

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MERKAPTOBENZOTİYAZOL GRUBU İHTİVA EDEN SİMETRİK
FİTALOSİYANİN İLE BUNUN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Ayhan BEYHAN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Sinan SAYDAM**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı**

ELAZIĞ, 2007

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MERKAPTOBENZOTİYAZOL GRUBU İHTİVA EDEN SİMETRİK
FİTALOSİYANİN İLE BUNUN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Ayhan BEYHAN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Sinan SAYDAM**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı**

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi
(FÜBAP) tarafından desteklenmiştir (FÜBAP - Proje No: 1202)

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERKAPTOBENZOTİYAZOL GRUBU İHTİVA EDEN SİMETRİK
FİTALOSİYANİN İLE BUNUN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Ayhan BEYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı

Bu Tez,/...../ 2007 Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği
/ Oyçokluğu İle Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Üye : Prof. Dr. Mehmet KAYA

Üye : Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../ 2007 tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın belirlenmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgisini ve yardımlarını eksik etmeyen, yaptığı uyarıları ile bana yol göstererek bana güç ve moral veren değerli hocam Prof. Dr. Sinan SAYDAM'a, çalışmam boyunca bilimsel yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölüm Anorganik Kimya Anabilim dalından Prof. Dr. Cihan ALKAN'a, bu günlere gelmemde büyük emekleri olan başta annem ve babam olmak üzere ailem'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, termal analiz ölçümlerinin yapılmasındaki yardımları için, Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU'ya (Yarıiletkenler Fiziği Araştırma Laboratuvarı, DPT projesi (Proje No: DPT-2003K120440-1).

Bu çalışmaya vermiş oldukları mali katkıları sebebiyle TÜBİTAK'a (TÜBİTAK Proje: No:105T240), Fırat Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (FÜBAP Proje No: 1202) teşekkürü bir borç bilirim.

Ayhan BEYHAN

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLolar LİSTESİ	V
ÖZET	VI
ABSTARCT	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri	1
1.1.1. Düşük Koordinasyon Sayıları;	3
1.1.2. Dörtlü Koordinasyon Sayıları;	4
1.1.3. Beşli Koordinasyon Sayıları;	4
1.1.4. Altılı Koordinasyon Sayıları;	4
1.2. Valans bağı (VB) teorisi:	5
1.3. Kristal alan teorisi	7
1.4. Molekül orbital teorisi:	8
1.5. Koordinasyon bileşiklerinde bağlanmaya grup teorisi yaklaşımı:	10
1.6. Fitalosiyaninler.....	11
1.6.1. Fitalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri	12
1.6.2. Fitalosiyaninlerin bazı özellikleri.....	13
1.6.3.Fitalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları.....	15
1.6.4. Kullanım alanları.....	16
1.6.5. Saflaştırma Yöntemleri	18
1.7. Tiyazol Bileşikleri ve Özellikleri.....	19
1.7.1. Tiyazollerin Elde Edilmesi.....	21
1.7.2 Δ^2 -Tiyazolinler elde edilmesi.....	22

1.7.3.Tiyazolidin elde edilmesi	22
2. MATERYAL VE METOD	23
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	23
2.2. Kullanılan kimyasal maddeler	23
2. 3. Analiz Yöntemleri.....	23
2.4. Başlangıç maddelerinin Sentezi	24
2.4.1. 4-Nitrofitalimid Sentezi	24
2.4.2. 4-Nitrofitalamid Sentezi.....	24
2.4.3. 4-Nitrofitalonitril Sentezi.....	25
2.4.4. 4-(benzotiyazol-2-yiltiyo)fitalotnitril bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu	26
2.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatoçinko (II) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	27
2.4.6 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatokobalt (II)Sentezi ve Karakterizasyonu	30
2.4.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatobakır (II) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	34
2.4.8. 2,9,16,23-Tetrakis 1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatonikel (II) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	38
3.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	43
4. KAYNAKLAR	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1: İç orbital ve dış orbital kompleksleri	6
Şekil 1.2: Oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi	8
Şekil 1.3: Basit koordinasyon bileşiğinde metal –ligand etkileşimi:	9
Şekil 1.4. Fitalosiyanın	11
Şekil 1.5. Porfirin.....	11
Şekil 1.6: Fitalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısı	14
Şekil 1.7. Fitalosiyanınlar'ın UV-VIS geçişleri	15
Şekil 1. 8. CoPc'nin karakteristik çözelti absorpsiyon spektrumu	16
Şekil.1.9: Tiyazol ve İzotiyazol'ün yapı formülü.....	19
Şekil.1.10: Δ^2 -tiyazolin. Δ^3 -tiyazolin ve Tiyazolidin'in yapı formülü	20
Şekil.1.11: Tiyamin (B ₁ Vitamin) yapı formülü.....	20
Şekil.1.12: Penisilinin yapı formülü.....	20
Şekil.1.13: Sülfatitiazol, Süksionilsülfatitiazol.....	21
Şekil 2.1: 4-(benzotiyazol-2-iltiyo)fitalotnitril bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 2.2: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatoçinko (II) IR spektrumu	28
Şekil.2.3: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatoçinko (II) TGA ve DTA Eğrisi.....	29
Şekil.2.4: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatoçinko(II) UV-VIS Spektrumu	30
Şekil 2.5: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatokobalt (II) IR spektrumu	32
Şekil 2.6: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatokobalt (II)TGA ve DTA Eğrisi	33
Şekil 2.7: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatokobalt (II) UV-VIS Spektrumu	34
Şekil 2.8: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatobakır (II) IR Spektrumu	36
Şekil 2.9: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatobakır (II) TGA ve DTA Eğrisi.....	37

Şekil 2.10: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanimatobakır (II) UV-VIS Spektrumu	38
Şekil 2.11: 2,9,16,23-Tetrakis -(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanimatonikel (II) Sentezi ve Karakterizasyonu IR spektrumu	40
Şekil 2.12: 2,9,16,23-Tetrakis -(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanimatonikel (II) TGA ve DTA Eğrisi	41
Şekil 2.13: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanimatonikel (II) UV-VIS Spektrumu	42

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1: Werner'in önerdiği formüller ve izomer sayıları	2
Tablo 1.2: Doğrusal Kompleksler	3
Tablo 1.3: Düzgün Dörtüzlü Kompleksler.....	4
Tablo 4.1. L ₁ H ligandı ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) fitalosiyenin komplekslerinin molekül formülleri, molekül ağırlıkları ve elementel analiz sonuçları.....	43

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MERKAPTOBENZOTİYAZOL GRUBU İHTİVA EDEN SİMETRİK FİTALOSİYANİN İLE BUNUN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayhan BEYHAN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2007, Sayfa: VII+46

Bu çalışmada 4-nitrofitalonitrit başlangıç maddesinden çıkılarak 4-(benzotiyazol-2-yiltiyo) fitalonitril ve metallerin tuzları (1:4) karışımı Dimetilformamid (DMF) de riflaks edilerek simetrik süstitüye olmuş merkaptobenzotiyazol grubu içeren metalli fitalosiyaninler hazırlandı.

Bu bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, IR, elemental analiz, termal analiz (TGA, DTA), erime noktası ve UV/VIS spektroskopisi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Fitalosiyanin, ZnPc, CoPc, CuPc, NiPc

ABSTARCT

M.Sc. Thesis

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
MERCAPTOBENZOTHAZOLE CONTAINING SYMMETRICAL
PHTHALOCYANINE AND PHTHALOCYANIN METAL COMPLEXES**

Ayhan BEYHAN

**Firat University
Graduate School of Natural And Applied Sciences
Department of Chemistry**

2007, Page: VII+46

In this work, 4-(benzothiazol-2-ylthio)phthalonitrile was synthesized from 2-mercaptobenzothiazole and 4-nitrophthalonitrile. Then phthalocyanine complexes were synthesized with divalent acetate salts of Co, Ni, Cu and Zn metals.

Characterization of the complexes were performed by using FT-IR spectroscopy, elemental analysis, UV-Visible spectra, H-NMR, thermal analysis (TGA, DTA), melting point,

Keywords: Phthalocyanine, Zn(II), Co(II) Cu(II), Ni(II)

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşiklerinin sentezi her zaman kimyanın en önemli bölümlerinden birini oluşturmuştur. Başlangıçta, kimyacılar yapılarını bilmedikleri bileşiklerle çalışmışlar, çeşitli bileşikleri elde etmeyi öğrenmişler ve bunları o zamanki bilgilerine göre açıklamışlardır. Werner, Jorgensen ve diğerleri tarafından yapılan sentezlerle koordinasyon bileşiklerinin geometrileri ortaya konulmuş, sonra bunların reaksiyonları incelenmiş ve sistemleştirilmiştir [1].

Koordinasyon bileşiklerine ait reaksiyonları anlaşılması, d-metal komplekslerinin geometrik yapılarının temel özellikleri, Alfred Werner(1866–1919) tarafından belirlenmiştir. Bazı koordinasyon bileşiklerinin elektronik yapılarını yansıtan çarpıcı renkleri, Werner için bir sır idi. 1930–1960 döneminde elektronik yapıların orbitallerle tanımlanması ile bu sır aydınlatılmıştır [2]. A. Werner'in geçiş metal bileşiklerinin yapısı konusundaki önerisi bugün de kabul edilmektedir. Bu alandaki çalışmaları, ona 1913 yılında Nobel kimya ödülünü kazandırmıştır. Kobalt (III) klorürün amonyakla oluşturduğu dört farklı bileşik konusundaki araştırmaları bir problemin çözümü için bilimsel yaklaşımın nasıl yürütüldüğünü göstermesi bakımından ilgi çekicidir.

Bileşik	Adı
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	Sarı Kompleks
$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	Mor Kompleks
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Yeşil Kompleks
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Menekşe Kompleks

O zaman için şaşırtıcı olan husus son iki bileşiğin formüllerinin aynı olmasına karşı özelliklerinin farklı olmasıydı. Werner, sarı, mor, yeşil ve menekşe renkli bu bileşiklerinin birer molünü gümüş nitrat çözeltisiyle sırasıyla 3, 2, 1 ve 1 mol gümüş klorür çözeltisi verdiğini gözlemiştir. Bu sonuçlara göre, bileşimlerinde aynı sayıda klor atomu bulunduğu halde, bileşiklerin her birinde çözeltiye geçebilen farklı sayıda serbest klorür iyonu vardır. Werner ayrıca bu bileşiklerinin sudaki çözeltilerin iletkenliklerini incelemiştir. Beklendiği gibi, serbest klorür iyonu en fazla olan çözeltinin iletkenliğinin

en yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu deneyler sonunda Werner, merkez iyonun çevresine altı molekül veya iyonun bağlanmış olduğunu ve çözünme sırasında bu bağların kırılmadığını söylemiştir. Böylece Werner, değerlik kavramının dışında koordinasyon sayısı ve iç koordinasyon küresi kavramlarını önermiştir [1-3].

Werner teorisine göre bileşikte iki tip bağlanma mevcuttur: İlk tip bağlanmada, merkez metal katyonunun artı yükü bileşikte bulunan eksi yüklü iyonlarla dengelenir, ikinci tip bağlanmada oluşan birime kompleks iyon veya koordinasyon küresi adı verilir ve formülü köşeli parantez içinde gösterilir. Deneyler koordinasyon küresinin daha önemli olduğunu göstermiştir, bu nedenle birinci ve ikinci kelimeleri artık önemini kaybetmiştir. Tablo 1.1’de verilen örneklerde koordinasyon küresi tek bir birim gibi davranır. Köşeli, parantez dışındaki iyonlar koordinasyon küresinin yükünü dengelerler ve çözeltide serbest iyonlar şeklinde bulunurlar [3]. Werner, komplekslerin merkezi atomu olarak bulunan atomları belirli sayıdaki başka atomlar veya gruplar tarafından çevrili bulunduklarını kabul etmektedir. Aynen basit bileşiklerin meydana gelmesi için formal değerlik ne kadar önemli ise Werner’e göre koordinasyon bileşiklerinin meydana gelmeleri için de koordinatif değerlik o kadar esastır [4]. Ligandların ve metalin yapısına bağlı olarak metal atomuna 1 den 16 ya kadar atom bağlanabilir, ancak en yaygını 4 ve 6 dır [5]. İç koordinasyon küresinde altı molekül veya iyonun bulunması geometrinin belirlenmesi zorunluluğunu getirmiştir. Altı koordinasyon için düzlem altıgen, üçgen prizma ve oktahedron (düzgün sekizyüzlü) düşünülmüştür. Bu yapıların her biri için amonyak ve klor atomlarının dağılımından ileri gelen olası izomerlerin sayısı belirlenmiş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Deney sonuçlarının düzgün sekizyüzlü yapı ile uyum içinde olduğunu gören Werner, temel yapının düzgün sekizyüzlü olduğunun sonucuna varmıştır [1].

Werner’in önerdiği formül	İzomer sayısı
$[Co(NH_3)_6]^{+3} \cdot 3Cl^-$	1
$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} \cdot 2Cl^-$	1
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+1} \cdot Cl^-$	2

Tablo 1.1: Werner’in önerdiği formüller ve izomer sayıları

Koordinasyon komplekslerin yapılanmasında koordinasyon sayısını temel üç faktör belirliyordu.

- Merkezi metal atom veya iyonun büyüklüğü
- Ligandlar arasındaki sterik etkileşmeler
- Elektronik etkileşmeler

Genel olarak 5. ve 6. periyotta yer alan atom veya iyonların büyük yarıçapları bu element kompleksleri için daha büyük koordinasyon sayısının tercih edilmesini sağlar. Benzer sterik nedenlerle hacimli ligandlar genellikle düşük koordinasyon sayısına yol açar. Aynı periyotta daha büyük atom yarıçapına sahip olduklarından sol tarafa yüksek koordinasyon sayıları daha yaygındır. Bu, özellikle yalnızca az sayıda d elektronuna sahip metal iyonları için daha yaygındır; $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ bir örnektir. d elektronlarınca zengin iyonlarda daha düşük koordinasyon sayısı bulunur; $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ bir örnektir. Böyle atomlar, potansiyel ligandlar olan Lewis bazlarından elektron almaya daha az yatkındırlar. MnO_4^- ve CrO_4^{2-} de olduğu gibi ligandlar merkez metal ile çoklu bağlar oluşturabilirse düşük koordinasyon sayıları ortaya çıkar, çünkü burada her bir ligand tarafından sağlanan elektronlar, daha fazla ligandın bağlanması olasılığını ortadan kaldırma eğilimindedir.

1.1.1. Düşük Koordinasyon Sayıları;

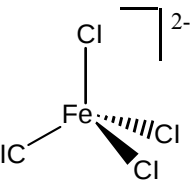
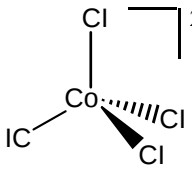
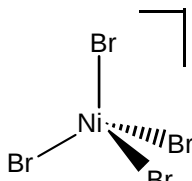
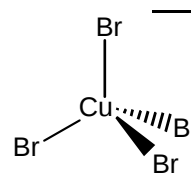
İki koordinasyonlu en iyi bilinen kompleksler, Cu(I), Ag(I), Au(I) ve Hg(II) gibi periyodik tablodaki 11. ve 12. grup iyonlarının doğrusal bileşikleridir ve bunlar normal laboratuvar şartlarında çözeltide oluşur. Tablo (1.2)

11	12
$\text{Cu(I)} \text{X} - \text{Cu} - \text{X}]^-$ $\text{X} = \text{Cl, Br}$ $\text{Ag(I)} \text{H}_3\text{N} - \text{Ag} - \text{NH}_3]^+$ $\text{Au(I)} \text{R}_3\text{P} - \text{Au} - \text{PR}_3]^+$	$\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{CH}_3$

Tablo 1.2: Doğrusal Kompleksler

1.1.2. Dörtlü Koordinasyon Sayıları;

Çok sayıdaki bileşikte dörtlü koordinasyonla karşılaşılır. Merkezi atom küçük ve ligandlar büyük (Cl^- , Br^- , I^- gibi) olduğunda, daha yüksek koordinasyon sayıları yerine yaklaşık T_d simetrisindeki düzgündörtü yüzlü kompleksler tercih edilir, daha fazla metal-ligand bağı oluşumundan sağlanacak enerji avantajı ligand- ligand itmesi sonucunda ortadan kalkar. $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ’de olduğu gibi d – bloğunun sol tarafındaki yüksek değerlikli metal atomlarının oksoanyonları için düzgündörtü yüzlü kompleksler yaygındır. $(\text{NiBr}_4)^{2-}$ ‘de görüldüğü gibi 3 d serisinin sağ tarafındaki M^{2+} iyonlarının halojenür kompleksleri genellikle düzgündörtü yüzlüdür. Periyodik tablodaki 8. 9. 10. 11. grup iyonlarına ait düzgündörtü yüzlü kompleksler tablodaki gibidir (Tablo 1.3)

8	9	10	11
			

Tablo 1.3: Düzgün Dörtü yüzlü Kompleksler

1.1.3. Beşli Koordinasyon Sayıları;

d- bloğunun dört veya altı koordinasyonlu kompleksler gibi çok yaygın olmayan beş koordinasyonlu kompleksleri karepiramit veya üçgenbipiramit yapıdadır. Bu ideal geometrilerden sapan komplekslere de sıkça rastlanır. Üçgen bipiramit şekli ligand-ligand itmesini en aza indirir, fakat çok dişli ligandlarda sterik gerginlikler kare piramit yapıyı tercih ettirebilir.

1.1.4. Altılı Koordinasyon Sayıları;

d^0 - d^9 iyonları için en yaygın geometri altılı koordinasyonlardır. 3d serilerinin M^{3+} iyonlarınca oluşturulan kompleksler genellikle düzgünsekizyüzlüdür. Altı koordinasyonlu komplekslerin geniş aralığından bazı örnekler $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (d^0), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (d^3), $[\text{Mo}(\text{CO})_6](d^6)$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (d^5) ve $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (d^6)’dır. Bazı f- blok elementlerinin halojenürleri de altılı koordinasyon gösterir. [2]

Koordinasyon bileşiklerinin yapıları ile ilgili Werner'in çalışmalarından sonra kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kurallar geliştirilmiş ve teoriler önerilmiştir.

Koordinasyon bileşiklerinde kimyasal bağları açıklayabilmek amacıyla Sidgwick 1927 yılında Lewis'in kimyasal bağ modelini geliştirmiştir. Lewis (1916) moleküllerin yapısını açıklarken hidrojen dışındaki atomların çevresindeki değerlik elektronların sayısının en çok sekiz olabileceğini söylemiştir. Oktet kuralı denilen kurala göre atomlar böylece kendisine en yakın soygazın elektron dizilişine ulaşmaktadır. Daha büyük atomlu elementlerde soygaz yapısına varabilmek için d orbitallerinin de tamamen doldurulması, dolayısıyla hesaplamaya d orbitalleri için 10 elektron daha katılması gerekir. Böylece oktet kuralı 18 elektron haline genişletilmiş olmaktadır.

Sidgwick, koordinasyon bileşiklerinin de kararlı yapı kazanabilmeleri için soygaz yapısına varmaları gerektiğini düşünmüştür. Koordinasyon bileşiklerinde kararlılığının ölçüsü olarak merkez atomunun elektron dizilişini almıştır. Daha sonra etkin atom numarası (EAN) olarak adlandırılan kurala göre, merkez atomundaki elektronlar birer Lewis bazı olan ligandlardan gelen elektronların sayısının toplamı en yakın soygazın elektron sayısına eşit olmalıdır. Aslında EAN ve 18 elektron kuralları aynı temele dayanmaktadır. 18 elektron kuralında merkez atomunun çevresindeki değerlik elektronlarının sayısının 18 olması beklenmektedir. Değerlik elektronları deyimi, bağ yapmaya katkıda bulunabilecek elektronlar anlamındadır. Geçiş metallerinin komplekslerinde bu elektronlar merkez atomunun $(n-1)d$, ns ve np orbitallerinden ve ligandlardan gelir.[3]

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç önemli teori vardır.

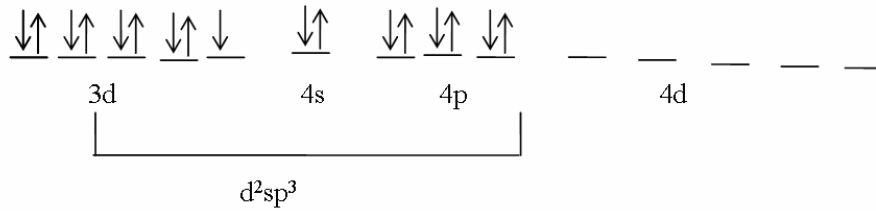
- Valans bağı (VB) teorisi
- Kristal alan (KA) teorisi
- Molekül Orbitali (MO) teorisi

1.2.Valans bağı (VB) teorisi:

1930'lu yıllarda Pauling tarafından önerilen valans bağ teorisi basit moleküller için kullanılan elektron nokta gösterimi ve hibrit orbital yöntemlerinin geliştirilmiş halidir, bağlanmayı hibrit orbitallerini ve elektron çiftlerini kullanarak açıklar. Düzgün

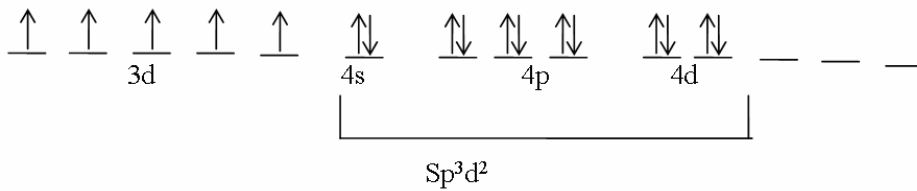
sekizyüzlü komplekslerde, metal orbitalleri d^2sp^3 hibritleşmesi yapar. Ancak birinci sıra geçiş metalleri hem 3d hem de 4d orbitallerini kullanabilir. Bu kompleksler aynı zamanda iç orbital kompleksleri (3d orbitallerini kullanan) ve dış orbital kompleksleri (4d orbitallerini kullanan) olarak da adlandırılırlar. Bileşiklerin özelliklerinden hesaplanan eşleşmemiş elektron sayıları hangi d orbitallerinin kullanıldığını belirler. Elektron dağılımı d^4 ile sonlanan iyonlardan elektron dağılımı d^7 ile sonlanan iyonlara kadar olası iki elektron dizilişi için düşük ve yüksek spin terimleri kullanılmaktadır. İzole bir Fe(III) iyonunun 3d orbitallerinde beş tane eşleşmemiş elektron vardır. Düzgün sekiz yüzlü Fe(III) komplekslerinin 3d orbitalinde ise ya bir tane ya da 5 tane eşleşmemiş elektron bulunur. Ligand elektronlarının kuvvetli bağlanıp metalin 3d elektronlarını eşleşmeye zorlaması durumunda, 3d orbitallerinde bir tane eşleşmemiş elektron bulunur, geri kalan iki adet boş 3d orbitali le hibritleşerek ligandlarla bağ yapar. Ligandlar metale kuvvetli bağlanmayıp metalin 3d elektronlarını eşleştiremezlerse 3d orbitallerinde beş tane eşleşmemiş elektron bulunur, Pauling böyle durumlarda metalin boş 4d orbitallerinin hibritleşerek bağ yapabileceğini ileri sürmüştür.

Bir d^5 metal iyonu için: İç orbital



Bir d^5 metal iyonu için

Dış Orbital



Şekil 1.1: İç orbital ve dış orbital kompleksleri. Her bir durumda ligand elektronları d^2sp^3 bağ orbitallerini doldurmaktadır. Geri kalan orbitallerde metalden gelen elektronlar bulunur.

Valans bağ teorisi koordinasyon bileşiklerinde bağlanma teorisinin gelişmesinde önemli rol almıştır. Ancak:

- Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.
- Geometrilerin belirlenmesinde manyetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden fazla ağırlık vermektedir. Yalnızca çiftlenmemiş elektronların sayısının bulunması amacıyla ilgilenen manyetik özelliklerin diğer yönleri hakkında herhangi bir açıklama getirememektedir.
- Dış orbital, iyonik gibi açıklanması güç kavramlar getirmektedir.
- Bağlanma için bir orbital grubu oluşturmaya karşı çok yüksek enerjili 4d orbitallerinin kullanımını mümkün görmemektedir ve sonuçlar komplekslerin elektron spektrumlarına bir açıklama getirememektedir. Deneysel bilgilerimizin çoğu spektrumlardan elde edildiği için, bu ciddi bir eksikliktir. [1–3]

1.3. Kristal alan teorisi

Pauling'in değerlik bağ teorisini geliştirdiği dönemde H. Bethe 1929 yılında kristal alan teorisini önermiştir.

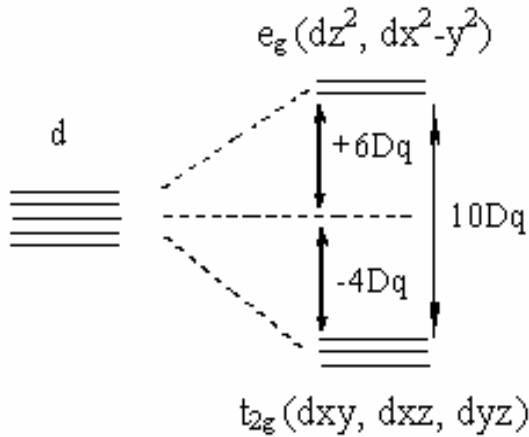
Kristal alan teorisi gerçekte kristallerdeki metal iyonlarının elektronik yapılarını açıklamak amacıyla geliştirilmiştir.

Metal iyonları oksit ya da başka anyonlarla çevrelenmiştir ve bu anyonlar kristalin simetrisine göre bir elektrostatik alan oluştururlar. Metalin d orbitalleri elektrostatik alan nedeni ile yarılr ve bu enerjilerin yaklaşık değerleri hesaplanabilir. (Bu teoride ligandlar, eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Bu sebeple bu teoriye elektrostatik alan teorisi de denilmektedir)

Kristal alan teorisi 1930'larda geliştirilmiştir. Kısa zaman sonra, metal iyonu çevresinde yüklü (veya nötr) elektron çifti verici türlerin, kristallerde ve koordinasyon komplekslerde aynı şekilde düzenlendiği gösterilmiştir ve daha kapsamlı bir moleköl orbitali geliştirilmiştir. (6) Bununla beraber, koordinasyon kimyasına olan ilgilin arttığı 1950 'li yıllara kadar geniş çapta kullanılmamıştır. Bir metal iyonunun d orbitalleri ligand elektron çiftleri oluşturduğu sekizyüzlü bir alana konursa, bazı d elektronları alan

tarafından itilir. Sonuçta, ligandlar doğrultusunda bulunan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinin enerjileri artar. Ligandlar arasına doğru yönelmiş olan d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri ise alandan az etkilenir. Meydana gelen enerji farkı Δ_o olarak tanımlanır ve $10Dq$ ile gösterilir.

Kristal alan teorisinin yetersizliği, orbitallerin ligandlar tarafından itilmesi kabulüne dayanması ve koordinasyon komplekslerinde bağlanma konusuna hiçbir açıklama getirememesidir. Molekül orbitalleri ile ilgili tartışmaların tümünde görüldüğü gibi, orbitaller arasındaki etkileşim başlangıç düzeyine göre daha yüksek ve daha düşük enerjili molekül orbitallerinin oluşmasına neden olur. Bu nedenle kristal alan teorisindeki sadece elektrostatik yaklaşım ile daha düşük enerjili molekül orbitalleri oluşması elektronik yapısının açıklanmasında yetersiz kalır. [1–3] Kristal alan teorisi, merkez atomu ile ligandlar arasındaki Π etkileşimini açıklayamamaktadır.

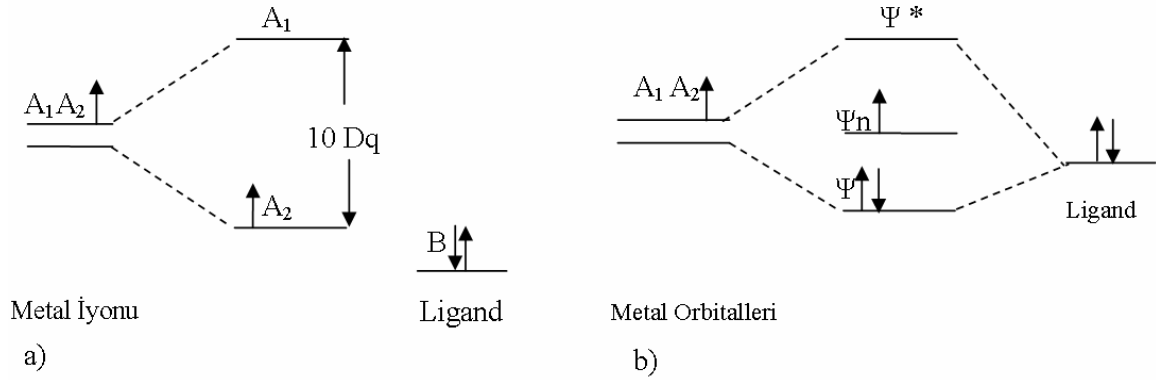


Şekil 1.2: Oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi

1.4. Molekül Orbital Teorisi:

Molekül orbital teorisi moleküllerdeki bağlanmayı tanımlamak için grup teorisi yöntemlerini kullanır. Molekül orbitali (MO) teorisinde, metal orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak kristal alan teorisinin yetersizlikleri giderilmektedir. Atom orbitallerinin simetri özellikleri ve bağlı enerjileri molekül orbitallerini oluşturmak için atom orbitallerinin nasıl etkileştiklerini belirler. Bu molekül orbitalleri mevcut elektronlar ile doldurulur ve molekül orbitallerindeki

elektronların toplam enerjisi, atom orbitallerindeki elektronların başlangıçtaki toplam enerjisi ile mukayese edilir. Molekül orbitallerindeki toplam enerji atom orbitallerinkinden daha az ise, molekül atomlara göre daha karardır. Bunun tersi durumda molekül kararsızdır ve bileşik oluşmaz. Birçok durumda, basit bir grafik gösterimi bağlanmayı tanımlamak için yeterlidir, daha güç ve karmaşık durumlar için de ipuçları sağlayabilir.



Şekil 1.3: Basit koordinasyon bileşiğinde metal –ligand etkileşimi: **a)** Kristal alan teorisinde **b)** Molekül orbitali teorisinde

Kristal alan teorisinde ligand olan B atomunu, merkez iyon olan A atomuna yaklaşması ile A atomunun eş enerjili iki orbitali kristal alan yarılmasına uğrar.

Molekül orbital teorisinde A atomunun ligand yönündeki orbitali ile B atomunun orbitali örtüşerek bağ yapan ve birde bağa karşı molekül orbitali oluşturur. Liganda karışık yöndeki A orbitali de bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır.

Molekül orbitali oluşumunda Schrödinger eşitlikleri, atom orbitallerinde olduğu gibi moleküllerdeki elektronlar için de yazılabilir.

Bu moleküllerin Schrödinger eşitliklerine ilişkin yaklaşık çözümler Atom Orbitallerinin Doğrusal Birleşimi (LCAO) yöntemi ile yapılabilir. Bu bileşim atom orbitalleri dalga fonksiyonlarının toplamı ya da farkları şeklindedir. H_2 gibi iki atomlu molekülleri için bu tip dalga fonksiyonları şöyledir.

$\Psi = C_a\Psi_a + C_b\Psi_b$ dir. Burada Ψ molekül orbitali dalga fonksiyonu Ψ_a ile Ψ_b atom orbitalleri dalga fonksiyonları ve C_a ile C_b değişken katsayılarıdır.

Katsayılar, her bir orbitale ve onların enerjilerine bağlı olarak artı veya eksi, birbirlerine eşit ya da eşit olmayabilir. İki atom arasındaki uzaklık azalırken bunların

orbitalleri örtüşme bölgesinde her iki atomdan gelen elektronlar ile büyük olasılıkla örtüşür. Sonuç olarak molekül orbitalleri oluşur.

Bağlanmaya sebep olan örtüşme için üç şart gereklidir; birincisi, orbitallerin simetrisi uygun ve örtüşecek loplara Ψ faz işaretleri aynı olmalıdır. İkincisi, atom orbitallerinin enerjileri benzer olmalıdır. Enerjiler büyük ölçüde farklı olduğunda molekül orbitallerinin oluşumuyla ilgili enerjideki net azalma bağlanma için yeterli değildir. Üçüncüsü, atomlar arasındaki uzaklık orbitallerin örtüşmesini sağlamak için yeterince kısa olmalı, buna karşılık diğer elektronların veya çekirdeklerin itme kuvvetlerine neden olacak kadar kısa olmamalıdır.

Bağ yapan molekül orbitallerindeki elektronlar çekirdekler arasındaki bölgede bulunanlar ve elektronlar ile iki artı yüklü çekirdek arasındaki elektrostatik kuvvetler atomları bir arada tutar. Karşı bağ molekül orbitalleri, çekirdekler arasında bir ya da daha fazla düğüm düzlemine sahiptir, bu orbitallerdeki elektronlar atomlar arasında karşılıklı itmeye sebep olurlar.

Farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerin molekül orbital modeli, genel olarak aynı çekirdekli moleküllerin molekül orbitali modeline benzer; fakat atomlardan biri üzerinde daha büyük çekirdek yükünün olması onun atom orbitalinin enerji düzeyini azaltır. Buna bağlı olarak oluşan molekül orbitallerinin enerji seviyeleri kayar [3].

1.5. Koordinasyon bileşiklerinde bağlanmaya grup teorisi yaklaşımı:

Çok atomlu moleküllerin geometrisi karmaşıktıkça, bağlanmaya ilişkin şematik yaklaşım yeterli gelmez, grup yaklaşımı daha yararlıdır. Grup teorisi ile molekül orbitallerinin oluşturulmasını aşağıdaki gibi izah edebiliriz.

1- Molekülün nokta grubu belirlenir. Doğrusal moleküllerde $D_{\infty h}$ ya da $C_{\infty v}$ nokta grupları yerine D_{2h} ya da C_{2h} alt gruplarını kullanmak işlemleri kolaylaştırır.

2- x, y, z koordinatları atomlara uygun şekilde verilir. Genel kural molekülün en yüksek dereceli dönme ekseninin z eksenini seçilmesidir. Doğrusal olmayan moleküllerde, dış atomların y eksenleri merkez atoma yönlendirilir.

3- Dış atomlar üzerindeki değerlik orbitallerinin birleşimine karşılık gelen indirgenabilir gösterimin karakterleri tayin edilir. Sonra bu grup orbitalleri, merkez atomunun uygun orbitalleri ile birleştirilecektir.

4- Merkez atom orbitallerinin simetrileri tayin edilir.

5- Molekül orbitallerini oluşturmak için, merkez atom orbitalleri ile aynı simetrlili ve benzer enerjili grup orbitalleri birleştirilir [7].

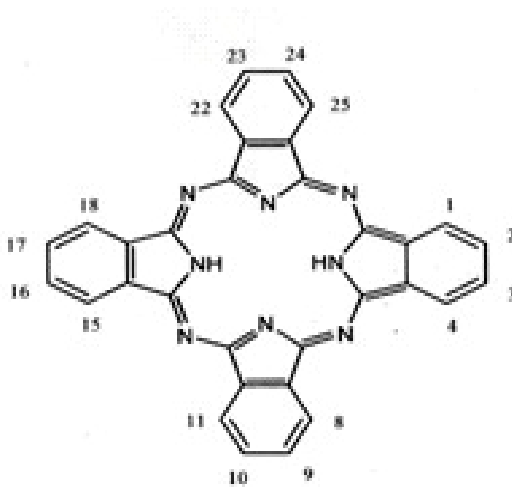
6- Son olarak, etkileşime giren atom enerjilerinin bağıl enerjileri ve etkileşim dereceleri dikkate alınarak molekül orbitalleri enerjilerine göre sıralanır ve komplekse ait molekül orbital enerji diyagramı çizilir [1].

1.6. Fitalosiyaninler

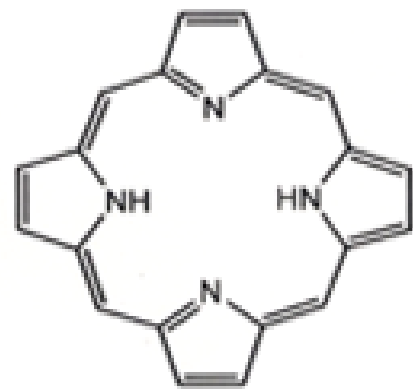
Fitalosiyanin olarak adlandırılan bileşikler 1907 yılında yapılan bir çalışmada, oldukça kararlı bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuşlardır.

Linstead ve arkadaşlarının [8-9] 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmaları ile Robertson'un [10-11] X- ışını çalışmaları sonucu fitalosiyaninlerin yapıları aydınlatılmış ve 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır. Fitalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi boşluğu olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. (Şekil 1.4)

Fitalosiyanin yapısı porfirin sistemine (Şekil 1.5) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo-ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porphirin halkası gibi fitalosiyanin de düzlemsel 18 π elektronları ile aromatik davranış göstermektedir.



Şekil 1.4. Fitalosiyanin



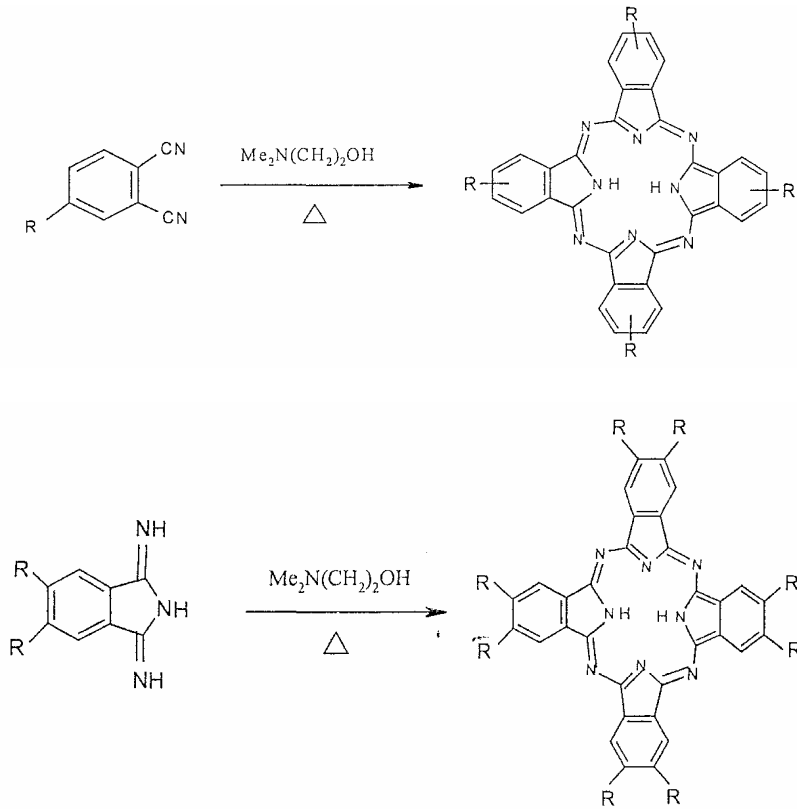
Şekil 1.5. Porphirin

Metalsiz fitalosiyeninler, “dihidrojen fitalosiyenin” (H₂Pc) ya da yalnız “fitalosiyenin” (Pc) olarak adlandırılır.

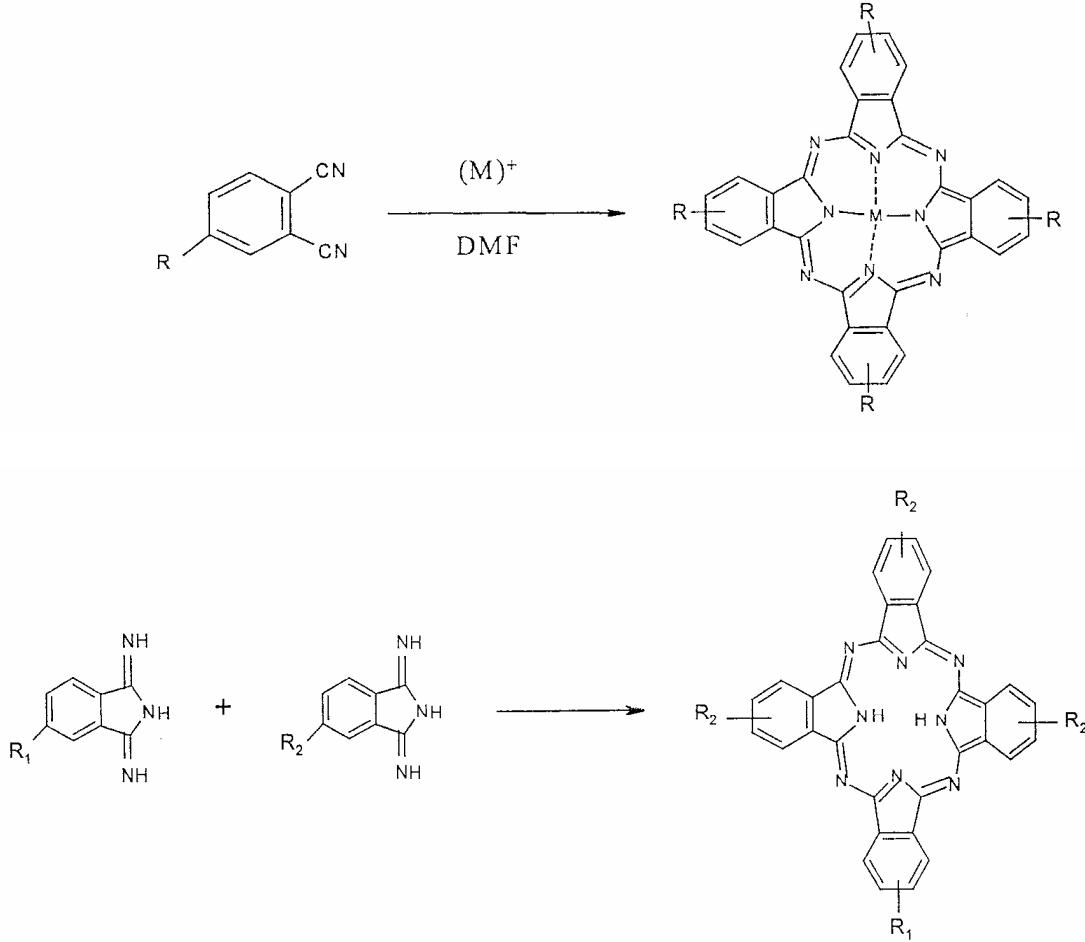
Metalli fitalosiyeninlerde (MPc), kation fitalosiyeninden önce kullanılarak kısaltma yapılır. (CoPc) gibi. fitalosiyenin halkasında kabul edilmiş numaralandırma sistemi şekil 1.6’da görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik sübstütisyon için 16 konum bulunmaktadır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (Peripheral) konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır [12]

1.6.1. Fitalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Metalsiz fitalosiyeninlerin ilk sentezi, o-siyanobenzamidin etanolde geri soğutucu altında kaynatılması sonucu düşük verimle elde edilmiştir. [13] Metalsiz fitalosiyeninler, fitalonitril veya diiminoizoidol türevlerinin N, N-dimetilamino etantiyol gibi çözücülerde kondenzasyonla elde edilmişlerdir. [13-15]



Metalli fitalosyaninlerin ise bu başlangıç bileşiklerinin metal tuzları ile DMF, amilalkol gibi çözücülerde ısıtılmasıyla elde edilmektedir. Farklı sübtitüentli dinitrillerin ve diiminoizindollerin karışık kondenzasyonu ile asimetrik fitalosyaninler elde edilmektedir. [13-16].



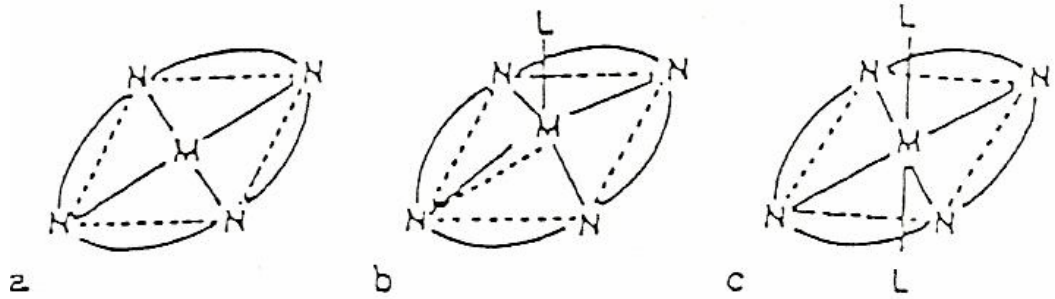
1.6.2. Fitalosiyeninlerin bazı özellikleri

Fitalosiyeninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı fitalosiyenin halkasının boşluk çapından küçük ya da büyük olduğundan ise metal atomları fitalosiyenlerden kolaylıkla ayrılır. Metalli fitalosiyenler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent fitalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik inorganik asitler sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz fitalosiyenin elde edilir. Diğerlerinden farklı

olarak lityum fitalosiyenin oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında tuzun katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir fitalosiyenin oluşturur. Kovalent fitalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha karardır.

Bazıları inert ortamda ve vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile fitalosiyenin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında inorganik asitlerle işleme sokulmaları ile yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. fitalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrovalent fitalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlükleri olmamasına karşın kovalent fitalosiyeninler 1-kloronaftalin, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünürler. Bakır, nikel, platin gibi metalli fitalosiyeninler kare düzlem yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı dördür. Çeşitli moleküllerin eksensel olarak metale bağlanması ile kare düzlem yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu sisteme dönüşür. (Şekil- 1.6)

Fitalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Örneğin Bakır fitalosiyenin rengi, yüzeydeki süstitüye klor atomlarının sayısının artmasıyla maviden yeşile kayar. [17]



Şekil 1.6: Fitalosiyenin Molekülünün Geometrik Yapısı (a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu.

Fitalosiyenin molekülünün merkez boşluğunun büyüklüğüne uygun olan iyonik yarıçaptaki iki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemde yerleşir. Pb^{+2} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makro halka düzlemin dışına çıkar [18]. Yarıçapı büyük olan uranyum katyonu ise ligand ile makro halka yaparak beş izoindol birimi bulunduran fitalosiyenin oluşturur ve “Süper fitalosiyenin” olarak adlandırılır [19]

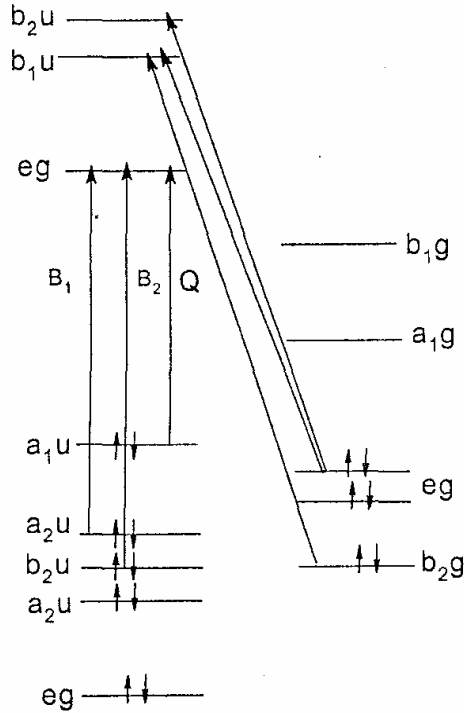
Fitalosiyaninler kimyasal olarak kararlıdır. Isıya karşı dayanıklıdır. 400 -500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar.

Kuvvetli asit ve bazlara karşı kararlıdır. Yalnız kuvvetli oksitleyicilerin etkisi ile makro halka fitalik asit ve fitalimide parçalanarak bozulur.

Bozunmadan süblimleşirler ve kolaylıkla kristallenirler. Böylece saf ürünler elde edilebilir.

1.6.3.Fitalosiyaninlerin Elektronik Spektrumları

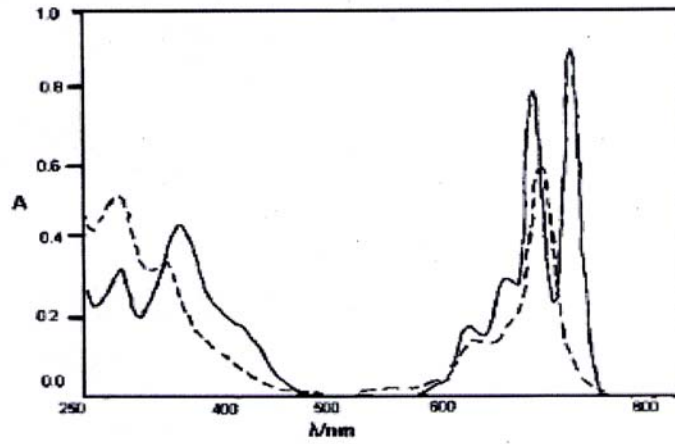
Makrosiklik halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18π elektron sistemi ile ultraviole (UV) ve görünür bölge spektrumunda 250–700 nm arasında çok çeşitli absorpsiyona sebep olur. Çok keskin renkli ve zengin π elektronları ile fitalosiyaninler ultraviole ve görünür (UV/VIS) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Bu absorpsiyonun sonucu fitalosiyanin bileşikleri karakteristik mavi –yeşil renkli görünmelerini sağlarlar. Q- bandı, a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül yörüngesinden (HOMO) e_g simetrisindeki en düşük dolu olmayan molekül yörüngesine (LUMO) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile olur. Bu Q –bandı fitalosiyanin makro halkasının çevre şartlarına süstitüe gruplarına bağlıdır. Bundan başka 320–370 nm arasında B-bandı (Soret bandı) ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişidir.



Şekil 1.7. Fitalosiyaninler'in UV-VIS geçişleri

Çok keskin renkleri ve zengin Π elektronları ile fitalosiyenin morötesi ve görünür (UV/VIS) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. D_{2h} simetrisine sahip metalsiz monomerik türler, 600-700nm civarında iki şiddetli absorpsiyon gösterirken, D_{4h} simetrisine sahip metalli monomerik türler, bu bölgede yalnızca tek bir bant verirler. [13]

Metalsiz fitalosiyenin ve tipik bir metalli fitalosiyenin olan CoPc nin karakteristik absorpsiyon spektrumu Şekil 1.8 deki gibidir.



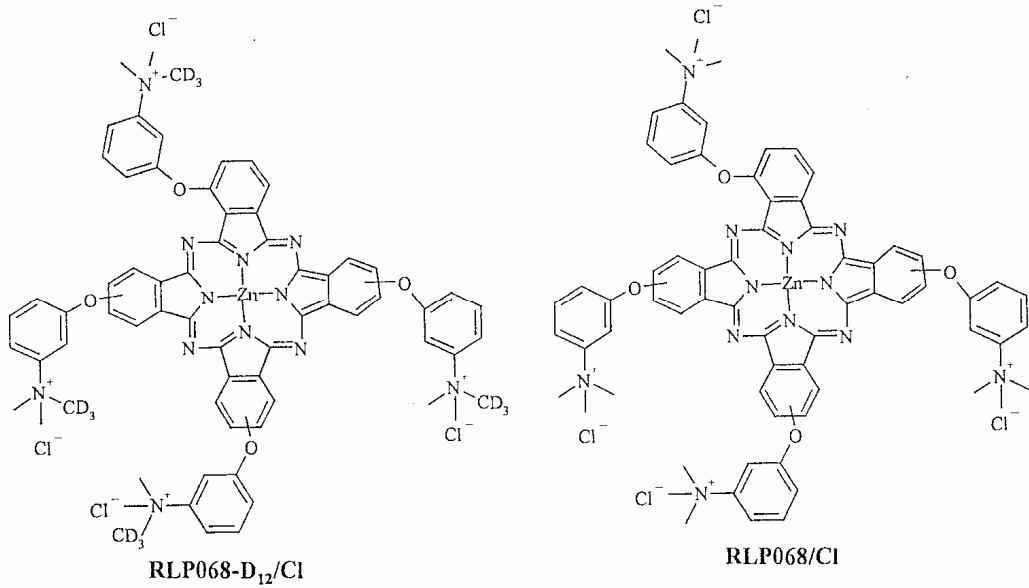
Şekil 1. 8. CoPc'nin karakteristik çözelti absorpsiyon spektrumu

1.6.4. Kullanım alanları

Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari adıyla bakır fitalosiyenin ilk kez 1935 yılında endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. [20] Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak fitalosiyeninler tekstil dışında dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan ihtiyaçlarını karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda binlerce ton fitalosiyenin üretilmektedir. [21]

Fotodinamik tedavide kullanılmaktadır. Bu yöntemde periferel sübstitüye fitalosiyenin kompleksleri fotohissedici olarak kullanılır. Fotohissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder [13,22].

Kanser tedavisi [23] ve diğer tıbbi uygulamalarda fotodinamik maddeler (ışığa karşı duyarlı) olarak, aşağıda gösterilen fitalosiyanın türevleri kullanılmaktadır [24].



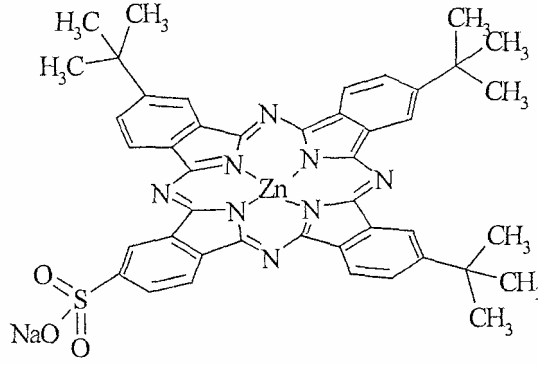
Tetrakatyonik Zn(II)Pcfotoduyarlı RLPO68/Cl ve Dötörolu iç standart RLPO68DI2/Cl

Fitalosiyaniler, yiyeceklerin paketlenmesi ve hazırlanmasında kullanılan, polimerik kaplama maddeleri için renklendirici olarak da kullanılabilirler [13,25-27].

Fitalosiyanınlar ve metal kompleksleri, tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azot oksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederek. Metalli ya da metalsiz fitalosiyanınlar kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtreler yapılır [12-29].

Geçen on yılda kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrilerinde yeni bir kilometre taşı olmuştur [30].

Sıvı kristalleri ve [31] özellikle aşağıda gösterilen “çinko tri(terciyer-bütıl)-4sülfo fitalosiyanın” Langmuir-Blodgett filmlerinde kullanılır.



Elektrokromizim, bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. En iyi bilinen elektrokromik fitalosiyaniinler nadir toprak metallerinin (Lântanitler) bisfitalosiyaniinlerdir [32-33].

Bu amaçlar için, yılda tonlarca monomerik fitalosiyaniinler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda fitalosiyaniinlerin üstün olmaları; termal ve kimyasal kararlılıklarına, renklerine, redoks özelliklerine, katalitik, elektronik ve optik özelliklerine ve toksik olmamalarına bağlıdır.

1.6.5. Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüye olmayan fitalosiyaniinler ve bunların metalli türevleri süblimleştirme ve derişik H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra buzda çöktürme işlemleri ile saflaştırılır [13].

Süstitüye fitalosiyaniinlerde, süstitüye gruplar arasındaki olabilecek dipol etkileşmeler ve molekül ağırlığındaki artış nedeni ile saflaştırma işlemi, süblimleştirme işlemi ile pek yapılmaz. Süstitüye fitalosiyaniinler, su ve organik çözücülerde daha fazla çözünürler. Böylece, süstitüentlerin bağlanması sonucu artan çözünürlüklere bağlı olarak veya organik çözücülerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür.

Süstitüye fitalosiyaniinlerin saflaştırılmasında kullanılan yöntemler aşağıdaki gibidir.

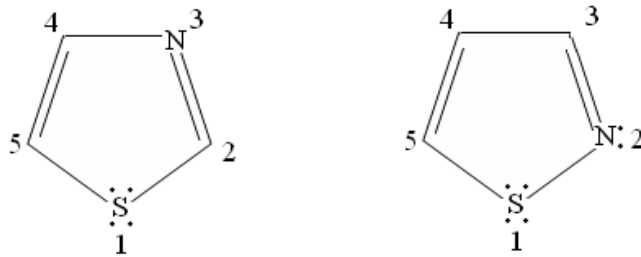
- 1- Derişik sülfürik asitte çözüp süzme sonrası soğuk suda ya da buzlu suda yeniden çöktürme

- 2- Amino sübstitüye fitalosiyeninlerin derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra seyreltik bazla çöktürme
- 3- Çözünen safsızlıkları uzaklaştırma amacıyla sübstitüye fitalosiyeninlerin çözünmediğı çeşitli çözücülerle yıkama
- 4- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırma amacıyla sübstitüye fitalosiyeninlerin çözündüğü çeşitli çözücülerle ekstraksiyon sonrası çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallen-dirilmesi
- 5- Süblimleştirme
- 6- İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)
- 7- Alumina üzerinde kolon kromatografisi sonrası çözücünün uçurulması ya da yeniden kristallendirme
- 8- Geçirgen Jel kromatografisi (GPC) [13-34]

1.7. Tiyazol Bileşikleri ve Özellikleri

Tiyazol, heterosiklik bir bileşik olup 1,3 azollerdendir. Beşli halkada heteroatom olarak azotla birlikte kükürt içerenlere tiyazol denir. Tiyazol doğal bir halkadır. Piridin kokusunda olup, kaynama noktası 117°C olan sıvıdır.

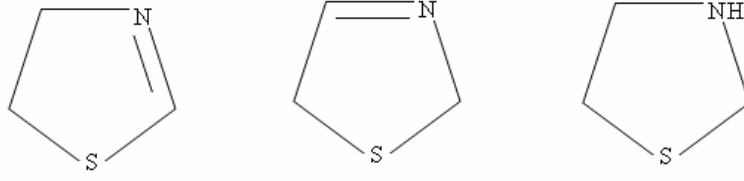
Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerini içeriyorsa “tiyazol” ; 1,2 yerini içeriyorsa “izotiyazol” adını alır.



Şekil.1.9: a) Tiyazol

b) İzotiyazol’ün yapı formülü

Tiyazol ve izotiyazoldaki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere “tiyazolinler” ve tetrahidrotiyazollere ise “tiyazolidinler” denir.

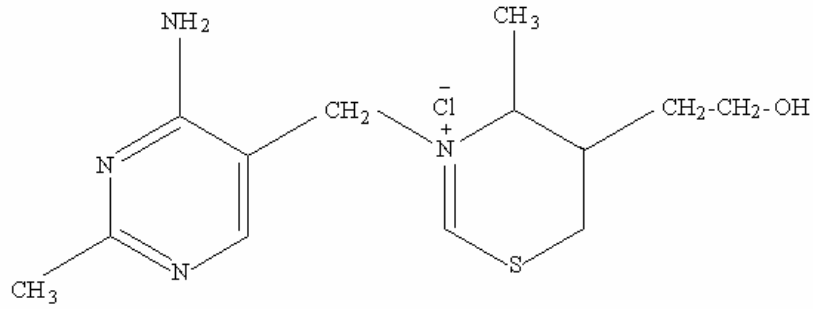


Şekil.1.10: a) Δ^2 -tiyazolin b) Δ^3 -tiyazolin c) Tiyazolidin'in yapı formülü

Doğada bulunan birçok bileşikte tiyazol halkası halkası Tiyamin (B_1 vitamin) in etkin halkasını oluşturur.

Tiyamin (B_1 Vitamini); Pirinç kepeği, çavdar unu, domates, yumurta sarısında bulunur. Tiyamin bir pirimidin ve bir tiyazol bileşenlerinden oluşan heterosiklik bir aminoalkoldür.

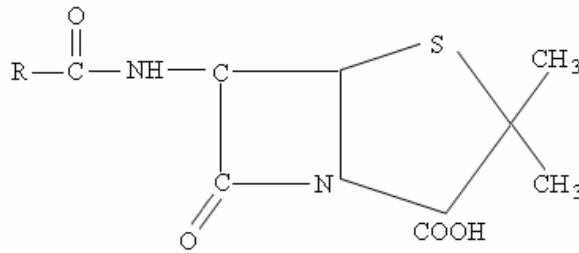
İlk defa Jones ve Donatlı tarafından, kristaller halinde elde edilen Tiyaminin yapı formülü aşağıdaki gibidir. (Ulusoy, 1977)



Şekil.1.11: Tiyamin (B_1 Vitamin) yapı formülü

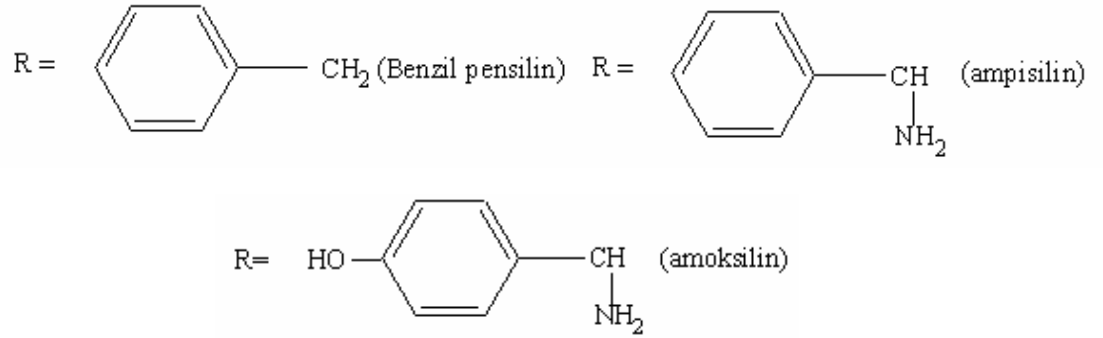
Tiyamin pirofosfat (TPP), pirüvik asidi asetil CoA'ya dönüştüren pirüvat dehidrojenaz enzim kompleksinin dekarboksilaz kısmının koenzimidir.

Tiyazolün indirgenmiş şekli olan tetrahidrazol halkası önemli antibiyotikler olan penisilinlerin yapıları içinde vardır.

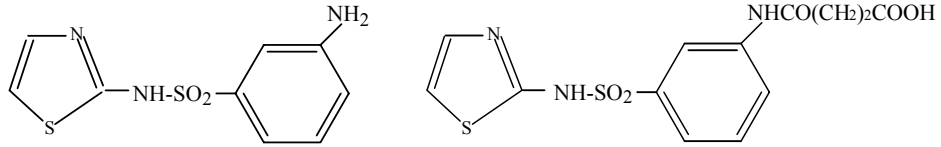


Şekil.1.12: Penisilin yapı formülü

Penisilindeki R grubu değişik alınarak farklı tiyazol türevleri elde edilebilir.



Antibiyotik etkisi olan önemli bazı sülf ilaçları da tiyazol halkası içerirler. Sülfatitiazol (2-p-Aminobenzen sülfonamidotiyazol), süksionilsülfatitiazol bunlardan bazılarıdır.

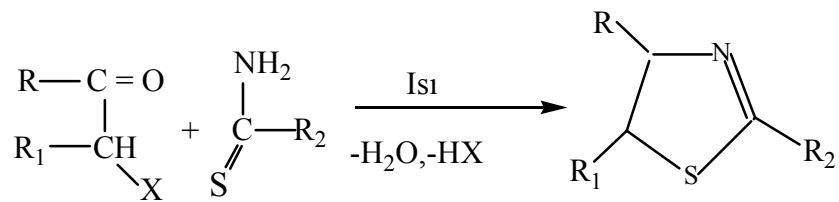


Şekil.1.13: a) Sülfatitiazol

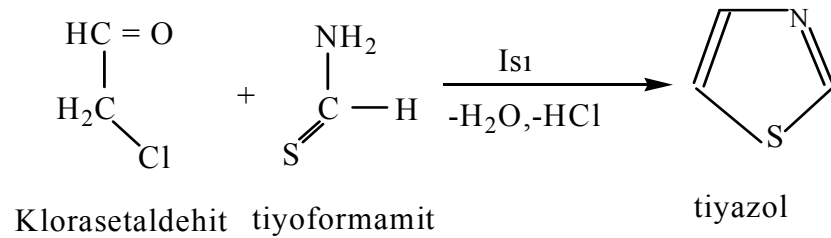
b) Süksionilsülfatitiazol

1.7.1. Tiyazollerin Elde Edilmesi

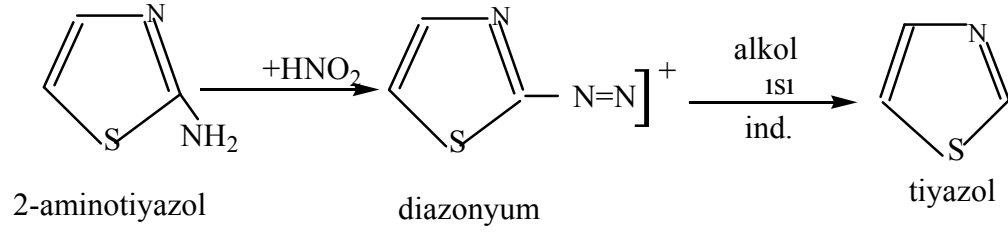
1- Genel olarak, α-halojen karbonil bileşikler tiyamille etkileştirilerek tiyazol türevleri elde edilebilir.



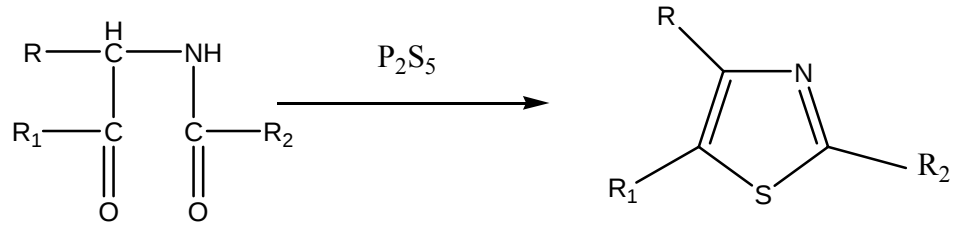
2- Klorasetaldehit tiyoformamid ile etkileştirilerek tiyazol elde edilebilir.



3- Klorasetaldehit tiöüre ile etkileştirilerek, elde edilen 2-amino-tiyazol'ün diazonyum tuzunun alkol ile ısıtılmasından da tiyazol elde edilebilir.

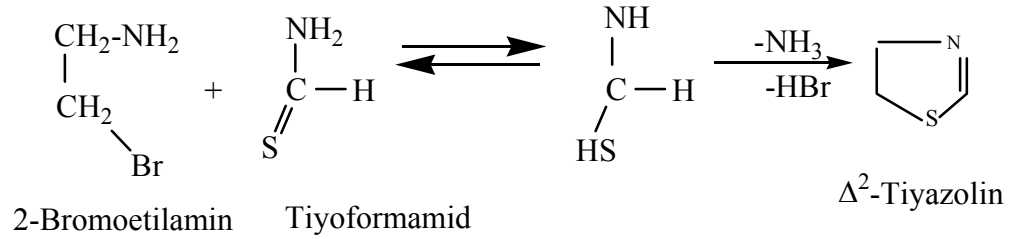


4- α -Açilamino ketonların P_2S_5 ile etkileştirilmesinden bir halka kapanması sonucu tiyazoller oluşur.



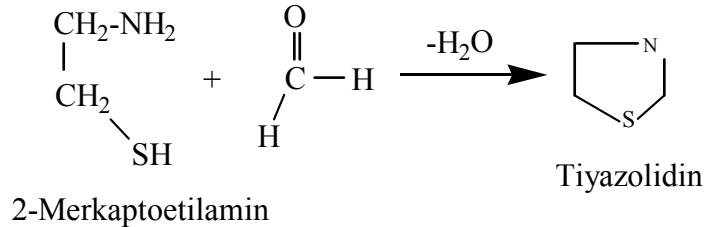
1.7.2 Δ^2 -Tiyazolinler elde edilmesi

2-bromo etilaminin tiyoformamid ile ısıtılmasında Δ^2 -tiyazolin elde edilir.



1.7.3.Tiyazolidin elde edilmesi

2-merkaptöetilamin'in formaldehit ile reaksiyonundan tiyazolidin elde edilir.



2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, huniler ve beherler.
- Tartım için Chyo JL 180 model terazi,
- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar
- Sıcaklık ölçümleri için 100 ve 300 °C 'lık termometreler,
- Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp),
- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT- IR Infrared Spektrometresi cihazlarından faydalanılmıştır.

2.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Fitalimid, formamid, 1-kloronaftalin, dumanlı nitrik asit, % 25 amonyum hidroksit, kalsiyom klorür, sodyumbikarbonat, 4,5-dikloro-1,2- benzendikarboksilikasit, 1-hekzamtiyol, 4-nitrofitalonitril, kobaltasetat, çinkoasetat, bakırasetat,nikelasetat tuzları asetikanhidrit, argon gazı

Çözücü olarak; dietileter (merck), dimetilformamid(DMF), dimetilsülfoasit (DMSO) (merck) tetrahidrofuran(THF), Metil alkol (merck), Etil alkol, H₂SO₄ (merck).

2. 3. Analiz Yöntemleri

Sentezlenen Bileşiklerin C, H, N, S analizleri F. Ü. Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda yapıldı.

IR spektrumları, F. Ü. Fen-edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nde Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR spektrometresi ile alındı. Kompleksler KBr ile disk haline getirilerek 4000-400 cm⁻¹ aralığında spektrumları alındı.

NMR spektrumu, Malatya İnönü Üniversitesi Merkezi Sistem laboratuvarında 300 MHz NMR spektrometre ile alındı. UV spektrumları Ocean Optics USB 2000 HR diode array spektrofotmetresi ile 1 cm ışık yollu quartz hücre ile alındı.

Termal analizler, Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü yarıiletkenler labaratuvarında Perkin Elmer Sapphire DSC ve Pyris Diamond TG/DTA ile alındı.

2.4. Başlangıç maddelerinin Sentezi

2.4.1. 4-Nitrofitaleimid Sentezi

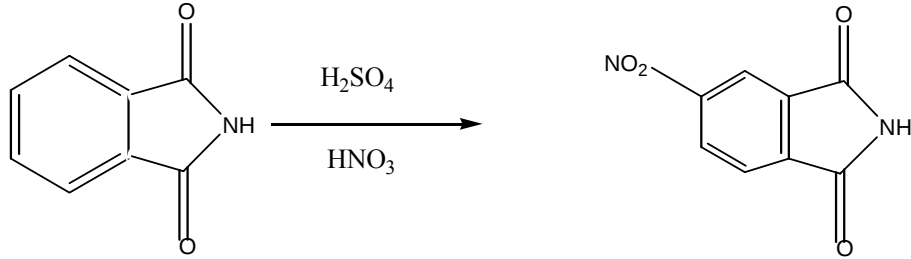
200 ml sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 dumanlı nitrik asit (HNO_3) karışımı buz banyosunda soğutulur. 40g (0. 272 mol fitalimid azar azar sıcaklık 10–15 °C'yi geçmeyecek şekilde 1-1.5 saat içinde katılır ve karıştırılır. ½ saat buz banyosunda karıştırma sonrası sıcaklık 35 °C'ye yükseltilir. Bu arada sarı renkli tanecikler çözünür ve 1 saatte sıcaklıkta karıştırma sürdürülür. Karışım 0°C'ye soğutulur ve yaklaşık 1kg buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken sarı renkli ürün vakum altında filtrelendir ve çözelti asitliği gidip nötralleşene kadar saf suyla yıkanır. Yaklaşık 850–900 ml etil alkolden ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kristallendirilir. Oluşan parlak sarı renkli kristaller vakum altında filtrelenerek soğuk etil alkolle yıkanır. Vakumlu etüvde 80–90 °C'de 3 saat kurutulur.

Ürün : ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$)

E. N. : 195°C

Renk : Açık Sarı Parlak Küçük kristal

Verim : 36, 5g (%70)

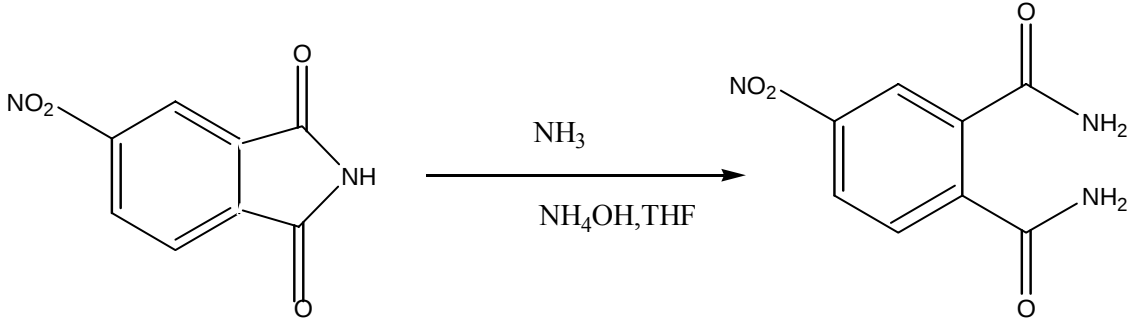


2.4.2. 4-Nitro Fitalamid Sentezi

50g (0.260 mol) 4- nitrofitaleimid 500ml tedrahidrofuranda (THF) çözülür ve karıştırılarak 40°C'ye ısıtılır. 360ml % 25'lik amonyak çözeltisi katılır. Bu arada çökme olur. Karışımın içinden kuru amonyak (NH_3) gazı geçirilir. (Amonyak gazı potasyum hidroksit (KOH) üzerinden geçirilerek kurutulur.) Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile (Silika Jel tabakada 1:100 etanol: diklormetan çözücü ile izlenerek 4-nitrofitaleimid kalmayınca dek (Toplam 2–2.5 Saat) sürdürülür. Reaksiyon karışımı

buzdolabında çökmeye bırakılır. Sarı renkli çökelti vakum altında filtrelendir, saf su ve soğuk etil alkolle (C₂H₅ OH) yıkanır. Vakumlu etüvde 110–120 °C’ de 3 saat kurutulur.

Ürün: (C₈H₇N₃O₄) E. N: 197 °C Renk: Çok uçuk sarı toz Verim: 40g (% 74)



2.4.3. 4-Nitroisophthalonitril Sentezi

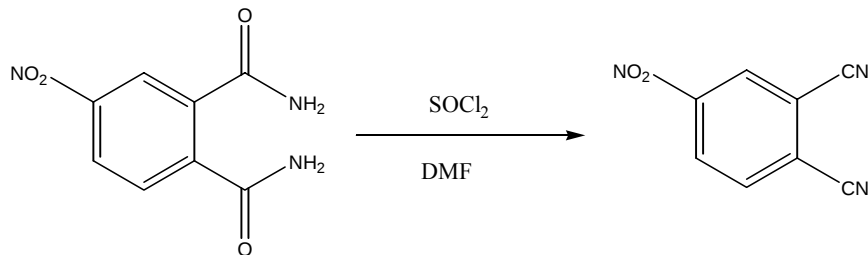
70 ml kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda argon (Ar) gazı altında tuz-buz banyosunda 0 °C’ye soğutulur. 7.3 ml tiyonüklörür (SOCl₂) sıcaklık 5 °C’yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklenir. Argon gazı kesilerek balonun tepesine kalsiyumklorür (CaCl₂) borusu takılır. Bu arada renk sararır. 10 g (0. 048 mol) 4-nitroisofthalamid azar azar 0-5 °C arasında bu karışıma katılır. Tuz- buz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürülür. Karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırılır ve yaklaşık 500g buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken beyaz ürün vakum altında filtrelendir ve önce saf su ile sonra 250 ml % 5’lik sodyumbikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ile son olarak yine saf su ile yıkanır. Vakumlu etüvde 90 °C’de 2. 5 saat kurutulur.

Ürün : (C₈H₃N₃O₂)

E. N. : 141 °C

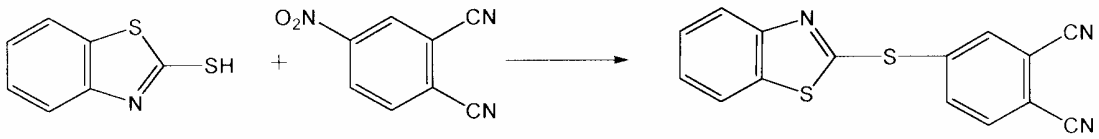
Renk : Çok uçuk sarı toz

Verim : 7. 4g (% 89)

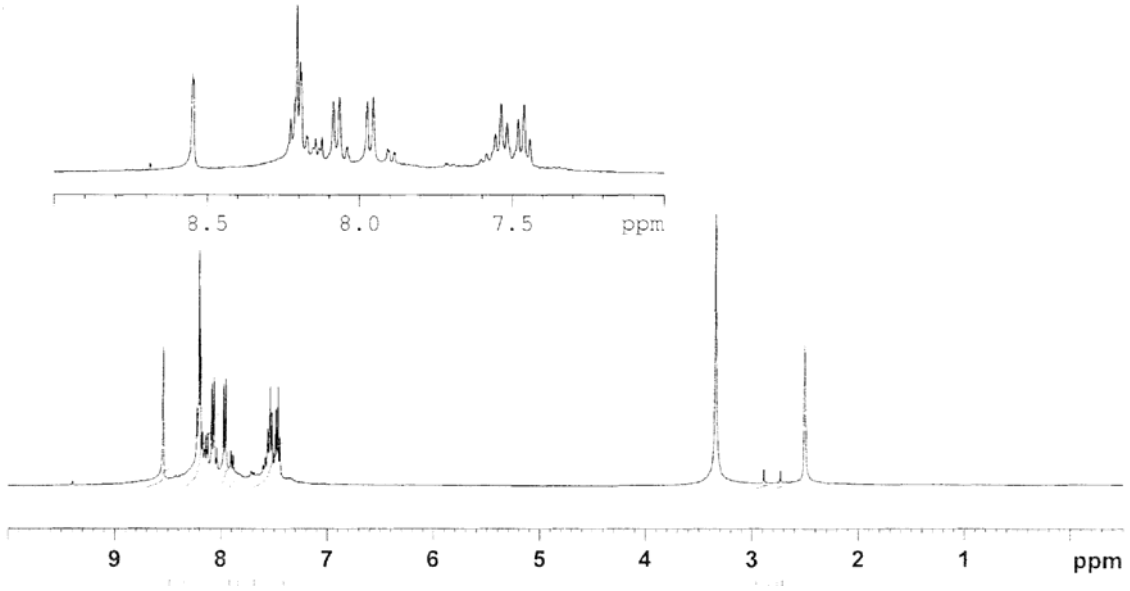


2.4.4. 4-(benzotiyazol-2-yiltiyo)fitalotnitril bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

İki uçlu balon joje’de 10 mmol merkaptobenzotiyazol, 35 ml kuru dimetil formamid (DMF) içinde argon (Ar) gazı örtüsü altında çözüldükten sonra 10 mmol 4-nitrofitalo nitril eklenerek 3-4 dakika karıştırıldı. 1 g. Öğütülmüş kuru potasyum karbonat (K_2CO_3) ile birlikte reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat sürdürüldü. Elde edilen ürün 500 ml soğuk suya dökülerek çöktürüldü; üzerine 2-3 ml asetik asit ilave edilerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti süzgeç kağıdı ile süzülerek açık havada 12 saat kurutuldu.



Sentezlenen bileşiğin DMSO alınan NMR spektrumunda 7,5-8,5ppm aralığında aromatik C-H multiplet pikleri, 2,5ppm de çözücünden (DMSO) kaynaklanan 3,4 ppp de sudan kaynaklanan safsızlık pikleri gözlenmektedir.

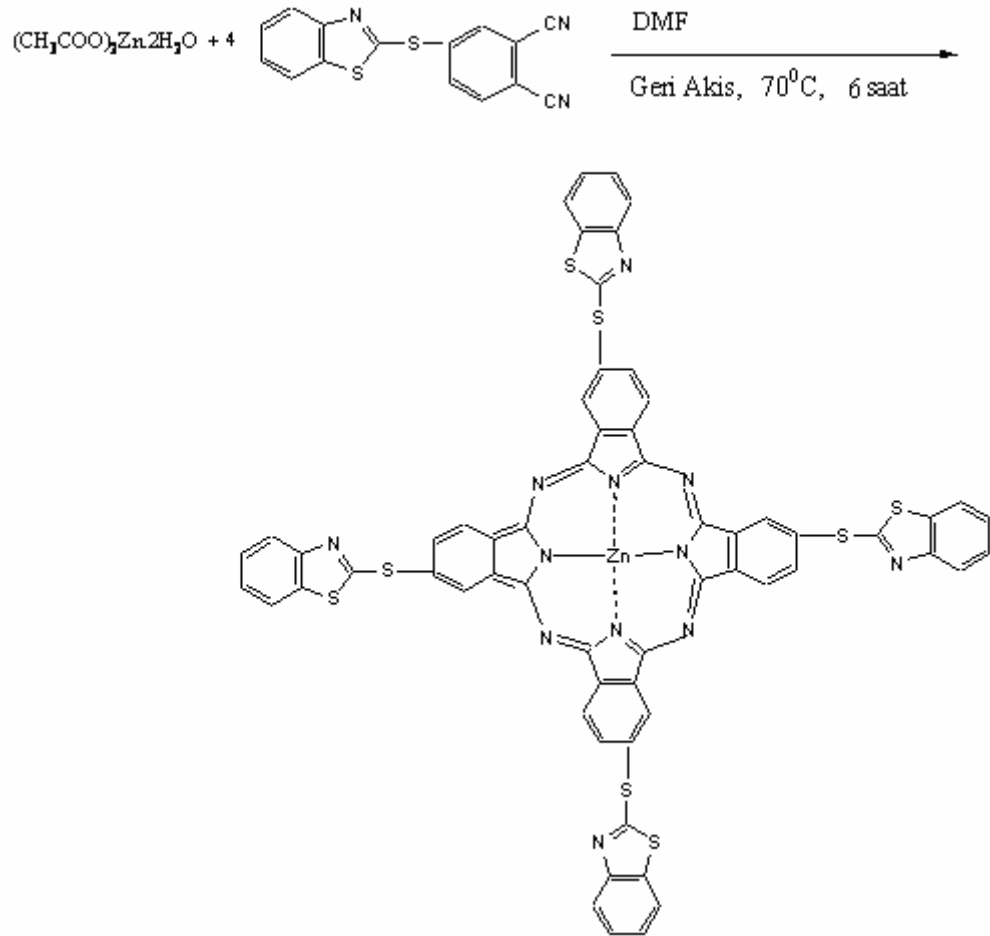


Şekil 2.1. 4-(benzotiyazol-2-iltiyo)fitalotnitril bileşiğinin 1H -NMR spektrumu

2.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3 benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanimatoçinko (II) Sentezi ve Karakterizasyonu

0.3g Ligand ($C_{15}H_7N_3S_2$) tartılarak reaksiyon balonuna konuldu, üzerine 5 ml DMF çözücüsü aktarıldıktan sonra 0.25 mmol Çinko(II) asetatdihidrat tuzu reaksiyon balonuna eklendikten sonra geriye kalan DMF çözücüsü de karışıma eklendi. Reaksiyon $70^{\circ}C$ 'de geri soğutucu ve argon örtüsü altında 6 saat sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde elde edilen ürün asitte çözüldükten sonra soğuk suda çöktürüldü. Süzülerek kurutuldu.

IR spektumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleksi 3 ml DMFde ısıtılarak çözülüp, 20 ml etil alkol ilave edildikten sonra 500 ml suya dökülerek çöktürüldü ve süzülüp, oluşan koyu yeşil renkli katı kurutuldu. Verim 0.134 %42.

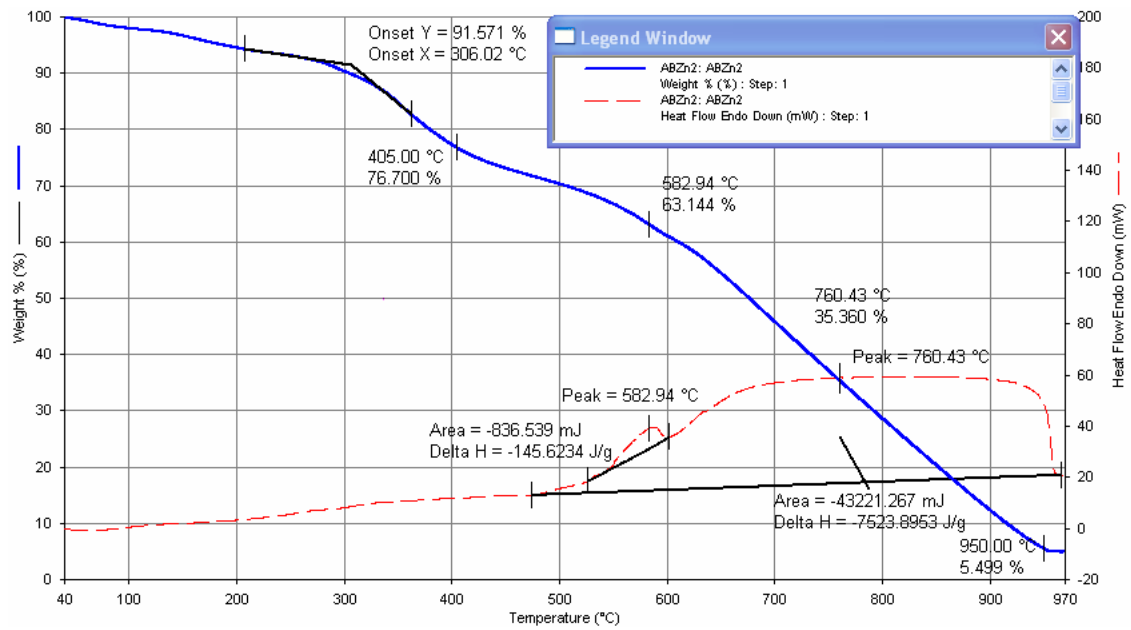




Şekil 2.2. 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanimatoçinko (II) IR spektrumu

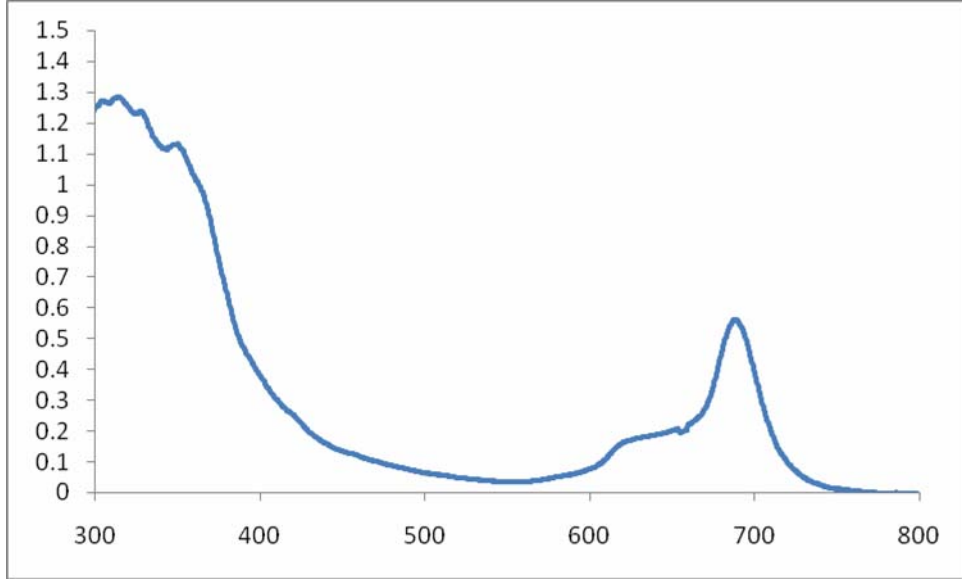
4-nitrofitalonitril ve 1,2 disiyanomerkapto benzotiyazol kuru metal çinko (II) asetat (1:4) ile literatürde benzeri bulunan şekilde geri soğutucu ve argon gazı örtüsü altında reaksiyona sokulmuş ve %42 verimle simetrik çinko fitalosiyanın elde edilmiştir. Bu bileşiğin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda aromatik-C=C piki 1603cm^{-1} 'de, aromatik -CH piki de 3060cm^{-1} 'de görülmektedir. 741cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir.

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, çinko fitalosiyanın kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını (280-450 ve 500-900 C aralığında) bunun sonucu olarak %5.5 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, bunun da ZnO (%6.5) sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görülmekte, dolayısı ile normal şartlarda çinko fitalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden her iki bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil.2.3: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanınatoçinko (II) TGA ve DTA Eğrisi

UV-Görünür bölge spektrumunda çinko fitalosiyenin olduğu görülmektedir. Q bandı 690 ve 625 nm de, soiret bandı ise 350 nm de spektrumda gözlenmektedir.

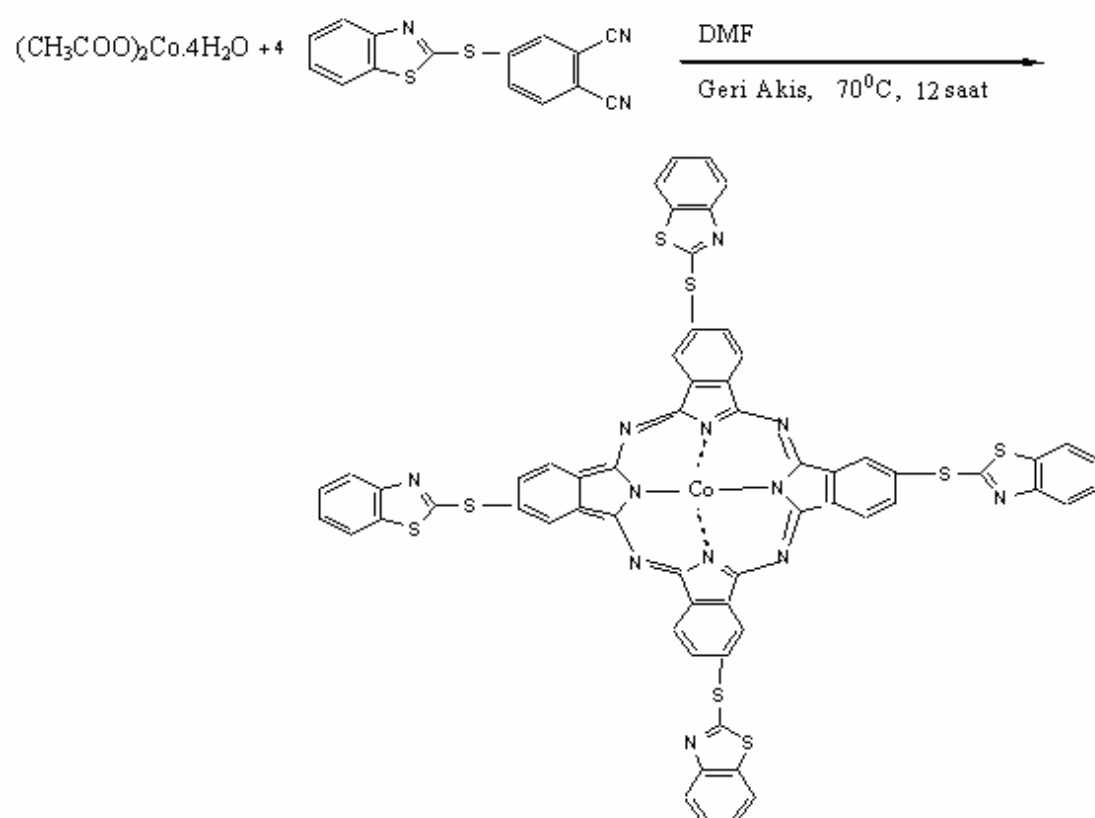


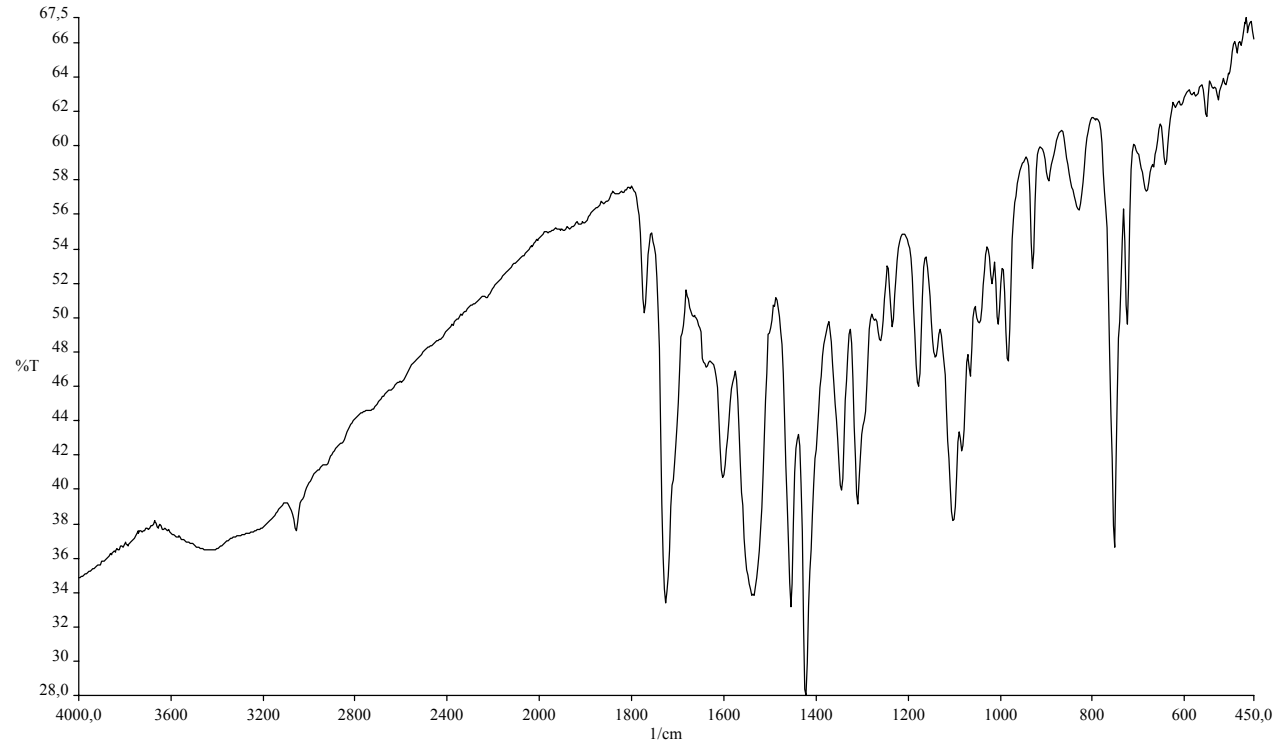
Şekil.2.4: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatoçinko(II) UV-VIS Spektrumu

2.4.6 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatokobalt (II)Sentezi ve Karakterizasyonu

0.3g Ligand ($C_{15}H_7N_3S_2$) tartılarak reaksiyon balonuna konuldu, üzerine 5 ml DMF eklendikten sonra 0.25 mmol kobalt (II) asetattetrahidrat tuzu reaksiyon balonuna eklendikten sonra geriye kalan DMF de karışıma eklendi. Reaksiyon $70^{\circ}C$ 'de geri soğutucu ve argon örtüsü altında sürdürüldü. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan koyu-yeşil renkli çökelti süzüldü. Elde edilen ürün etilalkol ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

IR spektumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMFde ısıtılarak çözülüp, 20 ml etil alkol ilave edildikten sonra 500 ml suya dökülerek çöktürülüp ve süzüldü, oluşan koyu yeşil renkli katı kurutuldu. Verim 0.277, %88.

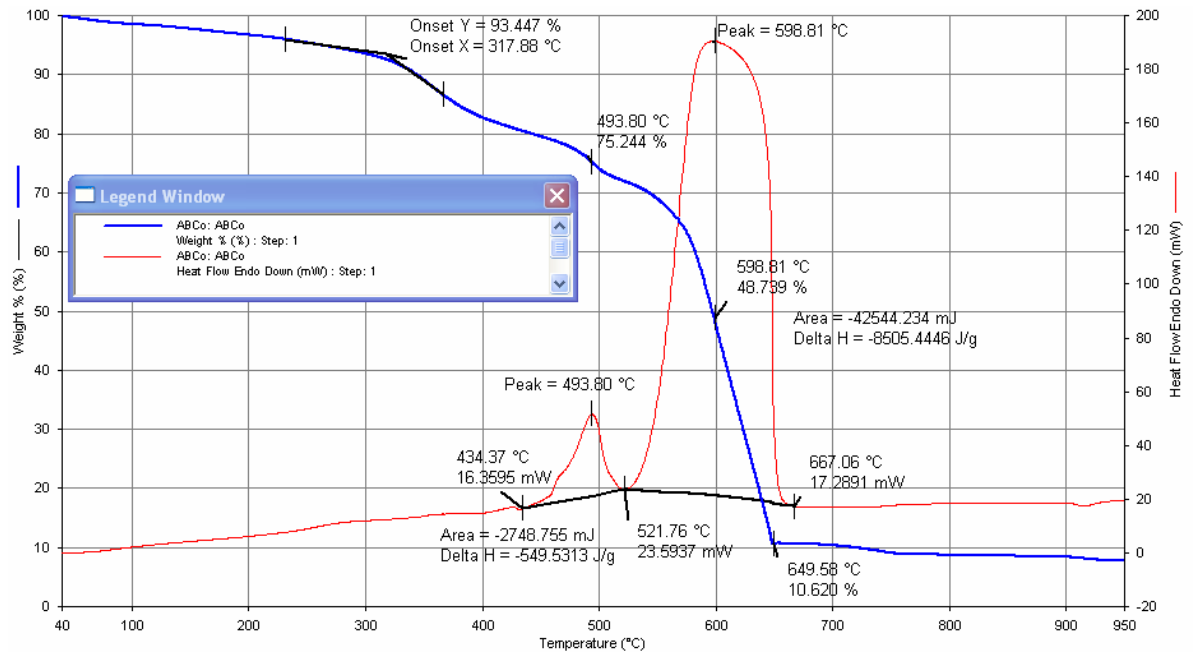




Şekil 2.5 : 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaniatokobalt (II) IR spektrumu

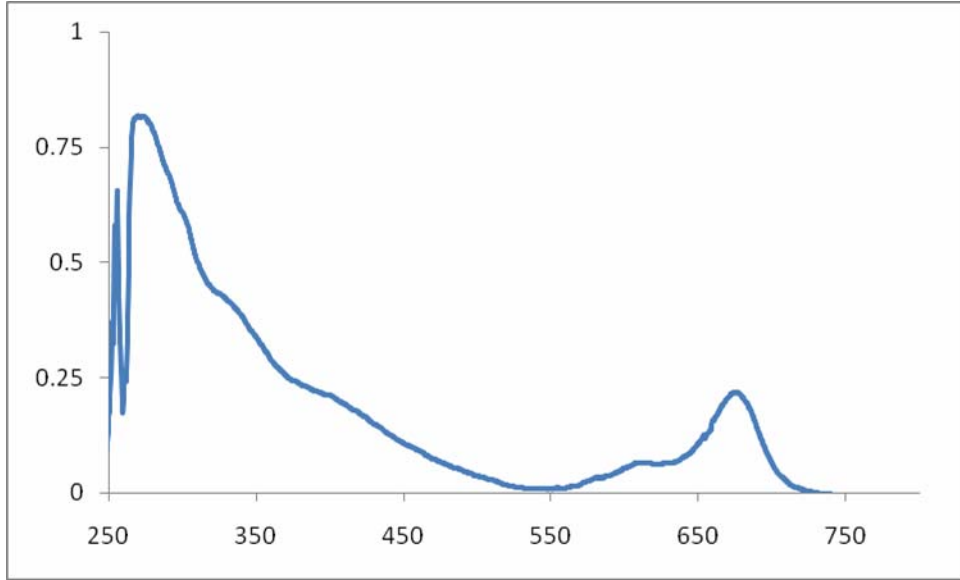
4-nitrofitalonitril ve 1, 2 disiyanomerkaptobenzotiyazol kuru metal kobalt (II) asetat (1:4) ile literatürde benzeri bulunan şekilde argon gazı örtüsü altında geri akış sıcaklığında karıştırılmış ve %88 verimle simetrik kobalt fitalosiyanın elde edilmiştir. Bileşiğin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda aromatik -C=C piki 1602cm^{-1} 'de, aromatik -CH piki de 3060cm^{-1} 'de görülmektedir. 753cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir. 1539cm^{-1} 'de tiyazol halkasındaki C=N piki görülmektedir. Burada tiyazolde $3000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ 'de görülen S-H pikinin kaybolması bileşiğin olduğunu göstermektedir.

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, kobalt fitalosiyanın kompleksinin üç aşamada bozunmaya uğradığını ($250\text{-}430$, $450\text{-}520$ ve $525\text{-}750$ C aralığında) bunun sonucu olarak %7.4 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, bunun da CoS (%8.0) sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görülmekte, dolayısı ile normal şartlarda kobalt fitalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden her üç bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.6 : 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanatokobalt (II) TGA ve DTA Eğrisi

UV-Görünür bölge spektrumunda kobalt fitalosiyanin oluştuğu görülmektedir. Q bandı 680 ve 630 nm de soğut bandı ise 330 ve 407 nm de spektrumda gözlenmektedir.

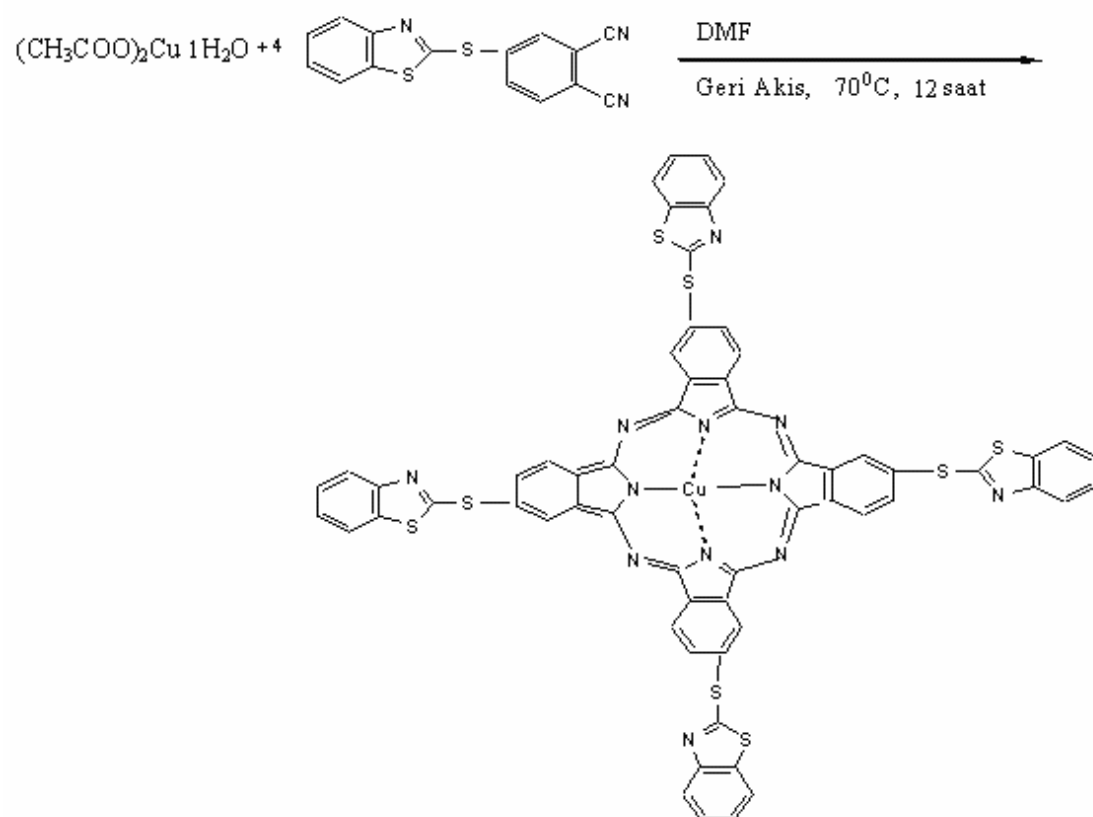


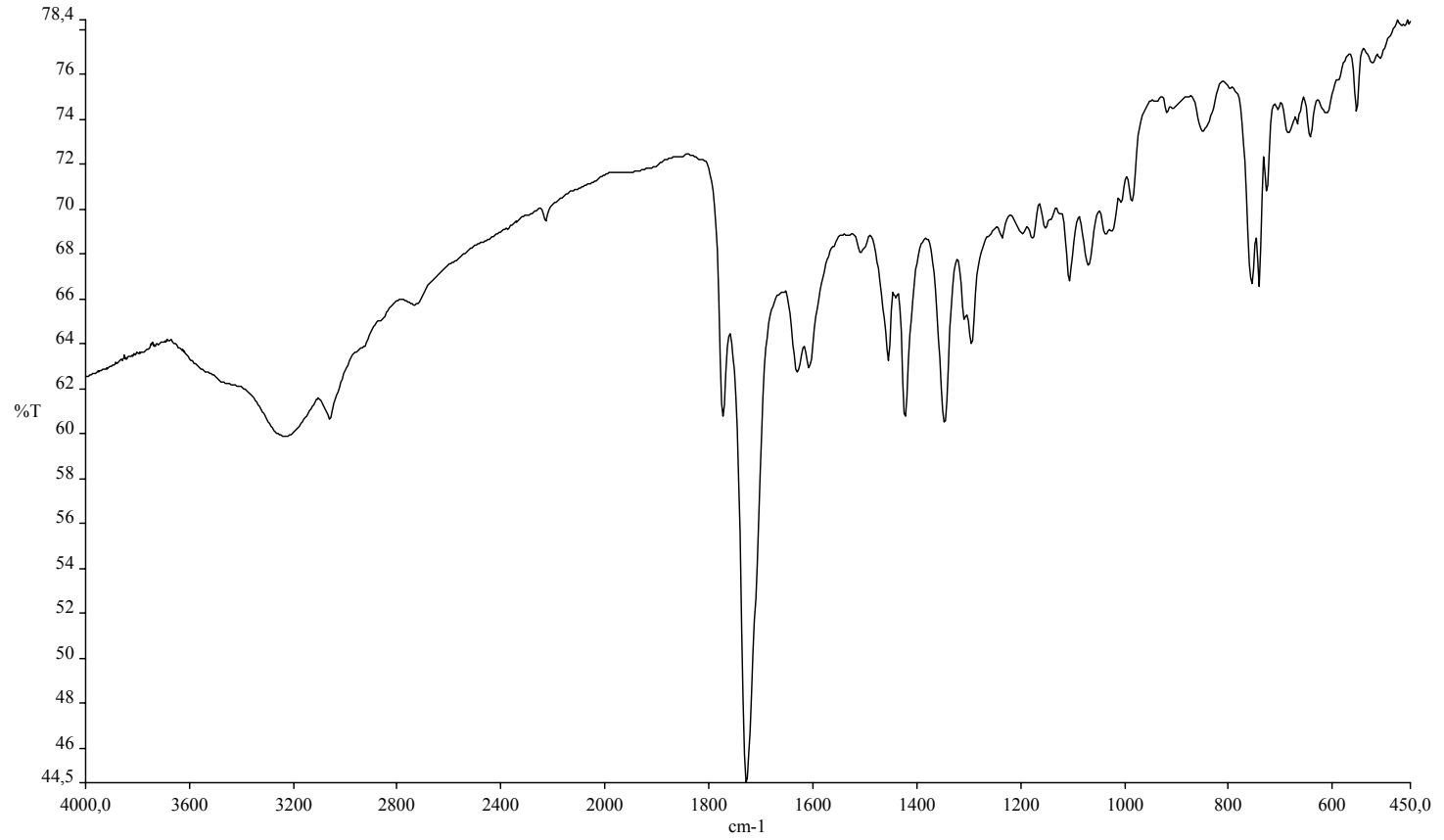
Şekil 2.7 : 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatokobalt (II) UV-VIS Spektrumu

2.4.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatobakır (II) Sentezi ve Karakterizasyonu

0.3g Ligand ($C_{15}H_7N_3S_2$) tartılarak reaksiyon balonuna konuldu, üzerine 5 ml DMF eklendikten sonra 0.25 mmol Bakır (II) asetathidrat tuzu reaksiyon balonuna eklendikten sonra geriye kalan DMF de karışıma eklendi. Reaksiyon $70^\circ C$ 'de geri soğutucu ve argon gazı altında sürdürüldü. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulup soğuk suda çöktürüldü. Oluşan koyu-yeşil renkli çökelti süzüldü. Çökeltinin bir kısmı derişik H_2SO_4 'te çözülüp soğuk suda çöktürülerek süzüldü. Soğuk etil alkol ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

IR spektumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMFde ısıtılarak çözülüp, 20 ml etil alkol ilave edildikten sonra 500 ml suya dökülerek çöktürülüp süzüldü, oluşan koyu yeşil renkli katı kurutuldu. Verim 0.244, %77.

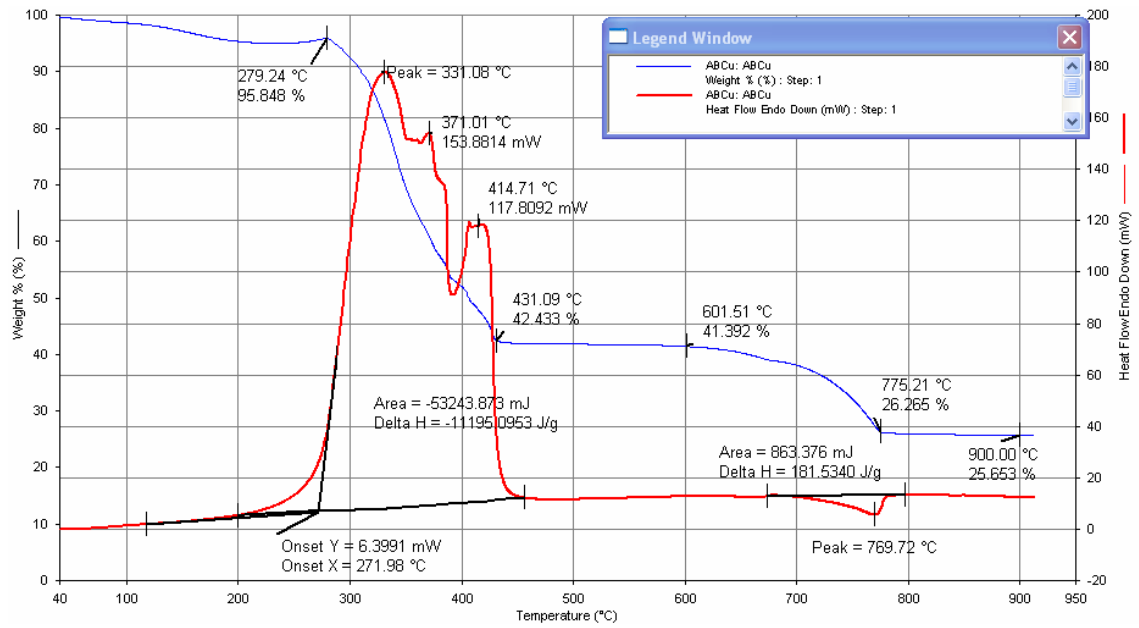




Şekil 2.8: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaniatobakır (II) IR Spektrumu

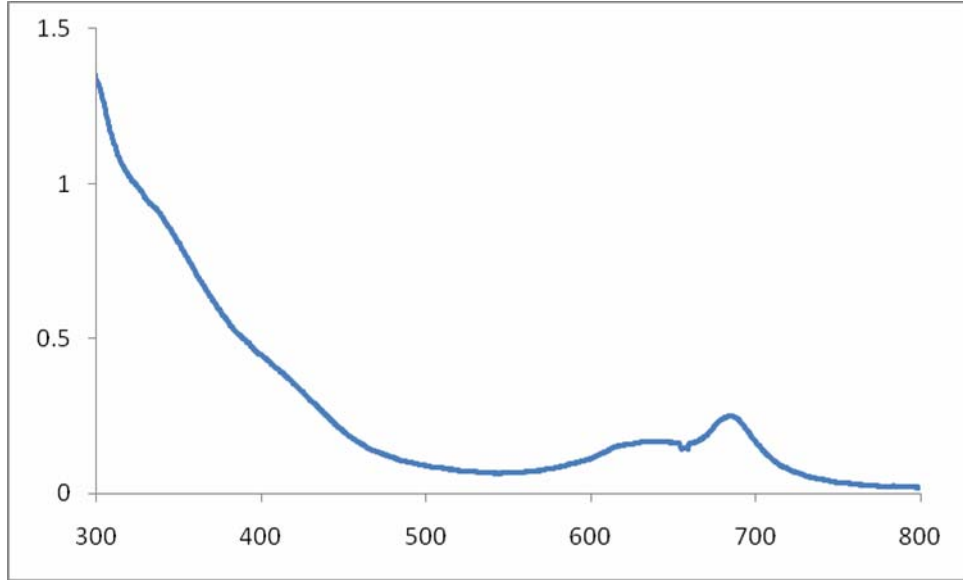
4-nitrofitalonitril ve 1, 2 disiyanomerkaptobenzotiyazol kuru metal bakır (II) asetat (1:4) ile literatürde benzeri bulunan şekilde geri soğutucu ve argon gazı örtüsü altında karıştırılmış , %77 verimle simetrik bakır fitalosiyanın elde edilmiştir. Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda aromatik -C=C piki $1631-1610\text{cm}^{-1}$ aralığında, aromatik -CH piki de 3060cm^{-1} 'de görülmektedir. 742cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir. 554cm^{-1} 'de C-S-C titreşimi görülmektedir.

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, bakır fitalosiyanın kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını ($250-430$, $600-790$ C aralığında) bunun sonucu olarak %25 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görülmekte, dolayısı ile normal şartlarda bakır fitalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden birincin bozunmanın ekzotermik bir bozunma olduğu ikincisinin ise endotermik olduğu görülmektedir.



Şekil 2.9: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatobakır (II) TGA ve DTA Eğrisi

UV-Görünür bölge spektrumunda bakır fitalosiyanın olduğu görülmektedir. Q bandı 690 ve 630 nm de soret bandı ise 340 ve 420 nm de spektrumda gözlenmektedir.

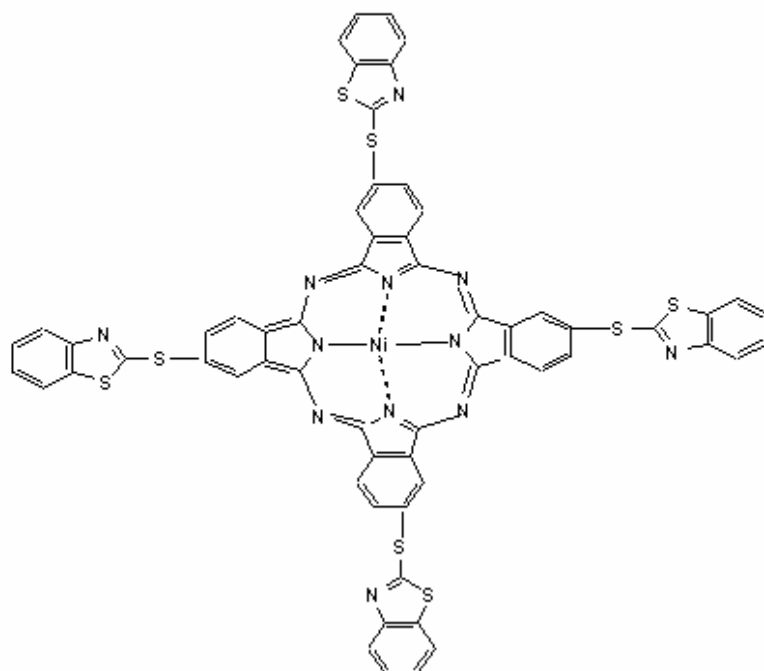
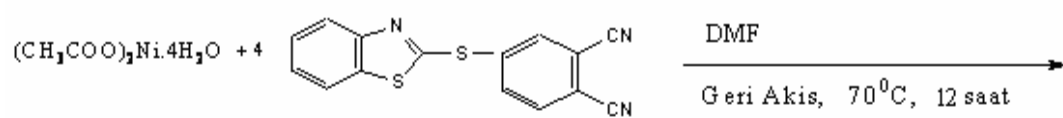


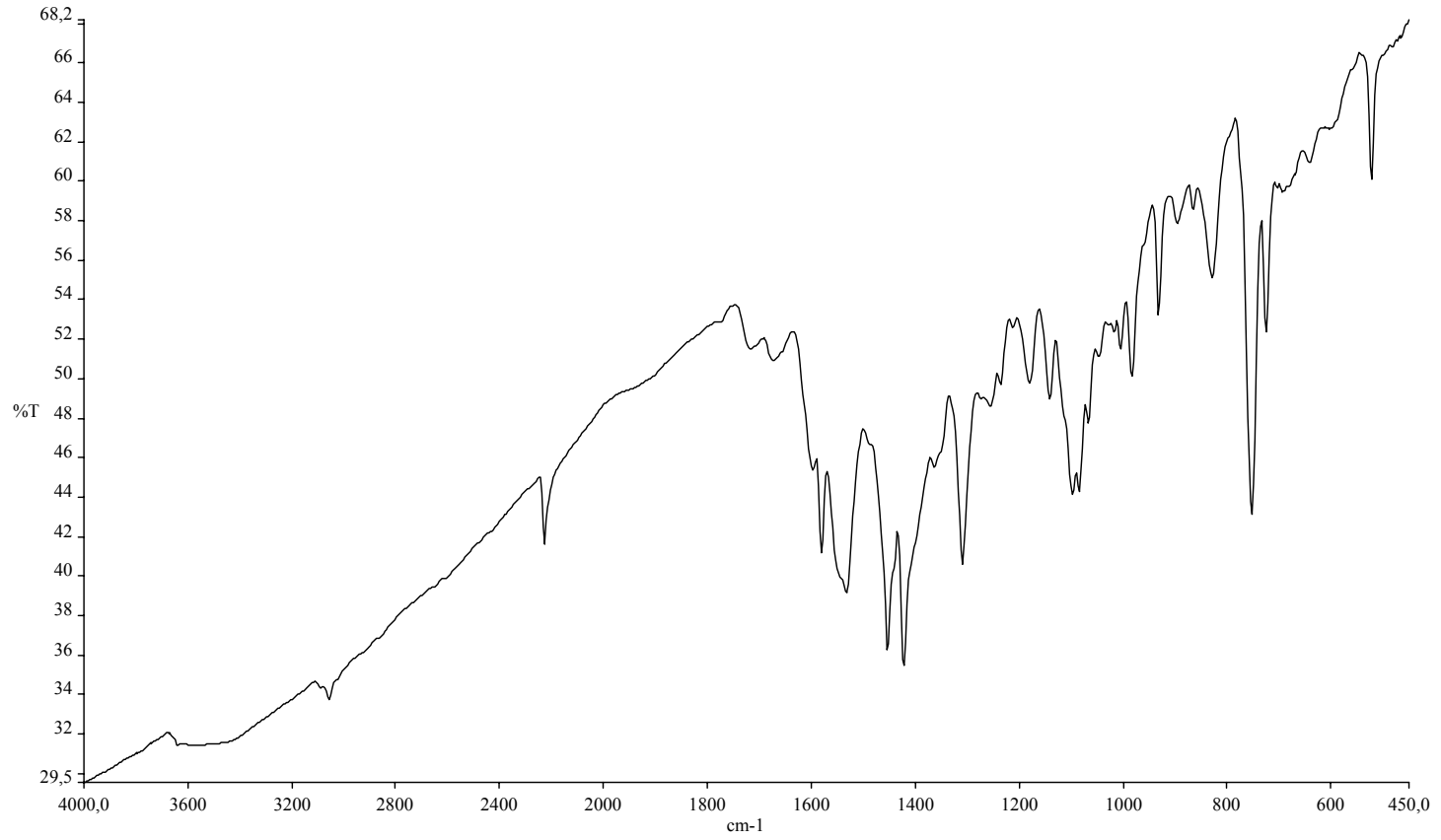
Şekil 2.10: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaniminatobakır (II) UV-VIS Spektrumu

2.4.8. 2,9,16,23-Tetrakis 1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaniminatonikel (II) Sentezi ve Karakterizasyonu

0.3g Ligand ($C_{15}H_7N_3S_2$) tartılarak reaksiyon balonuna konuldu, üzerine 5 ml DMF eklendikten sonra 0.25 mmol Nikel (II) asetat tetrahidrat tuzu reaksiyon balonuna eklendikten sonra geriye kalan DMF de karışıma eklendi. Reaksiyon $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de geri soğutucu ve argon gazı altında 12 saat sürdürüldü. Reaksiyon oda sıcaklığında soğutulup soğuk suda çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti süzüldü. Çökeltinin bir kısmı derişik H_2SO_4 'te çözülüp soğuk su ile çöktürüldü, süzülerek etilalkol ile yıkandıktan sonra kurutuldu.

IR spektumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMFde ısıtılarak çözülüp, 20 ml etil alkol ilave edildikten sonra 500 ml suya dökülerek çöktürülüp ve süzüldü, oluşan koyu yeşil renkli katı kurutuldu. Verim 0.214 %68.

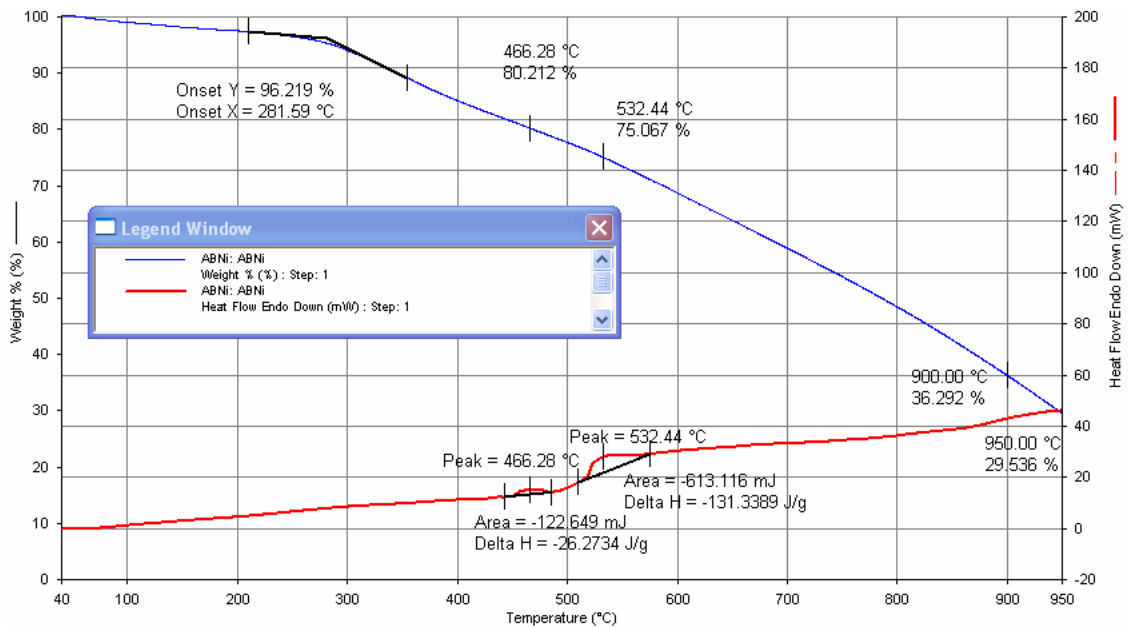




Şekil 2.11: 2,9,16,23-Tetrakis -(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyaninatonikel (II) Sentezi ve Karakterizasyonu IR spektrumu

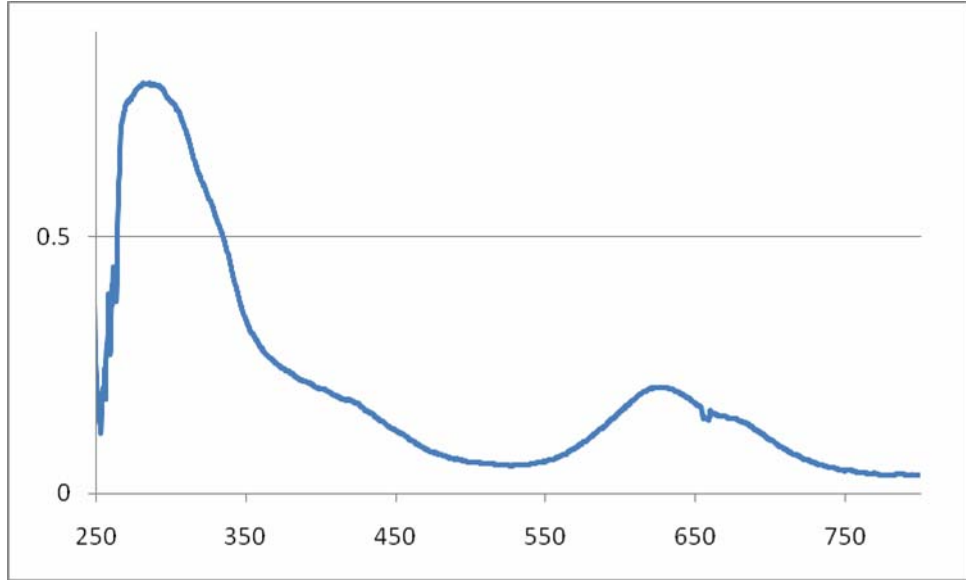
4-nitrofitalonitril ve 1, 2 disiyanomerkaptobenzotiyazol kuru metal nikel (II) asetat (1:4) ile argon gazı örtüsü altında geri akış sıcaklığında karıştırılmış ve %68 verimle simetrik nikel fitalosiyanın elde edilmiştir. Bileşiğin KBr tabletle alınan spektrumuna bakıldığında aromatik -C=C piki $1625-1575\text{cm}^{-1}$ aralığında, aromatik -CH piki de 3060cm^{-1} 'de görülmektedir. 753cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir. 523cm^{-1} 'de C-S-C titreşimi görülmektedir.

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, nikel fitalosiyanın kompleksinin tek aşamada bozunduğu ($270\text{ }^{\circ}\text{C}$ bozunmaya başlamış) ve $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ de halen bozunmanın bitmediği görülmektedir ve bu sıcaklığa kadar ancak kompleksin %36 sının bozunduğu görülmektedir. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görülmekte, dolayısı ile normal şartlarda nikel fitalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.12: 2,9,16,23-Tetrakis -(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanınatonikel (II) TGA ve DTA Eğrisi

UV-Görünür bölge spektrumunda nikel fitalosiyanın olduğu görülmektedir. Q bandı 630 nm de soret bandı ise 390 ve 425 nm de spektrumda gözlenmektedir.



Şekil 2.13: 2,9,16,23-Tetrakis-(1,3benzotiyazol-2-tiyo) fitalosiyanimatonikel (II) UV-VIS Spektrumu

3.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada ticari olarak bulunabilen fitalimidden başlanarak 4-nitrofitalimid, 4-nitrofitalamid ve son basamakta 4-nitrofitalonitril elde edildi. 4-nitrofitalonitril ve merkaptobenzotiyazolden 1, 2 disiyanomerkaptobenzotiyazol elde edildi. 1,2 disiyanomerkaptobenzotiyazol ile kuru metal Çinko (II) asetat, kobalt (II) asetat, Cu (II) asetat, Nikel (II) asetat (1:4) ayrı ayrı reaksiyona sokularak dört adet simetrik metalli fitalosiyanin elde edilmiştir.

Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, NMR, UV-Görünür bölge spektroskopisi, FT IR spektroskopisi, termogravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz yöntemleri ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığı altında fitalosiyanin komplekslerinin oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Bileşikler	Formülü	Molekül Ağırlığı g/mol	Elementel Analiz % Hesaplanan(Bulunan)			
			C	H	N	S
	$C_{15}H_7N_3S_2$	293.4	61.41 (60.03)	2.41 (2.24)	14.32 (13.92)	21.86 (21.28)
CoPc	$C_{60}H_{28}N_{12}S_8Co$	1232.4	58.47 (59.91)	2.29 (2.91)	13.64 (11.95)	20.81 (18.30)
NiPc	$C_{60}H_{28}N_{12}S_8Ni$	1232.2	58.49 (58.05)	2.29 (2.31)	13.64 (13.00)	20.82 (20.24)
CuPc	$C_{60}H_{28}N_{12}S_8Cu$	1237.0	58.26 (58.76)	2.28 (2.22)	13.59 (13.95)	20.74 (20.40)
ZnPc	$C_{60}H_{28}N_{12}S_8Zn$	1238.9	58.17 (58.36)	2.28 (2.10)	13.57 (12.94)	20.71 (20.15)

Tablo 4.1. L_1H ligandı ile Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) fitalosiyanin komplekslerinin molekül formülleri, molekül ağırlıkları ve elementel analiz sonuçları.

4. KAYNAKLAR

- 1 - Tunalı, Namık K., Özkar, Saim, 1999, Anorganik Kimya, Ankara , 266–311
- 2- Shriver-Morrison D.F. Profesör of Chemistry Northwestern university, Evanston, Winois, P.W. Atkins Profesör of Chemistry Northwestern University of Oxfoard and fellow of Licoln College İnorganik Kimya, Çev. Saim Özkar, Bekir Çetinkaya, Ahmet Gül ve Yaşar Gök, 179-203
- 3- Miessler, Gary, L., Tarr, Donald, A., 2002, İnorganik Kimya, Çev. Ed. Nurcan Karacan, Perihan Gürkan, Ankara, 109–137, 278–383
- 4- Heinrich Remy, Hamburg Üniversitesi, Anorganik Kimya, Çeviri, Baha Erdem, İstanbul Üniversitesi, 1948, Cilt I
- 5- Greenwood, N. N. and Earnshaw A., Chemistry of Elements, permon press, Elmsford, N. Y., 1984, P. 1077
- 6- J. H. Van Vleck, J. Chem, Phys1935, 3, 807
- 7- Cotton, F. A., Chemical Application of Group Teor, 3rd ed., John Wiley and sons inc., Newyork, 1990, pp, 133–188.
- 8- Byrne, G. T., Linstead, R. P. and Lowe, A. R., 1934,. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivates From o- Cyano Benzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., 1017-1022
- 9- Dent, C. E., and Linstead, R. P., 1934 Phthalocyanines. Part VI. The Structure of the Phthalocyanines, J. Chem. soc., 1033–1037
- 10- Robertson, J. M., 1935. An X-Ray study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal- Free, Nikel, Copper and Platinum Complexes, J. Chem. Soc., 615-621
- 11- Robertson, J. M. And Woodward, I., 1937 An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part III. The Metal- Free, Nikel Copper and Platinum Complexes, J. Chem. Soc. 219–230
- 12- Mc Keown, N. B., 1998 Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres, Cambridge

- 13 - Lenzoff, C.C., Lever, A.B.P. Phthalocyanines Properties and Applications, Cilt 1, VCH publishers, 1993.
- 14- Dabak S., Gümüş G., Gül A., Bekaroğlu Ö., Synthesis and Properties of New Phthalocyanines with Tertiary-or Quaternarized Aminoethyl-Sulfanyl Substituents, J. Coord. Chem., 38 (1996) 287.
- 15- Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a single Macrocylic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337
- 16- Abdurrahmanoğlu, Ş., Özkaya, A.R., Bulut, M., and Bekaroğlu, Ö., Synthesis, characterization, and electrical and electrochemical properties of sandwich dilutetium tetra phthalocyanine, Chem. Commun., (2004), 2096-2097
- 17- Ozan, N., 1999, 2, 4, 6-Tris[Amino-Hekzakis(Hekziltio) fitalosiyanin] – S- Triazin Sentesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- 18- Iyechika, Y., Yaklishi, K., Ikemeto, I. And Kuroda, H., 1982. Structure of Lead Phthalocyanine (triniclic form) Acta Cryst., B38, 766-770
- 19- Marks, T. J. and Somorjai, G. A., 1976. J. Coating Tech., 48, 53.
- 20- Cronshaw, C. J. T., 1942. Les Phthalocyanines., Endeavour, 1, 79-83
- 21- Bekaroğlu, Ö., 1996, Review: Phthalocyanines Containing Macrocyces, Appl. Organometallic Chem., 10, 605–622
- 22- Ağırtaş, S., Lon, R. M., Bekaroğlu, Ö., 2000, Spectral Study of The Supromolecular Assemblies Porphyrins- Phthalocyanines, Mat. Sci. Eng. C, 7, 105–110
- 23- Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M. B., Bekaroğlu, Ö., 2001, Synthesis of New Metal – Free and Metal – Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Amino Ethyl Substituent, Monatsh. Chem., 132(7) ; 813–819
- 24- Chiti, G., Municchi, M., Paschetta, V., Roncucci, G., LC-MS/MS determination in rabbit plasma of the main photoproduct of RLP068/Cl, a cationic sensitizer

- proposed for photodynamic therapy (PDP) of microbial infections, *Journal of Chromatography, B*, 814, (2005) 133-141
- 25- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 2, VCH Publishers, (1993)
 - 26- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 3, VCH Publishers, (1993)
 - 27- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 4, VCH Publishers, (1993)
 - 28- Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. And Bekaroğlu, Ö., 1996 Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 557–577
 - 29- Thomas, A. L., 1990. *Phthalocyanine Research and Applications*. CRC Pres, Florida
 - 30- Emmelius, M., Pawlowski, G. And Vollmann, H. W., 1989. Materials for Optical Data Storage, *Angewandte Chem., Int. Ed.*, 28, 1445-1470
 - 31- Penacorada, F., Souto, J., De Saja, J. A., Brehmer, L. Brewster angle microscopy and surface potential measurements of Langmuir-Blodgett films of zinc (tri (tetra-butyl) 4-Sulphophthalocyanine, *Applied Surface Science*, 246 (2005) 425-429
 - 32- Ozan, N., Bekaroğlu, Ö., 2003, *Polyhedron*, 22, 819–823
 - 33- Bayır, Z. A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., 1999, Synthesis and Characterization of Phthalocyanines containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, *J. Chem. Res. (S)*, 702–703, (M) 3030–3037
 - 34- Cook, M. J., Dunn, A.J., Thompson, A.J. and Harrison, K.J., 1998. Octa-alkoxyphthalocyanine and Naphthalocyanine Derivates: Dyes with Q-Band Absorption in the Far Red or Near-Infrared, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2453-2458