotoreaksiyon şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 3.29).



Şekil 3.29 α -E-Benzimidazol türevinin **E-2.18** 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.



Şekil 3.30 α -E-Benzimidazol türevinin E-5.3 ^1H NMR Spektrumu.



Şekil 3.31 α -E-Benzimidazol türevinin E-5.3 ^{13}C ve DEPT NMR spektrumu.

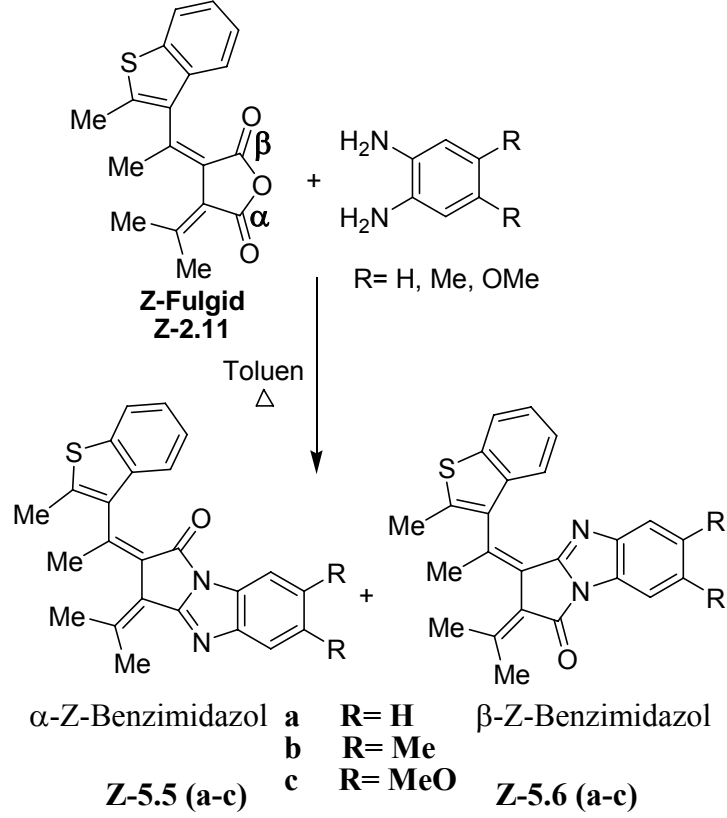
E-5.3 ve C-5.3 üzerine çözücü polaritesinin etkisi araştırıldı. Farklı çözücülerde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonucu elde edilen veriler Çizelge 3.6'da verildi. Bu sonuçlara göre genel olarak çözücü polaritesi artışı absorpsiyonda batokromik kaymaya neden olduğu görüldü.

Çizelge 3.6 α -E-Benzimidazol türevinin **E-5.3** (1×10^{-4}) M çeşitli çözücüler içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

ÇÖZÜCÜLER	E-5.3 (O-FORM)		C-5.3 (C-FORM)	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{1 mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Absorbans (Pss)
Hekzan	287	19900	582	0.212
Toluen	278	21000	596	0.183
Etanol	287	17200	604	0.185
Asetonitril	290	19300	597	0.210

α -E-Benzimidazol türevinin **E-5.3** 366 nm'de halka kapanma ($\Phi_{O \rightarrow C}$) ve 589 nm'de halka açılma kuantum verimleri ($\Phi_{C \rightarrow O}$) kimyasal aktinometre olarak kullanılan Aberchrome 540 bileşiği ile kıyaslanarak belirlendi. Halka kapanmaya ait kuantum verimi ($\Phi_{O \rightarrow C} = 0.272$) makul değerde iken halka açılmaya ilişkin kuantum verimi ($\Phi_{C \rightarrow O} = 0.015$) oldukça düşük ölçüldü. Oysa aktinometre olarak kullanılan A540 bileşiğinin benzer şartlarda kuantum verimleri ($\Phi_{O \rightarrow C}$) ve ($\Phi_{C \rightarrow O}$) sırasıyla 0.2 ve 0.0469 olduğu bilinmektedir [34].

3.3.4 Benzotiyofenli Fulgid Yapısı İçeren Fotokromik Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on, Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) Türevlerinin Sentezi ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi



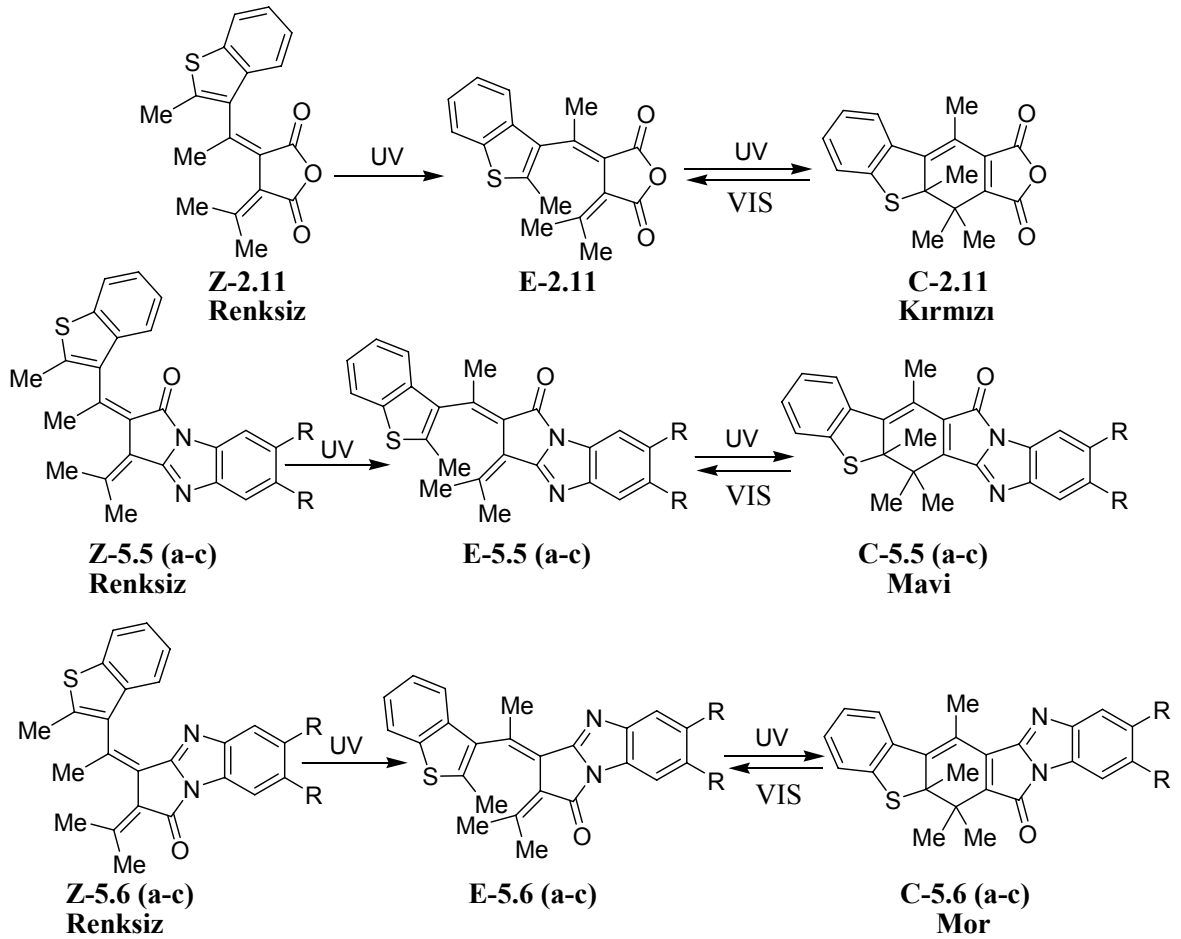
Şekil 3.32 Z-Benzotiyofenfulgidin (Z-2.11) süstitüe 1,2-diaminobenzen ile kondenzasyonlarından fotokromik benzimidazol[1,2a]pirolidin-2-on türevlerinin Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) sentezi.

Z-Fulgid Z-2.11 ve 1,2-diaminobenzen türevleri (R= H, Me; veya MeO) toluen içerisinde geri soğutucu altında ve dean-stark düzeneği kullanılarak kaynatıldı. TLC de 3 tane yeni spot gözlemlendi. İlk iki yeni fotokromik spot izole edildi. Üçüncü spot izole edilip tanımlanamadı.

Bu kısımda sentezlenen fotokromik bileşiklerin Z-2.11, Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) herbiri için toluen içerisinde 1×10^{-4} M'lık standart çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin UV spektrumları çekilerek λ_{max} ve ϵ_{max} değerleri belirlendi. Daha sonra her bir çözelti UV-tüpleri içerisinde UV ışığına (366 nm) maruz bırakıldı. Fotoreaksiyonun sonunda Z-fulgid Z-2.11 çözeltisi kırmızıya, Z-5.5(a-c) ve Z-5.6(a-c) çözeltileri sırasıyla mavi ve mor

renge dönüştüğü gözlemlendi. UV ışığına maruz bırakma işlemi belirli sürelerle yapıldı (örneğin her 3 dakikada bir) ve her defasında numunenin UV-VIS spektrumu ölçüldü. Fotoreaksiyon dengeye ulaştınca (pss hali) reaksiyon durduruldu ve pss halinin λ_{max} ve absorpsiyon değeri belirlendi. İlgili fotoreaksiyon sonucu gerçekleşen dönüşüm Şekil 3.33’de görülmektedir. Bileşiklerin halka açık ve halka kapalı formlar için λ_{max} ve ϵ_{max} değerleri çizelge 3.7’de listelendi.

Halka açık (renksiz hal) ve halka kapalı formların (renkli hal) UV ve UV-VIS spektrumlarını daha iyi karşılaştırabilmek için spektrumlar üst üste çakıştırıldı. Örneğin α -izomerlerden (**Z-5.5b** R=Me)’in 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları Şekil 3.34’de görülmektedir.



Şekil 3.33 Fulgid (**Z-2.11**) ile benzo[d]pirol[1,2-a]benzimidazol-1-on türevlerinin **Z-5.5(a-c)** ve **Z-5.6(a-c)** fotoreaksiyonları.

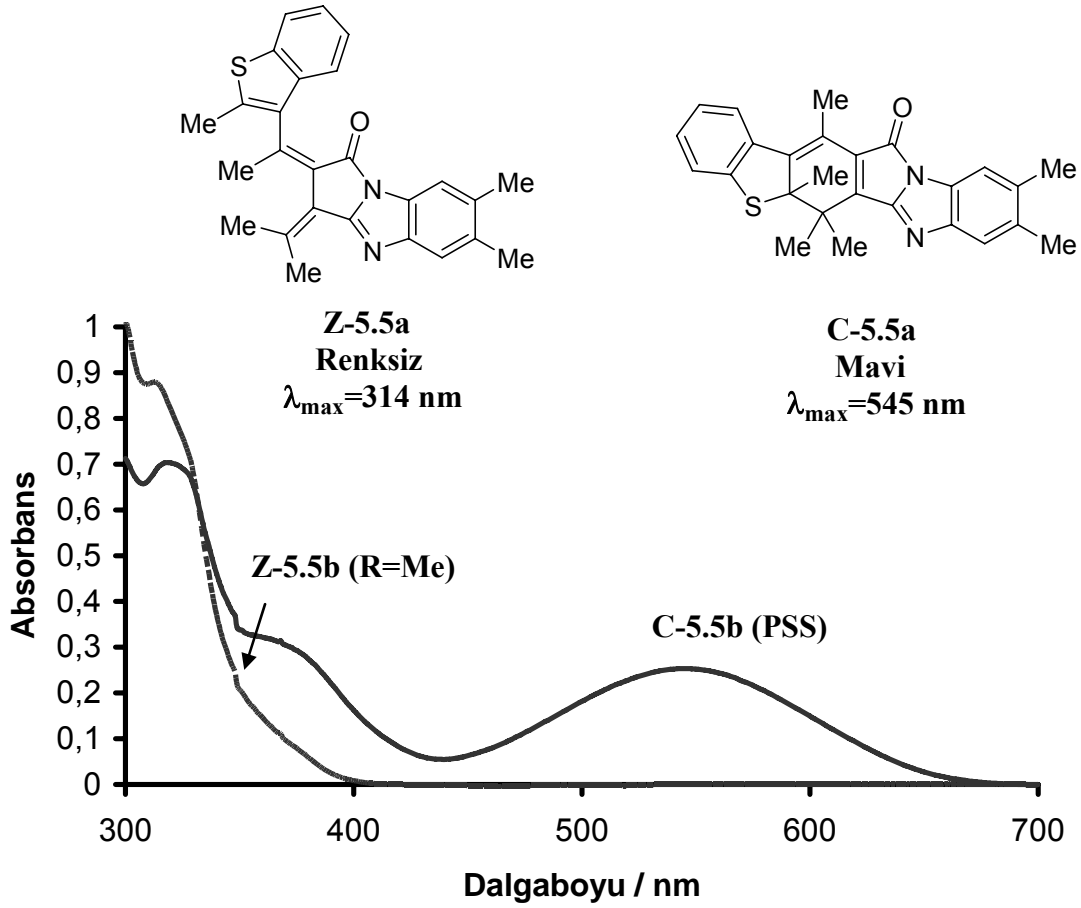
Çizelge 3.7 Z-Benzotiyofenfulgidin (**Z-2.11**), ile benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin **Z-5.5(a-c)** ve **Z-5.6(a-c)** ve bu bileşiklere ait halka kapanmış formların **C-2.11**, **C-5.5(a-c)** ve **C-5.6(a-c)** UV-VIS spektral verileri.

Bileşikler	$\lambda_{\max}/ \text{nm}$ (O-form)	$\epsilon_{\max} / (\text{mol}^{-1}\text{dm}^3 \text{cm}^{-1})$ (O-form)	$\lambda_{\max}/ \text{nm}$ (Pss)	Absorbans (Pss)
Z-2.11	341	9490	-	-
C-2.11	-	-	500	0.119
Z-5.5a	304	8830	-	-
C-5.5a	-	-	538	0.188
Z-5.6a	310	9330	-	-
C-5.6a	-	-	532	0.138
Z-5.5b	314	4060	-	-
C-5.5b	-	-	545	0.253
Z-5.6b	315	3750	-	-
C-5.6b	-	-	516	0.183
Z-5.5c	332	9700	-	-
C-5.5c	-	-	567	0.305
Z-5.6c	351	6070	-	-
C-5.6c	-	-	475	0.550

Çizelge 3.7'den de görüleceği gibi α -izomerler **C-5.5(a-c)**, başlangıç fulgid'e kıyasla **Z-2.11**, yaklaşık 38 ile 70 nm arası daha uzun dalgaboylarında absorpsiyon vermektedir.

Z-Benzotiyofenfulgid **Z-2.11** ile benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin **Z-5.5(a-c)** ve **Z-5.6(a-c)** 366 nm ışıktaki halka kapanmaya ait ($\Phi_{O \rightarrow C}$) kuantum verimleri kimyasal aktinometre olarak kullanılan Aberchrome 540 bileşiği ile kıyaslanarak belirlendi [92].

Benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin halka açılmaya ilişkin kuantum verimleri ($\Phi_{C \rightarrow O}$) oldukça düşük olduğundan sağlıklı ölçüm yapılamadı. Halka kapanmaya ait kuantum verimleri Çizelge 3.8'de listelendi.



Şekil 3.34 α -İzomer **Z-5.5b**'nin 1×10^{-4} M toluen içerisinde fotoreaksiyon öncesi ve fotoreaksiyon sonrası alınmış UV ve UV-VIS spektrumları.

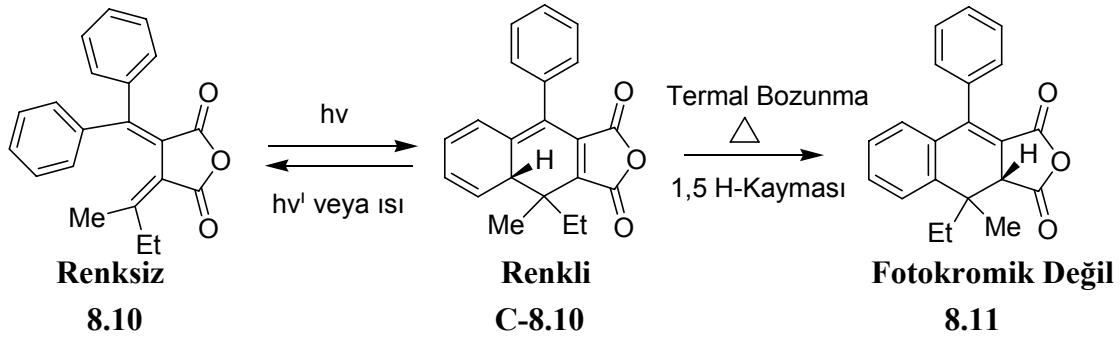
Çizelge 3.8 Z-Benzotiyofenfulgidin (**Z-2.11**) ile benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin **Z-5.5(a-c)** ve **Z-5.6(a-c)** 366 nm ışıktaki halka kapanmaya ait ($\Phi_{O \rightarrow C}$) kuantum verimleri.

BİLEŞİK	($\Phi_{O \rightarrow C}$) 366 NM
Z-fulgid (Z-2.11)	0.32
α -Z-benzimidazol (Z-5.5a)	0.23
β -Z-benzimidazol (Z-5.6a)	0.35
α -Z-benzimidazol (Z-5.5b)	0.16
β -Z-benzimidazol (Z-5.6b)	0.20
α -Z-benzimidazol (Z-5.5c)	0.25
β -Z-benzimidazol (Z-5.6c)	0.38

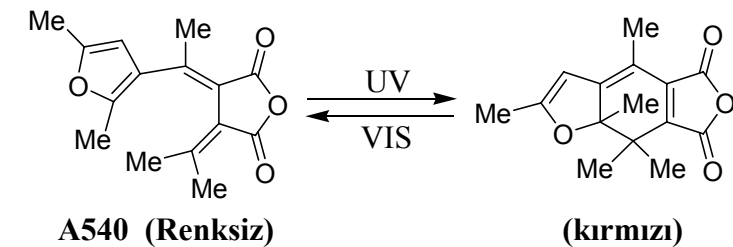
3.3.5 Termal Kararlılık

Fulgidler ve diariletlenler en çok bilinen termal yolla tersinmeyen fotokromik bileşiklerdir. Bu tür bileşikler tekrar yazılabilir optik hafıza sistemleri de dahil olmak üzere muhtemel endüstriyel kullanım alanları nedeniyle çok fazla ilgi çekmektedir. Endüstriyel olarak kullanılabilmesi için bu tür maddeler yorulmaya karşı direnç, termal kararlılık, yüksek kuantum verimi (fotoreaksiyonlar için) vb. birçok önemli özelliğe sahip olması gerekmektedir [87, 88].

Sentezlenen ilk fulgid türevleri örneğin **8.10** [20, 27, 29-31] termal bozunmaya karşı oldukça dayanıksızdır.



Fulgidlerin fotokimyasal ve termal kararlılıklarının iyileştirilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin, aromatik grubun heteroaromatik grup (fural, tiyeniil veya indol vb.) ile yer değiştirilmesi [33, 34, 62] C-8.10'da görülen 1,5-H kaymasını önlemiştir.



Şekil 3.35 A540 Fotokromik bileşiğe ait fotokromizm.

Furilfulgid **A540** (ve benzer heteroaromatik fulgidler) asidik, bazik ve hidroksilik çözücüler dışında termal bozunmaya karşı 100 °C kadar dayanıklıdır (Şekil 3.35) [62].

Hidroksilli çözücüler içerisinde (örneğin H₂O veya R-OH) fulgidler anhidrit grubu üzerinden termal yolla hidrolize uğramaktadır. Fulgidlerdeki anhidrit grubu üzerindeki köprü durumundaki oksijenin süstitüe nitrojen ile yer değiştirilmesi sonucu elde edilen fotokromik fulgimidler hidroksilli çözücüler içerisinde termal yolla hidrolize karşı daha dirençli olduğu görüldü [81].

Bu çalışmada, fulgid **E-2.9**, sentezlenen yeni fulgimid türevi **E-4.2** ve fulgidlerdeki anhidrit grubu üzerindeki her iki oksijen atomunun (karbonil ve köprü durumundaki oksijen) süstitüe nitrojen grubu ile yer değiştirilerek elde edilen yeni sınıf benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevinin **E-5.3** hidroksilli çözücü içerisinde termal bozunmaya karşı dirençleri karşılaştırıldı.

Bu amaç için önce ilgili bileşiklerin (Fulgid, fulgimid ve benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevinin), toluen/etanol (1:2) çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Sonra her bir çözelti UV tüpü içerisine alınarak, UV-VIS spektrometresi ile, oda sıcaklığında 5 dakikada bir absorbans ölçümü yapıldı. Ölçülen absorbans değerleri A/A₀ şeklinde zamana karşı grafiğe geçirildi.

Şekil 3.36'da görüldüğü gibi izomerlerin O-formları, hidroksilli çözelti içerisinde oda sıcaklığında C-formlarına kıyasla daha dirençli olduğu gözlemlendi. Bileşiklerin C-formları belirli oranlarda termal bozunma gösterdi.

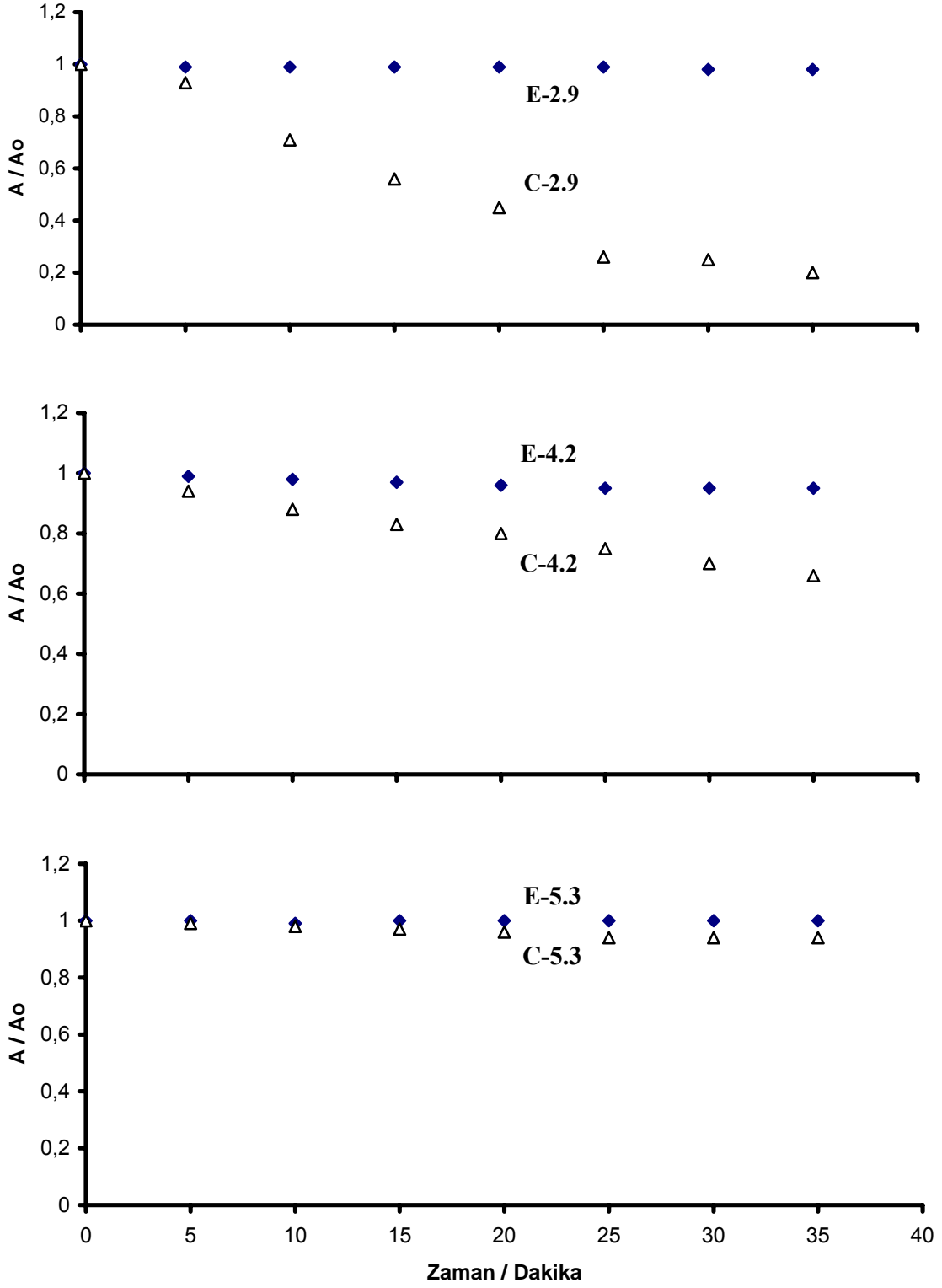
C-Formlar arasında, aynı şartlarda, termal bozunmaya karşı en yüksek direnci benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevinin C-formu **C-5.3** gösterdi.

Örneğin fotokrom **C-5.3** ilgili ortamda 35 dakikada çok az termal bozunmaya uğrarken aynı süre ve aynı şartlar altında fotokrom **C-4.2** %15 ve fotokrom **C-2.9** %80 bozulmuştur.

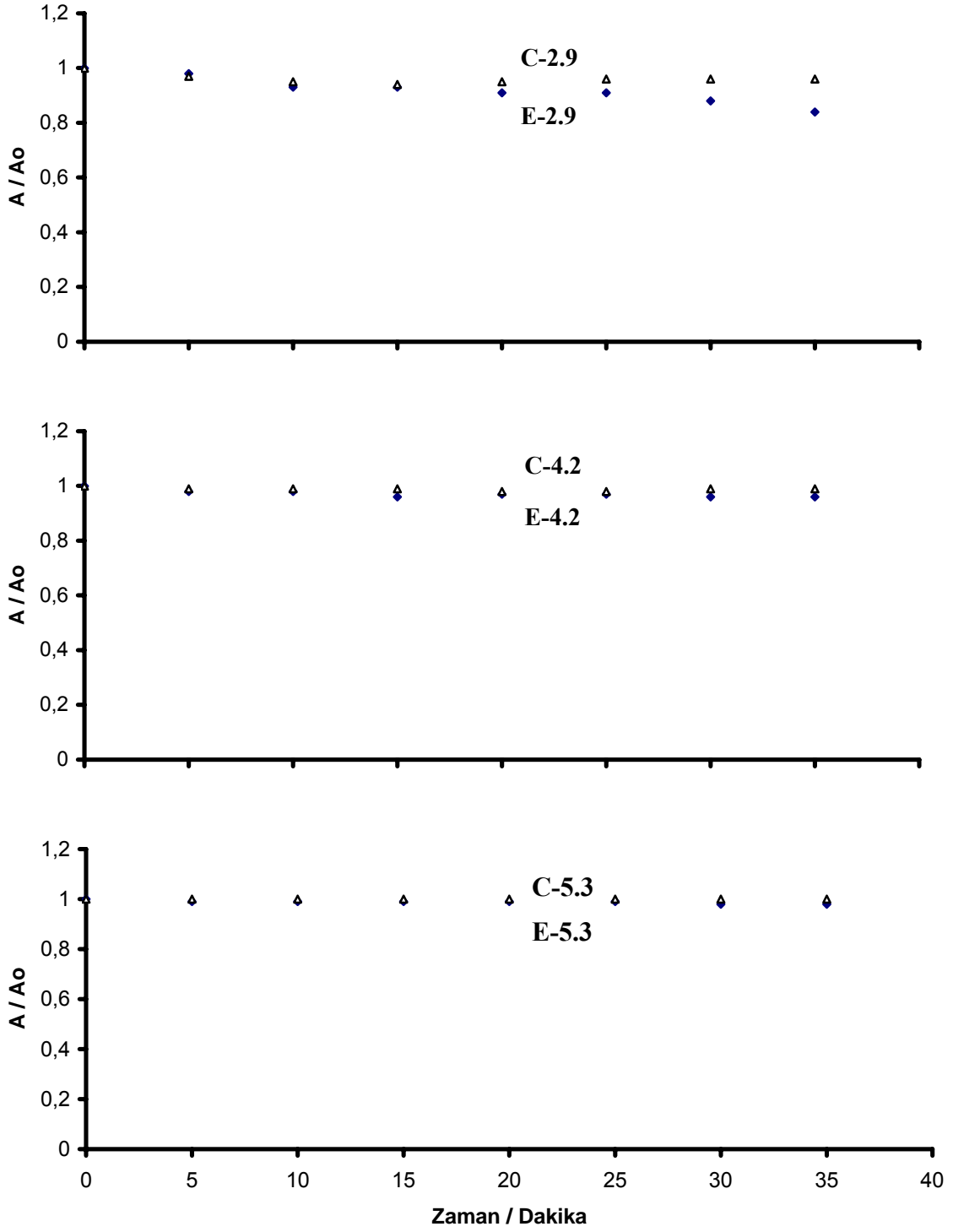
Fulgid ve benzeri fotokromik bileşikler fotokromik özelliklerini çözelti, katı polimer film ve cam içerisinde sergileyebilirler. Fotokromik bileşiklerin fotokromik özellikleri ve termal davranışlarını katı polimer filmler içerisinde incelemek önemlidir. Çünkü fotokromik bileşiklerin optik hafıza sistemlerinde ve diğer endüstriyel amaçlı kullanımlarında katı polimer filmleri halinde olması gerekir [89, 90].

Bu yüzden fulgid **E-2.9**, fulgimid **E-4.2** ve benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin **E-5.3**, 20% lik PMMA (katı polimer film) filmler oluşturuldu ve 80 °C'deki termal davranışları UV-VIS spektrofotometresi ile incelendi (Şekil 3.37).

Polimer matriksi içinde hidroksilli çözeltinin aksine C-formlar E-formlardan daha kararlı olduğu görüldü. Gerçekte her üç izomerin termal kararlılığı yüksek sıcaklığa rağmen oldukça arttı. Bu şartlar altında yeni benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on ve fulgimid türevleri fulgid'e kıyasla oldukça kararlı oldukları gözlemlendi.



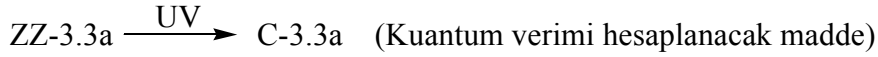
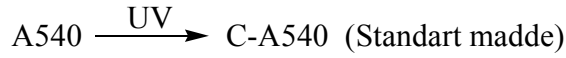
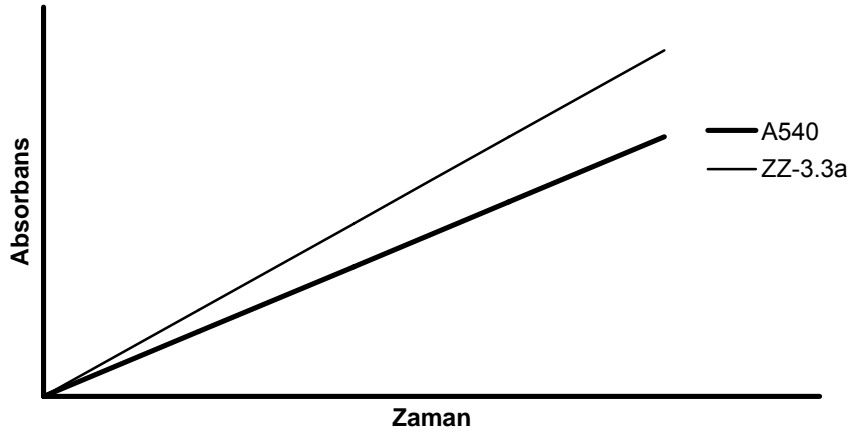
Şekil 3.36 Fulgid **E-2.9**, fulgimid **E-4.2** ve benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin **E-5.3**, 1×10^{-4} M'lık toluen/etanol (1:2) çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında, fotoreaksiyon öncesi E-izomer ve fotoreaksiyon sonrası C-izomerlerinin termal kararlılık eğrileri. A/A_0 : λ_{max} 'da okunan absorbans değerlerinin başlangıç değere oranı olarak verilmiştir.



Şekil 3.37 Fulgid **E-2.9**, fulgimid **E-4.2** ve benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin **E-5.3**, PMMA(polimetilmetakrilat) film (%20 ağırlıkça) içerisinde 80 °C’de, fotoreaksiyon öncesi E-izomer ve fotoreaksiyon sonrası C-izomerlerinin termal kararlılık eğrileri. A/A_0 : λ_{max} ’da okunan absorbans değerlerinin başlangıç değere oranı olarak verilmiştir.

3.3.6 Halka Kapanmaya Ait Kuantum Veriminin Hesaplanması

Aynı koşullar altında, her **A540** ve **ZZ-3.3a** için 1cm'lik UV tüpünde 1×10^{-4} M toluen içerisinde belli süre aralıklarla 366 nm ışığa maruz bırakıldı. Elde edilen absorptans(A) değerleri zamana(t) karşı grafiği çizildi.



$$\phi_c(A540) = 0.20 \text{ } (\lambda_{\max} : 494 \text{ nm})$$

$$\varepsilon(A540) = 8200 \text{ } (\lambda_{\max} : 494 \text{ nm})$$

$$\text{(Eğim)} S = \frac{\Delta A}{\Delta t} \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

$S = \frac{\Delta A}{\Delta t}$ ile **A540** ve **ZZ-3.3a** için eğim(S) bulundu. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak **ZZ-3.3a**

için halka kapanmaya ait kuantum verimi hesaplandı. Φ_C : Halka kapanmaya ait kuantum verimi.

$$\phi_c(ZZ - 3.3a) = \phi_c(A540) \times \frac{S(ZZ - 3.3a) \times \varepsilon(A540)}{\varepsilon(ZZ - 3.3a) \times S(A540)}$$

3.3.7 Sonuçlar

Yeni fotokromik metil siyanoasetat kondanse fulgid türevlerinin halka kapanmış formlarına ait λ_{max} değerleri başlangıç fulgidlerin λ_{max} değerlerine kıyasla 57-83 nm daha uzun dalgaboylarda absorpsiyon vermektedir. Bu grupta yer alan **C-3.3d** bileşiğine ait absorpsiyonun dalgaboyu ~800 nm ye kadar uzanmaktadır. **ZZ-3a** bileşiğine ait halka kapanma ($\Phi_{o\rightarrow c}$ = 0.24) ve açılma ($\Phi_{c\rightarrow o}$ = 0.074) kuantum verimleri standart olarak kullanılan fulgid'e (A540) göre biraz daha yüksek olduğu görüldü.

Sentezlenen yeni fotokromik fulgimid türevlerinin halka kapanmış formlarının λ_{max} değeri başlangıç fulgid'e kıyasla 4-32 nm arasında daha yüksek dalgaboylarda absorpsiyon verdiği gözlendi. Yeni fulgimid türevlerinin fotokreaksiyon kuantum verimleri ölçüldü. Bu türevler içerisinde en iyi sonuç **E-4.1** bileşiğinde gözlendi. **E-4.1** n kuantum verimleri $\Phi_{o\rightarrow c}$ ve $\Phi_{c\rightarrow o}$ sırasıyla 0.42 ve 0.079 olarak belirlendi. Bu değerler standart olarak kullanılan fulgidin (A540) kuantum verimi ile kıyaslandığında iki kat daha yüksek olduğu görüldü.

Fulgidden çıkarak sentezlenen fotokromik benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevleri genel olarak α ve β olmak üzere iki izomer olarak elde edildi. α -İzomerlerin halka kapanmış formları β -izomerlere kıyasla daha uzun dalga boylarda absorpsiyon verdiği görüldü. İzomerlerin halka kapanmış formlarına ait λ_{max} değerleri fulgid'e kıyasla 16-67 nm arasında daha yüksek dalgaboylarda absorpsiyon verdiği görüldü. Yeni benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevlerinin halka kapanma kuantum verimleri ($\Phi_{o\rightarrow c}$) standart olarak kullanılan fulgid'e benzer sonuçlar verirken bu bileşiklerin halka açılma kuantum verimleri ($\Phi_{c\rightarrow o}$) fulgidler ile kıyaslanamayacak kadar küçük olduğu görüldü. Örneğin **E-5.3**'n halka kapanma ($\Phi_{o\rightarrow c}$) ve açılma ($\Phi_{c\rightarrow o}$) kuantum verimleri sırasıyla 0.272 ve 0.015 olarak ölçüldü.

Başlangıç fulgid, sentezlenen yeni fulgimid ve benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevinin oda sıcaklığında hidrosilli özü içerisinde ve 80 C'de polimer film içerisinde termal kararlılıkları karşılaştırıldı.

Fotokromik izomerlerin O-formları (halka açık) hidrosilli zelti içerisinde oda sıcaklığında C-formlarına (halka kapalı) kıyasla daha dirençli olduğu gözlendi. Bileşiklerin

C-formları belirli oranlarda termal bozunma gösterdi. C-Formlar arasında, aynı şartlarda, termal bozunmaya karşı en yüksek direnci benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on türevi gösterdi. Örneğin **C-5.3** izomeri ilgili ortamda 35 dakikada çok az termal bozunmaya uğrarken aynı süre ve aynı şartlar altında **C-4.2** izomeri (fulgimid) %15 ve **C-2.9** izomeri (fulgid) %80 bozuldu.

İzomerlerin, polimer film içinde hidroksilli çözücünün aksine, C-formları E-formlardan daha kararlı olduğu görüldü. Gerçekte her üç izomerin termal kararlılığı yüksek sıcaklığa rağmen oldukça arttı. Bu şartlar altında yeni benzimidazol[1,2-a]pirolidin-2-on ve fulgimid türevleri fulgid'e kıyasla oldukça kararlı oldukları gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- [1] **Bouas-Laurent, H. and Dürr H.** (2001) Organic Photochromism. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No: 4, pp. 639- 665.
- [2] **Fritzsche, J.** (1867) *Comptes Rendus Acad. Sci.*, Paris, 69, pp. 1035.
- [3] **Ter Meer, E.** (1876) Über Dinitroverbindungen der Fettreihe. *Annalen. Chem.* 181, pp. 1-22.
- [4] **Phipson, T.L.** (1881) *Chem. News* 43, pp. 283.
- [5] **Markwald, W.Z.** (1899) *Phys. Chem.* 30, 140.
- [6] (a) **Hirshberg, Y.** (1950) *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 231, pp. 903.
(b) **Hirshberg, Y.** (1956) Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, pp. 2304-2312.
- [7] **Yokoyama, Y.** (2000) Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.*, 100, pp. 1717-1739.
- [8] **Yokoyama, Y. and Kose M.** (2004) Fulgides and Related Systems. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Second edition*, CRC Press, W. Horspool and Francesco Lenci (editors), Chapter 86, pp. 1-13.
- [9] **Irie, M.** (2000) Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.*, 100, 1685-1716.
- [10] **Stobbe, H.** (1911) Die Fulgide. *Annalen*, 380, pp. 1.
- [11] **Heller, H.G.** (1986) New fatigue-resistant organic photochromic materials. *Spec. Publ., R. Soc. Chem., Fine Chem. Electron. Ind.*, 60, 120-135.
- [12] **Heller, H.G.** (1994) Fulgides and related systems. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool, W. M. and Song, P. S., Eds., CRC Press, Boca Raton, Fl, chapter 13.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [13] **Stobbe, H.** (1905) Die Farbe der Fulgensauren und Fulgides. *Chem. Ber.*, 38, pp. 3673.
- [14] **Dunnigan, D.A., Johnson, W.S. and McClaskey, A.L.** (1950) The Mechanism of the Stobbe Condensation. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, pp. 514-517.
- [15] **Johnson, W.S., Daub, G.H.** (1951) *Org. Reactions*, 6, pp. 1-73.
- [16] **Uchida, S., Yokoyama, Y., Kiji, J., Okano, T., Kitamura, H.** (1995) Electronic Effects Of Substituents On Indole Nitrogen On The Photochromic Properties Of Indolylfulgides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, pp. 2961-2967.
- [17] **Yokoyama, Y., Goto, T., Inoue, T., Yokoyama, M., Kurita, Y.** (1988) Fulgides as Efficient Photochromic Compounds. Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of Furylfulgides in the Photoreaction. *Chem. Lett.*, pp. 1049-1052.
- [18] **Gendy, A., M.E., Mallouli, A., Lepage, Y.** (1980) *Synthesis*, pp. 898-899.
- [19] **Elbe, H.L., Köbrich, G.** (1974) *Chem. Ber.*, 107, pp. 1654-1666.
- [20] **Hart, R.J. and Heller, H.G.** (1972) Overcrowded molecules. Part VII. Thermal and photochemical reactions of photochromic (E)- and (Z)-benzylidene(diphenyl methylene)-succinic anhydrides and imides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1321-1324.
- [21] **Heller, H.G., Koh, K., Kose, M. and Rowles, N.** (1999) "Photochromics by design: The art of molecular tailoring". in *Dye & pigment chemistry (Colour science 98 : Proceedings of the international conference & exhibition, Harrogate, April 1-3, 1998)* Edited by J. Griffith, University of Leeds Print Services, Leeds/ U.K., pp. 147-156.
- [22] **Heller, H.G., Harris, S.A., Johncock, W., Oliver, S.N., Strydom, P.J. and Whittall, J.** (1985) Photochromic heterocyclic fulgides. Part 4. The Thermal and Photochemical reactions of (E)-isopropylidene-[α -2-and 3-(3-thienyl)ethylidene]-succinic anhydrides and related compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 957-961.
- [23] **Yokoyama, Y., Okuyama, T., Yokoyama, Y. and Asami M.** (2001) Highly diastereoselective photochromic cyclization of an indolylfulgide derivative possessing C₂-symmetric chiral diol as an auxiliary. *Chem. Lett.*, 1112.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [24] **Liang, Y., Dvornikov, A.S., Rentzepis, P.M.** (2001) Photochemistry of Photochromic 2-indolylfulgides with Substituents at the 1'-position of Indolylmethylene moiety. *J. of Photochem. and Photobiology A: Chem.* 146, pp. 83-93.
- [25] **Santiago, A., Becker, R.S.** (1968) Photochromic fulgides. Spectroscopy and mechanism of photoreactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, pp. 3654-3658.
- [26] **Hoffmann, R. and Woodward, R.B.** (1968) Conservation of orbital symmetry. *Accounts. Chem. Res.*, 1, pp. 17-22.
- [27] **Hart, R.J., Heller, H.G. and Salisbury, K.** (1968) The Photochemical Rearrangements of Some Photochromic fulgimides. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 24, pp. 1627-1628.
- [28] **Hart, R.J., Heller, H.G.** (1972) Overcrowded molecules. Part VII. Thermal and photochemical reactions of photochromic (E)- and (Z)-benzylidene(diphenyl methylene)-succinic anhydrides and imides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 1321-1324.
- [29] **Heller, H.G., Szewczyk, M.** (1974) Overcrowded molecules. Part X. Photoreactions of photochromic (α -phenylethylidene)(substituted methylene)succinic anhydrides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 1487-1492.
- [30] **Hart, R.J., Heller, H.G., Megit, R.M., Szewczyk, M.J.** (1975) Overcrowded molecules. Part XIII. Thermally stable photochromic systems involving (E)-2-isopropylidene-3-(naphthylmethylene)succinic anhydrides and N-phenylimides. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 2227-2232.
- [31] **Darcy, P.J., Hart, R.J., Heller, H.G.** (1978) Overcrowded molecules. Part 14. Photochromic systems involving (Z)-1-methylpropylidene(diphenylmethylene) succinic and (E)-3,5-dimethoxybenzylidene(alkyl-substituted methylene)succinic anhydrides. *J. Chem Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 571-576.
- [32] **Heller, H.G., Megit, R.M.** (1974) Overcrowded molecules. Part IX. Fatigue-free photochromic systems involving (E)-2-Isopropylidene-3-(mesitylmethylene)succinic anhydride and N-phenylimide. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 923-927.
- [33] **Heller, H.G., Oliver, S.** (1981) Photochromic heterocyclic fulgides. Part 1. Rearrangement reactions of (E)- α -3-furylethylidene(isopropylidene)succinic anhydride. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 197-201.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [34] **Darcy, P.J., Heller, H.G., Strydom, P.J., Whittall, J.** (1981) Photochromic heterocyclic fulgides. Part 2. Electrocyclic reactions of (E)- α -2,5-dimethyl-3-furylethylidene(alkyl-substituted methylene)succinic anhydrides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 202-205.
- [35] **Kaftory, M.** (1984) Photochromic and Thermochemical Compounds, I. Structures of (E) and (Z) isomers of 2-isopropyl-3-[1-(2-methyl-5-phenyl-3-thienyl)ethylidene]succinic anhydride, $C_{20}H_{18}O_3S$, and the photoproduct 7,7a-dihydro-4,7,7,7a-tetramethyl-2-phenyl benzo [b] thiophene-5,6-dicarboxylic anhydride (P), $C_{20}H_{18}O_3S$. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, C40, pp. 1015-1019.
- [36] **Yokoyama, Y., Goto, T., Inoue, T., Yokoyama, M., Kurita, Y.** (1988) Fulgides as Efficient Photochromic Compounds. Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of Furylfulgides in the Photoreaction. *Chem. Lett.*, pp. 1049-1052.
- [37] **Yokoyama, Y., Inoue, T., Yokoyama, M., Goto, T., Iwai, T., Kera, N., Hitomi, I., Kurita, Y.** (1994) Effects of Steric Bulkiness Of Substituents On Quantum Yields of Photochromic Reactions of Furylfulgides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, pp. 3297-3303.
- [38] **Yokoyama, Y., Kurita, Y.** (1994) Photochromism of Fulgides And Related-Compounds. *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. A*, 246, pp. 87-94.
- [39] **Kiji, J., Okano, T., Kitamura, H., Yokoyama, Y., Kubota, S., Kurita, Y.** (1995) Synthesis And Photochromic Properties Of Fulgides With A T-Butyl Substituent on The Furylmethylidene or Thienylmethylidene Moiety. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, pp. 616-619.
- [40] **Heller, H.G.** (1983) *IEE Proc.*, 130, Pt. I, pp. 209-211.
- [41] **Glaze, A.P., Heller, H.G., Whittall, J.** (1992) Photochromic heterocyclic fulgides. Part 7. (E)-Adamantylidene-[1-(2,5-dimethyl-3-furyl)ethylidene]succinic anhydride and derivatives: model photochromic compounds for optical recording media. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 591-594.
- [42] **Kaneko, A., Tomoda, A., Ishizuka, M., Suzuki, H., Matsushima, R.** (1988) Photochemical Fatigue Resistances and Thermal Stabilities of Heterocyclic Fulgides in PMMA Film. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, pp. 3569-3573.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [43] Suzuki, H., Tomoda, A., Ishizuka, M., Kaneko, A., Furui, M., Matsushima, R. (1989) Photochromism of 4-Oxazolyl Fulgides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, pp. 3968-3971.
- [44] Tomoda, A., Kaneko, A., Tsuboi, H., Matsushima, R. (1992) Photochromism of Heterocyclic Fulgides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, pp. 1262-1267.
- [45] Yokoyama, Y., Tanaka, T., Yamane, T., Kurita, Y. (1991) Synthesis and Photochromic Behavior of 5-Substituted Indolylfulgides. *Chem. Lett.*, pp. 1125-1128.
- [46] Tomoda, A., Kaneko, A., Tsuboi, H., Matsushima, R. (1993) Photochromism of Heterocyclic Fulgides. IV. Relationship between Chemical Structure and Photochromic Performance. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, pp. 330-333.
- [47] Uchida, S., Yokoyama, Y., Kiji, J., Okano, T., Kitamura, H. (1995) Electronic Effects of Substituents on Indole Nitrogen on the Photochromic Properties of Indolylfulgides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, pp. 2961-2967.
- [48] Yokoyama, Y., Serizawa, T., Suzuki, S., Yokoyama, Y., Kurita, Y. (1995) Fulgenolides. Thermally Irreversible Photochromic Lactones with Large Quantum Yields of Photoreactions. *Chem. Lett.*, 24, pp. 17-18.
- [49] Heller, H.G., Hughes, D.S., Hursthouse, M.B. and Rowles, N.G. (2000) Thermally stable fatigue resistant near infrared active photochromic compounds, exemplified by 6-amino-7-cyano-3-(dicyclopropylmethylene)-4-(2,5-dimethyl-3-furyl)-benzofuran-2(3H)-one. *Chem. Commun.*, pp. 1397-1398.
- [50] Heller, H.G., Koh, K., Kose, M. and Rowles, N. (1997) The design and development of new thermally stable infra-red active photochromic compounds. *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. A*, Vol. 297, pp. 73-80.
- [51] Yokoyama, Y., Sugiyama, K., Yamada, S., Takimoto, H., Kurita, Y. (1994) Fulgenates. A New Class of Fulgide-Related Thermally Irreversible Photochromic System. *Chem. Lett.*, 23, pp. 749-752.
- [52] Yokoyama, Y., Ohmori, T., Yokoyama, Y., Okuyama, T., Uchida, S. (1997) Abstracts of 7th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry. Kyoto; *The Kinki Chemical Society*: Japan, pp. 351.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [53] **Davidse, P.A., Dillen, J.L. M.** (1990) The photochemical reaction of (E,E)-dibenzylidenesuccinic thioanhydride: A spectroscopic and structural study. *Heteroatom Chem.*, 1, pp. 281-289.
- [54] **Davidse, P.A., Dillen, J.L.M.** (1993) The photochemical properties of the mono- and dithioimide derivatives of (E,E)-dibenzylidene-N-phenylsuccinimide. *Heteroatom Chem.*, 4, pp. 297-304.
- [55] **McCabe, R.W., Parry, D.E., Saberi, S.P.** (1993) Organometallic fulgides. Part 1. Synthesis and photochemistry of ferrocenyl fulgides [ferrocenylethylidene(isopropylidene)succinic anhydrides]. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, pp. 1023-1029.
- [56] **McCabe, R.W., Saberi, S.P.** (1995) Fulgides as ligands 1. Synthesis and photochemistry of tricarbonyl- ν^6 -fulgide chromium(0) complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 228, pp. 215-218.
- [57] **Aldoshin, S.M., Utenyshev, A.N., Metelitsa, A.V., Knyazhan-skii, M.I., Lyashik, O.T., Medyantseva, E.A., Minkin, V.I.** (1996) *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 47, pp. 2301-2305.
- [58] **Asiri, Abdullah M.A., Heller, H.G., Hursthouse M.B. and Karalulov A.** (2000) Tribochromic compounds, exemplified by 3-dicyclopropylmethylene-5-dicyanomethylene-4-diphenylmethylenetetrahydrofuran-2-one. *Chem. Commun.*, 799-800.
- [59] **Malatesta, V.** (1999) "Photodegradation of Organic Photochromes" in Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti (Eds.), Plenum, New York, Vol. 2, Chapter 2.
- [60] **Verhoeven, J.W.** (1996) Glossary of Terms used in Photochemistry. *Pure Appl. Chem.* 68, pp. 2223.
- [61] **Braun, A., Maurette, M.T., Oliveros, E.** (1991) Photochemical Technology. Wiley, Chichester.
- [62] **Heler, H.G. and Langan, J.R.** (1981) Photochromic heterocyclic fulgides. Part 3. The use of (E)- α -(2,5-dimethyl-3-furylethylidene) (isopropylidene) succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, pp. 341-343.
- [63] **Heller, H.G.** (1978) *Chem. Ind. (Lonson)*, pp. 193-196.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [64] Tomoda, A., Tsuboi, H., Kaneko, A., Matsushima, R. (1992) *Nippon Kagaku Kaishi*, pp. 1071-1077.
- [65] Matsui, F., Taniguchi, H., Yokoyama, Y., Sugiyama, K., Kurita, Y. (1994) Application of Photochromic 5-Dimethylaminoindolylfulgide to Photon-Mode Erasable Optical Memory Media with Non-Destructive Readout Ability Based on Wavelength Dependence of Bleaching Quantum Yield. *Chem. Lett.*, 23, pp. 1869-1872.
- [66] Perin, D.D., Armarego, W.L.F. (1988) Purification of Laboratory Chemicals. 3rd Edition Butterworth-Heinemann.
- [67] Vogel, A.I., Furniss, B.S. (1989) Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 5th edition, Longman: London, New York.
- [68] Overberger, C.G., Roberts, C.W. (1949) The Preparation of 2-Alkyl-1,4-butanediols¹. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, pp. 3618-3621.
- [69] (a) Glaze, A.P. (1983) Ph. D. Thesis, University of Wales, Aberystwyth.
(b) Köse, M. (1998) Optically Active and Infrared Active Photochromic Systems, *A Thesis Submitted For The Degree of Doctor of Philosophy*, The University of Wales, Cardiff, pp. 160.
- [70] Heller, H.G., Hughes, D.S., Hursthouse, M.B., Koh, K.V.S. (1994) A New Class of Photochromic Compounds exemplified by E-5-Dicyanomethylene-4-(dialkyl and dicycloalkyl)methylene[1-(2,5-dimethyl-3-furyl) and (2-methyl-5-phenyl-3-thienyl) ethylidene] tetrahydrofuran-2-ones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 2713-2714.
- [71] Tadros, M. (2000) Photochromic Fulgides: Transformation of the Non-photochromic (Z)-Isomer of a Fulgide into a Highly Photochromic (E)-Isomer via Structural Modification Involving Enhanced Conjugation. *J. Heterocyclic Chem.*, 37, pp. 1439-1441.
- [72] Heller, H.G., Koh, K.S.V., Kose, M. and Rowles, N. G. (2001) Photochromics by Design-The art of Molecular Tailoring. *Advances in colour Science and Technology*, 5, pp. 6-11.
- [73] Moore, J.A., Kim, J.H. (1991) A New Anhydride Analog. *Tetrahedron Letters*, 32, pp 3449-3452.
- [74] Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C. (1981) *Spectrometric Identification of Organic Chemistry*, 4th cd., New York: Wiley.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

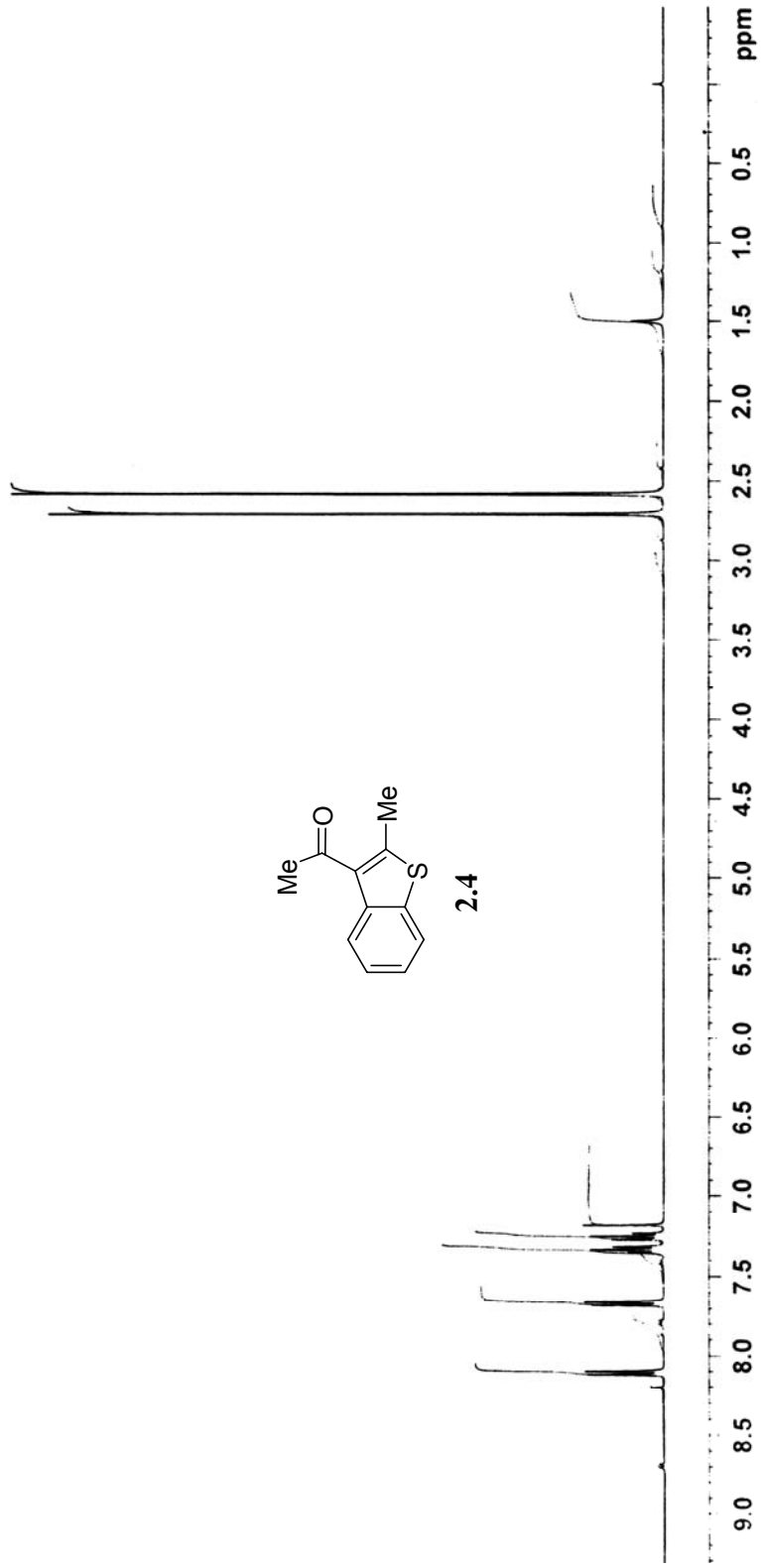
- [75] **Goldschmidt, S., Riedle, R., Reichardt, A.** (1957) Über Die Bisdiphenylenfulgide und die Spaltung der Bisdiphenylenfulgensäure in Optisch Aktive Komponenten. *Annalen*, pp. 121-132.
- [76] **Cabrera, I., Dittrich, A., Ringsdorf, H.** (1991) Thermally irreversible Photochromic Liquid Crystal Polymers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30, pp. 76-78.
- [77] **Liang, Y., Dvornikov, A.S. and Rentzepis, P.M.** (2000) Photochromic Cross-linked Copolymer Containing Thermally Stable Fluorescing 2-İndolyfulgimide. *Chem. Commun.*, 2000, pp. 1641-1642.
- [78] **Walz, J., Ulrich, K., Port, H., Wolf, H.C., Wonner, J., Effenberger, F.** (1993) Fulgides as Switches for Intramolecular Energy Transfer. *Chem. Phys. Lett.*, pp. 321-324.
- [79] **Willner, I., Rubin, S., Wonner, J., Effenberger, F., Bauerle, P.** (1992) Photoswitchable binding of substrates to proteins: photoregulated binding of alpha-D-mannopyranose to concanavalin A modified by a thiophenefulgide dye. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, pp. 3150-3151.
- [80] **Willner, I., Lion-Digan, M., Rubin, S., Wonner, J., Effenberger, F., Bauerle, P.** (1994) Photoregulation of alpha-chymotrypsin activity in organic media: effects of bioimprinting. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 59, pp. 491-496.
- [81] **Matsushima, R., Sakaguchi, H.J.** (1997) Comparison of the Photochromic Properties of Fulgides and Fulgimides. *Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 108, pp. 239-245.
- [82] **Shar Saad Al-Shihry, S.** (1993) Optically Active Photochromic Fulgides, A Thesis Submitted For The Degree of Doctor of Philosophy, The University of Wales, Cardiff.
- [83] **Liang, Y., Dvornikov, A.S. and Rentzepis, P.M.** (1999) Synthesis of Photochromic Fluorescing 2-İndolyfulgimides. *Tetrahedron Letters*, 40, pp. 8067-8069.
- [84] **Dawans, F. and Marvel, C.S.** (1965) Polymers from *ortho* aromatic tetraamines and aromatic dianhydrides. *Journal of Polymer Science: Part A*, Vol. 3, pp. 3549-3571.
- [85] **Young, P.R.** (1972) *J. Heterocycl. Chem.*, 9, pp. 371.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

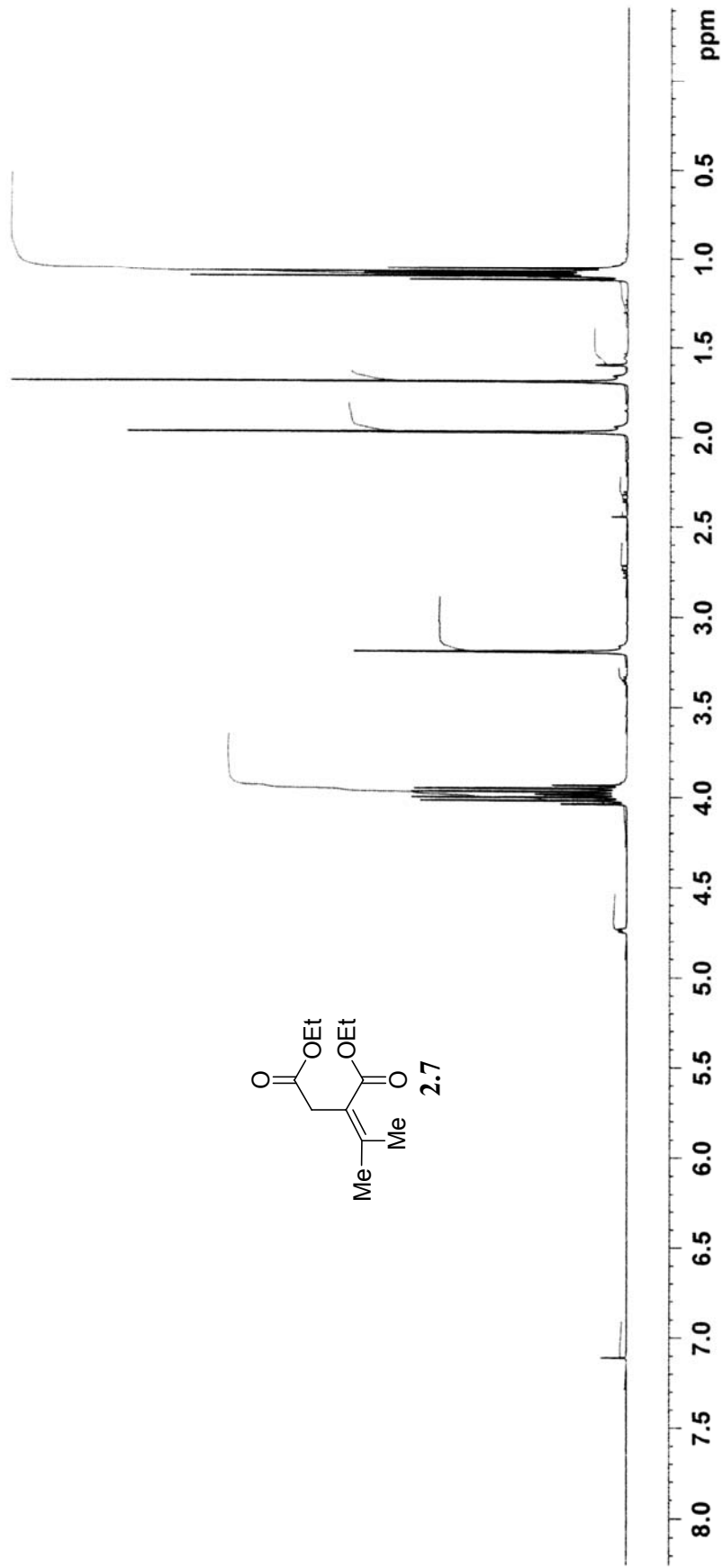
- [86] **Patel, K.M., Patel, V.H., Patel, M.P. and Patel, R.G.** (2002) Monoazo disperse dyes derived from 11H-7-amino-2-chloro-isoindolo[2,1-a] benzimidazole-11-one. *Dyes and Pigments*, 55, pp. 53-58.
- [87] **Dürr, H.** (1989) *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, pp. 413-437.
- [88] **Feringa, B.L., Jager, W.F., De Lange, B.** (1993) Organic materials for reversible optical data storage. *Tetrahedron*, 49, pp. 8267-8310.
- [89] **Asiri, A.M.** (2001) Photochromic Properties of a Vacuum-deposited Film of (E)-dicyclopropylmethylene-(2,5-dimethyl-3-furylethylidene)-succinicanhydride. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 146, pp. 133-135.
- [90] **Glaze, A.P., Harris, S.A., Heller, H.G., Johncock, W., Oliver, S.N., Strydom, P.J. and Whittall, J.** (1985) Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 4 ¹The Thermal and Photochemical Reactions of (E)-Isopropylidene-[α -(2- and -(3-thienyl)ethylidene)succinic Anhydrides and Related Compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, pp. 957-961.
- [91] **Heler, H.G.** (1991) Photochromics For the Future. *Electronic Materials, From Silicon to Organics Edited by L. S. Miller and J. B. Mullin*(Plenum Publishing Corporation, New York, pp. 479-480.
- [92] **Kose, M., Orhan E., Büyükgüngör, O.** (2007) Synthesis of Novel Photochromic Methyl Cyanoacetate-Condensed Fulgide Derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, in press.
- [93] **Kose, M., Orhan E.** (2006) Studies on photochromic benzimidazol [1,2-a]pyrrolidin-2-ones from the condensation of 2-methyl-3-benzothienyl ethylidene-(isopropylidene)succinicanhydride with 1,2-diaminobenzenes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177, pp. 170-176.

EK AÇIKLAMALAR A

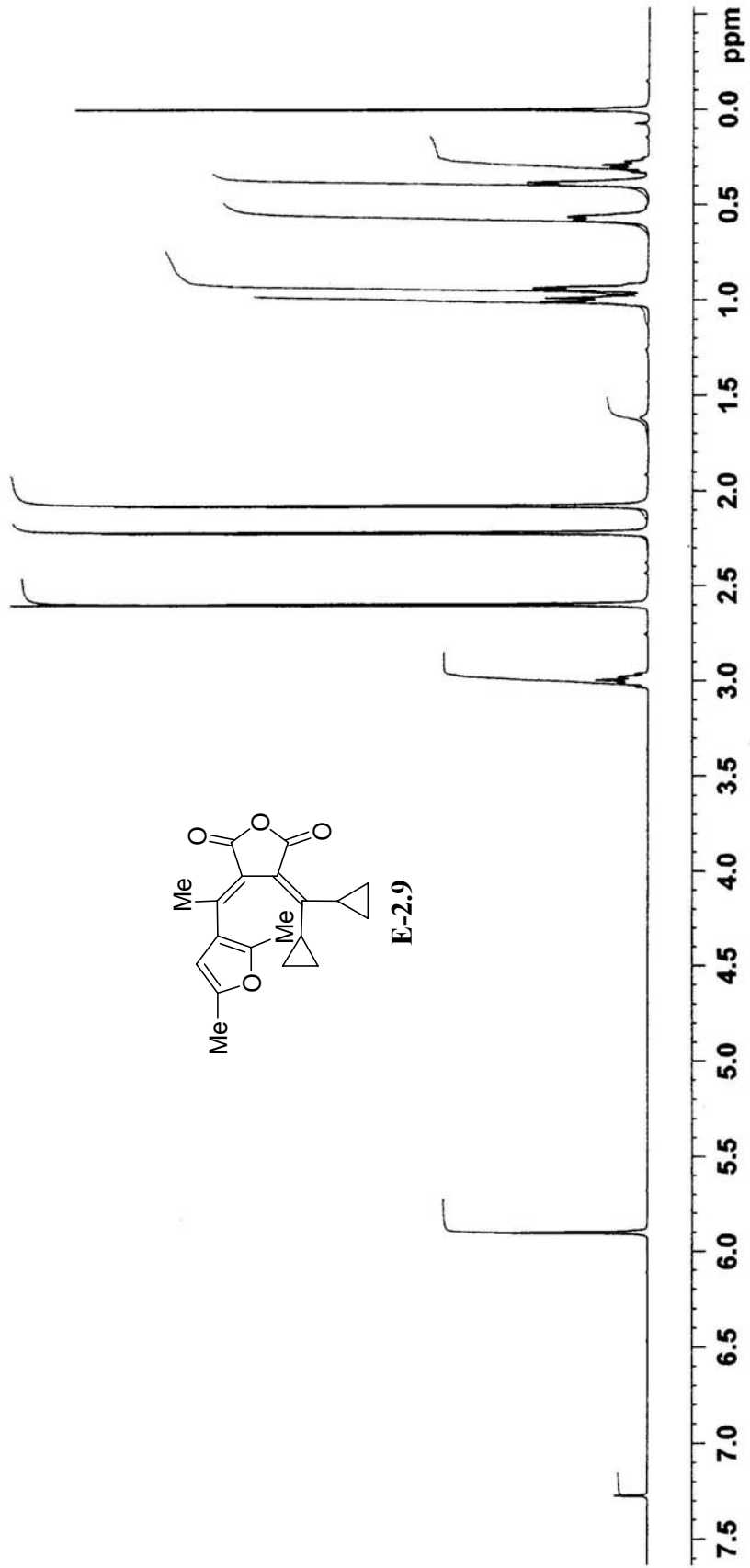
**SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN ÖRNEK
NMR (¹H, ¹³C VE DEPT) SPEKTRUMLARI**



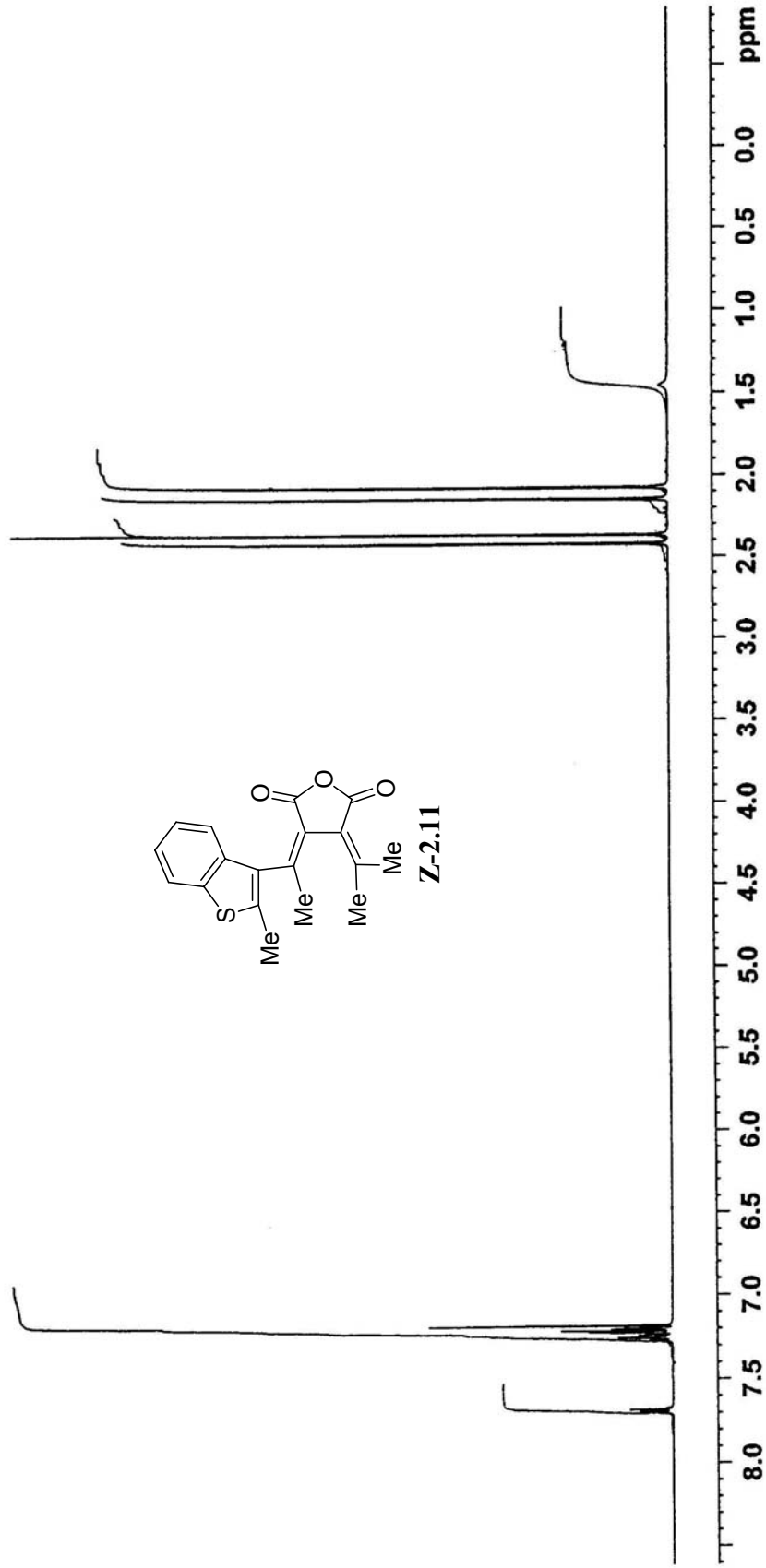
Şekil A.1 2.4'ün ^1H NMR spektrumu.



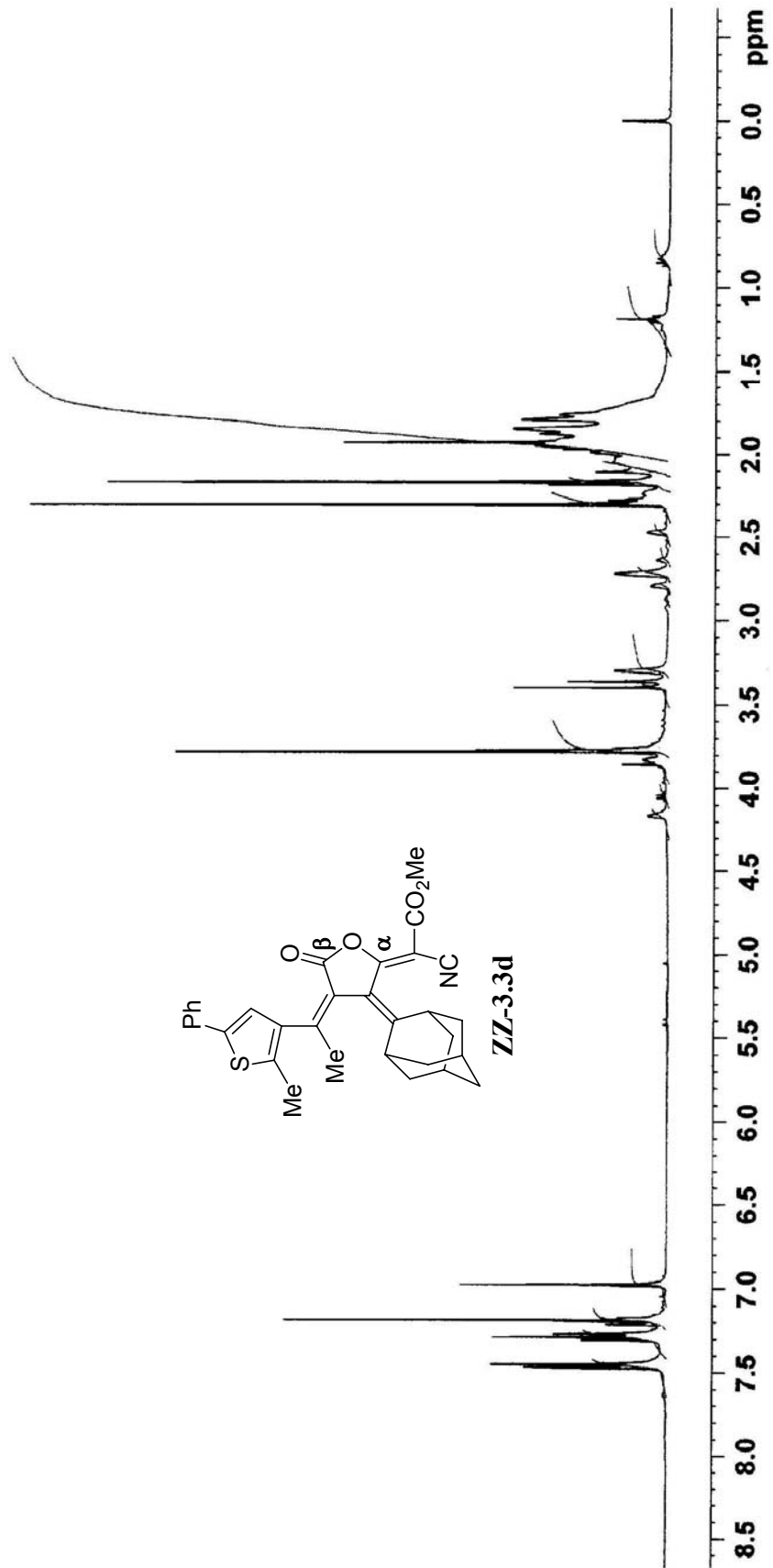
Şekil A.2 2.7' nin ¹H NMR spektrumu.



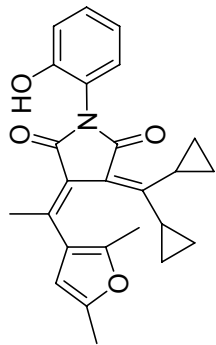
Şekil A.3 E-2.9'un ¹H NMR spektrumu.



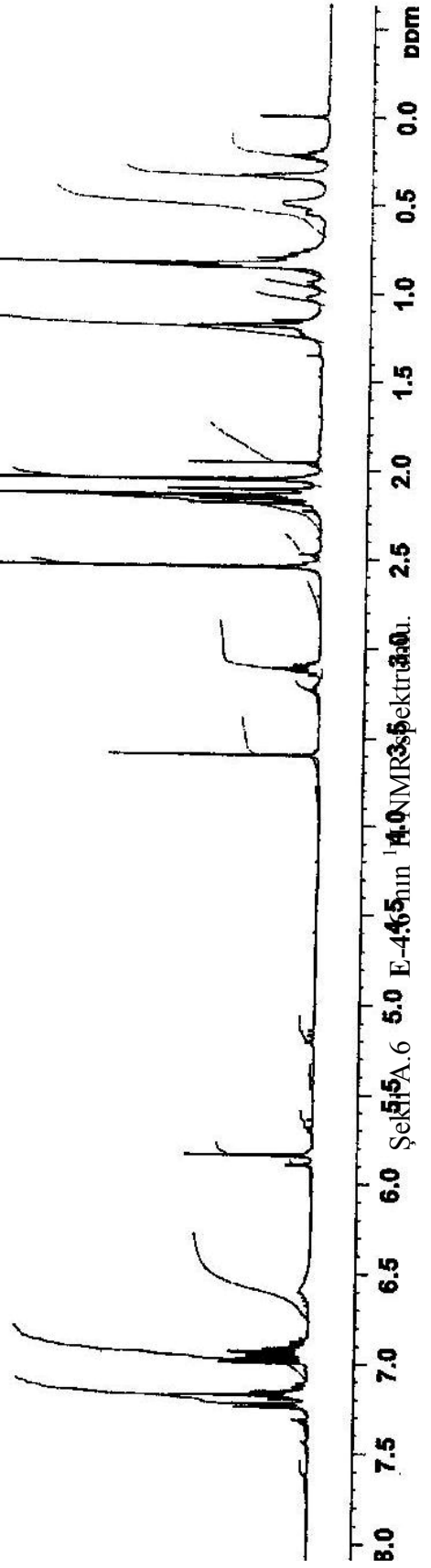
Şekil A.4 Z-2.11'in ¹H NMR spektrumu.

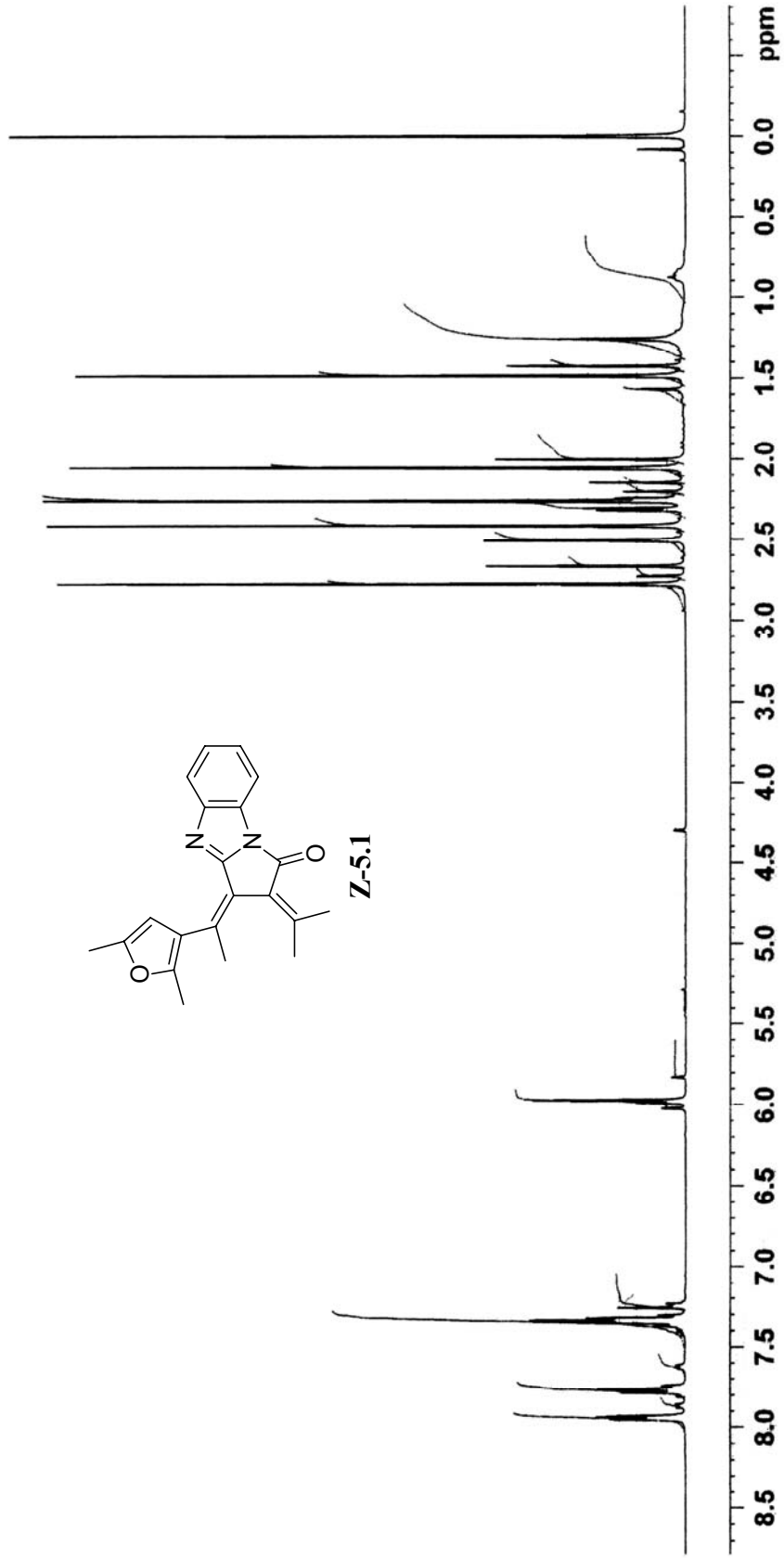


Şekil A.5 **ZZ-3.3d**'nin ¹H NMR spektrumu.

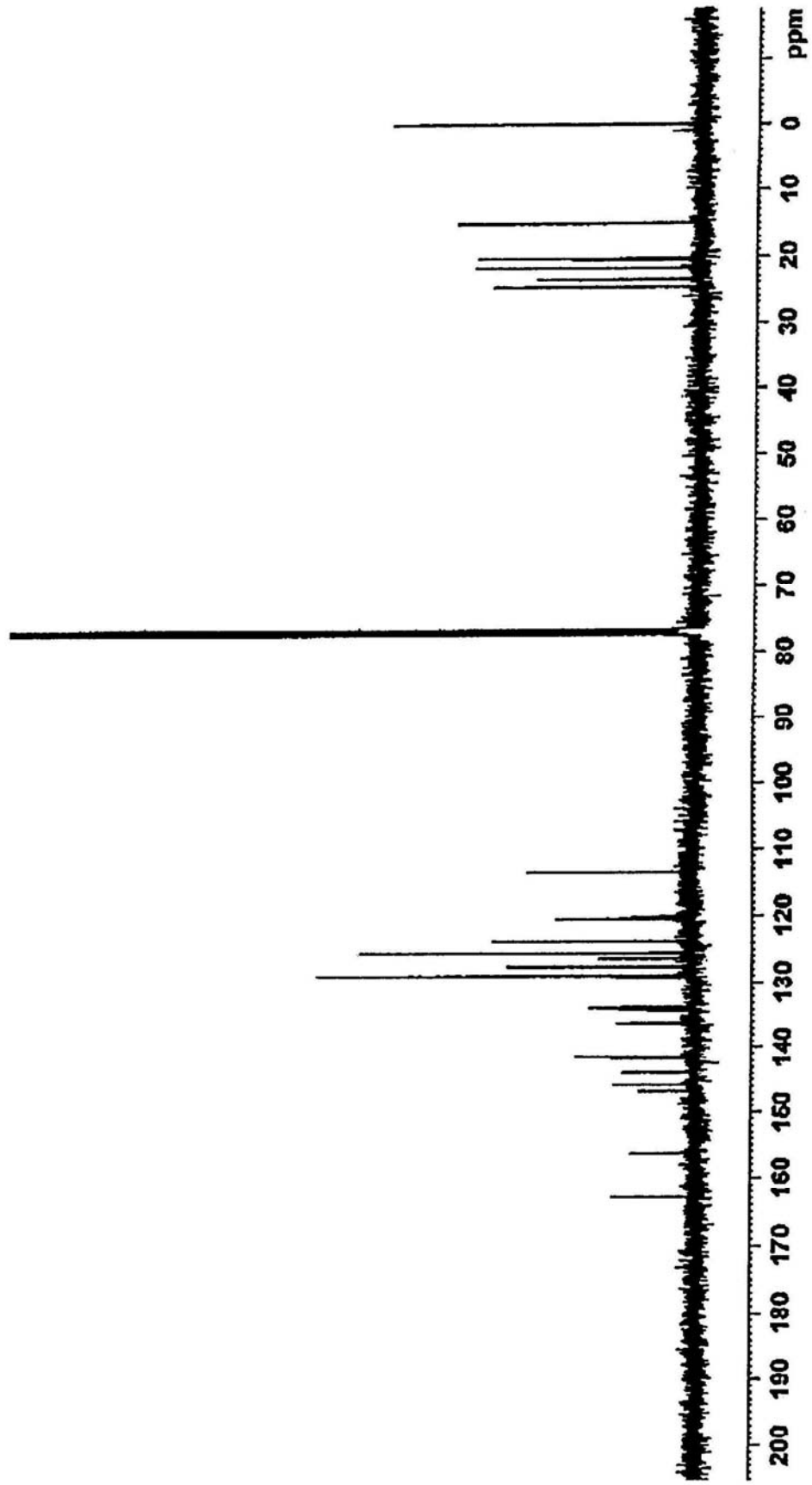


E-4.6

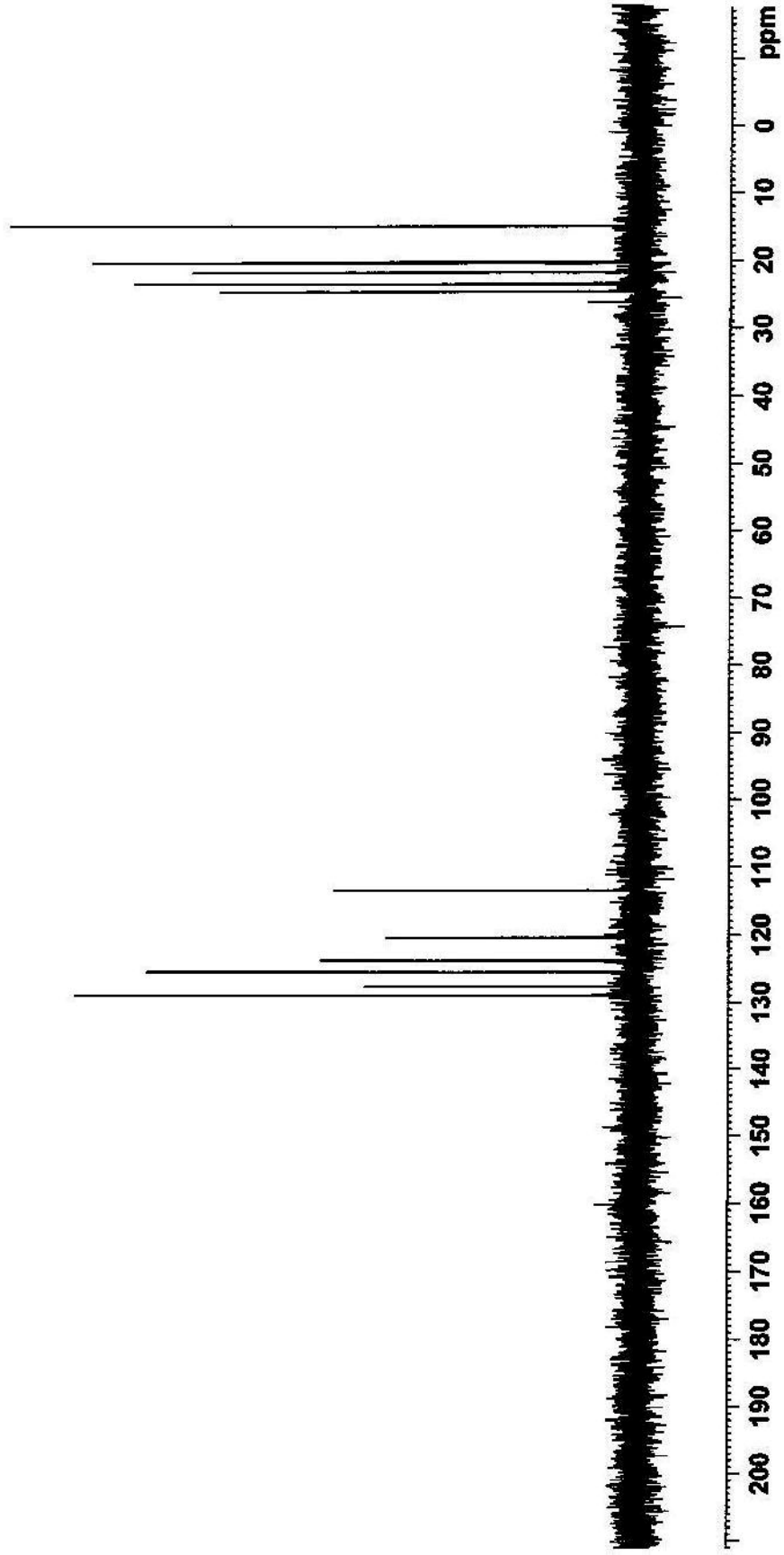




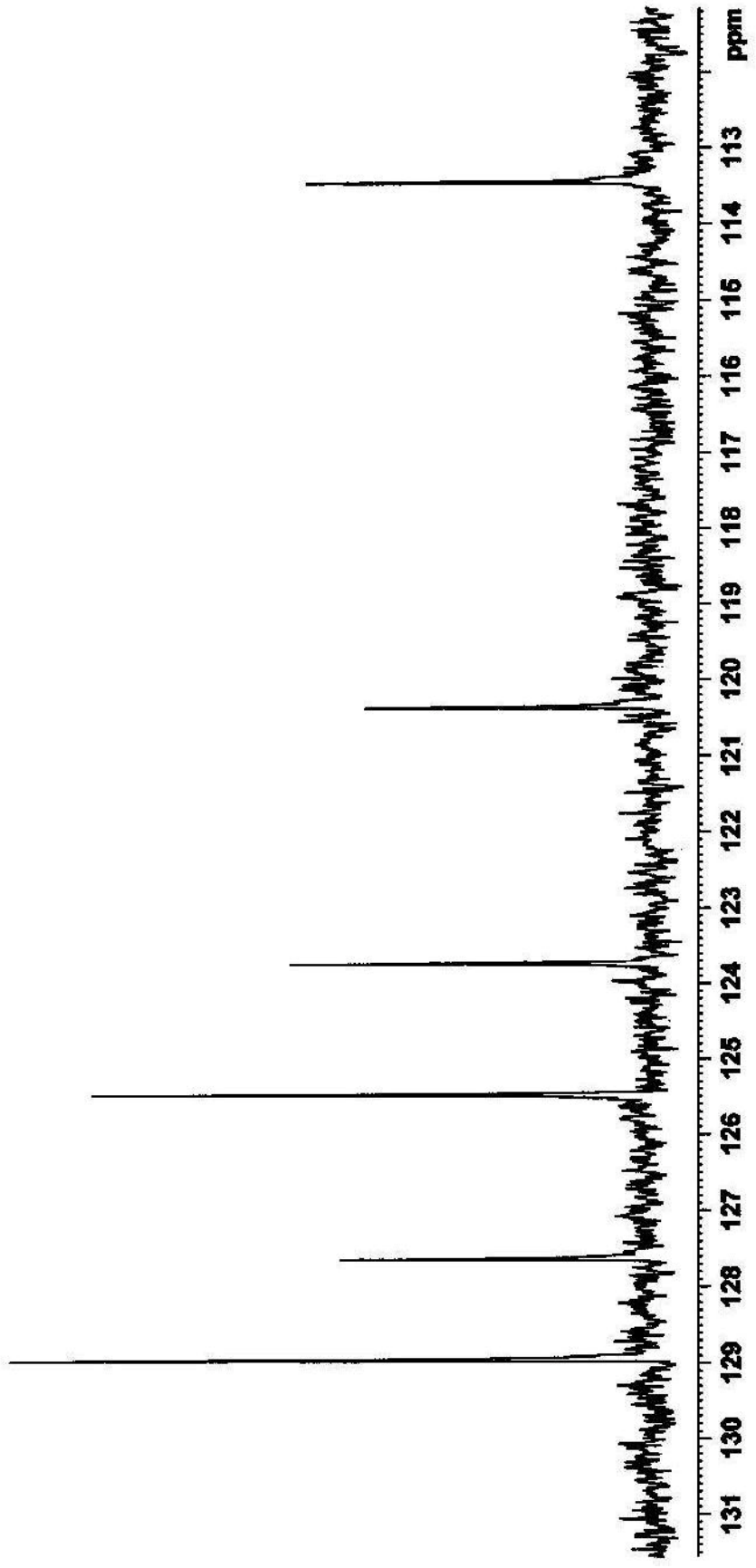
Şekil A.7 Z-5.1'in ¹H NMR spektrumu.



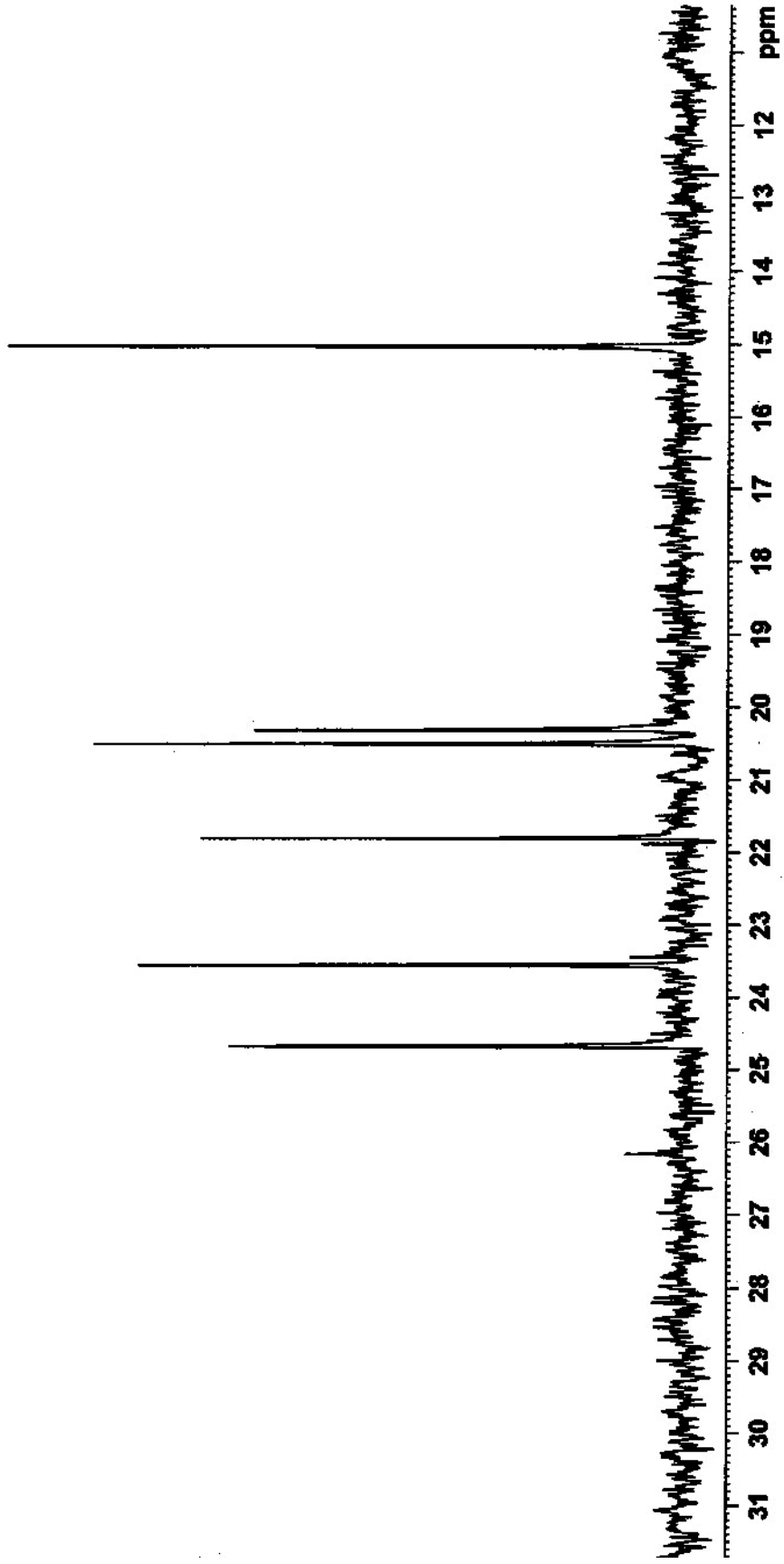
Şekil A.8 E-5.3'ün ^{13}C NMR spektrumu.



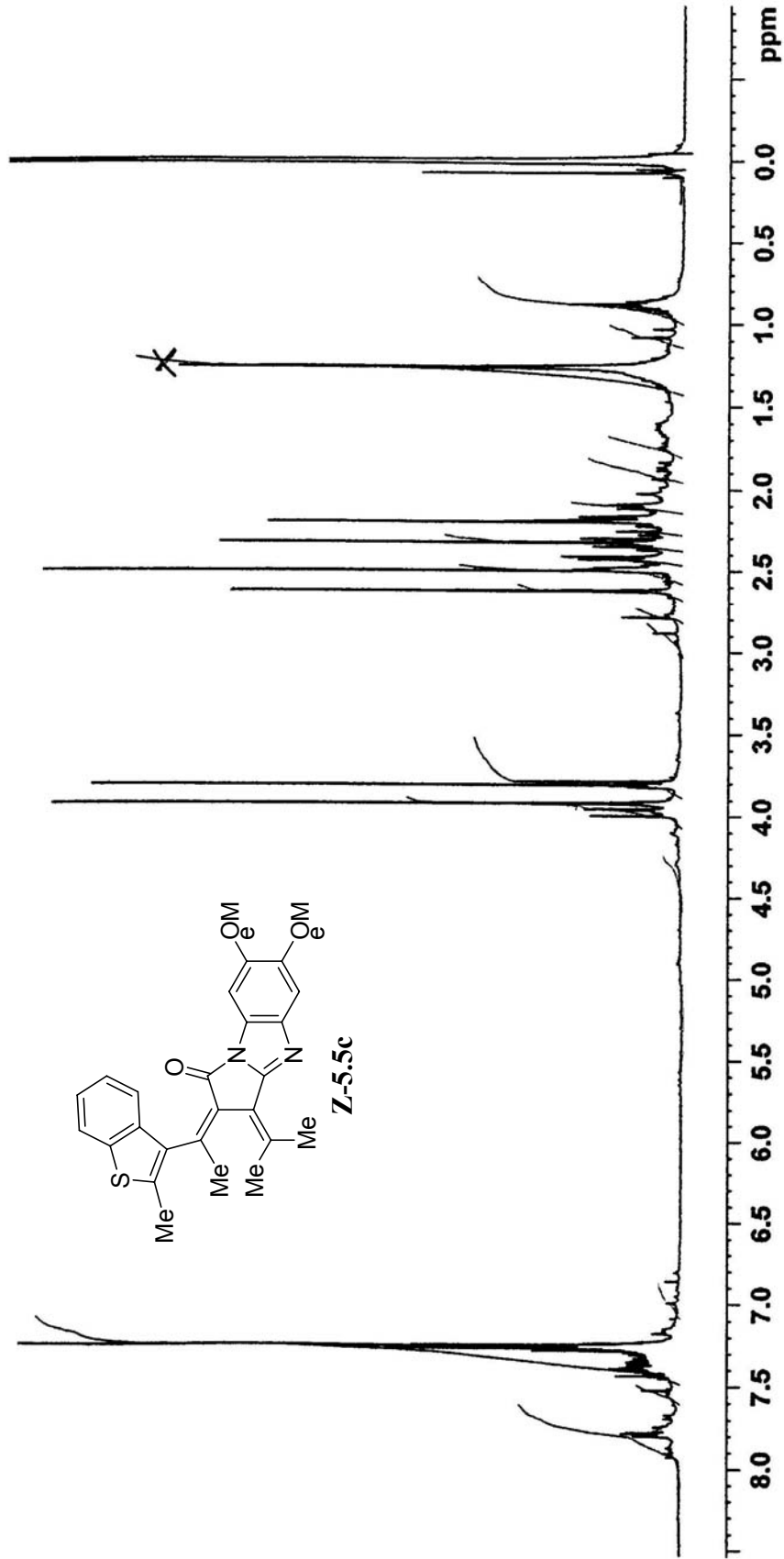
Şekil A.9 E-5.3'ün ^{13}C DEPT spektrumu (Tüm Protonlu Karbonlar).



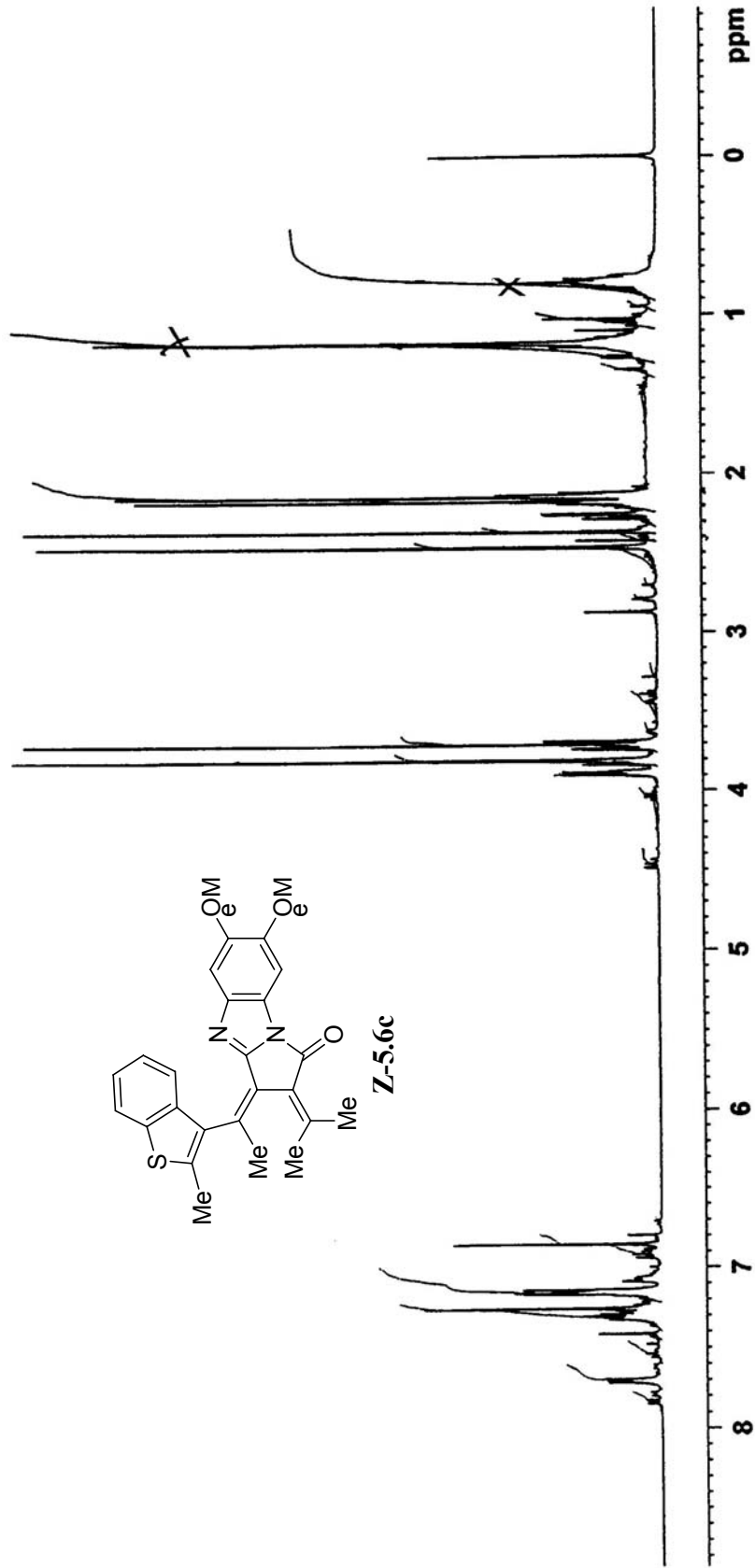
Şekil A.10 E-5.3'ün ¹³C DEPT spektrumu (Metin Protonlu Karbonlar).



Şekil A.11 E-5.3'ün ^{13}C DEPT spektrumu (Metil Protonlu Karbonlar).



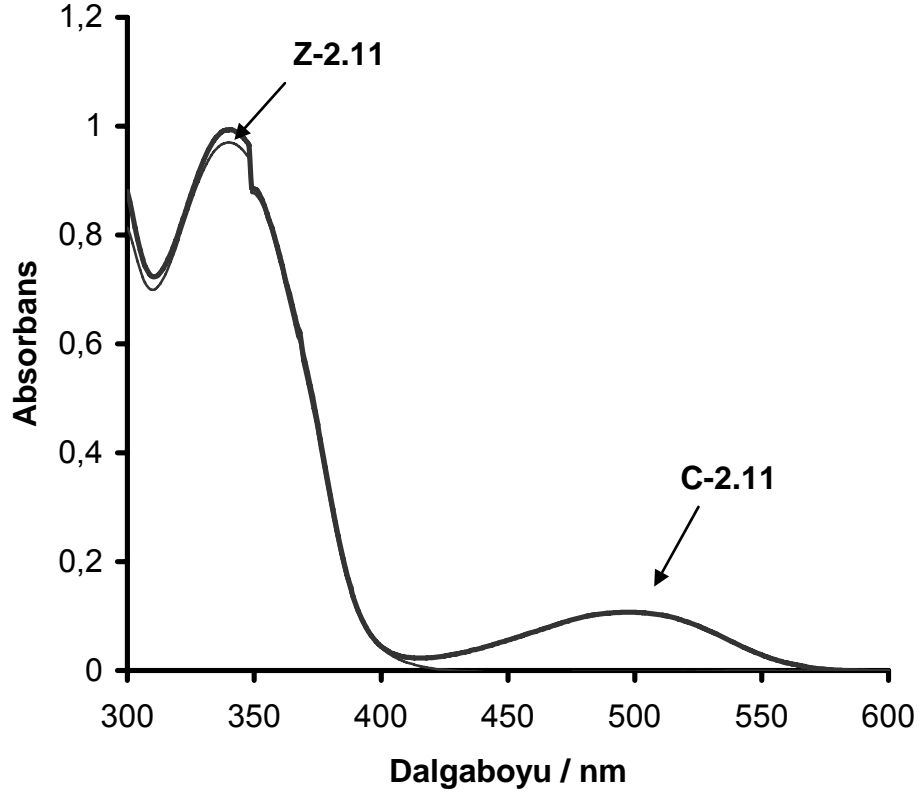
Şekil A.12 Z-5.5c'nin ^1H NMR spektrumu.



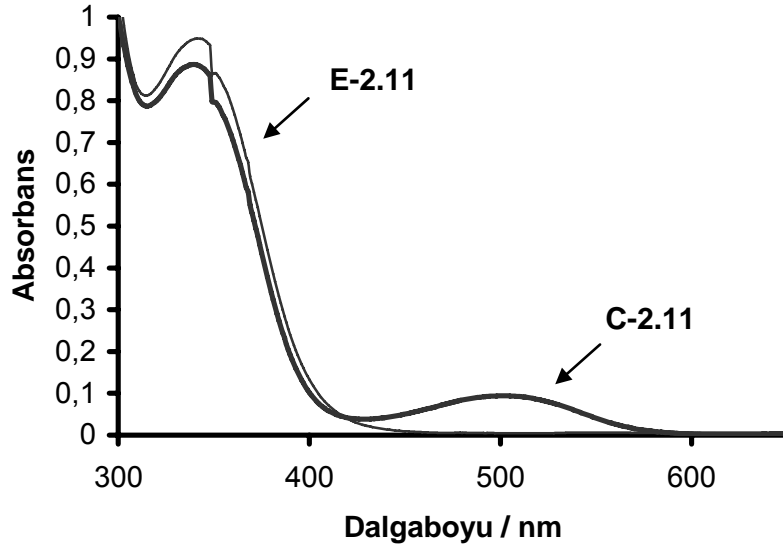
Şekil A.13 Z-5.6c'nin ^1H NMR spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR B

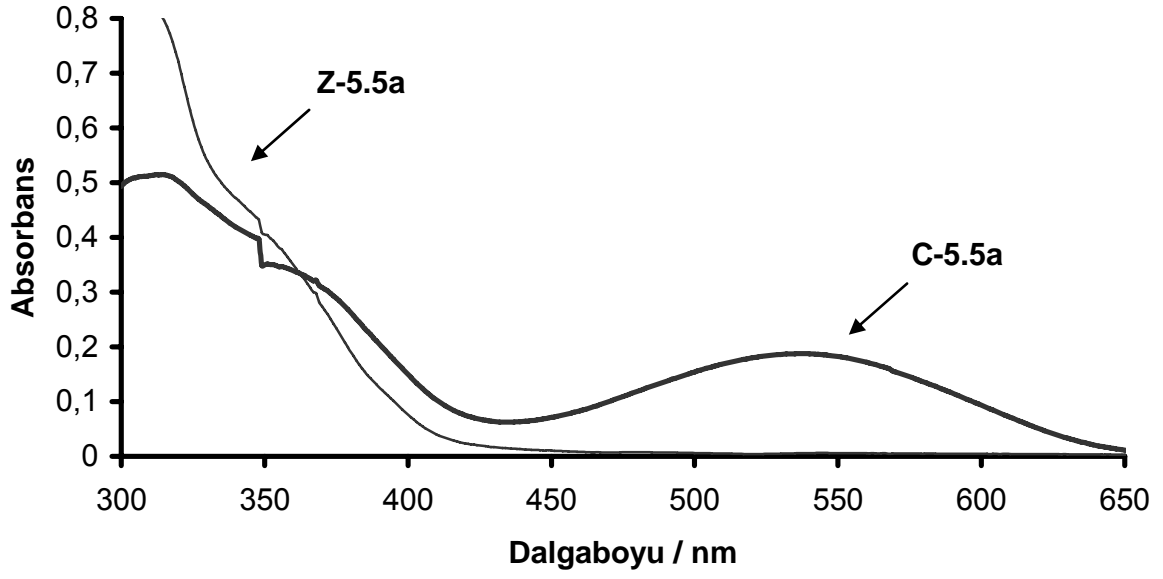
SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN UV-VIS SPEKTRUMLARI



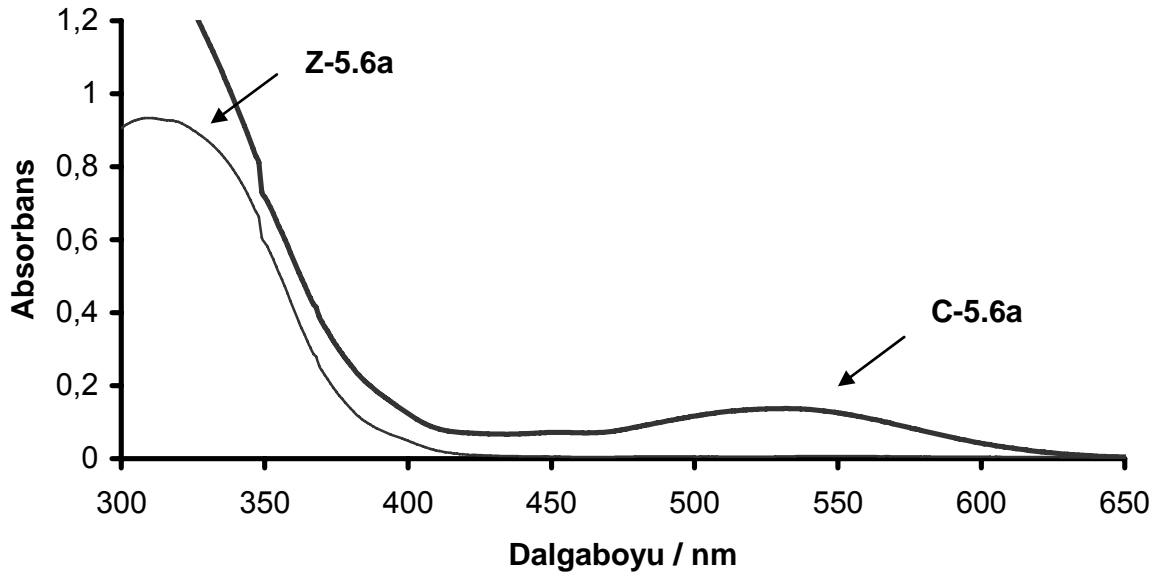
Şekil B.1 Z-2.11'in fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.



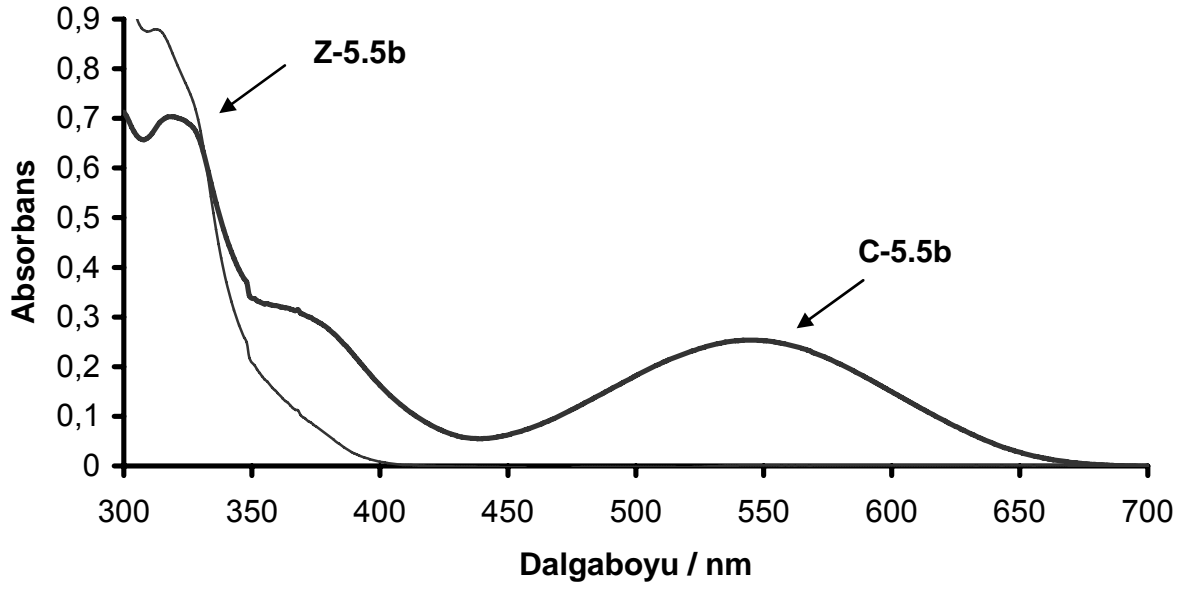
Şekil B.2 E-2.11'in fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.



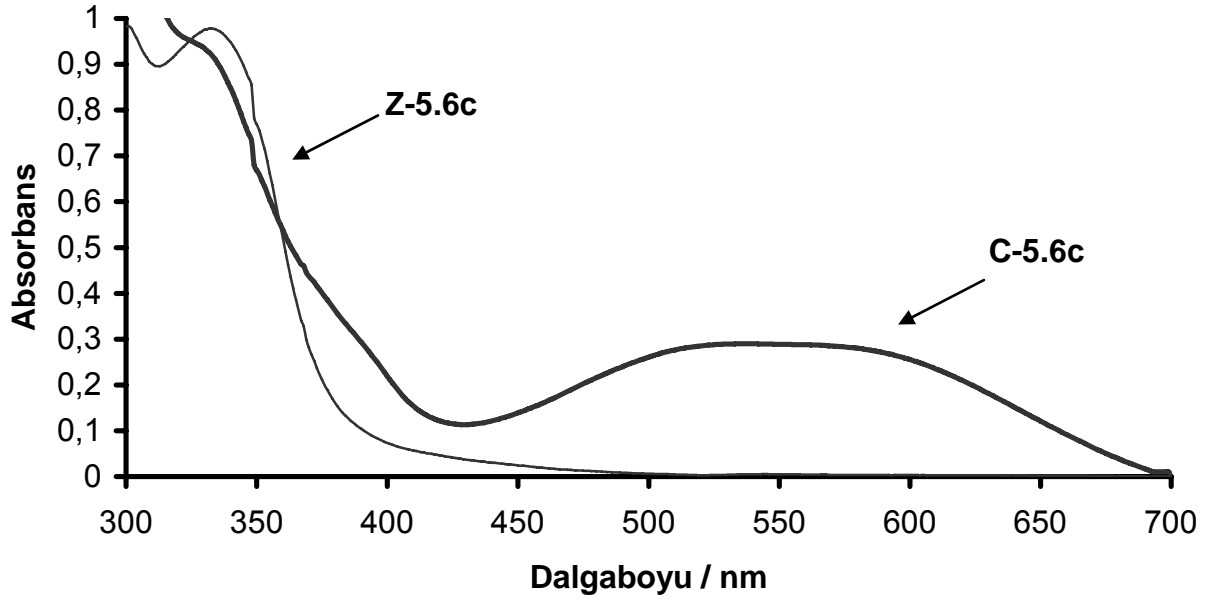
Şekil B.3 Z-5.5a'nın fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.



Şekil B.4 Z-5.6a'nın fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.



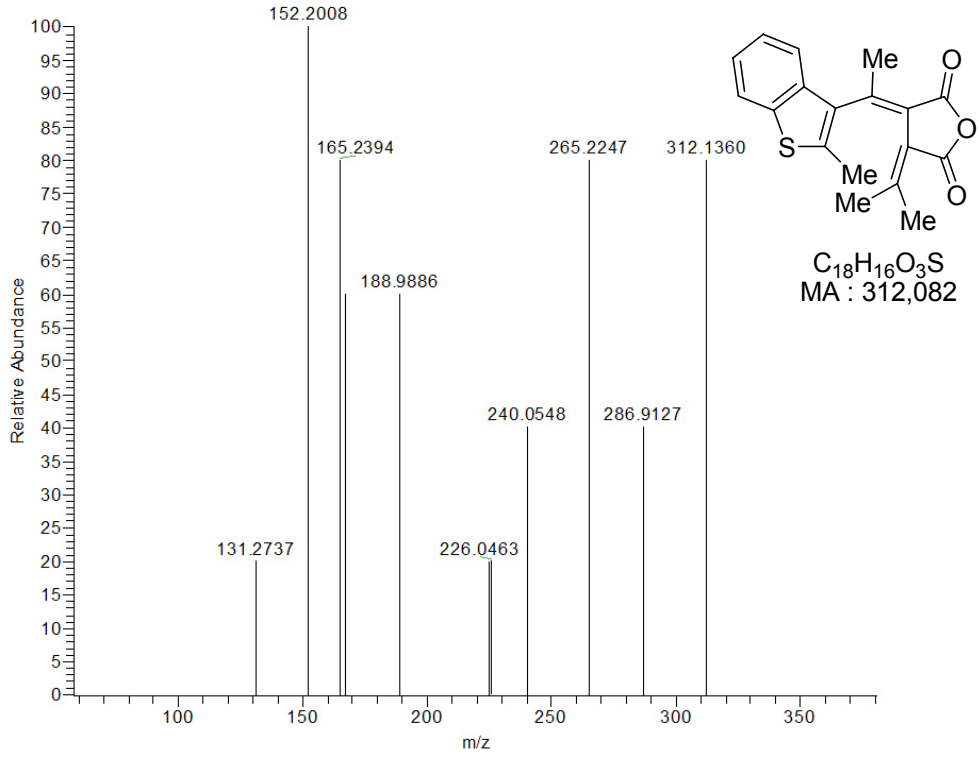
Şekil B.5 **Z-5.5b**'nin fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.



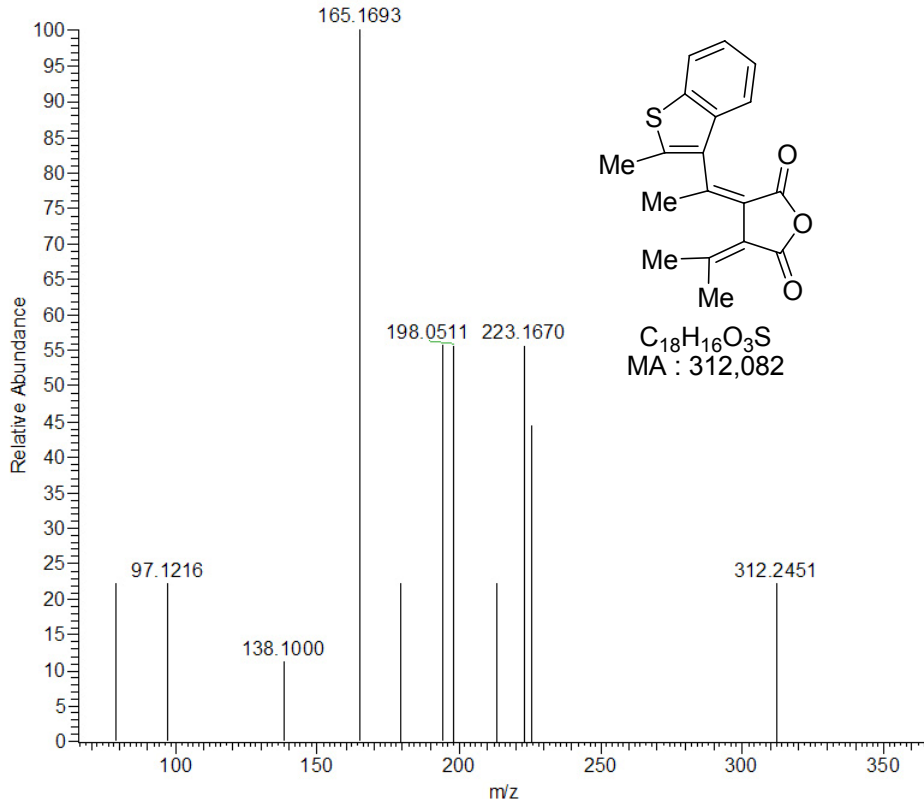
Şekil B.6 **Z-5.6c**'nin fotoreaksiyonu sonucu elde edilen UV-VIS spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR C

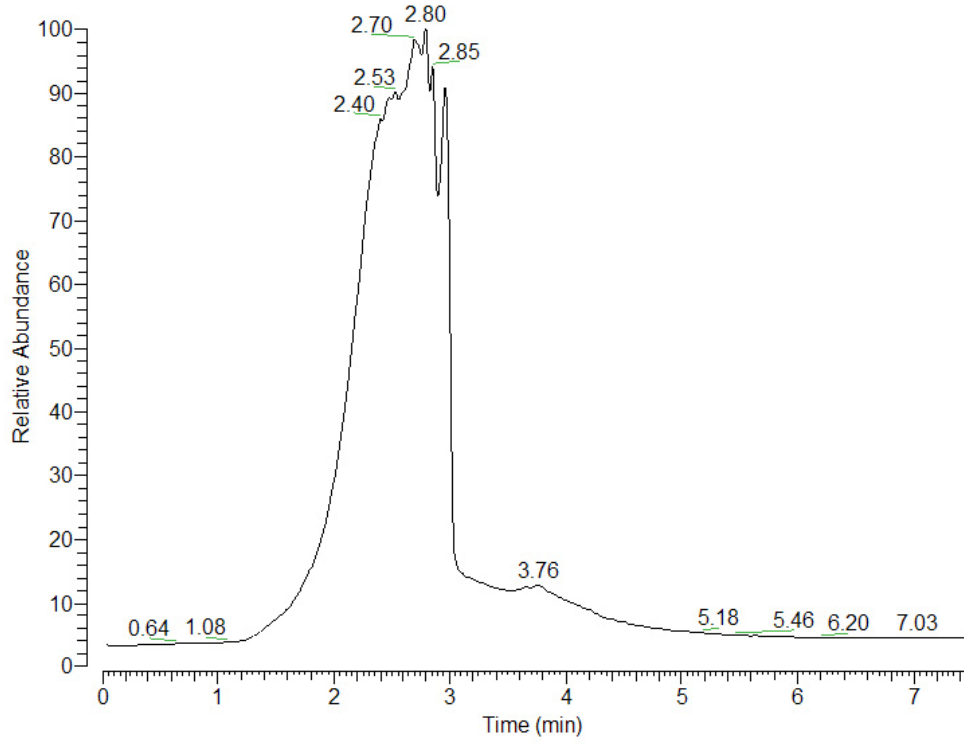
SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN KÜTLE SPEKTRUMLARI



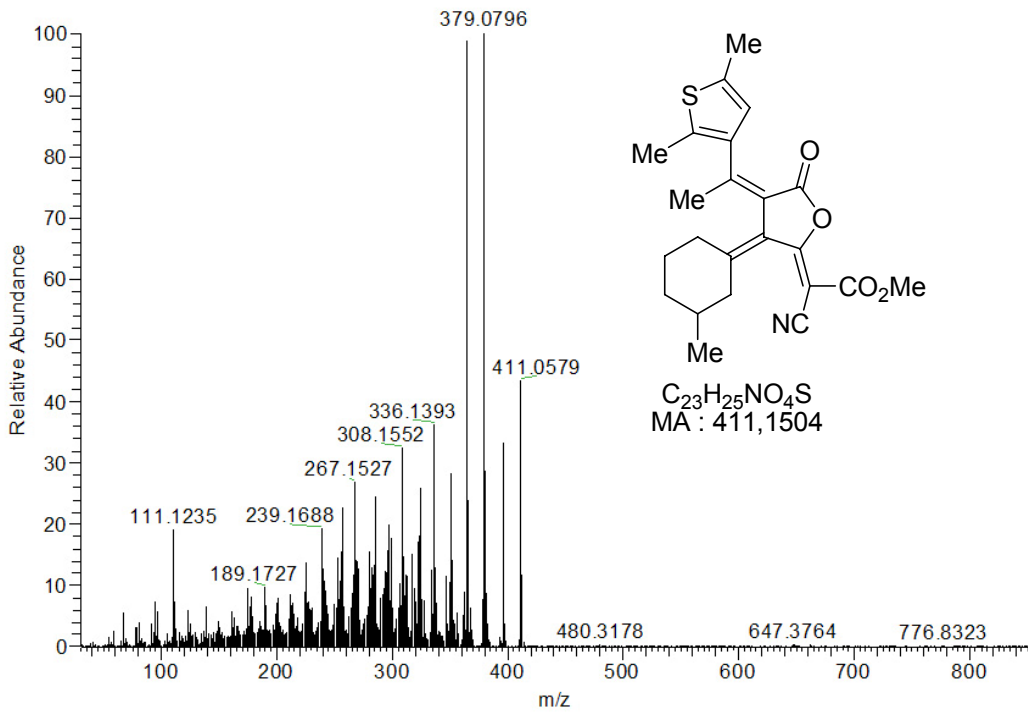
Şekil C.1 E-2.11 Bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil C.2 Z-2.11 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

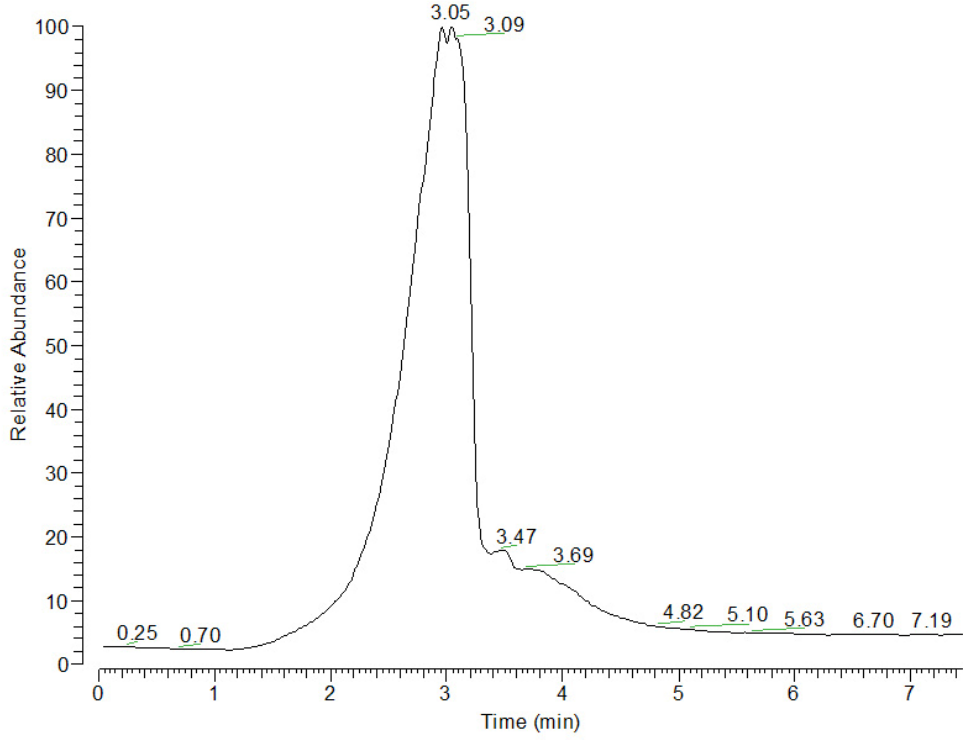


a. **ZZ-3.3a** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

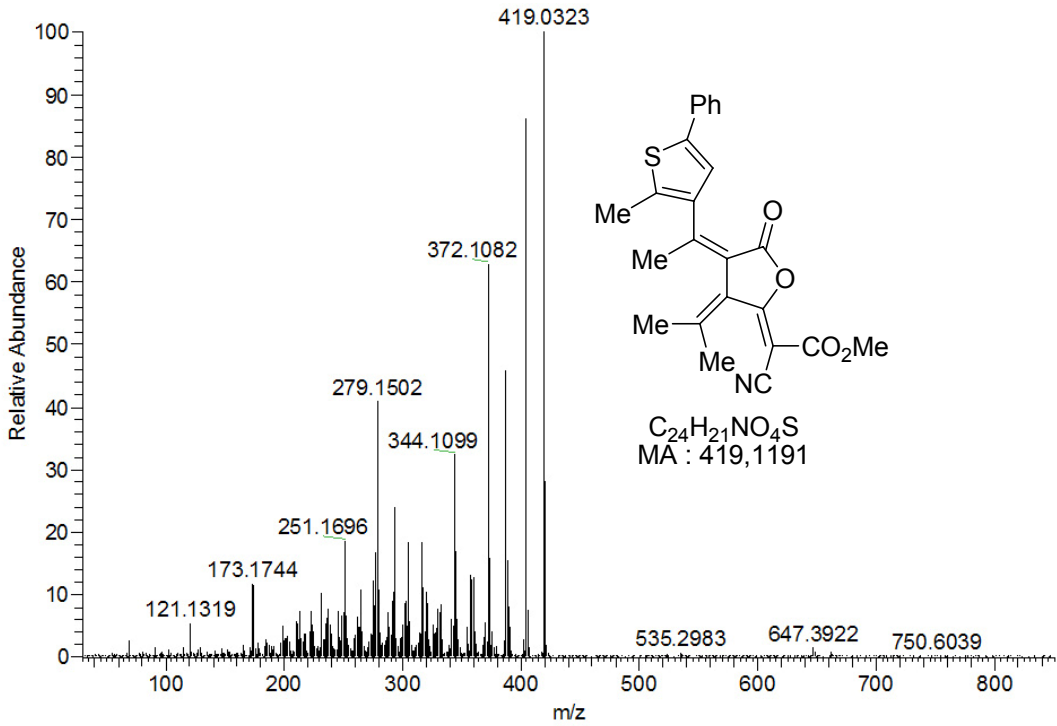


b. **ZZ-3.3a** Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.3 **ZZ-3.3a** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

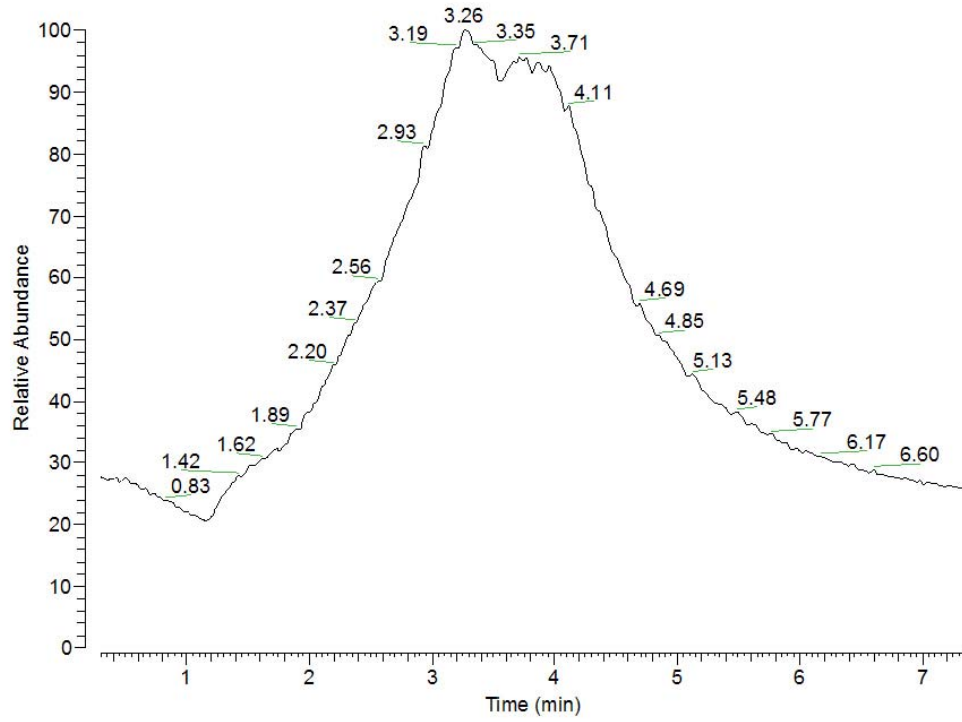


a. **ZZ-3.3c** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

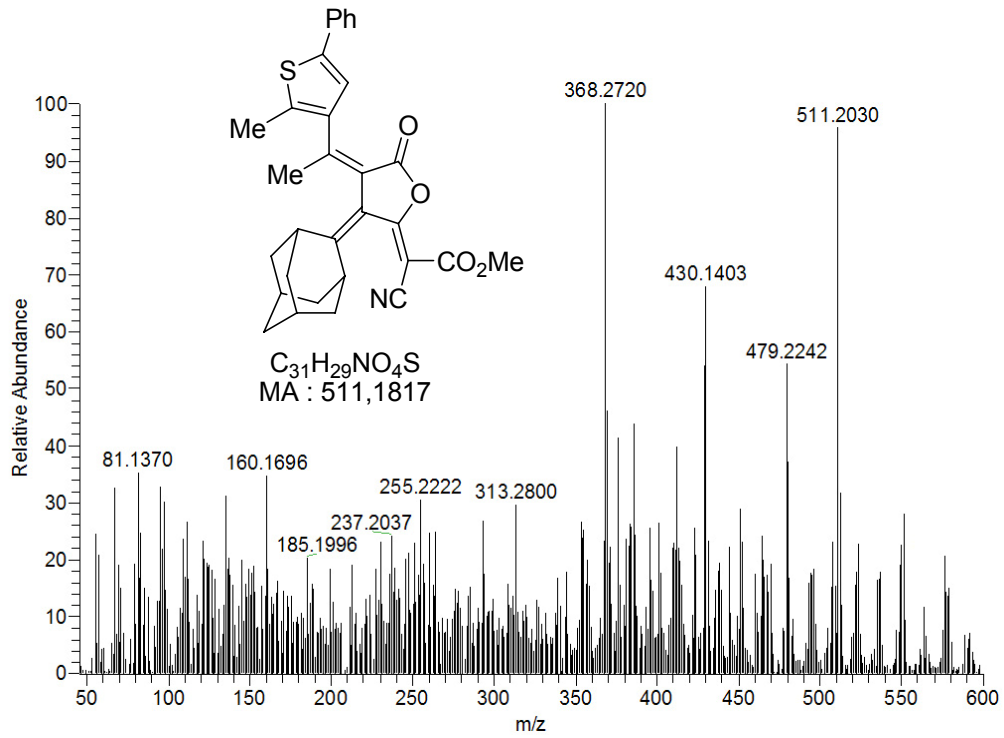


b. **ZZ-3.3c** Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.4 **ZZ-3.3c** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

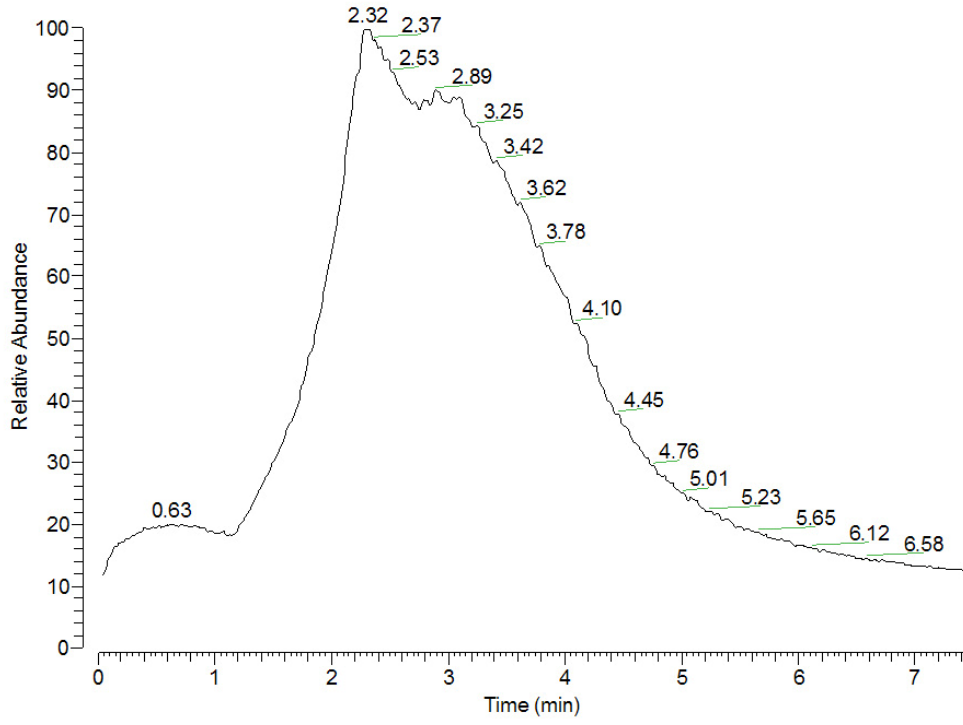


a. **ZZ-3.3d** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

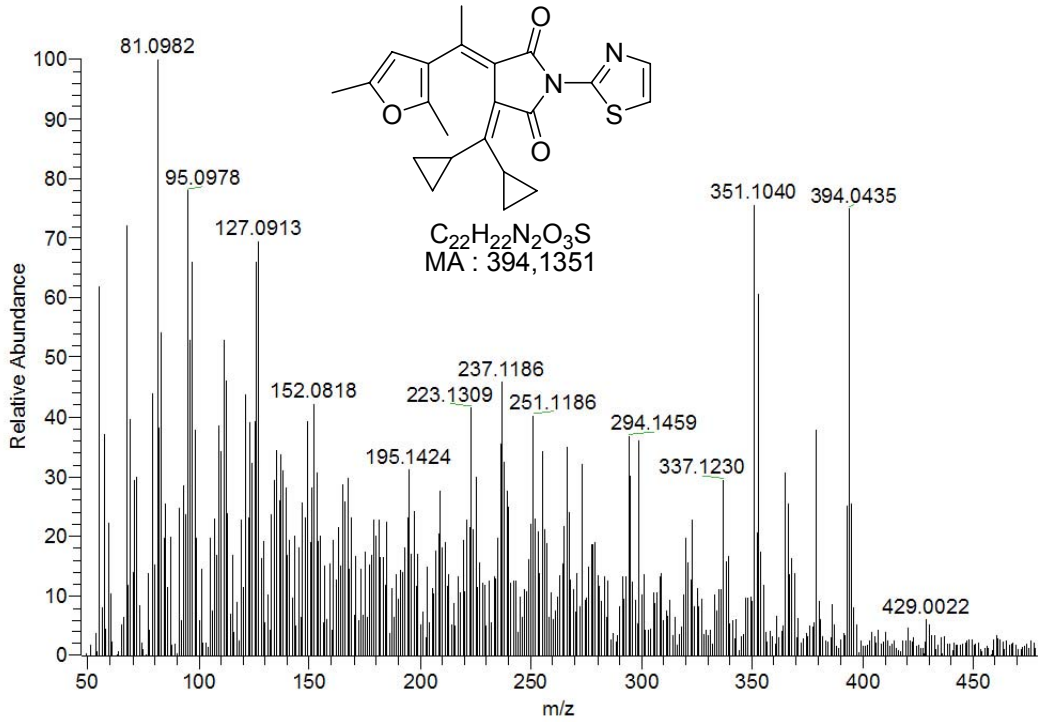


b. **ZZ-3.3d** Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.5 **ZZ-3.3d** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

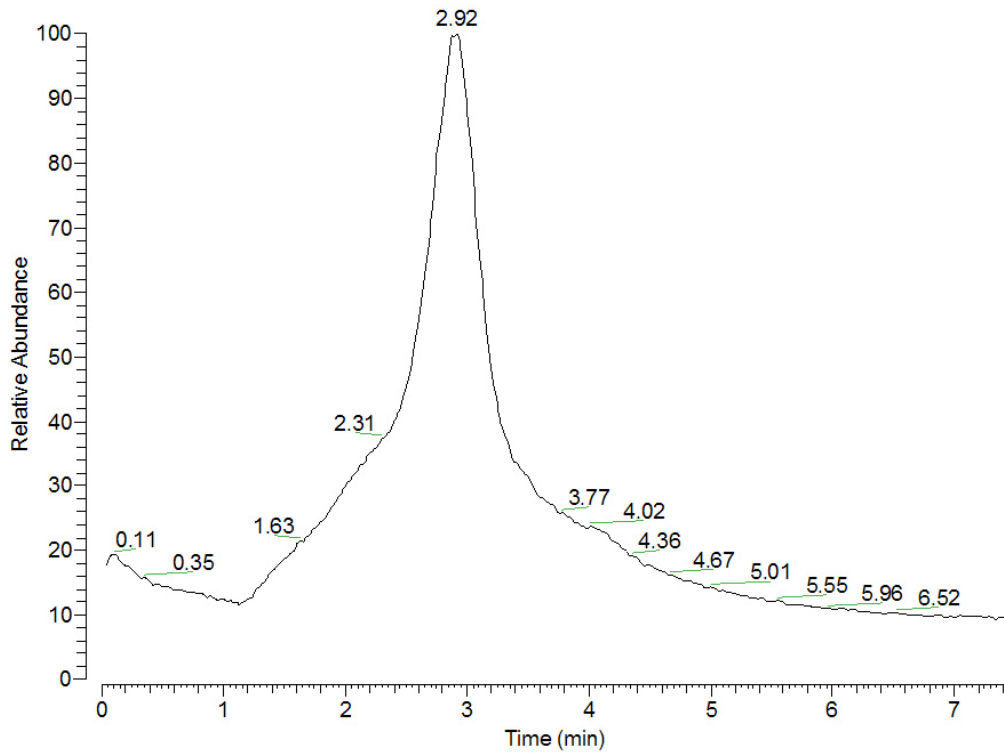


a. E-4.1 Bileşğine ait GC-MS kromatogramı.

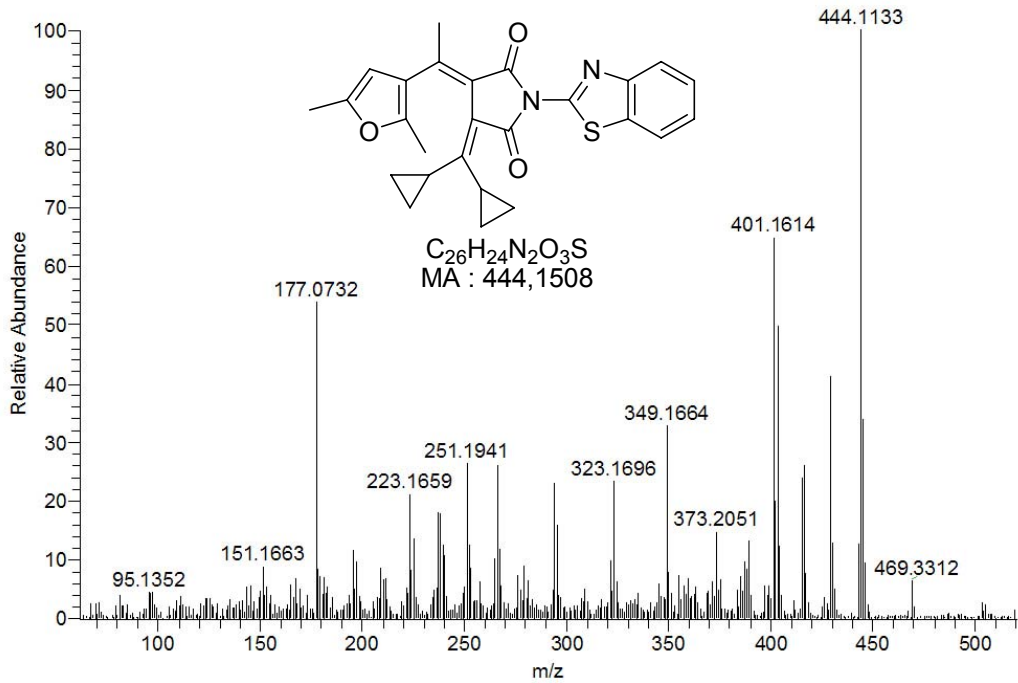


b. E-4.1 Bileşğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.6 E-4.1 Bileşğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

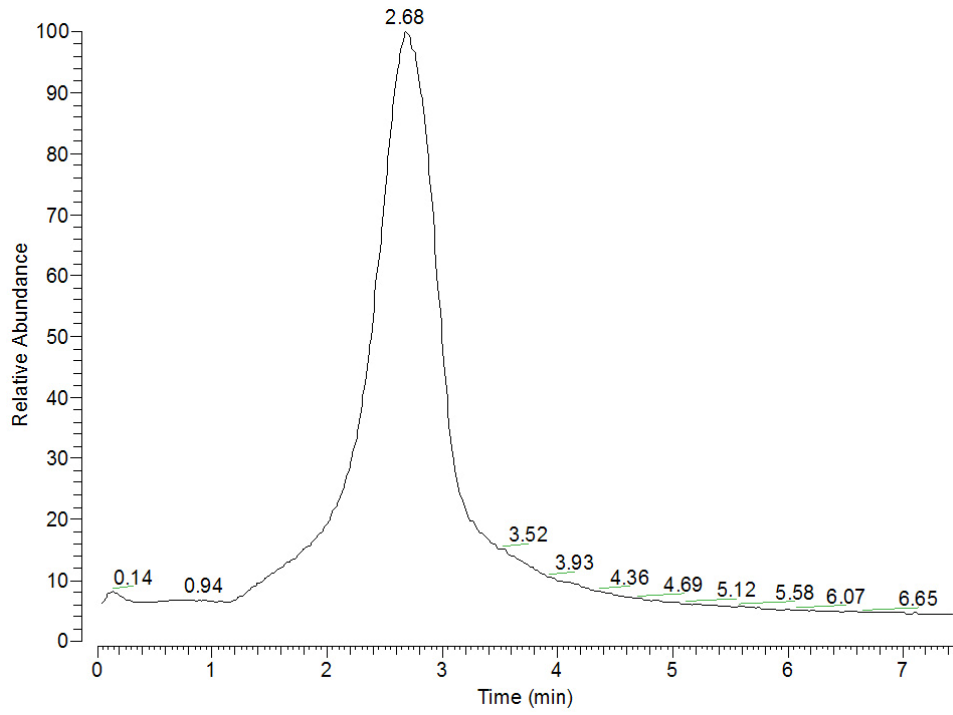


a. E-4.2 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

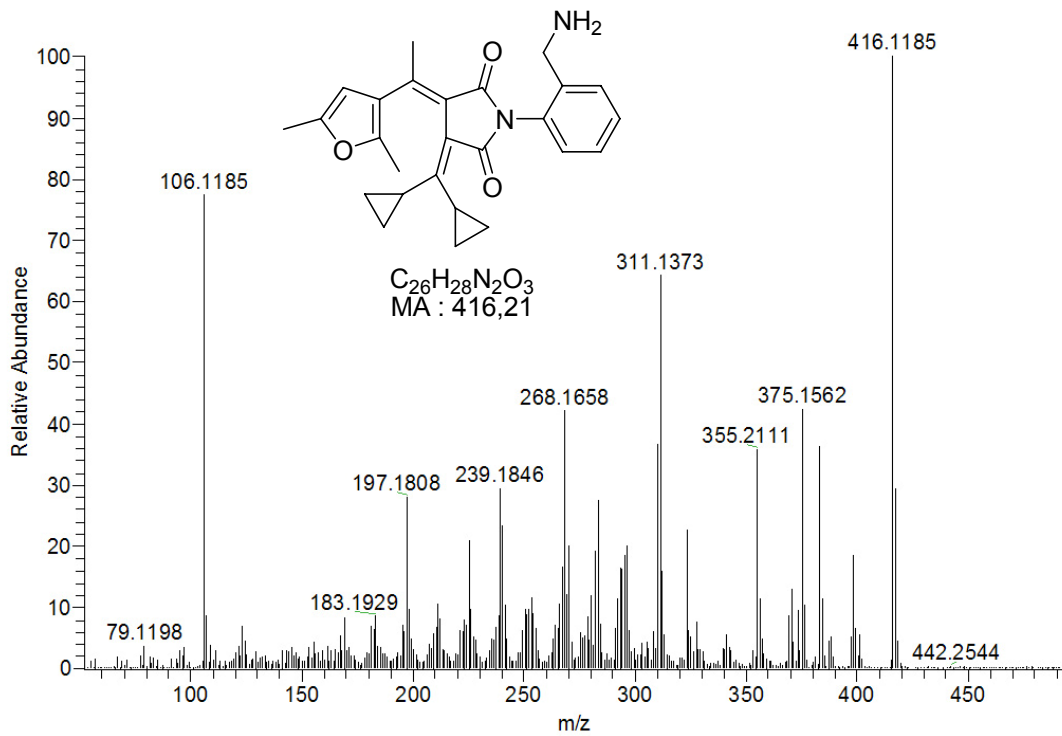


b. E-4.2 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.7 E-4.2 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

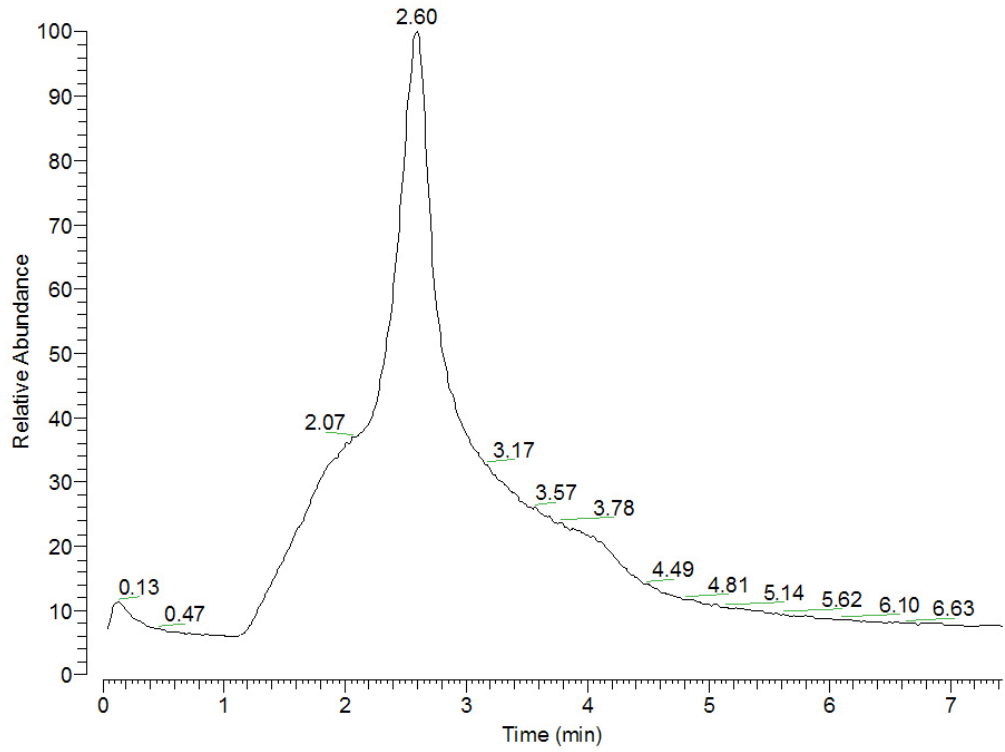


a. E-4.4 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

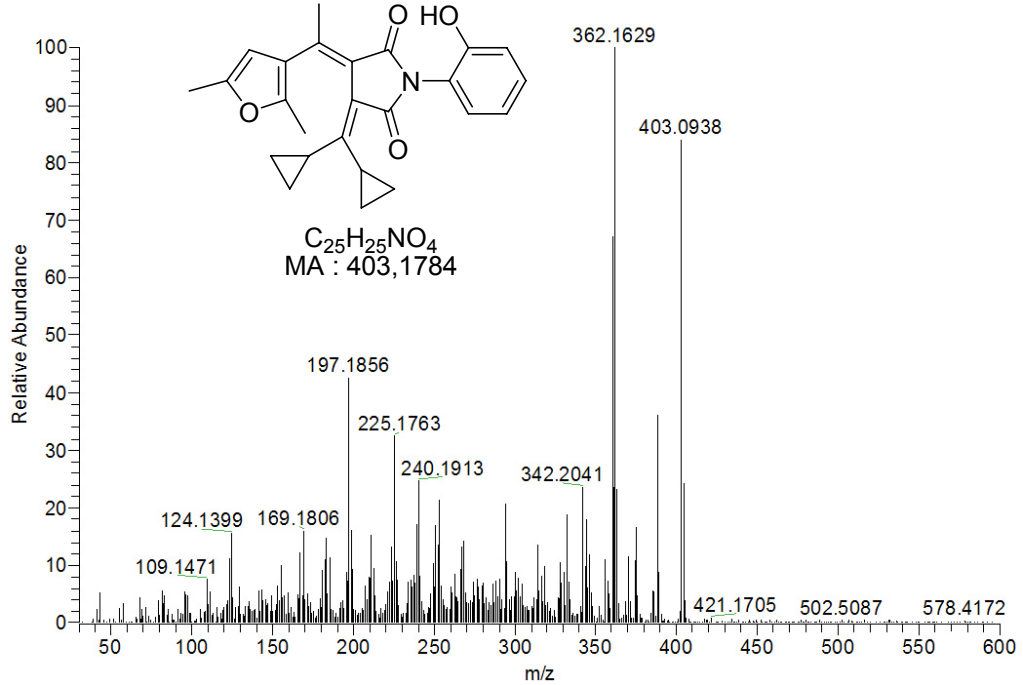


b. E-4.4 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.8 E-4.4 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

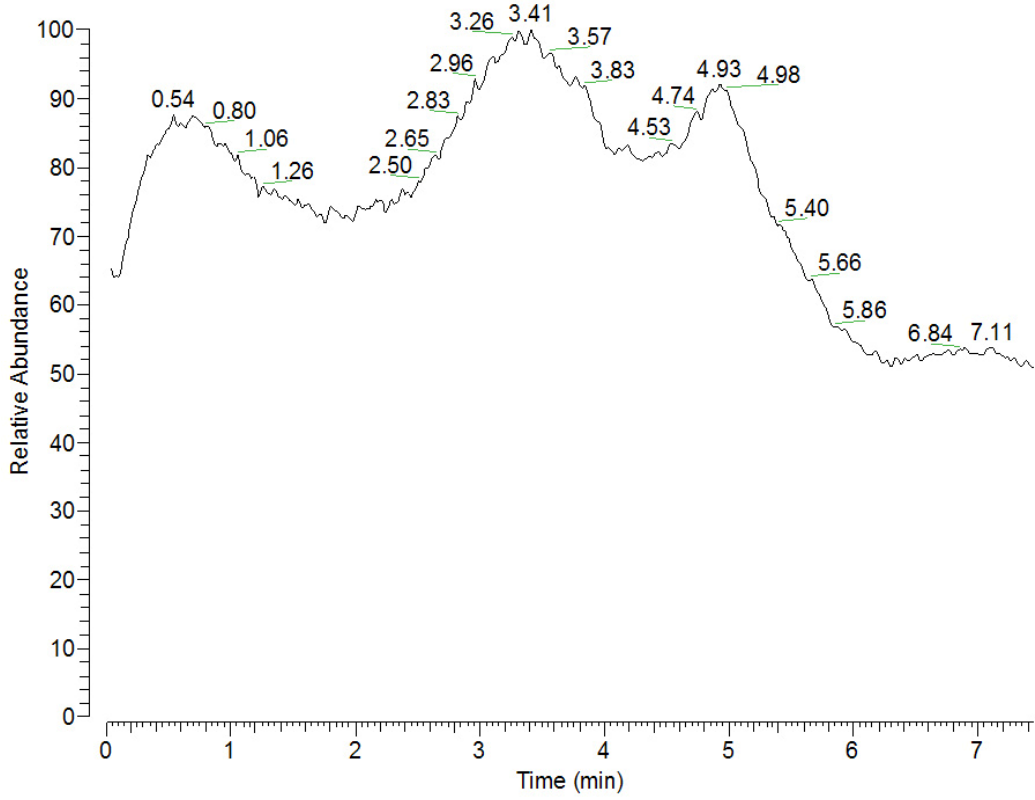


a. E-4.6 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

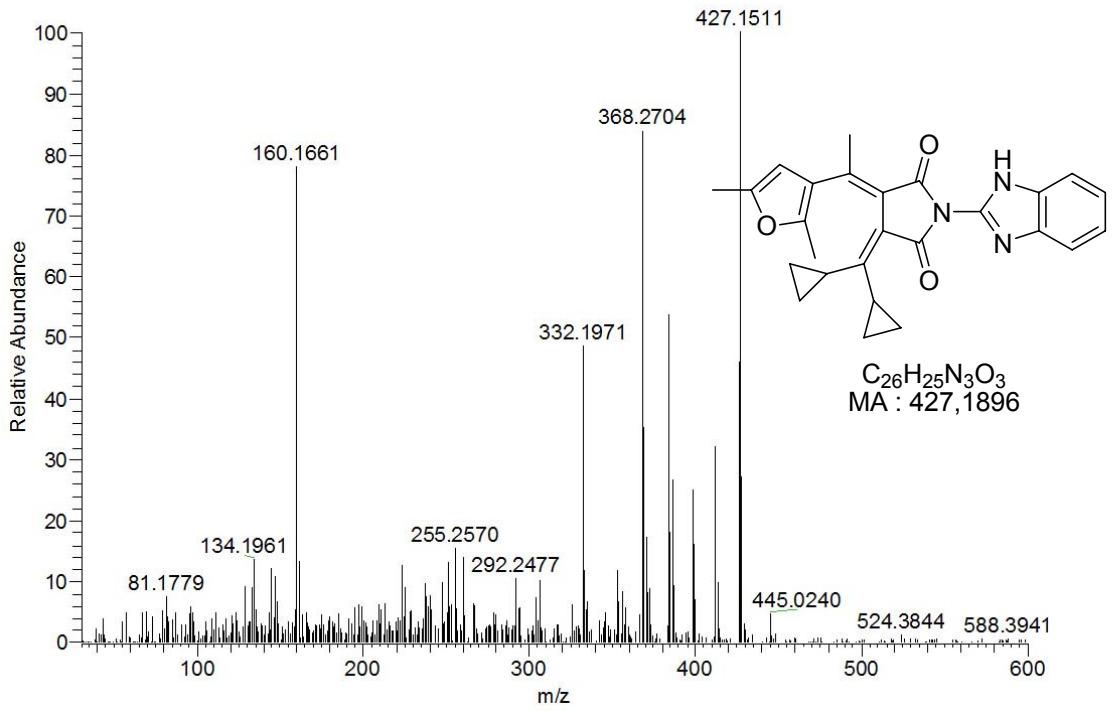


b. E-4.6 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.9 E-4.6 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

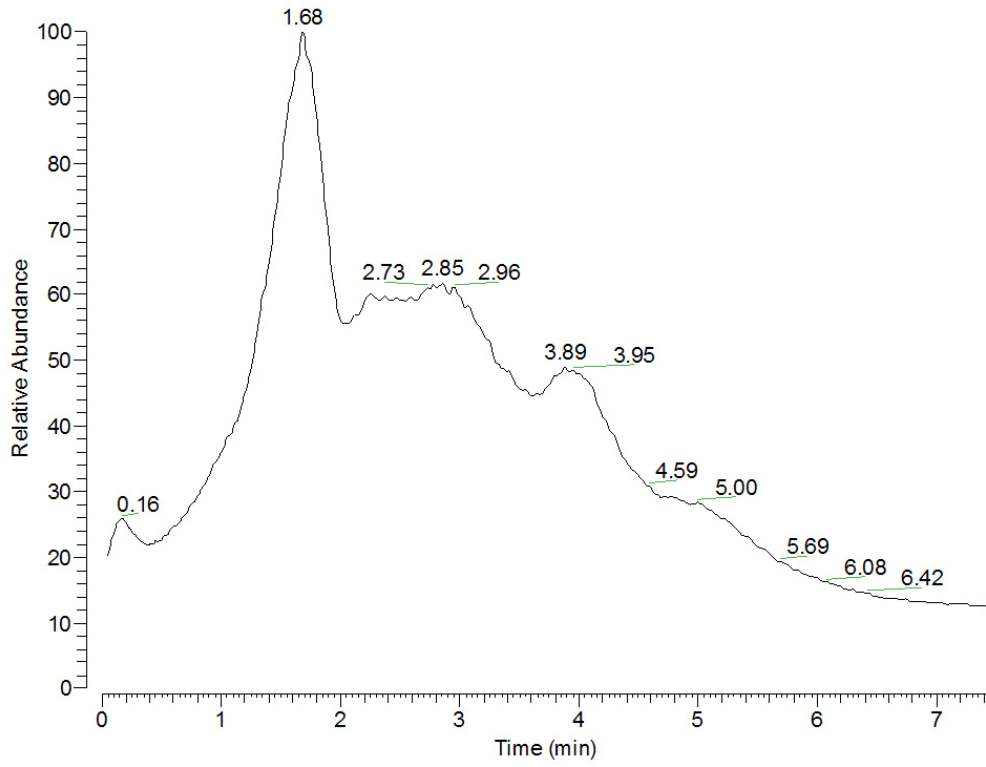


a. E-4.7 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

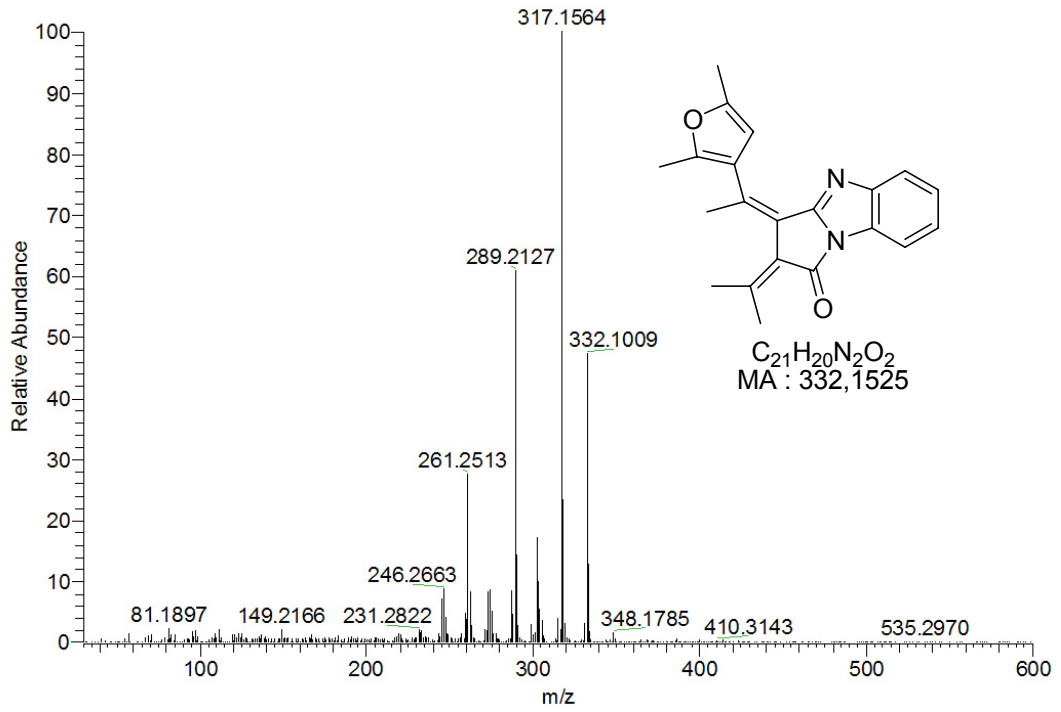


b. E-4.7 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.10 E-4.7 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

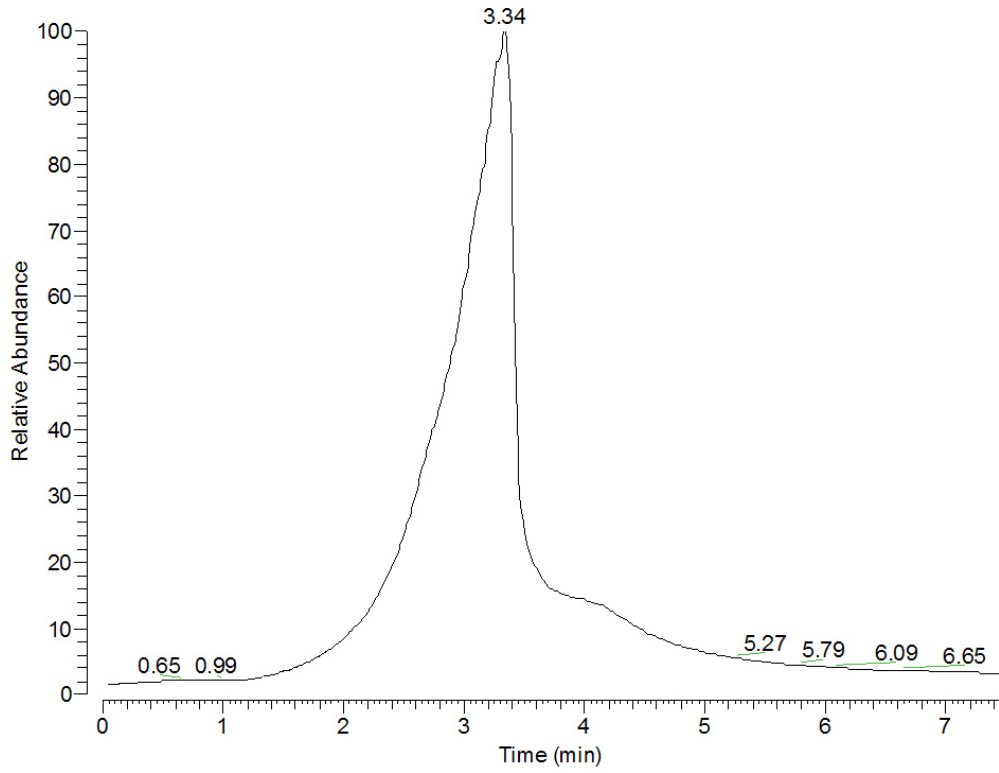


a. **Z-5.1** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

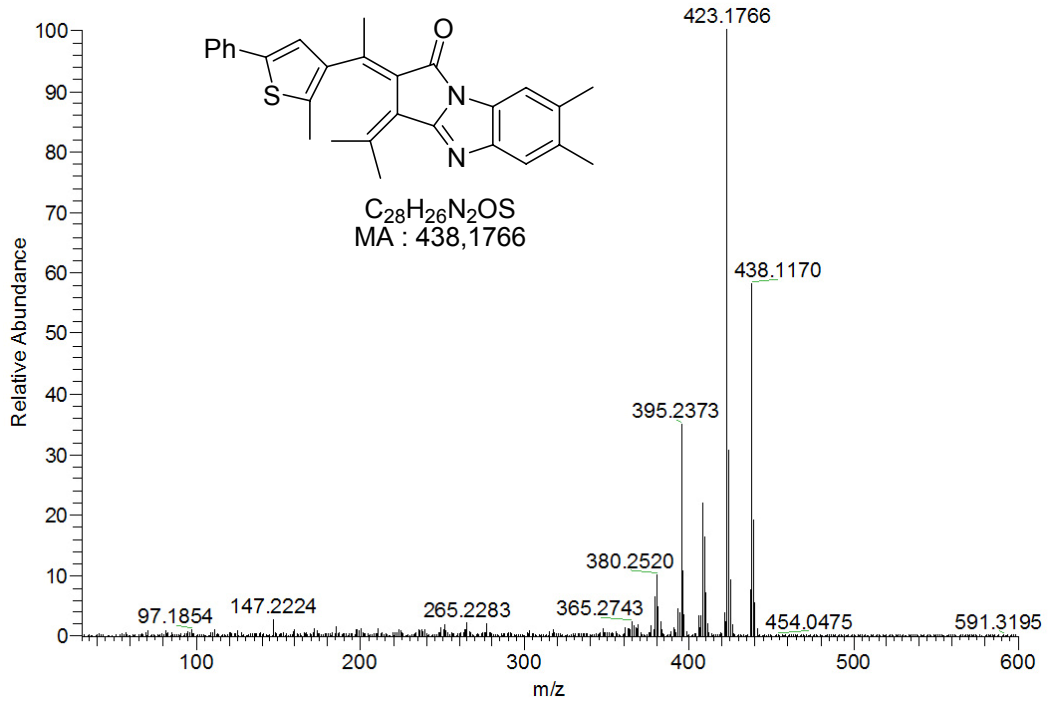


b. **Z-5.1** Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.11 **Z-5.1** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

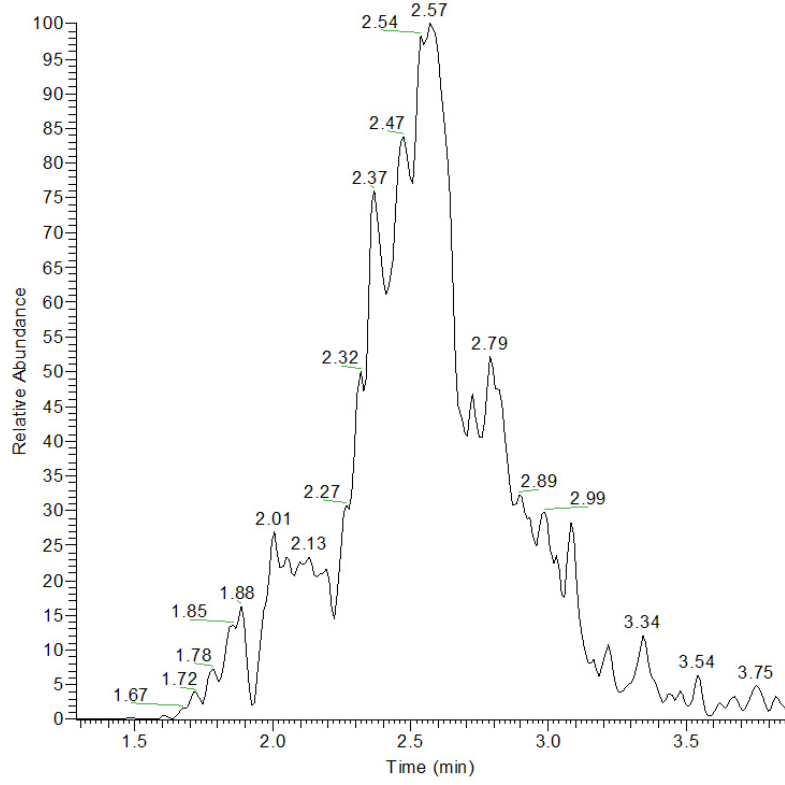


a. E-5.3 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

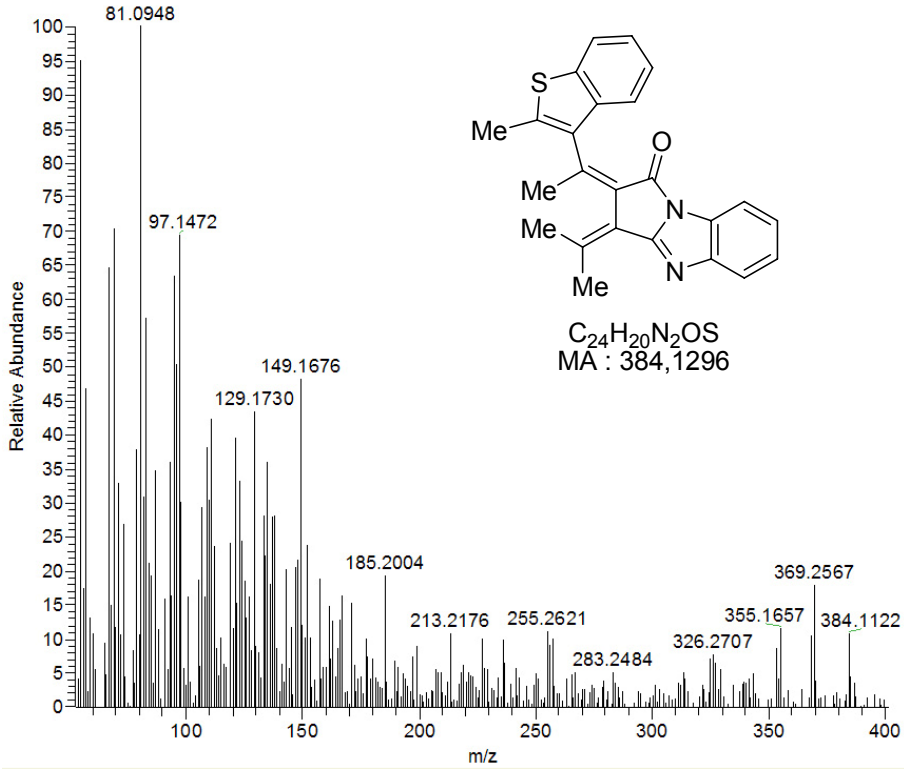


b. E-5.3 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.12 E-5.3 Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

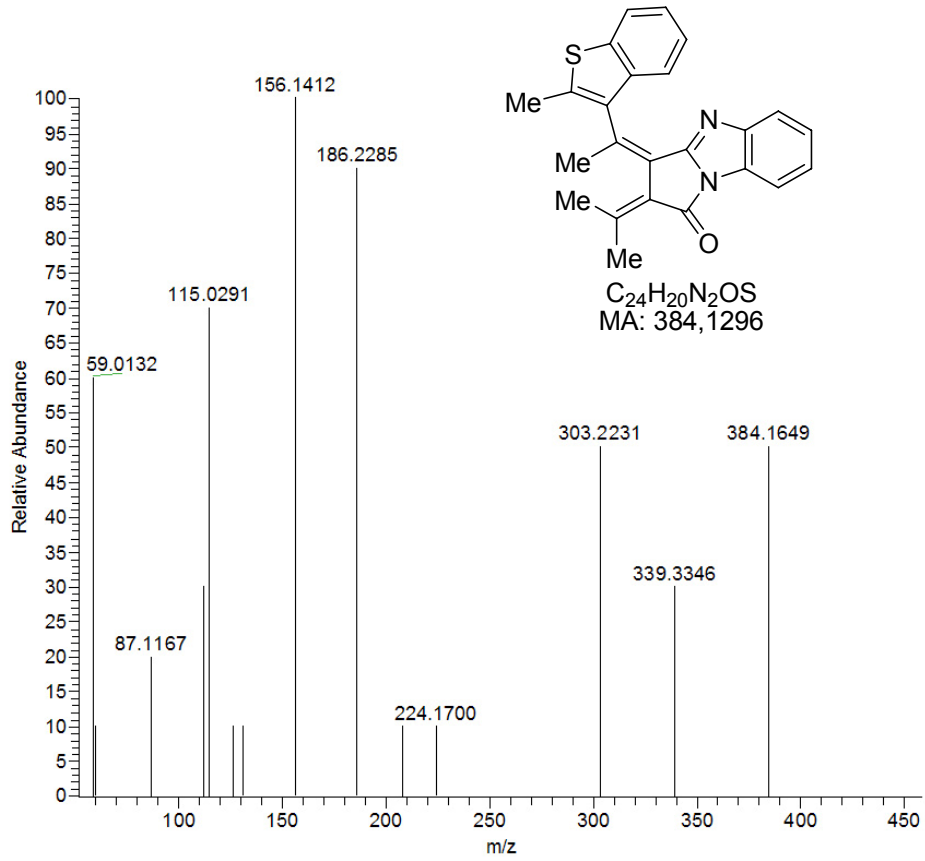


a. **Z-5.5a** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

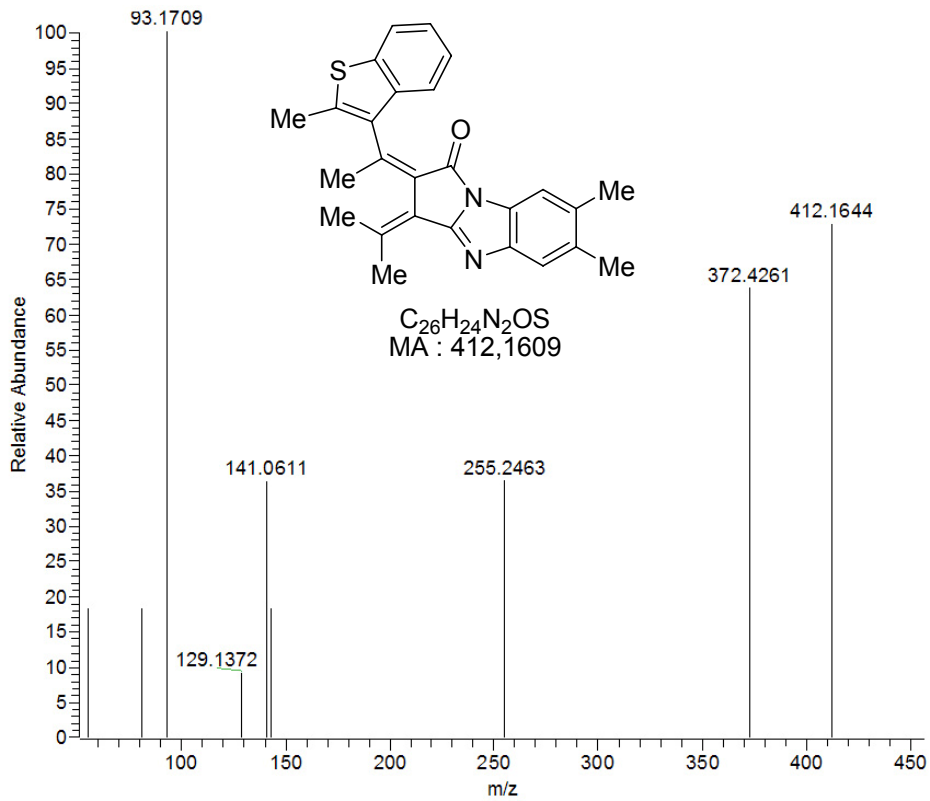


b. **Z-5.5a** Bileşiğine ait kütle spektrumu.

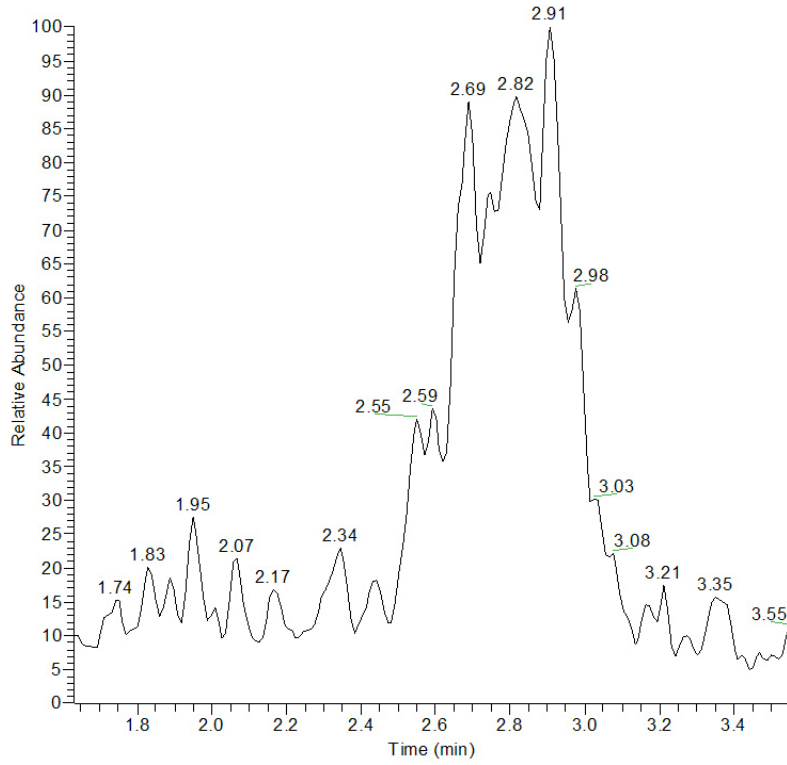
Şekil C.13 **Z-5.5a** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.



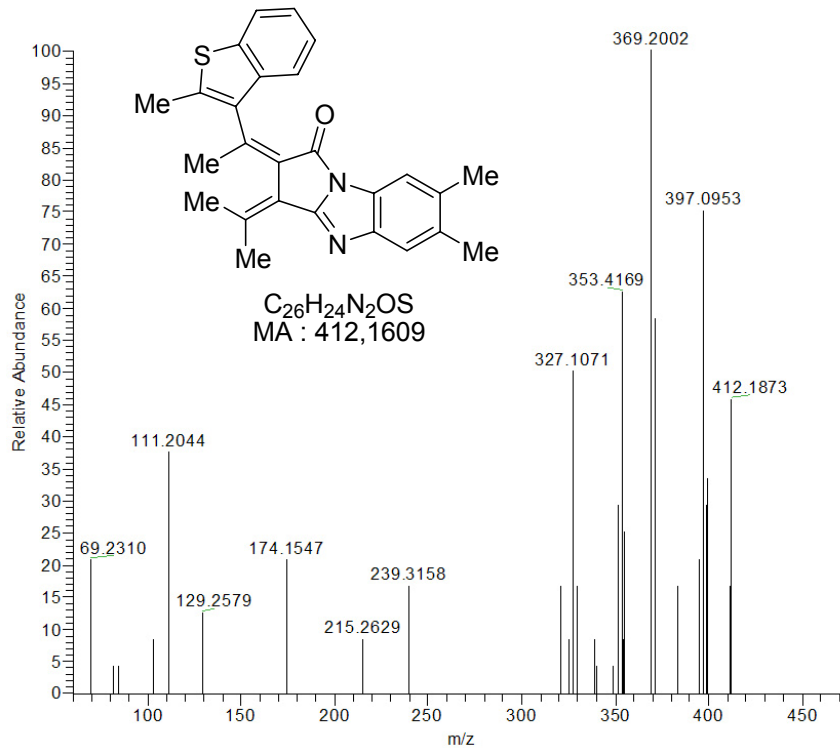
Şekil C.14 Z-5.6a Bileşiğine ait kütle spektrumu.



Şekil C.15 Z-5.5b Bileşiğine ait kütle spektrumu.

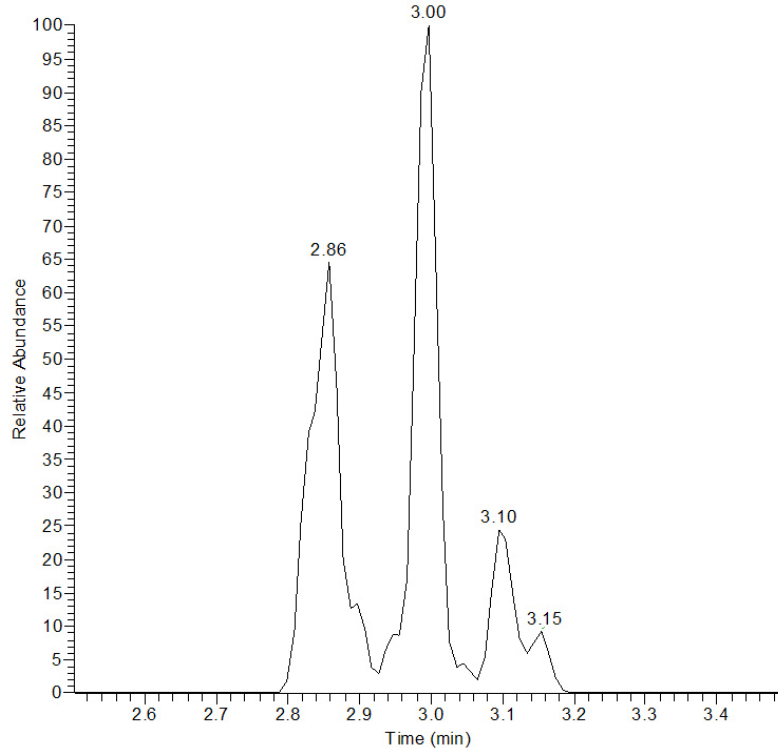


a. **Z-5.6b** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

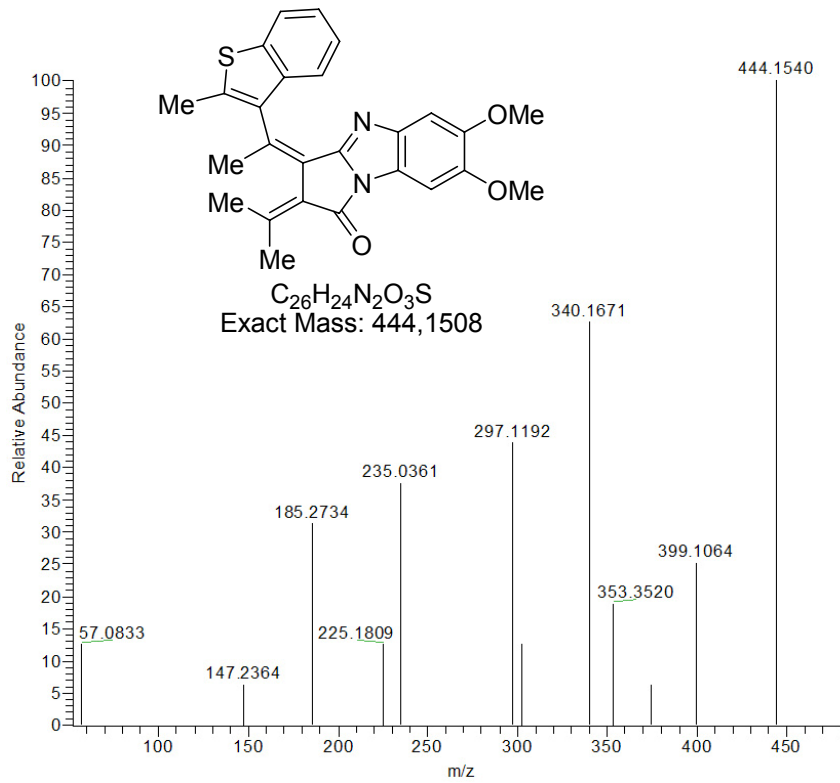


b. **Z-5.6b** Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.16 **Z-5.6b** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

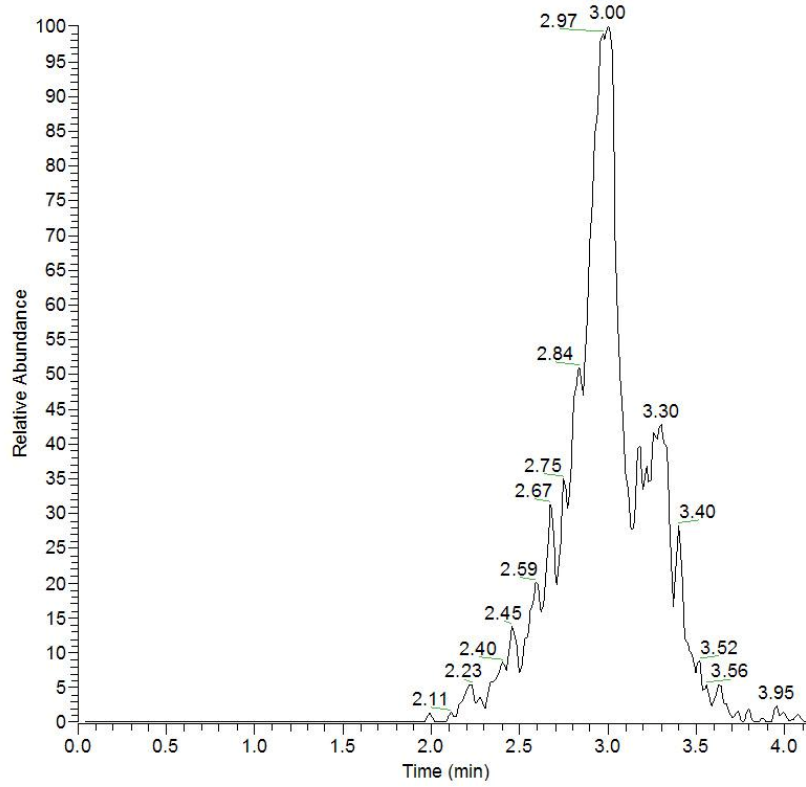


a. **Z-5.5c** Bileşğine ait GC-MS kromatogramı.

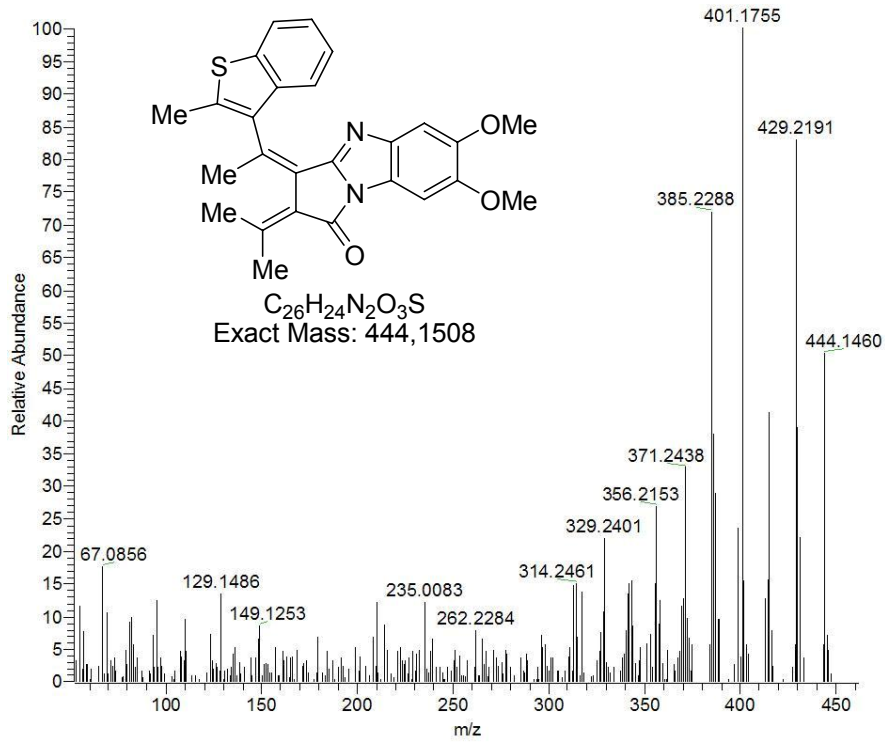


b. **Z-5.5c** Bileşğine ait kütle spektrumu.

Şekil C.17 **Z-5.5c** Bileşğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.



a. **Z-5.6c** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı.

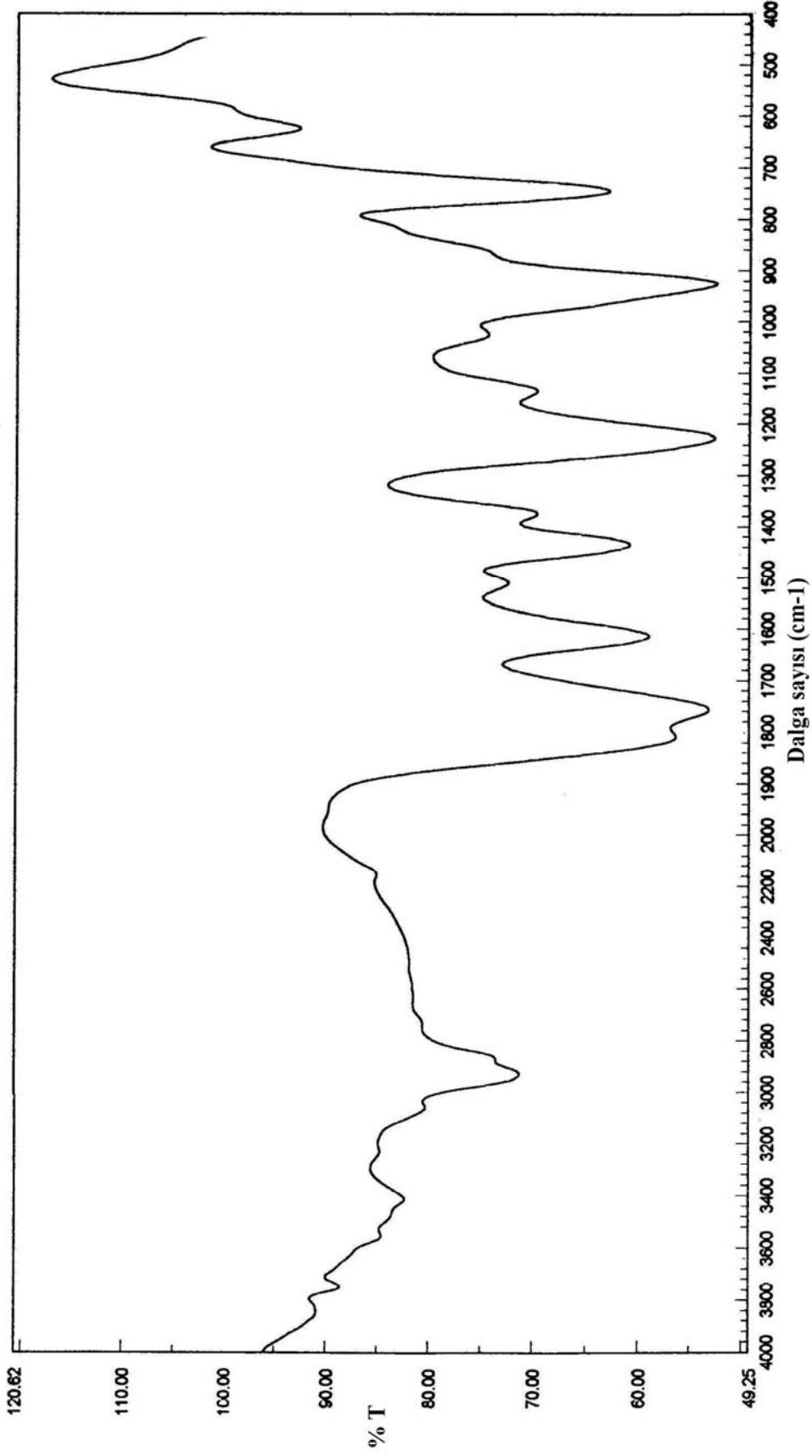


b. **Z-5.6c** Bileşiğine ait kütle spektrumu.

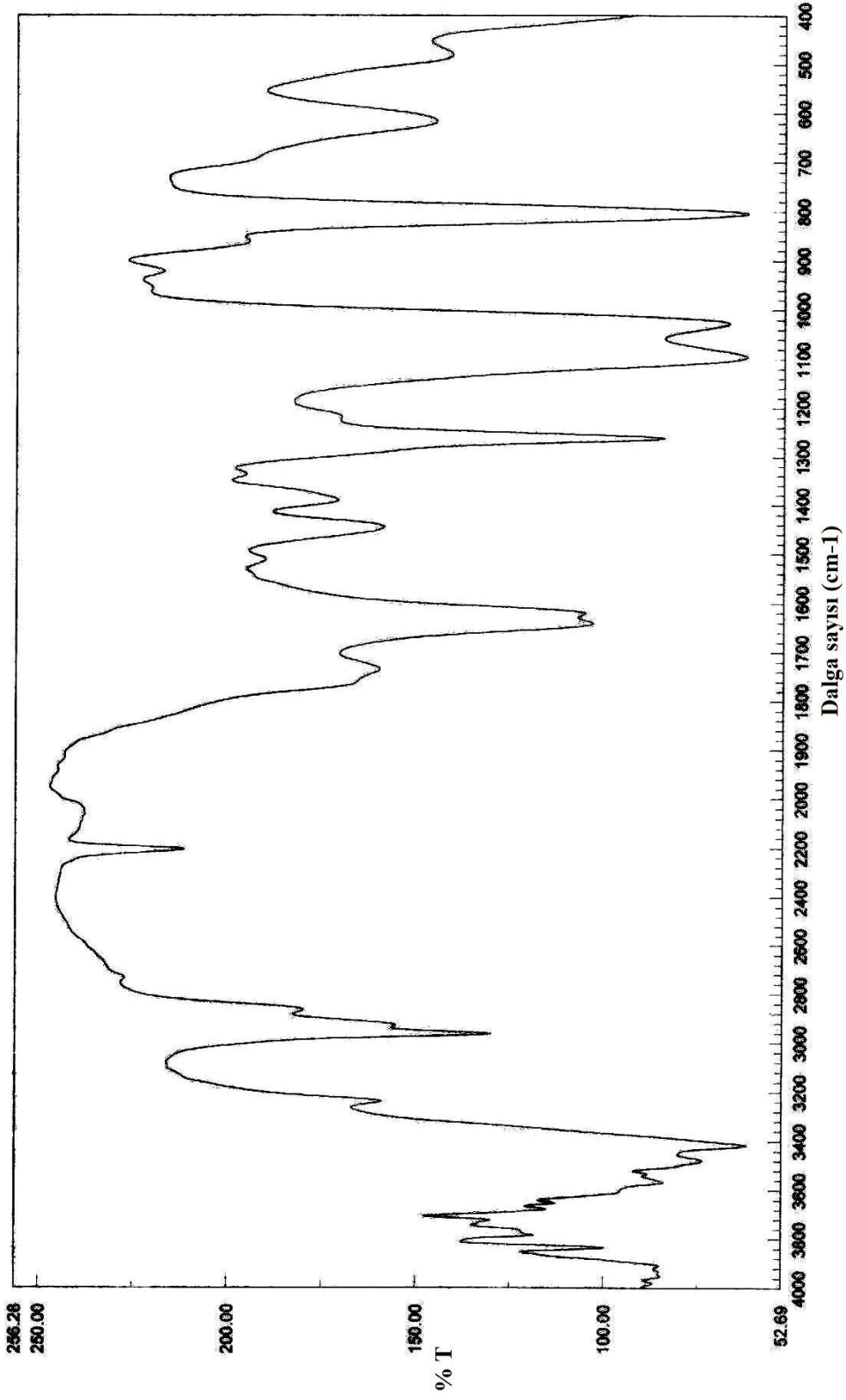
Şekil C.18 **Z-5.6c** Bileşiğine ait GC-MS kromatogramı ve kütle spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR D

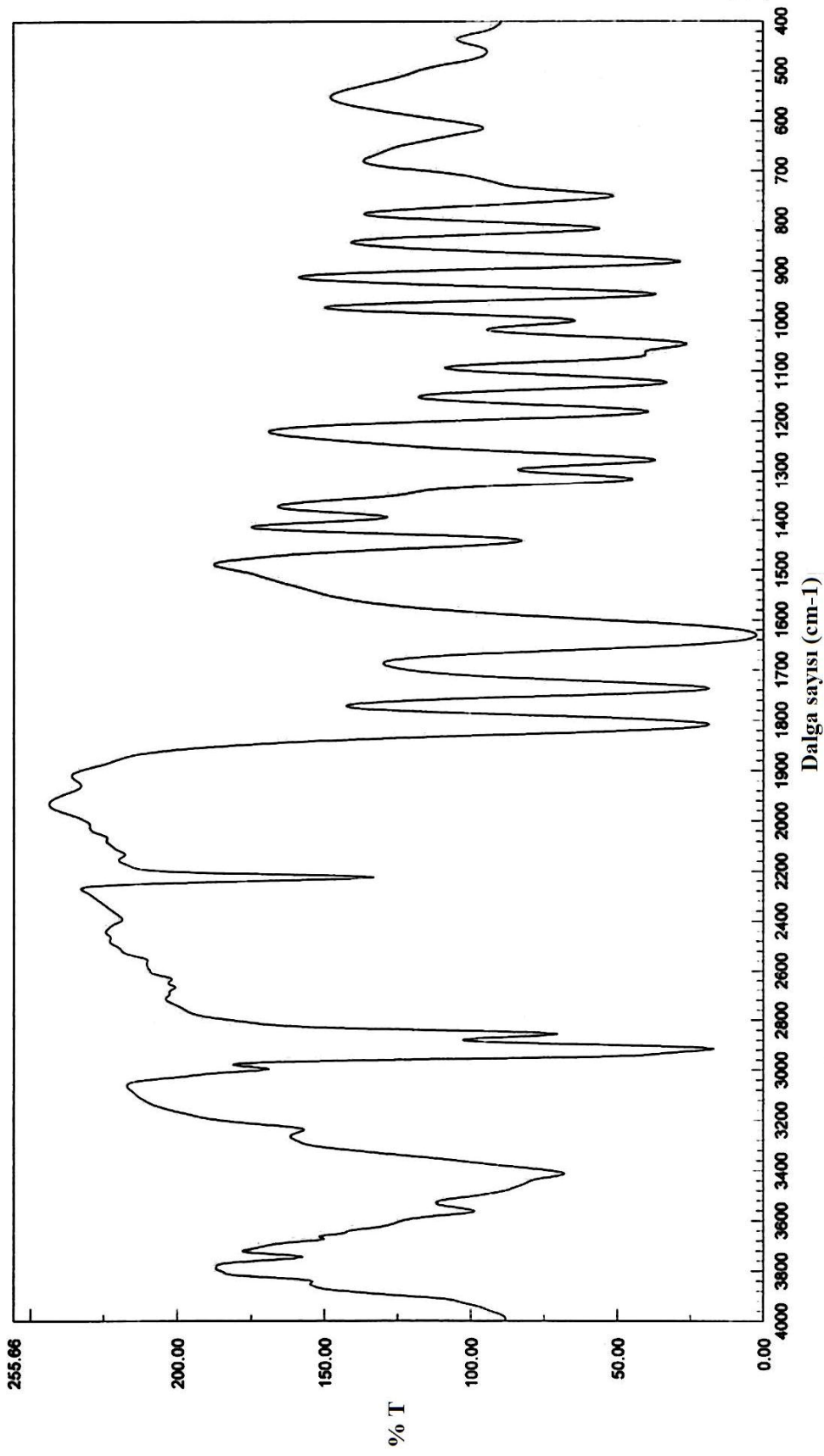
SENTEZLENEN BAZI BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



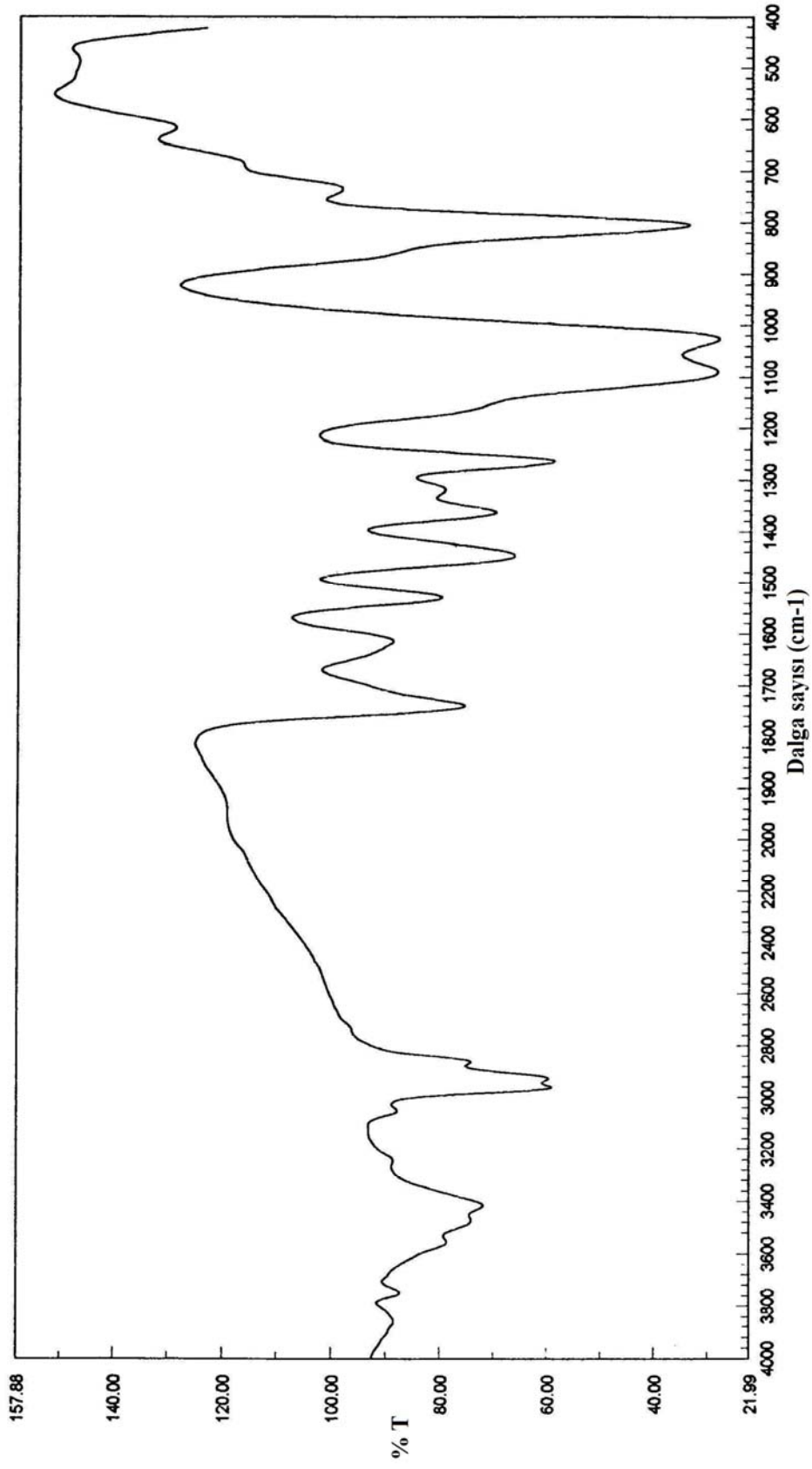
Şekil D.1 E-2.11 Bileşiğine ait IR spektrumu.



Şekil D.2 ZZ-3.3a Bileşiğine ait IR spektrumu.



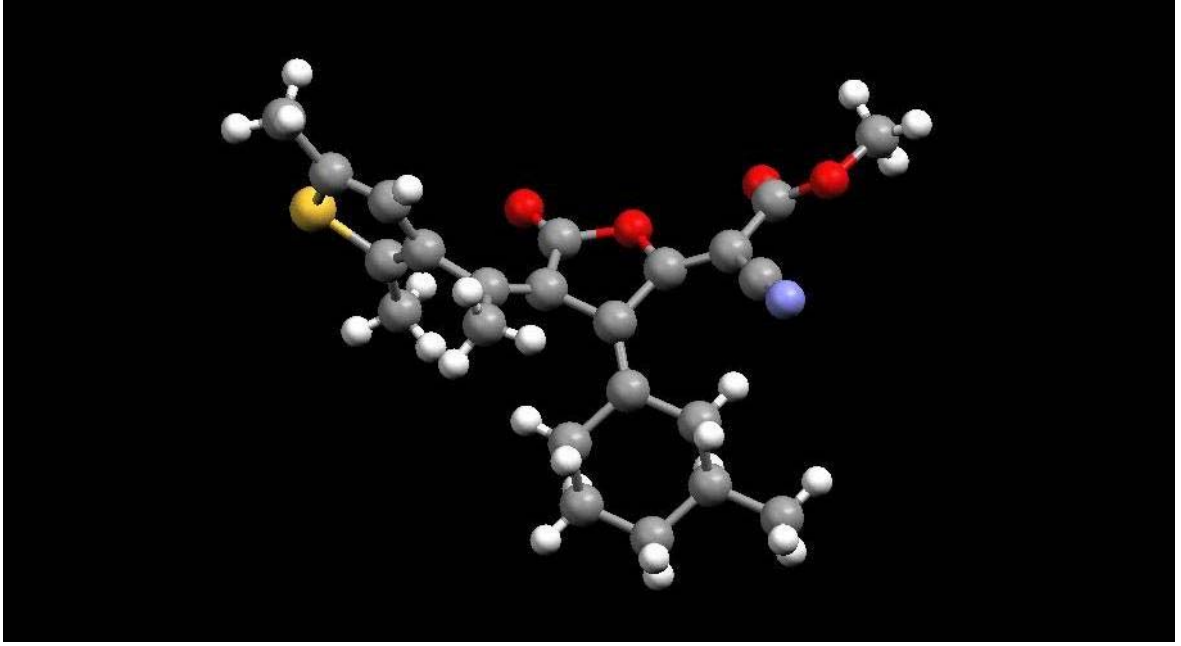
Şekil D.3 ZZ-3.3d Bileşiğine ait IR spektrumu.



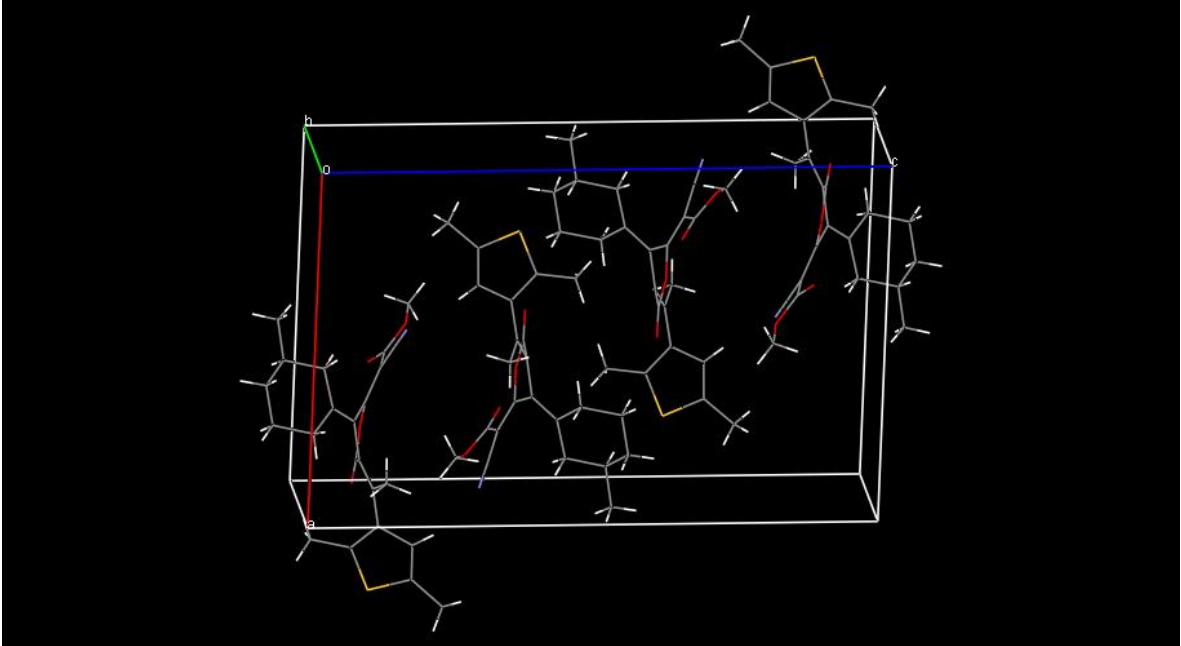
Şekil D.4 Z-5.5c Bileşiğine ait IR spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR E

ZZ-3.3A BİLEŞİĞİNE AİT X-IŞINI KRİSTALOGRAFİK VERİLER



Şekil E.1 **ZZ-3.3a** Bileşiğine ait ORTEP3 izdüşüm gösterimi.



Şekil E.2 **ZZ-3.3a** Bileşiğine ait kristal istiflenme yapısı.

Çizelge E.1 Atomik koordinatlara ilişkin ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2).

$$U_{\text{eq}} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U^{ij} a^i a^j \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	0.26352 (16)	0.7525 (2)	0.56172 (9)	0.0410 (5)
C2	0.31653 (18)	0.8893 (3)	0.52509 (10)	0.0509 (6)
C3	0.2918 (2)	0.8814 (3)	0.45277 (11)	0.0632 (7)
C4	0.1797 (2)	0.8805 (3)	0.43866 (12)	0.0721 (8)
C5	0.12863 (19)	0.7362 (3)	0.47241 (11)	0.0652 (7)
C6	0.15336 (17)	0.7364 (3)	0.54411 (10)	0.0520 (6)
C7	0.0142 (2)	0.7351 (4)	0.45944 (14)	0.0997 (10)
C8	0.31478 (15)	0.6494 (2)	0.60345 (9)	0.0364 (5)
C9	0.28001 (16)	0.4842 (2)	0.62771 (9)	0.0387 (5)
C10	0.45035 (18)	0.4600 (3)	0.61609 (9)	0.0422 (5)
C11	0.42578 (15)	0.6435 (2)	0.61536 (9)	0.0369 (5)
C12	0.48989 (15)	0.7659 (2)	0.63719 (9)	0.0389 (5)
C13	0.45283 (18)	0.9400 (3)	0.65462 (11)	0.0550 (6)
C14	0.59909 (16)	0.7372 (2)	0.64996 (9)	0.0385 (5)
C15	0.64899 (16)	0.7756 (2)	0.71010 (9)	0.0427 (5)
C16	0.74911 (17)	0.7469 (3)	0.71189 (9)	0.0460 (5)
C17	0.66575 (16)	0.6815 (3)	0.60527 (9)	0.0431 (5)
C18	0.64671 (18)	0.6411 (3)	0.53538 (9)	0.0572 (6)
C19	0.82424 (18)	0.7668 (3)	0.76754 (11)	0.0646 (7)
C20	0.19362 (16)	0.4294 (2)	0.65356 (9)	0.0395 (5)
C21	0.11892 (18)	0.5491 (3)	0.67298 (10)	0.0482 (6)
C22	0.17356 (18)	0.2461 (3)	0.66562 (11)	0.0492 (5)
C23	0.0656 (2)	0.0477 (3)	0.71114 (11)	0.0679 (8)
N1	0.05924 (18)	0.6414 (2)	0.68968 (10)	0.0738 (7)
O1	0.35914 (11)	0.37178 (15)	0.62445 (6)	0.0429 (3)
O2	0.52612 (12)	0.38021 (17)	0.61242 (7)	0.0558 (4)
O3	0.21786 (14)	0.1316 (2)	0.64102 (10)	0.0892 (6)
O4	0.09614 (13)	0.22387 (16)	0.70272 (7)	0.0578 (4)
S1	0.78669 (4)	0.67543 (7)	0.63814 (3)	0.05159 (16)

Çizelge E.2 Anizotropik yerdeğiştirme parametreleri (\AA^2).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	0.0428 (13)	0.0409 (11)	0.0395 (11)	0.0022 (10)	0.0033 (10)	-0.0005 (10)
C2	0.0508 (15)	0.0465 (13)	0.0555 (14)	0.0044 (11)	0.0043 (11)	0.0118 (10)
C3	0.077 (2)	0.0625 (16)	0.0512 (14)	0.0141 (14)	0.0143 (13)	0.0150 (11)
C4	0.081 (2)	0.0810 (19)	0.0537 (15)	0.0144 (16)	-0.0055 (14)	0.0163 (13)
C5	0.0690 (19)	0.0614 (16)	0.0638 (16)	0.0053 (13)	-0.0194 (13)	0.0093 (13)

Çizelge E.2 (devam ediyor)

C6	0.0446 (14)	0.0573 (14)	0.0539 (14)	0.0059 (11)	-0.0030 (11)	0.0086 (11)
C7	0.079 (2)	0.105 (2)	0.111 (2)	-0.0115 (18)	-0.0512 (18)	0.0291 (19)
C8	0.0362 (12)	0.0352 (12)	0.0376 (11)	0.0005 (10)	0.0013 (9)	-0.0021 (9)
C9	0.0381 (13)	0.0395 (11)	0.0381 (12)	0.0050 (10)	-0.0023 (10)	-0.0023 (9)
C10	0.0405 (14)	0.0418 (12)	0.0441 (12)	0.0017 (11)	-0.0006 (10)	-0.0015 (10)
C11	0.0361 (12)	0.0367 (12)	0.0380 (11)	0.0038 (10)	0.0008 (9)	-0.0012 (9)
C12	0.0390 (13)	0.0385 (11)	0.0393 (11)	0.0007 (10)	0.0030 (9)	-0.0006 (9)
C13	0.0521 (16)	0.0450 (13)	0.0680 (15)	0.0031 (11)	0.0030 (12)	-0.0122 (11)
C14	0.0379 (13)	0.0363 (11)	0.0415 (11)	-0.0029 (10)	0.0026 (9)	-0.0014 (9)
C15	0.0435 (14)	0.0439 (12)	0.0409 (11)	-0.0047 (10)	0.0043 (10)	-0.0063 (9)
C16	0.0431 (14)	0.0441 (12)	0.0505 (12)	-0.0044 (11)	-0.0034 (10)	-0.0040 (10)
C17	0.0424 (13)	0.0412 (12)	0.0459 (12)	-0.0027 (10)	0.0032 (10)	0.0004 (10)
C18	0.0627 (16)	0.0632 (15)	0.0460 (13)	0.0027 (13)	0.0075 (11)	-0.0059 (11)
C19	0.0531 (16)	0.0697 (16)	0.0697 (16)	0.0003 (13)	-0.0153 (12)	-0.0109 (13)
C20	0.0356 (13)	0.0340 (11)	0.0491 (12)	0.0015 (9)	0.0038 (10)	0.0010 (9)
C21	0.0531 (16)	0.0362 (12)	0.0561 (14)	-0.0008 (12)	0.0126 (12)	0.0059 (10)
C22	0.0456 (14)	0.0399 (13)	0.0623 (14)	0.0025 (11)	0.0038 (11)	0.0007 (11)
C23	0.089 (2)	0.0392 (13)	0.0764 (17)	-0.0154 (14)	0.0223 (15)	0.0071 (12)
N1	0.0779 (16)	0.0529 (12)	0.0927 (16)	0.0163 (12)	0.0340 (13)	0.0086 (11)
O1	0.0369 (9)	0.0351 (8)	0.0568 (9)	0.0019 (7)	0.0027 (7)	-0.0006 (6)
O2	0.0404 (10)	0.0441 (9)	0.0828 (11)	0.0090 (7)	0.0021 (8)	-0.0014 (8)
O3	0.0689 (13)	0.0443 (10)	0.1571 (18)	0.0022 (9)	0.0430 (12)	-0.0121 (11)
O4	0.0725 (12)	0.0375 (9)	0.0649 (10)	-0.0068 (8)	0.0256 (9)	-0.0002 (7)
S1	0.0395 (3)	0.0561 (4)	0.0595 (4)	0.0016 (3)	0.0061 (3)	-0.0032 (3)

Çizelge E.3 Seçilmiş geometrik parametreler (Å, °).

C1—C8	1.352 (3)	C12—C14	1.476 (3)
C1—C6	1.495 (3)	C12—C13	1.502 (3)
C1—C2	1.504 (3)	C13—H13A	0.9600
C2—C3	1.529 (3)	C13—H13B	0.9600
C2—H2A	0.9700	C13—H13C	0.9600
C2—H2B	0.9700	C14—C17	1.373 (3)
C3—C4	1.500 (4)	C14—C15	1.426 (3)
C3—H3A	0.9700	C15—C16	1.342 (3)
C3—H3B	0.9700	C15—H15	0.9300
C4—C5	1.505 (3)	C16—C19	1.507 (3)
C4—H4A	0.9700	C16—S1	1.721 (2)
C4—H4B	0.9700	C17—C18	1.500 (3)
C5—C6	1.515 (3)	C17—S1	1.718 (2)
C5—C7	1.528 (4)	C18—H18A	0.9600
C5—H5	0.9800	C18—H18B	0.9600
C6—H6A	0.9700	C18—H18C	0.9600
C6—H6B	0.9700	C19—H19A	0.9600
C7—H7A	0.9600	C19—H19B	0.9600
C7—H7B	0.9600	C19—H19C	0.9600
C7—H7C	0.9600	C20—C21	1.431 (3)
C8—C9	1.472 (3)	C20—C22	1.488 (3)
C8—C11	1.481 (3)	C21—N1	1.135 (3)
C9—C20	1.349 (3)	C22—O3	1.198 (2)
C9—O1	1.373 (2)	C22—O4	1.314 (2)
C10—O2	1.186 (2)	C23—O4	1.454 (2)
C10—O1	1.407 (2)	C23—H23A	0.9600
C10—C11	1.478 (3)	C23—H23B	0.9600
C11—C12	1.350 (3)	C23—H23C	0.9600
C8—C1—C6	124.73 (18)	C4—C3—H3A	109.3
C8—C1—C2	121.4 (2)	C2—C3—H3A	109.3
C6—C1—C2	113.77 (18)	C4—C3—H3B	109.3
C1—C2—C3	112.37 (19)	C2—C3—H3B	109.3
C1—C2—H2A	109.1	H3A—C3—H3B	107.9
C3—C2—H2A	109.1	C3—C4—C5	111.6 (2)
C1—C2—H2B	109.1	C3—C4—H4A	109.3
C3—C2—H2B	109.1	C5—C4—H4A	109.3
H2A—C2—H2B	107.9	C3—C4—H4B	109.3
C4—C3—C2	111.72 (19)	C5—C4—H4B	109.3

Çizelge E.3 (devam ediyor)

H4A—C4—H4B	108.0	H13B—C13—H13C	109.5
C4—C5—C6	111.9 (2)	C17—C14—C15	111.83 (19)
C4—C5—C7	112.3 (2)	C17—C14—C12	124.95 (19)
C6—C5—C7	110.7 (2)	C15—C14—C12	123.10 (17)
C4—C5—H5	107.2	C16—C15—C14	114.56 (18)
C6—C5—H5	107.2	C16—C15—H15	122.7
C7—C5—H5	107.2	C14—C15—H15	122.7
C1—C6—C5	114.67 (18)	C15—C16—C19	128.88 (19)
C1—C6—H6A	108.6	C15—C16—S1	110.11 (15)
C5—C6—H6A	108.6	C19—C16—S1	121.00 (17)
C1—C6—H6B	108.6	C14—C17—C18	129.2 (2)
C5—C6—H6B	108.6	C14—C17—S1	110.47 (15)
H6A—C6—H6B	107.6	C18—C17—S1	120.19 (15)
C5—C7—H7A	109.5	C17—C18—H18A	109.5
C5—C7—H7B	109.5	C17—C18—H18B	109.5
H7A—C7—H7B	109.5	H18A—C18—H18B	109.5
C5—C7—H7C	109.5	C17—C18—H18C	109.5
H7A—C7—H7C	109.5	H18A—C18—H18C	109.5
H7B—C7—H7C	109.5	H18B—C18—H18C	109.5
C1—C8—C9	126.33 (19)	C16—C19—H19A	109.5
C1—C8—C11	126.79 (18)	C16—C19—H19B	109.5
C9—C8—C11	103.53 (17)	H19A—C19—H19B	109.5
C20—C9—O1	118.10 (17)	C16—C19—H19C	109.5
C20—C9—C8	134.12 (19)	H19A—C19—H19C	109.5
O1—C9—C8	107.68 (17)	H19B—C19—H19C	109.5
O2—C10—O1	118.45 (18)	C9—C20—C21	120.27 (18)
O2—C10—C11	134.5 (2)	C9—C20—C22	122.30 (18)
O1—C10—C11	107.05 (18)	C21—C20—C22	117.39 (18)
C12—C11—C10	123.79 (19)	N1—C21—C20	178.3 (2)
C12—C11—C8	129.87 (18)	O3—C22—O4	123.5 (2)
C10—C11—C8	104.40 (17)	O3—C22—C20	124.3 (2)
C11—C12—C14	123.41 (17)	O4—C22—C20	111.99 (18)
C11—C12—C13	121.59 (19)	O4—C23—H23A	109.5
C14—C12—C13	114.88 (17)	O4—C23—H23B	109.5
C12—C13—H13A	109.5	H23A—C23—H23B	109.5
C12—C13—H13B	109.5	O4—C23—H23C	109.5
H13A—C13—H13B	109.5	H23A—C23—H23C	109.5
C12—C13—H13C	109.5	H23B—C23—H23C	109.5
H13A—C13—H13C	109.5	C9—O1—C10	110.28 (15)

Çizelge E.3 (devam ediyor)

C22—O4—C23	114.95 (17)	C17—S1—C16	93.01 (10)
C8—C1—C2—C3	128.8 (2)	C13—C12—C14—C17	-125.7 (2)
C6—C1—C2—C3	-47.4 (2)	C11—C12—C14—C15	-126.0 (2)
C1—C2—C3—C4	52.8 (3)	C13—C12—C14—C15	50.0 (3)
C2—C3—C4—C5	-56.3 (3)	C17—C14—C15—C16	-1.4 (3)
C3—C4—C5—C6	53.9 (3)	C12—C14—C15—C16	-177.61 (18)
C3—C4—C5—C7	179.1 (2)	C14—C15—C16—C19	-177.56 (19)
C8—C1—C6—C5	-130.0 (2)	C14—C15—C16—S1	1.5 (2)
C2—C1—C6—C5	46.1 (3)	C15—C14—C17—C18	-174.8 (2)
C4—C5—C6—C1	-49.0 (3)	C12—C14—C17—C18	1.3 (3)
C7—C5—C6—C1	-175.0 (2)	C15—C14—C17—S1	0.7 (2)
C6—C1—C8—C9	14.5 (3)	C12—C14—C17—S1	176.80 (15)
C2—C1—C8—C9	-161.30 (18)	O1—C9—C20—C21	164.29 (18)
C6—C1—C8—C11	170.36 (19)	C8—C9—C20—C21	-11.6 (4)
C2—C1—C8—C11	-5.5 (3)	O1—C9—C20—C22	-13.1 (3)
C1—C8—C9—C20	-49.1 (3)	C8—C9—C20—C22	171.0 (2)
C11—C8—C9—C20	150.6 (2)	C9—C20—C21—N1	-142 (9)
C1—C8—C9—O1	134.74 (19)	C22—C20—C21—N1	36 (9)
C11—C8—C9—O1	-25.56 (19)	C9—C20—C22—O3	-18.1 (4)
O2—C10—C11—C12	-30.0 (3)	C21—C20—C22—O3	164.4 (2)
O1—C10—C11—C12	148.49 (18)	C9—C20—C22—O4	166.75 (19)
O2—C10—C11—C8	164.5 (2)	C21—C20—C22—O4	-10.7 (3)
O1—C10—C11—C8	-17.02 (19)	C20—C9—O1—C10	-161.34 (17)
C1—C8—C11—C12	60.9 (3)	C8—C9—O1—C10	15.5 (2)
C9—C8—C11—C12	-139.0 (2)	O2—C10—O1—C9	179.94 (18)
C1—C8—C11—C10	-134.85 (19)	C11—C10—O1—C9	1.17 (19)
C9—C8—C11—C10	25.33 (19)	O3—C22—O4—C23	-1.2 (3)
C10—C11—C12—C14	15.0 (3)	C20—C22—O4—C23	173.9 (2)
C8—C11—C12—C14	176.56 (18)	C14—C17—S1—C16	0.08 (16)
C10—C11—C12—C13	-160.76 (18)	C18—C17—S1—C16	176.01 (17)
C8—C11—C12—C13	0.8 (3)	C15—C16—S1—C17	-0.88 (17)
C11—C12—C14—C17	58.3 (3)	C19—C16—S1—C17	178.22 (18)

ÖZGEÇMİŞ

Ersin ORHAN, 12/12/1975 tarihinde Malatya’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya’da tamamladı. Daha sonra İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1999 yılında ”Kimyager” ünvanı ile mezun oldu. 1999 yılında aynı Üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaya başladı. 2001 yılında Yüksek Lisansını tamamladı. 2001 yılında ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora yapmaya hak kazandı. Ocak 2001 yılından beri ZKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
67100 / ZONGULDAK
Tel : 0 372 257 4010
Faks : 0 372 257 4181
E-posta : ersinorhan@karaelmas.edu.tr
ersinorhan@gmail.com