

170511

T. C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALEİK ANHİDRİT, MALEİMİT VE  
3,4,5,6-TETRAHİDROFTALİK ANHİDRİTİN MOLEKÜL İÇİ  
VE MOLEKÜLLER ARASI [2+2] FOTOKATILMA  
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan: HAVA CÜNDELLİ  
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN

ÇANAKKALE-2005

Bu çalışma Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2004/29).

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,**

Bu araştırma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: *Doç. Dr. Mehmet Ay*  
Üye : *Yrd. Doç. Dr. Mehmet Köse*  
Üye : *Yrd. Doç. Dr. Sirin GÜLTEN*  
Üye : .....

Kod No: *195*

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

**Enstitü Müdürü**

Prof. Dr. Mehmet Emin ÖZEL  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Müdürü

## ÖZ

[2+2] Fotosiklokatalıma reaksiyonları doymamış halkalı imit ve anhidritlerle, yapısında olefinik ve asetilenik bağ içeren moleküller arasında gerçekleştirildi.

Bu amaçla başlangıç maddesi olarak, maleik anhidrit, maleimit, 3,4,5,6-tetrahidroftalik anhidrit, allil alkol, propargil alkol, cis-2-büten-1,4-diol, allil amin ve sikloheksen seçildi. Moleküller arası [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonlarında, başlangıç maddeleri asetonitrilde çözüldü ve 400 mL'lik yüksek basınçlı, civa buharlı, quartz lambalı fotoreaktörde, oda sıcaklığında azot atmosferi altında ışınlandı. Molekül içi [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonlarında öncelikle, bu adım için gerekli olan molekül sentezlendi. Sentezlenen başlangıç maddesi asetonitrilde çözülüp oda sıcaklığında azot atmosferi altında ışınlandı. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatıldı.

**Anahtar Sözcükler:** Fotosiklokatalıma, molekül içi fotosiklokatalıma, moleküller arası fotosiklokatalıma, doymamış halkalı anhidrit, doymamış halkalı imit.

## ABSTRACT

[2+2] Photocycloaddition reactions were carried out between unsaturated cyclic imides, anhydrides and molecules whose structure has olefinic and acetylenic bound.

Purpose of this, maleic anhydride, maleimide, 3,4,5,6-tetrahydrophthalic anhydride, allyl alcohol, propargyl alcohol, cis-2-butene-1,4-diol, allyl amine and cyclohexene were chosen as starting materials. In the intermolecular [2+2] photocycloaddition reactions, starting materials were solved in acetonitrile, then was irradiated under an atmosphere of nitrogen at room temperature in 400 mL quartz immersion well photoreactor which has high pressure mercury lamp. In the intramolecular [2+2] photocycloaddition reaction first of all, molecule was synthesized which is useful for this step. Synthesised starting material was solved in acetonitrile and was irradiated under atmosphere of nitrogen at room temperature. Structures of obtained products were identified by FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and mass spectroscopy.

**Keywords:** Photocycloaddition, intramolecular photocycloaddition, intermolecular photocycloaddition, unsaturated cyclic anhydride, unsaturated cyclic imide.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
Ac	Asetil
Bn	Benzil
Boc	Tersiyer-bütoksikarbonil
t-Bu	Tersiyer bütül
Bz	Benzoil
d	İkili
dd	İkilinin ikilisi
DMAP	4-Metilamino piridin
DMF	Dimetilformamit
dt	İkilinin üçlüsü
dq	İkilinin dörtlüsü
EE	Etoksi etil
EN	Erime noktası
Et	Etil
Et <sub>2</sub> O	Dietil eter
EtOAc	Etil asetat
GC	Gaz Kromotografisi
Hz	Hertz
IR	İnfrared
İTK	İnce tabaka kromotografisi
LCIA	Lityum sikloheksil izo-propil amit
m	Çoklu
Me	Metil
MS	Kütle spektroskopisi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer magnetik rezonans
p	Para
PE	Petrol eteri(40-60° C)
Ph	Fenil
i-Pr	izo-Propil

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
Pv	Pivanoil
Py	Piridin
Q	Kuaterner
R	Alkil
s	Tekli
S <sub>o</sub>	Singlet temel hal
t	Üçlü
T <sub>1</sub>	Triplet uyarılmış hal
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Trimetilsilil
THPA	3,4,5,6,-Tetrahidroftalik anhidrit
Ts	p-Toluen sülfonil
TSA	Toluen sülfonik asit
UV	Ultraviole
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\gamma$	Gama
$\delta$	Delta
$\varepsilon$	Epsilon
$\sigma$	Sigma
$\pi$	Pi

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Çizelge Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1	Bazı önemli başlangıç maddelerinin en yüksek soğurma değerleri .....	3
Çizelge 2	Bazı önemli çözücülerin soğurma değerleri. ....	3
Çizelge 3	Bazı önemli asetaller ve % verimleri.....	14
Çizelge 4	O-alk-3-enilsalisilatların molekül içi fotokimyasal reaksiyonlarının sonuçları.....	26
Çizelge 5	<b>(55a-d)</b> Alken türleri ile homobenzokinon 54'ün [2+2] fotosiklokatılmasında ürün dağılımları.....	39

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil No</b>	<b>Şekil Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
Şekil 1	Bazı önemli geçişler ve enerji bakımından sıralanışları.....	4
Şekil 2	Doymamış hidrokarbonlar için yörünge enerji seviyesi diyagramı.....	5
Şekil 3	Singlet/triplet geçişi ve triplet diradikal üzerinden siklobütan oluşumu..	5
Şekil 4	Jablonski Diyagramı; hv: Absorpsiyon, hv <sub>f</sub> : Floresans, hv <sub>p</sub> : Fosforesans, ISC: Sistemler arası çapraz geçiş, IC: İç dönüşüm.....	6





## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ.....	I
ABSTRACT .....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER .....	V
ŞEKİLLER .....	VI
<b>GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1. KAYNAK BİLGİSİ.....</b>	<b>2</b>
1.1. Işığın Substrat Tarafından Absorplanması .....	2
1. 1. 1. Uyarılmış Haller .....	4
1. 1. 2. Uyarılmış Molekülün Ürünlere Dönüşümü.....	6
1. 2. Fotokimyasal Reaksiyonlar .....	7
1. 2. 1. Fotoindirgeme.....	8
1. 2. 1. 1. $\gamma$ -Hidrojen Koparılması.....	9
1. 2. 1. 2. $\beta$ -Hidrojen Koparılması .....	10
1. 2. 1. 3. $\delta$ -Hidrojen Koparılması.....	11
1. 2. 1. 4. $\epsilon$ -Hidrojen Koparılması.....	12
1. 2. 2. Fotolitik Parçalanma Reaksiyonu (Norrish Tip I) .....	12
1. 2. 3. Siklokatılma Reaksiyonları.....	14
1. 2. 3. 1. Karbonil Bileşiklerinin Çoklu Bağlara Katılması .....	14
1. 2. 3. 2. [2+2] Fotosiklokatılma Reaksiyonları.....	17
<b>2. DENEYSEL BÖLÜM.....</b>	<b>45</b>
2. 1. Genel Bilgiler.....	45
2. 2. Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatılma Reaksiyonları.....	47
2. 2. 1. Maleimit ile Propargil Alkolün Fotoreaksiyonu.....	47
2. 2. 2. Maleimit ile Allil Alkolün Fotoreaksiyonu .....	47
2. 2. 3. Maleimit ile cis-2-büten-1,4-diolün Fotoreaksiyonu.....	48
2. 2. 4. Maleimit ile Sikloheksenin Fotoreaksiyonu .....	49
2. 2. 5. Maleik Anhidrit ile Allil Aminin Reaksiyonu .....	49
2. 2. 6. Maleik Anhidrit ile Sikloheksenin Fotoreaksiyonu.....	50

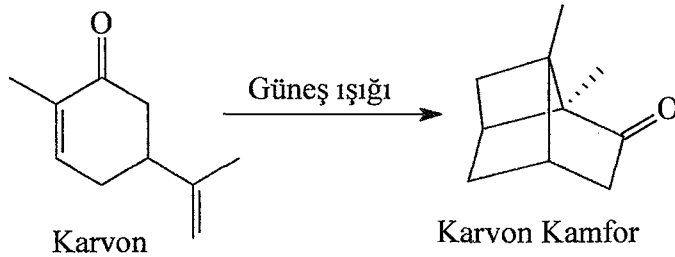
2. 2. 7. Maleik Anhidrit ile Allil Alkolün Fotoreaksiyonu .....	50
2. 2. 8. Maleik Anhidrit ile Propargil Alkolün Fotoreaksiyonu.....	50
2. 2. 9. Maleik Anhidrit ile cis-2-Büten-1,4-diolün Fotoreaksiyonu .....	51
2. 2. 10. 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidrit ile Alil Alkolün Fotoreaksiyonu .....	51
2. 2. 11. 3,4,5,6-Tetrahidrofatlik Anhidrit ile Allil Aminin Fotoreaksiyonu .....	52
2. 2. 12. 3,4,5,6-Tetrahidrofatlik Anhidrit ile Sikloheksenin Fotoreaksiyonu .....	53
2. 3. Moleküliçi [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonları.....	53
2. 3. 1. Maleik Anhidrit ile Etanol Aminin Reaksiyonu .....	53
2. 3. 2. N-2-Hidroksietil Maleamik Asit (73) ile Asetik Anhidritin Reaksiyonu .....	54
2. 3. 3. Maleimit Türevi (74)'in Hidroliz Reaksiyonu.....	54
2. 3. 4. N-2-Hidroksietilmaleimit (75) ile Allil kloroformat ile Reaksiyonu .....	55
2. 3. 5. Karbonik Asit N-etilmaleimit Esterinin (76) Moleküliçi Fotoreaksiyonu .....	56
<b>3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....</b>	<b>58</b>
3. 1. Maleimitin Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonları .....	58
3. 2. Maleik Anhidritin Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonları .....	61
3. 3. 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidritin Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonları .....	64
3. 4. Maleimitin Molekül İçi [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonu .....	66
<b>ÖZET .....</b>	<b>73</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>74</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>75</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>80</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>81</b>
<b>EKLER</b>	

## GİRİŞ

Fotokimya, bir kimyasal reaksiyonun ışık ile başlatılmasını içeren bir bilim dalıdır. Dalga mekaniğinin teorik olarak gelişiminden, bitkilerde karbondioksitin karbonhidratlara dönüşümüne ve fotoğrafçılığa kadar birçok konuyu kapsar. Işığın saf maddeler üzerine etkisi, güneş ışığında gümüş halojenür tuzlarının karardığını bulan ve 1775’de kloru keşfeden Scheele tarafından bulunmuştur. Organik reaksiyonlar üzerindeki ilk fotokimyasal deney Fritzsche’in antresen dimerleşmesi üzerinde yaptığı çalışmadır. Bu çalışmayı, Ciamician ve Silber’in benzofenonun fotoindirgenmesini incelediği çalışma takip eder. Diğer çalışma ise Hans Stobbe’nin sinnamikasitin fotodimerizasyonu üzerine yaptığı çalışmadır. Bu çalışmaların tümü 19. yüzyılda gerçekleştirilmiştir.

Fotokimya, moleküllerin elektronik olarak uyarılmış durumlarından geçerek meydana gelen değişimlerle ilgilenen bir bilim dalı olup ultraviyole veya görünür ışığın bir fotonunun molekül tarafından soğrulmasıyla oluşan uyarılmış halin elde edilmesinde en çok kullanılan metottur (Coyle, 1986).

Fotokimyasal reaksiyon çeşidi olan [2+2] fotosiklokatalım reaksiyonu, özellikle dört üyeli yeni halkaların sentezi ve dört yeni asimetrik merkezin oluşumu için tercih edilen bir metottur. [2+2] Fotosiklokatalımları yeni karbon-karbon bağının oluşumu ile sonuçlanır. İlk [2+2] fotosiklokatalım reaksiyonu 1908’de Ciamician tarafından gerçekleştirilen Karvon’un güneş ışığına maruz bırakılmasıyla Karvon Kamfor’un oluşumudur (Büchi ve Goldman, 1957).

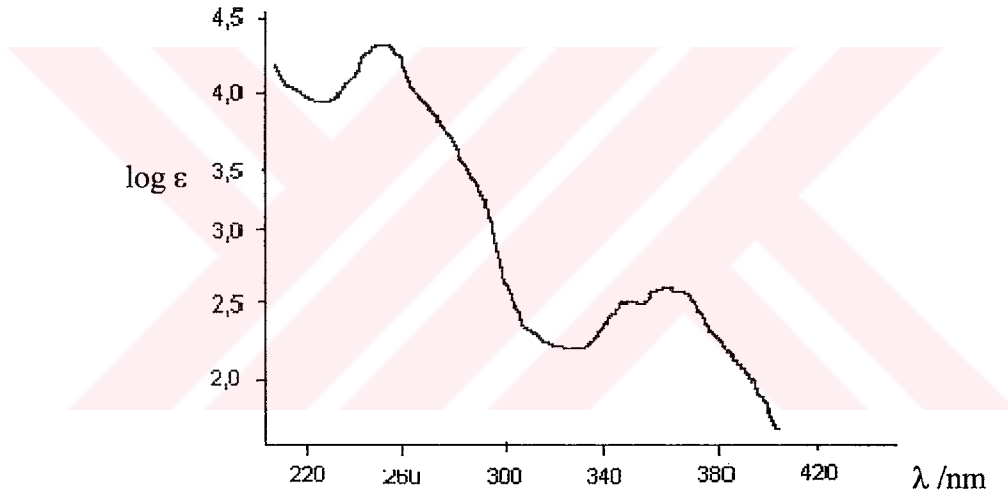


Bu araştırmada, maleimit, maleik anhidrit ve 3,4,5,6-tetrahidroftalik anhidritin allil alkol, propargil alkol, allil amin, sikloheksen ve cis-2-büten-1,4-diol ile moleküller arası [2+2] fotosiklokatalımları ve N-sübstitüe maleimitin molekül içi [2+2] fotosiklokatalımları incelenmiştir.

## 1. KAYNAK BİLGİSİ

### 1.1. Işığın Substrat Tarafından Soğurulması

Organik kimya laboratuvarında gerçekleşen reaksiyonların pek çoğu uyarılmış durumdaki moleküller arasında gerçekleşir. Fotokimyasal bir reaksiyonda, reaksiyona giren molekül, ışığı soğurarak uyarılmış duruma geçer. Uyarılmış durumun oluşturulması için en sık kullanılan yöntem görünür veya UV ışığın molekül tarafından soğurulmasıdır. Bir substratın UV-görünür bölge spektroskopisi soğurulan dalga boyu hakkında bilgi verdiği için, moleküler elektronik spektroskopisi fotokimyacılar tarafından çok sık kullanılmaktadır. Benzofenonun soğurma spektroskopisi aşağıda gösterilmiştir (Coyle, 1986).



Spektrumdan da görüldüğü gibi molekül tarafından soğurulmayan ışık kimyasal değişime neden olmayacağı için benzofenonun fotokimyasal olarak ilerleyen reaksiyonlarında görünür ışığın etkisiz olacağı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, 350 nm dalga boyu civarındaki yakın UV ışığı bu substrat için uygun olacaktır. Daha kısa dalga boylu UV ışığı da etkili olabilir, ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta farklı ürünlerin oluşumuna neden olabilecek yüksek enerjili bir uyarılmış halin oluşmasıdır.

Soğurma spektrumu farklı elektronik uyarılmış halleri oluşturmak için istenen dalga boylarını belirlemede kullanılır. Bazı substratların en yüksek soğurma değerleri çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1: Bazı önemli çıkış maddelerinin en yüksek soğurma değerleri

Çıkış maddeleri	En yüksek soğurma ( $\lambda_{\max}$ , nm)
Basit alkenler	190-200
Asiklik dienler	220-250
Siklik dienler	250-270
Stirenler	270-300
Doymuş ketonlar	270-280
Doymamış ketonlar	310-330
Aromatik aldehit ve ketonlar	280-300
Aromatik bileşikler	250-280

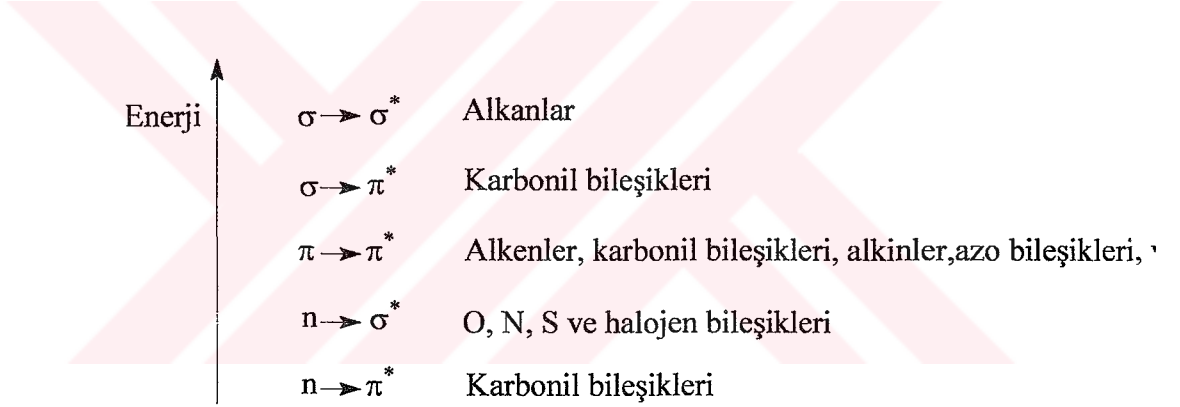
Fotokimyasal reaksiyonların birçoğu çözücü içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle çözücü seçimi oldukça önemlidir. İyi bir çözücü, reaksiyonun gerçekleştirileceği madde veya maddeler ile aynı bölgede UV ışığını soğurmamalıdır. Bu nedenle kullanılacak çözücünün reaksiyona başlamadan önce UV spektrumu alınıp maddenin spektrumu ile karşılaştırılmalıdır. Bazı önemli çözücülerin UV spektrumundaki en yüksek soğurma değerleri çizelge 2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2: Bazı önemli çözücülerin soğurma değerleri

Çözücü	En yüksek soğurma ( $\lambda_{\max}$ , nm)
Asetonitril	190
Su	190
Sikloheksan	195
İzooktan	195
n-Heksan	201
Metanol	205
1,4-Dioksan	215
Kloroform	240

### 1. 1. 1. Uyarılmış Haller

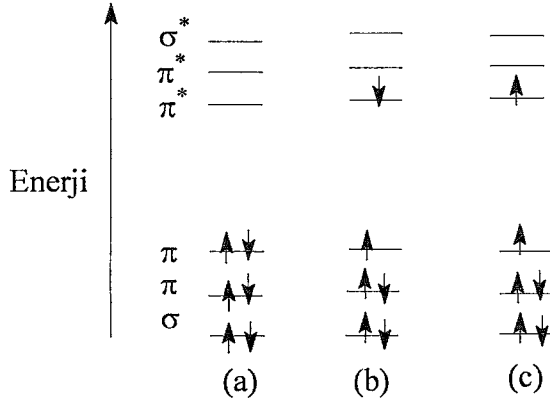
Organik kimyada elektronik olarak uyarılmış halin tanımı değerlik tabakası molekül yörüngelerine dayanır. Uyarılmış molekülün molekül yörüngeleri, elektronik geçişleri tanımlamada kullanılır ve elektronik geçişleri oluşturur. Geçişler elektronik enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bir molekül enerji soğurduğunda elektron, dolu yörüngeden boş yörüngeye ilerler. Genellikle en olası geçiş durumu en yüksek enerjili dolu molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük enerjili boş molekül yörüngesine doğrudur. Organik moleküllerin temel durumdaki elektronları sigma ( $\sigma$ ), pi ( $\pi$ ) veya bağ yapmayan (n) olarak sınıflandırılan molekül yörüngelerinde yer alır. Molekülde elektronlar uyarıldığında elektronik geçişler sık sık ilk bulunduğu yörüngeden yüksek enerjili yörüngeye doğru gösterilir. Bazı önemli geçişler ve enerji bakımından sıralanışları Şekil 1’de gösterilmiştir (Piva ve ark., 1996).



Şekil 1: Bazı önemli geçişler ve enerji bakımından sıralanışları

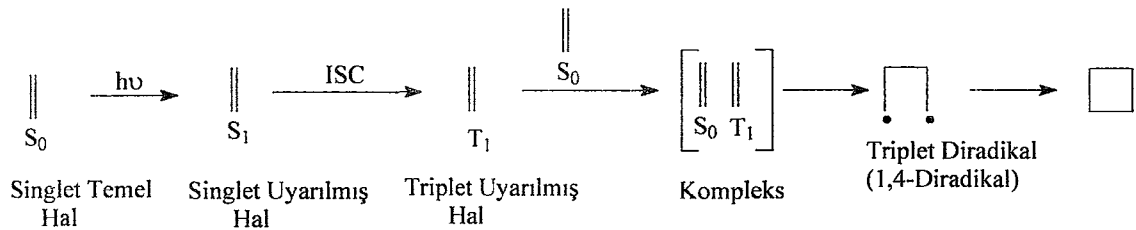
Yukarıda gösterilmiş olan geçişlerin yalnızca iki tanesi ( $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri) organik fotokimyanın ilgi alanına girmektedir.

Doymamış bir hidrokarbon için yörünge enerji seviyesi diyagramı Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2: Doymamış hidrokarbonlar için yörünge enerji seviyesi diyagramı

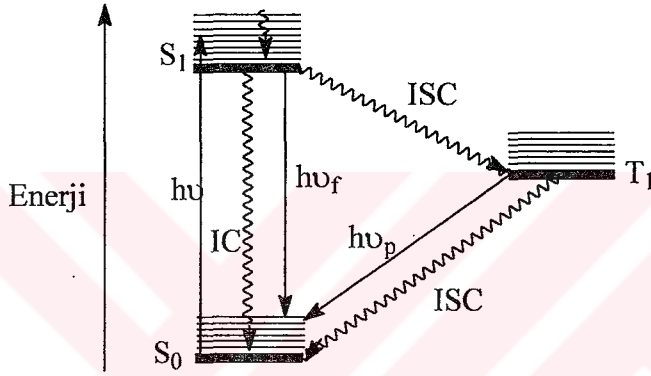
Diyagramda (a) temel haldeki bir molekülün elektronlarının molekül yörüngelerine dağılımını göstermektedir. Uyarılma, bir elektronun en yüksek enerjili bağ yörüngesinden ( $\pi$ ) en düşük enerjili antibağ yörüngesine ( $\pi^*$ ) geçmesiyle oluşan yüksek enerjili hal olan (b)’yi oluşturur. Bu uyarılmış hal, bir ( $\pi, \pi^*$ ) halini belirtir ve bu geçiş  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi olarak adlandırılır. Bu hal ( $\pi, \pi^*$ ) singlet halidir ve iki ortaklanmamış elektron zıt yönlüdür. Son hal olan (c)’de ise elektron yönlendirmeleri aynı olan ( $\pi, \pi^*$ ) triplet halin elektronik konfigürasyonu gösterilmektedir. Uyarılmış triplet hal karşılık gelen uyarılmış singlet halden daha düşük enerjilidir. Ayrıca uyarılmış triplet haldeki molekülün özellikleri uyarılmış singlet haldeki molekülün özelliklerinden farklıdır. Örneğin molekül triplet halde paramagnetik özellik gösterirken, singlet halde diamagnetik özellik gösterir. Uyarılmış triplet halin ortalama ömrü  $10^{-4}$  s’den biraz uzunken, uyarılmış singlet halin ortalama ömrü  $10^{-5}$ - $10^{-8}$  s arasındadır. Bu durumda, triplet alken ile temel haldeki bir alkenin etkileşmesi uyarılmış durumdaki kompleksi verir. Bu da triplet diradikalı verir. Oluşan bu diradikalde kapanarak siklobütan oluşturur (Şekil 3) (Bach, 1998).



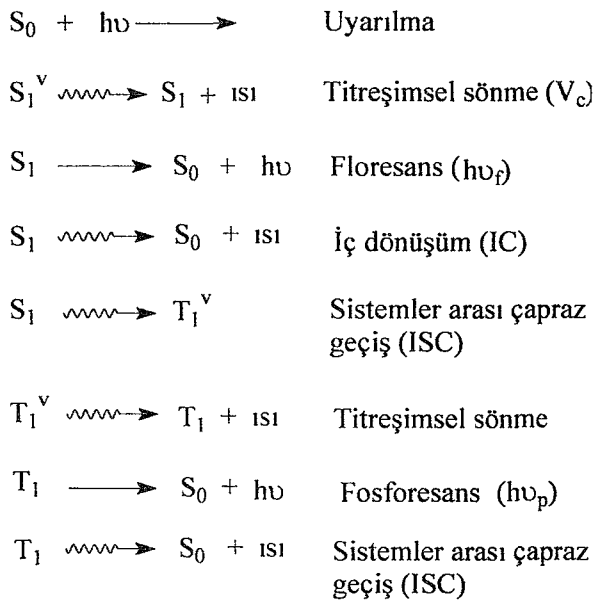
Şekil 3: Singlet/triplet geçişi ve triplet diradikal üzerinden siklobütan oluşumu.

### 1. 1. 2. Uyarılmış Molekülün Ürünlere Dönüşümü

Bir molekül, elektromagnetik ışıktan enerji soğurduğunda fotokimyasal olarak uyarılmış duruma ilerler. Fakat bu durumda uzun süre beklemez, yani yaşam süresi oldukça kısadır.  $S_2$  ve daha yüksek uyarılmış durumlara uyarılırlar. Fakat sıvı ve katı faz içinde bu uyarılmış yüksek durumlar çok hızlı bir şekilde çevreye enerji vererek  $S_1$  durumuna geri döner. Bu durum çeşitli fiziksel proseslerle gerçekleşebilir, yani uyarılmış durumdan temel duruma farklı yollarla geçebilir. Bu yolların büyük bir kısmı Jablonski Diyagramı ile gösterilir (Şekil 4) (March, 1985).



Şekil 4: Jablonski Diyagramı;  $h\nu$ : Absorpsiyon,  $h\nu_f$ : Floresans,  $h\nu_p$ : Fosforesans, ISC: Sistemler arası çapraz geçiş, IC: İç dönüşüm





Buna göre uyarılmış durumdaki bir molekül aşağıdaki değişimlere uğrayabilir.

1.  $S_1$  durumundaki bir molekül kademeli enerji çizgisi içinden  $S_0$  temel durumunun titreşim seviyesine düşebilir. Bu işlem iç dönüşüm veya iç değişim olarak adlandırılır.
2.  $S_1$  durumundaki moleküller  $T_1$  durumuna çapraz geçiş yapabilir. Bu işlemde enerji kaybı yoktur ve sistemler arası çapraz geçiş olarak adlandırılır.
3.  $S_1$  durumundaki bir molekül  $S_0$  durumundaki bazı düşük titreşim seviyelerine düşer. Bu durumda enerji ışık olarak dışarı verilir. Bu işlem genellikle  $10^{-9}$  s içinde gerçekleşir ve flouresans olarak adlandırılır. Küçük ve gergin moleküller içinde bu işlem gerçekleşir.
4.  $T_1$  durumundaki molekül ısı veya ışık vererek  $S_0$  durumuna geri döner. Isı vererek dönerse sistemler arası çapraz geçiş, ışık vererek dönerse fosforesans olarak adlandırılır.
5.  $S_1$  ve  $T_1$  durumundaki bir molekül fazla olan enerjisinin tamamını çevredeki diğer bir moleküle aktarır. Bu işlem de fotohassaslaştırma veya ışığa hassaslaştırma olarak adlandırılır. Diğer molekül uyarılmış hale geçerken uyarılmış olan molekülde  $S_0$ 'a düşer.

## 1. 2. Fotokimyasal Reaksiyonlar

Bir fotokimyasal reaksiyon üç kısma ayrılır.

1. Işığın soğurulmasıyla elektronik olarak uyarılmış bir molekül üretmek
2. Uyarılmış molekülü içeren birincil fotokimyasal reaksiyon
3. Birincil reaksiyon tarafından üretilen türlerin ikincil reaksiyonları

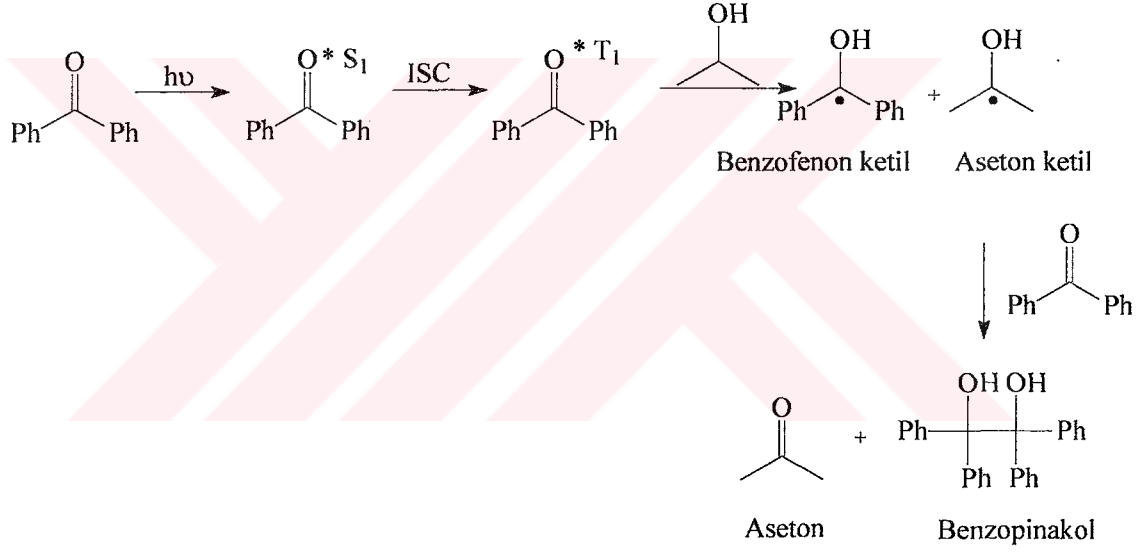
Fotokimyasal reaksiyonlar, çoğunlukla tek moleküllü veya iki moleküllüdür. Tek moleküllü bir reaksiyonda elektronik olarak uyarılmış molekül diğer molekülleri içermeden değişime uğrar. Fotoliz, fotoaktivasyonun bir sonucu olarak bağların kırılmasını ve molekül içi düzenlenmeleri içeren tipik, tek moleküllü fotoreaksiyondur.

İki moleküllü fotoreaksiyonda, uyarılmış haldeki bir molekül genellikle temel haldeki bir moleküle reaksiyona girer. Temel haldeki molekül uyarılmış haldeki molekülün uyarılmamış bir formu veya reaksiyon karışımının diğer bileşenlerinden biri olabilir. Olağan fotokimyasal deneylerde her bir uyarılmış molekül düşük derişimde olduğu için iki uyarılmış hal arasında reaksiyon yaygın değildir (Pine, 1987).

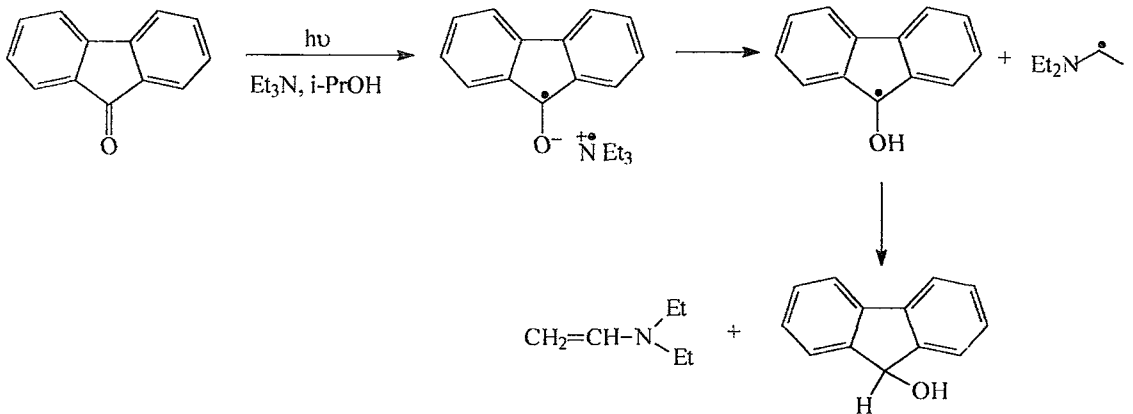
### 1. 2. 1. Fotoindirgeme

Fotoindirgeme reaksiyonu, molekül içi veya moleküller arasında gerçekleşen hidrojen atomu koparılma reaksiyonudur. Birçok aldehit ve ketonun karbonil grubunun uyarılmış halleri mükemmel hidrojen koparıcısıdır. Bunların reaksiyonları serbest ketil radikallerininkine benzer.

Hidrojen koparılması reaksiyonuna en basit örnek benzofenondan benzopinakol oluşturan fotoreaksiyondur. Benzofenonun, 2-propanol içerisinde ışınlanmasıyla aseton ve benzopinakol oluşur. Benzofenonun ışınlanmasıyla oluşan tirplet uyarılmış molekül 2-propanolden hidrojen atomu kopararak 2-hidroksi-2-propil serbest radikalini (aseton ketil) ve benzofenon ketil radikalini oluşturur. Benzopinakolün oluşumu aşağıda gösterilmiştir (Pine, 1987).



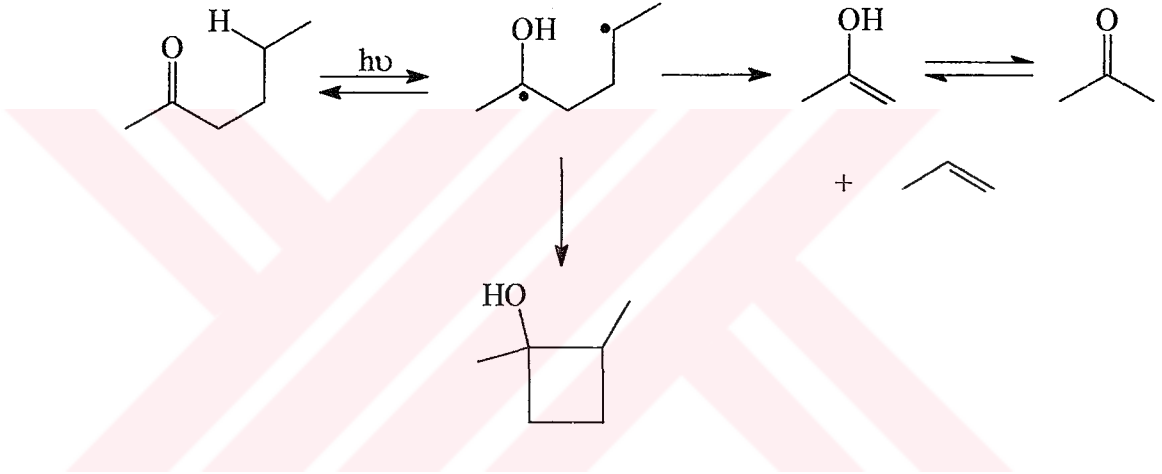
Fotoindirgemeye bir diğer örnek olarak fluorenonun indirgenmesi verilebilir. Burada indirgenme, aminin bir elektronunun ketonun uyarılmış haline aktarımı üzerinden gerçekleşir (Coyle, 1986).



Benzopinakol ve fluorenonun oluşumundaki gibi moleküller arasında gerçekleşen hidrojen çıkarılma reaksiyonları, molekül içinde de gerçekleşebilir. Molekül içi hidrojen çıkarılmasının  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  ve uzun zincirlerden hidrojen koparılması olarak dört türü vardır.

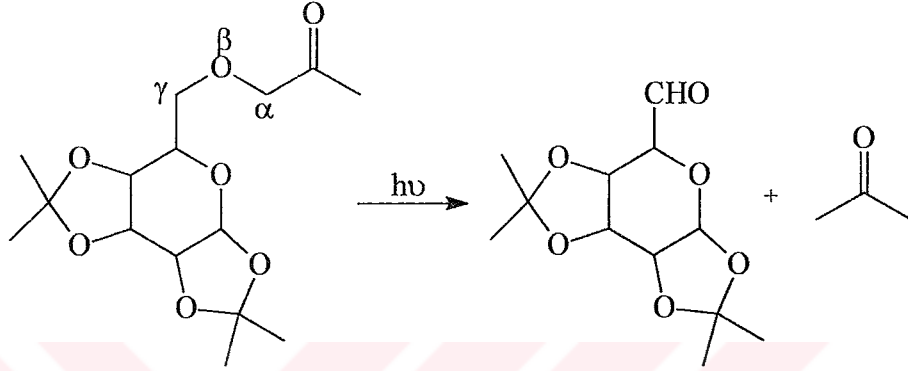
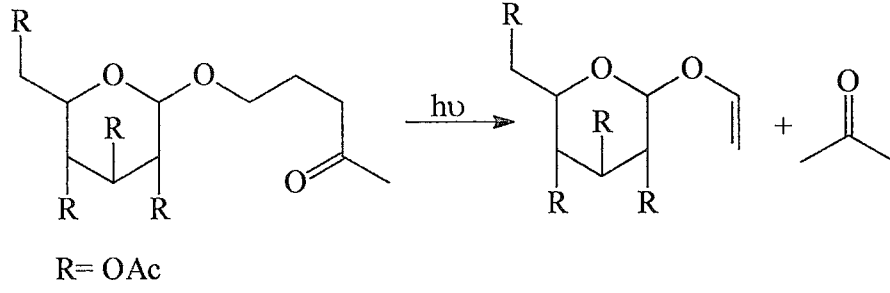
### 1. 2. 1. 1. $\gamma$ -Hidrojen Koparılması (Norrish Tip II)

Norrish Tip II reaksiyonu olarak bilinen  $\gamma$ -hidrojen koparılması ile uyarılmış karbonil bileşikleri 1,5-hidrojen aktarımı ile diradikal verir. Oluşan bu diradikaller de parçalanma, halkalaşma ve geri hidrojen aktarımı ile başlangıç maddesine dönüşerek farklı ürünler verebilir (Coyle, 1986).

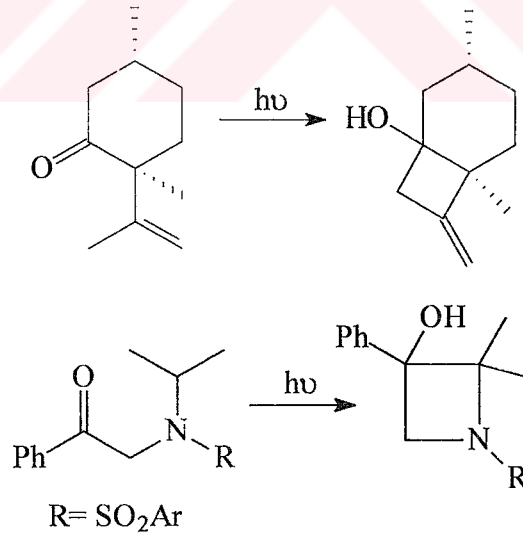


Uyarılmış durumdan da görülebileceği gibi hidrojen koparılması oksijen üzerindeki yarı dolu elektronca eksik n yörüngesinde olacaktır. Wagner, hem halkalı hem de halkasız durumlar için bu reaksiyonu incelemiştir. Sıradan açık zincirli sistemlerin uyarılmış triplet durumu  $\gamma$ -hidrojen koparılmasını içerir ve 1,5-hidrojen aktarımı çok hızlıdır. Deneysel veriler bu tip aktarımların halkalı sistemlerdeki 1,5-hidrojen aktarılmasından yirmi kez daha hızlı olduğunu göstermiştir (Coyle, 1986).

$\gamma$ -Hidrojen koparılmasıyla gerçekleştirilen parçalanma reaksiyonları sentetik yararlılığı yüksek ve değerli reaksiyonlardır. Parçalanma reaksiyonu ile izomerik olarak saf alkenler yüksek verimde elde edilebilir. Buna ilaveten koruyucu grup ve yan zincirin fotouzaklaştırılmasında da parçalanmanın kullanılması yaygındır. Bu reaksiyona örnekler aşağıda gösterilmiştir (Cottier ve ark., 1979).

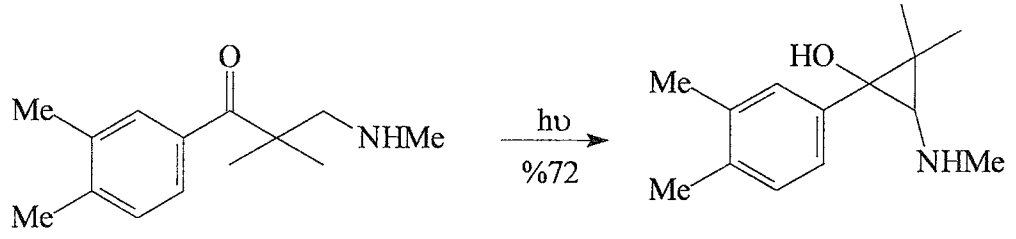


$\gamma$ -Hidrojen koparılması ve bunu takip eden halkalaşma reaksiyonu ile siklobütanol sentezi de oldukça büyük öneme sahiptir. Siklobütanol türevlerinin sentezlerinin gerçekleştirildiği birkaç örnek aşağıda gösterilmiştir (Coyle, 1986).



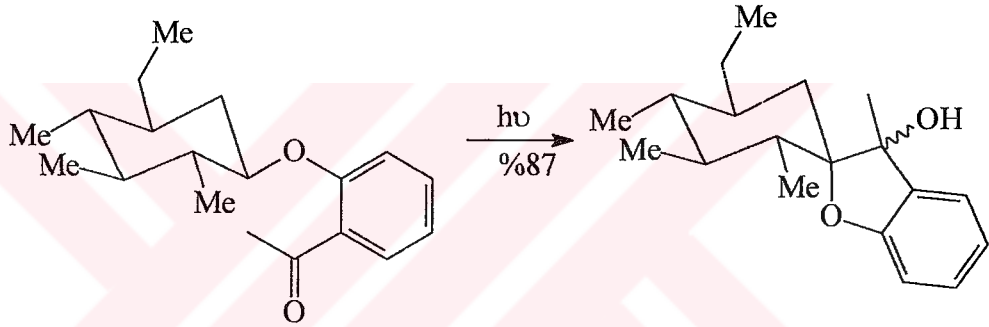
### 1. 2. 1. 2. $\beta$ -Hidrojen Koparılması

Bu sınıf hidrojen koparılması siklopropanollerin sentezlerinde kullanılır. Reaksiyon her zamanki genel yolu takip eder ve uyarılmış triplet karbonil grubu  $\beta$ -hidrojeni kopararak diradikali verir. Oluşan bu diradikal de halka kapanmasına uğrayarak siklopropanol türevlerini verir.

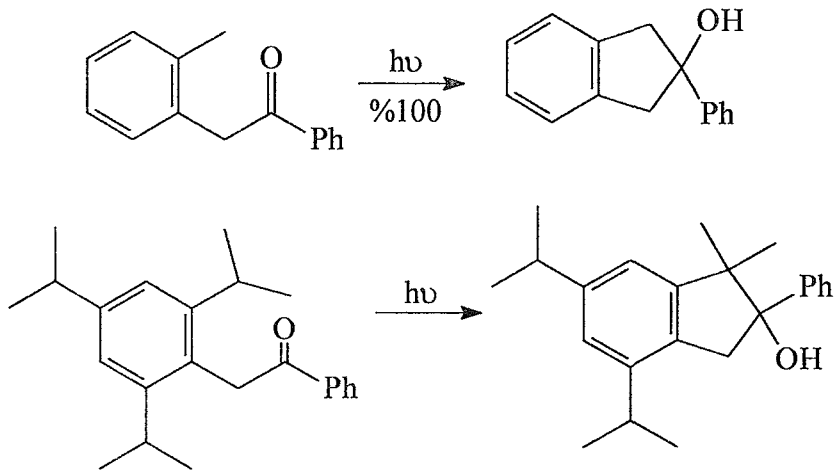


### 1. 2. 1. 3. $\delta$ -Hidrojen Koparılması

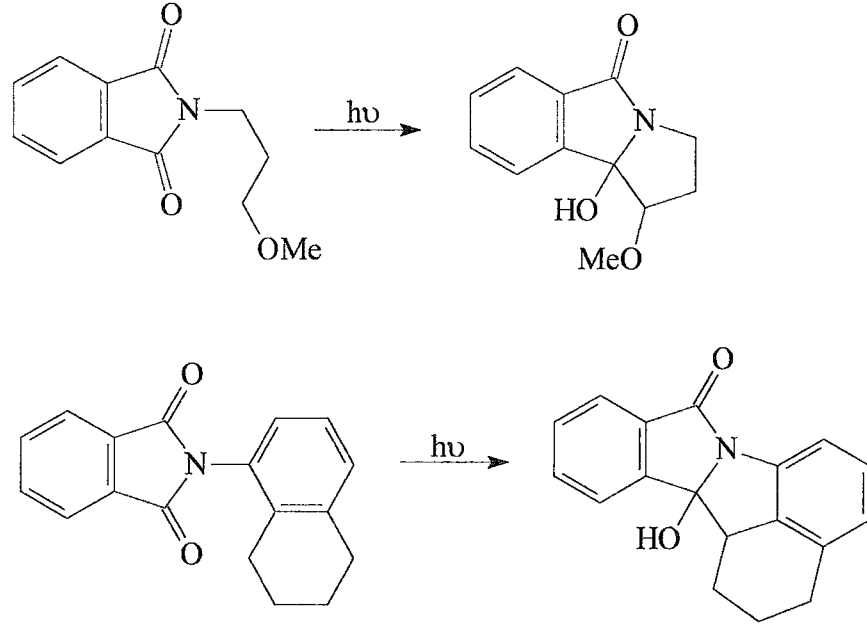
$\delta$ -Hidrojen koparılması oldukça genel olup,  $\gamma$ -hidrojen koparılmasının uygun olmadığı durumlarda gerçekleşir. Karbonhidrat türevlerinin  $\delta$ -hidrojen koparılması ve bunun takibinde halkalaşma reaksiyonlarına bir örnek aşağıda gösterilmiştir (Bernasconi ve ark., 1983).



Uyarılma, hidrojen koparılması ve halkalaşma ile gerçekleştirilen bir diğer reaksiyon örneği ise sübstitüe olmuş aril ketonlardan indol sentezidir (Meador ve Wagner, 1983).

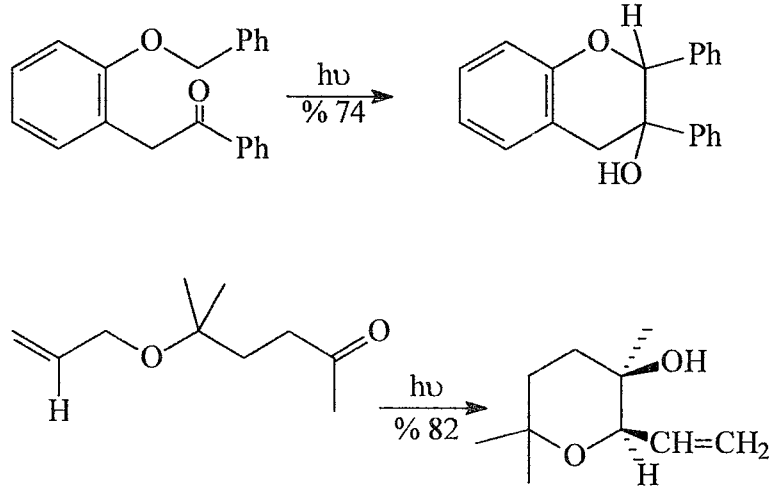


Yapısında heteroatom bulunan beş üyeli halkaların sentezinde de, ftalimit türevlerinden  $\delta$ -hidrojen koparılması reaksiyonları kullanılmıştır. Bu reaksiyonların bazıları aşağıdaki gibidir (Coyle, 1986).



#### 1. 2. 1. 4. $\epsilon$ -Hidrojen Koparılması

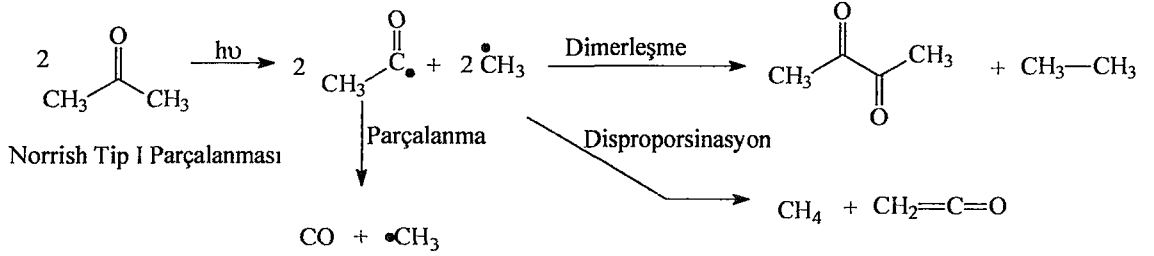
Hidrojen koparılmasının bu sınıfı çok fazla bilinmemektedir. Bu işleme iki örnek aşağıda gösterilmiştir. Bu örneklerden birincisinde aril keton türeviden, hidrojen koparılması ve takibinde halkalaşma ile bir dihidropiran türevi, ikincisinde ise düz zincirli bir ketondan bir tetrahidropiran türevi sentezlenmiştir (Meador ve Wagner, 1985; Carless ve Fekarurhobo, 1984).



#### 1. 2. 2. Fotolitik Parçalanma Reaksiyonu (Norrish Tip I)

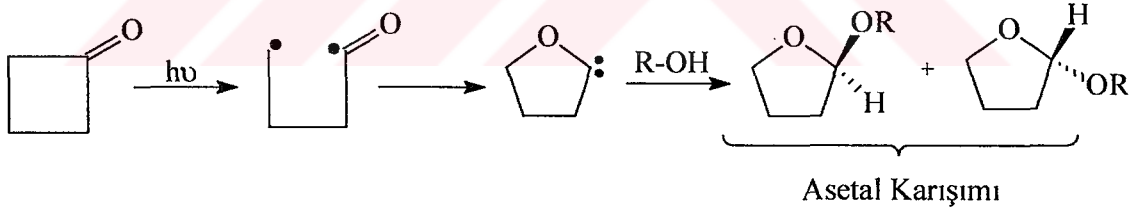
Bir molekülün ışınlanması sık sık homolitik bağ kırılmasına neden olur ve serbest radikal ara ürünler oluşur. Örneğin asetonun fotolitik parçalanmasında karbonile

$\alpha$ - konumundaki karbon-karbon bağı kırılır. Norrish Tip I parçalanması olarak adlandırılan bu reaksiyon bir alkil ve bir açıl radikali oluşturur.

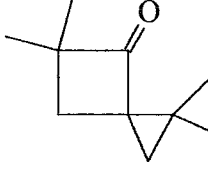
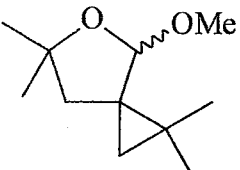
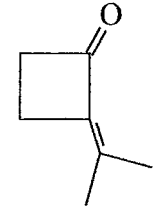
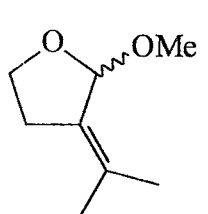
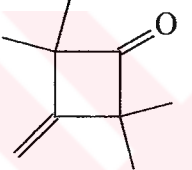
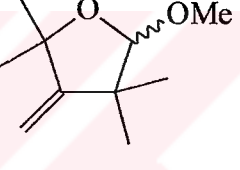
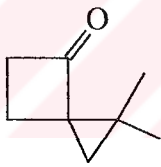
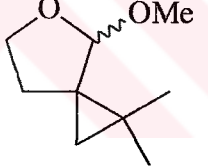


Gaz fazında 100°C’de gerçekleştirildiğinde birincil fotokimyasal reaksiyonu dekarboksilasyon takip eder. Ürünler karbonmonoksit ve bir metil radikalidir. Bu reaksiyonlarda dekarboksilasyonla sonlanma olabileceği gibi dimerleşme ve disproporsinasyonlanmayla da sonlanma gerçekleşebilir.

Siklik alifatik ketonlarda da  $\alpha$ -parçalanması gerçekleşebilir. Siklobütanonun  $\alpha$ -parçalanması sonucu elde edilen diradikal üzerinden sentetik olarak oldukça yararlı ürünler oluşturulabilir. Elde edilen açıl-alkil diradikalı, oksokarben oluşturur bu da alkol varlığında asetal yapılarının oluşmasını sağlar. Bu yolla sentezlenmiş bazı asetallar ve verimleri çizelge 3’de gösterilmiştir (Turro ve Southam, 1967; Morton ve ark., 1970).



Çizelge 3: Bazı önemli asetaller ve % verimleri

Substart	Yöntem	Ürün	% Verim
	$h\nu, \text{MeOH}$		100
	$h\nu, \text{MeOH}$		100
	$h\nu, \text{MeOH}$		89
	$h\nu, \text{MeOH}$		88

### 1. 2. 3. Siklokatalıma Reaksiyonları

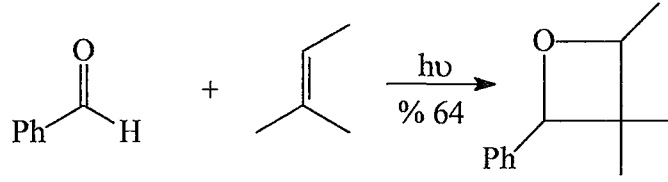
Siklokatalıma reaksiyonları çoklu bağların birbirine katılması ve karbonil bileşiklerinin alkenlere katılması olarak iki gruba ayrılır. Çoklu bağların katılmalarından en önemlisi bir siklobütan veya siklobüten halkası oluşturan ve sentetik yararlılığı oldukça fazla olan [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonudur. Karbonil bileşiklerinin çoklu bağlara katılması ise bir hetero halka olan dört üyeli oksetan halkasını oluşturur.

#### 1. 2. 3. 1. Karbonil Bileşiklerinin Çoklu Bağlara Katılması (Paterno-Büchi Reaksiyonu)

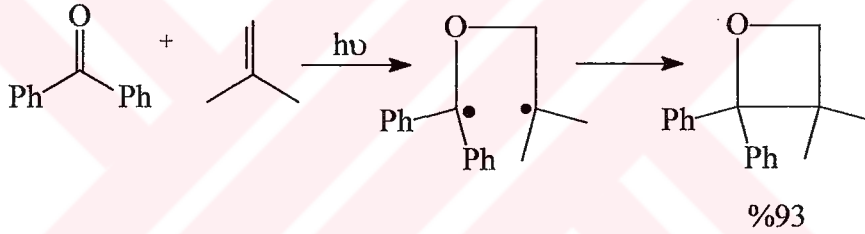
Paterno-Büchi reaksiyonu olarak da bilinen karbonil bileşiklerinin alkenlere fotokatalıması ilk olarak Paterno ve Chieffi tarafından 1901'de keşfedilmiştir. Bu reaksiyon Büchi ve arkadaşlarının 1954'teki çalışmalarına kadar yeniden incelenmemiştir. Büchi ve arkadaşları benzaldehit ve 2-metil-2-bütenin



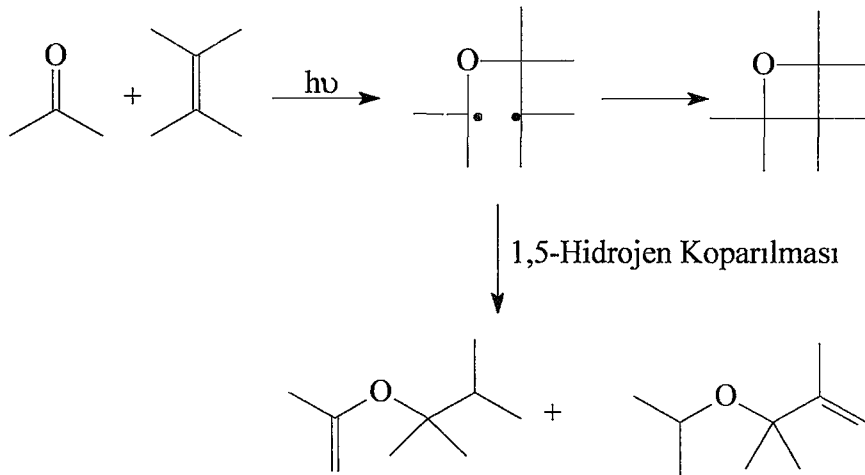
[2+2] fotosiklokatılmasını incelemiş ve %64 verimle oksetan türevi elde etmişlerdir (Büchi ve ark., 1954).



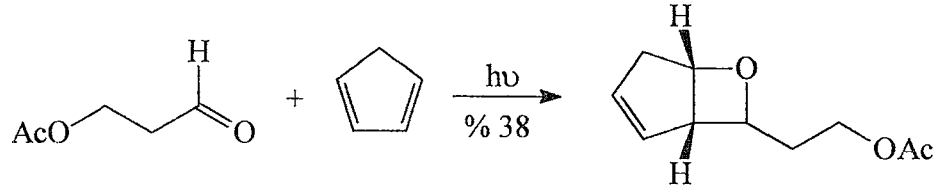
Büchi ve arkadaşlarının bu çalışması farklı fonksiyonel grupların bulunduğu oksetan halkasının sentezlenmesine ışık tutmakla kalmamış aynı zamanda doğal ürün sentezlerinin yoluna da ışık tutmuştur. Büchi aynı zamanda reaksiyonunun stereokimyasını incelemiş ve karbonil grubunun alkenlere ara ürün olarak en kararlı 1,4-diradikali oluşturacak şekilde katıldığını belirlemiştir.



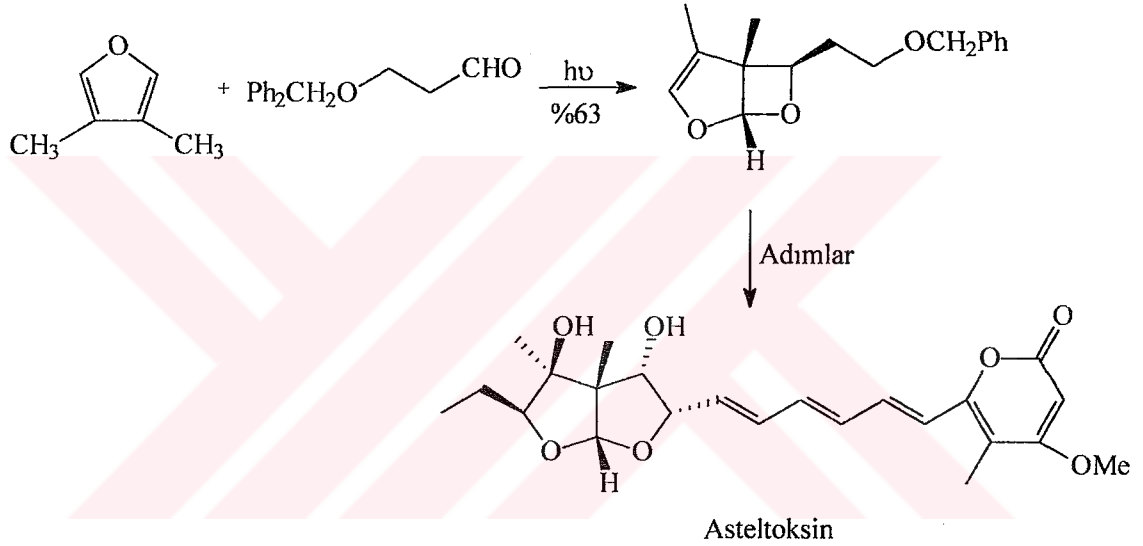
Ara ürün olarak oluşan 1,4-diradikalin halka kapanması ile oksetan oluşumunun yanında bazen az miktarlarda yan ürünlerin oluştuğu da gözlenmiştir.



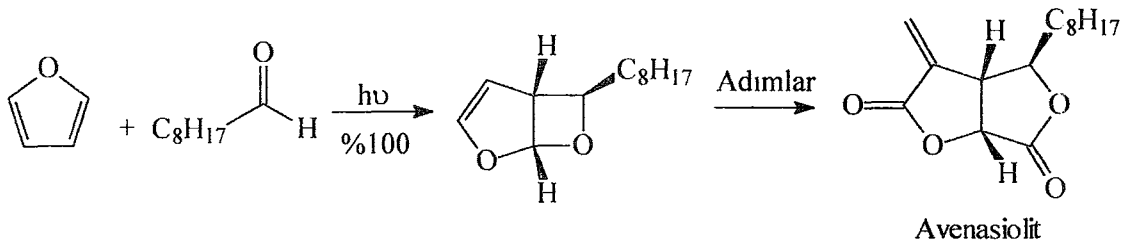
Jones, konjuge bir dien olan siklopentadien ile sübstitüe hidroksi grubu korunmuş aldehitin katılma reaksiyonunu çalışmış ve %38 verimle oksetan türevi elde etmiştir (Jones, 1981).



Schreiber ve arkadaşları tarafından aldehit ve furan molekülleri arasında fotosiklokatalıma reaksiyonu çalışılmış ve %63 verimle katılma ürünü elde edilmiş ve katılma ürünü üzerinden asteltoksin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Asteltoksin küflü mısırdan izole edilen bir mantar zehiridir (Schreiber ve Stake, 1983, 1984).



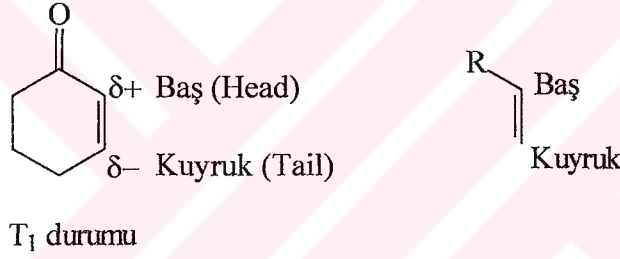
Schreiber, furan ve aldehit fotosiklokatalıma reaksiyonları üzerine bir diğer çalışmasında da antifungal bir metabolit olan doğal ürün Avenasiolit'i sentezlemiştir. Bu çalışmada furan ile nonilaldehitin fotokimyasal reaksiyonu %100 verimle tek fotokatılma ürünü oluşturmuştur. Bu katılma ürünü üzerinden Avenasiolit sentezi gerçekleştirilmiştir (Schreiber ve Hoveyda, 1984).



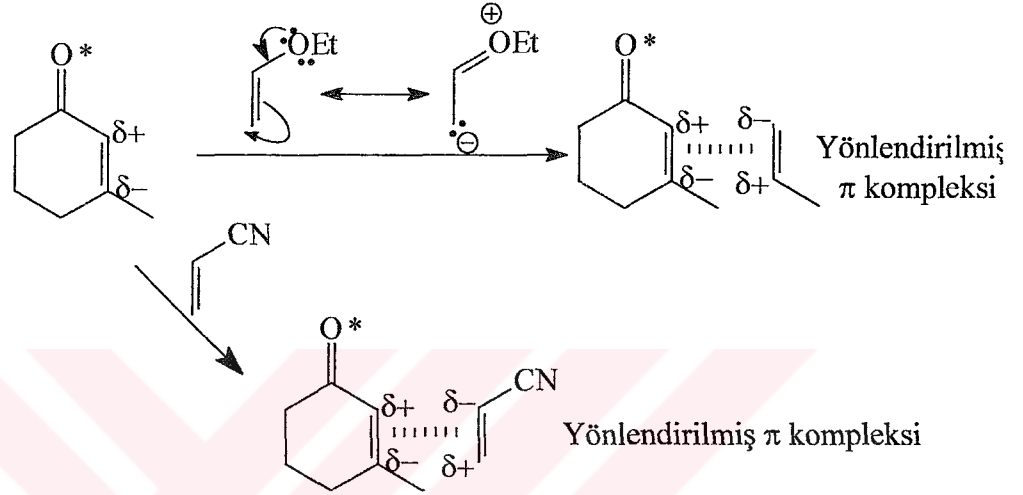
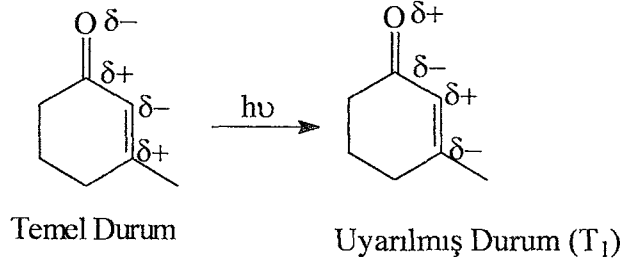
### 1. 2. 3. 2. [2+2] Fotosiklokatalizasyon Reaksiyonları

[2+2] Fotosiklokatalizasyon reaksiyonu ister molekül içi ister moleküller arası olsun sentetik yararlılığı yüksek olan siklobütan halkasını oluşturur. Bu dört üyeli halkada kendi doğasında yüksek gerginliğe sahiptir. Halkanın parçalanması veya yeniden düzenlenmesiyle doğal ürün sentezinde sıkça kullanılan moleküllere dönüştürülebilir.

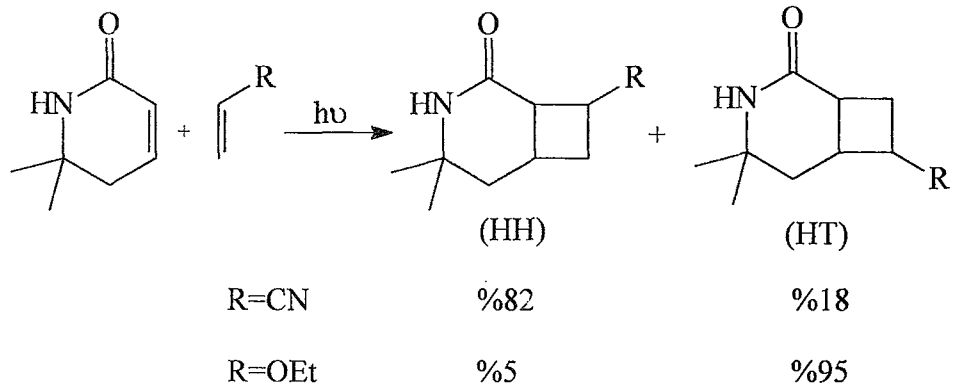
[2+2] Fotosiklokatalizasyon reaksiyonlarında, özellikle moleküller arası fotokatalizasyonlarda oluşacak ürünün yapısı kullanılan fotosubstratların süstitüsyonuna bağlı olarak değişir. Simetrik olmayan bir olefinin  $\alpha,\beta$ -doymamış bir ketona katılmasından baş başa (HH: head to head) ve baş kuyruğa (HT: head to tail) fotokatalizasyon ürünleri olmak üzere iki regioizomer oluşur. Burada baş (İng:Head) terimi enonun  $\alpha$ -karbonuna ve olefinin daha süstitüentli olan bölgesine verilen addır. Diğer uçlara da kuyruk (İng: Tail) adı verilir (Demuth ve Mikhail, 1989).



Buna göre eğer alkene elektron verici bir grup süstitüe olursa HT, elektron çekici bir grup süstitüe olursa genellikle HH izomer ana ürün olarak oluşur. Bu tip reaksiyonlarda oluşacak ürünlerin tahmininde, Corey tarafından önerilen ve Corey de Mayo mekanizması olarak adlandırılan aşağıdaki mekanizma oldukça yararlıdır.

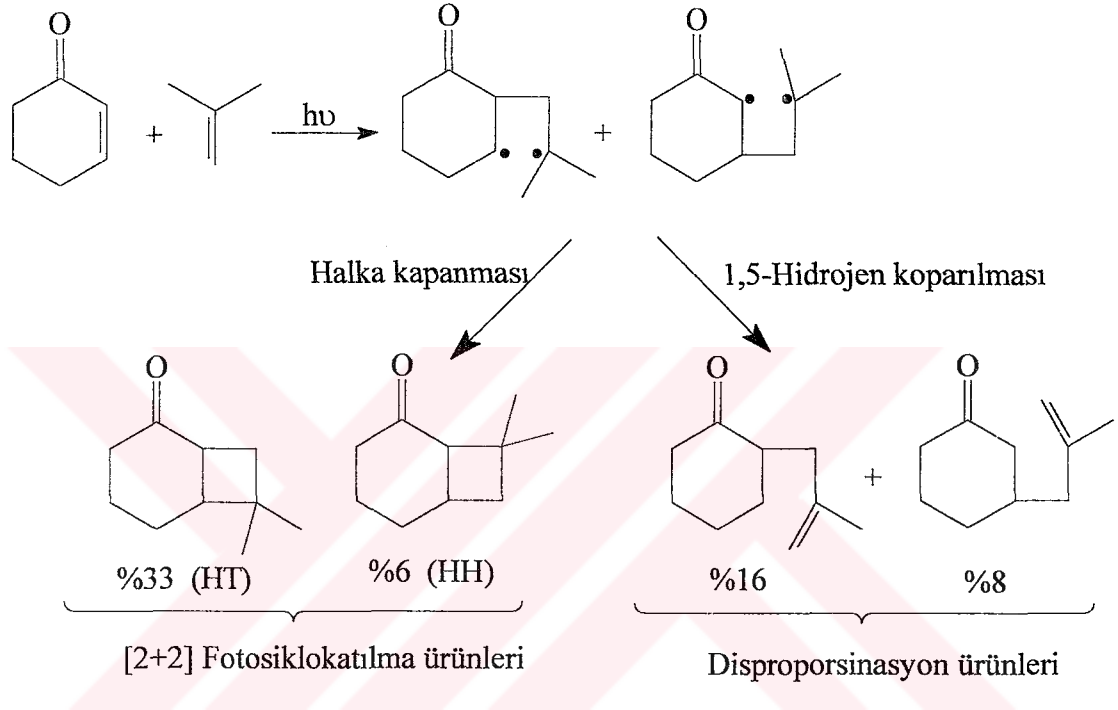


Corey bu mekanizmada ara ürün olarak yönlendirilmiş bir  $\pi$  kompleksi oluştuğundan bahsetmiştir. Enonun uyarılması ketonun uyarılmasına benzer ve uyarılmış durumda dipoller değişir. Corey tarafından gerçekleştirilen çalışmada laktam eğer siyanür sübstitüentli bir alkene katılırsa HH, etoksit sübstitüentli bir alkene katılırsa HT katılma ürününün baskın olarak oluştuğu görülmektedir (Demuth ve Mikhail, 1988).



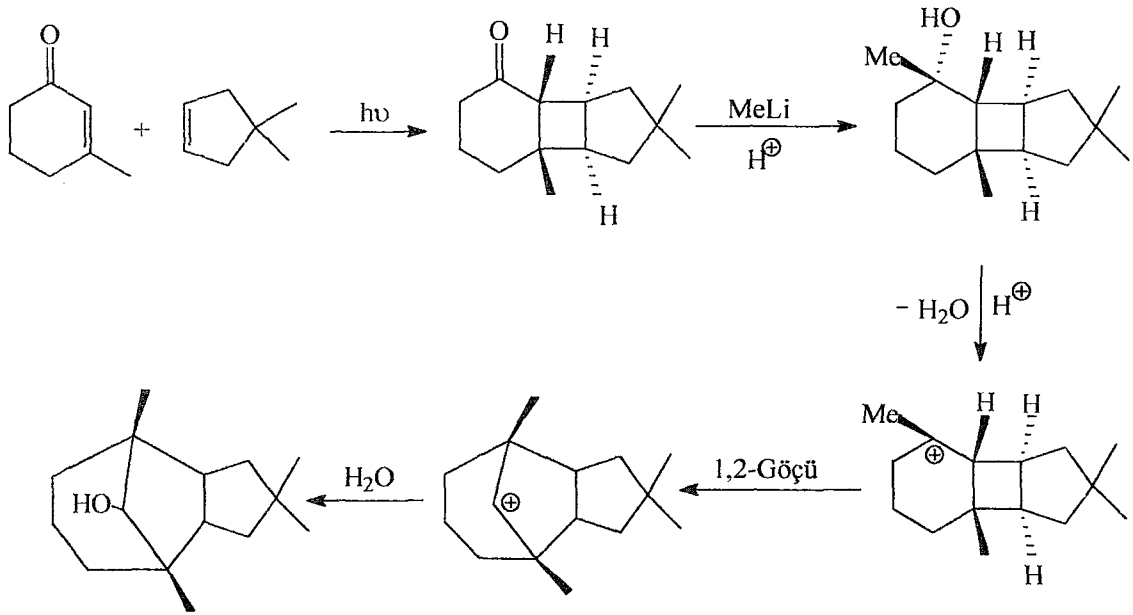
Corey'in mekanizmasına alternatif bir mekanizma Bauslough tarafından önerilmiştir. Bu mekanizmanın diğerinden farkı bir  $\pi$  kompleksini içermemesi, bunun yerine 1,4-diradikallerin oluşumudur. Burada halkalı ürüne geçiş 1,4-diradikal oluşumu

üzerinden gerçekleşir. Böylece bileşenlerin yönlendirmeleri, elektronik olarak uyarılmış bir enon ve temel durumdaki bir alkenin dipolar çekiminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu mekanizmaya göre ara ürün 1,4-diradikal, halka kapanmasıyla siklik ürünlere dönüşebileceği gibi, aynı zamanda tekrar başlangıç maddelerine veya disproporsinasyona uğrayarak farklı ürünlere dönüşebilir.

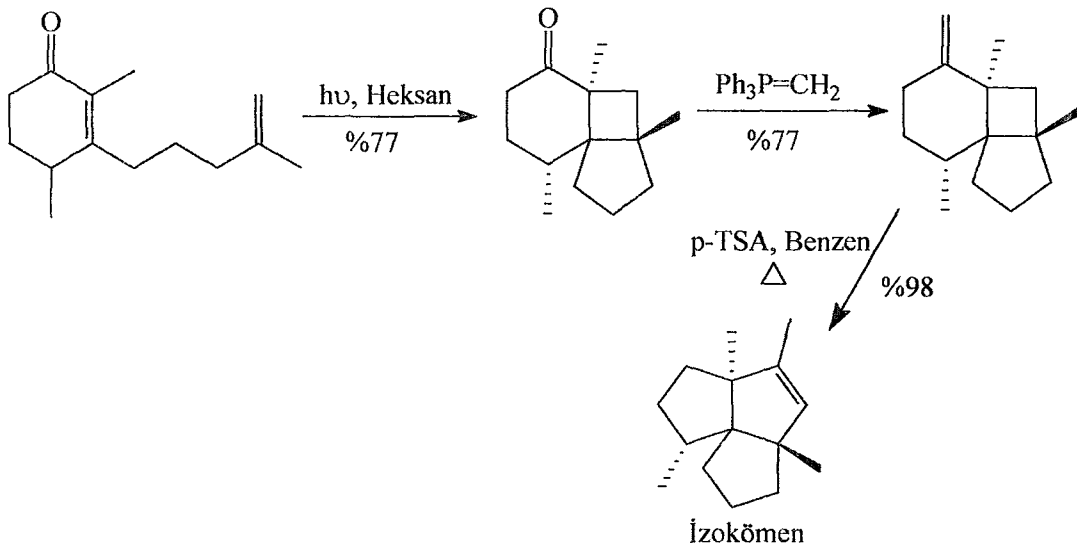


Bu reaksiyonlarda oluşan triplet 1,4-diradikal ara ürününün izolasyonuna yönelik çok sayıda girişimde bulunulmuş ancak yaşam ömrünün kısa olması nedeniyle başarısız olunmuştur.

Enon, alken fotokatalımına bir diğer örnek Corey tarafından gerçekleştirilen  $\alpha$ -karyofilen alkol sentezidir. Corey, 3-metil-2-sikloheksenon ile 4,4-dimetil siklopentenin ışınlanmasıyla fotokatalım ürünü elde edilmiştir. Fotokatalım ürününün MeLi ve bunun takibinde asitle muamelesinden bir trisiklik alkol elde edilmiştir. Bu alkolün asidik ortamda yeniden düzenlenmesiyle  $\alpha$ -karyofilen alkol elde edilmiştir (Corey ve Nozoe, 1965).



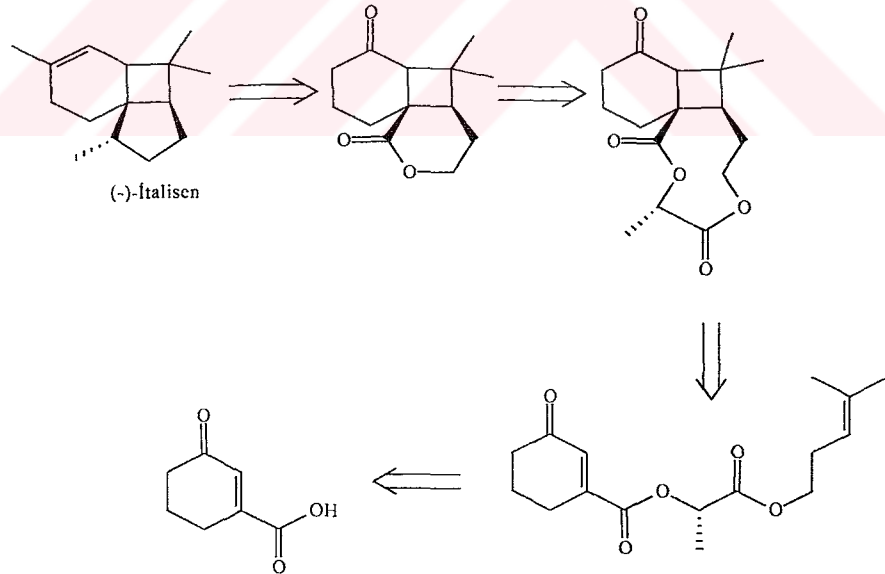
Regio- ve stereo- kontrol bakımından molekül içi [2+2] fotosiklokatılmaları bazen, moleküller arası katılmalardan daha avantajlıdır. Örneğin Pirrung tarafından gerçekleştirilen aşağıdaki fotokatılma reaksiyonunda %77 verimle tek bir katılma ürünü elde edilmiştir. Bu katılma ürününün Wittig Reaksiyonu ile karbonil grubunun alkene dönüştürülmesi ve ardından asit katalizli düzenlenmesiyle %98 verimle İzokömen elde edilmiştir (Pirrung,1981).



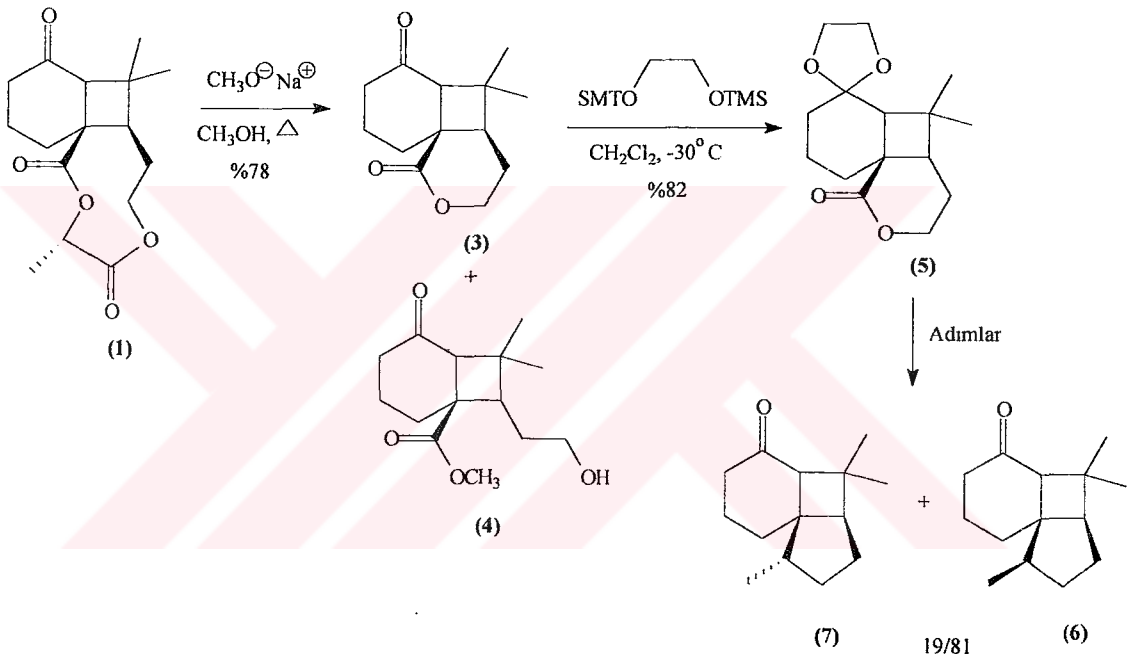
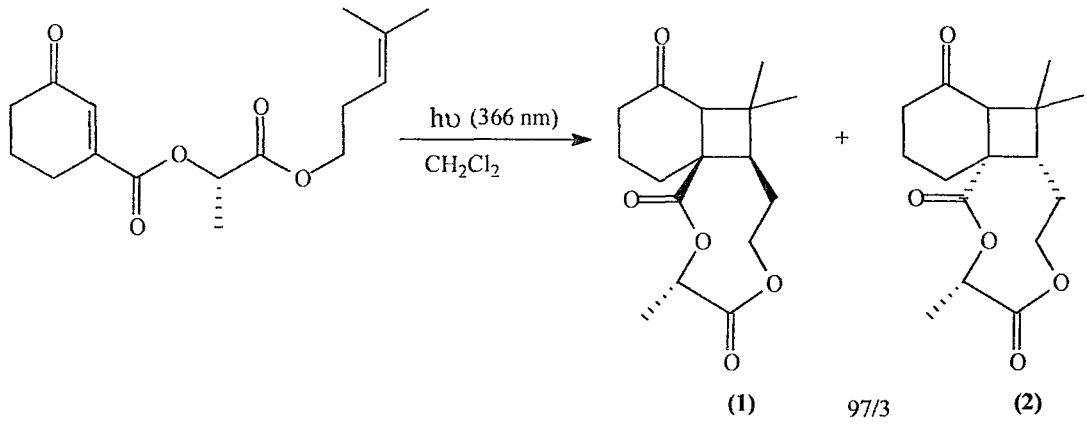
*Helicrysum italicum*'un esansiyel yağından izole edilen iki seskiterpen olan (-)-italisen ve (+)-izoitalisen son zamanlarda Akdeniz'e kıyısı bulunan ülkelerde esans ve doğal böcek ilacı olarak kullanılmaktadır. Aşağıda molekül yapıları gösterilen bu bileşikler, doğal bileşiklerde oldukça nadir bulunan siklobütan iskeletine sahiptir.



Faure ve Piva bu iki bileşiğin özel bir asimetric sentezini incelemişlerdir. Onlar çalışmalarını, molekül içi fotokimyasal prosesler için kiral bağlayıcı olarak  $\alpha$ - veya  $\beta$ -hidroksi asitlerin kullanımı üzerine yoğunlaştırmışlardır. Kiral yardımcı, hem alkenona hem de alkene iki ester şeklinde bağlandığı için bu zincir grup, enantiyomerik olarak zengin siklokatalıma ürünü verecek şekilde tek basamakta çıkarılabilir (Faure ve Piva, 2001).

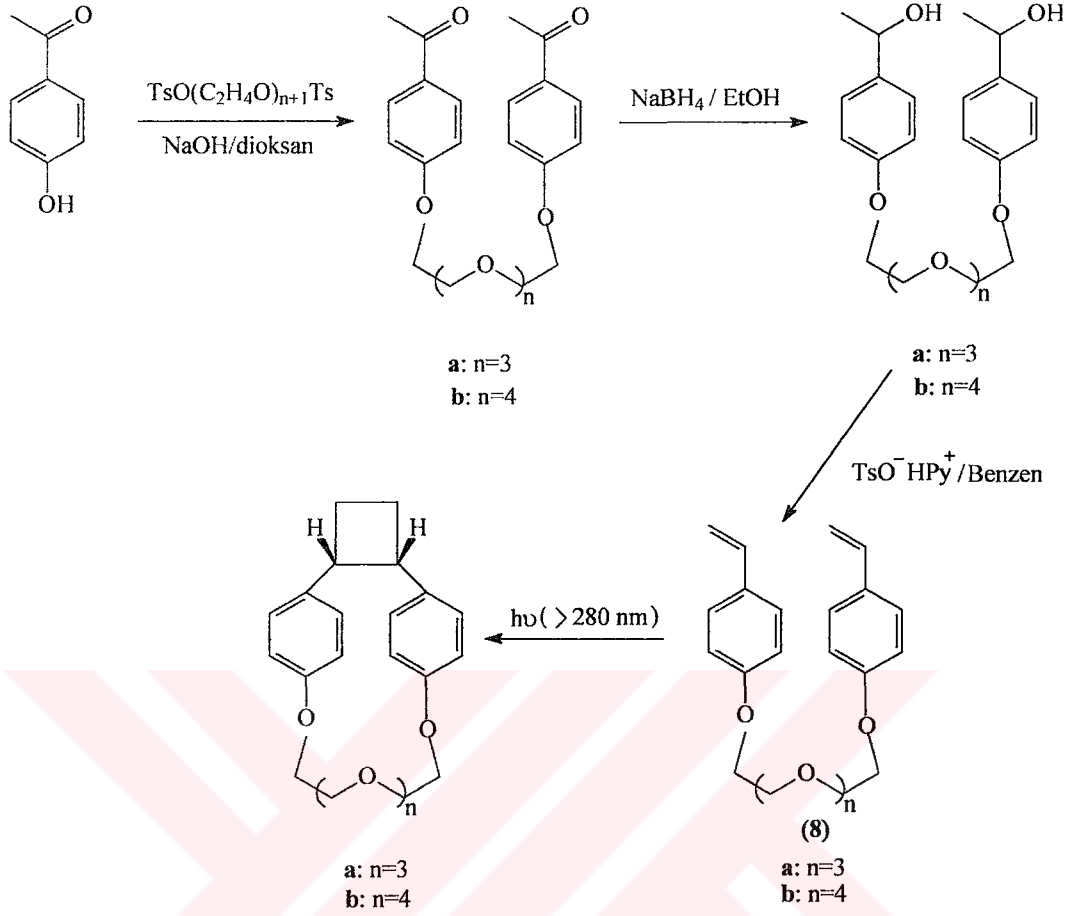


Sübstitüe grup olarak kiral yardımcının bağlı olduğu enonun  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içerisinde oda sıcaklığında 366 nm dalga boylu ışık ile ışınlanmasından, iyi verimle, mükemmel regio ve diastereoseçimli fotokatalıma ürünleri (1) ve (2) elde edilmiştir. (1) üzerinden gerçekleştirilen bir seri reaksiyonla, yedinci karbonları italisen ve izoitalisenle aynı olan (6) ve (7) elde edilmiştir (Faure ve Piva, 1997, 2001).

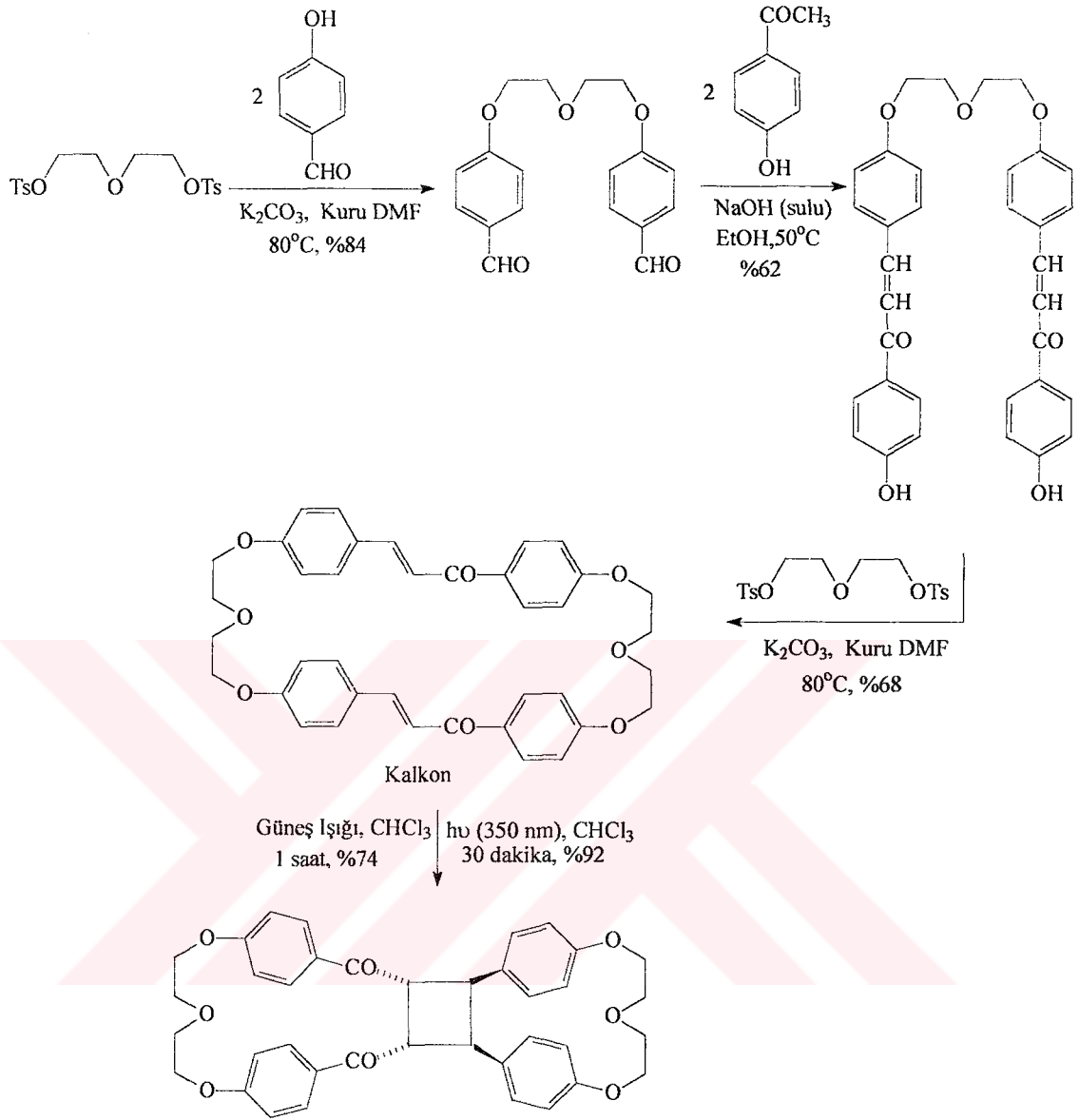


Son yıllarda bis(vinilaril)alkenlerin, yüksek verimle siklofan oluşturan fotokatılma ile halkalaşma reaksiyonları üzerine yoğunlaşmıştır. Bu fotosiklokatalımlarla parasiklofanlar, metasiklofanlar gibi siklofan çeşitleri ve yeni türde taç eterler hazırlanmıştır. Inokuma ve arkadaşları stiren türevi **(8)**'in fotosiklokatalımını incelemişlerdir. Stiren türevi **(8)**, yüksek verimde aşağıda gösterildiği gibi eter oluşumunu izleyen sırasıyla  $\text{NaBH}_4$  ile indirgeme ve piridinyum tosilat ile dehidrasyon reaksiyonlarıyla hazırlanmıştır. Fotokatılma metanol, benzen ve asetonitril içerisinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek verime (%95), **(8b)**'nin asetonitril içerisinde ışınlanmasıyla ulaşılmıştır (Inokuma ve ark., 1990).





Kısa bir sürede ve yüksek verimle siklobütan halkası sentezi,  $\alpha,\beta$ -doymamış karbonil veya karboksil bileşiklerinin ve özellikle benzalasetofenonların (İng. Chalcone) fotokimyasal dimerleşmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar, çözeltide, katı halde ve eriyik halde güneş ışığı veya UV-Vis ışınlanmasıyla gerçekleştirilebilir. Cibin ve arkadaşları reseptör olarak davranabilen ditopik siklofanlar üreten kalkonların molekül içi fotosiklokatalizma reaksiyonları üzerine çalışmışlardır. Mesafe oluşturucu olarak dioksi etilen zincirleri içeren siklik kalkon, yüksek verimle siklobütan türevine dönüştürülmüştür (Cibin ve ark., 2003 a,b).

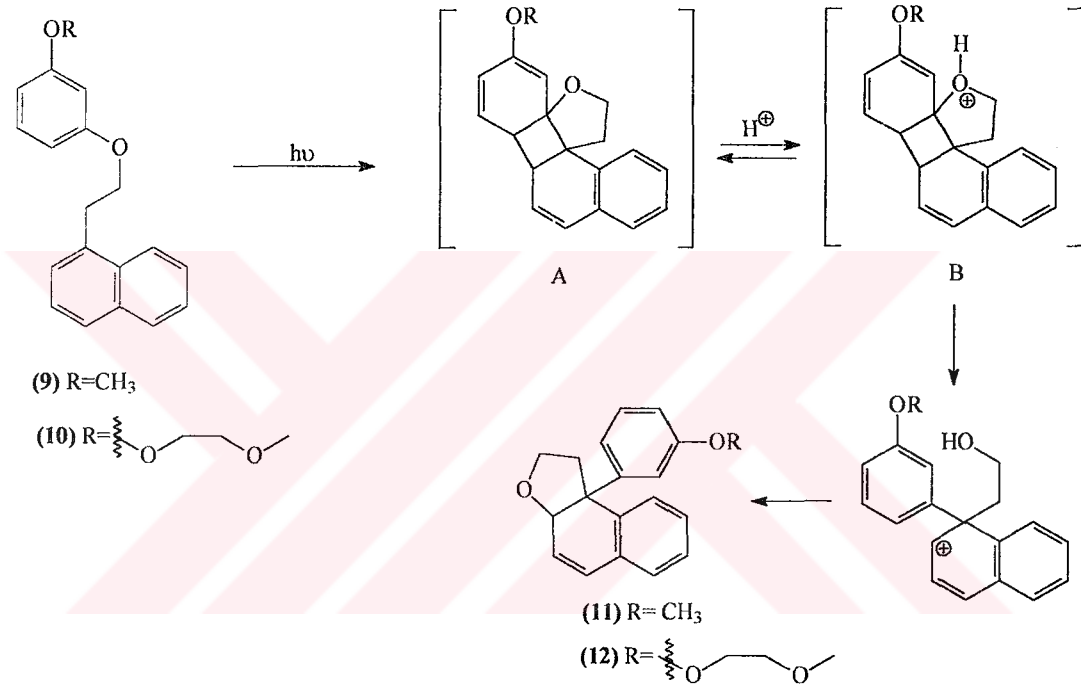


Siklik bis-kalkon, 50 mL kloroform bulunan bir pyreks şişede temmuz ayında güneşli bir gündeki güneş ışığına maruz bırakılmıştır. İnce tabaka kromatografisiyle yapılan reaksiyon takibinden, reaksiyonun bir saat içinde iyi bir verimle tamamlandığı anlaşılmıştır. Saflaştırma sonucu %74 verimle fotokatılma ürünü elde edilmiştir. Aynı reaksiyon argon atmosferi altında 350 nm dalga boyundaki ışınla gerçekleştirildiğinde reaksiyonun 30 dakikada yüksek verimle (%92) tamamlandığı anlaşılmıştır.

Elektronik olarak uyarılmış alkenler ile aromatik bileşiklerin fotokatılma reaksiyonları çok fonksiyonlu ürünler verdiği için organik sentezlerde çok kullanılmıştır. Hoffmann çalışmalarında, sübstitüsyon çeşidi ve reaksiyona giren reaktif çiftlerinin redoks potansiyellerine bağlı olarak [2+2], [2+3] veya nadiren gerçekleşen [2+4] siklokatalıma ürünlerinin oluştuğunu belirlemiştir. Çalışmalarda sık sık [2+3]

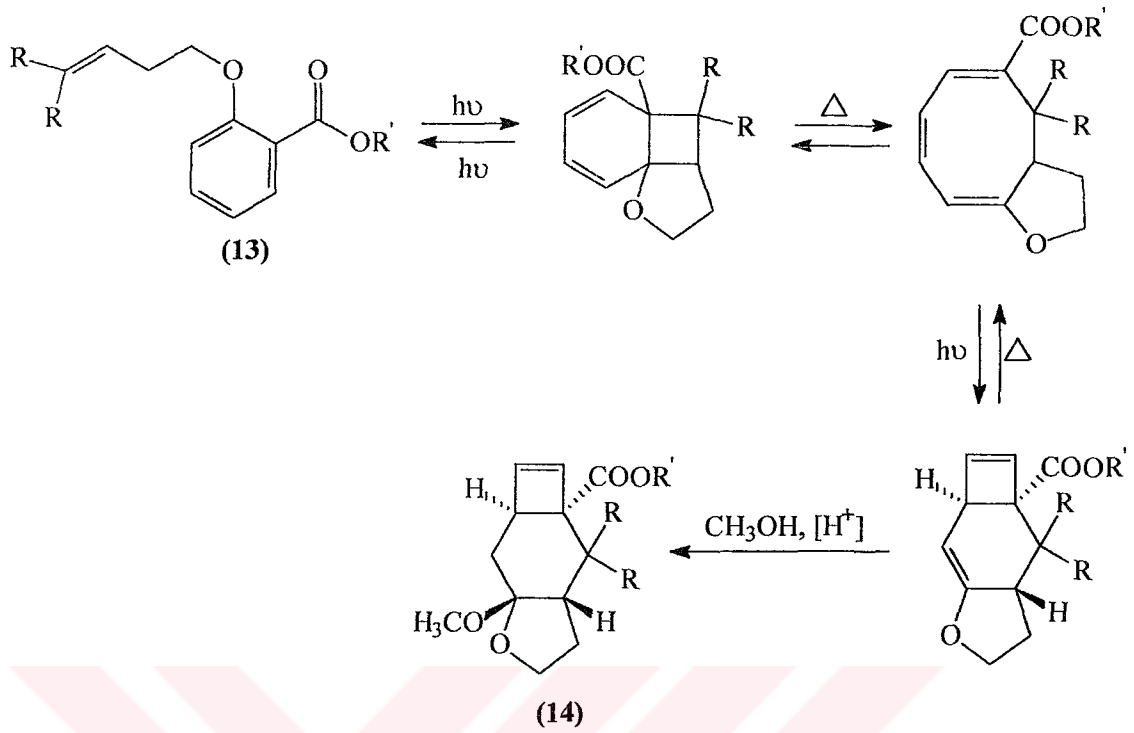
fotosiklokatalmalara odaklanılmış, bununla birlikte son yapılan çalışmalarda [2+2] fotosiklokatalmaların sık sık [2+3] siklokatalmalarla yarışmalı olduğu tespit edilmiştir. Ancak teorik sonuçlara dayanarak [2+2] ve [2+3] arasındaki yarışmanın açık bir tahmini henüz yapılamamıştır (Hoffmann, 2002).

Son zamanlarda, Hoffmann asidik ortamda seçimli olarak gerçekleşen ve [2+2] fotosiklokatalma ile meydana gelen fotokimyasal düzenlenmeleri incelemiştir. Temel reaksiyonların mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



(9) ve (10)'un 254 nm'de 6 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, varlığında asetonitril içinde ışınlanmasıyla A ve B ara ürünleri üzerinden %48 verimle (11) ve %26 verimle (12) oluşmuştur. (9)'un 300 nm'de, sırasıyla 6mM ve 0,6 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında ışınlanması gerçekleştirilmiş ve sırasıyla %40 ve %60 verimle (11) elde edilmiştir (Hoffmann, 2002).

Hoffmann ve arkadaşları tarafından yapısında benzen halkası içeren bileşiklerin fotokatalma reaksiyonları üzerine gerçekleştirilen bir diğer çalışma, farklı O-alk-3-enilsalisilatların fotokatalma reaksiyonlarıdır. Hoffmann ve arkadaşları katalitik miktarda asit varlığında (13)'ün metanoldeki çözeltisinin ışınlanmasıyla trisiklik bir türev olan (14)'ü elde etmişlerdir. Farklı süstitüe gruplara göre elde edilen ürünlerin verimleri çizelge 4'te gösterilmiştir (Hoffmann ve Pete, 1995).



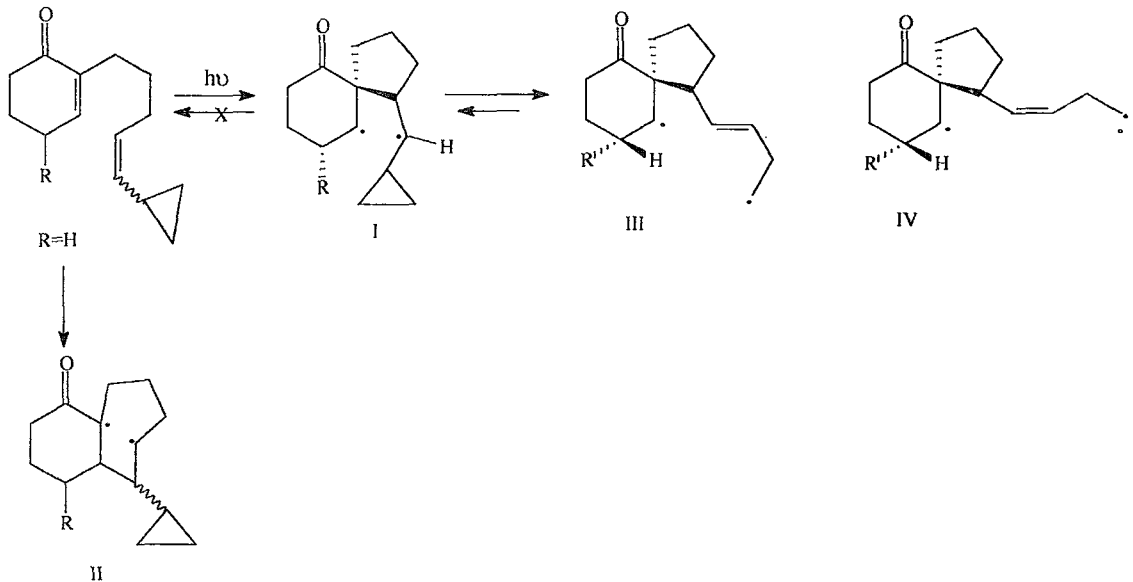
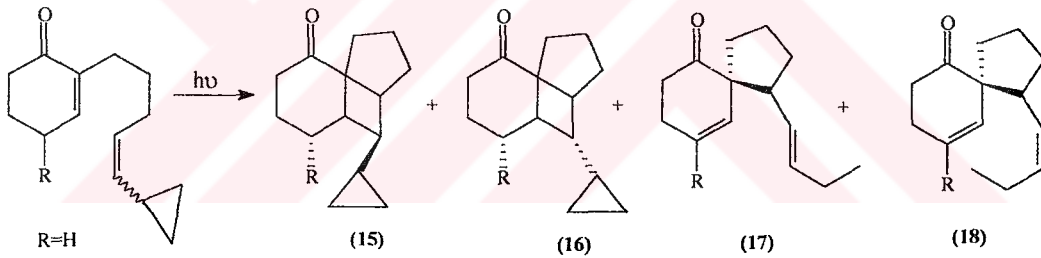
Çizelge 4: O-alk-3-enilsalisilatların molekül içi fotokimyasal reaksiyonlarının sonuçları

Süstitüe Gruplar		% Verim
R	R'	
H		80
H	n-Bütil	77
H		55

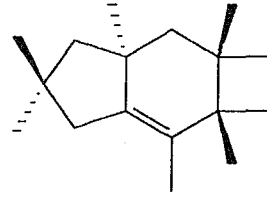
Siklobütan türevi, (13)'ün uyarılmasıyla oluşan bir biradikal karaktere sahip uyarılmış hal üzerinden oluşmuştur. Reaksiyonun bu basamağı, alkenlere enonların [2+2] fotosiklokatalizmasına benzer şekilde gerçekleşir. Siklobütan türevinin de Mayo reaksiyonu ile sekiz üyeli halka yapısı oluşmuş ve bunun fotokimyasal olarak gerçekleşen perisiklik reaksiyonu ile siklobütan türevi elde edilmiştir. Siklobütan türevinin metanolle asit katalizli reaksiyonu asetal (14)'ü vermiştir.

Bir triplet 1,4-diradikal, [2+2] fotosiklokattılma da ara ürün olarak ilk defa 1964'de Corey tarafından önerilmiştir. Radikal kimyası, iyi ve mükemmel verimlerle ılıman şartlarda halkalı sistemlerin sentezini mümkün kıldığı için sentetik kimyacıların dikkatini çekmiştir. Mekanistik çalışmalar radikallerin, reaksiyonların büyük bir sınıfını kapsadığını ve yaşam ömürlerinin tuzak deneyleriyle ölçülemediğini göstermiştir. Becker ve arkadaşları tuzak olarak bir siklopropil halkasının, kullanıldığı konjuge olmuş sikloheksanonun  $\alpha$ -karbonuna üç metilen zinciri bağlanmış olefinlerin, molekül içi fotosiklokattılmasında diradikal ara ürününün yapısı ve oluşumunu incelemiştir.

Enon, ( $Z/E=3/2$ )  $35^{\circ}\text{C}$ 'de sikloheksanda bir uranyum cam filtre kullanılarak ışınladığında sırasıyla 40:16:37:7 oranlarında dört temel bileşiğin oluştuğu GC analizleriyle belirlenmiştir. Fotosiklokattılmaların %85 ve daha yüksek verimlerde olduğu bulunmuştur. Şaşırtıcı olan, ara ürün IV'ün halkalaşmasından oluşan üç üyeli halka yapısının bulunmadığı spiro molekül (17)'nin oluşumu olmuştur. (15) ve (16) bileşiği ara ürün II'den, (17) ve (18) bileşiği ise sırasıyla IV ve III ara ürünlerinden oluşmuştur (Becker ve ark., 1992).

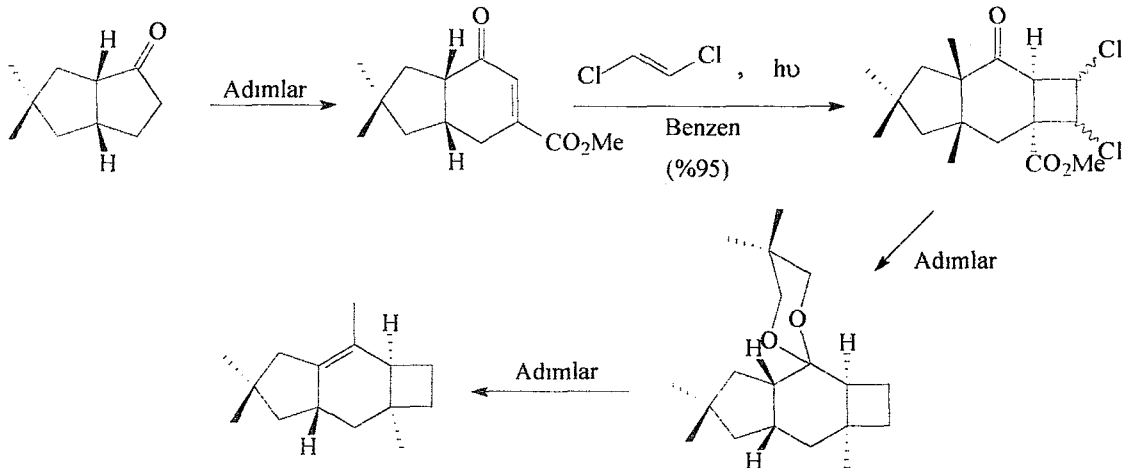


*Chondrostereum purpureum* mantarlarının neden olduğu, yaprakların metalik parlaklık almasıyla tanınan ve gümüş yaprak hastalığı olarak bilinen hastalık Kuzey Amerika ormanlarında ve meyve bahçelerinde yaygındır. *C. purpureum*, sıvı malt ekstraları kültüründe yetişirken, yeni seskiterpen metabolitlerin kompleks bir karışımını üretmektedir. Seskiterpenlerin orijinal yapısı özellikle sterpuren, sentetik ve biyosentetik olarak oldukça ilgi uyandırmıştır (Mehta ve Sreenivas, 2002).

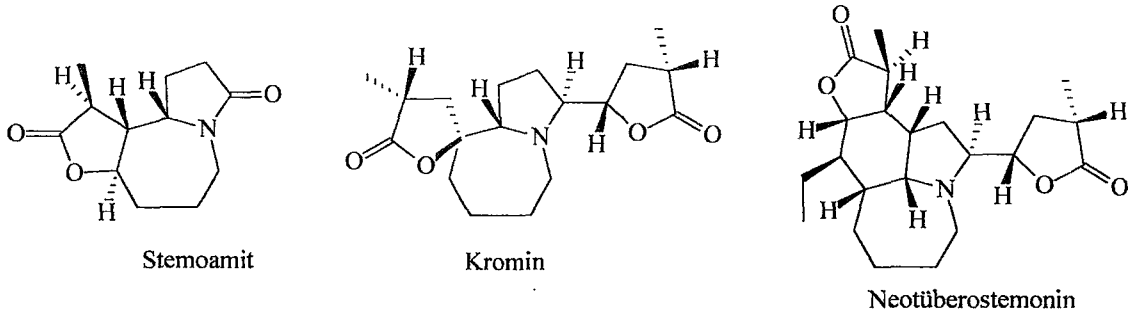


Sterpuren

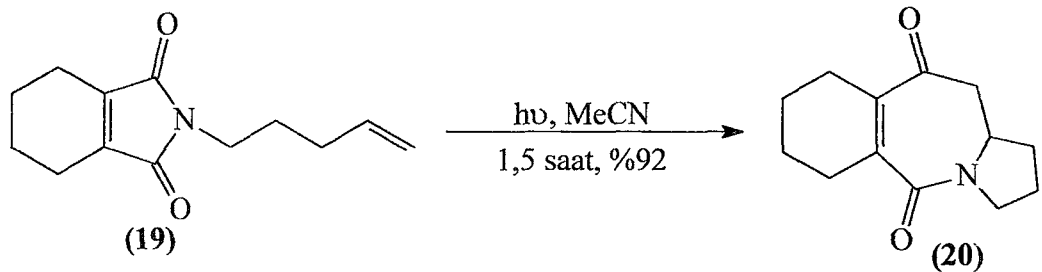
Meta ve Sreenivas sterpuren'in sentezini, moleküller arası [2+2] fotosiklokatalizasyon reaksiyonunun da bulunduğu bir seri reaksiyonla gerçekleştirmişlerdir. Meta ve Sreenivas çalışmalarında, bisiklik ketondan birkaç adım sonucunda fotosubstrat olan bisiklik enonu sentezlemişlerdir. Bisiklik enonun trans-dikloretilenin aşırısıyla benzen içerisinde ışınlanmasından hemen hemen nicel verimde (cis ve trans izomerlerin bir karışımı olarak) fotokatalizasyon ürünü elde edilmiştir (%95). Bu fotokatalizasyon ürünü birkaç adımla keton grubu korunmuş trisiklik bir bileşik elde edilmiştir. Bu bileşikteki koruyucu grubun uzaklaştırılmasıyla, metil lityum katılması ve bunun takibinde dehidrasyon gerektiren bir seri reaksiyonla sterpuren türevi elde edilmiştir (Mehta ve Sreenivas, 2002).



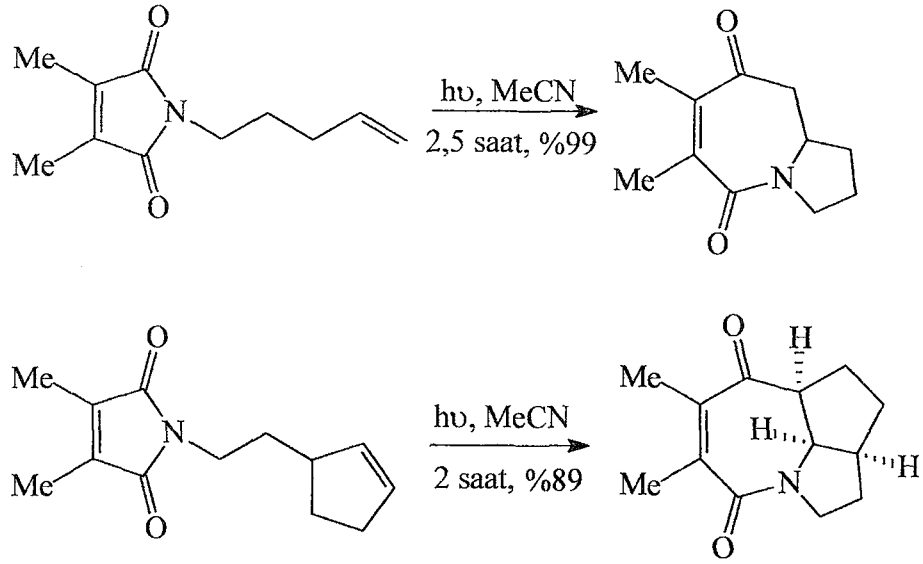
Perhidroazaazulen halka sistemi doğada çok sık rastlanan bir yapı motifidir ve aşağıda gösterilen yapısal olarak farklı alkaloidlerin geniş bir sınıfında gözlenmektedir. Örneğin stemoamit, kromin ve neotüberostemonin, özütleri bronşit, tüberküloz gibi solunumla ilgili hastalıkların tedavisinde geleneksel Çin ilaçlarında kullanılan *Stemona*'nın köklerinde bulunan alkaloidlerin arasındadırlar (Booker-Milburn ve ark., 2001).



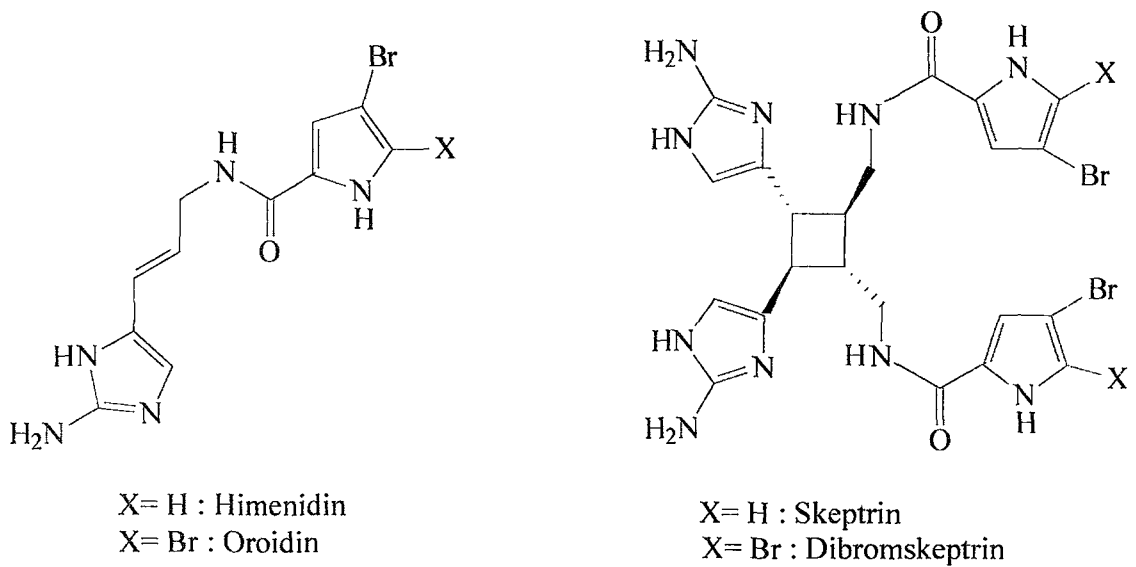
Milburn ve arkadaşları, tetrahidroftalikanhidrit ve benzer şekilde imit ile alkenol ve alkinol türevlerinin moleküller arası [2+2] fotosiklokatalizasyon reaksiyonlarını çalışmışlardır. Bu reaksiyonlar oldukça hızlı ve verimli reaksiyonlar olup, mükemmel stereoseçimli siklokatalizasyon ürünü elde etmeyi sağlarlar. Bu çalışmalara paralel olarak N-süstitüe imidin siklobütana molekül içi [2+2] fotosiklokatalizasyonunun incelenmesinde, mükemmel verimde trisiklik azepinin elde edilmiştir. Milburn ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ve aril olmayan imitlerden kompleks perhidroazaazulenlerin hızlı ve verimli sentezini sağlayan (19)'dan (20)'ye dönüşüm [5+2] siklo katılmasının ilk örneğidir (Booker-Milburn ve ark., 1998, 2001).



Milburn ve arkadaşları aşağıda gösterilen farklı maleimit türevleriyle, aynı halka yapısına sahip yeni bileşiklerin fotokimyasal sentezini gerçekleştirmişler.



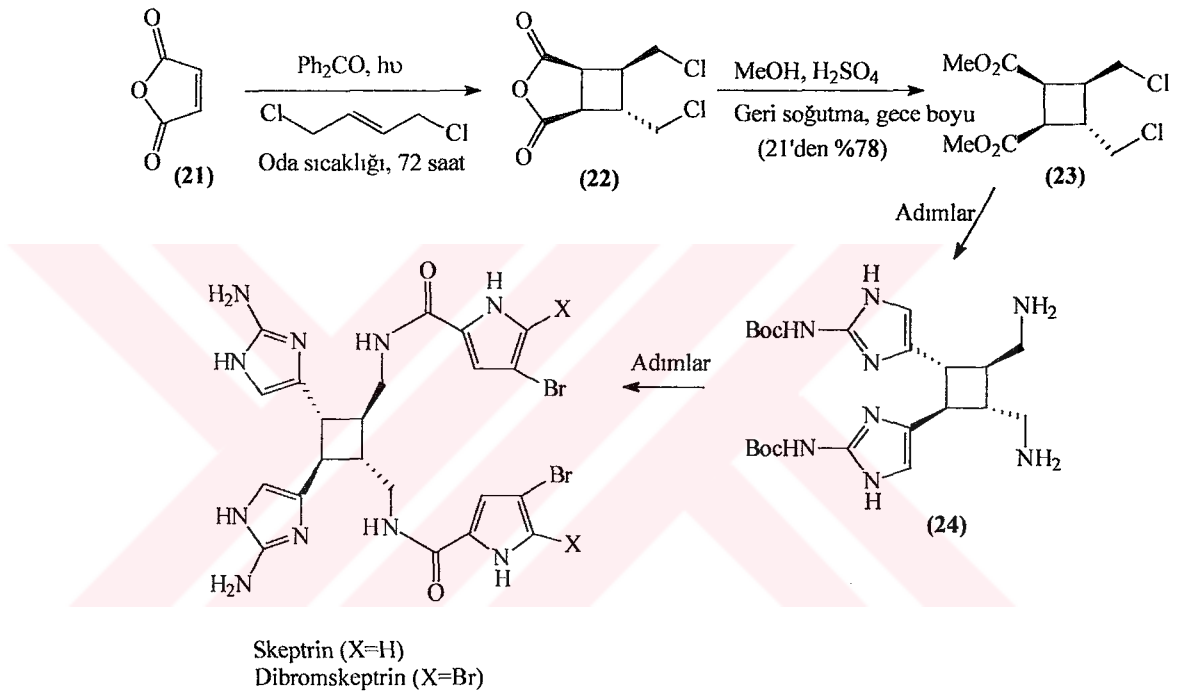
Pirol-imidazol alkaloidler devamlı gelişme halinde olan bir alkaloid ailesidir. Basit akraba bileşikler olan himenidin ve oroidin doğal ürünlerinin, biyosentezi ilgi çekicidir ve farmakolojik olarak aktiftir. Birman ve Jiang bu aileden olan skeptrin ve aynı türden alkaloidlerin sentezi üzerine yoğunlaşmışlardır. Bunun sebeplerinden ilki skeptrin'in geniş bir biyolojik aktiviteye (antibakteriyel, antiviral, antihistaminik) sahip olmasıdır. İkincisi ise, Birman ve Jiang katyonik 1,2-göçü yoluyla dibromskeptrin'in siklobütan halkasının genişletilmesine dayanan kompleks aksinelamin alkaloidlere bir sentez yolu tasarlamaıdır (Birman ve Jiang, 2004).



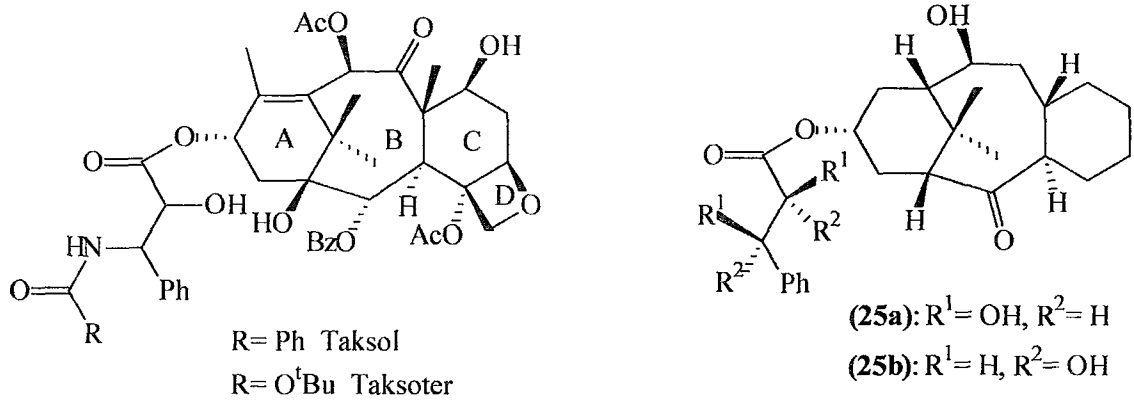
Birman ve Jiang, farklı metotlarla sentezlenebilen skeptrin iskeletini daha avantajlı bir yol olan maleikanhidrit ile trans-1,4-diklor-2-büten'in moleküller arası



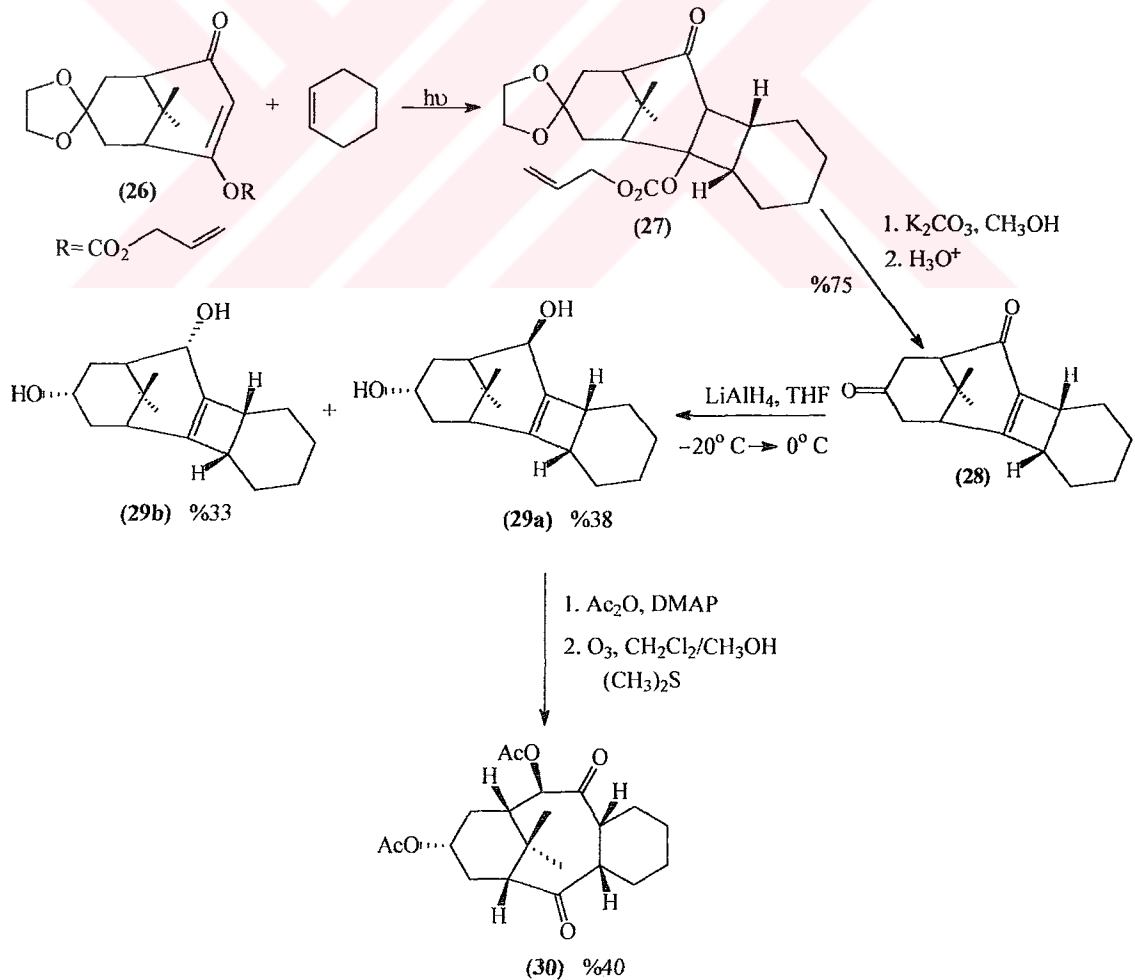
[2+2] fotosiklokatlama reaksiyonu ile sentezlemiştir. Öncelikle maleikanhidrit (21) ile trans-1,4-diklor-2-büten ile benzofenon içerisinde oda sıcaklığında yetmiş iki saat ışınlanmış ve fotokatlama ürünü (22) elde edilmiştir. (22)'nin geri soğutucu altında sülfürik asitli ortamda metil alkolde gece boyu ısıtılması dimetildiester (23)'ü vermiştir (iki basamak sonucunda %78 verim). Dimetil diester (23)'den bir seri reaksiyonla skeptrinin başlangıç maddesi diammin (24) elde edilmiştir. Diamin (24) üzerinden (+/-)-skeptrin ve (+/-)-dibromskeptrin sentezlenmiştir.

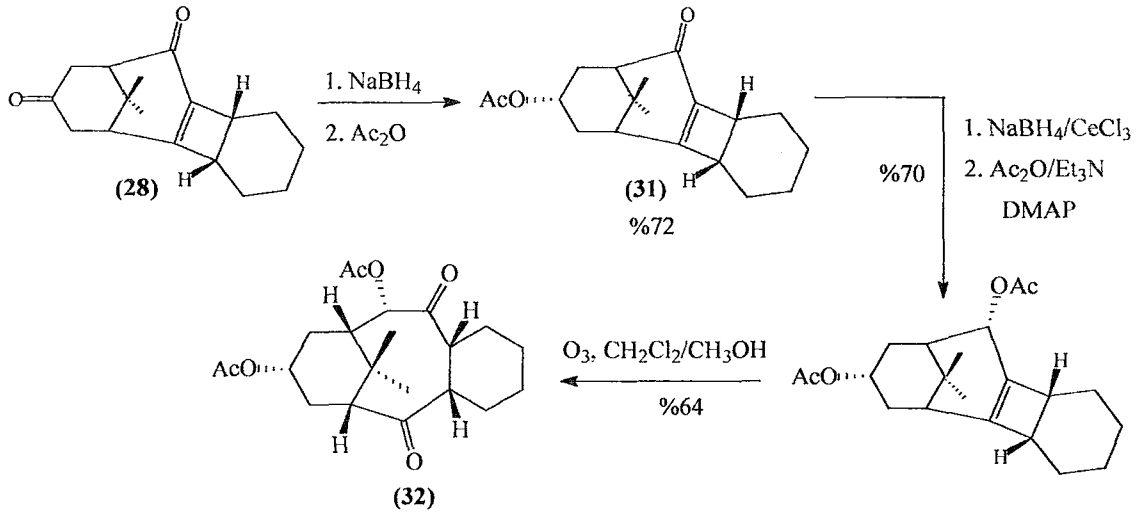


Taksol ve taksoter'in ilgi çeken antitümör aktivitesi ve bu tip maddelerin sınırlı kullanımından dolayı, Blechert ve arkadaşları fonksiyonel grup taşımayan taksol türevlerinin sentezi üzerine yoğunlaşmışlardır. Özellikle yumurtalık ve meme kanserinin tedavisinde kullanılan bir antitümör ajan olan taksol doğada Pasifik porsuk ağacının kabuklarında bulunmaktadır (Blechert ve ark., 1992). Blechert ve arkadaşları çalışmalarında yapı, aktivite ve etkileşimleri aydınlığa kavuşturmayı ve daha kullanışlı biyolojik aktif maddeler sentezlemeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarında taksol analoglarının diastereomerik bir karışımı olarak (25a) ve (25b)'yi sentezlemişler ve böylece fonksiyonel grup içermeyen taksanların biyolojik olarak aktif olabilecekleri tespit etmişlerdir (Blechert ve ark., 1992).



Blechert ve arkadaşları (26)'nın sikloheksenle moleküller arası [2+2] fotosikloklatılma reaksiyonundan elde edilen fotokalılma ürünü (27)'nin hidrolizi ve ardından alkene dönüşümü ile elde edilen (28) üzerinden değişik taksol türevleri sentezlemişlerdir.

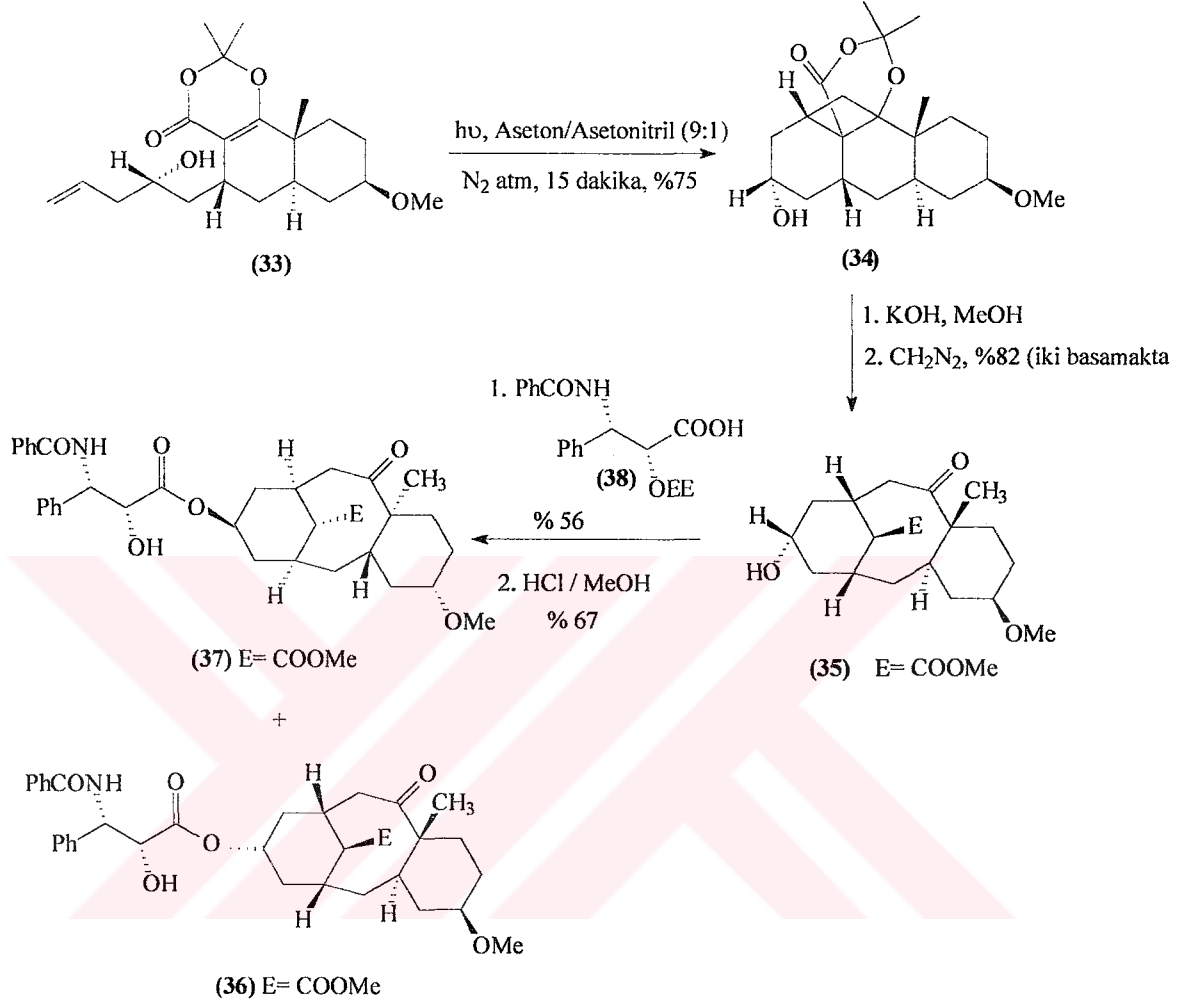




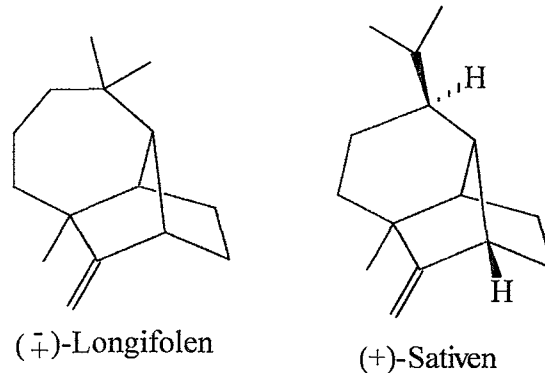
(28)'in THF ortamında  $-20^\circ \text{C} \rightarrow 0^\circ \text{C}$  reaksiyon şartları altında  $\text{LiAlH}_4$  ile indirgenmesinden (29a) ve (29b)'nin bir karışımı elde edilmiştir. (29a)'nın  $\text{Ac}_2\text{O}$  ve DMAP ile hidroksil gruplarının korunmasını takip eden ozonlama reaksiyonu sonucu %40 verimle taksan türevi (30) elde edilmiştir. Bir diğer taksan türevi (32)'in stereoseçimli sentezi (30)'un sentezine oranla daha kolay ve daha iyi verimlidir. Diketonun metanol içinde  $0^\circ \text{C}$ 'de  $\text{NaBH}_4$  ile reaksiyonu ve takibinde alkol grubunun korunması sonucu %72 verimle enon (31) elde edilmiştir. Enon (31)'in  $\text{CeCl}_3$  varlığında metanol içerisinde  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi ve ardından trietilamin, asetik anhidrit ve katalitik miktarda DMAP ile muamelesinden %70 verimle karbonil grubu korunmuştur.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  ortamında ozon ile oksidatif parçalanma %64 verimle stereokimyasal olarak örnek bir bileşik olan (32)'yi vermiştir (Blechert ve ark., 1992).

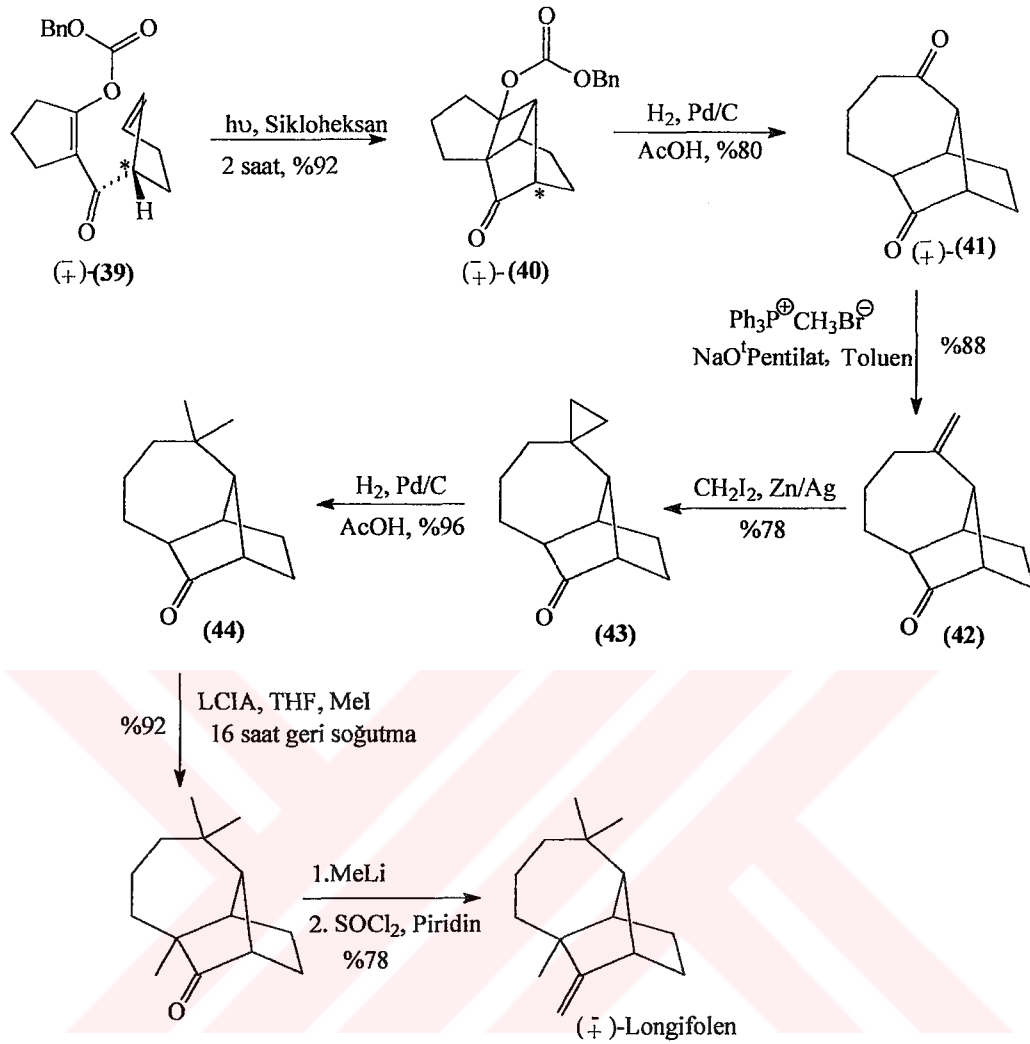
Taksol, *Pasifik Porsuk* ağacının kabuklarından çok düşük miktarda izole edildiği için bu doğal ürünün sentezi üzerinde pek çok kimyacı yoğunlaşmıştır. Daha önce Blechert (Blechert ve ark., 1992) tarafından sentezlenen taksan analogu nonokseton'a, taksol kenar zincirinin bağlanması Winkler ve Subrahmanyam tarafından çalışılmıştır. Winkler ve Subrahmanyam çalışmalarında (33)'ün asetonitril/aseton (9/1) karışımında 30 dakika ışınlanmasından %75 verimle (34) elde etmişlerdir. Fotokatılma ürünü (34)'ün,  $\text{KOH}$ 'in metanoldeki 2 N'lik çözeltisi ile  $25^\circ \text{C}$ 'de muamelesinden ve bunun ardından  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ile reaksiyonundan %82 verimle tek diastereomer (35) oluşmuştur. (35)'in 38 ile toluen içerisinde dipiridinil karbonat ve katalitik miktarda DMAP varlığında  $60^\circ \text{C}$ 'de 12 saat muamelesinden %65 verimle etoksi etil koruyucu gruplu ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin etoksi etil koruyucu gruplarının  $\text{HCl}$  ve

EtOH varlığında kaldırılmasıyla %70 verimle diastereomerik esterler (36) ve (37) elde edilmiştir (Winkler ve Subrahmanyam,1992).



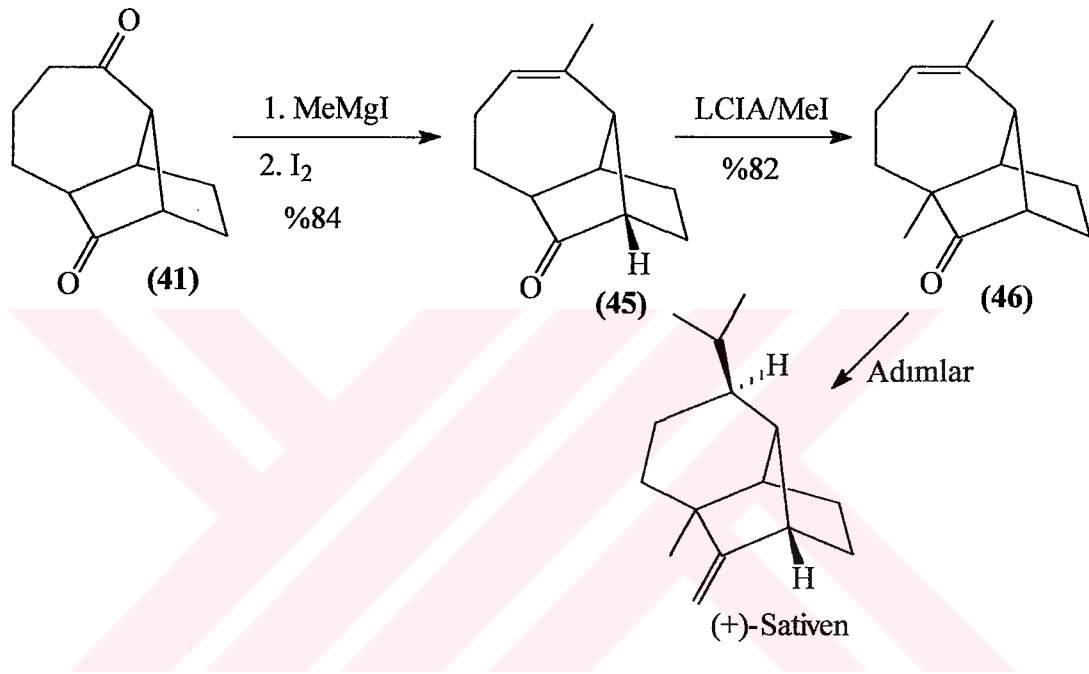
(+)-Longifolen, *Gymnospermae*'den izole edilmiş, renksiz veya açık sarı bir esansiyel yağdır. (+)-Sativen ise farklı *Abies* türlerinin neft yağından izole edilmiş bir mantar zehiridir. Oppolzer ve Godel hem longifolenin hem de sativenin seçimli sentezini çalışmışlardır (Oppolzer ve Godel, 1984).



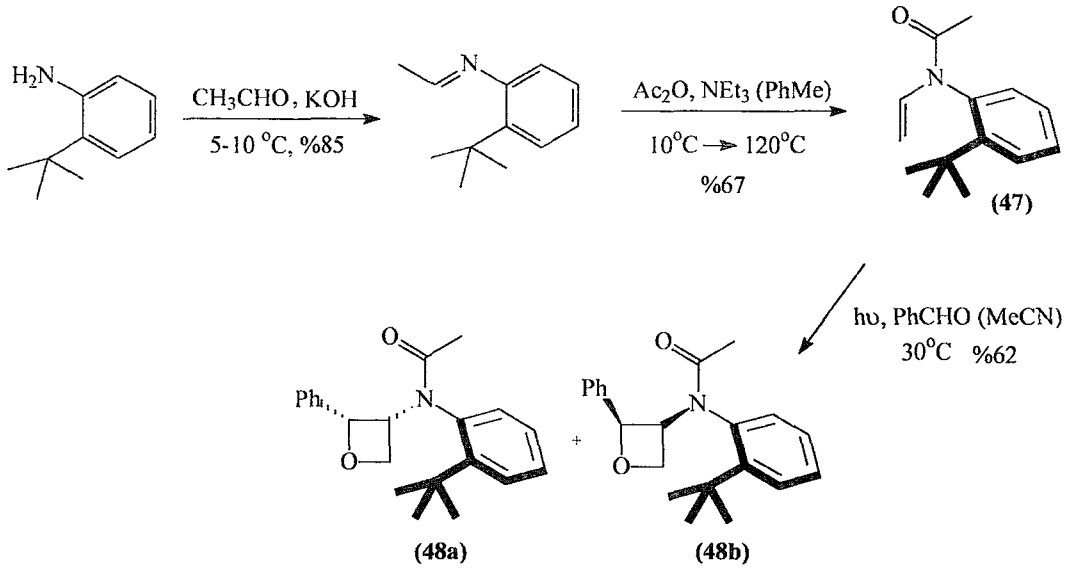


Oppolzer ve Godel çalışmalarında enolkarbonat  $(\pm)\text{-}(39)$ 'un sikloheksanda yüksek basınçlı civa lambası ile 2 saat ışınlanmasından %92 verimle  $(\pm)\text{-}(40)$ 'ı elde etmişlerdir.  $(40)$ 'ın asetik asit varlığında katalitik hidrojenlenmesi ve bunun takibinde retro aldol reaksiyonuyla halka genişlemesi sonucu %80 verimle 1,5-dion  $(\pm)\text{-}(41)$  elde edilmiştir.  $(\pm)\text{-}(41)$ 'in sterik olarak farklı fonksiyonellenmiş karbonil grubunun regioseçimli Wittig reaksiyonuyla %88 verimle dimetilidenketon  $(42)$  elde edilmiştir.  $(42)$ 'nin Zn/Ag ve  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ile Simmons-Smith reaksiyonundan %78 verimle  $(43)$  ve bunun asetik asitli ortamda katalitik hidrojenlendirilmesinden %96 verimle  $(44)$  elde edilmiştir.  $(44)$ 'ün THF içerisinde metil iyodür ve sikloheksilizopropil amit ile  $-78^\circ\text{C} \rightarrow +60^\circ\text{C}$  şartları altında muamelesinden %92 verimle  $(\pm)\text{-longikamfenilan}$  elde edilmiştir.  $(\pm)\text{-Longikamfenilan}$ 'ın aşırı metil lityum ile muamelesi ve bunun takibinde  $\text{SOCl}_2/\text{piridin}$  ile dehidratasyonu sonucu %78 verimle  $(\pm)\text{-longifolen}$  elde edilmiştir.

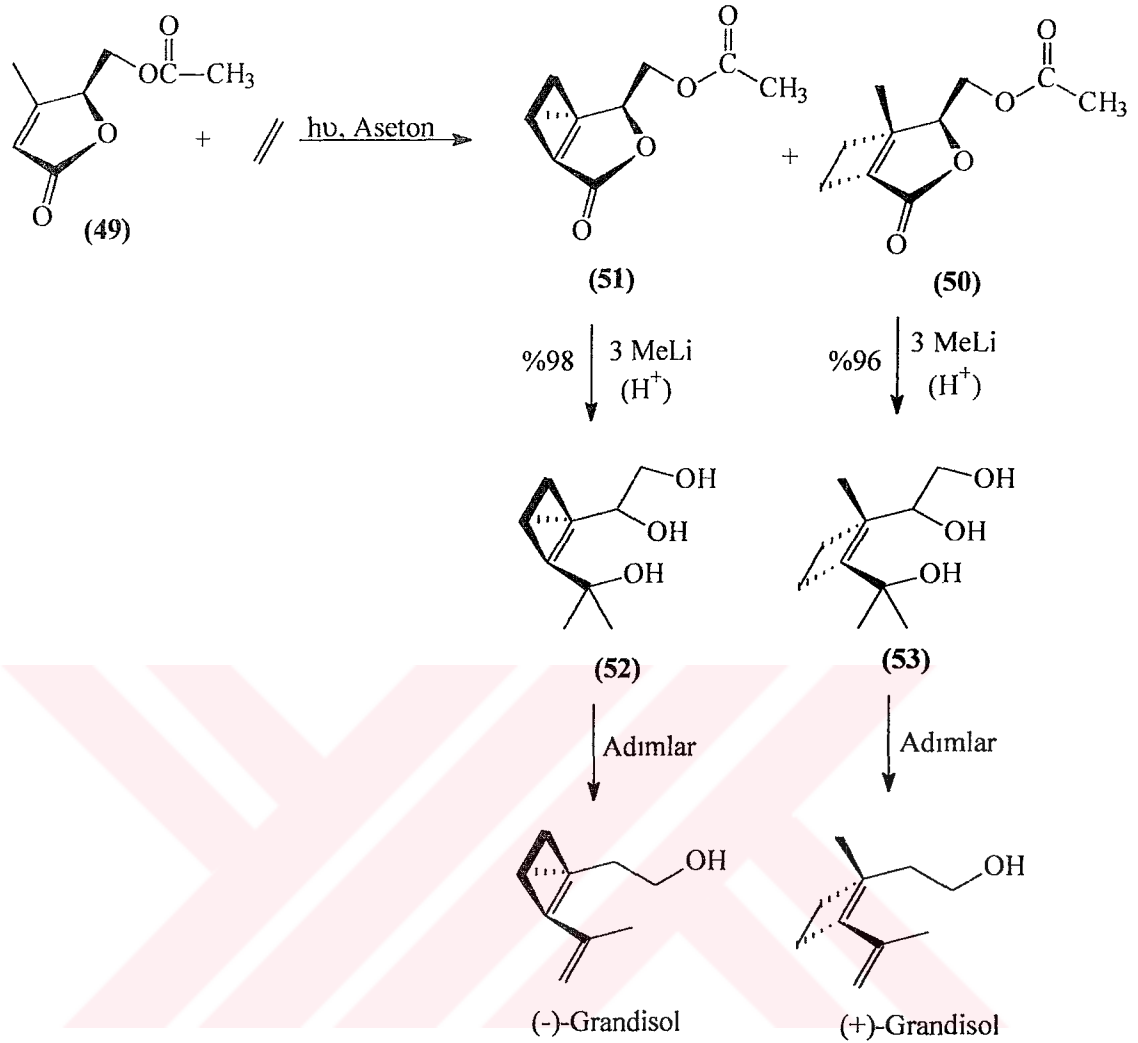
Oppolzer ve Godel ( $\pm$ )-sativen sentezini de yine (41) üzerinden bir seri reaksiyonla gerçekleştirmişlerdir. ( $\pm$ )-(41)'in metil magnezyum iyodür ile muamelesi ve bunun takibinde iyot katalizli dehidrasyon tepkimesi sonucunda %84 verimle ( $\pm$ )-(45) elde edilmiştir. ( $\pm$ )-(45)'in THF içerisinde LCIA ve metil iyodür ile  $\alpha$ -metillenmesi sonucu %92 verimle ( $\pm$ )-(46) elde edilmiştir. ( $\pm$ )-(46) üzerinden birkaç adımda (+)-Sativen sentezi gerçekleştirilmiştir.



Bach ve arkadaşları Paterno-Büchi reaksiyonunun enamidlerle olan türünü incelemişlerdir. Çalışmalarında rasemik enamit (47) ile benzaldehitin *Paterno-Büchi* reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Rasemik enamit (47), 2-t-bütülanilin'den iki basamakta elde edilmiştir. Bu basamaklardan ilkinde 2-t-bütülanilin'in potasyum hidroksitli ortamda 5-10° C'de asetaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan %85 verimle imin türevi elde edilmiştir. İkinci basamakta ise trietilaminin aşırısında imin türevinin asetikanhidrit ile N-açılasyonundan %67 verimle (47) elde edilmiştir. (47)'nin asetonitrilde 30° C'de benzaldehit ile ışınlanmasından %62 verimle iki cis izomer (48a) ve (48b) elde edilmiştir. Trans izomerlerin çok az miktarda oluştuğu belirlenmiştir (Bach ve ark., 1999).



(+)-Grandisol pamuk bitkisi için oldukça tehlikeli olan *Anthonomus Grandis* adlı kurdun cinsel çekim feromonunda en önemli bileşendir. Rasemik formda bu monoterpenin birçok sentezi gerçekleştirilmiştir, ancak ortalama verimler çok yüksek değildir (Alibes ve ark., 1993, 1996). Alibes ve arkadaşları 2(5H)-furanonların alkenlere [2+2] fotosiklokatılmasını kullanarak %67 verimle (±)-grandisol sentezini gerçekleştirmişlerdir.

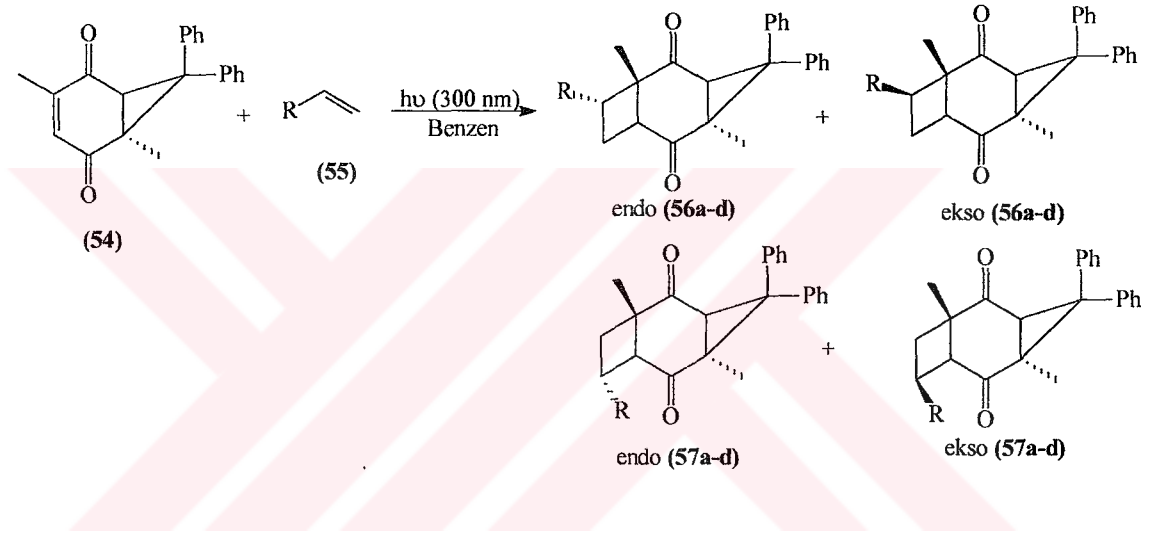


Burada (49)'un etilenle aseton içerisinde ışınlanmasından sırasıyla 62:38 oranlarında anti:sin sırasıyla (50) ve (51) karışımı toplam %65 verimle elde edilmiştir. (51)'in MeLi ile muamelesinden %98 verimle (52) ve (50)'nin MeLi ile muamelesinden %96 verimle (53) elde edilmiştir. Bu ürünler üzerinden birkaç adımda %67 verimle (son basamakta) (±)-Grandisol sentezi gerçekleştirilmiştir (Alibes ve ark., 1993, 1996).

Siklik enonlar ile alkenlerin [2+2] fotokatılması, bisiklik ketonlar ile dört üyeli halkaların oluşturulmasında kullanılan yüksek verimli bir yöntemdir ve bazı polisiklik doğal ürünlerin sentezinde başarılı bir biçimde kullanılır. Kokubo ve arkadaşları farklı olarak sübtitüe olmuş homobenzokinon türevleri ile farklı sübtitüe olmuş alkenlerin ışınlanmalarını incelemişlerdir. Bu reaksiyonlar trisiklik dionlar olan fotokatılma ürünlerini regio- ve stereoizomerlerin bir karışımı olarak verimli bir şekilde elde edilmiştir. Tüm reaksiyonlar için istenilen regioizomerler daha kararlı olan 1,4-biradikal ara ürününden oluşmuş ve az oluşan izomerler daha az kararlı olan biradikal üzerinden



oluşmuşlardır (Kokubo ve ark., 2002). Kokubo ve arkadaşları çalışmalarında, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> içerisinde homobenzokininon (54)'ün farklı sübstitüe olmuş uç alkenler (55a-d) ile bir cam süzgeçin kullanıldığı yüksek basınçlı civa lambası ile argon atmosferi altında ışınlanmasını gerçekleştirmişlerdir. (54)'ün (55a-d) ile reaksiyonlarının tümünden, dört olanaklı [2+2] fotokatılma ürünlerinin bir regio- ve stereoizomerik karışımı endo- ve ekso-(56), (57) iyi verimle elde edilmiştir. Ancak elektronca eksik olan alkenler (55c) ve (55d)'de daha uzun bir ışınlama süresine gerek olduğu bulunmuştur. Fotokimyasal tepkimelerin verimleri çizelge 5'de verilmiştir (Kokubo ve ark., 2002).

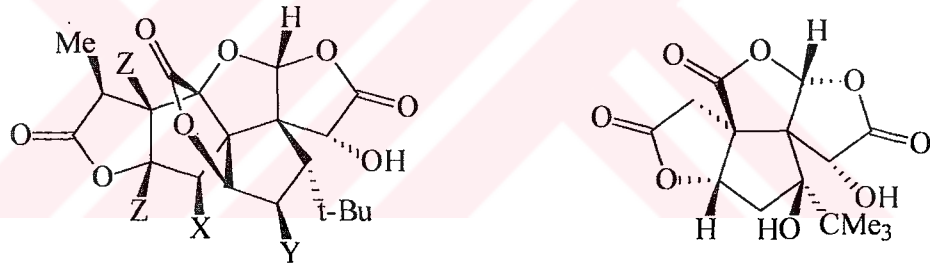


Çizelge 5: (55a-d) Alken türleri ile homobenzokininon 54'ün [2+2] fotosiklokatalımında ürün dağılımları

(55)	Zaman/Saat	% Verim			
		endo-(56)	ekso-(56)	endo-(57)	ekso-(57)
(55a): R= PhO-	1	62	9	19	6
(55b): R= EtO-	1	69	11	14	6
(55c): R= -CN	30	71	16	9 (Karışım)	
(55d): R= AcO-	3,5	53	34	6	3

Fosil bulgularından yeryüzünde yaklaşık 300 milyon yıl önce ortaya çıktığı ve Jurassic dönem boyunca geliştiği anlaşılan ve daha çok Çin ve Amerika'da *Ginkgo Biloba* isimli ağaç, hastalıklara ve böceklere karşı direnci ve önemli ölçüde kendini

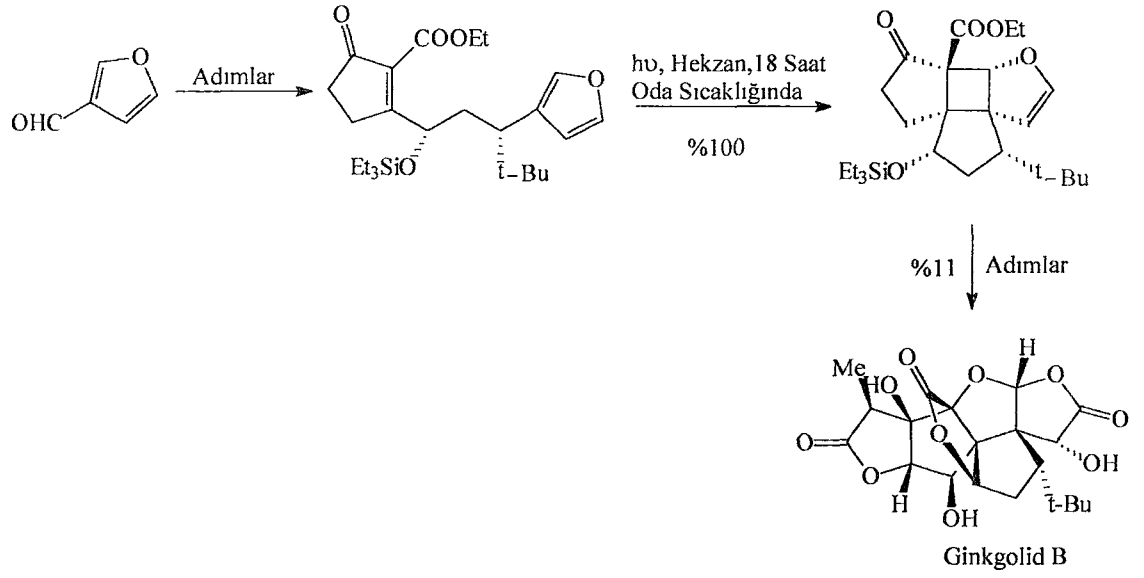
yenileme kabiliyetinden dolayı günümüzde de varlığını sürdürmektedir. *G. Biloba*'nın yaprakları kullanılarak elde edilen özütler yaklaşık 5000 yıldır Çin'de halk ilacı olarak öksürmeyle ilgili hastalıkların, astım ve dolaşım sistemi bozukluklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde Avrupa'da yaşlılarda damar tıkanıklığı ve kan dolaşımına ilişkin hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Crimmins ve ark.,1993). Bununla birlikte geleneksel Hindu ilacı "Soma" *Ginkgo* özütleri içerir ve en son yapılan klinik çalışmalar akıl hastalığının başlangıcının geciktirilmesinde ve Alzaymır, diabet ve migren gibi hastalıkların tedavisinde ginkgolidlerin faydalarının olduğu kanıtlanmıştır. Yalnızca hidroksil gruplarının yerinin ve sayısının farklı olduğu Ginkgolidler A, B, C ve M ilk olarak 1932'de Furukowa ve arkadaşları tarafından kök kabuklarının "acı kısımları" olarak izole edilmiştir. Ginkgolidlerin yapıları ilk olarak 1967'de Nakanishi tarafından yapılan bir seri spektral çalışmalar ile açıklanmıştır. Ginkgolid ailesinden Bilobalid 1971'de ve bu ailenin diğer üyesi Ginkgolid J 1987'de izole ve karakterize edilmiştir (Crimmins ve ark., 2000).



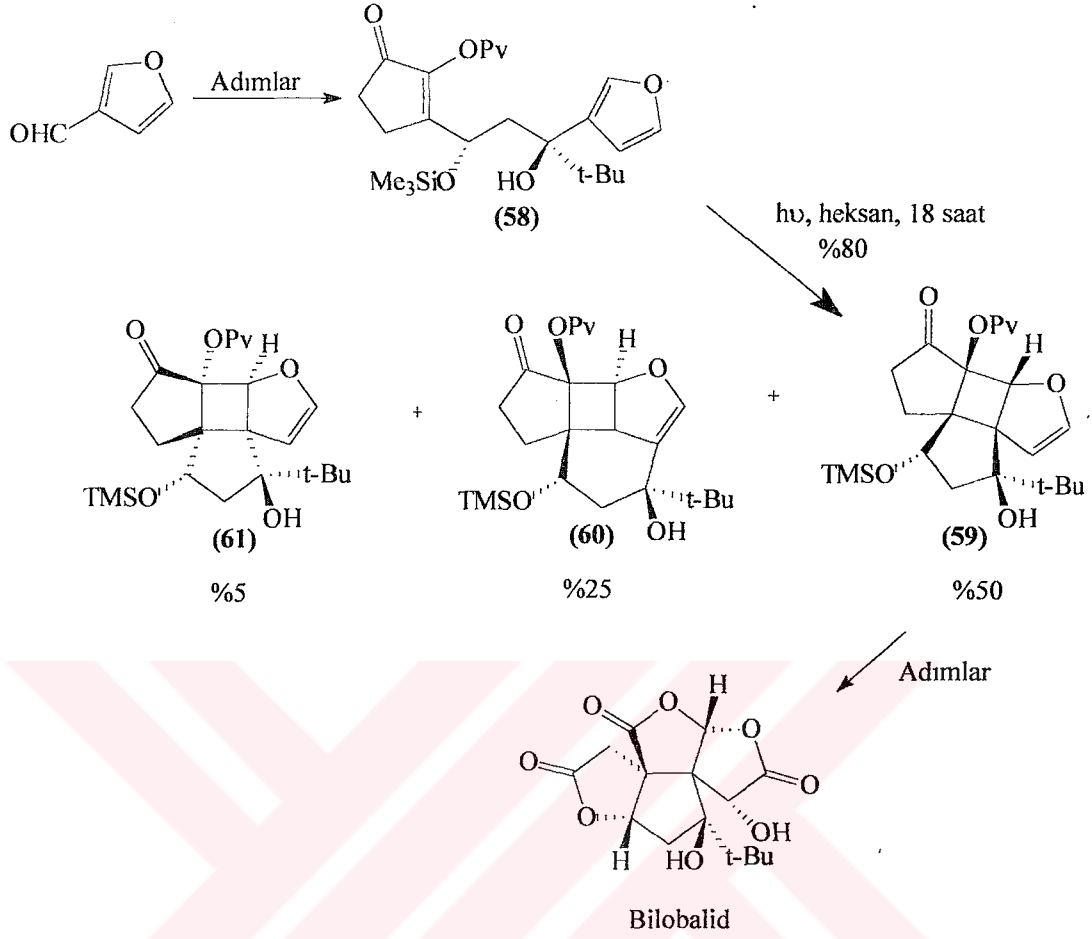
Ginkgolid B	X= OH, Y= H, Z= OH
Ginkgolid A	X= H, Y= H, Z= OH
Ginkgolid C	X= OH, Y= OH, Z= OH
Ginkgolid M	X= H, Y= OH, Z= OH
Ginkgolid J	X= OH, Y= OH, Z= H

Bilobalid

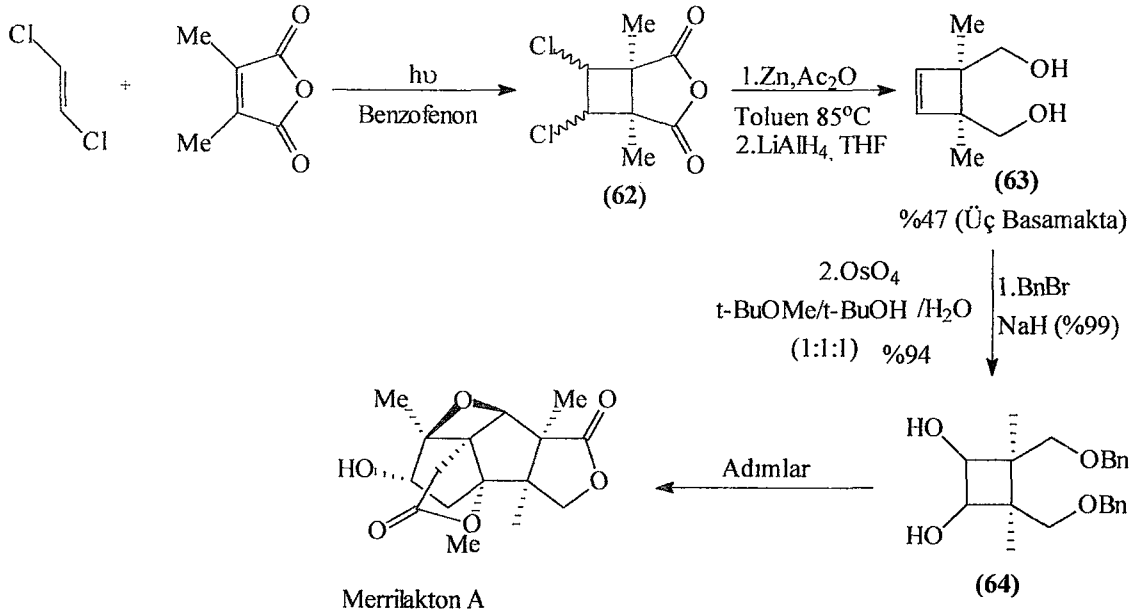
Ginkgolid B'nin sentezi, Crimmins ve arkadaşları tarafından molekül içi [2+2] fotosiklokatalizmanın kullanıldığı bir seri reaksiyonla gerçekleştirilmiştir. Crimmins ve arkadaşları öncelikle anahtar basamak olan molekül içi fotokatalizma reaksiyonu için gerekli olan fotosubstrat 3-furaldehitten bir seri reaksiyonla sentezlemişlerdir. Fotosubstratın heksanda ışınlanmasından, %100 verimle tek bir fotokatalizma ürünü oluşmuştur. Bu fotokatalizma ürünü üzerinden bir seri reaksiyonla tüm reaksiyonlar sonucunda %11 verimle Ginkgolid B elde edilmiştir (Crimmins ve ark., 2000).



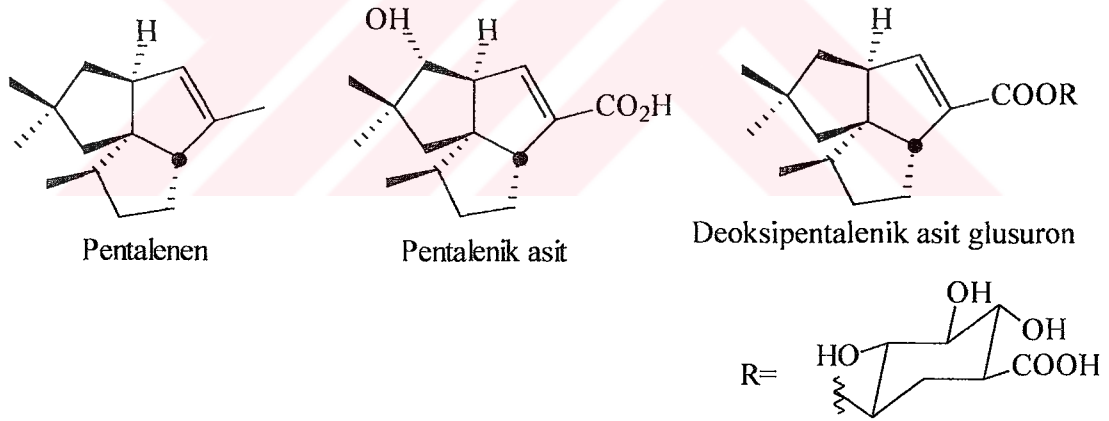
Tetrasiklik bir lakton olan Bilobalid'de Crimmins ve arkadaşları tarafından yine anahtar basamak olarak molekül içi [2+2] fotosikloklatılma reaksiyonunun kullanıldığı bir seri reaksiyonla sentezlenmiştir. Fotosubstrat (58)'in hekzan içerisinde 18 saat ışınlanması, sırasıyla %50, %25 ve %5 verimle üç fotokatılma ürünü (59), (60) ve (61)'i vermiştir. Bu katılma ürünlerinden (59) üzerinden bir seri reaksiyonla Bilobalid sentezi gerçekleştirilmiştir (Crimmins ve ark., 1993).



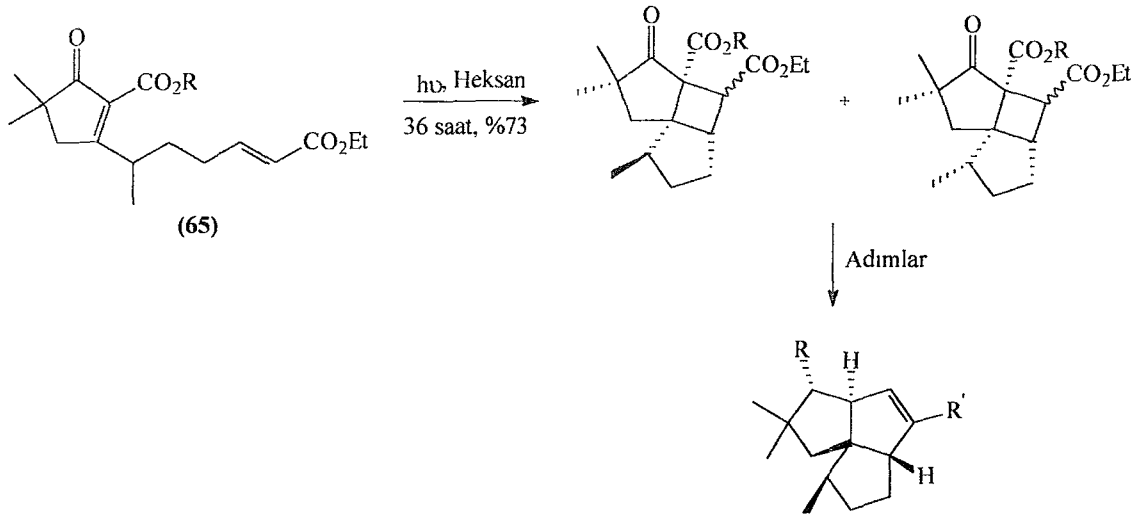
2000 yılında *Illicium Merrillianum*'dan izole edilen Merrilakton A'nın sıçan ceninlerinin zarlarının sinirleri üzerinde tedavi edici özelliğinin olduğu bulunmuştur, bundan dolayı sinir hücrelerindeki bozulmalarla ilgili olan Parkinson ve Alzaymır hastalıklarında tedavi edici bir potansiyele sahip olduğu tahmin edilmektedir. Inoue ve arkadaşları moleküller arası [2+2] fotosiklokatalizasyon reaksiyonunun da aralarında bulunduğu bir seri reaksiyonla Merrilakton A sentezini gerçekleştirmişlerdir. Inoue ve arkadaşları çalışmalarında dimetilmaleikanhidrit ve trans-etilendiklorür'ün benzofenon ve aseton içerisinde oda sıcaklığında [2+2] fotosiklokatalizasyon reaksiyonundan (62)'yi elde etmişlerdir. (62)'nin indirgeyici deklorasyonu ve LiAlH<sub>4</sub> ile indirgenmesinden üç basamak toplamında %47 verimle meso-diol (63) elde edilmiştir. (63)'ün hidroksil gruplarının NaH varlığında BnBr ile THF/DMF (10:1) karışımı içerisinde oda sıcaklığında korunmasıyla %99 verimle ürün oluşmuş ve bu ürünün OsO<sub>4</sub> ile dihidroksilasyonundan %94 verimle dihidroksi siklobütan türevi (64) elde edilmiştir. Bu ürün üzerinden bir seri reaksiyonla Merrilakton A sentezi gerçekleştirilmiştir (Inoue ve ark., 2003).



Pentalenen, pentalenik asit ve deoksipentalenik asit glusuron trisiklo[6.3.0.0<sup>4,8</sup>]undekan iskeleti içeren metabolitlerin geniş bir sınıfının üyesidir.



Deoksipentalenik asit glusuron farelerde görülen *Sarcoma 180*'e karşı antitümör aktiviteye sahiptir. Crimmins ve arkadaşları bu iskelete sahip bileşiklerin molekül içi [2+2] fotosiklokatalizasyonu tepkimesi kullanılarak sentezlenmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada fotosubstrat (65)'in heksan içerisinde 36 saat ışınlanmasından, %73 verimle iki fotokatalizasyon ürünü elde edilmiştir. Fotokatalizasyon ürünleri üzerinden bir seri reaksiyonla pentalenen, pentalenik asit ve deoksi pentalenik asit sentezi gerçekleştirilmiştir (Crimmins ve ark., 1986).



R= H, R' = Me; Pentalenen, %27 (On Adım)

R= OH, R' = COOH; Pentalenik asit, %42 (Sekiz Adım)

R= H, R' = COOH; Deoksipentalenik asit, %22 (Onbir Adım)

## 2. DENEYSEL BÖLÜM

### 2.1. Genel Bilgiler

Deneysel işlemlerde kullanılan maleik anhidrit, etanol amin, maleimit, propargil alkol, allil alkol, sikloheksen, cis-2-büten-1,4-diol, allil amin ve sodyum asetat Merck firmasından, 3,4,5,6-tetrahidroftalik anhidrit Acros Organics firmasından, asetik anhidrit ODTÜ Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarlarından temin edildi. Deneysel işlemlerde kullanılan asetonitril Merck firmasından temin edildi ve kullanılmadan önce potasyum karbonat üzerinde 24 saat karıştırıldıktan sonra azot atmosferi altında sürekli çalışan imbik düzeneğinde  $CaH_2$  üzerinden damıtıldı ve 4A<sup>o</sup>luk moleküler elek üzerinde koyu renkli şişelerde saklandı. Kullanılan dietil eter ve THF Fluka firmasından temin edildi ve kullanılmadan önce azot atmosferi altında sürekli çalışan bir imbik düzeneğinde, Na (%1 w/v) ve benzofenon (%0,2 w/v) üzerinde mavi diketil radikalleri oluşuncaya kadar geri soğutma yapılarak kurutuldu ve koyu renkli şişelerde saklandı. Kullanılan kloroform,  $CaSO_4$  üzerinden kurutuldu ve 4A<sup>o</sup>luk moleküler elek üzerinde koyu renkli şişelerde saklandı. Saflaştırma işlemlerinde kullanılan petrol eteri, etil asetat, etil alkol, metil alkol ve dietil eter, Merck, Fluka ve Reidel de Haen firmalarından temin edildi.

Kolon kromatografisi Merck firmasından temin edilen silika jel 60 (0,063-0,200 mm) ile gerçekleştirildi. İTK alüminyum tabanlı silika plakalar ile (SIL G/UV<sub>254</sub>, Merck) yapıldı. Kromatografik bileşikler önce UV ışığı (254 nm) altında daha sonra da bazik potasyum permanganat ve iyot ile renklendirilerek kontrol edildi.

Tüm deneylerde karıştırma ve ısıtma işlemleri, İka markalı magnetik karıştırıcılı ısıtıcı ile yapıldı. Tartımlar için Adventurer/OHAUS markalı elektronik terazi kullanılmıştır. Fotokimyasal reaksiyonlar, Jürgens Marka 400 mL çözelti kapasiteli, su soğutuculu, yüksek basınçlı civa buharlı quartz lamba içeren laboratuvar tipi fotoreaktörle gerçekleştirildi. Tüm deneyler azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

İnce tabaka kromatografisinde Camag markalı UV lambası ve erime noktası tayinlerinde Elektrotermal markalı cihaz kullanıldı.

NMR spektrumları TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında (ATAL) Bruker DPX-400 Marka 400 MHz'lik NMR cihazı ile, ODTÜ Enstrümental Analiz Laboratuvarında Bruker Biospin Marka 300 MHz'lik NMR cihazı ile ve Ege Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında VARIAN Marka 400 MHz'lik NMR cihazı ile

kayıt edilmiştir. Örnekler döterokloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) ve döterodimetilsülfoksit ( $\text{d}_6$  DMSO) içinde tetrametilsilan (TMS) referans alınarak analizleri yapılmıştır. Kimyasal kayma TMS'a göre ( $\delta_{\text{TMS}}=0$ ) ppm olarak ifade edilmiştir.

İnfrared Spektrumları, ÇOMÜ Kimya Bölümünde Perkin Elmer BXII markalı FT-IR aleti ile KBr disk halinde alınmıştır.  $^1\text{H}$  NMR, proton NMR'na,  $^{13}\text{C}$  NMR'da karbon NMR'na karşılık gelir. Kütle spekturumları, TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında Agilent 1100 MSD Marka LC-MS cihazı ile ve ÇOMÜ Merkez Laboratuvarında THERMO Finnigan Trace GC Ultra Marka GC ve THERMO Finnigan Trace DSQ Marka MS cihazı ile kayıt edilmiştir.

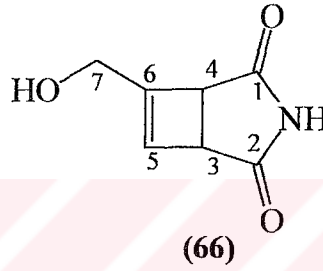




## 2. 2. Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatalizasyon Reaksiyonları

### 2. 2. 1. Maleimit ile Propargil Alkolün Fotoreaksiyonu

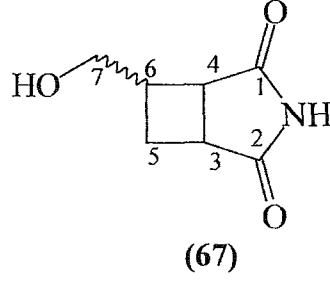
Maleimit (0,50 g, 5,15 mmol) ve propargil alkol (0,46 mL, 7,73 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözülerek azot atmosferi altında oda sıcaklığında 2 saat süreyle ışınlandı. Çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen turuncu renkli yağimsı kalıntının silika jel üzerinden hızlı kolon kromatografisi ile saflaştırılmasıyla (EtOAc,  $R_f = 0,41$ , UV ve  $KMnO_4$  aktif) açık sarı renkli amorf yapıdaki bir katı (**66**) elde edildi (0,43 g, %55, EN: 105°C).



$\nu_{\max}^-/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3384 (OH), 3147 (NH), 1767 ve 1705 (CONHCO);  $\delta^1\text{H}$ (400 MHz,  $d_6$ -DMSO): 10,88 (1H, yayvan s, NH), 6,22 (1H, d,  $J=0,66$  Hz,  $H_5$ ), 5,02 (1H, yayvan s, OH), 3,95 (2H, bozulmuş q,  $H_7$ ), 3,69 (1H, d,  $J=2,17$  Hz,  $H_4$ ), 3,58 (1H, d,  $J=1,59$  Hz,  $H_3$ );  $\delta^{13}\text{C}$ (100 MHz,  $d_6$ -DMSO): 177,32 (Q), 176,16 (Q), 153,26 ( $C_6$ ), 129,54 ( $C_5$ ), 58,42 ( $C_7$ ), 49,00 ( $C_4$ ), 45,88 ( $C_3$ ), MS:  $m/z$  154 ( $M^+ + H$ , %32,90), 110 ( $M^+ - \text{HNCO}$ , %16,90), 82 ( $M^+ - \text{CONHCO}$ , %8,70).

### 2. 2. 2. Maleimit ile Allil Alkolün Fotoreaksiyonu

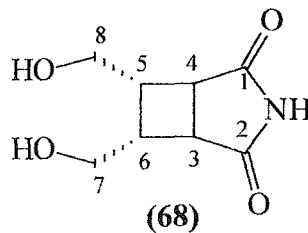
Maleimit (0,50 g, 5,15 mmol) ve allil alkol (0,53 mL, 7,73 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözülerek azot atmosferi altında oda sıcaklığında 2 saat süreyle ışınlandı. Çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen sarı renkli yağimsı kalıntının, silika jel üzerinden hızlı kolon kromatografisiyle saflaştırılmasından (EtOAc,  $R_f = 0,28$ , UV ve  $KMnO_4$  aktif) ayrılamayan *exo/endo* izomer karışımı, açık sarı renkli yağimsı sıvı (**67**) elde edildi (0,56 g, % 70).



$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3420 (OH), 3250 (NH), 1761 ve 1700 (CONHCO),  $\delta$   $^1\text{H}$ (400 MHz,  $d_6$ -DMSO): 11,18 (0,815 H, yayvan s, *exo*-NH), 11,12 (0,185 H, yayvan s, *endo*-NH), 4,86 (0,815 H, yayvan bozulmuş t, *exo*-OH), 4,59 (0,185 H, yayvan bozulmuş t, *endo*-OH), 3,50 (2H, m, *exo/endo* H<sub>7</sub>), 3,10-2,90 (2H, m, *exo/endo* H<sub>3</sub> ve H<sub>4</sub>), 2,40-2,50 (1H, m, *exo/endo* H<sub>6</sub>), 2,30-2,00 (2H, m, *exo/endo* H<sub>5</sub>);  $\delta$   $^{13}\text{C}$ (100 MHz,  $d_6$ -DMSO): 181,97 (Q), 181,26 (Q), 179,80 (Q), 64,02 (*exo*- C<sub>7</sub>), 61,62 (*endo*- C<sub>7</sub>), 42,93 (*exo*- C<sub>4</sub>), 41,93 (*endo*- C<sub>4</sub>), 38,95 (*exo*- C<sub>6</sub>), 37,46 (*endo*- C<sub>6</sub>), 36,79 (*exo*- C<sub>3</sub>), 35,52 (*endo*- C<sub>3</sub>), 25,49 (*endo*- C<sub>5</sub>), 25,22 (*exo*- C<sub>5</sub>); MS: m/z 156 (M<sup>+</sup>+ H, %100), 138 (M<sup>+</sup>-OH, %15,20).

### 2. 2. 3. Maleimit ile *cis*-2-Büten-1,4-diolün Fotoreaksiyonu

Maleimit (1 g, 10,30 mmol) ve *cis*-2-büten-1,4-diol (1,27 mL, 15,46 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözülerek azot atmosferi altında oda sıcaklığında ışınıldı. İkinci saatten itibaren yeni iki ürünün oluştuğu ve onuncu saatte reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla geriye kalan sarı renkli yağmsı kalıntının silika jel üzerinden hızlı kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırılmasından (%80 EtOAc/PE) beyaz nemli katı **(68)** elde edildi. (1,49g, % 78, R<sub>f</sub> = 0,55 (EtOAc), UV ve KMnO<sub>4</sub> aktif). Kolon kromatografisinde elde edilen diğer ürün (1,20 g, R<sub>f</sub> = 0,49 (EtOAc), UV ve KMnO<sub>4</sub> aktif).

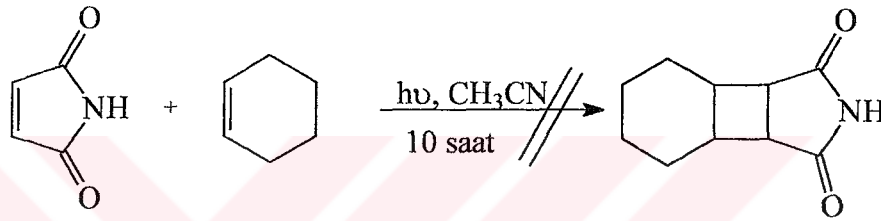


$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3479 (OH), 3262 (NH), 1753 ve 1705 (CONHCO),  $\delta$   $^1\text{H}$ (300 MHz,  $d_6$ -DMSO): 11,07 ( 1 H, yayvan s, NH), 4,76 (2 H, yayvan s, OH), 3,67-3,58

(4 H, m, H<sub>7</sub> ve H<sub>8</sub>), 2,90 (2 H, m, H<sub>3</sub> ve H<sub>4</sub>), 2,55 (2 H, m, H<sub>5</sub> ve H<sub>6</sub>);  $\delta^{13}\text{C}$  (100 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): 180,63 (Q), 60,09 (C<sub>7</sub> ve C<sub>8</sub>), 40,76 (C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub>), 40,32 (C<sub>5</sub> ve C<sub>6</sub>); MS: m/z 185 (M<sup>+</sup>, 2,07), 151 (M<sup>+</sup> - 2 OH, %25,5), 123 (M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>2</sub>OH, % 8,07).

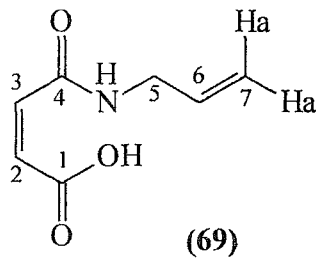
#### 2. 2. 4. Maleimit ile Sikloheksenin Fotoreaksiyonu

Maleimit (1 g, 10,30 mmol) ve sikloheksen (1,56 mL, 15,46 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözümlenip azot atmosferi altında oda sıcaklığında ışınlandı. 10 saat sonunda başlangıç maddelerinin reaksiyon karışımında değişmeden kaldığı ve yeni bir ürünün oluşmadığı gözlemlendi.



#### 2. 2. 5. Maleik Anhidrit ile Allil Aminin Reaksiyonu

Maleik anhidrit (0,5g, 5,09 mmol) ve allil amin (0,58 mL, 7,65 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözüldü. Azot atmosferi altında, oda sıcaklığında ışınlandı. 1 saat sonunda maleik anhidritin ortamda tamamen bittiği ve reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen sarı renkli ham ürünün asetonitrilden yeniden kristallendirilmesiyle çok açık sarı renkli (**69**) elde edildi (0,79 g, %99, R<sub>f</sub> (EtOAc)= 0,36, UV ve KMnO<sub>4</sub> aktif, EN: 108°C). FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizlerinden ürünün fotokatılma ürünü değil, nükleofilik katılma ürünü olduğu anlaşıldı.

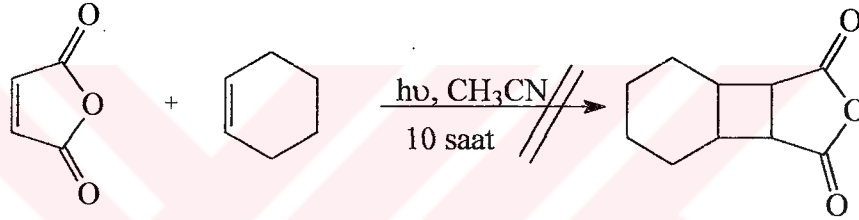


$\nu_{\text{max}}^-/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3400-2400 (OH), 3255 (NH), 1706 (C=O, karboksilik asit), 1631(C=O, amit), 1600 (C=C), 1542 (N-H eğilmesi), 1302 (C-O), 1250 (C-N) ;  $\delta^1\text{H}$  (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): 9,31 (1H, s, yayvan, NH), 6,35 (1H, d, J= 12,87 Hz, H<sub>2</sub>), 6,22

(1H, d,  $J=12,87$  Hz,  $H_3$ ), 5,80 (1H, m,  $H_6$ ), 5,20 (1H, dq,  $J=12,09$ , 1,95 Hz,  $H_a$ ), 5,10 (1H, dq,  $J=5,46$ , 1,56 Hz,  $H_a'$ ), 3,80 (2H, m,  $H_5$ );  $\delta^{13}\text{C}$ (100 MHz,  $d_6$ -DMSO): 166,47 (Q), 165,88 (Q), 134,52 ( $C_2$ ), 133,49 ( $C_3$ ), 132,09 ( $C_6$ ), 116,84 ( $C_7$ ), 42,05 ( $C_5$ ); MS:  $m/z$  155 ( $M^+$ , %2,40), 111 ( $M^+-\text{COOH}$ , %2,60), 83 ( $M^+-\text{CHCHCOOH}$ , %100).

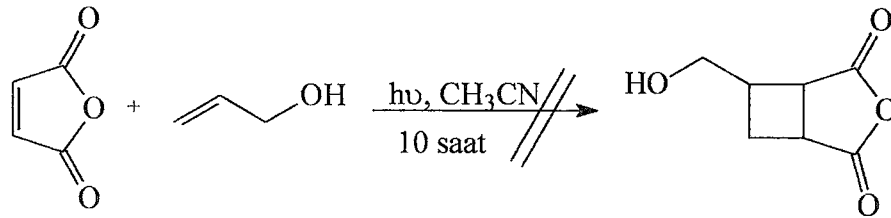
### 2. 2. 6. Maleik Anhidrit ile Sikloheksenin Fotoreaksiyonu

Maleik anhidrit (0,50 g, 5,09 mmol) ve sikloheksen (0,77 mL, 7,65 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözümlenip azot atmosferi altında oda sıcaklığında ışınıldı. 10 saat sonunda başlangıç maddelerinin reaksiyon karışımında değişmeden kaldığı ve yeni bir ürün oluşmadığı gözlemlendi.



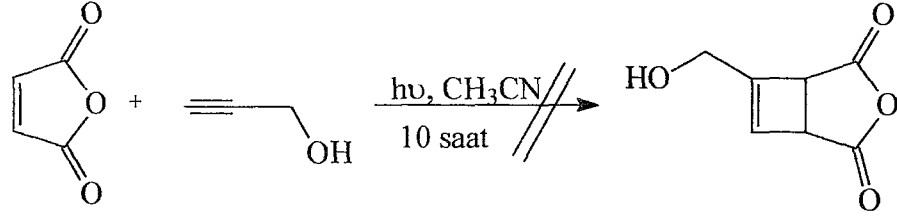
### 2. 2. 7. Maleik Anhidrit ile Allil Alkolün Fotoreaksiyonu

Maleik anhidrit (0,50 g, 5,09 mmol) ve allil alkol (0,52 mL, 7,65 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözümlenip azot atmosferi altında oda sıcaklığında ışınıldı. 10 saat sonunda başlangıç maddelerinin reaksiyon karışımında değişmeden kaldığı ve yeni bir ürün oluşmadığı gözlemlendi.



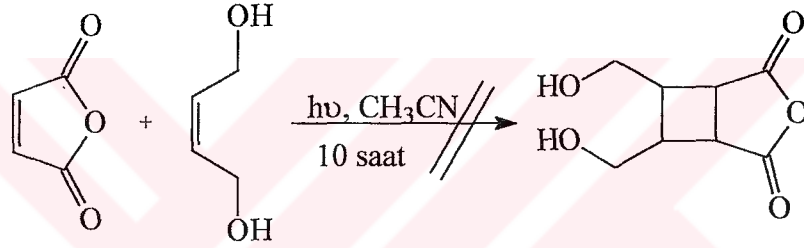
### 2. 2. 8. Maleik Anhidrit ile Propargil Alkolün Fotoreaksiyonu

Maleik anhidrit (0,50 g, 5,09 mmol) ve propargil alkol (0,45 mL, 7,65 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözümlenip azot atmosferi altında oda sıcaklığında ışınıldı. 10 saat sonunda başlangıç maddelerinin reaksiyon karışımında değişmeden kaldığı ve yeni bir ürün oluşmadığı gözlemlendi.



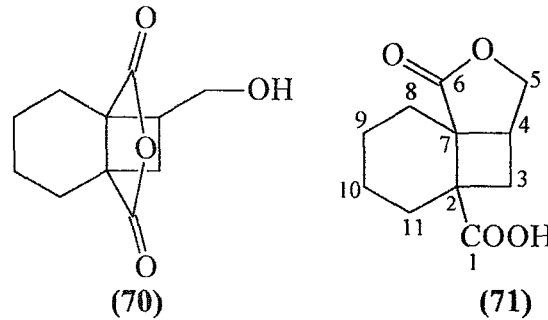
### 2. 2. 9. Maleik Anhidrit ile cis-2-Büten-1,4-diolün Fotoreaksiyonu

Maleik anhidrit (0,50 g, 5,09 mmol) ve cis-2-büten-1,4-diol (0,63 mL, 7,65 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözülüp azot atmosferi altında oda sıcaklığında ışınıldı. 10 saat sonunda başlangıç maddelerinin reaksiyon karışımında değişmeden kaldığı ve yeni bir ürün oluşmadığı gözlemlendi.



### 2. 2. 10. 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidrit ile Allil Alkolün Fotoreaksiyonu

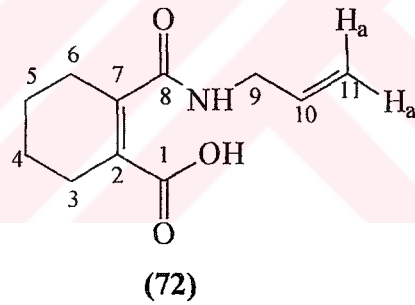
3,4,5,6-Tetrahidroftalik anhidrit (0,50 g, 3,29 mmol) ve allil alkol (0,34 mL, 4,93 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözülüp azot atmosferi altında oda sıcaklığında 10 saat süreyle ışınıldı. Üçüncü saatte trisiklik anhidritin (70) oluştuğu ve altı saat ışınlamadan sonra bu ürünün ikinci bir ürüne (71) dönüştüğü gözlemlendi. Çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen sarı renkli yağimsi kalıntının, silika jel üzerinden hızlı kolon kromatografisiyle saflaştırılmasından (%50 EtOAc/PE,  $R_f = 0,25$ , UV ve  $KMnO_4$  aktif) beyaz renkli katı (71) elde edildi (0,49 g, %71, EN: 140°C).



$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (Nujol): 3200-2400 (OH), 1764 (Laktona ait C=O), 1698 (Karboksilik asite ait C=O);  $\delta$   $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 9,5 (1 H, yayvan s, OH), 4,23 (2H, dd,  $J=5,28, 3,96$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 3,20 (1H, m,  $\text{H}_4$ ), 2,50 (2H, m,  $\text{H}_3$ ), 1,20-2,00 (8H, m,  $\text{H}_8, \text{H}_9, \text{H}_{10}$  ve  $\text{H}_{11}$ ); MS:  $m/z$  210 ( $\text{M}^+$ , % 29,26), 192 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , %100), 165 ( $\text{M}^+ - \text{COOH}$ , %8,24), 152 ( $\text{M}^+ - \text{COOCH}_2$ , %5,39), 139 ( $\text{M}^+ - \text{COOCH}_2\text{CH}_-$ , %1,36), 125 ( $\text{M}^+ - \text{COOCH}_2\text{CHCH}_2-$ , %5,52), 80 ( $\text{M}^+ - \text{COOH}, -\text{COOCH}_2\text{CHCH}_2-$ , %7,12).

### 2. 2. 11. 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidritin Allil Amin ile Reaksiyonu

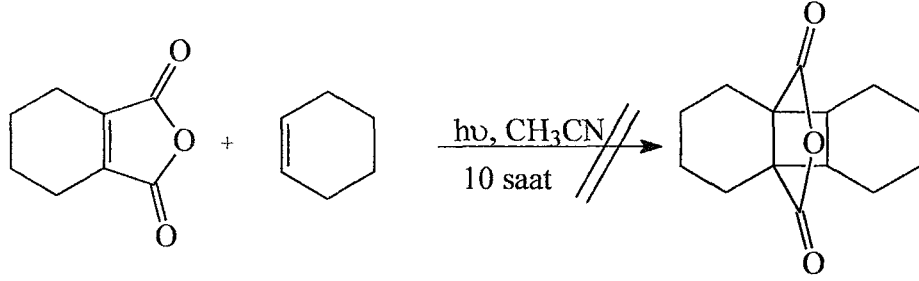
THPA (0,25 g, 1,64 mmol) 200 mL asetonitrilde çözülüp üzerine allil amin (0,19 mL, 2,46 mmol) ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra beyaz renkli katı ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımının İTK ile kontrolünden henüz ışınlanmadan yeni bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. Beyaz katı ürün süzülerek ayrıldı. Asetonitrilden yeniden kristallendirilmesiyle beyaz, iğne kristaller (72) elde edildi (0,34 g, %99,  $R_f(\text{EtOAc})=0,29$ , UV ve  $\text{KMnO}_4$  aktif, EN:  $116^\circ\text{C}$ ).



$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3400-2400 (OH), 3263 (NH), 1690 (C=O, karboksilik asit), 1616 (C=O, amit), 1516 (N-H eğilmesi);  $\delta$   $^1\text{H}$  (400 MHz,  $d_6$ -DMSO): 8,79 (1H, yayvan s, NH), 5,80 (1H, m,  $\text{H}_{10}$ ), 5,27 (1H, dq,  $J=12,48, 1,56$  Hz,  $\text{H}_a$ ), 4,98 (1H, dq,  $J=5,46, 1,56$  Hz,  $\text{H}_a'$ ), 3,67 (2H, m,  $\text{H}_9$ ), 2,20-2,15 (4H, m,  $\text{H}_3$  ve  $\text{H}_6$ ), 1,45 (4H, m,  $\text{H}_5$  ve  $\text{H}_4$ );  $\delta$   $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $d_6$ -DMSO): 174,59 (Q), 170,18 (Q), 136,08 (Q), 133,61 (Q), 128,47 ( $\text{C}_{10}$ ), 118,92 ( $\text{C}_{11}$ ), 41,62 ( $\text{C}_9$ ), 28,13 ( $\text{C}_3$ ), 26,58 ( $\text{C}_6$ ), 22,49 ( $\text{C}_4$ ), 22,42 ( $\text{C}_5$ ); MS:  $m/z$  209 ( $\text{M}^+$ , % 10,80), 208 ( $\text{M}^+ - \text{H}$ , %100), 164 ( $\text{M}^+ - \text{COOH}$ , %5,90), 153 ( $\text{M}^+ - \text{NHCH}_2\text{CHCH}_2$ ).

## 2. 2. 12. 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidrit ile Sikloheksenin Fotoreaksiyonu

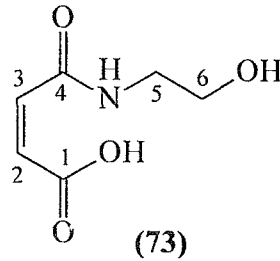
3,4,5,6-Tetrahidroftalik anhidrit (0,50 g, 3,29 mmol) ve sikloheksen (0,49 mL, 4,93 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözülüp azot atmosferi altında oda sıcaklığında ışınıldı. 10 saat sonunda başlangıç maddelerinin reaksiyon karışımında değişmeden kaldığı ve yeni bir ürün oluşmadığı gözlemlendi.



## 2. 3. Moleküliçi [2+2] Fotosiklokatılma Reaksiyonları

### 2. 3. 1. Maleik Anhidrit ile Etanol Aminin Reaksiyonu

Maleik anhidritin (2 g, 20,39 mmol) kloroform veya  $\text{Et}_2\text{O}$ 'deki (75 mL) çözeltisine,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferi altında karıştırılarak damla damla 10 dakika süreyle etanol amin (1,34 mL, 22,50 mmol) ilave edildi (ilave sırasında beyaz renkli katı madde oluştuğu gözlemlendi). 7 saat oda sıcaklığında, azot atmosferi altında karıştırıldıktan sonra kloroformda (veya  $\text{Et}_2\text{O}$ ) çözünmeyen beyaz renkli vizkoz katı (73) oluştu. Çözücü aktarıldıktan sonra kalan 3,18 g (%98) madde saflaştırılmadan bir sonraki adım için kullanıldı ( $R_f$  (%50  $\text{EtOAc/PE}$ )=0,10, UV ve  $\text{KMnO}_4$  aktif)

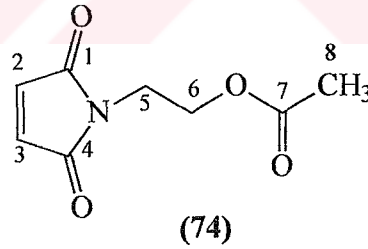


$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3400-2400 (OH), 3314 (NH), 1730 (C=O, karboksilik asit), 1700 (C=O, amit), 1629 (C=C), 1578 (N-H eğilmesi);  $\delta$   $^1\text{H}$ (300 MHz,  $d_6$ -DMSO): 9,25 (1H, yayvan s, NH), 6,37 (1H, d,  $J=12,58$  Hz,  $\text{H}_2$ ), 6,13 (1H, d,  $J=12,58$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 3,35 (3H, t,  $J=5,80$  Hz,  $\text{H}_5$ , OH), 3,20 (2H, q,  $J=5,66$  Hz,  $\text{H}_6$ );  $\delta$   $^{13}\text{C}$ (100 MHz  $d_6$ -DMSO):

165,89 (C<sub>4</sub>), 165,81 (C<sub>1</sub>), 133,67 (C<sub>2</sub>), 131,64 (C<sub>3</sub>), 59,33 (C<sub>6</sub>), 41,37 (C<sub>5</sub>); MS: m/z 160 (M<sup>+</sup>+H, %76,30), 142 (M<sup>+</sup>-OH, %100).

### 2. 3. 2. N-2-Hidroksietil Maleamik Asit (73) ile Asetik Anhidritin Reaksiyonu

N-2-Hidroksietil maleamik asit (73) (1 g, 6,289 mmol) ve susuz sodyum asetat (0,34 g, 4,146 mmol), asetik anhidrit (20 mL) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı azot atmosferi altında, 80-100 °C'de geri soğutucu altında karıştırıldı. İTK ile reaksiyonun ilerleyişi kontrol edildi. 4 saat sonunda reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımından asetik anhidrit, indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Kahverengi yağmsı kalıntıya, ortamda kalmış olabilecek asetik anhidriti uzaklaştırmak için karbondioksit çıkışı gözlenmeyinceye kadar doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edildi. Sulu karışıma Et<sub>2</sub>O ile çekme işlemi (30 mL x 4) uygulandı ve organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Organik faz süzülür ve indirgenmiş basınçta eterin uçurulmasıyla elde edilen turuncu yağmsı kalıntının silika jel üzerinden hızlı kolon kromatografisi ile saflaştırılmasıyla (%50 EtOAc/PE) beyaz renkli kristal (74) elde edildi (0,35 g, % 30, R<sub>f</sub>(EtOAc)= 0,78, UV ve KMnO<sub>4</sub> aktif, EN: 77°C).



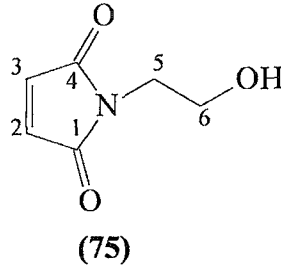
$\nu_{\max}^-/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 2957 (C-H, alifatik), 1702 (C=O, imit), 1735 (C=O, ester), 1620 (C=C);  $\delta$  <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,76 (2H, s, H<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>), 4,20 (2H, t, J=5,31 Hz, H<sub>6</sub>), 3,70 (2H, t, J=5,31 Hz, H<sub>5</sub>), 1,98 (3H, s, H<sub>8</sub>);  $\delta$  <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,78 (C<sub>7</sub>), 170,44 (Q), 134,22 (C<sub>2</sub> ve C<sub>3</sub>), 61,39 (C<sub>6</sub>), 36,83 (C<sub>5</sub>), 20,68(C<sub>8</sub>), MS: m/z 168 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, %1,9), 140 (M<sup>+</sup>-COCH<sub>3</sub>, %33,30), 110 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, %1,50), 96 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, %27,60).

### 2. 3. 3. Maleimit Türevi (74)'in Hidroliz Reaksiyonu

Maleimit türevi (74) (0,30 g, 1,64 mmol) hidroklorik asitin metanoldeki 1N'lik çözeltisinde (10 mL) çözüldü ve azot atmosferinde geri soğutucu altında 6 saat ısıtıldı.



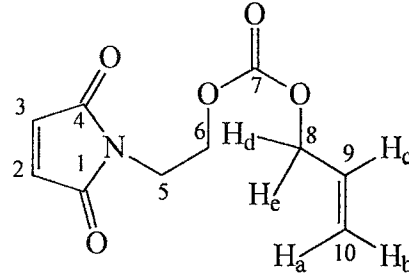
Soğutulan reaksiyon karışımı doymuş NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle nötrleştirildi. Reaksiyon karışımına Et<sub>2</sub>O ile çekme işlemi (20 mL x 4) uygulandı. Eter fazı MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen sarı renkli ham katı ürünün silika jel üzerinden hızlı kolon kromatografisiyle saflaştırılmasından (% 50 EtOAc/PE, R<sub>f</sub>= 0,36, UV ve KMnO<sub>4</sub> aktif) açık sarı renkli kristal (**75**) elde edildi (0,15 g, %65, EN: 73° C).



$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3400-3000 (OH), 1710 ve 1765 (C=O, imit), 1051 (C-O), 1653 (C=C);  $\delta$  <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,74 (2H, s, H<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>), 3,78 (2H, bozulmuş t, H<sub>6</sub>), 3,72 (2H bozulmuş t, H<sub>5</sub>), 2,36 (1H, yayvan s, OH);  $\delta$  <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 171,13 (Q), 134,22 (C<sub>2</sub> ve C<sub>3</sub>), 60,64 (C<sub>6</sub>), 40,61 (C<sub>5</sub>); MS: m/z 141 (M<sup>+</sup>, % 3,05), 124 (M<sup>+</sup>-OH, % 10,35), 110 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OH, %25,87), 96 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, % 58,43), 54 (M<sup>+</sup>-CONCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, % 10,20).

#### 2. 3. 4. N-2-Hidroksietil maleimit (**75**) ile Allil kloroformat ile Reaksiyonu

N-2-Hidroksietil maleimit (**75**) (0,40 g, 2,84 mmol) THF'de (20 mL) çözülüp buz banyosunda 0 °C'ye soğutulduktan sonra azot atmosferi altında piridin (0,29 mL, 3,55 mmol) katıldı. Karışıma 0 °C'de damla damla 20 dakika süreyle allil kloroformat (0,38 mL, 3,55 mmol) ilave edildi. İlave sırasında beyaz katı oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı, 3 saat 0 °C'de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında da 5 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzülüp çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen kahverengi yağimsı kalıntıya Et<sub>2</sub>O (30 mL) ilave edildikten sonra karışım tekrar süzüldü. Süzüntü sırasıyla, su (10 mL x 3) ve doymuş NaCl çözeltisi (10 mL x 3) ile yıkandı. Eter fazı MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Eterin indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen kahverengi karışım silikajel üzerinden hızlı kolon kromatografisiyle saflaştırıldığında (%80 EtOAc/PE, R<sub>f</sub>= 0,80, UV ve KMnO<sub>4</sub> aktif) yavaş yavaş beyaz kristal katıya dönüşen açık sarı yağimsı (**76**) elde edildi (0,20 g, % 31, EN: 45 °C).

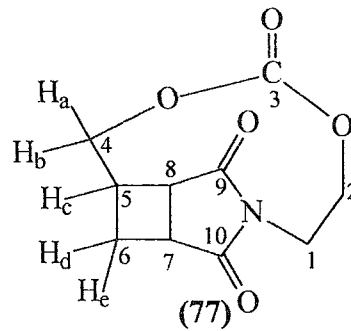


(76)

$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 3098 (C-H, olefinik), 2955 (C-H, alifatik), 1742 ve 1707 (C=O, imit), 1653 (C=C), 1254 (C-O-C);  $\delta$   $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,72 (2H, s,  $\text{H}_2$  ve  $\text{H}_3$ ), 5,90 (1H, m,  $\text{H}_c$ ), 5,30-5,40 (1H, m,  $\text{H}_a$ ), 5,25-5,30 (1H, m,  $\text{H}_b$ ), 4,63 (2H bozulmuş d,  $\text{H}_d$  ve  $\text{H}_e$ ), 4,29 (2H, bozulmuş t,  $\text{H}_6$ ), 3,85 (2H, bozulmuş t,  $\text{H}_5$ );  $\delta$   $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 170,31 (Q), 154,68 (Q), 134,25 ( $\text{C}_2$  ve  $\text{C}_3$ ), 131,44 ( $\text{C}_9$ ), 118,92 ( $\text{C}_{10}$ ), 68,67 ( $\text{C}_8$ ), 64,68 ( $\text{C}_6$ ), 36,70 ( $\text{C}_5$ ); MS:  $m/z$  168 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ , % 4,42), 124 ( $\text{M}^+ - \text{OCOOC}_3\text{H}_5$ , % 100), 110 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCOOC}_3\text{H}_5$ , % 40,39), 96 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOOC}_3\text{H}_5$ , % 4,22).

### 2. 3. 5. Karbonik Asit N-etilmaleimit Esterinin (76) Molekülüçi Fotoreksiyonu

Karbonik asit *N*-etilmaleimit esteri (76) (0,10 g, 0,44 mmol) asetonitrilde (200 mL) çözümlüp azot atmosferi altında oda sıcaklığında 4 saat süreyle ışınlandı. Çözücünün indirgenmiş basınçta uçurulmasıyla elde edilen sarı renkli yağmsı kalıntının, silika jel üzerinden hızlı kolon kromatografisiyle saflaştırılmasından (%80 EtOAc/PE,  $R_f = 0,2$ , UV aktif) beyaz katı (77) elde edildi (0,06 g, % 60, EN: 165 °C).



$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (KBr Disk): 2967 (C-H, alifatik), 1754 ve 1690 (C=O, imit);  $\delta$   $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4,65 (2H, m,  $\text{H}_2$ ), 4,25 (1H, dd,  $J=4,79$ , 10,22 Hz,  $\text{H}_a$  veya  $\text{H}_b$ ), 4,06-4,15 (2H,

m, H<sub>1</sub>), 3,82-3,90 (1H, dd,  $J=4,79, 10,22$  Hz, H<sub>a</sub> veya H<sub>b</sub>), 3,53 (1H, m, H<sub>c</sub>), 3,19-3,28 (2H, m, H<sub>7</sub> ve H<sub>8</sub>), 2,92-3,01 (1H, m, H<sub>d</sub> veya H<sub>e</sub>), 2,32-2,39 (1H, m, H<sub>d</sub> veya H<sub>e</sub>);  $\delta$  <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179,43 (Q), 178,93 (Q), 151,51 (Q), 68,29 (C<sub>2</sub>), 66,48 (C<sub>4</sub>), 40,29 (C<sub>1</sub>), 39,91 (C<sub>5</sub>), 35,77 (C<sub>7</sub>), 35,21 (C<sub>8</sub>), 25,77 (C<sub>6</sub>); MS: m/z 225 (M<sup>+</sup>, % 32,93), 137 (M<sup>+</sup>-OCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, % 25,71), 123 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub> OCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, % 23,93), 110 (M<sup>+</sup>-CHCH<sub>2</sub>OCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, % 100), 96 (M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, % 10,49).

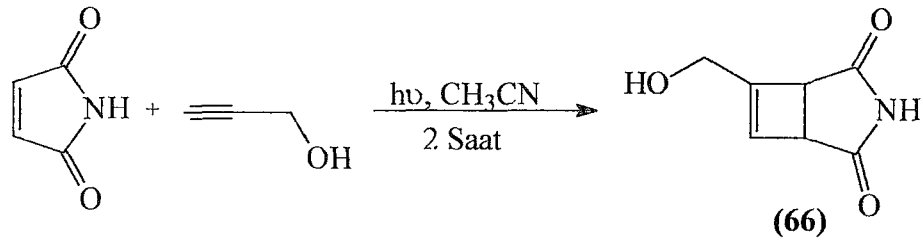


### 3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, maleimitin molekül içi ve moleküller arası [2+2] fotosiklokatalizasyon reaksiyonları ile maleik anhidrit ve 3,4,5,6-tetrahidroftalik anhidritin (THPA) moleküller arası [2+2] fotosiklokatalizasyon reaksiyonları Jürgens Marka 400 mL çözelti kapasiteli, su soğutuculu, yüksek basınçlı civa buharlı quartz lamba içeren laboratuvar tipi fotoreaktörle incelendi. Maleik anhidritin, alil alkol, propargil alkol, cis-2-büten-1,4-diol ve sikloheksen ile, maleimit ve THPA'nın ise sikloheksenle reaksiyon vermediği gözlemlendi. Alil aminin ise maleik anhidrit ve THPA ile fotosiklokatalizasyon şartları altında sadece katılma reaksiyonu verdiği belirlendi. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin molekül yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

#### 3. 1. Maleimitin Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatalizasyon Reaksiyonları

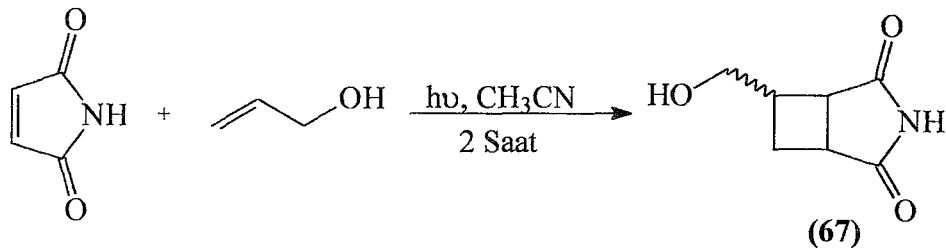
Maleimitin fotokatalizasyon reaksiyonları üzerine ilk çalışmalar literatürde bulunan propargil alkol ve alil alkol ile gerçekleştirildi (Booker-Milburn ve ark., 1999). Bu amaçla ilk olarak maleimit ve propargil alkol asetondirde çözüldü ve oda sıcaklığında 2 saat ışınlanarak %55 verimle fotokatalizasyon ürünü, 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo [3.2.0] hept-6-en-2,4-dion (**66**) elde edildi. Booker-Milburn ve ark., çalışmalarında orta basınçlı civa buharlı pyrex lamba kullanarak bir saatte %79 verimle fotokatalizasyon ürünü elde etmişlerdir. Verimler arasındaki farkın, kullanılan lambaların ve cam filtrelerin farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü.



Ürünün FT-IR spektrumundan (Ek 1), 3384  $\text{cm}^{-1}$  soğurma bandının O-H gerilmesine ve 3147  $\text{cm}^{-1}$  soğurma bandının ise N-H gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. Ayrıca spektrumda 1767  $\text{cm}^{-1}$  ve 1705  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli iki soğurma bandının ise beş halkalı imit yapılarında gözlenen C=O soğurma bantlarına ait olduğu belirlendi.  $^1\text{H-NMR}$  (Ek 2) ve  $^{13}\text{C-NMR}$  (Ek 3) spektrumlarının incelenmesiyle, FT-IR spektrumlarındaki bu soğurma bantlarının desteklendiği gözlemlendi.  $^1\text{H-NMR}$

spektrumunda 10,88 ppm'de gözlenen yayvan pikin N-H protonuna ait olduğu ve iki karbonil grubunun da perdelememe bölgesinde kaldığı için daha düşük alana kaydığı, 5,02 ppm'de gözlenen yayvan tekli pikin ise O-H protonuna ait olduğu ve elektronegatif bir atom olan oksijene bağlı olduğu için etrafındaki elektron bulutunun azalmış olması nedeniyle daha düşük alana kaydığı anlaşıldı. 6,22 ppm'deki 1 H'lik ikili (d) pikin, olefinik protona ait olduğu ve çift bağın perdelememe bölgesinde kaldığı için daha düşük alana kaydığı ve komşu karbon atomuna bağlı bir protonla visinal eşleşmesi sonucu  $J= 0,66$  Hz'le ikiye yarıldığı görülmektedir. 3,99 ppm'deki 1H'lik ikili pikin siklobütan -CH protonuna ait olduğu ve komşu karbon atomundaki bir protonla visinal eşleşmeye girerek  $J= 2,17$  Hz'le ikiye yarıldığı anlaşılmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (Ek 3), 177,32 ppm ve 176,16 ppm'de gözlenen piklerin karbonil karbonlarına ve 153,26 ppm'deki pikin kuarterner siklobüten karbonuna ait olduğu belirlendi. 129,54 ppm'deki pikin ise siklobüten =CH- karbonuna ait olduğu anlaşıldı. Ürünün kütle spektrumundan (Ek 4) ise, 154 molekül kütleli pikin molekülün bir hidrojen almış haline karşılık geldiği anlaşıldı. Spektrumda 110 molekül kütleli pikden molekülden  $\alpha$ -kırılmasıyla NH-C=O grubunun ayrıldığı, 82 pikinden ise NH-C=O grubundan sonra CO grubunun da ayrıldığı görülmüştür.

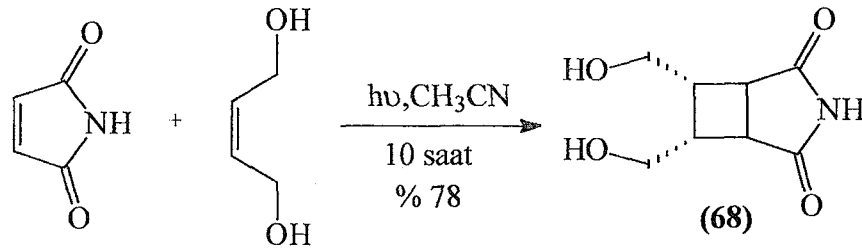
Maleimit üzerine ikinci çalışma allil alkol ile gerçekleştirildi. Bu amaçla maleimit ve allil alkol asetonitrilde çözüldü ve 2 saat süreyle ışınlanarak %70 verimle fotokatılma ürünü 6-hidroksietil-3-azabisiklo[3.2.0]heptan-1,4-dion (**67**)'un birbirinden ayrılmayan *exo/endo* izomer karışımı elde edildi (Booker-Milburn ve ark., 1999).



Molekülün FT-IR spektrumunda (Ek 5) gözlenen  $3420\text{ cm}^{-1}$  soğurma bandının O-H gerilmesine,  $3250\text{ cm}^{-1}$  soğurma bandının ise N-H gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. Ayrıca  $1761\text{ cm}^{-1}$  ve  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli iki soğurmanın ise, beş halkalı imitlerde gözlenen C=O gerilmelerine ait  $\sim 1770$  ve  $1700\text{ cm}^{-1}$  soğurma bantlarına uyduğu anlaşılmıştır.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (Ek 6), 11,88 ppm'de gelen 0,815 H'lik yayvan tekli pikin *exo*-NH protonuna, 11,12 ppm'de gelen 0,185 H'lik yayvan tekli pikin ise

*endo*-NH protonuna ait olduğu ve iki karbonil grubunun perdelememe bölgesine düştükleri için aşağı alana kaydıkları anlaşıldı. Spektrumda 4,86 ppm'de gözlenen 0,815 H'lik yayvan bozulmuş üçlü pikin *exo*-OH protonuna, 4,59 ppm'de gelen 0,185 H'lik yayvan bozulmuş üçlü pikin ise *endo*-OH protonuna ait olduğu ve elektro negatif bir atom olan oksijene bağlı oldukları için aşağı alana kaydıkları belirlenmiştir. 3,50 ppm'deki 2 H'lik çoklu pikin oksijene bağlı *exo/endo*-CH<sub>2</sub> protonlarına, 3,10-2,90 ppm'deki çoklu pikin ise halkaların bağlantı noktalarındaki -CH- protonlarına ait olduğu belirlendi. 2,40-2,50 ppm'deki 1 H'lik çoklu pikin *exo/endo*- siklobütan -CH- protonuna, 2,30-2,00 ppm'deki 2 H'lik çoklu piklerin ise *exo/endo*- siklobütan -CH<sub>2</sub>- protonlarına ait olduğu anlaşıldı. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Ek 7), 181,97 ppm, 181,26 ppm ve 179,80 ppm'deki piklerin *exo/endo*- karbonil karbonlarına, 64,02 ppm ve 61,62 ppm'deki piklerin ise sırasıyla *exo*- ve *endo*- -CH<sub>2</sub>OH karbonuna ait olduğu belirlenmiştir. (67)'nin kütle spektrumunda (Ek 8), 156 molekül kütleli pikin molekülün bir proton almış haline ve 138 molekül kütleli pikin ise molekülden OH grubu ayrılmış hale karşılık geldiği belirlendi.

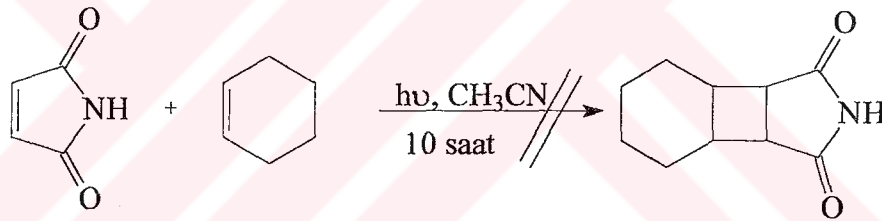
Maleimit ile bir diğer çalışma *cis*-2-büten-1,4-diol ile gerçekleştirildi. Bu amaçla maleimit ve *cis*-2-büten-1,4-diol asetonitrilde çözüldü ve 10 saat ışınlanarak %78 verimle katı (68) elde edildi.



Beyaz katı ürün (68)'in FT-IR spektrumunda (Ek 9), 3479 cm<sup>-1</sup> ve 3262 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen geniş soğurma bantlarının sırasıyla O-H ve N-H gerilmelerine, 1753 cm<sup>-1</sup> ve 1705 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen şiddetli iki soğurma bandının ise beş halkalı imitlere özgü C=O gerilmelerine ait olduğu anlaşıldı. Bisiklik imit (68)'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 10), 11,07 ppm'de gelen 1H'lik yayvan tekli pikin N-H protonuna, 4,76 ppm'deki 2H'lik yayvan tekli pikin yapıda bulunan iki O-H protonuna, 3,67-3,58 ppm arasında gelen 4H'lik çoklu pikin ise -OH gruplarına bağlı metilen protonlarına ait olduğu ve bu protonların diastereotopik protonlar olması nedeniyle birbirleriyle geminal, komşu karbon atomlarının üzerindeki protonlarla visinal eşleşme yaparak

çoklu pik olarak geldikleri belirlenmiştir. 2,90 ppm’de gözlenen 2H’lik çoklu pikin H<sub>3</sub> ve H<sub>4</sub> protonlarına, 2,55 ppm’de gelen çoklu pikin ise H<sub>5</sub> ve H<sub>6</sub> protonlarına ait olduğu, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunun (Ek 11) incelenmesiyle de 180,63 ppm’de gelen pikin karbonil karbonuna, 60,09 ppm’de gözlenen pikin oksijene bağlı metilen karbonlarına, 40,76 ppm’deki pikin C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub> karbonlarına, 40,32 ppm’deki pikin ise C<sub>5</sub> ve C<sub>6</sub> karbonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. (68)’in kütle spektrumunda (Ek 12), 185 molekül kütleli pikin moleküle ait olduğu belirlenmiştir. 151 pikinden molekülden iki –OH grubunun ayrıldığı, 123 pikinden ise molekülden iki –CH<sub>2</sub>OH grubunun ayrıldığı anlaşılmıştır.

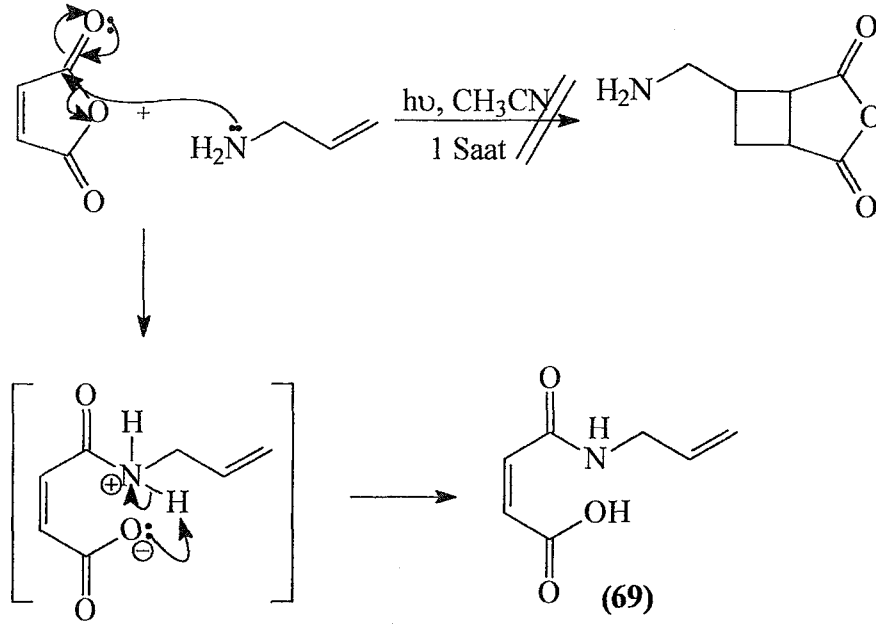
Maleimitin son moleküller arası fotokatılma reaksiyonu ise sikloheksen ile denendi. Bu amaçla maleimit ve sikloheksen asetonitrilde çözülüp 10 saat ışınlandı. İTK ile gerçekleştirilen reaksiyon takibinden, başlangıç maddesinin ortamda değişmeden kaldığı ve reaksiyonun gerçekleşmediği anlaşıldı. Sikloheksenin maleimit ile bu reaksiyonu vermemesine kullanılan çözücünün ve seçilen reaktörün uygun olmamasının sebep olabileceği düşünülmüştür.



### 3. 2. Maleik Anhidritin Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonları

Maleik anhidrit üzerine ilk çalışma allil amin ile gerçekleştirildi. Bu amaçla maleik anhidrit ve allil amin asetonitril içerisinde ışınlandı ve %99 verimle ürün elde edildi. Ürünün spektral analizlerinden, fotokatılma ürünü yerine nükleofilik katılma ürünü *N*-allil maleamik asit (69) oluştuğu anlaşıldı.



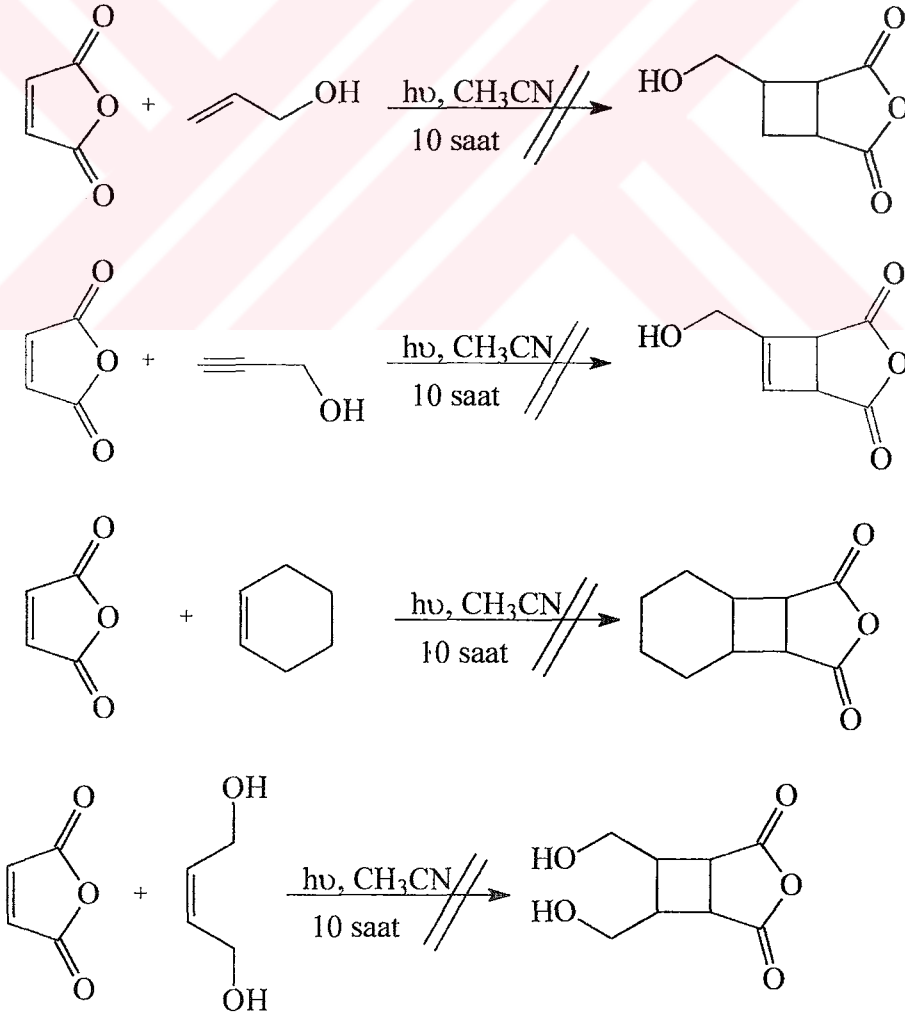


Maleamik asit türevi (69)'in FT-IR spektrumunda (Ek 13), 3400-2400  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş soğurma bandının O-H gerilmesine, 3225  $\text{cm}^{-1}$ 'deki soğurma bandının N-H gerilmesine, 1706  $\text{cm}^{-1}$  ve 1635  $\text{cm}^{-1}$  soğurma bantlarının yapıdaki C=O gerilmelerine ve 1542  $\text{cm}^{-1}$  soğurma bandının ise amitlere özgü olan ve ikinci amit bandı olarak adlandırılan N-H eğilmesine ait olduğu belirlenmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Ek 14), 9,31 ppm'deki 1 H'lik yayvan tekli pikin -NH protonuna, 6,35 ppm'deki 1 H'lik ikili pikin  $\text{H}_2$  protonuna ait olduğu ve komşu karbon atomundaki olefinik protonla visinal eşleşme sonucu  $J= 12,87$  Hz'le ikiye yarıldığı, 6,22 ppm'de gelen 1 H'lik ikili pikin ise  $\text{H}_3$  protonuna ait olduğu ve  $\text{H}_2$  protonuyla visinal eşleşmeye girerek  $J= 12,87$  Hz'le ikiye yarıldığı anlaşılmıştır. 5,80 ppm'de gelen 1 H'lik çoklu pikin  $\text{H}_b$  protonuna ait olduğu ve komşu karbon atomları üzerindeki protonlarla visinal eşleşme sonucunda çoklu olarak geldiği, 5,20 ppm'de gözlenen 1 H'lik ikilinin dörtlüsü halinde yarılan pikin  $\text{H}_a$  protonuna ait olduğu ve  $\text{H}_b$  ile vinilik eşleşme ( $J= 12,87$  Hz),  $\text{H}_a^1$  ile geminal eşleşme ( $J= 1,95$  Hz) yaptığı, 5,10 ppm'deki 1 H'lik ikilinin dörtlüsü halinde gözlenen pikin ise  $\text{H}_a^1$  protonuna ait olduğu, kendisiyle cis- konumda olan  $\text{H}_b$  protonuyla vinilik eşleşmeye ( $J= 5,46$  Hz),  $\text{H}_a$  ile ise geminal eşleşmeye ( $J= 1,56$  Hz) girdiği belirlenmiştir. 3,80 ppm'deki 2 H'lik çoklu pikin N- $\text{CH}_2$ - protonlarına ait olduğu,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunun (Ek 15) incelenmesiyle de 166,47 ppm'deki kuarterner karbon pikinin asite ait C=O karbonuna, 165,88 ppm'deki pikin amide ait C=O karbonuna ait olduğu anlaşıldı. 134,52 ppm ve 133,49 ppm'deki piklerin sırasıyla  $\text{C}_2$  ve



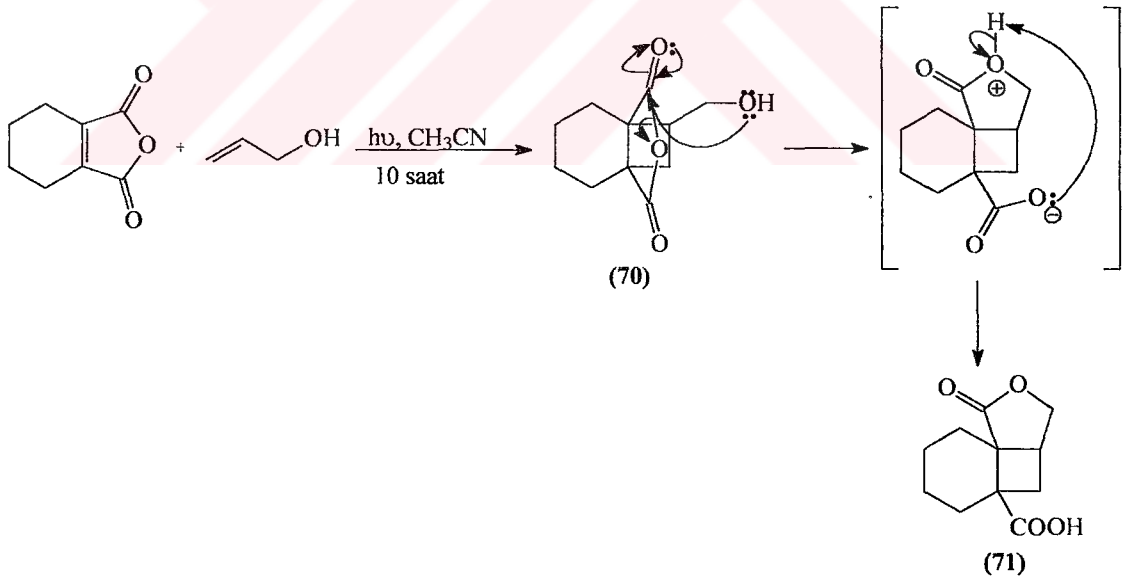
C<sub>3</sub> karbonlarına, 132,09 ppm ve 116,84 ppm'deki piklerin sırasıyla C<sub>6</sub> ve C<sub>7</sub> karbonlarına, 42,05 ppm'deki pikin ise C<sub>5</sub> karbonuna ait olduğu gözlenmiştir. (69)'in kütle spektrumunda (Ek 16), 155 molekül kütleli pikin moleküle, 154 molekül kütleli pikin ise molekülden bir hidrojen ayrılmış hale ait olduğu belirlenmiştir. 110 pikinden molekülden COOH grubunun, 83 pikinden ise molekülden CH=CHCOOH grubunun koştığı anlaşıldı.

Maleik anhidritin moleküller arası fotokatlma reaksiyonu üzerine diğerk çalışmalar, allil alkol, propargil alkol, sikloheksen ve cis-2-büten-1,4-diol ile gerçekleştirildi. Bu amaçla maleik anhidrit ve diğerk reaktifler asetonitril ortamında ışınılandı ve yapılan İTK kontrollerinden reaksiyonun gerçekleşmediğı anlaşıldı. Maleik anhidritin bu reaktiflerle reaksiyon vermemesine kullanılan çözücünün ve reaktörün uygun olmamasının neden olabileceğı düşünöldü.



### 3. 3. 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidritin Moleküller Arası [2+2] Fotosiklokatalizma Reaksiyonları

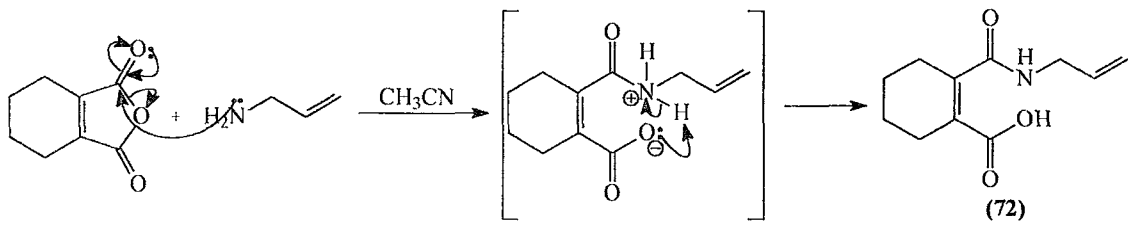
THPA'nın moleküller arası fotokatalizma reaksiyonları üzerine ilk çalışma literatürde bulunan (Booker-Milburn ve ark., 1999) allil alkol ile gerçekleştirildi. Bu amaçla THPA ve allil alkol asetonitril ortamında 10 saat ışınılandı ve %71 verimle trisiklik lakton (71) elde edildi. Işınlamanın üçüncü saatinde trisiklik anhidrit (70)'in oluştuğu ve altıncı saatten itibaren bu ürünün trisiklik lakton (71)'a dönüştüğü anlaşıldı. Literatürde yapılan çalışmada ise pyreks cam filtreli orta basınçlı civa lambası kullanılarak 2 saat ışınlama sonucunda %80 verimle trisiklik anhidrit (70) elde edilmiştir. Ürünlerdeki ve verimlerdeki bu farklılığa kullanılan lambaların farklı olmasının ve bunun sonucu olarak reaksiyon süresinin uzamasının neden olduğu düşünüldü. Trisiklik lakton (71)'un sentezi üzerine literatürde yapılan bir diğer çalışmada, (Booker-Milburn ve ark., 1997) aralarında moleküller arası fotokatalizma basamağının da bulunduğu dört basamaklı bir seri reaksiyonla %60 verimle ürün elde edilmesine rağmen yapılan çalışmada tek basamakta %71 verimle ürün elde edildi.



Trisiklik lakton (71)'un FT-IR spektrumunda (Ek 17), 3200-2400 cm<sup>-1</sup>'deki geniş soğurma bandının karboksilik asite özgü O-H gerilmesine, 1764 cm<sup>-1</sup>'deki soğurmanın beş halkalı laktona ait C=O gerilmesine, 1699 cm<sup>-1</sup>'deki şiddetli soğurmanın ise C=O gerilmesine ait olduğu anlaşıldı. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 18), 9,50 ppm'de gelen 1H'lik yayvan tekli pikin -OH protonuna, 4,23 ppm'deki 2H'lik ikilinin ikilisi (J=5,28, 3,96 Hz) şeklindeki pikin lakton halkasında bulunan oksijene

bağlı metilen protonlarına ait olduğu ve bağlı bulunduğu karbonun elektronegatif bir atom olan oksijene bağlı olması nedeniyle daha aşağı alanda geldiği, 3,20 ppm arasındaki 1H'lik çoklu pikin ise siklobütan halkasında bulunan –CH- protonuna ait olduğu belirlenmiştir. Spektrumda 2,50 ppm'de gözlenen 2H'lik çoklu pikin siklobütan halkasının metilen protonlarına, 1,20-2,00 ppm arasında gözlenen 8H'lik çoklu pikin ise sikloheksan halkasının metilen protonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. Trisiklik lakton (71)'in kütle spektrumunda (Ek 19), 210 molekül kütleli pikin moleküle ait olduğu, 192 pikinden molekülden H<sub>2</sub>O ayrıldığı, 165 pikinden ise molekülden –COOH grubu ayrıldığı anlaşılmıştır. 152 molekül kütleli pikten molekülden –COOCH<sub>2</sub>- grubunun ayrıldığı, 139 molekül kütleli pikten molekülden –COOCH<sub>2</sub>CH- grubunun ayrıldığı, 125 molekül kütleli pikten molekülden –COOCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>- grubunun ayrıldığı belirlenmiştir. Spektrumdaki 80 molekül kütleli pikten ise molekülden –COOH ve –COOCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>- gruplarının ayrıldığı anlaşılmıştır.

THPA üzerine diğer çalışma allil amin ile gerçekleştirildi. Bu amaçla THPA asetonitrilde çözüldü ve üzerine allil amin ilave edildi. İlave sırasında beyaz katı ürün oluştuğu, ilave tamamlandığında İTK ile gerçekleştirilen kontrolden başlangıç maddesinin tamamının harcandığı gözlenen reaksiyon sonucunda %99 verimle ürün elde edildi. Yapılan spektral analizlerden ürünün nükleofilik katılma ürünü *N*-allil-3,4,5,6-tetrahidroftalamik asit (72) olduğu anlaşıldı.

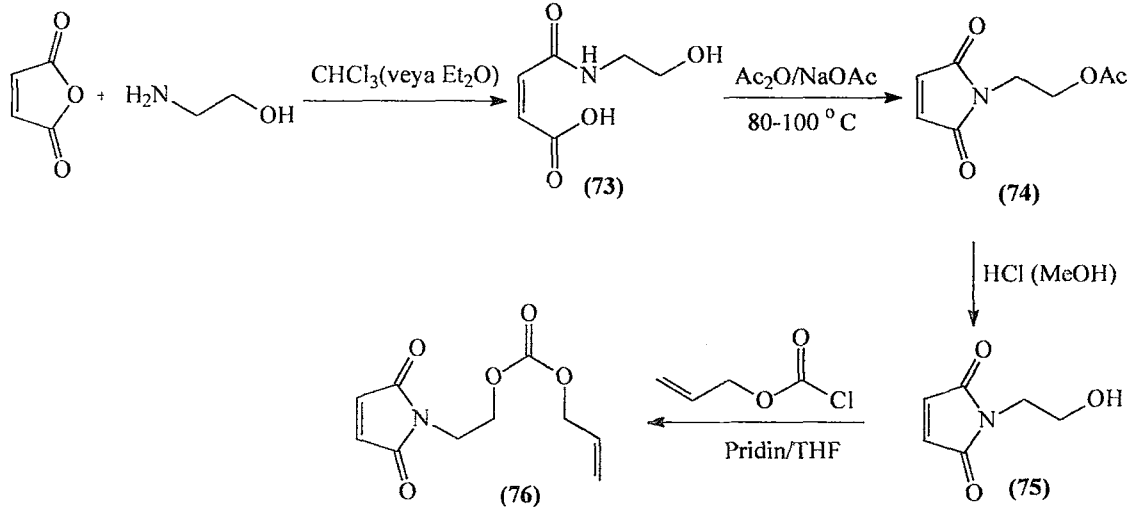


Ftalamik asit türevi (72)'nin FT-IR spektrumunda (Ek 20), 3400-2400 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen geniş soğurma bandının O-H gerilmesine, 3262 cm<sup>-1</sup>'deki soğurma pikinin N-H gerilmesine, 1616 ve 1690 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin C=O gerilmelerine, 1516 cm<sup>-1</sup> soğurma bandının ise ikinci amit bandı olarak adlandırılan N-H eğilmesine ait olduğu belirlendi. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 21), 8,79 ppm'de gelen 1 H'lik yayvan tekli pikin –NH protonuna, 5,80 ppm'deki 1 H'lik çoklu pikin H<sub>10</sub> protonuna, 5,27 ppm'deki 1 H'lik ikilinin dörtlüsü şeklinde yarılmış pikin ise H<sub>a</sub> protonuna ait olduğu, H<sub>10</sub> ile *J*= 12,48 Hz değerinde vinilik eşleştiği ve H<sub>a</sub><sup>1</sup> ile *J*= 1,56 Hz ile geminal eşleşme yaptığı

anlaşılmıştır. 4,98 ppm'de gelen 1 H'lik ikilinin dörtlüsü şeklinde yarılmış pikin  $H_a$ ' protonuna ait olduğu ve kendisiyle cis- konumda olan  $H_{10}$  ile  $J= 5,46$  Hz değerinde vinilik eşleşme,  $H_a$  ile  $J= 1,56$  Hz'le geminal eşleşme yaptığı, 3,67 ppm'deki 2 H'lik çoklu pikin ise  $-N-CH_2-$  protonlarına ait olduğu belirlenmiştir. 2,20-2,15 ppm ve 1,45 ppm'de gözlenen dörder hidrojenlik çoklu piklerin sikloheksen halkasında bulunan metilen protonlarına ait olduğu,  $^{13}C$ -NMR spektrumunun incelenmesiyle de (Ek 22), 174,59 ppm ve 170,18 ppm'de gelen piklerin sırasıyla asit ve amide ait  $C=O$  karbonlarına, 136,08 ppm ve 133,61 ppm'de gözlenen piklerin ise sırasıyla  $C_2$  ve  $C_7$  karbonlarına ait olduğu anlaşıldı. Spektrumda 128,47 ppm ve 118,92 ppm'deki piklerin  $C_{10}$  ve  $C_{11}$  karbonlarına, 41,62 ppm'de gelen pikin  $N-CH_2-$  karbonuna ve 28,13 ppm, 26,58 ppm, 22,49 ppm ve 22,42 ppm de gözlenen piklerin ise sikloheksen halkasında bulunan metilen karbonlarına ait olduğu belirlenmiştir. (72)'ün kütle spektrumunda (Ek 23), 209 molekül kütleli pikin moleküle, 208 pikinin molekülün bir hidrojen kaybetmiş haline, 164 pikinin molekülden  $COOH$  grubu kopmuş hale ve 153 pikinin ise molekülden  $-NHCH_2CHCH_2$  grubu kopmuş hale ait olduğu anlaşılmıştır.

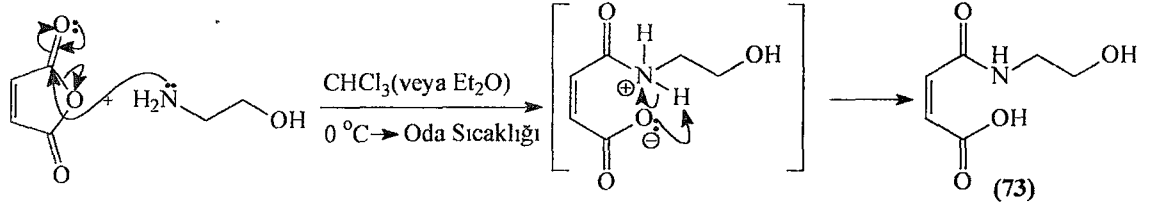
### 3. 4. Maleimitin Molekül İçi [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonu

Maleimitin molekül içi [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonu için öncelikle, reaksiyonda kullanılacak *N*-etil-maleimit esteri (76)'nin sentezi gerçekleştirildi. Aşağıda (76)'nın sentezi için kullanılacak olan reaksiyon basamakları gösterilmiştir (Gülten, 1999).



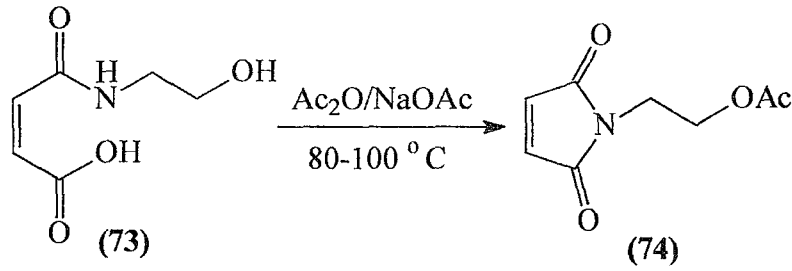
Bu amaçla ilk adımda, maleik anhidrit kloroformda (veya  $Et_2O$ ) çözülüp üzerine  $0^\circ C$ 'de azot atmosferi altında damla damla etanol aminin kloroformdaki (veya

Et<sub>2</sub>O) çözültisi ilave edildi. Oda sıcaklığında 7 saat karıştırma ile %98 verimle *N*-2-hidroksietilmaleamik asit (**73**) elde edildi (Coleman ve ark., 1959, Fles ve ark., 2003, Gülten, 1999, Mehta ve ark.,1960, Miller ve Chamberlin, 1989, Mukaiyama ve ark., 1983).



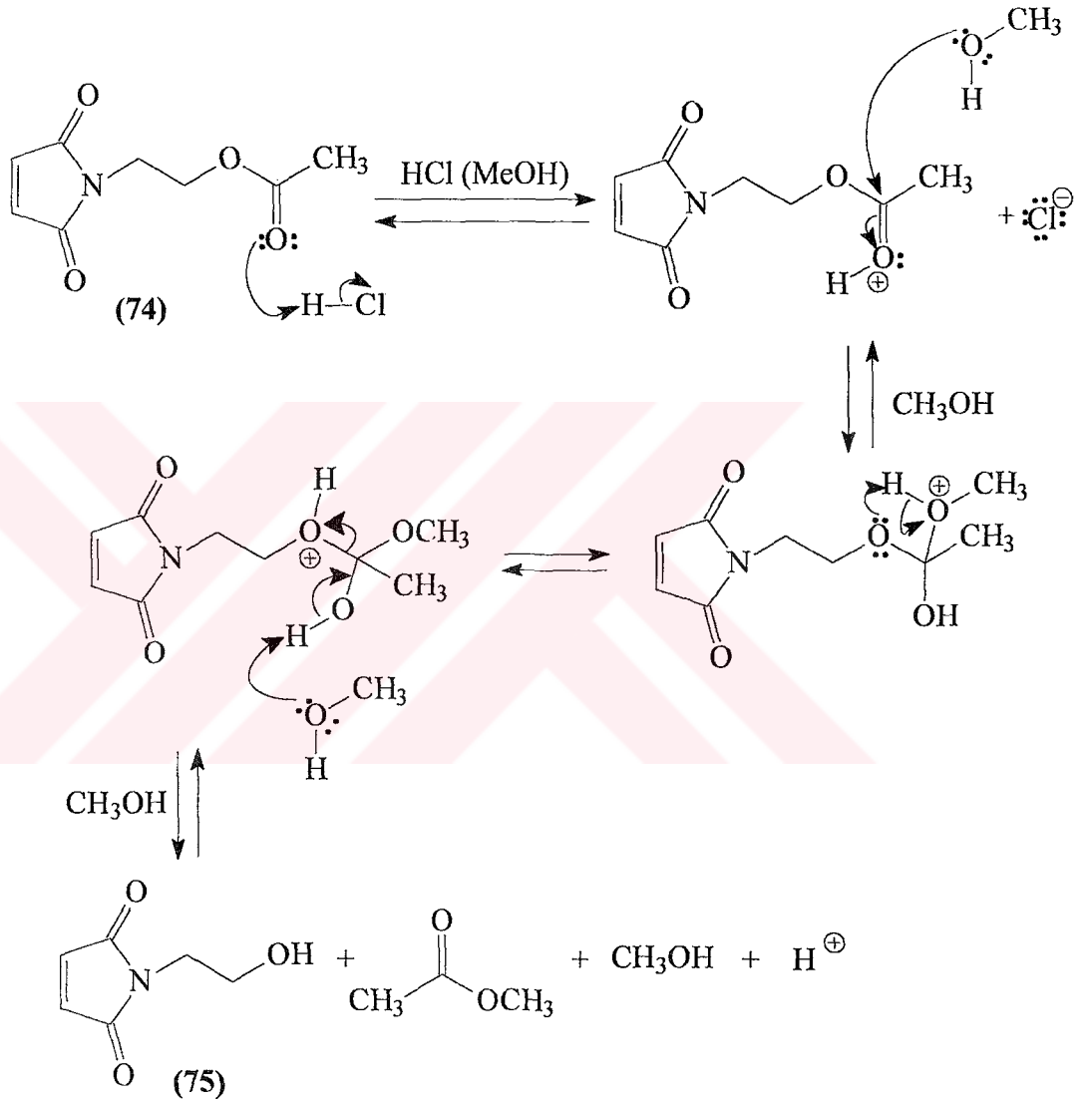
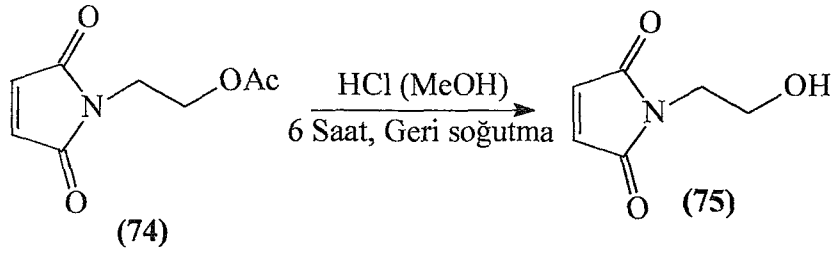
Katılma ürününün FT-IR spektrumundaki (Ek 24), 3400-2400 cm<sup>-1</sup>'deki soğurma bandı karboksilik aside ait O-H gerilmesine, 3314 cm<sup>-1</sup>'deki bandı ise N-H gerilmesine karşılık gelirken, 1730 cm<sup>-1</sup>'deki soğurma bandı karboksilik aside ait C=O gerilmesine ve 1700 cm<sup>-1</sup>'deki soğurma bandının ise amide ait olduğu ve konjugasyondan dolayı yüksek frekansa kaydığı, 1578 cm<sup>-1</sup> soğurma bandının ise ikinci amit bandı olarak adlandırılan N-H eğilmesine ait olduğu anlaşılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 25) 9,25 ppm'deki 1H'lik yayvan tekli pik NH protonuna aittir. Yapıda bulunan ve yaklaşık olarak 3-4 ppm arasında gelmesi beklenen alkole ait OH protonunun, integrasyon hesaplamalarından 3,35 ppm'de oksijene bağlı olan -CH<sub>2</sub>-protonlarıyla aynı yerde geldiği, 6,37 ppm ve 6,13 ppm'de gözlenen birer H'lik ikili piklerin olefinik protonlara ait olduğu ve birbirleriyle *J*=12,58 Hz'le visinal eşleşme sonucu ikiye yarılarak geldikleri belirlenmiştir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumunun (Ek 26) incelenmesinden 165,89 ppm'de gözlenen pikin aside ait C=O karbonuna, 165,81 ppm'deki pikin ise amide ait C=O karbonuna karşılık geldiği anlaşıldı. Yapıdaki olefinik bağa ait piklerin ise sırasıyla 133,67 ppm ve 131,64 ppm'de geldikleri gözlemlendi. Oksijen ve azota bağlı olan -CH<sub>2</sub>- karbonlarının pikleri ise sırasıyla 59,33 ppm ve 41,37 ppm'de gözlenmektedir. Ürünün kütle spektrumunun (Ek 27) incelenmesiyle 160 molekül kütleli pikin molekülün bir hidrojen almış haline ait olduğu, 142 molekül kütleli pikin ise molekülden OH grubu ayrılmış hale ait olduğu anlaşıldı.

İlk basamakta elde edilen maleamik asit türevine (**73**) ikinci adımda su çıkışıyla halka kapanması reaksiyonu uygulandı. Bu amaçla (**73**)'ün sodyum asetatlı ortamda asetik anhidrit içinde ısıtılması sonucunda %30 verimle maleimit türevi (**74**) elde edildi (Coleman ve ark., 1959, Fles ve ark., 2003, Gülten, 1999, Mehta ve ark.,1960, Miller ve Chamberlin, 1989, Mukaiyama ve ark., 1983).



Ürün (74)'in FT-IR spektrumunda (Ek 28),  $3097\text{ cm}^{-1}$ 'deki soğurma bandının olefinik C-H gerilmesine ve  $2957\text{ cm}^{-1}$ 'deki soğurma ise alifatik C-H gerilmelerine karşılık gelirken,  $1702\text{ cm}^{-1}$ 'deki ve  $1735\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli soğurmaların sırasıyla imide ve estere ait C=O gerilmelerine karşılık geldiği belirlenmiştir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunun (Ek 29) incelenmesiyle de  $6,76\text{ ppm}$ 'deki 2 H'lik tekli pikin olefinik protonlara ait olduğu, çift bağın perdelememe bölgesinde kaldığı için düşük alana kaydığı ve molekül kısmen simetrik olduğu için birbiriyle eşleşme yapmadan aynı kimyasal kayma değerinde tek pik verdikleri anlaşılmıştır. Spektrumda  $4,20\text{ ppm}$  ve  $3,70\text{ ppm}$ 'de gözlenen ikişer hidrojenlik üçlü piklerin sırasıyla oksijene ve azota bağlı protonlara ait olup, birbirleriyle visinal eşleşmeleri sonucu  $J= 5,31\text{ Hz}$ 'le üçe yarılarak üçlü pik verdikleri görülmüştür.  $1,98\text{ ppm}$ 'deki 3 H'lik tekli pik ise  $\text{CH}_3$ - protonlarına aittir ve komşu karbon üzerinde proton bulunmadığı için tekli pik vermiştir.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunun (Ek 30) incelenmesiyle,  $170,78\text{ ppm}$  ve  $170,44\text{ ppm}$ 'deki piklerin karbonil karbonlarına,  $134,22\text{ ppm}$ 'deki pikin ise olefinik karbonlara ait olduğu anlaşıldı.  $61,39\text{ ppm}$  ve  $35,83\text{ ppm}$ 'deki pikler sırasıyla  $\text{CH}_2\text{OCO}$  ve  $\text{CH}_2\text{N}$ -gruplarındaki metilen protonlarına karşılık gelirken,  $20,68\text{ ppm}$ 'deki pik ise asetil grubundaki metil karbonuna aittir. Kütle spektrumunda (Ek 31), 168 molekül kütleli pikten molekülden metil grubunun ayrıldığı, 140 molekül kütleli pikten molekülden asetil grubunun ayrıldığı, 110 pikinden molekülden  $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$  ve 96 molekül kütleli pikten ise molekülden  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$  grubunun ayrıldığı anlaşıldı.

Elde edilen maleimit türevi (74) üzerinden, *N*-2-hidroksietil maleimit (75) sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla (74), metanolde hazırlanmış 1 N'lik HCl çözeltisinde çözüldü ve azot atmosferi altında 6 saat geri soğutma sonrası %63 verimle *N*-2-hidroksietil maleimit (75) elde edildi (Gülten, 1999, Mukayyama ve ark., 1983).

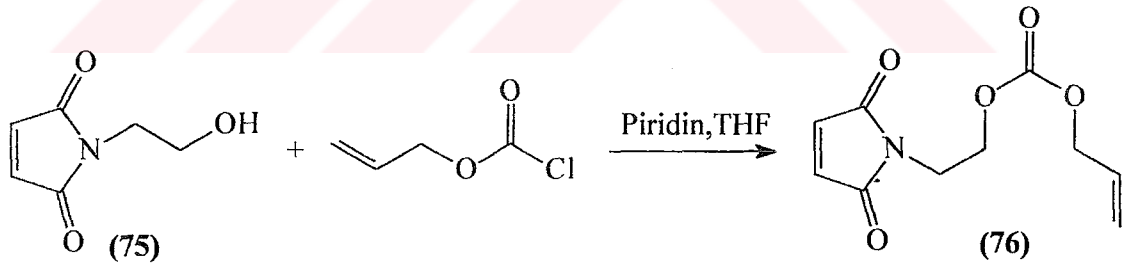


(75)'in FT-IR spektrumunda (Ek 32), 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$  soğurma bandının O-H gerilmesine, 1710  $\text{cm}^{-1}$  ve 1765  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen piklerin imide ait şiddetli C=O gerilmelerine ve 1635  $\text{cm}^{-1}$ 'deki soğurmanın ise C=C gerilmesine ait olduğu anlaşılmıştır.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunun (Ek 33) incelenmesiyle, 6,74 ppm'de gelen 2H'lik tekli pikin olefinik protonlara (-CH=CH-) ait olduğu ve çift bağın perdelememe bölgesinde kaldıkları için daha düşük alanda, yapının kısmen simetrik olması nedeniyle de birbirleriyle eşleşmeden aynı kimyasal kayma değerinde tek pik verdikleri



belirlenmiştir. 3,78 ppm'deki 2H'lik bozulmuş üçlü pikin oksijene bağlı metilen protonlarına ait olduğu ve komşu metilen protonlarıyla visinal eşleşme yaparak üçlü pik halinde gözleendiği, 3,72 ppm'deki 2H'lik üçlü pikin ise azota bağlı metilen protonlarına ait olduğu ve komşu metilen protonları ile visial eşleşme sonucu üçe yarıldığı belirlenmiştir. Spektrumda 2,36 ppm'de gözlenen 1H'lik yayvan tekli pikin –OH protonuna, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunun (Ek 34) incelenmesiyle de 171,13 ppm'de gelen pikin karbonil karbonlarına, 134,22 ppm'de gelen pikin –CH=CH- karbonlarına, 60,64 ve 40,61 ppm'ki piklerin ise sırasıyla oksijene ve azota bağlı metilen karbonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. Maleimit türevi (75)'in kütle spektrumunda (Ek 35), 141 molekül kütleli pikin moleküle ait olduğu belirlenmiştir. 124 pikinden molekülden bir –OH grubunun ayrıldığı, 110 pikinden molekülden –CH<sub>2</sub>OH grubunun ayrıldığı, 96 pikinden ise molekülden –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH grubunun ayrıldığı anlaşılmıştır.

Molekül içi [2+2] fotosiklokatalizma reaksiyonunda kullanılması amaçlanan maleimidin ester türevi (76) *N*-2-hidroksietil maleimit (75) üzerinden oluşturuldu. Bileşik (75), piridin ve allil kloroformatlı ortamda 0 °C'den oda sıcaklığına değişen sıcaklıkta %31 verimle beyaz kristal yapıdaki karbonik asitin propenil *N*-etil maleimit esterini (76) oluşturdu (Gülten, 1999).

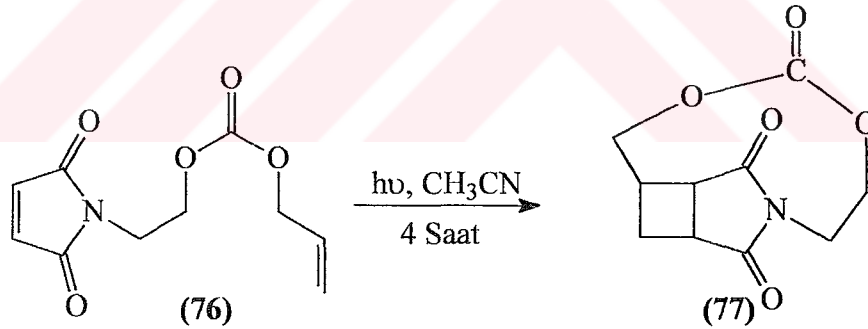


Molekülün FT-IR spektrumunda (Ek 36), 3098 cm<sup>-1</sup>'de olefinik protonlara ait zayıf C-H gerilmeleri, 2955 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmesi, 1742 cm<sup>-1</sup> ve 1707 cm<sup>-1</sup>'de beş halkalı imide özgü C=O gerilmeleri ve 1653 cm<sup>-1</sup>'de zayıf C=C gerilmesi gözlenmiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 37), 6,72 ppm'de gelen 2H'lik tekli pikin H<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub> protonlarına, 5,90 ppm'deki 1H'lik çoklu pikin H<sub>c</sub> protonuna ait olduğu ve komşu karbon atomları üzerindeki protonlarla visinal eşleşmeye girerek çoklu pik verdiği, 5,30-5,40 ppm arasında gelen 1H'lik çoklu pikin H<sub>a</sub> protonuna ait olduğu ve H<sub>c</sub> ile visinal, H<sub>b</sub> ile geminal eşleşmeye girerek çoklu pik verdiği belirlenmiştir. 5,25-5,30 ppm arasında gelen 1H'lik çoklu pikin H<sub>b</sub> protonuna ait olduğu ve H<sub>c</sub> ile visinal, H<sub>a</sub> ile



geminal eşleşmeye girerek çok pik verdiği, 4,63 ppm'deki 2H'lik bozulmuş ikili pikin ise H<sub>d</sub> ve H<sub>e</sub> protonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. Spektrumda 4,29 ppm ve 3,85 ppm'de gelen ikişer hidrojenlik bozulmuş triplet piklerin sırasıyla H<sub>6</sub> ve H<sub>5</sub> protonlarına, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunun (Ek 38) incelenmesiyle de, 170,31 ppm ve 154,68 ppm'de gelen piklerin karbonil karbonlarına, 134,25 ppm'deki pikin ise C<sub>2</sub> ve C<sub>3</sub> karbonlarına ait olduğu belirlenmiştir. 131,44 ppm ve 118,92 ppm'de gelen piklerin sırasıyla olefinik karbonlar C<sub>9</sub> ve C<sub>10</sub> karbonlarına, 68,67 ppm ve 64,68 ppm'deki piklerin sırasıyla oksijene bağlı olan C<sub>8</sub> ve C<sub>6</sub> karbonlarına, 36,70 ppm'deki pikin ise azota bağlı C<sub>5</sub> karbonuna ait olduğu anlaşıldı. (76)'nın kütle spektrumunda (Ek 39), 168 molekül kütleli pikten, molekülden CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O- grubunun ayrıldığı, 124 molekül kütleli pikten molekülden CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OCOO- grubunun ayrıldığı anlaşılmıştır. Ayrıca spektrumdan gözlenen 110 pikinin molekülden CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OCOOCH<sub>2</sub>- grubunun ayrılmış haline, 96 pikinin ise molekülden CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>OCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- grubunun ayrılmış haline ait olduğu belirlenmiştir.

Fotosubstrat (76)'nın asetonitril içerisinde ışınlanmasıyla %60 verimle fotokatılma ürünü (77) elde edildi.



Fotokatılma ürünü (77)'nin FT-IR spektrumunda (Ek 40), 2967 cm<sup>-1</sup>'de C-H gerilmesi, 1754 cm<sup>-1</sup> ve 1690 cm<sup>-1</sup> şiddetli iki C=O gerilmesi gözlenmiştir. Spektrumda, başlangıç maddesi (76)'nin spektrumunda gözlenen 3098 cm<sup>-1</sup> olefinik C-H gerilme piki ve 1653 cm<sup>-1</sup> C=C gerilme pikinin gözlenmemesi fotokatılma ürününün oluştuğunu göstermiştir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek 41), 4,65 ppm'de gelen 2H'lik çoklu pikin H<sub>2</sub> protonlarına, 4,25 ppm'de gelen 1H'lik ikilinin ikilisi şeklinde gözlenen pikin H<sub>a</sub> veya H<sub>b</sub> protonuna ait olduğu ve H<sub>c</sub> ile visinal (*J*=4,79 Hz), H<sub>b</sub> (veya H<sub>a</sub>) ile geminal (*J*=10,22 Hz) eşleşmeye girdiği anlaşılmıştır. 4,06-4,15 ppm arasında gelen 2H'lik çoklu pikin H<sub>1</sub> protonuna, 3,82-3,90 ppm arasında gelen 1H'lik ikilinin ikilisi şeklinde gözlenen pikin ise H<sub>a</sub> veya H<sub>b</sub> protonuna ait olduğu ve H<sub>c</sub> ile visinal (*J*=4,79), H<sub>a</sub> (veya

H<sub>b</sub>) ile geminal ( $J=10,22$  Hz) eşleşmeye girdiği belirlenmiştir. 3,53 ppm'deki 1H'lik çoklu pikin H<sub>c</sub> protonuna, 3,19-3,28 ppm arasında gelen 2H'lik çoklu pikin ise H<sub>7</sub> ve H<sub>8</sub> protonlarına ait olduğu anlaşılmıştır. Spektrumda 2,92-3,01 ppm arasında ve 2,32-2,39 ppm arasında gözlenen birer hidrojenlik çoklu piklerin H<sub>d</sub> veya H<sub>e</sub> protonlarına ait olduğu, <sup>13</sup>C-NMR spektrumunun (Ek 42) incelenmesiyle de, 179,43 ppm, 178,93 ppm ve 151,51 ppm'de gelen piklerin karbonil karbonlarına, 68,29 ppm ve 66,48 ppm'de gelen piklerin ise sırasıyla C<sub>2</sub> ve C<sub>4</sub> karbonlarına ait olduğu belirlenmiştir. Spektrumdaki 40,29 ppm ve 39,91 ppm'deki piklerin sırasıyla C<sub>1</sub> ve C<sub>5</sub> karbonlarına, 35,77 ppm ve 35,21 ppm'de gelen piklerin C<sub>7</sub> ve C<sub>8</sub> karbonlarına, 25,77 ppm'deki pikin ise C<sub>6</sub> karbonuna ait olduğu anlaşılmıştır. Ürünün kütle spektrumunda (Ek 43), 225 molekül kütleli pikin moleküle, 137 pikinin molekülün CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOO- grubu ayrılmış haline ve 123 pikinin ise molekülün CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOOCH<sub>2</sub>- grubu ayrılmış haline ait olduğu anlaşılmıştır.

## ÖZET

Bu çalışmada, maleimit, maleik anhidrit ve THPA'in allil alkol, propargil alkol, sikloheksen, cis-2-büten-1,4-diol ve allil amin ile moleküller arası [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonları ve sentezlenen maleimit türevinin molekül içi [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonu fotoreaktörde gerçekleştirildi.

Maleimitin propargil alkol ile moleküller arası [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonundan siklobüten halkası içeren bisiklik maleimit türevi (% 55) ve allil alkol ile moleküller arası [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonundan siklobütan halkası içeren bisiklik maleimit türevi elde edildi (%70). Maleimitin, cis-2-büten-1,4-diol ile [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonundan literatürde bulunmayan bisiklik imit türevi elde edildi (%78), fakat sikloheksenle reaksiyon vermediği anlaşıldı.

Maleik anhidritin, propargil alkol, allil alkol, cis-2-büten-1,4-diol ve sikloheksenle fotokatalıma reaksiyonu vermediği belirlendi. Maleik anhidritin allil amin ile reaksiyonundan literatürde bulunmayan nükleofilik katılma ürünü olan maleamik asit türevi elde edildi (%99).

THPA'in allil alkol ile moleküller arası [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonundan trisiklik lakton elde edilmesine rağmen (%71) allil amin ile reaksiyonunda nükleofilik katılma ürünü olan literatürde bulunmayan ftalamik asit türevi elde edildi (%99). THPA ile sikloheksenin reaksiyon vermediği anlaşıldı.

Molekül içi [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonu için gerekli olan molekül dört basamaklı bir reaksiyonla sentezlendi. Bu amaçla, ilk adımda maleik anhidrit ile etanol aminin reaksiyonu gerçekleştirilerek maleamik asit türevi elde edildi (%98). Bu ürünün sodyum asetatlı ortamda asetik anhidritle reaksiyonundan elde edilen ve literatürde bulunmayan maleimit türevinin (%30) hidrolizinden literatürde bulunmayan *N*-2-Hidroksietil maleimit elde edildi (%65). Elde edilen ürünün piridinli ortamda allil kloroformat ile reaksiyonundan literatürde bulunmayan *N*-etil maleimit esteri sentezlendi (%31) ve bu molekülün molekül içi [2+2] fotosiklokatalıma reaksiyonundan literatürde bulunmayan trisiklik maleimit esteri oluşturuldu (%60). Elde edilen ürünlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve kütle spektrumlarıyla aydınlatıldı.

## SUMMARY

In this work, intermolecular [2+2] photocycloaddition reactions of maleimide, maleic anhydride and THPA with allyl alcohol, propargyl alcohol, cyclohexene, cis-2-butene-1,4-diol and allyl amine, and intramolecular [2+2] photocycloaddition reaction of synthesized maleimide derivative were carried out.

Bicyclic maleimide derivative which contains cyclobutene ring was obtained as a result of intermolecular [2+2] photocycloaddition reaction of maleimide with propargyl alcohol (%55) and bicyclic maleimide derivative which contains cyclobutane ring was obtained as a result of intermolecular [2+2] photocycloaddition reaction of maleimide with allyl alcohol (%70). New bicyclic imide derivative was obtained from intermolecular [2+2] photocycloaddition reaction of maleimide with cis-2-butene-1,4-diol (%78), but it was understood that intermolecular [2+2] photocycloaddition reaction of maleimide with cyclohexene didn't give a reaction.

It was determined that maleic anhydride didn't give a photoaddition reaction with propargyl alcohol, allyl alcohol, cis-2-butane-1,4-diol and cyclohexene. A maleamic acid derivative was obtained as a result of nucleophilic addition reaction between maleic anhydride and allyl amine (%99). Although tricyclic lactone was obtained as a result of intermolecular [2+2] photocycloaddition reaction between THPA and allyl alcohol (%71), new phthalamic acid derivative which is a product of nucleophilic addition reaction was obtained from reaction between THPA and allyl amine (%99). It was understood that maleimide with cyclohexene didn't give a intermolecular [2+2] photocycloaddition reaction.

The molecule which is necessary for intramolecular [2+2] photocycloaddition reaction was obtained from four step reaction. Purpose of this, reaction between maleic anhydride and ethanole amine was carried out in one step and maleamic acid derivative was obtained (%98). New *N*-2-Hydroxyethyl maleimide was obtained from hydrolysis of new maleimide derivative which obtains from reaction of this product with acetic anhydride in medium which involves sodium acetate. New *N*-Ethyl maleimide ester was obtained from reaction obtained product with allylchloroformate in medium which involves pyridine (%31) and new tricyclic maleimide ester was obtained from intramolecular [2+2] photocycloaddition reaction of this molecule (% 60). Structures of obtained products were identified by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and mass spectrums.

## KAYNAKLAR

Alibes, R., Bourdelande, J. L., ve Font, J., 1993. Highly Efficient Approach to (+)-Grandisol via a Diastereoselective [2+2] Photocycloaddition to 2(5H)-Furanones. *Tetrahedron Lett.*, 34, 7455-7458 p.

Alibes, R., Bourdelande, J. L., Gregori, A., ve Parella, T., 1996. [2+2] Photocycloaddition of Homochiral 2(5H)-Furanones to Alkenes. First Step for an Efficient and Diastereoselective Synthesis of (+)- and (-)-Grandisol. *Tetrahedron*, 52, 1267-1278 p.

Bach, T., Schröder, J., ve Harms, K., 1999. Diastereoselective Photocycloaddition of an Axial Chiral Enamide. *Tetrahedron Lett.*, 40, 9003-9004 p.

Bach, T., 1998. Stereoselective Intermolecular [2+2] Photocycloaddition Reactions and their Application in Synthesis. *Synthesis*, 5, 683-703 p.

Becker, D., Denekamp, C., ve Haddad, N., 1992. Diradical Intermediates in Intramolecular [2+2] Photocycloaddition. *Tetrahedron Lett.*, 33, 827-830 p.

Bernasconi, G., Cottier, L., Descotes, G., Praly, J.P., Remy, G., ve Metras, F., 1983. Photocyclisation de Phényl-Glycosides Orthocarbonyles: Voies D'accès Stéréosélectives Aux Dioxaspirannones Aromatiques. *Carbohdr. Res.*, 115, 105 p.

Birman, B. V., ve Jiang, X. T., 2004. Synthesis of Sceptrin Alkaloids. *Org. Lett.*, 6, 2369 p.

Blechert, S., Müller, R., ve Beitzel, M., 1992. Stereoselective Synthesis of Taxol Derivatives. *Tetrahedron*, 48, 6953-6964 p.

Booker-Milburn, K.I., Cowell, J. K., ve Haris, L. J., 1997. A Concise Synthesis of 7-Desmethylasteriscanolid and the Discovery of an Unusual Fragmentation Reaction to the Related Asteriscunolide Skeleton. *Tetrahedron*, 57:37, 12319-12328 p.

Booker-Milburn, K.I., Costin, J. N., Dainty, R. F., Patel, D., ve Sharpe, A., 1998. Photocycloaddition of N-4-Alkenyl Substituted Unsaturated Imides. *Tetrahedron Lett.*, 39, 7423-7426 p.

Booker-Milburn, K.I., Cowell, J. K., Jimenez, F. D., Sharpe, A., ve White, A. J., 1999. Stereoselective Intermolecular [2+2] Photocycloaddition Reactions of Tetrahydrophthalic Anhydride and Derivatives with Alkenols and Alkynols. *Tetrahedron*, 55, 5875-5888 p.

Booker-Milburn, K.I., Anson, C. E., Clissold, C., Costin, J. N., Dainty, R. F., Murray, M., Patel, D., ve Sharpe, A., 2001. Intramolecular Photocycloaddition of N-Alkenyl Substituted Maleimides: A Potential Tool for The Rapit Construction of Perhydroazaazulene Alkaloids. *Eur. J. Org. Chem.*, 8, 1473-1482 p.

Büchi, G., Inman, C. G., ve Lipinsky, E. S., 1954. Light-Catalyzed Organic Reactions. I. The Reaction of Carbonyl Compounds with 2-Metyl-2-büten in the Presence of Ultraviolet Light. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4327 p.

Büchi, G., ve Goldman, I. M., 1957. Photochemical Reactions. VII. The Intramolecular Cyclization of Carvone to Carvonecamphor. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4741 p.

Carless, H. A. J., ve Fekarurhobo, G. K., 1984. Photochemical  $\epsilon$ -Hydrogen Abstraction as a Route to Tetrahydropyran-3-ols. *Tetrahedron Lett.*, 25, 5943 p.

Cibin, F. R., Doddi, G., ve Mencarelli, P., 2003. Synthesis of a Ditopic Cyclophane Based on The Cyclobutane Ring by Chalcone Photocycloaddition. *Tetrahedron*, 59, 3455-3459 p.

Cibin, F. R., Bello, N., Doddi, G., Fares, V., Mencarelli, P., ve Ullucci, E., 2003. Photocycloaddition of Chalcones to Yield Cyclobutyl Ditopic Cyclophanes. *Tetrahedron*, 59, 9971-9978 p.

Coleman, E. L., Bork, F. J., ve Dunn, H., 1959. Reaction of Primary Aliphatic Amines with Maleic Anhydride, *J. Org. Chem.*, 24, 135-136

Cottier, L., Remy, G., ve Descotes, G., 1979. Photochemical Synthesis of O-Vinyl Glycosides and Their Transformation into C-Branched Sugars. *Synthesis*, 711 p.

Corey, E. J., ve Nozoe, S., 1965. The Total Synthesis of  $\alpha$ -Caryophyllene Alcohol. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5733-5735 p.

Coyle, J. D., 1986. Photochemistry in Organic Synthesis. *Whitstable Litho Ltd.*, Whitstable, Kent,

Crimmins, M. T., ve De Loach, J. A., 1986. Intramolecular Photocycloadditions- Cyclobutane Fragmentation: Total Synthesis of (+/-)-Pentalenene, (+/-)-Pentalenic Acid and (+/-)-Deoxypentalenic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 800-806 p.

Crimmins, M. T., Jung, D. K., ve Gray, J. L., 1993. Synthetic Studies on the Ginkgolides: Total Synthesis of (+/-)-Bilobalide. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 3146-3155 p.



Crimmins, M. T., ve Watson, P., 1993. Stereoselective Intramolecular Enone-Olefin Photocycloadditions of 1,7-Dienes: Model Studies on the Synthesis of Lycopodium Alkaloids. *Tetrahedron Lett.*, 34, 199-202 p.

Crimmins, M. T., Pace, J. M., Nantermet, P. G., Kim-Meade, A. S., Thomas, B. J., Watterson, S. H., ve Wagman, A. S., 2000. The Total Synthesis of (+/-)-Ginkgolide B. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8453-8463 p.

Demuth, M., ve Mikhail, G., 1988, New Developments in The Field of Photochemical Synthesis, *Synthesis*, 32, 145-162 p.

Faure, S., Piva- Le Blanc, S., Piva, O., ve Pete, J., 1997. Hydroxyacids as Efficient Chiral Spacers for Asymmetric Intramolecular [2+2] Photocycloadditions. *Tetrahedron Lett.*, 38, 1045-1048 p.

Faure, S., ve Piva, O., 2001. Application of Chiral Tethers to Intramolecular [2+2] Photocycloadditions: Synthetic Approach to (-)-Italicene and (+)-Isoitalicene. *Tetrahedron Lett.*, 42, 255-259 p.

Fles D., Vukovic, R., Kuzmic, A. E., Bagdonic, G., Pilizota, V., Karlovic, D., Markus, K., Wolsperger, K., ve Topic, D. V., 2003. Synthesis and Spectroscopic Evidences of *N*-Arylmaleimides and *N*-Aryl-2,3-dimethylmaleimides. *Croatica Chemica Acta*, 76 (1), 69-74 p.

Gülten, Ş., 1999. The Development of New Asymmetric [2+2] Photocycloaddition Reactions. *PhD Thesis*. UEA, NORWICH.

Hoffmann, N., ve Pete, J., 1995. Intramolecular Photochemical Reactivity of *O*-Alk-3-enylsalicylic Ester. *Tetrahedron Lett.*, 36, 2623-2626 p.

Hoffmann, N., 2002. New Photochemical Rearrangements and Extrusion Reactions of Aromatic Compounds Induced by an Intramolecular [2+2] Photocycloaddition Between a Naphthalene and a Resorcinol Moity. *Tetrahedron*, 58, 7933-7941 p.

Inoue, M., Sato, T., ve Hiramata, M., 2003. Total Synthesis of Merrilactone A. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10772-10773 p.

Inokuma, S., Yamamoto, T., ve Nishimura, J., 1990. Efficient Intramolecular [2+2] Photocycloaddition of Styrene Derivatives Toward New Crown Ethers. *Tetrahedron Lett.*, 31, 97-100 p.

Jones, G., 1981. The Paterno-Büchi Reaction on Furan Derivatives. *II. Org. Photochem.*, 5, 1 p.

Kokubo, K., Yamaguchi, H., Kawamoto, T., ve Oshima, T., 2002. Substituent Effects on The Stereochemistry in the [2+2] Photocycloaddition Reaction of Homobenzoquinone Derivative with Variously Substituted Alkenes and Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 8912-8921 p.

March, J., 1985. Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure. Third Edition, *John Wiley & Sons*, 202-217 p.

Meador, M. A., ve Wagner, P. J., 1983. 2-Indanol Formation from Photocyclization of  $\alpha$ -Arylacetophenones. *J. Am. Chem. Soc.*, 105,4484 p.

Meador, M. A., ve Wagner, P. J., 1985. Photocyclization of  $\alpha$ -(O-Benzoyloxyphenyl) acetophenone; Triplet State.  $\epsilon$ -Hydrogen Abstraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 419 p.

Mehta, G., ve Sreenivas, K., 2002. A New Synthesis of Tricyclic Sesquiterpene (+/-)-Sterpurene. *Tetrahedron Lett.*, 43, 703-706 p.

Mehta, N. B., Philips, A. P., Lui, F. F., ve Brooks, R. E., 1960. *J. Org. Chem.*, 25, 1012-1015 p.

Miller, S. A., ve Chamberlin, R. A., 1989. Highly Selective Formation of Cis-Substituted Hydroxylactams via Auxiliary-Controlled Reduction of Imides. *J. Org. Chem.*, 54, 2502-2504 p.

Morton, D. R., Lee-Ruff, E., Southam, R. M., ve Turro, N. J., 1970. Molecular Photochemistry. XXVII. Photochemical Ring Expansion of Cyclobutanone Substituted Cyclobutanones and Related Cyclic Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4329 p.

Mukaiyama, T., Yamashita, H. ve Asami, M., 1983. An Asymmetric Synthesis of Bicyclic Lactones and its Application to the Asymmetric Synthesis of (1R, 3S)-Cis-Chrysanthemic Acid. *Chemistry Letters*, 385-388 p.

Oppolzer, W., ve Godel, T., 1984. Synthesis of (+/-)-and Enantiomerically Pure (+)-Longifolene and of (+/-)-and Enantiomerically Pure (+)-Sativene by an Intramolecular de Mayo Reaction. *Helvetica Chimica Acta*, 67, 1154-1167 p.

Pirrung, M. C., 1981. Total Synthesis of (+/-)-Isocomene and Related Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 82-87 p.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., ve Kriz, G. S., 1996. Introduction to Spectroscopy. *Saunders College Publishing*, New York



Schreiber, S. L., ve Stake, K., 1983. Application of The Furan Carbonyl Photocycloaddition Reaction to the Synthesis of the bis-(Tetrahydrofuran) Moiety of Asteltoxin. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6723 p.

Schreiber, S. L., ve Hoveyda, A. H., 1984. Synthetic Studies of the Furan-Carbonyl Photocycloaddition Reaction. A. Total Synthesis of (+/-)-Avenaclolide. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7200 p.

Schreiber, S. L., ve Stake, K., 1984. Total Synthesis of (+/-)-Asteltoxin. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4186 p.

Turro, N. J., ve Sautham, R. M., 1967. Molecular Photochemistry. IV. Solution Photochemistry of Cyclobutanone and Some Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, 545 p.

Winkler, J. D., ve Subrahmanyam, D., 1992. Studies Directed Towards the Synthesis of Taxol: Preparation of C-13 Oxygenated Taxane Congeners. *Tetrahedron*, 48, 7049-7056 p.

Winkler, J. D., Bowen, C. M. ve Liotta, F., 1995. [2+2] Photocycloaddition/Fragmentation Strategies for the Synthesis of Natural and Unnatural Products. *Chem. Rev.*, 95, 2003-2020 p.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlamamda, beni yönlendiren ve yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca Organik Kimya Anabilim Dalı BaŐkanı Sayın Doç. Dr. Mehmet Ay'a ve benim bu seviyeye gelmemde katkıları olan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Bu araŐırmayı maddi olarak destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalıŐmam boyunca benden maddi ve manevi desteėini esirgemeyen aileme ve eŐim zgr ÖZAY'a teŐekkürü bir borç bilirim.

Hava CÜNDELLİ

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Hava CÜNDELLİ

Doğum Yeri ve Yılı: Uşak/1981

Adres: Barbaros Mahallesi Şehit Gürol Caddesi Pehlivanoglu Apartmanı  
No:121/14 ÇANAKKALE

### Eğitim Durumu

1987-1991: UŞAK-Ergenekon İlkokulu

1991-1994: UŞAK-Ergenekon İlköğretim Okulu

1994-1997: UŞAK-Atatürk Lisesi

1998-2002: ÇANAKKALE-Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü

### Mesleki Deneyim

2002-----: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya  
Bölümü; Araştırma Görevlisi

### Bilimsel Faaliyetler

#### I-Projelerde Yaptığı Görevler

1. “Maleik anhidrit, maleimit ve 3,4,5,6-tetrahidroftalik anhidritin molekül içi ve moleküller arası [2+2] fotokatılma reaksiyonlarının incelenmesi” Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, BAP-2004/29, **Yardımcı Araştırmacı**, devam ediyor.
2. “[2+2] Fotokatılma reaksiyonları kullanılarak maleik anhidrit ve maleimitten trisiklik lakton sentezi, TÜBİTAK Projesi, TBAG-2383 (103T127), **Yardımcı Araştırmacı**, devam ediyor, 2004.

## **II-Eserler**

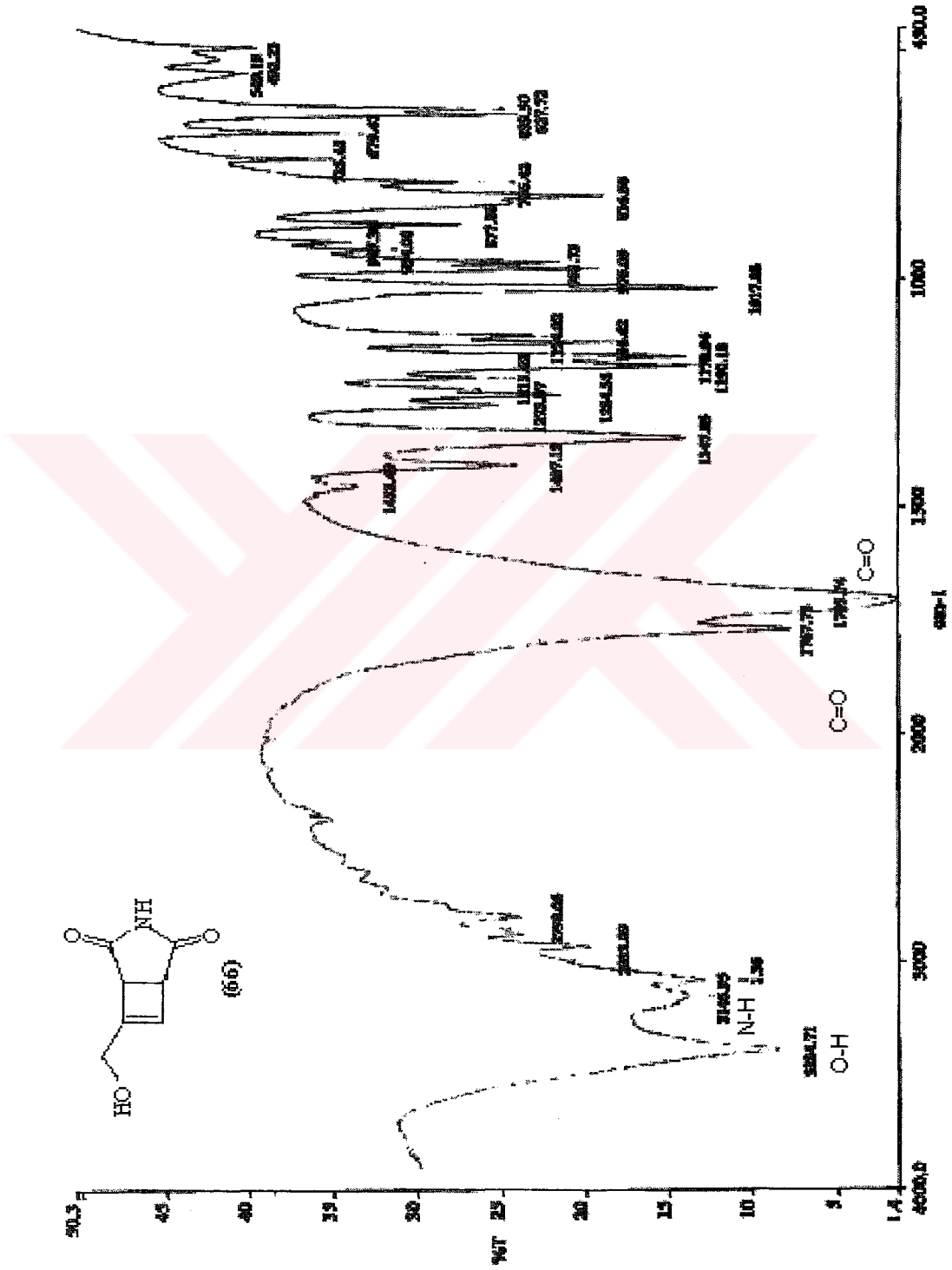
### **Ulusal bilimsel toplantılarda bildiri kitabında basılan bildiriler**

1. M. Yıldız, N. Bulut, B. Bağdır, H. Cündelli, T. Hökelek, Pentadentad Schiff Bazı Ligand ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Kristallografik Yöntemle İncelenmesi, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, 2002.

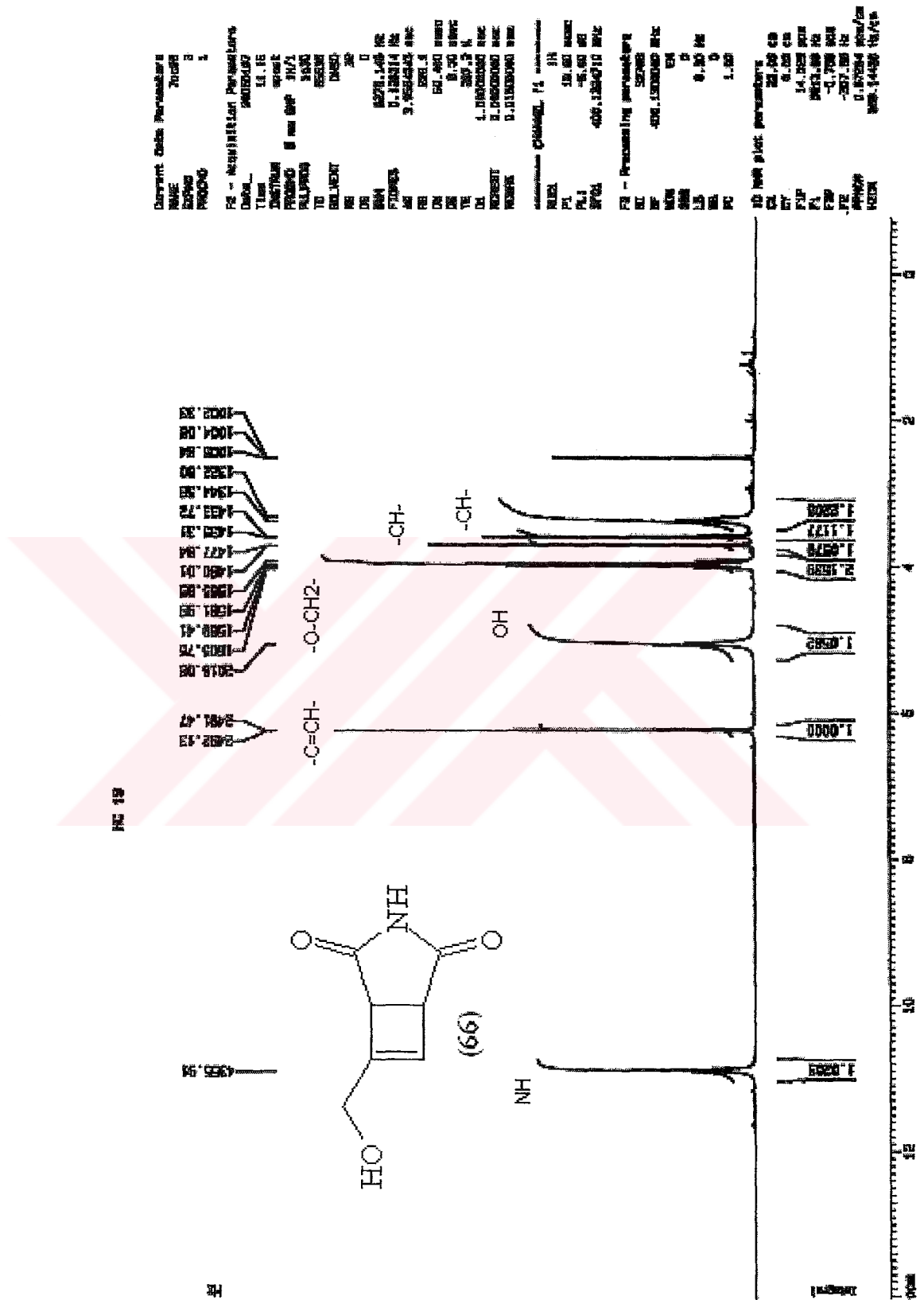


# EKLER

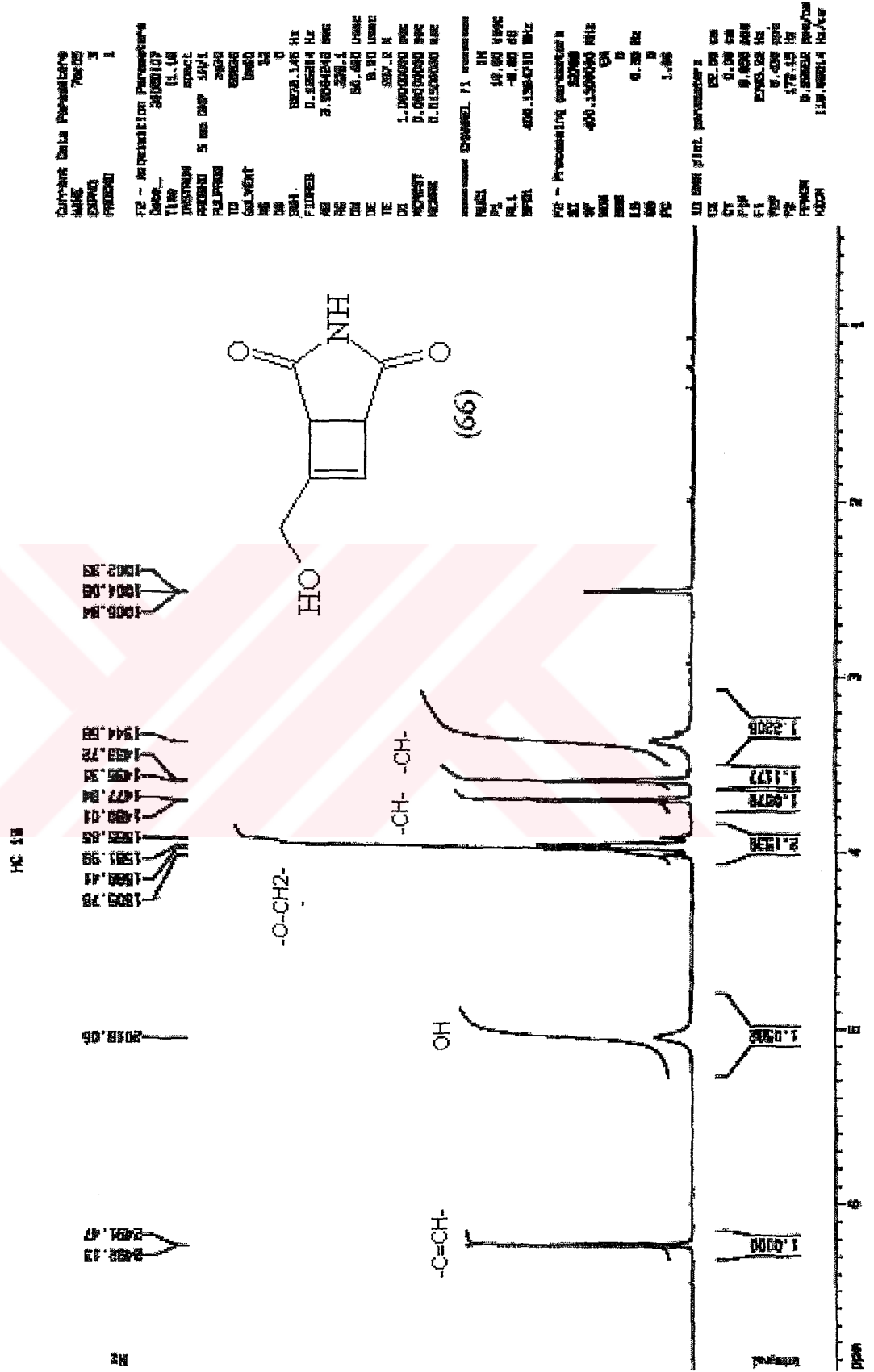
EK 1: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-hept-6-en-1,4-dion (66)'un FT-IR Spektrumu



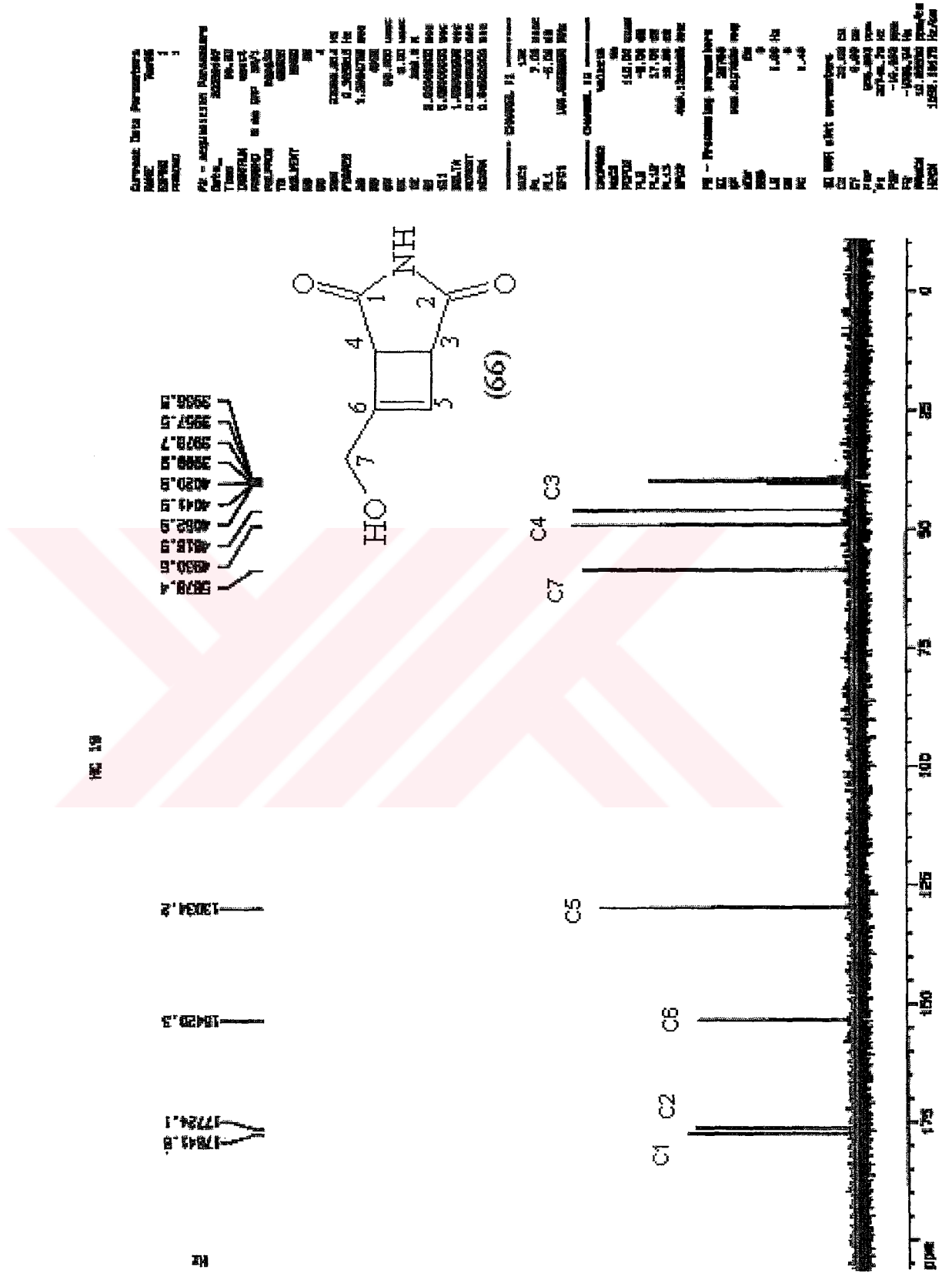
EK 2: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-hept-6-en-1,4-dion (66)'un <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



EK 2. 1: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-hept-6-en-1,4-dion (66)'un <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (Açılmış hali)

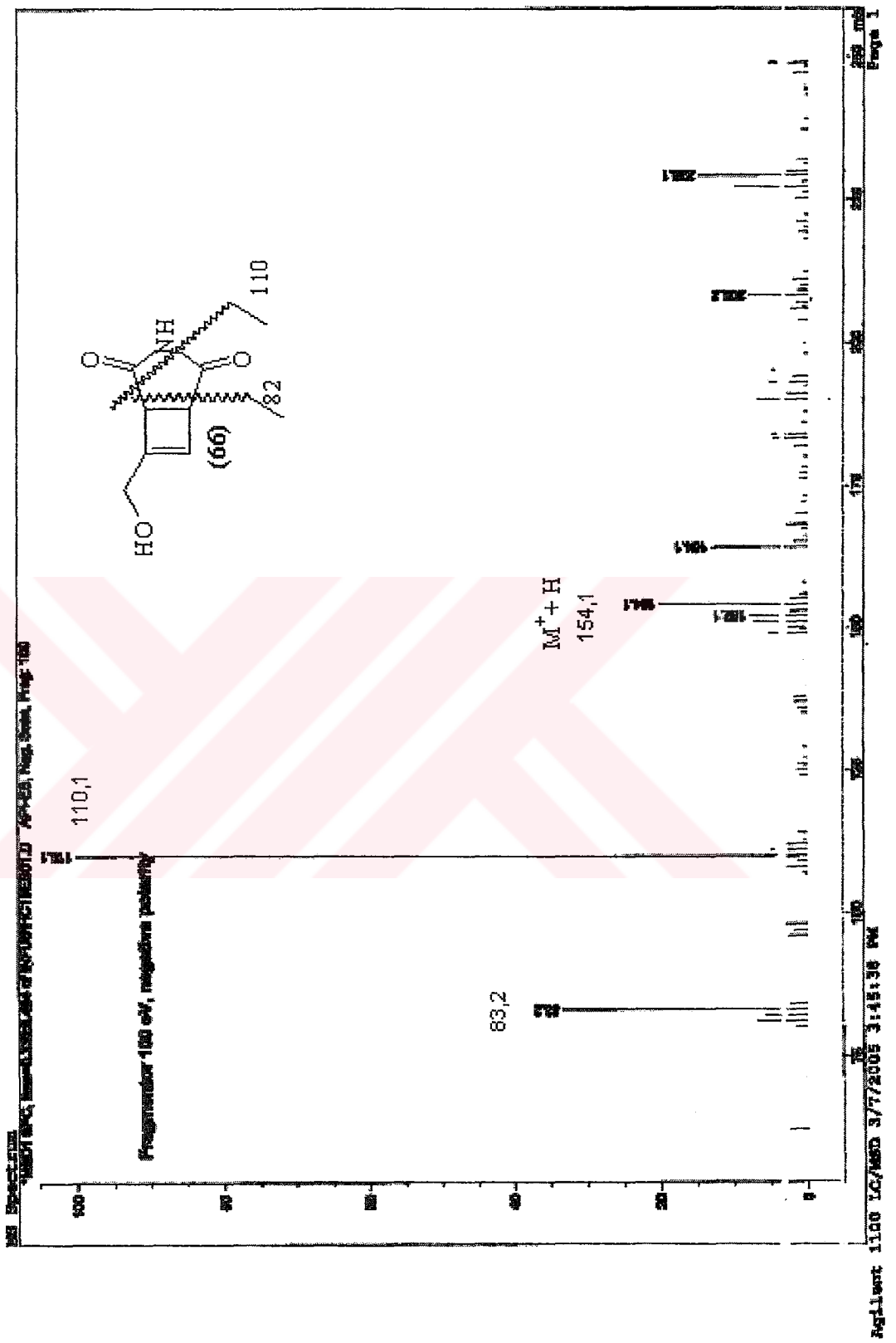


EK 3: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-hept-6-en-1,4-dion (66)'un <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)

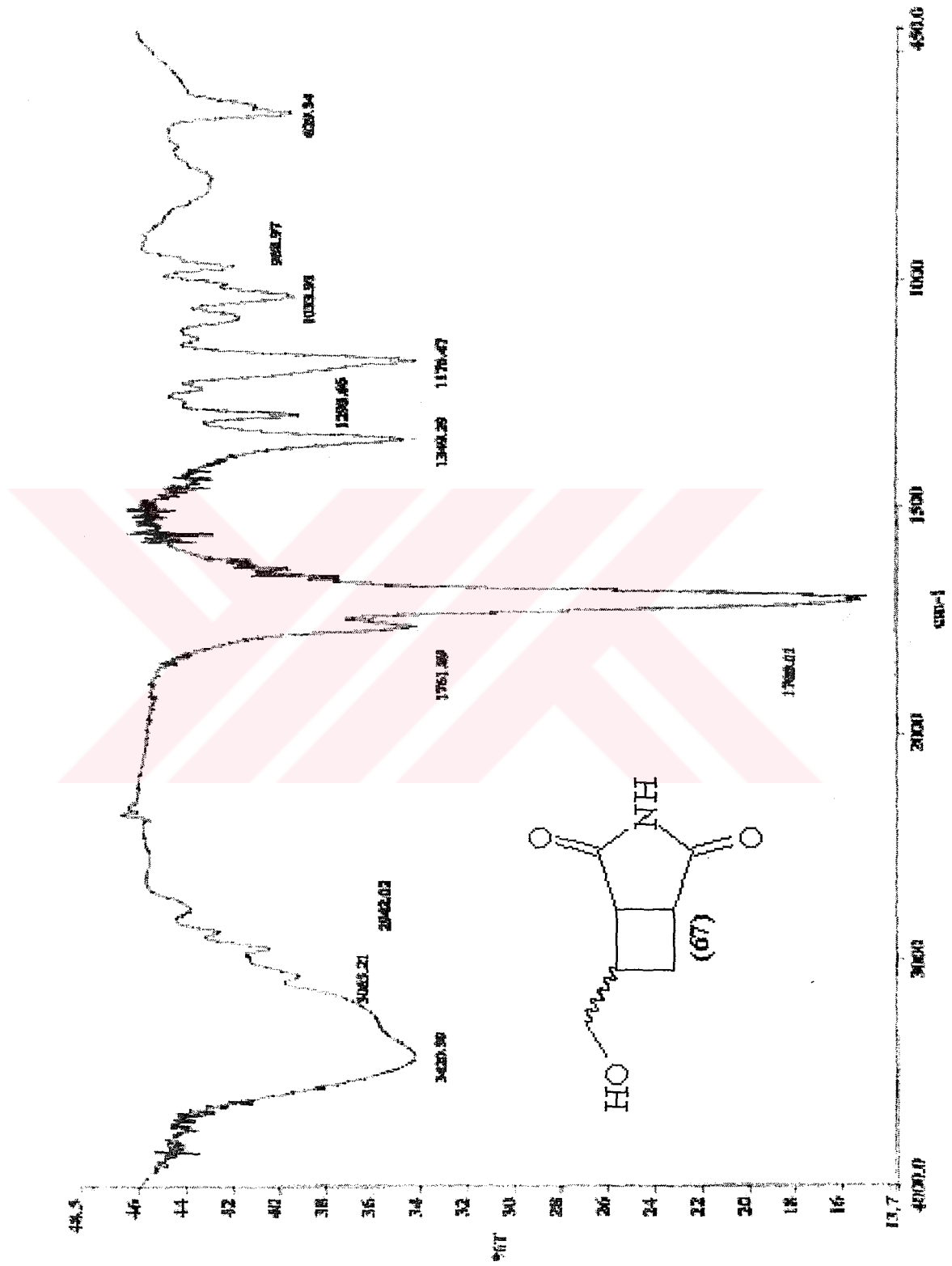




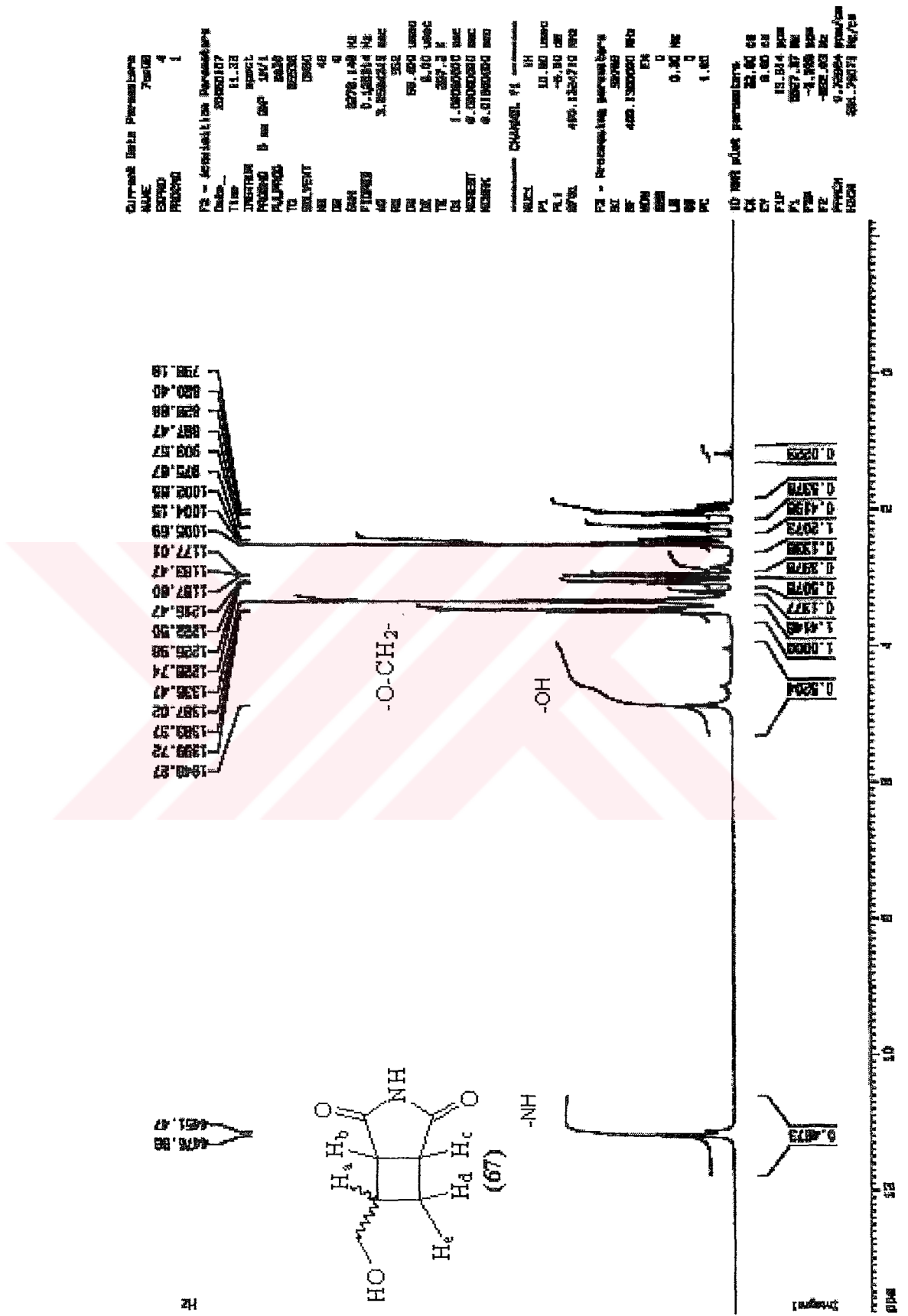
EK 4: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-hept-6-en-1,4-dion (66)'un MS Spektrumu



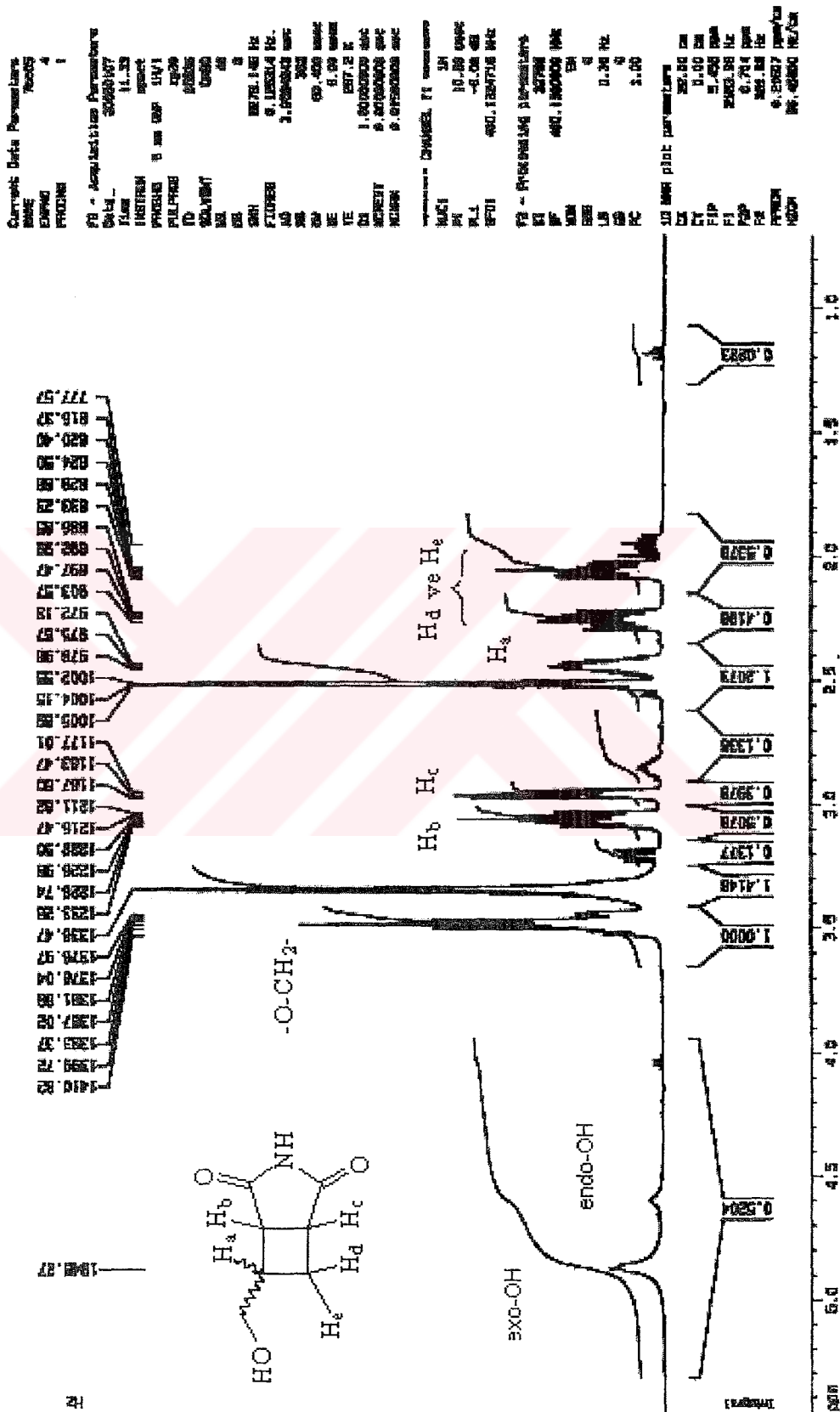
# EK 5: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-heptan-1,4-dion (67)'un FT-IR Spektrumu



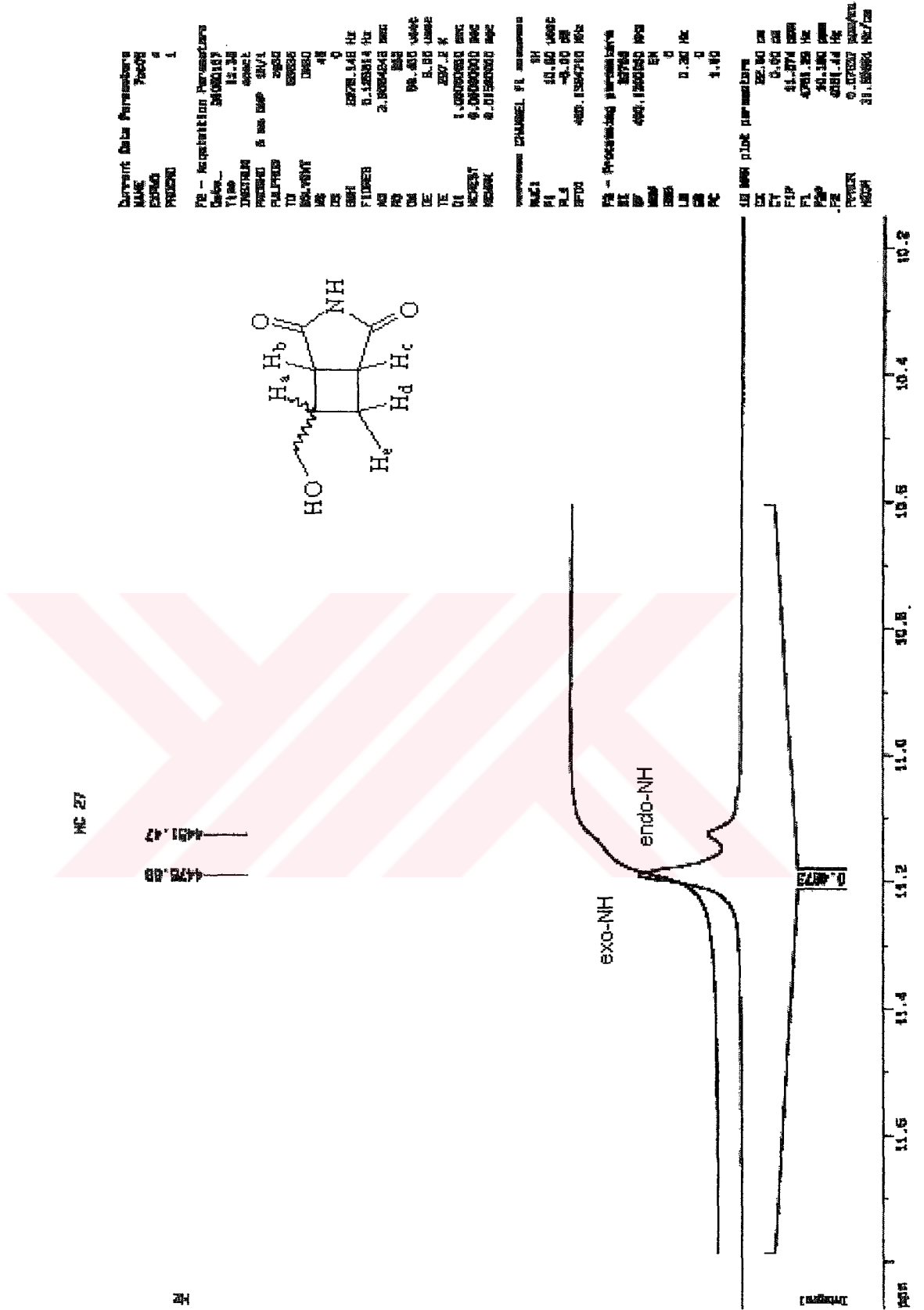
EK 6: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-heptan-1,4-dion (67)'un <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



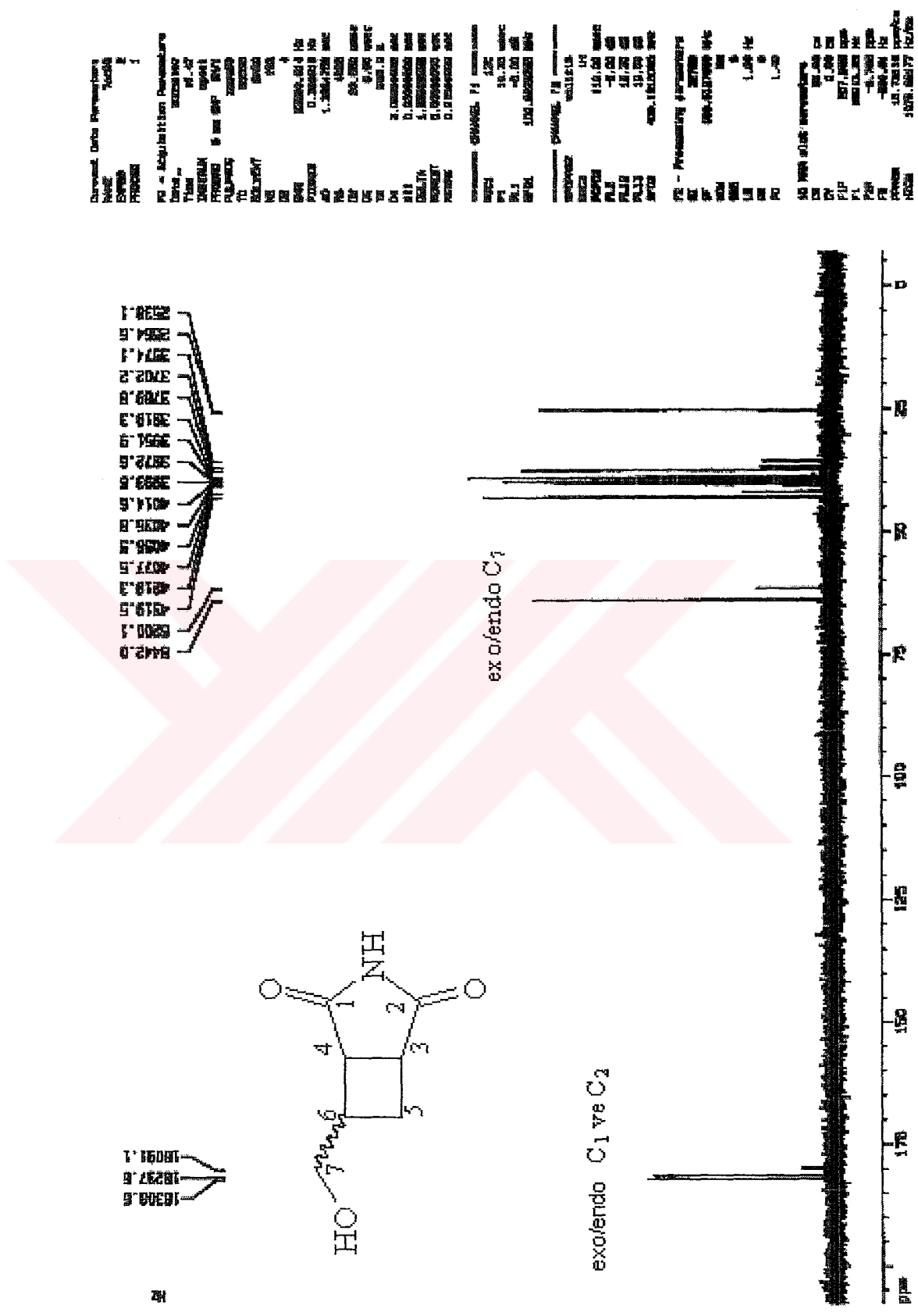
EK 6. 1: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-heptan-1,4-dion (67)'un <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (Açılmış hali-1)



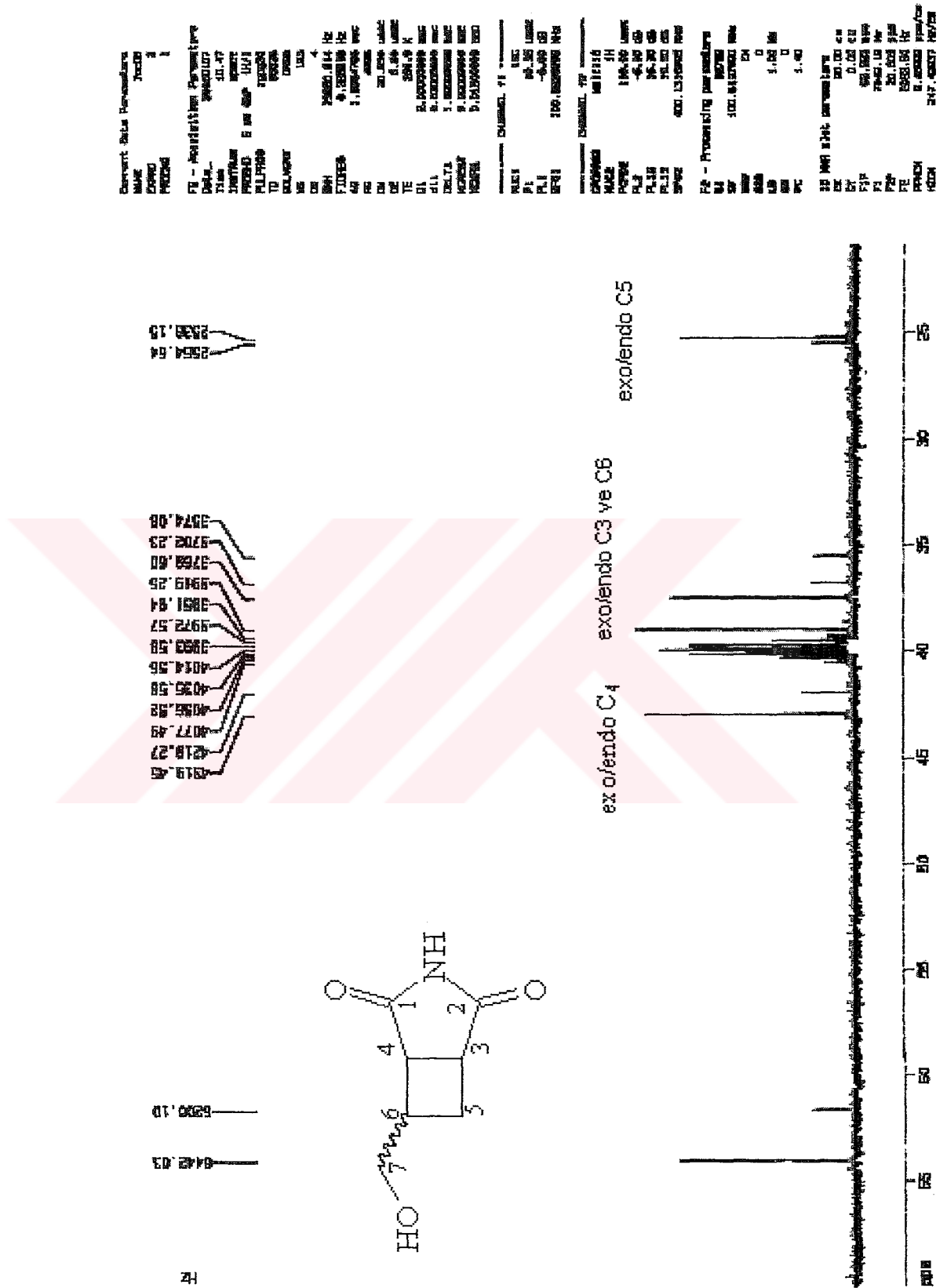
EK 6. 2: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-heptan-1,4-dion (67)'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (Açılmış hali-2)



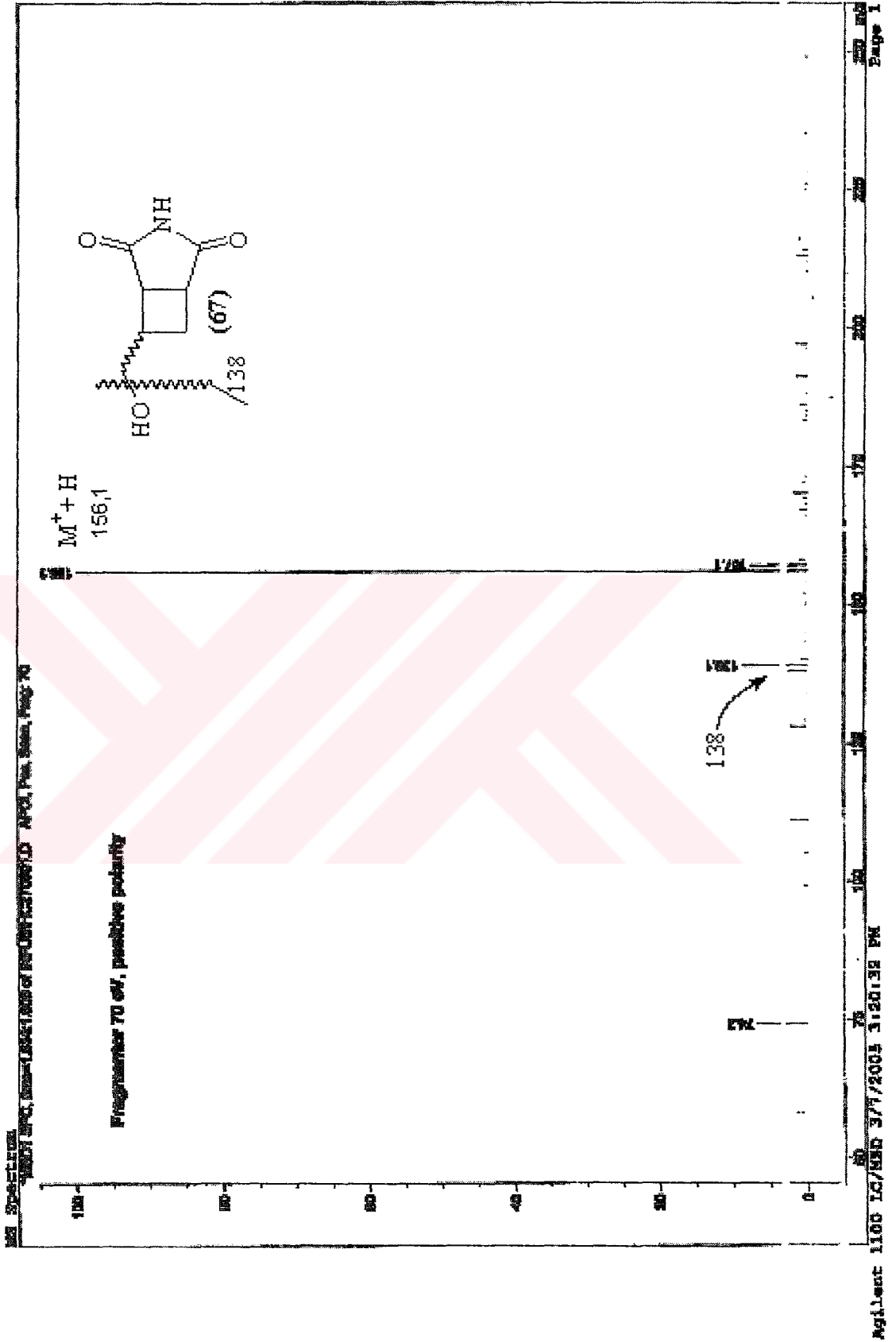
# EK 7: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-heptan-1,4-dion (67)'un $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)



EK 7. 1: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-heptan-1,4-dion (67)'un <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu (Açılmış hali)

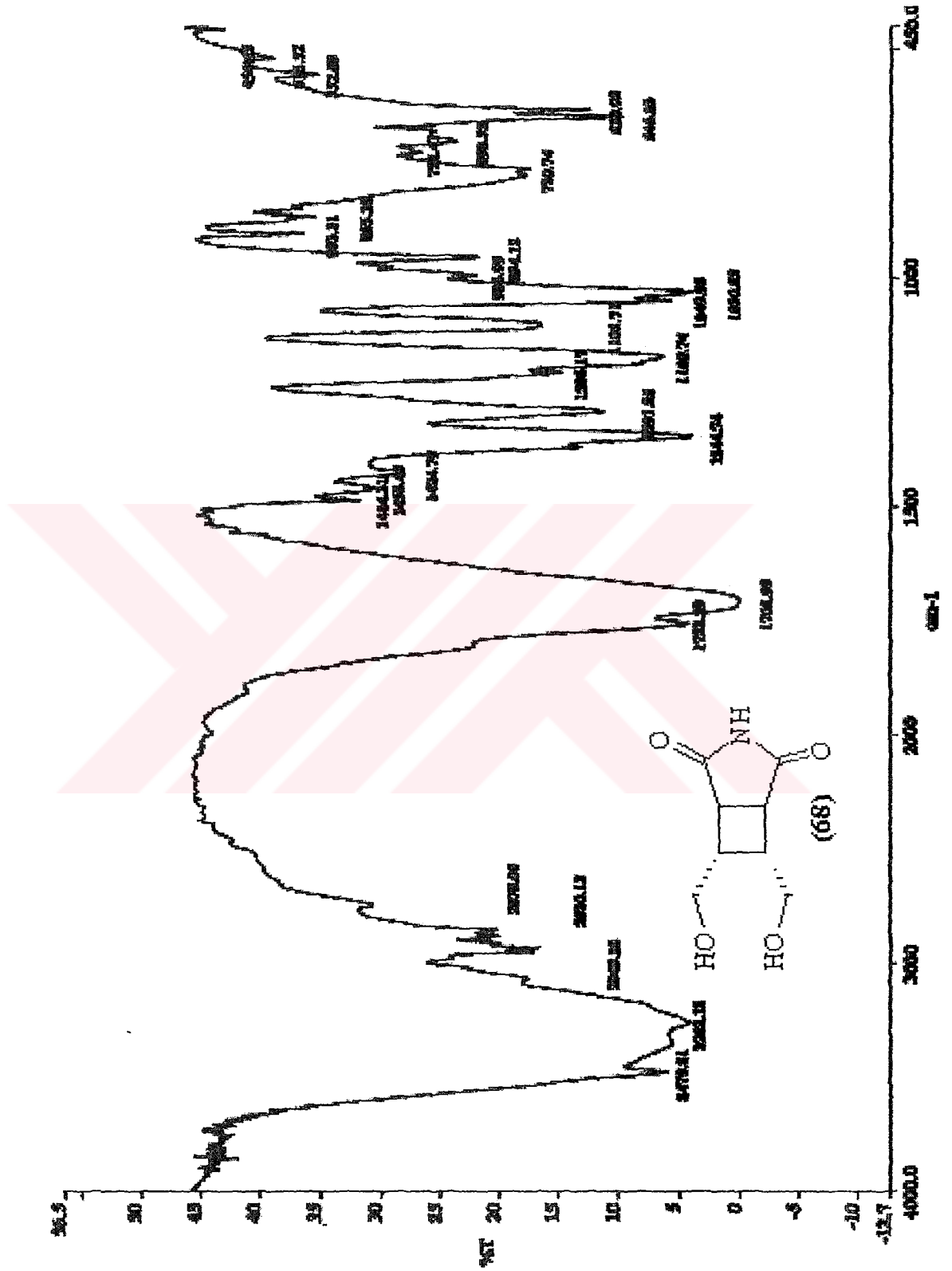


EK 8: 6-Hidroksimetil-3-azabisiklo[3.2.0]-heptan-1,4-dion (67)'un MS Spektrumu

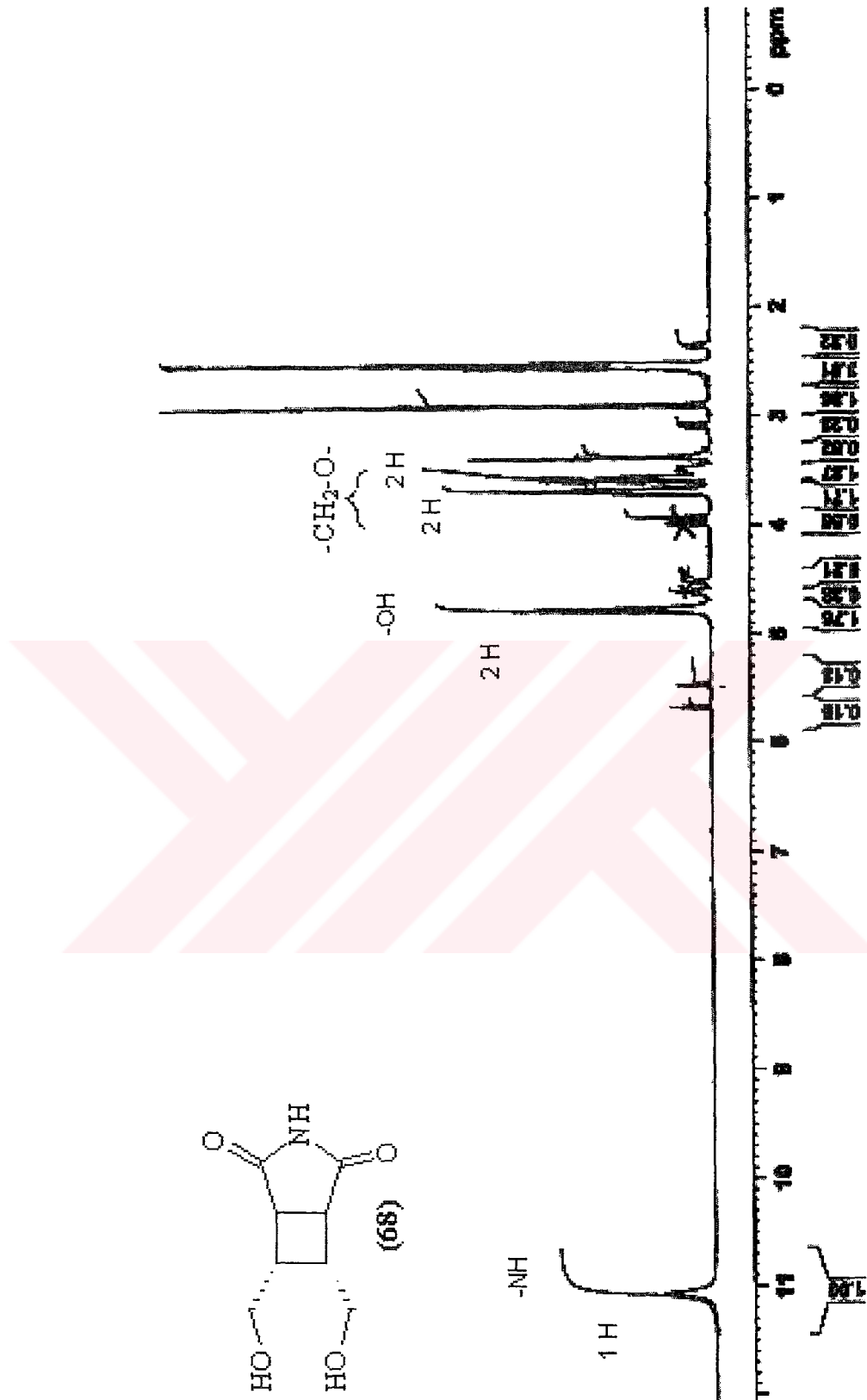




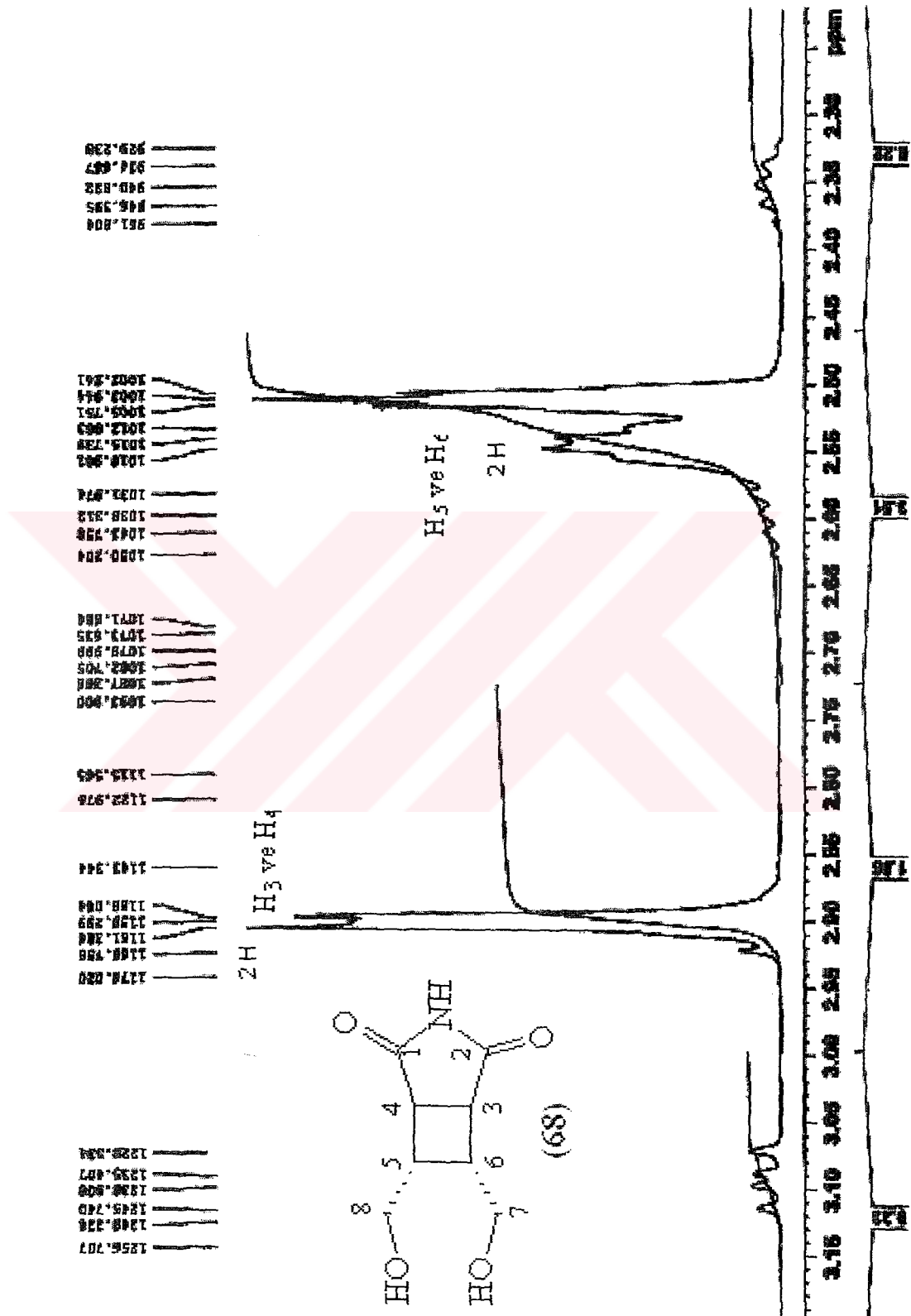
EK 9: Bisiklik Malemit Türevi (68)'nin FT-IR Spektrumu



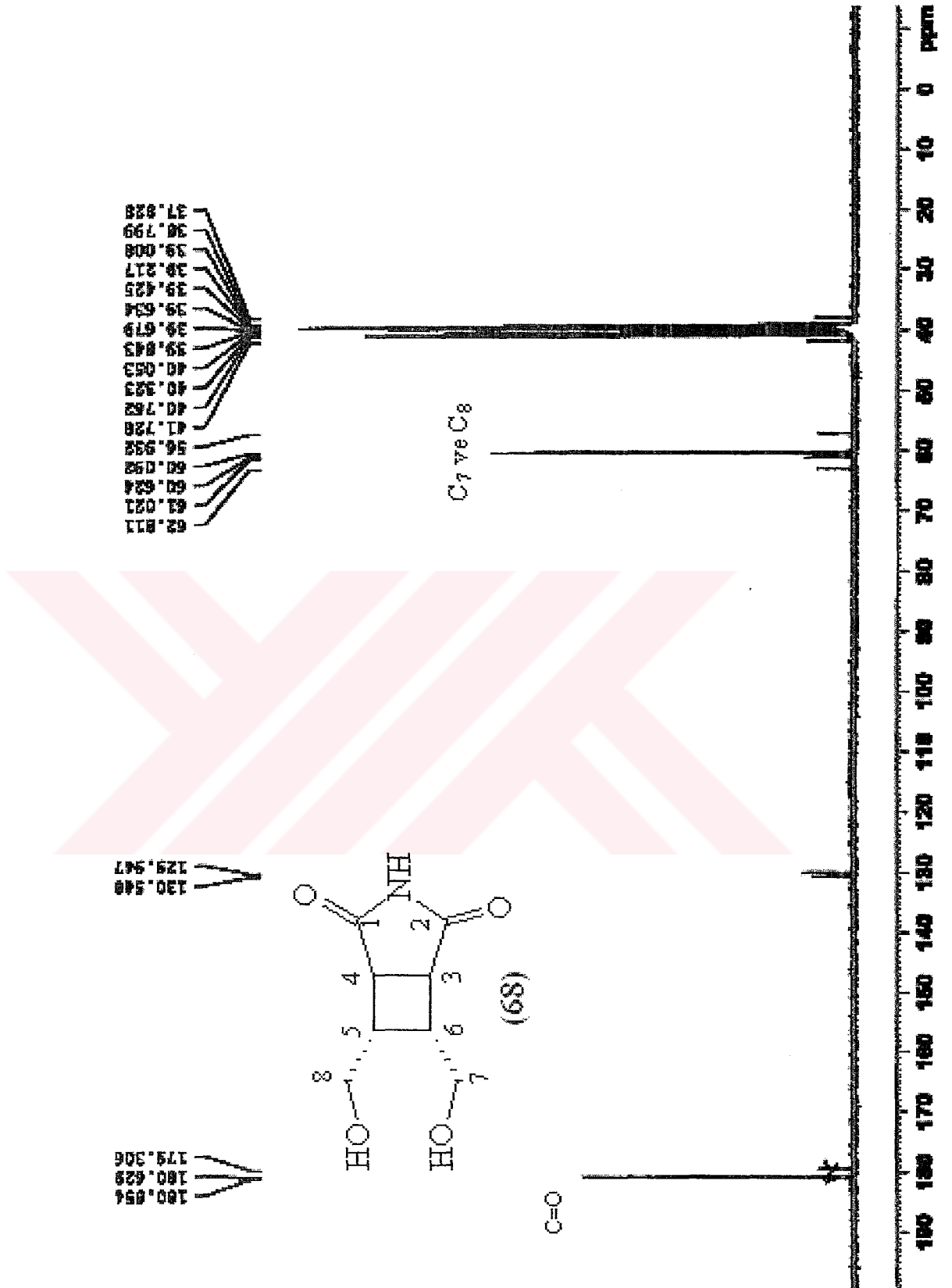
EK 10: Bisiklik Maleimit Türevi (68)'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



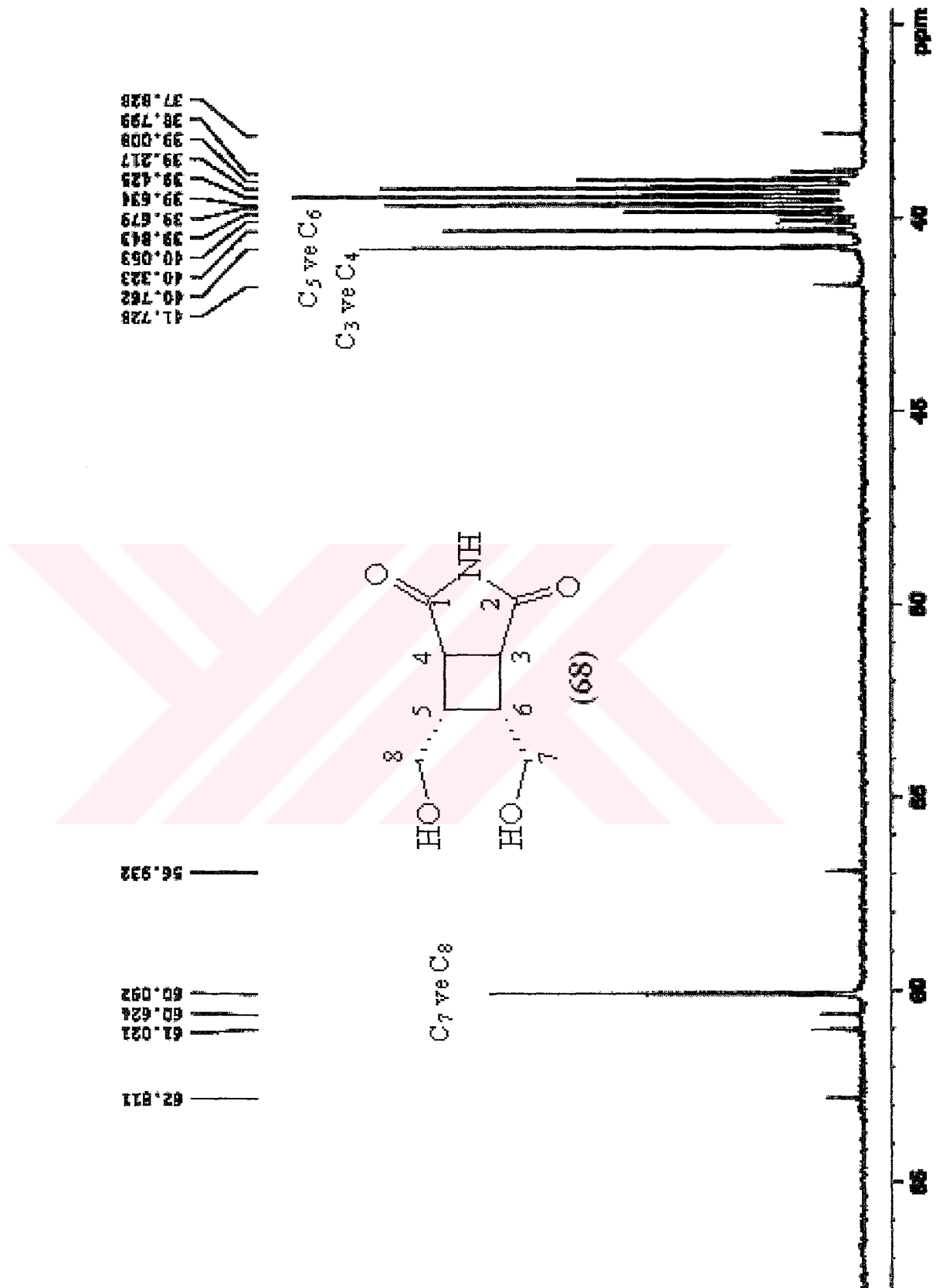
EK 10. 1: Bisiklik Maleimit Türevi (68)'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (Açılmış hali)



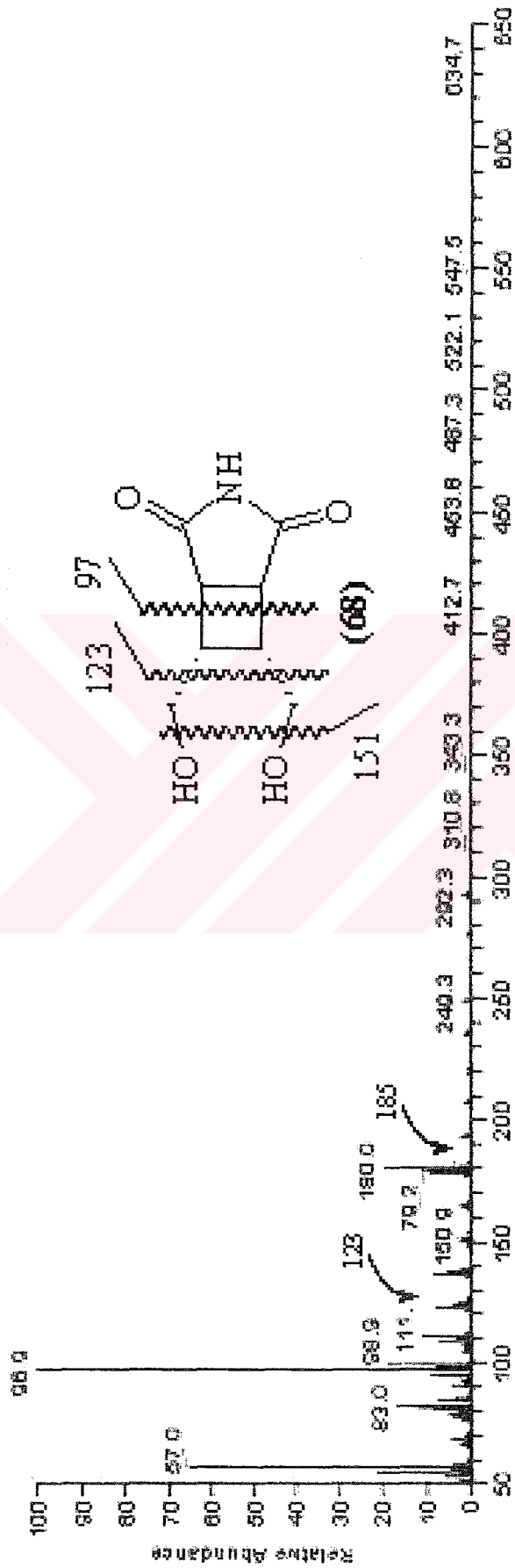
EK 11: Bisiklik Maleimit Türevi (68)'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)



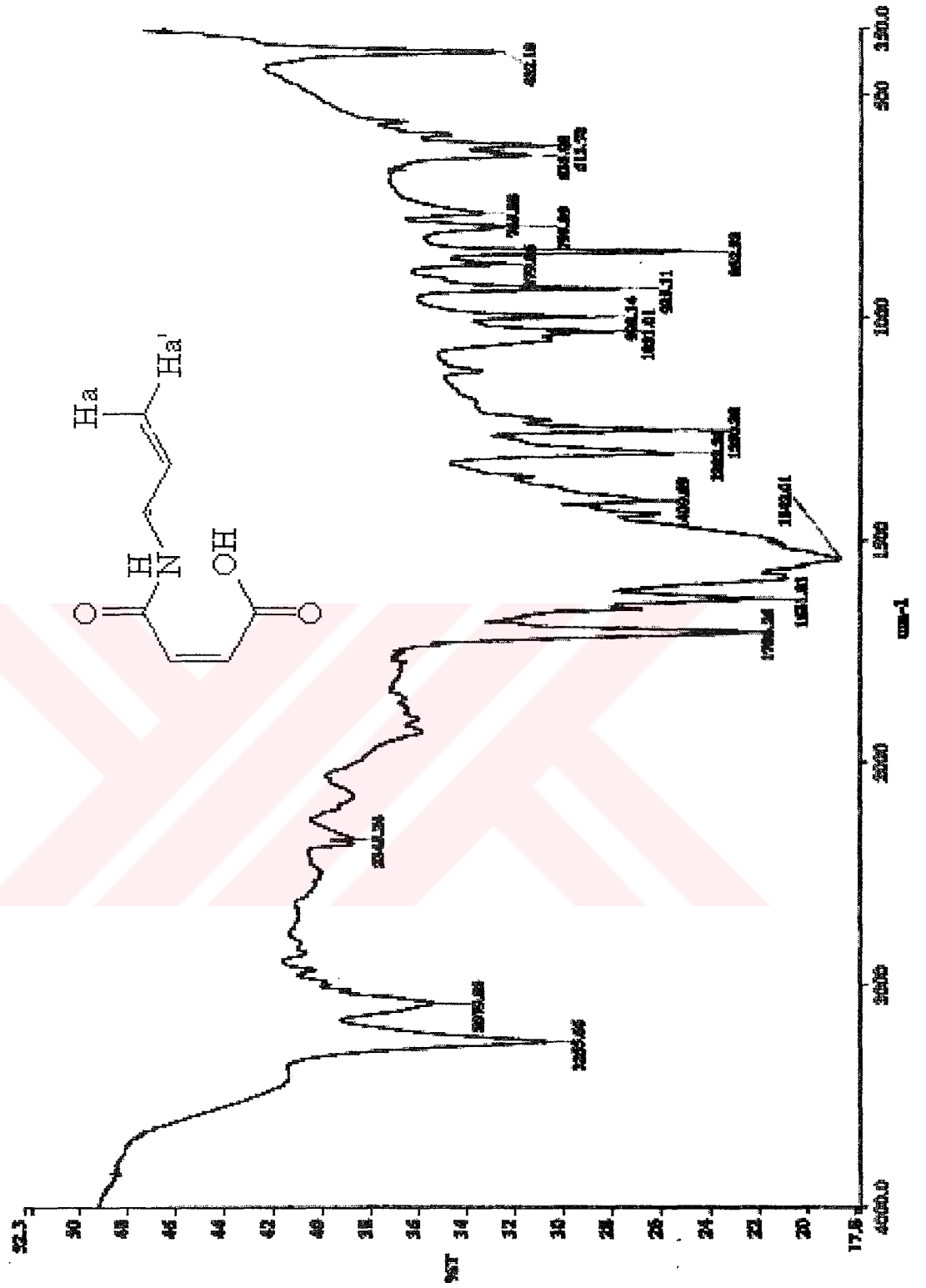
EK 11. 1: Bisiklik Maleimit Türevi (68)'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Açılmış hali)  
(Eşleşmemiş)



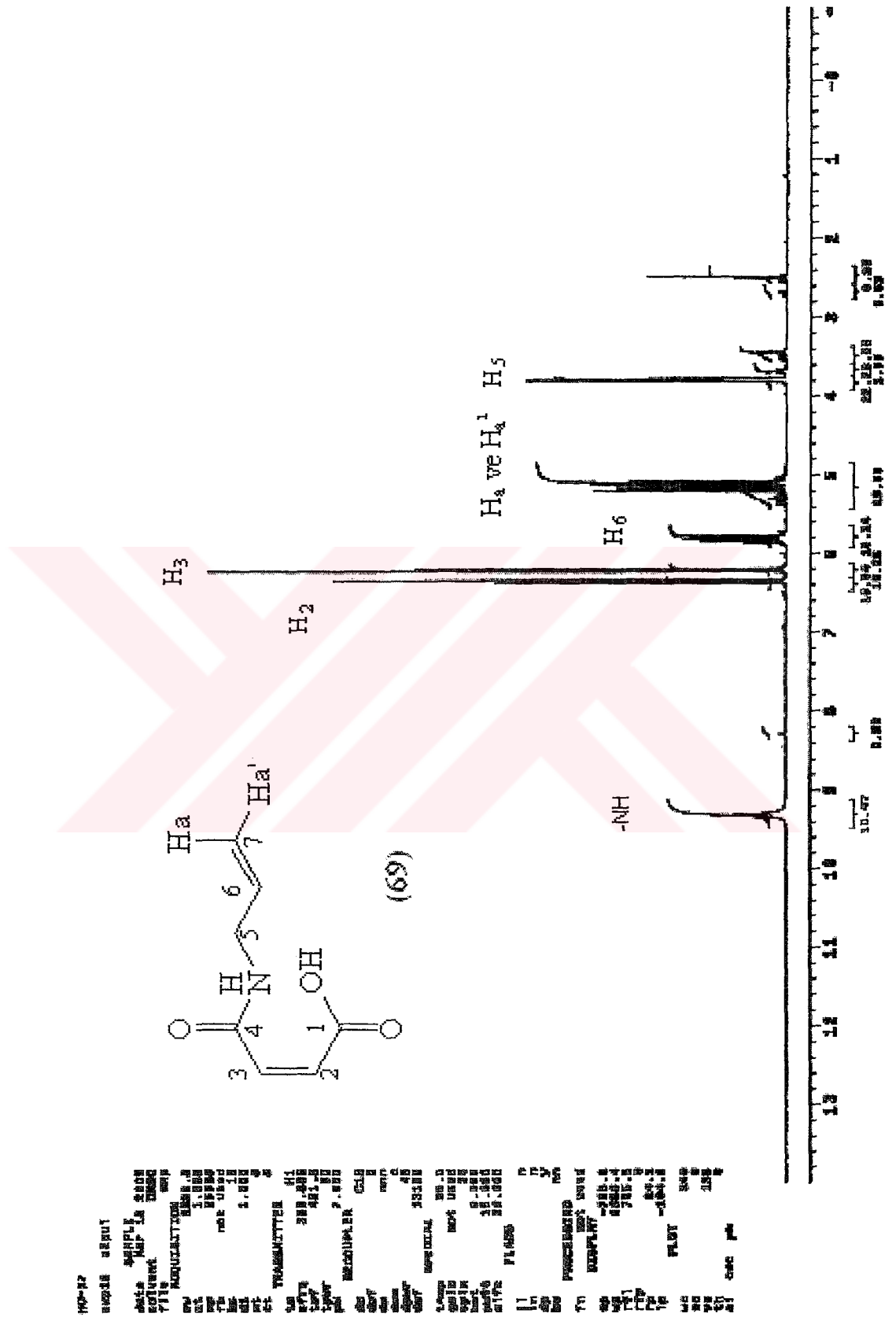
# EK 12: Bisiklik Maleimit Türevi (68)'nin MS Spektrumu



EK 13: *N*-Alil Maleamik Asit (69)'in FT-IR Spektrumu



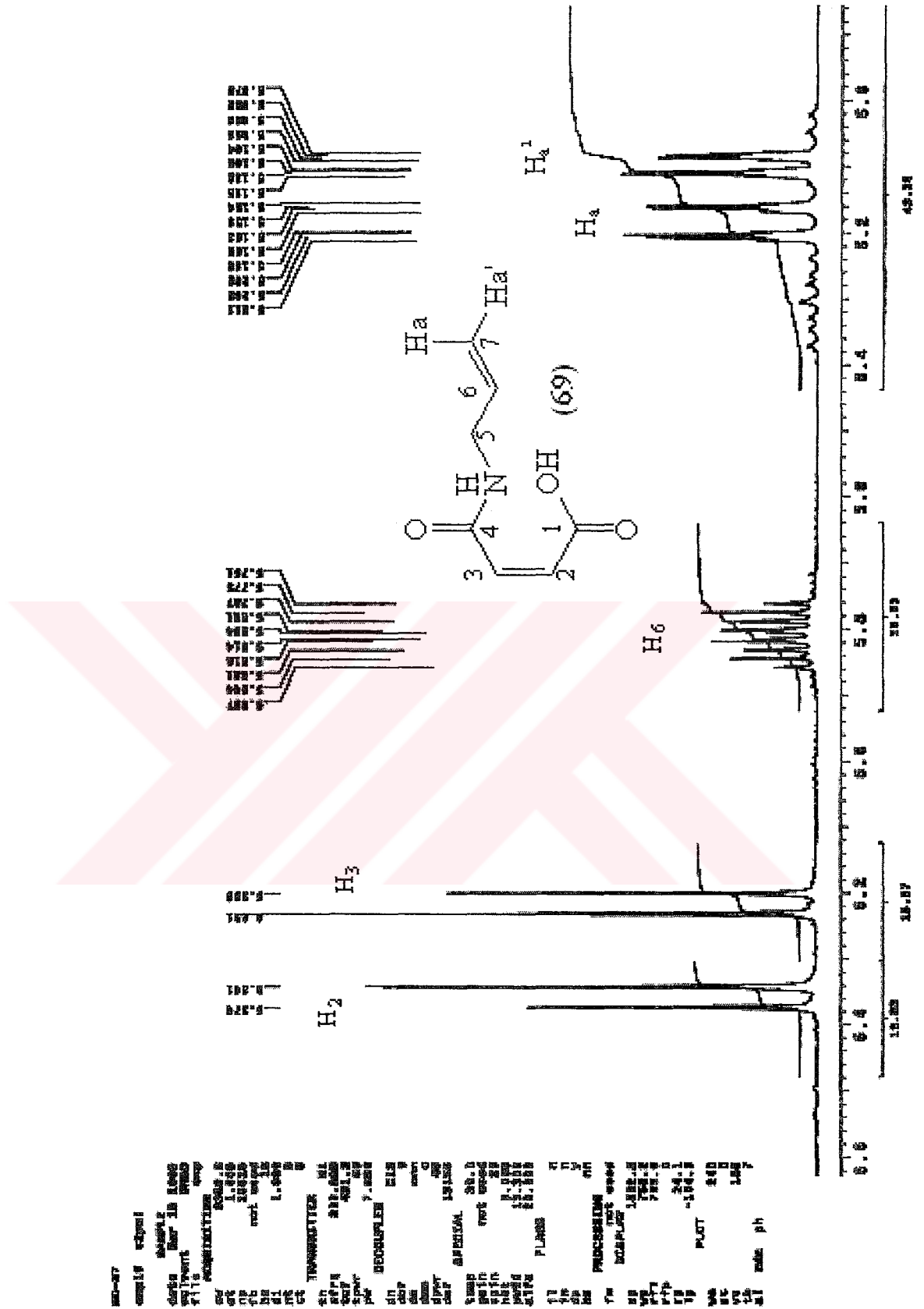
EK 14: *N*-Alil Maleamik Asit (69)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



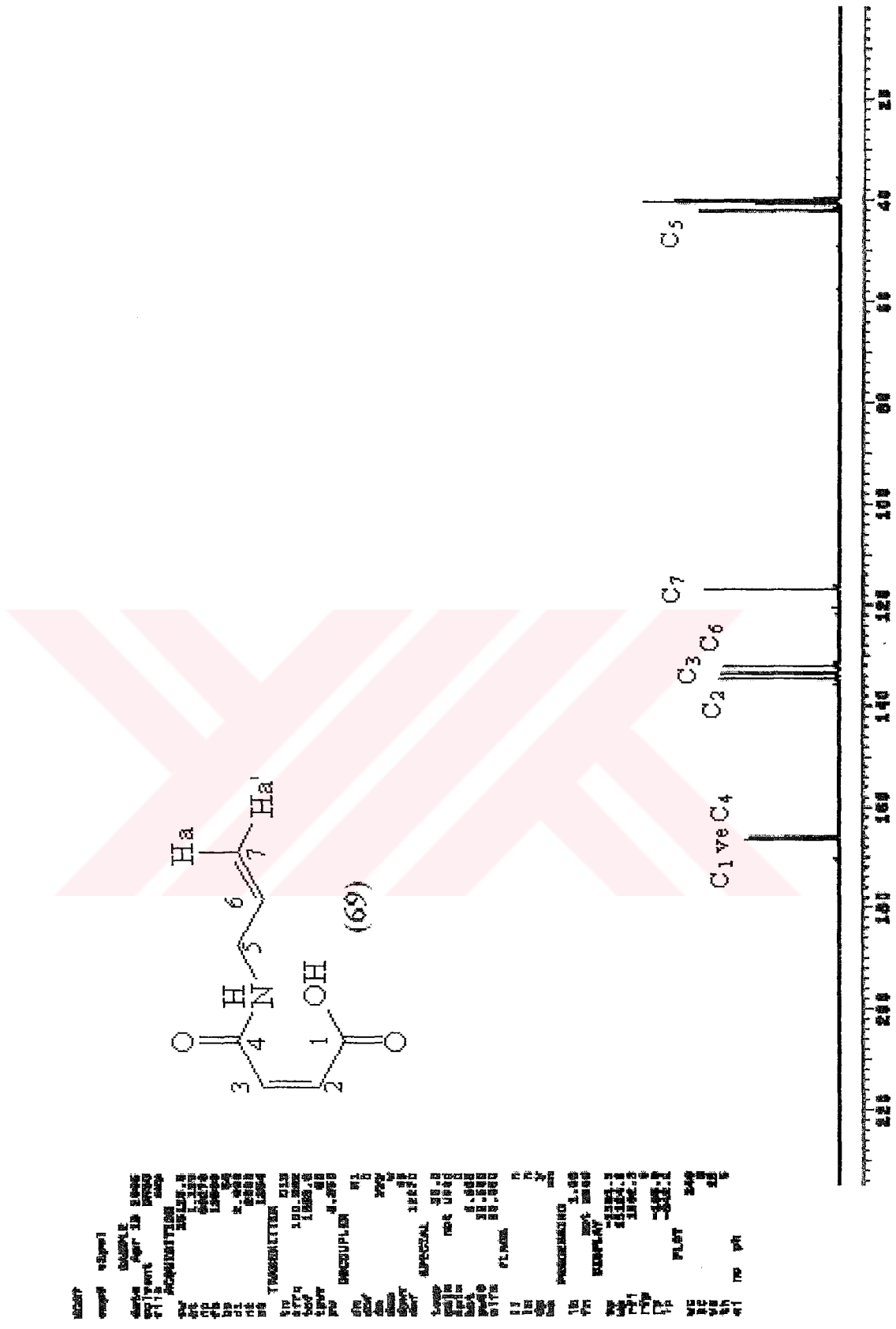




EK 14. 2: *N*-Alil Maleamik Asit (69)'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu (Açılmış hali-2)

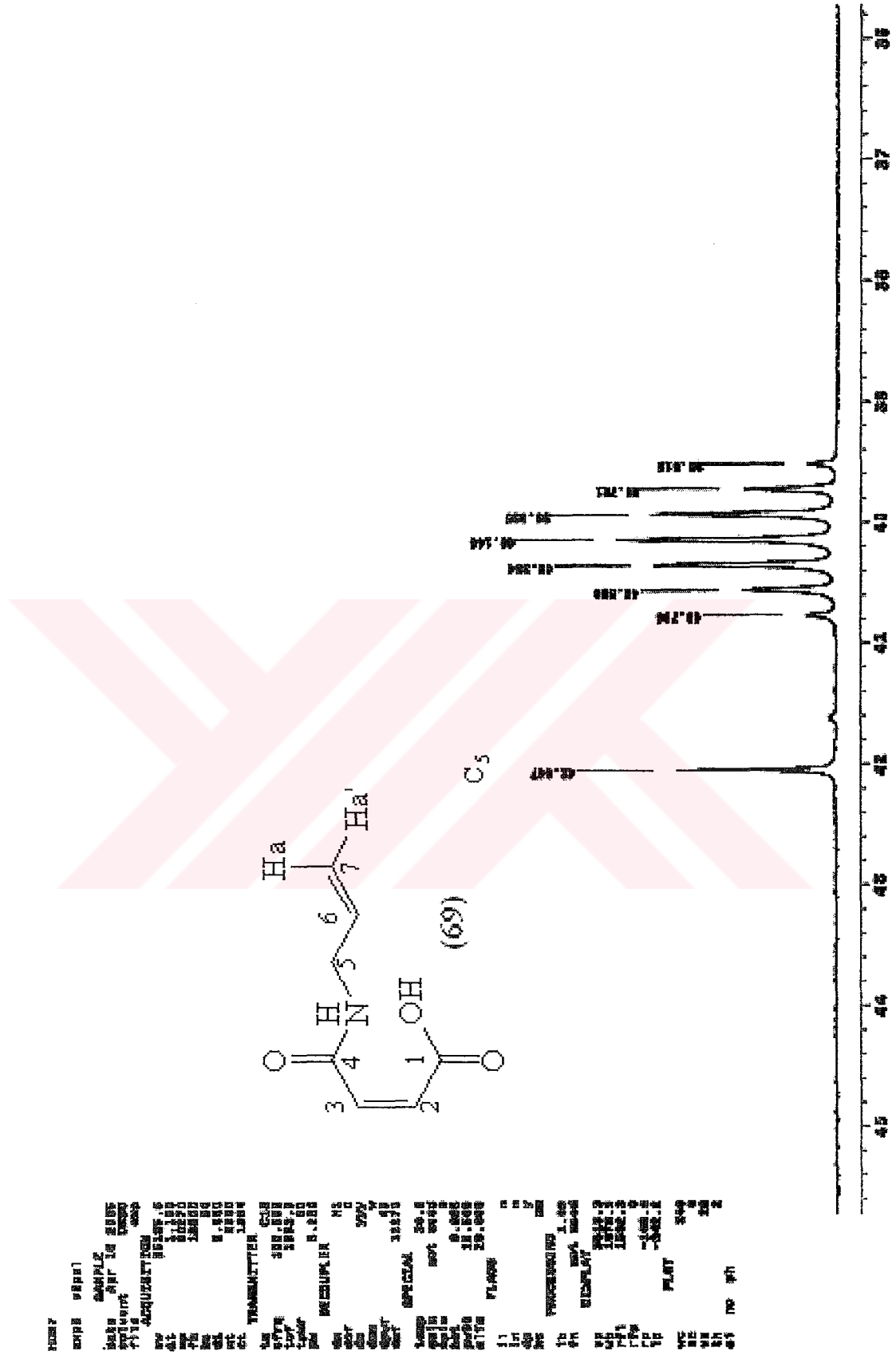


EK 15: *N*-Alil Maleamik Asit (69)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)





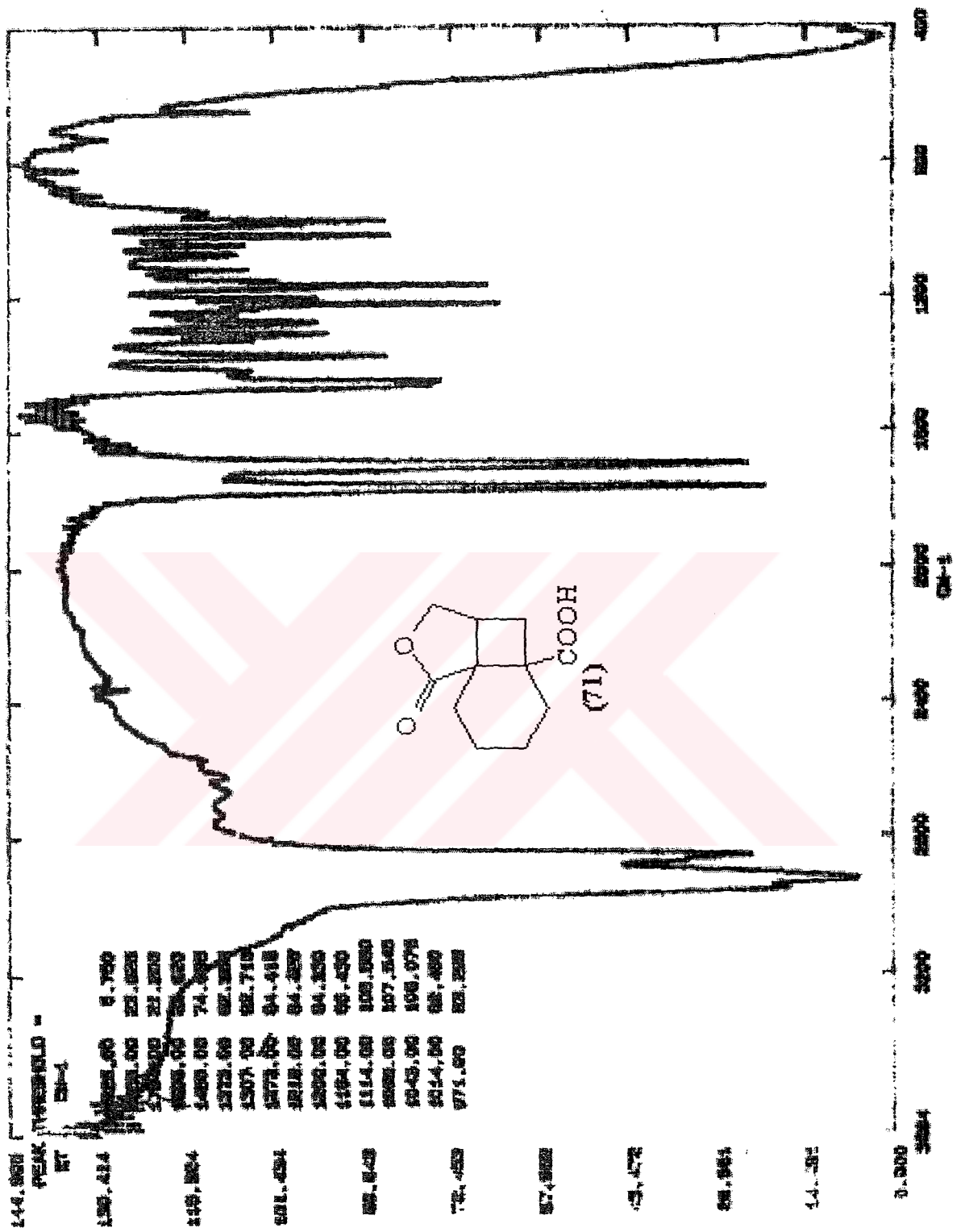
EK 15. 2: *N*-Alil Maleamik Asit (69)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Açılmış hali-2)



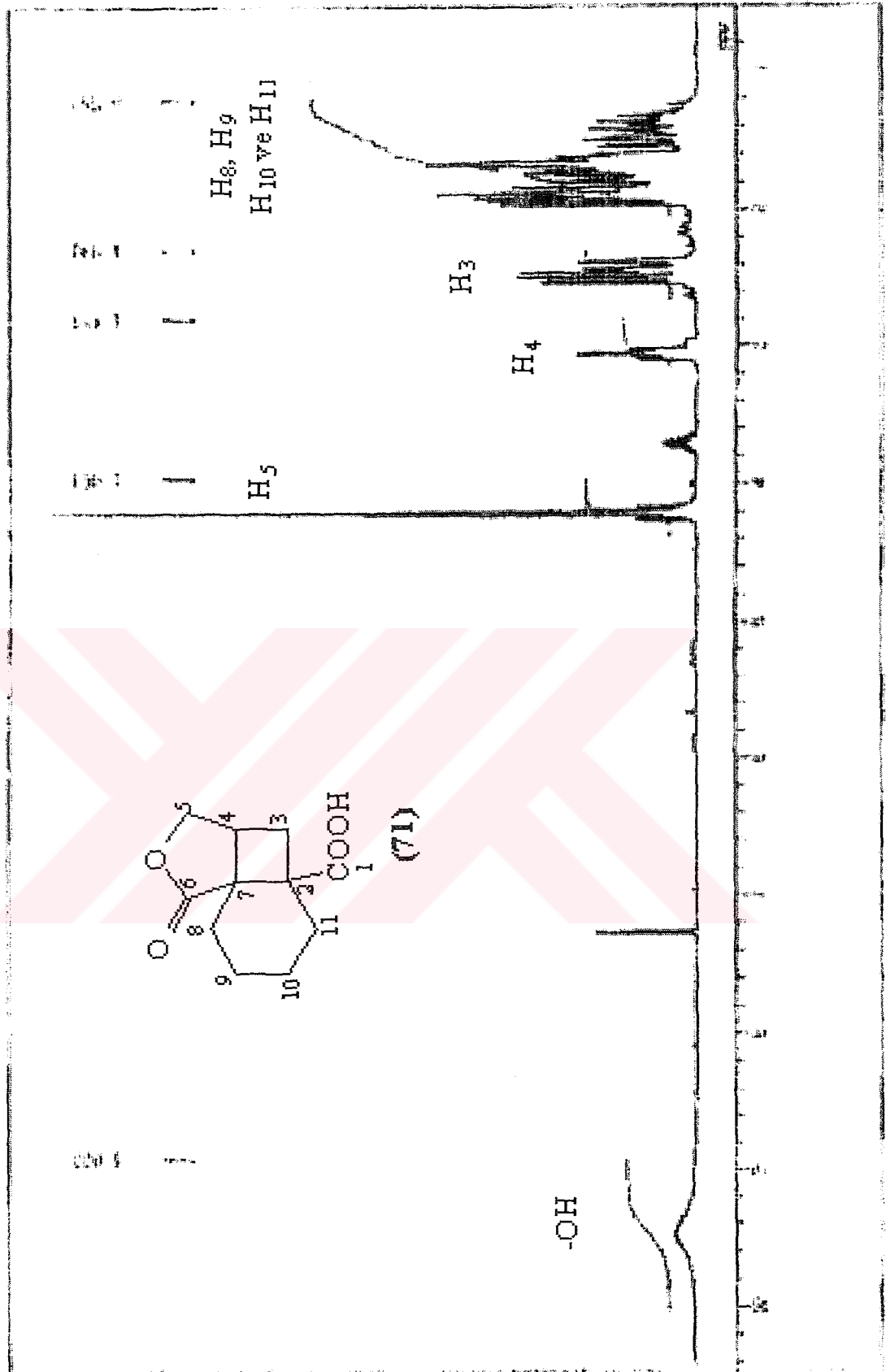
EK 16: N-Allil Maleamik Asit (69)'in MS Spektrumu



EK 17: Trisiklik Lakton (71)'un FT-IR Spektrumu

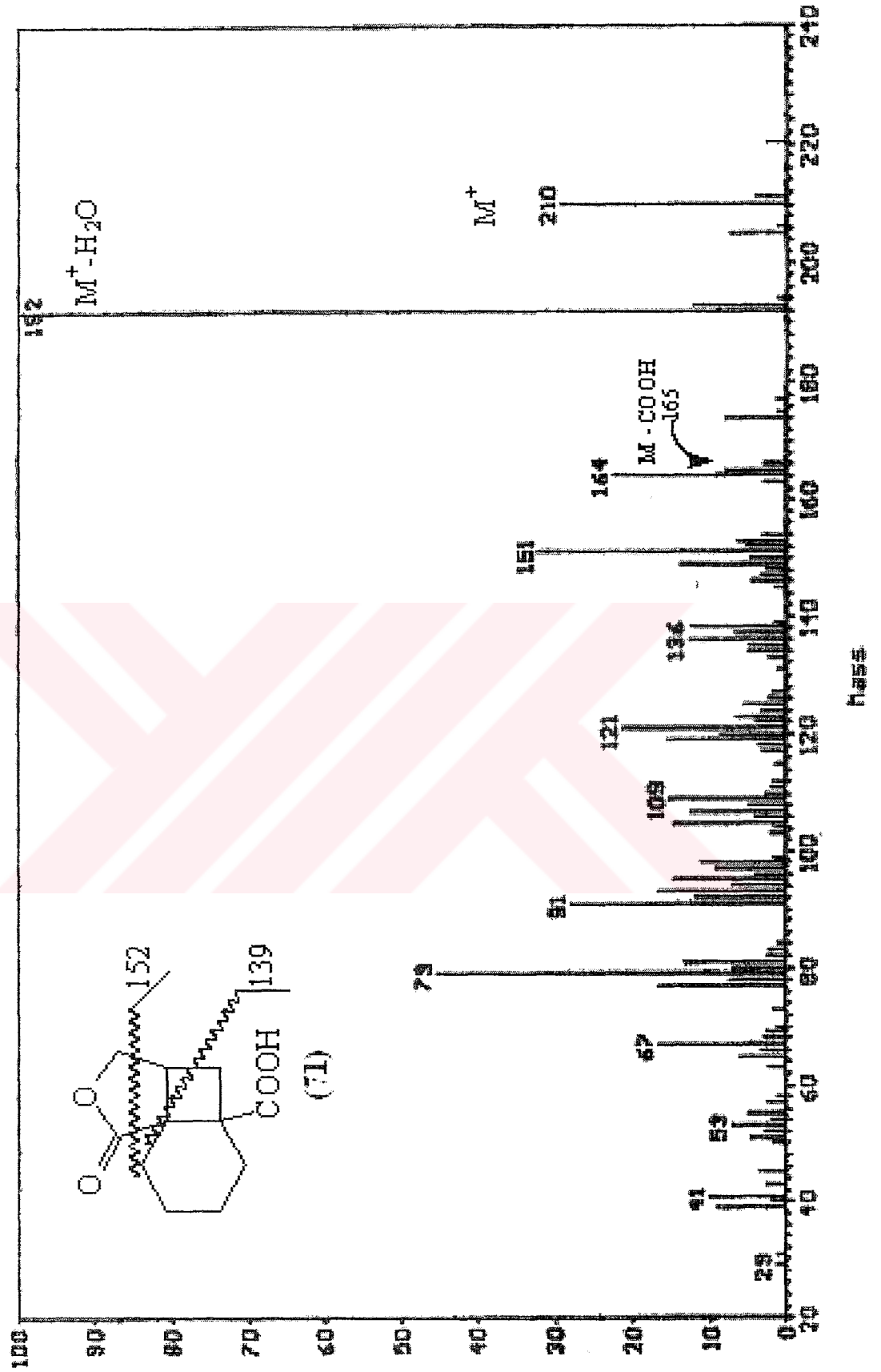


EK 18: Trisiklik Lakton (71)'un  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

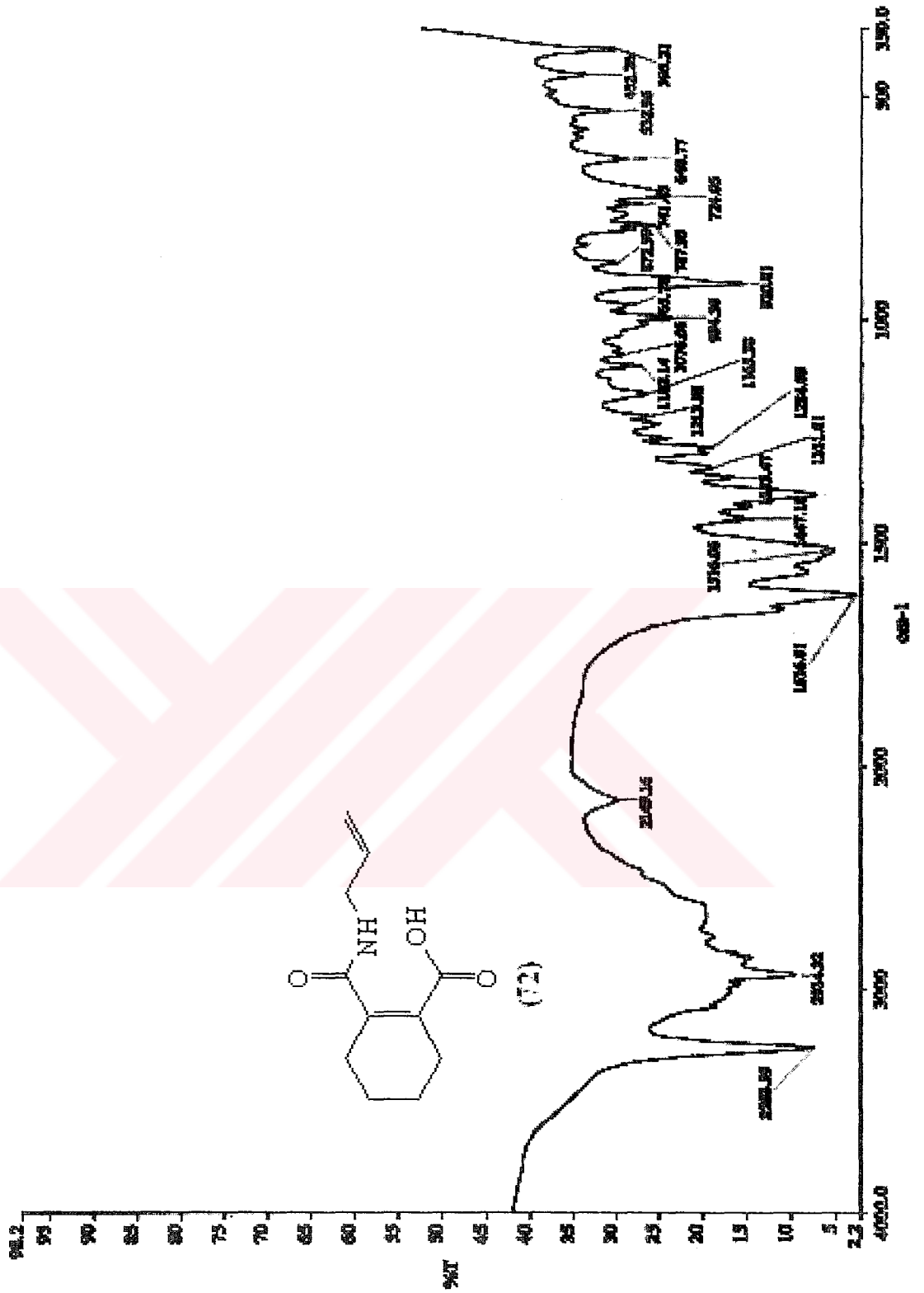




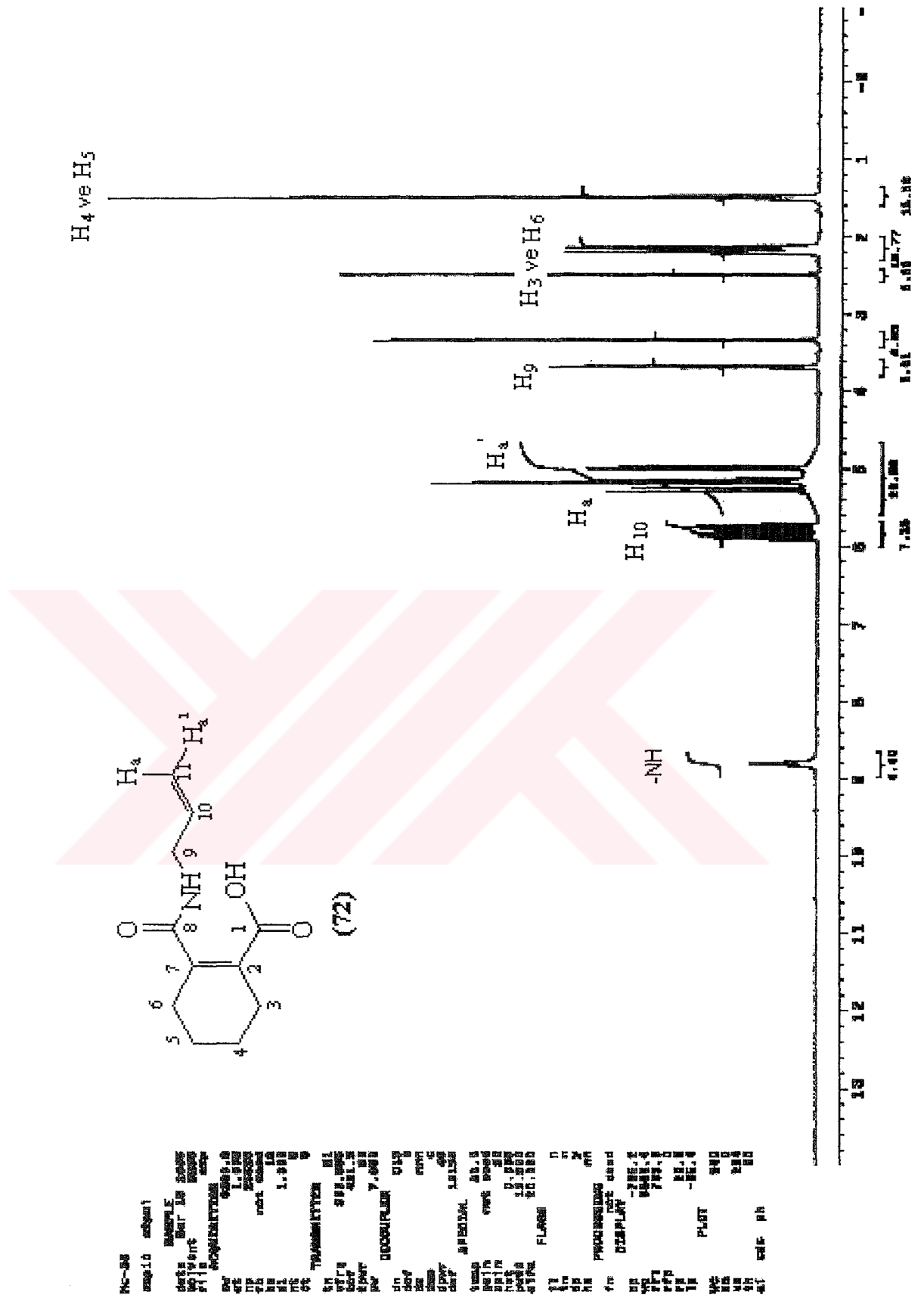
# EK 19: Trisiklik Lakton (71)'un MS Spektroskopisi



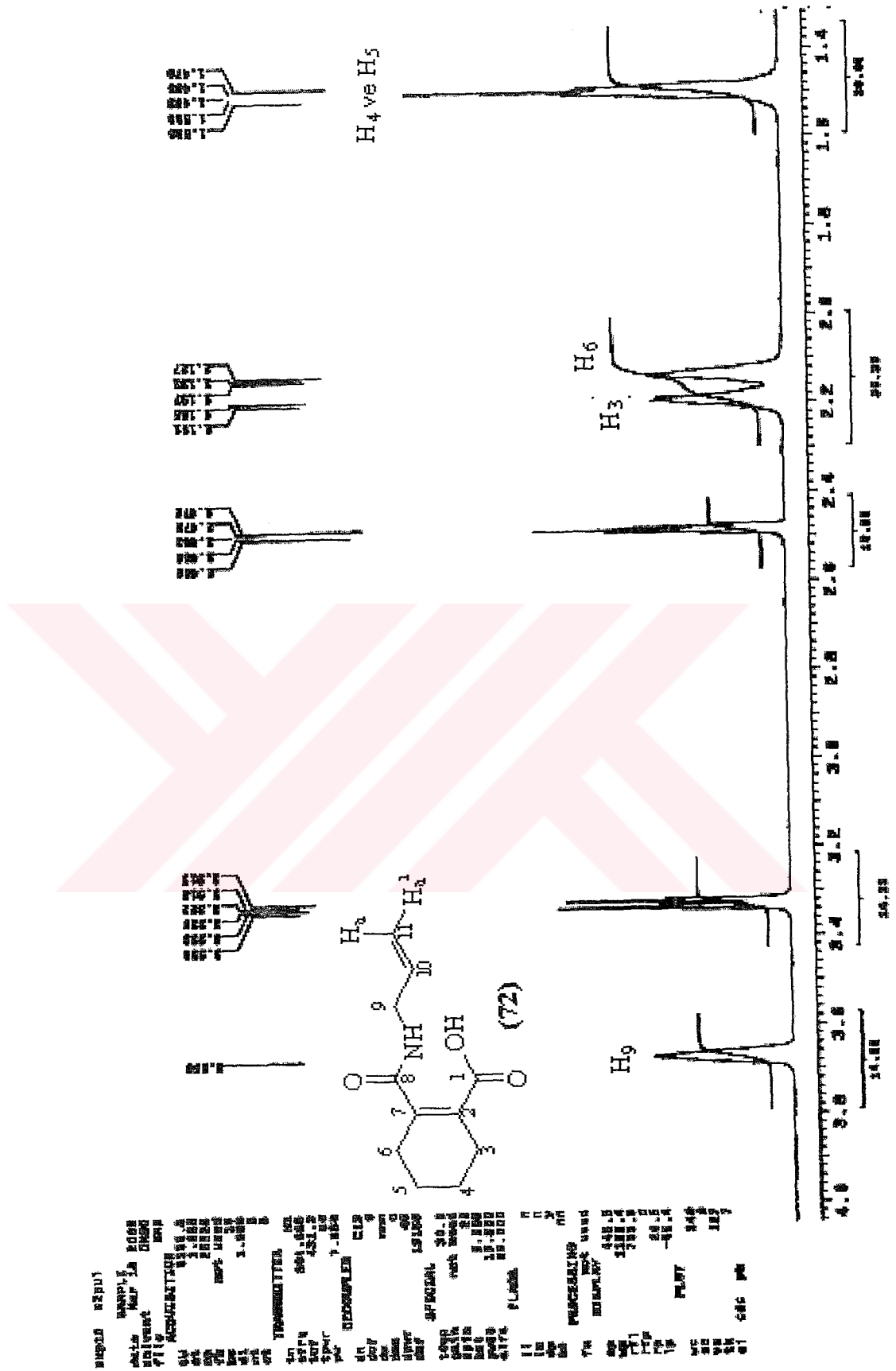
EK 20: N-Allil-3,4,5,6-tetrahidroftalamik Asit (72)'in FT-IR Spektrumu



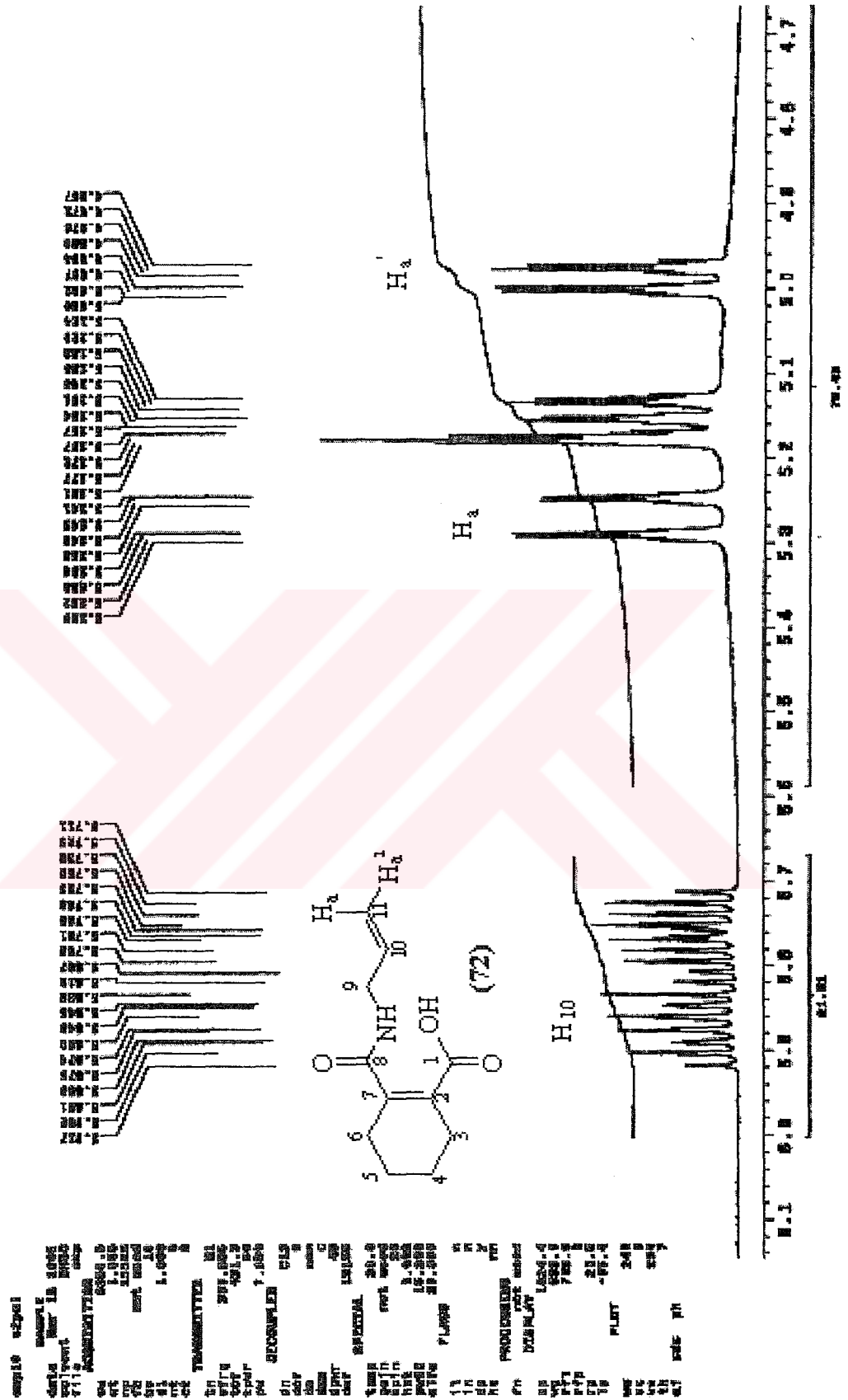
EK 21: *N*-Alil-3,4,5,6-tetrahidroftalamik Asit (72)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



EK 21. 1: *N*-Alil-3,4,5,6-tetrahidroftalamik Asit (72)'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Açılmış hali-1)

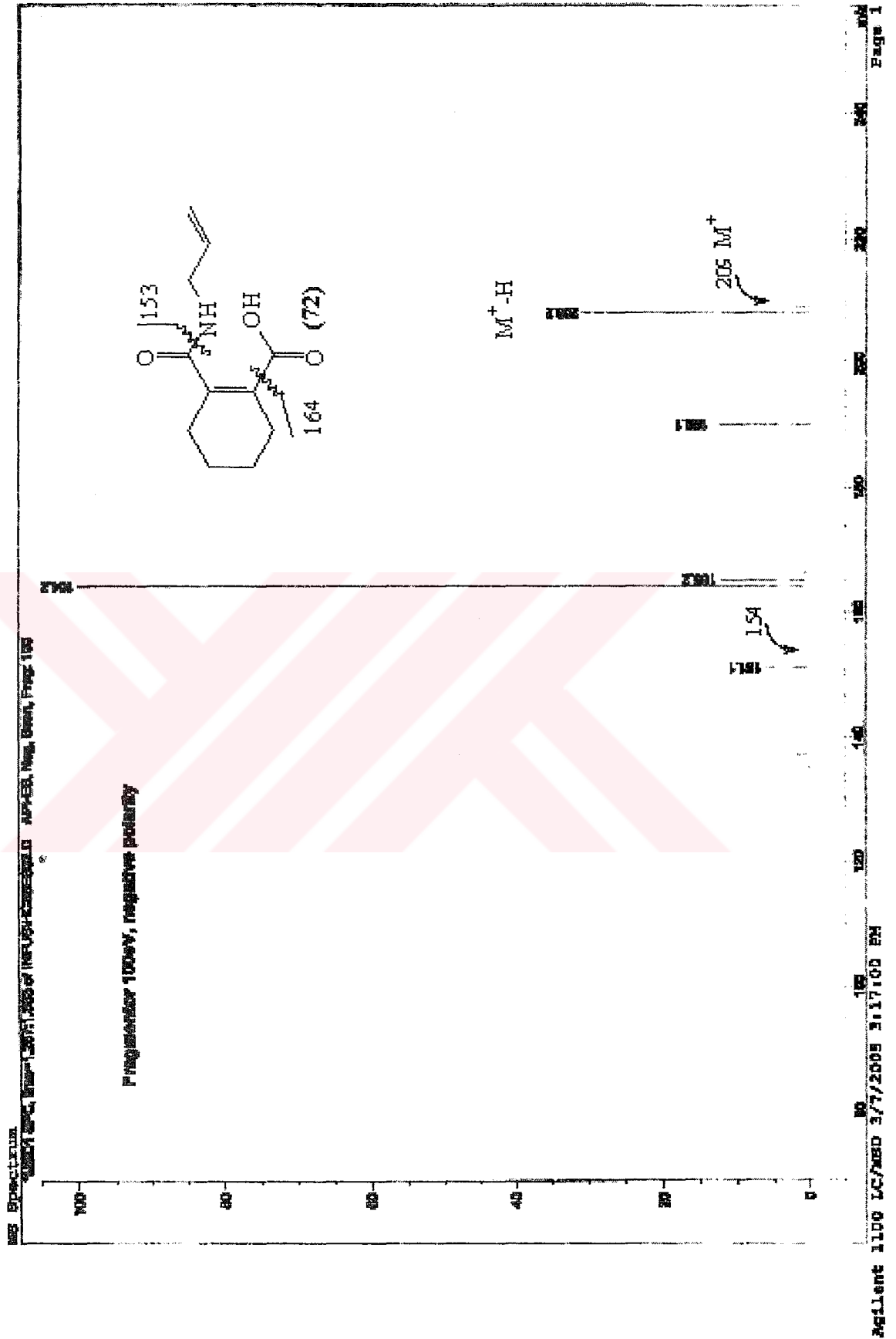


EK 21. 2: *N*-Alil-3,4,5,6-tetrahidroftalamik Asit (72)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (Açılmış hali-2)

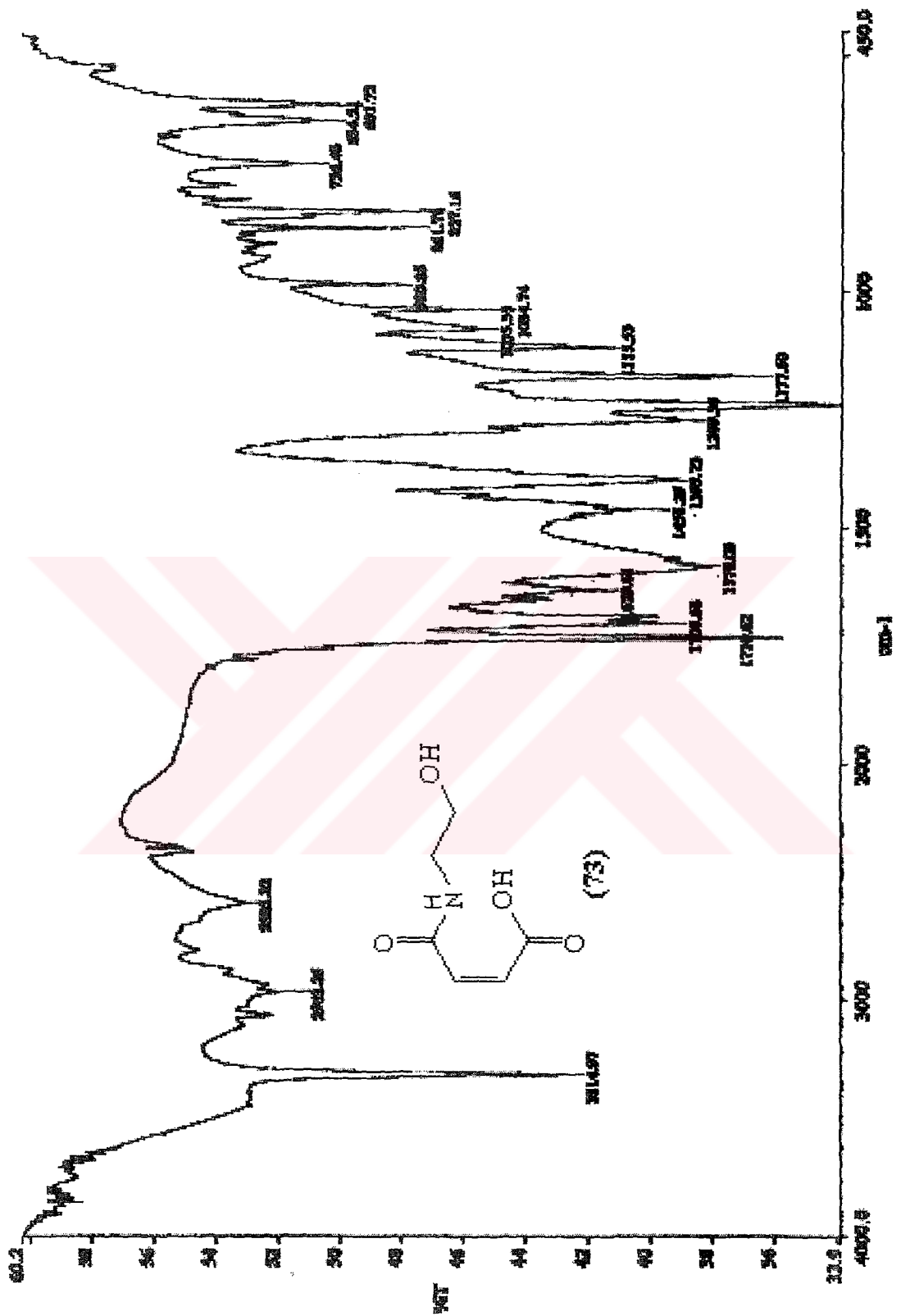




EK 23: N-Alil-3,4,5,6-tetrahidroftalamik Asit (72)'in MS Spektrumu

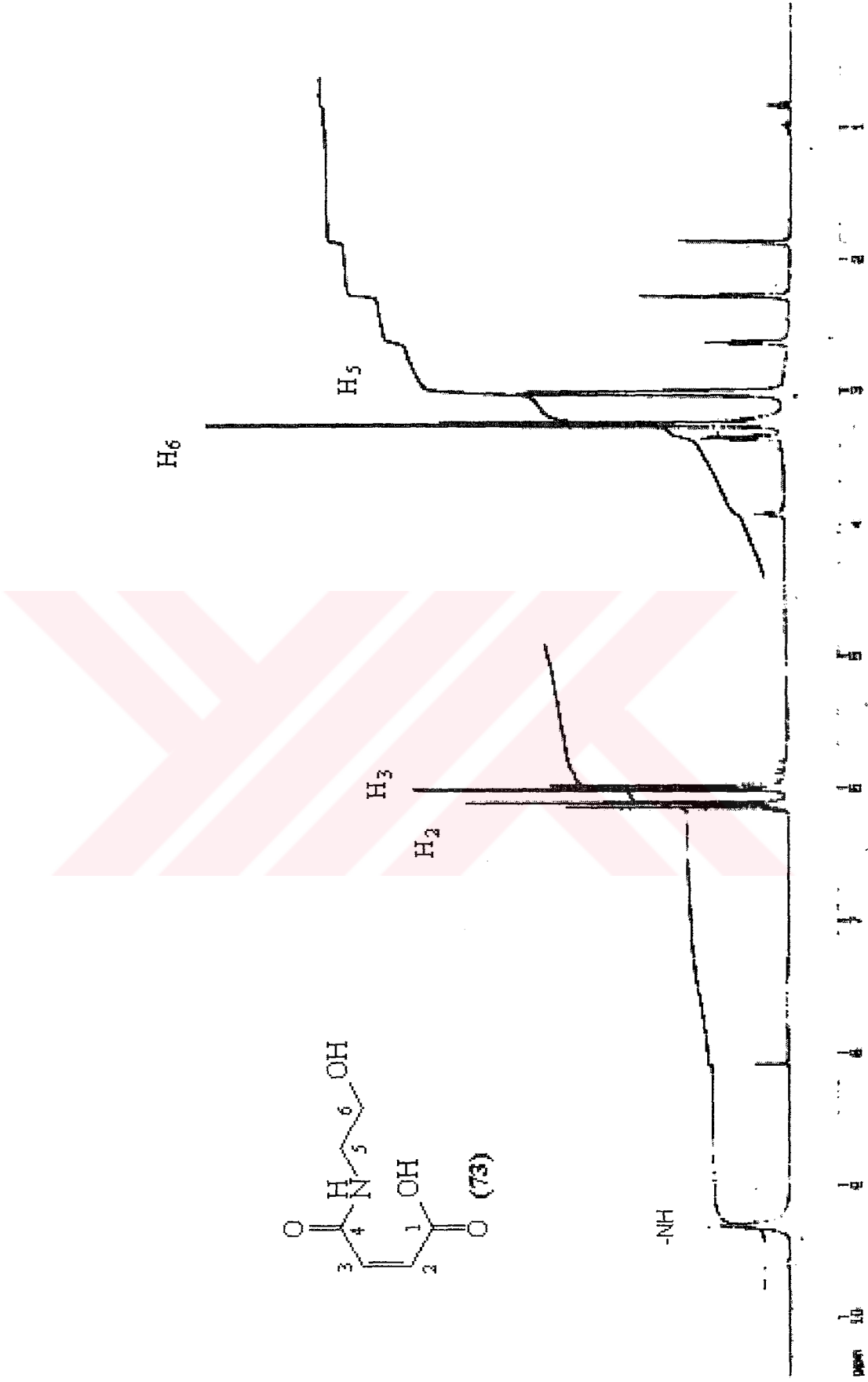


EK 24: N-2-Hidroksietil Maleamik Asit (73)'in FT-IR Spektrumu

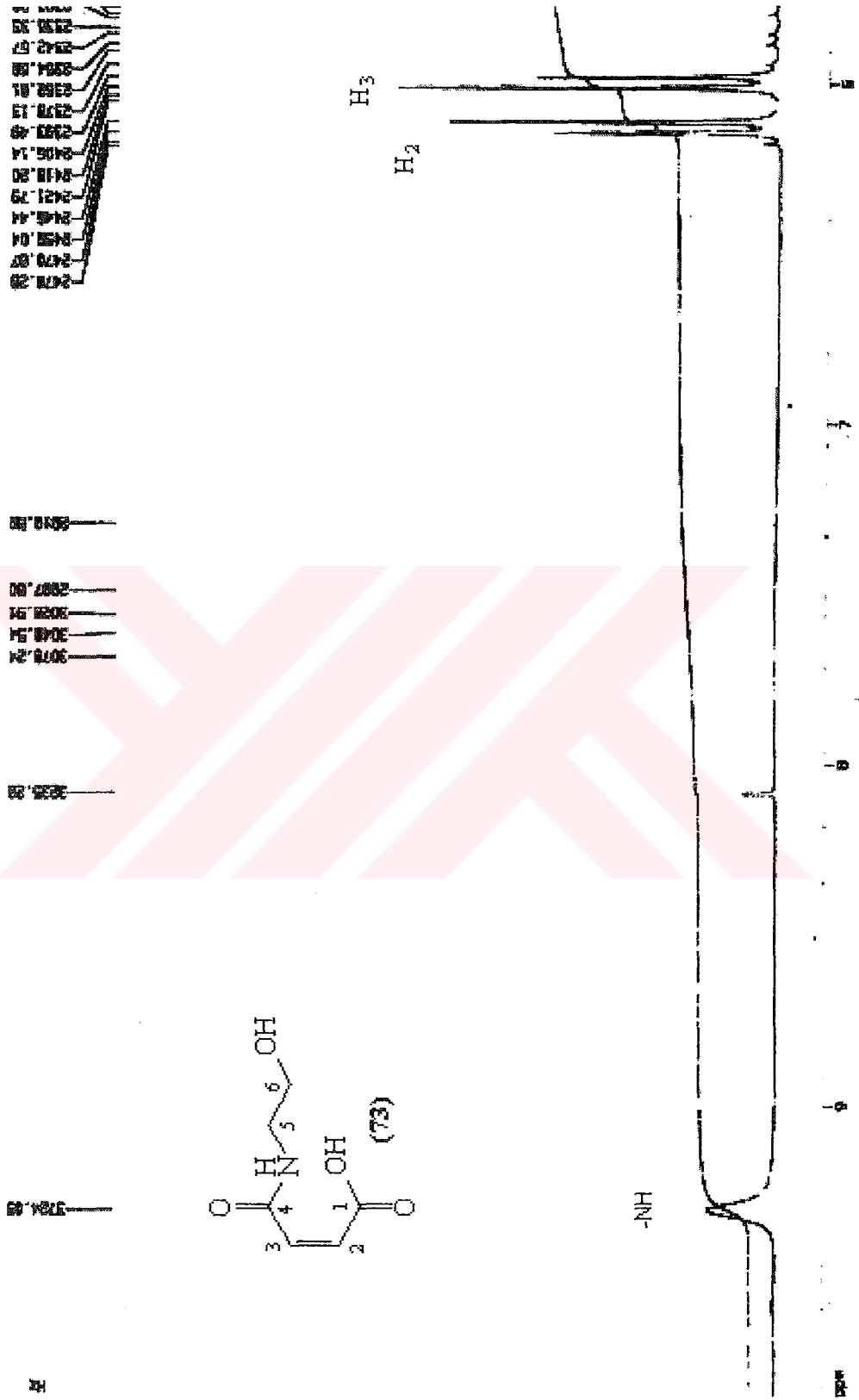




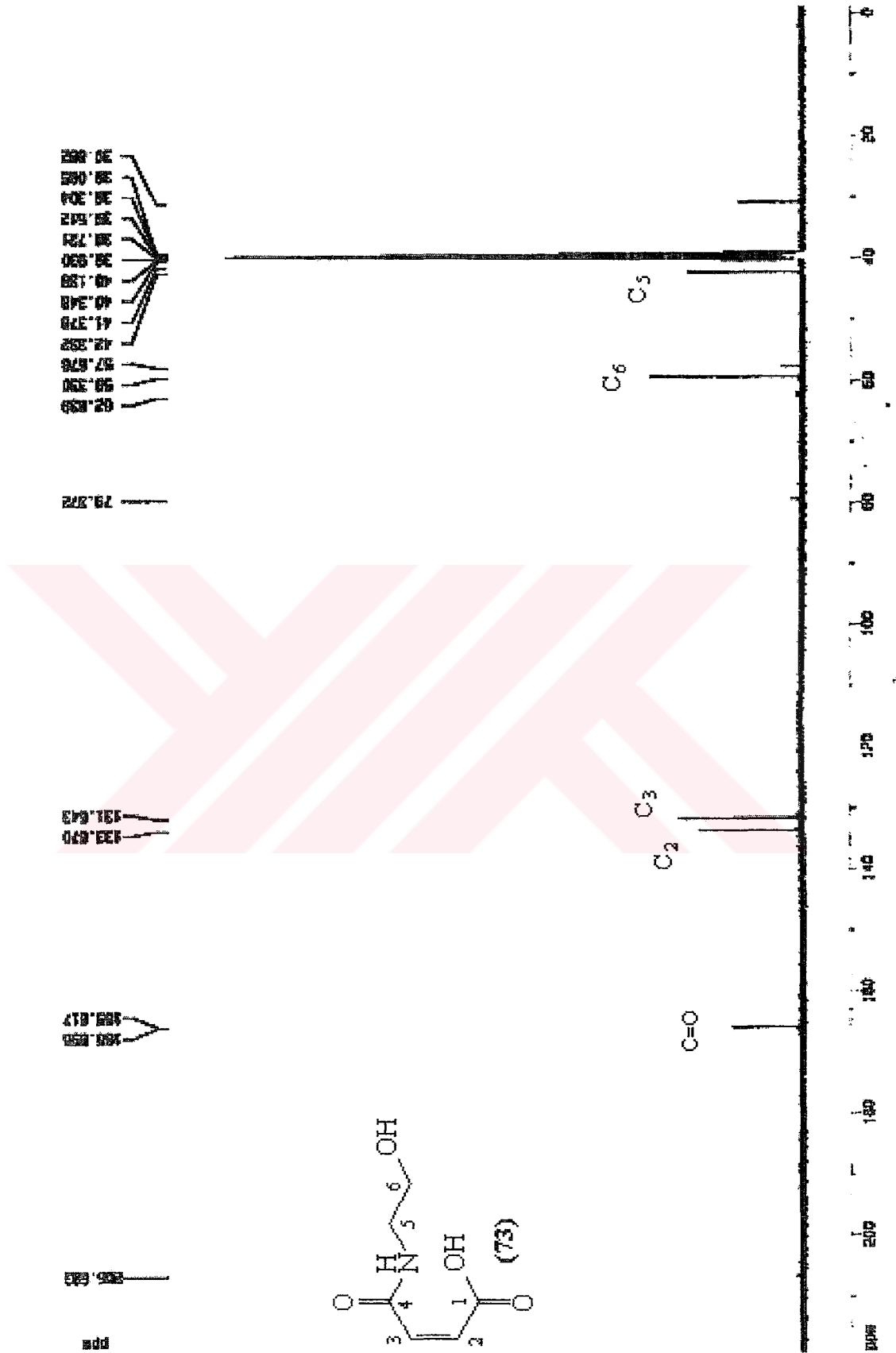
EK 25: N-2-Hidroksietil Maleamik Asit (73)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



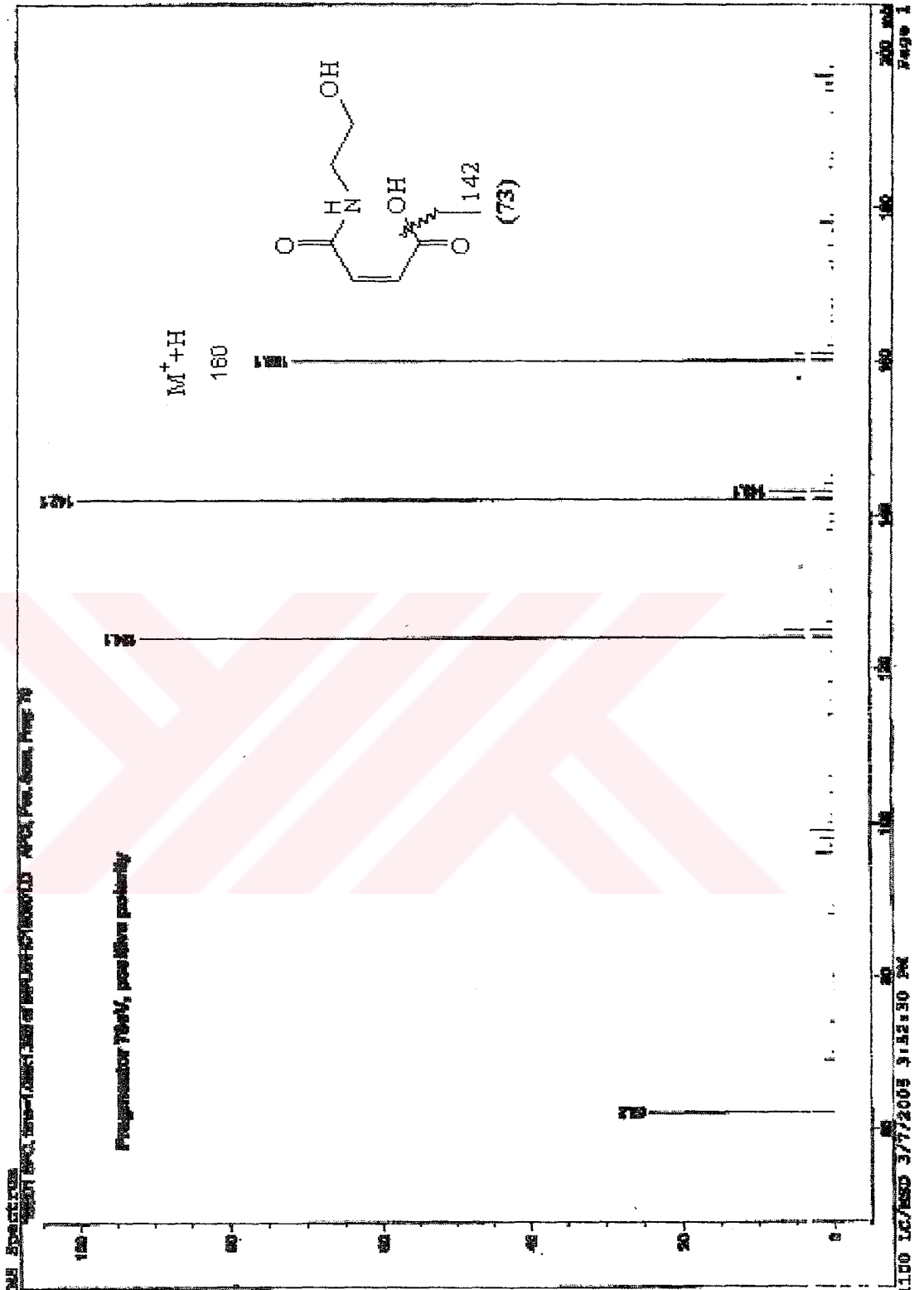
EK 25. 1: N-2-Hidroksietil Maleamik Asit (73)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu (Açılmış hali)



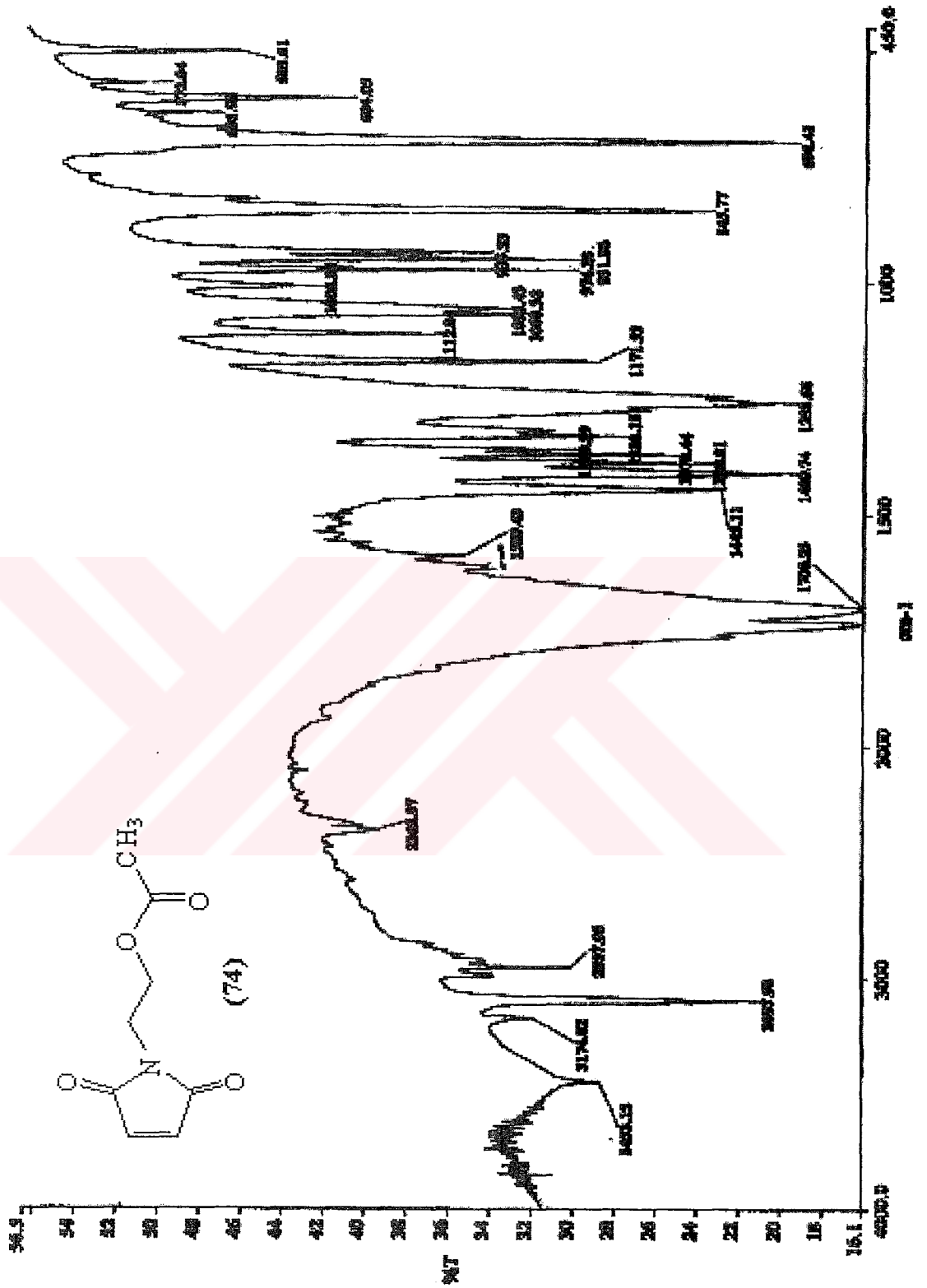
EK 26: N-2-Hidroksietil Maleamik Asit (73)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)



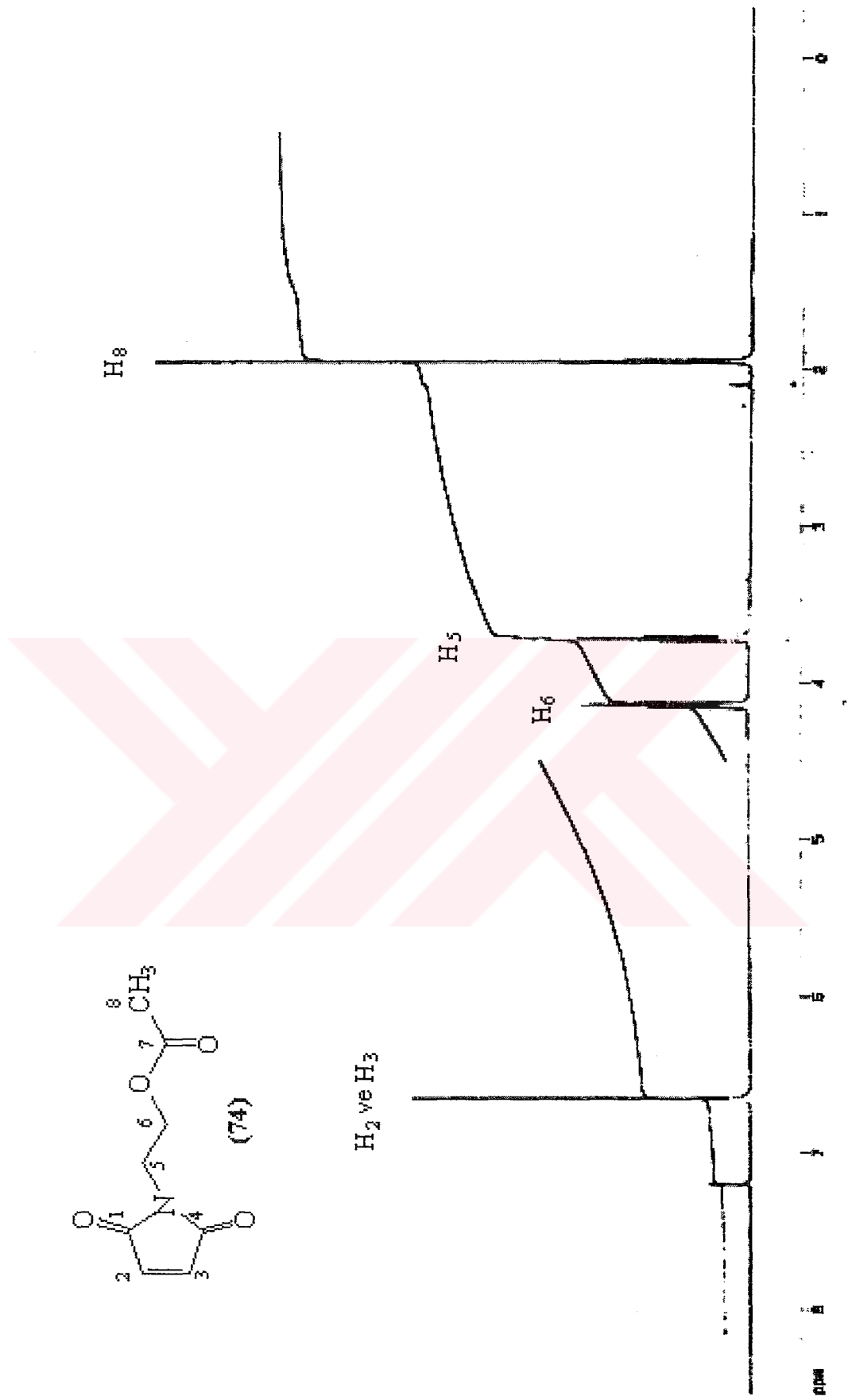
EK 27: N-2-Hidroksietil Maleamik Asit (73)'in MS Spektrumu



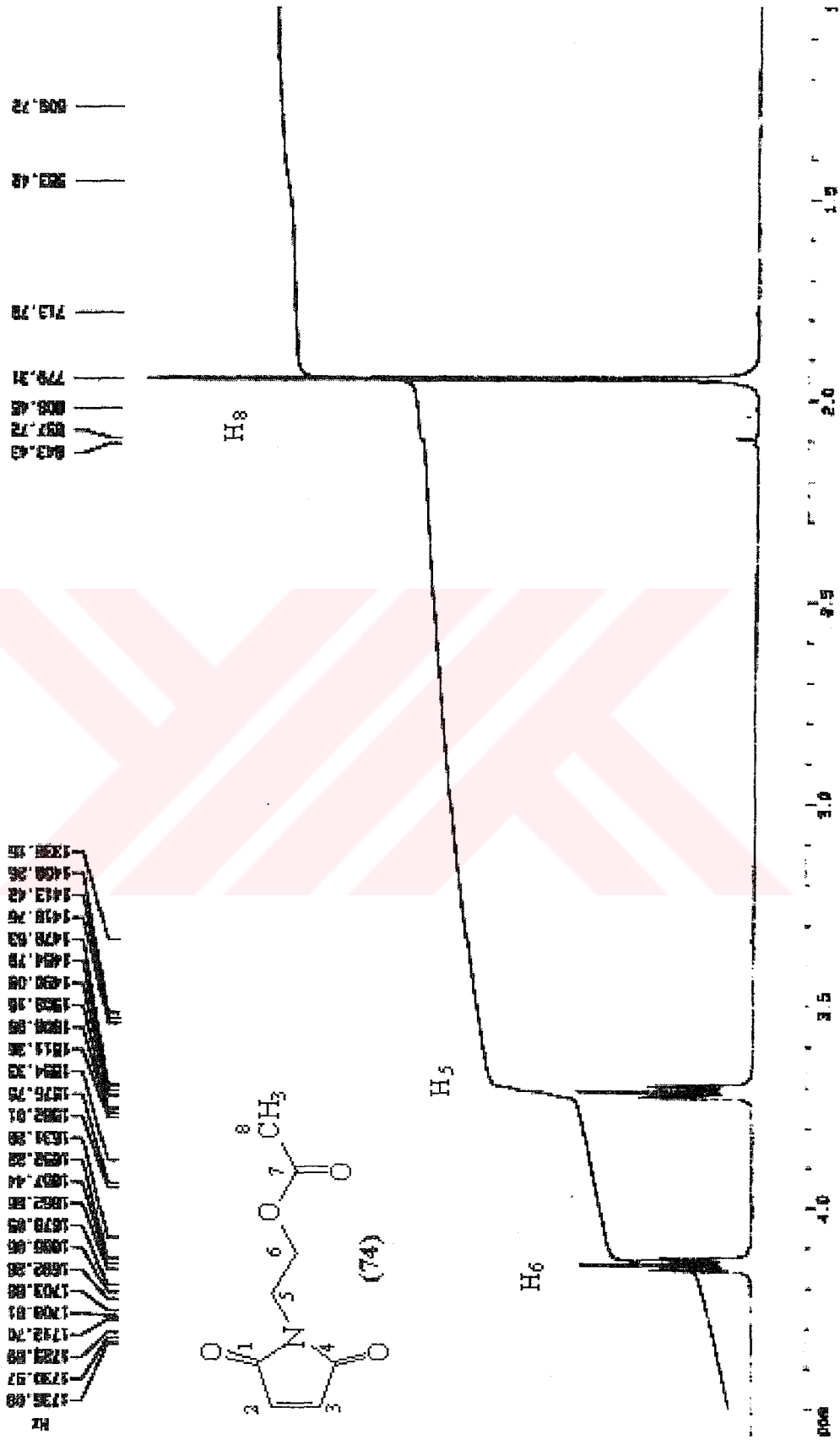
# EK 28: Maleimit Türevi (74)'nin FT-IR Spektrumu



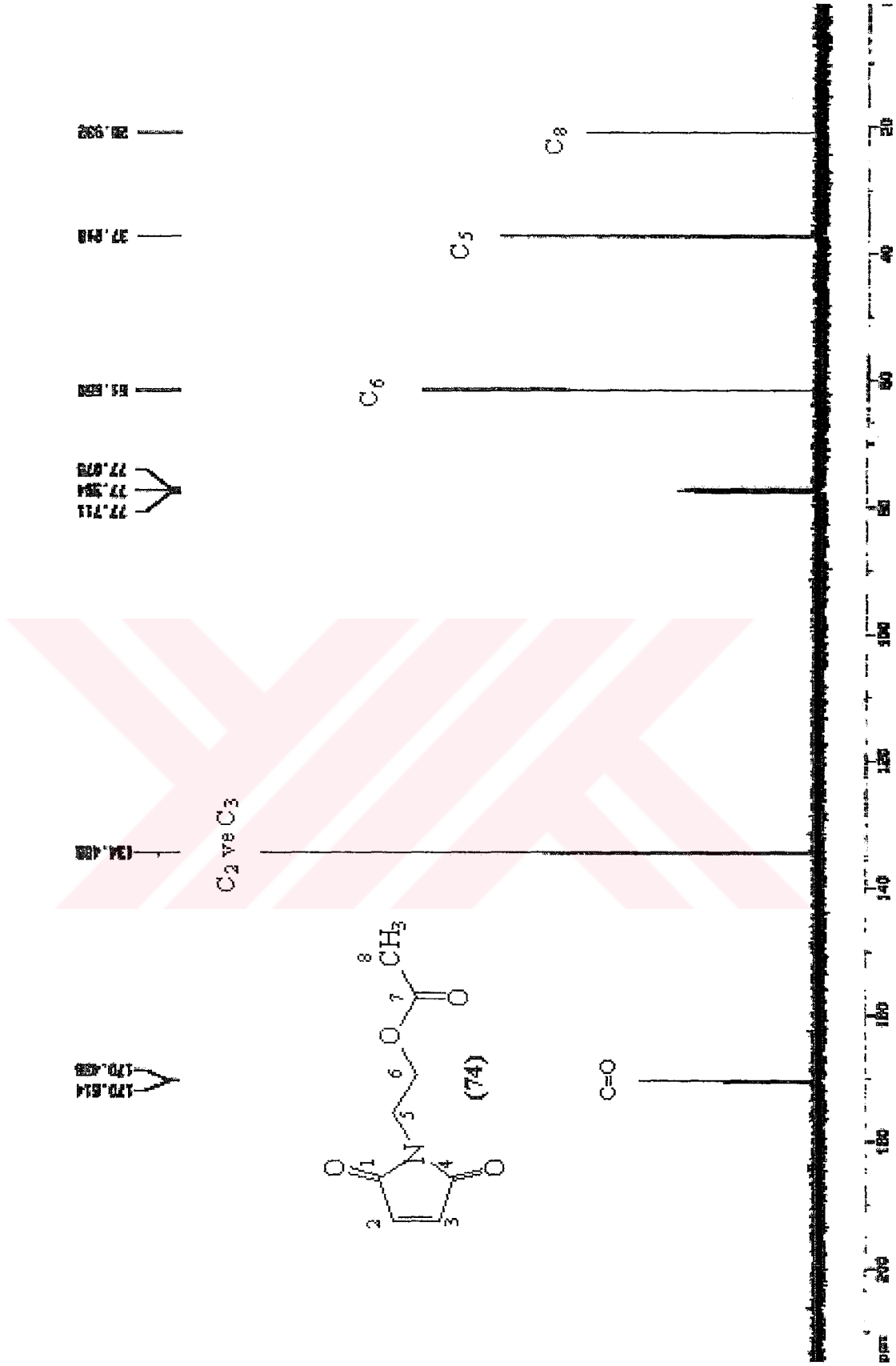
EK 29: Maleimit Türevi (74)'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



EK 29. 1: Maleimit Türevi (74)'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Açılmış hali)

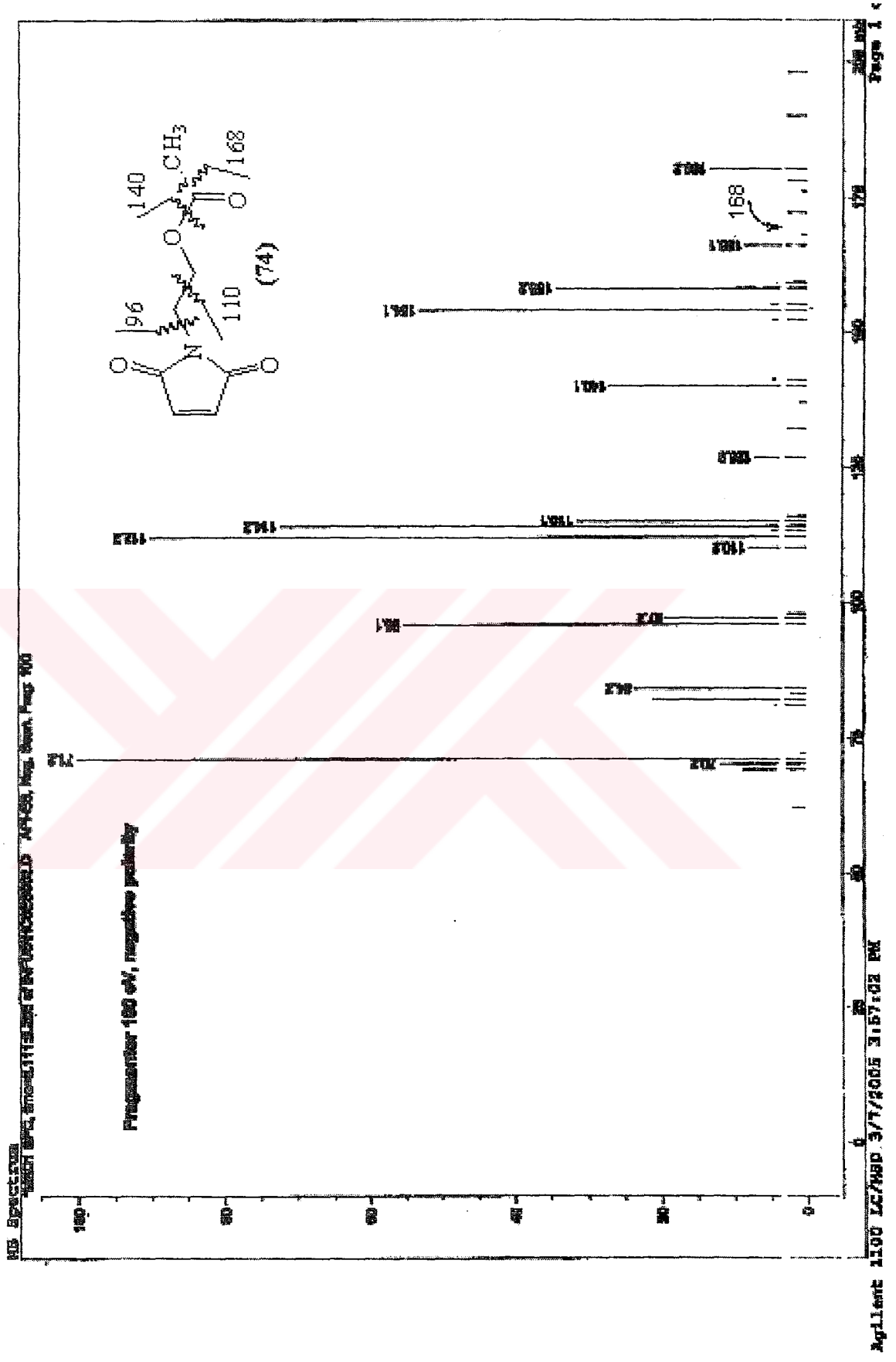


# EK 30: Maleimit Türevi (74)'nin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)

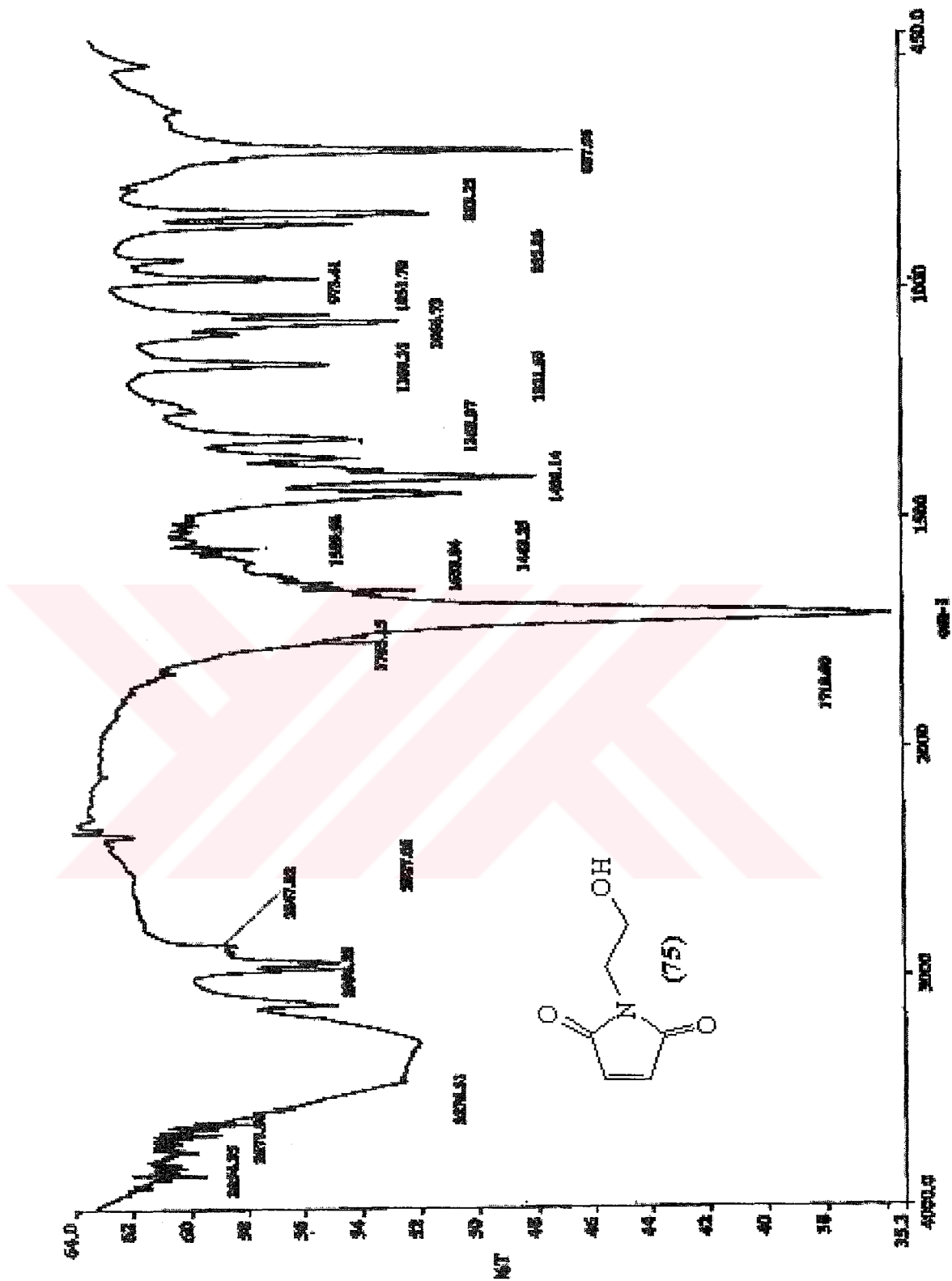




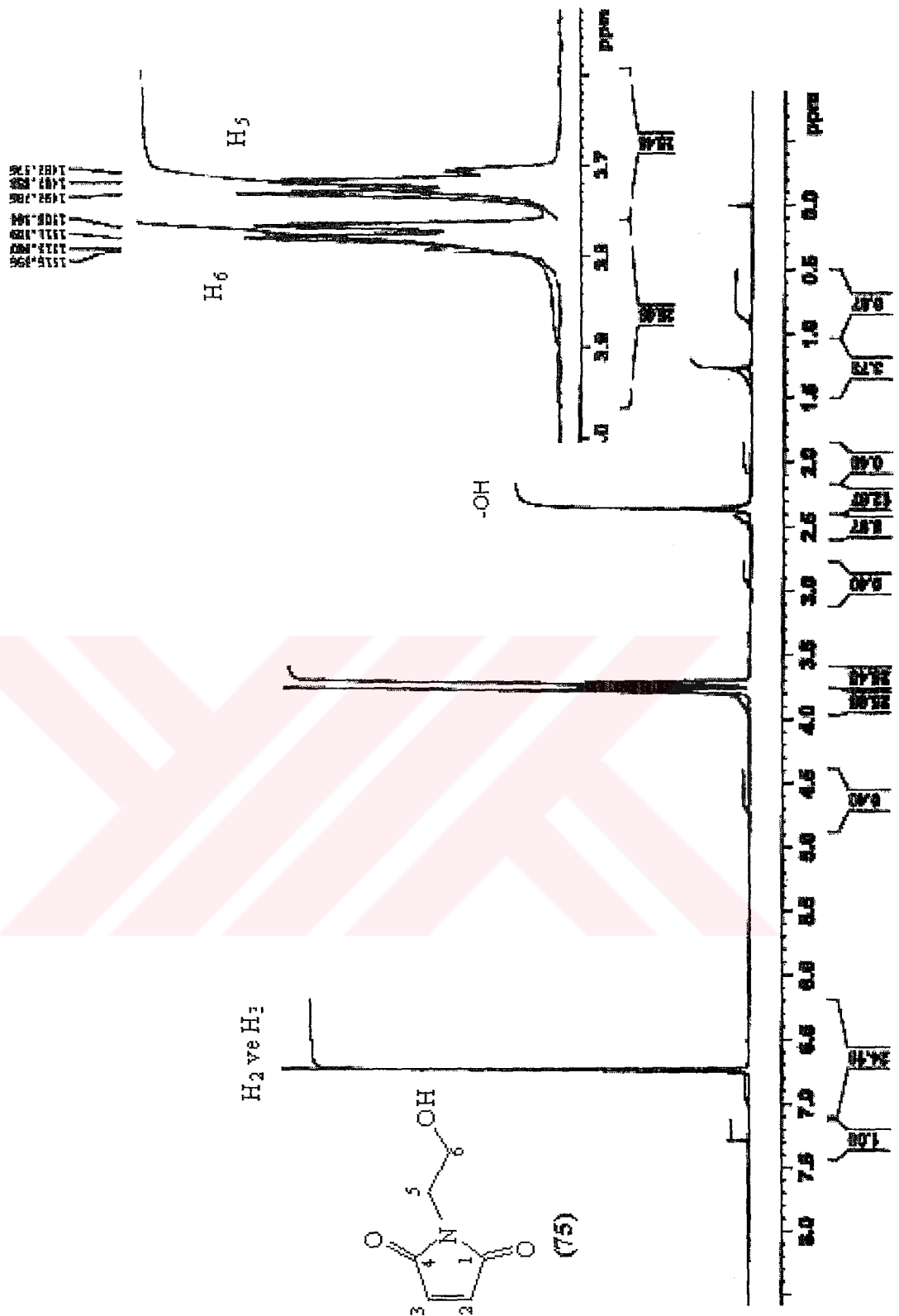
EK 31: Maleimitt Türevi (74)'nin MS Spektrumu



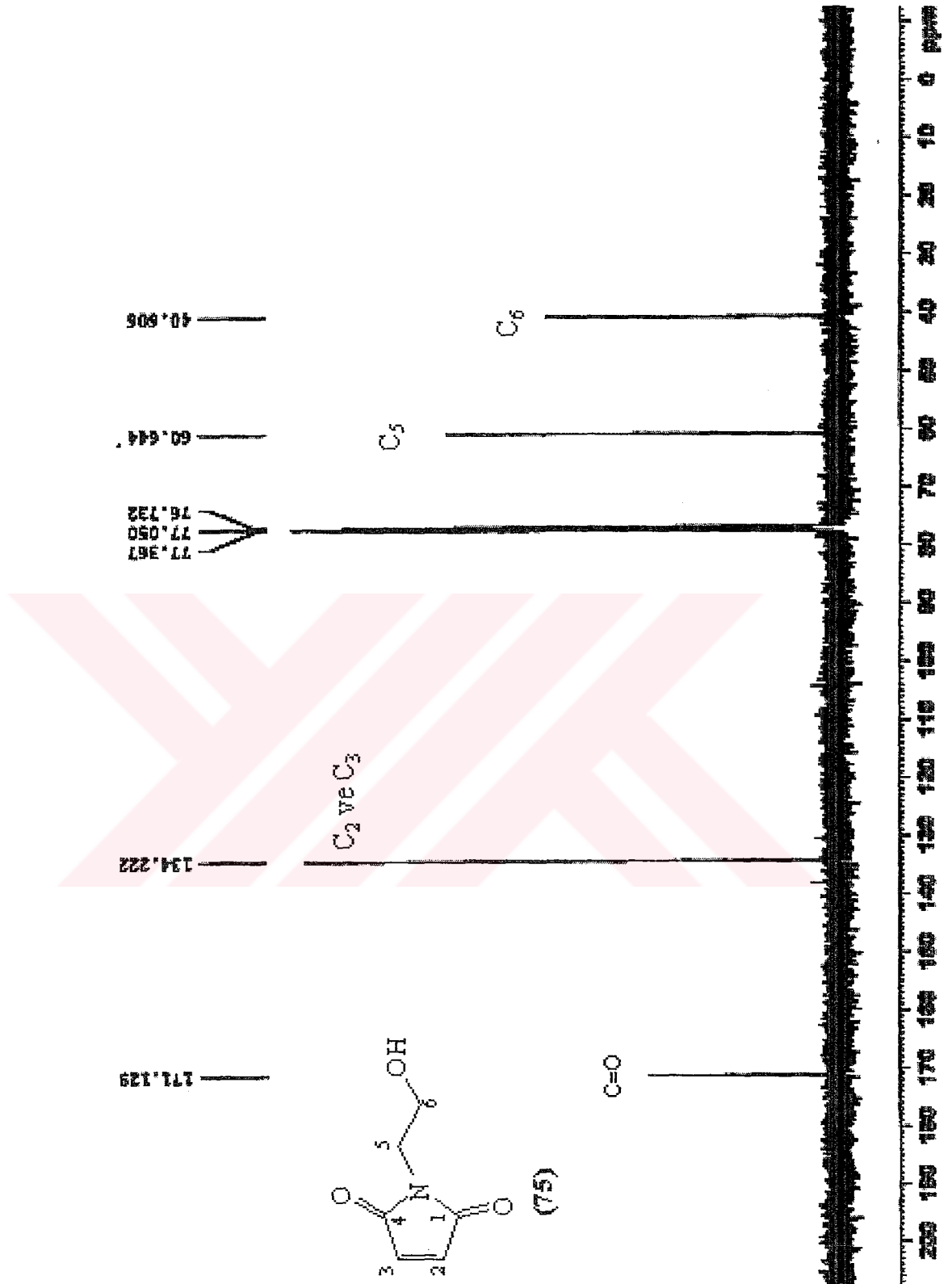
EK 32: N-2-Hidroksietil Maleimit (75)'in FT-IR Spektrumu



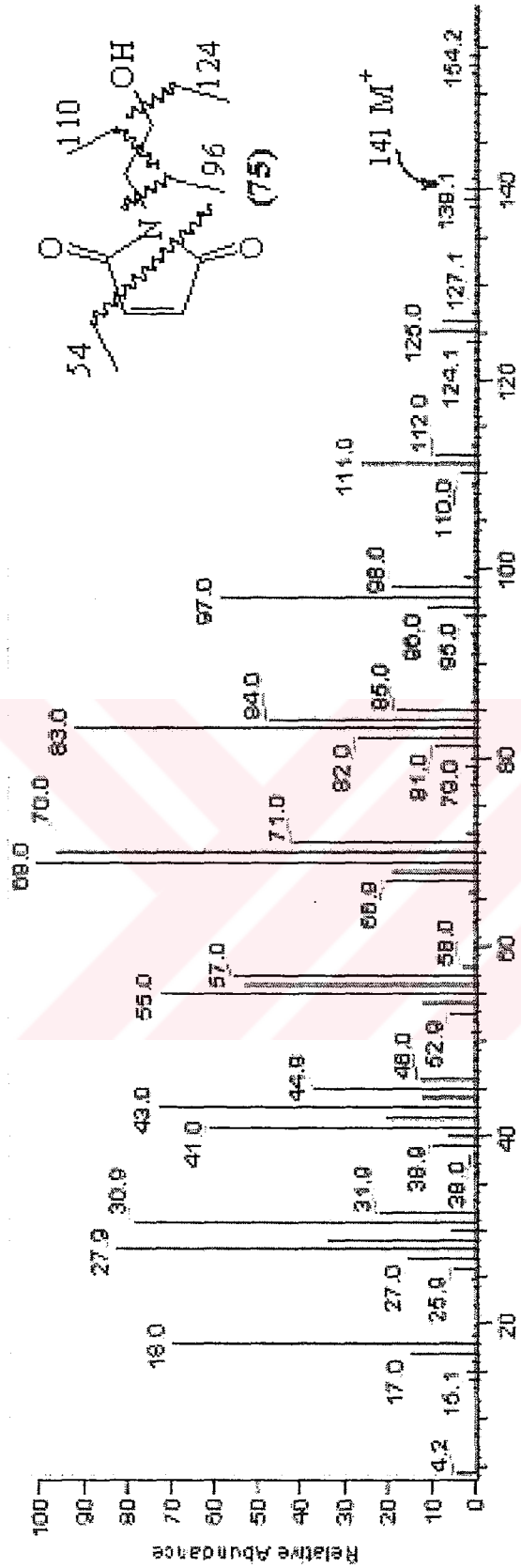
EK 33: *N*-2-Hidroksietil Maleimit (75)'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



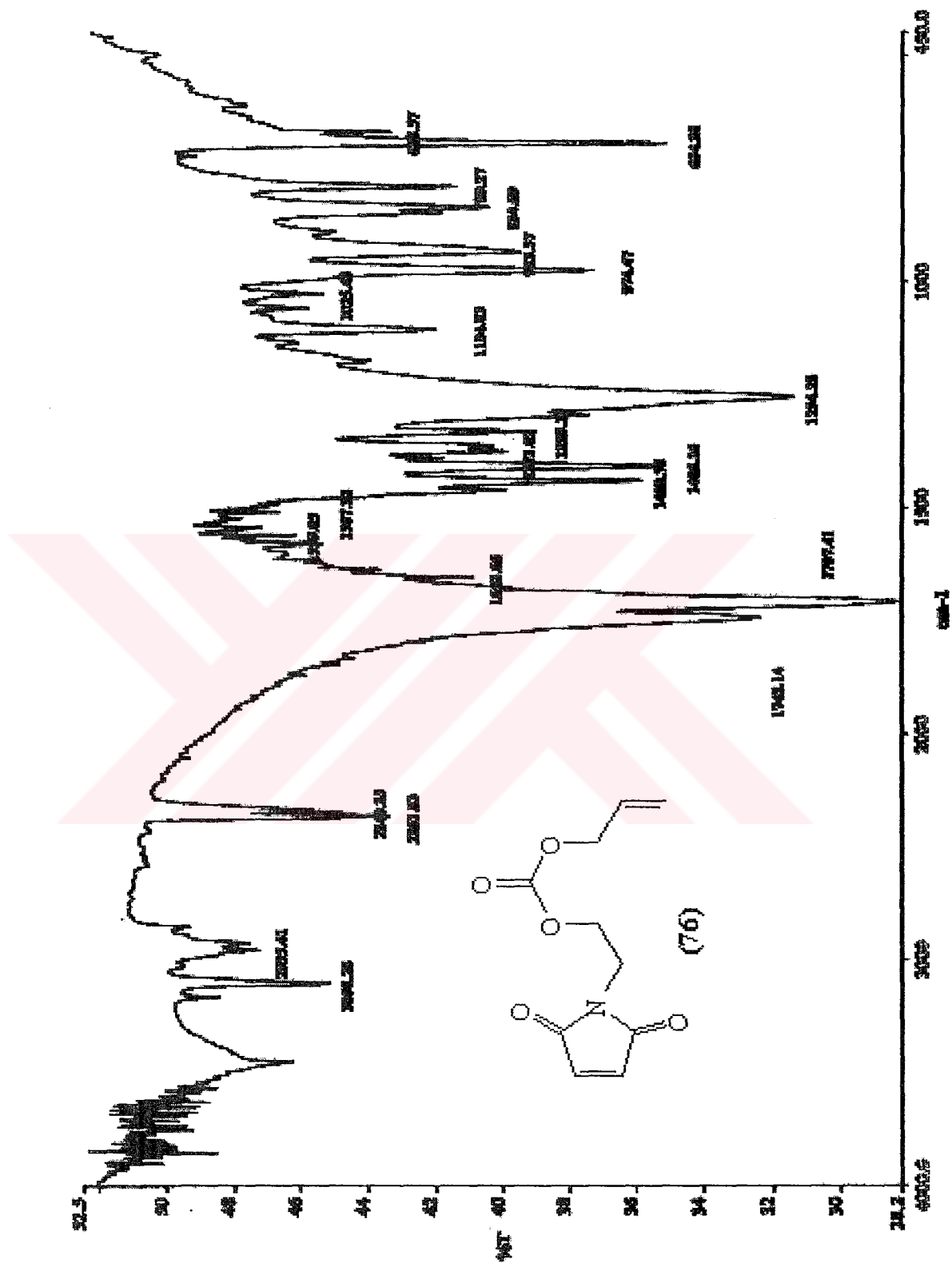
EK 34: N-2-Hidroksietil Maleimit (75)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)



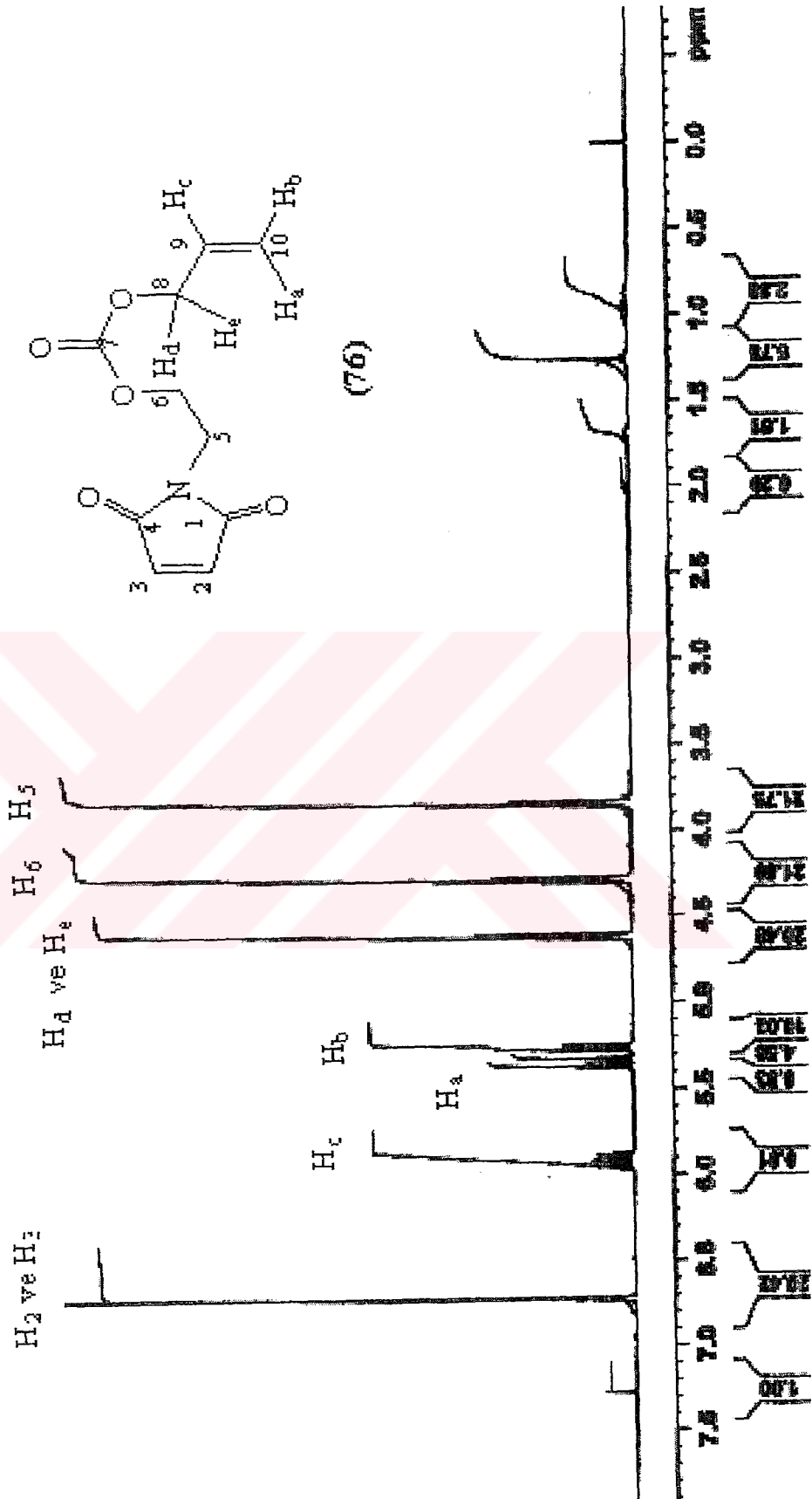
EK 35: N-2-Hidroksietil Maleimit (75)'in MS Spektrumu



# EK 36: N-Etil Maleimit Esteri (76)'nin FT-IR Spektrumu



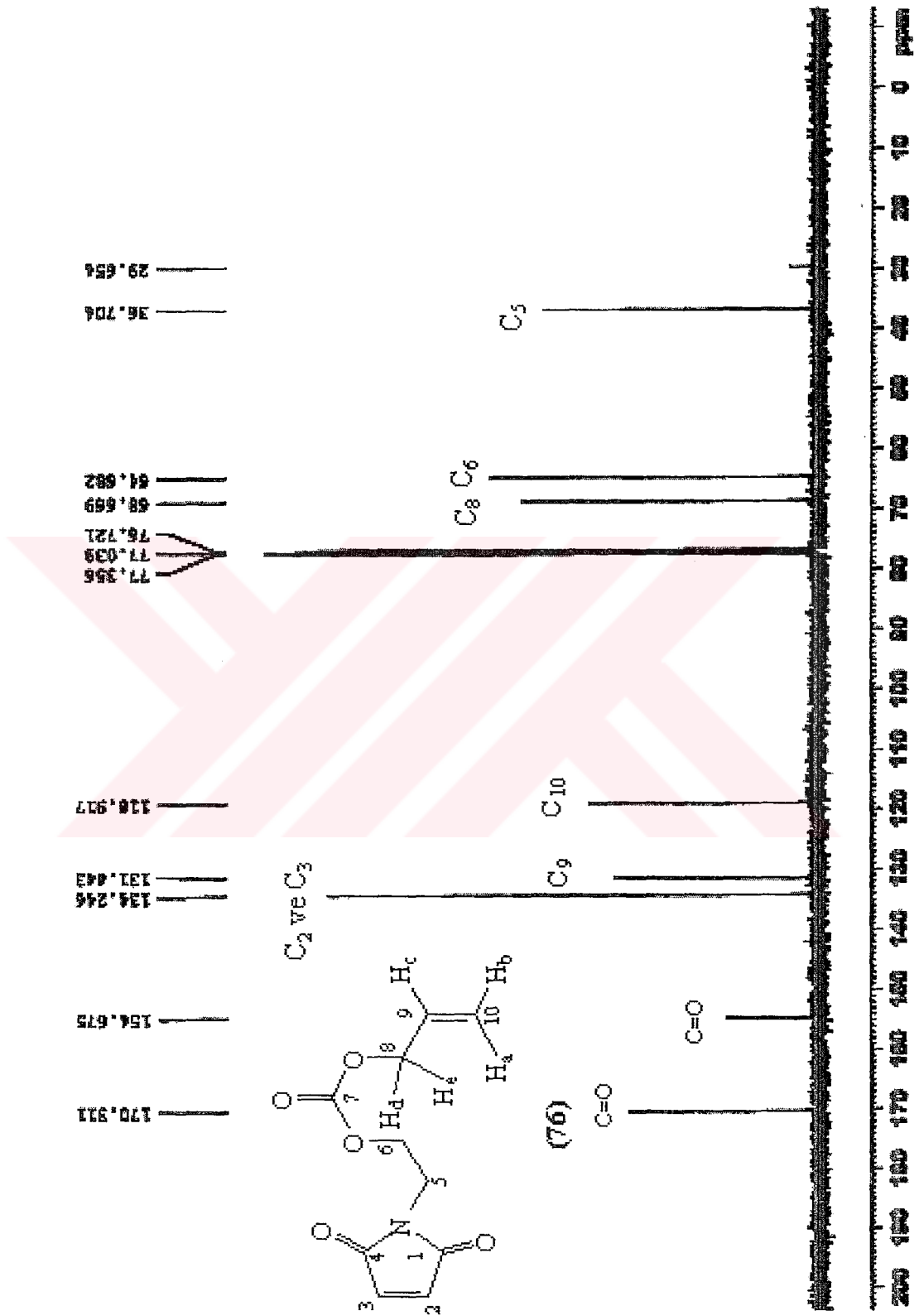
EK 37: *N*-Etil Malemit Esteri (76)'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



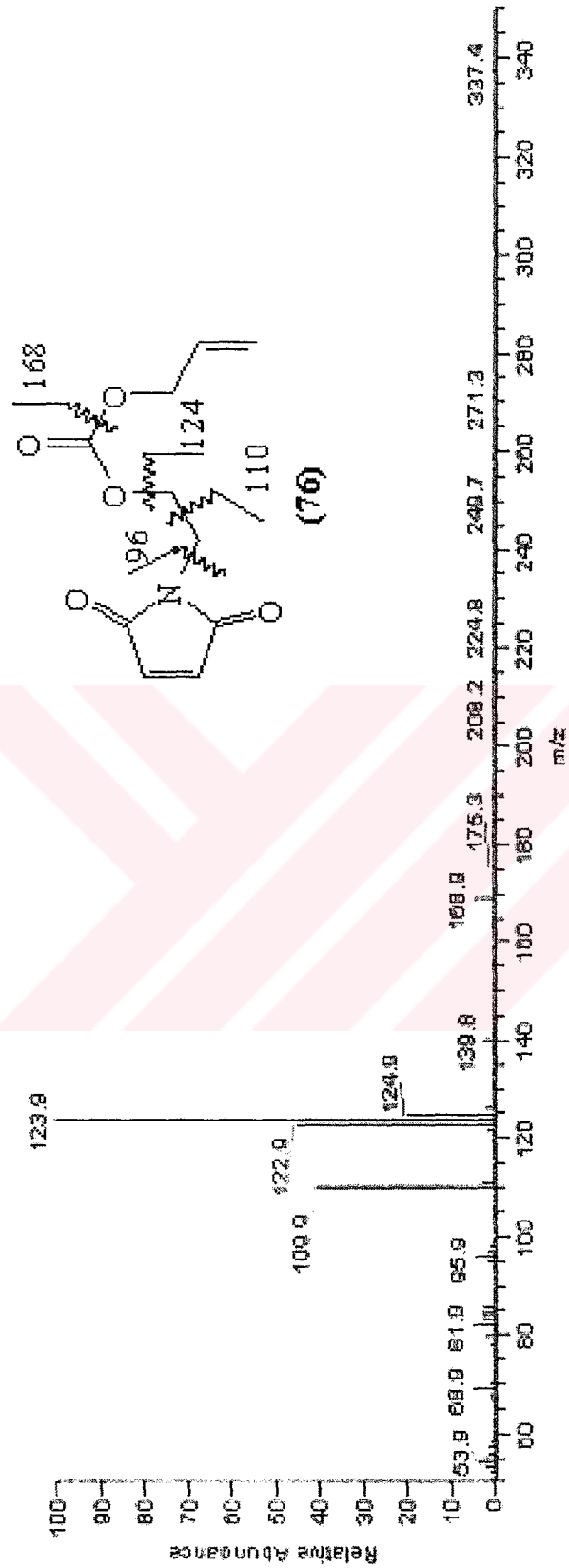




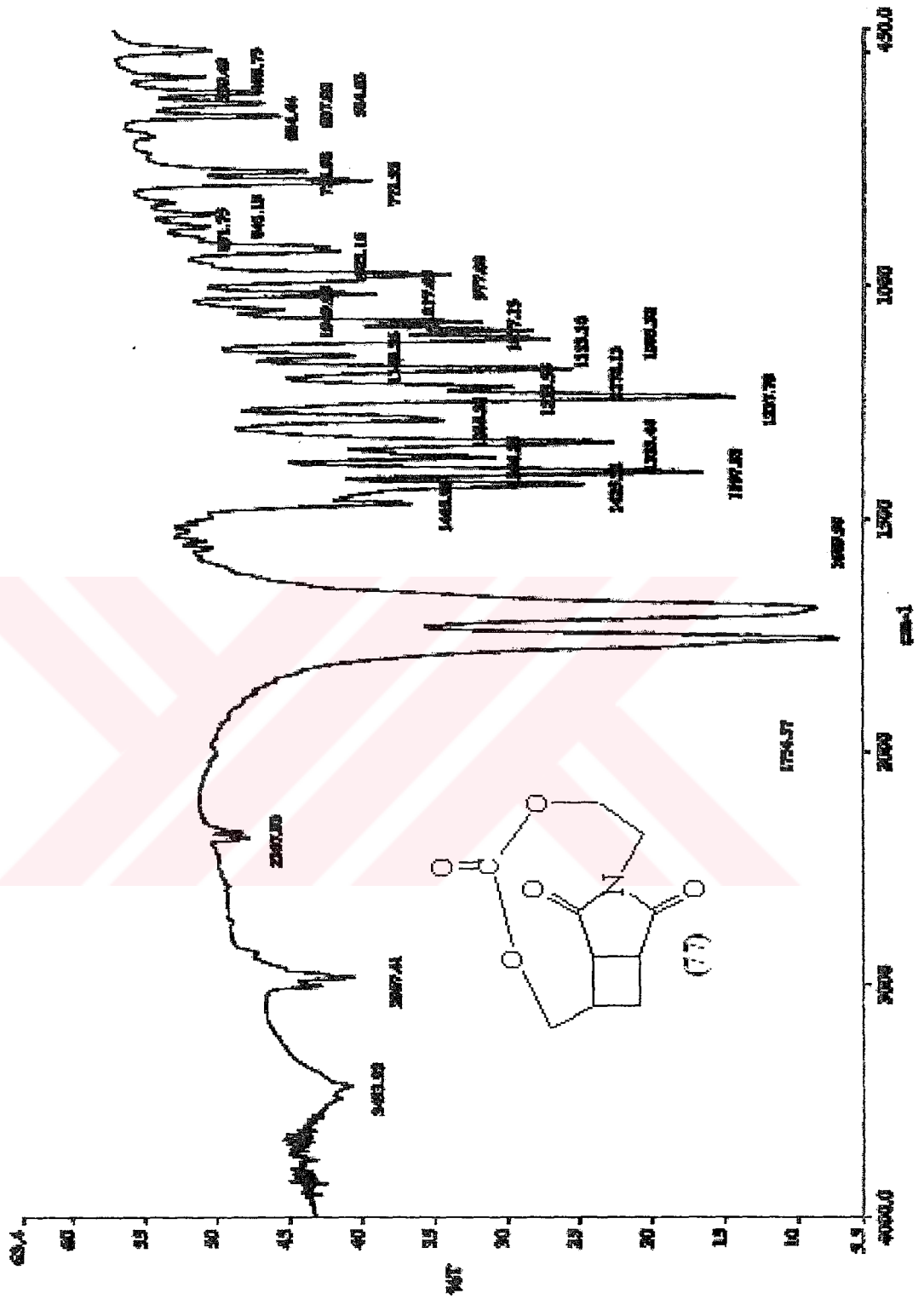
EK 38: *N*-Etil Maleimit Esteri (76)'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)



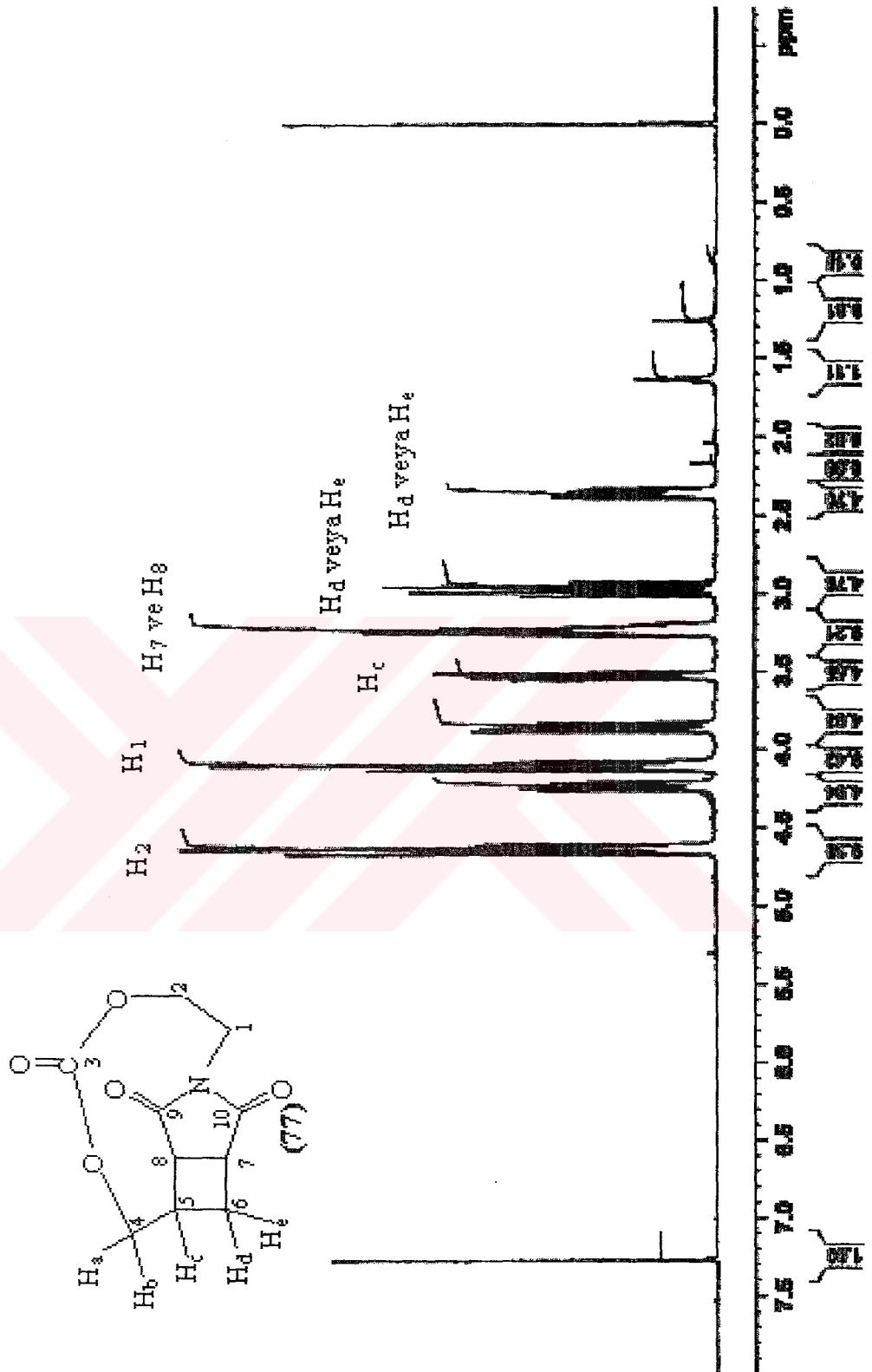
### EK 39: N-Etil Maleimit Esteri (76)'nin MS Spektrumu



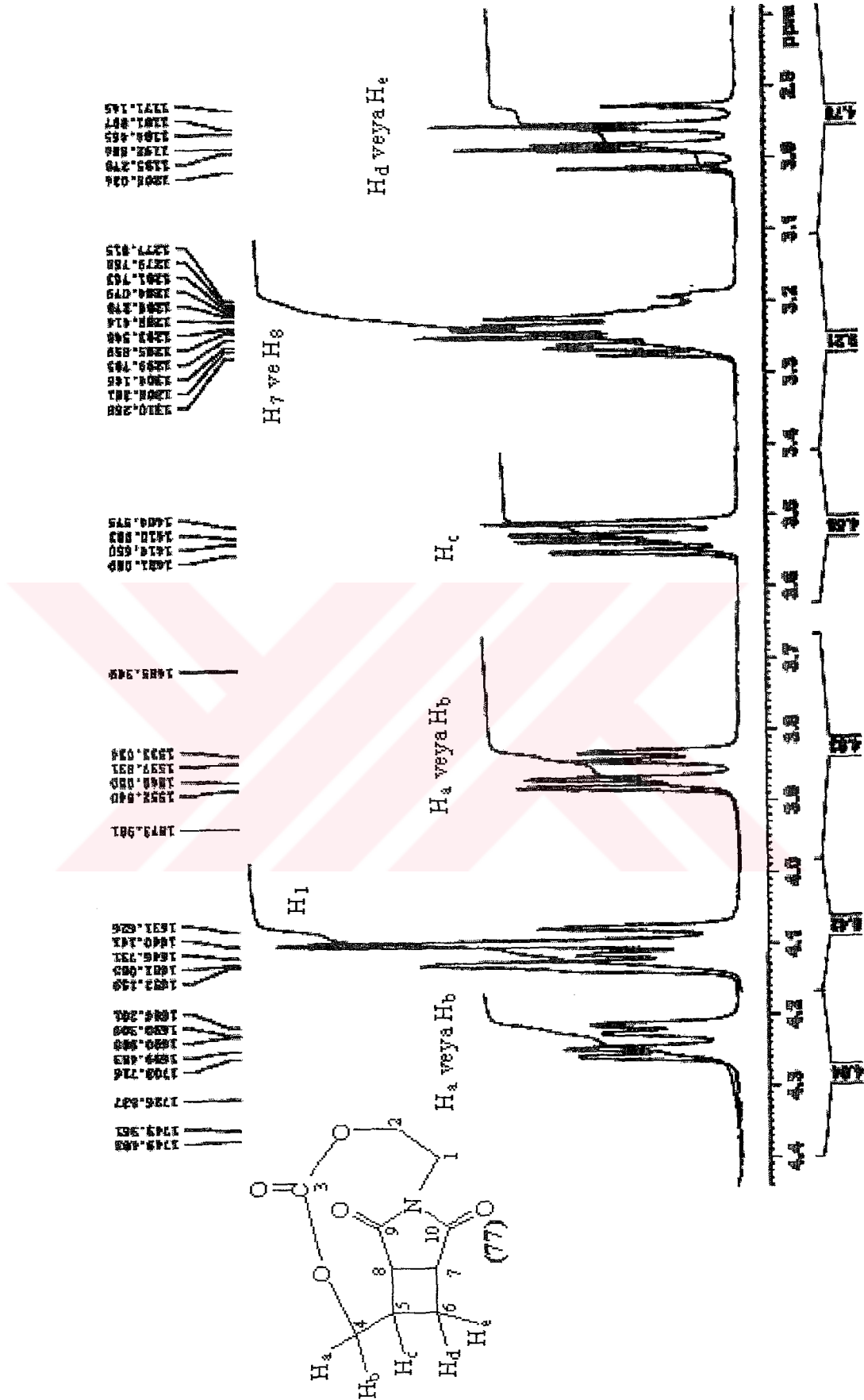
# EK 40: Molekül İçi Fotokatılma Ürünü (77)'nin FT-IR Spektrumu



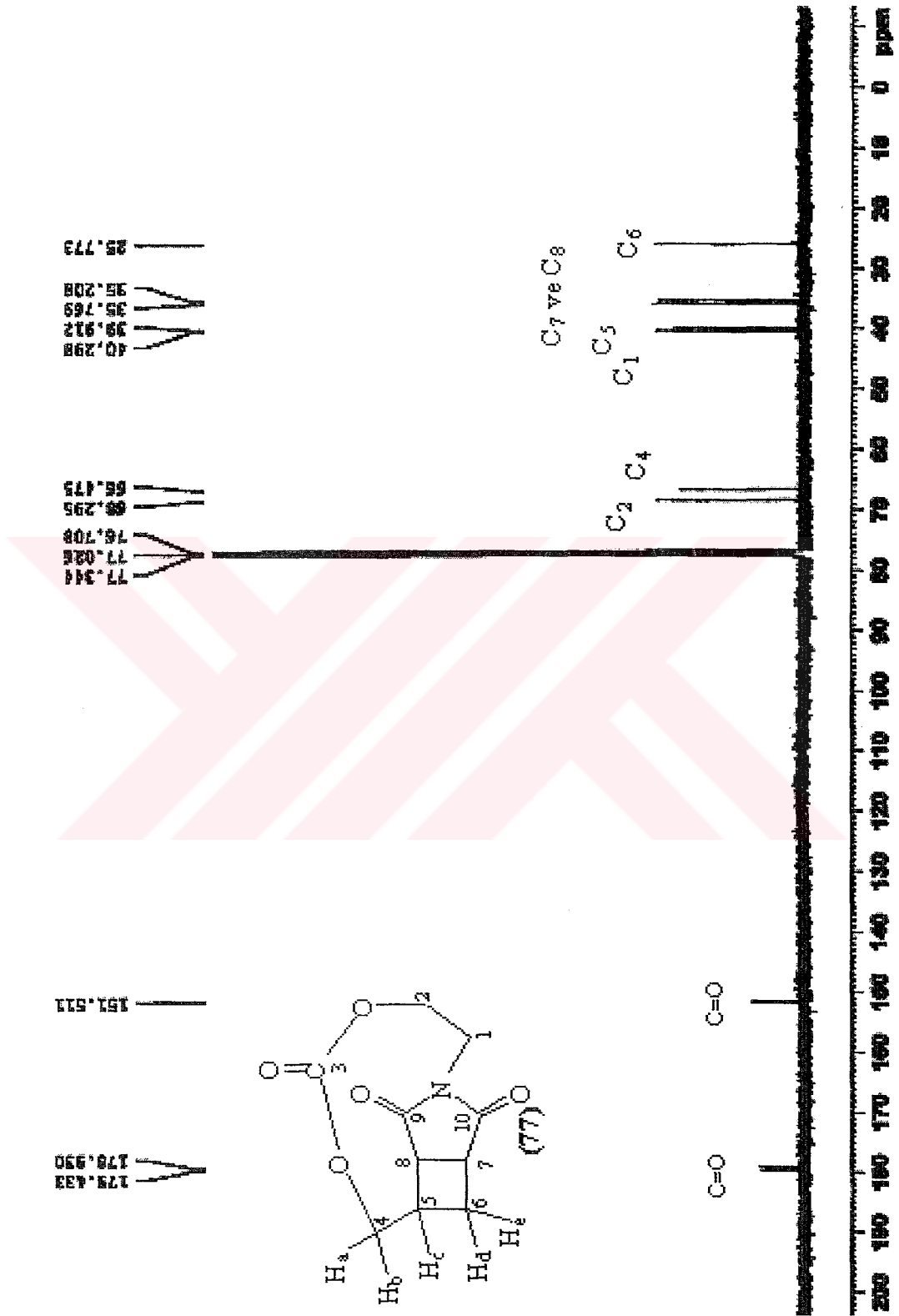
EK 41: Molekül İçi Fotokatılma Ürünü (77)'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



EK 41. 1: Molekül İçi Fotokatılma Ürünü (77)'nün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (Açılmış hali)



EK 42: Molekül İçi Fotokatılma Ürünü (77)'nün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu (Eşleşmemiş)



EK 43: Molekül İçi Fotokatılma Ürünü (77)'nün MS Spektrumu

