

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan BOZKURT

**FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Gökhan BOZKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

**Bu tez/...../2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza:.....
Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ
DANIŞMAN

İmza:.....
Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
ÜYE

İmza:.....
Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü**

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF-2004-YL-42

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 Sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOKROMİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gökhan BOZKURT

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ

Yıl : 2007, Sayfa: 58

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ

Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

Bu çalışmada fotokromik özellik gösterebileceği düşünülen bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Alizarin ve Alizarin Sülfonikası Sodyum tuzu'nun Ru (III) metal tuzu ile verdiği kompleksler ve Alizarin-Alüminyum (III) kompleksi sentezlenmiş, molar iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Yapı analizinde H-NMR, IR, manyetik hassasiyet, arjantometriden yararlanılmıştır.

Antrakininon, 1,2,5,8-tetrahidroksi Antrakininon ile Alizarin, Alizarin Sülfonikası Sodyum tuzunun Rutenyum kompleksleri ve Alizarin-alüminyum(III) kompleksinin farklı zaman aralıklarında, UV ışığı ile etkileşiminden sonra değişen fotokromik özellikleri incelenmiştir.

Bu konu ile ilgili ülkemizde bilinen çalışmalar sınırlı sayıda olduğundan, elde edilen sonuçların daha sonra yapılacak olan denemelere katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fotokromik bileşikler, metal kompleks, UV, Rutenyum (III)

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS OF PHOTOCHROMIC COMPOUNDS AND INVESTIGATED THEIR PROPERTIES

Gökhan BOZKURT

ÇUKUROVA UNIVERSITY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Emel YILDIZ

Year : 2007, Page: 58

Jury : Assist. Prof. Dr. Emel YILDIZ

Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

Assist. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

The purpose of this study is the synthesized a new photochromic compounds and investigated its photochromic properties. Alyzarine and Alyzarine Sulphonic acid sodium salt complexes with transition metal Ru(III), Alyzarine Al(III) have been synthesized and investigated their conductivities. Their structures are determined by H-NMR, FT-IR, argentometric titration, magnetic susceptibility.

The photochromic properties of Anthraquinone, Alizarin, Alizarin Sulphonic acid sodium salt and their Ru(III) metal complexes, 1,2,5,8-tetrahydroxyanthraquinone and Alyzarine Al(III) have been determined after UV-light during various time ranges.

In our country there are limited publication about photochromic compounds so we think that our results will contribute for later searches.

Keywords: Photochromic compound, metal complex, UV, ruthenium (III)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü konuda bana yardımcı olan Sayın Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvar çalışmalarımız sırasında bize uygun çalışma koşulları hazırlayan bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Selahattin SERİN'e, derslerde ve laboratuvar da bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Hamit BOZTEPE'ye çok teşekkür ederim.

Analizlerim sırasında; bölümdeki cihazların kullanılmasında ve deneylerimin yürütülmesinde bana yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Sayın Yener GÖKBULUT'a, Arş. Gör. Sayın Cahit DEMETGÜL'e ve laboratuvardaki tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve Yüksek lisans eğitimim boyunca bana maddi ve en önemlisi manevi destek olan babam Ali BOZKURT'a ve annem Zekiye BOZKURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Maddi desteğinden dolayı Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGE LİSTESİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
EKLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Kromizm	1
1.1.1. Fototropizm	1
1.1.2. Heliokromizm	1
1.1.3. Piezokromizm	2
1.1.4. Tribokromizm	2
1.1.5. İyonokromizm	2
1.1.6. Asidikromizm	3
1.1.7. Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm (Diastereofotokromizm)	3
1.1.8. Halokromizm	4
1.1.9. Solvatokromizm	5
1.1.10. Halosolvatokromizm	5
1.1.11. Termokromizm	6
1.1.12. Elektrokromizm	7
1.2. Fotokromizm	7
1.2.1. Fotokromizmin Tarihine Kısa Bir Bakış	8
1.2.2. Genel Tanımlar ve Kavramlar	9
1.2.3. Yasaklı Fotokromizm	12
1.2.4. Çift Yollu Fotokromizm	13
1.2.5. Renklenebilme	14

1.2.6. Kararsızlık (Bozulma).....	15
1.2.7. Halkalaşma (Dönme) Numarası.....	15
1.2.8 Halkalaşabilme (Z_{50}).....	15
1.2.9. Yarı Ömür ($T_{1/2}$).....	15
1.2.10. Okunma Numarası	16
1.2.11. Organik Fotokromik Bileşiklerin Ailesi	16
1.3. Organik Fotokromizm İçeren Kimyasal Yöntemler	20
1.3.1. Perisiklik Reaksiyonlar	20
1.3.2. Cis-trans (E/Z) İzomerizasyonu	20
1.3.3. Moleküller Arası H-Transferi	20
1.3.4. Moleküller Arası Grup Transferi	20
1.3.5. Kırılma Yöntemleri.....	21
1.3.6. Elektron Transferleri (Yükseltgenme-İndirgenme)	21
1.4. Mekanistik Görünüş.....	21
1.4.1. Fotokromik Bileşiklerin Kinetiği.....	21
1.5. Uygulama Alanları.....	23
1.5.1. Genel Uygulamalar	23
1.5.2. Aktinometre	23
1.5.3. Optik Güç Sınırlayıcı Sübstratlar.....	23
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Materyal	34
3.1.1. Kimyasallar	34
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	34
3.2. Metod	34
3.2.1. Alizarin, Alizarinsülfon Bileşiklerinin Ru(III) ve Al(III) Metal Kompleks Sentezleri	34
3.2.1.1 Alizarin-Ru(III) Metal Kompleksi.....	34
3.2.1.2. Alizarinsülfon-Ru(III) Metal Kompleksi	35
3.2.1.3. Alizarin-Al(III) Metal Kompleksi.....	36
3.2.2. Antrakinon ve Türevlerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi ..	37

3.2.3. Alizarin ve Alizarin sülfonik asit sodyum tuzunun Ru Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi	38
3.2.4. Alizarin, Alizarin-Al(III) ve Alizarin-Ru(III) metal Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	39
4.1. L1 ve L2 İçin Ru(III) Kompleks Sentezleri	39
4.2. L1-Al(III) Kompleks Sentezi	39
4.3. Antrakinin ve Türevlerinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	40
4.4. Alizarin ve Alizarin Sülfonun Ru(III) Metal Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	41
4.4.1. Alizarin, Alizarin-Ru(III) ve Alizarin-Al(III) Metal Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	42
4.4.2. Alizarin Sülfonik Asit sodyum tuzu ve Ru(III) metal Kompleksinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması	42
4.4.3. L2'nin Tersinir Fotokromik Değişimi	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49
EKLER	50

ÇİZELGE LİSTESİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Fotokromik bileşiklerin kullanım alanları.....	25
---	----

Şekil 1.1.	Bazı tribokromik bileşiklerin genel formülleri.....	2
Şekil 1.2.	Asidikromizm sergileyen bileşikler	3
Şekil 1.3.	Kiral fotokromik özellik gösteren bir yapı.....	4
Şekil 1.4.	2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)fenoksit; (Betain).....	5
Şekil 1.5.	Termokromik bir bileşik; 9,9'-Bixanthenylidene.....	6
Şekil 1.6.	Fotokromizm sonucu oluşan farklı yapıların absorpsiyonları	9
Şekil 1.7.	İki fotonun absorplanması ile ilgili diyagram.....	11
Şekil 1.8.	Ara basamaklı iki-foton fotokromik reaksiyonu.....	12
Şekil 1.9.	Yasaklı fotokromizm sergileyen bir bileşik	13
Şekil 1.10.	Çift yönlü fotokromizm sergileyen bir bileşik.....	14
Şekil 1.11.	Spiropiranlar.....	16
Şekil 1.12.	Spirooxazinler	16
Şekil 1.13.	Kromenler	17
Şekil 1.14.	Fulgid ve fulgimidler	17
Şekil 1.15.	Diariletten ve yakın bileşikleri	17
Şekil 1.16.	Spirodihidroindolizin	17
Şekil 1.17.	Azo Bileşikleri	18
Şekil 1.18.	Polisiklik aromatik bileşikler	18
Şekil 1.19.	Aniler ve yakın bileşikleri.....	18
Şekil 1.20.	Polisiklik kinonlar	19
Şekil 1.21.	Perimidinspirosikloheksadienonlar.....	19
Şekil 1.22.	Viologenler.....	19
Şekil 1.23.	Triarilmetanlar	19
Şekil 1.24.	Fotokromik ara ürün oluşumu.....	22
Şekil 1.25.	Bir fotonun farklı uyarılma halleri	24
Şekil 2.1.	UV ışığı ile değişen antrakinin yapıları.....	26
Şekil 2.2.	Piridin bağlı kumarinlerin Ru metal kompleksleri.....	27
Şekil 2.3.	Naftopiranların UV ile değişimi.....	27
Şekil 2.4.	Kromon-3-karboksialdehit.....	28

Şekil 2.5.	Fotokromik özellik gösteren Hg kompleksi.....	29
Şekil 2.6.	Naftopiran halkasının UV ışınımı ile tersinir değişimi.....	29
Şekil 2.7.	Pirazolon içeren tiyosemikarbazonun keto-enol formu.....	30
Şekil 2.8.	İndene birimi içeren diarileten türevleri.....	31
Şekil 2.9.	Fotokromik kırmızı kromoforun elde edilmesi.....	31
Şekil 2.10.	Azoboyaların E/Z izomerleşmesi, Tienilpirol azoboyaların ana yapısı.	32
Şekil 2.11.	Halka açılması ve halka kapanması arasında oluşan tersinir fotokromik düzenlenme.....	33
Şekil 4.1.	Antrakınon ve türevlerinin kimyasal yapıları	40
Şekil 4.2.	L2'nin beklenen tersinir fotokromik değişimi.....	43

EKLER DİZİNİ

SAYFA

Ek 1: Alizarin H-NMR spektrumu.....	51
Ek 2: Alizarinin IR Spektrumu	52
Ek 3: Alizarinin uygulanan UV ışınına bağlı elde edilen UV Spektrumu Hata! Yer işareti tanımlanmamış.....	52
Ek 4: Alizarin-Ru Kompleksinin IR Spektrumu.....	53
Ek 5: Alizarin-Ru Kompleksinin H-NMR Spektrumu	53
Ek 6. Alizarin-Ru Kompleksinin uygulanan UV ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu	53
Ek 7. Alizarin-Ru Kompleksinin uygulanan UV ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu	54.
Ek 8. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu'nun IR Spektrumu.....	54
Ek 9. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu'nun uygulanan UV ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu	55
Ek 10: Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu-Ru Kompleksinin IR Spektrumu	55
Ek 11. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu-Ru Kompleksinin uygulanan UV- ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu	56
Ek 12. Alizarin - Al Kompleksinin IR Spektrumu	56
Ek 13. Alizarin-Al Kompleksinin uygulanan UV-ışınına bağlı olarak elde edilen UV spektrumu	57
Ek 14. Antrakınunun uygulanan UV-ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu.....	57
Ek 15. 1,2,4,5-Tetra hidroksi Antrakınunun uygulanan UV-ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

L1	: Alizarin
L2	: Alizarin Sülfonikasıit Sodyum tuzu
L1-Ru	: Alizarin-Ru metal kompleksi
L2-Ru	: Alizarin Sülfonikasıit Sodyum tuzu-Ru metal kompleksi
L1-Al	: Alizarin-Al metal kompleksi
THA	: 1,2,5,8-Tetrahidroksiantrakinon
g	: Gram
dk	: Dakika
ml	: Mili litre
nm	: Nano metre
s	: Saniye
ps	: Piko saniye
mmol	: Mili mol
Φ	: Değişken grup
H	: Hesaplanan
D	: Deneysel
μS	: Mikro Siemens

1. GİRİŞ**1.1. Kromizm**

Kromizm sonek olarak rengin tersinir değişimi ve molekül değişimi ile diğer fiziksel özelliklerin tersinir değişimi anlamına gelir. Kromizm uyarıcının bazı formlarının sebep olduğu bir metotla maddenin renginde tersinir bir değişiklik gösterir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren bir çok madde kromiktir (Laurent, 2001).

Literatürlerde birçok kromizm türü vardır. Bu çalışmamızda en önemli türleri hakkında geniş bir bilgi verilecektir. Diğer türlerinin ise sadece tanımları yapılmakla yetinilecektir.

1.1.1. Fototropizm

Fotropizm, bitkilerde gözlenir, bir ışığın sebep olduğu büyümede direkt ışığa doğru yönelme veya ışıktan uzağa (ışsız ortama) yönelme olarak tanımlanır (Laurent, 2001).

1.1.2. Heliokromizm

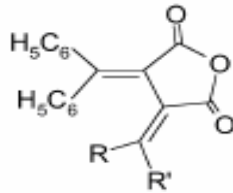
Heliokromizm Heller tarafından tanımlanmıştır. Heliokromik bileşikler yakın UV ışınımı ile renklenmede yüksek bir etkiye sahiptir. Görünür ışık ile renk ağarmasında düşük bir etkiye sahiptir ama belirli sıcaklıklarda termal renk değişimi (renk solması, renk açılması) için ılımlı bir etkiye sahiptir. Bu bileşikler doğrudan güneş ışığı ile (filtresiz) temasında aktiftirler. Güneş ışığının yansıdığı durumlarda (gölgede) aktif değildirler. Bu yüzden bu bileşikler güneş lensleri yapımında kullanılmak için uygun özellikler sergilerler ve kullanılırlar (Laurent, 2001).

1.1.3. Piezokromizm

Piezokromizm, mekanik parçalanmanın sebep olduğu tersinir renk değişikliğidir. Parçalanmış kristaller yeteri kadar karanlık ortamda bekletilir veya uygun bir organik çözücü içinde çözülürse tekrar eski ana renklerine dönerler. Parçalanma bir meta kararlı yapı oluşturur. Piezokromik organik bileşiklere bir örnek yapı “ difenilflavelen”dir (Laurent, 2001).

1.1.4. Tribokromizm

Tribokromizm, kristallerin mekanik parçalanması sonucu renkte oluşan büyük değişikliktir. Ancak oluşan renk değişikliği, parçalanmış kristaller karanlıkta bekletilir veya bir organik çözücüde çözünürse bile orijinal rengine dönmez. Parçalanmadan önceki kristaller çok kararlı durumdadır (Laurent, 2001).



R,R': Alkil veya Sikloalkil

Şekil 1.1. Bazı tribokromik bileşiklerin genel formülü

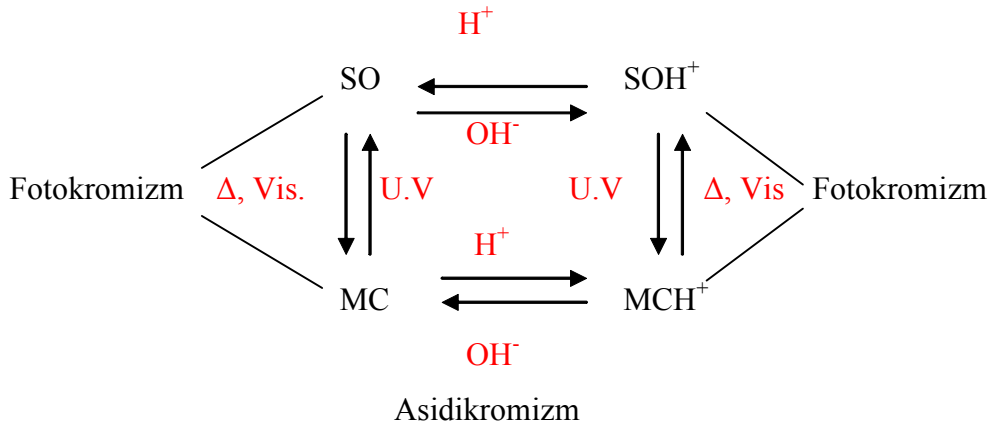
1.1.5. İyonokromizm

İyonokromizm, çözeltilerde iyonların artması sonucunda renkte meydana gelen tersinir değişimdir. Fotokromizmde eklenen iyonlarla bir değişiklik olur ve iletkenlikte bir değişim başlar. İyonokromizm, fotokromizm tarafı boyunca meydana gelmişse, uyarılmış ve temel hal iyonokromik özellik gösterebilir.

Örneğin fotokromik reaksiyonda $A \rightarrow B$; A, AM^+ yapısına ve B de BM^+ yapısına reaksiyonla dönebilir. Bu dört bileşik farklı renklere sahiptirler ve dört renkli bir sistem oluştururlar (Laurent, 2001).

1.1.6. Asidikromizm

Asidikromizmde, protonlanmış yapı ve bazı bileşiklerin konjuge bazı farklı absorpsiyon spektrumuna sahiptirler. Bu olay fenoller ve aromatik aminler için çok iyi bilinir. Buna örnek olarak “ merosiyanin” (MC) oluşturan spirooxazin (SO), aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



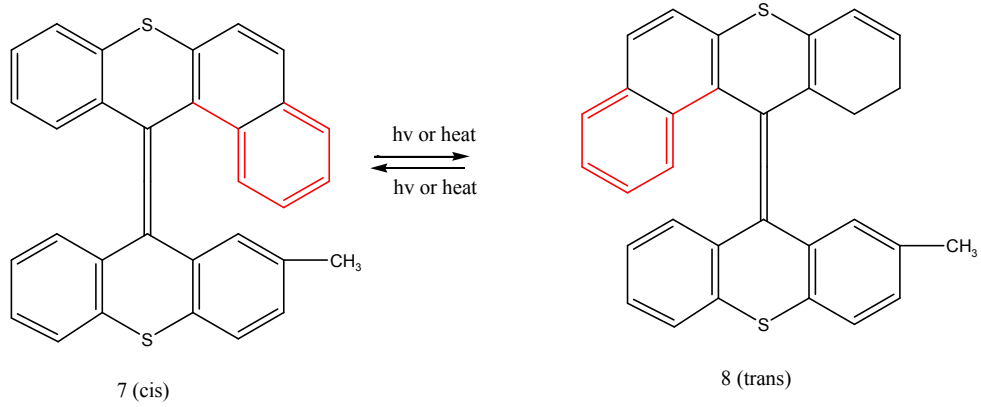
Şekil 1.2. Asidikromizm sergileyen bileşikler (Laurent, 2001).

Bozunmaz okunum sistemleri geliştirmek için asidikromizm avantajlarından yararlanmak mümkündür. Bu yapılardan biri okunum ve diğer yazılım ve silinim sistemleri için kullanılabilir.

1.1.7. Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm (Diastereofotokromizm)

Kirokromizm, bir fotokromik bileşiğin iki farklı kiral diastereomeri arasında polarize ışığın etkisiyle bir düzlemde dönmesindeki tersinir değişiktir.

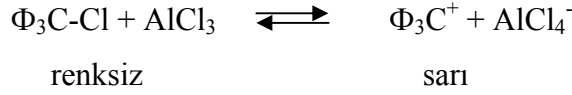
Diastereoseçici fotokromizm, iki diastereomer arasında absorpsiyon spektrumundaki ışığın neden olduğu tersinir değişiktir. Diastereomer ışık etkisinde kalarak kendine özgü dalga boylu ışık ile etkileşmesi sonucu seçilebilir (Laurent, 2001).



Şekil 1.3. Kiral fotokromik özellik gösteren bir yapı (Laurent, 2001).

1.1.8. Halokromizm

Halokromizm Von Baeyer tarafından tanımlanmıştır. Çözeltide asit veya bazların eklenmesi sonucu çözeltide oluşan renk değişikliğidir. pH'ın değişmesi sonucu renkte tersinir bir değişiklik gözlenir. Renklilik yeni bir kromoforun oluşmasından kaynaklanır.



Halokromik bileşikler fenolftalein ve titanyumdioksit kapsar. Bileşikler tek başlarına zayıf asit veya bazdırlar ve asit-baz reaksiyonlarında olmaları gereklidir. pH'daki değişiklik çözelti içindeki iyonize ve iyonize olmayan yapıların oranında bir değişikliğe neden olur. Bu iki yapı farklı renklere sahiptir ve renkteki değişiklik çözeltinin de renginin değişmesine yol açar. Bu renk değişikliği asit-baz titrasyonlarında kullanılıyor. Halokromdaki renk değişikliği, reaksiyonun sonlanma noktasına tekabül eder (Laurent, 2001).

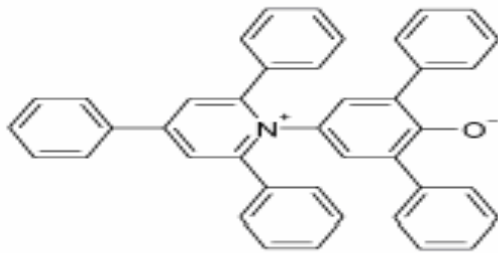
1.1.9. Solvotokromizm

Solvotokromizm, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişimidir. Bu değişiklik çoğu kez çözelti çözücülerinin polaritelerindeki değişikliklerden kaynaklanır. Bu durum solvotokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine neden olur.

Poli (3-alkiltiyofen)'ler solvotokromik olarak bilinirler. Çözücünün artan polaritesinin polimerlerin rengindeki etkisi, benzer polimerin ısı azalması ile verdiği etkiye çok benzerdir; absorpsiyon spektrumu kırmızıya kaymıştır (Laurent, 2001).

1.1.10. Halosolvotokromizm

Halosolvotokromizm, kromoforun yapısında bir değişiklik olmaksızın, iyonik kuvvetteki tersinir değişiklikle renkte meydana gelen tersinir değişikliktir. Kromoforun kimyasal bir değişikliği olmaksızın, iyonik dayanıklılığının artması renkliliğe neden olur. Bir halosolvotokromik bileşik olan; 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)fenoksit (Betain); halosolvotokromik boyalara bir örnektir.



Şekil 1.4. 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)fenoksit; (Betain)

Bu boya çok geniş bir solvotokromik etkiye uğrar. Bu etki çözücü polaritesinin bir deneysel parametresinin ana ilkesidir. Ayrıca asetonitrildeki betaine boyasının çözeltisine tuzların eklenmesi, örneğin KI, Ca(SCN)₂ veya Mg(ClO₄)₂,

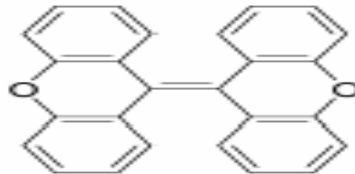
elektronik absorpsiyon spektrumunda bir hipsokromik kaymaya neden olur, bu kayma katyonların yük yoğunluğundan kaynaklanır. Bu iki özelliğin birlikte görüldüğü olaylar halosolvatokromizm olarak adlandırılır (Laurent, 2001).

1.1.11. Termokromizm

Termokromizm bir maddede ısı farkının neden olduğu tersinir renk değişikliğidir. Maddelerin geniş bir kısmı örneğin; organik, inorganik, organometalik ve makromoleküler sistemler (politiyofenler) veya supramoleküler sistemler (sıvı kristaller) bu olayı sergilerler. Spiroheterohalkalılar (spiropiranlar, spirooxazinler), schiff bazlar, biantronlar, poli(3-alkiltiyofen), 1,4-difenil-1,3-butadien'in zirkonosen kompleksi ve kobalt heksasiyanoferrat termokromik organik bileşikler olarak bilinir.

Isıtma, polimerlerin görünüşünde değişime neden olur. Bu durum polimer yapısında konformasyonel değişiklikten kaynaklanır. Polimerin yapısındaki bağın açılmasındaki bir değişiklik buna sebep olur. Isıya bağlı yapı değişiklikleri nedeniyle 220 °C'de yapılan ısıtmaya bağlı olarak gerçekleşen tersinir renk değişiklikleri P3HT ile düzenli olarak rapor edilmiştir. Isısal bağlı polimer aynı renk değişimine uğrar ama bu değişim daha az tersinirdir. Termokromik özellik gösteren yapıların ticari önemi büyüktür, çünkü ısı değişikliği ile görsel işaret verirler. Moleküler sistemlerin termokromizmi başka bir kimyasal tür ile örneğin bir metal iyon veya proton ile gerçekleşiyorsa bu olay termosolvatokromizm olarak adlandırılır.

9,9'-Bixanthenylidene tipik bir termokromik moleküldür.



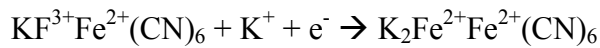
Şekil 1.5. Termokromik bir bileşik; 9,9'-Bixanthenylidene

Bu bileşik sıvı azot sıcaklığında ,90 K, renksiz iken oda sıcaklığında, 298 K, sarı-yeşil renk tonunda ve 592 K sıcaklıkta eridiğinde koyu-mavi renktedir (Laurent, 2001)

1.1.12. Elektrokromizm

Elektrokromizm, elektrokimyasal reaksiyonlar (yükseltgenme-indirgenme)'in neden olduğu iki yapı arasındaki, A ve B, absorpsiyon spektrumunun tersinir değişimidir. Bu kromizm çeşidi, kromizmin en önemli ticari kullanım alanını oluşturur. Elektrokromik maddeler 1968 yılından beri bilinmektedir. Üç sınıfı bilinmektedir. Bunlar, metal oksit filmleri, moleküler boyalar ve polimer davranışında olanlar. Bu sistemlerin bazıları tamamen çözelti (sulu) halinde iken, bazı elektrokromlar çözelti-katı halde ve çoğu elektrokromlar da tamamen katı sistemlerdir. Bu sistemlerin potansiyel kullanımları, akıllı yansıtıcılarda ve pencerelerde, aktif optik filtrelerde, ışık gösterimlerinde ve bilgisayar veri depolamalarını içerir (Laurent, 2001).

Elektrokromik metal sistemlerin bilinen en sağlam bileşiği Prussian mavisidir. Bu hazır bulunan alkali metal iyonlarının varlığında beyaz Everitt's tuzuna indirgenebilir.



Prussian Mavi

Everitt's Tuzu

1.2. Fotokromizm

Fotokromizm kısaca rengin ışığa duyarlı (UV) tersinir değişimi olarak tanımlanabilir (Organik Fotokromizm, 2001). Fotokromizm ismi bir çok insan tarafından bilinmeye başlanmıştır çünkü insanlar güneş ışığı altında koyulaşan ve gözü zararlı ışınlarla karşı koruyan, gölgede de (güneş ışığı etkisi kalkınca) normal, renksiz yapıya geri dönen fotokromik camlı gözlükleri günlük hayatlarında kullanmaktadırlar. İlk ticari camlar inorganik tuzlardan (özellikle gümüş) hazırlanmış

cam lensler olmuştur. Son yıllarda organik fotokromik lensler dünya pazarlarında önemli bir paya sahip olmuştur.

Bazı kimyasal özellikler tersinir fotokromik reaksiyonların etkisi altında, değişken optik geçişlerin varlığında oluşur ve tersinir fiziksel bir görünüm içerirler. Örneğin optik hafızalar ve optik değişkenler, değişken elektriksel akım, membranlar arası iyon transferi vb. Organik fotokromik bileşikler sık sık polimerlerin, sıvı kristallerin veya diğer matrikslerin yapısını içerirler.

1.2.1. Fotokromizmin Tarihine Kısa Bir Bakış

a) İlk Örnekler ve İsmi Doğuşu

Güneş ışığı altında tetracen'in turuncu renkli çözeltisinin beyazlamasını ve karanlıkta rengin değişimini 1867 yılında Fritzsche yazmıştır. Sonra Meer katı fazda dinitroetan'ın potasyum tuzunun renginin değiştiğini bulmuştur (karanlıkta sarı, gün ışığında kırmızı). Diğer bir örnek Phipson tarafından yayınlanmıştır. Phipson boyalı bir posta kutusunun bütün gün siyah ve bütün gece de beyaz görüldüğünü kaydetmiştir (çinko pigmentler yüzünden). 1899'da Markwald katı fazda 2,3,4,4-tetrakloronaftalen-1(4H)-one(β -TCDHN)'in renginin tersinir değişikliğini çalışmıştır (Laurent, 2001). Kusursuz bir fiziksel olay olduğunu düşünmüş ve fototropi olarak isimlendirmiştir. O zamanlarda kullanılmasına karşın bu terim zamanımızda kullanılmamaktadır çünkü fototropizm ile benzerlik göstermektedir. Fototropizm biyolojik olaylar gösterir.

Fotokromizm ile ilgili merak 1940'lı yıllara kadar giderilemedi. 1940-1960 yılları arasındaki periyotta mekanistik ve sentetik çalışmalarda bir artma göstermiştir. Bu çalışmalara özellikle İsrail'de Fischer ve Hirshberg'in araştırma grupları öncülük etmiştir (Laurent, 2001). 1950'de Hirshberg bu olağanüstü renk değişimi olayını tanımlamak için fotokromizm sözcüğünü önermiştir (Yunanca; phos (light), ışık; chroma (color), renk anlamına gelen). Bu isim günümüzde de kullanılmaktadır. Ancak bu isim renkli bileşiklerle sınırlı değildir. Uzak UV'den IR'e kadar ışığı absorplayan sistemlere ve çok hızlı veya yavaş devam eden reaksiyonlara da uygulanabilir.

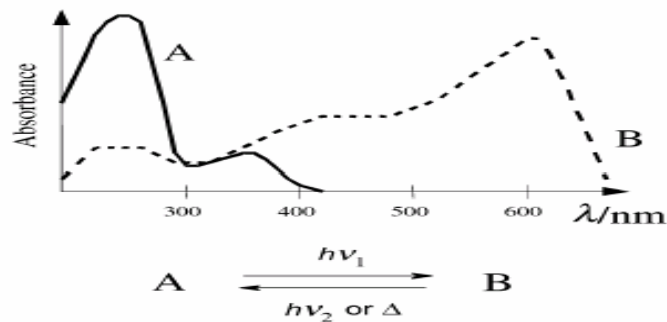
b) Alanın Gelişmesi

Organik sentezler ve fiziksel metotlar (IR, NMR, X-Ray, UV, Alev Spektroskopisi)'nin gelişmesine paralel olarak fotokromizm 1960'lı yıllarda gelişmiştir. Fotokromik camlar bu periyotta elde edilmiş ve ileriki araştırmalara ortam hazırlamıştır. Uygulama alanlarından fotokromik mikro imaj (resim) yöntemi (PCMI) oldukça ilgi çekmiştir. Bu yöntemde 1245 sayfalık kısmı azaltarak yaklaşık 6 cm²'lik alanda gösterme olanağı sağlıyor. Bu konuyla ilgili önemli bir kitap 1971 yılında yayımlanmıştır.

1980'lerde yeniden bir canlanma başlamış, spirooksazin ve kromon türevlerinin gelişmesi buna neden olmuştur. Bu yapıların gelişmesi fotokromik görsel lenslerin ticari kullanımının doğmasını da beraberinde getirmiştir. Daha sonra diğer ticari sistemler gelişti ve yeni fotokromik sistemler keşfedildi ve incelendi. Bunun paralelinde bir çok kitap yazıldı ve uluslar arası bir Fotokromizm Sempozyumu organize edildi (Laurent, 2001).

1.2.2. Genel Tanımlar ve Kavramlar**a) Fotokromizmin Tanımı**

Fotokromizm bir kimyasal yapının iki formu arasında elektromagnetik ışınının absorplanması sonucu oluşan tek veya çift yönlü tersinir değişimdir. Oluşan A ve B yapıları farklı absorpsiyon spektrumlarına sahiptirler (Laurent, 2001).



Şekil 1.6. Fotokromizm sonucu oluşan iki farklı yapının absorpsiyon spektrumları (Laurent, 2001).

Termodinamiksel olarak kararlı olan A formu ışınla uyarılmanın etkisi sonucu B yapısına döner. Ters reaksiyon, termal veya fotokimyasal olarak meydana gelir.

En yaygın organik fotokromik sistemler unimoleküler reaksiyonlar içerir. En yaygın fotokromik moleküller renksiz veya soluk sarı renkli A yapısına ve renkli bir B yapısına sahiptir (kırmızı, mavi gibi). Bu olağanüstü olay pozitif fotokromizm olarak adlandırılır. Diğer sistemler bimoleküllerdir. Bunlar foto halka katılma reaksiyonları içerirler. $\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(B)$ olduğunda fotokromizm negatif veya ters yöndedir.

Katı fotokromik spiropiranlar veya çözeltileri (etanol, toluen, eter, keton, ester'deki) renksiz veya çok hafif renklidir. UV ışının etkisi altında renkli yapıya dönerler. Renkli çözeltiler ısıtılarak orijinal renklerine dönerler. Ne olursa olsun UV ışın etkisi kalkınca (görünür ışık altında) eski renklerine dönerler. Birkaç spiropiran molekülü negatif fotokromizm gösterir. Bu moleküller karanlıkta renklidirler ve UV ışığı etkisiyle renkleri kaybolur. Birçok spiropiran molekülü aynı zamanda termokromiktir ve renkli yapılarının spektrumu, fotokimyasal yöntemle oluşanların yapıları ile özdeştir.

b) Tek-foton ve Çift-foton Sistemleri

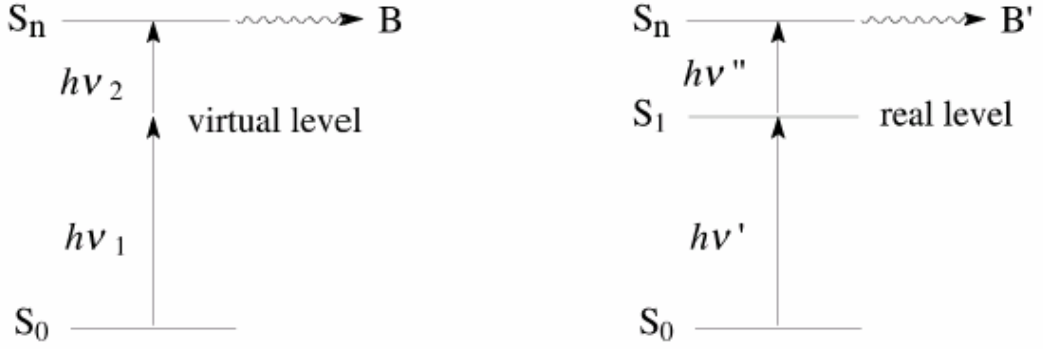
Fotokromik metotlar genellikle tek-foton mekanizması içerirler. B yapısı singlet ($^1A^*$) veya triplet ($^3B^*$) hale uyarılmış yapıdır veya her iki halde de olabilir. B, foto ürün, aynı zamanda iki fotonun uyarılması ile bir üst uyarılmış hale dönebilir.

İki-foton fotokromiziminde son halin oluşumu için geçiş olasılığı, iki uyarılmış ışının $E_{P(1)}$ ve $E_{P(2)}$ foton yayımının sonucuna bağlıdır. Bu yüzden foton ışın yayan lazerlerde kullanılarak avantaj elde edilir. Bu oluşumlar piko saniye veya subpiko saniye mertebesindedir.

İki absorpsiyon yöntemi ayırt edilebilir.

* İki fotonun eşzamanlı absorpsiyonu, hayali olarak düşünülmüştür.

* İki fotonun ara basamakta absorplanmasında 2. fotonun absorplanması gerçek bir düzeyde gerçekleşir.

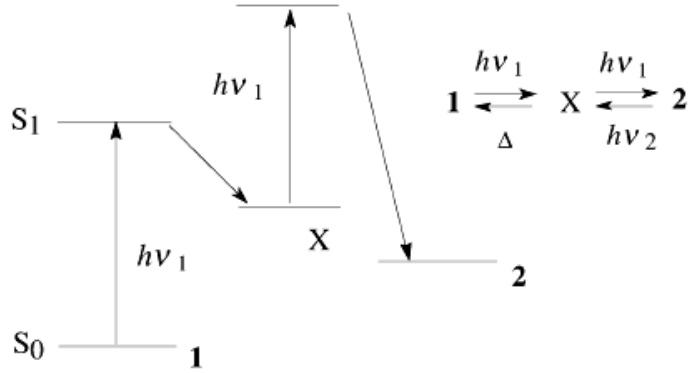


Eş zamanlı iki-fotonun absorplanması ile B oluşur. Ara basamaklı iki-fotonun absorplanması ile B' oluşur.

Şekil 1.7. İki fotonun absorplanması ile ilgili diyagram (Laurent, 2001).

Eş zamanlı yöntem uyarılmış fotokromik moleküller için 3D hafıza sistemlerinin (yazılım prosesleri) özel yazılımlarında başarılı olarak kullanıldı. Bir iki-foton absorpsiyon yöntemi aynı zamanda yazılmış molekülleri uyarda kullanıldı.

Uyarma yöntemi aynı zamanda bir ara kararlı ara ürün vasıtasıyla da ilerleyebilir, dinaftopiran türevinde olduğu gibi (1) Bisiklohekzen türevindeki (2) gibi izomerin bir ara ürün X (elde edilmemiş) üzerinden yürüdüğü bulunmuştur. Araştırmacılar 405 nm'li iki foton kullanmışlar ve kuantum alanının $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ foton ışın yayımının karesiyle orantılı olduğunu gözlemlemişler. Tersinir reaksiyonun $2 \rightarrow 1$ 334 nm de ilerlediği bulunmuştur.

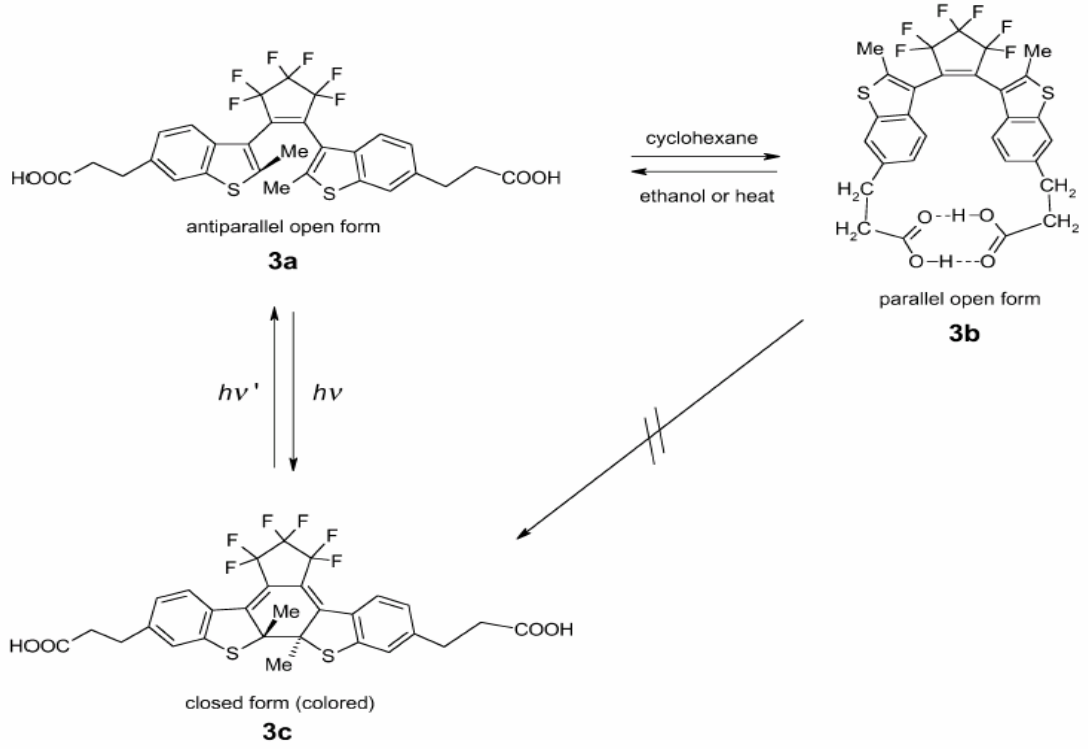


Şekil 1.8. Ara basamaklı iki-foton fotokromik reaksiyonu (Laurent, 2001).

1.2.3. Yasaklı Fotokromizm

Yasaklı fotokromizm, fotokromizmin özel bir şeklidir. Fotokromik sistemin bir veya iki yapısı (kimyasal veya elektrokimyasal olarak) fotokromik olmayan bir yapıya tersinir dönüşür. Fotokromik yöntem aşağıdakine benzer bir yol izler. Bağların açılması veya kapanması, dış bir etkenden kaynaklanıyor olabilir. Örneğin, protonlanma, yükseltgenme, indirgenme, çözünme veya sıcaklık. Yasaklı fotokromizm aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

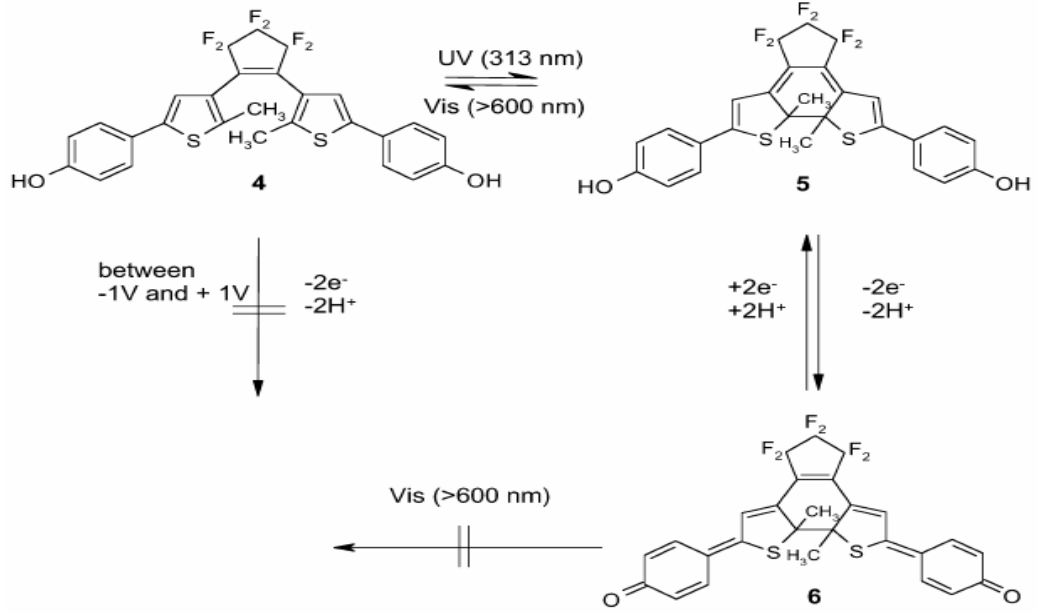
Diariletinin 3 farklı halkalaşmasını 3a'nın yalnızca etanoldaki anti paralel formunda oluşur. Halkalaşma tamamen sikloheksan veya decalin içinde görünür ve paralel form H-bağı oluşumu ile korunmuştur. Isıtmak (100 °C) veya Et-OH eklemek moleküller arası H-bağlarını bozar ve h_ν ışınımı ile 3a ve 3b yapıları arasında fotokromik reaksiyon oluşmasına izin verir.



Şekil 1.9. Yasaklı fotokromizm sergileyen bir bileşik (Laurent, 2001).

1.2.4. Çift Yollu Fotokromizm

Çift yönlü fotokromizm, iki farklı dış etkinin alternatifsel başlattığı kompleks sistemlerinde oluşur. Örneğin ışık ve elektrik akım. Bunun sonucunda, fotokromizm ve elektrokromizm ortak olarak yapıyı değiştirir. Aşağıdaki substratlar bir çift yollu opto elektronik moleküler değişim aletleri için uygun olarak önerilmiştir. Yapılar az bir miktar 4, 5 ve 6 yapılarına tersinir dönüşebilir. Bu yapılar termal olarak kararludur ve birbirinden farklı absorpsiyon spektrumları sergilerler.



Şekil 1.10. Çift yönlü fotokromizm sergileyen bir bileşik

1.2.5. Renklenebilme

Renklenebilme renksiz veya çok az renkli olan fotokromik maddelerin renklerinin değişebilme özelliğidir. Seyreltik çözeltilerde ilk absorptans aşağıdaki formüldeki gibi bulunur. Formül ışınlanma dalga boyunu verir (Laurent, 2001).

$$A_0(\lambda) = k \Phi_{\text{col}} \epsilon_B C_A$$

$A_0(\lambda)$: İlk absorptans (fotolizden sonraki)

Φ_{col} : renklenme kuantum alanı

ϵ_B : renkli yapının molar absorpsiyon katsayısı

C_A : renksiz yapının değişimi (konsantrasyonu)

k : orantı sabiti (foton değişimine bağlıdır).

1.2.6. Kararsızlık (Bozulma)

Fotokromizm zararsız bir yöntemdir ama yan reaksiyonlar oluşabilir. Fotokromizmin zamanla gözlenmemesi maddenin kimyasal bozulmasından kaynaklanır ve kararsızlık olarak adlandırılır. Genellikle fotokromik maddelerin bozulmasının (kararsızlığının) ana sebebi yükseltgenmedir (Laurent, 2001).

1.2.7. Halkalaşma (Dönme) Numarası

Bir sistemin dönme sayısı bazı durumlara bağlı olabilir. Bu durumlar çözelti ortamı, karışım, derişim ve sıcaklıktır. Bunlar önemli deneysel parametrelerdir. Bir dönmede (değişim) A sistemi fotokimyasal olarak B sistemine döner, B sistemi de termal veya fotokimyasal yolla tekrar A sistemine geri döner. Bu ifadeler yapı açılması ve yapı kapanması olarak kullanılır (Laurent, 2001).

1.2.8 Halkalaşabilme (Z_{50})

Z_{50} , ilk absorbands değerinin belirli bir dalga boyuna % 50 oranında azaltılması için gerekli olan dönme sayısıdır (Laurent, 2001).

1.2.9. Yarı Ömür ($T_{1/2}$)

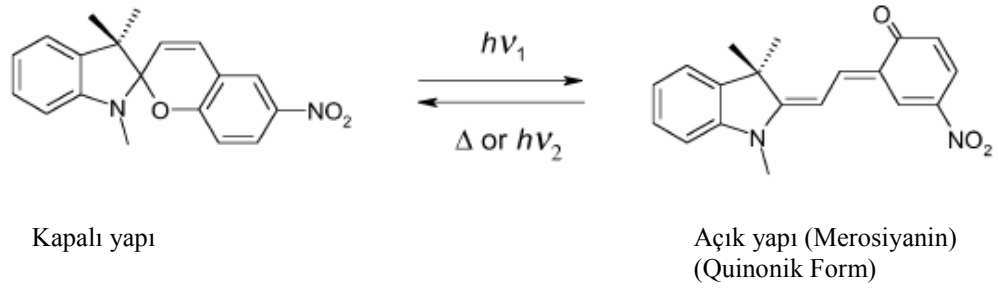
$T_{1/2}$, termal ağarma için gerekli olan zamandır. Bu zaman, dönme boyunca belirli bir dalga boyunda renkli yapının absorbandsının yarıya düşmesi için gereklidir (Organik Fotokromizm, 2001).

1.2.10. Okunma Numarası

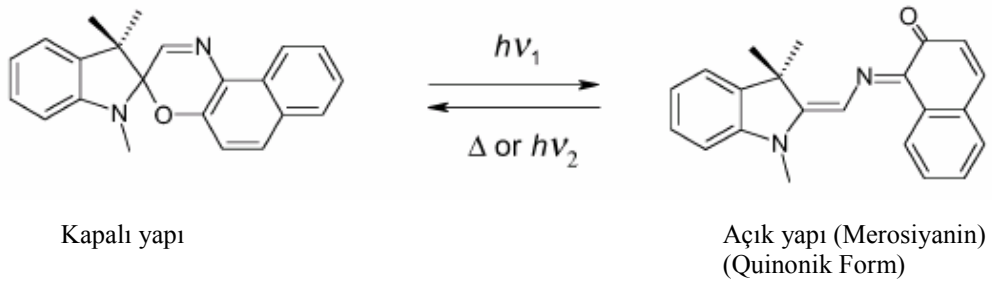
ROM (read only memory) aletlerinin uygulamaları için kullanılan yararlı bir parametredir ve devam eden ışınlanma altında okuma numarasıdır. Okuma zamanını $\approx 10 \mu\text{s}$ olarak kabul edersek günde 8×10^9 okunma yapılabilir (Laurent, 2001).

1.2.11. Organik Fotokromik Bileşiklerin Ailesi

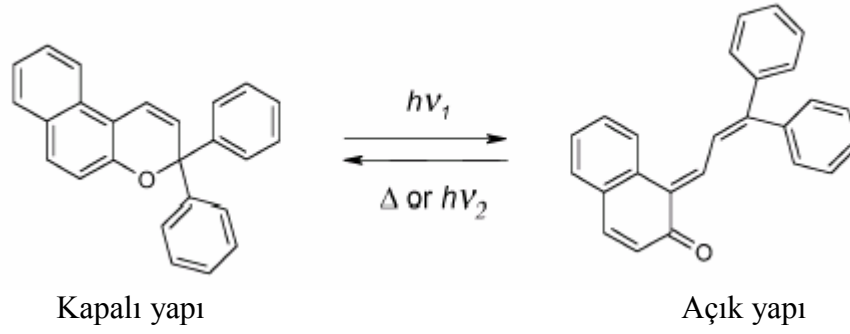
Bütün durumlar için; $h\nu_2 < h\nu_1$



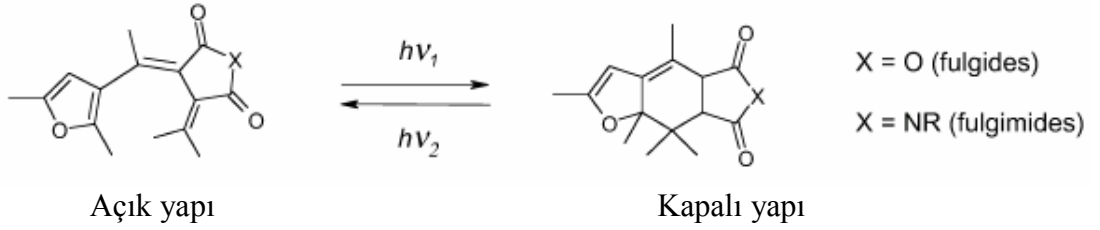
Şekil 1.11. Spiropiranlar (Laurent, 2001).



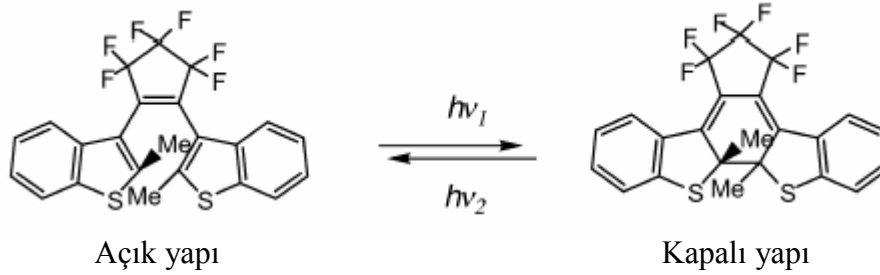
Şekil 1.12. Spirooxazinler (Laurent, 2001).



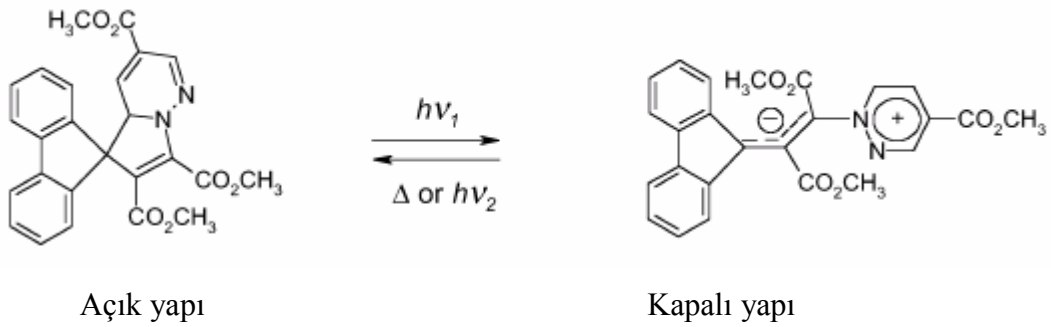
Şekil 1.13. Kromenler (Laurent, 2001).



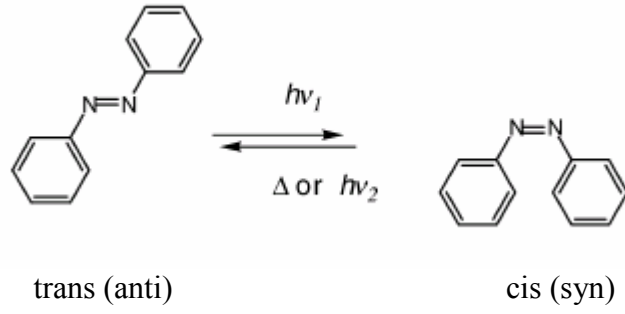
Şekil 1.14. Fulgid ve Fulgimidler (Laurent, 2001).



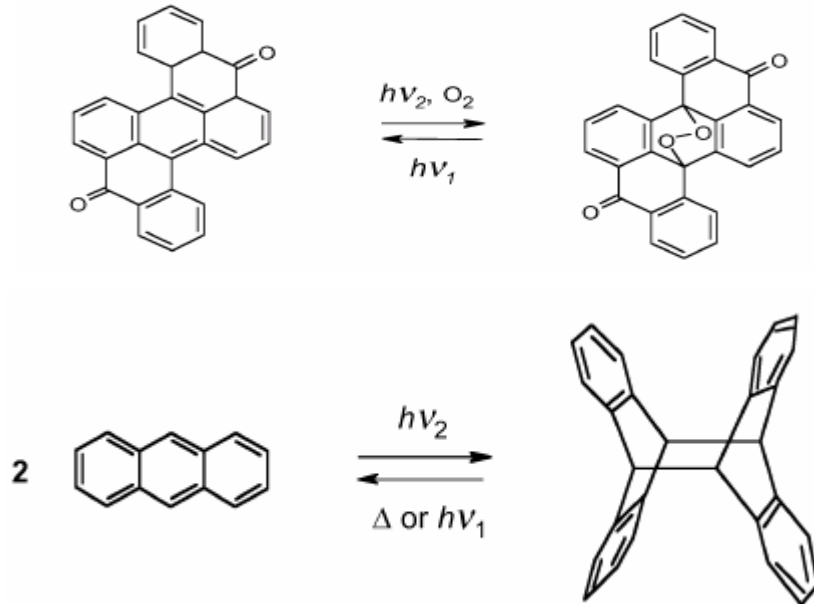
Şekil 1.15. Diariletan ve Yakın Bileşikleri (Laurent, 2001).



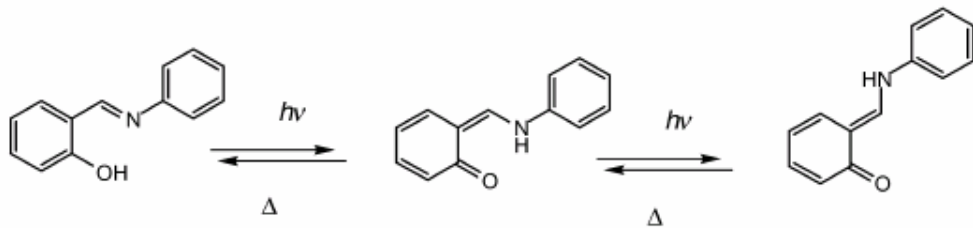
Şekil 1.16. Spirodihidroindolizin (Laurent, 2001).



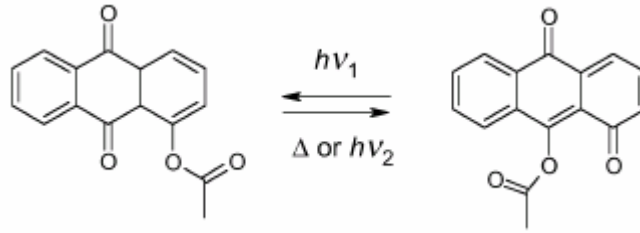
Şekil 1.17. Azo bileşikleri (Laurent, 2001).



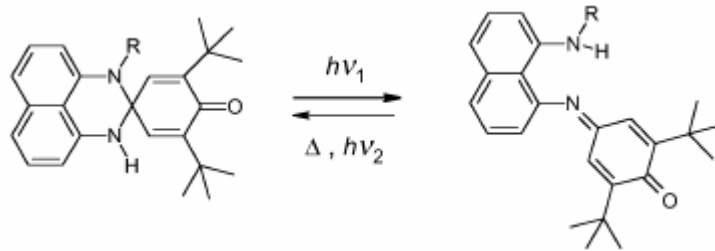
Şekil 1.18. Polisiklik Aromatik Bileşikler (Laurent, 2001).



Şekil 1.19. Aniler ve Yakın Bileşikler (Laurent, 2001).



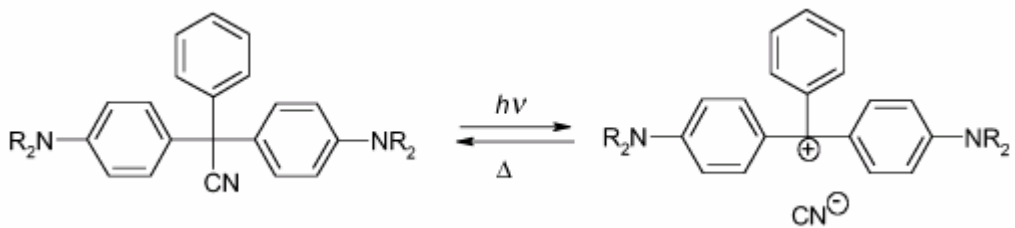
Şekil 1.20. Polisiklik Kinonlar (Periariloksikininler) (Laurent, 2001).



Şekil 1.21. Perimidinspirosikloheksadienonlar (Laurent, 2001).



Şekil 1.22. Viologenler (Laurent, 2001).



Şekil 1.23. Triarilmetanlar (Laurent, 2001).

1.3. Organik Fotokromizm İçeren Kimyasal Yöntemler**1.3.1. Perisiklik Reaksiyonlar**

Elektro halkalaşma, birlikte olan veya olmayan, 6π 6 atom oluşumlarıdır. Bu durumda, spiropiranlar, spirooxazinler, kromenler, hexa -1, 3, 5 - trien, diheteroarilenler ve siklohekza -1 , 3 - dien sistemleri bulunur. Ayrıca spirodihidroindolizinler ile diğer pirazolin temelli sistemleri 6π 5 atom oluşumlarıdır.

Bu yapılarda halka katılması bulunmuştur. (2+2) halka katılmaları valans izomerizasyonlarına veya moleküllere dayandırılır. Moleküllerde aromatik sistemlere çok bağlanma veya halkalaşma bağlantıları gözlenir. (4+4) halka katılmaları çoğunlukla polisiklik aromatik hidrokarbonlarda bulunur. (4+2) katılmaları, aromatik bileşiklere tek oksijenin katılmalarında bulunur (Laurent, 2001).

1.3.2. Cis-trans (E/Z) İzomerizasyonu

Cis-trans (E/Z) izomerizasyonları stilbenler, azo bileşikleri, azinler, tiyoindigoidler gibi bileşiklerde meydana gelir. Canlı sistemlerin bir parçası olan bazı fotokromik biyolojik reseptörlerde de E/Z izomerizasyonu görülür (Laurent, 2001).

1.3.3. Moleküller Arası H-Transferi

Moleküller arası H-transferi aniler, benzilpiridinler, asi-nitro ve yakın bileşiklerinde, salisilatlar, triazoller, oxazoller, metal ditizonatlar ve perimidinspirohekzadienonlarda bulunur (Laurent, 2001).

1.3.4. Moleküller Arası Grup Transferi

Molekül arası grup transferi polisiklik kinonlarda (periariloxiparakinonlar) gözlenir (Laurent, 2001).

1.3.5. Kırılma Yöntemleri

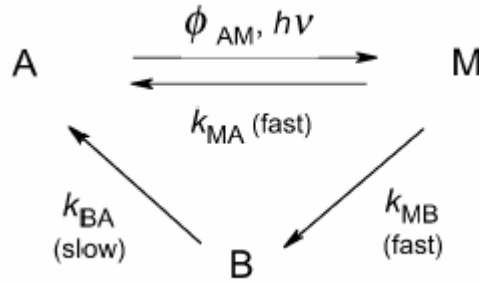
Heterolitik bağ kırılması triarilmetanlar ve yakın sistemlerde gözlenir. Homolitik bağ kırılması triarilimidazol dimerleri, tetrakloronaftalenler, perklorotoluen, nitrozodimerler, hidrazinler vb. sistemlerde bulunur (Laurent, 2001).

1.3.6. Elektron Transferleri (Yükseltgenme-İndirgenme)

Elektron transferleri (yükseltgenme-indirgenme) ışığa duyarlı viologenler ve yakın sistemlerde oluşur. Aynı sistemler elektrokromizm de sergilerler (Laurent, 2001).

1.4. Mekanistik Görünüş**1.4.1. Fotokromik Bileşiklerin Kinetiği**

Fotokromik parametrelerin kararlılığı, UV ışığının etkisi altında oluşan ara ürün (geçiş) türlerinin spektral ve kinetik özellikleri, önemsiz olarak düşünülemez çünkü foto etki sonucu oluşan ürünler bir çok yönden ayırt edilebilirler. Örnek olarak, tek moleküler sistemlerin kinetik davranışları dikkate alınmıştır (örn; spiropiran, spirooxazinler, dihidroindolizinler ki bu moleküller göz lensleri yapımında büyük bir öneme sahiptir). Bu özellikleri ile aşağıdaki şekilde özetlenebilirler.



Şekil 1.24. Fotokromik ara ürün oluşumu (Laurent, 2001).

A yapısı renksiz kapalı formdadır; M, bir ara geçiş ürünüdür ve kısa ömürlüdür (bir singlet veya bir triplet uyarılmış halde veya bir çok labile fotoizomer) ve B de uzun ömürlüdür ama kararlı renkleri “açık” formda değildir.

Analiz kesik kesik veya devamlı ışınlanma metotları kullanılarak ölçülebilir.

a) Kesik kesik (nabız) ışınlanma; Bir ışıkla uyarılmasından (kesik kesik) hemen sonra sadece M oluşur ve ayırt edilebilir.

b) Devamlı Işınlamada (Kesiksiz); Düşük güçte foton akışı kullanılarak, B ürünü (foto izomer) oluşur ve ayırt edilebilir. Bu foton akışı 10^{-2} - 10^{+6} s skala arasında devam etmelidir.

Tahminlerimizin ışığında bazı parametreler foto izomer B ile ilgilidir (kuantum alan ile beraber UV / Visible spektra), özellikle dikkatle çalışılmış kinetik deneyle dikkatle incelenmelidir.

Monokromatik ışınımın devam etmesi durumunda bir fotokromik sistemin dengede olmadığı ve açık formda olduğu dikkate alınmalıdır. Reaksiyona giren türlerin derişiminin değişimi, (başlangıç bileşikleri, foto izomerler ve oluşan ürünler) farklı denklemlerin uygun bir saptaması ile bulunur. Bu tür reaksiyonlar gerçekleşirken kullanılan basit hipotezler, iyi karışmış karışımlar, Beer’s kanunu olarak bilinir. Zamana karşı absorbansın UV / Visible multi dalga boyu analizinin eğrileri monokromatik ışınımın etkisi altında kaydedilir. Bu eğriler değişen konsantrasyon hakkında bilgi verir.

1.5. Uygulama Alanları**1.5.1. Genel Uygulamalar**

Fotokromizmin genel uygulamaları iki kategoriye ayrılabilir.

İlk kategoride absorpsiyon ve emisyon spektrumların değişmesiyle yakından ilgilidir. Örneğin değişken geçişli optik materyaller, optik bilgi depolama, simülasyon aletlerinde, kozmetikte kullanım alanları bulurlar.

Diğer kategoride diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerin değişmesi ile yakından ilgilidir. Örneğin kırılma göstergeler, dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği, faz geçişleri, çözünürlük, viskozite ve ara yüzey geçirgenliği gibi.

Fotokromizm sergileyen boyarmaddeler, göz lensleri için kullanılan polimer bileşiklerin yapısı, güvenlik sistemleri, kartuş boyası, veri depolama tercihi boya sistemleri, silinebilir kompakt diskler, kamuflaj ve sahte imza belirlenmesinde kullanılan boyaların üretiminde kullanılır (Bamfield, 2001; Irie, 2000).

1.5.2. Aktinometre

Bir aktinometre, fotonların numarasını bir zaman biriminde belirlemek için kullanılan kimyasal bir sistem veya bir fiziksel alettir (Laurent, 2001).

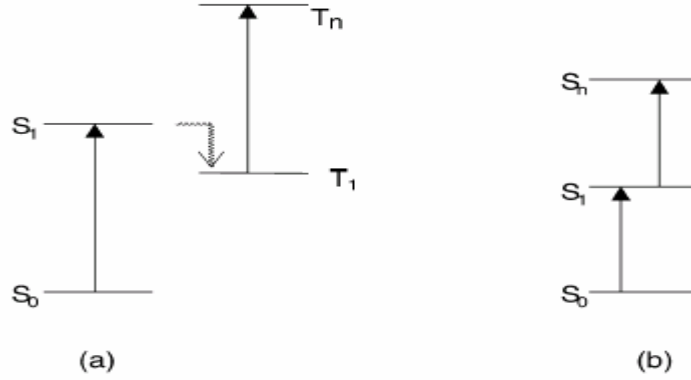
Kimyasal aktinometre çözelti içerisinde fiziksel aktinometrenin üstünde bir avantaja sahiptir. Fotokromik aktinometreler tekrar tekrar kullanılabilirler, böylece her ölçüm için yeni örnek hazırlama sorununun önüne geçilmiş olur.

1.5.3. Optik Güç Sınırlayıcı Sübstratlar

Optik güç sınırlayıcı sübstratlar insan gözlerini veya optiksel duyarlı sensorları ışığın yoğun şiddetteki zararlı etkisinden korumak için kullanıldı. İdeal bir koruyucu, bir lazer ışığına maruz kaldığında aniden ışık geçirmez bir yapıya döner ve ışık etkisi kesilince tekrar eski saydam yapıya geri döner. Bu özelliği sergileyen

bileşikler fullerenler, indantronlar, porpyrinler, karışık metal alaşımları ve ftalosiyaninlerdir.

Bu olağanüstü olay, moleküldeki bir fotonun ışık enerjisini absorplaması sonucu temel halden uyarılmış hale geçmesi sonucu oluşur. Absorplanan foton temel hale göre daha kararsızdır.



Şekil 1. 25. Bir fotonun farklı uyarılma halleri (Laurent, 2001).

Bu uyarılmış hal $T_{1(a)}$ veya $S_{1(b)}$ halde olabilir. Bu şartlar altında,

$$\int \epsilon(V)_{T_1} \rightarrow dv \gg \int \epsilon(V)_{S_0 \rightarrow S_1} dv \quad (a)$$

veya

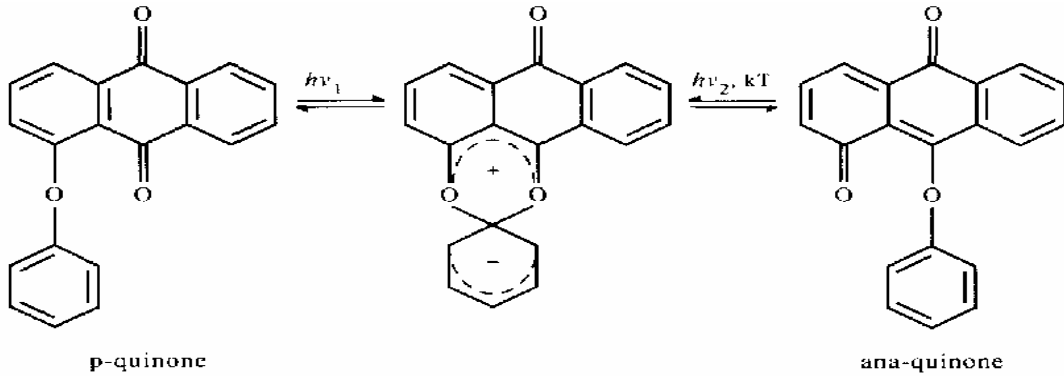
$$\int \epsilon(V)_{S_1 \rightarrow S_n} dv \gg \int \epsilon(V)_{S_0 \rightarrow S_1} dv \quad (b)$$

Çizelge 1.1. Fotokromik bileşiklerin kullanım alanları

Duyarlılık Ve Işınım	Tersinirlik	Spesifik Renk Değişiklikleri	Termal, Kimyasal veya Fiziksel Özellikler
Kendiliğinden yıkamalı fotoğrafçılıkta	Bilgisayarlarda Kimyasal Değişiklikte	Kamufraj	Isıya duyarlı indikatörler
Dosimetri ve Aktinometri	Veri Göstergelerinde	Dekorasyon	Isıya duyarlı kayıt aletleri
Koruyucu Maddelerde	Optik Sinyal yöntemlerinde		Işıksal perdeleme ve ışıksal maskeleyme teknj.
Işık Hilelerinde	Veri depolamada		Analitik kimya analizlerinde (belirteç)
	Fotokromik Mikroimajlarda		Foto Polimerizasyon Işıksal bozunan polimerler ve fotoviskozik etkiler
	Bilgi şifrelemede ve steganografi		Q-değişiklikler
	Işık yoğunluğunun kontrolünde		Piroelektrik Fotokromik Maddelerde

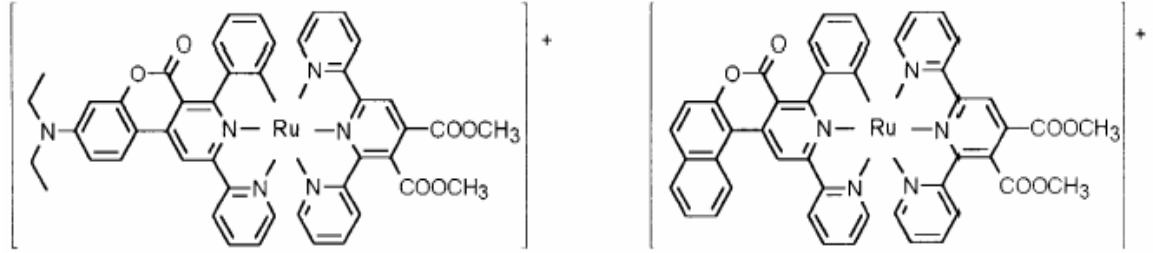
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

P.Y. Wang ve C.Y. Wu (1996), bazı fenoksiantrakinon boyaların fotokromik özelliklerini farklı dalga boylu ışık altında ve farklı polariteli çözücüler içinde incelemişler. Polar çözücü olarak metanol ve dimetilformamid; apolar çözücü olarak da benzen ve karbontetraklorür kullanmışlar. 254 ve 300 nm dalga boylu iki lamba kullanmışlar. Boyaların CCl_4 içindeki çözeltilerine 254 nm ve 300 nm dalga boylu ışınlar gönderilmiş. Etkileşimden sonra 300 nm dalga boylu ışının boyaların rengini daha çok koyulaştırdığını bulmuşlar. Farklı çözücüler içindeki boyalara 300 nm dalga boylu ışın gönderdiklerinde fotokromizmin polar olmayan çözücülerde meydana geldiğini bulmuşlar. Polar çözücü olan MeOH ile boya molekülü arasında moleküller arası H-bağı olduğundan fotokromizm sınırlanmıştır. Boyaların koyu renginin gelişim oranını $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{CCl}_4 > \text{DMF} > \text{MeOH}$ sırasında olduğunu gözlemlemişler. Bu çalışmada çözücü içindeki fenoksiantrakinon boyaların fotokromizminin UV dalga boylu ışınlardan ve çözücünün polaritesinden etkilendiği sonucuna varmışlardır.



Şekil 2.1. UV ışığı ile değişen antrakinon yapıları

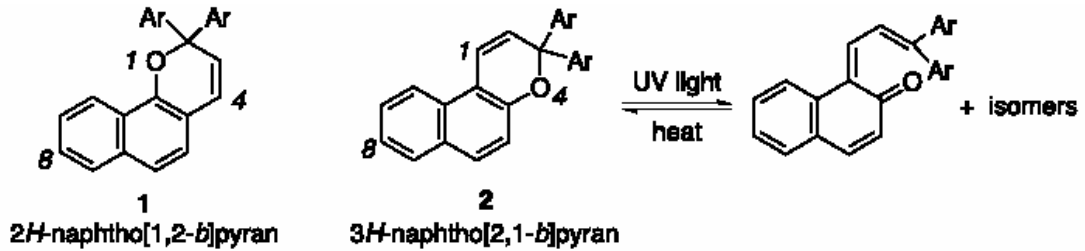
J.C. Raboin, M. Beley ve G. Kirsch (1999), piridin bağlı kumarinler elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu ligandlar ile Rutenyum kompleksleri oluşturmuşlardır. Kumarinler, fotoğrafik tasarımlarda veya parlak püskürtmeli lazer boyaları olarak kullanım alanı bulurlar. Elde ettikleri Ru(II) komplekslerinin foto fiziksel ve elektro kimyasal sonuçları henüz netlik kazanmamış.



Şekil 2.2. Piridin bağlı kumarinlerin Ru metal kompleksleri

İlk sonuçlardan bu komplekslerin 400 ve 820 nm arasında oda sıcaklığında keskin emisyon bantlarını gözlemişler.

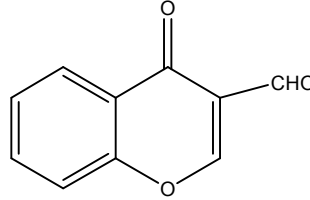
C.D. Gabbutt, B.M. Heron, A.C. Instone, P.N. Horton ve M.B. Hursthouse (2004), 3*H*-nafto[2,1-*b*] piran türevlerini sentezleyip fotokromik özelliklerini araştırmışlardır. Ana naftopiran yapıları 1 ve 2'dir.



Şekil 2.3. Naftopiranların UV ile değişimi

Bu izomerik naftopiranlar bağlı diğer gruplar arasında fotokromik özellik sergilerler. Bu özelliklerinden dolayı fotokromik cevap bildirmek için seçilmiş sistemlerdir. Bu sistemler göz doktorluğunda güneş lensleri yapımında kullanılmaktadır. Bu kullanım ticari özelliklerini arttırmaktadır. Bu çalışma grubu ana naftopiran yapılarına farklı grupları bağlayarak oluşan yeni yapının fotokromik özelliklerini araştırmışlar. Araştırmalar sonucunda tersinir foto duyarlı boyaların uçtaki pirolidin donör grubu ile sübstitüent komşuluğu arasındaki sterik etkileşimlerin artmasıyla λ_{max} 'ın hipsokromik olarak kaydığı bulunmuştur. Kayma pirolidin metilen ve bir bromin atom arasında bir maksimum etkileşim gözlene kadar devam etmiş.

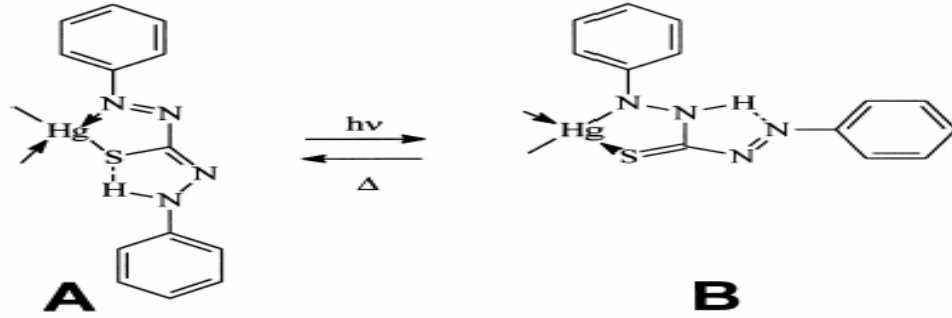
M. Heron (2002), yaptığı literatür araştırmalarında kromon-3-karboksilaldehit(4-okso-4H[1]benzopiran-3-karboksilaldehit)(1)'in zengin ve değişik kimyası olduğu sonucunu bulmuştur.



Şekil 2.4. kromon-3-karboksilaldehit(4-okso-4H[1]benzopiran-3-karboksilaldehit)(1)

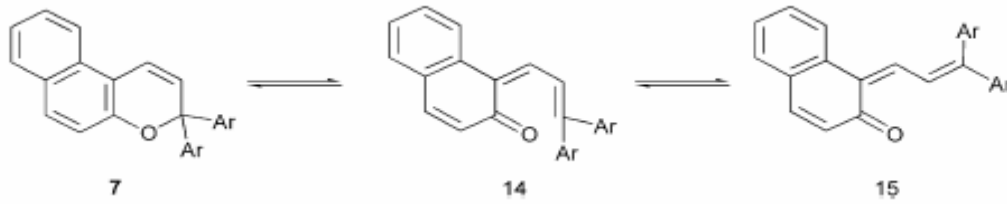
Bu yapı karmaşık hetero siklik birçok yeni yapının elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Elde edilecek bileşikler akademik ve ticari yönden önemli renk değişim alanları için ümit verici olacaktır.

B. Paci, J. M. Nunzi, N. Sertova ve I. Petkov (2000), fotokromik civa dithizone kompleksinin çözelti içindeki geçiş absorpsiyonunu incelemişler. Farklı organik çözücülerin çözeltileri içindeki metal dithizonate $Hg(HDz)_2$ 'nin geçiş basamaklı anizotropisini bir piko saniye Kerr ellipsometri çalışması ile sunmuşlar. $Hg(Dz)_2$ fotokromik kompleksi tersinir bir fotokromizm sergiler. Değişim normal yapı olan turuncu-sarı renkli (A) formdan, aktif yapı olan mavi renkli (B) forma 532 nm lazer ışığı ile etkileşiminden sonra olur. Kerr ellipsometri sinyali yaklaşık 100 ps'nin bir tek üstel bozulma ile azaldığı gözlemlendi, bu çözücüden bağımsız olduğunu göstermiştir. B yapısının fotokimyasal olduğu kadar termal olarak da eski durumu olan orijinal forma dönebildiği gözlemlenmiştir. Çözeltinin benzen ve 1,2-diklorobenzen içinde olması halinde örneğin rengindeki bir değişiklik ışınla etkileşmeden sonra gözlemlenmiş, fakat sadece benzenin çözeltisi için normal formun gevşekliği, aktif B yapısının liner spektrumunun ölçülmesine izin verecek kadar yavaştır. Çözeltinin 2-metoksi etil eter ile hazırlanması halinde tam aksine izomerizasyonun varlığını gösteren bir bulguya rastlanılmamıştır. Bunu sebebi belki çözücü ile hidrojen bağlarının oluşmasıdır ve bu foto yöntemleri engeller. Ölçümler farklı viskozitelere sahip çözücüler kullanılarak yapılmış ve çözücü viskozitesi ile sabit zamanın yükselmediği gözlemlenmiş bu da moleküler yönelme difüzyonun pik azalmasının asıl nedeni olmadığına kanıttır.



Şekil 2.5. Fotokromik özellik gösteren Hg kompleksi

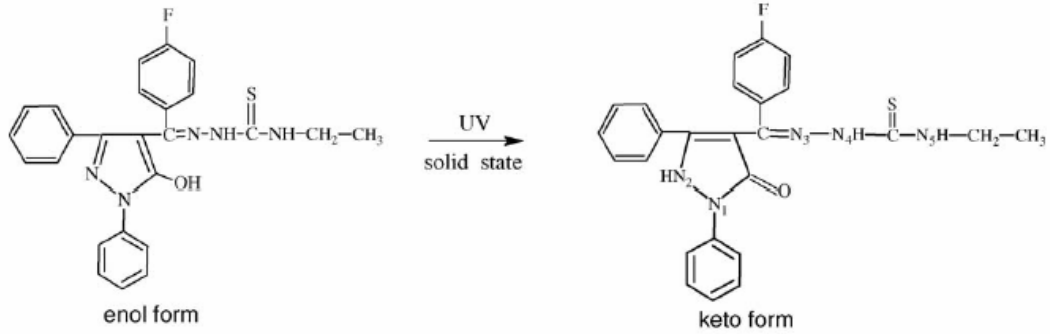
C.D. Gabbutt, B.M. Heron, T. Gelbrich, J.D. Hepworth, S.M. Partington ve M.B. Hursthouse (2002), naftopiran içeren bazı florinleri sentezleyip fotokromik özelliklerini incelemişler. Renksiz naftopiranlar, UV ışığı ile piran halkasının elektrosiklik açılması vasıtasıyla fotokromizm sergiler.



Şekil 2.6. Naftopiran halkasının UV ışınımı ile tersinir değişimi

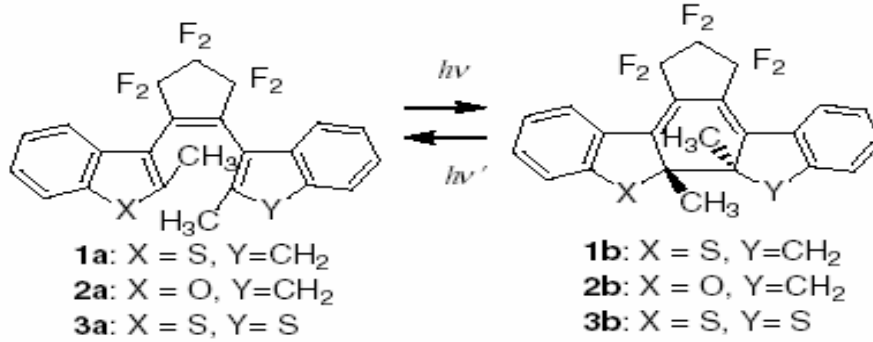
Yaptıkları çalışmalarda; UV ışığı ile ışınlanmada, naftopiranların renkli kinon metidler oluşturmak için bir elektrosiklik halka açılmasına uğradığını gözlemlemişlerdir. Florin içeren süstitüentler absorpsiyon bandında bir mavi kaymaya sebep olurlar, ama elektron veren gruplar bir kırmızı kaymaya neden olurlar. Fotokromik özellikler aynı zamanda süstitüentlerden etkilenmiştir, elektron çekici gruplar açık halkada valans tautomerle dengededir. Aksine elektron veren gruplar, renkli yapının yarı ömrünü azaltırlar. Hetero-oksijen atomun komşuluğunda fenil grupların orto-pozisyondaki grupların sterik etkisi, renkli yapının ömründe etkileyici bir artmaya neden olurlar.

H. Chai, G. Liu, L. Liu ve D. Jia (2004), pirazolon içeren yeni tiyosemikarbazon bileşiğini sentezleyip fotokromizmini spektroskopik olarak incelemişler. Oluşan ürünü IR, $^1\text{H-NMR}$ ve elementel analiz ile karakterize etmişler. Bileşiğin fotokromik özellikleri zamana bağlı fluorescence emisyon spektra, katı halde UV-Vis yansıma spektra ve sıvı halde UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiş. Bileşiğin farklı çözücülerde alınan emisyon spektrumları incelenmiş. Çözücü polaritesinin artması ile emisyon spektrumunda bir mavi kayma olduğu gözlenmiş. Çözeltinin polaritesinin artması ile $\pi-\pi^*$ elektron geçişi çözelti polaritesinden etkilenmektedir. Çözücü polaritesinin artması ile maviye kayma olduğu sonucuna varmışlar.



Şekil 2.7. Pirazolon içeren tiyosemikarbazonun keto-enol formu

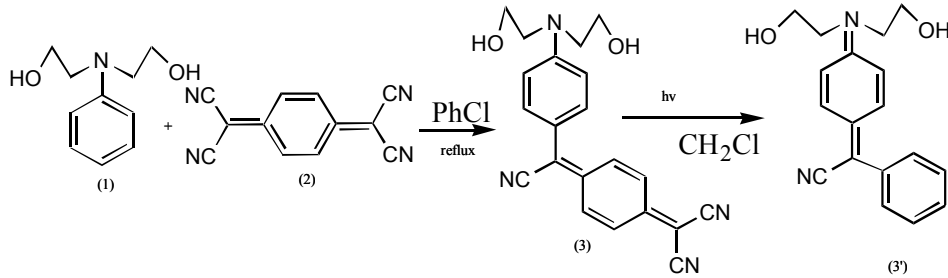
T.Yamaguchi ve M. Irie (2005), bir indene birimi içeren diaril eten türevlerinin fotokromizmini araştırmışlar. Çeşitli termal tersinir fotokromik bileşikler arasında diariletten türevleri zayıf kararlılıkları ve termal tersinir özelliklerinden dolayı ilgi çeken bileşiklerdir. Şimdiye kadar sentezlenmiş olan diaril eten türevleri çok halkalı değişken yapıya sahiptirler örneğin tiyofen, benzotiyofen, tiazole ve indol halkaları. Bu yapıların fotokromikliği büyük ölçüde aril grubunun hareketine bağlıdır. Aril grupları düşük aromatik rezonans enerjisine sahip olduklarında, bileşikler termal tersinir fotokromik reaksiyona uğrarlar. İndene enerji bakımından düşük aromatik kararlılığa ve yapı bakımından benzotiyofene benzer yapıda olduğundan dolayı ilgi çekici bir aril birimidir. Bu çalışmada yeni çeşidi sentezlenip fotokromik reaktifliği hekzan içinde incelenmiş. Molekül kristal halde iken hiçbir foto renklilik gözlenmemiş.



Şekil 2.8. İndene birimi içeren diaril eten türevleri

Naveed A.Zaidi, Martin R Bryce, Graham H. Cross 2000 yılında Durham Üniv. yeni trisiyano-p-kinodimetan boyalarını sentezleyip optik özelliklerini incelemişler. N,N-bis(2-hidroksietil)anilin (1)'nin tetrosiyano-p-kinodimetan (TCNQ) (2) ile reaksiyonu fotokromik kırmızı kromofor (3) [λ_{\max} (aseton/diklorometan)497 nm] verir. UV ışınlanmasının üstünde yeni moleküller arası yük transfer yöntemini içeren bir yapı oluşur.

D-kinoid-aril-A \longrightarrow D⁺-aril-kinoid-A⁻ değişmesi ile mavi zwitter iyonik forma (3') döner.



Şekil 2.9. Fotokromik kırmızı kromoforun elde edilmesi

Paulo J. Coello, Luis M. Carvello, A.M.C. Fonseca ve M.M.M. Raposo (2006), THF çözeltisi içindeki thienilpirol azo boyaların fotokromik davranışlarını incelemişlerdir. Nitro değişkenli thienilpirol azo boyaların çok hızlı renklenme/solma gösterdiklerini bulmuşlardır. Bu boyaların THF çözeltisi içinde oluşan renk değişikliği fotokromik davranışı işaret eder. 1-5 saat arasında çözelti dengeye geldikten sonra tersinir fotokromik davranışlar gözlemişlerdir. Heterosiklik diazo bağlı azo boyaların sentetik elyaftaki parlak ve güçlü renk değişimi kırmızıdan

maviye doğru olur. Bu sonuçlar ticari ürünlerin gelişmesine zemin hazırlar. Azo bileşikleri kimyasal kararlı bileşiklerdir. Bu kromoforların en ilginç özellikleri azo bağı arasında tersinir E- ve Z- izomerleşmesi göstermeleridir.

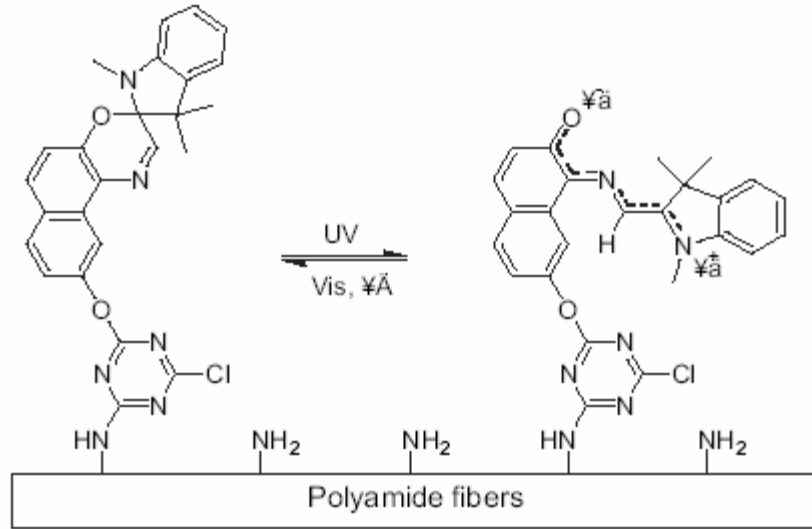


Şekil 2.10. Azoboyaların cis-trans izomerleşmesi, Tienilpirol azoboyaların ana yapısı

İki izomer farklı absorpsiyon spektrumu verir. Termodinamik yönden daha kararlı olan E-izomer normalden daha renklidir. Z-izomer ise renksizdir veya zayıf renklidir. Azo grubundaki aromatik gruplar sterik etkiden dolayı kararlılığı etkilerler. Tienilpirol azo boyalarını arildiazonyum tuzlarının 1-aril ve 1-alkil-2-(2'-tienil)pirol ile birleşme reaksiyonları ile elde etmişlerdir. Bileşiklerin hepsi çözelti içinde ve 20 °C de fotokromik özellik gösterirler. Bileşiklerin renklenme kinetiği tek basamaklıdır. Renklenme kinetiği benzen halkasına bağlı süstitüentlere çok bağlıdır. Benzen halkasına nitro (NO₂) bağlı olduğu durumda renklenme hızlı olur ve çözeltinin renginin yarı ömrü 1-5 saat arasında değişir. Diğer taraftan benzen halkasına bir ester ve siyano grubu bağlı olduğu zaman bileşiğin çok yavaş renklenme gösterdiği ve çözelti renginin yarı ömrünün 1-11 dakika arasında değiştiği bildirilmiştir.

Young A. Son, Young-Min Park, So-Yeon Park, Chang-Ju Shin ve Sung-Hoon Kim (2007), Spiroxazinlerin polyamid süstratlara bağlanmasını ve elyaf moleküllerindeki fotokromik etkilerini araştırmışlar. Boya molekülüne reaktif bağlı foto duyarlı spiroxazine boyalar hazırlamışlardır. Bunların dayanıklı renklenme özellikleri kovalent bağlı sistemlerinden kaynaklanır. Spiroxazinlerin elyaf moleküllere başarılı bir şekilde bağlandığını boyalı süstratların fotokromik özellikleri aracılığı ile saptamışlardır. UV ışınımı ile süstratlar üzerinde gözlenen fotokromik renklenmenin mavi olduğunu belirtmişlerdir. Dikloro-s-triazinil reaktif grubundan elde edilen yeni spiroxazine boyaların davranışlarını incelemişlerdir.

Başarılı renklenme ve güçlü kovalent bağlanmayı açıkça gözlemişlerdir. Elde edilen bu sonuçlar fotokromik reaksiyonlardan kaynaklanan absorpsiyon spektrumu ile doğrulanmıştır. Yaptıkları bu çalışmanın ana amacı elyaf sübstratlar ve spiroxazin boyalar arasında daha güçlü etkileşimi sağlamaktır. Şekil 2.11’de elyaf molekülüne bağlı olan spiroxazin boyaların tersinir fotokromik düzenlenmesinde, halka kapanmasında renksiz yapı ve halka açılmasında renkli yapı görülmektedir.



Kapalı Halka Yapısı

Renksiz

Açık Halka Yapısı

Renkli

Şekil 2.11. Halka açılması ve halka kapanması arasında oluşan tersinir fotokromik düzenlenme

Fotokromik reaksiyon UV ışınımı altında spiro yapıdaki C-O bağının tersinir heterolitik kırılması sonucu oluşur. Renkli yapı, UV etkisi kalkınca halka kapanması ile eski renksiz yapısına geri döner. Elektronik absorpsiyon spektrum değişimini UV ile DMF çözeltilisinde gözlemişlerdir. UV etkileşimi kalkınca orijinal spektral yapıya geri dönüş 10 saat içinde gerçekleşmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM**3.1. Materyal****3.1.1. Kimyasallar**

- Alizarin
- Antrakinin
- 1,2,5,8-tetrahidroksiantrakinin
- Alizarin Sülfonikası Sodyum tuzu
- AlCl₃
- RuCl₃.3H₂O

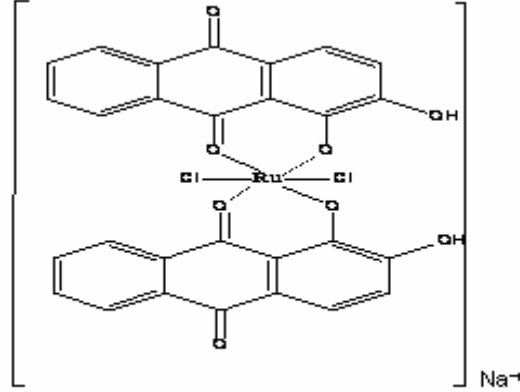
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- FT-IR; Perkin Elmer Spektrum RXI
- UV lambası; Model UVG-54
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı; Velp Scientifica Heating Magnetic Stirrer
- Vakumlu etüv; Nüve EV 018 ISO 9001
- İnce tabaka kromatografisi; TLC

3.2. Metod**3.2.1. Alizarin, Alizarinsülfon Bileşiklerinin Ru(III) ve Al (III) Metal Kompleks Sentezleri****3.2.1.1. Alizarin-Ru(III) Metal Kompleksi**

30 ml metil alkol içinde 0,76 mmol (0,20 g) RuCl₃.3H₂O çözüldü. Oda sıcaklığında karıştırılırken üzerine 6,33 mmol (0,36.g) KOH eklendi ve 15-20 dk

karıştırıldı. 3,33 mmol (0,8002.g) Alizarin eklenerek karışım oda koşullarında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. UV ve IR spektrumları ve manyetik hassasiyetleri incelendi.



MK : 673 g/mol, E.N. : 300 °C üstü

Renk : siyahımsı yeşil, verim : % 74

Many. Hass : n=0 Antiferromanyetik, Molar iletkenlik: 27 μ S (saf su)

Mikro analizi: % C (H;D) : 49.9;51.73. % H (H;D) : 2.08; 2.62. % O (H;D) : 19.02; 19.25.

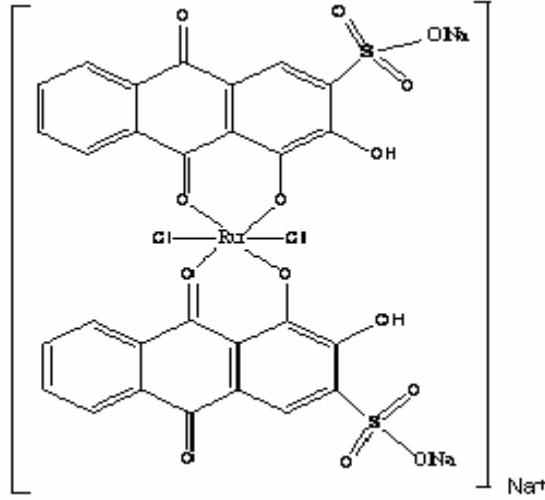
IR (KBr pelet, cm^{-1}) : 3388 (Ar-OH geniş band), 1625,1584 (C=O), 1450-1650 (Aromatik halka), 826 (M-O piki).

UV-vis(Etil alkol, nm): 261, 336 (Aromatik B bandı II-II* , Aromatik R bandı n-II*),

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): $^1\text{H-NMR}$: O-H, δ 12,8 ppm ; Ar-H, δ 7,2-8,3 ppm

3.2.1.2. Alizarinsülfon-Ru(III) Metal Kompleksi

30 ml metil alkol içinde 0,76 mmol (0,20 g) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözüldü. Oda sıcaklığında karıştırılırken üzerine 6,36 mmol (0,367 g) KOH eklendi ve 15-20 dk karıştırıldı. 3,15 mmol (1,141 g) Alizarinsülfon (L2) eklenerek karışım oda koşullarında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oluşan çökelek süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. UV ve IR spektrumlarına ve manyetik hassasiyetlerine bakıldı.



MK : 877 g/mol, E.N. : 300 °C üstü

Renk : koyu mor, verim : % 68

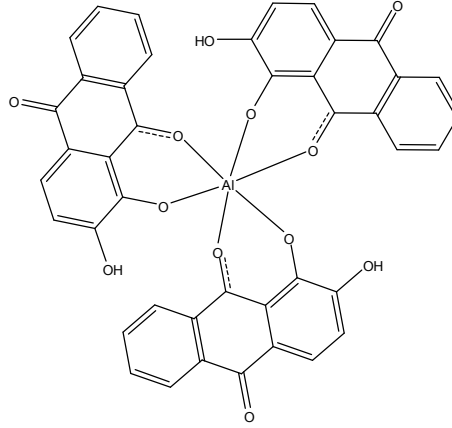
Many. Hass : n=0 Antiferromanyetik, Molar iletkenlik: 41 μ S (saf su)

IR (KBr pelet, cm^{-1}) : 3448 (Ar-OH geniş band), 1635,1591 (C=O), 1043-1250 (Sülfonik grubu), 869 (M-O),

UV-vis(Etil alkol, nm): 260,335,557 (Aromatik B bandı Π - Π^* , Aromatik R bandı n- Π^*),

3.2.1.3. Alizarin-Alüminyum (III) metal kompleksi

Üç Boyunlu balon içerisine AlCl_3 (0.76 mmol ,0.114 mg) alındı ve metanol (30 ml) ile çözüldü. Oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üzerine alizarin (3.15 mmol ,0.76 g) eklendi. Çözeltinin pH'sı KOH çözeltisi ile 6.2'ye ayarlandı. Çözelti oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Olgunlaşma için 2 gün bekletildi, süzülme ve kurutuldu. Etil alkol ile kristallendirildi.



MK= 264 g/mol, verim : % 73, E.N : 302 °C bozunma

Renk: kırmızı, Many. Hass. : n=0 Diyamanyetik

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 3424 (Ar-OH geniş band), 1636-1591(C=O), 1043-1250 (Sülfonik grubu), 767 (M-O)

UV-vis (Etil alkol, nm) : 249 (Ar. B band $\Pi-\Pi^*$), 332, 446, 550 (R bandı, n- Π^* bandı),

3.2.2. Antrakinin ve Türevlerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Antrakinin, Alizarin, 1,2,5,8-tetrahidroksiantrakinin ve Alizarin sülfonik asit sodyum tuzu maddelerinin etil asetat içinde çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler, 365 nm dalga boylu UV ışığına 0,2,4,6 s zaman aralıklarında maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak değişimleri incelendi.

3.2.3. Alizarin ve Alizarin sülfonik asit sodyum tuzunun Ru Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Alizarin (L1) ve Alizarin Sülfonik asit sodyum tuzunun (L2) Ru komplekslerinin etil asetat ile çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler, 365 nm dalga boylu UV ışığına 0, 2, 4, 6 s zaman aralıklarında maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak renk değişimleri incelendi.

3.2.4. Alizarin, Alizarin-Ru(III) ve Alizarin-Al(III) Metal Komplekslerin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

Alizarin (L1), Alizarin-Ru(III) ve Alizarin-Al(III) metal komplekslerinin etil asetat ile hazırlanan çözeltileri 365 nm dalga boylu UV ışığına 0, 2, 4, 6 s zaman aralıklarında maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak renk değişimleri incelendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan deneylerde fotokromik özellik gösterebileceği düşünülen yeni metal kompleksler sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra bu özelliği gösterebileceği düşünülen bazı bileşikler de incelenmiştir. İki bileşiğin Ru(III) metal kompleksleri ve Al(III) kompleksi elde edilerek fotokromik özellikleri incelenmiş ve ligandları ile karşılaştırılmıştır. Ön çalışmalarda benzen çözücüsü kullanıldığı zaman dalga boyu değişimleri gözlenmesine rağmen, çözünmeyi sağlamak amacıyla kullanılan çözücünün polarlığı düştüğünde genel olarak absorbanslarında azalan değişim gözlenmiştir. Bu beklenen tepki, oluşan H-bağlarından dolayı polarlığın fotokromizmi engellediğinin bir göstergesidir.

4.1. L1 ve L2 için Ru(III) Kompleks Sentezleri

Kompleks bileşiklerde klor tayini için yapılan arjantometrik titrasyonlarda klor iyonlarının 2 mol olduğu hesaplanmış ve molar iletkenlik ölçümleri ile elde edilen komplekslerin anyonik olduğu anlaşılmıştır. Manyetik hassasiyet ölçümüne göre tek elektron sayısı sıfır olarak hesaplanmıştır. Bu komplekslerin paramanyetik olması beklenirken diyamanyetik çıkması antiferromanyetik MnO bileşiğindeki “süperdeğişim” örneğini düşündürmektedir (Joly,1985). Metal atomunun d orbitalinde çiftleşmemiş olarak bulunan elektron kompleks oluşumu sırasında ligandın dolu orbitalindeki elektronlarla yer değiştirerek tam dolu hale gelir. Süperdeğişim olarak adlandırılan bu olayda metalin bütün orbitalleri tam dolu hale gelir. L1 ve L2 nin rutenyum (III) kompleksleri için dipol moment değişimi sıfır hesaplandığından antiferromanyetik olarak örtüşme gösterdiği tahmin edilmektedir.

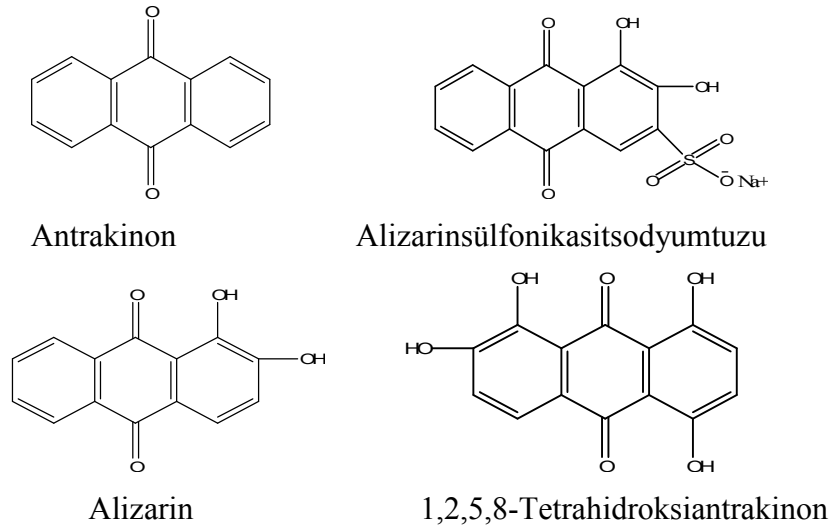
4.2. L1-Al(III) Kompleks Sentezi

Al³⁺ kompleksleri çoğunlukla oktahedral olarak gözlenmektedir (Qunbo,2007). FT-IR sonuçları, manyetik hassasiyeti ölçülmüş ve diyamanyetik olarak bulunmuştur.

Yapının 1:3 metal kompleksi oluşturduğu denemler ve literatürle desteklenmiştir (Quin,2005).

4.3. Antrakinon ve Türevlerinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Antrakinon ve türevlerinin etilasetat içinde hazırlanan çözeltileri UV ışığına maruz bırakıldı. Konjügasyona bağlı olarak absorpsiyon şiddetlerinde hiperkromik ve hipokromik kaymalar gözlemlendi.



Şekil 4.1: Antrakinon ve türevlerinin kimyasal yapıları

Antrakinon'un zamana bağlı olarak alınan UV spektrumu Ek-14 de verilmiştir. UV spektrumunda bir 250 nm nin altındaki bantlarda hiperkromik kayma gözlenirken, 250 nm.nin üstündeki bantlarda dalga boyu arttıkça absorpsiyonda bir değişiklik gözlenmemiştir. Antrakinon'un ana yapısında elektron hareketini sağlayacak ve renkliliği arttıracak oksokrom grup yoktur. Antrakinon'un ana yapısı en kararlı haldedir. 365 nm'lik UV lambası ile yapılan uyarılma sonucu batokromik değişim olmamıştır. Buradan Antrakinon'un fotokromik özellik göstermediği desteklenmiş olur.

Alizarinin zamana bağlı olarak alınan UV spektrumu Ek-3 de verilmiştir. UV spektrumunda dalga boyu sabit kalırken absorpsiyon şiddetindeki artma (hiperkromik

kayma) 2.dk sonunda kendini belli ediyor. 4. ve 6. dakikalardaki absorbands değişimi minimal düzeydedir. Alizarinin fotokromik özellik göstermesi için dalga boyunun uzun dalga boyuna kayması (batokromik kayma) gerekir. Alizarinin dalga boyu sabit kaldığı için fotokromik özellik göstermemiştir. Alizarinin ana yapısında renkliliğe neden olacak oksokrom gruplar vardır. Bu gruplar arası H-bağı oluşumu fotokromizmi engeller. Bu sebepten dolayı Alizarinin fotokromik özelliğinin sınırlandığı düşünölmektedir.

1,2,5,8-Tetrahidroksiantrakinsonun zamana bağlı olarak alınan UV spektrumu Ek-15 de verilmiştir. UV ışığına maruz kalma süresine bağlı olarak 250 nm altındaki bantlarda absorbands şiddetinde azalma (hipokromik etki) gözlenirken, absorbands genelde azalmıştır, dalga boyu sabit kalmıştır. 250 nm.nin üstündeki bantlarda dalga boyu ve absorbands sabit kalmıştır.. 1,2,5,8-Tetrahidroksiantrakinson da H-bağı oluşumu fotokromizmi engeller.

L2'nin zamana bağlı olarak alınan UV spektrumu Ek-9 da verilmiştir. UV spektrumunun 250 nm.nin altındaki bantlarda 2. dk. sonunda absorbansta şiddetli bir hiperkromik kayma gözlenmiştir. 250 nm.nin üstündeki bantlarda absorbansta azalma ve dalga boyunda bir sabitlik gözlenmiştir. L2'nin SO₃⁻ grubu ortaklanmamış elektron çifti yönünden zengindir. UV etkileşimi ile üst enerji seviyesine kolayca uyarılırlar. L2'nin etil asetat çözeltisi içinde alınan UV spektrumunda dalga boyunun sabit kaldığı gözlenmiştir. Çözücü ile L2 arasında oluşan H-bağının fotokromizmi engellediği düşünölmektedir.

4.4. Alizarin ve Alizarin Sülfonikasıit sodyum tuzunun ve Ru (III) Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Alizarin ve L2-Ru(III) komplekslerinin etilasetat içinde çözelteleri hazırlandı. Çözeltilerin rengine UV ışığına maruz kalma süresine bağlı olarak gözle görölür bir değişiklik olmadı. Her iki komplekste dalga boyu sabit kalmış, aborbanstaki anlamlı değişim 2. dk.nın sonunda gözlenmiştir.

4.4.1. Alizarin, Alizarin-Ru(III) ve Alizarin-Al(III) Metal Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Alizarinin Ek-3 deki etil asetattaki çözeltisinin UV spektrumunda zamana bağlı olarak dalga boyu sabit kalmış, absorban şiddetinde 2. dakikada artma gözlenmiştir. Absorbanstaki değişiklik minimal düzeydedir ve yapı fotokromik özellik göstermez. Alizarin-Ru(III) metal kompleksinin Ek-6 daki etil alkoldeki çözeltisinin UV spektrumunda bir değişiklik yoktur. 0, 2, 4, 6. dakikalar için spektrumda bire bir örtüşme gözlenmiştir. Polar bir çözücü olan etil alkol fotokromizmi engellemiştir. Dolayısı ile yapı fotokromik özellik göstermez.

Alizarin-Ru(III) metal kompleksinin Ek-7 deki etil asetatta alınan UV spektrumunda dalga boyu sabit kalırken absorbansta 2. dakikanın sonunda artış gözlenmiştir. Alizarin-Al(III) metal kompleksinin Ek-13 deki UV spektrumunda dalga boyu sabit kalırken absorbanstaki değişim kayda değer değildir. Alizarinin oksokrom gruplarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri H-bağı ve Al bağlanması sonucu ortaklanırlar ve fotokromizm engellenmiş olur.

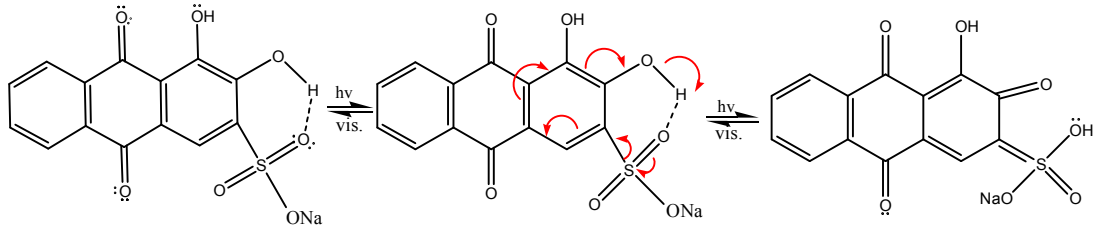
4.4.2. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum tuzu ve Ru(III) Metal Kompleksinin Fotokromik Özelliklerinin Karşılaştırılması

L2'nin zamana bağlı olarak alınan UV spektrumu Ek-9 da verilmiştir. UV spektrumunun 250 nm.nin altındaki bantlarda 2. dk. sonunda absorbansta şiddetli bir hiperkromik kayma gözlenmiştir. 250 nm.nin üstündeki bantlarda absorbansta azalma ve dalga boyunda bir sabitlik gözlenmiştir. L2'nin SO_3^- grubu ortaklanmamış elektron çifti yönünden zengindir. UV etkileşimi ile üst enerji seviyesine kolayca uyarılırlar. L2'nin etil asetat çözeltisi içinde alınan UV spektrumunda dalga boyunun sabit kaldığı gözlenmiştir. Çözücü ile L2 arasında oluşan H-bağının fotokromizmi engellediği düşünülmektedir.

L2-Ru(III) metal kompleksinin Ek-11 deki etil asetattaki UV spektrumunda dalga boyu sabit kalmış, absorbanstaki kayda değer değişim 2. dk.nın sonunda gerçekleşmiştir. Polar çözücünün fotokromizmi engellediği düşünülmektedir.

4.4.3. L2'nin Etilasetatdaki Tersinir Fotokromik Değişimi

Etil asetat çözücüsü ile L2'nin UV ışığına maruz kalması sonucu yapısında meydana gelen tersinir değişiklik Şekil 4.2 deki gibi düşünülmektedir. Oksijen atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti Hidrojen ile kısmi bağlıdır. Halkadaki elektron aktarımı sonucu yapı değişir ve molekül içi proton transferi sağlanmış olur. UV etkisi kaldırıldığında ters reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir ve yapı eski haline geri döner.



Şekil 4.2. L2'nin beklenen tersinir fotokromik değişimi

Antrakininon'un UV ışığına maruz kalma süresine bağlı olarak UV spektrumunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Antrakininon'da proton transferinin gerçekleşebileceği bir yapı yoktur. Ancak Antrakininonun türevleri elektron hareketi sonucu fotokromik özellik gösterirler.

L2 ve 1,2,5,8-tetrahidroksiantrakininon proton transferine uygun yapıdadırlar. Fotokromik tersinir reaksiyonun L2'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fotokromik özellik göstereceği düşünülen Alizarin Sülfonikasıit sodyum tuzunun Ru(III) metal kompleksi sentezlenerek fotokromik özelliği incelenmiştir. Ayrıca Alizarinin Ru(III) ve Al(III) metal kompleksleri sentezlenerek fotokromik özellikleri incelenmiştir. Antrakininon türevlerinin fotokromik özellikleri incelenerek birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

Alizarinin IR spektrumunda 3430 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli pik -OH bağından kaynaklanır. Yapıda iki -OH bağı olduğu için pikin kuvveti artmıştır. Aromatiklikten kaynaklanan pikler 800-1000 cm^{-1} arasında gözlenmektedir. H-NMR incelendiğinde OH pikleri 13,78 ve 9,48 ppm'de Ar-H pikleri ise 7,27 den 8,29 ppm'e kadar görülmektedir.

Alizarinin Ru (III) metal kompleksinin IR spektrumunda -OH pikinin şiddetinde azalma ve 3388 cm^{-1} 'e doğru kayma gözlenmiştir. Bunun nedeni Rutenyumun yapıya -OH üzerinden bağlanmasıdır. Rutenyumun bağlandığı yerde -OH yapısı bozulacak ve -OH pikinin şiddeti azalacaktır çünkü yapıda hala bir -OH vardır. 826 cm^{-1} de Ru-O bağlanmasından kaynaklanan M-O piki gözlenmiştir. Ayrıca spektrumdaki C=O'dan kaynaklanan pik şiddetinde Rutenyum'un yapıya oksijen üzerinden bağlanması sonucu azalma gözlenmiştir. Alizarin-Ru(III) H-NMR spektrumu incelendiğinde Alizarinin 9,48 ppm.deki O-H pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu pikin olmayışı Ru'un yapıya -OH üzerinden bağlandığının başka bir göstergesidir. Alizarin-Ru(III) kompleksinin elementel analiz sonucu hesaplanan değerlere çok yakındır. % C (H/D): 49,9 / 51,73 ; % H (H/D): 2,08 / 2,62 ; % O (H/D): 19,02 / 19,25. (H: Hesaplanan sonuç ; D: Deneysel sonuç).

Antrakininonun IR spektrumunda gözlenen 1705-1750 arası keskin C=O pikleri ve aromatiklikten kaynaklanan piklerdir.

L2'nin IR spektrumundaki -OH pikleri Alizarininki kadar kuvvetli değildir. L2-Ru kompleksinin IR spektrumu ile benzerlik göstermektedir.

Yapıda H-bağı varlığı fotokromizmin oluşmasına engeldir. Metal kompleksin oluşumu sırasında da metalin bağlandığı yer itibarı ile fotokromizm engellenebilir (P.Y. Wang ve C.Y. Wu, 1996).

Organik maddelerde bulunan her fonksiyonel grup kendine özgü dalga boyunu absorplar. Fotokromik özellik gösteren birçok maddenin UV absorplayıcı olduğu bilinir. Bu maddeler zararlı UV enerjisini moleküler içi proton transfer (ESIPT) işlemi ile engeller. Bu özellikleri ile güneş gözlüğü yapımında önemli bir kullanım alanı bulurlar.

Çalışmalarımız, daha yüksek enerjili UV ışığı (570 nm) kullanarak batokromik kayma gösteren bu tür bileşiklerin görünür bölgedeki fotokromik özelliklerini incelemek amacı ile devam edecektir.

Ülkemizde konu ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlı sayıda olduğundan sonuç ve yorumlarımız bizden sonraki araştırmalarda da kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- ALFIMOV, V.M., FEDOROVA, O.A., GROMOV, S.D., 2003. Photoswitchable molecular receptors, *Photochemistry and Photobiology*, 158, 183-198.
- AHSEN, V., BEKAROĞLU, Ö., 1985. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15(1), 61-73.
- BAŞER, I., İNANICI, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, I. Baskı, İstanbul, 217s.
- BELEY, M., RABOIN, J.C., KIRSCH, G., 2000. Pyridine-fused coumarins, *Tetrahedron Letters*, 41, 1175-1177.
- CHAI, H., GUANGFEI, L., LIU, L., JIA, D., 2005. Synthesis and spectroscopic study on photochromism of a new thiosemicarbazone compound containing pyrazolone, *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 463-471.
- CHRYSSOU, K., CATALANO, V.J., KURTARAN, R., FALARAS, P., 2002. Synthesis and characterization of bdmpp-dcbpy-Ru(II) complex for dye-sensitized solar cells, *Inorganica Chimica Acta*, 328, 204-209.
- COELHO, P.J., SALVADOR, M.A., OLIVERIA, M., CARVALHO, L.M., 2005. Photochemical and thermal behaviour of new photochromic indene-fused naphthopyrans, *Photochemistry and Photobiology*, 172, 300-307.
- COELHO, P.J., CARVALHO, L.M., FONSECA, A.C., RAPOSO, M.M.M., 2006. Photochromic properties of thienylpyrrole azo dyes in solution, *Tetrahedron Letters*, 47, 3711-3714.
- COLA, L.D., PRODI, L., ZACCHERONI, N., KÖNIG, B., 2002. pH controlled emission of ruthenium(II)-tris-bipyridine complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 336, 1-7.
- GABBUTT, C.D., HERON, B.M., INSTONE, C.A., HORTON, N.P., HUSTHOUSE, M.B., 2005. Synthesis and photochromic properties of substituted 3H-naphtho[2,1-b]pyrans, *Tetrahedron*, 61, 463-471.

- GELBRICH, T., PARTINGTON, J.D., HEPWORTH, J.D., 2002. Synthesis and photochromic properties of some fluorine-containing naphthopyrans, *Dyes and Pigments*, 54, 79-93.
- GÜNDÜZ, T., 1994. *Koordinasyon Kimyası*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 334s.
- IRIE, M., 2000. Diarylethenes for Memories and Switches, *Chem. Rev.*, 100, 1685-1716.
- KAI, T., KANDA, T., TAKAHASHI, T., KAWAJI, M., 2003. Application of photochromic dye to the measurement of particle movement in a fluidized bed, *Powder Technology*, 129, 22-29.
- KEUM, S., ROH, J., AHN, M., LIM, S., KIM, H., KOH, K., 2006. Solvatochromic behaviour of non-activated indolinobenzospiropyran 6-carboxylates in aqueous binary solvent mixtures, *Dyes and Pigments*, 1-5.
- LAURENT, H.B., DURR, H., 2001. *Organic Photochromism*, Iupac Technical Report, 73, 639-665.
- JOLY, W.L., 1985. *Modern Inorganic Chemistry*, Mc-Graw Hill, New York, p.610.
- PACI, B., NUNZI, J., SERTOVA, N., PETKOV, I., 2000. Picosecond anisotropy of the transient absorption of the photochromic mercury dithizone complex in solution, *Photochemistry and Photobiology*, 137, 141-144.
- POLO, A.S., ITOKAZU, M.K., IHA, M.Y.M., 2004. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells, *Coordination Chem. Rev.*, 248, 1343-1361.
- QUNBO M., NAIYING D., MANGENG L., 2007. Synthesis, characterization and thermal properties of metaloquinolate-containing polymers *European Polymer Journal*, In Press,
- QIN L.S., XUANB L., & cowork., 2005. Determination of trace aluminum by fluorescence., *Spectrochimica Acta Part A* 62, 637-640.

- SHIBAEV, V., BOBROVSKY, A., BOIKO, N., 2003. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties, *Progress in Polymer Science*, 28, 729-836.
- SON, Y.A., PARK, Y.M., PARK, Y., SHIN, C., KIM, S.H., 2007. Exhaustion studies of spiroxazine dye having reactive anchor on polyamide fibers and its photochromic properties, *Dyes and Pigments*, 73, 76-80.
- WANG, P.Y., WU, C.Y., 1997. Photochromic Behaviour of Some Phenoxyanthraquinone Dyes in Solution and on Polyester Substrate, *Dyes and Pigments*, 35, 279-288.
- YAMAGUCHI, T., IRIE, M., 2006. Photochromism of diarylethene derivatives having an indene unit, *Tetrahedron Letters*, 47, 1267-1269.
- YI, T., XIAO, S., LI, F., HUANG, C., 2005. A multi-photo responsive photochromic dithienylethene containing coumarin derivative, *Tetrahedron Letters*, 46, 9009-9012.

ÖZGEÇMİŞ

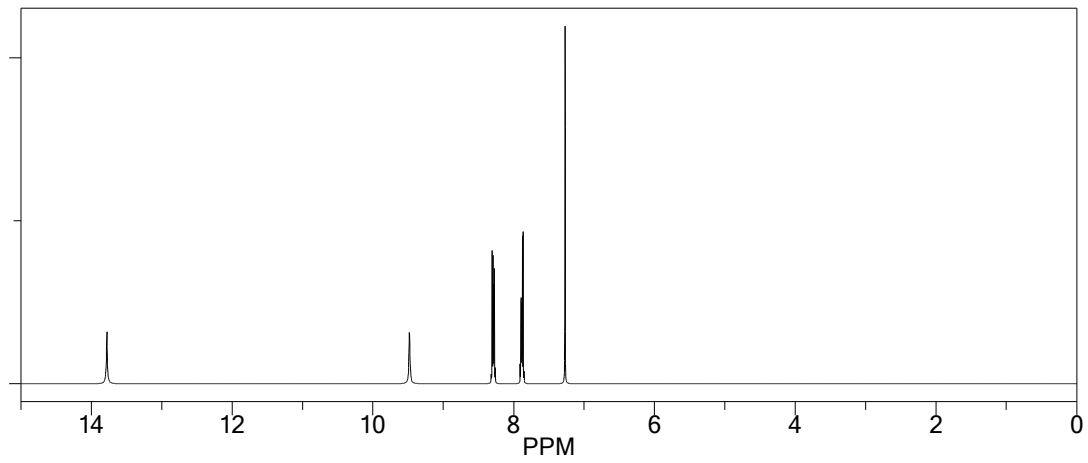
1980 yılında Hatay'da doğdum. İlk öğrenimimi Gökmeşdan İlkokulu'nda, orta öğrenimimi İskenderun Beş Temmuz Orta Okulu'nda ve Liseyi İskenderun Lisesinde tamamladım. 2002 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum.

2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak Anorganik Kimya Anabilim dalında 'Fotokromik Boyarmaddeler' konulu yüksek lisans tezime başladım.

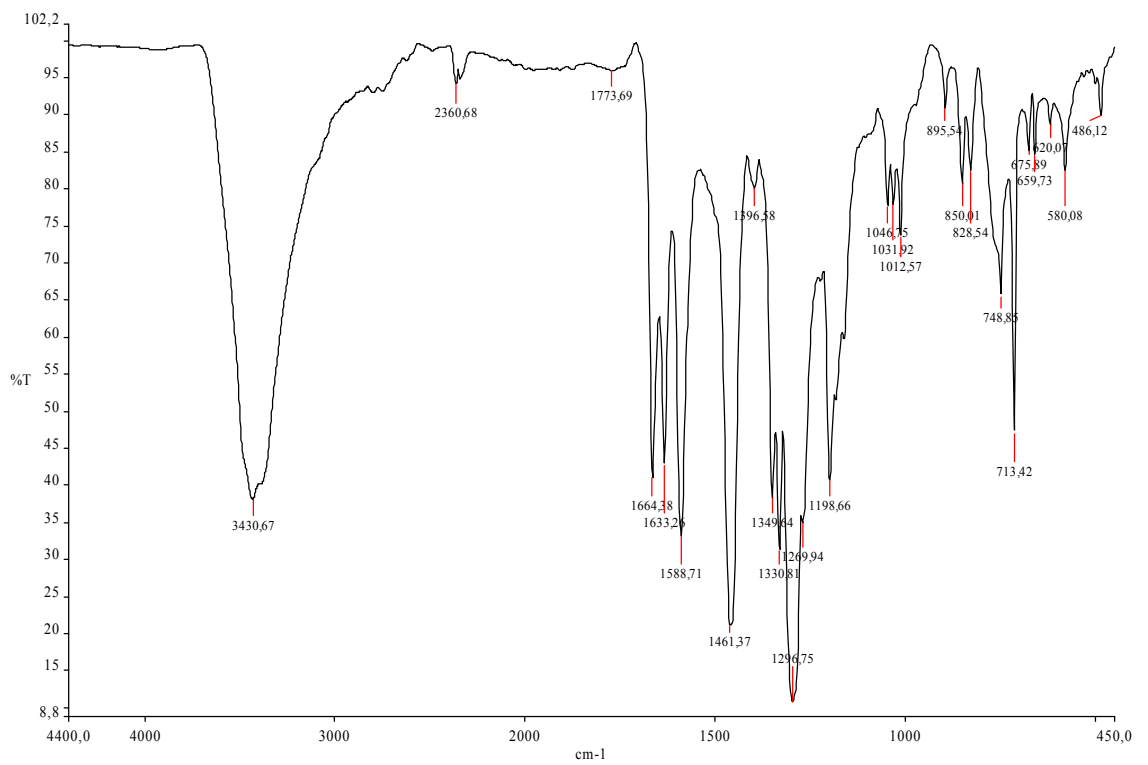
Adana'da 1 yıl dersane öğretmenliği yaptım.

EKLER

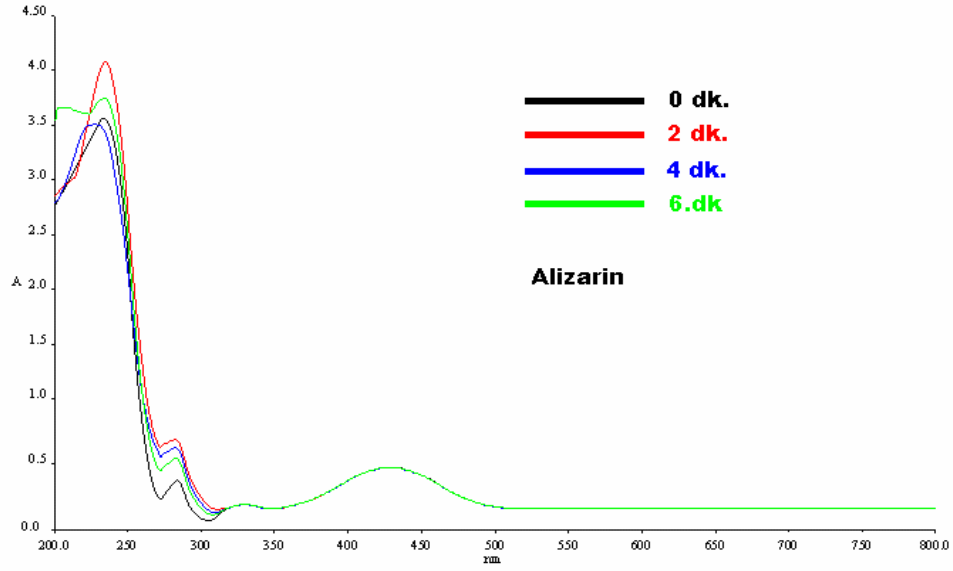
Ek1. Alizarin H-NMR spektrumu



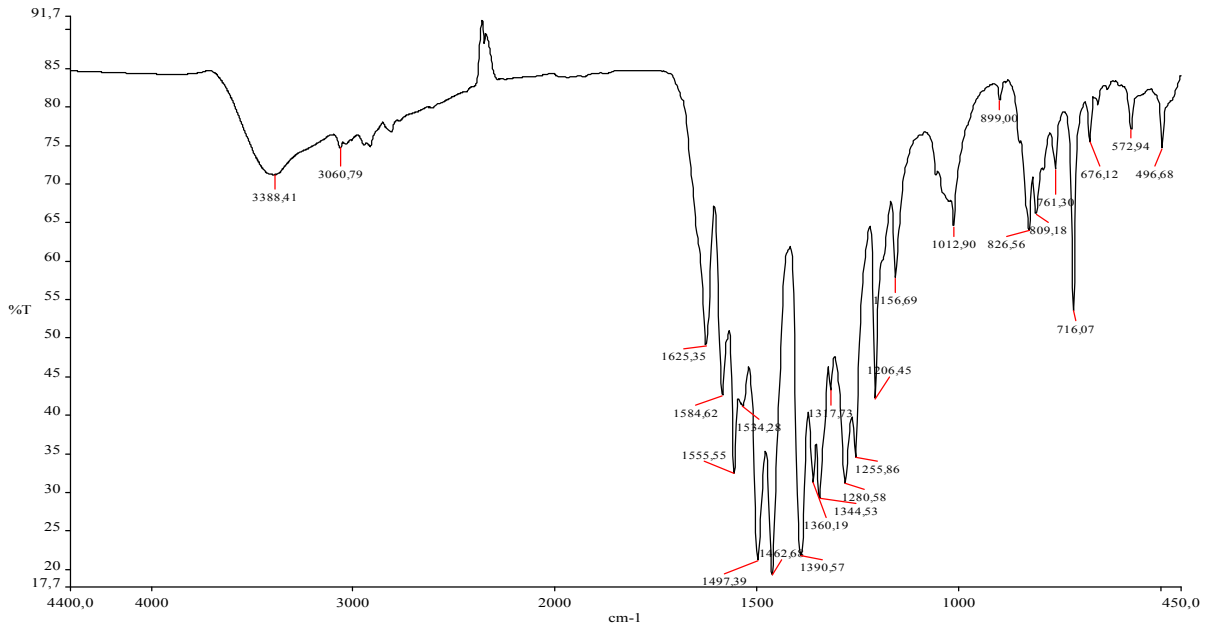
Ek 2. Alizarinin IR Spektrumu



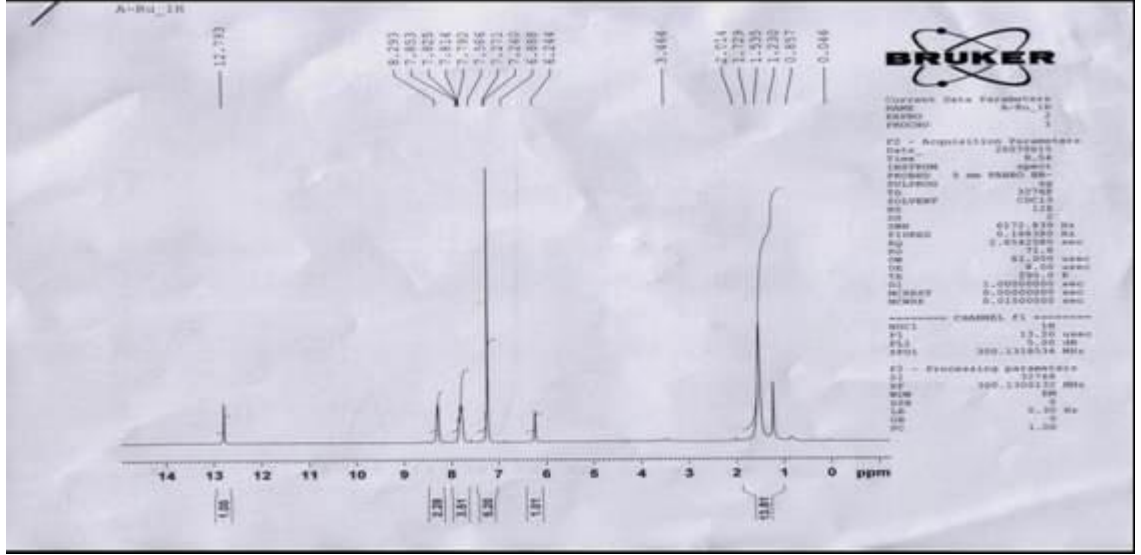
Ek 3. Alizarinin uygulanan UV ışımına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu (çöz: Etilasetat)



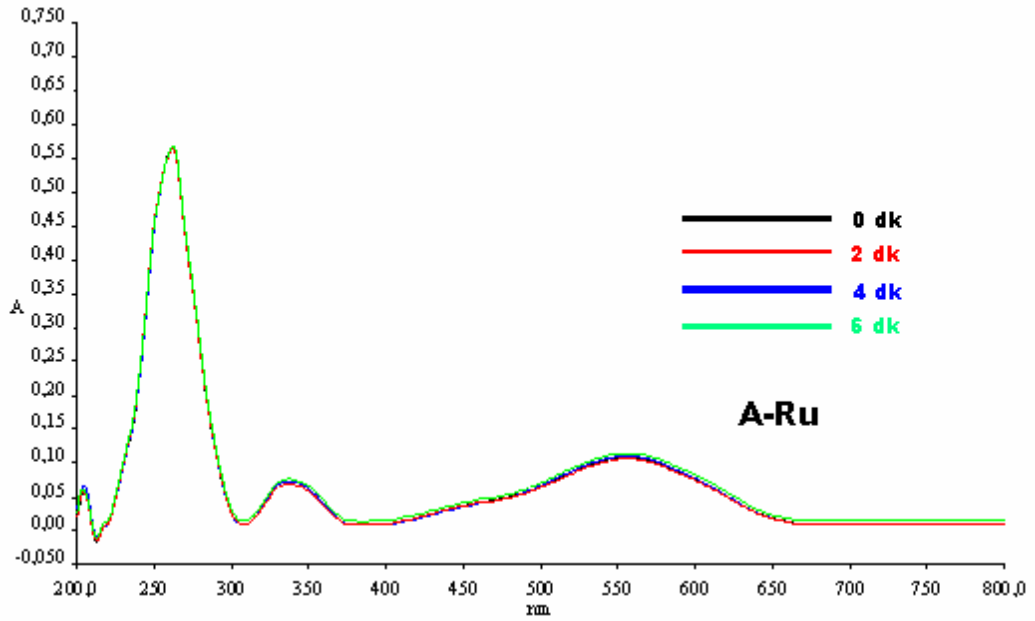
Ek 4. Alizarin-Ru Kompleksinin IR Spektrumu



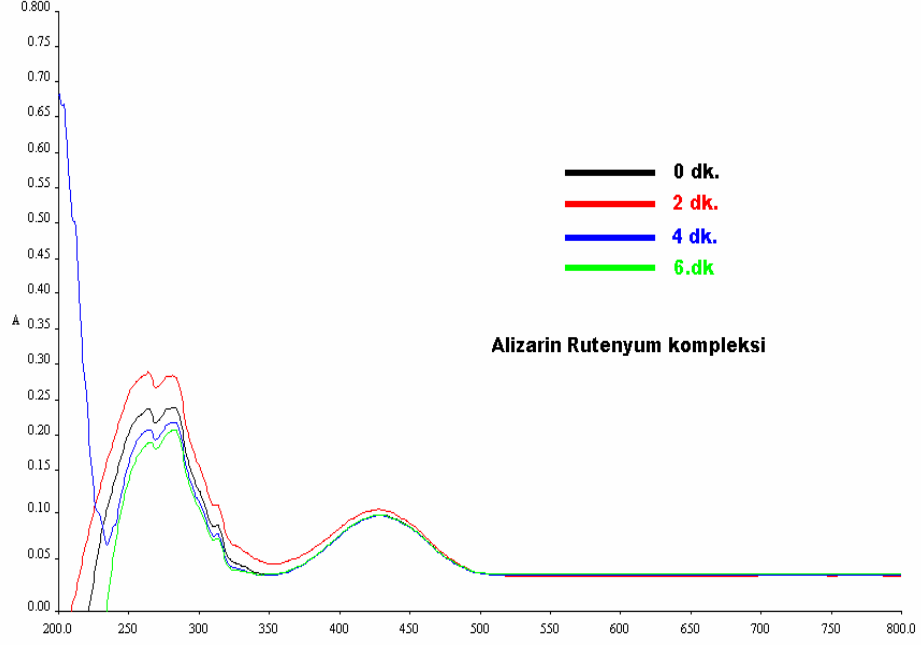
Ek 5: Alizarin-Ru Kompleksinin H-NMR Spektrumu



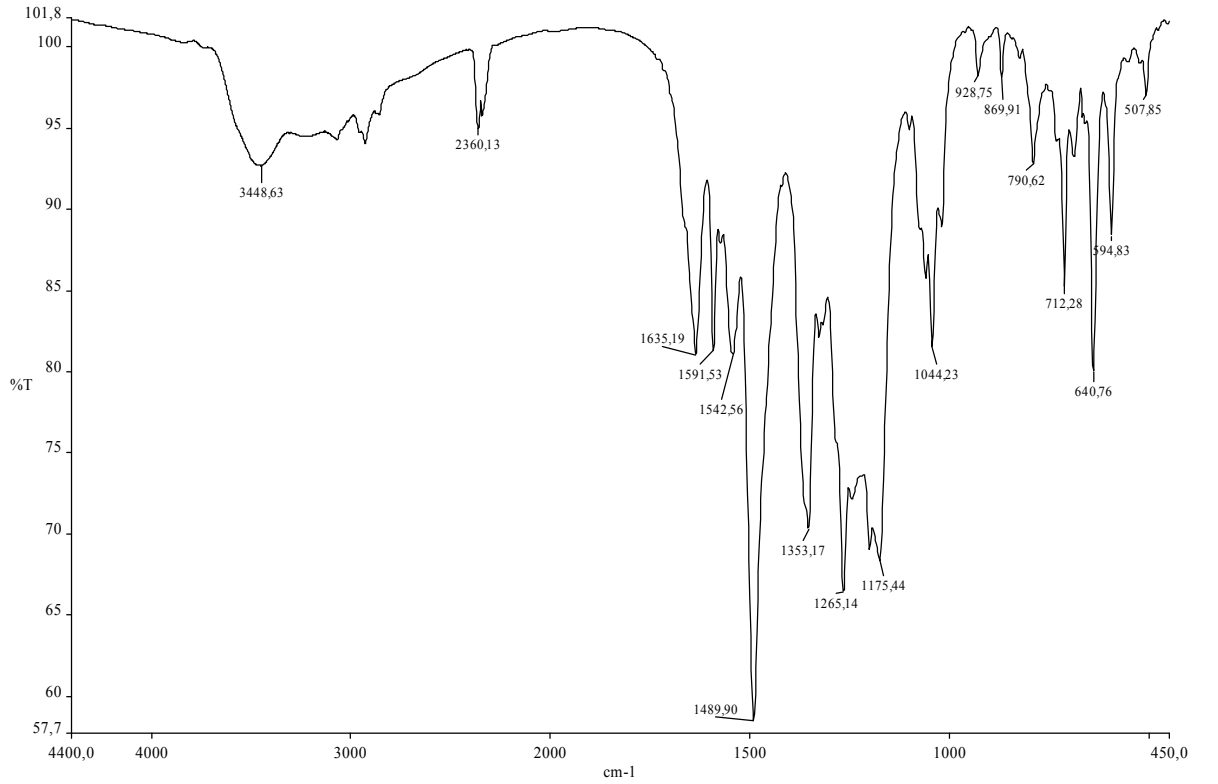
Ek 6. Alizarin-Ru Kompleksinin uygulanan UV ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu (çöz: Etil alkol)



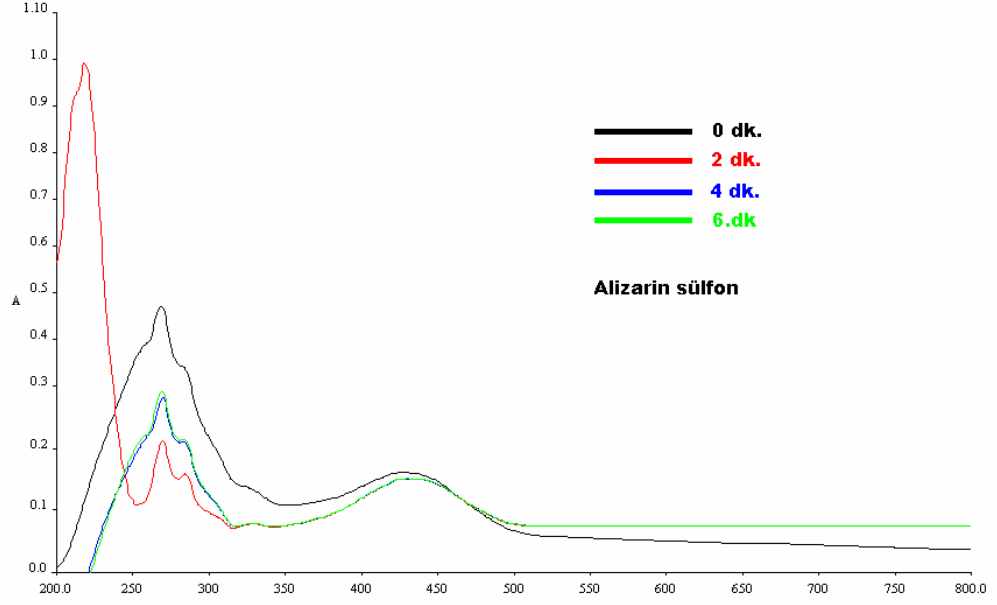
Ek 7. Alizarin-Ru Kompleksinin uygulanan UV ışımına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu (çöz: Etilasetat)



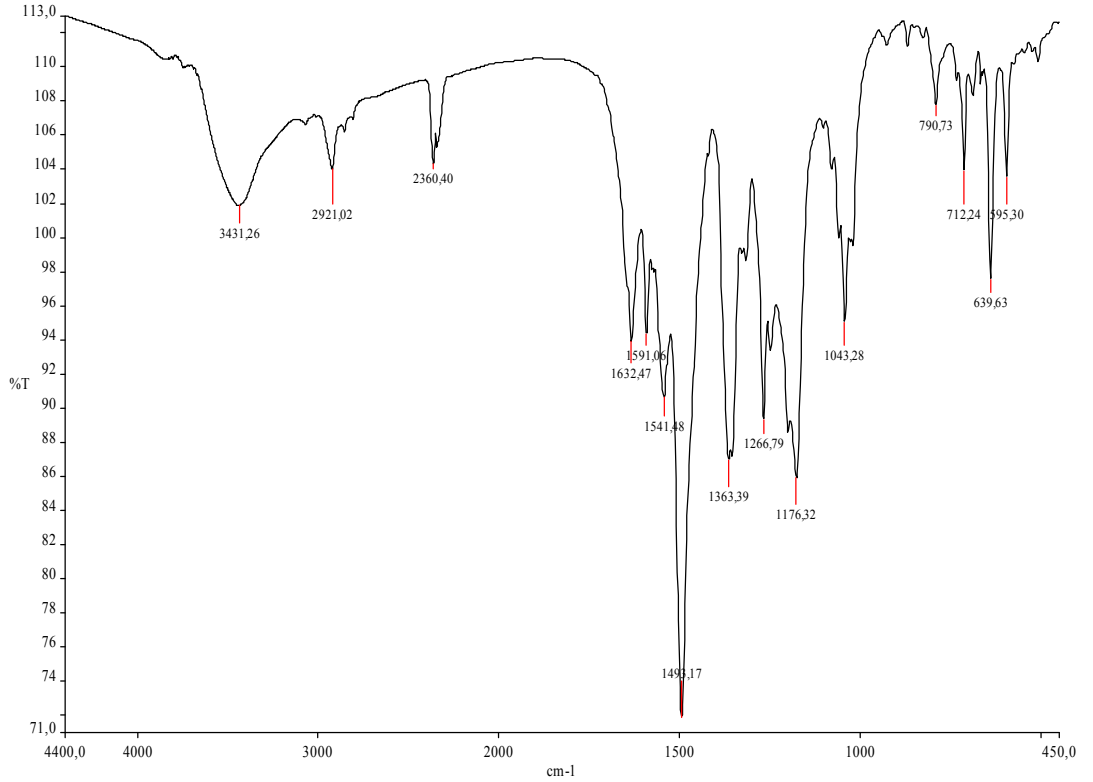
Ek 8. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu'nun IR Spektrumu



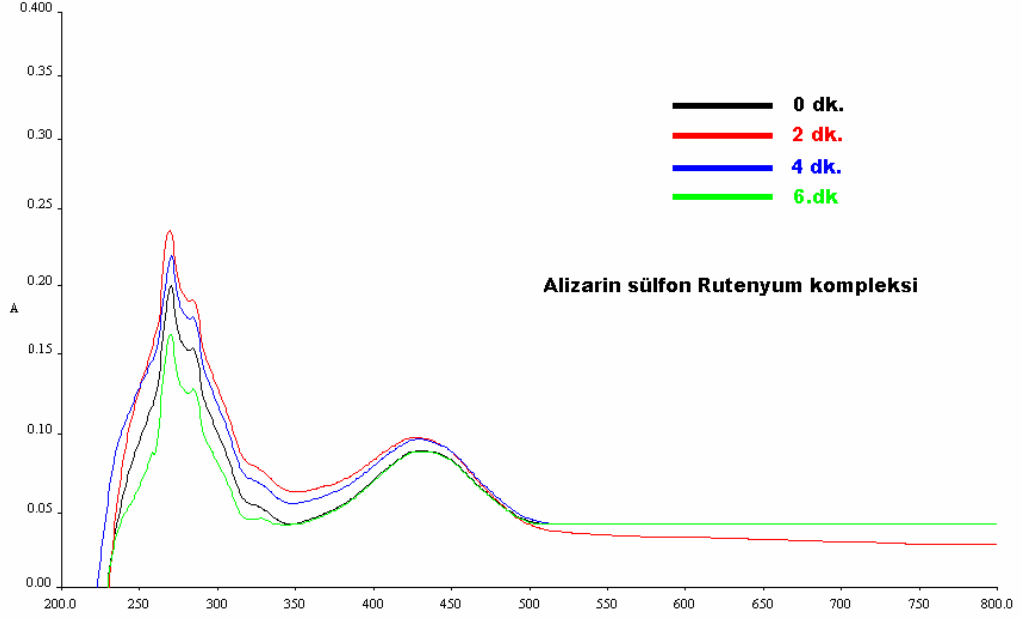
Ek 9. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu'nun uygulanan UV ışınına bağılı olarak elde edilen UV Spektrumu (çöz: Etilasetat)



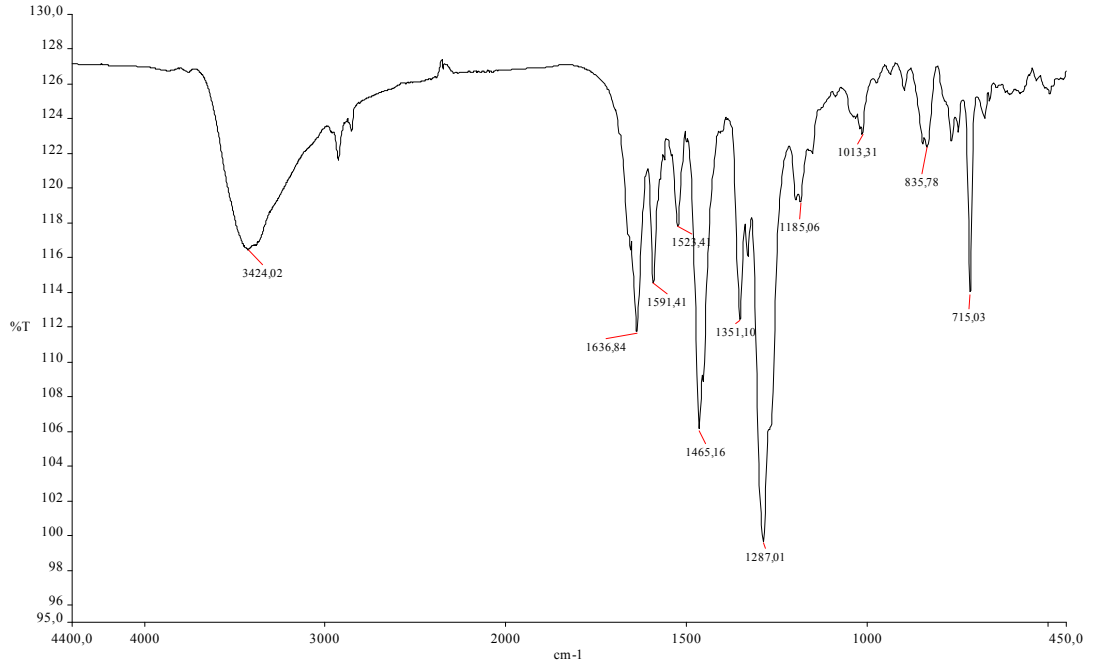
Ek 10. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu-Ru Kompleksinin IR Spektrumu



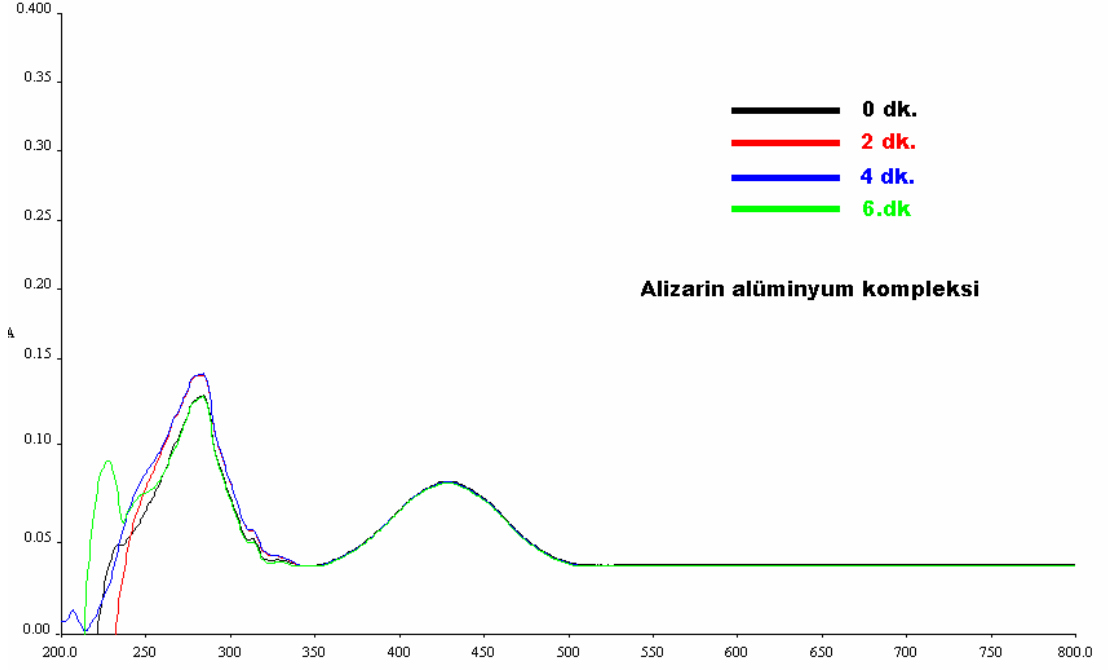
Ek 11. Alizarin Sülfonikasıit Sodyum Tuzu-Ru Kompleksinin uygulanan UV-ışınına bağılı olarak elde edilen UV Spektrumu (çöz: Etilasetat)



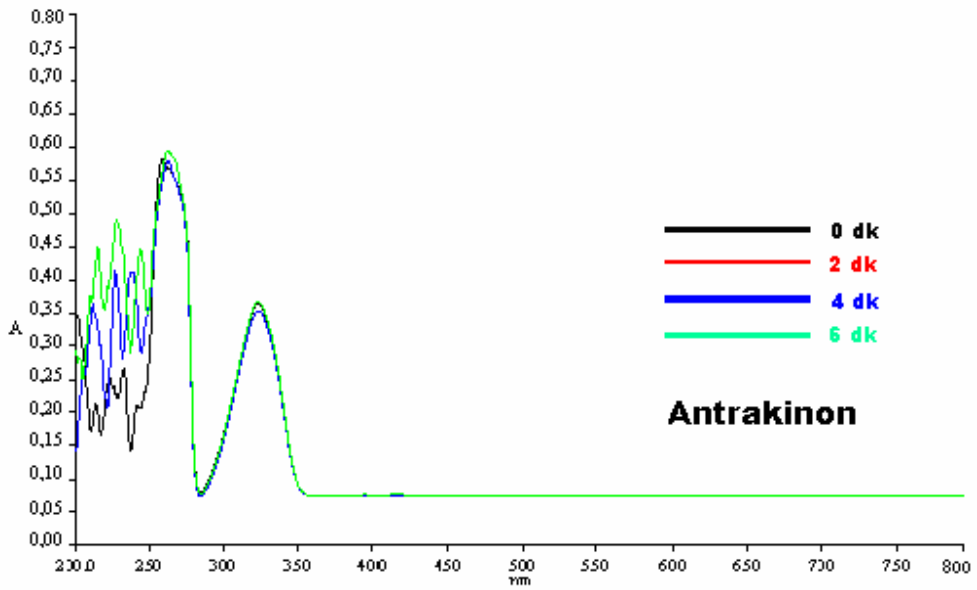
Ek 12. Alizarin - Al Kompleksinin IR Spektrumu



Ek 13. Alizarin-Al Kompleksinin uygulanan UV-ışınma bağlı olarak elde edilen UV spektrumu (çöz:Etilasetat)



Ek 14. Antrakinonun uygulanan UV-ışınma bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu (çöz:Etilasetat)



Ek 15. 1,2,4,5-Tetra hidroksi Antrakinonun uygulanan UV-ışınına bağlı olarak elde edilen UV Spektrumu (çöz:Etilasetat)

