

ANTRAKİNON BİLEŞİKLERİ İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ*

Synthesis of Metal Complexes Including Anthraquinone Compounds and Investigation of Their Photochromic Properties

Tuğba ÇETİNKOL
Kimya Anabilim Dalı

Emel YILDIZ
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

1-amino, 4-bromo, 2-metil antrakınon bileşiğinden çıkılarak, naftilamin ile s-triazin varlığında amin kenetleme ve diazo bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ligandın Co(II) ve Fe(III) ile metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-görünür, FT-IR, AAS, manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatılmıştır. Fotokromik özellikleri incelenmiştir. Metal komplekslerin UV ışığına maruz kaldığında ligandlara kıyasla fotokromizme daha duyarlı olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: antrakınon, triazin, metal kompleks, fotokromizm.

ABSTRACT

Coupling and diazo compounds were synthesized by using 1-amino-4-bromo-2-methyl anthraquinone with naphthylamin in presences of s-triazine ring. The metal complexes of the synthesized ligand was achieved with Co(II) and Fe(III) metal salts. The characterizations of all the synthesized compounds were determined by using UV-visible, FT-IR, AAS, magnetic susceptibility techniques. Their photochromic properties have been investigated. The metal complexes when exposed to UV light are more sensitive than their ligands in terms of photochromism.

Key Words: anthraquinone, triazine, metal complex, photochromism.

Giriş

Genellikle boyarmadde olarak adlandırdığımız maddeler anorganik, tekstilde kullanılan organik yapılu bileşiklerdir. Günümüzde kullanılan boyarmaddelerin büyük çoğunluğu sentetiktir. Boyarmaddelerin çok çeşitli türleri mevcuttur. Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri, ikinci olarak antrakınon boyarmaddeleri oluşturmaktadır.

Azo boyalar yapısında bir veya daha fazla -N=N- grubu içeren bileşiklerdir. İlk azo boya Peter Griess tarafından 1858 yılında sentezlenen anilin sarısı olarak bilinen p-aminoazo benzendir. Bu boyarmaddedeki oksokrom grup -NH₂, kromofor grup ise -N=N- dir (Ün, 1990).

Karbonil boyarmaddelerin temel yapısına sahip antrakınon hafif sarı renklidir. Absorbsiyon bandı, (λ max:327 nm) uzak UV den görünür alana doğru

* Yüksek Lisans Tezi-MSc Thesis

uzar. Çok basit elektron donör grupların antrakinin bileşiğine bağlanması ile absorpsiyon görünür alana kayar. Aromatik halkada amin ve diamin substitüentleri ile birlikte diğer substitüentleri de içeren bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar. Kenetleme reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminlerden birisi naftilamin ve naftilamin-sülfon asidleridir (Başer ve İnanıcı 1990).

s-Triazinler, bir benzen halkasındaki üç karbonla N atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşan molekülün adlandırılmasıyla ortaya çıkmıştır. s-Triazinlere, aromatik halka numaralandırılması göz önüne alındığında 1,3,5-triazinde denir. Çok sık karşımıza çıkan siyanürik klorür olarak adlandırılmasının sebebi ise, maddenin siyanürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir. Triazin bileşiğinin yapısındaki klorların sıcaklıkla değişen farklı reaktiviteleri, uygun koşullarda farklı gruplara substitüye olabilmeleri nedeni ile ilgileri üzerine toplamıştır.

Kromizm sonek olarak rengin tersinir değişimi ve molekül değişimi ile diğer fiziksel özelliklerin tersinir değişimi anlamına gelir. Kromizm uyarıcının bazı formlarının sebep olduğu bir metotla maddenin renginde tersinir bir değişiklik gösterir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren birçok madde kromiktir. Fototropizm, heliokromizm, piezokromizm, tribokromizm, iyonokromizm, asidikromizm, kirokromizm ve diastereoseçici fotokromizm (Diastereofotokromizm), halokromizm, solvatokromizm, halosolvatokromizm, termokromizm, elektrokromizm ve fotokromizm gibi literatürlerde birçok kromizm türü vardır.

Fotokromizm bir kimyasal yapının iki formu arasında elektromagnetik ışınımın absorplanması sonucu oluşan tek veya çift yönlü tersinir değişimdir. Bazı kimyasal özellikler tersinir fotokromik reaksiyonların etkisi altında, değişken optik geçişlerin varlığında oluşur ve tersinir fiziksel bir görünüm içerirler. Fotokromik bileşikler birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Fotokromizm sergileyen boyarmaddeler, göz lensleri için kullanılan polimer bileşiklerin yapısı, güvenlik sistemleri, kartuş boyası, veri depolama tercihli boya sistemleri, silinebilir kompakt diskler, kamufraj ve sahte imza belirlenmesinde kullanılan boyaların üretiminde kullanılır (Bamfield, 2001; Irie, 2000).

Materyal ve Metod

Materyal

Araştırmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından sağlanmıştır.

Kimyasallar: 1-Amino-4- bromo-2-metil antrakinin, Naftilamin, Siyanürik klorür, Na₂CO₃ (k), NaOH (k), Sodyum Nitrit, Nişasta, Potasyum iyodür, Potasyum bromür, Kobalt (II) klorür heksahidrat, Demir (III) klorür, H₂SO₄, Aseton, DMSO, DMF.

Kullanılan Cihazlar: pH metre (pH 211 HANNA), E.N.cihazı (Gallenkamp set 09149), FT-IR (Mattson 1000 Modeli), UV Spektrometre (Perkin Elmer Lambda 25), UV Lambası (UV GL-58 Handheld UV Lamp), Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı (ARE), Kriostat (Selecta), Atomik Absorpsiyon Cihazı (Perkin Elmer Analyst-400),

Magnetik Duyarlılık Ölçüm Cihazı (Sherwood MK-1), Ultrasonik Banyo (Selecta), Etüv (Nüve).

Metod

Ligand Sentezleri

2-Amino naftalin -4,6 dikloro s-triazin Sentezi (1)

(1 mmol, 0,094 g) sodyumbikarbonatın 10 mL saf suda çözünmesi sağlanır. 5–7 °C sıcaklığındaki su-buz karışımında karıştırılır. Siyanürik klorür (1 mmol, 0,184 g) 6 mL asetonda çözülerek üzerine eklenir, bulamaç kıvamına gelene kadar karıştırılır. Asetonda çözülen (1 mmol, 0,143 g) naftilamin ilave edilir. pH 6,7 ye ayarlanır ve 3 saat boyunca sıcaklık 5–7 °C sabit tutularak karıştırılır (Patel ve ark., 2007). Çözelti bir sonraki basamakta kullanılır.

4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6''-dikloro s-triazin)naftalin)-2-metil antrakinon Sentezi

(a1)

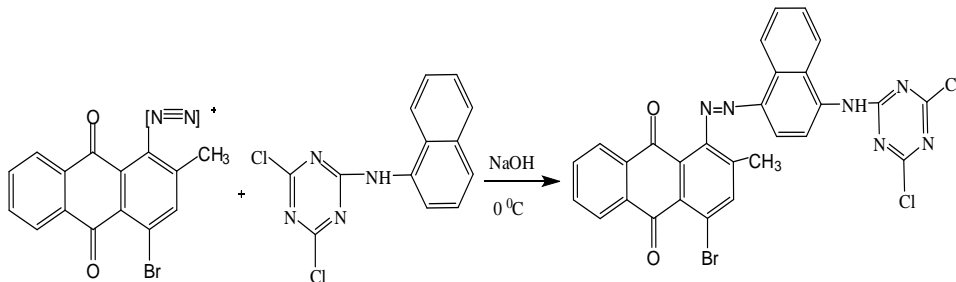
1-amino,4-bromo-2-metil antrakinon (1mmol 0,316 g) bileşiği alınarak 5 mL H₂SO₄ te çözülür. 0 °C'ye ayarlanan kriyostata alınır ve üzerine 5 mL suda çözünen NaNO₂ çözeltisi (1mmol 0,069 g) yavaşça damlatılır. Karışım 2 saat karıştırılır. Reaksiyon ortamında diazonyum tuzu oluşur. Reaksiyonun tamamlandığı KI –Nişasta çözeltisine bir damla ilave edildiğinde rengin maviye dönmesi ile anlaşılır. 10 mL asetonda çözülmüş 1 bileşiği (1mmol 0,291g) diazonyum bileşiğine yavaşça eklenir. 1M'lık NaOH çözeltisi ile pH=0,35'e ayarlanır ve 0 °C'de 12 saat karıştırılır. 12 saat sonunda çözelti kriyostatdan alınarak buzdolabında çökmesi için bekletilir. Çöken kısım nuçe hunisine alınır, saf suyla yıkanarak 50-60 °C'de etüvde kurutulur (Yıldız ve ark., 2010).

Hesaplanan MK: 618.27 g/mol

E.N: 237-238 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3411, 3056, 1666, 1605, 1554, 1461, 1376, 719

UV(DMSO) (λ_{max}, nm): 249, 310, 481 ε (max): 4,53×10³



Şekil 1. 4-bromo-azo-(2'-N-(4'',6''-dikloro s-triazin)naftalin)-2-metil antrakinon sentezi (a1)

Metal Kompleks Sentezleri

1 mmol a1 ligandı DMF'de çözüldükten sonra aynı çözelti üzerine 1 mmol Co (II), Fe (III) metal tuzları ilave edilir. Reaksiyon 4 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Süre sonunda çöken ürün süzülür, yıkanır ve uygun sıcaklıkta kurutulur (Malgorzata ve ark.,2007).

a1-Co Sentezi

Hesaplanan MK: 784.2 g/mol

E.N: >300 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3407, 1666, 1633, 1551, 1436, 1375, 718, 581, 559

UV(DMSO) (λ_{max}, nm) : 282, 318, 488 ε (max): 3,92×10³

Manyetik süsseptibilite: μ_s= 4,24 B.M. paramagnetik

AAS : Deneysel : % 8.10 kobalt

Teorik : % 7.51 kobalt

a1-Fe Sentezi

Hesaplanan MK: 978.77 g/mol

E.N: >300 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3347, 1676, 1656, 1585, 1467, 1359, 718, 570, 493

UV(DMSO) (λ_{max}, nm) : 261, 318, 475 ε (max): 1,38×10⁴

Manyetik süsseptibilite: μ_s= 6,51 B.M. paramagnetik

AAS : Deneysel : % 12.50 demir

Teorik : % 11.44 demir

Fotokromik Etkinin İncelenmesi

Sentezlenen bileşiklerin DMSO içinde uygun çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler, 365 nm de 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığına maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak gözlenen değişiklikler incelendi.

Araştırma Bulguları ve Tartışma

Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezi gerçekleştirilen tüm metal komplekslerde 300°C'ye kadar erime gözlenmemiştir. Komplekslerin renkleri ligandları ile karşılaştırıldığında birbirlerinden farklı oldukları görülmüştür.

FT-Infrared Spektrumlarının Değerlendirilmesi

a1 maddesine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde başlangıç maddesi olan 1-amino-4-bromo-2-metil-antrakinon'un IR spektrumundan farklı olarak görülen s-triazin halkasından gelen C=N ait pik 1554 cm⁻¹ de, C-Cl gerilmesine ait pikin 719 cm⁻¹ de gözlenmesi yapıyı doğrular niteliktedir (Pavia, 2001). a1 ligandına ait metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde, Fe³⁺ metal kompleksi için N-H grubuna ait 3400 cm⁻¹ civarındaki keskin pik kaybolmuş, yerine 3400 dolaylarındaki geniş O-H piki gözlenmiştir. Fe³⁺ metalinin liganda N-H üzerinden bağlandığının

kanıtıdır. M-O ve M-N bağları parmak izi bölgesinde $450-670\text{ cm}^{-1}$ arasında tüm metal komplekslerinde görülmüştür (Kocaokutgen ve ark., 2004).

U.V. Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Ligandlar ve metal kompleksler için genel çözücü olarak DMSO kullanılmıştır.

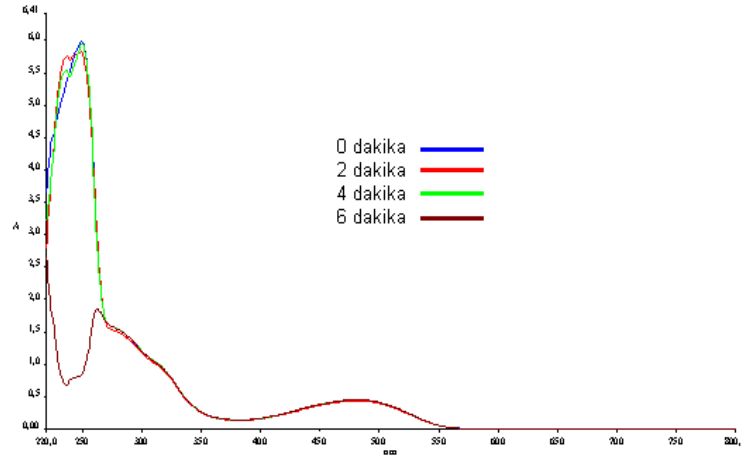
a1 maddesine ait UV-vis spektrumu incelendiğinde 249 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir (Erdik, 1993). İkinci band $-N=N-$ gurubun $n \rightarrow \pi^*$ elektron geçişine bağlı olarak 310 nm'de gözlenmiştir (Gup, 2005).

Kompleks oluşumu ile birlikte absorpsiyon dalga boylarında kayma oluştuğu görülmektedir.

Fotokromik Özelliklerin İncelenmesi

a1 Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

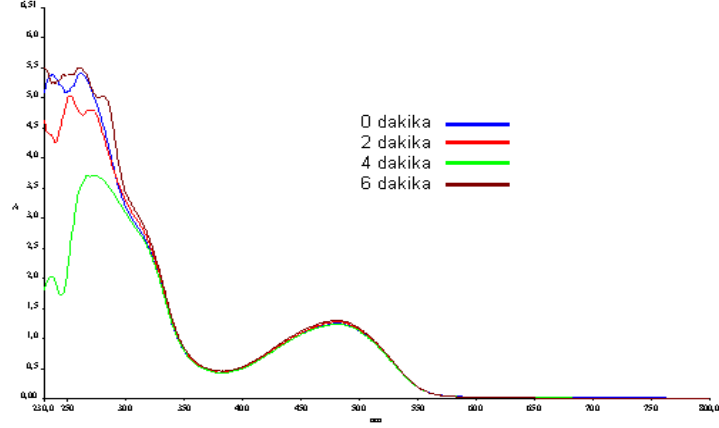
a1 ligandının; UV spektrumunda UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça özellikle 6.dk sonunda 300 nm'nin altında absorpsiyon şiddetinde azalma (hipokromik etki) gözlenirken dalga boyu sabit kalmıştır.



Şekil 2. a1 bileşiğinin dalga boyu ve absorpsiyon şiddetindeki değişimi

a1-Fe Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

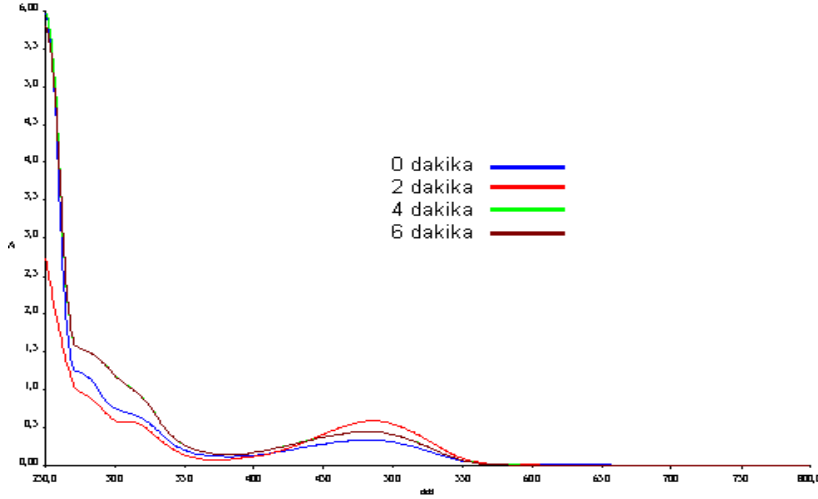
a1-Fe metal kompleksinin; UV spektrumunda 2. ve 4. dakikalarda 300 nm'nin altındaki bandların absorpsiyon şiddetinde azalma dalga boyunda 2. dakikada 10 nm azalma, 4. dakikada 13 nm artış gözlenmiştir.



Şekil 3. a1-Fe bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

a1-Co Bileşiğinin Fotokromik Özellikleri

a1-Co metal kompleksinin; UV spektrumunda 2. dakika sonunda 300 nm'nin altında absorbans şiddetinde azalma gözlenirken, 4. ve 6. dakikalarda absorbans şiddetinde artış gözlenmektedir. Görünür bölgede 2. dakikada dalga boyunda 7 nm lik artış ile a1-Co bileşiği pozitif fotokromizm göstermiştir. UV ışığına maruz kalma süresi arttıkça absorbans şiddetinde hiperkromik etki gözlenmiştir.



Co bileşiğinin dalga boyu ve absorbans değişimi

Şekil 4. a1-

Tartışma

Sentezlenen bileşiklerin yapısında azo grupları bulunmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle, tekstil sektöründe boyarmadde olarak kullanılabilimleri sözkonusudur. Organik maddelerde bulunan her fonksiyonel grup kendine özgü dalga boyunu absorplar.

1-amino, 4-bromo, 2-metil antrakınon bileşiğinden çıkılarak, naftilamin gibi bir primer amin ile s-triazin varlığında amin kenetleme ve diazo bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ligandın Co(II) ve Fe(III) ile metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-görünür, FT-IR, AAS, manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatılmıştır. .

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde; başlangıç maddesi olan 1-amino-4-bromo-2-metil-antrakınon'un diazolanmasına ait N=N piki gözlenmiştir. Bu farklılıklar yapıyı doğrular niteliktedir. Komplekslerde ise ligandlarda bulunmayan M-O ve M-N bağlarına ait piklere rastlanırken, C=O ve N=N piklerinde kaymalar gözlenmiştir. Ayrıca 1:1 ligand-metal oranına sahip Co²⁺ da N-H piki varlığını sürdürürken, 1:2 metal kompleksi olan Fe³⁺ de bu pik kaybolmuştur.

UV-vis spektrumu incelendiğinde birinci absorpsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. İkinci band -N=N- gurubun $n \rightarrow \pi^*$ elektron geçişine bağlı olarak gözlenmiştir. Metal kompleksleri oluşumu ile genellikle maviye kayma gözlenmiştir.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak ligand ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin DMSO içinde uygun çözeltileri, 365 nm de UV ışığına 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında maruz bırakıldığında genellikle fotokromizme duyarlı olduğu görülmüştür. Metal komplekslerine ait absorpsiyon ve dalga boyu değişimleri ligandlara kıyasla daha fazladır.

Kaynaklar

- BAŞER İ., İNANICI M., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, 1.Baskı, İstanbul, syf 264-265.
- ERDIK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 2.Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, pp:82-385.
- GUP, R. , GIZIROGLU, E., KIRKAN,B., 2007. Dyes and Pigments 73 : 40-46.
- IRIE, M., 2000. Diarylethenes for Memories and Switches, Chem. Rev., 100, 1685-1716.
- KOCAOKUTGEN, H., ÖZKINALI S., 2004. Dyes and Pigments,. V:63, pp 83-88.
- MALGORZATA S., EL-SHAFAEI A., HAROLD S., FREEMAN, 2007. Design, synthesis, and characterization of new iron-complexed azo dyes, Dyes and Pigments 72: 8-15.
- PATEL, H., PATEL, K., 2007. Synthesis and Characterization of Linear Homopolyesters Containing s-Triazine Rings, Taylor & Francis Group 56:93-105.
- PAVIA, D.L., LAMPMAN G. M., KRIZ G. S., 2001. Introduction to Spectrometry.

Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi Yıl:2012 Cilt:28-4

- ÜN, R., 1990. Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, ikinci baskı, İstanbul, 65, 361, pp. 740-756.
- YILDIZ E., CETİNKOL T., 2010. Synthesis and Characterization of Mono- and Dinuclear Metal Complexes with Novel Azo Compounds and their Dyeing Properties, Taylor & Francis Group 40:19–26.