

SPİROPİRAN GRUPLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ¹

*Synthesis of Spiropyran Group Containing Metal Complexes and Investigated Their Photochromic Properties**

Uğur ÇALYAN
Kimya Anabilim Dalı

Emel YILDIZ

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada fotokromik özellik gösterdiği düşünülen spiropiran metal komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. İsatine, ve 2-aminotiyofenol sentezi ile elde edilen IBTH₂ (3'H-spiro(indol-3,2'-(1,3)benzotiazol-2(1H)-on) ligandı ile 4.periyod geçiş metallere Ni(II), Co(II) ve Cu(II) klorür tuzları ile metal kompleksleri sentezlenmiştir. Yapı analizinde tek kristal X-Ray, TGA, AAS, IR, Manyetik Hassasiyet, Elementel Analiz ve UV-Vis den faydalanılmıştır.

Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerinin 2, 4, 6 ve 8 dk farklı zaman aralıklarında, UV ışığı ile etkileşimleri incelenmiştir. Ligand fotokromizm gösterirken, Ni(II) ve Co(II) komplekslerinin UV absorplayıcı oldukları, Cu(II) kompleksinin ise zayıf negatif fotokromizme sahip olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Spiro bileşikleri, Fotokromik bileşikler, Metal kompleks, UV Kaynağı,

ABSTRACT

The purpose of this study is to synthesize new spiropyran metal compounds and investigate their photochromic properties. IBTH₂ (3'H-spiro(indole-3,2'-(1,3)benzothazole-2(1H)-one) ligand which was formed by isatine and 2-aminotiofenol and its metal complexes with Ni(II), Co(II) and Cu(II) chloride salts have been synthesized. Their structures have been determined by single crystal X-Ray, TGA, AAS, FT-IR, Magnetic Susceptibility, Elemental Analysis and UV-Vis.

The UV interactions of synthesized metal complexes have been investigated at different times such as 2, 4, 6, and 8 min. When ligand display photochromism, Ni(II) and Co(II) complexes indicated UV absorber properties. On the other hand, the weak negative photochromism was observed as for Cu(II) complex.

Keywords: Spiro Compounds, Photochromic Compounds, Metal Complexes, UV-Light

GİRİŞ

Kromizm:

Kromizmsonekolarakrengin tersinirdeğişimive moleküldeğişimiile diğer fizikselözelliklerin tersinir değişimianlamına gelir.Kromizm uyarıcınınbazı formlarınınsebepolduğubir metotla maddeninrenginde tersinir bir değişiklik

¹ Aynı başlıklı Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

gösterir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren bir çok madde kromiktir (Laurent, 2001).

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

Kromizm Çeşitleri

- Fototropizm
- Heliokromizm
- Piezokromizm
- Tribokromizm
- İyonokromizm
- Asidikromizm
- Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm (Diastereofotokromizm)
- Halokromizm
- Solvatokromizm
- Halosolvatokromizm
- Termokromizm
- Elektrokromizm
- Fotokromizm;

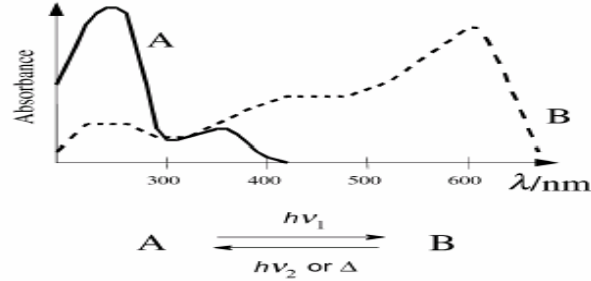
Fotokromizm

Fotokromizm kısaca rengin ışığa duyarlı (UV) tersinir değişimi olarak tanımlanabilir (Organik Fotokromizm, 2001). Fotokromizm ise bir çok insan tarafından bilinmeye başlanmıştır çünkü insanlar güneş ışığı altında koyulaşan ve gözü zararlı ışınlarla karşı koruyan, gölgede (güneş ışığı etkisiz kaldıkça) normal, renksiz yapıya geri dönen fotokromik camlı gözlükler günlük hayatlarında kullanmaktadırlar. İlk ticari camların organik tuzlardan (özellikle gümüş) hazırlanmış cam lensler olmuştur. Son yıllarda organik fotokromik lensler dünya pazarlarında önemli bir paya sahip olmuştur.

Bazı kimyasal özellikler tersinir fotokromik reaksiyonların etkisi altında, değişken optik geçişlerin varlığında oluşur ve tersinir fiziksel bir görünüme içerirler. Örneğin optik hafızalar ve optik değişkenler, değişken elektriksel akım, membranlar arası iyon transferi vb. organik fotokromik bileşikler sıkı sıkı polimerlerin, sıvı kristallerin ve diğer matrislerin yapısını içerirler.

Fotokromizm Mekanizması;

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



Şekil 1. Fotokromizm sonucu oluşan iki farklı yapının absorpsiyon spektrumları (Laurent, 2001).

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

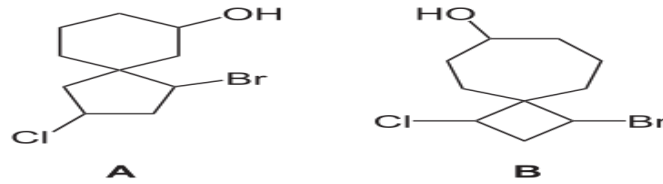
En yaygın organik fotokromik sistemler unimoleküler reaksiyonlar içerir. En yaygın fotokromik moleküller renksiz veya soluk sarı renkli A yapısına ve renkli bir B yapısına sahiptir (kırmızı, mavimsi). Bu olağanüstü kolay pozitif fotokromizm olaraklandırılır. Diğer sistemler bimoleküllerdir. Bunlar fotohalka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

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

Spiro Bileşikler

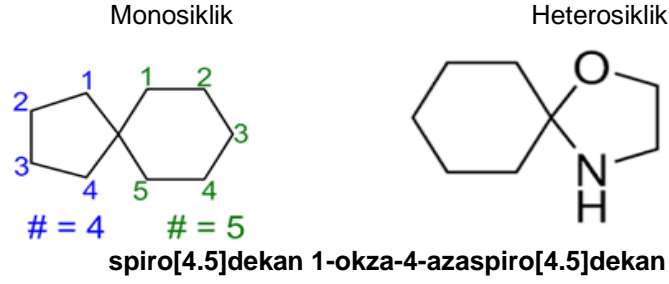
Spiro Bileşiklerin Yapısı

Spiro bileşikler; halkaları tek bir atom vasıtasıyla bağlı olan bisiklik organik bileşiklerdir.



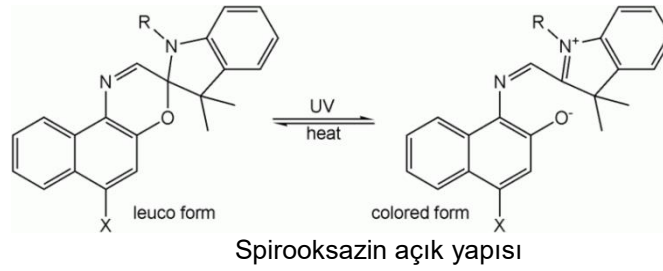
- A: 1-bromo-3-chlorospiro[4.5]decan-7-ol
- B: 1-bromo-3-chlorospiro[3.6]decan-7-ol

Bağlı atom spiro atom olarak adlandırılır. Çoğunlukla bu atoma 'kuaterner' karbon(spiro karbon) denir.



Spiropiranlar

Spiropiranlar, en eski belki de üzerinde en fazla çalışılan fotokromik bileşikler ailesindedir. Spirooksazinler, bunlarla çok benzer özellikler gösterirler. Örneğin oksazinin bir spiro formu renksiz bir boya iken; molekülün oksazinin ve diğer aromatik halkasının konjuge sistemi sp^3 hibritli " spiro" karbon tarafından ayrılır.



MATERYAL VE METOD

Materyal

Cihazlar: UV –Vis. Spektroskopisi, FT- IR Spektroskopisi, 1H NMR Spektroskopisi Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz, Manyetik Süsseptibilite, Elementel Analiz Sistemi, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Kimyasallar: İsatın, 2-aminotiyofenol, THF , EtOH, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

Metod

Ligand Sentezi

6,80 mmol 2-aminotiyofenol (0,85 g) ve 6,80 mmol isatin(1,0g) gibi spiro türevleri etanolde çözüldü ve homojen karışım haline getirildi. Karışım; geri soğutucu altında 50ml etanol varlığında 5 saat reflux edilmesiyle hazırlandı. Isıtma işlemi durdurulup karışım soğutulduktan sonra çözücünün bir kısmı rotary evaporatörde uçuruldu ve oluşan çökelek süzülerek soluk turuncu renkli kristaller

verdi. Çökelek asetondan geçirilerek yeniden kristalize edildi. Çökelek safsızlıkları uzaklaştırmak için birkaç defa petrol eteri ile yıkandı ve oda koşullarında kurumaya bırakıldı. Bu işlemlerin sonunda parlak turuncu renkli kristaller elde edildi.

Metal Komplekslerinin Sentezi

0.91 (0,230 g.) mmol ligand ve 0.90 mmol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,214 g.)yaklaşık 30 ml THF çözücü ile birlikte bir tüp içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Karışım azot gazı ile purge işlemi ile gazdan arındırıldı ve geri soğutucu altında ısıtılarak 4 saat reflux edildi. Çözeltinin rengi ilk başta açık turuncu renginden griye döndü ve en sonunda çözeltinin rengi koyu yeşile döndü. Reaksiyon karışımı daha sonra soğutuldu ve saf tortular verebilmesi için çözücü uzaklaştırıldı. Kompleks kaynatılan petrol eteri ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve böylece safsızlıklar uzaklaştırılarak açık yeşil toz elde edildi.

0.91(0,23 g.) mmol ligand ve 0.90 mmol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,154 g.)yaklaşık 30 ml THF çözücü ile birlikte bir tüp içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Karışım azot gazı ile purge işlemi ile gazdan arındırıldı ve geri soğutucu altında ısıtılarak 4 saat reflux edildi. Çözeltinin rengi ilk başta soluk yeşilden griye döndü ve en sonunda çözeltinin rengi koyu kahveye döndü. Reaksiyon karışımı daha sonra soğutuldu ve siyah tortular verebilmesi için çözücü uzaklaştırıldı. Kompleks kaynatılan petrol eteri ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve böylece safsızlıklar uzaklaştırılarak kahve koyusu toz elde edildi.

0.91(0,23 g.) mmol ligand ve 0.90 mmol $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,214 g.)yaklaşık 30 ml THF çözücü ile birlikte bir tüp içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Karışım azot gazı ile purge işlemi ile gazdan arındırıldı ve geri soğutucu altında ısıtılarak 4 saat reflux edildi. Çözeltinin rengi ilk başta açık turuncu renginden griye döndü ve en sonunda çözeltinin rengi tuğla kırmızısı rengine döndü. Reaksiyon karışımı daha sonra soğutuldu ve saf tortular verebilmesi için çözücü uzaklaştırıldı. Kompleks kaynatılan petrol eteri ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve böylece safsızlıklar uzaklaştırılarak tuğla kırmızısı toz elde edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalarda fotokromik özellik gösterebileceği düşünülen yeni metal kompleksler sentezlenmiştir.

2-aminotiyofenol ile isatin tuzunun uygun şartlarda etkileştirilmesiyle, 3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on ligandı ve bu ligandın Ni(II), Cu(II), Co(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandın yapısı tek kristal XRD, ligandın ve metal komplekslerinin yapıları, FT-IR, TGA, AAS, UV-Vis, Elementel Analiz, Manyetik Duyarlılık teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elde edilen metal komplekslerinin fotokromik özellikleri incelenmiş ve ligand ile karşılaştırılmıştır.

Fiziksel Bulgularının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sentezlenen ligand ve 3 adet metal kompleksinin renk, verim ve erime noktası gibi fiziksel değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sentezi

gerçekleştirilen tüm metal komplekslerinin erime noktaları 230 °C nin üzerindedir. Farklı renklerde kristaller elde edilmiştir.

Yapılan çözünürlük testi sonucuna göre metal kompleksler için en uygun çözücü EtOH'dir.

Çizelge 1. Sentezlenen yapıların renk, verim ve erime noktası sonuçları

Bileşik	Renk	Verim (%)	Erime Noktası (°C)
IBTH ₂ Ligandı	Parlak Turuncu	59,0	253
IBTH ₂ -Ni(II)	Sarımsı-yeşil	59,2	237
IBTH ₂ -Cu(II)	Koyu Kahve	51,0	242
IBTH ₂ -Co(II)	Tuğla Kırmızısı	67,0	251

Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Çizelge 2. Sentezlenen yapıların elementel analiz sonuçları

Kompleksler	Elementel Analiz							
	%D (Deneysel)				%T (Teorik)			
	% C		% H		% N		% S	
	%D	%T	%D	%T	%D	%T	%D	%T
IBTH ₂ Ligandı	65,79	66,12	4,10	3,96	10,93	11,02	12,37	12,61
IBTH ₂ -Ni(II)	38,12	40,03	3,51	3,36	6,39	6,67	7,32	7,63
IBTH ₂ -Cu(II)	37,57	38,75	3,64	3,48	6,21	6,45	7,11	7,34
IBTH ₂ -Co(II)	37,51	35,46	4,07	4,25	6,05	5,91	7,01	6,76

Çizelge 3. Sentezlenen yapıların klorür analiz sonuçları

Bileşikler	% D. Cl ₂	%T. Cl ₂
IBTH ₂ -Ni(II)	17.17	16.14
IBTH ₂ -Cu(II)	16.87	16.03
IBTH ₂ -Co(II)	17,01	16,20

Çizelge 4. Sentezlenen yapıların AAS analiz sonuçları

Bileşikler	D. Metal (%)	T.Metal (%)
IBTH ₂ -Ni(II)	12,96	13,97
IBTH ₂ -Cu(II)	13,86	14,65
IBTH ₂ -Co(II)	13,21	12,43

FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

IBTH₂ ligandının infrared spektrumunda CO, C=C ve NH fonksiyonel grupları karakteristik piklere sahiptir. Karbonil grubu için 1705 cm⁻¹ de kuvvetli gerilme frekans piki ve ν (C=C) için, 1620 ile 1461 cm⁻¹ de sırası ile iki kuvvetli pik görülmektedir. Ayrıca ligand IR spektrumunda 3314-3180 cm⁻¹ arasında NH grubunun gerilme frekanslarına ait kuvvetli keskin pikler gözlemlenmiştir. 2900-3000 cm⁻¹ arasında gözlemlenen zayıf pikler C-H gerilimlerine ait piklerdir.

Nikel metalinin IBTH₂ ligandı ile yapmış olduğu metal kompleksinin IR spektrumu incelendiğinde, ligand spektrumunda görülen 1705 cm⁻¹ deki keskin C=O piki yapıya metal bağlanmasıyla zayıflamış, 1678 cm⁻¹ ye kaymıştır. 1615 cm⁻¹ de aromatik halkada görülen C=C piki ise kompleks spektrumunda 1617 cm⁻¹ de daha şiddetli olarak gözlemlenmiştir. Ligandın yapısında bulunan C=O grubuna Ni²⁺ in bağlanması ile spektrumda gözlenen geniş piklerin, metal spektrumunda 3411 cm⁻¹ ile 3157 cm⁻¹ bölgesinde görülmesi yapıya bağlı koordine olmuş ve serbest halde bulunan H₂O moleküllerinin varlığını göstermektedir. ν (Ni-O) arasında oluşan bağ 417 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. ν (Ni-N) arasında oluşan bağ 490 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir.

Benzer şekilde Cu metalinin IBTH₂ ligandı ile yapmış olduğu metal kompleksinin IR spektrumu incelendiği zaman C=O pikinin yapıya metal bağlanmasıyla 1724 cm⁻¹ de keskin bir pik gözlemlenmiştir. Ayrıca kompleks oluşumundan önce aromatik yapı üzerinde bulunan amin grubunun verdiği pik, kompleks oluşumundan sonra yapıya katılan su moleküllerinin yapısındaki OH varlığı sebebi ile NH'e bağlı piki maskeleyerek 3400 cm⁻¹ ile 3200 cm⁻¹ arasında geniş bir pik ortaya çıkmıştır. Ayrıca 763 cm⁻¹ de görülen güçlü pikin molekülde

bulunan NH grubuna ait olduğu düşünülmektedir. $\nu(\text{Cu-O})$ piki 454 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. $\nu(\text{Cu-N})$ piki ise 560 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

Co metalinin IBTH₂ ligandı ile yapmış olduğu metal kompleksinin IR spektrumu incelendiği zaman, spektrumda NH grupları için gerilme frekansları 3389 cm^{-1} ile 3176 cm^{-1} de, geniş ve yayvan OH bandı ile örtüşmüştür. Ligand spektrumunda belirgin olmayan –OH piklerinin metal kompleksinin spektrumunda geniş ve yayvan olmasının sebebi elde ettiğimiz kristal yapısından bağımsız, koordinasyon küresi dışındaki su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen Co kompleksinin etüvde kurutulmuş, tekrar alınan IR spektrumunda geniş ve yayvan piklerin görülmemesi, önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca ligandın IR spektrumunda 1705 cm^{-1} deki C=O pikinin yapıya Co metal bağlanmasıyla 1695 cm^{-1} ye kaydığı gözlemlenmiştir. 1460 cm^{-1} de aromatik halkada görülen C=C piki ise kompleks spektrumunda 1452 cm^{-1} ye kaydığı gözlemlenmiştir. Metal kompleksi oluşumundan sonra, metal oksijen bağına gösteren pik 490 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. $\nu(\text{Co-N})$ arasında oluşan bağ 681 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

Çizelge 5. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Değerleri

Kompleks	Fonksiyonel Gruplar (cm^{-1})					
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-N})$
IBTH ₂	-	1705	1620 1461	3310	-	-
IBTH ₂ -Ni(II)	3411 3157	1678	1617	3311	417	490
IBTH ₂ -Cu(II)	3242	1724	1614 1459	Örtüşme (OH ile)	454	560
IBTH ₂ -Co(II)	3389 3176	1695	1616 1452	3310	490	681

IBTH₂ 'in X-Ray Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi



Şekil 2. IBTH₂'e ait X-Ray analiz sonucu

Termal Kararlılıklarının (TGA) Değerlendirilmesi

Elde edilen ligandın ve metal komplekslerinin termal kararlılıkları 50-1100 °C arasında dakikada 5 °C lik artışlar şeklinde programlanarak belirlenmiştir. IBTH₂ ligandının TGA termogramı değerlendirildiğinde; 300 °C' ye kadar yapıda bir bozunma olmadığı, ilk kütle kaybının bu sıcaklıkta görülmesi yapıda su moleküllerinin olmadığını göstermektedir. Aynı zamanda yapının 300 °C' ye kadar bozunmaya uğramaması termal kararlılık gösterdiğinin bir kanıtıdır. 300 °C-650 °C arasında organik yapıların bozunmalarının gerçekleştiği ve termogramın 650 °C'den sonra stabil hale geldiği görülmektedir.

IBTH₂ ligandının Ni kompleksi olan IBTH₂-Ni(II) yapısının TGA termogramı incelendiği zaman; ilk bozulmanın ligandta 300 °C civarında iken, kompleks oluştuktan sonra bu sıcaklığın 350 °C civarına yükseldiği gözlemlenmiştir. Bozulmanın başlamış olduğu bu ilk sıcaklık değerindeki 50 °C'lik artışın kompleks oluşumundan ve yapının daha kararlı bir forma dönüştüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda 100 °C civarında bir kütle azalışı olmadığından; koordinasyon küresinin dışında su moleküllerinin bulunmadığına ve 200 °C'den 280 °C'ye kadar devam eden kütle azalışında koordinasyon küresi içerisinde bulunan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 600-700 °C arası kalan % 18,72 lik kütledeki nikel(II)oksit olduğu düşünülmektedir. Hesaplanan değer ile teorik değer (%17,84) birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kompleksin 900 °C'den sonra stabil hale geldiği görülmektedir.

Cu kompleksinin termal bozunma eğrisi incelendiğinde üç basamaklı kütle kaybı gözlemlenmiştir. IBTH₂ ligandının Cu kompleksi olan IBTH₂-Cu(II) yapısının TGA termogramı incelendiği zaman, ilk bozulmanın ligandta 300 °C civarında iken, kompleks oluştuktan sonra bu sıcaklığın 330 °C civarına yükseldiği gözlemlenmiştir. Bozulmanın başlamış olduğu bu ilk sıcaklık değerindeki ufak artışın kompleks oluşumundan ve yapının daha kararlı bir forma dönüştüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda 100 °C civarında az miktardaki yaklaşık %2.18 (Teorik % 2.07) kütle azalışının sebebinin örnekteki nemden kaynaklandığı, 240 °C ile 280 °C arasında devam eden kütle kaybının koordinasyon küresi içerisinde bulunan su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Organik yapıların bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, geriye kalan madde külesinin bakır(II)oksit (CuO) olduğu düşünülmektedir.

IBTH₂-Co(II) kompleksinin bozunma eğrisi incelendiğinde 5 basamaklı kütle kaybı gözlemlenmiştir. 100 °C civarı %1,20 lük ilk kütle kaybının sebebi örnekteki nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonucun Co metal kompleksi FT-IR analizi ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. 150 °C ile 260 °C arasındaki 2. ve 3. kütle kayıpları koordinasyon küresi içerisinde bulunan 3 mol su molekülünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu aralıkta toplamda % 11,04 lük su kütle kaybının hesaplanan % 11,10 teorik su kütle kaybı değeri ile uyum içerisinde. Organik yapıların bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda geriye kalan madde külesinin kobalt(II)oksit (CoO) olduğu düşünülmektedir.

UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Tez kapsamında sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin EtOH ortamında çözeltileri hazırlanmış ve UV-Vis cihazı kullanılarak 200-900 nm aralığında taramalar yapılmıştır. Çözücüden kaynaklı kimyasal girişimlerin uzaklaştırılması için, saf çözücü ile tüm dalga boyu, referans hattı (baseline) taramaları yapılmıştır. Sentezlenen bütün metal kompleksleri için karakteristik olan maksimum absorptans yaptıkları dalga boyları belirlenmiştir.

Sentezlenen komplekslere ait UV-vis spektrumu incelendiğinde 200-390 nm'de arasında gözlenen absorpsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve yük aktarım geçişlerini göstermektedir. Ligand yapısına bakıldığında UV-Vis spektrumunda 360 nm bölgesinde görülen bütün bandlar benzen halkasında bulunan C=O ların sebep olduğu $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin, ligandlarla ve metal komplekslerinde farklılıklar gösterdikleri gözlemlenmiştir. Metal komplekslerinin spektrumları incelendiğinde bu piklerin dalga boylarında kaymalar ve molar absorpsiyon katsayılarında değişimler gözlemlenmiştir. Sadece liganda görülen 440 nm civarındaki düşük enerjili bandların C=O yapısında bulunan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

IBTH₂ ligandı 200-800 nm arasında 2 dk UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boyunda bir değişim gözlenmezken absorptans şiddeti 0,378'ten 0,396' ya (hiperkromik etki) yükselmiştir. 4 dk UV ışığına maruz kaldığında absorptans şiddetinde düşük bir artış gözlenirken, UV ışığın etkisi ile dalga boyunda rezonans nedeni ile 7 nm artış gözlemlenmiştir (kırmızıya kayma, batokromik etki). Yapıdaki -NH substituenti halka üzerinde oksokromik bir etkiye sahiptir. Oksokromik substitüentler, halkanın π elektronları ile etkileşime girebilen en az bir çift n elektronuna sahiptirler. Bu etkileşim görünürde π^* halini kararlı yaparak enerjisini düşürür ve batokromik bir kayma gözlenir. 6 dk ve 8 dk UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boyunda bir değişiklik gözlenmezken, absorptans şiddetleri sırası ile 0,592 ve 0,637 'ye (hiperkromik etki) yükselmiştir.

IBTH₂-Ni(II) kompleksi 200-800 nm arasında sırası ile 0,2,4,6,8 dk UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boylarında bir değişim gözlenmezken absorptans şiddetlerinde düşük artışlar gözlemlenmiştir (hiperkromik etki). Sırası ile absorptans değerleri; 0,381-0,390-0,405-0,471-0,483 Abs olarak ölçülmüştür.

IBTH₂-Cu(II) kompleksi 200-800 nm arasında 0,2,4,6,8 dk UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boylarında bir değişim gözlenmezken absorptans şiddetlerinde düşük artışlar gözlemlenmiştir (hiperkromik etki). Cu kompleksi 8 dk UV ışığına maruz bırakıldığında ise 7 nm azalma (maviye kayma, hipsokromik etki) ile negatif kromizm göstermiştir. Absorptans şiddetinde ise 0,23'ten 0,26'ya (hiperkromik) düşük bir artış gözlemlenmiştir. (Ek 2.3) Negatif fotokromizmin elektron yoğunluğunun ışıma etkisi ile azalması sonucu olduğu düşünülmektedir.

IBTH₂-Co(II) kompleksi 200-800 nm arasında sırası ile 0,2,4,6,8 dk UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boylarında bir değişim gözlenmezken absorptans şiddetlerinde düşük artışlar gözlemlenmiştir (hiperkromik etki). Sırası ile absorptans değerleri; 0,551-0,584-0,585-0,587-0,598 olarak ölçülmüştür.

Komplekslerin 365 nm dalga boyunda 0,2,4,6,8 dakika UV ışığına maruz bırakılıp, UV spektrumları alındığında dalga boylarında önemli bir değişim olmadığı dolayısıyla renklerinde de bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerden Cu kompleksi zayıf negatif fotokromizm gösterirken diğer komplekslerin absorpsiyon şiddetlerindeki değişimlerden dolayı UV absorplayıcı oldukları belirlenmiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada fotokromik özellik gösterdiği bilinen 3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on bileşiği ve bu bileşiğin 3 adet yeni Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal kompleksleri sentezlenerek fotokromik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen metal kompleksler FT-IR, AAS, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar literatürler ile desteklenmiş olup tüm spektroskopik verilerin birbiriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- A. DEMİR, The effect of uv absorbers on light fastness of reactive dyed cotton fabrics, Ege University 2008,
- BOJANA G. JELIAZKOVA, STELA MINKOVSKA, TODOR GELIGEORGIEV, J.photocem, Photobiol.,a:chem 171 (2005) 153-160
- CHINNASAMY RAJARAM PRAKASH., Synthesis, characterization and anticonvulsant activity of novel schiff base of isatin derivatives, Int j pharmacy pharm sci. 2101; 2:177-181
- COELHO, P.J., CARVALHO, L.M.,FONSECA, A.C., RAPOSO, M.M.M., 2006. Photochromic properties of thienylpyrrole azo dyes in solution, tetrahedron letters, 47, 3711-3714
- ÇOLAK A.T., Hydrogen bonding networks and photon transfer compounds of Co(II) and Cu(II) with pyridine-2,5-dicarboxylate 2011; 1012-1022
- ERDİK, E. 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 5.Baskı Ankara
- G. YAĞ, E. YILDIZ, Hydrothermal synthesis of on and ono type pincer complexes and investigation of their uv properties 2011
- G.BOZKURT, E. YILDIZ, Synthesis of photochromic compounds and investigated their properties, ins.of nat.and app. sci. department chem.,2007;58
- GÜMÜŞGÖZ G., S.SERİN, Synthesis and characterization of 2,5-diaminobenzene sulphonic acid schiff bases and their metal complexes.
- GÜNDÜZ T., Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara 2005
- HENRI BOUAS-LAURENT, HEINZ DURR, Pure appl. chem., vol. 73, no. 4, pp. 639-665, 2001. © 2001 IUPAC
- KHALIL, MOSTAFA.M.H., AL-SEIF, F.A., Group 6 metal carbonyl complexes of 3'H-spiro[indole-3,2'-[1,3]benzothiazole-2(1H)]-one 2010 14,33-39

- L.S. SKOROKHOD, I.I. SEIFULLİNA, V.V. MININ, V.G. VLASENKO, AND I.V. PIROG, 2006, Synthesis and structure of co(ii), ni(ii), and cu(ii) complexes with sciff bases, condensation products of 2-amino-4,8-naphtalenedisulfonic acid and aromatic carbinols. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2007, vol. 52, no.7,pp.1006-1012.
- LI-FEN WANG, JYUN WEI CHEN, JYUN WU CHEN., Cyclodextrin effects on the photochromism of spiropyrans/b-cyclodextrin inclusion polymers,136(2012) 151-159
- MASAHIRO IRIE, Photochromism - fundamentals and applications, department of chemistry and biochemistry Kyushu University, Fukuoka, Japan.
- S.M. ALDOSHIN E.A. YUR'EVA, G.V. SHILOV, R.B. MORGUNOV, F.B. MUSHENOK Russ. Chem.bull, 2009
- S.V. PARAMONOV, V.LOKVHIN, O.A.FEDOROVA, J.PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. C(2011) 209-236
- SKOOG, HOLLER, NIELMAN, Enstrümantal Analiz İlkeleri 5. Baskı
- SKOROKHOD, L.S., SEIFULLINA, I.I., AND DZAMBEK, S.A., 2002. Nickel(II) and cobalt(II) complexes with products of condensation of 1-Aminonaphthalene, 2-aminonaphthalenesulfonic-5 acid, and aromatic carbinols. translated from koordinatsionnaya khimiya, vol. 28, no. 9, pp. 684-688.
- SSTAMIM A.DERWISH, RICHARD A. EVANS, TRACEY L.HANLEY, Australia 92(2012) 817-824
- V.A. BARACHEVSKY, A.A. KHODONOV, N.E.BELIKOV, A.V. LAPTEV, Properties of photochromic retinals, 92 (2012) 831-837, Russ.
- Z.B. ZHENG , R.T. WU, J.K. LI , Y.F. SUN, Journal of molecular structure 928 (2009) 78 84
<https://en.wikipedia.org/wiki/photochromism>