

t
41

T.C.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK FOTOİZOMERLERDE ENERJİ DEPOLANMASI

LİSANSÜSTÜ TEZİ

HAZIRLAYAN:

NECMETTİN CANER

DANIŞMAN:

Doç.Dr.LALE ZOR

T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

ESKİŞEHİR, 1986

ÖNSÖZ

Günümüzde bilimsel çevrelerin yoğun bir ilgiyle üzerine eğildikleri enerji sorununun çözümüne yönelik çeşitli yaklaşımları ve özellikle güneş enerjisinden fotoizomerleşme reaksiyonları aracılığıyla enerji depo edilebilmesi uğraşlarına ilişkin bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden Doç.Dr.Lale ZOR'un danışmanlığında gerçekleştirilmiştir.

1985-1986 yılları arasında yapılan bu derlemenin yürütülmesinde değerli vakitlerini ayırıp,yakın ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Danışman Hocam sayın Doç.Dr.Lale ZOR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın daktilo edilmesinde ve düzeltilmesinde değerli emekleri geçen kardeşim Necla Caner'e ve yardımlarını gördüğüm arkadaşlarıma da bu vesile ile teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Dünyamızın önümüzdeki on yıllarda ciddi bir enerji darboğazına gireceği yaygın bir kanıdır. Modern toplum doyumsuz bir enerji açlığı çekmektedir ve maalesef bu enerji gereksinimi, yeni yeni gelişmekte olan ülkeler endüstrileştikçe ve gelişmiş olanlar da makinalaşma alanlarını artırdıkça daha da büyüyecektir. Diğer taraftan, fosil enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükeneceği göz önüne alındığında, geleceğin ana enerji kaynaklarının nükleer ve güneş enerjileri olacağı umulmaktadır.

Her ne kadar güneş ışığı besin üretiminde yararlanılagelen bir enerji kaynağı ise de, yoğun olmaması ve kesikliliği, etkin dönüşüm ve depolama yöntemleri bulunmaksızın birincil bir enerji kaynağı olarak kullanımını kısıtlar. O halde giderek artan tempodaki araştırmalarla bu enerjiyi daha kullanışlı bir şekilde dönüştürme yollarının bulunmasına yönelmek zorunluluğu vardır.

Yakın zamanlarda organik fotoizomerleşme reaksiyonları ışık enerjisi depolama sistemlerine model olarak epeyce ilgi uyandırmıştır. Bu reaksiyonlar kinetik kararlılığa sahip ürünlerinde gizli ısı olarak foton enerjisi depolayabilme yeteneğindedirler.

Bu çalışmada bu konuya ilişkin son yirmibeş yıllık literatür taranmış ve yayınlanmış araştırma sonuçlarından elde edilen bilgilerin ışığında konuya dönük güncel bilgileri içeren bir derleme yapılmıştır.

SUMMARY

It is a common knowledge that our world will be exposed to a serious energy bottleneck in the next decades. Modern society has an insatiable hunger for energy and unfortunately this need for energy will continue to increase as the newly developing countries become more industrialized and as the developed ones increase their scope of mechanization. On the other hand, in view of the fact that fossil energy supplies will be depleted in very near future, it seems that nuclear and solar energy will be the future major energy sources.

Although sunlight is the energy source for the production of food, the diluteness and unpredictability of the light energy limits its usefulness as a prime energy source unless efficient methods of conversion and storage are available. Therefore, more and more research must be undertaken to provide means of converting this energy into a more usable form.

In recent years organic photoisomerisation reactions have attracted considerable attention as models for light-energy storing systems. These reactions have some potential for storage of photon energy as latent heat in kinetically stable products.

In this work a survey of the literature published in the last twenty-five years concerning this topic is conducted and an up to date review article related to the subject is prepared in light of the knowledge gathered from the published research work.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
SUMMARY	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1 ENERJİ SORUNU VE ÇÖZÜM ARAYIŞLARI	1
1.1 Giriş	1
1.2 Fosil Yakıtlara Alternatif Kaynaklar	3
1.3 Güneş Enerjisinin Fotokimyasal Dönüşümü ve Depolanması	8
1.3.1 Güneş Işığında Yararlanarak Su- dan H ₂ Üretimi	11
1.3.1.1 Organik ve İnorganik Subs- tratlerden Metaloporfirin- le Fotosensitize H ₂ Üretimi	14
1.3.1.2 Suyun Fotoliziyle H ₂ Eldesi- ne Yönelik Diğer Yöntemler	21
1.3.2 Fotogalvanik Hücrelerle Güneş Işığın- dan Elektrik Enerjisi Üretimi	23
1.3.3 Fotopolimerleşme ve Fotoizomerleşme Reaksiyonlarıyla Güneş Işığının Fo- tokimyasal Dönüşümü ve Depolanması	25
2 FOTOKİMYASAL REAKSİYONLAR	28
2.1 Perisiklik Mekanizma	29
2.1.1 Elektrosiklik Reaksiyonlar	32
2.1.2 Siklokatalizmalar	37
2.1.2.1 Diels-Alder Reaksiyonu	39

2.1.2.2	1,3-Dipolar Katılmalar	41
2.1.3	Sigmatropik Çevrilmeler	41
2.2	Fotokimyaya Giriş	46
2.2.1	Birincil ve İkincil Süreçler	46
2.2.2	Kuantum Verimleri	47
2.2.3	Absorplama ve Emisyon Olasılıkları	48
2.2.4	Uyarılmış Elektronik Hallerin Yaşama Süreleri	52
2.2.5	Söndürme ve Uyarılmış Elektronik Hallerin Sensitize Üretimi	55
2.3	Fotokimyanın İlkeleri ve Fotokimyasal Reaksiyonlar	58
2.3.1	Uyarılmış Moleküler Haller	59
2.3.2	Fotokimyasal Süreçler	60
2.3.3	Enerji Aktarımı ve Fotosensitizasyon ile Uyarma	62
2.3.4	Elektronik Olarak Uyarılmış Moleküllerin Kimyasal Reaksiyonları	63
2.3.4.1	Ketonların Fotokimyasal Reaksiyonları	67
2.3.4.2	Fotokimyasal İzomerleşmeler ve Yeniden Düzenlenmeler	70
2.3.4.3	Fotokimyasal Siklokatılmalar	75
3	ORGANİK FOTOİZOMERLERDE ENERJİ DEPOLANMASI	77
3.1	Giriş	77
3.2	Destekleyici Araştırmalar	81
3.3	Reaksiyonların Seçimi	83

3.4	Substratların Seçimi	85
3.5	Mekanizma Seçimi	87
3.5.1	Eksipleksler <i>çi</i> çeren İzomerleşme	87
3.5.2	Triplet Sensitize İzomerleşme	90
4	ORGANİK FOTOİZOMERLEŞMELERDE ENERJİ DEPOLANMA- SINA İLİŞKİN BAZI ÖRNEK ARAŞTIRMALAR	94
4.1	ENERJİ DEPOLAYICI BİR SİSTEM OLARAK NOR- BORNADIEN-KUADRİSİKLEN DÖNÜŞÜMÜ	94
4.1.1	Norbornadien-Kuadrisiklen Sistemi ve Bu Dönüşümde Polimerlere Bağlı Fotosensitizörlerin Kullanımı	94
4.1.1.1	Giriş	94
4.1.1.2	Araştırmanın Yapıldığı Ortam	97
4.1.1.3	Bulgular	97
4.1.2	Norbornadienin Fotokimyasal Valens İzomerleşmesinde Geçiş Metallerinin Kullanımı	102
4.1.2.1	Giriş	102
4.1.2.2	Deneme Ortamı ve Bulgular	103
4.1.2.3	Sonuçlar	106
4.1.3	Kuadrisiklen-Norbornadien İzomerleş- mesinin Entalpi ve Kinetiği, Kuadri- siklenin Gerginlik Enerjisi	107
4.1.3.1	Giriş	107
4.1.3.2	Kalorimetrik Ölçümler	108
4.1.3.3	Kuadrisiklenin Gerginlik Enerjisi ve Oluşum Entalpisi	112

4.1.3.4	Kinetik Veriler	112
4.2	ANTRASEN VE TÜREVLERİNDE FOTON ENERJİSİ DEPOLANMASI	113
4.2.1	Bağlı Antrasenlerin Valens İzomerleşmeleri	113
4.2.2	Termal Geri Reaksiyonlar, Depolama Entalpileri ve Kinetiği	116
4.3	ENERJİ DEPOLAYICI BİR FOTOİZOMERLEŞMENİN TERSİNMESİNDE KATALİTİK AKTİVİTE	119
4.3.1	Giriş	119
4.3.2	Bulgular ve Tartışma	120
5	YORUM	128
6	KAYNAKLAR	134

1 ENERJİ SORUNU VE ÇÖZÜM ARAYIŞLARI

1.1 GİRİŞ

Enerji konusu bugün için yaşadığı çevrede ve dış dünyada olup bitenlere kulak kabartan ve temel insani sorunlara asgari düzeyde ilgi duyan sokaktaki insandan, laboratuvarındaki bilim adamına kadar her türden insanın dikkatine ulaşmış bir konu olmuştur.

Kuşkusuz genelde dünya, özelde ise Türk kamuoyunun, on-on-beş yıl öncelerine kıyasla, günümüzde enerji yokluğunun yol açacağı sıkıntılar ve enerji sorununun insanlığın varlığını sürdürebilmesi için ne denli yaşamsal bir sorun olduğu konusunda çok daha duyarlı olduğu bir gerçektir. Bilindiği gibi bu durum petrol politikasının bir sonucu olarak gündeme gelmiş ve önceleri belki de sadece bilim adamlarının korkulu rüyası olan enerji kıtlığı, günümüzde sokaktaki vatandaşı da ilgilendiren bir sorun haline gelmiştir. Özellikle Türk kamuoyunda bu bilincin yerleşmesindeki en büyük etken, geçtiğimiz yıllarda halkımızın tanık olduğu benzin, tüp, gaz, fuel oil vs. darlığı ve bu darlığın getirdiği yaşam zorluklarıdır. Bu nedenle günümüzde enerji sorunu yalnızca bilimsel dergilerde değil, gazete, mecmua, radyo, TV gibi çeşitli kitle iletişim araçlarında da sık sık işlenen bir konudur.

Bilindiği gibi var olan enerji kaynaklarının tümü,

- (a) klasik kaynaklar (alışılmış kaynaklar)
 - (b) nükleer enerji (atom enerjisi) ve
 - (c) yenilenebilir kaynaklar (alışılmamış kaynaklar)
- olmak üzere üç ana grupta toplanabilir.

Buna göre, çeşitli hayvan ve bitki artıklarının yeryüzü ya da yeraltı koşullarında milyonlarca yıllı bulan kimyasal dönüşümleri sonucu oluşmuş olan fosil yakıtlar (petrol, kömür ve doğal gaz) birinci grup olan alışılmış enerji kaynaklarını oluştururlar. Ne var ki fosil yakıtlar hem yeryüzündeki çeşitli coğrafyalarda değişik yoğunlukta dağılmıştır, hem de yakın bir gelecekte tükenmeye yüz tutacak gözükmektedir. Özellikle 19. yüzyılda gündeme gelen sanayi devriminin zemin hazırladığı ve içinde bulunduğumuz yüzyılın ilk on yıllarından sonra üretim patlamasına dönüşen, üstelik artan dünya nüfusu ile birlikte artış gösteren, üretim faaliyetlerinin gerektirdiği enerji harcamaları, yerinde bir deyimle, "enerji oburluğu" denebilecek bir tüketim düzeyi ortaya çıkarmıştır. Son otuz-kırk yılda harcanan tüm petrol ve kömür miktarının, bundan önce harcanan toplam petrol ve kömürü çoktan geride bırakmış olduğunu burada hatırlatmakta yarar vardır.

Vurgulanması gereken bir diğer konu da şudur ki, fosil enerji kaynaklarının özellikle de kömürün ortaya çıkardığı ve gitgide boyutları büyüyen atmosfer kirliliği sorunu, madalyonun öbür yüzünde sevimsiz bir başka olgu olarak kendisini göstermektedir. Kent yaşamını çoğu kez sıkıntılı ve sağlığa zararlı bir hale getiren hava kirliliği sorunu ve buna paralel olarak gitgide pekişmekte olan atmosferdeki CO₂ kirliliği, enerji planlamasında fosil yakıtlar hanesine olumsuz puanlar yazdırmaktadır. Ayrıca yapılan tahminlere bakılırsa atmosferdeki CO₂ yoğunluğu önümüzdeki yüzyılın ortasından önce bugünkünün iki katına çıkacak ve buna bağlı olarak dünya iklimi, beraberinde ne tür tehlikeler getireceği tam olarak bilinmese de, hissedilir ölçülerde değişecektir.

Bir toparlama yaparak, bilanço mahiyetinde şu bilgileri de vermekte yarar vardır: Yapılan araştırmalara göre, insanlar daha 35 yıl kadar petrolü nispeten ucuz olarak üretebileceklerdir. Doğanın milyonlarca yılda depo ettiği ve çağımızda ekonomik bir devrim yaratmış olan petrol, ilk sondaj kulelerinin kurulmasından yüzelli yıl kadar sonra tükenmeye başlayacaktır. Doğal gaz kaynakları ise ancak 55 yıl kadar daha dayanabilecek gözükmektedir. Fosil yakıtlardan sadece kömür insanlara daha iki-üç yüzyıl yetebilecektir. Bütün bunlar alışılmış kaynaklara artık fazla bel bağlanmaması ve yeni kaynaklar aranması için yeterli nedenlerdir. (1)

Buna göre temel sorun, alışılmış veya klasik enerji kaynaklarının yavaş yavaş tükenmeye yüz tutmasında yatmaktadır. Şu halde insanoğlu tükenebilir enerji kaynaklarının kullanımını sınırlandırmak (enerji tasarrufu) ve aynı zamanda da yenilenebilir alternatif kaynaklar arayışına yönelmek zorundadır. İşte bu nedenlerle günümüzde enerji sorunu yalnızca tek bir bilim dalının tekelinde incelenen bir konu olamaz. Bugün fizik, kimya, biyoloji, jeoloji v.b. temel fen dallarının dışında başka bilim dalları da enerji sorununu çözmeye katkıda bulunabilecek arayışlar içindedir. Bu durumda diyebiliriz ki, artık enerji sorunu disiplinlerarası bir görüntü kazanmış durumdadır.

1.2 FOSİL YAKITLARA ALTERNATİF KAYNAKLAR

Fosil yakıtlar, odun, tezek ve su enerjisi, enerji kaynakları olarak en fazla aşına olduğumuz türleri oluştururken, 1940'lı yıllarda insanoğlu nükleer enerjiyi tanıdı. Enerjisinin yoğunluğu açısından diğerleri ile karşılaştırılması olanaksız dene-

bilecek özellikteki bu enerji türü ne yazık ki ilkin askeri amaçla kullanıldı ve insanoğlu atom enerjisinin nedemi büyük bir gücü olduğunu böylece görmüş oldu. Aradan yıllar geçmiş olsa da "nükleer enerji" denilince çoğu insanın zihninde hemen "Hiroşima ve Nagasaki'nin korkunç akibetini" çağrıştıran görüntüler canlanmaktadır. Barışçı yollarla kullanılmasına 1950'lerde başlanan bu enerji kaynağı, özellikle nükleer yakıt ve teknoloji temini açısından olmak üzere, kendisine özgü birtakım sorunları da beraberinde getirmiştir.

Bugün tüm dünya üzerinde çalışır durumda olan 500 civarında santral ile günümüzde tüm dünya enerji gereksiniminin yaklaşık % 3'ü (ülkemizin elektrik enerjisi tüketiminin 100 katı) bu yolla karşılanmaktadır. Böylesine yoğun bir enerji alternatifi oluşturmasına karşın, nükleer enerji, az önce belirtildiği gibi ~~sorunsuz~~ değildir. Özellikle risk faktörü epey büyük bir seçenek olduğu gözden uzak tutulmaması gereken atom enerjisinin, teknolojisine duyulan güvensizlik ve nükleer artıkların saklanması açısından sahip olduğu dezavantajlar şu aşamada daha yaygın kullanımını engellemektedir. Yakın geçmişte (1945'te) insanlığın edindiği dramatik deneyimden dolayı bazı durumlarda duygusal ve abartmalı görünse bile, olağan olmayan herhangi bir nükleer gelişmenin panik yaratıp kamuoyunun güven duygusunda sarsılmalara yol açtığı da bir gerçektir (1979 Mart'ındaki Amerikan Harrisburg, 1986 Nisan'ındaki Sovyet Çernobil nükleer reaktör kazalarının sonuçlarını ve tüm dünyada doğurduğu endişileri hatırlayınız.) Bir de az önce sözü edilen nükleer artıklar sorunu göz önüne alınmayı gerektirmektedir. Nükleer santrallerden yada "yakıt sıyırma" fabrikalarından çıkan artıklar insan ve çevre sağlığı için zararlı radyoaktif madde-

ler olup, bu özelliklerini de binlerce yıl koruyabilecek yapıdadırlar. Bunların güvenli bir şekilde saklanması da belli bir sorun oluşturmaktadır.

Ayrıca, yeryüzünde var olan nükleer ham madde rezervleri de aynen klasik kaynaklar gibi sonlu, zamanı gelince tükenir özelliğindedir. Halen, yeryüzünde birçok nükleer tesisin kullanılmakta olduğu ve zaman içinde kendisine duyulan talebin de giderek arttığı doğal uranyum kaynaklarının yarım yüzyıl bile dayanacağından kuşku duyulmaktadır. (2) "Üretken reaktörler" denilen sistemleri yaygınlaştırarak mevcut nükleer kaynakların ömrü on kat uzatılabilirse bile, nükleer kaynaklar dünya durdukça sürekliliğini koruyacak yapıda değildir.

Yenilenebilir, temiz ya da alışılmamış gibi sözcüklerle ifade edilen alternatif enerji kaynakları (ilk kısımda bahsettiğimiz üçüncü grup) arasında güneş, rüzgâr, dalga ve gel-git enerjisi, füzyon, jeotermal ve biyogaz enerjisi gibi çeşitli türler içerisinde belki gündemde en çok tutulanların başlıcasını güneş enerjisini oluşturmaktadır. Diğerlerinin yalnızca varlığını belirtmekle yetinerek, bugün çeşitli temel bilimcilerin umutla üzerinde durduğu en güncel alternatiflerden güneş enerjisi konusuna eğilelim.

Henüz, alışılmış enerji kaynakları kadar yoğun biçimde günlük yaşantımıza girmemiş bulunan güneş enerjisi, orijin itibarı ile güneşimizin yüzey koşullarında, hidrojen çekirdeklerinin birbirleriyle kaynaşması (füzyon) sürecinde, nükleer yapıların yeniden düzenlenmesi sırasında açığa çıkmakta ve türlü meteorolojik olaylara yol açan güneş ışığından, gerçekten önemli potansiyele sahip alternatif bir enerji kaynağı olduğunun anlaşıldığı günlere gelinceye değin, yalnızca sebze, meyva ya da

çamaşır kurutma, seracılık gibi basit yollarla yararlanılabilmektedir. Ancak artık, bilindiği gibi çeşitli toplayıcılar (kollektörler) kullanılarak güneş enerjisinden sıcak su eldesi ve belirli bir mekânın ısıtılması bugün neredeyse kanıksanmaya başlanmış bir yöntem olmuş; giderek ülkemizde de yaygınlaşmaya başlamıştır. (Pasif ısıtma denilen bir yöntemle, ısınan havanın dolaşım özellikleri dikkate alınarak, sıcak havanın izleyeceği güzergâhın mimari açıdan değerlendirilmesiyle, gün boyu binanın havasını ısıtıp, ısınan havayı da istenilen yerlere sevk ederek güneş enerjisinden mekân ısıtma amacı ile yararlanılabilmektedir.)

Güneş ışınlarının çevresini ve kendisini ısıttığını, aydınlattığını ilk insanlar da bilmekteydi. Bugün ise güneş enerjisinden çok geniş bir alanda yararlanılma çabalarına girişilmiştir. Bahsedilen ısıtma amacı dışında, uygun teknikler kullanılarak güneş ışınlarından birçok şekilde "enerji sağlamak" günümüzde olası hale gelmiştir. Örneğin güneş ışınlarından yararlanılarak elektrik enerjisi üretilebilmektedir. Bunun için temelde şu iki yol kullanılır:

1. Fotovolttaik yol : Bu yöntemle fotovolttaik hücreyi oluşturan maddenin, ~~katı~~ hal fiziğinin kapsamına giren kimi özelliklerinden yararlanılarak güneş ışını doğrudan doğruya elektriğe dönüştürülür. Kabaca bir ifade ile, güneş ışını enerjisini toplayıcı hücrelerdeki atomların elektronlarına aktarmakta ve onları harekete geçirerek elektrik akımı üretmektedir.

2. Termodinamik dönüşüm: Bu yöntemde ise güneş ışını uygun şekilde dizilmiş özel aynalar aracılığı ile belirli bir yere yerleştirilmiş bir buhar kazanına yöneltilmektedir. Böylece oluşan buhar, türbünü çevirmek için kullanılmakta, türbünün

hareketi de alternatöre aktarılarak elektrik enerjisi elde edilmektedir.

Ancak hemen belirtmekte yarar var ki, birinci yolla elektrik enerjisi üretimi olağan yöntemle göre 80-100 kat, ikinci yolla ise 5-10 kat daha pahalıya mal olmaktadır. (2)

Uzmanların ortak düşüncesine göre, daha 1984'te dünya enerji gereksiniminin %84'ünü karşılamış olan petrol ve doğal gazın dışında, tüketilirken çevreyi bozmama avantajına sahip iki enerji türü, çekirdek parçalanmasından (fizyon) elde edilen ve muhtemelen gelecekte çekirdeklerin kaynaştırılmasından (füzyon) elde edilecek olan atom enerjisi ile bu çalışmada konu edilecek olan güneş enerjisidir.

Sahip oldukları türlü avantajları yanında her iki enerji türünün de petrol ve doğal gaz karşısında önemli bir dezavantajı vardır: Bunlarla ısı ve elektrik eldesine ilişkin sorunlar normalde çözülmüş dahi olsa, günümüz teknolojisi açısından enerji depolanması sorunu göz ardı edilmemelidir. Atom enerjisi, büyük tesisler gerektirmekte ve güç üretimi hep sabit kaldığı takdirde ekonomik olabilmektedir. Oysa enerji gereksinimi saatten saate, geceden gündüze, kıştan yaza değişmektedir. Güneşimiz yirmi dakika içinde insanlığın bütün bir yılda tükettiği kadar enerji üretmektedir. Ne var ki, güneşin bu enerji ikramı da gündüz ya da akşam oluşuna, hava durumuna ve mevsimlere göre değişim gösterir. Üstelik en çok güneş enerjisi alan çöl bölgeleri enerji tüketim merkezlerinden uzakta bulunmaktadır. Öyleyse atom ve güneş enerjisi depolanıp, çok yönlü kullanılabilir birer enerji şekline dönüştürülebildiği takdirde petrol ve doğal gaza ciddi birer alternatif olabilecektir.

Bir sonraki kısımda da belirtileceği gibi, çeşitli bilim dallarının güneş enerjisinden yararlanmaya dönük yaklaşımları mevcut fakat farklı olmakla birlikte ortak amaç, kuşkusuz güneş enerjisinden en kolay teknoloji, en az emek girdisi ile en fazla yararı elde etmektir. Bu çalışmanın konusu güneş enerjisinden fotokimyasal dönüşümler aracılığı ile kullanılabilir bir alternatif enerji kaynağı yaratabilme uğraşlarına yönelik 25 yıllık literatürün derlenerek yorumlanmasıdır.

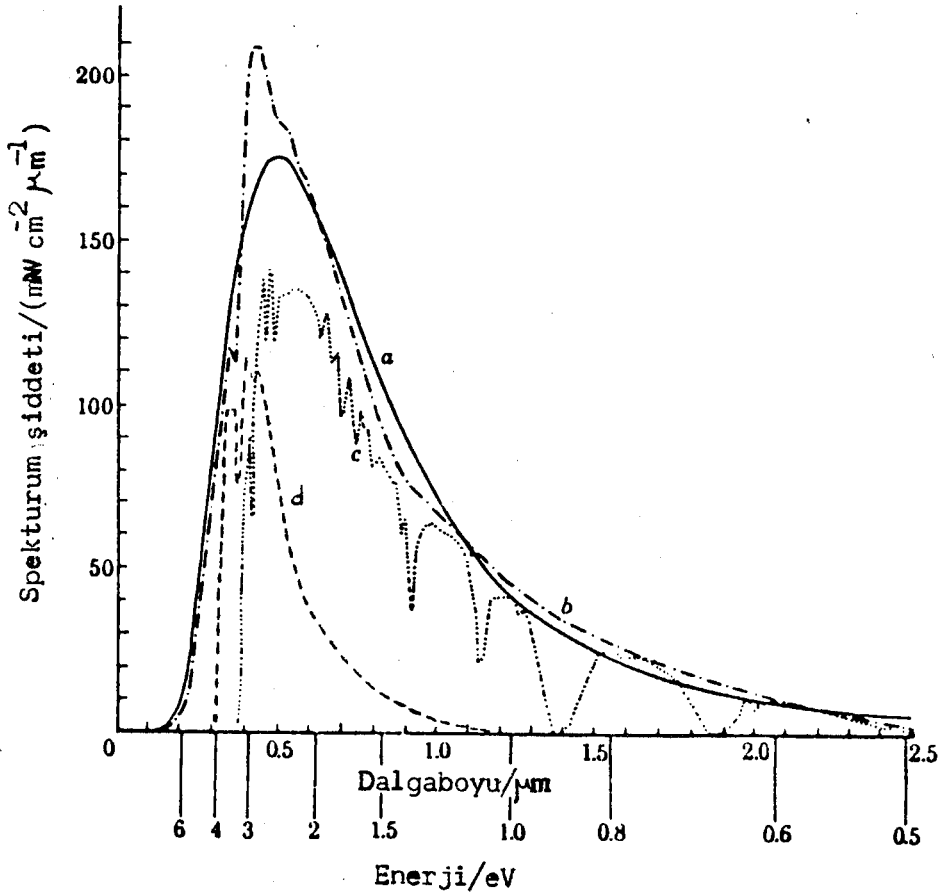
1.3 GÜNEŞ ENERJİSİNİN FOTOKİMYASAL DÖNÜŞÜM VE DEPOLANMASI

Güneşin sadece yalın ısıtma etkisinin kullanımı hiç kuşkusuz insanlar var olduğu sürece bilinen en yaygın yararlanma tarzıdır. Fakat bilimsel anlamda güneş enerjisinden yararlanmak veya güneş enerjisi ile enerji sorununa katkıda bulunmak daha farklı bir veya birkaç yaklaşımla gerçekleştirilir. Yaklaşım ne olursa olsun temel amaç, güneş ışınlarından kullanılmaya hazır enerji veya yakıt olarak kullanılabilen maddeler üretebilmektir.

Bilindiği gibi termodinamiğin ikinci yasası ısı enerjisinin doğrudan doğruya, eş miktarda mekanik enerjiye çevrilemeyeceğini sıcak kaynağa göre daha düşük sıcaklıkta başka bir kaynağa bir miktar ısı enerjisinin verilmesi gerektiği, yani kısacası %100 verimle çalışan bir ısı makinasının olamayacağını vurgular. Güneşten gelen radyasyonun ısı makinası görevi yapacak sistemler (kollektörler gibi) aracılığıyla faydalı işe çevrilebileceğine daha önce işaret etmiştik. Termodinamiğin söz konusu yasasından dolayı verim kısıtlı olduğundan yüksek çalışma sıcaklığı gerekmesi, buna göre gerekli kollektörlerin

pahalı oluşu ve ısı kayıplarının da büyüklüğü bu noktada başlıca dezavantajları oluşturmaktadır.

Oysa güneşin ısıtıcı etkisini, ısı makinalarında kullanılmak-
sa, bu kısma girerken sözünü ettiğimiz değişik yaklaşımlarla gü-
neş ışınlarının sahip olduğu enerjiyi fotokimyasal reaksiyonlar-
da yürütücü kuvvet (driving force) olarak kullanılmak suretiyle
anılan dezavantajlardan kaçınmak mümkün olabilmektedir. Ancak
hemen vurgulamak gerekmektedir ki, bu kez başka kısıtlılıklar
kendini göstermektedir. Gelen güneş ışınları absorplanma durumunu
ve ışımasının saçılımını etkileyen atmosferik koşullara, enlem
farklarına ve mevsimlere göre değişim gösterir. Ayrıca Şekil 1.1
de gösterildiği gibi, berrak bir gökyüzü ve güneş ışınlarının te-
peden dik olarak geldiği en uygun koşullarda bile ancak aşağı
yukarı 0,25-0,80 μm (250-800 nm) aralığında, spektral şiddet yük-
sek değerlerde olmaktadır. Bu ise güneş ışınlarını oluşturan fo-
tonların daha fazla yakın UV ve görünür bölgede yoğunlaştıkla-
rını gösterir. O halde üzerinde durulacak dönüşümler de bu ara-
lıkta absorplama ile gerçekleşmek zorundadır. Gerçekten kızıl öte-
si (infrared) bölgedeki uzun dalga boylu ışınlar kimyasal akti-
vite sağlamaya yetecek kadar enerjik olmadığından, çoğu fotokim-
yasal reaksiyon yalnızca mor ötesi (ultraviyole) ve görünür ışığa
cevap verir. Bu nedenle, güneşten gelen radyasyonun ancak yarısın-
dan daha küçük bir kesri fotokimyasal dönüşümler için elverişli
olup çoğu durumlarda bu kadarı bile kullanılamaz.



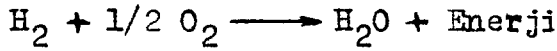
- Şekil 1.1 Dalga boyuna bağlı olarak spektral enerji dağılımı
- (a) 5760 K de siyah cisim ışıması ($134,9 \text{ mWcm}^{-2}$).
- (b) Dünya atmosferi üzerinde direkt güneş ışıması ($135,3 \text{ mWcm}^{-2}$).
- (c) Berrak bir günde dünya yüzeyine dik olarak gelen direkt güneş ışıması ($87,2 \text{ mWcm}^{-2}$).
- (d) Bulutlu bir günde atmosferde saçıldıktan sonra, dünya yüzeyindeki güneş ışıması (30 mWcm^{-2}).

Güneş ışığının fotokimyasal süreçlerle çeşitli moleküllerde dönüşümlere yol açması ve depolanması bu çalışmada ele alınacak temel tartışmaların ortak paydasını oluşturmaktadır. Bir başka deyişle, incelememizin ana amacı güneş enerjisinin fotokimyasal dönüşümlerde kullanımı ve depolanması konusunda yapılan çeşitli çalışmalara yönelik genel bir bilimsel derlemenin gerçekleştirilmesi ve temel bilimcilerin enerji sorununa ne gibi yollarla yaklaşabildikleri hakkında fikir vermektir.

Güneş enerjisinin fotokimyasal dönüşümlerde kullanılması- na ilişkin araştırmalar geçtiğimiz yıllarda epey ivme kazanmış olup, bugünlerde fotokimya, elektrokimya, kataliz, katı hal kimyası ve fotobiyoloji gibi birçok alanı içine alan disiplinler arası bir boyut kazanmıştır. Bu noktaya bir ölçüde açıklık kazandırmak için bunların ne tür çalışmaları içerdiğinden kısaca bahsetmek yararlı olacaktır.

1.3.1 Güneş Işığından Yaralanarak Sudan H₂ Üretimi

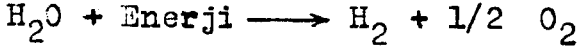
Bilindiği gibi aynen karbon içeren bileşiklerin (fosil yakıtlar) verdiği yanma reaksiyonları gibi, hidrojenin yanması da enerji açığa çıkaran bir reaksiyondur.



Demek ki insanoğlunun elinde sonsuz miktarda hidrojen ve sonsuz miktarda oksijen olsaydı, insanlık tükenmeyen bir enerji kaynağı bularak enerji sorununu halletmiş olurdu. Üstelik bu enerji kaynağı halen kullanılan fosil yakıtların aksine, kullanılırken çevre sağlığı ve atmosfer kirliliği açısından sorun da yaratmayacaktır. Zira yakıt olarak kullanılan hidrojenin sonuçta suya dönmesi söz konusu olduğu için hidrojen tüketimi sırasında ortaya çıkan zararlı maddelerin nasıl ve ne kadar masrafla giderileceği gibi bir sorun da olmayacaktır.

Ne var ki elimizde öyle sonsuz miktarda hidrojen bulunmadığı gibi, hidrojenin doğada serbest halde bulunmadığı ve su şeklinde bağlı olduğu da bir gerçektir. Şu halde insanoğlu ideal bir yakıt olarak düşlenen hidrojeni sudan elde etmek zorundadır. Bu durum ilk bakışta çok umutlandırıcı gibi gelebilir. Zira

Okyanusların su kapasitesi göz önüne alınırsa, enerji sorununu çözmeye oldukça büyük bir kaynağın varlığı düşünülebilir. Fakat bilindiği gibi suyun elektroliz ve diğer kimyasal yöntemlerle ayrışması enerji girdisi isteyen bir süreçtir.

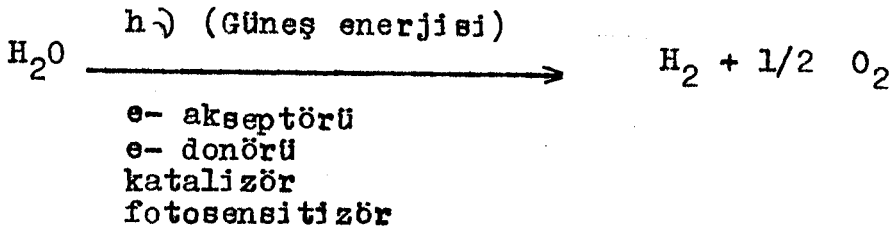


Kuşkusuz sınırlı enerji kaynaklarını tüketerek (petrol, kömür, elektrik enerjisi v.b.) hidrojen elde etmek akıllıca bir yaklaşım değildir. Zira bu durum enerji sorununa bir çözüm getiremez.

Bu aşamada sürekli yenilenebilir bir enerji kaynağı arayışına cevap olarak güneş enerjisinin değerlendirilmesi elzemdir. Gerçekten suyun ayrışması için, alışılmış ve tükenebilir enerji kaynaklarının yerine güneş ışığından yararlanılması son derece pratik ve akılcı bir yaklaşım olarak düşünülebilir. Suyu parçalayarak bir enerji kaynağı olan hidrojeni elde etmek için verilmesi gereken bu enerjinin yeryüzüne bütün bir yıl boyu, şu ya da bu yoğunlukta gelmekte olan güneş ışığından sağlanabildiği düşünülürse, gerçekten son derece yararlı ve ekonomik bir yöntem bulunmuş demektir. Ayrıca bu reaksiyondaki yanma ürünü olan su yine atmosfere verilip, doğal su çevrimine gireceğinden okyanuslar sonsuz, tükenmeyen bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

Ancak olay, belli bir miktar suyun üzerine güneş ışığı göndererek hemen hidrojen elde etmek gibi, basit bir yöntemle üstesinden gelinecek özellikte değildir. Öyle olmuş olsaydı, kaba bir ifade ile, bir bardak su içine göndereceğimiz güneş ışığı demetleriyle bile hidrojen elde edebilirdik. Oysa olayın gerçekleşebil-

mesi su ve güneş ışığı dışında başka bazı faktörlerin de sağlanmasını gerektirmektedir. Sudan hidrojenin fotoüretilmesi, birazdan örneklendirileceği gibi, gerekli indirgenme olayının sağlanabilmesi için uygun bir elektron kabul edici madde (elektron akseptörü), tersinmez bir elektron verici (elektron donörü) ve bir katalizörden oluşan elverişli sistemler geliştirilmesini gerektirmektedir. Ayrıca, ortamdaki enerji absorplayıcı türün çoğunlukla güneş ışığından dolaysız enerji alması mümkün olmamakta, bu yüzden fotosensitizör denilen maddelere gereksinim duyulmaktadır. Daha sonra da ele alınacağı gibi fotosensitizörler, güneşten gelen radyasyonun geniş bant aralığında kolayca absorplama yapabilen ve aldıkları uyarma enerjisini bu yetenekte olmayan başka bir molekülü uyarmak için aktarabilen maddelerdir. Katalizör ise oluşacak indirgenme ve yükseltgenmeleri kolaylaştırır.



O halde bu noktada temel sorun, yukarıda değinilen faktörlerin gözönüne alınarak gerekli elverişli sistemlerin geliştirilmesi, böylelikle güneş ışınlarında olabildiğince fazla yararlanarak en az maliyetle, en kısa sürede ve en verimli şekilde hidrojen üretmektedir.

Uygun bir akseptör, tersinmez bir donör ve katalizörden oluşan üç bileşenli sistemlerde sensitize indirgenme sudan hidrojenin fotoüretilimi oldukça güncel bir konudur. Bu konuda halen yapılmakta olan çalışmalar gerekli fotosensitizör, akseptör,

donör ve katalizörler için elverişli adayların bulunmasına yöneliktir. Metaloporfirinler, bpy'in (bipiridinyum) geçiş metal kompleksleri ve fenantrolinyum tipi maddeler sensitizör olarak üzerinde geniş ölçüde durulan ana bileşikler sınıfını oluşturmaktadır. (3)

Bilindiği gibi boyar maddeler çoğu katyonik yapıda olan konjuge π sistemleridir. Görünür bölgede absorplama yaptıkları için de renklidirler. Bunlardan epey ilgilenilenlerden biri olan metil viyolojen (MV^{+2}) yukarıda anılan üç bileşenli sistemlerde gerçekleştirilen sensitize redoks reaksiyonlarında asidik ortamda protonları indirgeyerek hidrojen üretebilmektedir. Bu boyar maddenin böyle bir sistemde kullanılabilmesi için elverişli sensitizörler araştırıldığında metaloporfirinlerin bu iş için oldukça elverişli olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Kuşkusuz daha önce belirtilen bpy'in geçiş metal kompleksleri (4-8) ve fenantrolinyum tipli bileşikler (9) de incelenen sensitizörler arasındadır; ancak bu çalışmada yalnızca metaloporfirinlerle yapılan sensitize fotoreaksiyonlar ile hidrojen üretimine değinilmekle yetinilecektir.

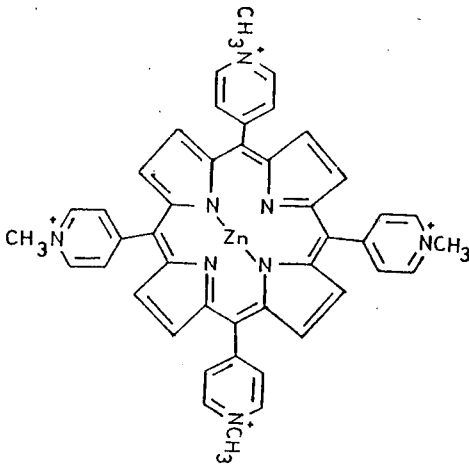
1.3.1.1 Organik ve İnorganik Substratların Metaloporfirinle Fotosensitize H_2 Üretimi

Porfirinler dört pirol benzeri halkanın meten köprüleri ile (= CH-) bağlanarak oluşturduğu porfirin türevidir olan halkasal bileşikler olup biyolojik sistemler için önem taşırlar. (10) Porfirinlerin metal katyonları ile oluşturdukları metaloporfirinler güneş enerjisi toplayıcıları ve elektron aktarma ajanları olarak yaygın bir kullanıma sahiptirler. Sentetik porfirinler sudan hem hidrojen (11,12), hem de oksijen (13,14) elde edil-

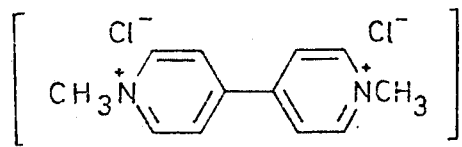
mesinde fotosensitizör olarak epeyce elverişlidirler. Bu bileşikler spektrumun görünür bölgesinde şiddetle absorplama yeteneğinde olup, gazı giderilmiş çözeltilerde triplet uyarılmış hallerin yaşama süreleri genellikle çok uzundur. (15) Metaloporfirinlerde, elverişli potansiyellerde π sistemine elektron ilavesi veya π sisteminden elektron uzaklaştırılması mümkündür ve çoğu durumlarda elektrokimyası tümüyle tersinirlik arz eder. Bütün bunların yanısıra, kararlılıkları, çeşitlilikleri ve sentezlerinin kolaylığı metaloporfirinlerin güneş enerjisinin toplanması ve depolanması için ideal fotosensitizörler olabileceğini ortaya koyar.

İ) Metaloporfirinlerin Boyar Maddeleri Sensitize İndirgenmesi İle H_2 Üretimi

Bunlardan çinko (II) meso-tetrakis (N-metil-4-piridil) porfirinin ($ZnTMPyP^{+4}$) boyar maddelerden metil viyolojenin asidik sulu çözeltilerde indirgenmesi için özellikle uygun bir fotosensitizör olduğu önceden de bilinmekteydi. (16,17)

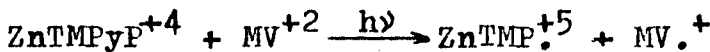


$ZnTMPyP^{+4}$



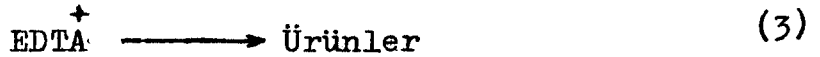
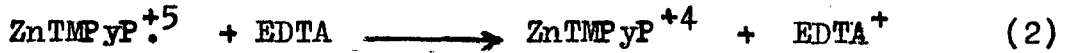
Metil viyolojen (MV^{+2})

(1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinyum (sulu))

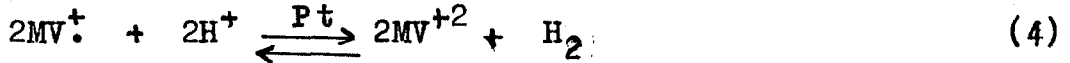


(1)

Düşük iyonik güçlerdeki ortamlarda, redoks iyon ürünlerinin oluşumuna ait kuantum verimleri yaklaşık %80⁽¹⁸⁾ civarındadır. Fakat yüksek hız sabitlerine sahip tersinir elektron transferleri bu ürünlerin konsantrasyonlarının çok düşük bir düzeye düşmesine neden olur. Ancak ortamda etilendiamin tetraasetik asidin (EDTA) varlığı bu tersinir elektron transferine engel olur ve çözeltide indirgenmiş metil viyolojen birikmesine yol açar:

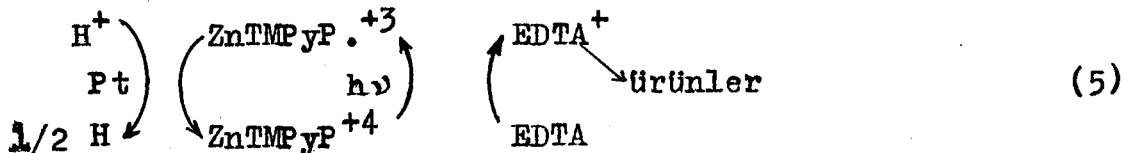


Kolloidal platin, protonların MV^+ tarafından yüksekçe bir verimle indirgenmesini katalizlediği için (ortamın pH değeri 5), bu sistem görünür ışık kullanarak sudan hidrojenin fotoüretilmesi için en etkin kimyasal yollardan birini temsil eder.



Optimum koşullarda hidrojen oluşumu için kuantum verimi %60 dır. ⁽¹⁷⁾; ne var ki ZnTMPyP^{+4} ve MV^{+2} reaktiflerinin kararlılıkları yüksek olmayıp, sistemin ömür uzunluğu da pek fazla değildir.

Olayı viyolojeni atlayarak gerçekleştirmekle, kararlılıkta bir parça gelişme elde edilebilir. Bu son sistem bir "indirgeyici çevrim" olarak tanımlanır.

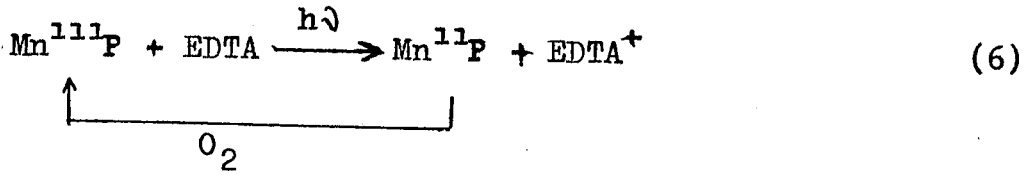


Bu indirgeyici çevrimde porfirinin π radikal anyonu suyu hidrojen indirgemekte kullanılır.⁽¹⁹⁾ Hidrojen oluşumunun kuantum verimi sadece %7 civarındadır, fakat yüksek platin konsantrasyonlarında ömür uzunluğu epeyce iyidir. Bununla birlikte, sistemden hidrojen üretilmesi donörün (EDTA, askorbat, trietilamin, trietanolamin vb.) imha edilmesi pahasına sağlanmaktadır ve bu nedenle sistemin pratik önemi hiç yoktur. Aynı zamanda, metaloporfirinin kararlılığı nispeten yüksek de olsa, pratik bir güneş enerjisi depolama aygıtı için gerekenden hâlâ oldukça düşüktür.

ii) Metaloporfirinlerin İndirgenmesiyle H₂ Üretimi

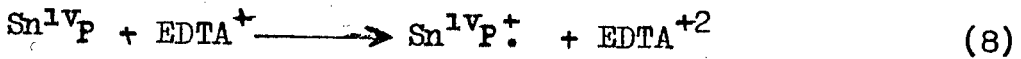
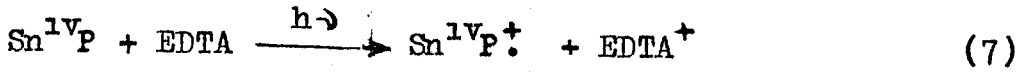
Bazı çevrimlerde de, metaloporfirinin uyarılmış hali, bir elektron donörü ile indirgenir ve porfirinin bu indirgenmiş şekli sudan hidrojen üretiminde kullanılır. Çoğu durumlarda bu sistemlerde indirgenmenin ardından en yüksek kararlılık düzeyi gösteren tür TMPyP^{+4} kompleksleridir (kısaca P ile gösterilecektir).

Metal merkezli ve halka merkezli indirgenmeler olarak bir metaloporfirinin indirgenmesi için iki belli başlı yol göz-önüne alınmak durumundadır. Birinci durum Mn^{111} P, Fe^{111} P ve Rh^{111} P gibi geçiş metalporfirinleri için söz konusudur ve ilgili düşük değerlikli metaloporfirinin oluşumu ile sonuçlanır. Bununla birlikte, çoğu geçiş metaloporfirinlerinin uyarılmış hal yaşama süreleri, paramanyetik ya da yük transfer etkilerinden ötürü, kısa olduğu için verim genellikle düşüktür. Örneğin, suda veya sulu EDTA içinde Mn^{111} P'nin ışınlanması birincisinde ancak 10^{-5} ikincisinde 10^{-3} değerinde kuantum verimleriyle Mn^{11} P oluşumuna yol açabilir.



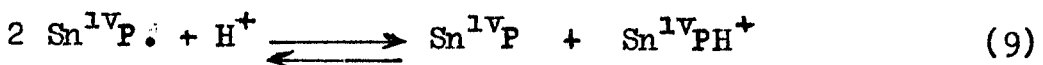
Çözeltiden hava geçirilmesiyle orijinal metaloporfirin kolayca elde edilir fakat $\text{Mn}^{11}/\text{Mn}^{111}$ çifti için redoks potansiyeli platin katalizör varlığında bile hidrojen oluşumuna elvermez. Fe^{111}P ve Rh^{111}P için de benzer sonuçlar gözlenir. Kısacası metal merkezli indirgenmeler hidrojen üretimi için kullanıma uygun değildir.

Öte yandan π sistemine bir elektron ilavesiyle birradikal anyonu oluşturarak porfirinler ve pekçok diamanyetik metaloporfirinler indirgenebilir. Bu birçok porfirin için (örneğin 2H^+ , Zn^{+2} , Al^{+3} , Sn^{+4} ve P^{+5}) geçerli genel bir reaksiyondur. Örneğin, EDTA içeren sulu çözeltilerde (pH 13) Sn^{1V}P nin ışınlanması ile radikal anyonu oluşmaktadır.



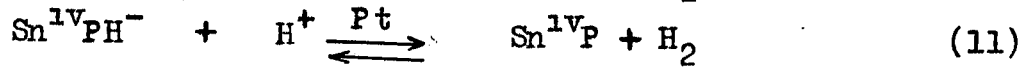
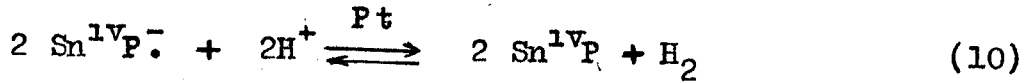
Çoğu metaloporfirinler için π radikal anyonları disproporsiyasyon olayına karşı kararsızdır ve pH in 12'den büyük olduğu ortamlarda sadece Sn^{1V}P , In^{111}P ve P^VP den türeyen radikaller, havasız koşullarda depolanabilecek kararlılıktadır. (Burada bile çözelti nötralleştirildiğinde radikaller kararlılığını yitirir.)

İşte, π radikal anyonların bu disproporsiyasyonu, normalde çözeltide monoprotonlaşmış şekilde bulunan (florin) dianyonun oluşmasına yol açar.



Çoğu porfirin için, gazı giderilmiş sulu çözeltilerde florin kararlıdır. Ancak sadece H_2P , $Sn^{IV}P$ ve $P^V P$ için florinler geniş bir pH aralığında kararlıdır. Öte yandan, protonların varlığı florinin yeniden düzenlenerek klorine dönmesine yol açar (pH 10).

Genelde π radikal anyonları ve florinler tersinir çiftler olarak düşünülebilir, oysa klorinler tersinmez. Ancak, termodinamik koşulların elverdiği durumlarda radikâl ve florinin her ikisi de kolloidal platin varlığında suyu hidrojene indirgeyebilirken, bu koşullarda bile klorin hidrojen oluşumuna yol açmaz.

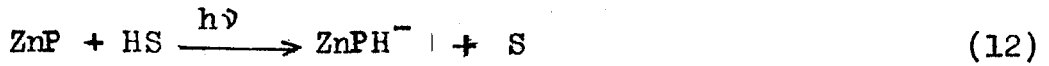


Demek oluyor ki, kararlı π radikal anyonlarının ve florinin oluşumu suyun hidrojene indirgenmesi için iyi bir vasıta oluştururken, klorin oluşumu sistemin hidrojen açığa çıkarma kapasitesinde kayıplara yol açmaktadır.

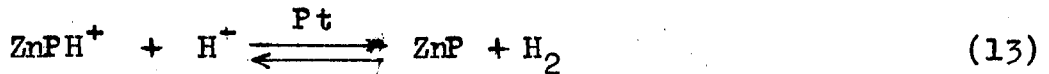
iii) H_2S 'nin Parçalanmasıyla Metaloporfirin Sistemlerinde H_2 Üretimi

İnorganik substratlardan yararlanarak da metaloporfirin sensitizörlerinin hidrojen eldesinde kullanılması mümkündür. Bilindiği gibi H_2S , önemli birçok kimyasal sürecin sonucunda birtakım atık ürün olduğundan kolayca bulunabilir ve çok tanıyan bir zehirdir. Bir metaloporfirin sensitizörüne dayalı fotosistemlerde, H_2S hidrojen oluşumu için bir elektron donörü olarak kullanılabilir. ⁽²⁰⁾ Bir porfirin/florin çevrimi kullanıla-

rak H_2S fotoayrışmaya uğratılır.Örneğin fotosensitizör olarak ZnP kullanıldığı takdirde, Na_2S içeren sulu çözeltide (pH 13), ışınlama yapıldığında havasız ortamda kararlı olan florin oluşmaktadır:



Çözeltiye kolloidal platin ilave edildiğinde, küçük miktarlarda da olsa hidrojen üretilir:



Bunula birlikte, florinin porfirine dönüşümü kantitatif olmamaktadır, zira çözeltideki yüksek sülfid iyonu konsantrasyonları platin katalizörü zehirlemektedir. Her ne kadar, başka katalizörlerle de olay gerçekleşmekte ise de, verim yine düşük kalmaktadır.

iv) Diğer Bazı Substratlarla Metaloporfirin Sistemlerinde H_2 Üretimi

Hidroksilamin kolay bulunan bir elektron donörü olup, fotosensitizör olarak örneğin $Sn^{IV}P$ kullanıldığında (asidik ortamda) bozunmaya uğrar ve çok yetersiz verimle de olsa florin üretir. Bu koşullarda protonlanmış halde bulunan florin havalandırmakla veya kolloidal platin ilavesiyle orijinal porfirine dönüşürken hidrojen açığa çıkar. Verim çok düşük olduğundan bu sistem amaca pek uygun değildir.

Karboksilik asitlerin bozunmalarını kullanarak da, bu tür sistemlerde hidrojen elde edilebilir. Örneğin formik asidin

çeşitli porfirinlerin uyarılmış hallerini indirgeyebileceği saptanmıştır. Karmaşık kinetiğe sahip bazı reaksiyonlar sonucu havasız ortamda son derece kararlı florin elde edilir. İndirgeme gücü daha fazla olan metaloporfirinler kullanılarak söz konusu tüm süreçlerdeki verim artırılabilirse de olayın uzun süre gerektirmesi ile genelde karşılaşılan verim sorunu bu sistem için de geçerlidir. Eğer bu yöntem verimli bir uygulama tarzına kavuşturulursa formik asidin bir hidrojen taşıyıcısı olarak büyükçe potansiyel oluşturacağı söylenebilir.

Biyolojik açıdan önemli bir indirgen olan NADH (hidrojenlenmiş nikotinamid adenin dinükleotid) oldukça geniş bir pH aralığında metaloporfirinlerin çoğunun uyarılmış triplet halini indirgeyebilmektedir. Reaksiyonlar normal verimlilikte olup, ışınlama ürünleri klorinler, florinler veya π radikal anyonları olabilmektedir. Ancak ortamın pH değeri değiştirilerek gözlenen yegane ürünün florin olmasını da sağlamak olasıdır. Hatırlanacağı gibi klorin oluşumu hidrojen verimini düşürdüğünden, klorin oluşumunun engellenmesi ile reaksiyon verimi artırılmış olur. Katalizör varlığı ışınlama ile florinin tükenmesi ve hidrojenin açığa çıkmasına yol açar. Yöntem her ne kadar çok etkin ve kararlı da olsa, hidrojen açığa çıkması NADH'nin NAD^+ şekline yükseltgenmesi pahasına gerçekleşmesine, bu da ortamın pH değerinde bir artışa yol açmaktadır. Bu yüzden yöntem üzerindeki çalışmalar halen sürdürülmekte olup, bu tür sorunların çözümlenmesi için çaba harcanmaktadır. (11)

1.3.1.2 Suyun Fotoliziyle H_2 Eldesine Yönelik Diğer Yöntemler

Önceki kısımda sözü edilen yöntemlerdekine benzer reaksiyonlar aracılığı ile sulu çözeltilerde fotolizle hidrojen üretil-

mesi, başka bazı yöntemler ile de incelenmektedir.

Pulse fotoliz ve radyoliz yöntemleri ile, kolloid parçacıkları üzerinde gerçekleştirilen redoks katalizleme yönteminde, bu yolla ışınlama yapılarak üretilmiş MV^+ radikalleri kullanılarak farklı metal kolloidleri üzerinde hidrojen üretilebilmektedir. Değişik metal kolloidleri ile gerçekleştirilebilen bu yöntemde MV^+ radikali katalizörün etkimesiyle ortamdaki protonları hidrojene indirger. Bu yöntem üzerine yapılan çalışmalar olayın kinetiği ve değişik katalizörlerin etkinliğinin araştırılmasını da içermektedir. (21)

Yarı iletken dispersiyonlarla ilgili çalışmalarda yakın zamanlarda elde edilen gelişmelerle mükemmel dispersiyon haline getirilmiş kolloidal yarı iletkenler ortaya çıkarılmıştır. Bunlar yüksek absorplama katsayısı, yüzeye hızlıca taşıyıcı difüzyon ve büyük bir yüzey alanı gibi epey çekici özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri bu maddelerin çeşitli alanlarda başarıyla kullanılması olanağını sağlamaktadır.

Yarı iletkenlerin yüzeyi üzerinde redoks katalizörlerinin bulundurulması ile yeni ve apayrı bir fotoredoks kimyası ortaya çıkarılmış olmaktadır. Özellikle Pt ve Ru ile metallendirilmiş yarı iletken dispersiyonlarda fotoüretilmiş elektronların, çeşitli substratların yükseltgenmesi eşliğinde protonları hidrojene indirgemeleri bu kapsama girer. Çeşitli geçiş metalleri ile yüzeyi muamele edilmiş olan yarı iletken dispersiyonlarla fotodestekli yükseltgenme, indirgenme veya bozunma reaksiyonları bu alanda gerçekleştirilen fotokimyasal dönüşümler arasındadır. (3)

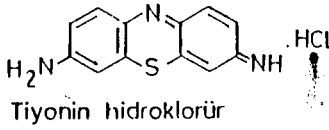
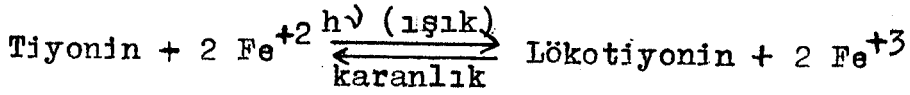
Bu çalışmaların bazıları, endüstriyel atıkların mümkün olan yerlerde yararlı kimyasal maddelere, yan ürün veya ham maddelere

dönüştürülmesine yönelik cazip uğraşları içine alır. Organik veya inorganik kökenli boyar maddelerle büyük bant aralığına sahip moleküllerin sensitizasyonunun gerçekleştirildiği yarı iletken elektrotlar ve dispersiyonların oluşturduğu fotoredoks sistemlerin de varlığı bilinmektedir. Katı hal fiziğinin kimi kurallarının, fotokimyasal olaylarla işbirliğine girdiği bu tip sistemlere ilişkin epey çalışma yapılmıştır. (3)

Öte yandan güneş enerjisinin fotokimyasal reaksiyonlar yoluyla dönüşümü olayının biyolojik bazı sistemlerde de araştırma konusu olduğu bilinmektedir. Redoks enzimler ve yarı iletken parçacıklar içeren fotokatalitik sistemlerde boyar maddelere dayalı bir fotoredoks çevrimi fotobiyolojik bir hibrit sistemi oluşturur. Benzer şekilde, "suyun biyofotolizi" pratik uygulama potansiyeline sahip diğer bir alan olup, sonuç itibarıyla bazı biyolojik sistemlerde görünür ışıkla suyun hidrojene fotoliz işlemini ifade eder.

1.3.2 Fotogalvanik Hücrelerle Güneş Işığından Elektrik Enerjisi Üretimi

Bu tür sistemlerde, ışık enerjisi depolayabilen ve daha sonra bu enerjiyi elektrik enerjisi olarak salan tersinir reaksiyonlardan yararlanarak elektrik akımı üretilmesi ötedenberi bilinmektedir. Tiyonin ve Fe^{+2} iyonları içeren sulu çözeltinin ışınlanmasıyla Fe^{+2} iyonunun tiyonin boyasının menekşe rengini açtığı (yani ona bir elektron aktardığı), sonuçta renksiz lökotiyanin ve Fe^{+3} iyonu olduğu reaksiyon bunlara iyi bir örnektir.



Işık ortadan kaldırıldığı zaman, birkaç dakika içerisinde reaksiyon tersine dönmekte ve boyar madde tekrar menekşe rengini almaktadır. Bu işlem sayısız çevrimlerle tekrarlanabilir. Eğer daha sonra ışınlanacak olan çözeltiye iki elektrod yerleştirilirse, yükseltgenen ve indirgenen maddelerin konsantrasyonlarındaki farklılıktan dolayı elektrotlar arasında 0,4 Volt kadar bir gerilim elde edilebilir. Elektrotlar bir iletken telle birbirine bağlandığında, elektronlar bu tel aracılığı ile lökoti-yoninden Fe^{+3} iyonuna geçer ve menekşe renkli tiyonin tekrar oluşur. Bu yolla, ışık enerjisinin bir kısmı bir süre için depolanmış ve daha sonra elektrik enerjisine dönüştürülmüş olur. Benzer yolla çalışan, değişik birçok sistemin varlığı bilinmekte ve uygulanmaktadır. (3,22)

Geçtiğimiz yıllardan beri içinde bir takım kimyasal ürünlerin oluştuğu, çözelti içerisinde uyarılmış moleküler hallerin redoks söndürülmesine (redox quenching) dayalı fotoelektrokimyasal hücrelere karşı artan bir ilgi söz konusudur. Özetle söylenirse, bunlar çözelti içinde fotolizle üretilen türlerin, ışık gönderilen bölgedeki bir toplayıcı elektrotla yükseltgendiği ya da indirgendiği fotoelektroliz galvanik hücreler olup, karşı elektrotta yararlı kimyasal elektrolizler gerçekleştirilebilmektedir. (23) Örneğin metil viyolojen asetonitril içerisinde benzilat anyonuyla bir yük transfer kompleksi oluşturur ve böyle komplekslerin bir fotoelektrokimyasal hücrede fotolize uğra-

tilması fotoakımların meydana gelmesine yol açar. Bu tip sistemlerde de verimi sınırlı kılan bir faktör olarak tersinir elektron transferi kendisini göstermektedir. Burada elektroda ulaşan fotoüretilmiş redoks ürünlerinin konsantrasyonunu düşüren tersinir elektron transferi sorununun üstesinden gelmenin bir yolu olarak, elektrot üzerindeki fotosensitizörü kovalent ya da başka yollarla bağlamak yoluna gidilmektedir.

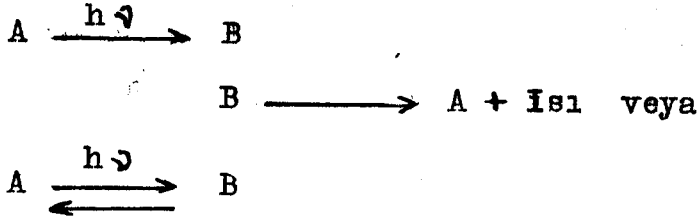
1.3.3 Fotopolimerleşme ve Fotoizomerleşme Reaksiyonları ile Güneş Işığının Fotokimyasal Dönüşüm ve Depolanması

İnorganik ve organik birçok sistemin kullanılabildiği fotopolimerleşme ve fotoizomerleşmeler hatırı sayılır ölçüde elverişli reaksiyon gruplarıdır. Özellikle kinetik kararlılığa sahip ürünlerinde foton enerjisi depolama potansiyeline sahip fotoizomerleşme reaksiyonları, güneş enerjisinin fotokimyasal yolla organik maddelere gizli ısı olarak oldukça başarılı bir şekilde depolanabildiği tipik bir reaksiyon grubunu oluştururlar.

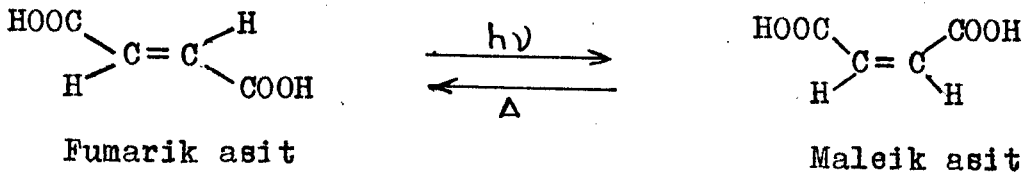
Bu konuya ilişkin çalışmalara sistemli bir şekilde eğilimesi yoluna girilirken, daha başlangıçta başlıca şu iki ölçüt göz önüne alınmıştır:

1. Güneş ışığı ile yürütülen fotokimyasal reaksiyon, yüksek kuantum verimine sahip endotermik (enerji absorplayıcı) bir reaksiyon olmalıdır. Çünkü yalnızca enerji absorplayan ve termodinamik enerji içeriğini artıran fotokimyasal reaksiyonlar, ışık ortadan kalktığı zaman ters yönde reaksiyon verebilme, böylelikle güneşten aldıkları fotokimyasal enerjiyi depolama ve gerektiğinde iade etme yeteneğine sahip olabilirler.

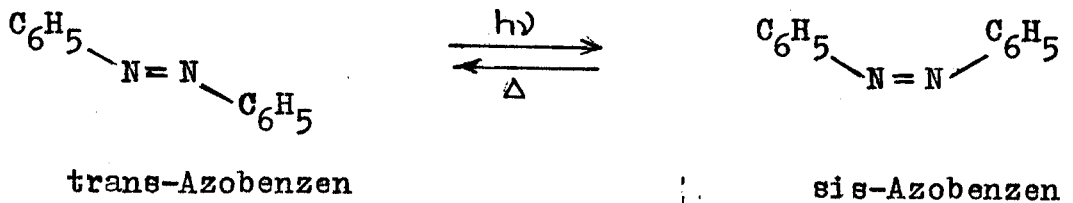
2. Depolanmış fotokimyasal enerjinin kullanılabilmesi için reaksiyon tersinir olmalı; ancak ters yöndeki reaksiyon pratikte yararlı olacak kadar hızlı olmalı, yoksa ışığa maruz kalma süresi içerisinde tamamlanacak kadar da çok hızlı olmalıdır.



ile gösterebileceğimiz fotokimyasal çevrimde A ve B, burada enerji dönüşüm ve depolama sürecine elverişli izomer çiftleridir. Örneğin,



ve



dönüşümleri fotokimyasal yolla yapılabilen bu izomerleşmeler arasındadır. Her iki reaksiyonda da Gründe enerji birikmesi söz konusudur.

Termal tersinirlik gösteren, büyük depolama kapasitelerine, yüksek kimyasal ve kuantum verimlerine sahip siklokatılma

reaksiyonları, endüstriyel önemi olan birçok maddenin kendisine malzeme olabildiği valens izomerleşmeler bu vadede değerlendirilen reaksiyonlar arasındadır.

Bu çalışmanın kapsamı, güneş enerjisinin fotokimyasal dönüşüm ve depolanması konusunda bu bölümde anılan birçok yöntem ya da uygulama alanından özellikle fotoizomerleşmelere yöneliktir. Buna geçmeden önce, incelenecek konunun içeriğinde yer alan fotokimyasal dönüşümler hakkında teorik bir temel oluşturmak ve bu bölüm ile diğerlerinde kullanılması gereken bazı fotokimyasal kavramların anlaşılmasını sağlamak için fotokimyasal reaksiyonlar ve olayların yürüyüşünde geçerli olan bazı noktaların belirlenmesi amacıyla da "simetri kontrollü olaylar" (perisiklik mekanizma) hakkında belli başlı bilgilerin verilmesinde yarar vardır.

2 FOTOKİMYASAL REAKSİYONLAR

Bilindiği gibi kimyasal reaksiyonlar moleküllerin kimyasal etkileşimleri sonucunda bir ya da daha fazla sayıda bağ kırılarak, yenilerinin oluştuğu süreçlerdir. Kimyasal reaksiyonlarda, bağların bu kırılma ve oluşmalarının sırası çok önemlidir. Bazılarında eski bağların kırılması ve yenilerinin oluşumu, tek bir basamakta ve eşzamanlı gerçekleşir. Böyle reaksiyonlar "eşzamanlı basit reaksiyonlar" adını alır. Bazılarında ise, bağların kırılmaları ve oluşumları birden fazla sayıda basit basamakta ve farklı zamanlarda gerçekleşir. Bunlara da "karmaşık reaksiyonlar" denir. Buna göre, bir kimyasal değişimdeki tüm basit basamaklar ile bağ oluşumlarının ve kırılmalarının sırası ve zamanlamasının belirtilmesine de "reaksiyon mekanizması" denildiği bilinir. Organik kimyada rastlanılan başlıca üç tür mekanizma ise, polar (heterolitik), radikalik (homolitik) ve perisiklik mekanizma türleridir.

Kimyasal reaksiyonlar ister ekzotermik, isterse endotermik olsun, başlatabilmek için sisteme belli bir miktar enerji (aktivasyon enerjisi) sağlanması gerekir. Bu enerji desteği başlıca iki yolla sağlanır:

(a) Termal yol

(b) Fotokimyasal yol

Bu çalışmada ele alınan tüm dönüşüm türlerinin fotokimyasal yolla ilerlediği göz önüne alınırsa, bu yolla gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlar hakkında aydınlatıcı bazı bilgileri vermekte yarar vardır. Yukarıda belirtilen başlıca üç temel mekanizma türünden radikalik ve perisiklik mekanizmalar fotokimyasal reaksiyonlarda hüküm süren başlıca türler olmakla beraber,

bu çalışmada, bu tip reaksiyonlarda genel belirleyici mekanizma olan perisiklik mekanizmaya değinilecektir. Polar mekanizma ise, fotokimyada nadiren rastlanan bir türdür. Bu bölümün ilk kesiminde perisiklik mekanizmaya özlü bir biçimde değinilmeye çalışılırken, diğer iki kesimde de fotokimyasal reaksiyonlara ilişkin temel bazı konular ele alınacaktır.

2.1 PERİSİKLIK MEKANİZMA

Fotokimyasal reaksiyonların büyük bir çoğunluğunu da içine alan bazı reaksiyon türleri, başka tip reaksiyon gruplarına göre birtakım farklılıklar gösterirler:

1. Bunların mekanizmaları, farkedilir iyonik veya serbest radikal ara ürünler içermez.
2. Elektrofilik veya nükleofilik reaktiflere gereksinim duymazlar.
3. Çözücü değişikliği veya katalizör etkilerinden büyük ölçüde bağımsızdırlar.
4. İki veya daha fazla sayıda bağın kırılışı ve yapılışı hal-kasal bir geçiş durumu üzerinden bir defada gerçekleşir.

Söz konusu halkalı geçiş durumundan dolayı bu eş zamanlı reaksiyonlar "perisiklik reaksiyonlar" olarak adlandırılır. Bu reaksiyonlar, her iki tarafı bir veya daha fazla organik molekül içerebilen dengelerdir. Halkalı geçiş durumunun ortaya çıkmasının dengenin her iki yanında da (reaktantlardan veya ürünlerden) eşit olasılıkta olduğu söylenebilir.

Yukarıda belirtildiği gibi perisiklik reaksiyonlarda reaktantları kimyasal transformasyona zorlayacak bir reaktif söz konusu olmadığından, reaksiyonun başlatılması ya ısı ya

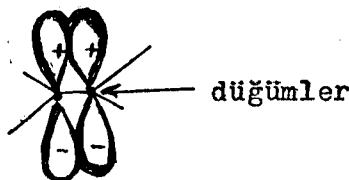
da ışık yardımıyla olur. Perisiklik reaksiyonların bazıları yalnız ısıyla gerçekleşirken (termoliz veya piroliz), bazıları da yalnızca ışıkla gerçekleşir (fotoliz). Bu tür reaksiyonlar ötedenberi bilinmekle birlikte, ilk kez 1965'lerde konuya Woodward ve Hoffmann tarafından "orbital simetrisinin korunması" adıyla bilinen anlamlı bir teorik çerçeve kazandırılmıştır.

Perisiklik reaksiyonların temel özelliği, reaktantın reaksiyona katılan bağ orbitallerinin, ürünün bağ orbitallerine kolayca dönüşebilecek şekilde eşzamanlı örtüşmeleridir. Reaktant orbitallerinin ürün orbitallerine bu dönüşümü, reaksiyona katılan orbitallerin bir geçiş durumundan geçer. Bu reaksiyonların yürümesine ilişkin olarak Woodward ve Hoffmann tarafından ortaya konulan kurala göre, eğer bir reaksiyonda reaktant orbitallerinin simetrisi korunarak ürün elde ediliyorsa o reaksiyon kolayca gerçekleşir ya da tercihen yürür. Aksine bu simetri korunmuyorsa o reaksiyon zor gerçekleşir. Öyleyse bu tip reaksiyonların yürümesinde belirleyici bir husus ta, reaktant orbitallerinin simetrisi ürün orbitallerine dönüşürken korunduğu için geçiş durumunun enerjisinin nispeten düşük olacaktır. Bu takdirde reaksiyon tercihen yürür. Kısacası simetrinin korunduğu durumda aktivasyon enerjisi düşük, aksi halde ise yüksektir.

Reaksiyona katılan bağ elektronları bağ orbitallerinde σ ve π , çiftler halinde bulunur ve bu bağ orbitalleri faz işaretleri (+ veya -) ve düğümlerle karakterize edilir.



σ bağ orbitali



π bağ orbitali

Tercihen yürüyen bir reaksiyonda, reaksiyona katılan orbitalerin, bütün bir geçiş sırasında bağlayıcı karakterin devamlılığını sağlamak için ürün orbitallerine bu fazların bozulmamış durumuyla geçmesi gerekir. (Zira sadece eğer bağlayıcı karakter geçiş sırasında korunuyorsa aktivasyon enerjisi düşük olacak ve reaksiyon tercihan yürüyecektir.) Bu bağlayıcı karakterin alıkonması yalnızca, yukarıda belirtildiği gibi eğer orbital simetrisi korunuyorsa (reaktantlarla ürünlerin dolu orbitalleri aynı simetride iseler) söz konusudur.

Buna göre orbitallerin simetrisi, verilen bir reaksiyon esnasında bu bağlayıcı karakterin devam edip etmeyeceğinin bir ölçüsüdür. Reaktant ve ürün orbitallerinin simetrisi aynı olduğu, yani reaksiyonda orbital simetrisi korunduğu zaman gerçekleştiğinden, böyle bir reaksiyon simetri izinli veya enerji açısından tercihli reaksiyon adını alır. Simetri korunmadığı zaman ise, reaksiyon simetri izinsiz veya enerji açısından tercihsiz reaksiyon olarak bilinir. Elbette ki simetri yasaklı bu reaksiyonlar hiç gerçekleşmiyor değildir; ancak bu olaylar daha yüksek enerji sağlayan koşullarda, ya önce reaktantı/reaktantları ısınlama ile uyarıp yüksek enerjili hale getirerek, ya da farklı bir mekanizma, eşzamanlı olmayan birkaç basamaklı serbest radikal mekanizması ile gerçekleşir.

Ana perisiklik reaksiyon türlerine, simetri izinli ve yasaklı durumlar incelenerek değinilecektir. Simetri izinli olan reaksiyonlar ısıtmayla kolaylıkla ilerler. Simetri yasaklı bulunan diğerleri ise genellikle fotolizle yürürler. Verilen bir reaksiyonun simetri izinli olup olmadığının, orbital simetrisinin ayrıntılı bir incelenmesine gerek kalma-

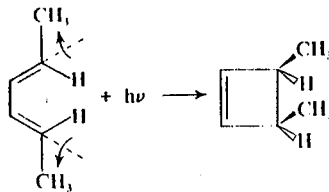
dan kavranması için bazı basit kurallar da bulunmaktadır. Belli başlı üç ana perisiklik reaksiyon türü ise,

- (a) elektrosiklik reaksiyonlar,
- (b) siklokatılmalar,
- (c) sigmatropik çevrilmelerdir.

Perisiklik reaksiyonların sentezlerdeki pratik önemi çeşitli nedenlerle oldukça fazladır. Birincisi, bu reaksiyonların çoğu yeni karbon-karbon σ bağları oluştururlar ve bu nedenle karbon iskeleti inşası için elverişlidirler. İkincisi, bu reaksiyonlar genellikle dış etkilere bağımsız olup, diğer reaksiyonları sık sık güçleştiren, çözücü, konsantrasyon, katalizörler ve yan reaksiyonlar gibi beklenmedik etkiler, bunları nadiren saptırırlar. Nihayet bu reaksiyonların stereospesifikliği bunları pratikte ayrıca değerli kılar.

2.1.1 Elektrosiklik Reaksiyonlar

Fotokimyasal yolla gerçekleştirilen reaksiyonlar bahsinde, daha sonra yine değinileceği gibi trans,trans-hekza-2,4-dien ışık etkisiyle cis-3,4-dimetilsiklobütene oluşturmaktadır. Konjuge dienlerin bu valens izomerleşme reaksiyonlarına, elektrosiklik reaksiyonlar denir.



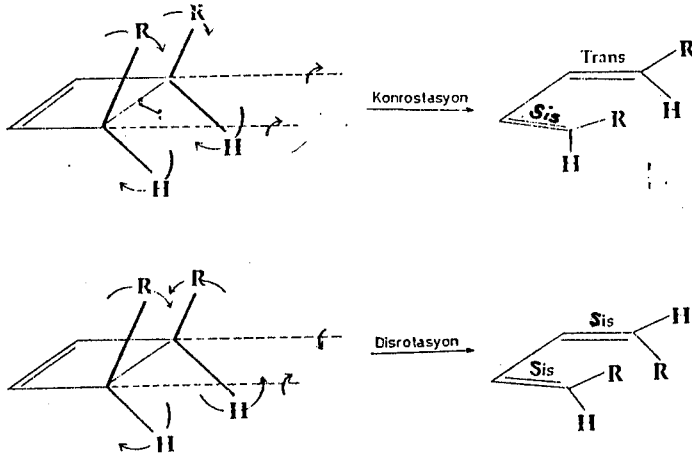
Elektrosiklik reaksiyonlarda en az bir çift π bağı, bir σ ve bir π bağına veya bir σ ve bir π bağı, bir çift π bağına dönüşür. Bunu kavramanın en kolay yolu, sınır orbital yöntemi ola-

arak bilinir. Olayın anlaşılmasında kullanılan sınır orbital yaklaşımına göre kimyasal bağların oluşması ve kırılmasından en fazla etkilenen sınır orbitalleridir. Reaksiyona giren moleküllerin sınır orbitalleri ne denli iyi örtüşebiliyorsa reaksiyon o kadar kolay yürüyecektir. Örtüşmenin olup olmayacağı da sınır orbitallerinin simetrisinin incelenmesi ile anlaşılabilir.

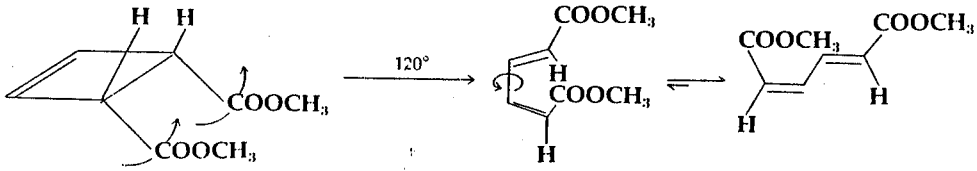
Bu tip reaksiyonlara örnek olarak basit bir dönüşüm olan bütadien-siklobüten çevrimi ele alınırsa;



görüldüğü gibi iki π bağı, bir σ ve bir π bağı oluşturmak üzere kullanılmaktadır. Olay tümüyle stereospesifiktir. Yukarıda verilen örnekte olduğu gibi süstitüe edilmiş bütadien söz konusu ise, olay tersinden düşünüldüğünde, siklobütende kırılan bağa takılı substituentler, bütadien molekülünün oluşmakta olan düzlemine uyacak şekilde dönmelidir. Bu dönme iki şekilde olabilir: Substituentler aynı yönde de dönebilir (konrotasyon) ya da zıt yönde dönebilir (disrotasyon).



Gözlenmiş olan her durumda, siklobütenlerin termolizi, daima tek bağı konrotatorik açılmasıyla yürümektedir. Buna göre, 3,4-dikarbometoksi siklobüten, yalnızca *cis-trans*-1,4-dikarbometoksi-bütadien ürünü verirken, *cis-cis* veya *trans-trans* izomerlerin hiçbirini vermez.



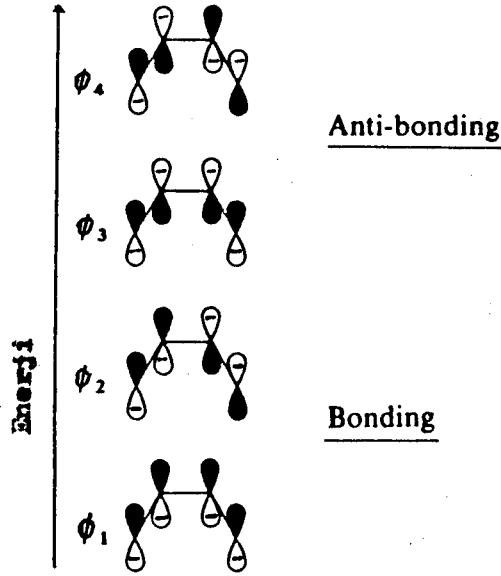
cis-3,4-Dikarbometoksi-siklobüten

cis,trans-1,4-Dikarbometoksi-bütadien

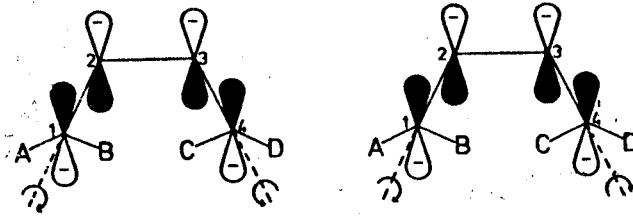
Bu reaksiyonların stereospesifikliği olgusunu bu şekilde vurguladıktan sonra, tekrar bütadien-siklobüten dönüşümüne bakıldığında, reaksiyonun ancak konrotatorik yolla simetri izinli (termal) yürüyebildiğini; disrotatorik yolun simetri yasaklı olduğunu belirtmek gerekir. Bu durumda ise olay ancak fotokimyasal yolla gerçekleşir.

Elektrosiklik reaksiyonların analizinde halkasal yapıda yeni oluşan σ ve π - bağlarının en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitalleri incelenerek halka açılmasının hangi yolla (konrotatorik veya disrotatorik) olacağı söylenebilir. Bu tür reaksiyonlarda bileşenlerden birisi sürekli σ bağıdır, değişen yalnız π -sistemi olacaktır. Yukarıdaki dönüşümün, disrotatorik yolla ancak fotolizlenme koşulu ile yürüyebileceği söylenmişti. Bu durumda terminal (uç) karbon atomlarına ait orbitallerin, aynı işaretli dalga fonksiyonlarının örtüşmesini sağlamak için, uyarılmış π^* orbitali durumuna getirilerek disrotatorik

dönme ile yeni bağı oluşturduğu kabul edilir. Bir substitue bütadienin en düşük uyarılmış π^* moleküler orbitalinin dalga fonksiyonu aşağıda Şekil 2.2 ile gösterilmektedir. Bu şekilde, konrotasyonun 1 ve 4 numaralı karbon atomları arasında bir karşı bağ durumuna yol açtığı, oysa disrotasyonun deneysel olarak bulunan stereospesifik ürünleri meydana getiren bir bağlayıcı durum oluşturduğu görülmektedir. Olayın daha kolay anlaşılmasının sağlanması için bütadiene ait moleküler orbitaller, enerji düzeylerine göre aşağıda gösterilmektedir.

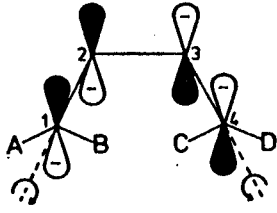


Şekil 2.1 Cisoid konformasyondaki bütadiende dört p AO den türeyen dört MO ($\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$).

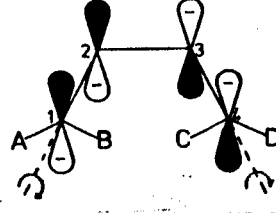


Disrotasyon
(1 ve 4 atomları
arasında bağlayıcı
örtüşmeyi sağlar.)

Konrotasyon
(1 ve 4 atomları
arasında karşı-
bağ -bağlanmaya
karşı- örtüşme-
yi sağlar.)



Disrotasyon
(1 ve 4 atomları
arasında bağlan-
maya karşı örtüş-
me sağlar.)



Konrotasyon
(1 ve 4 atomları
arasında bağla-
yıcı örtüşmeyi
sağlar.)

Şekil 2.2. Sınır orbitalleriyle, eşzamanlı elektrosiklik reaksiyonların stereospesifik gidiş yollarının araştırılması.

(a) Substitüe bir bütadienin en düşük uyarılmış π^* orbitali. Fotokimyasal stereospesifik ürünler disrotasyondan türemektedir.

(b) Substitüe bir bütadienin en yüksek dolu π orbitali. Termal stereospesifik ürünler konrotasyondan türemektedir.

Yine burada görüleceği gibi, termal reaksiyon için, en yüksek dolu moleküler (π) orbital (EYDO) konrotasyon ile bağ oluşturabilmekte oysa disrotasyon ile bu sonuca ulaşılamamaktadır. Bu bulgular deneylerle tamamen uyuşmakta ve $4n \pi$ elektronu içeren herhangi bir elektrosiklik reaksiyon için geçerli olmaktadır. Oysa $(4n+2) \pi$ elektronu içeren konjuge sistemler için sınır orbital yönteminin uygulanmasıyla, tümüyle zıt etkiler gözlenmektedir. Yani termal reaksiyonlar için disrotatorik halka kapanması izinli iken, konrotatorik kapanma ancak fotokimyasal yolla başarılabilir.

Öyleyse bu tip reaksiyonlar için geçerli kurallar genel olarak şöyle özetlenebilir:

π elektronu sayısı	Reaksiyon koşulları	Bağlanmayı sağlayan hareket tarzı
4n	Termal	Konrotasyon
4n	Fotokimyasal	Disrotasyon
4n+2	Termal	Disrotasyon
4n+2	Fotokimyasal	Konrotasyon

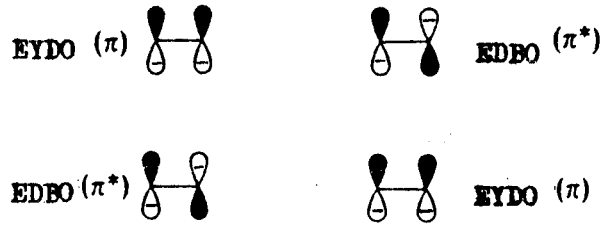
Bu elektrosiklik reaksiyonlar, birçok diğer eşzamanlı olmayan reaksiyonlardakine göre daha fazla olan stereospesifikliklerinden dolayı karbon-karbon bağı oluşturulmasında dikkate değer öneme sahiptirler.

2.1.2 Siklokatılmalar

Bu tip reaksiyonlarda yaygın olarak iki bileşen bulunur ve belirli bir dönüşümün gerçekleşebilirliği, bileşenlerden birine ait EYDO ile diğerine ait EDBO arasında örtüşme sağlanıp sağlanmayacağını araştırarak tayin edilir. Siklokatılma reaksiyonlarında iki adet π bağının, iki adet σ bağına dönüşmeleri söz konusudur. Buna göre bir dien ile bir monoenden oluşan aşağıdaki durum göz önüne alınırsa,

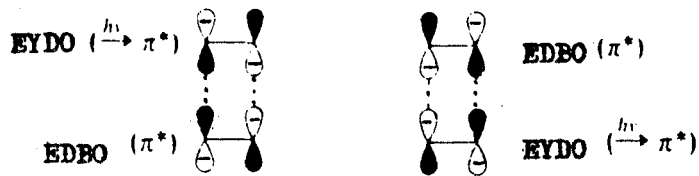


görüldüğü gibi, EYDO veya EDBO hangi bileşene ait olursa olsun bağlayıcı özellik gösterir ve her iki halde de eşzamanlı katılma gerçekleşir. Buna göre siklokatılmanın simetri izinli olduğu söylenir. Aksine iki monoen söz konusu olduğunda ise,

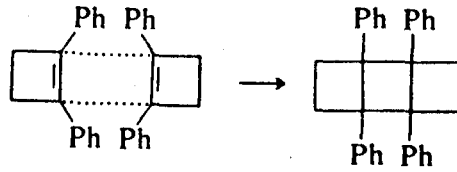


görüldüğü gibi ortaya çıkan durum bağ yapmaya karşı özellik gösterir ve eşzamanlı katılma bu kez gerçekleşmez. Buna göre de bu siklokatılmanın simetri yasaklı olduğu söylenir.

Bu sonuç, termal eşzamanlı reaksiyonlar için genel bir durumdur. Diels-Alder reaksiyonu gibi $4\pi + 2\pi$ sistemleri kolayca reaksiyon verirken, alkenlerin siklodimerleşmesi gibi $2\pi + 2\pi$ sistemine sahip olanlar kolayca gerçekleşmez. Bununla birlikte, bileşenlerden birinin bir elektronu ışınlanarak bir üstteki yüksek enerji düzeyindeki orbitale yükseltilerek, yani $\pi \xrightarrow{h\nu} \pi^*$, temel durumda EDBO olan π^* MO böylece EYDO haline getirilir; böylelikle alkenlerin siklodimerleşmesi fotokimyasal yolla gerçekleştirilmiş olur.



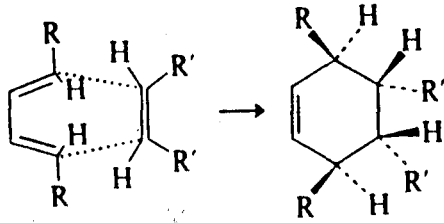
Bunun gibi birçok reaksiyon fotokimyasal koşullar altında gerçekten preparatif amaçlarla gerçekleştirilebilir, buna rağmen burada değinemeyeceğimiz nedenlerle (fotokimyasal değişikliklerin ayrıntılı mekanizması) bunlar çoğu kez eşzamanlı olmayıp, biradikal ara ürünler aracılığıyla yürütülür. Bununla birlikte şu örnek, eşzamanlı süreçle yürüyen bir fotokimyasal ($2\pi + 2\pi$) siklokatılmayı gösterir.



Özetle söylenirse, siklokatılmalar tek sayılı elektron çiftlerinde simetri izinli (termal), aksi halde ise simetri izinsiz (fotokimyasal) yolla gerçekleşirler.

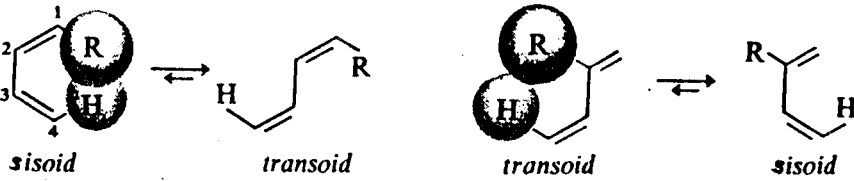
2.1.2.1 Diels-Alder Reaksiyonu

($4\pi + 2\pi$) Termal, eşzamanlı siklokatılmalar epey bilinen, önemli reaksiyonlar olup en fazla tanınan örneği Diels-Alder reaksiyonlarıdır.

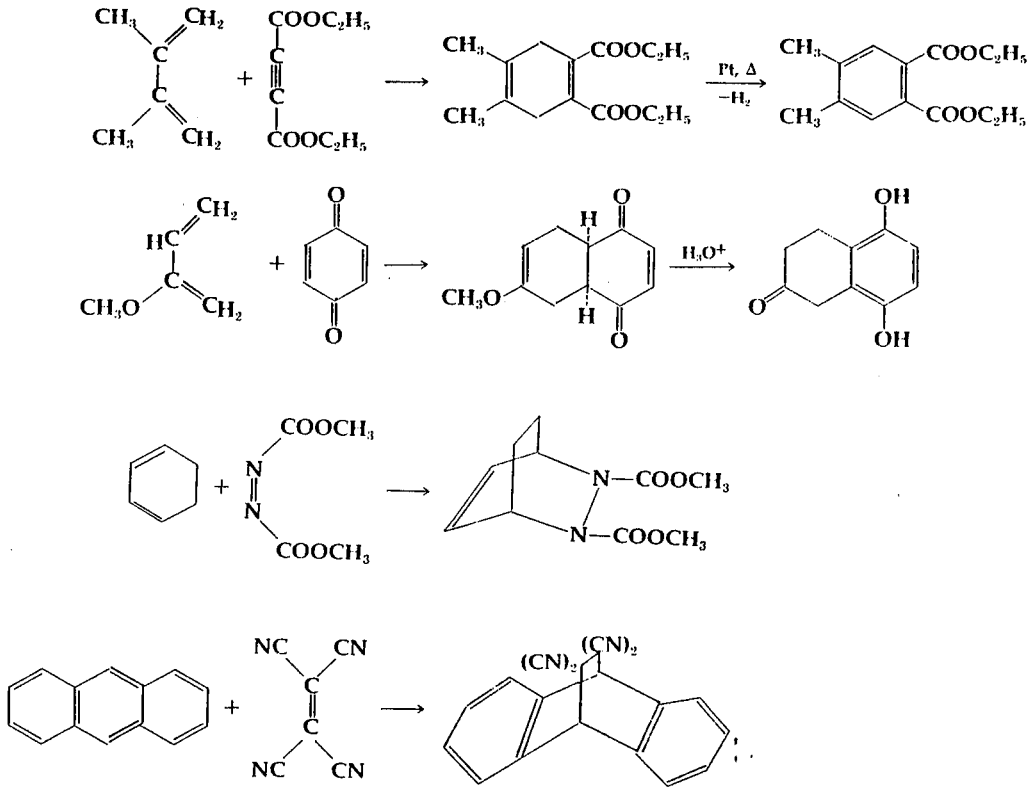


Bu reaksiyonlarda bileşenlerden 4π sistemi dien, 2π sistemi ise dienofil adı ile tanınır. Dienofiller elektron çekici gruplarla aktive edilirken, dienler de elektron verici gruplarla aktiflenirler. Zira substituentlerin, hâttâ heteroatomların varlığı, sistemde söz konusu orbital simetrisine etki etmez görünürken, reaksiyonun yürümesi substituentlerin elektronik etkileriyle büyük ölçüde ilgilidir.

Diendeki substituentler siklokatılmayı sterik olarak da etkileyebilir. Örneğin arzu edilen sisoid konformasyondaki dienin denge oranını etkiler.



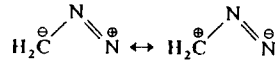
Dien ve dienofil olarak değişik birçok molekülün kullanılabil-diği bu reaksiyonlar karbon-karbon bağ oluşumu süreçleri için büyük avantaja sahiptirler ve özellikle çok çeşitli dienofil-ler kullanarak iyi bir verimle pekçok preparatif reaksiyon ger-çekleştirilebilir.



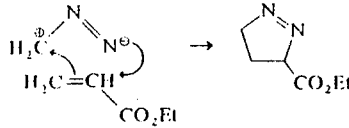
Yukarıdaki örnekler belirli dienlerden çıkılarak değişik dieno-filler ile Diels-Alder reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi so-nucu elde edilebilecek ilginç ürünler hakkında bir fikir ver-mektedir.

2.1.2.2 1,3- Dipolar Katılmalar

Bir ($4\pi+2\pi$) siklokatılmasındaki 4π elektronlu bileşen ne dört atomlu bir sistem olmak (1,3-dienler gibi), ne de salt karbon atomundan oluşmak zorunda değildir; yeter ki eşzamanlı bir gidiş yolu için gereken EYDO/EDBO simetri koşulu sağlanabilsin. Dienik olmayan bu 4π sistemlerinin en yaygın olanları üç atom içerirler ve bir ya da daha fazla dipolar alternatif yapıya sahiptirler. Bu nedenle 1,3-dipolar katılma terimi kullanılır. Bununla birlikte kalıcı bir dipole sahip olmaları da gerekmez.



Bu tür siklokatılmalar heterosiklik sistemlerin eldesinde önemli ölçüde sentetik kullanışa sahiptirler. Örneğin diazometandan dihidropirazol bu yolla elde edilir.

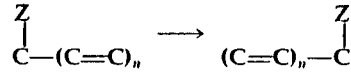


Diels-Alder reaksiyonu ile bu ($4\pi+2\pi$) siklokatılmaları arasındaki en önemli fark bunların biraz simetrik, bir parça da dipolar geçiş durumları içermesidir.

2.1.3 Sigmatropik Çevrilmeler (Kaymalar)

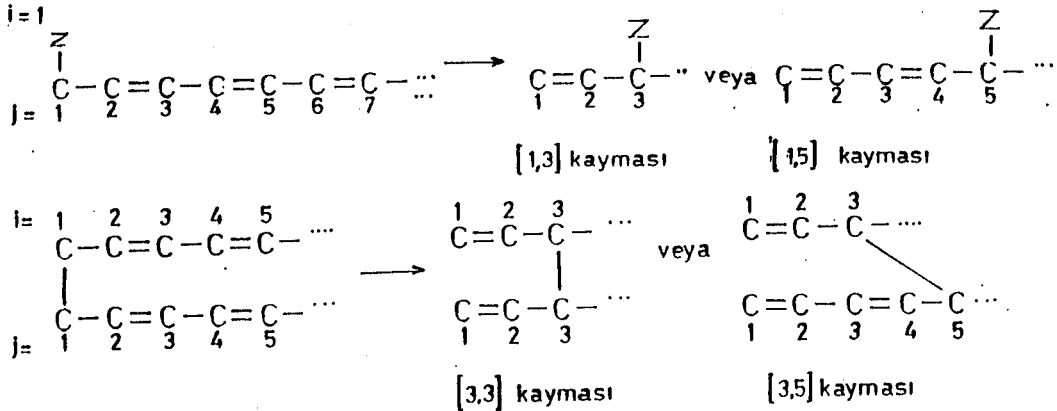
Bu reaksiyonlar moleküler iskelette π ve σ bağlarının orbital simetrisi koruyarak eşzamanlı bir şekilde yer değiştirdiği dönüşümlerdir. Madem ki eşzamanlı şekilde yer değiştiren π ve σ bağları orbital simetrisini korumaktadırlar, ısıtma ile (veya uy-

gun durumlarda fotolizle) moleküler iskelette yeniden düzenlemelere de yol açılabilir.. Olağan durumlarda bir konjuge π bağlar sistemi, ucunda bir σ bağı içerir ve yeniden düzenlenmesinin (çevrilmesinin) yol açtığı net sonuç π bağlarının eşzamanlı yer değiştirmesiyle σ bağının π sisteminin diğer ucunda yeniden oluşmasıdır.



Görüldüğü gibi bir σ (sigma) bağının kayması söz konusu olduğundan bunlar sigmatropik kaymalar olarak anılır. σ bağı her iki konjuge π bağı sistemi arasında da eşit olasılıkla bulunabilir. Karbondan başka bir atom da böyle bir sistemde bir belkemiğini oluşturabilir.

Bu kaymalar için genel bir isimlendirme yapmak mümkündür. Bunun için, belirli bir kayma ele alınır ve köşeli parantezle gösterilen i ve j gibi iki sayı ile numaralanır. Numaralar, göç eden σ bağının kendisine takıldığı uçları ifade eder. Numaralamaya orjinal σ bağını oluşturan orjinal iki atomdan başlanır.

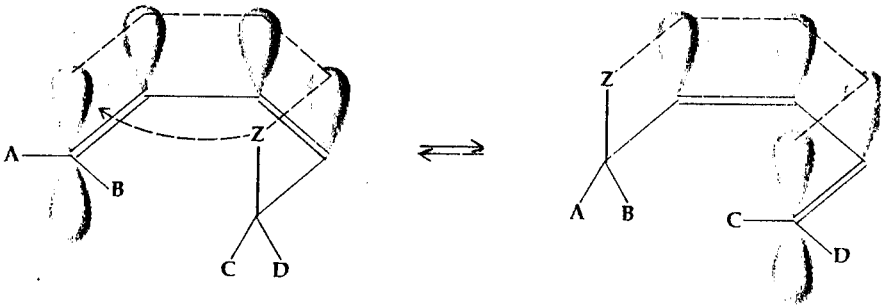


Ortaklaşan bağların (elektron çiftlerinin) sayısı, tek bir sayı olduğunda, siklokatılmada olduğu gibi, çevrilme simetri iznilidir ve termal yolla yürür. Bu şöyle genel bir kural halinde ifade edilirse,

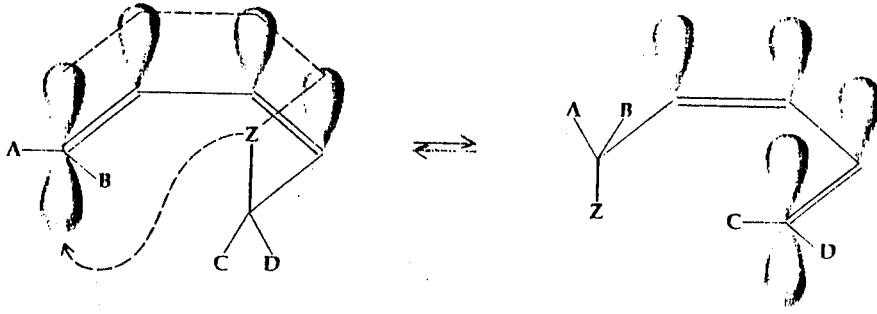
$$i+j=4n+2 \text{ veya } (i+j)/2=\text{tek sayı}$$

olduğunda simetri izinli çevrilme söz konusudur. Bu nedenle [1,5] ve [3,3] kaymaları tercihli süreçler olup, en fazla bunlar gözlenirler.

Göç etmekte olan σ bağı π -elektron sistemine aynı ya da ters yüzden bağlanabilir. Aynı yüzden bağlanması durumuna suprafasyal göçler denir ve çok özel durumların dışında bunlar sterik nedenlerle daha yaygındır. Bununla birlikte uzun π sistemlerinde veya dikkatlice dizayn edilmiş belirli sistemlerde, moleküllerde göç eden σ bağı konjuge π sisteminin ters yüzünden de bağlanabilir. Böyle göçler de antarafasyal çevrilme adını alır.



Z nin [1,5] suprafasyal göçü

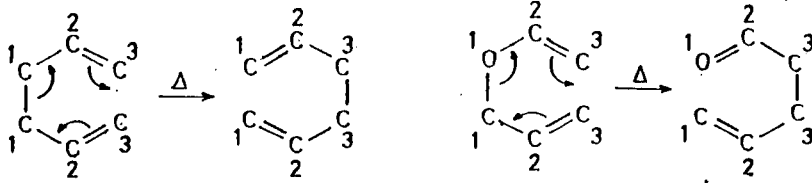


Z nin [1,5] antarafasyal göçü

Daha önce verilen simetri izinli çevrilmelere ilişkin kurallar eğer σ bağı, konjuge π -elektron iskeletine antarafasyal tarzda bağlanırsa tersine döner (suprafasyal göç için geçerli idiler).

Simetri yasaklı sigmatropik çevrilmeler, kaymanın sterik olarak akla yatkın olduğu moleküllerde fotolitik koşullarda çok sık gözlenir.

Simetri izinli reaksiyonlardan en önemlilerinin [1,5] ve [3,3] suprafasyal göçler olduğu belirtilmişti. [3,3] göçlerinden Cope ve Claisen çevrilmeleri çok tanınan sigmatropik reaksiyonlardır.

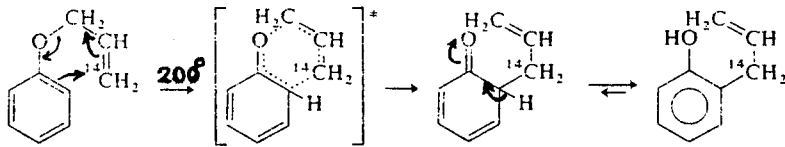


Cope çevrilmesi
(Hidrokarbonların [3,3] göçü)

Claisen çevrilmesi
(Eterden keton üretimi)

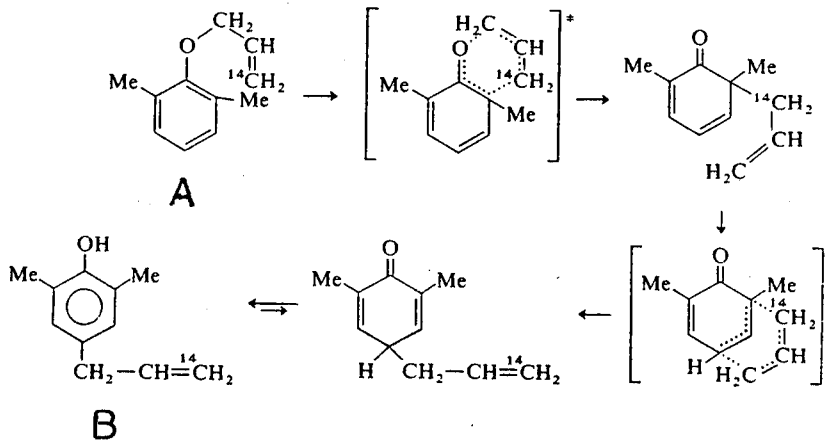
Aril allil eterlerin allil fenollere Claisen çevrilmeleri çok iyi incelenmiş bir reaksiyondur. Eğer açık bir orto konumu varsa sadece orto çevrilmesi oluşur. Bununla birlikte her iki orto pozisyonu da işgal edilmiş durumda ise çevrilme para

pozisyonuna yönelir.



Fenil allil eter

O-Allil fenol %90



Görüldüğü gibi allil-2,6-dimetil fenileter (A), önce Claisen reaksiyonuna uğramakta, daha sonra da [3,3] Cope çevrilmesi ile 4-allil-2,6-dimetil fenol ürününe (B) dönüşmektedir. Zira substratın her iki orto konumu da dolu durumdadır.

2.2 FOTOKİMYAYA GİRİŞ

2.2.1 Birincil ve İkincil Süreçler

Ultraviyole veya görünür ışığın bir molekül tarafından absorplanması başlangıçta ya ayrışmaya ya da molekülün elektronikçe uyarılmış bir hale gelmesine yol açar. Böylece elektronik olarak uyarılmış bir duruma ulaştığında, molekül çevresi ile denge halinde olmayacağından, birbirleriyle rekabet halindeki üç sürecin bir sonucu olarak enerji kaybeder. Bunlar,

- (a) ışımaya yapılması, yani luminesans,
- (b) fazla enerjinin bir kısmını ya da tümünü ışımasız enerji transferi ile çevresindeki diğer moleküllere aktarması ve,
- (c) yeni ürünler elde edilmesine yol açan fotokimyasal değişimlerdir ki, bunlar fotoayrışmayı, fotobirleşmeyi, fotoyükseltgenmeyi, fotoindirgenmeyi, fotoizomerleşmeyi vb. içerebilen fotokimyasal reaksiyonlardır.

Gerçekte ise, koşullar elverdiği takdirde her tip kimyasal reaksiyon bir ışık absorpsiyonunun sonucu olarak başlatılabilir.

Fotokimyasal reaksiyonlar herbiri bir seri basit reaksiyon içeren mekanizmalara sahiptir. Bu reaksiyon basamaklarının bir kısmı reaktif ara ürünler aracılığıyla yürürler ve bu reaktif ara ürünler, normal termal basit reaksiyonlardaki gibi davranırlar. Bu tür basit basamaklar ikincil reaksiyonlar adı ile anılır. Diğer basamaklar ise birincil süreçler olarak adlandırılırlar. Buna göre, birincil süreçler çevreleri ile termal dengede bulunmayan türleri meydana gelmeleri, bozunmaları ve reaksiyonlarını içeren süreçler olarak tanımlanır. Birincil süreçler fotokimyasal reaksiyonların en can alıcı basamaklarını oluştururlar.

2.2.2 Kuantum Verimleri

Bir reaksiyonun kuantum verimini şu eşitlikle tanımlayabiliriz:

$$\phi_R = \frac{\text{Dönüştürme uğrayan ya da üretilen molekül sayısı}}{\text{Absorplanan kuantum (foton) sayısı}}$$

Demek ki ϕ_R , üretilen veya tüketilen türe göre, kuantum verimi olarak verilebilir. Çeşitli luminesans süreçleri için kuantum verimleri

$$\phi_L = \frac{\text{Işıma ile yayılan kuantum sayısı}}{\text{Absorplanan kuantum sayısı}}$$

olarak tanımlanabilir. Öte yandan kuantum verimlerini hız terimleri ile de ifade edebiliriz.

$$\phi_L = \frac{\text{Luminesansın emisyon hızı}}{\text{Absorplama hızı}}$$

Elektronik olarak uyarılmış orjinal hal, ardışık reaksiyonlarla diğer uyarılmış halleri üretmek üzere bozunduğu takdirde, daha sonra oluşan bu hallerin üretimine ilişkin kuantum verimleri de tanımlanabilir. Buna göre, bir A^* halinin oluşmasına ait kuantum verimi

$$\phi_A^* = \frac{\text{Oluşan } A^* \text{ molekülü sayısı}}{\text{Absorplanan kuantum sayısı}}$$

olur. Söz konusu reaksiyona giren (ya da reaksiyonda oluşan) moleküllerin sayısı kimyasal verimin bir ölçüsüdür. Sistem

tarafından absorplanan foton sayısı ise kimyasal ya da enstrümental aktinometreler ile ölçülebilir.

Uyarılmış orijinal halin, her biri ϕ_i ; kuantum verimine sahip olan birçok birincil sürece uğradığı durumda, ϕ_i ; i'nci birincil sürece uğrayan moleküllerin kesrini ifade ettiğine göre, ortaya şu sonuç çıkar:

$$\sum_i \phi_i = 1 \quad (2.1)$$

Bununla birlikte, uyarılmış bir hal, A^* , birim verimden farklı bir verimle oluştuğu zaman (yani $\phi_{A^*} \neq 1$ durumu) A^* halinden çıkarak yürüyen reaksiyonların kuantum verimleri toplamı,

$$\sum \phi_{A^*} \cdot \theta_i = \phi_{A^*} \quad \text{yani} \quad \sum \theta_i = 1 \quad (2.2)$$

olup, burada θ_i i'nci sürece uğrayan A^* halinde üretilen moleküllerin kesrini ifade etmektedir.

Toplam fotokimyasal reaksiyonun kuantum verimi yalnızca birincil süreçleri değil, aynı zamanda ikincil süreçleri de dikkate alarak tayin edilir. Örneğin, birincil süreçlerde oluşan radikaller, reaksiyonun kuantum veriminin birim verimden çok daha fazla olması sonucunu doğuracak şekilde yüksek zincir uzunluklu bir zincir reaksiyonuna uğrayabilir. Bu yüzden, örneğin hidrojen ve klorun fotokimyasal reaksiyonunda, hidrojen klorür oluşumunun kuantum verimi belirli koşullarda 10^5 i aşar.

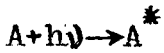
2.2.3 Absorplama ve Emisyon Olasılıkları

Kuantum teorisine göre E_1 enerjili bir molekül, A , sadece ν

frekansında elektromanyetik radyasyonu absorplayabilir ve E_u enerjisinde elektronik olarak uyarılmış bir A^* hali üretebilir; ancak bunun için şu koşul sağlanmalıdır:

$$E_u - E_l = h\nu \quad (2.3)$$

Burada h , Planck sabitidir. Absorplama süreci basit bir reaksiyon olarak, yani



şeklinde yazılabilir. Bu basit reaksiyonun hızı, r , şu eşitlikle verilebilir:

$$r = - \frac{dA}{dt} = \frac{dA}{dt} = I_a \quad (2.4)$$

Burada da I_a birim hacim başına belirli bir foton miktarının absorplama hızı olup, boyutu (foton miktarı)(hacim)⁻¹ (zaman)⁻¹ dir.

I_0 şiddetinde paralel demetli bir monokromatik ışık, absorplama yeteneği olan homojen bir maddeden geçtiğinde, çıkan ışın demetinin şiddeti, I , Beer-Lambert yasası ile verilir.

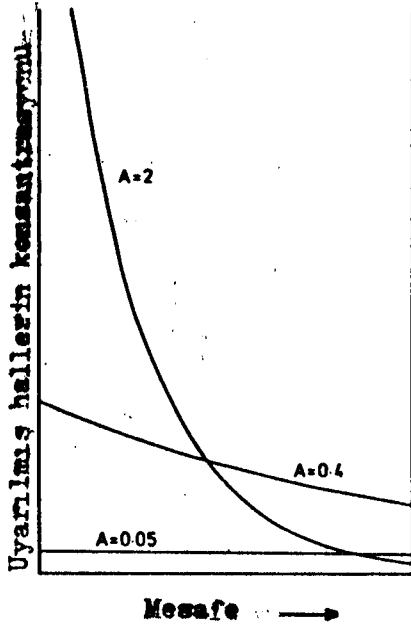
$$I = I_0 10^{-\epsilon cl} \quad (2.5)$$

Eşitlikteki ϵ terimi molar absorplama katsayısı, c absorplama yapan türün konsantrasyonu, l ise ışın demetinin absorplama süresince aldığı yol anlamındadır. Bu eşitlikten, absorplanan şiddetin, I_{abs}

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I = I_0 (1 - 10^{-\epsilon c l}) \quad (2.6)$$

olduğu bulunur. Fotokimyasal çalışmalarda, boyutları (enerji). (zaman)⁻¹ olan I_{abs}, I_0 ve I genellikle saniyede foton sayısı birimi ile ölçülür. Buna göre I_a, I_{abs} 'dan hesaplanabilir ve ışınlanan hacim hakkında bilgi verir. Şekil 2.3 de çeşitli absorban, $A = \epsilon c l$, değerleri için bir reaksiyon kabındaki uyarılmış hallerin başlangıçtaki dağılımının pek te homojen olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, 2.6 eşitliği $\epsilon c l \ll 1$ olduğu durumlarda şu sonucu verir:

$$I_{\text{abs}} \approx 2,303 \epsilon c l I_0 \quad (2.7)$$



Şekil 2.3 Absorplayıcı bir ortamdaki mesafenin bir fonksiyonu olarak çeşitli A absorban değerleri için uyarılmış hallerin başlangıçtaki dağılımı.

İyice dikkat edilirse, $\epsilon c l \leq 0,02$ olduğu değerler için uyarılmış hallerin konsantrasyonunun %5'e kadar homojen olduğu görülecektir.

Homojen bir karışımda, birden fazla absorplayıcı madde olduğu durumda

$$I \approx I_0 10^{-\sum \epsilon_i c_i l} \quad (2.8)$$

ve j'nci tür tarafından absorplanan kesir

$$\frac{I_{\text{abs}}(j)}{I_0} = \frac{\epsilon_j c_j}{\sum_i \epsilon_i c_i} (1 - 10^{-\sum \epsilon_i c_i l}) \quad (2.9)$$

ile verilir. Absorpsiyon katsayısı olan ϵ , absorpsiyon olasılıklarının kuramsal açıklamaları ile ilişkisi kurulabilir bir terim olup, belirli bir frekansta absorpsiyon olasılığının deneysel bir ölçümüdür. Birbirinden $h\nu$ enerjisi kadar farklı, yalnızca iki enerji düzeyi içeren, mümkün olan en basit sistem için absorpsiyon olasılığı sadece düşük düzeydeki moleküllerin konsantrasyonu olan $[A]$ ile, frekansı ν olan gelen radyasyonun yoğunluğuna (ρ) bağlıdır, yani

$$-\frac{d[A]}{dt} = B_{lu} [A] \rho \quad (2.10)$$

olup, burada B_{lu} , endüklenmiş absorpsiyon için Einstein katsayısı olarak bilinir ve A'ya ait moleküler bir özelliktir. A dan A^* 'a geçişi radyasyonun sağladığını biliyoruz. Aynı ölçüde de, A^* dan A ya bir geçişin sağlanmasıyla sonuçlanacak şekilde, radyasyon bir fotonun emisyonuna (yayma) da sebep ola-

bilir, fakat endükleyici herhangi bir radyasyon bulunmasa bile uyarılmış bir molekül kendiliğinden bir foton yayarak düşük düzeye dönebilir. Böylece stimüle (dürtüklenmiş) ve kendiliğinden emisyonla oluşan iki sürecin toplamı demek olan emisyon ise,

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = B_{ul}[A^*] - A_{ul}[A^*] \quad (2.11)$$

olup, burada B_{ul} ve A_{ul} sırasıyla endüklenmiş (stimüle) ve kendiliğinden olan emisyonlar için Einstein katsayılarıdır. Einstein endüklenmiş absorpsiyon ve emisyon olasılıklarının eşit ve A_{ul} ile ilişkili olması gerektiğine işaret etmiştir ki bu ilişki aşağıdaki eşitlikteki gibidir:

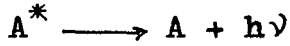
$$B_{ul} = B_{lu} = A_{ul} (c^3 / 8\pi h\nu^3) \quad (2.12)$$

2.2.4 Uyarılmış Elektronik Hâllerin Yaşama Süreleri

Kısaca LASER olarak bilinen ve İngilizce tam adı "Light Amplification due to Stimulated Emission of Radiation" olan ışımaya, $([A^*] - [A])$ nın pozitif ve ρ nun çok büyük olduğu özel koşullarda elde edilir. Bununla birlikte, hemen hemen diğer bütün koşullarda, 2.12 eşitliğindeki ν^{-3} e bağımlılıktan dolayı, görünür ve yakın ultraviyole ışığın dürtüklenmiş emisyonu ihmal edilebilir ve uyarılmış elektronik hâller için 2.11 eşitliği genellikle şu hale gelir.

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = A_{ul}[A^*]$$

Buna göre ,ışımali emisyon



şeklinde yazılabilen unimoleküler bir bozunma sürecidir.Bu sürecin hızı r,

$$r = - \frac{d[A^*]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = k_R [A^*] \quad (2.13)$$

ile verilir ki,burada $k_R (=A_{ul})$ ışımali bozunma için unimoleküler hız sabitidir.Birden fazla düşük enerji düzeyi söz konusu olduğunda (örneğin l_1 düşük düzeyleri birçok titreşim düzeyini ifade edebilir)

$$k_R = \sum_i A_{ul_i}$$

eşitliği geçerli olur.Daha yüksek U_i enerji düzeyleri setine absorpsiyon olması durumunda,absorplama olasılığı $\sum_i B_{lu_i}$ ye bağlıdır.Bu terim ($\sum_i B_{lu_i}$), k_R ve tüm elektronik geçiş üzerine integre edilmiş absorpsiyon ile orantılıdır.Bu bağıntı,

$$k_R = \frac{1}{T_R} \frac{8 \pi c (\ln 10)}{L} \sigma^2 \int \epsilon d\sigma \quad (2.14)$$

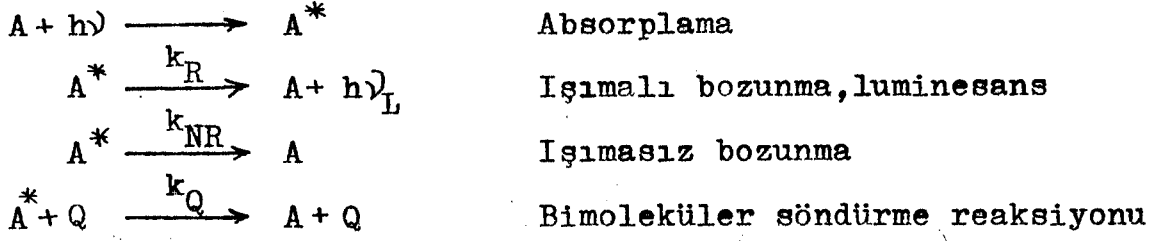
şeklinde olup,bu eşitlikteki C ışık hızı, σ dalga sayısı ve T_R bu geçişin temel ışımali yaşama süresidir.(2.14) eşitliği gaz fazındaki atomik türlere kısmen uygulanabilir.Çözücünün refraktif indeksini (kınılma oranı) ve çok atomlu moleküllerin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının bir dalga sayıları

aralığında yayılmış olmaları gerçeğini gözönüne alan modifiye eşitlikler söz konusudur. Çoğu poliatomik moleküller yaklaşık $5 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ değerinde tipik yarı genişlikte absorpsiyon bantlarına sahip olup, böylesi bir geçiş için temel ışımali yaşama süresi

$$\tau_R = \frac{10^{-5}}{\epsilon_{\text{MAX}}} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s} \quad (2.15)$$

ifadesinden kabaca kestirilebilir. Buna göre bir geçişin olasılığı arttıkça, ϵ_{MAX} bant maksimumunda daha büyük ϵ ve daha kısa τ_R söz konusu demektir. En muhtemel geçişler yaklaşık 10^{-9} saniye temel ışımali yaşama süresine sahip olup bu yüzden 2.15 eşitliğinden birçok poliatomik molekül için en kuvvetli geçişlerin yaklaşık $10^4 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($\equiv 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) civarında ϵ_{MAX} değerine sahip olacağı sonucuna varılır. Bazı uyarılmış haller çok düşük absorpsiyon katsayıları ve uzun ışımali yaşam süreleri bulunan çok düşük ışımali geçiş olasılıklarına sahiptirler; örneğin oksijenin en düşük uyarılmış durumunun $O_2^* (^1\Delta_g)$ 45 dakikalık bir ışımali yaşama süresi bulunmaktadır.

Daha önce açıklandığı gibi, ışımali emisyon uyarılmış elektronik düzeylerdeki moleküllerin sahip oldukları fazla enerjilerini kaybetme yollarından sadece bir tanesidir. Kimyasal reaksiyon ve enerji transferini içine alan diğer süreçler de ışımali süreçlerle rekabet ederler ve böylece uyarılmış halin yaşam süresini kısaltırlar. Eğer bozunma süreçleri ve bunlara ilişkin hız sabitleri aşağıdaki gibi ifade edilirse,



Konsantrasyonu $[Q]$ olan bir söndürücü varlığında, luminesansın kuantum verimi ϕ_L aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\phi_L = \frac{\text{Luminesans emisyonunun hızı}}{\text{Absorplama hızı}} = \frac{k_R [A^*]}{I_a} \quad (2.17)$$

A^* için durgun hal yaklaşımının uygulanması ile

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I_a - (k_R + k_{NR} + k_Q [Q]) [A^*] = 0$$

ve 2.17 eşitliğinde yerine koyarak,

$$\phi_L = \frac{k_R}{k_R + k_{NR} + k_Q [Q]} \quad (2.18)$$

elde edilir.

Söndürücü bir türün bulunmaması durumunda luminesans verimi, $[Q]=0$ olduğunun belirtilmesi için, ϕ_L^0 ile gösterilebilir ve 2.18 eşitliği

$$\phi_L^0 = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} \quad (2.19)$$

haline gelir. (2.19) eşitliğini 2.18'e bölerek

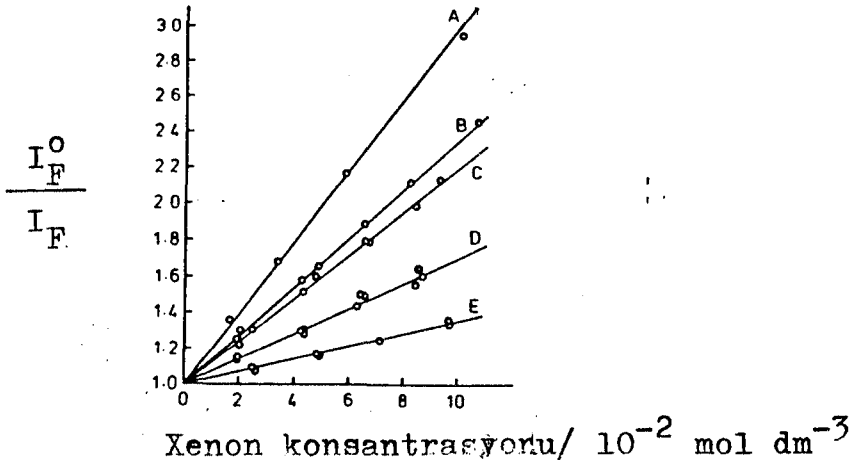
$$\frac{\phi_L^0}{\phi_L} = 1 + k_Q \tau^0 [Q] \quad (2.20)$$

eşitliği elde edilir ki, burada $\tau^0 = 1 / (k_R + k_{NR})$ söndürücü bulunmadığı durumda A^* halinin yaşama süresidir. Eğer söndürücü, luminesans spektrumunu etkilemiyorsa $\phi_L^0 / \phi_L = I_L^0 / I_L$ olur ki burada da I_L^0 ve I_L söndürücünün yok ve var olduğu durumlarda elverişli bir dalga boyunda yapılan luminesansın şiddetleridir. Böylece 2.20 eşitliği

$$\frac{I_L^0}{I_L} = 1 + k_Q \tau^0 [Q] \quad (2.21)$$

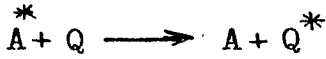
haline gelir. Buradaki 2.20 ve 2.21 eşitlikleri fluoresans söndürülmesine sık sık uygulanan Stern-Volmer eşitliğine örnek oluştururlar (Şekil 2.4'e bakınız). Stern-Volmer bağıntıları, eğer söndürücünün varlığı uyarılmış halin üretilme hızında herhangi bir değişikliğe yol açmıyorsa, daha karmaşık mekanizmalar için de geçerli olur. τ^0 bilindiğinde, I_L^0 / I_L nin $[Q]$ ya karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrilerin eğiminden k_Q saptanabilir.

Söndürme reaksiyonları kimyasal veya fiziksel yapıda olabilir ve yeri geldiğinde birkaç örnek verilecektir.



Şekil 2.4 Etanol içersinde beş aromatik hidrokarbonun fluoresansının Xenon ile söndürülmesinin Stern-Volmer grafikleri
A=Krisen B=Fenantren C=Koronen D=Floren E=Benzen

Bazen bir söndürücü molekül bimoleküler söndürme sürecinin bir sonucu olarak uyarılmış bir elektronik düzeye çıkarılır. Böyle durumlarda söndürücü, bir elektronik enerji akseptörü olarak davranır ve



şeklinde ifade edilebilecek biçimde reaksiyon verir. Elektronik enerji aktarımı olarak bilinen bu süreç A^* 'ın reaksiyonlarının ve emisyonunun söndürülmesi ile sonuçlanır ve Q^* 'ın sensitize üretimine yol açar. Bu yolla elde edilen Q^* 'ın reaksiyonları ve emisyonu nitelik açısından fotosensitize olarak tanımlanır. Fotosensitize reaksiyonlar sadece laboratuvarında değil doğada da oldukça önemlidir; en önemli örnek reaksiyonlarının klorofil ile fotosensitizasyonunun bitkilerin fotosentezi için gerekliliğidir.

2.3 FOTOKİMYANIN İLKELERİ VE FOTOKİMYASAL REAKSİYONLAR

Bilindiği gibi kimyasal reaksiyonların çoğunun elverişli bir hızda gerçekleşmesi, sisteme belli bir miktar enerji verilmesini gerektirir ve fotokimya, reaksiyona giren bileşiklere enerji sağlanmasında uygun bir yöntemdir. Fotokimyada reaksiyon için gerekli enerji, sistemdeki moleküllerin kromofor grupları tarafından ışığın absorplanmasıyla elde edilir.

Bir molekül tarafından absorplanan elektromanyetik ışımaya, moleküler geçişler arasındaki enerjiye karşılık gelen ışımaya enerjisine doğrudan bağlıdır. UV ve görünür ışımaya ile verilen enerji yeterli ise moleküldeki elektronlar uyarılır. Böylece moleküller bir önceki kısımda sözü edilen şekilde, temel

düzeiden uyarılmış düzeilere geçerler. Burada asıl önemli nokta, çoğu durumda bileşiklerin fotouyarma için aldıkları enerjinin, kovalent bağın enerjisine yakın olması ve bu sayede alınan bu enerjiyle kimyasal reaksiyonların başlatılabilmesidir.

2.3.1 Uyarılmış Moleküler Haller

Bilindiği gibi organik moleküler temel durumda olduklarında elektronlar σ (sigma), π (pi) bağ (bonding) veya n (bağ yapmayan) orbitallerinde bulunurlar. Moleküllerdeki elektronlar uyarıldıkları zaman, dolu orbitalden boş orbitale geçerler. Elektronik geçişler elektronun bulunduğu ve uyarılma sonucu çıktığı orbitallerin ismi ile tanımlanır. Örneğin, $n \rightarrow \pi^*$ geçişi bağ yapmamış n orbitalindeki bir elektronun karşı bağ (anti-bonding) π^* orbitaline uyarılmasını ifade eder. Organik fotokimya da en çok ilgilenilen geçişler $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

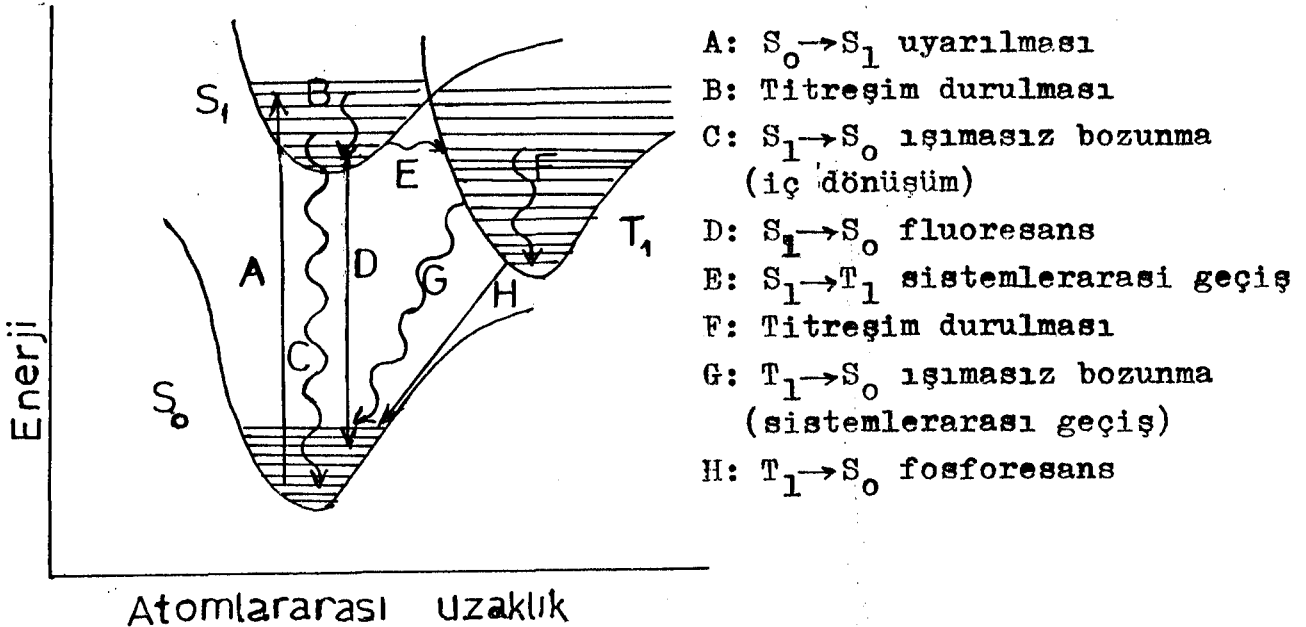
Orbitallerdeki elektronların özelliklerini araştırırken kuantum mekaniğinin kimi kurallarını gözönüne almak gerekmektedir. İki elektron ancak spinleri ters olursa eşleşebilir ve aynı orbitale yerleşebilirler. (Pauli eklsusiyon ilkesi). Bir moleküldeki elektronların eşleştiği düzeye singlet düzeyi (S) denir. Öte yandan ikielektron ayrı orbitallere yerleşmişlerse Hund kuralına göre en düşük enerji düzeyi, bu iki elektronun paralel spinli ve eşleşmemiş oldukları durumdur. Bir moleküldeki elektronlar bu şekilde eşleşmemişse buna triplet düzeyi (T) denir. Bu elektron konfigürasyonları kabaca şöyle şematize edilebilir.

	Temel düzey singlet (S_0)	Uyarılmış singlet (S_1)	Uyarılmış triplet (T_1)
Bağ yapmayan orbital (non-bonding)			
Bağ orbitali (bonding)			

2.3.2 Fotokimyasal Süreçler

Önceki kısımda da belirttiğimiz gibi bir fotokimyasal olayda ilk gerçekleşecek şey, molekülün bir foton absorplayarak uyarılmış hale geçmesidir. Bu uyarılan molekül kimyasal reaksiyon verebildiği gibi, temel duruma da dönebilir. Bunlardan hangisinin olacağı uyarılmış türün yaşama süresine ve sistemdeki molekül içi ve moleküllerarası etkileşmelere bağlıdır.

Bir diatomik molekülün temel ve uyarılmış düzeyleri için çıkarılmış enerji diyagramını gözönüne alalım. Herbir eğrinin en düşük noktası atomlararası denge uzaklığını verir. Herbir eğrideki yatay çizgiler, molekülün söz konusu elektronik enerji düzeyindeki dönme ve titreşim hareketlerinden oluşan farklı enerji düzeylerini göstermektedir.



Şekil 2.5 Bir diatomik molekülün potansiyel enerji eğrisi ve

Fotouyarma süreçleri çok hızlı, hatta moleküler titreşimden bile daha hızlıdır. Bu yüzden molekülde, başlangıçtaki atomlararası uzaklık molekül uyarıldığında da aynıdır (Frank-Condon ilkesi). Temel düzey singletinden uyarılmış singlete geçişler bir çizgi boyunca gösterilir (A). Bu dikey geçişler sonucunda molekül daha yüksek titreşim düzeyinde (S_1) bulunur. S_1 'in en alt titreşim düzeyine geçiş çok çabuk olur (B). Bu olay titreşim durulması adını alır. Uyarılmış singlet düzeyindeki bir molekül 10^{-9} - 10^{-6} saniye yaşama süresine sahiptir. Bu süre içinde elektronik uyarma enerjisi titreşim enerjisine dönüşerek temel düzeye dönebilir (C), veya fotoemisyonla uğrayabilir (D). $S_1 \rightarrow S_0$ geçişi arasındaki bu fotoemisyon olayına fluoresans adı verilir. Uyarılmış düzeyle aynı çoklukta (multiplicity) diğer bir uyarılmış düzeye geçiş (singlet-singlet veya triplet-triplet) iç dönüşüm adını alır.

Spektroskopinin önemi bir seçim kuralına göre, singletten triplete geçiş yasaklanmıştır. Temel düzey durumdaki molekülün ışığı absorplaması ile sadece singlet (S_1, S_2) düzeylere uyarma olabileceği beklenir. Uyarılmış singlet molekülleri, buna rağmen, sistemlerarası geçişe uğrayabilir (E), böylece enerjisinin bir kısmını kaybederek triplet molekül oluşur. Sistemlerarası geçiş yasaklanmış olmasına rağmen, uyarılmış moleküllerin çoğunda oluşur. Örneğin benzofenon molekülü ışınlandığında oluşan uyarılmış S_1 benzofenon, tamamen T_1 'e dönüşür.

Sistemlerarası geçişler yatay geçişlerdir, bu yüzden geçiş sırasında enerji düzeylerinde hiçbir değişim olmaz. Ancak triplet düzeyi, singlet düzeyinde daha düşük enerjili olduğundan, $S_1 \rightarrow T_1$ geçişi uyarılmış molekülün daha yüksek triplet titreşim düzeyine doğru olur. Hızlıca gerçekleşen titreşim durulması

sonucunda da düşük triplet titreşim düzeyine geçirilir (F).

En düşük triplet, uyarılmış elektronik düzeylerin en uzun ömürlüsüdür. Triplet düzeyinin temel duruma geçmesi ışımazlık süreci (sistemlerarası geçiş) (G) veya fosforesans (H) olarak bilinen fotoemisyon ile gerçekleşir. T_1 durumundaki moleküllerin bozunması diğer uyarılmış düzeylerden daha uzun süre gerektirdiğinden, tripletler kimyasal reaksiyonlar için elverişli türlerdir.

2.3.3 Enerji aktarımı ve Fotosensitizasyon ile Uyarma

Söndürme olayını ele aldığımızda, söndürücü molekülün elektronik enerji akseptörü olarak davranarak, gerçekleşen bimoleküler söndürme süreciyle bir elektronik enerji aktarımına uğradığını ve sonuçta sensitize olmuş bir uyarılmış türe dönüştüğünü görmüştük. Böylelikle uyarılmış düzeydeki bir molekülden enerji aktarımı ile temel düzeydeki başka bir molekülün uyarılmış elektronik düzeylere geçirilebileceğini, fotouyarılmış molekülün enerjisinin başka bir molekülü uyarmak için kullanıldığı bu sürece de fotosensitizasyon denildiğini biliyoruz.

Fotouyarılmış molekül, yani fotosensitizör, sonradan uyaracağı molekülün dalga boyundan farklı bir dalga boyundaki ışığı absorplar. Fotosensitizörlerin uyarılmış enerji düzeyi, uyaracakları molekülün uyarılmış enerji düzeyinden yüksek olmalıdır. Kuantum mekaniğine göre, ancak uyarma sırasında spinler korunuyorsa, enerji aktarımı oluşur. Yani triplet bir sensitizör başka bir triplet uyarılmış molekül, singlet bir sensitizör de başka bir singlet uyarılmış molekül oluşturur. Örneğin benzofenon birçok bilinen bir triplet sensitizörüdür ve 69 kcal/mol (289 kJ/mol)

değerinde triplet enerji düzeyine sahiptir. Benzofenon ve naftalinin, etanol-eter içindeki çözeltisi düşük sıcaklıkta yaklaşık 350 nm dalga boyunda ışınlanırsa, naftalinin fosforesansı gözlenir. Naftalin 350 nm de bir absorplama yaptığı halde, gerekli triplet uyarımı benzofenonun uyarılmış tripletinden ileri gelmektedir. Naftalinin triplet benzofenon ile sensitizasyonu naftalinin triplet enerjisinin benzofenondan düşük olduğunu gösterir. Gerçekten naftalinin triplet enerjisi 61 kcal/mol (225 kJ/mol) olarak bulunmuştur.

2.3.4 Elektronik Olarak Uyarılmış Moleküllerin Kimyasal Reaksiyonları

Bir fotokimyasal olay temelde üç kısma ayrılmış idi.

1. Işığın absorplanması ile elektronik olarak uyarılmış molekülün oluşumu

2. Uyarılmış molekülü içeren ilk fotokimyasal süreçler (birincil süreçler)

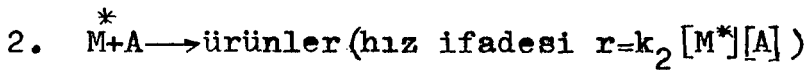
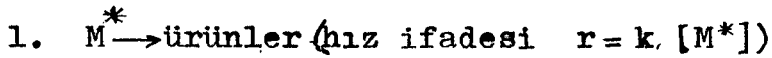
3. İlk süreçler tarafından oluşturulan türlerin (ikincil) reaksiyonları.

Önceki kısımda uyarılmış türler ve bunların iç dönüşümü ile ilgili süreçler görülmüştü. Şimdi de uyarılmış bir molekülün oluşturacağı reaksiyonlar incelenecektir.

Fotokimyasal reaksiyonlar genellikle ünimoleküler veya bimolekülerdir. Ünimoleküler reaksiyonlarda, elektronikçe uyarılmış molekül, başka cins moleküllerle etkileşmeksizin kimyasal değişmeye uğrar. Bu kimyasal reaksiyonlara ışımasız bozunma süreçleri gibi bakılabilir. Bağ kırılmaları (fotoliz) ve molekül içi yeniden düzenlemeler tipik ünimoleküler fotoreaksiyonlarıdır.

Bimoleküler fotoreaksiyonda, uyarılmış düzeydeki bir molekül, temel düzeydeki bir molekülle reaksiyona girer. Temel düzeydeki molekül, uyarılmış türü oluşturan molekülle aynı veya reaksiyon karışımındaki başka cins bir molekül olabilir. İki uyarılmış molekülün reaksiyonu ise pek nadirdir.

Buna göre unimoleküler reaksiyonlar ve bir A katkı maddesi içeren bimoleküler reaksiyonlar



şeklinde yazılabilir. Gaz fazındaki fotokimyasal reaksiyonlar, üretilen uyarılmış durumun titreşimsel içeriğine büyük ölçüde bağlıdır. Bu, düşük basınçlarda küçük moleküller bulunması halinde özellikle geçerlidir. Sonuç olarak reaksiyonun kuantum verimleri dalga boyuna önemli miktarda bağlıdır. Bununla birlikte, çözeltili içinde hızlı fotofiziksel süreçler çoğunlukla öyle bir durumdadır ki, sadece titreşim durulmasına uğramış en düşük singlet ve en düşük triplet haller kimyasal değişime uğrayacak kadar uzun yaşarlar; bu durumda reaksiyonların kuantum verimleri dalga boyundan bağımsızdır. Bir reaksiyonun kuantum verimi kimyasal verimle karıştırılmamalıdır, çünkü kuantum verimi düşük iken, eğer yan reaksiyonlar olmaz ve ışınlama da uzatılırsa kimyasal verim daha yüksek bile olabilir.

Elektronik olarak uyarılmış moleküller, uyarılma ile tipik olarak 300 kJ mol^{-1} 'e yakın bir enerji kazandıklarından, bunların reaksiyonları önemli miktarda aktivasyon enerjisi gerektiren çoğu termal reaksiyona göre genellikle sıcaklığa daha az bağımlılık gösterir. Bununla birlikte, şunu gözden uzak tutmamak gerekir ki, elektronik uyarma yeni bir elektron dağılımı ile sonuçlanır. Buna göre, bir molekülün uyarılmış elektronik

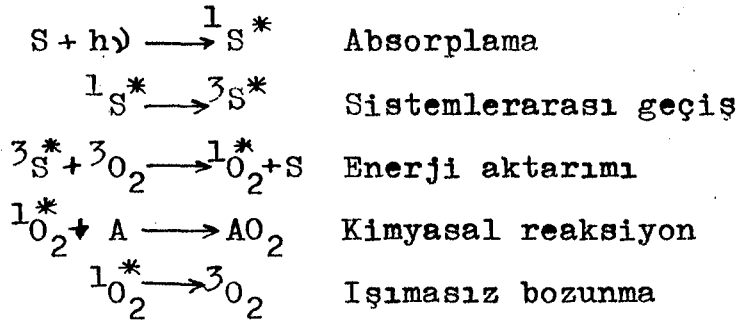
halleri temel durumdakine göre tümüyle farklı kimyasal özelliklere sahip olabilir ve bunlar aynı reaksiyonlara daha yüksek verimle uğramaktan çok genelde tümüyle farklı reaksiyonlara girerler. Bir molekülün uyarılmış elektronik halleri, temel durumdaki moleküle göre daha iyi yükseltgeyici ve daha iyi indirgeyici ajanlardır. Özelliklerdeki böyle önemli değişiklikler, uyarılma ile oluşan yeniden elektronik dağılım olayından ileri gelip, örneğin $^3(\pi, \pi^*)$ ve $^3(n, \pi^*)$ halleri vs., muhtemelen çok farklı özelliklere sahip durumdadırlar.

Fotosensitize reaksiyonlar enerji aktarımı içeren birincil süreçlerin veya reaktif araürünlerin ikincil reaksiyonlarının bir sonucu olarak ortaya çıkabilirler (Şekil 2.6 ya bakınız). Fotosensitize reaksiyonlar, genellikle direkt fotolizle elde edilenlerden farklı ürünler verirler. Sensitizasyon triplet-triplet enerji aktarımıyla yapıldığında, singlet durum reaksiyonları olmaksızın triplet reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Triplet haller aracılığıyla gerçekleştirilen reaksiyonlar için bir tanıma testi olarak triplet enerji aktarımıyla zehirlenme (tuzaklama, söndürme) yöntemi kullanılabilir.

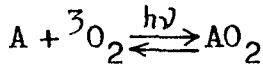
Fotokimyasal reaksiyonlar hem laboratuvarında hem de bütün gıda ve güç (atomik güç hariç) kaynaklarımızı sağladıkları doğada büyük sentetik öneme sahiptirler. ;

Aşağıdaki şekilde, fotosensitize edilerek yürüyen reaksiyonların mekanizmalarına örnek olarak iki farklı sistem verilmiştir.

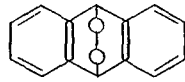
(a) Uyarılmış singlet oksijen oluşturan, enerji aktarımı aracılığı ile yürüyen sensitize yükseltgenmenin mekanizması



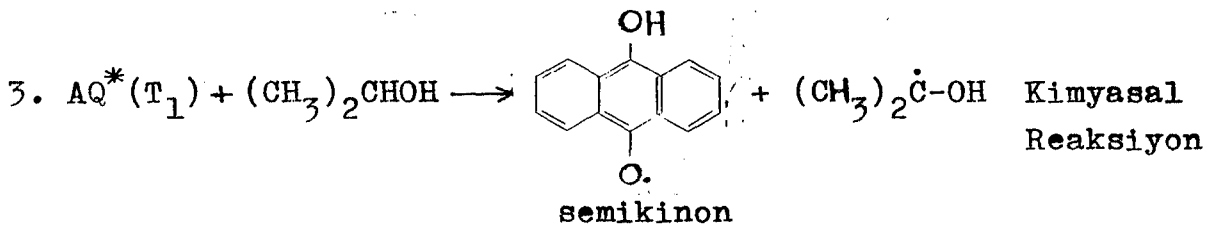
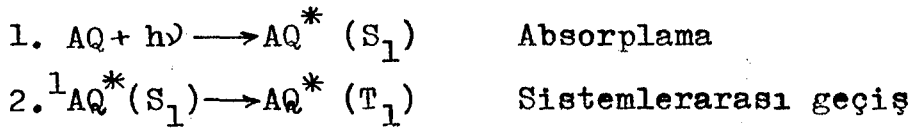
Net reaksiyon

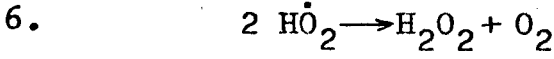
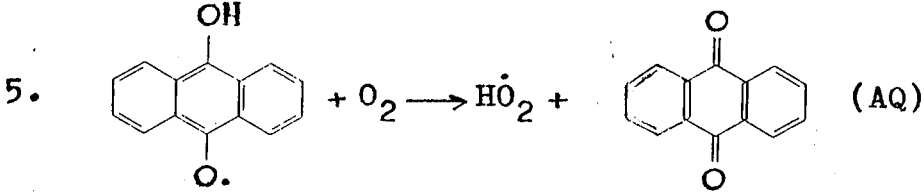
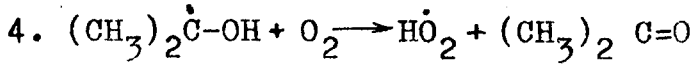


olup burada S sensitizörü, A ise oksijen akseptörünü ifade eder. A antrasen olduğunda, AO_2 şu molekülü temsil eder:



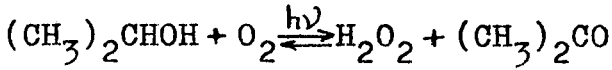
(b) İkincil reaksiyonların bir sonucu olarak sensitize yükseltgenmenin mekanizması (antrakınonla, AQ, sensitize edilen izopropanolün yükseltgenmesi)





İkincil
reaksiyonlar

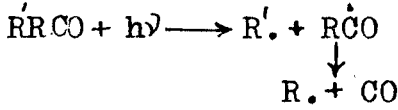
Net reaksiyon



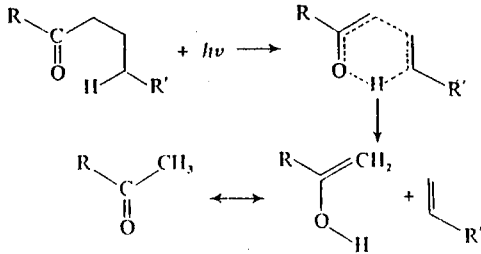
Şekil 2.6 Bazı fotosensitize reaksiyonların mekanizmaları

2.3.4.1 Ketonların Fotokimyasal Reaksiyonları

Alifatik ketonlar buhar fazında çeşitli tiplerde bozunmalara uğrarlar.



Norrish I tipi kırılma

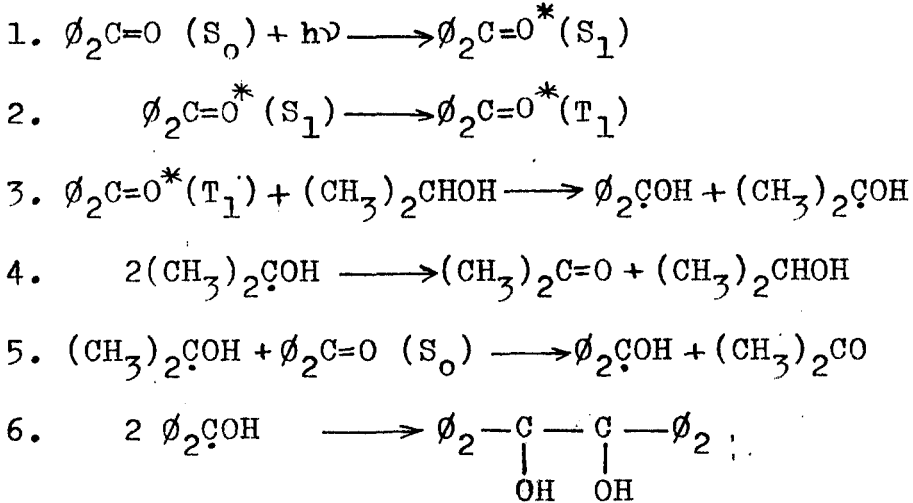


Norrish II tipi kırılma

Birinci reaksiyon Norrish I tipi kırılma olarak bilinir

ve çözelti fazında daha az etkindir.Örneğin 254 nm de uyarılan aseton için CO üretimine ait kuantum verimi oda sıcaklığında gaz fazında 0,25 iken,çözelti ya da sıvı fazda 10^{-3} ten de aşağılara düşer.Gaz fazında alkil radikalleri değişik olefinler ve parafinik hidrokarbonlar vs. üreten çeşitli ikincil reaksiyonlara girerler.Alifatik ketonun bir hidrojen atomuna sahip olması durumunda Norrish II tipi kırılma ortaya çıkar; hatırı sayılır miktarda delil yukarıdaki ikinci reaksiyonda görülen altı üyeli halkasal ara ürününün varlığını desteklemekte ve hem gaz fazında hem de çözeltide $^3(n,\pi^*)$ halinin reaktif olduğunu göstermektedir.

Havası giderilmiş alkolik çözeltilerde benzofenonun fotoindirgenmesi birçok araştırmaya konu olmuş olup,gözlenen sonuçların çoğu aşağıdaki mekanizma ile açıklanabilmektedir.



Benzofenonun yok olma kuantum verimi düşük konsantrasyonlarda bir (1) olup,yüksek konsantrasyonlarda iki (limit) değerine ulaşır.Bu olgu yukarıda verilen mekanizmaya göre açıklanabilir,çünkü düşük konsantrasyonlarda $k_4 [(CH_3)_2\dot{C}OH] \gg k_5 [\phi_2C=O (S_0)]$ olduğu zaman

$$-\frac{d[\phi_2C=O (S_0)]}{dt} = I_a$$

yani kuantum verimi birdir. Bununla birlikte, $k_5[\phi_2C=O (S_0)]$ değerinin $k_4[(CH_3)_2COH]$ değerinden çok büyük olduğu durumlarda

$$-\frac{d[\phi_2C=O (S_0)]}{dt} = I_a + k_5[(CH_3)_2COH][\phi_2C=O (S_0)]$$

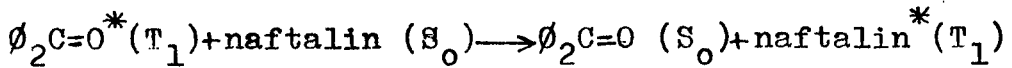
olup, $\phi_2C=O^*(S_1)$, $\phi_2C=O^*(T_1)$ ve $(CH_3)_2COH$ için durgun hal yaklaşımının uygulanmasıyla, dördüncü basamağı ihmal ederek,

$$I_a = r_2 = r_3 = r_5 = k_5[(CH_3)_2COH][\phi_2C=O (S_0)]$$

böylece,

$$-\frac{d[\phi_2C=O (S_0)]}{dt} = 2 I_a$$

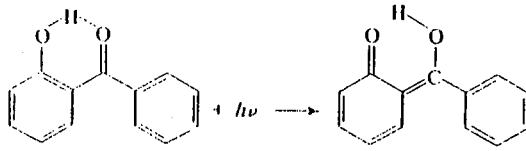
elde edilir, yani yüksek benzofenon konsantrasyonlarında benzofenonun tükenme kuantum veriminin iki olacağı söylenebilir. Triplet-triplet enerji aktarımından dolayı naftalin ile söndürme olayı, yani şu reaksiyon,



fotoindirgenmeden $\phi_2C=O$ nun triplet halinin sorumlu olduğunu göstermiştir. Benzofenonun en düşük triplet düzeyi, oksijenin elektrofilik olduğu bir $^3(n, \pi^*)$ halidir. T_1 in bu $^3(n, \pi^*)$ hali, diğer ketonlarda da sikloheksan gibi çözücülerde bile kolayca fotoindirgenmeye uğrayabilir. Bununla birlikte, T_1 in bir $^3(\pi, \pi^*)$ hali olduğu 2-asetonafton ve 1-naftaldehit gibi bile-

şiklerle fotoindirgenme, yalnızca tri-bütil kalay hidrür gibi kuvvetli indirgeyici ajanların varlığında gerçekleştirilebilir.

2-Hidroksi,2-amino ve 2-metil benzofenon düşük fotoindirgenme verimlerine sahiptir.Bu türevlerle,izotopik ölçümleri de içeren çeşitli deliller,aşırı fotokararlılığın tersinir molekül içi hidrojen kapma olayından ileri geldiğini göstermektedir. 2-Hidroksi benzofenon için reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşiyor olmalıdır:

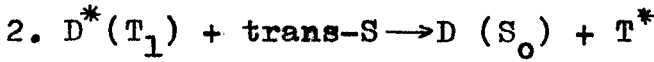
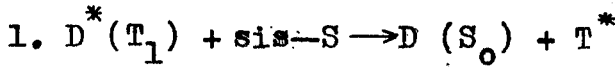


Altı üyeli halkaya ve Norrish II tipindeki sürece benzerliğine dikkat ediniz.o-Hidroksi benzofenonlar ultraviyole ışınmasını çok etkin bir şekilde dağıttıklarından plastiklerde ultraviyole absorplayıcı "siperler" olarak kullanılırlar.

2.3.4.2 Fotokimyasal İzomerleşmeler ve Yeniden Düzenlenmeler

Çok sayıda,değişik izomerleşmeler ve moleküler düzenlenmeler fotokimyasal yolla gerçekleştirilebilir.Substitüe etilenlerin sis-trans izomerleşmeleri en basit örnekleri oluştururlar.Etilenin (π, π^*) durumundaki en düşük singlet ve triplet hallerinin potansiyel enerjileri 90° bükülmüş konfigürasyon için minimum değerdedir.Böylece düzlemsel temel durum moleküllerinin yine düzlemsel uyarılmış hallere çıkarılmasının hemen ardından dik konfigürasyona gelme eğilimindedirler ve substitüe etilenler için nihai bozunma sis veya trans izomerlerin oluşmasıyla sonuçlanır.sis-trans İzomerleşmesi triplet-triplet enerji

aktarımının bir sonucu olarak kolayca sensitize edilebilir. Daha fazla incelenen başka bir örnek de stilbenin *cis*-*trans* izomerleşmesidir. Triplet enerji donörleri ya *cis* veya *trans* stilben varlığında uyarıldıklarında, uzunca bir ışınlamadan sonra, *cis*-*trans* oranında hiçbir değişikliğin oluşmadığı bir fotostasyonel hal (photostationer state, pss) elde edilir. Bu olay aşağıdaki mekanizma ile açıklanabilir:



Burada T^* stilbenin en düşük (bükülmüş durum) triplet halidir. Madem ki fotostasyonel bir hale uyarılmıştır, o halde

$$\frac{d[\text{cis-S}]}{dt} = k_3[T^*] - k_1[\text{cis-S}]_{\text{pss}} [D^*(T_1)] = 0 \quad (2.22)$$

ve

$$\frac{d[\text{trans-S}]}{dt} = k_4[T^*] - k_2[\text{trans-S}]_{\text{pss}} [D^*(T_1)] = 0 \quad (2.23)$$

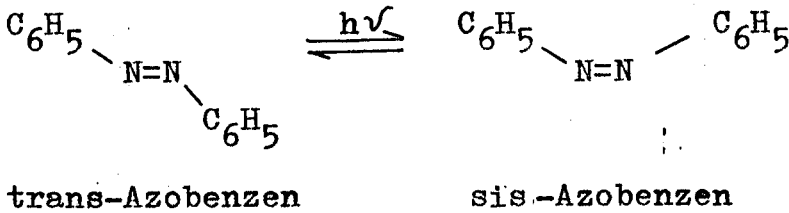
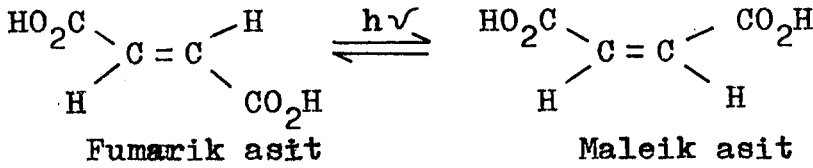
2.22 eşitliği 2.23'e bölünerek

$$\left(\frac{[\text{cis-S}]}{[\text{trans-S}]} \right)_{\text{pss}} = \frac{k_2 k_3}{k_1 k_4} \quad (2.24)$$

elde edilir. k_3/k_4 oranı T^* triplet halinin ya *cis* veya *trans* izomere bozunduğu relatif verimleri ifade eder. k_2/k_1 oranı

ise herbir izomere triplet-triplet enerji aktarımında söz konusu olan hız sabitlerinin oranını temsil etmektedir. Elektronik enerji farklılığı büyük olduğunda, bu değerler farklı donörler için büyük bir olasılıkla eşit olmalı ve buna göre donör ne olursa olsun, yüksek enerjili olduğu takdirde sabit bir $(k_3/k_4)_{\text{pss}} = k_3/k_4$ değeri vermelidir. Bu husus deneysel yollarla doğrulanmıştır. Bununla birlikte, donörün ve T^* in düzeyleri birbirine yakın değerlerde olduğunda, cis veya trans-stilbene enerji aktarımında hız sabitleri değişmekte ve yukardaki oran cis-izomerin lehine bir farklılık göstermektedir.

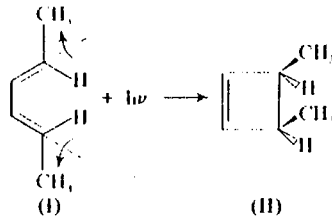
Geometrik izomerleşme birçok olefinik bileşik için tipik fotoreaksiyondur. Başka bazı basit alkenlerde de, stilbende olduğu gibi, trans izomeri enerji absorplayarak cis izomeri oluşturur. Böylece ışığın absorplanmasıyla trans izomerinin termodinamik olarak daha kararsız olan bir başka izomere (cis) dönüşmesinin sağlandığı bu tekniğe "optik pompalama" adı verilir.



Alkenlerin çoğunun fotoizomerleşme tepkimeleri bir triplet fotosensitizör varlığında yürür. Substrat izomerler triplet düzeyine uyarılır, sonra farklı hızlarda bozunularak (yukarıda cis-ve trans-stilben örneğinde değinildiği gibi) trans ve cis

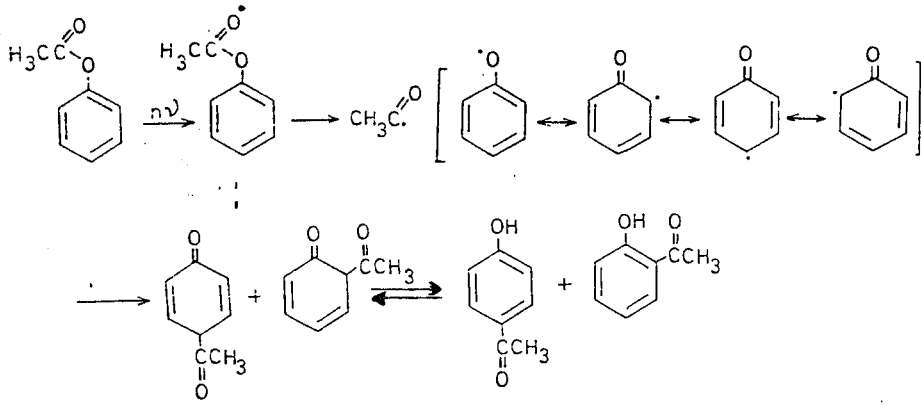
izomerlerine dönüşür. Elbette ki ürün karışımı alkenlerin yapısına olduğu kadar, substrat ve sensitizörün bağlı triplet enerjilerine de bağımlıdır.

Konjuge dienler, perisiklik mekanizmanın ele alındığı kısımda belirtildiği gibi, Woodward-Hoffmann kurallarına uygunluk arzeden stereospesifik mekanizmalarla yürüyen ve elektrosiklik reaksiyonlar olarak bilinen genel reaksiyon sınıfına giren valens izomerleşmelere uğrarlar. Aşağıda verilen örnek reaksiyonda, trans-trans-heksa-2,4-dien (I) münhasıran cis-3,4-dimetil-siklobüteni (II) oluşturmak üzere fotokimyasal bir dönüşüme uğramaktadır. Gerçekten de, eğer 2. ve 5. atomlar arasındaki bağın oluşumu esnasında, gruplar gösterildiği gibi zıt yönde bir dönüş yaparlarsa, I den sadece ve özellikle II elde edilir.

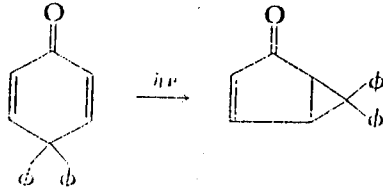


Termal elektrosiklik reaksiyonlar da stereospesifiktir, fakat aynı bileşikten çıkarak fotokimyasal ve termal yolla ürün elde edildiğinde, bu iki ayrı tür reaksiyon istisnasız her zaman zıt stereokimyasal yollarla gerçekleşir. Bu stereokimyasal reaksiyonlar, herhangi bir eşzamanlı reaksiyonda hatırlanacağı gibi orbital simetrisinin korunması gerekliliğinin bir sonucu olarak ortaya çıkarlar.

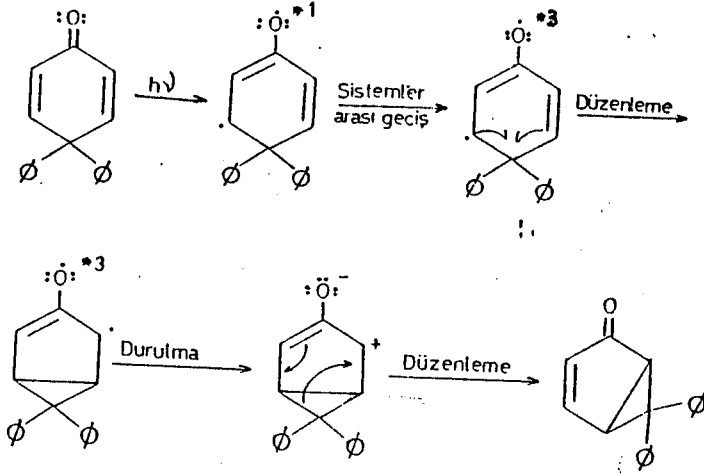
Moleküler düzenlenmeler de yine fotokimyasal olarak yürütülebilir. Örneğin fenolik esterler ışınlanma ile yeniden düzenlenerek orto ve para açıl fenolleri verirler (Foto-Fries düzenlenmesi).



İlginç bir fotodüzenlenme de 2,5-sikloheksadienonun ışınlanması ile gerçekleşir.

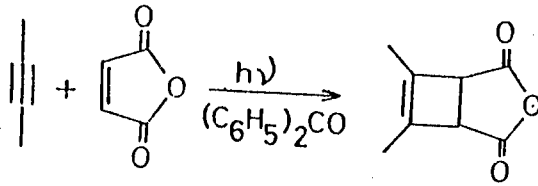


Bu dönüşüm araştırılmış ve karmaşık bir mekanizma ileri sürülmüştür. Buna göre $n \rightarrow \pi^*$ singlet uyarılmış düzeyi sistemlerarası geçişle triplet düzeyine dönüşür. Bu aşamada bağ düzenlenerek üçlü halka oluşturulur. Fakat bu halka son ürününden farklıdır. Son ürün, bu halkanın tekrar düzenlenmesi ile oluşur.

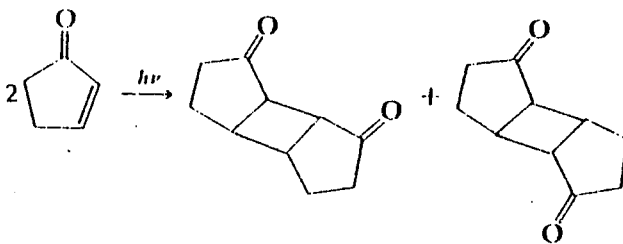


2.3.4.3 Fotokimyasal Siklokatılmalar

Alkenlerin ve alkinlerin fotokimyasal siklokatılmaları ile dört üyeli halkaların oluşumu sentetik olarak yararlı bir reaksiyondur. Örneğin benzofenon sensitizörü varlığında aşağıdaki fotosiklokatılma bilinen bir reaksiyondur.

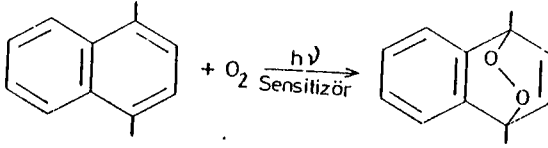


Bu tür fotokimyasal reaksiyonlarda birçok ilginç bileşik elde edilebilir. Ancak böyle tepkimelerde her zaman fotosensitizöre gereksinim duyulmaz, örneğin



böyle bir reaksiyondur.

Diğer bir ilginç siklokatalıma tepkimesi, oksijenli ortamda, triplet sensitizör olarak metilen mavisi kullanarak, uygun dien veya polienlerin ışınlanması ile gerçekleşir. Moleküler oksijen normal olarak triplet temel düzeyindedir. Uyarılmış düzeyi ise singlet oksijendir. Oluşan bu singlet oksijen diene katılır ve endoperoksit ürününü oluşturur.



Yeri gelmişken belirtmekte yarar vardır; singlet oksijen biyolojik reaksiyonlar için oldukça önem taşır. Çünkü singlet oksijenin proteinlerin, nükleik asitlerin ve diğer önemli biyolojik moleküllerin normal fonksiyonlarını bozduğu ileri sürülmektedir.

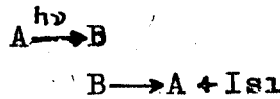
epoyce incelenmişse de^(33.34) organik fotoelektrokimyasal enerji dönüşüm olanakları henüz baştan başa değerlendirilmiş durumda değildir.

TABLO 3.1

Güneş enerjisinin organik fotokimyasal çevrimlerde kullanılması için gerekli koşullar

Koşul

Yorum



(1) A maddesi UV veya görünür ışığı absorplamalı ya da sensitize edilmelidir.

-Kullanışlı aralık 300-700 nm (40-90 kcal/einstein) olup gelen güneş ışığının yaklaşık % 50 sini oluşturur.

(2) B fotoürünü rekabete girerek absorplama yapmamalı ya da senzitizedörü söndürmemelidir.

-B fotoürünü 300-700 nm aralığında absorplama ile A ya dönme eğiliminde olmamalıdır.

(3) A→B reaksiyonu için kuantum verimi bire yakın olmalıdır.

-Molekül içi reaksiyonlar moleküllerarası olanlara göre baskın olmalıdır.
-Luminesans olayı rekabete girmemelidir.

(4) A→B reaksiyonu büyük bir pozitif temel durum entalpisine sahip olmalıdır.

-ΔH in 10-30 kcal/mol olduğu valens izomerleşmeler bilinmektedir.

(5) B fotoürünü kinetik kararlılığa sahip olmalıdır.

-Küçük halkaların meydana geldiği ve/veya konjugasyonun engellendiği reaksiyonlar seçilmelidir.
-Seçilen izomerleşmelerde orbital topolojisi sınırlamaları B→A yı engeller.

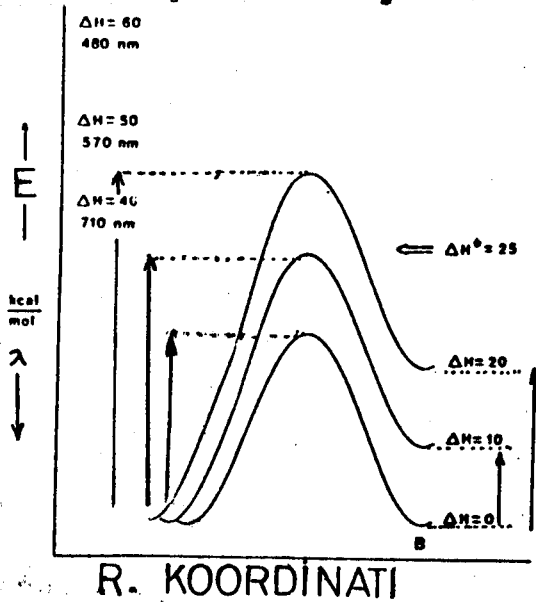
(6) $A \xrightarrow{h\nu} B$ çevrimine dışarıdan yapılacak bir kimyasal kontrol ile, $B \rightarrow A$ başlatılabilmelidir.
(7) A (B) maddeleri pahalı olmamalıdır.

(8) Maddeler tehlikeli ya da kullanılması güç olmamalıdır.

- 50-100° deki tersinmeler yararlı olacaktır.
- Metal veya asit katalizörler uygun olabilir.
- Nihayetinde pratikte (endüstride ve günlük yaşamda) kullanılmaya elverişli olmalıdır. Bu nedenle maliyeti olabildiğince düşük olmalıdır.
- Zehirli veya özel atmosfer ya da basınç gerektirecek kimyasal maddelerden sakınılmalıdır.

Yukarıdaki tabloda güneş enerjisinin verimli fotokimyasal dönüşümü için önemli bazı ölçütler ve halkalı organik ısı depolama sistemleri için geçerli yorumlar özetlenmiştir. Bütün bu koşullar en elverişli seçenek olarak izomerlerin dönüşümünü ortaya koyar. Gerçekten, uygun şekilde seçilmiş organik izomerleşme sistemleri, küçük halkalarda bağ açısı gerilimi oluşması veya π sistemlerinde rezonans kararlılığının kaybı nedeniyle önemli depolama entalpilerine sahiptir. Termodinamik kararlılık, orbital topolojisi veya fotoürünlerde kinetik kararlılık sağlayan simetri kısıtlılıkları ile kontrol altında tutulabilir. Bu kontrol gerçekleştirilebildiği takdirde, çevirim sistemlerinde büyük bir dezavantaj olan geri reaksiyon sorununa da bir çözüm bulunmuş olur. Ancak sorun bu cümlelerle ifade edilebildiği kadar basit değildir. Zira Şekil 3.1 den de görüleceği gibi genellikle yüksek depolama entalpilerine sahip

A→B reaksiyonlarına ilişkin aktivasyon enerjisi de oldukça yüksektir. Bu durumda A substratının yüksek depolama kapasitesine sahip B fotoürününe dönüşmesi yüksek enerjili fotonların kullanımını gerektirmektedir. Halbuki güneş ışınları yüksek enerjili fotonlar açısından fazla yoğun değildir. Şu halde güneş enerjisinden yararlanarak uygun A→B çevirim sistemlerinin geliştirilmesindeki en temel sorun, güneş ışınlarının en yararlanılabilir enerji bölgesinde gerçekleşebilen fotoizomerleşmelerin saptanmasıdır.



Şekil 3.1. Değişik uyarılma ve depolama enerjilerine sahip kuantal bir fotokimyasal dönüşüm için enerji diyagramı.

Bu durumda olası çevirim sistemlerinin yakın UV (λ :200-400 nm, E:150-70 kcal/mol) ve görünür (λ :400-800 nm ve E:70-35 kcal/mol) bölgede gerçekleşebilen A→B izomerleşmeleri arasından seçilmesi gerekmektedir. Bu ise, kuşkusuz çevirim sonrası elde edilen enerjinin çok yüksek olmayacağı anlamında yorumlanabilir. Özetle, günümüzde bu alanda yapılan araştırmalarda temel amacın güneş ışınlarının yararlanılabilir bölgesinde gerçekleşen ve koşullar elverdiğince en fazla enerji depolayabilen A→B izomer çiftlerinin

saptanması olduğu belirtilebilir.

Bu problem çözüldüğü takdirde kuşkusuz ikinci temel sorun, B fotoürünü en verimli şekilde A ya dönüştürerek enerji elde edebilmenin yollarını araştırmaktadır. Zira, çoğu kez $A \rightarrow B$ fotoizomerleşmesine ilişkin sorunlar çözülmüş olsa dahi, $B \rightarrow A$ dönüşümünün en verimli şekilde gerçekleştirilmesi henüz çözümlenmemiş olabilir.

Bu bölümde yukarıda değinilen amaca yönelik elverişli reaksiyon tipleri, substratlar ve yararlı kimyasal sistemler sunabilecek, olası mekanizmalar üzerinde durulacaktır. Ayrıca ılımlı kromoforların ne gibi yöntemlerle görünür ışığa aktif hale getirebileceği de ele alınacaktır.

3.2 DESTEKLEYİCİ ARAŞTIRMALAR

Fotokimyasal reaksiyonlarda depolanan entalpilerin saptanmasına ilişkin araştırmalarda "Fotokalorimetri" tekniği ile, ışıkla endüklenen bazı reaksiyonların kimyasal ısı etkileri inceleme konusu olmuştur. (30-34) Buna göre, geleneksel bir kalorimetre hücrelerinde ışınlamayla absorplanan ya da salınan ısılar, ışık absorplayıcı fakat fotoinaktif bir standarda göre ölçülmüştür. Bu yolla ölçülen birkaç temel durum entalpisi değişikliğinde, ışığın kimyasal enerjiye dönüşme verimini gösteren Q değeri ve söz konusu organik izomerleşme için depolanan entalpi Tablo 3.2 de gösterilmektedir. (Bu teknik nispeten basit aygıtlar gerektirir ve ortam sıcaklığında ya da diğer sıcaklıklarda termodinamik veriler elde etmekte büyük yararı vardır. Verimi yeterli olan fotoreaksiyonlar için 10 kcal/mol değerini aşan depolanmış entalpiler, geri reaksiyon çok iyi incelenmeden bile güvenilir bir şekilde saptanabilir. Böylece elverişli potansiyele sahip reaksiyonlar araştırılabilir.)

TABLO 3.2

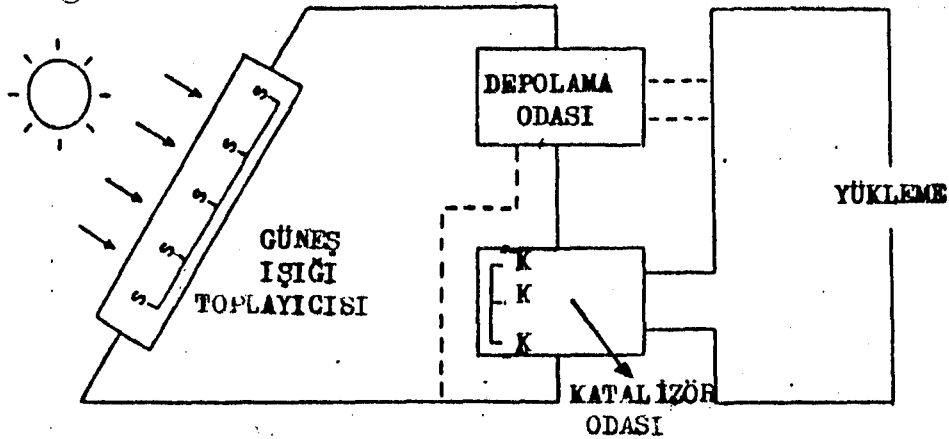
25°C de bazı fotokalorimetrik reaksiyon ısıları⁽³³⁾

Reaksiyon	Uyarılma dalga boyu (nm)	ϕ^a	$\Delta H(\text{kcal/mol})$	$Q(\%)^b$
Azobenzen (trans-sis).	546	0,45	11,7 \pm 1,3	10,0
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3} \longrightarrow \text{Fe}^{+2}$	446	0,98	-12,8 \pm 0,7	19,6
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{I}_2$	336	0,49	-15,6 \pm 2,0	5,9

a:Uyarılma dalga boyundaki kuantum verimi

b:Depolanmış entalpinin mutlak değerleri için modifiye edilmiş Calvert Q değeri⁽²⁶⁾: $Q = 100 \Delta H \phi / E_{h\nu}$

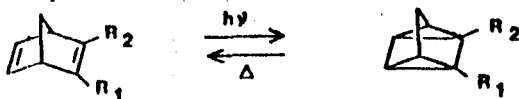
Bu konuda sağlanan diğer yardımcı gelişmelerde bir güneş-termal fotokimyasal enerji aktarıcısında kullanılabilir özellikle kimyasal bileşikler için sistem dizaynı araştırılmıştır. Şekil 3.2 de de böyle bir sistem için genel kabul görmüş bir plan gösterilmektedir.



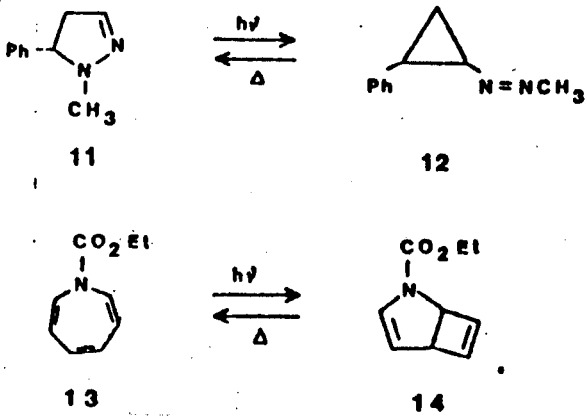
Şekil 3.2

S : Fotosensitizör

K : Katalizör



	R ₁	R ₂	
1	H	H	2
3	H	CO ₂ M _e	4
5	CO ₂ H	CO ₂ H	6
7	CO ₂ M _e	CO ₂ M _e	8
9	CO ₂ M _e	C ₆ H ₅	10



Oldukça önem taşıyan bir araştırmalar serisinde de, fotokimyasal bir dönüşmeyi aktiflemek ve sonradan da tersine çevirmek için gerekli prototip ışık absorplayıcılar ve katalitik elemanlar geliştirilmiştir. Hautala ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada norbornadienin kuadrisiklene izomerleşmesinde (1→2) ışık devşirici ve enerji aktarıcı olarak görev yapan, polimerlere bağlı konumda bir seri sensitizör hazırlanmıştır. Bu reaksiyonu (1→2) yeterli heterojen sensitizasyon ile yürütmekte, polistrene takılı keton kromoforlar (ArCOAr) kullanılmıştır.⁽³⁵⁾ Öte yandan King ve arkadaşlarınınca yapılan bir çalışmada da, 2→1 prototip geri reaksiyonun hızını ve kimyasal verimini, endükleyip kontrol eden geçiş metal katalizörleri üzerinde durulmuştur.⁽³⁶⁾

3.3 REAKSİYONLARIN SEÇİMİ

Gizli ısı depolayan organik fotoizomerleşmeler sınıflara ayrılabilir. Geometrik izomerleşmeler⁽³⁷⁾ genelde doğrudan ışınlama veya fotosensitizasyonla yürütülebilen, oldukça verimli reaksiyonlardır. Bu izomerleşmelerin birçoğu görünür bölgede absorplama yapan sensitizörler kullanarak endüklenebilir; bunların birkaçı üzerinde epey ayrıntılı çalışma yapılmış bulunmaktadır

(örneğin stilbenler, $\text{PhCH}=\text{CHPh}$, gibi)⁽³⁷⁾ Ancak geometrik izomerleşmelerde depolanan enerji genelde düşüktür (<10 kcal/mol). Tablo 2 den hatırlanacağı gibi, orta derecede foton enerjisi depolayabilen azobenzenin dönüşümü, bu durumda üzerinde durulmaya değer gözükmetedir.^(33,38) Eğer fevkalâde uzun dalga boylarından verimli şekilde yararlanılabilirse, bu küçük entalpi depolamaları bir dereceye kadar kazanç sağlayabilir.

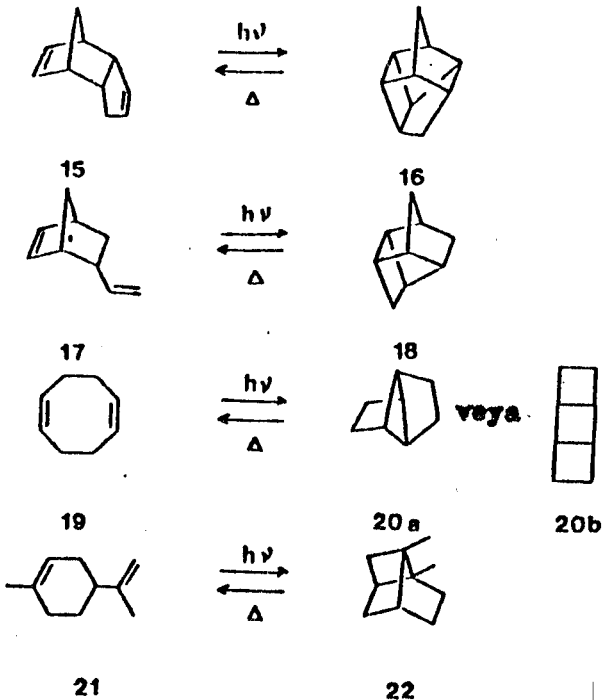
Daha yüksek değerlerde entalpi depolamaları (>10 kcal/mol) daha ziyade valens izomerleşmeler için geçerlidir. Bu reaksiyonlar, geçen bölümde ana perisiklik reaksiyon grupları olarak verilen sigmatropik kaymalar⁽³⁹⁾, elektrosiklik reaksiyonlar ve siklokatılmalar⁽⁴⁰⁾ olarak sınıflandırılmış olan iskeletteki yeniden düzenlenmelerdir. Bunlardan ilk ikisi foton enerjisinin depo edilmesi açısından pek ilgi uyandırmamış olmasına karşın, termal olarak tersinir nitelikte bir sürü fotokimyasal reaksiyon içerirler. Sigmatropik büzülme ile $(11 \rightarrow 12)$ ⁽⁴¹⁾ küçük halka oluşumundan dolayı bir miktar enerji depolanır. Elektrosiklik dönüşümler de inceleme konusu olmuştur (13,14 izomer çiftleri).⁽⁴²⁾ Bu dönüşüm için depolama kapasitesi 63 cal/gr olup, elverişli sıcaklıklarda termal tersinirlik gerçekleşmekte ve verim düşük de olsa ($\phi=0,01$), ileri reaksiyon görünür ışıkla (458 nm) yürütülebilmektedir.

Enerji depolayabilen fotokimyasal siklokatılma örnekleri , başka gruplara bağlı antrasenlerin valens izomerleşmesi ile^(30,43) enon⁽³¹⁾ ve stiren⁽⁴⁴⁾ kromoforların iç siklokatılmalarını (internal cycloaddition) içermektedir. Yüksek bir verimle "400 nm lik bariyeri" aşabilen ilk valens izomerleşme norbornadienin dönüşümü $(1 \rightarrow 2)$ idi. Bu sisteme ilişkin ilk önemli gelişmeler (1) bir türevin gergin yapıda bir izomere ilk dönüşümünü⁽⁴⁵⁾

(5→6), (2) 1→2 dönüşümünü kullanarak fotosensitizasyonun ilk uygulamalarından birini⁽⁴⁶⁾ ve (3) reaksiyon için mükemle yakın genellik gösteren substitüe norbornadien dönüşümlerini (7→8,9→10 gibi) içermektedir.

3.4 SUBSTRATLARIN SEÇİMİ

Gizli ısı depolama araştırmalarında, depolamada kullanılacak maddelerin fiyatı ve ulaşılabilecek enerji depolama çevrimi sayısı gibi ekonomik faktörler büyük önem taşır. İlk hesaplamalar, pratik bir fotokimyasal çalışma akışında ortaya çıkacak maliyetin pek de iç açıcı olmadığını göstermektedir.^(30,32) Kuşkusuz, başlangıç düzeyindeki gelişim çabaları için ekonomik önceliklerin pek kısıtlayıcı olmaması gerekiyorsa da, böyle bir yolla enerji sorununa katkıda bulunabilmesi için bu katkının pratik değeri, araştırmada kullanılacak kimyasal maddelerin bol ve ucuz olup olmadığını da göz önüne almayı şart koşar. Enerji depolayıcı fotoreaksiyonlara girdiği bilinen endüstriyel kimyasal madde sayısı öyle pek fazla değildir.



Disiklopentadien (15) gazyağı ve naftanın termal parçalanmasıyla bol miktarda elde edilir. Reçine ve haşerat ilaçları yapımında kullanılan bu madde, pek fazla zehirli olmayıp tersinerek siklopentadiene monomerleşme hızının önemli olduğu 120°C ye kadar kararlıdır. (47) Bütadienin metal katalizli oligomerleşmesi ile elde edilen bir dimeri olan 1,5-siklooktadien (19),^{*} lastik üretiminde ve alevlenmeyi geciktirici madde eldesinde kullanılmaktadır. Limonen (21) ise doğada yaygın olarak bulunan bir madde olup, rasemik karışımı dipenten olarak bilinir.^{**} Turunçgillerde bol miktarda bulunduğu için, turunçgil endüstrisinin bol bulunan bir atık ürünüdür. Bu maddenin temel endüstriyel yararı yapıştırıcı imalinde kullanılmasıdır. Zehirsiz olup, kanserojen de değildir. (48) Maliyet açısından da kullanıma elverişli bir substrattır. (49)

Monomeri olan siklopentadienle birlikte, disiklopentadien Diels-Alder katılmalarıyla norbornadieni elde etme yolunda büyük olanaklar sağlar. Ana bileşik (1), bütadien katılma ürünü 17 ve 6,7 serileri (siklopentadien-2-bütindiol katılması ile ele geçer) bu olanaklar arasındadır.

İstenilen özellikte bir sensitizör varlığında UV ışınlanması ile, bütün bu mevcut ya da elde edilebilir bolluktaki kimyasal maddelerin, benzeri reaksiyonların yapılmakta olduğu (49) limonenin dönüşümü (21 22) ve henüz hakkında sonuçlanmış yayınlar bulunmayan 19→20b izomerleşmesi hariç tutulursa, valens izomerleşmeleri bilinmektedir. (40) Bu izomerleşmelerin tamamı

* Oligomerleşme: Kısa zincirli polimer oluşturma işlemi.

** Rasemik karışım: Düzlem polarize ışığı sağa ve sola çeviren optik izomerlerin yarı yarıya bir karışımı olup, optikçe aktiflik göstermez.

$2\pi+2\pi$ tipinde olup, genellikle geçiş metalleriyle katalizlenen bir geri reaksiyona sahip olma avantajını paylaşırlar. (36,50) Tam olarak saptanamamışsa da entalpi depolama kapasitelerinin büyük olması beklenir.Örneğın bir benzeri için elde edilen verilere dayanarak 15→16 dönüşümü için ΔH , 16 kcal/mol (120 cal/gr) olarak kestirilebilir.İzomerleşebilir substratların çoğı orta derecede uçuculuğıa sahip sıvılarla kolayca kullanılır.

3.5 MEKANİZMA SEÇİMİ

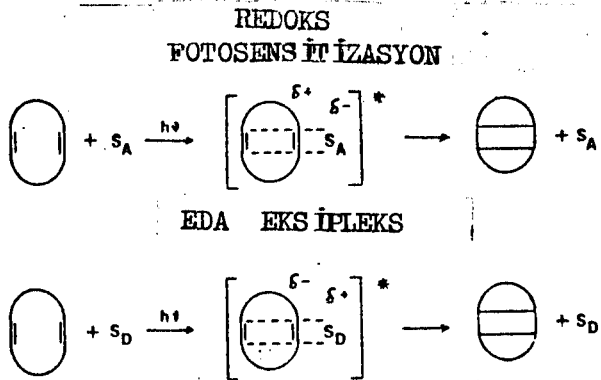
Bir önceki kısımda, enerji depolayıcı bir sistemde kullanıma büyük ölçüde uygun bazı kimyasal maddelere değinilmişti. Her ne kadar söz konusu fotokimyasal yöntemler geleneksel nitelikte de olsa, seçilen endüstriyel öneme sahip kimyasal maddelerin oluşturduğu kromoforlar görünür ışıkla çalışabilme bakımından oldukça önemlidirler. Bu kısımda ise yakın zamanlarda elde edilen laboratuvar sonuçlarına göre iki fotosensitizasyon yöntemine değinilecektir. Bu mekanizmalar, oluşan uyarılmış komplekslerin klasik davranışlarını, elektron aktarımını ve nihayet enerji aktarımını ifade ederler.

3.5.1 Eksipleksler İçeren İzomerleşme

Uyarılmış bir kompleksin eşlik etmesiyle endüklenen bir substrattaki bağ düzeni değışiklikleri izomerleşmeye yol açabilir. Konjuge dienlerin (51,52) ve siklopropanların (53) geometrik izomerleşmesi, sülfoksitlerin (54) ise optik izomerleşmesi bu tür eksipleksler yoluyla gerçekleşir. İzomerleşmenin meydana gelmesinin elektriksel polarlaşmadan ileri gelen tipik bir etki olduğu düşünülebilir. Burada önemli olan nokta, elektron

verici (donör) veya çekici (akseptör) türler yaklaşarak pertürbe (tahrik) ettiği için konjuge olmayan dienlerde bağlanma değişiklikleri oluşmasıdır.

Yapılan bir çalışmada dienlerdeki elektron yoğunluğunda bir kayıp ya da artış olduğu durumlarda transannüler bağlanmada bir artış gözlenmiştir. (55) Bu durum, moleküler orbital simetrisi ve popülasyonunun gerektirdiği genel bir sonuçtur. Uyarılmış elektron donörü ve akseptörleri ile pertürbe edilen dienler üzerinde yapılan hesaplamalarda (Şekil 3.3) transannüler π bağ derecesinde aşağı yukarı % 25 lik önemli artışlar gözlenmiştir. Eğer polarlaşmış, kısmen de transannüler olarak bağlanmış elektron donör-akseptör eksipleksinin* (EDA eksipleks) daha sonraki durulması valens izomer oluşmasına yol açarsa izomerleşme mekanizması tamamlanmış olur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3

Çeşitli substratlarla (1,15,17,19 ve 21 gibi) yapılan deneyler göstermiştir ki, kullanılan uyarma enerjisi aralığı ne olursa olsun ($E_{\infty} = 68-90$ kcal/mol), bazı durumlarda yavaş da olsa, tüm substratlar söndürücü görevi yapabilmişlerdir. Yani düşük foton enerjisinin, bir EDA eksiplekste substratın bağlanmasına yol açan redoks itici kuvvetiyle bir ölçüde telafisi mümkündür.

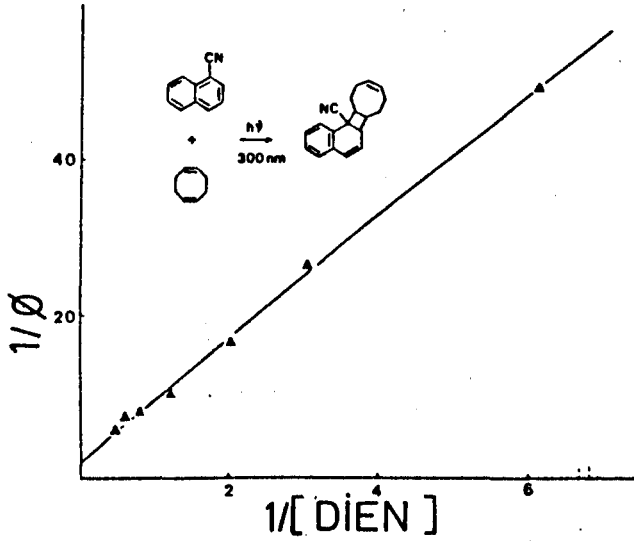
* Eksipleks: Kuvvetli elektron verici veya alıcı sensitizörlerin oluşturduğu kompleks.

Elektron donörü dienler ve akseptör sensitizörler arasında eksipleks oluşumuna ilişkin doğrudan kanıtlar, polar olmayan bir çözücü kullanılan deneylerle elde edilmiştir. Sikloheksan içersinde yapılan söndürme, sensitizör fluoresansına nazaran daha zayıf ve kırmızıya kaymış yeni bir ışımaya sonuçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, şimdilerde polar bir eksipleksin polar olmayan bir çözücüde iyonik olmayan ve ışımali ayrışması ile polar çözücüde serbest radikal iyonlar vermek üzere elektron aktarımının (iyonik fotoayrışma) yerine getirilmesi ile ilgili olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. (56,57)

Gerçekte, bu donör substratların istenen ölçüde kompleksleşme ve polarlaşmaları sağlanmışsa da, eksipleksler yoluyla fotoizomerler oluşturdukları kanıtlanamamıştır (16,18 ve 20a'nın oluşumunda kuantum verimleri 0,01 den de düşüktür). Bununla birlikte aromatik nitrillerin ve dienlerin ışınlanmaları önemli ipuçları vermiştir. Fotosensitizörün olayla doğrudan ilişkisi 19-siyanonafталin çiftinin bir katılma ürünün izole edilmesiyle saptanmış olup (Şekil 3.4), diğer nitril-dien çiftleri için de sensitizörün ortadan kaybolması gözlenmiş ve kuantum verimleri yaklaşık 0,5 düzeyinde (yani yüksekçe) bulunmuştur. Bu çalışma serisi, eksipleks izomerleşmelerine tercih edilen eksipleks fotokatılmanın, özellikle aromatik nitriller ile alkenlerin çeşitli kombinasyonlarında öncelikli olduğunu göstermiştir. (58)

Öte yandan, EDA eksipleks oluşumunun diğer yolu olan elektron çekici substratlar ve elektron verici sensitizör kullanıldığı durumlar için, 7 ve 9 numaralı substratlarla yapılan bir seri çalışmada, her ne kadar diğer seride elde edilenlerle yeter-

li korelasyon bulunmuyorsa da, sonuçlar söndürme olayı için EDA etkileşimi ile uygunluk göstermiştir.



Şekil 3.4. 1-Siyanonaftalinin tüketilmesinde kuantum veriminin 19' un konsantrasyonuna bağıllılığı (çözücü, sikloheksan; kayma $1/\phi_{lim} = 1,7$).

Enerji depolayıcı bir izomerleşmenin eksipleksler yoluyla yürütülebildiğinin gösterilmesi önemli bir konudur ve diğer sensitizasyon yollarına anlamlı bir yakınlığı ortaya çıkarır. (59-61)

Bununla birlikte, reaksiyon için ışık absorplayıcı ajanlar konusunda bize geniş bir seçme olanağı tanıyacak (enerji ölçütünden başka) (62) daha işe yarar faktörlerden henüz haberdar değiliz. Ancak yapılmakta olan çalışmalar olayın olabildiğince aydınlatılması ve sistemlerin daha etkin kullanılabilirmeleri yolunda yeni açılımlar kazandırmaktadır.

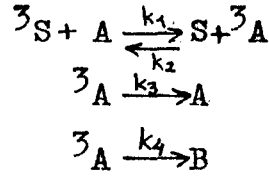
3.5.2 TRIPLET SENSİTİZE İZOMERLEŞME

İç siklokatılmalarla ilgili ilk çalışmalarda (40,48) güçsüz absorplama yeteneğindeki substratları aktive etmek için triplet fotosensitizörler kullanılmıştır (Bölüm 2 den de hatırl-

lanacağı gibi triplet uyarılmış haller en uzun ömürlü uyarılmış türler olup fotokimyasal reaksiyonlar için elverişli idi). Yapılan araştırmalar epey düşük enerjili (< 60 kcal/mol) triplet sensitizörlerle bile izomerleşme reaksiyonlarında, büyük depolama kapasiteli bir dönüşümü gerçekleştirmede görünür ışığın önemli bir kısmının kullanılabileceği yolunda oldukça umutlandırıcı sonuçlar alınmıştır. (67,68)

Triplet fotosensitizasyonun foton enerjisi depolama sorunları için epeyce önemli bir özelliği de uyarılma enerjisi aktarımının endotermik olması ile ilgilidir. Çeşitli tahminlere göre elde edilen değerler 70 kcal/mol dan fazla olmakla birlikte 1 ve diğer norbornadienler için en düşük triplet enerji değerleri henüz araştırılma aşamasındadır. (69,70) Bileşiklerden 1,3 ve 7 için singlet-triplet ayrımı, insanı bu substratlar için triplet düzeylerin 65,58 ve 50 kcal/mol gibi düşük değerler olamayacağı yolunda kuşkulara sevkeder. Triplet eksipleksler izomerleşmelerde yer almadıkları için⁽⁶⁶⁾, muhtemelen norbornadienin yeniden düzenlenmesi, yetersiz enerjide bir dolu sensitizör için nispeten verimli termal aktiflemeli bir süreç olarak görülebilir.

Prensip olarak, yeterli miktar termal enerji triplet sensitizasyonda sensitizörü triplet düzeylere çıkarmakta kullanılabilir. Bu durumda klasik enerji aktarımı şemasında, kinetik analiz için bir geri transfer basamağı eklenmesi şeklinde bir değişiklik söz konusu olur. (71)



Böylece, ${}^3S + A \xrightarrow{h\nu} B + S$

reaksiyonu gerçekleştirerek, B fotoürünü oluştur.

Endotermik aktarımda salınan enerji miktarı Sandros'a göre şu eşitliği kullanarak kolayca hesaplanabilir: (72)

$$\Delta E_T = \frac{\ln k_2/k_1}{RT}$$

Bu eşitlikte k_2 difüzyon kontrollü hız sabiti olarak kabul edilir (yaklaşık $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Eğer hızlı reaksiyon veren elektron çekici tripletler geri aktarım miktarını sınırlar ($k_4 \gg k_2$) ve çok uzun yaşama süresine sahip sensitizörler düşük k_1 değerlerine izin verilerse büyük enerji ayrımları mümkündür. (72,73) İç siklokatılmaların gerçekleştiği hızlı akseptör triplet reaksiyonunun tersinmez endotermik aktarım yolu izlemesi durumunda, enerji ayrımı yine yukarıdaki eşitliğe benzer bir şekil belirtir. Sensitizörün yaşama süresi ve akseptörün konsantrasyonu, sensitizörün ışımsız bozunması ve bimoleküler enerji aktarım söndürülmesi rekabetinde önem taşır,

İzomerleşme reaksiyonlarının yürütülmesi için güneş enerjisinin etkin olarak kullanılmasında, triplet sensitizörlerin termal üst dönüşümü önemli bir yöntem olabilir. Sıcaklığın 25-100°C arasında olduğu durumlarda ve $\Delta \ln k$ değerleri 5-7 civarında iken, ΔE_T değerleri 7-13 kcal/mol arasındadır. Düşük uyarılma enerjisi girdili bu enerji farklılıkları, 500-600 nm

(görünür) bölgesinde absorplama yapan fotosensitizörler kullanılması durumunda elde edilebilir. Termal üst dönüşüm olayı, gelen güneş ışın demetlerinin oluşturduğu spektrumun optik olarak absorplanmayan, ancak fotoaktif ortamı ısıtan büyük bir kısmının kullanılabilmesine olanak tanır. Ancak uzun ömürlü düşük enerji triplet sensitizörleriyle yürütülen reaksiyonların, kuantum verimlerinin sıcaklığa bağımlılığının ölçülmesi, güneş kolektörleriyle yükseltilmiş sıcaklıkların fotokimyasal verimleri ne ölçüde artıracığının saptanması için epey dikkat gerektirmektedir.

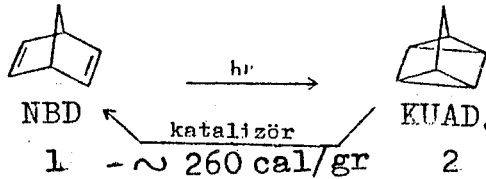
4 ORGANİK FOTOİZOMERLEŞMELERDE ENERJİ DEPOLANMASINA İLİŞKİN BAZI ÖRNEK ARAŞTIRMALAR

Bu bölümde fotokimyasal yolla gerçekleştirilen ve oluşan ürünlerinde enerji depolayan dönüşümlere ilişkin bazı çalışmalara değinilerek, bu tür sistemlerin ne gibi yaklaşımlarla ele alındığı hakkında bir fikir verilmeye çalışılacaktır.

4.1 ENERJİ DEPOLAYICI BİR SİSTEM OLARAK NORBORNADİEN-KUADRİSİKLEN DÖNÜŞÜMÜ

4.1.1 NORBORNADİEN-KUADRİSİKLEN SİSTEMİ VE BU DÖNÜŞÜMDE POLİMERLERE BAĞLI FOTOSENSİTİZÖRLERİN KULLANIMI

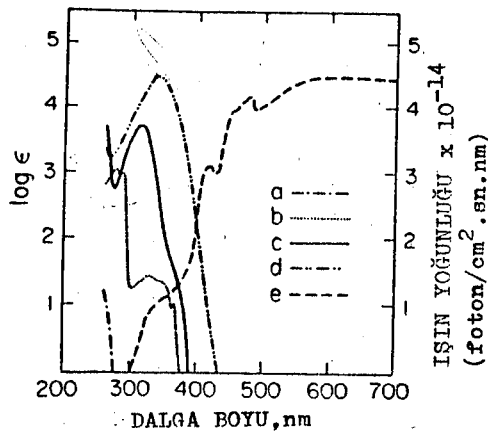
Norbornadien ile kuadrisekilen arasındaki dönüşüm, güneş enerjisi depolama çalışmalarında umut vadeden bir sistem oluşturmaktadır.



Bu sistemin sahip olduğu çekici özellikler başlıca şunlardır:

1. Norbornadien kolayca elde edilebilen ve nispeten ucuz bir substrattır.
2. Kuadrisekilenin hacimsel depolama kapasitesi epeyce yüksek olup, 1050 J/cm^3 (250 cal/cm^3) civarındadır. (74)
3. Çevrim sürecinin her iki basamağı da hemen hemen kantitatif koşullarda gerçekleştirilebilir.
4. Bileşiklerin her ikisi de sıvı olup, kuadrisekilen çevre sıcaklıklarında kararlı olan ancak uygun bir katalizörle yine çevre koşullarında hızlıca norbornadiene dönüştürülebilir bir maddedir. (75)

Hatırlanacağı gibi enerji depolayan böyle sistemlerde çözülmesi gereken bir takım sorunlar bulunmakta olup, bunların bazıları bu çevrimde de kendisini göstermektedir. Kuşkusuz gerçekten pratik, verimli bir sistem olarak kullanıma geçilmesinden önce, bu çevrime ilişkin bazı zorlukların üstesinden gelinmesi gerekmektedir. Bunlar içinde en göze çarpanı norbornadienin elektronik absorpsiyon spektrumunun güneşin ışınma spektrumu ile pek çakışmamasıdır (Şekil 4.1.)



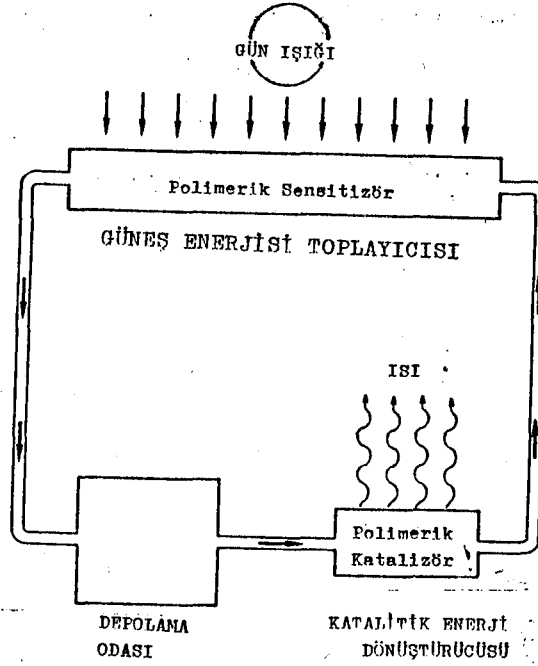
Şekil 4.1 Polar olmayan çözücülerde elektronik absorpsiyon spektrumlarının çakışma durumu.

(a) Norbornadien, (b) Asetofenon, (c) orto-benziloksibenzaldehit, (d) 4-(N,N-dimetilamino)benzofenon ve (e) Güneşin ışınma spektrumu. 40°K enleminde yaz ortasında öğle üzeri. (35)

Bu yüzden 1→2 doğrudan dönüşümü olası değildir. Ancak bilindiği gibi, neredeyse %100 lük kuantum verimleriyle dönüşüme yol açabilen sensitizörler bulunmaktadır. (76) Bu sensitizörlerin çoğunun absorpsiyon spektrumları güneşin ışınma spektrumu ile hiç değilse kısmen çakışır. Bu konuda yapılan bazı çalışmalarda da, güneş ışığının büyük bir kesrini absorplayabilecek yetenekte fotosensitizörler geliştirilmeye çalışılmaktadır. İkinci bir önemli sorun da, ya fotokimyasal ya da katalitik süreç esnasında ortaya çıkan yan reaksiyonlardır. Bilinen fotosensitizörlerin bir kısmı ya norbornadien ya da kuadrisk-

len ile istenmeyen fotokatılmalara girerler.⁽⁷⁷⁾ Şu var ki, bu olay tümüyle genel bir davranış ta değildir. Ancak sensitizörler veya uygun çevrim koşulları araştırılırken, bu sorun titizlikle göz önüne alınmayı gerektirmektedir. Uzun süre yeniden kullanılabilir bir sistem, fotokimyasal akışın sık sık başka yönlere sapmasından sakınmak için, olabilecek yan reaksiyonların kesinlikle en alt düzeyde tutulmasını şart kılar. Buna eşdeğer önemde bir başka nokta da, sensitizör ve katalitik sistemin uzun süreli kararlılığıdır. Bütün bunlar, yapılan araştırmalarda çözümlenmesine yönelik yoğun çabalar harcanan noktalar. Öyle görünmektedir ki, norbornadien-kuadrisiklen dönüşümünün sorunları ve diğer bazı özellikleri, çoğu kimyasal kökenli güneş enerjisi depolama sistemlerince paylaşılmaktadır.⁽⁷⁸⁾

Çevrimin ısı enerjisi salan reaksiyonu ($2 \rightarrow 1$) için gerekli katalizörün, bu sistemde, çözünürlüğü olmayan bir polimer matriste kovalent bağlanarak "kataliz odasında" tutulması sağlanmaya çalışılmaktadır. Bu yoldaki araştırmalar sürdürülmekte olup bazı başarılı sonuçlar da alınmış durumdadır.⁽³⁵⁾ Benzer şekilde katalizörün "ışınlama odasında" hapsedilmesi de birçok basit nedenle istenilen bir husustur. Zira bu şekilde gerekli sensitizör miktarı kontrol altında tutulabilir. Aynı zamanda fotokimyasal akışın periyodik tekrarlanması durumunda sensitizörün yenilenmesi gerekmeyecektir. Üstelik, kataliz odasında katalizörle istenmeyen etkileşimler de önlenmiş olacaktır. Aksi halde sensitizörün katalizör tarafından tahrip edilmesi ya da sensitizörün katalizörü zehirlemesi şeklinde etkileşimlerin ortaya çıkması olasıdır.



Şekil 4.2 . Bir potansiyel sistemin şematik diyagramı.

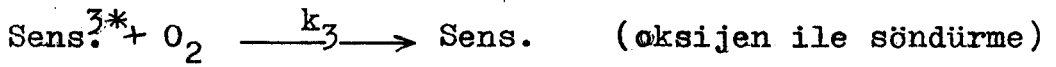
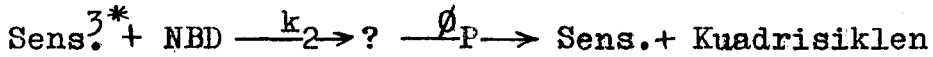
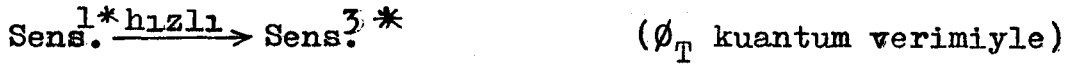
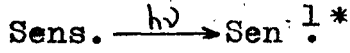
4.1.1.2 Araştırmanın Yapıldığı Ortam

Norbornadienin kuadrisiklene fotokimyasal dönüştürülmesiyle enerji depolanmasına ilişkin, polimerlere bağlı sensitizörler kullanılarak yapılan çalışmalarda azot atmosferinde potasyum üzerinde rifleks ile saflaştırılmış norbornadien substrat olarak kullanılmıştır. Substratın saflığı %97 ye çıkarılmış olup, reaksiyon ortamını hazırlamakta spektral saflıkta çözücüler kullanılmıştır. Sensitizör adayları olarak asetofenon, o-benziloksibenzaldehyt ve 4-(N,N-dimetilamino)benzofenon kullanılan çalışmalarda, farklı yollarla hazırlanan, değişik porözlükte birkaç polistiren matris denenmiştir.

4.1.1.3 Bulgular

Asetofenonun, o-benziloksibenzaldehyt ve 4-(N,N-dimetilamino)benzofenonun norbornadienin kuadrisiklene dönüşmesin-

de etkin sensitizörler olduğu ortaya çıkarılmıştır. Dönüşümdeki toplam kuantum verimi norbornadienin (NBD) konsantrasyonuna bağlı olup aşağıdaki şema ile uygunluk göstermektedir.



Kuadrisiklenin oluşumu için kuantum verimi ϕ , ise

$$\phi = \phi_T \phi_P \left(k_2 [\text{NBD}] / (k_2 [\text{NBD}] + k_1 + k_3 [\text{O}_2]) \right)$$

eşitliği ile verilmektedir.

Yapılan çalışmalara göre asetofenonun etkin bir fotosensitizör görevi yapabilmesi için, mutlaka NBD konsantrasyonunun yüksek ve ortamda hiç oksijen bulunmaması gibi koşullar gerekmediği ortaya çıkmıştır.

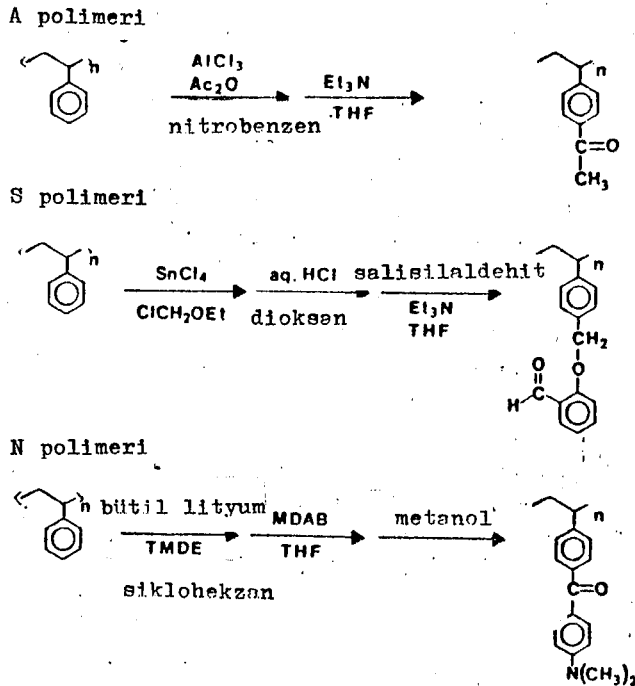
Öte yandan polar olmayan çözücü kullanıldığında (hekzan veya siklohekzan) 4-(N,N-dimetilamino) benzofenonun sensitizasyon verimi de %100 olarak saptanmıştır. İlginç bir gözlem olarak, çözücü polarlığında artışla, sensitizasyon veriminde düşme gözlenmiştir.

Söz konusu çalışmada her ne kadar o-benziloksibenzaldehit kullanılarak yapılan ayrıntılı çalışmalar tümüyle sonuçlandırıl-

mamış da olsa, bu maddenin orta derecede verimli bir sensitizör olabileceği vurgulanmaktadır. Örneğin 0,5 M norbornadien konsantrasyonunda kuadrisiklen oluşumu için kuantum verimi havayla doyurulmuş hekzan içinde 0,25 olarak belirlenmiştir.

Bu sensitizörlerin herbirinin absorpsiyon spektrumu, daha önce de ifade edildiği gibi, güneşin ışınım spektrumuyla hiç değilse kısmen çakışır. Bu çakışma en düşük düzeyde asetofenon, en fazla da 4-(N,N-dimetilamino) benzofenon için geçerli olmaktadır. Yine de en az elverişli durumda dahi hekzan içersinde 0,7 M asetofenon ve 0,5 M norbornadien içeren bir çözelti, bir günden daha kısa bir sürede, yalnızca güneş ışığıyla kantitatif olarak (>%98) kuadrisiklene dönüşmektedir.

Çözünmez özellikle polimerik sensitizörler kullanılabilmesi için, bu kromoforların her biri kovalent yolla polimerlere bağlanmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Polimerik sensitizörlerin hazırlanmasına ilişkin sentez şemaları.

Monomerik bir sensitizörü polimerleştirmektense, kullanılan polistirenin fonksiyonelize edilmesinin daha avantajlı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Birincisinde fonksiyonelize edilen polimerik merkezler, kullanılan kimyasal maddelerin en iyi yanaşabildikleri yerleri oluşturmaktadır. Öyleyse bu merkezler norbornadien için de elverişli olmak durumundadır. Aksine, monomerik bir sensitizörün kopolimerizasyonu, sıvı çözeltiyle temasın en az olacağı polimer matris içinde, kromoforların rastgele dağılmasına ve az da olsa örtülmesine yol açacaktır. Polimer matrisin kendisi ışığın işe yarar dalga boyları için saydam olduğundan, ışık absorplama olasılığı, kromoforların bulunduğu mekândan aşağı yukarı bağımsızdır. Bu tür iç kromoforların uyarılması ise sensitizasyon ile sonuçlanmayıp, verimde büyük bir düşmeye yol açmaktadır.

Fonksiyonelizasyon derecesi sensitizasyon verimini etkileyen başka tür bir değişken olmaktadır. Bu ise polimerin nedenli başarılı bir teknikte dönüşümde kullanılmaya elverişli hale getirildiğine büyük ölçüde bağlıdır. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen fonksiyonelizasyon derecesi ile kuramsal verime ulaşılammışsa da, ışık absorplamaya elverecek kadar da yeterliliğe sahip olduğu gözlenmektedir.

Bu noktada çözücülerin etkileri de göz önüne alınmayı gerektiren ilgi çekici bir faktör oluşturmaktadır. Çözücü koşullarının polimeri şişirdiği durumlarda yapılan kimyasal fonksiyonelizasyon ile polimerin büzülmesine yol açan koşullar altında yapılan sensitizasyonda, ışığı absorplayan kromoforların örtülebileceği ve norbornadien içeren çözeltiyle etkileşimin güçleşebileceği saptanmıştır. Buna göre tümüyle zıt koşulların opti-

mal sonuçları verebileceği vurgulanmaktadır. Ne var ki, reaksiyon koşulları ve istenen kimyasal fonksiyonelizasyon tipine büyük ölçüde bağımlı olarak değişen diğer koşullar konusunda genellikle pek fazla seçme şansı yoktur. Ayrıca bu sistemi temel alan gerçek bir güneş enerjisi çevirim aygıtı, en fazla verimin elde edilebilmesi için son derece saf norbornadien gerektirmektedir. Çözücü seçiminin sisteme getirdiği bir diğer faktör de polimer tarafından ışığın yansıtılma derecesinin değişebilmesidir. Bu husus ta, polimerinkiyle epeyce uyuşan kırılma oranına sahip çözücülerin seçimiyle çok etkin bir şekilde en aza indirilebilir. Benzen ve karbontetraklorür bu amaç için en iyi sonucu veren çözücüler olarak bulunmuştur. Gerçekten, polimer ve benzen ile doldurulmuş bir hücre tümüyle saydam olmakta ve bu koşullar altında işe yarar ultraviyole-görünür spektrumlar elde edilebilmektedir. Her ne kadar, yansıyan ışık kayıpları tümüyle önlenememişse de (bunlar polimer sistemlerinin verimlerini düşürmektedir), homojen sistemlerle karşılaştırıldığında pek de fena sayılamayacakları gibi, bazı durumlarda daha etkin bile gözükmektedirler. Üstelik, bu polimerik sensitizörlerin yeniden kullanılabilirliği de tatmin edici boyutlarda olup, birkaç çevrimden sonra bile kuantum veriminde bir değişme gözlenmemiştir.

TABLO 4.1

Norbornadienin kuadrisiklene fotoizomerleşmesinde, çözünen özellikte monomerik sensitizörlerle çözünmeyen polimerik sensitizörlerin karşılaştırılması.

Sensitizör ^a	Kuadrisiklen oluşumu için kuantum verimi ^b
Aseton	0,9
A polimeri	0,26
o- Benziloksibenzaldehit	0,3
S polimeri	0,24
4-(N,N- dimetilamino)benzofenon	0,5
N polimeri	0,55

a: Havalandırılmış gözeltelerde sikloheksan içinde 0,5 M norbornadien.

b: 313 nm de ışınlama yapılmış olup sensitizörlerin tümü gelen ışığın %99 dan fazlasını absorplamışlardır.

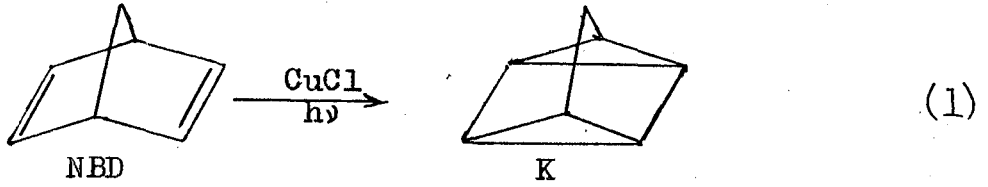
Elde edilen sonuçlarla norbornadienin kuadrisiklene dönüşmesinde polimerik sensitizörler kullanılmasıyla yüksek kuantum verimlerine ulaşabileceği saptanmıştır. Belirli koşullar altında (örneğin asetonitril çözücüsünde N polimeri) polimerik sensitizörün homojen sensitizöre çarpıcı bir üstünlüğe bile sahip olabileceği gözlenmiştir.

4.1.2 NORBORNADIENİN FOTOKİMYASAL VALENS İZOMERLEŞMESİNDE GEÇİŞ METALLERİNİN KULLANIMI

4.1.2.1 Giriş

Olefinler geçiş metal komplekslerinin varlığında kolayca gerçekleşen termal ve fotokimyasal reaksiyonlara uğrarlar. Böylesi metal-destekli süreçler sis-trans izomerleşmesi, hidrojen

göçleri, hidrojenleme ve dimerleşme reaksiyonlarını içerir. (79)
Gergin geometrili olefinlerin fotodestekli reaksiyonlarında geçiş metal bileşiklerinin rolü inceleme konusu yapıldığında, norbornadienin (NBD) katalitik miktarda bakır (I) klorür varlığında, etkin bir şekilde kuadrisiklene (K) valens izomerleşmeye uğradığı saptanmıştır. (Reaksiyon 1) (61,80)



Önemli sayılabilecek rakip yan reaksiyonların bulunmaması, olefinin izomerleşmeye doğru yönlendirilmesinde CuCl-norbornadien etkileşimini üstün kılmaktadır.

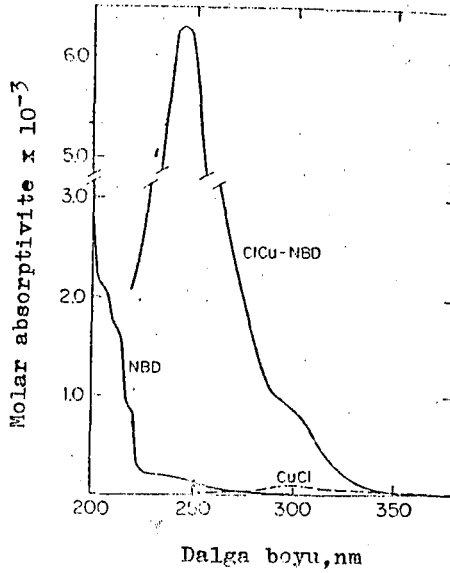
4.1.2.2 Deneme Ortamı ve Bulgular

Söz konusu çalışmada Schwendiman ve Kutal, ticari norbornadieni saflaştırarak, CuCl'ü de özel tekniği ile hazırlayarak aktif koşullara getirmişler; tümüyle kuru ve azot atmosferinde saklanan çözücüler kullanmışlardır. Sistem kloroform içinde 313 nm de ışınlamaya uğratılmıştır.

Araştırmaya göre, CuCl fotodestekli dönüşüm yüksek kuantum verimleri ile yürümektedir (313 nm de yapılan bu ışınlamada kloroform içinde 0,3-0,4, etanol içinde ise 0,2-0,3). Oysa CuCl olmadığı durumda hiç kuadrisiklen elde edilmemektedir; keza termal reaksiyon da ihmal edilebilir yavaşlıktadır. Süreç CuCl ile gayet iyi katalizlenmekte olup, her mol CuCl başına 200 molden fazla kuadrisiklen oluşmaktadır. Üstelik kuadrisiklenin norbornadiene termal tersinmesi CuCl ile kataliz-

lenmediğinden, dönüşüm %90 ın üzerinde tamamlanabilmektedir. Olayın yürüyüşü epeyce temiz bir şekilde sonuçlanmakta ve %58 norbornadien içeren bir örnek %1 den de az yan ürünle dönüştürülebilmektedir. (81) Yine aynı araştırmada çalışmacılar fotoreaksiyonun çözücüye belirgin bir bağımlılık gösterdiğini saptamışlardır. İzomerleşme etanol ve kloroformda verimli bir şekilde yürürken,asetonitril içersinde hiçbir dönüşüm gözlenmemektedir.

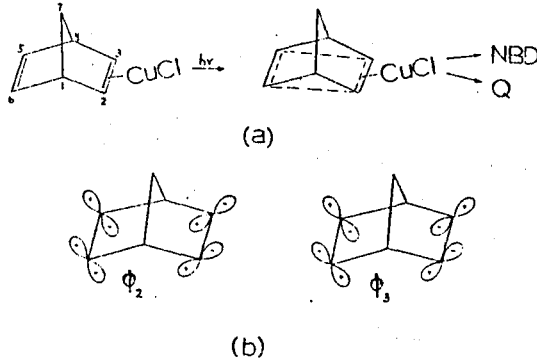
Spektral veriler fotodestekli dönüşümde bir metal-olefin kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. Buna göre 2×10^{-3} M CuCl -0,1 M norbornadien çözeltisinin kloroform veya etanolde ışınlanması ile şiddetli bir bant elde edilmektedir. ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ değeri 253 nm, $\epsilon 7,9 \times 10^3$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 248 nm, $\epsilon 6,3 \times 10^3$) (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 π -Kompleksi oluşumuna ilişkin spektral kanıt (spektrum etanolde alınmıştır).

Araştırmacılar, ana bileşiklerin spektrumlarında gözlenmeyen bu bandı, metal ve olefini içeren (ClCu-NBD π kompleksinde) bir yük transfer geçişini ifade ettiği şeklinde yorumlamaktadırlar. Gerçekten içinde fotoreaktivitenin bulunmadığı aşıkâr olan asetonitril çözücüsünde hiçbir kompleks oluşumunun da gözlenmemesi

si bu yargıyı kaçınılmaz kılmaktadır.⁽⁸²⁾ (Asetonitril içerisinde kompleks oluşmaması büyük bir olasılıkla CuCl ün kuvvetle solvasyona uğraması ve bu olayın da bakırın norbornadienle koordinasyonunu engellemesinden ileri gelmektedir.)



Şekil 4.5 Norbornadien'in kuadrisiklene fotodestekli izomerleşmesi için CuCl kullanılması durumuna ilişkin olarak önerilen mekanizma. (a) Norbornadienin en yüksek dolu (ϕ_2) ve en düşük boş (ϕ_3) π moleküler orbitallerinin gösterimi (b).

Şekil 4.5 de fotodestekli bu dönüşümün mekanizması için elverişli bir formülasyon verilmektedir. 313 nm de yapılan ışınlama, ClCu-NBD π kompleksinin yük transfer uyarılmış halinde artmaya yol açmaktadır. Araştırmada her ne kadar yük transferinin metalden olefine mi, yoksa olefinden metale doğru mu olduğu konusunda bir yargıya varılamaması da olursa, her iki durumda da olefindeki bağlanma değişikliklerinin benzer olacağı vurgulanmıştır. Buna göre, Cu(I) den bir 3d elektronunun norbornadiendeki en düşük boş π moleküler orbitaline ϕ_3 , aktarılması $C_2 - C_6$ ve $C_3 - C_5$ arasındaki bağlanmayı kuvvetlendirirken ; $C_2 - C_3$ ve $C_5 - C_6$ arasındakiini zayıflatmaktadır.⁽⁸³⁾ Zıt yöndeki elektron transferi ise (norbornadienin en yüksek dolu

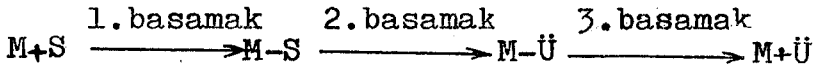
π moleküler orbitalinden, ϕ_2 , metale bağlanmada niteliksel açıdan benzer bir durum yaratır. Bundan sonra da elektronikçe uyarılmış kompleks, norbornadien ve kuadrisikleni oluşturacak durulma süreçlerinin her ikisine de uğrayabilir.

Geçiş metal bileşiklerinin varlığında norbornadienin kolayca gerçekleşen termal^(84,85) ve fotokimyasal⁽⁸⁶⁾ siklokatılmalarının bolca bulunmasına karşın, bu dönüşümde fotoürünler arasında ilginç bir sonuç olarak, norbornadien dimerleri gözlenmemiştir. Bu bulgular da, olay sırasında oluşmakta olan ClCu-NBD kompleksinin, koordinasyon sayısını arttırmaya eğimli olmadığı⁽⁸⁷⁾ - gerek ikinci bir norbornadien molekülü ile basit katılmaya, gerekse de yükseltgeyici bir katılmaya yol açacak şekilde-dimerleşmenin gerçekleşmesinin engellendiği şeklinde yorumlanmaktadır.

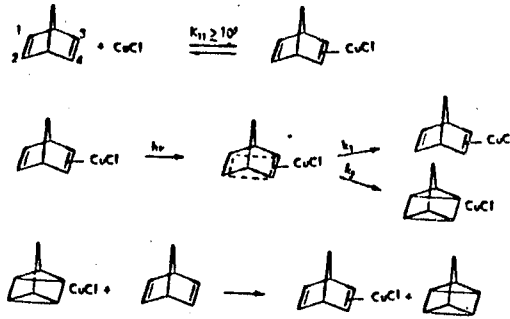
4.1.2.3 Sonuçlar

Sonuç olarak norbornadien-kuadrisiklen dönüşümüne dayalı bir güneş enerjisi depolama sisteminin, bir önceki kısımda da belirtildiği gibi, norbornadienin nispeten ucuz sağlanabilirliği; kuadrisiklenin enerji depolama kapasitesinin, su ısıtılmasına dayanan duyarlı ısıtma sistemlerine nazaran 3-4 kat daha fazla olması; kuadrisiklenin norbornadiene tersinmesinin oda sıcaklığında ihmal edilecek denli yavaş olması nedeniyle enerjinin süresiz depolanabilmesi şeklinde özetlenebilecek önemli avantajlardan dolayı elverişli bir yöntem olduğu vurgulanmaktadır. Uygun geçiş metal katalizörlerinin ilavesinin depolanmış enerjinin salınmasını sağlayacak şekilde kolayca tersinmeye yol açtığını da eklemekte yarar vardır. Aşağıdaki gibi genelleştirilecek bir mekanistik şema ile bu fotodestekli dönüşümler

gerçekleştirilmektedir. (Mekanizmanın ayrıntıları gözönüne alınan özel sisteme göre değişim gösterir. Örneğin genelde bir veya daha fazla sayıda basamak tersinmezdir.)



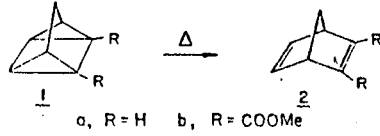
Burada metalin, M, birinci basamakta bir M-S kompleksi oluşturarak organik substratın, S, reaktifliğini değiştirdiği; daha sonra ikinci basamakta bu kompleksin ürüne, \ddot{U} , dönüşmeye yol açtığı; bunu takiben de üçüncü basamakta sistemde ürünün açığa çıkmasının gerçekleştiği belirtilmektedir. Bu basamakların şematik gösterimi ise aşağıda verilmiştir.



4.1.3 KUADRİSİKLEN-NORBORNADİEN İZOMERLEŞMESİNİN ENTALPİ ve KİNETİĞİ, KUADRİSİKLENİN GERGİNLİK ENERJİSİ

4.1.3.1 Giriş

Kuadrisekilen ve türevlerinin çok sayıdaki kimyasal değişimde gözlenen reaktiflikleri bu sistemlerdeki yüksek gerginlik enerjisine atfedilmektedir. Kabakoff ve arkadaşlarınca gerçekleştirilen bir araştırmada da kuadrisekilenin (1a) ve 1,5-dikarbometoksi türevinin (1b) termal izomerleşmesine ilişkin kalorimetrik çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmektedir.



Aslında **1a** hakkında ilk termodinamik veriler **1a**'nın norbornana hidrojenoliz entalpisini ölçen Turner ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanmıştır.⁽⁸⁸⁾ Ayrıca Turner ve arkadaşlarınca yapılan bir başka çalışmada norbornadienin hidrojenasyonunun entalpisini de saptamışlar ve bu verileri birleştirerek **1a** → **2a** izomerleşme entalpisi için $-24 \pm 0,9$ kcal/mol değerini bulmuşlardır. Bu entalpi için ölçülen ikinci bir değer de, iki bileşiğin yanma ısılarını ölçen Hall ve arkadaşları⁽⁸⁹⁾ tarafından elde edilmiş olup, entalpi farkı $-10 \pm 0,5$ kcal/mol olarak belirlenmiştir. Verilerde görülen bu büyük çelişkiyi çözümlmek gayesiyle bu çalışmada da araştırmacılar doğrudan bir kalorimetrik yöntem kullanmışlardır.

4.1.3.2 Kalorimetrik ölçümler

Bu çalışmada **1** → **2** izomerleşme entalpisi, içinde bir reaksiyon oluşmasından ileri gelen ısı akışının örnek ve referans hücre arasında kaydedilen sıcaklık farkıyla değerlendirildiği sıcaklık programlı bir kalorimetre ile ölçülmüştür. Isı akış eğrilerinin integrasyonu reaksiyon ısını vermekte olup; eğrinin biçiminin analiziyle de kinetik bilgiler elde edilebilmektedir.⁽⁹⁰⁾ **1a** → **2a** izomerleşmesi için tipik bir termogram Şekil 4.6'da verilmekte olup, hem **1a** hem de **1b** izomerleşmelerinin entalpileri de Tablo 4. 2 de gösterilmektedir.

1a \rightarrow 2a izomerleşme entalpisi (toluen içinde) $-21,2 \pm 0,2$ kcal/mol olarak saptanmıştır. İzomerleşme aynı zamanda gaz fazında da gerçekleştirilmiş; reaksiyon sabit hacimde yapıldığı için de $\Delta E_{\text{izom.}}$ iç enerji değişimleri elde edilmiştir. Ölçülen $\Delta E_{\text{izom.}}$ değeri ise -19 ± 1 kcal/mol'dür. Ne var ki yapılan çalışmalarda hem basınç hem de sıcaklık sürekli değiştiğinden $\Delta E_{\text{izom.}}$ den çıkarak $\Delta H_{\text{izom.}}$ in değerlendirilmesi pek kolay olmamış, birtakım düzeltme işlemlerini gerektirmiştir. Fazla sayıda değişkenin göz önüne alınmasını gerektiren bazı yaklaşımlarla, 1a \rightarrow 2a izomerleşmesi için hesaplanan entalpi değeri

$$\Delta H_{\text{izom.}} (1a \rightarrow 2a, g, 298^{\circ}\text{K}) = -22 \pm 1 \text{ kcal/mol.}$$

olup, bu değer, daha önce belirtilen ; Turner ve arkadaşlarınınca elde edilenle uygunluk göstermektedir.

TABLO 4.2. 1a ve 1b İzomerleşmeleri için Isılar

Bileşik	Çözücü	İşl.	w_1, mg	$w_{\text{çöz}}, \text{mg}$	$-Q(\text{den.}), \text{cal}$	$-Q_0^a, \text{kcal/mol}$
1a ^b	Toluen-d ₈	17	59,32	112,15	13,68	21,14
		20	65,32	139,05	15,17	21,40
		23	61,47	131,07	14,08	21,09
					Ort ^c	21,2 0,2
1a ^d	Gaz fazı	54	26,02		5,19	18,39
		55	31,35		6,83	20,08
		71	28,95		5,99	19,07
					Ort ^c	19,2 1,0
1b ^e	Toluen-d ₈	28	59,12	149,38	5,20	18,32
		31	62,06	127,86	5,57	18,69
		53	71,69	430,96	6,27	18,23
		61	73,00	543,78	6,61	18,87
					Ort ^c	18,5 0,3

- a: Çözeltiler: $Q_0 = \Delta H_{izom} = \Delta H_2(T_{son}) - \Delta H_1(T_{ilk})$; Gaz fazı:
 $Q_0 = \Delta E_{izom} = \Delta E_2(P_{son}, T_{son}) - \Delta E_1(P_{ilk}, T_{ilk})$; (E: iç enerji)
 b: $T_{ilk} = 135^\circ$, $T_{son} = 220^\circ$. c: Tüm hatalar $\pm 2\bar{s}$ olarak.
 d: $P_{ilk} = 12-14$, $P_{son} = 14-17$ atm (ideal gaz kabul edilerek hesaplanılmıştır.) e: $T_{ilk} = 115$, $T_{son} = 200^\circ$

TABLO 4.3 la ve 2a'nın Oluşum Entalpileri ve la^a'nin Gerginlik Enerjisi

Ref	Yöntem	$\Delta H_{olş}^0$ (1a)	$\Delta H_{olş}^0$ (2a)	la ^b 'nin Ger.En.
89	Yanma	$60,54 \pm 0,26$	$50,59 \pm 0,26$	78,7
96	Yanma		55,9	
	$+\Delta H_{buh}^0$ (2a)			
88 ^c	Hidrojenleme	79,6	55,7	97,8 ^d
	$+\Delta H_{olş}^0$ (norbornan)			
74	Kalorimetri	$77,7 \pm 1,0^e$		96 ± 1

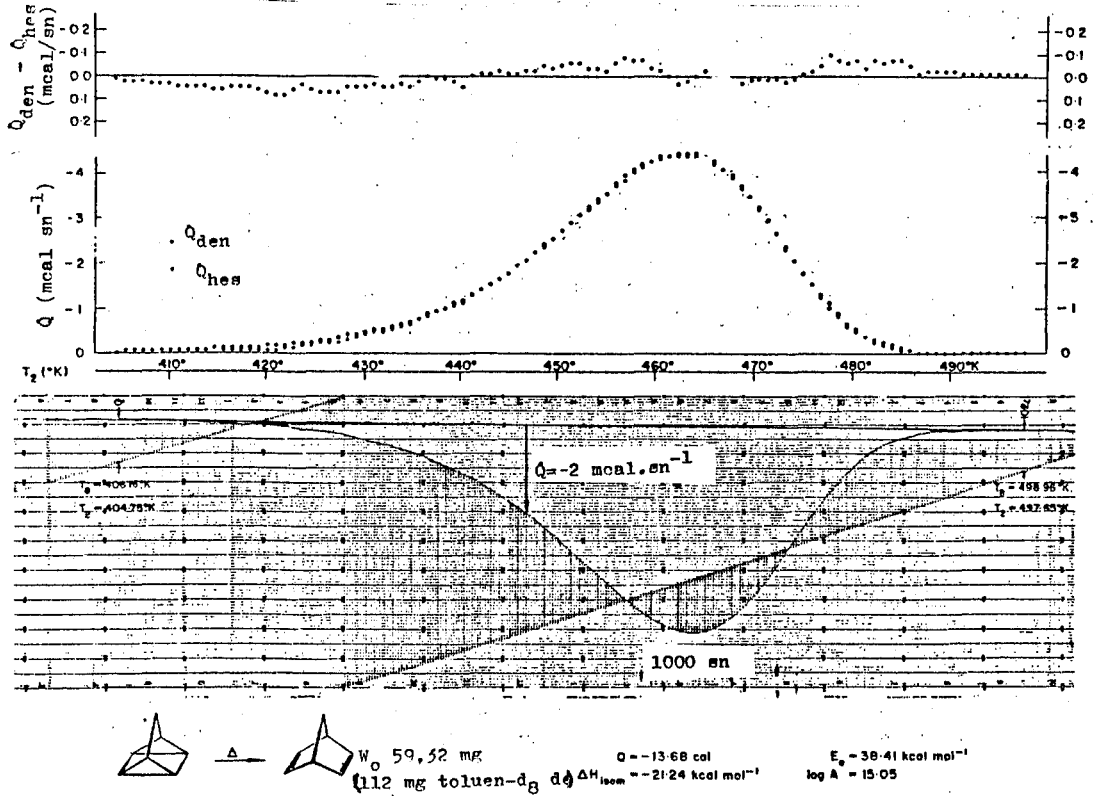
a: Tüm değerler kcal/mol. b: 91 nolu referansa göre hesaplanmıştır. c: 89 nolu referansa bakınız. d: Turner ve arkadaşlarından nakledilen değer 95 kcal/mol dür. e: $\Delta H_{olş}^0$ (2a) (55,7 kcal/mol'e göre)

TABLO 4.4 la ve lb^a'nin İzomerleşmelerine İlişkin Kinetik Veriler

Bil.	Çöz.	$E_{a,b}$ İşl. kcal/mol	$\log A$	$10^4 k(150^\circ), sn^{-1}$	$\Delta H^\ddagger(150^\circ)$	$\Delta S^\ddagger(150^\circ)$	
					kcal/mol	cal/derm	
la	Toluen-d ₈	17	38,41	15,05	0,162	37,55	7,59
		20	38,20	14,98	0,178	37,36	7,32
		23	38,31	15,04	0,179	37,47	7,59
		Ort ^c	$38,3 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,01$	$37,5 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,2$
la	Gaz fazı	54	38,49	15,09	0,161	37,96	6,25
		55	37,80	14,74	0,167	36,74	5,77
		71	38,70	15,22	0,172	37,86	8,42
		Ort ^c	$38,3 \pm 0,5$	$15,0 \pm 0,5$	$0,17 \pm 0,01$	$37,5 \pm 0,6$	$7,8 \pm 2,2$

1b Toluen-d ₈	28	34,96	14,32	1,83	34,12	4,29
	31	34,74	14,19	1,80	33,90	3,73
	53	35,17	14,41	1,80	34,33	4,74
	61	34,59	14,13	1,85	33,74	3,43
Ort ^c	34,9±0,3	14,3±0,2	1,82±0,01	34,0±0,3	4,1±0,6	

- a: Deneysel koşulların tamamı için Tablo 4.2 ye bakınız.
b: Termogramın merkezi kısmından hesaplanılmıştır.
c: Tüm hatalar $\pm 2\bar{s}$ olarak verilmiştir.



Şekil 4.6 Kuadrisiklenin Norbornadiene İzomerleşmesi için deneysel ve hesapla bulunmuş termogramlar. Deneysel kayıtlar hem doğrusal olarak artan blok sıcaklığının (T_B) hem de referans ve örnek hücreleri arasındaki sıcaklık farkından ($T_1 - T_2$) hesaplanan, ısı akısının (Q), zamana bağlı olduğunu göstermektedir.

4.1.3.3 Kuadrisiklenin Gerginlik Enerjisi ve Oluşum Entalpisi

Kuadrisiklenin oluşum entalpisinin hesaplanması için izomerleşme entalpisi için elde edilen değerle, 2a'nın oluşum entalpisi için elde edilemeyen değerlerin birleştirilmesi yoluna gidilmiştir. Bu değer de tartışmalı durumda olup, literatürden elde edilenle ilgili veriler Tablo 4.3 de listelenmiştir. 2a için $55,7 \text{ kcal/mol } \Delta H^{\circ}_{\text{olş}} (\text{g})$ değeri alınarak, la'nın ki $\Delta H^{\circ}_{\text{olş}} (\text{g}) = 77,7 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ olarak bulunmuştur. la'nın gerginlikten azade oluşum entalpisinin uygun bir yaklaşımla⁽⁹¹⁾ hesaplanması sonucu $-18,2 \text{ kcal/mol}$ değeri bulunmuştur. Böylece kuadrisiklenin hesaplanan gerginlik enerjisi $96 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ olmaktadır. Keza bu değer de Turner ve arkadaşları tarafından bulunanla uyumaktadır.

4.1.3.4 Kinetik Veriler

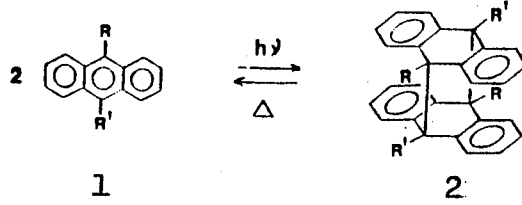
Tablo 4.4 te toplanmış olan kinetik veriler, gözlenen termogramların kuramsal birinci derece eğrilere uydurulmasıyla elde edilmiştir (Şekil 4.6). Toluene içerisinde la'nın izomerleşmesine ait kinetik parametreler Edman⁽⁹²⁾ tarafından rapor edilen $E_a = 38,3 \text{ kcal/mol}$ ve $\Delta S^{\ddagger} = + 7,5 \text{ cal/mol der.}$ (asetonitril içerisinde) değerleriyle son derece uyum halindedir. Gaz faza ilişkin elde edilen kinetik veriler 12-17 atm. basınç aralığında alınmış olup, çözelti fazı verileri ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 4.4 teki veriler, la \longrightarrow 2a için gözlenen göre lb \longrightarrow 2b süreci için aktivasyon enerjisinin, $3,4 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$ kadar düşük olduğunu göstermektedir (substituent etkisi). Bu bulgulardan kuadrisiklenlerin bir biradikal mekanizma ile izomerleştikleri sonucu çıkarılmaktadır.

4.2 ANTRASEN VE TÜREVLERİNDE FOTON ENERJİSİ DEPOLANMASI

4.2.1 Bağlı Antrasenlerin Valens İzomerleşmeleri

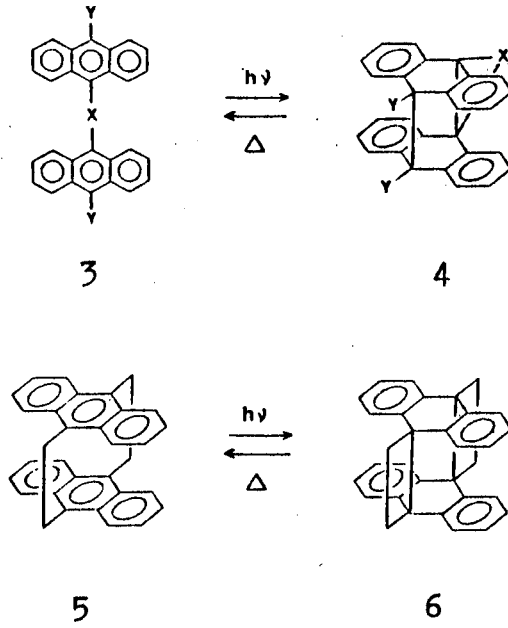
Antrasenin fotodimerleşmesi ışık enerjisinin kimyasal potansiyel enerjiye dönüşümünde bilinen en eski sistemi oluşturmaktadır.



Antrasen ve yaklaşık 400 nm de kuvvetle absorplama yapan türevleri gün ışığında fotoreaksiyona girerler. Değişik yapılara sahip⁽⁹³⁾ fotodimerleri yüksek bir kimyasal verimle elde edilir ve ışığı yalnızca 300 nm nin altında absorplar. Olayın kuantum verimi konsantrasyona bağlı olup, yüksek antrasen konsantrasyonlarında 0,3 e ulaşır.⁽⁹⁴⁾ Fotodimerler, köprü konumlarındaki substitüsyon durumlarına bağlı olarak değişen hızlarda, çözeltili halinde veya katı durumda, termal olarak monomer antrasenlere tersinirler. Çeşitli örnekler için koşullar ve geri reaksiyon ısıları Tablo 4.5 de gösterilmektedir.

Antrasen gruplarının molekül içi fotokatılmaları da araştırma konusu olmuştur.⁽⁹⁵⁾ Bu izomerleşmelerin (3→4 ve 5→6) moleküllerarası değişimlere göre sahip olması beklenen şu avantajları umutlandırıcı gözükmektedir: (1) Bağlı antrasenlerin izomerleşmesinde kuantum verimleri konsantrasyondan bağımsız olmalıdır. (2) Özel durumlarda kromoforlararası etkileşim ışık absorplanmasında artışa yol açmalıdır. (3) Ayrıca söz konusu dönüşümde, antrasenin bağlanma yapmasının sonucu olarak 3-4

üyeli gergin halkaların oluşumunu gerektiren iç fotokatılma reaksiyonlarıyla yüksek miktarda entalpi depolanabilmelidir.

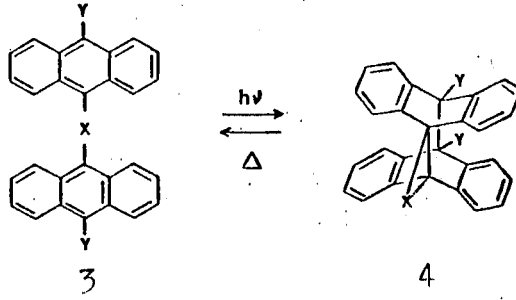


3→4 izomerleşmeleri seyreltik benzen çözeltilerinde 366 nm de ışınlandığında kantitatif olarak gerçekleşir. Bağlı antrasen fotodimerleşmesi (ϕ , ileri) ve fluoresans (uyarılmış durumların tüketilmesinde rekabete girer) için kuantum verimleri Tablo 4.6 da gösterilmektedir. İlginç bir sonuç olarak 4 ve 6'nın termal olduğu gibi, fotokimyasal yolla da tersindikleri gözlenmiştir; fakat kafes izomerler yalnızca 300 nm altında absorplama yaptıkları için, fotokimyasal geri reaksiyon kısa dalga boylarında ışınlar ister. İleri ve geri fotoizomerleşme reaksiyonlarıyla, bağlı antrasen fluoresansının kuantum verimleri toplamı birdir (deneysel hatalar dahilinde). Bu olgu fotoizomerleşmenin her iki yönünde de ortak olan ve kısımlanması ileri geri reaksiyon verimlerini kontrol eden bir ara ürün içeren mekanizma ile uyum göstermektedir.

Bağlı antrasenler (3) kromofor etkileşiminden dolayı beklenmedik absorpsiyon göstermez (temelde λ_{\max} 390 nm). Bununla birlikte çifte köprülü parasiklofan türevi (5) portakal renkli olup 500 nm den ötede önemli ölçüde absorplama yapar. Bu ilginç bileşik güneş ışığında çabucak beyazlaşır ve bir argon iyon lazerinden elde edilen 485 nm lik ışınlamayla kolayca fotoizomerleşmeye uğrar.

Tablo 4.5 de 4 ve 6 fotoizomerlerinin termal geri reaksiyonlarına ilişkin veriler bulunmaktadır. Enerjice zengin izomerlerin geri kazanılması epey temiz sonuç vermekte ve o-diklorobenzen gibi çözücülerde hemen hemen kantitatif olmaktadır. Işınlama basamağı için güneş ışığı ya da yapay ışık kaynakları kullanılarak küçük ölçülerde seri fotokimyasal ve termal reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. (30)

Yapılan bazı araştırmalarda da 9 konumundan bağlı bir seri antrasenin 3→4 fotoizomerleşmesine ilişkin kuantum verimliliği ve yaşama süreleriyle, fluoresans karakteristikleri incelenmiştir. (25) Fluoresans olayı için emisyon verimleri ve yaşama süreleri (ns) diantril karbonat, 3f, ($\tau_f = 5$), diantril etan, 3d, ($\tau_f \cong 2$), diantril metan, 3a, ($\tau_f \leq 1$) serisinde düşme gösterdiği saptanmıştır. Reaksiyon kuantum verimlerinin kromofor bağlantısına pek fazla bağlı olmadığı, ancak 10, 10' konumlarındaki substitasyon modeline göre değişim gösterdiği anlaşılmıştır.



	X	Y
a	-CH ₂ -	H, H
b	-CHOH-	H, H
c	-CHOH-	H, OCH ₃
d	-CH ₂ CH ₂ -	H, H
e	-CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ , CH ₃
f	-OCO ₂ -	H, H
g	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -

4.2.2 Termal Geri Reaksiyonlar. Depolama Entalpileri ve Kinetiği.

Bağlı antrasenlerin fotoizomerleşmesinde termal (halkalı) tersinme çeşitli durumlar için incelenmiştir. Bağlı antrasenler 4a, 4d (120-150°C) ve 4g nin (50-70°C) benzen veya orto-diklorobenzen içindeki pirolizleriyle kantitatif olarak geri kazanılmışlardır. Termolize ilişkin verilerde, küçük bir halkanın fotodimerlere dönüşmesinin termal geri reaksiyonun hızını, her nedense pek te umulduğu kadar hızlandırmadığı gözlenmiştir. (97)

Reaksiyon ısılarına ilişkin sonuçlar 3 için küçük halka ayrılmasına ait herhangi bir ekzotermik bileşen bulunmadığı için pek tatmin edici değildir. Kinetik kararlılığı düşüren bu halka gerginliği artışı, toplam geri reaksiyon ısısının tayininde önemli olmalıdır. Bağ enerjisi hesaplamaları ise fotodimer yapılarında mevcut olmayan bağ uzunlukları (98)

ve açılar⁽⁹⁹⁾ nedeniyle güvenilir referans noktaları sağlamamaktadır. Başka tür sorunlar da, katı örneklerin kalorimetrik yöntemle reaksiyon entalpilerinin karşılaştırılmasında ortaya çıkmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı farklılıkları ve diferansiyel ısı kapasiteleri standart ısılardaki gerçek farklılıkların saptanmasını zorlaştırmaktadır.⁽¹⁰⁰⁾ Ayrıca reaktantlar ve ürünlerin diferansiyel süblimleşme ısıları da bu hesapları güçleştiren faktörler olarak saptanmıştır.⁽⁹⁷⁾ Bu durumda elde edilebilen termodinamik bulgular, özelti fazındaki antrasen fotodimerleşmesinde depolanan gizli ısı miktarını ancak kabaca yansıtmaktadır.⁽¹⁰¹⁻¹⁰³⁾

TABLO 4.5 Antrasen fotodimerlerinin termal geri reaksiyonu

		Sıcaklık Aralığı (°C)	$\Delta H, \text{kJ/mol}^t$ (kcal/mol, cal/gr)	Arrhenius Par. ^q $E_a, \text{kJ(kcal)/mol}$	$\log A$
1←2	(R = R' = H)		65.2(15.6, 45)§		
1←2	(R = H, R' = CN)	398-423 K (125-150)	83.6(20.0, 49)¶		
1←2	(R = OAc, R' = CN)	308-338 K (35-65)	82.3(19.7, 37)¶		
3←4	(X = CH ₃ , Y = H)	403-423 K (130-150)	72.3(17.3, 50)	137(32.7)	15.4
3←4	(X = CH ₃ CH ₂ , Y = H)	393-408 K (120-135)	61.0(14.6, 38)	137(32.8)	15.9
5←6		323-343 K (50-70)	35.5(8.5, 21)	93(22.3)	12.2

t: Ayrıca belirtilmemişse, diferansiyel kalorimetri ile ölçülmüştür.

q: Arrhenius eşitliğini, $\log k = \log A - E_a/2,3 RT$, kullanarak geri reaksiyonun hız sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığından hesaplanılmıştır.

§ 1 ve 2 (R = R' = H) için deneysel yanma ısılarından hesaplanılmıştır. Ref.(104)

¶ Ref(105)

TABLO 4.6 Bağlı antrasenler için fotokimyasal, fotofiziksel ve enerji depolama verileri⁽³⁰⁾

			ϕ_{ileri}^*	ϕ_{geri}^{**}	ϕ_f^{\S}	Q Değeri η % verim
	$3 \rightleftharpoons 4$					
(a)	X CH ₂ CH ₂	Y H,H	0,26	0,55	0,16	5,2
(b)	CH ₂ CH ₂	CH ₃ ,CH ₃	0,04		0,14	
(c)	CH ₂	H,H	0,15	0,76	0,06	3,6
(d)	CHOH	H,H	0,29	0,81	0,02	
(e)	CHOH	H,OCH ₃	0,05		0,02	
	$5 \rightleftharpoons 6$		0,36	0,60	<0,001	5,4 Φ

*: İleri izomerleşme için (örneğin 3→4) kuantum verimi, 366 nm.

** : Geri izomerleşme için (örneğin 4→3) kuantum verimi, 285 nm.

§ Fluoresans kuantum verimi (benzen çözeltilisi, uyarma 366 nm'de).

η : İleri izomerleşme için foton enerjisi depolama verimi, ayrıca belirtilmemişse, Tablo 4.5 deki entalpi değerleri, ϕ_{ileri} , ve $E_{\lambda} = 305 \text{ kJ}(73 \text{ kcal})/\text{Einstein} (390 \text{ nm})$, kullanılarak hesaplanmış bulunmaktadır.

|| : Ref.(95)

Φ : $E_{\lambda} = 238 \text{ kJ}(57 \text{ kcal})/\text{Einstein} (500 \text{ nm})$ ile hesaplanmıştır.

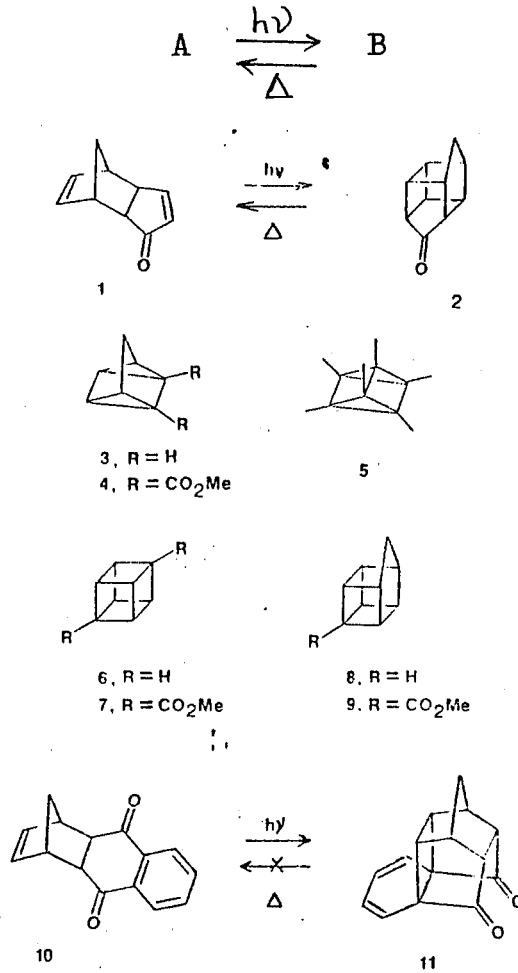
4.3 ENERJİ DEPOLAYICI BİR FOTOİZOMERLEŞMENİN TERSİNİMESİNDE KATALİTİK AKTİVİTE

4.3.1 Giriş

Her ne kadar, organik fotokimyasal reaksiyonlarda termodinamik olarak kararsız moleküller türetmek yolunda büyük adımlar atılmışsa da, elektronik uyarma enerjisinin kimyasal potansiyel enerjiye çevrilebilmesi yolunda tümüyle sistematik bir kantitatif değerlendirilme yapılması henüz başarılmış değildir. Birçok fotokimyasal reaksiyon sınıfını kapsamına alması gereken böyle bir araştırma, güneş enerjisinin olası fotokimyasal dönüşümüyle doğrudan ilgilenmek durumunda olduğu gibi, aynı zamanda termal olarak tersinir nitelikte yüksek endoerjik fotoreaksiyonların temel ve uyarılmış hal potansiyel düzeylerinin yakın ilişkisinin tanınmasını da gerektirir. A ve B izomerlerinin birbirine dönüşümünün kullanılmasıyla elde edilecek verimli bir enerji depolama sistemi için geçerli ölçütler (Bölüm 3 te de değinilmişti) başlıca şunlar olmaktadır:

(1) Sistem fotokromik olmak zorundadır, yani fotoreaksiyon esnasında ışık absorplama özelliklerindeki bir değişiklikle, belirli uyarma dalga boyları için B de zengin bir fotostasyoner hal elde edilmelidir; (2) A→B dönüşümü için yüksek bir pozitif temel durum entalpisi söz konusu olmalıdır; (3) A→B dönüşümünün kuantum verimi bire yakın olmalıdır; (4) Enerji depolanmasına uğrayan B kinetik kararlılığa sahip olmalıdır (örneğin, oda sıcaklığının bir miktar üzerinde, sentez veya enerji dönüşümü durumunda, B için önemli ölçüde kararlılık istenir). Jones ve Ramachandran tarafından yapılan araştırmada uyarma

enerjisi depolama yeteneği olan bir sistemin (1→2), geçiş metal kompleksleri ile katalizlenen termal geri reaksiyonunda gizli ısının geri kazanılma tarzı odak noktası olarak alınmış ve çeşitli önemli yapı-reaktiflik ilişkileri araştırılmıştır. (31)



4.3.2 Bulgular ve Tartışma

Dienon 1 in uygun koşullarda fotolizi ile yegâne ürün olarak iyi bir verimle 2 kafes izomeri elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu, uygulanan analiz teknikleri ile kontrol edilerek fotoizomerleşmenin dikkate değeri ölçüde temiz sonuçlandığı gözlenmiştir. "Fotostasyonere" karışımın 330-380 nm de uyarılması ile %99 dan fazla 2 izomeri içerdiği saptanmıştır.

Çeşitli çözücülerdeki fotoizomerleşme kuantum verimleri Tablo 4.7 de gösterilmektedir. Sabit lamba şiddetinde fotoizomerleşmenin ilerlemesi, orta derecede konsantrasyondaki örneklerde verimin zamanla azalmadığını göstermektedir.

TABLO 4.7 $1 \rightarrow 2^a$ Fotoizomerleşmesi İçin Kuantum Verimleri

Çözücü	Kuantum verimi ^b
Asetonitril	$0,37 \pm 0,02$
Benzen	$0,36 \pm 0,02$
Diglyme	$0,40 \pm 0,02$

a: 0,07 M örnekler, 330-380 nm, $30 \pm 1^\circ\text{C}$

b: Ref.(106).

Enerji depolama yeteneğinin değerlendirilmesi, Calvert⁽²⁶⁾ tarafından çıkarılan aşağıdaki basit "Q değeri" hesabıyla yapılır:

$$Q = \frac{(\phi) (\Delta F) (100)}{E (h\nu)_{\text{ort.}}}$$

Burada ϕ , ΔF ve $E (h\nu)_{\text{ort}}$ sırasıyla kuantum verimi, fotoreaksiyon için temel durum serbest enerji değişimi (kcal/mol) ve absorplanan ortalama enerji/foton miktarı (kcal/Einstein) anlamına gelir. Bu noktada ilgiler, salt gizli, tekrar kazanılabilir ısı olarak depolanan enerji miktarında yoğunlaştırılabilir ve ΔF yerine $\Delta H (2 \rightarrow 1)$ veya yanma kalorimetrisi⁽¹⁰⁷⁾ ile tayin edilen -16,4 kcal/mol değeri konabilir. $\phi = 0,4$ ve $E (h\nu)_{\text{ort}} = 80$ kcal/Einstein (350 nm) olduğunda $Q = \%8$ değerindedir. Buna göre 1,2 çiftinde elektronik uyarma enerjisinin kimyasal potan-

siyel enerji olarak depolanması takdir edilebilir bir düzeyde sayılır.

Aynı çalışmada, araştırmacılar 2 nin difenileterde (DFE) 295° de pirolizinin yavaşça bozunmaya yol açtığını saptamışlardır. Katranımsı görünümde bir maddenin gözlendiği üründe, yapılan analizler bir ürünler karışımının elde edildiğini göstermiştir. Ne olduğu tanımlanmamış bu ürün karışımına ulaşırken, 2 nin bozunma hız sabiti $k = 1 \times 10^{-4} \text{ sn}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Çalışmacılar 2 → 1 termal izomerleşmesinin geçiş metal katalizörleri varlığında, orta derecede yükseklikteki sıcaklıklarda hatırı sayılır nicelikte gerçekleştirildiğini saptamışlardır. Örneğin %5 mol oranında $\text{Rh}_2(\text{CO})_4 \text{Cl}_2$, 140° de diglyme- d_{14} (DG) veya difenileter (DFE) içinde 1 in hemen hemen kantitatif bir dönüşümüne yol açmıştır. Bir kontrol deneyinde, $\text{Rh}_2(\text{CO})_4 \text{Cl}_2$ 140°C de çözeltilerde yalnızca ısıtılmakla, yavaşça griye yakın siyah bir tortu oluşmasına yol açmıştır. Yüksek katalizör konsantrasyonlarında (%5 mol oranında) izomerleşme hızı NMR da 2 yarı ömürden fazla izlenebilmiş ve substrat açısından birinci derece olarak saptanmıştır. Düşük katalizör konsantrasyonlarında ise (%0,5 mol oranında) birinci derece substrat tükenme grafiği başlangıçta doğrusal iken, yaklaşık 1 yarı ömürde saptakta ve katalizli izomerleşme tamamlanmadan önce bir sonlanmaya ulaşmaktadır. Bu koşullar altında 1,2 çifti ardışık fotoliz-piroliz basamaklarıyla çevrime uğratılamamıştır. İzomerleşmeyi $\text{Pd}(\text{PhCN})_2 \text{Cl}_2$, AgCl_4 , Rh/C , Pd/C , K_2PtCl_4 , CuSO_4 ve p-toluen sülfonikası kullanarak, yükseltilmiş sıcaklıklarda bir dizi heterojen ve homojen koşullarda gerçekleştirme girişimleri de başarılı olmamıştır.

2→1 izomerleşmesini sürekli aynı tarzda gerçekleştiren katalizörler Rh (I) kompleksleri olmuştur. Bu katalizörlerin tertibi, 2 için başlangıç yok olma hızları kullanılarak denenmiştir. Birinci derece grafikleri %10-40 dönüşümler arasında epeyce iyi olup, başlangıç katalizör konsantrasyonları ile Tablo 4.8 de gösterildiği gibi ikinci derece hız sabitleri üretmişlerdir. Başlangıçtaki katalizör ve substrat konsantrasyonlarının değiştirildiği deneylerle, klasik bir ikinci derece katalitik hız kanununa uyulduğu doğrulanmıştır. Buna göre 2 nin yok olmasına ilişkin birinci derece hız sabitlerinin, $[Rh_2(CO)_4Cl_2]$ ye karşı elde edilen grafiği doğrusal olarak bulunmuş ve $Rh_2(NBD)_2 Cl_2$ ile yapılan denemelerde substrat konsantrasyonundaki hemen hemen üç kat değiştirme yapılması, hesaplanmış olan birinci ve ikinci derece hız sabitlerini etkilememiştir.

Araştırmada yüksek dönüşümü ve çevrim denemelerini yavaşlatan katalizörün tahribi olayının, gereken sıcaklıklarda yeteri kadar yavaş olduğu ve katalizli izomerleşmenin başlangıç kısmının çok iyi bir kinetiğe sahip olduğu gözlenmiştir.

2 nin izomerleşmeye karşı son derece eğilimsiz olması, önceki kısımda değinildiği gibi, kuadrisiklenlerin norbornadienlere (3,4) ya da heksametilprizmanın (5) heksametil (Dewar benzenine), kübanlara (6,7) ve homokübana (8) trisiklik dien izomerleşmesindeki kolayca katalizlenen halka açılmaları olayı karşısında sürpriz sayılabilecek bir davranıştır. ⁽¹⁰⁸⁾ Organik substratların yarı kantitatif bir karşılaştırmasının yapılmasında, Jones ve Ramachandran tarafından 6-8 için hız verilerinin elverişli olduğu 40°C de, $Rh_2(NBD)_2 Cl_2$ ile katalizlenen valens izomerleşme göreceli hızları hesaplanmıştır. ⁽³¹⁾ (Tablo 4.9) Aynı tablo valens izomerleşme entalpilerini de içermektedir.

2 nin kafes substratlar ailesi içinde dikkati çeken düşük reaktivitesinin nedenleri tam olarak açıklanabilmiş değildir. 2 deki karbonil grubunun varlığı, büyüklüğünün yaklaşık iki katında bir hız düşmesine neden olabilir. Bu tip azalmalar daha önceleri de kuadrisiklen (3 ve 4 ü karşılaştırınız) ve küban (6 ve 7 yi karşılaştırınız) serileri için bahis konusu edilmiş ve (özellikle homoküban serilerine göre, 8,9) elektronik ve sterik faktörlerle açıklanmıştı. ⁽¹⁰⁹⁾ Çözücü etkilerinin ise hız farklılıklarına bir katkısı olduğu sanılmamaktadır. ⁽¹¹⁰⁾

Geçiş metal katalizli valens izomerleşmelere ilişkin ilk kuramlarda, hız belirleyici unsurun halka gerginliğinin giderilmesi olduğu önerilmişti. ⁽¹¹¹⁾ Bununla birlikte, ölçülen veya hesaplanan 2-6 negatif izomerleşme entalpileri benzer şekilde büyük değerlere sahiptirler. Halka tipleri arasında bir karşılaştırma yapılması göreceli reaktivite sırasını ortaya çıkarır: Kuadrisiklenler \sim prizman \sim kübanlar \rangle homokübanlar \rangle 2 (a 1,8, 4,7-bishomoküban). Her ne kadar toplam moleküler gerginlik bir hız belirleyici faktör olarak gözükme de, yerel bağ deformasyonunun derecesi ve türü reaktivite sıralamasını etkiler. Buna göre, bağ açısı gerekliliği; kübanlar \rangle homokübanlar \rangle bishomokübanlar serisinde (siklobütan halkası artan bir şekilde büzülmeye başlar), daha az şiddetli olur ve böylece rodyum katalizli bozunma göreceli hızlarında, bir-karbon köprüsü ile sıfır-karbon köprüsünün her yer değiştirmesi için $\sim 10^3$ lük bir düşmeye neden olur. Yerel bağ deformasyonunun derecesine (ve deforme bağ sayısına) bu bağımlılık, kuşkusuz gergin halkanın göz önüne alınan metallere etkileşim tipleri olan bir baz ⁽¹¹²⁾, bir oksitleme ajanı ⁽¹¹³⁾ veya bir nükleofil ya da bir elektron donörü olarak davranabilme yeteneği ile ilişkili olsa gerektir.

Jones ve Ramachandran, doymuş kafes substratların metallerle gösterdiği dikkate değer reaktifliğin, oldukça az sayıda bir bileşikler grubuna hasredilmesi gerektiğini vurgulamaktadırlar.

Aynı çalışmada elektronik uyarma enerjisi depolayabilen bir diğer sistemin tersinirliği de denenmiştir. 10'un (350 nm de) fotokromik izomerleşmesi⁽¹¹⁴⁾ için, rapor edilmiş kuantum verimine ($\phi = 1$) ve reaksiyon ısısına ($\Delta H = -20$ kcal/möl), bakarak, insan şaşkırtıcı derecede yüksek bir depolama verimi ($Q = \%25$) bekleyebilir. Oysa Dien 11, 150° ye kadar termal kararlıdır ve büyük ekzotermiklik potansiyeline karşın, $Rh_2(CO)_4Cl_2$, $Rh(PPh_3)Cl$, $Pd(PhCN)_2Cl_2$ veya p-toluensülfonikası varlığında, yükseltilmiş sıcaklıklarda bile 10'a katalitik tersinme olayına direnç göstermektedir. Buna göre, ters yöndeki valens izomerleşmenin, daha önce 2 ve diğer kafes substratlar için gündeme getirilen, indüktif ve sterik substituent etkileriyle, bağ açısı deformasyonu etkileri nedeniyle azaldığı belirtilmektedir.

TABLO 4.8 2→1 Katalitik izomerleşmesi için kinetik veriler^a

Substrat Kons.,M	Katalizör Kons.,M	Çözücü	Sıcaklık °C	k, M ⁻¹ sn ⁻¹
1,7	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂ (0,02-0,14)	DG	140	1,0x10 ⁻² b
1,3	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂ (0,005)	DG	160	7,1x10 ⁻²
1,7	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂ (0,007)	DFE	180	1,0x10 ⁻¹
1,0-2,6	Rh ₂ (NOR) ₂ Cl ₂ (0,061)	DG	180	1,8x10 ⁻³
1,7	Rh(PPh ₃) ₃ Cl (0,07)	DFE	180	3,0x10 ⁻³

a: Düşük konsantrasyondaki sahte birinci derece hızlardan hesaplanmıştır. Hesaplanan hız sabiti hatası ± %20 dir.

b: Katalizör konsantrasyonuna karşı 1 in meydana gelme birinci derece hız sabitinden grafikte elde edilmiştir. (31)

TABLO 4.9 $\text{Rh}_2(\text{NOR})_2\text{Cl}_2$ ile Katalizlenen Kafes Bileşik-
lerinin Valens İzomerleşmesi için Karşılaştırmalı Kinetik ve
Reaksiyon Isılarına İlişkin Veriler

Kafes Substrat	$k_{\text{göz}}$, $\text{M}^{-1} \text{sn}^{-1}$ (sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$)	Çözücü	Ref.	k_{rel} (40°C) ^a	ΔH , kcal/mol
2	$1,8 \times 10^{-3}$ (180)	DG	Bu çalışma*	1	$-16,0^{\text{c}}$
3	$5,5 \times 10^{-2}$ (-26)	CDCl_3	10	1×10^8	$-21,2^{\text{d}}$
4	$2,8 \times 10^{-2}$ (60)	CDCl_3	11	3×10^5	$-18,5^{\text{d}}$
5	$9,7 \times 10^{-3}$ (-30) ^b	CHCl_3	12	3×10^7	$-31,7^{\text{e}}$
6		CDCl_3	13	4×10^8	$-16,7^{\text{f}}$
7	$1,1 \times 10^{-1}$ (40)	CDCl_3	13	3×10^6	
8	$1,4 \times 10^{-2}$ (40)	C_6H_6	9a	4×10^5	

a: 6-8 Hariç, Arrhenius eşitliği ve $\log A = 7$ den yararlanarak 40°C ye ekstrapole edilmiş değerlerden hesaplanılmıştır.

b: Rapor edilen yarı ömürlerden hesaplanılmıştır.

c: Yanma ısılarından yararlanılmıştır.

d: Ref.74.

e: Ref.90.

f: Oluşum ısıları hesaplarından yararlanılmıştır.

*: G. Jones, II ve B.R.Ramachandran tarafından yapılan ve bu kısma temel oluşturan çalışma (Ref.31).

5 YORUM

Doğadaki fiziksel ve kimyasal tüm olayların bir enerji alış verişi ile yürüdüğü bilinmektedir. Enerji, ilk insandan bugüne değin gezegenimizdeki günlük yaşamda ısınma, aydınlanma, taşınma, yiyecek pişirme, gıda veya başka tüketim eşyalarını üretme vb. karşılamak durumunda olan çeşit çeşit gereksinimlerde ve çözümlenmesi gereken birçok değişik sorunda yararlanılan başlıca aracı veya araçları oluşturmaktadır.

Başlangıçtan beri insanoğlu içinde yaşadığı doğayı gereksinimleri için kullanma çabasına girmiş ve ilk büyük enerji kaynağı olarak ateşi bulmuştur. Su ve rüzgâr enerjileri ise, ancak çağlar sonra ortaya çıkarılabilmiş; su ve yeldeğirmenleri, gemilerdeki yelkenler, asırlar boyu insanların hizmetine enerji sunmuşlardır. Hatta bu arada hayali geniş birçok araştırmacı, bayağı da ciddi çabalarla, yıllarını vererek bir kez çalıştırıldıktan sonra sürekli iş (enerji) veren devri daim makinaları (perpetual motion machine) icadı peşinde koşmuşlardır. Termodinamik gerçeklerin bu türden çabaların anlamsızlığını kesinlikle kanıtladığı günümüzde, bu hayale ilişkin kala kala herhalde bir Johann Strauss'un "Perpetuum Mobile" adlı valsini ile birkaç akıl hastasının hezeyanı kalmış olmalıdır.

Birinci bölümde belirtildiği gibi, doğada milyonlarca yılda depo edilmiş olan, ancak son ikiyüz yıldır gittikçe artan bir hızla tüketilen fosil enerji kaynakları, yakın gelecekte artık bulunamaz hale geleceklerdir. Son yüzyılda tüm dünyada özellikle de kalkınmış ülkelerde, tırmanışa geçmiş olan endüstrileşme bu tükenişi daha da çabuklaştırmaktadır. Elinin ulaşma-

bildiği her alanda makina kullanmaya kararlı olan insan, kuşkusuz bu isteğini karşılayabilmek için gerekli enerjiyi de sağlamak zorundadır.

Bu çalışmada, üzerine basılarak belirtilen fosil yakıtların tükenirliği, özellikle bilimsel çevreleri çareler aramaya yöneltmiş ve alternatif kaynaklar araştırılmasını gündeme getirmiştir. Girişte de belirtildiği gibi son kırk yılda tanınan en yoğun enerji şekli olan nükleer enerji, bu gün dünya gereksiniminin %3 ünü karşılar olmuştur. Teknolojisinin yeterli ölçüde güvenilir olup olmaması, nükleer artıklar vb. tüm sakıncalara karşın kuşkusuz nükleer enerji mutlaka değerlendirilmesi gereken bir alternatiftir. Zira böylesine yoğun bir enerji türünden, gerekli her türlü önlemin alınması koşuluyla, en geniş ölçüde yararlanılmaması için hiçbir ciddi neden yoktur.

Hidrojen de insanlığın önünde duran alternatif enerji kaynaklarından birisi olma durumundadır. Fosil enerji kaynaklarının tükenirliği yanında en önemli sorunlarından olan çevre ve atmosfer kirliliği bu alternatifte söz konusu değildir. Ne var ki, uygun teknikler geliştirilerek sınırsız su kaynaklarından ekonomik bir şekilde hidrojen elde edilebilmesi henüz hâlâ araştırılma aşamasındadır. Ayrıca, bu sorun bir ölçüde çözümlense bile, yakıt olarak biriktirilmiş hidrojenin bulunduğu bir sistemin de (örneğin hidrojenin yanmasıyla çalışan bir otomobil) güvenlik açısından pek sorunsuz olduğu söylenemez. Bir bombadan farksız hidrojen gazı depolarıyla çalışan araçlar, eğer uygun yöntemlerle bu sorunun üstesinden gelinmezse, ancak epey cesur kişilerin yararlanabileceği kolaylıkları sağlayabilecektir.

Kuşkusuz rüzgâr, dalga ve gel-git enerjisi, jeotermal ve biyogaz enerjileri de olabildiğince değerlendirilmesi gereken alternatiflerdir. Zira insanoğlu gelecekteki yaşamını sürdürebilmesi için bulabildiği her enerji kaynağından yararlanmak zorundadır.

Bu çalışmanın konusunu oluşturan güneş enerjisi ise, nükleer enerjiyle birlikte, geleceğin en belli başlı enerji kaynağı olmaya adaydır. Güneşimiz ilk insanın yeryüzünde görüldüğü zamandan beri insanoğlunun gözü önünde, gezegenimize ışığı yoluyla enerji paketçikleri gönderip durmaktadır. Bu "hazır enerji ikramından" salt kuru kuruya ısınma ve aydınlanma değil, özgün bir enerji kaynağı olarak yararlanılması, temel bilimcilerin -yoğun boyutlarda- yaklaşık 50 yıldır zihin yorduğu bir konuyu oluşturmaktadır. Önceden de belirtildiği gibi bugün güneş enerjisinden alışılmamış yollarla yararlanma çalışmaları çeşitli bilim dalları arasında (disiplinlerarası) yoğunluk taşıyan bir konu oluşturmaktadır.

Bu çalışma, yukarıda belirtilen bu alışılmamış yollardan biri olan "organik fotoizomerleşmelerle" enerjinin depolanabilmesi olayını konu edinmiştir. Gerçekten güneş ne denli bol miktarda enerji gönderirse göndersin, insanoğlu onu depo ederek gerektiği zaman kullanacağı bir hale getiremediği takdirde sınırlı bir yarar sağlayabilecek demektir. Organik fotoizomerleşme reaksiyonları, bazı bileşiklerin foton enerjisi absorplayarak, termodinamik enerji içeriğini artırmış (enerjice zenginleşmiş) bir ürüne dönüştürülmelerini konu alır. Ancak arzu edilen yararın sağlanabilmesi için, fotoizomerleşme reaksiyonu kinetikçe kararlı bir ürün vermelidir. Bu çalışmaların dayandığı

temel noktalardan birisi de gerçekleşen endotermik enerji transferinde oluşan enerji depolanmış ürünün, ikinci bölümde belirtilen, simetri kısıtlamalarından dolayı fotokimyasal yolla başlangıç maddesine dönmemesidir. Bu durumda fotoizomer ancak termal yolla başlangıç maddesine tersinecektir. Her ne kadar enerji içeriği fazla da olsa fotoizomer uygun bir katalizör kullanılmadan geri reaksiyon veremez (aslında bu, kinetik kararlılığın gereği olan ve istenilen bir özelliktir). O halde sorun uygun fotoizomerleşme sistemleri (fotoizomer çiftleri) bulunarak, foton enerjisinin absorplanmasıyla kimyasal potansiyel enerjisine dönüştürülmesi ve daha sonra da uygun katalizörle istenildiği zaman reaksiyonun termal tersinmeye uğratılarak, depolanan enerjinin ısı olarak elde edilmesidir (böylece bir tür yakıt üretilmiş olmaktadır).

Dördüncü bölümde örnek araştırmalar sunulan organik fotoizomerleşmelerin, çözümlenmesi gereken çeşitli sorunları bulunduğu da belirtilmişti. Öncelikle seçilen maddenin (substrat) güneş ışığından, olabilecek en fazla yararı sağlayacak özellikte absorplama yeteneğinde bulunması istenir. Ne yazık ki bu, çoğunlukla sağlanamamakta ve fotosensitizörlerin yardımına başvurulması gerekmektedir. Güneş ışınları spektrumunun enerji yoğunluğu açısından en işe yarar kesrini oluşturan yakın UV ve görünür bölgede absorplama yapabilen organik maddelerin ya da sensitize ederek substratı uyaraabilecek fotosensitizörlerin araştırılması gerekmektedir. Substrat seçimi ile birlikte yürütülen reaksiyon seçiminde de, olabileceği kadar fazla foton enerjisini kimyasal potansiyel enerjisi halinde, gizli ısı olarak kinetik kararlılığa sahip ürünlerinde depolayan fotoizomerleşme reaksiyonları araştırılmak durumundadır. Dördüncü bölümde belirtildiği gibi nor-

bornadien-kuadrisiklen dönüşümü bu açıdan elverişli bir fotoizomerleşme reaksiyonudur. Ancak sorun böyle çokça enerji depolayan reaksiyonların bulunmasıyla çözümlenip bitmiş olmamakta ve daha önce de belirtildiği gibi, bunların dışarıdan yapılacak bir kimyasal kontrolle (katalizör) istenildiği an geri döndürülebilmesi ve depolanan enerjinin en verimli biçimde geri alınması gerekmektedir.

Uygun substrat, sensitizör, reaksiyon (ve elverişli mekanizma) aranmasında kuşkusuz gözardı edilemeyecek bir başka faktör de, olayın mühendislik ve ekonomi açılarından irdelenmesini gerektirmektedir. Dönüşüm verimi, enerji depolama kapasitesi, çevrim maliyetleri göz önüne alınan temel ölçütler olmak zorundadır. Bir fotokimyasal güneş enerjisi dönüşüm sistemi, az önce de belirtildiği gibi fiyat düzeyi, toplayıcı ağırlığı, bulutlu günlerden dolayı verim düşüklükleri, depolama tankının boyutları, oda sıcaklığında depolayabilme olanakları, gerçekleştirilebilecek enerji çevrimi sayısı ve hem yazın hem de kışın depolanan akışkanda uniform bir enerji düzeyi sağlanması gibi çeşitli sorunların dikkate alınmasını gerektirmektedir.

Çalışmanın kapsamını sınırlı tutma gerekliliğinden dolayı, birkaç örnek vermekle yetinilen organik fotoizomerleşmelerle ilgili, nihayet sınırlı sayıda makale ve araştırma sonuçlarından yararlanılabilmektedir. Oysa burada değinilemeyen, benzer pek çok çalışma geçmişte bulunduğu gibi halen de bulunabilir. Belki de bugün bu çalışmada çerçevelenenden daha iyi noktalara gelinmiş olabilir.

Kuşkusuz bu çalışmalarla yukarıda anılan tüm sorunların çözümlendiği takdirde, insanlığın enerji sorununun da çözümlenmiş olacağı gibi bir yargıya varılamaz. Organik fotoizomerleşmeler yoluyla güneş enerjisi depolanması, güneşten sağlanan yararları

elbette çok büyük boyutlara ulaştırmayı amaçlar; ancak gerçekçi olmak gerekirse , bütün bu çalışmaların amacı enerji sorununun "bir ucundan tutmak" ve enerji pastasında güneş enerjisine ayrılabilen en büyük dilimi insanlığın hizmetine sunmaktır. Belki de getireceği katkı çok büyük olmasa da, şu rahatlıkla söylenebilir ki, elverişli sistemlerin bulunarak büyük boyutlarda uygulamaya geçirilmesiyle, mütevazî de olsa, bir katkıda bulunacağı muhakkaktır. Bu yöntemle, dünya enerji sorununun çözülmesinde güneş enerjisinden, farklı yollarla yararlanmakta bir kapı aralanmış olmaktadır. Elbette ki bu kapının sağladığı olanaklardan olabildiğince yararlanmak aklın gereğidir. Dolayısıyla bu gibi araştırmaların giderek artan bir yoğunlukla sürdürülmesi de, bugünün ve geleceğin dünyası için vazgeçilmez bir bilimsel hizmet olacaktır.

6 KAYNAKLAR.

1. Frisch, F., Deniz Suyu Kadar Bol Enerji, *Bilim Ve Teknik*, C.19, Sayı:225, S.25.
2. Yarman, T., Enerji Kaynakları, Ana.Üni.Yay., No:36, S.31.
3. Kalyanasundaram, K. and M.Grätzel, *Photochemistry and Photobiology*, Vol.40, No.6, pp 807-821, 1984.
4. Durr, H., G.Dörr, K.Zengerle, J-M.Curchod and A.M.Braun (1983) *Helv.Chim.Acta* 66, 2652-2655.
5. Durr, H., G.Dörr, K.Zengerle, B.Reiss and A.M.Braun (1983) *Chimia*, 37, 245-248.
6. Kitamura, N., Y.Kawanishi and S.Tazuke (1983) *Chem.Phys.Lett.* 97, 103-106.
7. Kitamura, N., Y.Kawanishi and S.Tazuke (1983) *Chem.Lett.* 1185-1188.
8. Hawecker, J., J-M.Lehn and R.Ziessel (1983) *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 536-538.
9. Amouyal, E., B.Zidler and P.Keller (1983) *Nouv.J.Chimie* 7, 725-728.
10. White, A., *Principles of Biochemistry*, Mc Graw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1978, Chap.4.
11. Harriman, A., *Journal of Photochemistry*, 29 (1985) 139-150.
12. Darwent, J., P.Douglas, A.Harriman, G.Porter and M.C.Richoux, *Coord.Chem.Rev.*, 44 (1982) 83.
13. Borgarello, E., K.Kalyanasundaram, Y.Okuno and M.Grätzel, *Helv.Chim.Acta*, 64 (1981) 1937.
14. Christensen, P.A., A.Harriman, G.Porter and P.Neta, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. II*, 80 (1984) 1451.
15. Harriman, A., *J.Chem.Soc., Faraday Trans.II*, 77 (1981) 1281.
16. Kalyanasundaram, K., and M.Grätzel, *Helv.Chim.Acta*, 63 (1980) 478.
17. Harriman, A., G.Porter and M.C.Richoux, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.II*, 77 (1981) 833.
18. Gore, B.L., A.Harriman and M.C.Richoux, *J.Photochem.*, 19 (1982) 209.
19. Harriman, A. and M.C.Richoux, *J.Photochem.*, 15 (1981) 335.
20. Okura, I., S.Aono, M.Yamada and T.Kita, *Inorg.Chim.Acta*, 76 (1983) L91.
21. Matheson, M.S., P.C.Lee and D.Meisel, *J.Phys.Chem.*, 87 (1983) 394-399.
22. Daniels, F., *Direct Use of the Sun's Energy*, Yale University Press, New Haven, 1964, Chap.17.
23. Neumann-Spallart, M. and K.Kalyanasundaram, *J.Phys.Chem.* 86 (1982) 2681-2690.
24. Weigert, R., *Eder's Jahrb.*, (1909) 111; *Chem.Abstr.*, 4 (1910) 3170.
25. Bergmark, W.R., G.Jones, II, T.E.Reinhardt and A.M.Halpern, *J.Am.Chem.Soc.* 100 (1978) 6665.
26. Calvert, J.G., *Introduction to the Utilization of Solar Energy*, Mc.Graw-Hill, New York, 1963, Chap.9.
27. Marcus, R.J. and H.C.Wohlers, *Sol.Energy*, 5 (1961) 44.

28. Splitter, J.S. and M. Calvin, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 651.
29. Bolton, J.R., *Solar Power and Fuels*, Academic Press, New York, 1977.
30. Jones, II, G., W.R. Bergmark and T.E. Reinhardt, *Sol. Energy*, 20 (1978) 241.
31. Jones, II, G. and B.R. Ramachandran, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 798.
32. Talbert, S.G., D.H. Friesling, J.A. Eibling and R.A. Nathan, *Sol. Energy*, 17 (1975) 367.
33. Adamson, A.W., A. Vogler, H. Kunkelky and R. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1298.
34. Magee, J.L., T.W. DeWitt, E.C. Smith and F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1978) 3529.
35. Hautala, R.R., J. Little and E. Sweet, *Sol. Energy*, 19 (1977) 503.
36. Sweet, E.M., R.B. King, R.M. Hanes and S. Ikai, *Catalysts for the isomerisation of quadricyclene to norbornadiene in a photochemical energy storage system*, Symp. on Inorganic Compounds with Unusual Properties, Athens, Georgia, Feb. 1978.
37. Saltiel, J., *Pure Appl. Chem.*, 41 (1975) 559; O.L. Chapman (ed.), *Organic Photochemistry*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1973, p.1.
38. Ronayette, J., R. Arnaud, P. Lebourgeois and J. Lemaire, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1848-1858.
39. Spangler, C.W., *Chem. Rev.*, 76 (1976) 187.
40. Dilling, W.L., *Chem. Rev.*, 55 (1966) 373.
41. Giezendanner, H., H.J. Rosenkranz, H.J. Hanson and H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 2588.
42. Jones, G. II and L.J. Turbini, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2362.
43. Bergmark, W.R. and G. Jones, II, *Nouveau J. Chim.*, 1 (1977) 271.
44. Mukai, T. and Y. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 357.
45. Cristol, S.J. and R.L. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5000.
46. Hammond, G.S., P. Wyatt, C.D. DeBoer and N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2532.
47. French, P.V., L. Roubinek and A. Wasserman, *Proc. Chem. Soc.*, (1960) 248.
48. Weisburger, J.H., E.K. Weisburger, G.B. Gori, G.D. Stoner, M.B. Shenikin and A.J. Kniazeff, *Cancer Res.*, 33 (1973) 3069.
49. Meinwald, J. and R.A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5218.
50. Bishop, K.C., III, *Chem. Rev.*, 76 (1976) 461.
51. Murov, S.L., L.S. Yu and L.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4239.
52. Gutierrez, A.R. and D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6233.
53. Murov, S.L., R.S. Cole and G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2957.

54. Cooke, R.S. and G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2958.
55. Hoffmann, R., *Accounts Chem. Res.*, 4 (1971) 1.
56. Gordon, M.S. and W.R. Ware (eds.), *The Exciplex*, Academic Press, New York, 1975.
57. Masuhara, H., T. Hino and N. Matega, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 994.
58. McCullough, J.J., R.C. Miller and W.S. Wu, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 2909.
59. Schwendiman, D.P. and C. Kotal, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5677.
60. Grutsch, P. and C. Kotal, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6460.
61. Schwendiman, D.P. and G. Kotal, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 719.
62. Ohta, P., D. Creed, P.H. Wine, R.A. Caldwell and D.A. Melton, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2002.
63. Taylor, G.N., *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)*, 101 (1976) 237.
64. Evans, T.R., R.W. Wake and M.M. Sifrain, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 701.
65. Turro, N.J., V. Ramamurthy and T.J. Katz, *Nouveau J. Chim.*, 1 (1977) 363.
66. Yang, N.C., R.V. Carr, E. Li, J. McVey and S.A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1974) 1814.
67. Murov, S. and G.S. Hammond, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3797.
68. Barwise, A.J.G., A.A. Gorman, R.L. Leyland, P.G. Smith and M.A.J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1814.
69. Wei, P.S., U.S. Atomic Energy Comm., 1967 (CALT-532-20), *Nucl. Sci. Abstr.*, 22 (1968) 11193.
70. Van Catledge, F.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4365.
71. Engel, P.S. and B.M. Monroe, *Adv. Photochem.*, 8 (1971) 245.
72. Sandros, K., *Acta Chem. Scand.*, 13 (1964) 2355.
73. Herkstroeter, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4161.
74. Kabakoff, D.S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1510, (1975).
75. Hogeveen, H. and H.C. Voger, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2486 (1967).
76. Murov, S. and G.S. Hammond, *J. Phys. Chem.* 72, 3797 (1968).
77. Gorman, A.A., et al., *Tetrahedron Letters* 5085 (1973).
78. Jones, G. and B.R. Ramachandran, *J. Org. Chem.*, 41, 798 (1976); M.D. Archer, *Photochemistry, Vol. 5., Specialist Periodical Reports, Chemical Society Publications* (1975).
79. Wrighton, M., *Chem. Rev.*, 74, 401 (1974).
80. Trecker, D.J., R.S. Foote, J.P. Henr, and J.E. McKeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3021 (1966).
81. Currier, W.F. and J.H. Webber, *Inorg. Chem.*, 6, 1539 (1967); J. Selbin, W.E. Bull, and L.H. Holmes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 219 (1961); W. Kitching, C.J. Moore and D. Doddrell, *Inorg. Chem.*, 9, 541 (1970).
82. Kolthoff, I.M. and J.F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1852, (1957).

83. Van Catledge, F.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4365, (1971).
84. Schrauzer, G.N., *Adv. Catal.*, 18, 373 (1968).
85. Fraser, A.R., P.H. Bird., S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White and J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 597 (1973).
86. Hill, B., K. Math., D. Dillubury, G. Voecks, and W. Jennings, *Mol. Photochem.*, 5, 195 (1973).
87. Salomon, R.G. and J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1890) (1973).
88. Turner, R.B., P. Goebel, B.J. Mallon, W. Von E. Doering, J.F. Coburn and M. Pomeranz, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4315 (1968).
89. Hall, H.K., Jr., C.D. Smith, and J.H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (3197) 1973.
90. Oth, J.F.M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 1185 (1968).
91. Schleyer, P.V.R., J.E. Williams, and K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2377, (1970).
92. Edman, J.R., *J. Org. Chem.*, 32, 2920 (1967).
93. Greene, F.D., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1356 (1960).
94. Yang, N.C., D.M. Shold and B. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6587 (1976),
95. Livingston, R. and K.S. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3098 (1967); (b) N.M. Weinshenker and F.D. Greene, *Ibid*, 90, 506 (1968); (c) S.J. Cristol and J.S. Perry, *Tetrahedron Lett.* p.1921 (1974); (c) D.E. Applequist and D.J. Swart, *J. Org. Chem.*, 40, 1800 (1975).
96. Skuratov, S.M., et all. *J. Chem. Soc.*, 3823 (1963).
97. Green, F.D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1356 (1960).
98. Dougherty, D.A., W.D. Hounshell, H.B. *Tetrahedron Lett.*, 3479 (1976).
99. Ehrenberg, M., *Acta Crystallogr.*, 20, 177 (1966).
100. Stein, G., *Isr. J. Chem.*, 14, 213 (1975).
101. Golden, J.H., *J. Chem. Soc.*, 3741 (1961).
102. Mardelli, M. and J. Olmsted, III, *J. Photochem.*, 7, 377 (1977).
103. Seybold, M. Gouterman and J. Callis, *Photochem. Photobiol.*, 9, 299 (1969).
104. Bender, P. and J. Farber, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1450 (1952).
105. (a) Guarini, r. and P. Sarti-Fantoni *Mol. Crystals and Liquid Crystals*, 6, 423 (1970); (b) O. Donati, G. Guarini and P. Sarti-Fantoni, *Ibid*, 17, 187 (1972).
106. Wagner, P.J., P.A. Kelso and R.G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7480 (1972).
107. Cookson, R.C., E. Crundwell, R.R. Hill, and J. Hudec, *J. Chem. Soc.*, 3062 (1964).
108. (a) Paquette, L.A. and R.S., Beckley, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1084 (1975); (b) L.A. Paquette, R.S. Beckley, and W.B. Farnham, *Ibid.*, 97, 1089 (1975).
109. Paquette, L.A., R.A. Boggs, and J.S. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1118 (1975).
110. Hogeveen, H., and B.J. Nusse, *Tetrahedron Lett.*, 159 (1974).
111. Mango, F.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1123 (1971); *Tetrahedron Lett.* 505 (1971).

112. Kaiser, K.L., R.F. Childs, and P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1270 (1971).
113. Cassar, L., P.E. Eaton, and J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3515 (1970)
114. (a) Filipescu, N. and J.M. Menter, *J. Chem. Soc. B*, 616 (1969); (b) A.S. Kushner, *Tetrahedron Lett.*, 3276 (1971).