

**5,6-DİAMİNOURASİL SÜBSTİTÜE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Ayşe AVCI

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül YAZICI

MAYIS-2015

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

**5,6-DİAMİNOURASİL SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe AVCI

(121117105)

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül YAZICI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11 Mayıs 2015

MAYIS-2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

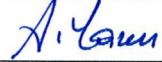
5,6-DİAMİNOURASİL SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE AVCI

(121117105)

Tezin Savunulduğu Tarih:29 Mayıs 2015

Tez Danışmanı :	Prof. Dr. Ayşegül YAZICI (F.Ü)	
Diğer Jüri Üyeleri :	Prof. Dr. Mehmet KAYA (F.Ü)	
	Doç. Dr. Gamze BARIM (A.Ü)	

MAYIS-2015

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Yapmış olduğum çalışma bazı yeni ftalosiyanınların sentezleri ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasını içermektedir.

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımını, sabrını esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayan, değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocam, tez danışmanım, Sayın Prof. Dr. Ayşegül YAZICI'ya;

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen başta hocalarım; Prof. Dr. HÜLYA TUNCER'e ve Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimimde emeği geçen ve çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Araştırma Görevlisi Hakan ŞAHAL'a laboratuvar arkadaşlarım Bakiye SARIÇİÇEK, Nida DALBUL ve Merve EVLİYAOĞLU'na teşekkür ederim.

Beni büyüten, her konuda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmem için çok büyük çaba harcayan aileme özellikle çok değerli babam ve annem; Mikail ve Munise AVCI'ya, her zorlukta yanımda olup sabrını ve desteğini esirgemeyen Mustafa TOMO ve Hande KARACA' ya sonsuz teşekkür ederim.

Ayşe AVCI
Elazığ- 2015

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY.....	V
TABLolar LİSTESİ.....	VII
KISALTMALAR	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Ftalosiyeninler.....	2
2.2. Ftalosiyeninlerin Tarihçesi	2
2.3. Ftalosiyeninlerin Sentezi	3
2.3.1. Metalsiz ftalosiyeninler	3
2.3.2. Metalli Ftalosiyeninler.....	3
2.3.3. Subftalosiyeninler	4
2.3.4. Naftaftalosiyeninler	4
2.3.5. Süper ftalosiyeninler.....	4
2.3.6. Polimer ftalosiyeninler	4
2.4. Ftalosiyeninlerin Özellikleri	5
2.4.1. Fiziksel Özellikleri	5
2.4.2. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri.....	6
2.5. Ftalosiyeninlerin Karakterizasyonu.....	7
2.5.1. Ftalosiyeninlerin IR spektrumları	7
2.5.2. Ftalosiyeninlerin UV spektrumları.....	8
2.5.3. Ftalosiyeninlerin NMR spektrumları.....	9
2.5.4. Ftalosiyeninlerin Kütle Spektroskopisi	9
2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler	9
2.7. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri	10
2.8. Çalışmanın Amacı.....	13

3.	MATERYAL ve METOT	14
3.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	14
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
3.3.	Analiz Yöntemleri	14
3.3.1.	Spektroskopik Ölçümler	14
3.4.	Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler	15
3.4.1.	4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril (1) Sentezi.....	15
3.4.2.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) (2) Sentezi	16
3.4.3.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) (3) Sentezi	17
3.4.4.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) (4) Sentezi	18
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
4.1.	4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril (1) Karakterizasyonu.....	19
4.2.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) (2) Karakterizasyonu	27
4.3.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) (3) Karakterizasyonu	27
4.4.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) (4) Karakterizasyonu.....	31
5.	SONUÇLAR.....	36
	KAYNAKLAR	37
	EKLER	41
	ÖZGEÇMİŞ.....	49

ÖZET

5,6-DİAMİNOURASİL SÜBSTİTÜE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında, yeni top tipi metallo ftalosiyanınlar 2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın dikobalt(II) **2**, 2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın diçinko(II) **3** ve 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın lutesyum(III) **4** bileşikler i iki aşamada sentezlendi.

Birinci aşamada top tipi metallo ftalosiyanınların başlangıç molekülü olan 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril **1**; 4 nitroftalonitril ve 5,6-diaminourasil sülfatın reaksiyonundan 70 °C de, DMF'de ve K₂CO₃'lı ortamda elde edildi.

İkinci aşamada, perifer al konumlarda dört urasil gruplu yeni top tipi metallo ftalosiyanınlar **2**, **3** ve **4**; dinitril bileşiğinin **1** ve metal tuzlarının (Co(OAc)₂.4H₂O, Zn(OAc)₂.2H₂O ve Lu(OAc)₃.H₂O) çözücüsüz ortamdaki reaksiyonuyl a hazırlandı. Yeni top tipi metallo ftalosiyanınların (Co₂Pc₂, Zn₂Pc₂ ve LuPc₂) sentezinde 'katı faz ısıtma yöntemi' kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR; UV-Görünür Bölge; H-NMR ve MALDİ-TOF kütle spektroskop i teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Kobalt, Çinko, Lutesyum

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION 5,6- DIAMINO URACILS SUBSTITUTED METALLO PHTHALOCYANINES

In this thesis study, new ball-type metallo phthalocyanines (MPc) 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopyrimidine-2,4-diyl)bis(oxy)] diphthalocyanine dicobalt(II) **2**, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopyrimidine-2,4-diyl)bis(oxy)] diphthalocyanine dizinc(II) **3** and 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopyrimidine-2,4-diyl)bis(oxy)] diphthalocyanine lutetium(III) **4** have been synthesized in two steps.

In the first step, 4,4'-[(5,6-diaminopyrimidine-2,4-diyl)bis(oxy)]dibenzene-1,2-dicarbonitrile **1** which is the starting key molecule of the ball-type Pcs was obtained from 4-nitrophthalonitrile and 5,6-diaminouracil sulfate with K_2CO_3 in DMF at 70 °C.

In the second step, the new ball-type metallo phthalocyanines with four uracil groups on the periphery were prepared by the reaction of 4,4'- [(5,6-diaminopyrimidine-2,4-diyl)bis(oxy)]dibenzene-1,2-dicarbonitrile **1** and the corresponding metal salts ($Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ and $Lu(OAc)_3 \cdot H_2O$) in the medium without solvent. In the synthesis of new ball-type metallo phthalocyanines (Co_2Pc_2 , Zn_2Pc_2 and $LuPc_2$) were used 'heating of the solid phase method'.

The structure of the synthesized compounds were characterized using FT-IR; UV-Vis; H-NMR and MALDI-TOF mass spectroscopy techniques.

Key Works : Phthalocyanine, Cobalt, Zinc, Lutetium

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Metalsiz Ftalosiyanin (H_2Pc).....	3
Şekil 2.2.	Metalli Ftalosiyanin (MPc)	4
Şekil 2.3.	Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. A)Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu.....	5
Şekil 2.4.	Metalli ve metalsiz Pc'lerin UV absorpsiyon spektrumları	8
Şekil 2.5.	Periyodik tablo.....	11
Şekil 2.6.	Elektromanyetik spektrum	12
Şekil 4.1.	4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiğinin IR spektrumu	20
Şekil 4. 2.	4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiğinin 1H -NMR spektrumu	21
Şekil 4.3.	4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiğinin kütle spektrumu	22
Şekil 4.4.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dicobalt(II) bileşiğinin IR spektrumu	24
Şekil 4.5.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dicobalt(II) bileşiğinin UV spektrumu.....	25
Şekil 4.6.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dicobalt(II) bileşiğinin kütle spektrumu	26
Şekil 4.7.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin IR spektrumu	27
Şekil 4.8.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin UV spektrumu	28
Şekil 4.9.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin NMR spektrumu	29
Şekil 4.10.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin kütle spektrumu	30
Şekil 4.11.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin IR spektrumu	32
Şekil 4.12.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin UV spektrumu.....	33
Şekil 4.13.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu	34
Şekil 4.14.	2', 10', 16', 24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin kütle spektrumu	34

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiğinin IR spektrum sonuçları	20
Tablo 4.2.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dicobalt(II) bileşiğinin IR spektrum sonuçları	24
Tablo 4.3.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dicobalt(II) bileşiğinin UV spektrum sonuçları	25
Tablo 4.4.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin IR spektrumu sonuçları	28
Tablo 4.5.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin UV spektrumu sonuçları	29
Tablo 4.6.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin IR spektrum sonuçları	32
Tablo 4.7.	2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin lutesyum(III) bileşiğinin UV spektrumu sonuçları	33

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
LuPc₂	: Lutesyum Ftalosiyenin
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin (Metallo Phthalocyanine)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
p	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral substitution)
Pc	: Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
t	: Tetra
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin

1. GİRİŞ

Dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelmiş, tetrabenzo tetraaza porfirin olarak da bilinen ftalosiyaninler (Pc), makrohalkalı bileşiklerdir. Periyodik tablodaki metallerin hemen hepsiyle kompleks oluşturabilen ftalosiyaninlerin renkleri, yapısında bulunan 18π elektron delokalizasyonu sayesinde maviden yeşile kadar değişebilmektedir. Bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri merkez metal iyon ve periferik, nonperiferik konumlarıdaki süstitüsyon ve liganda göre değişiklik gösterir.

Kare düzlem yapıdaki ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ancak piridin, klorür ya da su gibi ligandlarla ekstenel olarak koordinasyona girerek kare piramit ya da oktahedral yapıları oluşturabilirler. Lantanit metal iyonları, iki ftalosiyanin halkasındaki sekiz azot atomuyla koordine olarak sandviç yapı komplekslerini oluştururlar [1-3]. Bu sınıfın yeni bileşikleri olan top tipi ftalosiyaninler ilk olarak Zefirov ve arkadaşları tarafından 2002 yılında sentezlenmiştir. Top tipi ftalosiyaninler; iki ftalosiyanin halkasındaki her bir benzenin periferik pozisyonlarından bağılı dört köprü süstitüentlidir. Top tipi ftalosiyaninler monomerleriyle karşılaştırıldığında ilginç kimyasal ve fiziksel özellikler gösterir.

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyaninler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. İlk bulunuşlarından bu yana fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman; kimyasal hissedicilerde hissedici eleman; kanser iyileştirmesi ve tıp alanındaki diğerk uygulamalarda foto dinamik eleman; lazer boyları; kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedede ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde ise nano-teknolojiden tıpa kadar hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır [4].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanınlar

Yunanca ‘naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerinden ‘phthalocyanine’ kelimesi türetilmiştir.

- Ftalosiyanınlar; kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısı, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklıdır; kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler.
- Havada 400-500 °C ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C den önce bozunmaz.
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur.
- Ftalosiyanınlar kristallendirilebilir ve süblimleştirilebilirler, böylece saf ürünler elde edilir.
- Ftalosiyanınlar periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler.
- Metal iyonunun fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır.

2.2. Ftalosiyanınların Tarihçesi

1928 yılında İskoç bir boya firmasının ftalik anhidritten ftalimid üretimi sırasında reaktördeki çatlak sonucu dış çelik kaplamanın reaksiyona girmesiyle mavi-yeşil bir madde oluşmuştur [5]. Kazara bulunan bu madde, daha ileriki çalışmalar sonucu ftalosiyanın olarak adlandırılmıştır. Ancak, metalli ve metallsiz ftalosiyanınların yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934 yılında aydınlatılmıştır [6,7].

Periferal ya da nonperiferal konumda süstitüent içermeyen ftalosiyanınlar genellikle organik çözücülerde ve suda çözünmezler. Bu ürünler periferal pozisyondaki süstitüe gruplar sayesinde, sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler. 1960’larda Luk’yanets ve grubu ftalosiyanınların çözünürlük problemini en aza indirmek amacıyla çalışmalarını sürdürmüşlerdir.

Günümüzde, Fransa (Simon), Almanya (Hanack-Wöhrle), Kanada (Leznoff), Hollanda (Nolte), Japonya (Kobayashi), İspanya (Torres), Türkiye (Bekaroğlu), İngiltere (Cook, Lever) ve ABD’deki (Snow) araştırma grupları çözünürlük, ışık absorpsiyonu, film

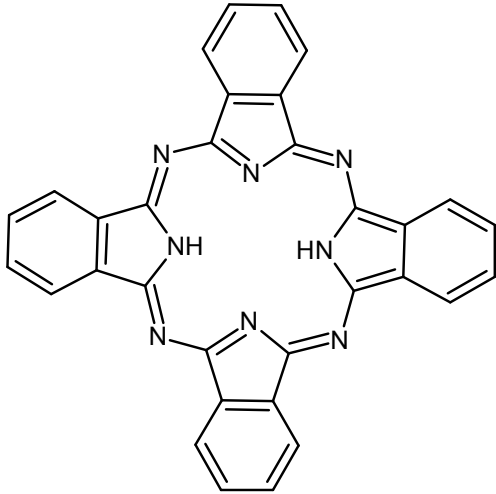
oluşturma, kendiliğinden düzenlenme gibi özelliklere sahip yeni tip ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalarını sürdürmektedirler [8].

2.3. Ftalosiyanınların Sentezi

Ftalosiyanınlar genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril ya da diiminoizindolin türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler. Ftalosiyanınların periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [9-13].

2.3.1. Metalsiz ftalosiyanınlar

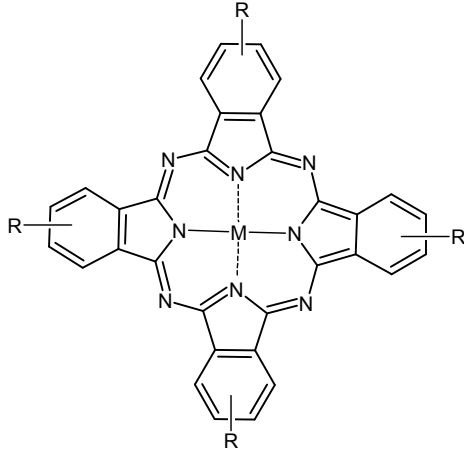
Metalsiz ftalosiyanınları elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyanınlar asitlere karşı hassastırlar, asit protonuyla kolaylıkla yer değıştirirler. Asitle işleme sokma sonucu metal iyonu koparak yerine protonlar geçer. Li veya Na alkoksiler kullanıldığı zaman asit veya su ile muamelesinde kolaylıkla serbest baza dönüşürler. Solventsiz hazırlama 200 °C’de eriyik fazda hidrokinon gibi indirgeme ajanı ve ftalonitril ile gerçekleşir. Reaksiyonun verimini artırmak için DBU (1,8-diazabisiklo [5.4.0]undek-7-en) gibi bazık katalizörler kullanılabilir [14-16].



Şekil 2.1. Metalsiz Ftalosiyanın (H_2Pc)

2.3.2. Metalli Ftalosiyanınlar

Metalli ftalosiyanın, en basit şekilde ftalonitril ya da diiminoisindolin türevlerinin ve template etki gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyonu ile sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir [17,18].



Şekil 2.2. Metalli Ftalosiyanin (MPc)

2.3.3. Subftalosiyaninler

Subftalosiyaninler ilk defa Meller ve Ossko tarafından 1972 yılında ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [19]. Subftalosiyaninler, non-lineer optik özellikleri ve çok büyük absorpsiyon katsayısına sahip olmaları nedeniyle diğer ftalosiyaninler gibi ışıkla çalışan cihazların yapımı için oldukça uygundur.

2.3.4. Naftaftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin diğer bir türevi olan naftaftalosiyaninler her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar [20].

2.3.5. Süper ftalosiyaninler

Susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen ile olan reaksiyonu siklik yapıda dört alt birimli normal ftalosiyanin kompleksi oluşumuyla sonuçlanmaz. Bunun yerine beş tane siklik alt birim ihtiva eden bir pentakis (2-iminoizoindol) kompleksi yani süperftalosiyanin (SPc) elde edilir. Süperftalosiyaninler 22 π -elektronuna ($4n+2$) sahip konjuge makrosikliklerdir [21].

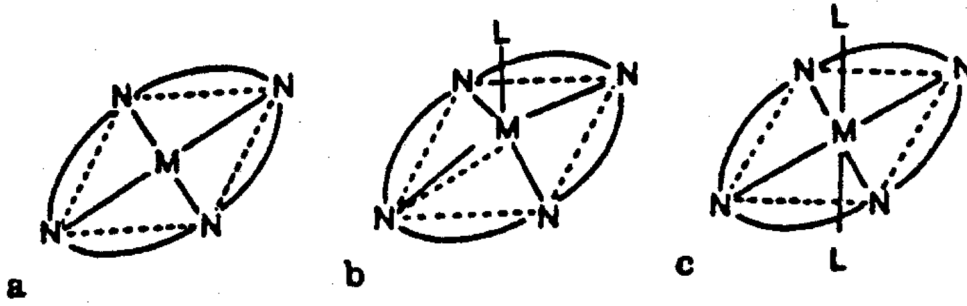
2.3.6. Polimer ftalosiyaninler

Polimer tarzındaki ftalosiyaninlerin molekül ağırlıkları diğer ftalosiyanin türlerine kıyasla oldukça büyüktür ve polimerik tarzdaki ftalosiyaninlerin sentezi ve özellikleriyle ilgili yayınların sayısı da diğer ftalosiyanin türlerine oranla oldukça azdır [22].

2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.4.1. Fiziksel Özellikleri

Renkli olmaları ve yüksek kararlılıkları ftalosiyaninlerin iki önemli fiziksel özelliğidir. Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi süstitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar. Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [23]. En önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β - formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır. 200 °C'nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metalli ftalosiyaninlerde x-formu da gözlenmektedir [24].



Şekil 2.3. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. A)Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dur. Metalli ftalosiyanin molekülünün simetrisi D_{4h} , metalsiz ftalosiyanin molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır. Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur [25].

Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir [26]. Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya

1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninler 2,3- (*perifer*) ve 1,4- (*nonperifer*) süstitüe olarak adlandırılırlar. Bunlar sırasıyla 4-,4,5- ve 3-,3,6-süstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninler, 1,3,8,10,15,17,22,24-okta substitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22,23,24,25- hegzadeka süstitüe ftalosiyeninler hazırlanırlar [27].

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500 °C' nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyeninler vakum altında 900 °C'de dahi stabildirler. Ftalosiyeninlerin gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı da geniş olarak incelenmektedirler. Ftalosiyeninlerin lüminesans ve fosforesans özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir [28-33].

2.4.2. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler aromatik o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değilse ftalosiyenin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyenin sentezi için gerekli diğer bir koşul ise karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır. Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metalli ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun kalıp etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyeninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyeninlere kıyasla daha düşüktür [11].

Ftalosiyenin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyenin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları kolaylıkla ayrılır. Örneğin ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1.75 Å, magnezyumun çapı ise 1.18 Å'dur [34].

Metal içeren ftalosiyeninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyeninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile

lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdırlar, 1-klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildirler [35-38].

2.5. Ftalosiyanlerin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR, NMR ve UV-VIS gibi klasik yöntemler ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır. Özellikle görünür bölgede Q-bandının pozisyonu süstitüentler ve merkez metal atomundan önemli ölçüde etkilendiğinden bu teknik ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır.

NMR spektroskopisi çözünür ftalosiyanin türevleri için kullanışlı bir tekniktir. Ancak ftalosiyanin bileşiklerinin çözeltide kuvvetli agregasyon yapma eğilimlerinden dolayı NMR spektrumunda genişlemeye neden olmakta ve buda iyi bir spektrum eldesini engellemektedir.

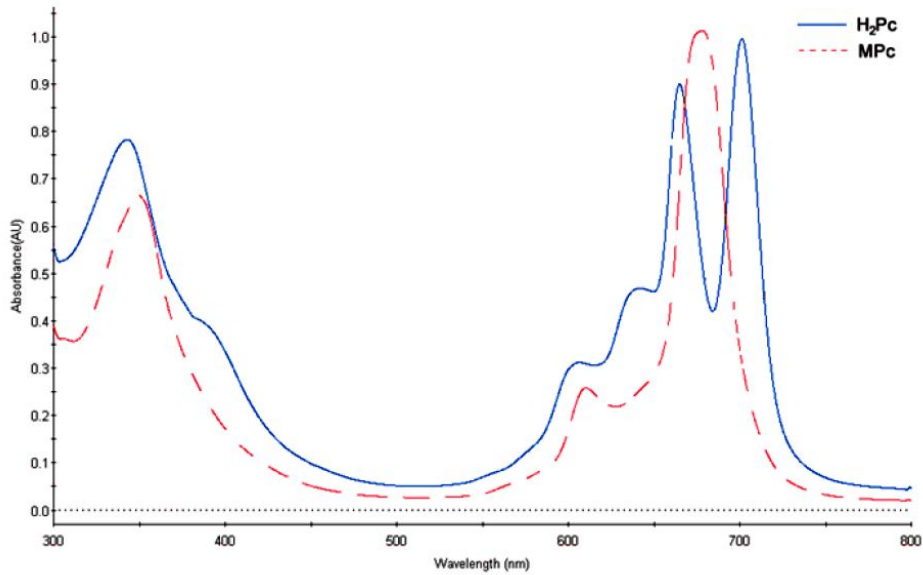
Kütle spektrometresiyle ilgili son gelişmeler ftalosiyaninlerin karakterizyonunu kolaylaştırmaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI), yüksek molekül kütesine sahip ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye başlamıştır.

2.5.1. Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle gözlenen bandların sayısındaki fazlalık, tüm bandların karakterize edilmesini zorlaştırmaktadır [46]. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyaninin iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [39].

2.5.2. Ftalosiyaninlerin UV spektrumları

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin, bilinen organik çözücülerde 0,0001- 0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan UV-VIS ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında eşit iki bant verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir [40].



Şekil 2.4. Metalli ve metallsiz Pc'lerin UV absorpsiyon spektrumları

Metalli ftalosiyaninler ise; aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metalli ftalosiyaninlerde π - π^* geçişleri; çözücü konsantrasyonu ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metalli ftalosiyaninlerin kloroform içinde alınan UV-VIS spektrumlarında 675 nm civarında şiddetli bir bant, 640 nm civarında bir omuz ve 610 nm civarında zayıf bir bant gözlenir. Bu bantlar monomerik ftalosiyaninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum alındığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'de ise yeni bir bant meydana geldiği görülür.

2.5.3. Ftalosiyaninlerin NMR spektrumları

Çözünebilen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alan kaymasıdır [41].

Ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumlarında makrosiklik π -sistemden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı gösterdiği bilinmektedir. Ftalosiyaninlerde aromatik halkanın pikleri düşük alanda görülür. İlave edilen aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların mesafesine ve relatif pozisyonuna bağlıdır. Planar ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenabilir [42].

2.5.4. Ftalosiyaninlerin Kütle Spektroskopisi

Metalli ftalosiyanin türevlerinin karakterizasyonunda MALDI-TOF ile yapılan kütle analizleri çok sık olarak kullanılmaktadır. Koordine edilmiş metallerin izotropik kümeleri nitel amaçlarda çok faydalıdır, fakat seyreltik çözücülerde analiz edildiğinde hassaslıkta bir düşüşe neden olmaktadır.

Makrohalkalı bileşiklerin metal komplekslerinin MALDI-TOF analizlerinde metal atomunun stabilizasyonu önemli bir sorun teşkil etmektedir. Çünkü metallerin stabilizasyonu analiz sırasında ani olarak değişerek, sabit moleküler iyon piklerinin elde edilmesine engel olabilmektedir. Bu yüzden kütle spektroskopisi çalışmalarında, metalin stabilizasyonunu korumak gerekmektedir [43].

2.6. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler

Ftalosiyaninlerin saflaştırılması günümüzde çok önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Piyasada ticari olarak satılan metalli ftalosiyaninler her zaman % 100 saf olamamakta, bir miktar metalsiz ftalosiyanin de içerebilmektedir. Süstitüye olmayan metalsiz ve metalli ftalosiyaninler yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp takiben buzlu suda çöktürmekle saflaştırılabilirler. Süstitüe olmayan ftalosiyaninlerin çözünme problemleri olması nedeniyle genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmaları da mümkün olamamaktadır. Genellikle saflaştırma için alümina veya

silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemi uygulanabilir. Sübstitüe ftalosiyeninler için sübstitüye gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon tekniği uygun değildir. İyi çözünen ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kullanılan en iyi metod ekstraksiyon işlemidir.

Ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında genel olarak kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

✓ Amino sübstitüye ftalosiyeninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilerek, organik kirlilikleri ekstraksiyon işlemi sonunda seyreltik baz çözeltisi ile yeniden çöktürülmesi

✓ GPC (Jel permasyon kromatografi) yöntemi

✓ Alüminyum oksit ve silika jel kullanarak kolon kromatografisi yöntemi

✓ Çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözülerek uzaklaştırılması yöntemi (Düşük çözünürlüklere sahip ftalosiyeninlere uygulanır)

✓ Farklı organik çözücülerle muamelesi sonucu çözünmeyen safsızlıkların süzerek uzaklaştırılması yöntemi (Yüksek çözünürlüğe sahip ftalosiyeninlere uygulanır)

✓ Süblimasyon yöntemi

✓ HPLC (Yüksek performanslı sıvı kromatografi) yöntemi

2.7. Ftalosiyeninlerin Çözünürlükleri

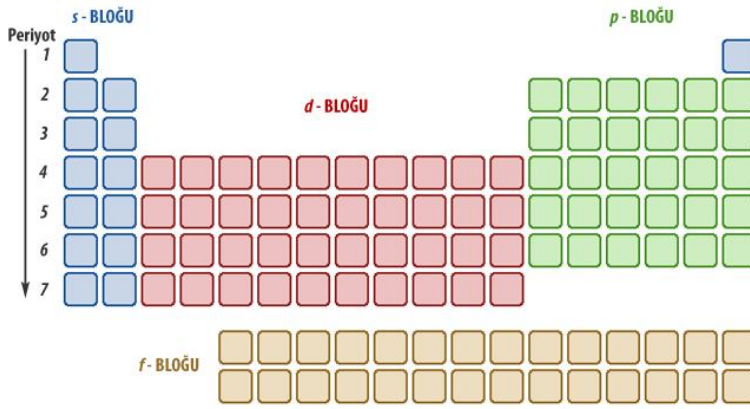
Sübstitüe grup içermeyen ftalosiyeninlerin genel organik çözücülerde çözünürlükleri azdır. Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar sübstitüe edilerek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek arttırılabilir. Bu sübstitüentler makrohalkalı yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar.

Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyeninlerde bağlanma genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki çeşittir. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metalleri (Na, Li, K, Ca, Ba) içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Buna rağmen, kovalent türde olanlar (alkali ve toprak alkali metallerin dışındaki metal atomlarını içerenler) bazı organik çözücülerde (kloronaftalen ve kinolin gibi) çözünürler. Genelde tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninler araştırıldığında tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin okta sübstitüe benzerlerine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu davranışın başlıca nedeni tetrasübstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta sübstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır.

Aynı zamanda, daha düşük simetrlili izomerler makro halkanın periferik substituentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Genel olarak, çözünürlükleri yüksek olan ftalosiyanın endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri daha kolay ve ekonomik olduğundan, çözünür ftalosiyanın ticarî değerleri daha fazladır [44].

Geçiş Metalleri ve Özellikleri

Geçiş metalleri periyodik çizelgenin d bloğu olarak adlandırılan bölgesinde yer alır. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d veya f orbitalleri vardır.



Şekil 2.5. Periyodik tablo

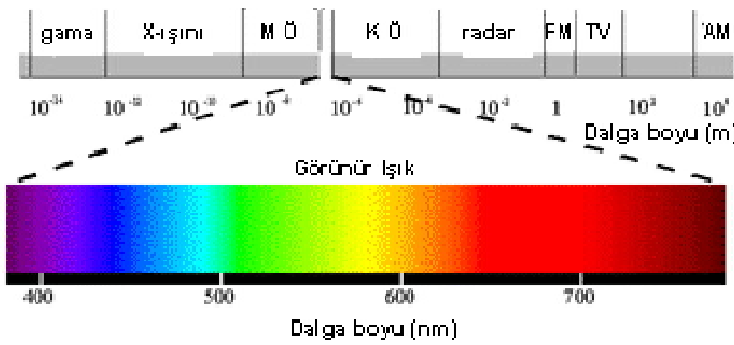
Geçiş metallerinin genel özellikleri şu şekildedir;

- 1- Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla değerlikte bulunabilir.
- 2- Bileşikler genellikle renklidir.
- 3- Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
- 4- Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilirler.
- 5- Metalin kendisi veya bileşikler çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyodik cetvelde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Değerlik konusunda dikkat çeken bir diğer nokta ise ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır.

Bu yüksek değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküler veya makromoleküler yapılarda görülmektedir. Birinci sıra geçiş metallerinde genellikle 2+ veya 3+ yüklü iyonlar ve daha yüksek değerliği olan okso iyonlar oluşur. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin düşük değerlikli bileşiklerinde genellikle metal-metal bağları vardır.

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Geçiş metali bileşiklerinin renkli olmasının sebebi, d orbitalindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine (380-760 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünür.



Şekil 2.6. Elektromanyetik spektrum

Elektron geçişleri başlıca iki türdür. Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere **d-d geçişi** denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine **yük aktarımı geçişi** denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale (**M → L**) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale (**L → M**) elektron geçişi olur. Yük aktarımı geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur.

Yük aktarımı geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması da çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Onun içinde ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük aktarımı geçişleri de belirgin renklere neden olur.

Manyetik Özellikleri

Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkilendiğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronları bulunan maddeler *paramanyetik*, bütün elektronları orbitallerde çiftlenmiş olarak bulunan maddeler ise *diyamanyetik* özellik gösterir.

Bir kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirse, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden çok kuvvetli bir manyetik alan oluşur. Böyle maddelere *ferromanyetik madde* denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişse, madde *antiferromanyetik özellik* gösterir. Geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir [45,46].

2.8. Çalışmanın Amacı

Ftalosiyanın nanoteknolojiden tıpa kadar çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlardaki kullanımı, bu bileşiklerin ve türevlerinin önemini hızla artırmaktadır. Ftalosiyanın fiziksel özellikleri; merkez metal iyonla, periferik veya non-periferik süstitüsyonla değiştirilebilir. Bu çalışmanın amacı; 5,6-diaminourasil süstitüe yeni mononükleer ve dinükleer metali top tipi ftalosiyanın sentezleyerek yapılarını karakterize etmektir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1.Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzemesi olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, huniler ve beherler, 100 ve 300 °C' lik termometreler
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi
- Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi
- PERKIN ELMER LS 55 UV-VIS spektrometresi cihazlarından faydalanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 5,6-Diaminourasil sülfat
- 4-Nitroftalonitril
- Potasyum karbonat (K_2CO_3)
- DBU
- Kobalt(II)asetat, ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)
- Çinko(II)asetat, ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)
- Lutesyum(III)asetat, ($Lu(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$)
- Argon gazı
- Çözücü olarak; metil alkol, etil alkol, etilasetat, metilasetat, DMF, DMSO, hegzan, aseton, kloroform, 1-hegzanol kullanıldı.

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1.Spektroskopik Ölçümler

IR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi ile alındı. Maddeler KBr ile disk haline getirilerek $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında spektrumları alındı.

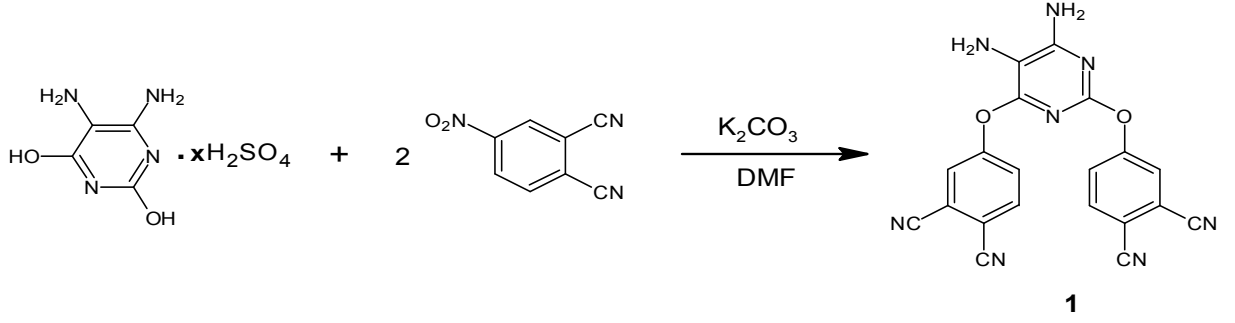
UV-VIS spektrumları için PERKIN ELMER LS 55 Spektrometresi cihazı kullanıldı.

NMR spektrumları, Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi ile alındı.

Kütle spektrumları, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Voyager-DETM PRO MALDI-TOF kütle spektrometresi ile alındı.

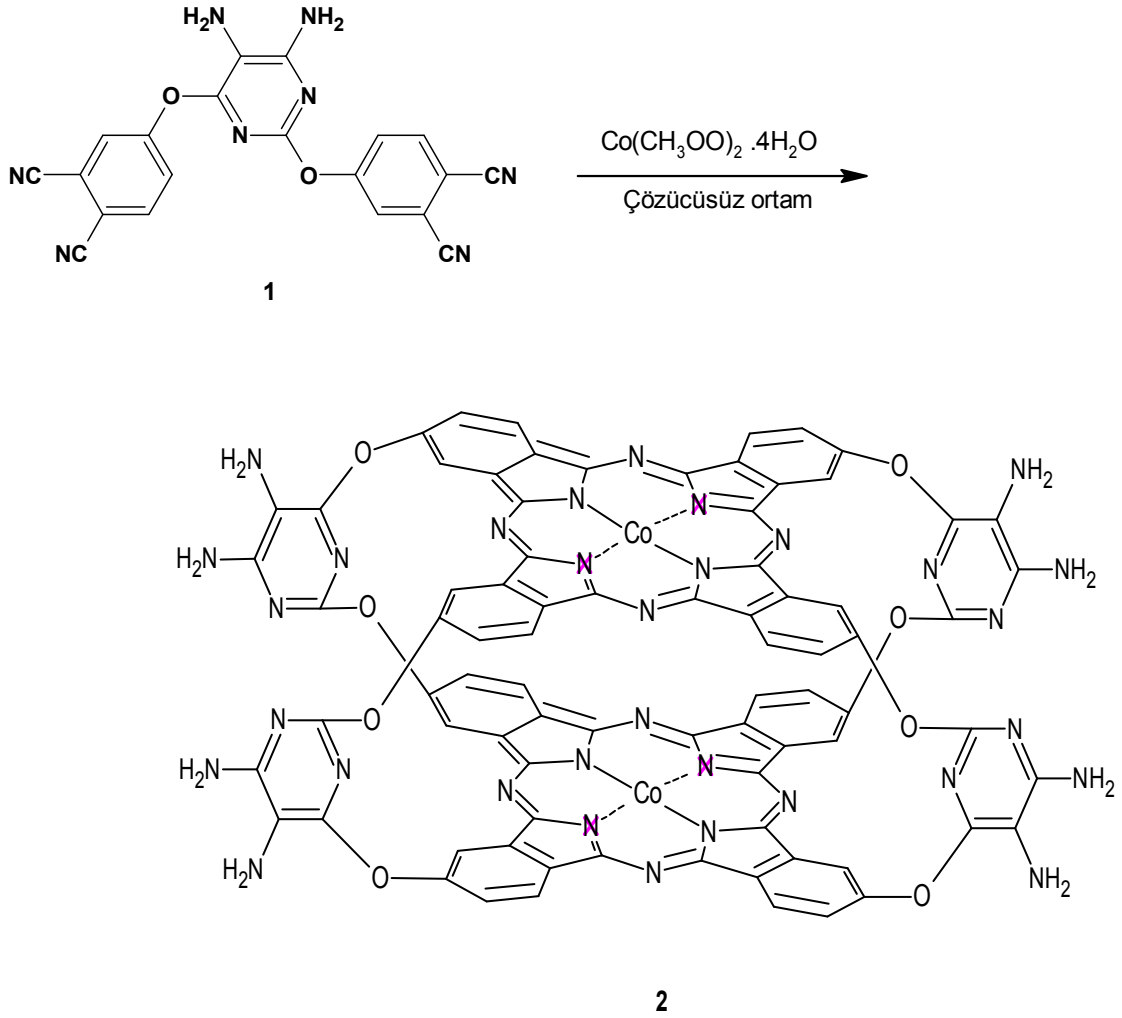
3.4. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

3.4.1. 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril (1) sentezi



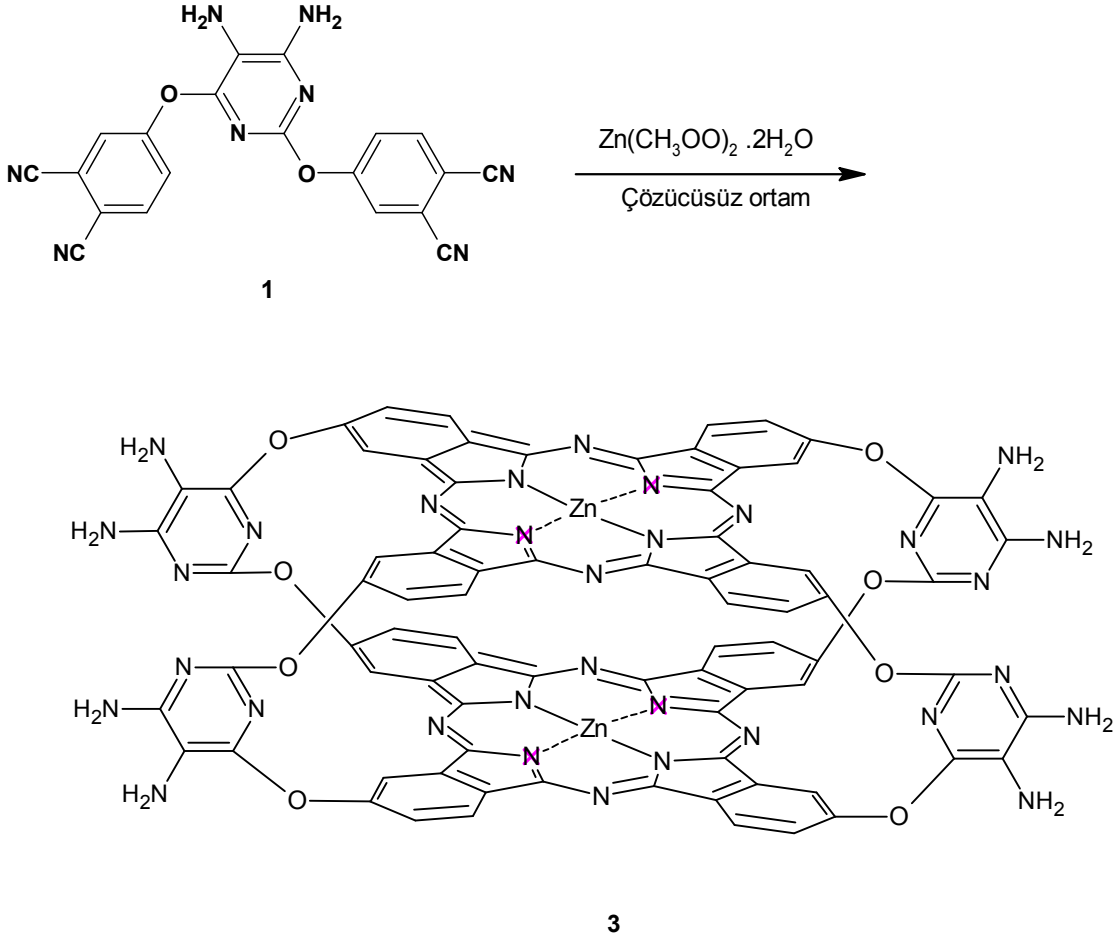
0.14 gr (1 mmol) 5,6-diaminourasil sülfat ve 0.35gr (2 mmol) 4-nitroftalonitril ezilerek iyice karıştırıldı. Karışım 10 ml kuru DMF içinde ve argon gazı örtüsü altında 70 °C'ye kadar ısıtılarak çözüldü. 0.414 gr (3 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) tuzu 6 porsiyon halinde 2 saat içinde ortama ilave edildi. Bu şartlarda reaksiyon 96 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonlandırılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan kahverengi renkli ham ürün su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurutulan ürün kloroform da çözülüp hegzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Saflaştırılan ürünün son rengi sarı. Verim: 0.23 gr, % 59.

**3.4.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)]
diftalosiyenin dikobalt(II) (2) sentezi**



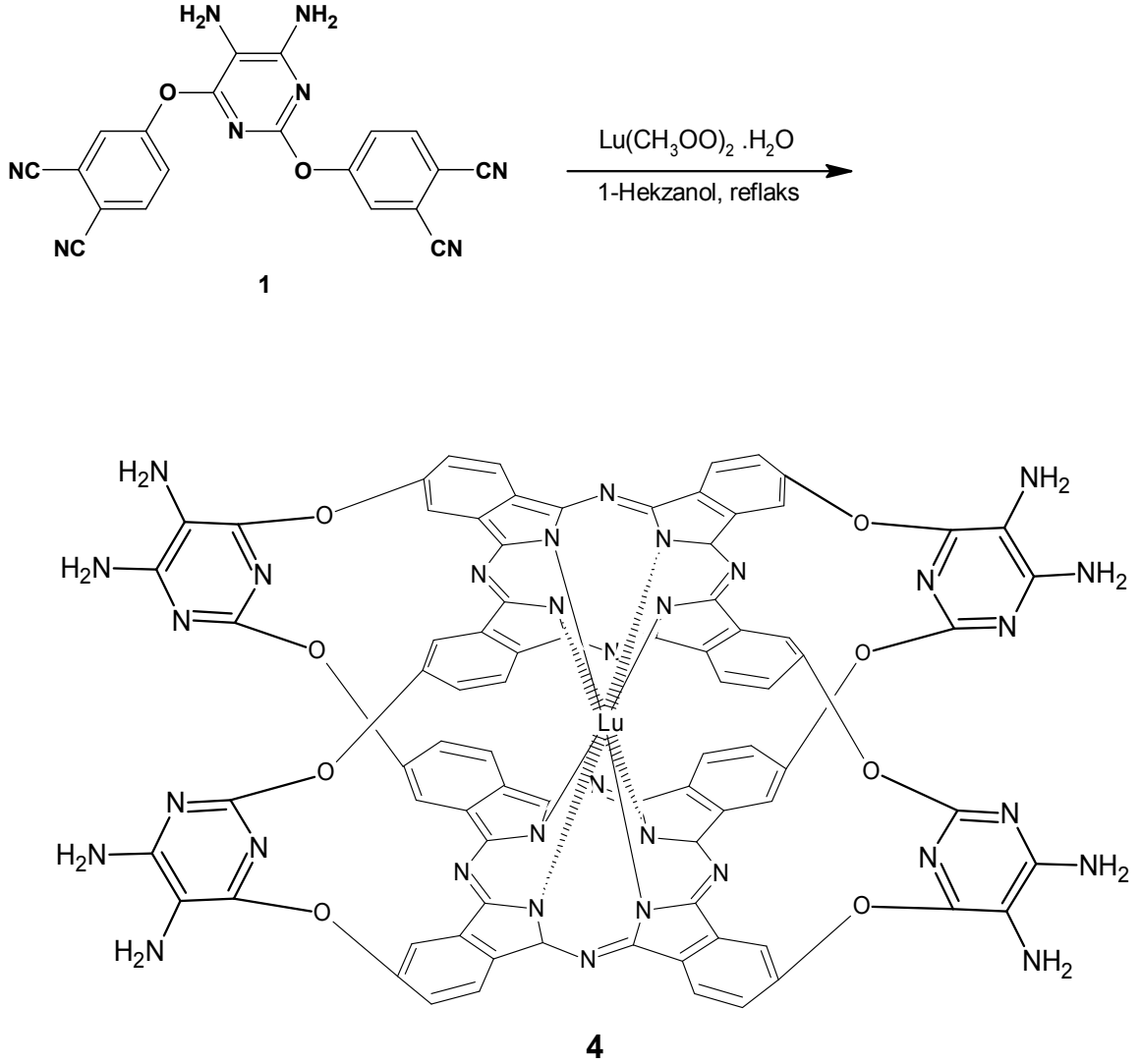
0.05 gr (0.127 mmol) **1** bileşiği ve 0.0115 gr (0.0318 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak 270°C 'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda 10 ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.07 gr, % 33.

**3.4.3. 2', 10', 16', 24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)]
diftalosiyenin diçinko(II) (3) Sentezi**



0.05 gr (0.127 mmol) **1** bileşiği ve 0.0116 gr (0.0635 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak 270 °C'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan madde 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.06 gr, % 29.

**3.4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)]
diftalosiyanın lutesyum(III) (4) sentezi**



0.1 gr (0.254 mmol) **1** bileşiği ve 0.03 gr (0.064 mmol) $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. Argon gazı örtüsü altında 8 ml hegzanol içinde 2 damla DBU damlatılarak reflaks edildi. Reaksiyon 24 saat sürdürüldü. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml hegzanda çöktürme işlemi yapıldı. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.12 gr, % 26.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

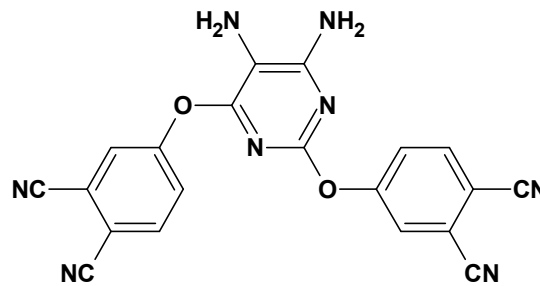
Bu çalışmada, birinci basamakta ticari olarak temin edilen 5,6-diaminourasil sülfatın 4-nitroftalonitril ile reaksiyonundan 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril **1** maddesi sentezlendi. İkinci basamakta ise bu dinitril bileşiğinin **1** uygun metal tuzları ile reaksiyonu sonucu yeni top tipi metallo ftalosyaninler **2**, **3**, **4** sentezlendi. Bu amaçla 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril **1** bileşiğinin $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile (2:1) oranında ayrı ayrı reaksiyonlarından top tipi homo dinükleer kobalt ftalosiyenin, Co_2Pc_2 **2** ve çinko ftalosiyenin Zn_2Pc_2 **3** elde edildi. Yine 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiğinin $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile (4:1) oranında reaksiyonundan da top tipi lutesyum ftalosiyenin LuPc_2 **4** elde edildi.

Çalışmanın son aşamasında sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR; UV-VIS; ^1H -NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden elde edilen spektrumlar önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1. 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril (**1**) Karakterizasyonu

Bu bileşiğin sentezinde başlangıç maddeleri olarak 5,6-diaminourasil sülfat ve 4-nitroftalonitril kullanılmıştır.



Formül: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı: 394.35 gr/mol

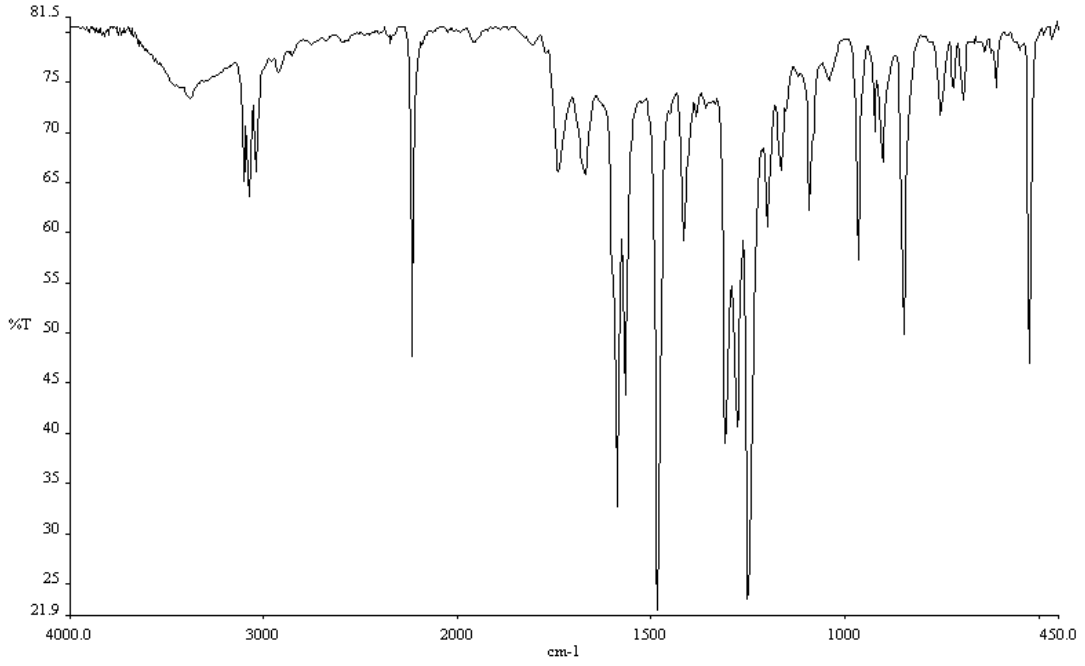
Renk: Sarı

Erime noktası: 240 °C

Verim: 0.23 gr, % 59

Çözünürlük: Aseton, Etanol, THF, DMSO, DMF

a) IR Spektrumu



Şekil 4.1. 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiminin IR spektrumu

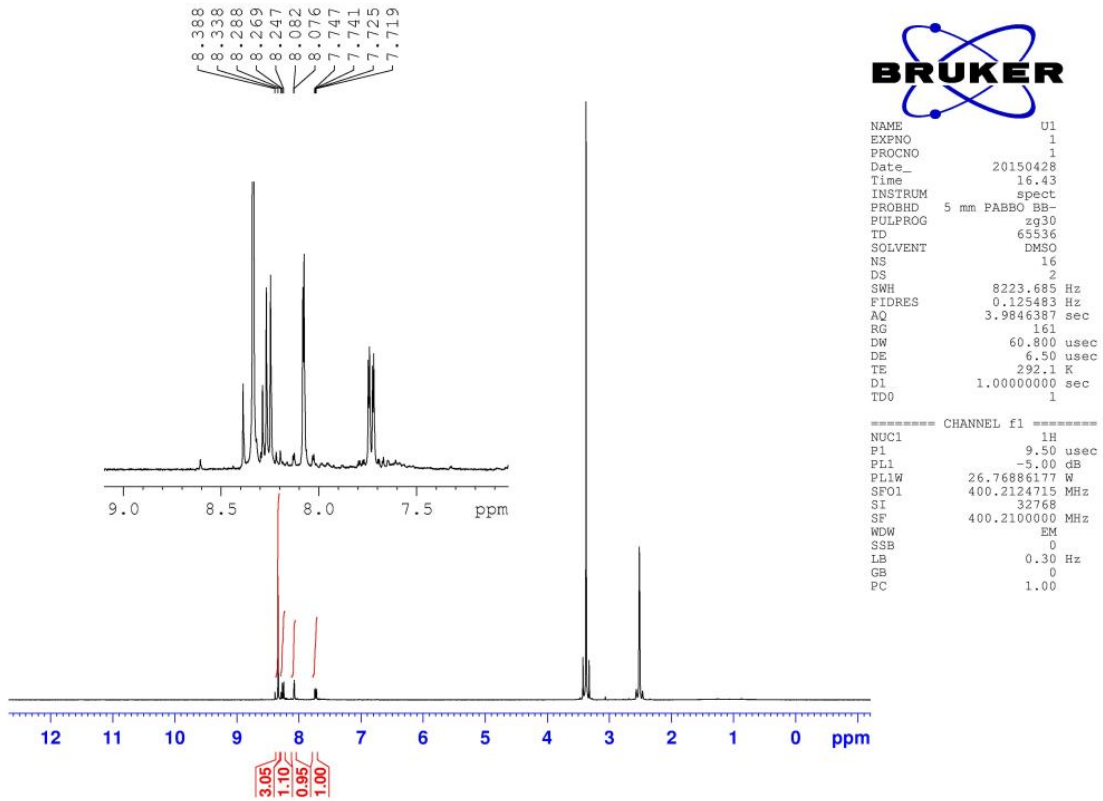
1 bileşiminin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.1. 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiminin IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
2234 cm ⁻¹ , de	-C≡N gerilme piki
1589, 1569 cm ⁻¹ , de	Aromatik –C=C gerilme piki
1253 cm ⁻¹ , de	Ar-O-Ar gerilme piki
1672 cm ⁻¹ , de	N-H düzlem içi eğilme piki
1036 cm ⁻¹ , de	C-N gerilmesi

İnfrared (kırmızı ötesi) spektrumu, spektrum-yapı değerlendirmesini kolaylaştırmak amacıyla kullanılır ve basit olarak fonksiyonel grup bölgesi (4000-1500 cm⁻¹) ve parmak izi bölgesi (1500-400 cm⁻¹) olarak iki bölgeye ayrılabilir.

b) NMR Spektrumu

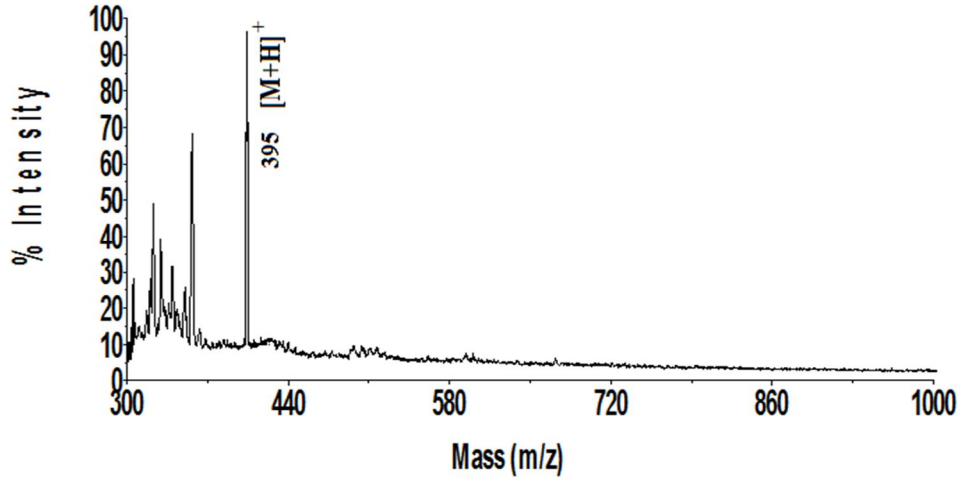


Şekil 4. 2. 4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi; moleküllerdeki atomların elektromanyetik ışımanın belli bir bölgesini soğurması esasına dayanır. NMR spektrumları bazı atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik ışımanın radyo dalgaları (radyo frekansı) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar.

Sentezlenen 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 3.4 ppm ve 2.5 ppm civarındaki pikler çözücüye (DMSO-d₆) ait piklerdir. Spektrumda 7.8-8.6 ppm aralığındaki multiplet pikler aromatik halkadaki protonlara aittir. Aromatik halkaya bağlı -NH₂ protonları ise molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yapmış olması nedeniyle yayvan pikler oluşturduğundan spektrumda net olarak ayırt edilememiştir.

c) Kütle spektrumu



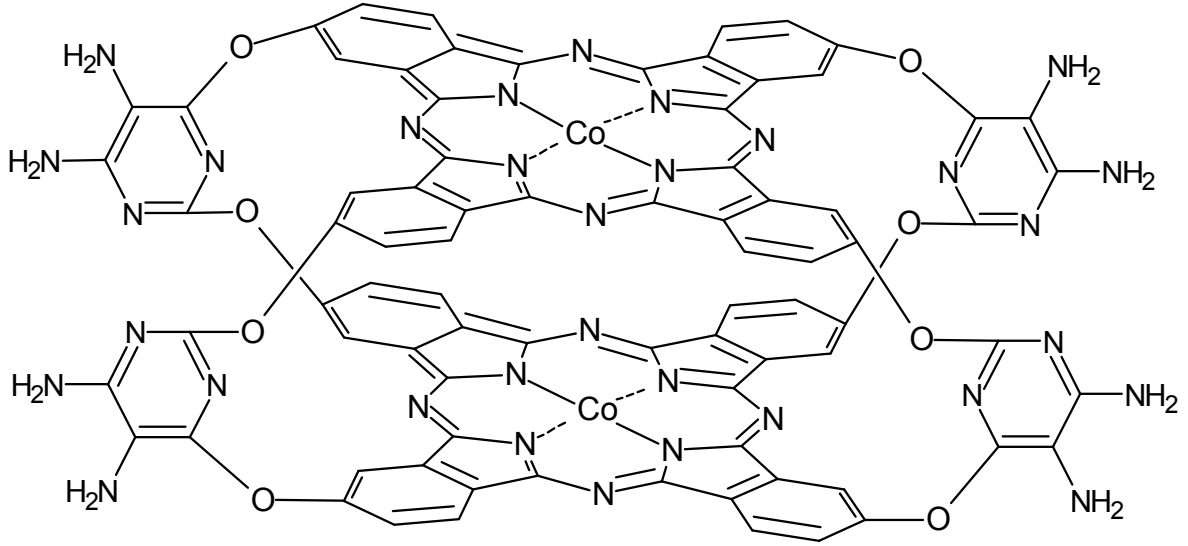
Ŗekil 4.3. 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileŖiĐinin kütle spektrumu

Kütle spektrometrisi, molekülün tüm yapısı hakkında bilgi veren çoğu kez molekül kütlesinin ve molekül formülünün de bulunmasını sağlayan bir yöntemdir.

Sentezlenen **1** bileŖiĐinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matrikste (337 nm dalga boyunda) azot lazer kullanılarak lineer mod da alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ gözlendi. **1** bileŖiĐinin molekül ağırlığı 394 gr/mol iken, $[M+H]^+$ iyon piki 395'te gözlendi.

4.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) (2) Karakterizasyonu

Bu bileşğin sentezinde 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril ve kobalt asetat kullanılmıştır.



Formül: $C_{80}H_{40}N_{32}O_8Co_2$

Molekül Ağırlığı: 1695.25 gr/mol

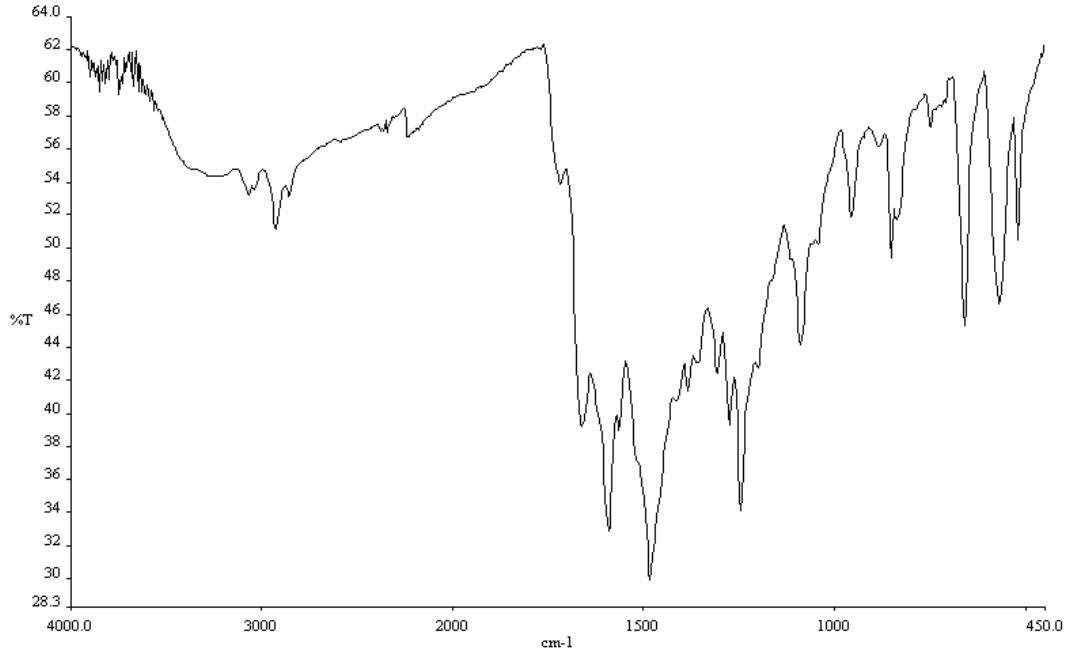
Renk: Koyu Yeşil

Verim: 0.07 gr, % 33

Erime noktası: 350 °C'nin üzeri

Çözünürlük: DMSO, DMF

a) IR Spektrumu



Şekil

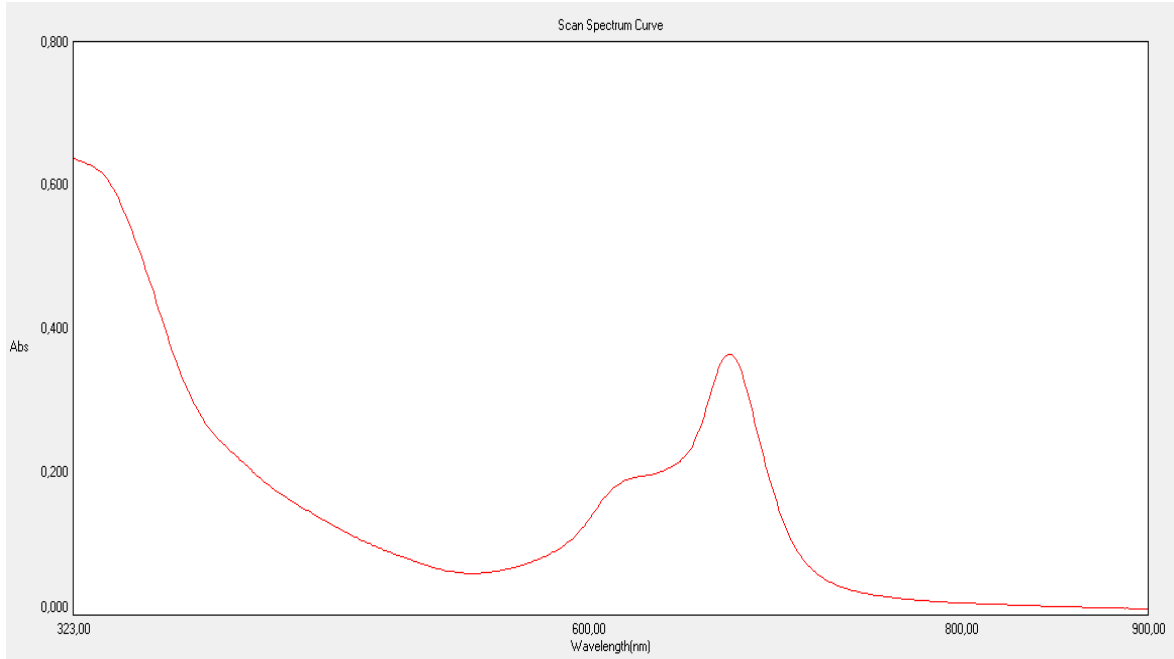
Şekil 4.4. 2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin IR spektrumu

2 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3078 cm ⁻¹ 'de	Ar –CH gerilme piki
1714 cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=O gerilme piki
1591, 1561 cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerilme piki
1308, 1277 cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C–NH ₂ gerilme piki
1247 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki

b) UV Spektrumu



Şekil 4.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrumu

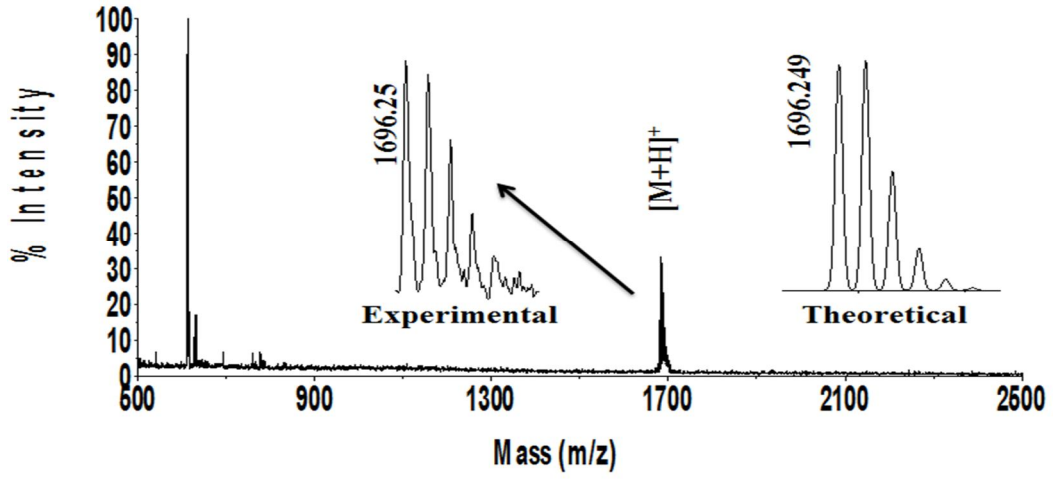
2 bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 676 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 335 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca 612 nm’de görülen omuz agregasyondan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.3. 2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrum sonuçları

	Dalga boyu (nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	676	0,496	4,29
Agregasyon	612	0,251	4,00
B Bandı	335	0,870	4,54

Görünür bölge ve mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve elektronik spektroskopi 200-700 nm aralığını kapsar; 200-400 nm aralığı UV ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir.

c) Kütle Spektrumu

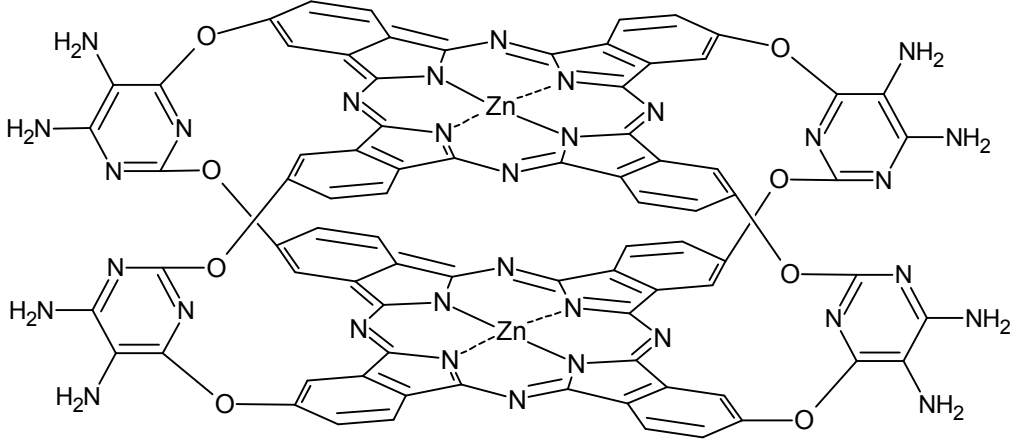


Şekil 4.6. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin kütle spektrumu

Sentezlenen **2** bileşiğinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matrikste (337 nm dalga boyunda) azot lazer kullanılarak refletron mod da alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ gözlemlendi. **2** bileşiğinin molekül ağırlığı 1695 gr/mol iken, $[M+H]^+$ iyon piki 1696 gr/mol olarak gözlemlendi.

4.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) (3) Karakterizasyonu

Sentezlenen bu bileşik için başlangıç maddesi olarak 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril ve çinko asetat kullanılmıştır.



Formül: C₈₀H₄₀N₃₂O₈Zn₂

Molekül Ağırlığı: 1708.2 gr/mol

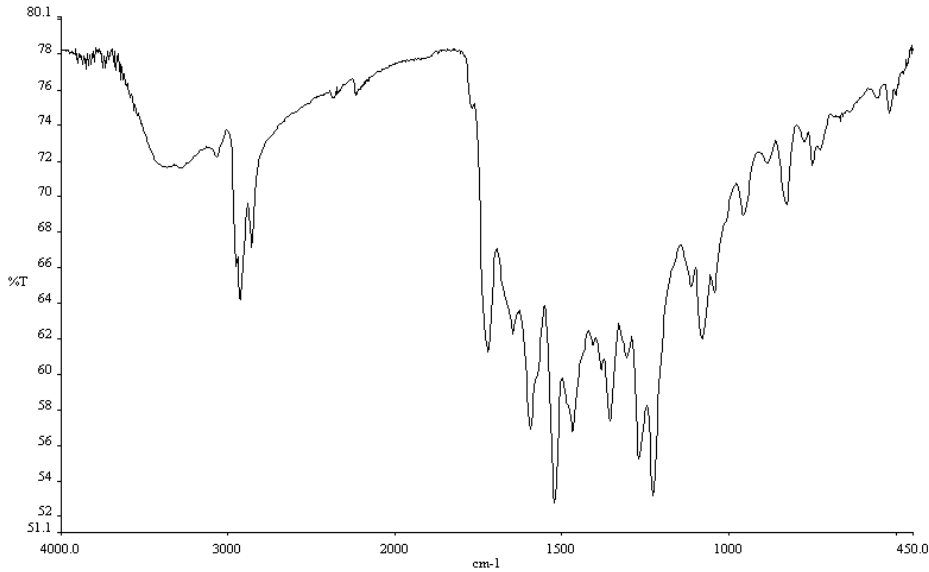
Renk: Koyu Yeşil

Verim: 0.06 gr, % 29

Erime noktası: 350 °C'nin üzeri

Çözünürlük: DMSO, DMF

a) IR Spektrumu



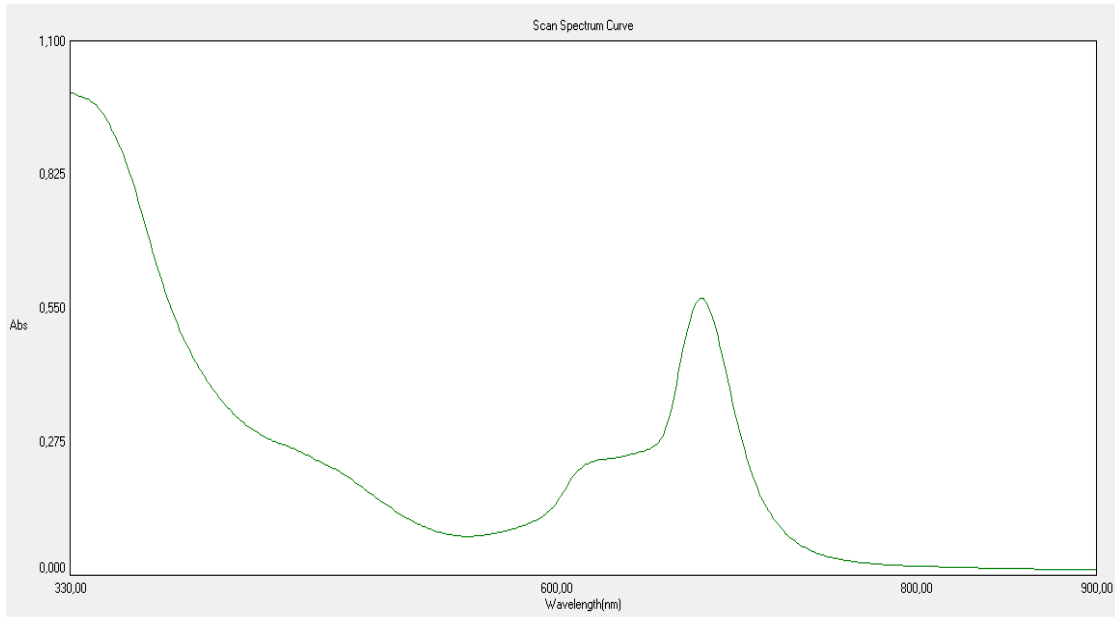
Şekil 4.7. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin IR spektrumu

3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.4. 2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin IR spektrumu sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
2928 cm ⁻¹ 'de	Ar -CH gerilme piki
1715 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C=O gerilme piki
1598, 1522 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C=C gerilme piki
1361, 1230 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C-NH ₂ gerilme piki
1230 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki

b) UV Spektrumu



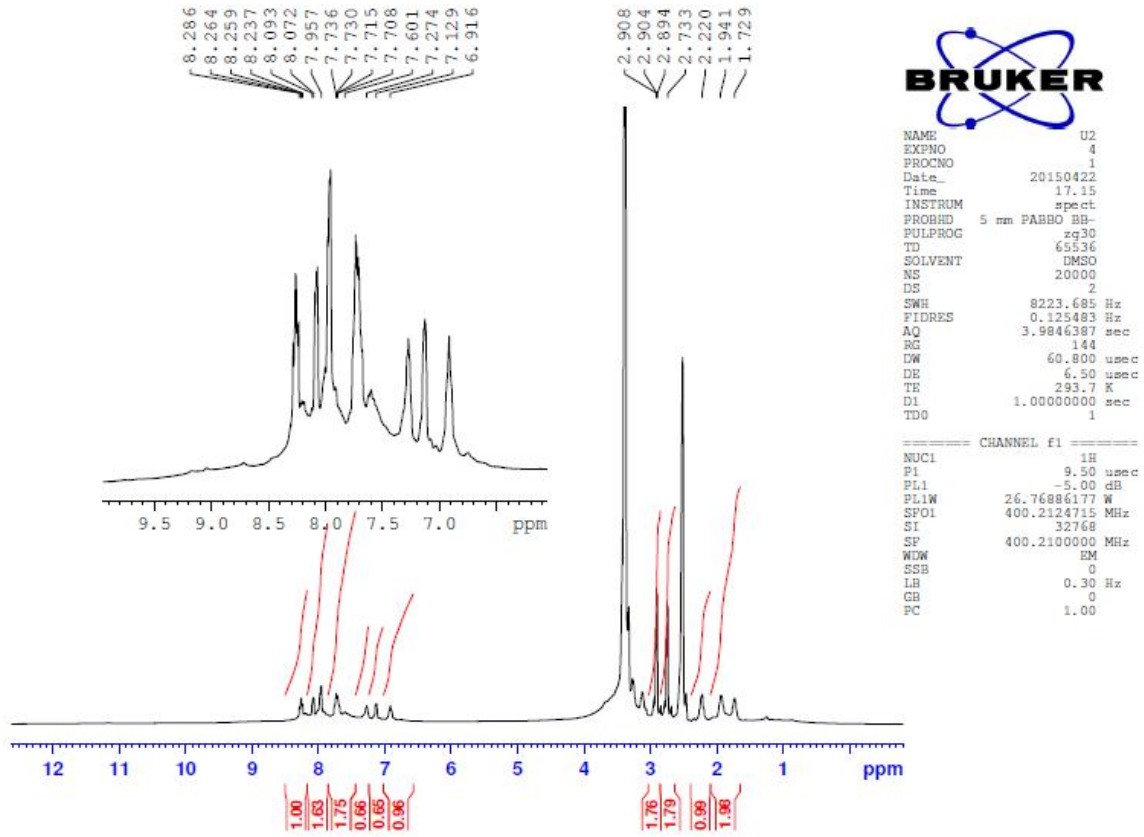
Şekil 4.8. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin UV spektrumu

3 bileşiği için DMF'de alınan UV-VIS spektrumu incelendiğinde; 681 nm'de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 340 nm'de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 611 nm'de omuz görülmektedir.

Tablo 4.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin UV spektrumu sonuçları

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	681	0,571	4,36
Agregasyon	611	0,217	3,94
B Bandı	340	0,977	4,59

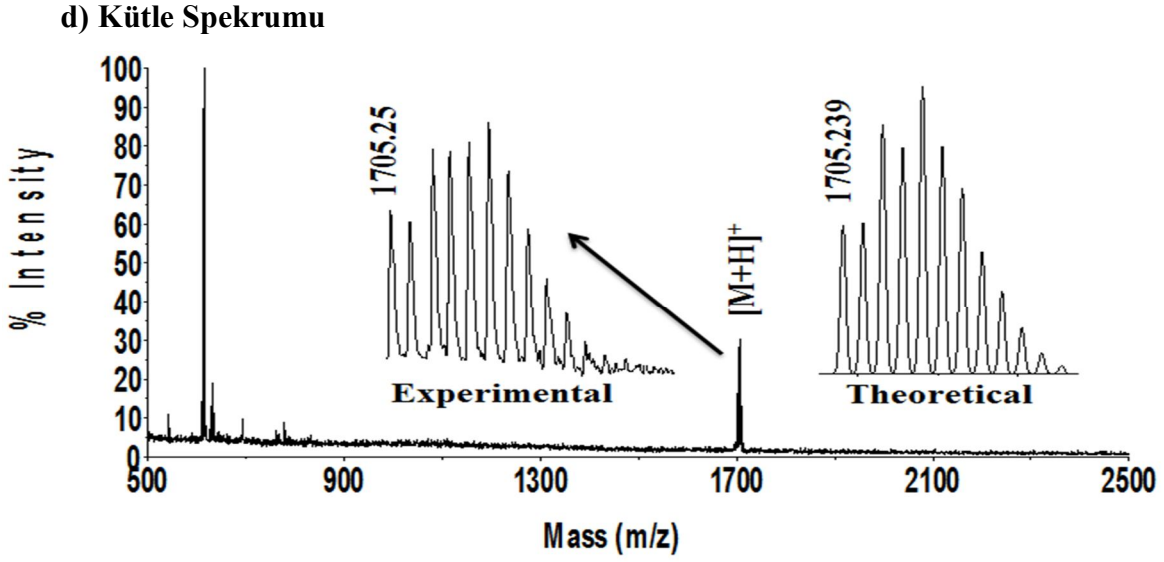
c) NMR Spektrumu



Şekil 4.9. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin NMR spektrumu

Ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, makrosiklik sistem dolayısıyla geniş diamanyetik halka kayması gözlenir. Buna bağlı olarak ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir ve bu kaymalar makrosiklik protonlarının pozisyonları ile bağlantılıdır.

Bu çalışmada sentezlenen 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsü ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 8.29-6.92 ppm arasındaki multiplet pikler yapıdaki aromatik protonlara aittir. Başlangıç maddesi ile karşılaştırıldığında aromatik proton sinyallerinin yüksek alana doğru kayma gösterdiği görülmüştür.

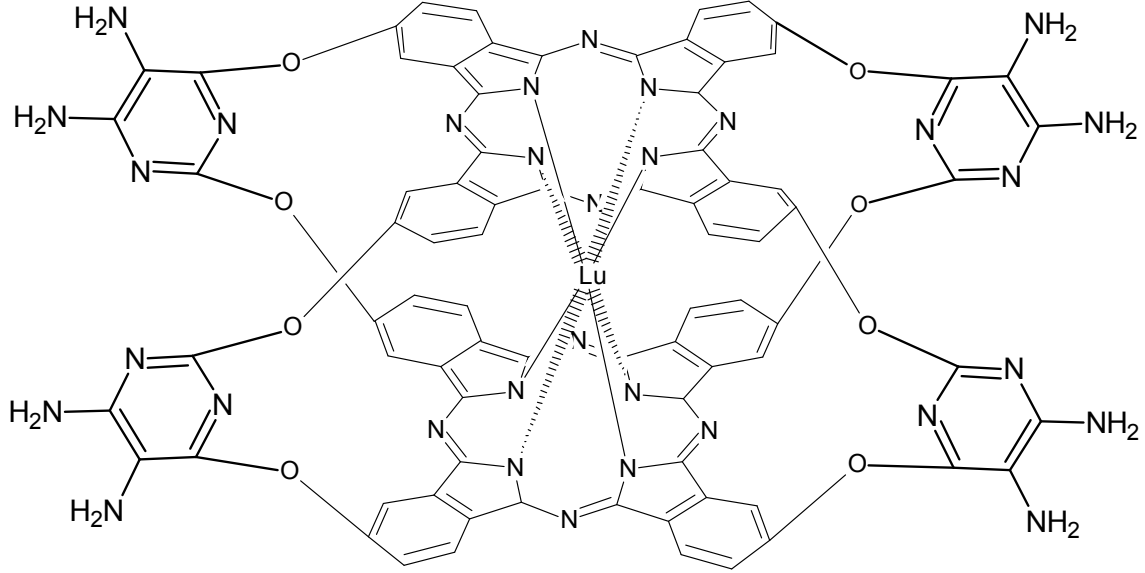


Şekil 4.10. 2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin kütle spektrumu

Sentezlenen **3** bileşiğinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matrikste (337 nm dalga boyunda) azot lazer kullanılarak refletron mod da alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ gözlemlendi. **3** bileşiğinin molekül ağırlığı 1708 gr/mol iken, $[M+H]^+$ iyon piki 1705 gr/mol olarak gözlemlendi.

4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın lutesyum(III) (4) Karakterizasyonu

Bu bileşğin sentezi 4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril ve lutesyum asetat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Formül: C₈₀H₄₄N₃₂O₈Lu

Molekül Ağırlığı: 1756.38 gr/mol

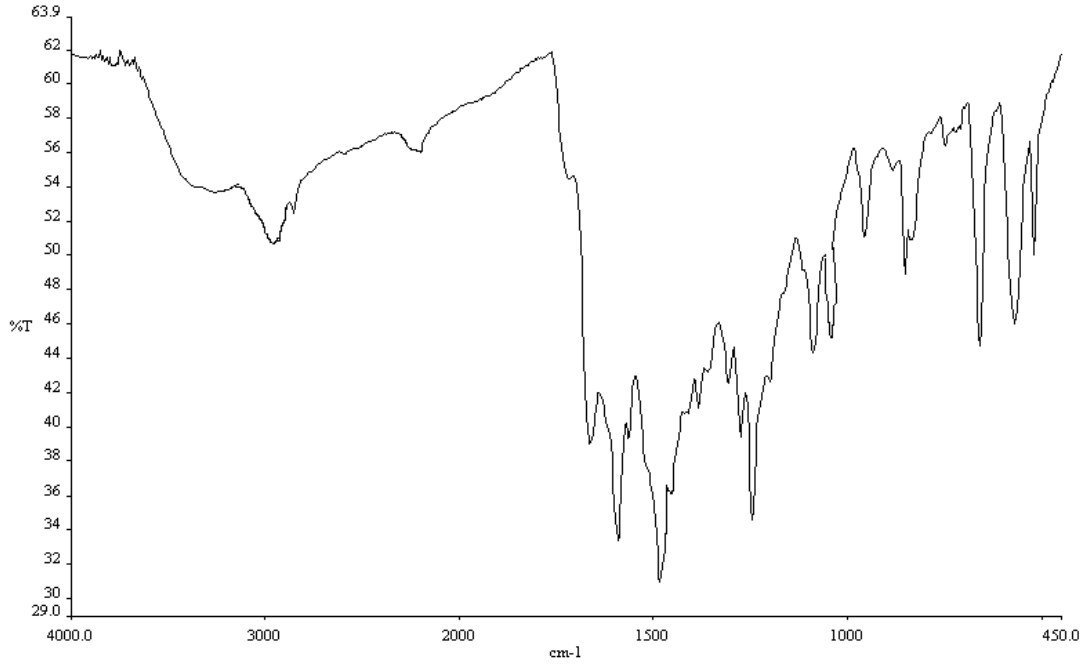
Renk: Koyu Yeşil

Verim: 0.12 gr , % 26

Erime noktası: 350 °C'nin üzeri

Çözünürlük: DMSO

a) IR Spektrumu



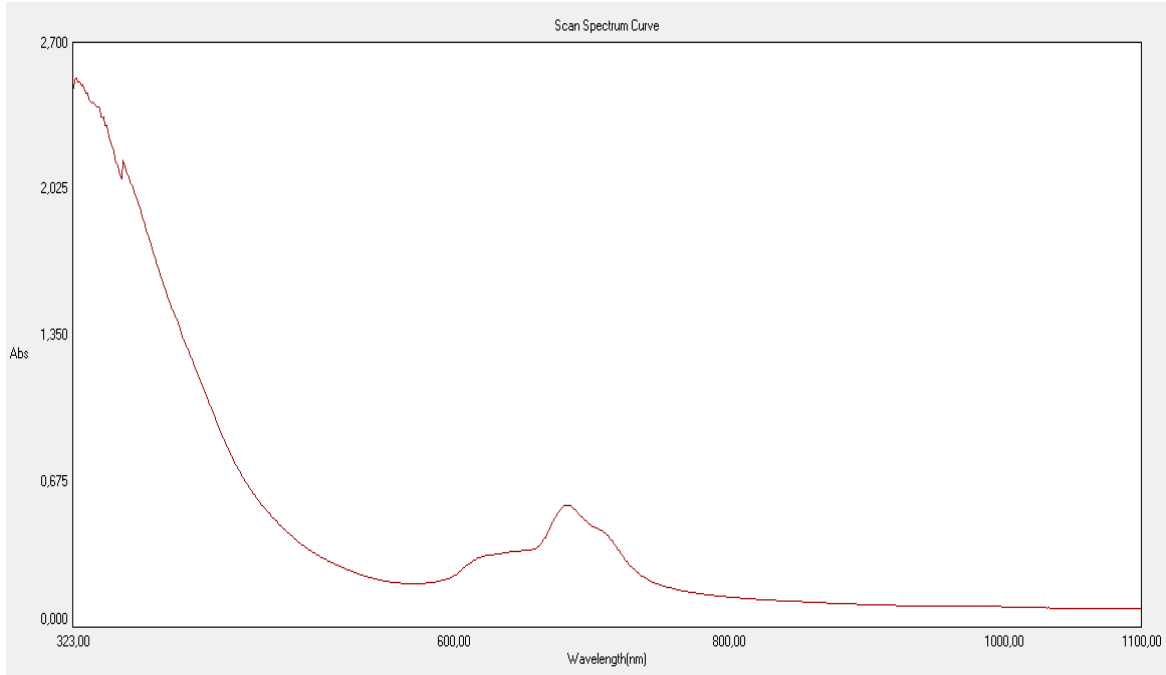
Şekil 4.11. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın lutesyum(III) bileşiminin IR spektrumu

4 bileşiminin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.6. 2',10',16', 24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın lutesyum(III) bileşiminin IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3300- 3290 cm ⁻¹ 'de	-NH ₂ gerilme piki
3060 cm ⁻¹ 'de	Ar -CH gerilme piki
1722 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C=O gerilme piki
1522, 1596 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C=C gerilme piki
1358, 1230 cm ⁻¹ 'de	Aromatik -C-NH ₂ gerilme piki
1230 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki

b) UV Spektrumu



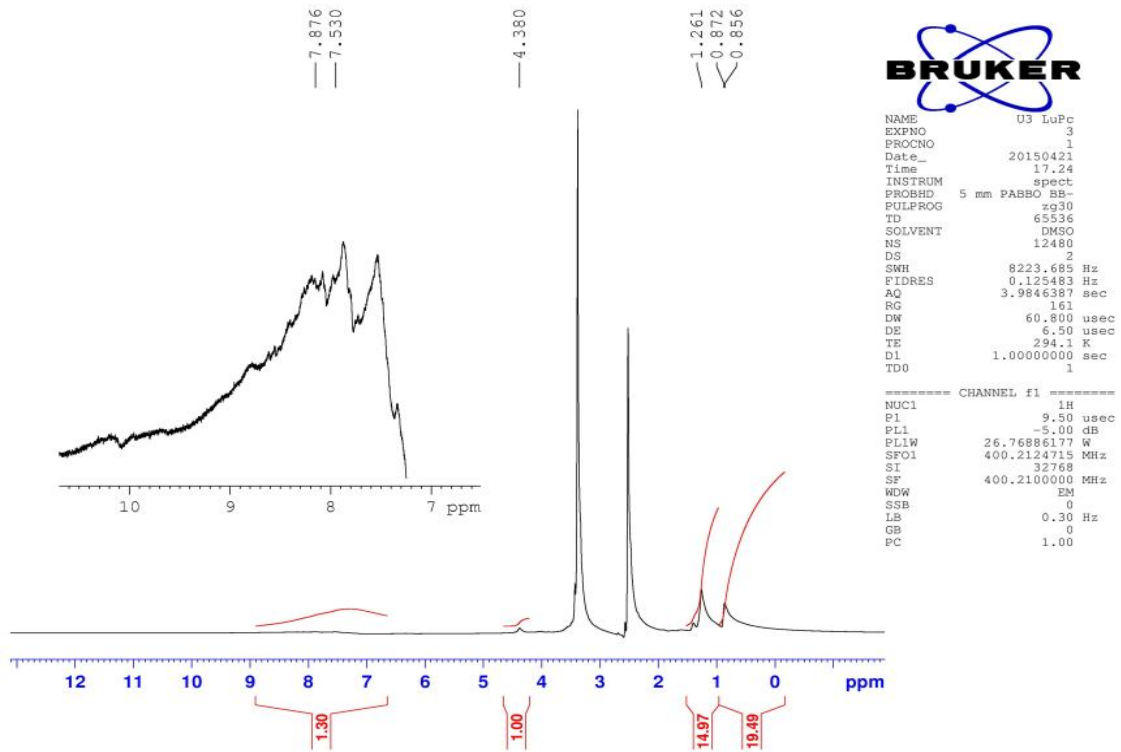
Şekil 4.12. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın lutesyum(III) bileşiminin UV-VIS spektrumu

4 bileşiği için DMF’de alınan UV-VIS spektrumu incelendiğinde; 683 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 337 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 616 nm’de omuz görülmektedir.

Tablo 4.7. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanın lutesyum(III) bileşiminin UV spektrumu sonuçları

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	683	0,561	4,75
Agregasyon	616	0,340	4,53
B Bandı	337	2,423	5,38

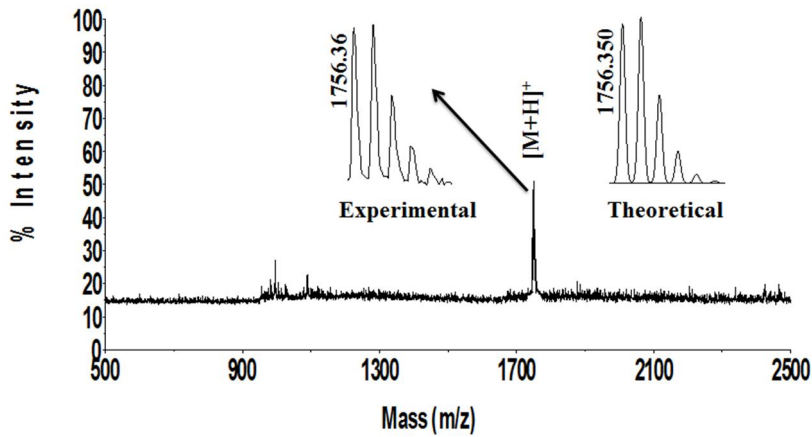
c) NMR Spektrumu



Şekil 4.13. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyenin lutesyum(III) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Sentezlenen 2',10',16',24'-tetrakis [4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyenin lutesyum(III) bileşiğinin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 9.0-7.2 ppm arasında görülen multipler pik aromatik protonlara aittir.

d) Kütle Spektrumu



Şekil 4.14. 2',10', 16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyenin lutesyum(III) bileşiğinin kütle spektrumu

Sentezlenen **4** bileşişinin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matrikste (337 nm dalga boyunda) azot lazer kullanılarak refletron mod da alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ gözlendi. **4** bileşişinin molekül ağırlığı 1756 gr/mol iken, $[M+H]^+$ iyon piki 1756 gr/mol olarak gözlendi.

5. SONUÇLAR

- 1- 5,6-diaminourasil ve 4-nitroftalonitrilden çıkılarak sentezlenen 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiği ayrı ayrı metal tuzları Co(II)asetat, Zn(II)asetat ve Lu(III)asetat ile ktı faz ısıtma yöntemi kullanılarak top tipi homodinükleer Co(II)-Co(II) ve Zn(II)-Zn(II) ile yine top tipi Lu(III) ftalosiyeninler sentezlendi.
- 2- Sentezlenen bileşiklere çözünürlük testi yapıldı (Ek 1) ve bu bileşikler çözünürlük farkından yararlanılarak saflaştırıldı.
- 3- Sentezlenen bileşiklerin **1**, **2**, **3** ve **4** verimleri sırasıyla; % 59, % 33, % 29 ve % 26 olarak hesaplandı.
- 4- Başlangıç molekülü 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril **1** bileşiğinin erime noktası 240 °C iken ftalosiyeninlerin erime noktaları 350 °C'nin üzerinde olduğundan ölçülemedi.
- 5- İnfrared spektroskopisiyle moleküllerdeki karakteristik titreşim bandları tespit edildi. KBr tabletle alınan IR spektrumlarında beklenen değişiklik 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril **1** bileşiğinde 2234 cm⁻¹'deki karakteristik C≡N pikinin ftalosiyeninlerde kaybolmasıdır.
- 6- Sentezlenen top tipi metallo ftalosiyoninlerin **2**, **3**, **4**, 1x10⁻⁵ M konsantrasyonda ve DMF'de alınan UV-VIS spektrumlarında π - π^* geçişine karşılık gelen Q bandları **2**, **3** ve **4** için sırasıyla 676, 681 ve 683 nm'de gözlenirken hesaplanan log ϵ değerleri 4.29, 4.36 ve 4.75. Yine bu spektrumlarda n- π^* geçişine karşılık gelen B bandları ise **2,3** ve **4** bileşikleri için sırasıyla 335, 340 ve 337 nm de görüldü ve bu bandlar için hesaplanan log ϵ değerleri 4.54, 4.59 ve 5.38 bulundu. Ayrıca spektrumlarda 600 nm civarında agregasyona ait omuzlar da görülmektedir.
- 7- Sentezlenen bileşiklerin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; yapılarıdaki aromatik proton sinyalleri düşük alanda ve geniş multiplet şeklinde görülmektedir.
Co₂Pc₂ **2**'nin paramanyetik yapısı nedeniyle ¹H-NMR spektrumu alınamadı.
- 8- Sentezlenen bileşiklerin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDİ matriks kullanılarak 4,4'-[(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril **1** bileşiği için lineer modda; ftalosiyeninler **2,3** ve **4** için reflekttron modda alınan MALDI-TOF kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri [M+H]⁺ sırasıyla 395, 1696, 1705 ve 1756'da gözlemlendi.

KAYNAKLAR

1. Turek P, Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5119.
2. Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J., *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4793.
3. Andre JJ., Holczer K., Petit P., Riou MT., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve J. Simon, *J. Chem. Phys. Lett.*, 1985, **115**, 463.
4. Bekaroğlu, Ö., 1996. Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles, *Appl. Organometallic Chem.*, 10, 605-622.
5. Gregory P., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 432.
6. Linstead R.P., Lowe A.R., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1031.
7. Linstead R.P., *J. Chem. Soc.*, 1934, 1016.
8. Mckeown N.B., *The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*, Ed: Kadish K.M., Smith K.M. ve Guillard R. *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Synthesis*, vol. 15, Academic Press, California, USA, 2003, 61.
9. Lever A.B.P., *Adv. Inorg. Radiochem*, 1965, 7.
10. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.1, New York, 1989.
11. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.2, New York, 1993.
12. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.3, New York, 1993.
13. Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.4, New York, 1996.
14. Hanack, M., Renz, G., Ströhle J., Schmid, S., Synthesis and characterization of substituted (1,2-Naphthalocyaninato)iron Compound and Bisaxially, Coordinated Isocyanide Complexes, *J. Org. Chem.*, 1991; 56:3501-3509.
15. Kim, S.J., Matsumoto, M., Shigehara K., Synthesis and electrical properties of one-dimensional octacyanometallophthalocyanine (M:Fe,Co), *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 41:36-144.
16. Kobayashi, N., Lever, A.B.P., Cation or solvent induced süper molecular phthalocyanine formation: crown ethers substituted phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987; 109:7433-7441.

17. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R., Leznoff, C.C., Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ¹H-NMR spectra, *J. Org. Chem.*, 1996; 61:3034-3040.
18. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of metal-free and metal derivatives of a novel soluble crown ether containing phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1988; 401-406.
19. Zyskowski, C.D., Kennedy, V.O., Compounds in the series from boron subphthalocyanine to boron subphthalocyanine. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 4:707-712.
20. Ali, H., Van Lier J.E., Metal complexes as photo- and radio sensitizers. *Chem. Rev.*, 1999; 99:2379-2450.
21. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz W., Spin states in iron (III) phthalocyanines studied by Mössbauer, magnetic susceptibility, and ESR measurements. *Inorg. Chem.*, 1986; 25:2539-2545.
22. Wöhrle, D., Benders, R., Suvorova, O., Schnurpfeil, G., Trombach, N., Rai, T.B., Synthesis of structurally uniform polymeric phthalocyanine, *J. Phthalocyanines*, 2000; 4:707-712.
23. Robertson J. M., *J. Chem. Soc.*, 1935, 615.
24. Sharp J. H. ve Lardon M., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 3230.
25. McKeown N.B., *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Uni. Pres., Cambridge, 1998.
26. Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B. J. ve Murray M.S., *Naturforsch., Teil B*, 1984, **39**, 1478.
27. Kepeler U. ve Hanack, *Chem Ber*, 1986, **119**, 3363.
28. M. J. Cook, *Spectroscopy of New Materials*, vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R. E., John Wiley & Sons., England, 1993.
29. Balcı M., *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, Metu Press, Ankara, 2000.
30. Erk P. ve Hengelsberg H., *Phthalocyanine Dyes and Pigments*, Ed: Kadish K. M., Smith K. M. ve Guillard R., *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Applications of Phthalocyanines*, vol. 19, Academic Press, California, USA, 2003, 105-149.
31. Simon J. ve Andre J.J., *Molecular Semiconductors*, Ed: J. M. Lehn, C.W. Rees, Chapter 3, Springer, Berlin, 1985, 73.

32. Gregory P., *High Technology Applications of Organic Colorants*, Chapter 7, Plenum, New York, 1991, 59.
33. Kuder J. E., *Journal of Imaging Science*, 1998, **32**, 51.
34. Fischer, M.S., Templeto.Dh, Zalkin, A., Calvin, M. (1971). Structure and chemistry of porphyrins - crystal and molecular structure of monohydrated dipyrindinated magnesium phthalocyanine complex, *Journal of the American Chemical Society*, 93, 11, 2622-&.
35. Kulaç, D., 2006. ‘4-Nitrokatekol’den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentez ve Özelliklerinin Tayini’, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
36. Aytekin, A., 2006. “ Rijid Gruplar İçeren Ftalosiyeninler” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
37. Ünlü, S., 2007. “Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” ,Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
38. Yılmaz N., 2011. “İki Katlı Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
39. Lewandowska K., Wrobel D., Biadasz A., Swietlik R., 2008, “Nanolayers of selected porphyrin and phthalocyanine dyes on solid substrates studied by electronic absorption and IR reflection-absorption spectroscopy”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200, 225–231
40. Kantar C., 2009. “Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyeninlerin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
41. Lever, A. B. P., 1965, *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
42. Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Williams, A.L., 1998. ‘Methods of Organic Chemistry’, Vol. E 9 d, 717-833, New York .
43. Chiti G., Municchi M., Paschetta V., Nistri D., Roncucci G., 2004, “Determination of tetracationic zinc(II) phthalocyanine derivative RLP068 in rabbit serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography B*, 809 167–174.

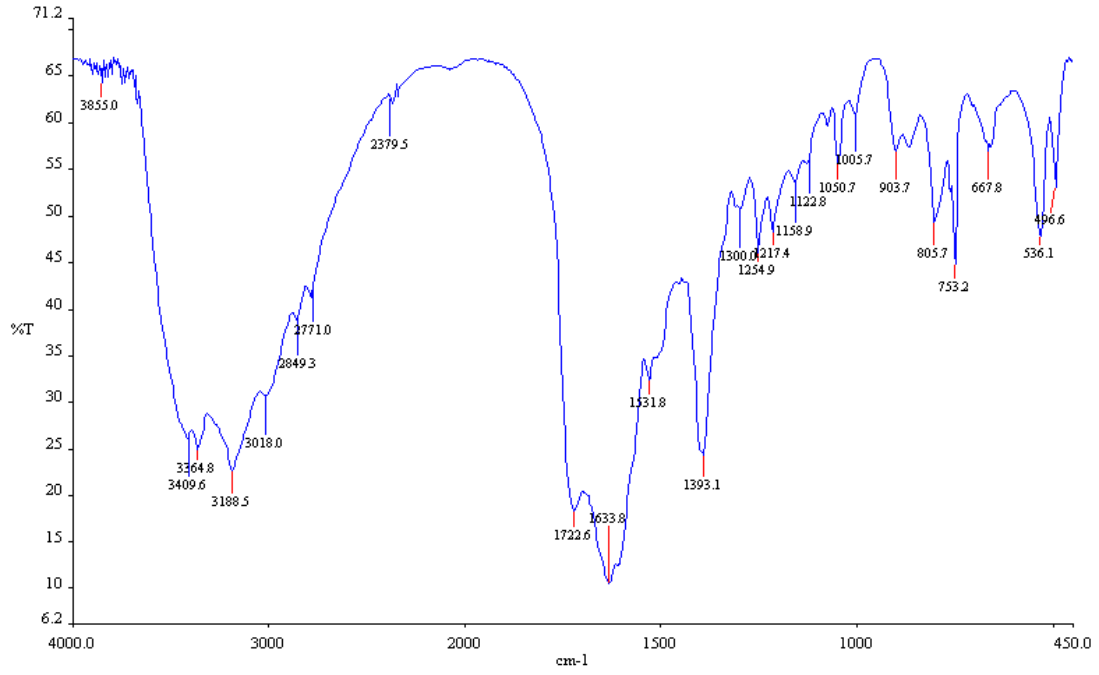
44. Seven, Ö., 2007. Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir grup Ftalosiyanın Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
45. Dalbul, N., 2012. “Yeni Tip Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
46. Sarıçiçek, B., 2013. “Fenoksi sübstitüe yeni ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

EKLER

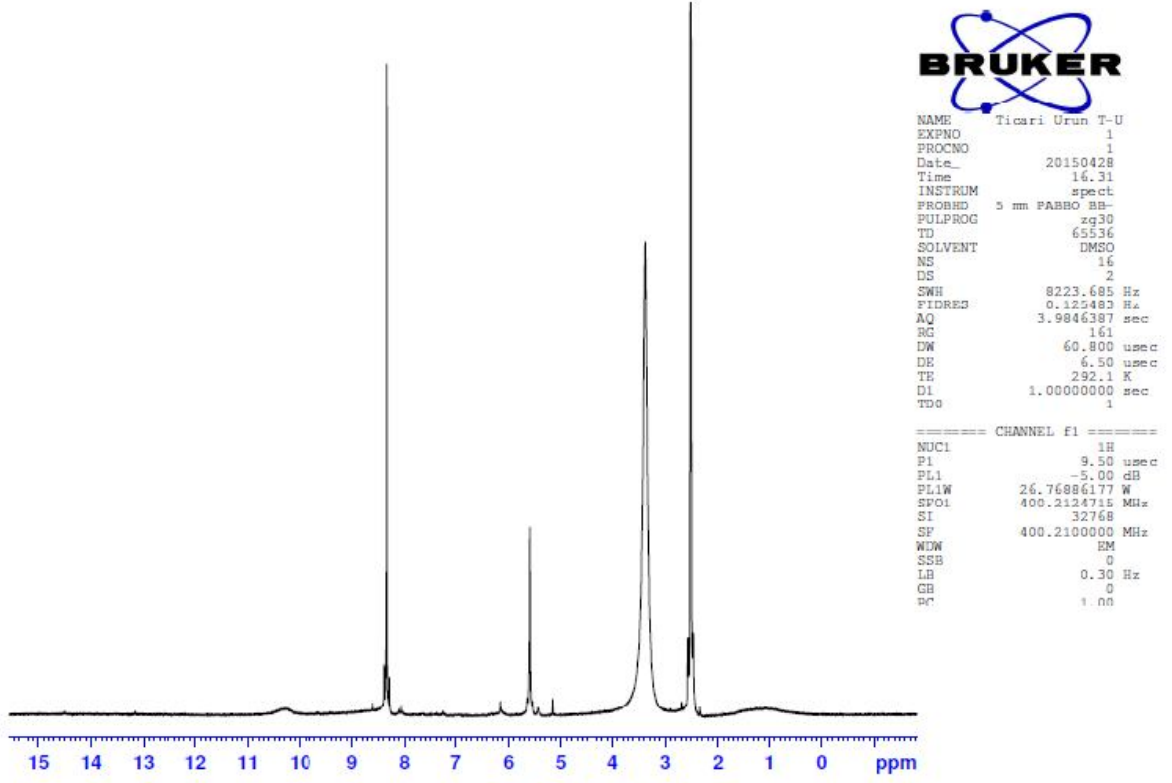
EK 1 : Sentezlenen maddelerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri

ÇÖZÜCÜLER	4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril (1)		CoPc (2)		ZnPc (3)		LuPc (4)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Metil Alkol	-	-	-	-	-	-	-	-
Etil Alkol	-	+	-	-	-	-	-	-
Eter	-	-	-	-	-	-	-	-
Kloroform	-	-	-	-	-	-	-	-
Aseton	+	+	-	-	-	-	-	-
Asetik Asit	+	+	+	+	+	+	-	-
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	-	-
THF	+	+	-	-	-	-	-	-

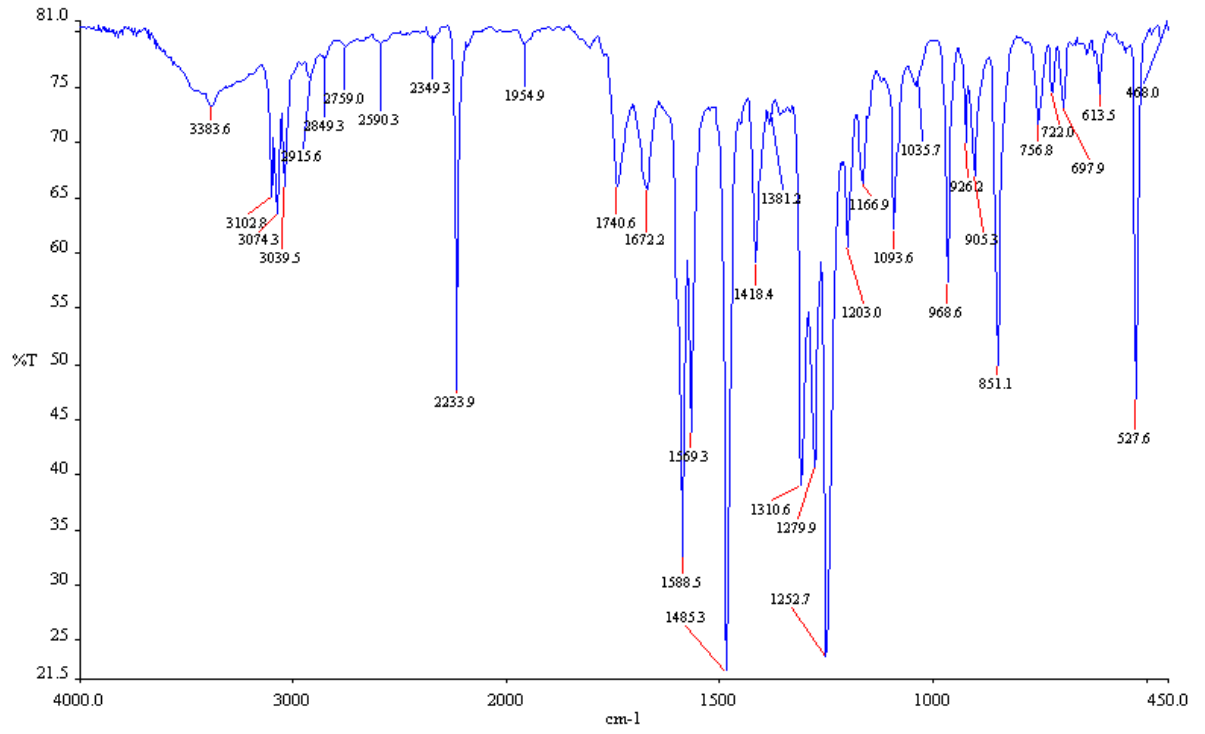
EK 2.1: 5,6-diaminourasil sülfat bileşığının IR spektrumu



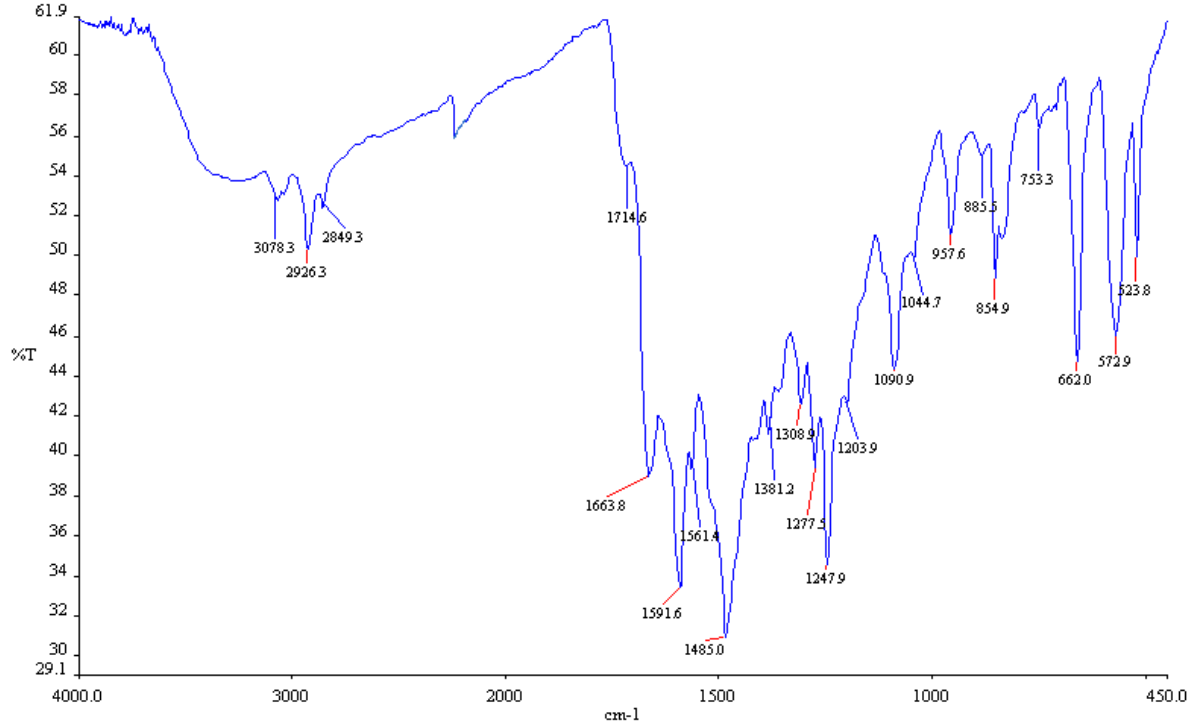
EK 2.2: 5,6-diaminourasil sülfat bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



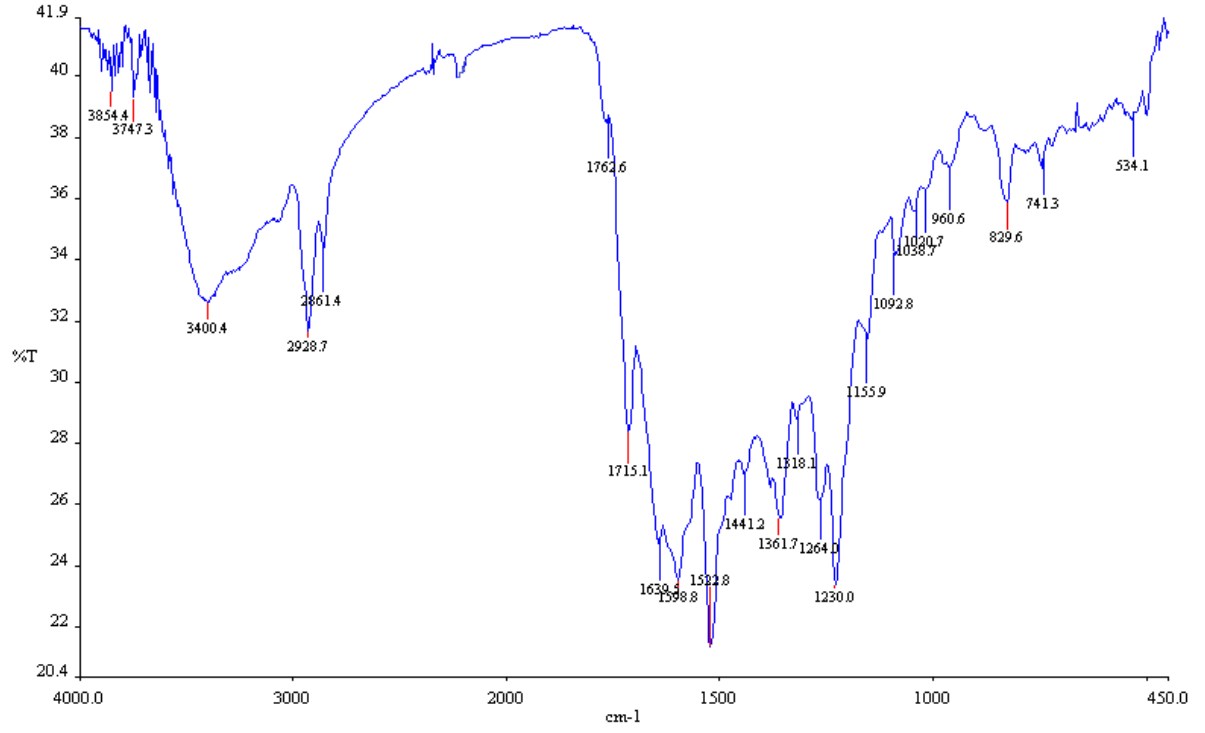
EK 3: 4,4'- [(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalonitril bileşiginin **1** IR spektrumu



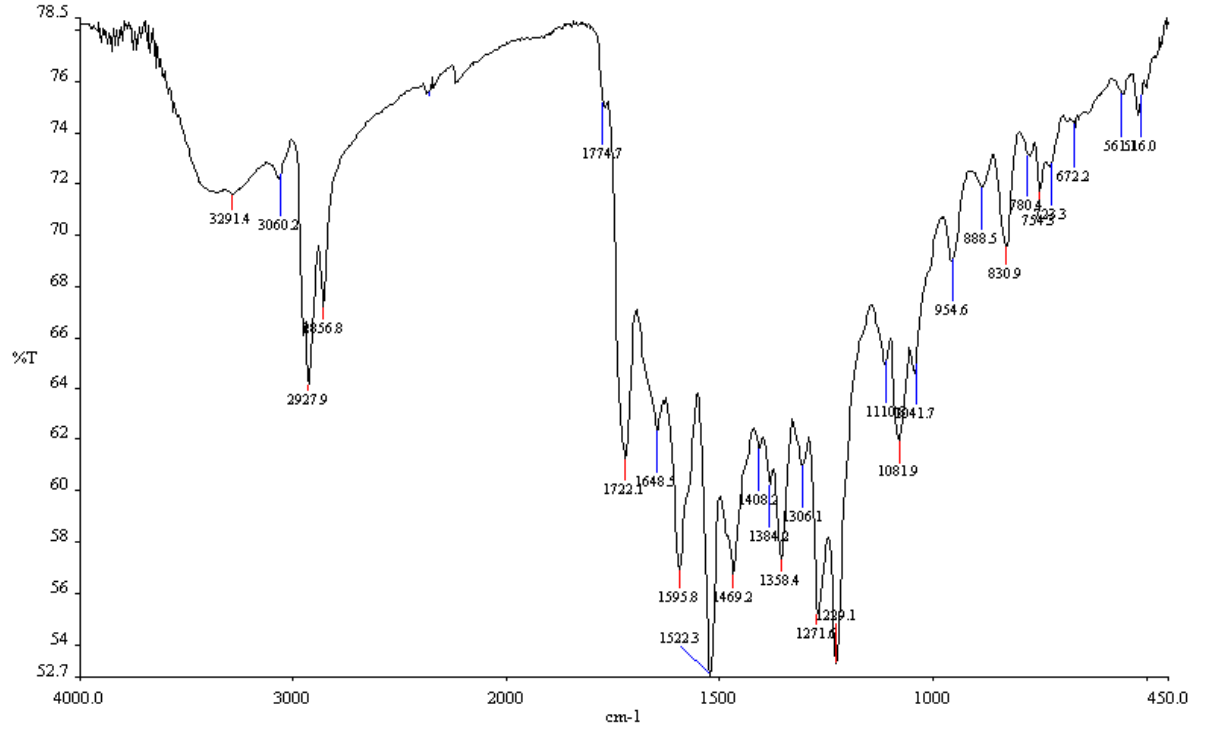
EK 4: 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyenin dikobalt(II) bileşiginin 2 IR spektrumu



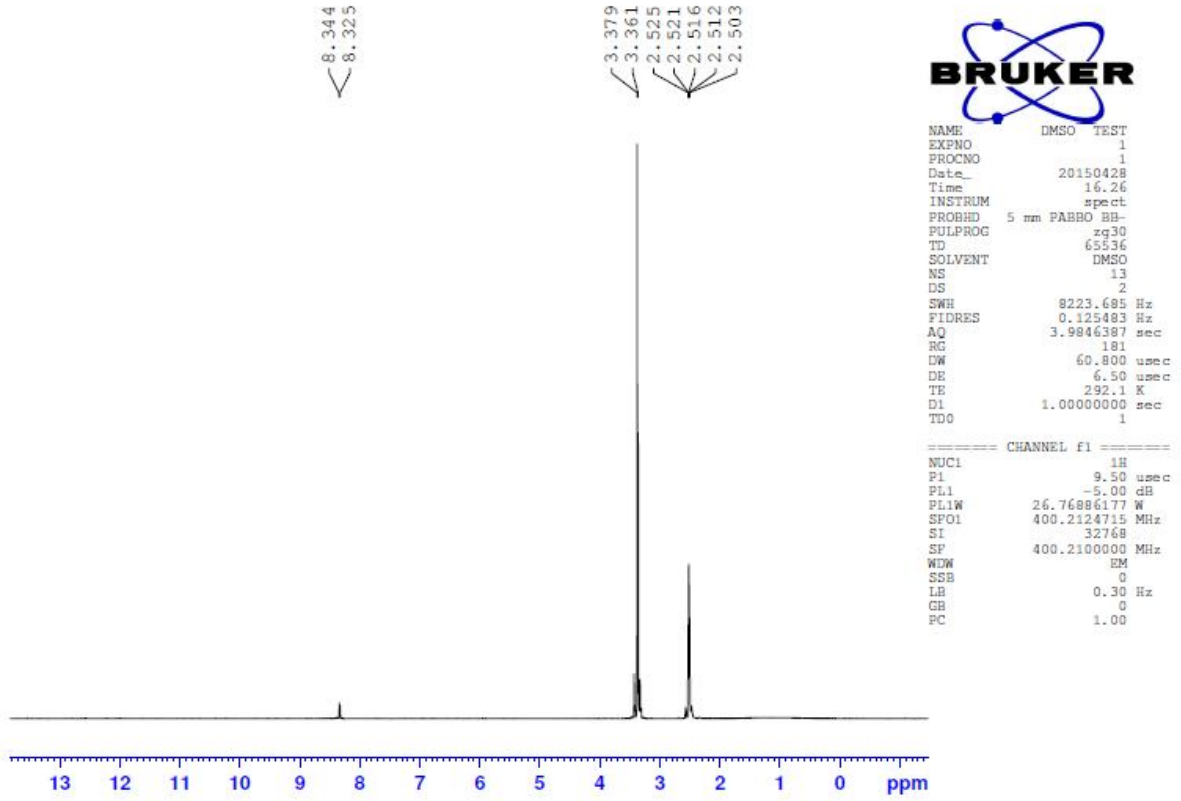
EK 5: 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiginin **3** IR spektrumu



EK 6: 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-(5,6-diaminopirimidin-2,4-diil)bis(oksi)] diftalosiyenin lutesyum(III) bileşiğinin 4 IR spektrumu



EK 7: ^1H -NMR spektrumu almada kullanılan DMSO- d_6 çözücüsünün ^1H -NMR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Elazığ'da doğdum. İlköğretim ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne girerek 2012 yılında lisans eğitimimi bitirdim. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimime başladım.

Ayşe AVCI