

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Uğur ÇALYAN

**SPIROPIRAN GRUPLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SPIROPİRAN GRUPLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Uğur ÇALYAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Emel YILDIZ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Osman SERİNGİ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SPIROPİRAN GRUPLARI İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE FOTOKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Uğur ÇALYAN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Doç. Dr. Emel YILDIZ
Yıl : 2015, Sayfa: 65
Jüri : Doç. Dr. Emel YILDIZ
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Bu çalışmada fotokromik özellik gösterdiği düşünülen spiropiran metal komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. İsatın, 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 metallerinden 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 bileşikler, Fotokromik bileşikler, Metal kompleks, UV Kaynağı,

ABSTRACT

MSc THESIS

SYNTHESIS OF SPIROPYRAN GROUP CONTAINING METAL COMPLEXES AND INVESTIGATED THEIR PHOTOCHROMIC PROPERTIES

Uğur ÇALYAN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Asst. Prof.Dr. Emel YILDIZ

Year : 2015, Page: 65

Jury : Asst. Prof. Dr. Emel YILDIZ

: Prof. Dr. Selahattin SERİN

: Prof. Dr. Osman SERİNDAG

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-aminothiofenol 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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü konuda bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emel YILDIZ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Anorganik Kimya Anabilim dalı başta olmak üzere Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve bölüm çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Analizlerim sırasında; bölümdeki cihazların kullanılmasında ve deneyimlerimin yürütülmesinde bana yardımcı olan Sayın Ar. Gör. Sayın Burak AY'a, doktora öğrencileri Sayın Seda KOZAY'a, Sayın Gizem GÜMÜŞGÖZ'e, ve laboratuvarındaki tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yaşadığım tüm zorluklarda yanımda olan değerli eşim Neşe ÇALYAN'a teşekkürü borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca aldığım kararlarda arkamda olan, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana maddi ve manevi destek olan babam Çetin ÇALYAN'a, annem Neval ÇALYAN'a ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

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

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGE DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR:	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Kromizm	1
1.1.1. Fototropizm	1
1.1.2. Heliokromizm	1
1.1.3. Piezokromizm	2
1.1.4. Tribokromizm	2
1.1.5. İyonokromizm	2
1.1.6. Asidikromizm	3
1.1.7. Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm (Diastereofotokromizm)	3
1.1.8. Halokromizm	4
1.1.9. Solvatokromizm	4
1.1.10. Halosolvatokromizm	5
1.1.11. Termokromizm	6
1.1.12. Elektrokromizm	7
1.2. Fotokromizm	7
1.2.1. Fotokromizmin Tarihine Kısa Bir Bakış	8
1.2.2. Genel Tanımlar ve Kavramlar	9
1.2.3. Yasaklı Fotokromizm	10
1.2.4. Çift Yollu Fotokromizm	11
1.2.5. Renklenebilme	12
1.2.6. Organik Fotokromik Bileşiklerin Ailesi	12

1.3. Spiro Bileşikler	15
1.3.1. Spiro Bileşiklerin Yapısı	15
1.3.2. Polispiro Bileşikler	16
1.3.3. Spiropiranlar	16
1.4. UV Absorplayıcılar	16
1.5. Renklenme:.....	18
1.6. Uygulama Alanları	19
1.6.1. Genel Uygulamalar.....	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	23
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1. Materyal	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	29
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	29
3.2. Metod.....	30
3.2.1. (3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on) ligand sentezi;.....	30
3.2.2. Spiro-Metal Komplekslerinin Sentezi.....	31
3.2.2.1. IBTH ₂ -Ni(II) Metal Kompleksi	31
3.2.2.2. IBTH ₂ -Cu(II) Metal Kompleksi.....	33
3.2.2.3 IBTH ₂ -Co(II) Metal Kompleksi.....	34
3.3. Sentezlenen Komplekslerin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi.....	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	37
4.1. Fiziksel Bulgularının Değerlendirilmesi.....	37
4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	38
4.3. AAS Bulgularının Değerlendirilmesi	39
4.4. Manyetik Duyarlılık Bulgularının Değerlendirilmesi	39
4.5. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	40
4.6. IBTH ₂ 'in X-Ray Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	42
4.7. Arjantometrik Titrasyon Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	42
4.8. Termal Kararlılıklarının (TGA) Değerlendirilmesi.....	43
4.9. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	47
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51

KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57
EKLER.....	59

ÇİZELGE DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Fotokromik bileşiklerin kullanım alanları.....	20
Çizelge 4.1. Sentezlenen yapıların renk, verim ve erime noktası sonuçları	38
Çizelge 4 2. Bileşiklerin önerilen elementel yapılarına ilişkin teorik ve deneysel değerler..	38
Çizelge 4.3. Sentezlenen metal komplekslerinin AAS sonuçları	39
Çizelge 4.4. Bileşiklerin Manyetik Duyarlılık ölçümleri	39
Çizelge 4.5. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Değerleri	42
Çizelge 4.6. Metal Kompleksleri Cl ₂ sonuçları.....	43
Çizelge 4.7. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrum Değerleri	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Bazı tribokromik bileşiklerin genel formülü.....	2
Şekil 1.2.	Asidikromizm sergileyen bileşikler (Laurent, 2001).	3
Şekil 1.3.	Kiral fotokromik özellik gösteren bir yapı (Laurent, 2001).....	4
Şekil 1.4.	2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino)fenoksit; (Betain).....	5
Şekil 1.5.	Termokromik bir bileşik; 9,9-Bixanthenylidene	6
Şekil 1.6.	Fotokromizm sonucu oluşan iki farklı yapının absorpsiyon spektrumları (Laurent, 2001).....	9
Şekil 1.7.	Yasaklı fotokromizm sergileyen bir bileşik (Laurent, 2001).	11
Şekil 1.8.	Çift yönlü fotokromizm sergileyen bir bileşik	11
Şekil 1.9.	Spiropiranlar (Laurent, 2001).....	12
Şekil 1.10.	Spirooxazinler (Laurent, 2001).	12
Şekil 1.11.	Kromenler (Laurent, 2001).	13
Şekil 1.12.	Fulgid ve Fulgimidler (Laurent, 2001).....	13
Şekil 1.13.	Diarieten ve Yakın Bileşikleri (Laurent, 2001).....	13
Şekil 1.14.	Spirodihidroindolizin (Laurent, 2001).	13
Şekil 1.15.	Azo bileşikleri (Laurent, 2001).	13
Şekil 1.16.	Polisiklik Aromatik Bileşikler (Laurent, 2001).....	14
Şekil 1.17.	Aniler ve Yakın Bileşikler (Laurent, 2001).	14
Şekil 1.18.	Polisiklik Kinonlar (Periariloksikinonlar) (Laurent, 2001).....	14
Şekil 1.19.	Perimidinspirosikloheksadienonlar (Laurent, 2001).....	14
Şekil 1.20.	Viologenler (Laurent, 2001).....	14
Şekil 1.21.	Triarilmetanlar (Laurent, 2001).....	15
Şekil 1.22.	Spirooksazin açık yapısı	16
Şekil 1.23.	UV absorplayıcı moleküller	17
Şekil 1.24.	UV ışık varlığında renklenme	18
Şekil 1.25.	sp ³ hibritli spiro-karbonun UV ışını etkileşmesi ve bağın kırılarak, spiro-karbonun sp ² hibritleşmesi;.....	19

Şekil 2.1.	3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on-Cr Kompleksi.....	23
Şekil 2.2.	3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on-(Mo,W) Kompleksleri.....	23
Şekil 2.3.	Ru(III) Kompleksinin 200-600 nm'deki UV Absorbsiyonu.....	25
Şekil 2.4.	Sentezlenen Antrakınon Türevlerinin UV Spektrumu	26
Şekil 2.5.	Sentezlenen metal kompleksleri	26
Şekil 2.6.	SP-NO ₂ 'in UV-Vis ışık varlığında CO ₂ ve DBU eklenmesi ile gösterdiği reaktivitesi.....	27
Şekil 2.7.	Floresans özellik gösteren Mg ²⁺ ve Ca ²⁺ spiropiran metal kompleksleri.....	28
Şekil 2.8.	Sentezlenen Cu(II) Bileşiğinin UV Spekturumu ve X-Ray Görüntüleri.....	28
Şekil 3.1.	IBTH ₂ Ligandının Sentez Reaksiyon.....	31
Şekil 3.2.	3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on kristalleri.....	31
Şekil 3.3.	Nikel metal kompleks geometrisi	32
Şekil 3.4.	IBTH ₂ -Ni(II) metal kompleksi	32
Şekil 3.5.	Bakır metal kompleks geometrisi	33
Şekil 3.6.	IBTH ₂ -Cu(II) metal kompleksi.....	33
Şekil 3.7.	Kobalt metal kompleks geometrisi	34
Şekil 3.8.	IBTH ₂ -Co(II) metal kompleksi.....	34
Şekil 4.1.	IBTH ₂ 'e ait X-Ray analiz sonucu.....	42
Şekil 4.2.	IBTH ₂ ligandının TGA termogramı	44
Şekil 4.3.	IBTH ₂ -Ni(II) kompleksi TGA termogramı	45
Şekil 4.4.	IBTH ₂ -Cu(II) kompleksinin TGA termogramı	46
Şekil 4.5.	IBTH ₂ -Co (II) kompleksinin TGA termogramı	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

IBTH ₂	: 3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
Abs	: Absorbans
Uv-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
XRD	: X Işınları Difraktometresi
g	: Gram
dk	: Dakika
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
s	: Saniye
mmol	: Milimol
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
µs	: Mikro saniye
°C	: Santigrat derece
EtOH	: Etanol
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

1.1. Kromizm

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

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

1.1.1. Fototropizm

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

1.1.2. Heliokromizm

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

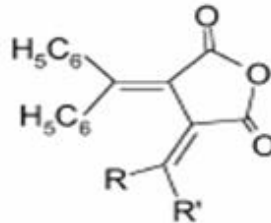
1.1.3. Piezokromizm

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

1.1.4. Tribokromizm

Tribokromizm, kristallerin mekanik parçalanması sonucu renkte oluşan büyük değişikliktir. Ancak oluşan renk değişikliği, parçalanmış kristaller karanlıkta bekletilir veya bir organik çözücüde çözünse bile orijinal rengine dönmez.

Parçalanmadan önceki kristaller çok kararlı durumdadır (Laurent, 2001).



R,R': Alkil veya Sikloalkil

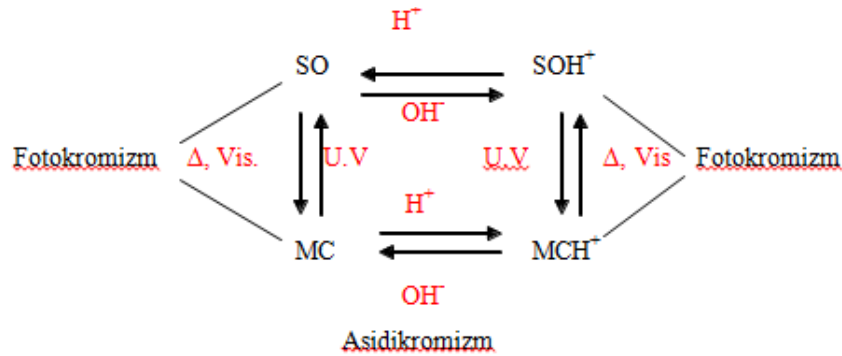
Şekil 1.1. Bazı tribokromik bileşiklerin genel formülü

1.1.5. İyonokromizm

İyonokromizm, çözeltide iyonların artması sonucunda renkte meydana gelen tersinir değişimdir. Fotokromizmde eklenen iyonlarla bir değişiklik olur ve iletkenlikte bir değişim başlar. İyonokromizm, fotokromizm tarafı boyunca meydana gelmişse, uyarılmış ve temel hal iyonokromik özellik gösterebilir. Örneğin fotokromik reaksiyonda $A \rightarrow B$; A, AM^+ yapısına ve B de BM^+ yapısına reaksiyonla dönebilir. Bu dört bileşik farklı renklere sahiptirler ve dört renkli bir sistem oluştururlar (Laurent, 2001).

1.1.6. Asidikromizm

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



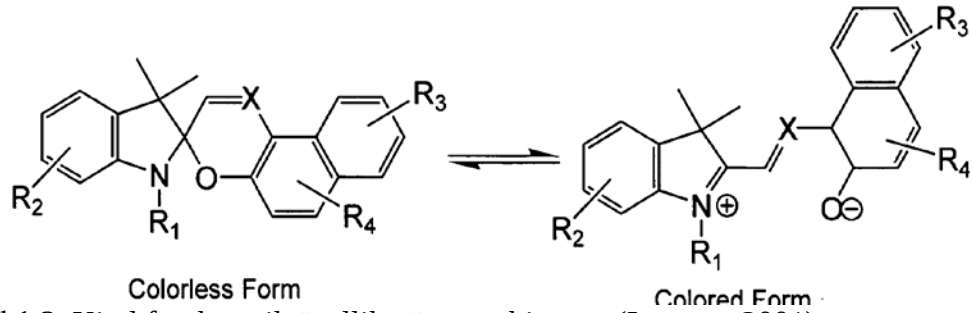
Şekil 1.2. Asidikromizm sergileyen bileşikler (Laurent, 2001).

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

1.1.7. Kirokromizm ve Diastereoseçici Fotokromizm (Diastereofotokromizm)

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

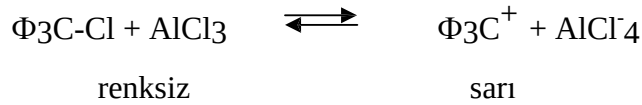
Diastereoseçici fotokromizm, iki diastereomer arasında absorpsiyon spektrumundaki ışığın neden olduğu tersinir değişikliktir. Diastereomer ışık etkisinde kalarak kendine özgü dalga boylu ışık ile etkileşmesi sonucu seçilebilir (Laurent,2001).



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

1.1.8. Halokromizm

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



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

1.1.9. Solvatokromizm

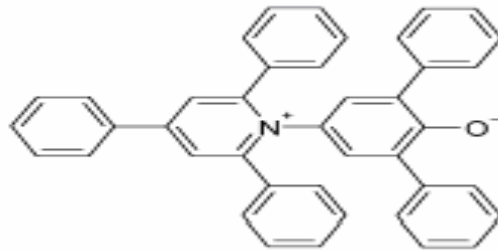
Solvatokromizm, çözücülerin neden olduğu, kimyasal bir yapının elektronik spektroskopik özelliklerindeki (absorpsiyon, emisyon) tersinir değişmedir. Bu değişiklik çoğu kez çözelti çözücülerinin polaritelerindeki değişikliklerden

kaynaklanır. Bu durum solvatokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkiler ve renk değişimine neden olur.

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

1.1.10. Halosolvatokromizm

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



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

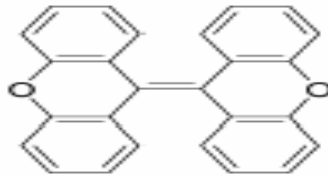
Bu boya çok geniş bir solvatokromik etkiye uğrar. Bu etki çözücü polaritesinin bir deneysel parametresinin ana ilkesidir. Ayrıca asetonitrildeki betain boyasının çözeltisine tuzların eklenmesi, örneğin KI, $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ veya $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, elektronik absorpsiyon spektrumunda bir hipsokromik kaymaya neden olur, bu kayma katyonların yük yoğunluğundan kaynaklanır. Bu iki özelliğin birlikte görüldüğü olaylar halosolvatokromizm olarak adlandırılır (Laurent, 2001).

1.1.11. Termokromizm

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

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

9,9'-Bixanthenylydene tipik bir termokromik moleküldür.



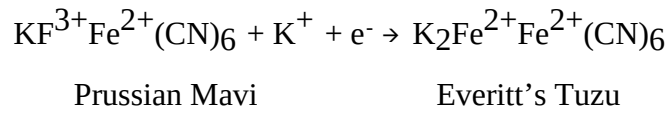
Şekil 1.5. Termokromik bir bileşik; 9,9'-Bixanthenylydene

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

1.1.12. Elektrokromizm

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

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



1.2. Fotokromizm

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

Bazı kimyasal özellikler tersinir fotokromik reaksiyonların etkisi altında, değişken optik geçişlerin varlığında oluşur ve tersinir fiziksel bir görünüm içerirler.

Örneğin optik hafızalar ve optik değişkenler, değişken elektriksel akım, membranlar arası iyon transferi vb. organik fotokromik bileşikler sık sık polimerlerin, sıvı kristallerin veya diğer matrislerin yapısını içerirler.

1.2.1. Fotokromizmin Tarihine Kısa Bir Bakış

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

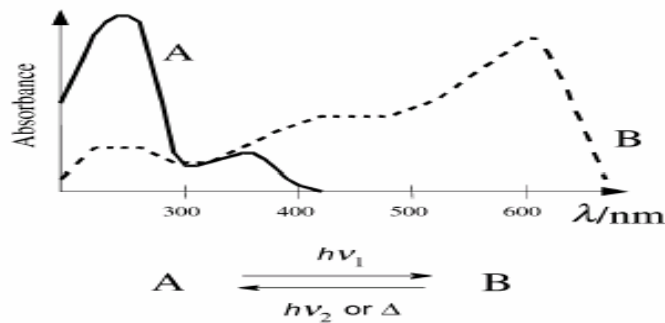
Fotokromizm ile ilgili merak 1940'lı yıllara kadar giderilemedi. 1940-1960 yılları arasındaki periyotta mekanistik ve sentetik çalışmalarda bir artma göstermiştir. Bu çalışmalara özellikle İsrail'de Fischer ve Hirshberg'in araştırma grupları öncülük etmiştir (Laurent, 2001). 1950'de Hirshberg bu olağanüstü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

Alanın Gelişmesi; Organik sentezler ve fiziksel metotlar (IR, NMR, X-Ray, UV, Alev Spektroskopisi)'in gelişmesine paralel olarak fotokromizm 1960'lı yıllarda gelişmiştir. Fotokromik camlar bu periyotta elde edilmiş ve ileriki araştırmalara ortam hazırlamıştır. Uygulama alanlarından fotokromik mikro imaj (resim) yöntemi (PCMI) oldukça ilgi çekmiştir. Bu yöntemde 1245 sayfalık kısmı

azaltarak yaklaşık cm^2 'lik alanda gösterme olanağı sağlıyor. Bu konuyla ilgili önemli bir kitap 1971 yılında yayımlanmıştır. 1980'lerde yeniden bir canlanma başlamış, spirooksazin ve kromon türevlerinin gelişmesi buna neden olmuştur. Bu yapıların gelişmesi fotokromik görsel lenslerin ticari kullanımının doğmasını da beraberinde getirmiştir. Daha sonra diğer ticari sistemler gelişti ve yeni fotokromik sistemler keşfedildi ve incelendi. Bunun paralelinde bir çok kitap yazıldı ve uluslar arası bir Fotokromizm Sempozyumu organize edildi (Laurent, 2001).

1.2.2. Genel Tanımlar ve Kavramlar

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



Şekil 1 6. Fotokromizm sonucu oluşan iki farklı yapının absorpsiyon spektrumları (Laurent, 2001).

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

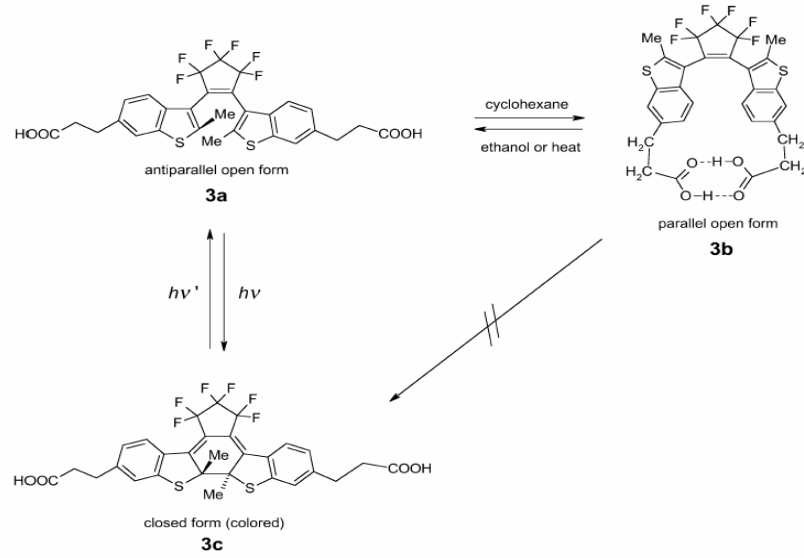
En yaygın organik fotokromik sistemler unimoleküler reaksiyonlar içerir. En yaygın fotokromik moleküller renksiz veya soluk sarı renkli A yapısına ve renkli bir B yapısına sahiptir (kırmızı, mavi gibi). Bu olağanüstü olay pozitif fotokromizm olarak adlandırılır. Diğer sistemler bimoleküllerdir. Bunlar foto halka katılma

reaksiyonları içerirler. $\lambda_{\max} (A) > \lambda_{\max} (B)$ olduğunda fotokromizm negatif veya ters yöndedir.

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

1.2.3. Yasaklı Fotokromizm

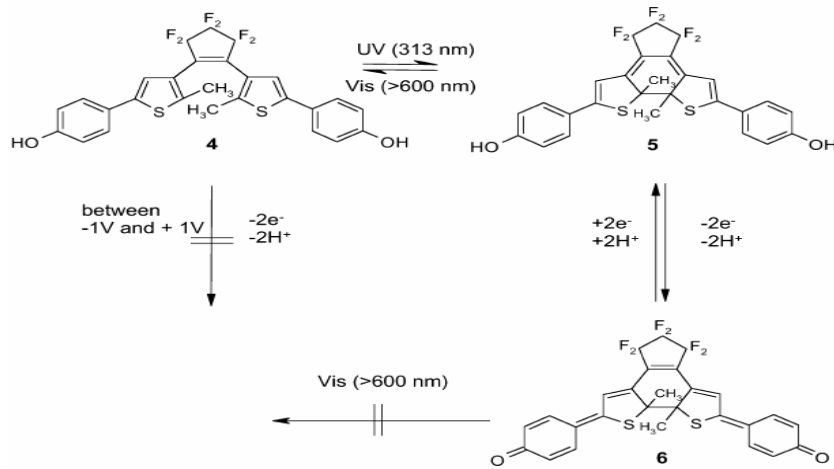
Yasaklı fotokromizm, fotokromizmin özel bir şeklidir. Fotokromik sistemin bir veya iki yapısı (kimyasal veya elektrokimyasal olarak) fotokromik olmayan bir yapıya tersinir dönüşür. Fotokromik yöntem aşağıdakine benzer bir yol izler. Bağların açılması veya kapanması, dış bir etkenden kaynaklanıyor olabilir. Örneğin, protonlanma, yükseltgenme, indirgenme, çözünme veya sıcaklık. Yasaklı fotokromizm aşağıdaki şekilde özetlenmiştir. Diariletenin 3 farklı halkalaşmasını 3a'nın yalnızca etanoldaki anti paralel formunda oluşur. Halkalaşma tamamen sikloheksan veya decalin içinde görünür ve paralel form H-bağı oluşumu ile korunmuştur. Isıtmak (100 °C) veya Et-OH eklemek moleküller arası H-bağlarını bozar ve h_ν ışınımı ile 3a ve 3b yapıları arasında fotokromik reaksiyon oluşmasına izin verir.



Şekil 1.7. Yasaklı fotokromizm sergileyen bir bileşik (Laurent, 2001).

1.2.4. Çift Yollu Fotokromizm

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



Şekil 1.8. Çift yollu fotokromizm sergileyen bir bileşik

1.2.5. Renklenebilme

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

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

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

Φ_{col} : renklenme kuantum alanı

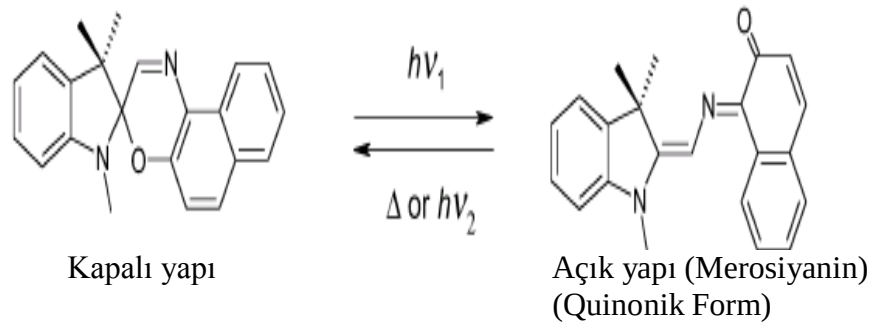
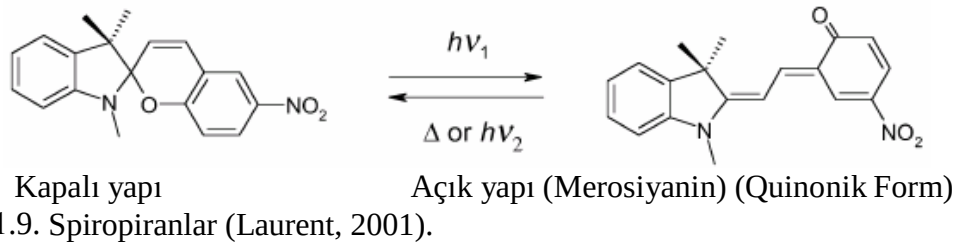
ϵ_B : renkli yapının molar absorpsiyon katsayı

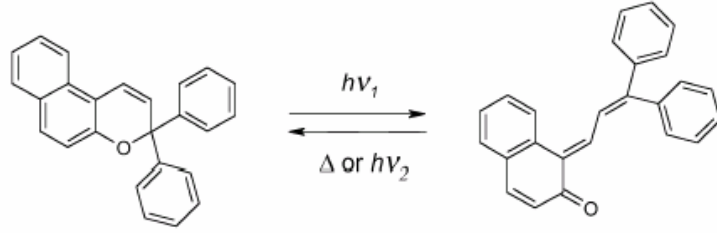
C_A : renksiz yapının değişimi (konsantrasyonu)

K : orantı sabiti (foton değişimine bağlıdır).

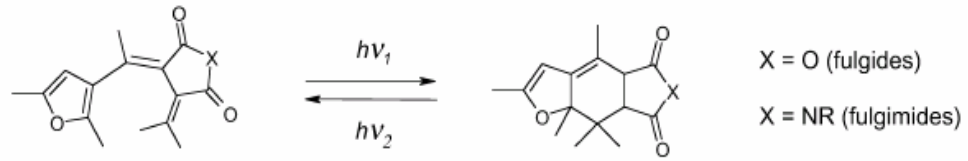
1.2.6. Organik Fotokromik Bileşiklerin Ailesi

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

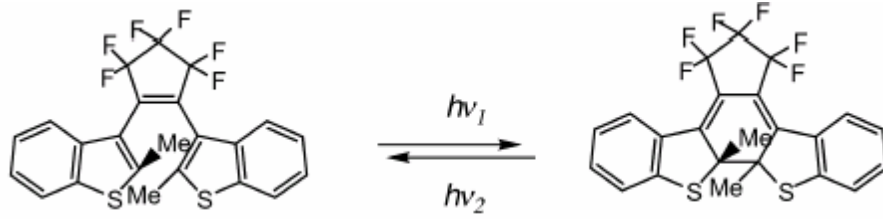




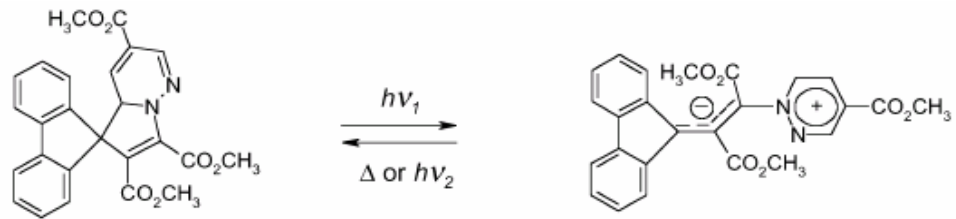
Şekil 1.11. Kromenler (Laurent, 2001).



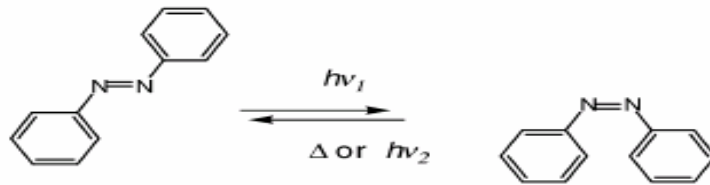
Şekil 1.12. Fulgid ve Fulgimidler (Laurent, 2001).



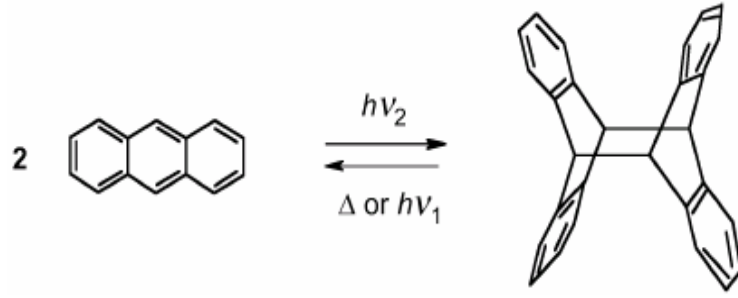
Şekil 1.13. Diarileten ve Yakın Bileşikler (Laurent, 2001).



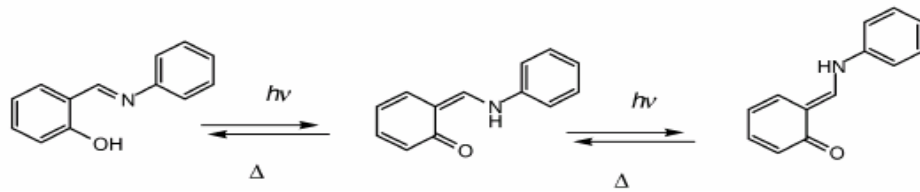
Şekil 1.14. Spirodihidroindolizin (Laurent, 2001).



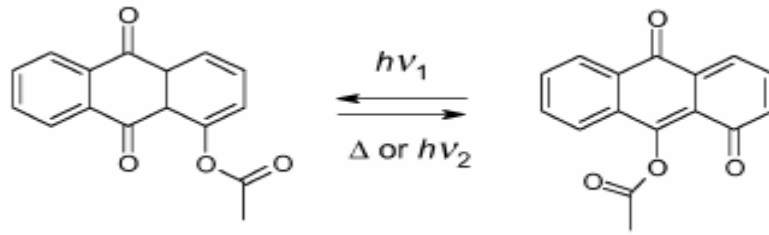
Şekil 1.15. Azo bileşikler (Laurent, 2001).



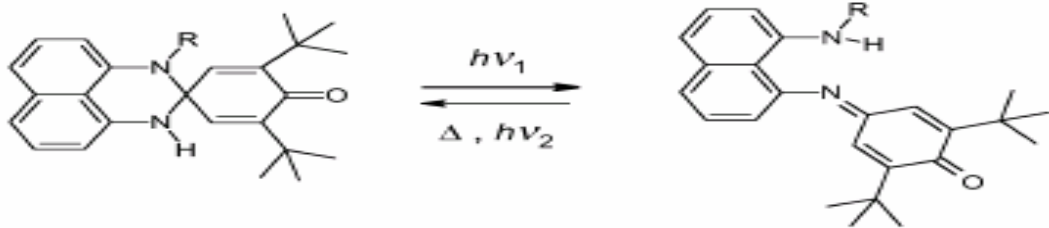
Şekil 1.16. Polisiklik Aromatik Bileşikler (Laurent, 2001).



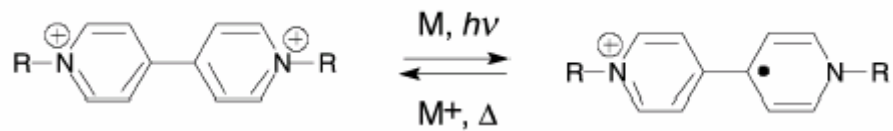
Şekil 1.17. Aniler ve Yakın Bileşikler (Laurent, 2001).



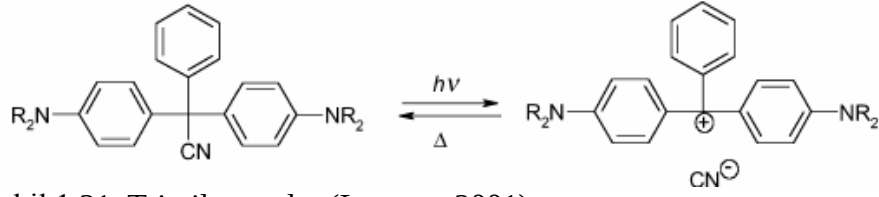
Şekil 1.18. Polisiklik Kinonlar (Periariloksikinonlar) (Laurent, 2001).



Şekil 1.19. Perimidinspirosikloheksadienonlar (Laurent, 2001).



Şekil 1.20. Viologenler (Laurent, 2001).

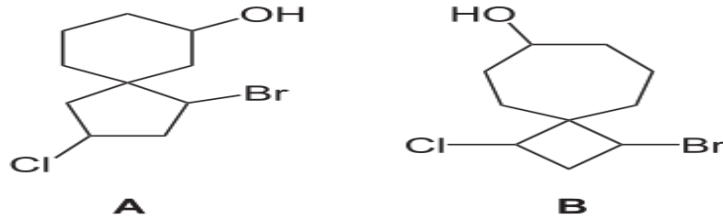


Şekil 1.21. Triarilmetanlar (Laurent, 2001).

1.3. Spiro Bileşikler

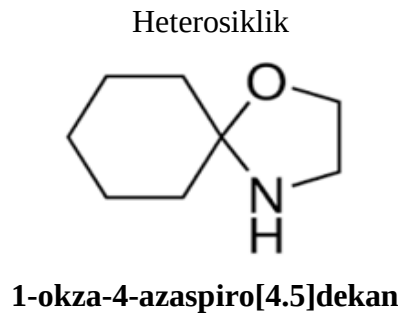
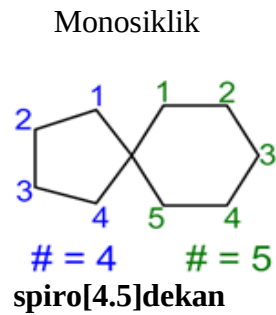
1.3.1. Spiro Bileşiklerin Yapısı

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



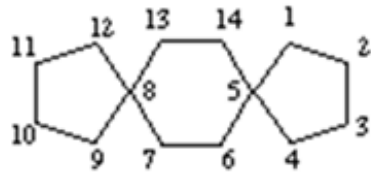
- A: 1-bromo-3-chlorospiro[4.5]decan-7-ol
- B: 1-bromo-3-chlorospiro[3.6]decan-7-ol

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

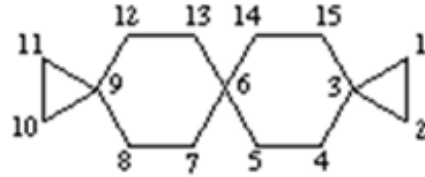


1.3.2 Polispiro Bileşikler

Bir polispiro bileşiği üç yada daha fazla halka oluşturan iki veya daha fazla spiro atomu ile bağlıdır.



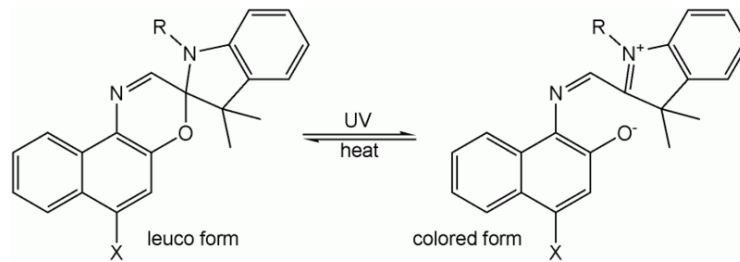
dispiro[4.2.4.2]tetradekan



trispiro[2.2.2.2⁹.2⁶.2³]pentadekan

1.3.3 Spiropiranlar

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

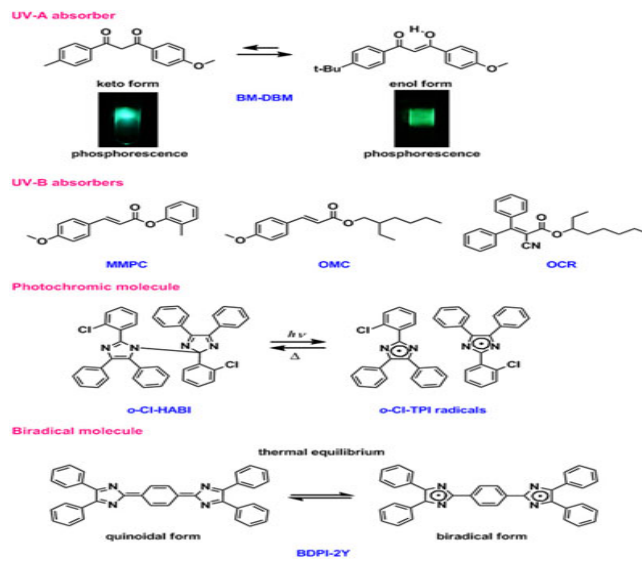
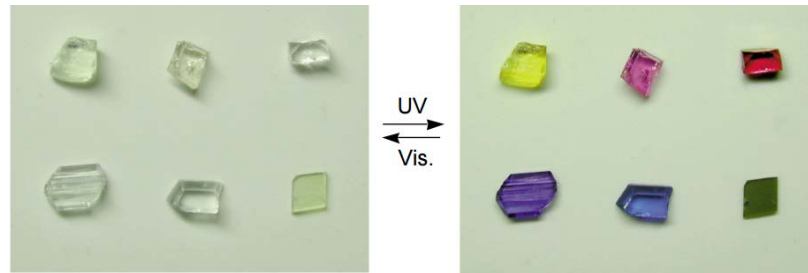


Şekil 1.22. Spirooksazin açık yapısı

1.4. UV Absorplayıcılar

Güneş ışığı yeryüzüne dalga boyu 290-3000 nm olan elektromanyetik ısınım şeklinde ulaşmaktadır. Boyalı bir ürünün maruz kaldığı ışığın spektral yapısı ve yoğunluğu solma oranını önemli ölçüde etkilemektedir. 290-400 nm arasındaki

radasyon “ultraviyole “ veya “UV” olarak adlandırılmaktadır. 400 nm ye kadar olan radyasyon, daha fazla enerjiye sahip olup iyonik ve hidrojen bağları kadar kovalent bağları da koparmaktadır. Görünen ışığın dalga boyu 400-700 nm arasında olup fotodegradasyon bu ışık ortamında da gözlenmektedir. Ancak UV radyasyonu en fazla tahrip edici etkiye sahiptir. Polimerik ürünün fotodegradasyonu birkaç şekilde engellenebilmektedir. Bunlardan birisi de UV absorplayıcıların kullanılmasıdır. Bazı katkı maddeleri materyal üzerine düşen ultraviyole radyasyonunu daha kolay absorblamakta ve ısıya dönüştürmektedir. Diğer katkı maddeleri de foto uyarılmış molekül ile herhangi bir reaksiyon oluşmadan önce reaksiyona girmektedirler. UV absorplayıcılar, molekülün uyarılmış hali ile tepkimeye girerek polimerin parçalanmasını ve renk kaybını en aza indirmekte ya da önlemektedir.



Şekil 1.23. UV absorplayıcı moleküller

Etkili bir UV absorplayıcıda 3 özellik aranmaktadır:

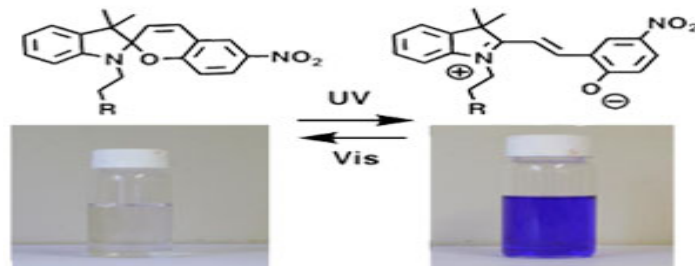
- Elektromagnetik spektrumun yakın UV bölgesini (290-400 nm den özellikle 350-400 nm) etkili olarak absorplamalı,
- UV radyasyonuna dayanıklı olmalı
- Korumakta olduğu ortamda renk değişikliği veya parçalanma meydana getirmemelidir.

UV absorplayıcılar, UV ışınlarını absorplayarak polimerin parçalanmasını engelleyebilmekte ve UV enerjisini ısı sekline dönüştürmektedir. UV absorplayıcılar aynı zamanda enerjiyi transfer eden maddeler olarak da görev yaparlar.

Bu tür maddeler uyarılmış haldeki molekülleri yakalayıp bunları temel hale geri döndürmekte ve böylece bağ parçalanmasını önlemektedirler. Bu tür stabilizatörler nikel bazlı koordinasyon bileşikleridir.

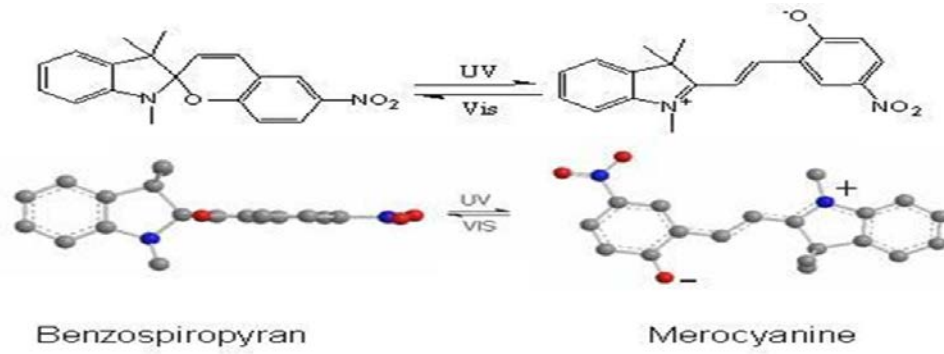
1.5. Renklenme:

UV ışık ile etkileşiminden sonra, spiro karbon ile oksazin arasındaki bağ kırılır, halka açılır, spiro karbon sp^2 hibritleşmesi gerçekleştirilerek düzlemsel hale gelir, aromatik grup döner, molekülün geri kalanını ve görünür ışık fotonlarını absorplama yeteneğine sahip konjuge sistem formları ile pi orbitalleri dizilir ve bu nedenle molekül renkli görünür.



Şekil 1.24. UV ışık varlığında renklenme

UV kaynağı sistemden tekrar uzaklaştırıldığında moleküller yavaşça temel hallerine gelmeye başlar, karbon-oksijen bağı yeniden bir araya gelir, spiro karbon sp^3 hibritleşmesini tekrar gerçekleştirir ve molekül yeniden renksiz hale döner.



Şekil 1.25. sp^3 hibritli spiro-karbonun UV ışını etkileşmesi ve bağı kırılarak, spiro-karbonun sp^2 hibritleşmesi;

1.6. Uygulama Alanları

1.6.1. Genel Uygulamalar

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

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

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

Fotokromizmin genel uygulamaları 2 kategoriye ayrılabilir;

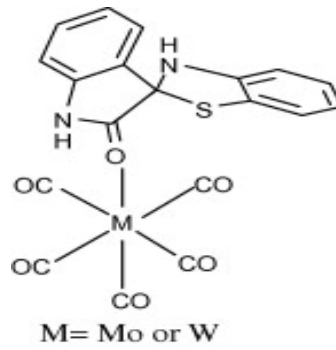
Absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının değişmesiyle	Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesiyle
➤ Optik bilgi depolama ➤ Simulasyon aletlerinde ➤ Kozmetik ➤ Değişken geçişli optik materyaller vs.	➤ Kırılma göstergeler ➤ Dielektrik Sabitleri ➤ Elektrik İletkenliği ➤ Faz geçişleri ➤ Çözünürlük ➤ Viskozite ➤ Ara Yüzey Geçirgenliği vs.

Çizelge 1.1. Fotokromik bileşiklerin kullanım alanları

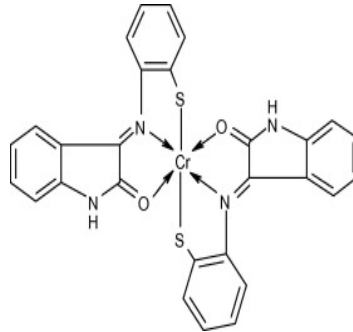
Duyarlılık ve Işınım	Tersinirlik	Spesifik Renk Değişiklikleri	Termal, Kimyasal veya Fiziksel Özellikler
- Kendiliğinden yıkamalı fotoğrafçılıkta - Dosimetri ve Aktinometri - Koruyucu Maddelerde - Işık Hilelerinde	- Bilgisayarlar da Kimyasal Değişiklikte - Veri Göstergelerinde - Optik-Sinyal Yöntemlerinde - Veri depolamada - Fotokromik Mikro-imajlamalarda - Bilgi şifrelemede ve steganografi - Işık yoğunluğunun kontrolünde	- Kamufaj - Dekorasyon - Tekstil	- Isıya duyarlı indikatörler - Isıya duyarlı kayıt aletleri - Işık salı perdelene ve ışık salı maskeleme teknolojileri, - Analitik kimya analizlerinde (belirteç) - Foto Polimerizasyon - Işıkla bozulan polimerler ve fotoviskozite etkiler - Piroelektrik Fotokromik Maddelerde

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Mostafa M. Khalil ve ark.(2009), 3'H-spiro [indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on' un 6.grup (Cr,Mo,W) metal karbonil komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerden Cr(III) kompleksinde CO ligandın bulunmadığı ve diğer 2 metal atomuna göre farklı bağlanma yapısı oluşturduğunu gözlemişlerdir. (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2)



Şekil 2.1. 3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on-Cr Kompleksi

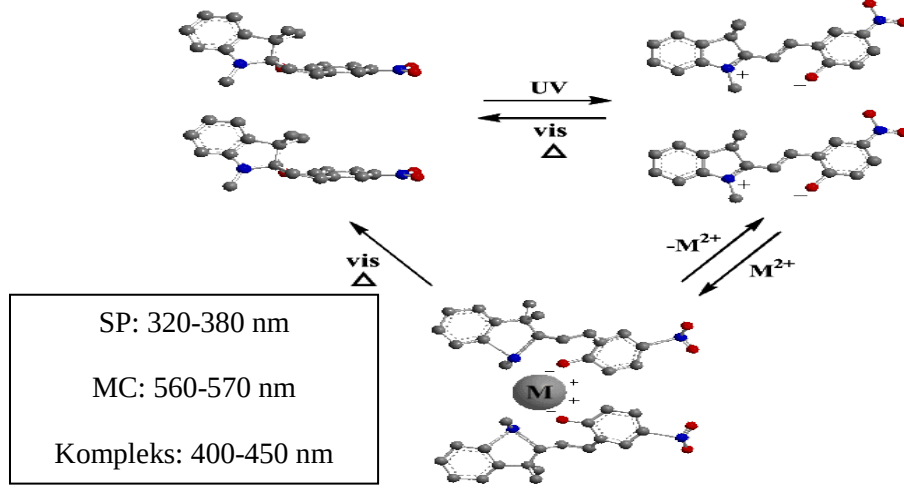


Şekil 2.2. 3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on-(Mo,W) Kompleksleri

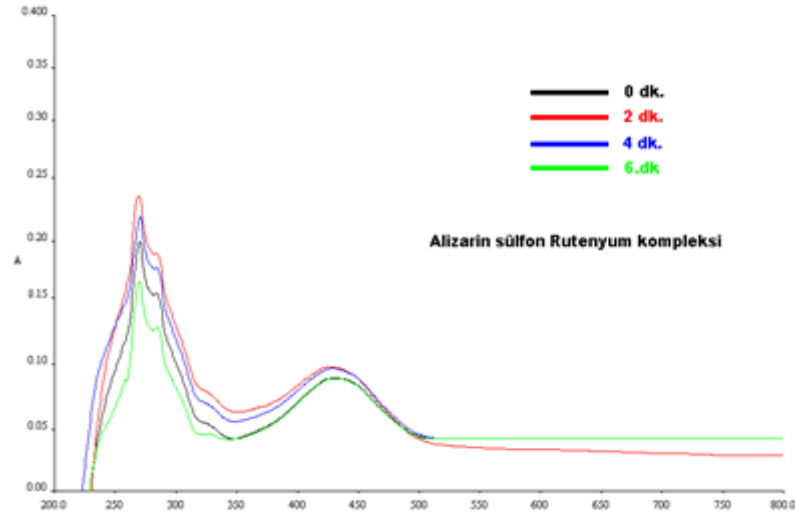
Ayrıca sentezlenen ligandın ve onun komplekslerin biyolojik aktiviteleri ölçülerek, ana bileşik; isatin ligandı ile karşılaştırmışlardır.

E.Coli için inhibisyon aktivitesi: Cr(ITP)₂>IBTH₂>isatin>Mo ve W olarak ölçülmüştür.

S. Scarmagnani ve ark. (2009), Merosiyanin formunda negatif yüklü fenolat anyonuna Cr^{3+} , Zn^{2+} metallerinin bağlanması renk değişikliği ile sonuçlanmıştır.

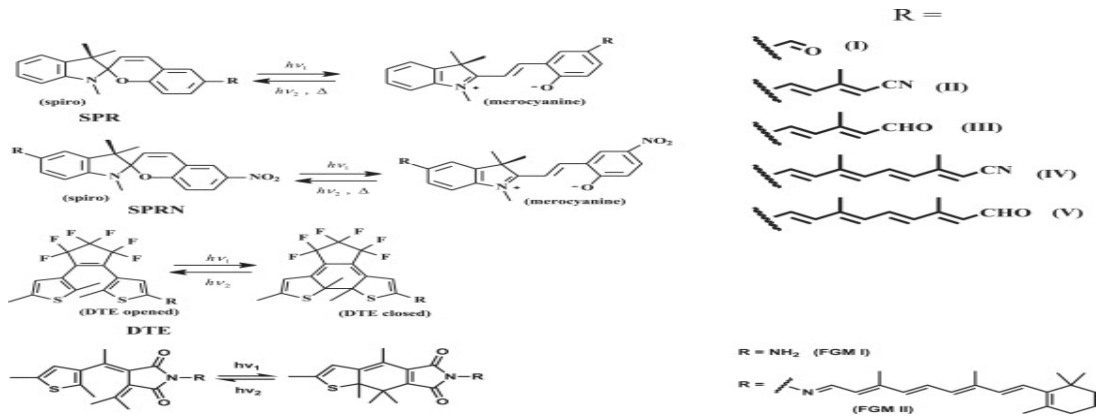


Bozkurt G.ve ark. (2009), Alizarin ve alizarin sülfonikası sodyum tuzunun Ru(III) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin etil asetat içindeki çözeltilerinin 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığı ile etkileşiminden sonra absorbansta ve dalgaboyunda meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Antrakinin türevlerinin UV ışığına duyarlı olduğunu belirlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin ligandlardan daha fazla UV ışığı absorbladığını, UV etkileşiminden sonra dalga boyunda bir değişiklik olmaması sonucu bileşiklerin fotokromik özelliğe sahip olmadığını ancak UV-absorplayıcı olarak kullanım alanı bulunabileceğini rapor etmişlerdir.



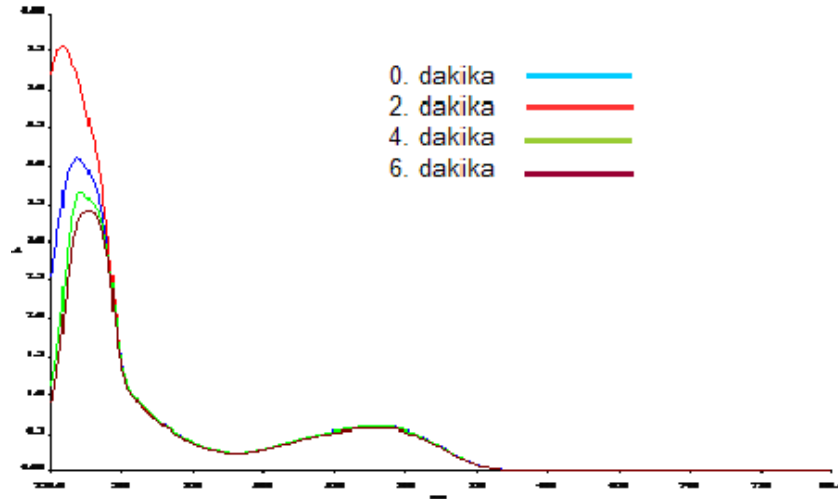
Şekil 2.3. Ru(III) Kompleksinin 200-600 nm’deki UV Absorbsiyonu

V.A. Barachevsky ve ark. (2012), Fotokromik spiropiran,diarileten ve fulgimide bağlı olarak yeni retinol türevlerini sentezlemişler. Bu bileşiklerin spektral-kinetik karakterleri ile fotokromik davranışları üzerine çalışmalar yaparak, doğal bakteriorodopsinlerin yapay türevlerini üretmişlerdir.



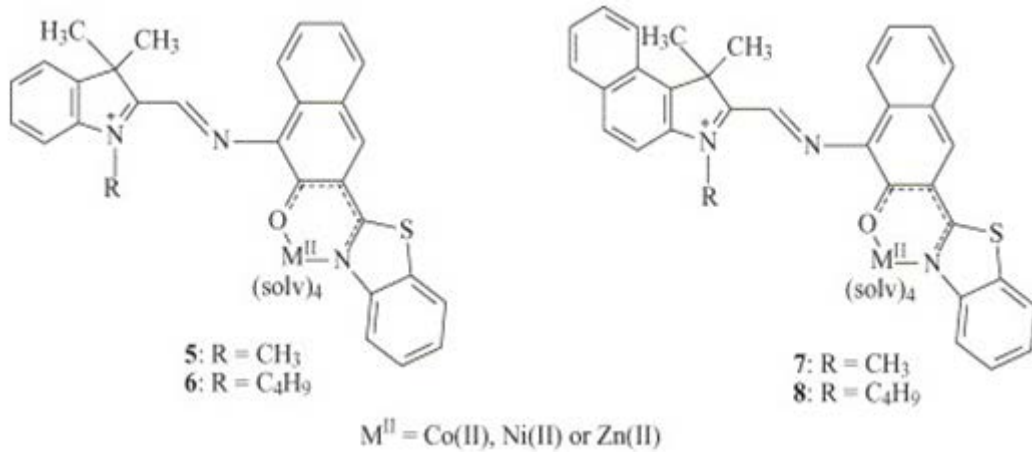
Karadeniz B. ve ark. (2010), antrakinon türevlerinden yola çıkarak, 2-amino-benzosülfonilik asit ve anilin p-vinil sülfonilik asit gibi primer aminler ile s-triazin varlığında amin kenetleme ve diazo bileşiklerini sentezleyerek bu ligandların Co(II), Fe(III), Cr(III) ile metal komplekslerini elde etmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarını UV-görünür, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, AAS, manyetik duyarlılık ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatmıştır. Bileşiklerin UV

etkileşimleri incelendiğinde metal komplekslerinin ligandlara kıyasla negatif fotokromizme, daha az duyarlı olduğunu bulmuştur.



Şekil 2.4. Sentezlenen Antrakinon Türevlerinin UV Spektrumu

Bojona G.Jeliazkova ve ark. (2005), Polar çözücüler içerisinde 5'-(benzothiazol-2-yl)spiroindolinonaftooksazin'lerin Ni(II), Co(II) ve Zn(II) ile kompleksleşme etkilerini fotokromizm üzerinde incelemişlerdir. (Şekil 2.5.)



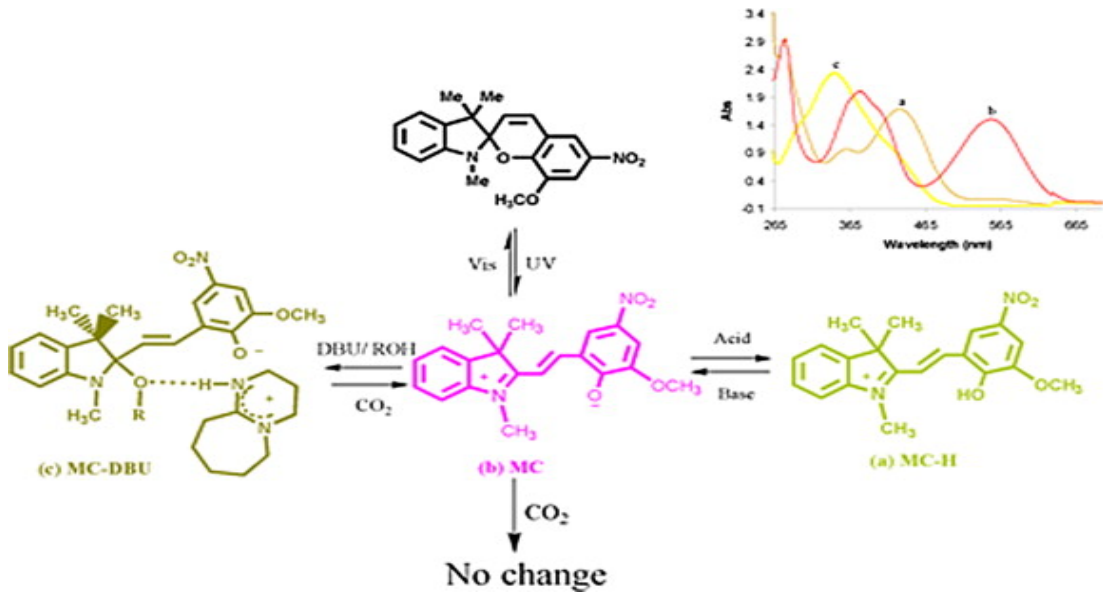
Şekil 2.5. Sentezlenen metal kompleksleri

Çalışılan 4 ligandın, metal katyonları ile aseton veya 1:1 aseton/hekzan içerisinde tersinir fotokromik kompleksler sentezlemişeler ve yine yapılan

çalışmalarla asetonitril, etanol ve toluenin kompleksleştirme için uygun olmadığını gözlemişlerdir.

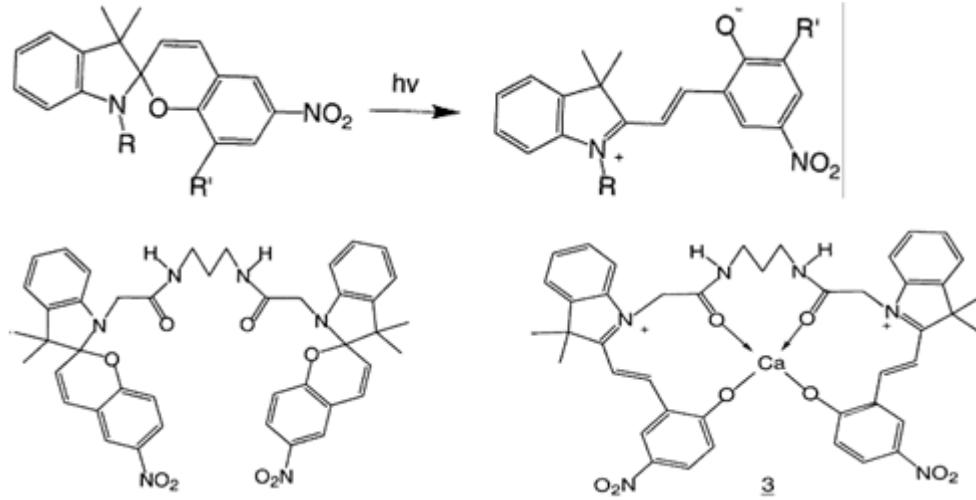
Oluşum sabitlerinin: $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn}$ olduğu gözlemlenmiştir.

Tamim A.Darwish ve arkadaşları (2011), SP,CHR,SOX 3'lü karışımın CO_2 gazı varlığında fotokromizmin seçici ve tersinir deaktivasyonu ile komplekslerin moleküler mantık sistemlerini incelemişler.



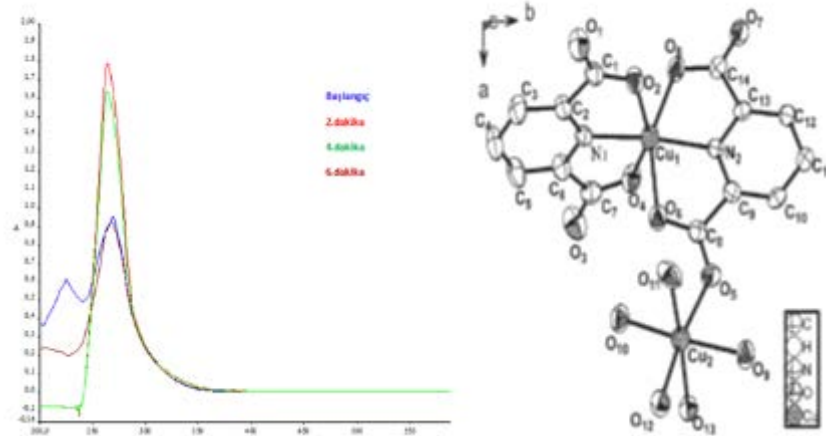
Şekil 2.6. SP-NO₂ 'in UV-Vis ışık varlığında CO_2 ve DBU eklenmesi ile gösterdiği reaktivitesi

(J. Filley ve ark. 1998), Mg(II) ve Ca(II) ile şelatlaşan fotokromik spiropranların floresans özellik gösterdiğini belirlemişlerdir.



Şekil 2.7. Floresans özellik gösteren Mg(II) ve Ca(II) spiropiran metal kompleksleri

Ay B. ve ark. (2011), 2,6-piridindikarboksilik asit, 2,3-piridindikarboksilik asit ve ftalik asit ligandlarını kullanarak hidrotermal yöntem ile Cu (II), Co (II) ve Cr (III) metal komplekslerini sentezlemişler. Sentezlenen metal komplekslerinin UV etkileşimlerini ve katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. UV ışığına maruz kaldığında Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin UV absorplayıcı özelliğe sahip olduğu ve en yüksek katalitik aktiviteyi Cu (II) kompleksinin gösterdiğini belirlemişlerdir.



Şekil 2.8. Sentezlenen Cu(II) Bileşiğinin UV Spekturumu ve X-Ray Görüntüleri

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Çözücü Olarak Kullanılan Kimyasallar;
 - İsatın: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
 - 2-aminotiyofenol: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
 - THF: Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.
 - Aseton: Merck firmasından temin edilmiştir.
 - Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
 - HNO_3 : Merck firmasından temin edilmiştir.
 - DMSO: Merck firmasından temin edilmiştir.
 - Saf Su
- Metal komplekslerinin sentezinde;
 - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Merck firmasından temin edilmiştir.
 - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Merck firmasından temin edilmiştir.
 - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Manyetik Süsseptibilite: Sherwood
- Elementel Analiz: Leco Truspec CHNS
- FT-IR Spektrometresi: Thermo Nicolet
- UV-Vis Spektrofotometresi: Agilent Cary 60
- X-Ray Toz Kristal: Bruker AXS APEX CCD

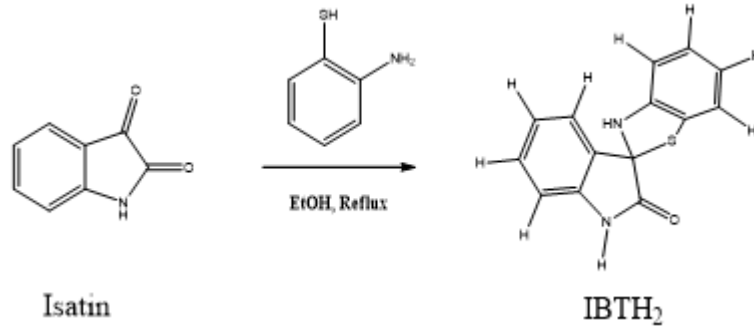
- Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Agilent 240FS AAS
- TG-DTA: Mettler Toledo TGA1
- Erime Noktası Tayin Cihazı: GALLENKAMP
- Hassas Terazisi: Ohaus AV 264C
- pH Metre: Hanna HI 2211
- Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı: Velp Are

3.2. Metod

3.2.1. (3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on) ligand sentezi;

M. Khalil, (2009) tarafından uygulanan yöntemin modifiye edilerek gerçekleştirilen sentez işlemi için eşit mol sayılarına (ör; 6,80mmol) denk gelen miktarlarda 2-aminotiyofenol (0,85 g.) ve isatin (1,0 g.) 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.

Single-kristal X-ışını belirlenmesi için uygun bir bileşiğin kristalleri, aseton içerisindeki çözeltinin yavaşça buharlaştırılmasıyla olgunlaştırıldı. Elde edilen ligandların(Şekil 3.1) yapıları elementel (C,H,N,S) analiz, FT-IR, UV-Visible, Single Crystal-XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Şekil 3.1. IBTH₂ Ligandının Sentez Reaksiyon

Parlak turuncu kristal şeklinde olan ürünün erime noktası $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ olup ürünün sentezi % 59 verimle gerçekleştirilmiştir. Ürün su, aseton, etanol ve THF de çözünmüştür. Molekül ağırlığı: 254,32 g/mol 'dür. Erime Noktası: $253\text{ }(^{\circ}\text{C})$



Şekil 3.2. 3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on kristalleri

Elementel Analiz = % C : (65,79). % H (4,10). % N: (10,93). % S (12,37)
 IR(Diamond ATR cm^{-1})= 1705 v (güçlü CO bağı), 1620,1460 v (C=C),
 3310,3184 v (NH)

3.2.2. Spiro-Metal Komplekslerinin Sentezi

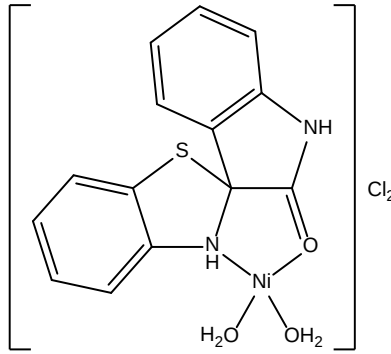
3.2.2.1. IBTH₂-Ni(II) Metal Kompleksi

0.91 (0,230 g.) mmol ligand ve 0.90 mmol NiCl₂. 6H₂O (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. Vakum altında kurutulmaya bırakılan Ni kompleksi % 59 verim ile elde edildi. Kompleks molekül ağırlığı: 420,01 g/mol 'dür. Erime Noktası: 237 ($^{\circ}\text{C}$)

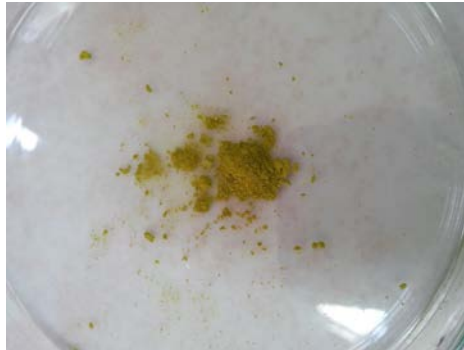
Elementel Analiz = % C (38,12). % H (3,51). % N: (6,39). % S (7,32)

IR(Diamond ATR cm^{-1})= 1678 ν (güçlü CO), 1618 ν (C=C), 3311 ν (NH), 417 ν (Ni-O), 490 ν (Ni-N)



Şekil 3.3. Nikel metal kompleks geometrisi

Sentezlenen metal komplekslerinin analizleri, Elementel Analiz, AAS, Magnetik Duyarlılık, FT-IR, UV-Vis, iletkenlik gibi yöntemler ile karakterize edildi. TGA yöntemi ile yapıların termal kararlılıkları incelendi.



Şekil 3.4. IBTH₂-Ni(II) metal kompleksi

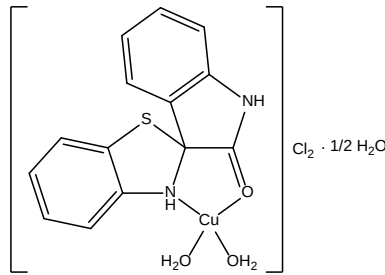
3.2.2.2. IBTH₂-Cu(II) Metal Kompleksi

0.91(0,23 g.) mmol ligand ve 0.90 mmol CuCl₂.2H₂O (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. Vakum altında kurutulmaya bırakılan Cu kompleksi % 51 verim ile elde edildi. Kompleks molekül ağırlığı: 433,80 g/mol 'dür. Erime Noktası: 237 (°C)

Sentezlenen metal komplekslerinin analizleri, Elementel Analiz, AAS, Magnetik Susseptibilite, FT-IR, UV-Vis, gibi yöntemler ile karakterize edildi. TGA yöntemi ile yapıların termal kararlılıkları incelendi.

Elementel Analiz = % C (37,97). % H (3,64). % N: (6,33). % S (7,24)

IR(Diamond ATR cm⁻¹)= 1724 v (güçlü CO), 1614 v (C=C), 3242 v (OH), 454 v (Cu-O), 560 v (Cu-N),



Şekil 3.5. Bakır metal kompleks geometrisi



Şekil 3.6. IBTH₂-Cu(II) metal kompleksi

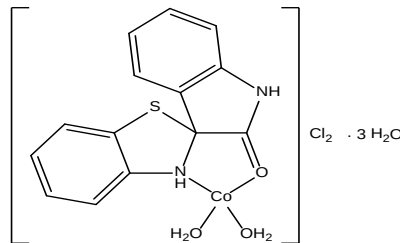
3.2.2.3 IBTH₂-Co(II) Metal Kompleksi

0.91(0,23 g.) mmol ligand ve 0.90 mmol CoCl₂.2H₂O (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. Vakum altında kurutulmaya bırakılan Co kompleksi % 67 verim ile elde edildi. Kompleks molekül ağırlığı: 474,15 g/mol 'dür. Erime Noktası: 251 (°C)

Sentezlenen metal komplekslerinin analizleri, Elementel Analiz, AAS, Magnetik Susseptibilite, FT-IR, UV-Vis, gibi yöntemler ile karakterize edildi. TGA yöntemi ile yapıların termal kararlılıkları incelendi.

Elementel Analiz = % C (37,51). % H (4,07). % N: (5,74). % S (7,09)

IR(Diamond ATR cm⁻¹)= 1695 v (güçlü CO), 1452 v (C=C), 3310 v (NH), 681 v (Co-O), 490 v (Co-N)



Şekil 3.7. Kobalt metal kompleks geometrisi



Şekil 3.8. IBTH₂-Co(II) metal kompleksi

3.3. Sentezlenen Ligand ve Komplekslerinin Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi

3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on tuzunun ve Ni(II), Cu(II) ve Co(II) metal komplekslerinin etil alkol içinde çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler, 365 nm dalga boylu UV ışığına 0, 2, 4, 6, 8 dk zaman aralıklarında maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak değişimleri incelendi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI 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.

4.1. 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 4.1. Sentezlenen yapıların renk, verim ve erime noktası sonuçları

Bileşik	Renk	Verim (%)	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)
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

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2 de verilmiştir ve hesaplanan teorik değerlerle uyumludur.

Çizelge 4.2. Bileşiklerin önerilen elementel yapılarına ilişkin teorik ve deneysel değerler

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

4.3. AAS Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin içerisinde bulundurduğu metal yüzdesinin oranları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu veriler göz önüne alınıp, hesaplanan ve bulunan değerler kıyaslanarak kompleksler için yapılar önerilmiştir.

Çizelge4 3. Sentezlenen metal komplekslerinin AAS sonuçları

Bileşikler	Deneysel Metal (%)	Teorik 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

4.4. Manyetik Duyarlılık Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin geometrik yapıları hakkında bilgi edinebilmek için yapılan manyetik duyarlılık ölçümleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge4 4. Bileşiklerin Manyetik Duyarlılık ölçümleri

Bileşikler	μ_{eff} B.M.	n	Hibritleşme	Geometri
IBTH ₂ -Ni(II)	2,80	2	sp ³	düzgün dört yüzlü
IBTH ₂ -Cu(II)	1,80	1	sp ³	düzgün dört yüzlü
IBTH ₂ -Co(II)	3,57	3	sp ³	düzgün dört yüzlü

Manyetik moment sonuçlarına göre IBTH₂ ligandının Ni metali oluşturduğu komplekste 2 eşleşmemiş e⁻ çifti bulundurarak paramanyetik özellik gösterdiği ve sp³ hibritleşmesi yaparak düzgün dört yüzlü (tetrahedral) geometriye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Cu ve Co metallerinin IBTH₂ ligandı ile oluşturduğu komplekslerde sırasıyla; 1 eşleşmemiş e⁻ çifti ve 3 e⁻ çifti bulundurarak yapıların paramanyetik özellik gösterdiği ve sp³ hibritleşmesi yaparak düzgün dört yüzlü geometriye sahip bileşik oluşturduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar; AAS, elementel analiz, TGA ve FTIR sonuçları ile de uyum içerisindedir.

4.5. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşikler için FT-IR spektrumuna ait veriler Çizelge 4.6' de verilmiştir. 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 v(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. Liganda ait FTIR spektrumu Ek 1.1'te verilmiştir.

Sentezlenen metal komplekslerin FT-IR spektrumları incelediğinde başlangıç maddesi olan 3'H-spiro[indol-3,2'-[1,3]benzotiazol-2(1H)-on bileşiğinin IR spektrumundan farklı olarak görülen M-O ve M-N pikleri önerilen yapıları doğrular niteliktedir.

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. v(Ni-O) arasında oluşan bağ 417 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir (J. Ramos 2011). v(Ni-N) arasında oluşan bağ 490 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir (G.Gümüşgöz 2014). İlgili FTIR spektrumu Ek 1.2'te verilmiştir.

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 (Skorokhod). $\nu(\text{Cu-N})$ piki ise 560 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir (J H Prajapati, 2004) (Ek 1.3).

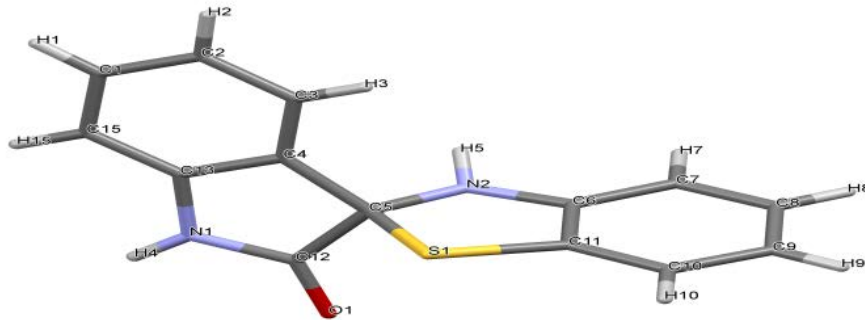
Co metalinin IBTH₂ ligandı ile yapmış olduğu metal kompleksinin IR spektrumu incelendiği zaman, spektrumda NH grupları için gerilme frekansları 3389 cm⁻¹ ile 3176 cm⁻¹ de, geniş ve yayvan OH bandı ile örtüşmüştür. Ligand spektrumunda belirgin olmayan -OH piklerinin metal kompleksinin spektrumunda geniş ve yayvan olmasının sebebi elde ettiğimiz kristal yapısından bağımsız, koordinasyon küresi dışındaki su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen Co kompleksinin etüvde kurutularak, tekrar alınan IR spektrumunda(Ek 1.5) 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 gözlenmiştir. 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 bağı gösteren pik 490 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir (Somia M. Abad-Elwahad, 2015). $\nu(\text{Co-N})$ arasında oluşan bağ 681 cm⁻¹ de gözlenmiştir (Kittipong 2004.). İlgili FTIR spektrumları Ek 1.4 ve 1.5'te verilmiştir.

Çizelge4.5. 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

4.6. IBTH₂ 'in X-Ray Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Reaksiyon ortamında çökelti halde elde edilen IBTH₂ ligandının kristallendirilmesi için en uygun çözücü ortamı 1:1 aseton:su dur. IBTH₂ kristalinin X-Ray spektrumu iki boyutlu ORTEP diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir.

Şekil 4.1. IBTH₂’e ait X-Ray analiz sonucu

4.7. Arjantometrik Titrasyon Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal kompleksleri için klorür tuzları kullanılmıştır. Uygun çözücü içerisinde, belirli miktarda çözdürülen metal komplekslerinin potasyum dikromat indikatörü ile gümüş nitrat titrasyonu sonucunda beklenen renk değişim gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar; klorür moleküllerinin, metal komplekslerinin

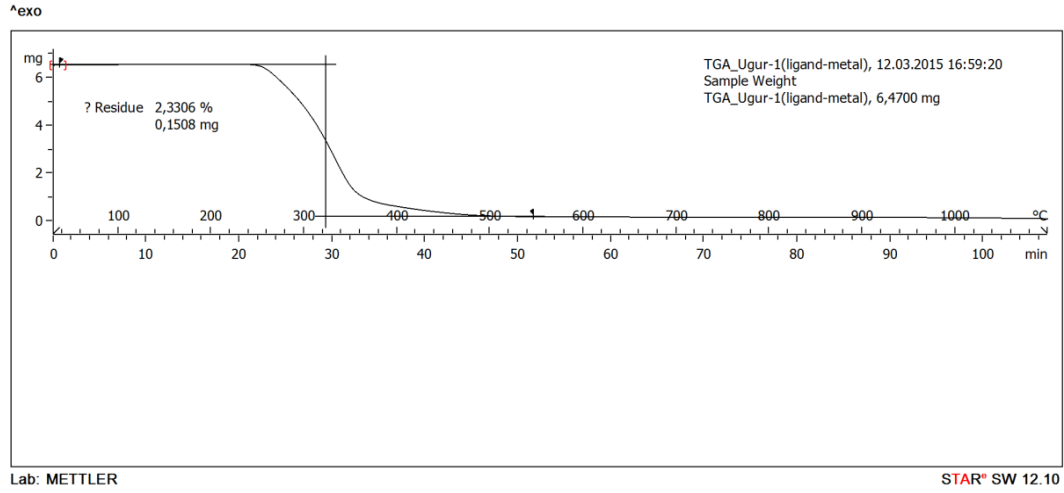
koordinasyon kürelerinin dışında olduğunu desteklemektedir. Ayrıca hesaplanan % klorür miktarlarının, AAS, TGA ve elementel analiz sonuçları ile de uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge4 6. Metal Kompleksleri Cl₂ sonuçları

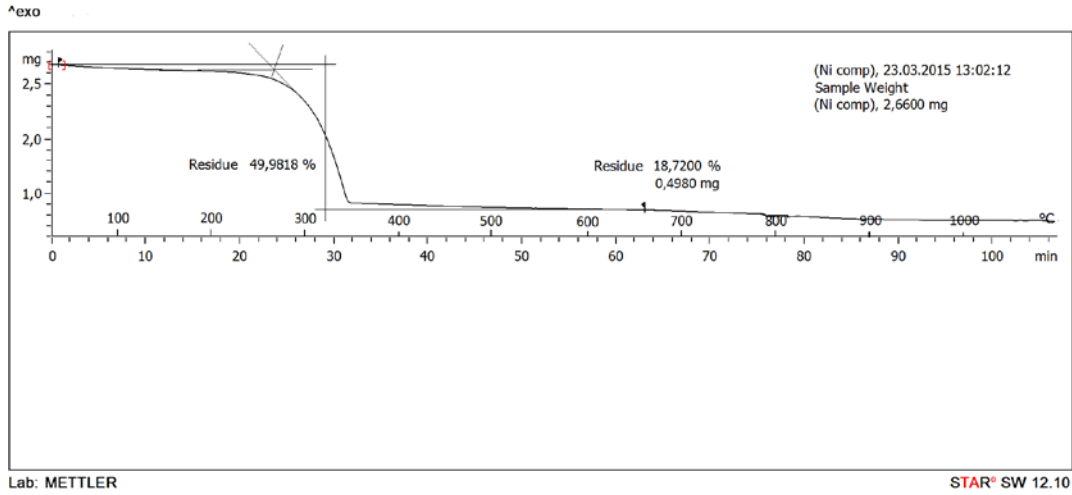
Bileşikler	Deneysel Metal (%)	Teorik Metal (%)
IBTH ₂ -Ni(II)	17,17	16,14
IBTH ₂ -Cu(II)	16,87	16,03
IBTH ₂ -Co(II)	17,01	16,20

4.8. Termal Kararlılıklarının (TGA) Değerlendirilmesi

Elde edilen ligandın ve metal komplekslerinin termal kararlılıkları 50-1100 °C arasında dakikada 5 °C lik artışlar şeklinde programlanarak belirlenmiştir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin TGA termogramı sırasıyla Ek 4.1, Ek 4.2, Ek 4.3, Ek 4.4' te verilmiştir. 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 (Şekil 4.3). 300 °C-650 °C arasında organik yapıların bozunmalarının gerçekleştiği ve termogramın 650 °C'den sonra stabil hale geldiği görülmektedir.

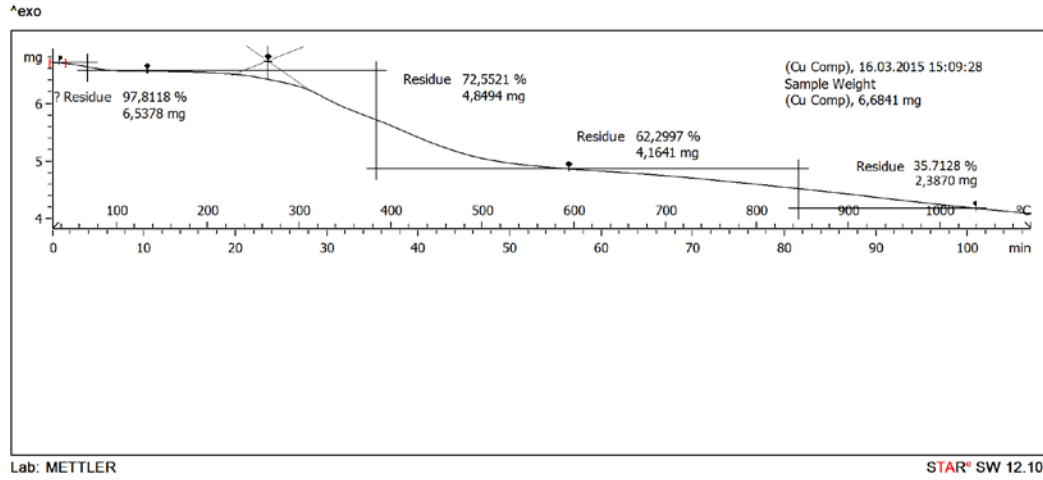
Şekil 4.2. IBTH₂ ligandının TGA termogramı

Sentezlenen IBTH₂-Ni(II) kompleksinin TGA termogramı Ek 4.2’de verilmiştir. IBTH₂ ligandının Ni kompleksi olan IBTH₂-Ni(II) yapısının TGA termogramı incelendiği zaman (Şekil 4.4); ilk bozulmanın ligandta 300 °C civarında iken, kompleks oluşuktan 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 kütle nin nikel(II)oksit olduğu düşünülmektedir. Hesaplanan değer ile teorik değer in (%17,84) birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kompleks in 900 °C’den sonra stabil hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.3. IBTH₂-Ni(II) kompleksi TGA termogramı

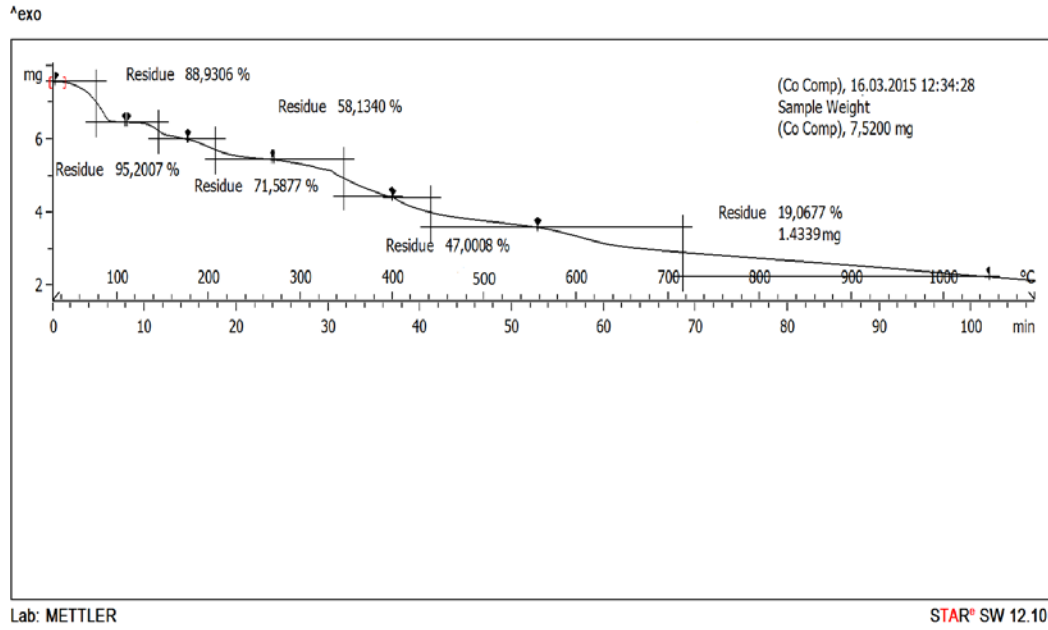
Sentezlenen IBTH₂-Cu(II) kompleksinin TGA termogramı Ek 4.3’de verilmiştir. Cu kompleksinin termal bozunma eğrisi incelendiğinde üç basamaklı kütle kaybı gözlemlenmiştir(Şekil 4.5). IBTH₂ ligandının Cu kompleksi olan IBTH₂-Cu(II) yapısının TGA termogramı incelendiği zaman, ilk bozulmanın ligandta 300 °C civarında iken, kompleks oluşuktan 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. Sentezlenen tüm maddeler arasında Cu kompleksinin diğer komplekslere göre termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Organik yapıların bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, geriye kalan madde kütesinin bakır(II)oksit (CuO) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4 IBTH₂-Cu(II) kompleksinin TGA termogramı

Sentezlenen IBTH₂-Co(II) kompleksinin TGA termogramı Ek 3.4’de verilmiştir. Kompleksin bozunma eğrisi incelendiğinde 5 basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Şekil 4.6). 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 kütlesinin kobalt(II)oksit (CoO) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.5. IBTH₂-Co (II) kompleksinin TGA termogramı

4.9. 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. Çözücünden 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. (Çizelge 4.7)

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. (Çolak A. T. 2011, Ek 7-8-9).

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 ligandda görülen 440 nm civarındaki düşük enerjili

bandların C=O yapısında bulunan $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ligand UV-Vis spektrumları Ek 2.1 de verilmiştir.

IBTH₂ ligandı 200-800 nm arasında 2 dk UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boyunda bir değişim gözlenmezken absorbans şiddeti 0,378'ten 0,396' ya (hiperkromik etki) yükselmiştir. 4 dk UV ışığına maruz kaldığında absorbans 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 substituentler, 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, absorbans 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 absorbans şiddetlerinde düşük artışlar gözlemlenmiştir (hiperkromik etki). Sırası ile absorbans değerleri; 0,381-0,390-0,405-0,471-0,483 Abs olarak ölçülmüştür. Ni metal kompleksinin UV-Vis spektrumu Ek 2.2'de verilmiştir.

IBTH₂-Cu(II) kompleksi 200-800 nm arasında 0,2,4,6,8 dk UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boylarında bir değişim gözlenmezken absorbans şiddetlerinde düşük artışlar gözlemlenmiştir (hiperkromik etki). Cu kompleksi 8 dk UV ışığına maruz bırakıldığında ise 7 nm azalma (maviye kayma, hipsokromik etki) ile negatif kromomizm göstermiştir. Absorbans şiddetinde ise 0,23'ten 0,26'ya (hiperkromik) düşük bir artış gözlenmiştir. (Ek 2.3) Negatif fotokromizmin elektron yoğunluğunun ışığa 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 absorbans şiddetlerinde düşük artışlar gözlemlenmiştir (hiperkromik etki). Sırası ile absorbans değerleri; 0,551-0,584-0,585-0,587-0,598 olarak ölçülmüştür. Co metal kompleksinin UV-Vis spektrumu Ek 2.4' de verilmiştir.

Komplekslerin 365 nm dalga boyunda 0,2,4,6,8 dakika UV ışığına maruz bırakılıp, UV spektrumları alındığında dalga boylarında önemli bir değişim olamadığı 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.

Çizelge4.7. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrum Değerleri

Bileşikler	UV Öncesi		UV Sonrası				
	λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs			
				2 dk	4 dk	6 dk	8 dk
IBTH ₂	361	0,378	361, 368	0,396	0,400 0,416	0,592	0,637
IBTH ₂ -Ni(II)	371	0,381	371	0,390	0,405	0,471	0,483
IBTH ₂ -Cu(II)	639	0,143	639, 632	0,191	0,235	0,238	0,240 0,264
IBTH ₂ -Co(II)	367	0,551	367	0,584	0,585	0,587	0,598

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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.

Metal kompleksi sentezinde; en yüksek verimin pH 4 ile 6 arasında olduğu belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinin >7 metal kompleks sentezinde olumsuz etki yarattığı gözlenmiştir.

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.

Alınan TGA termogramı da bu düşüncemizi desteklemektedir. -OH bağının ortam şartlarından kaynaklanan nem'den dolayı olduğu belirlenmiştir. Kompleksin etüvde kurutulup, tekrar IR spektrumunun alınmasıyla bahsedilen piklerin spektrumda görülmediği gözlenmiştir. Ayrıca ortamda bulunan -OH'nın diğer bir fonksiyonel grup olan -NH pikini maskeleyiği gözlemlenmiştir. Kompleks IR spektrumlarında metal-oksijen bağından kaynaklanan pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca spektrumlarda C=O'den kaynaklanan pik şiddetlerinde, metallerin yapıya oksijen üzerinden bağlanması sonucu kaymalar ve şiddetinde azalmalar gözlenmiştir.

Ligand IR spektrumunda gözlenen 1705-1710 cm⁻¹ arası keskin pikler C=O bağından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Termogravimetrik (TGA) analiz termogramlarından faydalanılarak sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin sıcaklıkla değişimleri incelenmiş, ligandın 300 °C' a kadar dayanımlı, Ni(II) kompleksinin 350 °C' a kadar yüksek dayanımlı, Cu(II) kompleksinin 330 °C' a kadar yüksek dayanımlı ve Co(II) kompleksinin 350 °C' a kadar yüksek dayanımlı oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca Cu(II) kompleksinin, diğer metal komplekslere karşı daha yüksek sıcaklıkta >900 °C bozunma reaksiyonu verdiği ve sentezlenen kompleksler arasında en yüksek termal

kararlılığına sahip olduğu belirlenmiştir. Renkli yapıda olan bu maddelerin, endüstrinin çeşitli dallarında yüksek sıcaklığa dayanıklı boyar madde olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin 365 nm dalga boyunda 0,2,4,6,8 dakika aralıklarla UV ışığına maruz bırakılıp, UV spektrumları alındığında ligandın fotokromik özelliği gösterdiği, Ni(II) ve Co(II) komplekslerin ise dalga boylarında önemli bir değişme olmazken absorbans şiddetlerinde 4. 6. ve 8. dakikalarda hiperkromik kayma gözlenmiştir. Böylece komplekslerin UV absorplayıcı oldukları söylenebilir. Cu(II) kompleksinin ise dalga boyunda 7 nm lik bir azalma gösterdiği için zayıf negatif fotokromizme sahip olduğu düşünülmektedir.

Organik maddelerde bulunan her fonksiyonel grup kendine özgü dalga boyunu absorplar. Fotokromik özellik gösteren birçok maddenin UV absorplayıcı olduğu bilinir. Bu maddeler zararlı UV enerjisini moleküler içi proton transfer (ESIPT) işlemi ile engeller. Bu özellikleri ile, sentezlenen ve UV absorplayıcı özelliğe sahip olduğunu düşündüğümüz maddeler, güneş gözlüğü üretimi ve koruyucu kozmetik sektöründe kullanım potansiyeline sahiptir.

Ultraviyole radyasyonuna maruz kalınması sonucu insan sağlığını tehdit eden cilt kanseri gibi olumsuz etkilerden korunma yollarının araştırılması ve bu amaçla tekstil alanında geliştirilen materyallerde UV absorplayıcı maddelerin tercih edilmesi gün geçtikçe artmaktadır. Diğer yandan bu tür maddelerin boya sanayinde kaplama materyalleri olarak kullanılması, endüstride farklı alanlarda tercih edilebilmesini sağlayacaktır.

Ülkemizde konu ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlı sayıda olduğundan sonuç ve yorumlarımız bizden sonraki araştırmalarda da kullanılabilecektir. Sentezlenen bileşiklerin güçlü biyolojik aktivitelerinin olabileceği ileride yapılabilecek çalışmalarda gözlenebilir (2009, Khalil M.) Ayrıca çalışılan ligandın diğer geçiş veya lantanit metalleri ile de kompleksleri sentezlenebilir ve kullanım alanı potansiyelleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- A. DEMİR, The effect of uv absorbers on light fastness of reactive dyed cotton fabrics, Ege University 2008,
- BİRBİÇER, N., KURTOĞLU M. and SERİN S. "Synthesis of Two New Azo Ligands Containig Polyoxyethylene Glycol and Their Complexes with Ni(II), Cu(II) and Co(II)" (1999)
- BOJANA G. JELIAZKOVA, STELA MINKOVSKA, TODOR GELIGEORGIEV, J.photocem, Photobiol.,a:chem 171 (2005) 153-160
- CHINNASAMY RAJARAM PRAKASH., Synthesis, characterzation and anticonvulsant activity of novel schiff base of isatin derivatives, int j pharmacy pharm sci. 2101; 2:177-181
- CHRISTOPHER D. GABBUTT, B. MARK HERON, COLIN KILNER, SURESH B.KOLLA., Dyes and pigments 94(2012) 175-182
- 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
- DAVITA L. WATKINS, TOMOKO FUJIWARA, Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry 228 (2012) 51-59
- 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,.ns.of nat.and app. sci. department chem.,2007;58
- G.X. LIU , L.F. HUANG, X.J. KONG, R.Y. HUANG, H. XU, Inorganica chimica acta 362 (2009) 1755–1760
- G.X. LIU , L.F. HUANG, X.J. KONG, R.Y. HUANG, H. XU, Inorganica Chimica Acta 362 (2009) 1755–1760

- 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
- J H PRAJAPATI, S G PATEL, Indian Journal of Pure & Applied Physics vol. 42, pp. 572-580
- K. KINASHI, Y.ONO, Y.NAIOTH, A.OTOMO, Y.UEDA, ,J.PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. A 217 (2011) 35-39
- 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 schiff bases, condensation products of 2-amino-4,8-naphthalenedisulfonic 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
- LUI H, CHEN Y. J., Photochem photobiol a chem 2010; 215: 103
- M. QIN, D.H. LEE†,AND G. PARK, JOURNAL OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY 2009, VOL. 53, NO. 1
- MALILIKARJUN S. YADAW AND SANGAMESH A. PATIL, 1997. Synthesis, characterization and biological studies of Cobalt(II) and Nickel(II) complexes with new Schiff bases. Department of Chemistry, Gulbarga University , Gulbarga-585106, India.
- MASAHIRO IRIE, Photochromism - fundamentals and applications, department of chemistry and biochemistry Kyushu University, Fukuoka, Japan.
- RAMOS M.J., 2011; 247-255. Fourier transform infrared spectrum: Vibrational assignments using density functional theory and natural bond orbital analysis of the bis(guanidoacetate)nickel(II) complex.

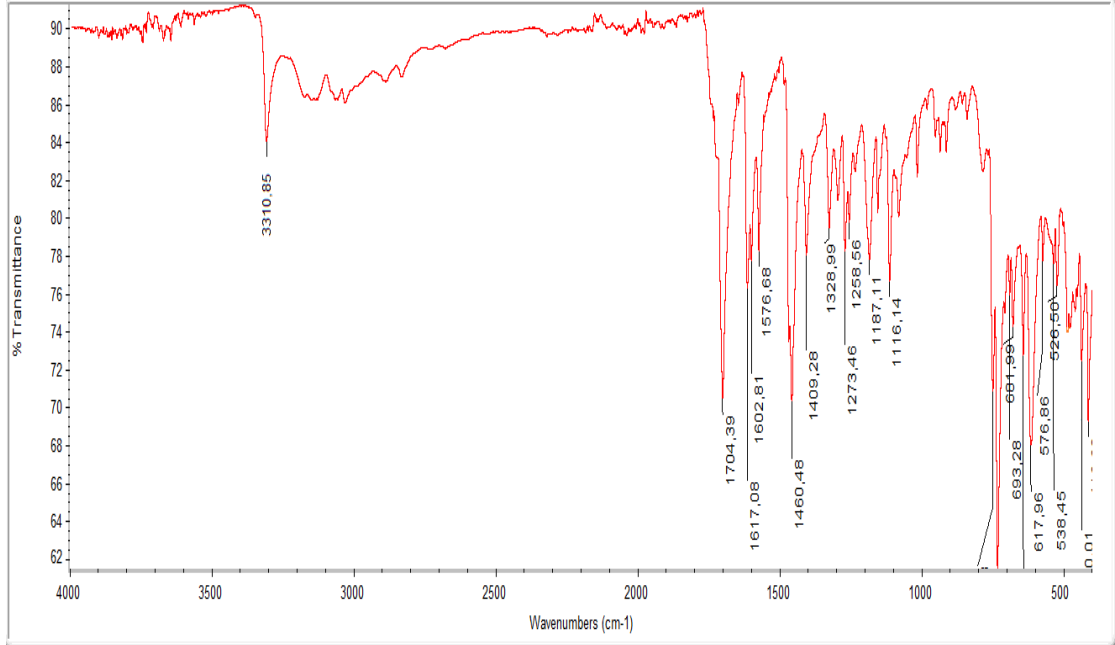
- S.M. ALDOSHIN E.A. YUR'EVA, G.V. SHILOV, R.B. MORGUNOV, F.B. MUSHENOK Russ. Chem.bull, 2009
- S.V. PARAMONOV, V.LOKVHIN, O.A.FEDOROVA, J.PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. C(2011) 209-236
- SERGEY V. PARAMONOV, VLADIIMIR LOKSHIN, OLGA A. FEDEROVA, Moscow 12(2011) 209-236
- SKOOG, HOLLER, NIELMAN, Enstrümantal 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.
- SOMIA M. ABAD-ELWAHAD, A study of the precursor variation on the surface characterization of supported cobalt oxide catalyst
- SSUSANAH SETH, KUTTAMATH KUNNIYUR ARAVINDASHAN., Crystal structure of spiro compound and spectral characterization of its transition metal complexes.,39:6,345-350
- TAMIM A.DERWSH, 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.
- YAMUGUCHI, T.,IRIE, M., 2006 Photochromism of diarylethene derivatives having an indene unit, tetrahedron letters, 47,1267-1269.
- 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>

ÖZGEÇMİŞ

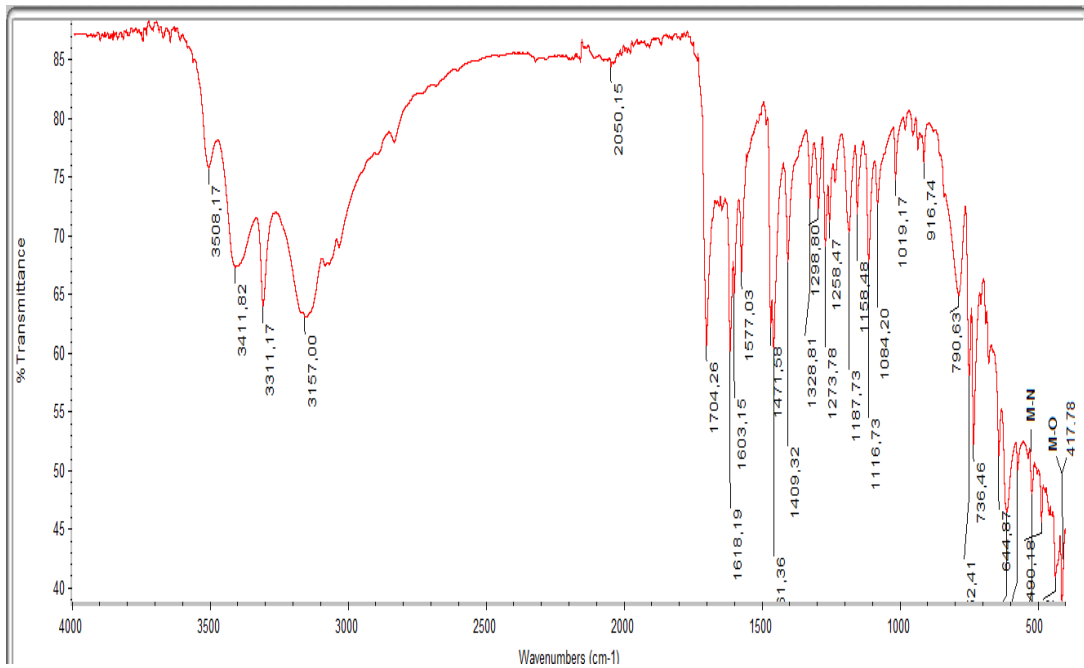
1984 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 2005 yılında Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı ve 2010 yılında mezun oldu. 2009 yılında bir eğitim öğretim dönemi boyunca erasmus programı ile Almanya Paderborn Üniversitesi’nde eğitim aldı. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü’nde Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı.

EKLER

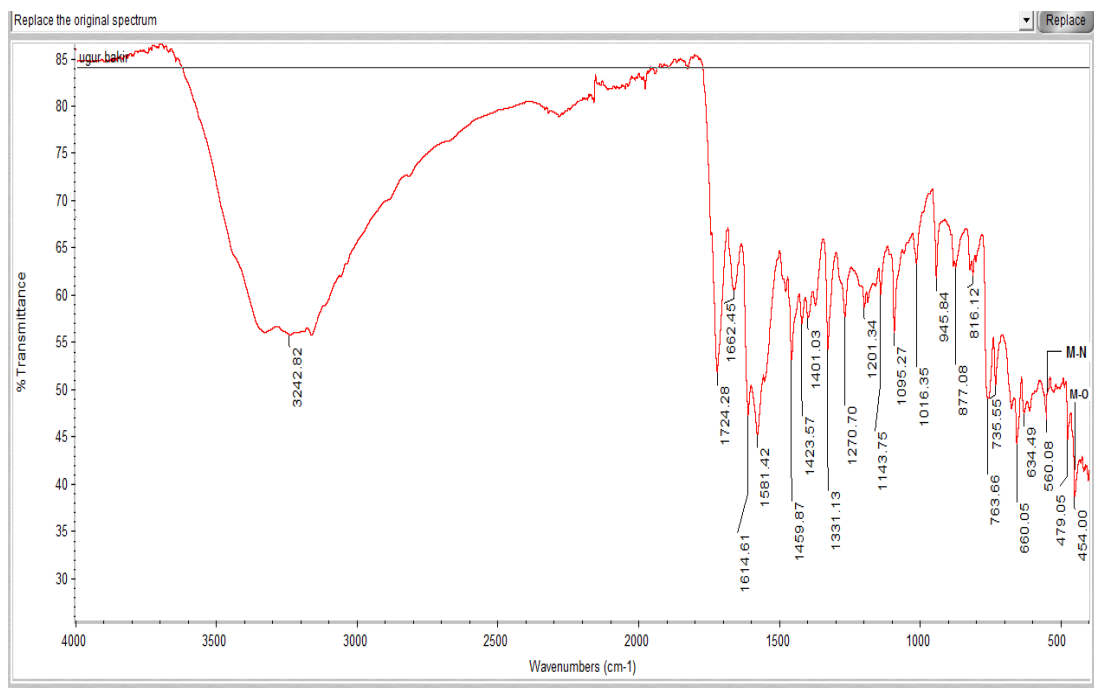
EK.1.Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



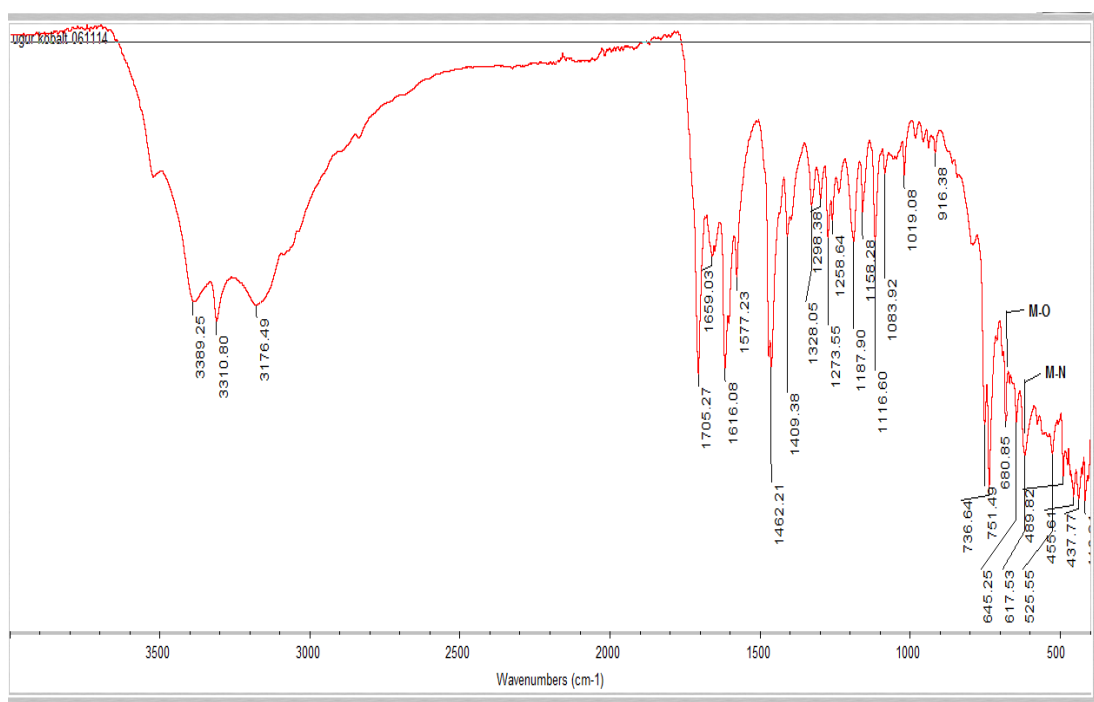
EK.1.1. [IBTH₂] Ligandın FT-IR Spektrumu



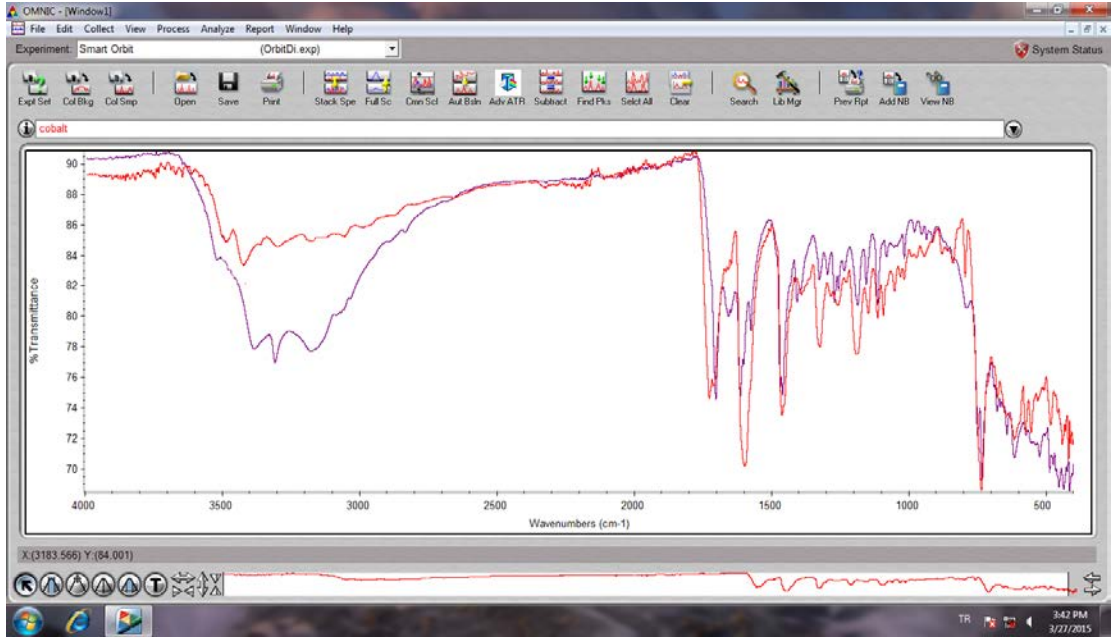
EK.1.2 [IBTH₂] -Ni(II) Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu



EK.1.3. [IBTH₂] -Cu(II) Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu

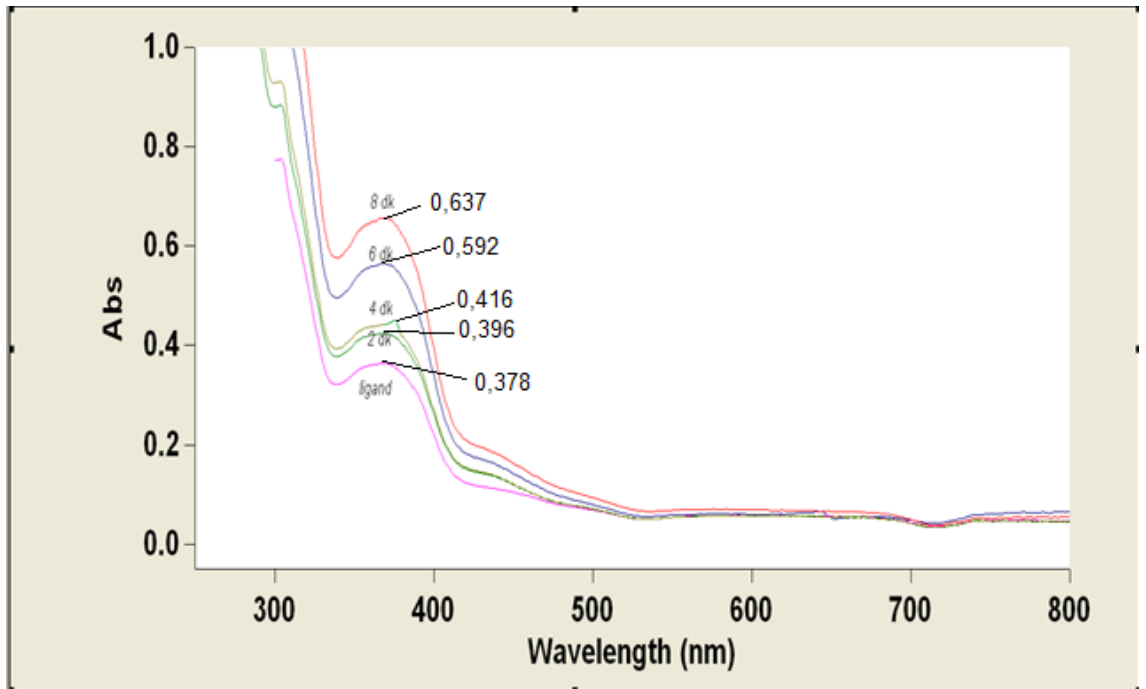


EK.1.4. [IBTH₂] -Co(II) Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu

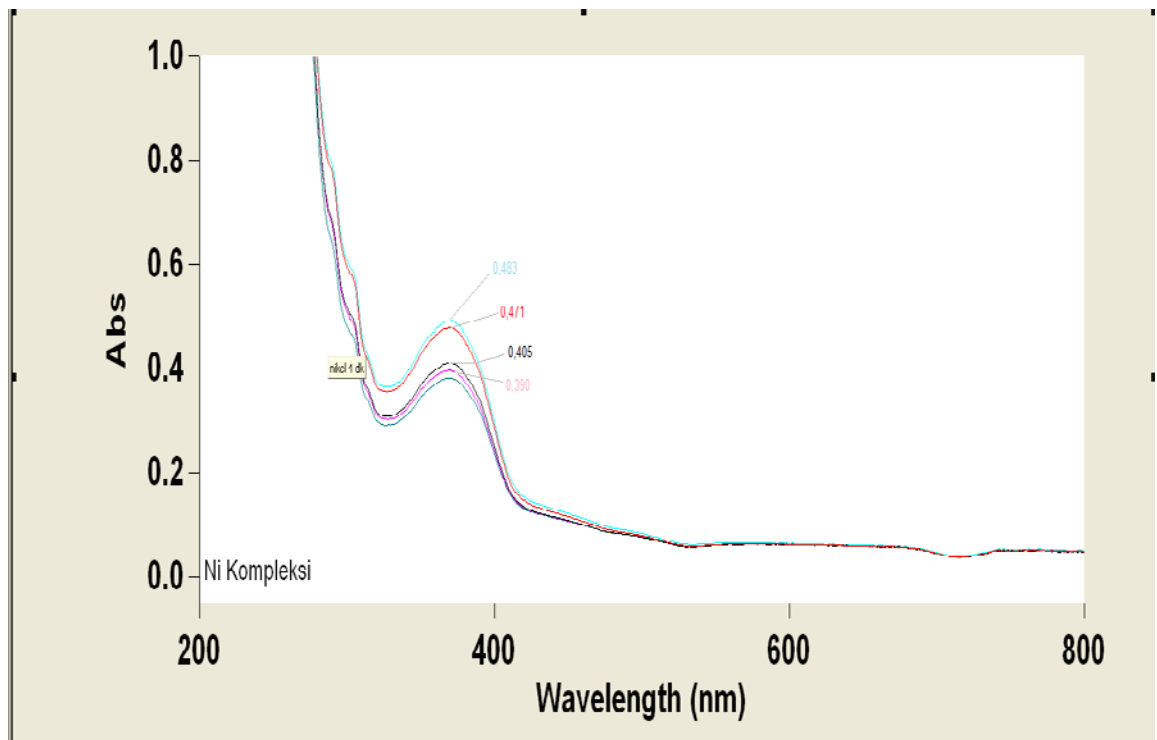


EK.1.5. Etüvde kurutulan [IBTH₂]-Co(II) Metal Kompleksinin FT-IR Spektrumu

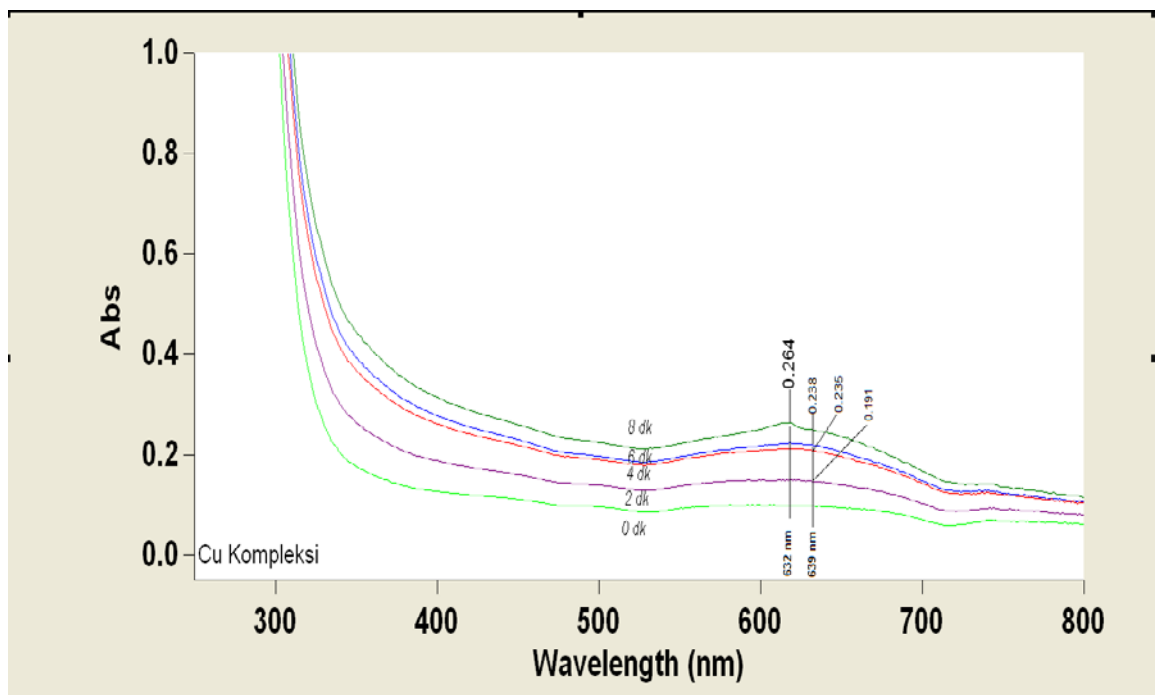
EK.2.Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis. Spektrumları



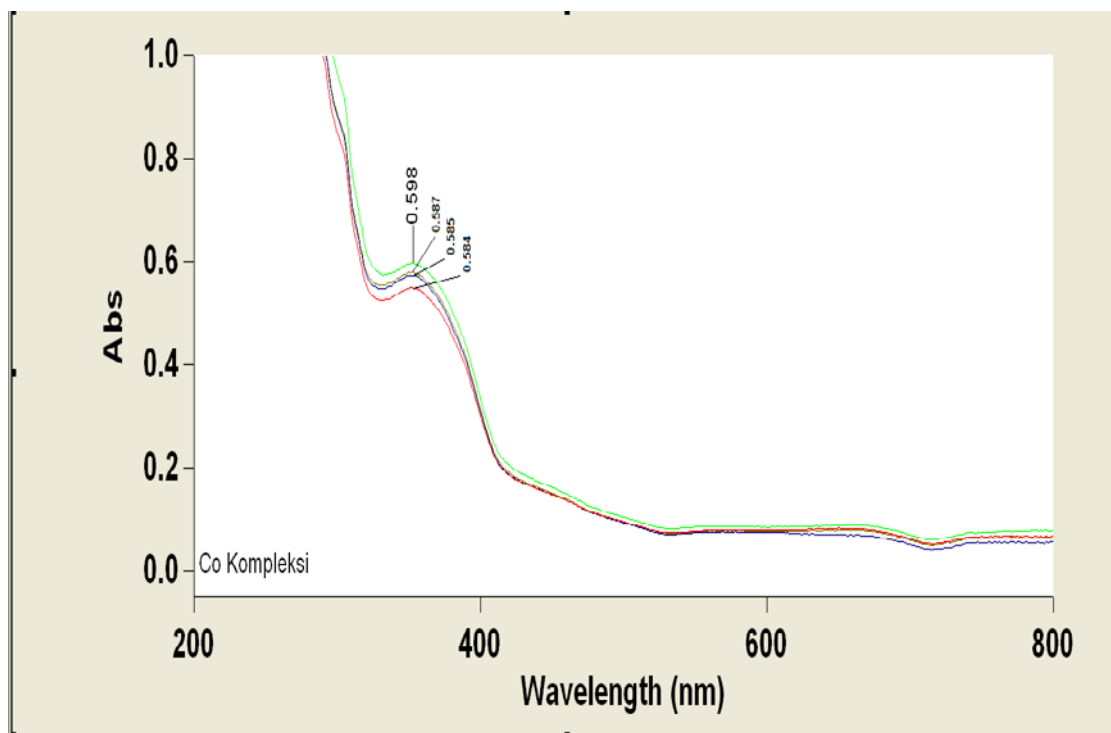
EK.2.1. [IBTH₂] Ligandın UV-vis. Spektrumu



EK.2.2. [IBTH₂] -Ni(II) Metal Kompleksinin UV-vis. Spektrumu



EK.2.3. [IBTH₂] -Cu(II) Metal Kompleksinin UV-vis. Spektrumu



EK.2.4. [IBTH₂-Co(II)]. Metal Kompleksinin Uv-vis. Spektrumu