

**YENİ BİS-FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Kimyager Engin YILMAZ

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sinan SAYDAM**

OCAK-2015

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

**YENİ BİS-FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Yüksek Kimyager Engin YILMAZ

(00117202)

Anabilim Dalı: Kimya

Program: Anorganik Kimya

Danışman: Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Tezin enstitüye verildiği tarih: 06.01.2015

OCAK-2015

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

**YENİ BİS-FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Yüksek Kimyager Engin YILMAZ

(00117202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 6.01.2015

Tezin Savunulduğu Tarih: 30.01.2015

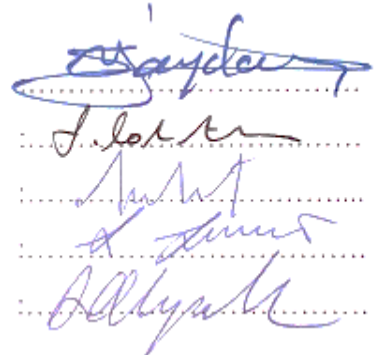
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sinan SAYDAM (F.Ü.)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ (Y.B.Ü.)

Prof. Dr. Mehmet KAYA (F.Ü.)

Prof. Dr. Süleyman SERVİ (F.Ü.)

Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ (F.Ü.)



OCAK-2015

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmanın seçiminde, planlanmasında, yürütülmesinde ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Sinan SAYDAM'a,

Tez çalışmalarım sırasında benden ilgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Alaattin ÇUKUROVALI'ya, Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye, NMR çekimlerindeki yardımları için Arş. Gör. İrfan ÇAPAN'a, Kenan KORAN'a,

Doktora çalışmamın yürütülmesi için FF.11.11 nolu proje dâhilinde maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Koordinasyon Birimi'ne,

Çalışmalarım esnasında manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim eşim Sema YILMAZ'a, oğlum Enes ve kızım Esma'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Engin YILMAZ

ELAZIĞ 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	XI
TABLOLARIN LİSTESİ.....	XV
KISALTMALAR.....	XVII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşikleri.....	1
1.1.1. Valans Bağ (VB) Teorisi	1
1.1.2. Kristal Alan (KA) Teorisi.....	3
1.1.3. Molekül Orbital (MO) Teorisi	9
1.1.4. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı	12
1.1.5. Koordinasyon Bileşiklerinde Yapı Tayin Metotları	12
1.1.6. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	13
1.2. Ftalosiyanınlar	14
1.2.1. Ftalosiyanınların Adlandırılması	15
1.2.2. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	17
1.2.3. Ftalosiyanınların Fiziksel Özellikleri	17
1.2.4. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....	19
1.2.5. Ftalosiyanınların Uygulama Alanları	22
1.2.5.1. Pigment ve Boyar Madde	22
1.2.5.2. Fotodinamik Terapi (PDT) ile Kanser Tedavisi	23
1.2.5.3. Elektrofotografi	24
1.2.5.4. Elektrokromik Görüntüleme.....	24
1.2.5.5. Kimyasal Sensör Yapımı	25
1.2.5.6. Non-lineer Optik Cihazlar	26
1.2.5.7. Optik Veri Depolama.....	26
1.2.5.8. Katalizör	27

1.2.5.9. Moleküler Yarı İletken	27
1.2.5.10. Sıvı Kristal	27
1.2.6. Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri	28
1.2.6.1. 2-Siyano Benzamitten Ftalosiyenin Sentezi	29
1.2.6.2. Ftalik Asit Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	29
1.2.6.3. Ftalik Anhidrit Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	30
1.2.6.4. Ftalimit Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	30
1.2.6.5. 1,3-Diiminoizindolin Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	31
1.2.6.6. Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	31
1.2.6.6.1. 3-Monosüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	32
1.2.6.6.2. 3,5-Disüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	33
1.2.6.6.3. 3,6-Disüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	34
1.2.6.6.4. 4-Monosüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	34
1.2.6.6.5. 4,5-Disüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	35
1.2.6.6.6. 3,4,5,6-Tetrasüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyenin Sentezi	36
1.2.6.7. 1,2-Dibrom Benzenden Ftalosiyenin Sentezi	36
1.2.6.8. Subftalosiyeninlerden Halka Büyümesi ile Ftalosiyenin Sentezi	37
1.2.6.9. Süperftalosiyeninlerden Halka Büzülmesi ile Ftalosiyenin Sentezi	37
1.2.6.10. Alkali Metal Ftalosiyeninlerden Ftalosiyenin Sentezi	38
1.2.7. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmaları	38
1.3. Top Tipi Bisftalosiyeninler ile İlgili Literatür Çalışmaları	40
2. MATERYAL VE METOT	46
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	46
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
2.3. Analiz Yöntemleri	46
2.4. Başlangıç Maddeleri ve Komplekslerinin Sentezi	47
2.4.1. 4-Nitroftalimit (2) Sentezi	47
2.4.2. 4-Nitroftalamit (3) Sentezi	47
2.4.3. 4-Nitroftalonitril (4) Sentezi	48
2.4.4. 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)difltalonitril (6) Bileşiğinin Sentezi	49
2.4.4.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyenin (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) Bileşiklerinin Sentezi	50
2.4.5. 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)difltalonitril (8) Bileşiğinin Sentezi	52

2.4.5.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyenin (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) Bileşiklerinin Sentezi	53
2.4.6. 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (10) Bileşiğinin Sentezi	55
2.4.6.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyenin (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) Bileşiklerinin Sentezi	56
2.4.7. 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)diftalonitril	
(12) Bileşiğinin Sentezi	58
2.4.7.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-	
sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyenin (12a, 12b, 12c, 12d, 12e)	
Bileşiklerinin Sentezi.....	59
2.4.8. 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (14) Bileşiğinin Sentezi	61
2.4.8.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyenin (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) Bileşiklerinin Sentezi	62
2.4.9. 4,4'-(2-tertiyerbütill-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) Bileşiğinin	
Sentezi.....	64
2.4.9.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütill-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyenin (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) Bileşiklerinin Sentezi	65
2.4.10. 4,4'-(2,5-ditertiyerbütill-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18) Bileşiğinin	
Sentezi.....	67
2.4.10.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditertiyerbütill-1,4-	
fenilendioksi)}]bis ftalosiyenin (18a, 18b, 18c, 18d, 18e)	
Bileşiklerinin Sentezi.....	68
2.5. Başarısız Olan Reaksiyonlar.....	70
3. KARAKTERİZASYON.....	71
3.1. 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (6) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	71
3.1.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyeninato dibakır(II) Kompleksinin (Cu ₂ Pc ₂ , 6a)	
Karakterizasyonu	72
3.1.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyeninato dikobalt(II) Kompleksinin (Co ₂ Pc ₂ , 6b)	
Karakterizasyonu	73
3.1.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyeninato diçinko(II) Kompleksinin (Zn ₂ Pc ₂ , 6c)	
Karakterizasyonu	74
3.1.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyeninato dinikel(II) Kompleksinin (Ni ₂ Pc ₂ , 6d)	
Karakterizasyonu	75
3.1.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyenin Bileşiğinin (H ₄ Pc ₂ , 6e) Karakterizasyonu	76
3.2. 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (8) Bileşiğinin Karakterizasyonu ...	77

3.2.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato dibakır(II) Kompleksinin (Cu ₂ Pc ₂ , 8a) Karakterizasyonu	78
3.2.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato dikobalt(II) Kompleksinin (Co ₂ Pc ₂ , 8b) Karakterizasyonu	79
3.2.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato diçinko (II) Kompleksinin (Zn ₂ Pc ₂ , 8c) Karakterizasyonu	80
3.2.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato dinikel (II) Kompleksinin (Ni ₂ Pc ₂ , 8d) Karakterizasyonu	81
3.2.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato Bileşiğinin (H ₄ Pc ₂ , 8e) Karakterizasyonu	82
3.3. 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)di ftalonitril (10) Bileşiğinin Karakterizasyonu	83
3.3.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato dibakır(II) Kompleksinin (Cu ₂ Pc ₂ , 10a) Karakterizasyonu	84
3.3.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato dikobalt (II) Kompleksinin (Co ₂ Pc ₂ , 10b) Karakterizasyonu	85
3.3.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato diçinko (II) Kompleksinin (Zn ₂ Pc ₂ , 10c) Karakterizasyonu	86
3.3.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato dinikel (II) Kompleksinin (Ni ₂ Pc ₂ , 10d) Karakterizasyonu	87
3.3.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanimato Bileşiğinin (H ₄ Pc ₂ , 10e) Karakterizasyonu.....	88
3.4. 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)di ftalonitril (12) Bileşiğinin Karakterizasyonu	89
3.4.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}] bisftalosiyanimato dibakır(II) Kompleksinin (Cu ₂ Pc ₂ , 12a) Karakterizasyonu	90
3.4.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}] bisftalosiyanimato dikobalt (II) Kompleksinin (Co ₂ Pc ₂ , 12b) Karakterizasyonu.....	91
3.4.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}] bisftalosiyanimato diçinko (II) Kompleksinin (Zn ₂ Pc ₂ , 12c) Karakterizasyonu	92
3.4.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}] bisftalosiyanimato dinikel (II) Kompleksinin (Ni ₂ Pc ₂ , 12d) Karakterizasyonu.....	93

3.4.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyenin Bileşiminin (H ₄ Pc ₂ , 12e) Karakterizasyonu	94
3.5. 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (14) Bileşiminin Karakterizasyonu.....	95
3.5.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dibakır (II) Kompleksinin (Cu ₂ Pc ₂ , 14a) Karakterizasyonu	96
3.5.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dikobalt (II) Kompleksinin (Co ₂ Pc ₂ , 14b) Karakterizasyonu	97
3.5.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato diçinko (II) Kompleksinin (Zn ₂ Pc ₂ , 14c) Karakterizasyonu	98
3.5.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dinikel (II) Kompleksinin (Ni ₂ Pc ₂ , 14d) Karakterizasyonu	99
3.5.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin Bileşiminin (H ₄ Pc ₂ , 14e) Karakterizasyonu	100
3.6. 4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) Bileşiminin Karakterizasyonu	101
3.6.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dibakır(II) Kompleksinin (Cu ₂ Pc ₂ , 16a) Karakterizasyonu	102
3.6.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dikobalt (II) Kompleksinin (Co ₂ Pc ₂ , 16b) Karakterizasyonu	103
3.6.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato diçinko (II) Kompleksinin (Zn ₂ Pc ₂ , 16c) Karakterizasyonu	104
3.6.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dinikel (II) Kompleksinin (Ni ₂ Pc ₂ , 16d) Karakterizasyonu	105
3.6.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin Bileşiminin (H ₄ Pc ₂ , 16e) Karakterizasyonu	106
3.7. 4,4'-(2,5-di-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18) Bileşiminin Karakterizasyonu	107
3.7.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dibakır(II) Kompleksinin (Cu ₂ Pc ₂ , 18a) Karakterizasyonu	108
3.7.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dikobalt (II) Kompleksinin (Co ₂ Pc ₂ , 18b) Karakterizasyonu	109

3.7.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanınato diçinko (II) Kompleksinin (Zn ₂ Pc ₂ , 18c) Karakterizasyonu	110
3.7.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanınato dinikel (II) Kompleksinin (Ni ₂ Pc ₂ , 18d) Karakterizasyonu	111
3.7.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyanın Bileşğinin (H ₄ Pc ₂ , 18e) Karakterizasyonu	112
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	113
KAYNAKLAR.....	116
EKLER....	125

ÖZET

Ftalosiyeninler, dört iminoizindol biriminden oluşan $18-\pi$ elektron delokalizasyonuna sahip makrosiklik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin, sahip oldukları ilginç elektronik yapıları, termal kararlılıkları, fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle çeşitli teknolojik alanlarda uygulama potansiyelleri bulunmaktadır.

Bu çalışmada ftalimitten çıkılarak, 4-nitroftalonitril bileşiği sentezlendi. 2-metil hidrokinon, 2,3,5-trimetil hidrokinon, 2-klor hidrokinon, klor anilik asit, tetraklor hidrokinon, 2-tertiyerbütill hidrokinon, 2,5-ditertiyerbütill hidrokinon ile 4-nitroftalonitrilin reaksiyonu sonucu, 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril, 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril, 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril, 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)diftalonitril, 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril, 4,4'-(2-tertiyerbütill-1,4-fenilendioksi)diftalonitril, 4,4'-(2,5-ditertiyerbütill-1,4-fenilendioksi)diftalonitril, bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, erime noktası, FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı.

Yeni sentezlenmiş olan bu bileşiklerin, N,N'-Dimetilformamid (DMF) ve Agron atmosferi altında Co(II), Ni(II), Cu(II), ve Zn(II) asetat tuzları ile reaksiyonu sonucu metalli bisftalosiyenin kompleksleri ve DBU katalizörlüğünde ise metalsiz bisftalosiyenin bileşikler sentezlendi. Sentezlenmiş olan bu komplekslerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV/görünür bölge spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Komplekslerin, termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) ile araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, Bisftalosiyenin, Top tipi ftalosiyenin, Hidrokinon, Ftalonitril, Sentez, Makromolekül, Geçiş metal kompleksleri, Termal analiz.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW BIS-PHTHALOCYANINE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES

Phthalocyanines are macrocycle compounds having delocalized 18- π electron that are made of four iminoisoindol units. Due to the interesting electronic structures, thermal stabilities, physical and chemical properties, these compounds have application potentials in various technological areas.

In this work, first 4-nitrophthalonitrile compound was synthesized from phthalimide, followed by the reaction of 4-nitrophthalonitrile with 2-methyl hydroquinone, 2,3,5-trimethylhydroquinone, 2-chloro hydroquinone, chloranilic acid, tetrachlorohydroquinone, *tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 4,4'-(2-methyl-1,4-phenylene dioxy)diphthalonitrile, 4,4'-(2,3,5-trimethyl-1,4-phenylenedioxy)diphthalonitrile, 4,4'-(2-chloro-1,4-phenylenedioxy)diphthalonitrile, 4,4'-(2,5-dichloro-3,6-dioxo-1,4-cyclohexa diene-1,4-dioxy)diphthalonitrile, 4,4'-(tetrachloro-1,4-phenylenedioxy)diphthalonitrile, 4,4'-(2-*tert*-butyl-1,4-phenylenedioxy)diphthalonitrile, 4,4'-(2,5-di-*tert*-butyl-1,4-phenylenedioxy)diphthalonitrile compounds were synthesized. Structures of the synthesized compounds have been characterized by micro analysis, melting point, FT-IR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectroscopy.

Metal bisphthalocyanine complexes were obtained by using newly synthesized diphthalonitrile compounds with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) acetate salts in N,N'-Dimethylformamide (DMF) under Argon atmosphere. Metal free bisphthalocyanine compounds were also synthesized from these diphthalonitrile compounds by the catalysis of 1,8-Diazabisisklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) base in N,N'-Dimethylformamide (DMF) under Argon atmosphere. Analysis of the phthalocyanine compounds were performed by micro analysis, FT-IR and UV/visible spectroscopic techniques. Thermal behaviour of the complexes were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and differencial thermal analysis (DTA) methods.

Key words: Phthalocyanine, Bisphthalocyanine, Ball type phthalocyanine, Hydroquinone, Phthalonitrile, Synthesis, Macromolecule, Transition metal complexes, Thermal analysis

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmeleri: a) Yalıtılmış atomda, b) Küresel alanda, c) Oktahedral alanda.	5
Şekil 1.2. Merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmeleri: a) Yalıtılmış atomda, b) Küresel alanda, c) Tetrahedral alanda.	6
Şekil 1.3. Oktahedral (a,b) ve tetrahedral (c) komplekslerde kuvvetli ya da zayıf alan haline göre merkez atomuna ait d orbitallerinde bulunan elektron dizilişleri.	7
Şekil 1.4. Oktahedral yapıdan karedüzlem yapıya geçişte enerji düzeylerinin değişimi; a) Hiçbir alanın olmadığı yalıtılmış atomda, b) Küresel alanda c) oktahedral alanda, d) tetragonal uzama, e) karedüzlem alana geçiş, z eksenine yönündeki ligantların uzaklaşması ve z^2 orbitalinin enerji seviyesinin düşmesi.	8
Şekil 1.5. Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal-ligand etkileşimi: a) (KA) teorisine göre, b) (MO) teorisine göre.....	9
Şekil 1.6. (KA) teorisi ile (MO) teorisi arasındaki ilişki.....	10
Şekil 1.7. (MO) teorisine göre oktahedral bir komplekste çeşitli orbitallerin kalitatif enerji seviyeleri	11
Şekil 1.8. Süstitüe olmamış a) metallsiz ftalosiyanın, b) metalli ftalosiyanın	15
Şekil 1.9. Ftalosiyanınların adlandırılması	16
Şekil 1.10. Süstitüe olmamış CuPc'nin a) α -formu, b) β -formundaki kristal yapıları	18
Şekil 1.11. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı a) Kare düzlem (dört koordinasyonlu), b) Kare piramit (beş koordinasyonlu), c) Oktahedral (altı koordinasyonlu), d) Sekiz koordinasyonlu (Sandviç tipi)	19
Şekil 1.12. Metallsiz ftalosiyanın bileşikleri için örnek UV/görünür bölge spektrumu	20
Şekil 1.13. Metalli ftalosiyanın kompleksleri için örnek UV/görünür bölge spektrumu	20

Şekil 1.14. UV/görünür bölgedeki enerji seviyelerine ait elektronik geçişler (Q ve B bantları) ile liganttan metale (LMCT) ve metalden liganta (MLCT) yük transfer geçiş bantları	21
Şekil 1.15. Bakır ftalosiyanin pigmentleri.....	22
Şekil 1.16. LnPc ₂ kompleksinin elektrokromik dönüşümleri.....	24
Şekil 1.17. a) Okta sübstitüe, b) tetra sübstitüe Lutesyum bisftalosiyanin kompleksleri	25
Şekil 1.18. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri	28
Şekil 1.19. 2-siyano benzamitten ftalosiyanin sentezi	29
Şekil 1.20. Ftalik asit türevlerinden ftalosiyanin sentezi	29
Şekil 1.21. Ftalik anhidrit türevlerinden ftalosiyanin sentezi.....	30
Şekil 1.22. Ftalimit türevlerinden ftalosiyanin sentezi.....	30
Şekil 1.23. 1,3-diiminoizindolin türevlerinden ftalosiyanin sentezi	31
Şekil 1.24. Ftalonitril türevlerinden metalsiz ftalosiyanin sentezi	32
Şekil 1.25. 3-monosübstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi	32
Şekil 1.26. 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin dört farklı yapı izomerleri	33
Şekil 1.27. 3,5-disübstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi.....	33
Şekil 1.28. 3,6-disübstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi	34
Şekil 1.29. 4-monosübstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi	34
Şekil 1.30. 2,3-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin dört farklı yapı izomerleri	35
Şekil 1.31. 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi	35
Şekil 1.32. 3,4,5,6-tetrasübstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi	36
Şekil 1.33. 1,2-Dibrombenzenden ftalosiyanin sentezi.....	36
Şekil 1.34. Subftalosiyaninlerden halka genişlemesi ile asimetrik metalsiz ftalosiyanin sentezi	37
Şekil 1.35. Süperftalosiyaninlerden halka büzülmesi ile MPc sentezi.....	37
Şekil 1.36. Alkali metal ftalosiyaninlerden metalli ftalosiyanin sentezi.....	38
Şekil 1. 37. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler sentezlenirken izole edilebilmiş ara ürünler	39
Şekil 1.38. Metalli ftalosiyaninlerin muhtemel oluşum mekanizması	39
Şekil 1.39. Dört fenolftalein ünitesi içeren top tipi ftalosiyaninlerin sentezi.....	40
Şekil 1.40. Dört crown eter bulunduran bis-ftalosiyanin komplekslerinin sentezi	41

Şekil 1.41. 4,4'-isopropiliden dioksidifenil köprülü bisftalosiyenin ve kofasial bisftalosiyenin (Zn, Co) komplekslerinin sentezi	42
Şekil 1.42. [2',10',16',24'-tetrakis{(4,4-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilden))bisftalosiyenato-dibakır(II)}] kompleksinin sentezi	43
Şekil 1.43. 1a,8b-dihidronafto[b]naftofuro[3,2-d]furan-7,10-diol'den mono nükleer Zn(II), Co(II) ftalosiyenin ve top tipi binükleer Zn(II), Co(II) bisftalosiyenin komplekslerinin sentezi.....	44
Şekil 1.44. Yeni top tipi dinükleer metalli ftalosiyenler	45
Şekil 1.45. Top tipi kobalt ftalosiyenin kompleksinin dönüşümlü voltamogramı	45
Şekil 2.1. 4-Nitroftalimit (2) sentezi	47
Şekil 2.2. 4-Nitroftalamit (3) sentezi.....	48
Şekil 2.3. 4-Nitroftalonitril (4) sentezi	48
Şekil 2.4. 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (6) bileşiğinin sentezi	49
Şekil 2.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyenin (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) bileşiklerinin sentezi	50
Şekil 2.6. 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (8) bileşiğinin sentezi	52
Şekil 2.7. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyenin (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) bileşiklerinin sentezi	53
Şekil 2.8. 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (10) bileşiğinin sentezi.....	55
Şekil 2.9. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyenin (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) bileşiklerinin sentezi.....	56
Şekil 2.10. 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi) diftalonitril (12) bileşiğinin sentezi	58
Şekil 2.11. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyenin (12a, 12b, 12c, 12d, 12e) bileşiklerinin sentezi	59
Şekil 2.12. 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (14) bileşiğinin sentezi	61
Şekil 2.13. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}] bisftalosiyenin (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) bileşiklerinin sentezi.....	62
Şekil 2.14. 4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) bileşiğinin sentezi	64

Şekil 2.15. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyanın (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) bileşiklerinin sentezi.....	65
Şekil 2.16. 4,4'-(2,5-ditersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18) bileşiğinin	
sentezi	67
Şekil 2.17. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]	
bisftalosiyanın (18a, 18b, 18c, 18d, 18e) bileşiklerinin sentezi.....	68
Şekil 3.1. (6) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması	71
Şekil 3.2. (8) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması	77
Şekil 3.3. (10) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması	83
Şekil 3.4. (12) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması	89
Şekil 3.5. (14) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması	95
Şekil 3.6. (16) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması	101
Şekil 3.7. (18) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması	107

TABLoların LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Bazı geometrik yapılar ve hibritleşme türleri	2
Tablo 2.1. (6) Bileşiğı ve (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları.....	51
Tablo 2.2. (6) Bileşiğı ve (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri.....	51
Tablo 2.3. (8) Bileşiğı ve (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları.....	54
Tablo 2.4. (8) Bileşiğı ve (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri.....	54
Tablo 2.5. (10) Bileşiğı ve (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları.....	57
Tablo 2.6. (10) Bileşiğı ve (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri.....	57
Tablo 2.7. (12) Bileşiğı ve (12a, 12b, 12c, 12d, 12e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları.....	60
Tablo 2.8. (12) Bileşiğı ve (12a, 12b, 12c, 12d, 12e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri.....	60
Tablo 2.9. (14) Bileşiğı ve (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları.....	63
Tablo 2.10. (14) Bileşiğı ve (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri.....	63
Tablo 2.11. (16) Bileşiğı ve (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları.....	66
Tablo 2.12. (16) Bileşiğı ve (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri.....	66

Tablo 2.13. (18) Bileşiği ve (18a, 18b, 18c, 18d, 18e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları.....	69
Tablo 2.14. (18) Bileşiği ve (18a, 18b, 18c, 18d, 18e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri.....	69
Tablo 4.1. Yapısında farklı süstitüent bulunduran hidrokinon bileşikleri (5, 7, 9, 11, 13, 15 ,17), 4-nitroftalonitril (4) ve diftalonitril bileşiklerinin (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) erime noktaları.....	113

KISALTMALAR

(VB)	: Valans Bağ
(KA)	: Kristal Alan
(MO)	: Molekül Orbital
KAYE	: Kristal Alan Yarılma Enerjisi
Å	: Angstrom
D	: Debye
Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
CuPc	: Bakır Ftalosiyenin
Cu ₂ Pc ₂	: Bakır Bisftalosiyenin
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
Co ₂ Pc ₂	: Kobalt Bisftalosiyenin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
Zn ₂ Pc ₂	: Çinko Bisftalosiyenin
NiPc	: Nikel Ftalosiyenin
Ni ₂ Pc ₂	: Nikel Bisftalosiyenin
Li ₂ Pc	: Dilitiyum Ftalosiyenin
LnPc ₂	: Lantan Bisftalosiyenin
LuPc ₂	: Lutesyum Bisftalosiyenin
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
H ₄ Pc ₂	: Metalsiz Bisftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik Terapi
DMF	: Dimetil formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DBN	: 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
THF	: Tetrahidro furan
KBr	: Potasyum bromür
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans

FT-IR	: Fourier Transform İnfrared
UV/Vis	: Ultraviyole/Görünür bölge
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E.N.	: Erime Noktası
$^1\text{O}_2$	: Singlet Oksijen
(1)	: Ftalimit
(2)	: 4-Nitroftalimit
(3)	: 4-Nitroftalamit
(4)	: 4-Nitroftalonitril
(5)	: 2-metil hidrokinon
(6)	: 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril
(6a)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato dibakır(II) kompleksi
(6b)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato dikobalt(II) kompleksi
(6c)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato diçinko(II) kompleksi
(6d)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato dinikel(II) kompleksi
(6e)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyanin bileşiği
(7)	: 2,3,5-trimetil hidrokinon
(8)	: 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril
(8a)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato dibakır(II) kompleksi
(8b)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato dikobalt(II) kompleksi
(8c)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato diçinko (II) kompleksi
(8d)	: 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyaninato dinikel (II) kompleksi

- (8e) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin bileşiği
- (9) : 2-klor hidrokinon
- (10) : 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)difaloniitril
- (10a) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dibakır (II) kompleksi
- (10b) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dikobalt (II) kompleksi
- (10c) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato diçinko (II) kompleksi
- (10d) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dinikel (II) kompleksi
- (10e) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin bileşiği
- (11) : klor anilikasit
- (12) : 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)difaloniitril
- (12a) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyeninato dibakır(II) kompleksi
- (12b) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyeninato dikobalt (II) kompleksi
- (12c) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyeninato diçinko (II) kompleksi
- (12d) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyeninato dinikel (II) kompleksi
- (12e) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyenin bileşiği
- (13) : tetraklor hidrokinon
- (14) : 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)difaloniitril
- (14a) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dibakır (II) kompleksi
- (14b) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dikobalt (II) kompleksi

- (14c) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato diçinko (II) kompleksi
- (14d) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato dinikel (II) kompleksi
- (14e) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanim bileşiği
- (15) : tersiyerbütıl hidrokinon
- (16) : 4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)diftalonitrıl
- (16a) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato dibakır(II) kompleksi
- (16b) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato dikobalt (II) kompleksi
- (16c) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato diçinko (II) kompleksi
- (16d) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato dinikel (II) kompleksi
- (16e) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanim bileşiği
- (17) : 2,5-ditersiyerbütıl hidrokinon
- (18) : 4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)diftalonitrıl
- (18a) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato dibakır(II) kompleksi
- (18b) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato dikobalt (II) kompleksi
- (18c) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato diçinko (II) kompleksi
- (18d) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanimato dinikel (II) kompleksi
- (18e) : 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis
ftalosiyanim bileşiği

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Geçiş metal katyonlarının, ligant adı verilen ve üzerinde elektron fazlalığı bulunduran nötr ya da eksi yüklü değişik sayıda atom veya molekülle çevrelendiği bileşiklere Koordinasyon Bileşikleri denir. Koordinasyon bileşikleri kompleks olarak da adlandırılır. Tarihteki kayıtlara göre bilinen ilk koordinasyon bileşiği, ressam boyası yapan Diesbach tarafından bulunmuş olan ve prusya mavisi olarak adlandırılan ($KFe[Fe(CN)_6]$)'dır. Bu bileşiğin elde edildiği 18. yüzyılın başlarında koordinasyon kimyası bilinmemekle beraber bu zaman diliminde kimyaya katyonların sadece valans sayısı kadar bağ yapabileceğini savunan valans teorisi egemendi. Bu fikir koordinasyon kimyasının gelişmesini yıllarca engellemiş, ancak organik kimyanın gelişmesine de yardımcı olmuştur [1].

Koordinasyon kimyasını, valans teorisinin etkisinden kurtaran ilk bilim insanı olan Alfred Werner 1893 yılında kendi adıyla anılan bir teori sunmuş, fakat bu teori o zamanki bilim adamlarınca yaklaşık 20 yıl kabul görmemiştir. Werner, 1911 yılında teorisi ile ilgili bazı koordinasyon bileşiklerinin varlığını ispatlayınca koordinasyon kimyası merak uyandırmaya başlamış ve çalışmalarından dolayı Alfred Werner'e 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir. Werner teorisi, koordinasyon kimyası alanında hızlı gelişmelerin meydana gelmesini sağlamıştır [1].

1913 yılından sonra kimyasal bağların aydınlatılması için birtakım teoriler önerilmiştir. Bu teoriler, Valans Bağ (VB) Teorisi, Kristal Alan (KA) Teorisi ve Molekül Orbital (MO) Teorisi'dir [1].

1.1.1. Valans Bağ (VB) Teorisi

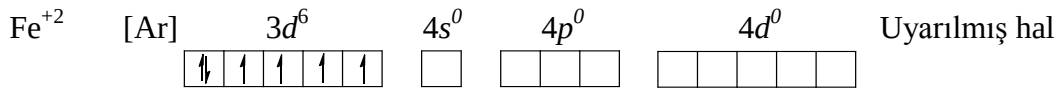
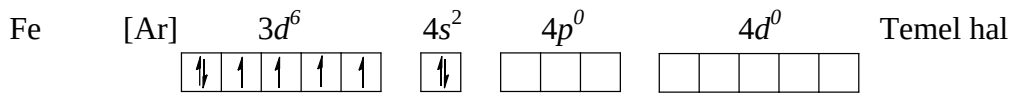
Valans Bağ (VB) Teorisi, 1931 yılında Linus Pauling tarafından önerilmiştir. Bu teoriye göre merkez atomu uygun enerjili boş orbital bulundurduğu için lewis asidi, ligantlar ise ortaklanmamış elektron çifti taşıdığı için lewis bazı gibi davranırlar. Bunun sonucu merkez atomu ile ligantlar arasında elektron ortaklaşa kullanılması sonucu kovalent bağlar oluşur. Kovalent bağlar oluşurken ortaklaşa kullanılan elektron çiftlerinin ligantlardan geldiği varsayıldığı için oluşan kovalent bağlar "koordine kovalent bağ" olarak

adlandırılmıştır. Bunun yanı sıra farklı sayıda ligandların etkisinde kalan merkez atomunda molekül geometrisini belirleyen birtakım hibrit orbitallerinin oluştuğu varsayılmıştır. Bazı geometrik yapıları açıklayabilmek için önerilen hibritleşmeler ve bu geometrik yapılara uyan koordinasyon bileşiği örnekleri Tablo 1.1’de verilmiştir [2].

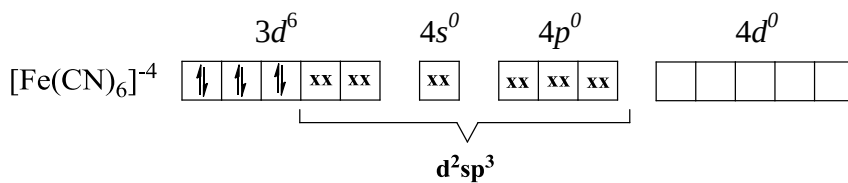
Tablo 1.1. Bazı geometrik yapılar ve hibritleşme türleri [2].

Koordinasyon Sayısı	Geometri	Hibritleşme Türü	Örnek
2	doğrusal	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	düzlem üçgen	sp^2	$[\text{HgI}_3]^-$
4	tetrahedral	sp^3	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
4	karedüzlem	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$
5	üçgen çift piramit	dsp^3	$[\text{CuCl}_5]^{-3}$
5	karepiramit	dsp^3	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$
6	oktahedral	d^2sp^3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$

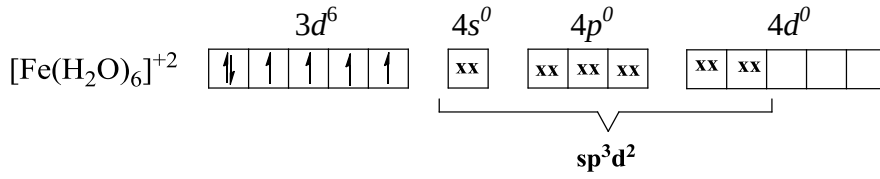
Örneğin, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ ve $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ komplekslerine valans bağ teorisini uygulayalım. Her iki kompleksde de demirin değeri $+2$ ’dir. Yapılan magnetik süsseptibilite ölçümleri $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ kompleksinin diamanyetik, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ kompleksinin ise paramanyetik olduğunu göstermiştir. Her iki kompleksin yapısı (VB) teorisine göre açıklanabilir. Demirin, temel ve uyarılmış haldeki elektronik yapısı aşağıdaki şekildedir.



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ kompleksinin elektron yapısını (VB) teorisi aşağıdaki şekilde açıklamaktadır.



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ kompleksinin elektron yapısını ise (VB) teorisi aşağıdaki şekilde açıklamıştır.



(VB) teorisi, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ ve $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ komplekslerinin yapıları arasında bir ayırım yapabilmek için, düşük spinli $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ kompleksine iç orbital kompleksi, yüksek spinli $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ kompleksine ise dış orbital kompleksi ifadelerini kullanmıştır. Bunun yanı sıra dış orbital kompleksinde bağların daha çok iyonik ağırlıklı olduğu, iç orbital kompleksinde ise bağların daha çok kovalent ağırlıklı olduğu varsayılmıştır [2].

(VB) teorisi, koordinasyon bileşiklerindeki kimyasal bağların açıklanmasında uzun yıllar kullanılmış olmasına rağmen, bu teorinin zamanla ortaya çıkan yetersiz yönleri olmuştur. Bunlar şu şekilde özetlenebilir:

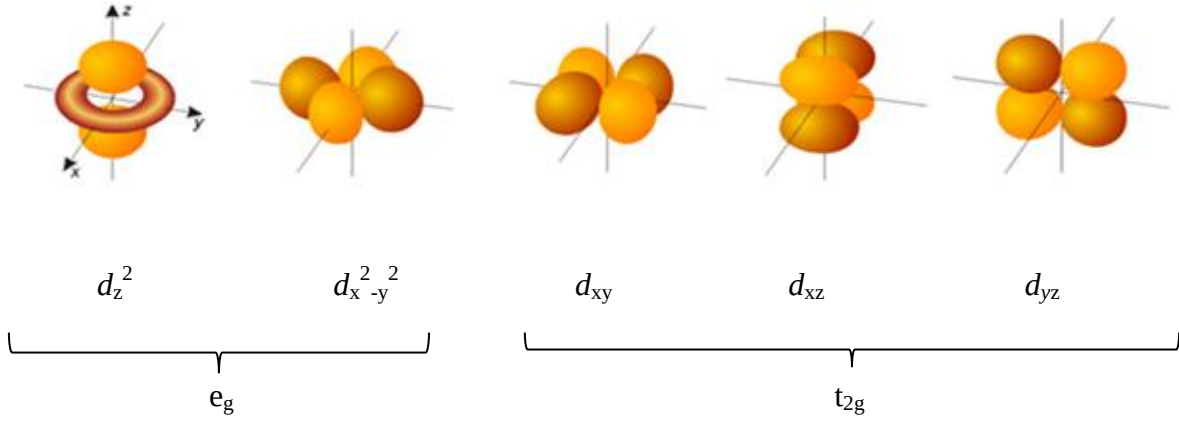
1. (VB) teorisi, komplekslerin geometrisini belirlerken manyetik özelliklere çok önem verir. Ancak sadece manyetik özelliklerden yola çıkılarak kompleks geometrisi her zaman kesin olarak belirlenemez.
2. (VB) teorisinde kullanılan dış orbital kompleksi ve bu komplekslerde bağların iyonik ağırlıklı olması gibi ifadeler açıklanması zor olan kavramlardır.
3. (VB) teorisi, enerji düzeyleri ve elektronik uyarılmaları açıklayamadığı için komplekslerin karakteristik özelliklerinden olan renkleri ve spektroskopik özellikleri hakkında hiçbir açıklaması yoktur.

1.1.2. Kristal Alan (KA) Teorisi

(KA) teorisi, 1929 yılında H. Bethe tarafından önerilmiş olup 1950 yılına kadar gerekli ilgiyi görmemiştir. (KA) teorisi, merkez atomu çevresindeki ligantları noktasal eksi yükler olarak ve merkez atomu ile ligantlar arasındaki etkileşimi de sadece elektrostatik etkileşim olarak kabul eder. Bilim adamları 1950 yılından sonra koordinasyon bileşiklerinin spektroskopik ve yapı özelliklerini açıklayabilmek için (KA) teorisini kullanmaya başlamışlardır.

Koordinasyon bileşiklerinde bulunan merkez atomunda eş enerjili beş tane d orbitali vardır. Bu orbitaller koordinat eksenini boyunca yönelmiş olan e_g simetrlili (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$)

orbitalleri ve koordinat eksenlerinin açışortayları boyunca yönelmiş olan t_{2g} simetrlili (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitalleridir.

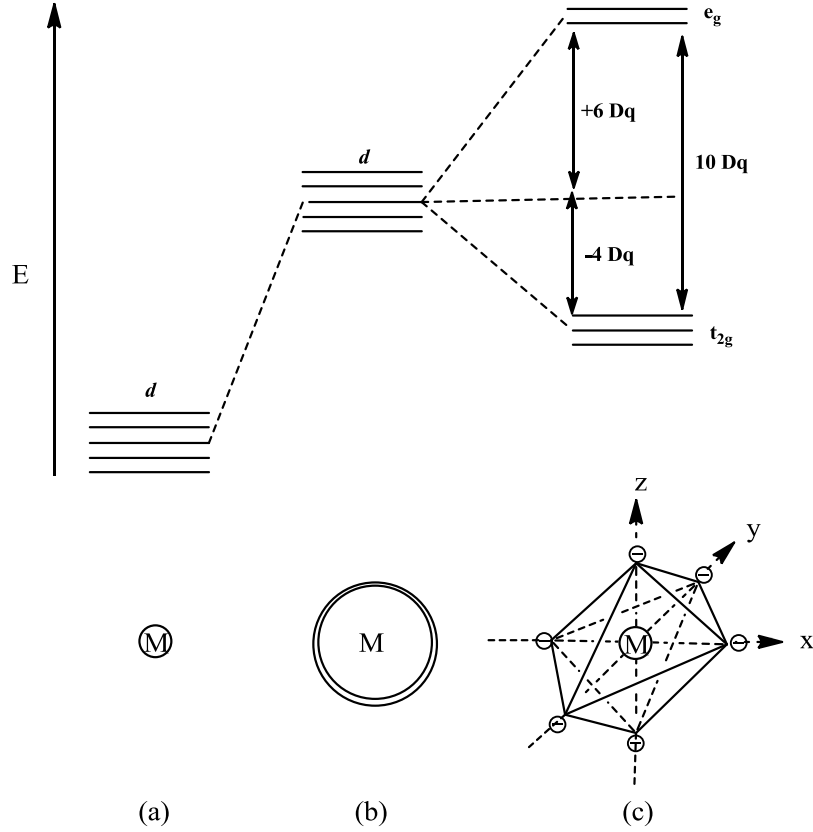


Yalıtılmış bir geçiş metali atomundaki beş d orbitali eş enerjili olarak birarada bulunur (Şekil 1.1a). Metal atomu, sonsuz sayıda noktasal eksi yükün bulunduğu küresel bir elektrik alanı içerisine bırakılırsa (Şekil 1.1b), elektrik alanının itmesinden etkilenen d orbitallerinin enerjisi yükselir. Beş d orbitali de bu durumdan eşit şekilde etkilenir ancak küresel elektrik alandaki bu d orbitallerinin eş enerjili olma özelliği bozulmaz [2].

(KA) teorisine göre, merkez atomunun d orbitallerinde bulunan elektronlar ile eksi yüklerin (ligantların) oluşturduğu elektrik alanı arasındaki itme, d orbitallerinin enerjilerini etkileyerek e_g ve t_{2g} simetrlili d orbitallerinin enerjisinin farklılaşmasına sebep olur.

Oktahedral komplekslerde koordinasyon sayısı altıdır. Bu komplekslerde, merkez atomu düzgün sekizyüzlü yapının merkezinde, altı ligant ise düzgün sekizyüzlü yapının köşelerindedir (Şekil 1.1c). Merkez atomunun d orbitalleri, x , y , z eksenleri üzerinden yaklaşan ligantlardan farklı etkilenir ve d orbitallerinin birbirine göre bağıl enerjileri değişir. Ligantlar koordinat eksenleri üzerinden yaklaştığı için koordinat eksenleri doğrultusunda bulunan e_g orbitalleri, elektrik alandan daha fazla etkilenir ve bu orbitallerin enerjileri ortalamaya oranla daha fazla yükselir. Koordinat eksenlerinin açışortayları boyunca yönelmiş olan t_{2g} orbitalleri ise, oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de ortalama enerjiden daha düşük olur. Bunun sonucunda d orbitalleri, oktahedral alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkına kristal alan yarıлма enerjisi (KAYE)

denir ve $10Dq$ olarak ifade edilir. d orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden e_g orbitallerindeki enerji artışının, t_{2g} orbitallerindeki enerji azalmasına eşit olması gerekir. Bu nedenle, e_g orbitallerindeki enerji artışı $+6Dq$, t_{2g} orbitallerindeki enerji azalması da $-4Dq$ kadar olur [2].

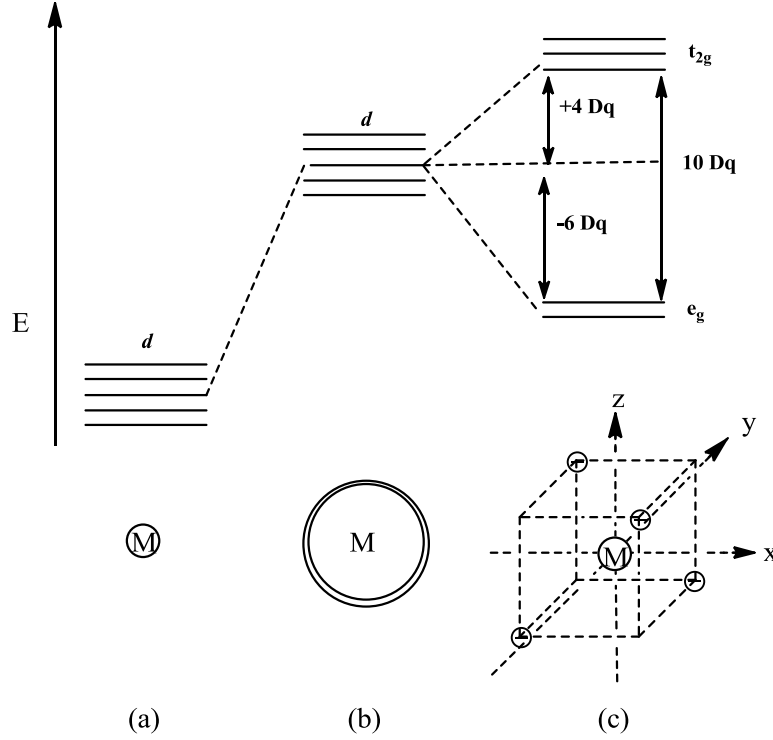


Şekil 1.1. Merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmeleri: a) Yalıtılmış atomda, b) Küresel alanda, c) Oktahedral alanda [2].

Tetrahedral komplekslerde koordinasyon sayısı dördür. Bir küpün merkezine metal atomu ardışık dört köşesinde dört ligant yerleştirilerek tetrahedral yapı elde edilebilir (Şekil 1.2c). Tetrahedral geometri d orbitallerinin ligantlardan fazla etkilenmesine imkân vermez. Bu nedenle tetrahedral kristal alan yarılması oktahedral kristal alan yarılmasından daha zayıftır.

Merkez atomu küpün merkezine yerleştirilir, koordinat eksenlerinin de küpün yüzey merkezlerinden geçtiği düşünülürse, hiçbir d orbitali ligantlardan doğrudan etkileşemez. Ancak t_{2g} orbitalleri ligantlara e_g orbitallerinden daha yakındır ve t_{2g} orbitalleri ligantlardan daha fazla etkilenerek enerjileri yükselir. e_g orbitalleri ise ligantlardan daha az etkilenerek

enerjileri düşer. Merkez atomu tetrahedral alana girdiğinde, t_{2g} orbitallerinin enerjisi $+4Dq$ kadar yükselirken, e_g orbitallerinin enerjisi de $-6Dq$ kadar azalır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmeleri: a) Yalıtılmış atomda, b) Küresel alanda, c) Tetrahedral alanda [2].

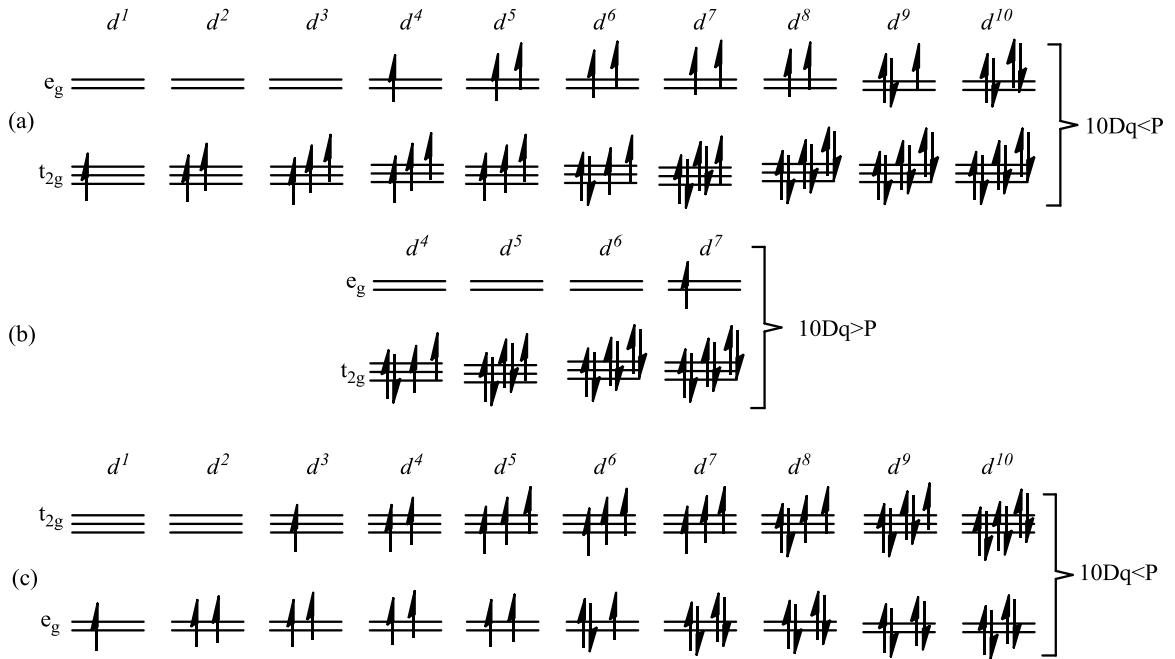
Aynı orbitale bir elektronun ters spinli ikinci bir elektron olarak yerleşebilmesi için gerekli olan enerjiye eşleşme enerjisi adı verilir ve P sembolü ile gösterilir. Bir orbitale ters spinle de olsa ikinci bir elektron yerleştirilmesi eşleşme enerjisi kadar enerji gerektirir.

Şekil 1.3a’da verilen d^4 merkez atomuna sahip oktahedral komplekslerde kristal alan yarılmaya enerjisinin eşleşme enerjisinden küçük olması durumunda ($10Dq < P$) d orbitallerinde bulunan dördüncü elektron eşleşmeden yüksek enerjili e_g orbitallerinden birine yerleşir. Çok sayıda eşleşmemiş elektron bulundurduğundan ($10Dq < P$) haline zayıf alan hali ya da yüksek spinli hal denir. Örneğin; F^- , H_2O gibi zayıf ligantlar zayıf elektriksel alan oluştururlar ve d orbitallerini daha az yarararak daha küçük $10Dq$ ’lu kompleksler verirler. Bu tür komplekslere zayıf alan kompleksi denir.

Şekil 1.3b’de verilen d^4 merkez atomuna sahip oktahedral komplekslerde kristal alan yarılmaya enerjisinin, eşleşme enerjisinden büyük olması durumunda ($10Dq > P$) merkez atomunun d orbitallerinde bulunan dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden

birine ikinci elektron olarak yerleşir. Az sayıda eşleşmemiş elektron bulundurduğundan ($10Dq > P$) olması haline kuvvetli alan hali ya da düşük spinli hal denir. Örneğin; CN^- , NH_3 gibi kuvvetli ligantlar kuvvetli elektriksel alan oluştururlar ve daha büyük $10Dq$ 'lu kompleksler verirler. Bu tür komplekslere de kuvvetli alan kompleksi denir [2, 3].

Oktahedral komplekslerde hem kuvvetli alan hem de zayıf alan hali gözlenebilirken (Şekil 1.3a, b), tetrahedral komplekslerde sadece zayıf alan hali (Şekil 1.3c) gözlenir [2].

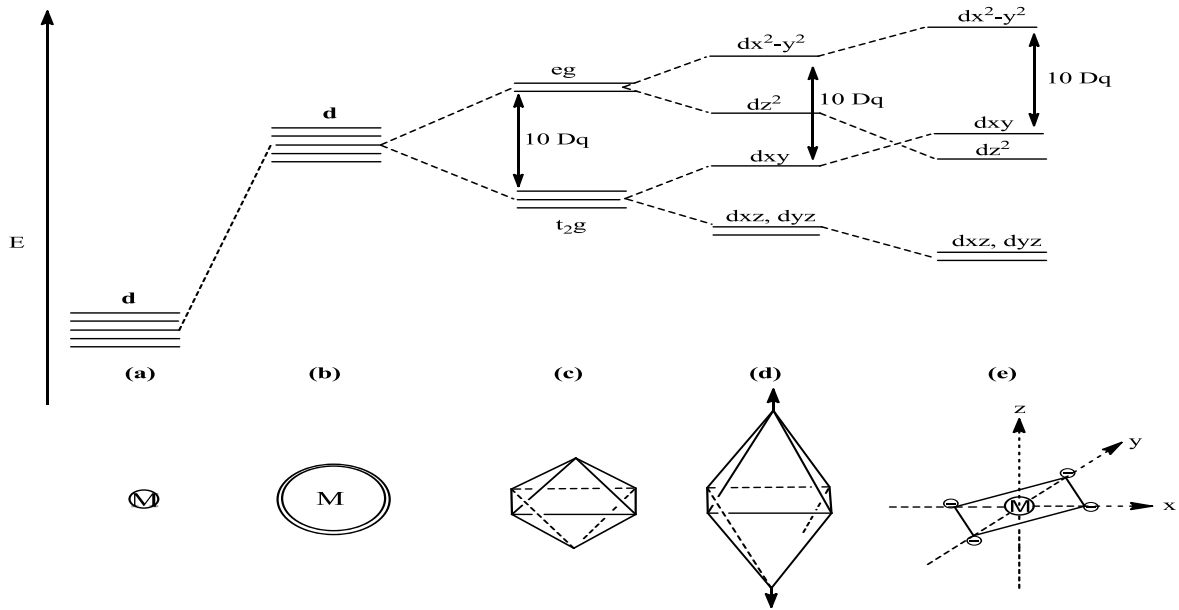


Şekil 1.3. Oktahedral (a,b) ve tetrahedral (c) komplekslerde kuvvetli ya da zayıf alan haline göre merkez atomuna ait d orbitallerinde bulunan elektron dizilişleri [2].

Karedüzlem komplekslerde koordinasyon sayısı dördür. Merkez atomu koordinat sisteminin merkezine, ligantlar x ve y düzlemine yerleştirilirse kare düzlem yapı elde edilmiş olur (Şekil 1.4e). x ve y eksenleri üzerinden bulunan dört ligant karşılıklı olarak merkez atomuna yaklaşırsa $d_{x^2-y^2}$ orbitali bu durumdan en fazla etkilenir ve enerjisi artarak en yüksek enerjili orbital olur. d_{xy} orbitalinin dilimleri x ve y eksenlerinin açışortayları üzerinde olduğu için ligantların yaklaşmasından bu orbital ikinci derecede etkilenir ve enerjisi $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden $10Dq$ kadar düşük, küresel alandaki ortalama enerji düzeyinden daha büyük olur. d_z^2 orbitali ise, ligantlardan sadece x ve y düzleminde bulunan kuşağından dolayı üçüncü derecede etkilenir ve enerjisi ortalama enerji düzeyinden daha

düşük bir enerjiye sahip olur. d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin xy düzleminde elektron yoğunluğu olmadığı için ligantlardan en az derecede etkilenir ve iki eş enerjili orbitalleri oluşturur [3].

Oktahedral bir komplekste z eksenini doğrultusunda bulunan ligantlar merkez atomundan biraz uzaklaştırıldığında tetragonal (Şekil 1.4d), daha fazla uzaklaştırıldığında ise karedüzlem yapı (Şekil 1.4e) oluşur. Bundan dolayı (KA) teorisi, karedüzlem yapıyı yeni bir yapı değil tetragonal yapının sınır hali olarak açıklar [1].



Şekil 1.4. Oktahedral yapıdan karedüzlem yapıya geçişte enerji düzeylerinin değişimi; a) Hiçbir alanın olmadığı yalıtılmış atomda, b) Küresel alanda c) oktahedral alanda, d) tetragonal uzama, e) karedüzlem alana geçiş, z eksenini yöündeki ligantların uzaklaşması ve d_z^2 orbitalinin enerjisinin düşmesi [2].

(KA) teorisinde (VB) teorisi gibi açıklamada yetersiz kaldığı yönleri bulunmaktadır. Bu yetersizliklerin başında ligantların birer noktasal eksi yük olarak kabul edilmesi gelmektedir. Ligantlar sadece noktasal eksi yükler değildir. Belirli bir hacme sahip iyon veya moleküllerdir.

Sadece elektrostatik etkileşmenin olduğu öngörülen (KA) teorisine göre, spektrokimyasal seride negatif yüklü ligantların (OH^-), nötral moleküllerden (H_2O) daha kuvvetli kristal alan oluşturması gerekir. Oysa H_2O ligantı OH^- ve diğer birçok negatif yüklü liganttan (I^- , Br^- , S^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^-) daha kuvvetli kristal alan oluşturur. Kısacası spektrokimyasal seri sadece elektrostatik yaklaşımla açıklanamamaktadır.

Kristal alan teorisi, merkez atomu ile ligantlar arasındaki π etkileşimini kabul etmemekte ve metalden liganda ya da liganttan metale yük transferi ile ilgili spektrumların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır [2, 3].

1.1.3. Molekül Orbital (MO) Teorisi

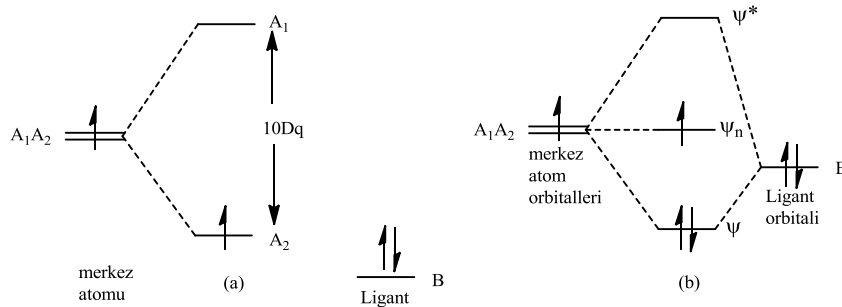
(MO) teorisi, (KA) teorisinin dikkate almadığı merkez atomu (metal atomu) ve ligantlara ait olan atom orbitalleri arasındaki örtüşmeleri de dikkate alarak (KA) teorisinin açıklamada yetersiz kaldığı yönleri giderebilmekte ve koordinasyon bileşiklerinin yapılarını daha detaylı olarak açıklayabilmektedir.

(MO) teorisi, moleküllerde de tıpkı atomlarda olduğu gibi orbitaller bulunduğunu savunur. (MO) teorisine göre, bu orbitallere molekül orbitali denir. Buna göre bir molekülde üç tür molekül orbitali bulunabilir:

1. Bağ orbitalleri (ψ),
2. Karşı (anti) bağ orbitalleri (ψ^*),
3. Bağ yapmayan orbitaller (ψ_n).

Basit bir örnek üzerinde hem molekül orbitallerini, hem de (MO) teorisi ve (KA) teorisinin karşılaştırmasını yapalım. Örneğin, AB gibi bir molekülde A atomunu merkez atomu ve B atomunuda ligant olarak düşünelim. A atomunun 2 tane sp hibrit orbitali ve bu orbitallerde tek elektronu bulunsun. B atomunun ise tek orbitali ve bu orbitalde iki elektronu olsun.

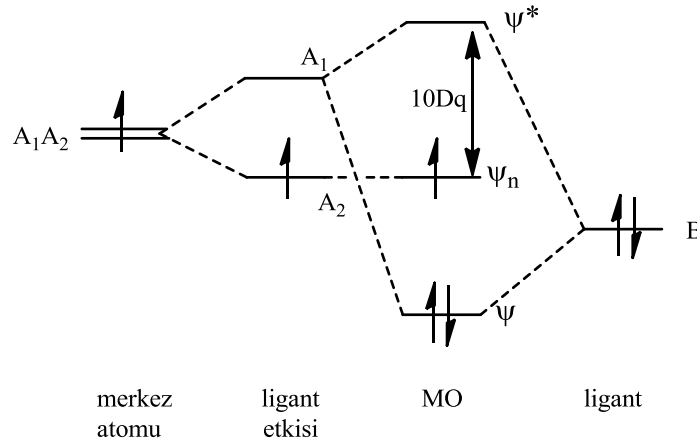
(KA) teorisine göre, B ligandının A merkez atomuna yaklaşması ile A atomunun başlangıçta enerjileri eşit olarak bir arda duran iki orbitalini Şekil 1.5a'da görüldüğü gibi kristal alan yarılmasına uğrattır. Bu orbitallerden birinin enerjisi düşerken, diğer orbitalin enerjisi yükselir ve A atomunun sahip olduğu tek elektron düşük enerjili orbitale girer. B ligandının elektronları ise B atomunun orbitallerinde kalır [2].



Şekil 1.5. Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal-ligand etkileşimi: a) (KA) teorisine göre, b) (MO) teorisine göre [2].

(MO) teorisine göre, A merkez atomunun liganda yakın olan orbitali ile B ligandının atom orbitali girişim yaparak bir tane bağ yapan molekül orbitali (ψ) ve bir tane de karşı bağ molekül orbitali (ψ^*) meydana getirir. A merkez atomunun B ligandına uzak olan atom orbitali ise girişim yapmadığı için bağ yapmayan molekül orbitali (ψ_n) olarak kalır. ψ molekül orbitaline B atomundan gelen elektronlar yerleşir. A merkez atomunun sahip olduğu tek elektronda ψ_n molekül orbitaline girer (Şekil 1.5b).

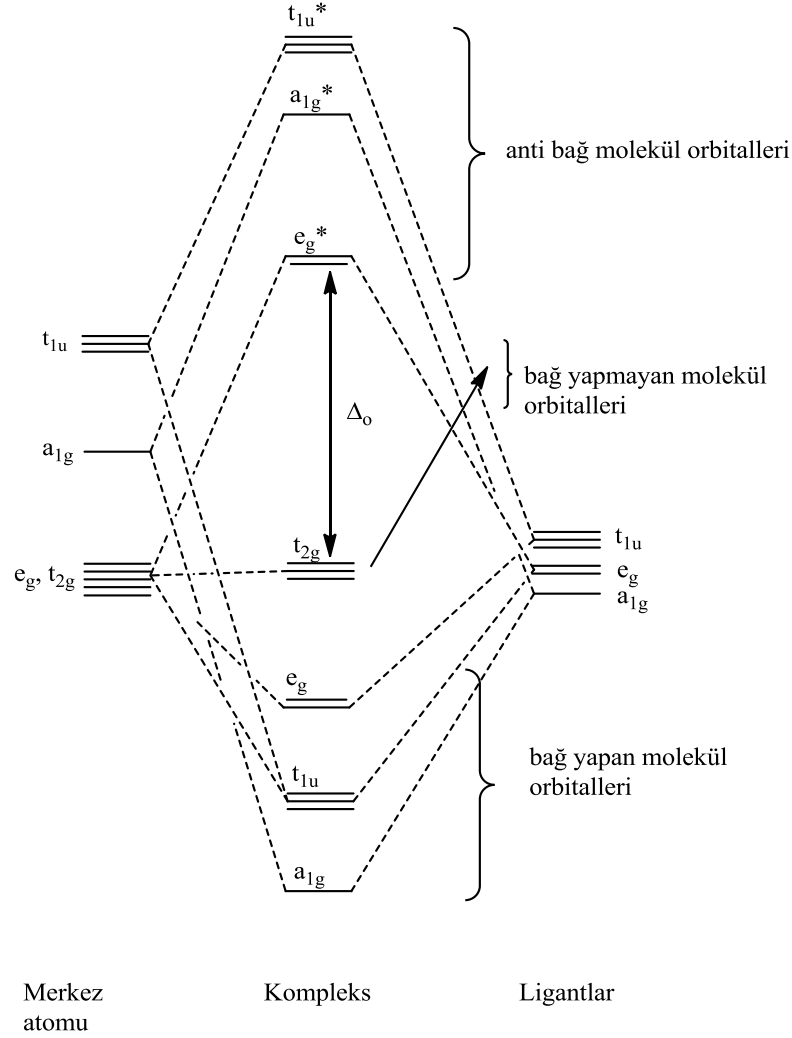
Hem (KA) teorisinde, hem de (MO) teorisinde atom orbitallerinin etkileşmesi sonucu üç tane orbital meydana gelmektedir. (KA) teorisinde oluşan bu orbitallerden biri ligant, diğer ikisi ise merkez atomu orbitalleridir ve etkileşme sonucu ligandın elektronları ligant orbitallerinde, merkez atomunun elektronları ise merkez atomu orbitallerinde kalır. (MO) teorisinde ise orbitallerin örtüşmesi sonucu atomik orbitaller yerini moleküler orbitallere bırakmakta ve tüm elektronlar molekül orbitallerine yerleşmektedir (Şekil 1.6) [2].



Şekil 1.6. (KA) teorisi ile (MO) teorisi arasındaki ilişki [2].

(MO) teorisini karmaşık koordinasyon bileşiklerine uygulanmak çok zordur. Çünkü birbiriyle etkileşim içerisinde olan çok sayıda atom orbitali bulunmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin molekül orbital diyagramları çizilirken önce etkileşim içinde olan merkez atomu ve ligant orbitalleri göz önüne alınır. Moleküle ait karakter çizelgeleri kullanılarak merkez atomunun ve ligantların sahip olduğu orbitallerin simetrileri bulunur. Sonra merkez atomunun atom orbitalleri ile uygun simetrlili ve uygun enerjide olan ligant orbitallerinin girişim yaparak molekül orbitallerini oluşturduğu düşünülerek komplekse ait molekül orbitali enerji diyagramı çizilir.

Örneğin, oktahedral bir komplekste olması gereken bütün moleküler orbitaller kalitatif olarak bağ enerjilerine göre sıralanışı Şekil 1.7’de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. (MO) teorisine göre oktahedral bir komplekste çeşitli orbitallerin kalitatif enerji seviyeleri [1].

Şekil 1.7’de görüldüğü gibi merkez atomunun orbitalleri ile uygun simetrideki ligant grup orbitalleri girişim yaparak bağ yapan ve bağa karşı molekül orbitallerini oluşturur. a_{1g} , e_g ve t_{1u} simetrisinde olan merkez atomunun altı orbitali ile uygun ligant grup orbitalleri örtüşerek altı tane bağ yapan (a_{1g} , e_g ve t_{1u}) molekül orbitali ve altı tanede anti bağ (a_{1g}^* , e_g^* ve t_{1u}^*) molekül orbitalini meydana getirir. Merkez atomunun t_{2g} orbitalleri ise uygun ligant orbitali bulunmaması nedeniyle bağ yapmayan molekül orbitalini oluşturur [2].

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen bu üç teoriden (VB) teorisinin, bugün yalnızca tarihi önemi vardır. (KA) teorisi ve (MO) teorisi halen kullanılmaktadır.

1.1.4. Koordinasyon Bileşiklerinin Kararlılığı

Koordinasyon bileşiklerinde ligandın, doğrudan metale bağlandığı atoma donör atom denir. Metal ile reaksiyona giren ligantta birden fazla donör özelliğe sahip grup varsa, meydana gelen bileşik şelat bileşiği olarak adlandırılır. Şelat bileşikleri koordinasyon kimyasında önemli bileşik gruplarından. Günümüzde sentezlenen ligantların sayısı çok olmasına karşın, metal katyonları ile birleşebilen donör atom sayısı çok azdır. Donör atomlardan en çok bilinen ve çalışılmış olan donör atomlar S, O ve N atomlarıdır [4].

Bir kompleksin kararlılığı büyük ölçüde metal iyonları ve ligantların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığında etkili olan metalin yapısıyla ilgili faktörler, metal katyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma potansiyelidir.

Metal katyonunun büyüklüğü ve yükü arttıkça kristal alan yarıma enerjisi artacağı için kompleks kararlılığı da artmaktadır. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisinin iyon yarıçapının kararlılığa etkisinden daha belirgin olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür [5]. Komplekslerin kararlılığı kristal alan kararlılık enerjisine bağlı olarak da değişim göstermektedir.

Koordinasyon bileşiklerindeki koordinasyon sayısı genellikle metalin değerliği ile doğru orantılıdır. Metal katyonunun sahip olduğu değerlik ne kadar büyük olursa, koordinasyon sayısı da o kadar büyük olur. Dört ve altı koordinasyonlu metal kompleks bileşikleri hem en çok incelenen ve hem de en kararlı olan koordinasyon bileşikleridir. Periyodik cetvelde birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili yapılan araştırmalar, +2 değerliğe sahip metal komplekslerinin kararlılığı için $Co > Ni > Cu > Zn$ doğal sıralamasıyla uygun olduğunu belirlemiştir [6].

Koordinasyon bileşiklerinde bulunan ligantların bazikliği, ligandın taşıdığı donör atom sayısı, ligandın yapısındaki sterik etkiler ve rezonans etkiler koordinasyon bileşiğinin kararlılığında etkilidir.

1.1.5. Koordinasyon Bileşiklerinde Yapı Tayin Metotları

Koordinasyon bileşiklerinin yapılarını, kararlılıklarını ve oluşum mekanizmalarını aydınlatmak için analitik, kinetik, spektroskopik, potansiyometrik ve termal metodlar kullanılmakta ve elde edilen sonuçlar koordinasyon kimyacılarını yeni sentez ve uygulama

alanlarına yönlendirmektedir. Koordinasyon bileşiklerinde aşağıda sıralandığı gibi çeşitli yapı tayin metotları vardır. Bu metotlar [1]:

1. X-ışınları kristaloğrafisi,
2. NMR spektroskopisi,
3. Kütle spektroskopisi,
4. IR spektroskopisi,
5. Fotoelektron spektroskopisi,
6. UV spektroskopisi,
7. Magnetik süsseptibilite ölçülmesi,
8. Elementel analiz,
9. Termal analiz'dir.

1.1.6. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşiklerinin çok önemli yerleri bulunmaktadır. Bildiğimiz en basit ve önemli iki örnek olarak karşımıza klorofil ve hemoglobinin çıkmaktadır. Klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonu, hemoglobinin insanların ve hayvanların kanındaki oksijeni taşımadaki rolü hayati derecede önem arz etmektedir. Klorofil ve hemoglobinin yapısında metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı meydana getirmiştir. Kompleks bileşikleri üzerine yapılan çalışmalarda bazı metal komplekslerinin antimikrobiyal, antibakteriyel, antifungal, antitümör, antikanser, antioksidan özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir [7-9].

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi gün geçtikçe artış göstermekte, koordinasyon bileşiklerinden tıpta, polimer teknolojisinde, boyar madde yapımında, tarım alanında, ilaç sanayisinde, uçak sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, reaksiyon katalizlemede faydalanılmakta ve yeni koordinasyon bileşiklerinin üretim çalışmaları ise yoğun bir şekilde sürmektedir [10].

1.2. Ftalosiyaninler

1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı, dört izoindol ünitesinden oluşan, 18 π -elektron sistemine sahip aromatik, makrosiklik yapılar olan ftalosiyaninler, çok iyi elektriksel ve optik davranışlar gösterebilen termal ve kimyasal olarak oldukça dayanıklı bileşiklerdir. Ftalosiyanin kelimesi Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki (naphtha) ve koyu mavi anlamındaki (cyanine) kelimelerinin bileşiminden oluşmakta ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir.

Metalsiz ftalosiyanin ilk olarak 2-siyano benzamit'in üretimi sırasında istenmeyen bir yan ürün olarak 1907 yılında elde edilmiştir. Fakat o yıllarda bu madde ilgi çekmemiş ve üzerinde çalışmalar yapılmamıştır. 1927 yılında 1,2-dibrom benzen ile bakır (I) siyanürün piridin içinde ısıtılmasıyla bakır ftalosiyanin % 23 verimle elde edilmiştir. Bundan yaklaşık bir yıl sonra ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimit üretimi yapılırken tesadüfen demir ftalosiyanin elde edilmiş ve dayanıklı bir pigment özelliği olduğunun farkına varılmıştır [11].

Ftalosiyanin terimi ilk defa 1933 yılında R. P. Linstead tarafından kullanılmış, 1929-1939 yılları arasında Linstead ve çalışma grubu, ftalosiyaninlerin yapılarını aydınlatmış ve metalli ftalosiyaninin sentezi çeşitli sentetik metodlar geliştirmişlerdir [11-13].

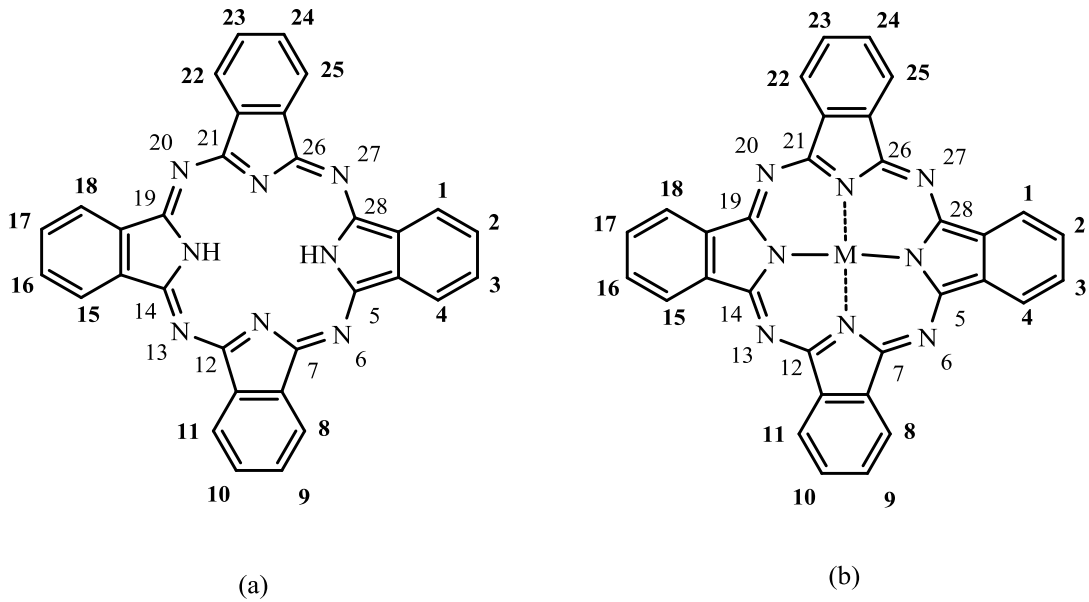
Ftalosiyaninler, ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıflarından birini oluşturmuş ve 1935 yılından sonra endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. Ftalosiyaninler boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastiklerin ve alüminyum yüzeylerin boyanmasında, tekstilde kullanılan en önemli sentetik endüstriyel ürünler arasında yer almakta, ancak bu kullanım alanları açısından çözünürlüğün az olması problem teşkil etmektedir [14].

Ftalosiyanin moleküllerinin hacimli ve düzlemsel yapıda olması ve kolaylıkla agregasyon oluşturma eğilimlerinden dolayı çoğu organik çözücü ve sudaki çözünürlüğü oldukça azdır. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü arttırabilmek için makrosiklik halkanın periferel ve aksiyel konumlarına bu istiflenme eğilimini (agregasyonu) azaltacak şekilde çeşitli süstitüentler eklenebilir. Örneğin, fenoksi, alkil, alkoksi, gibi gurupların ilave edilmesiyle ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü arttırılabilir [15, 16]. Ayrıca ftalosiyanin makrosiklik halkasındaki periferel ya da non-periferel pozisyonlara karboksil, sülfonil, piridin ya da amino guruplarının ilave edilmesiyle de suda çözünür ftalosiyaninler elde etmek mümkündür [17-19].

Ayrıca tetra sübstitüe ftalosiyenin dört izomer karışımı olarak oluşmasından dolayı agregasyon eğilimlerinin düşük olması, tetra sübstitüe ftalosiyenleri çözünürlük bakımından, okta sübstitüe ftalosiyenlere oranla çok daha fazla avantajlı bir hale getirmiştir [17, 20, 21].

1.2.1. Ftalosiyenin Adlandırılması

Ftalosiyenler metallsiz ftalosiyenler ve metalli ftalosiyenler olmak üzere iki grupta incelenir. Metallsiz ftalosiyenler (H_2Pc) ya da yalnız (Pc) olarak gösterilir. Metalli ftalosiyenler ise metal katyonun sembolü ftalosiyeninden önce yazılarak (MPc) gösterilir. Şekil 1.8’de sübstitüe olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyenler gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Sübstitüe olmamış a) Metallsiz ftalosiyenin, b) Metalli ftalosiyenin

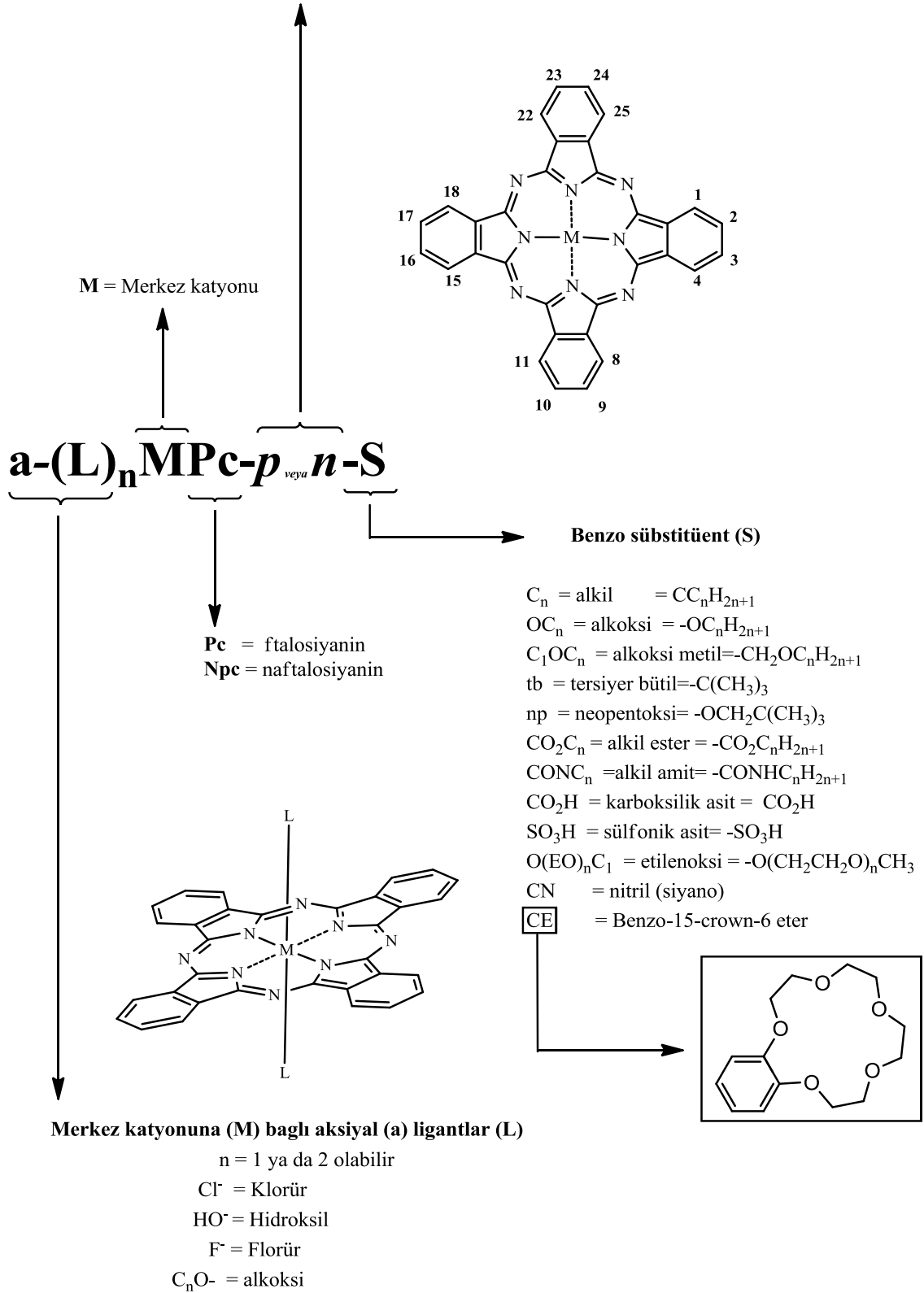
Genel olarak H_2Pc ya da MPc halkasında Şekil 1.8a,b’deki gibi kabul edilmiş bir numaralandırma sistemi vardır. Makrosiklik halkada sübstitüsyon için dört benzo ünitesi üzerinde 16 farklı konum (1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25) bulunur. Bu konumlardan 8 tanesi (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları) periferel (p) konumlar ve geri kalan 8 tanesi de (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları) nonperiferel (np) konumlar olarak adlandırılır. Ftalosiyenin bileşiklerinin adlandırılması Şekil 1.9’da verilmiştir [22].

Sübstitüentlerin numarası ve pozisyonları (*n* veya *p*)

t = tetra periferal konumlar = 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)

op = okta periferal konumlar = 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24

onp = okta nonperiferal konumlar = 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25



Şekil 1.9. Ftalosiyanınların adlandırılması [22].

1.2.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler, aromatik orto konumundaki dikarboksilli asit ya da bu asitlerin amit, imit ve nitril türevlerinden sentezlenebilir. Ancak karboksil grupları, doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değillerse ve karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmuyorsa ftalosiyanin sentezi gerçekleşmez.

Metalli ftalosiyanin komplekslerinin sentezi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun yönlendirme etkisi oluşan ftalosiyaninin ürün verimini artırır. Bu yüzden metalli ftalosiyanin kompleksi sentezindeki ürün verimi, metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin sentezindeki ürün verimine oranla daha yüksektir.

Metalli ftalosiyaninlerin kararlılığı büyük ölçüde metal iyonu çapına bağlıdır. Metal iyonunun çapı ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı olan 1.35 Å'den çok büyük ya da çok küçük olduğunda metal atomları Pc makrosiklik halkasından kolaylıkla kopabilir.

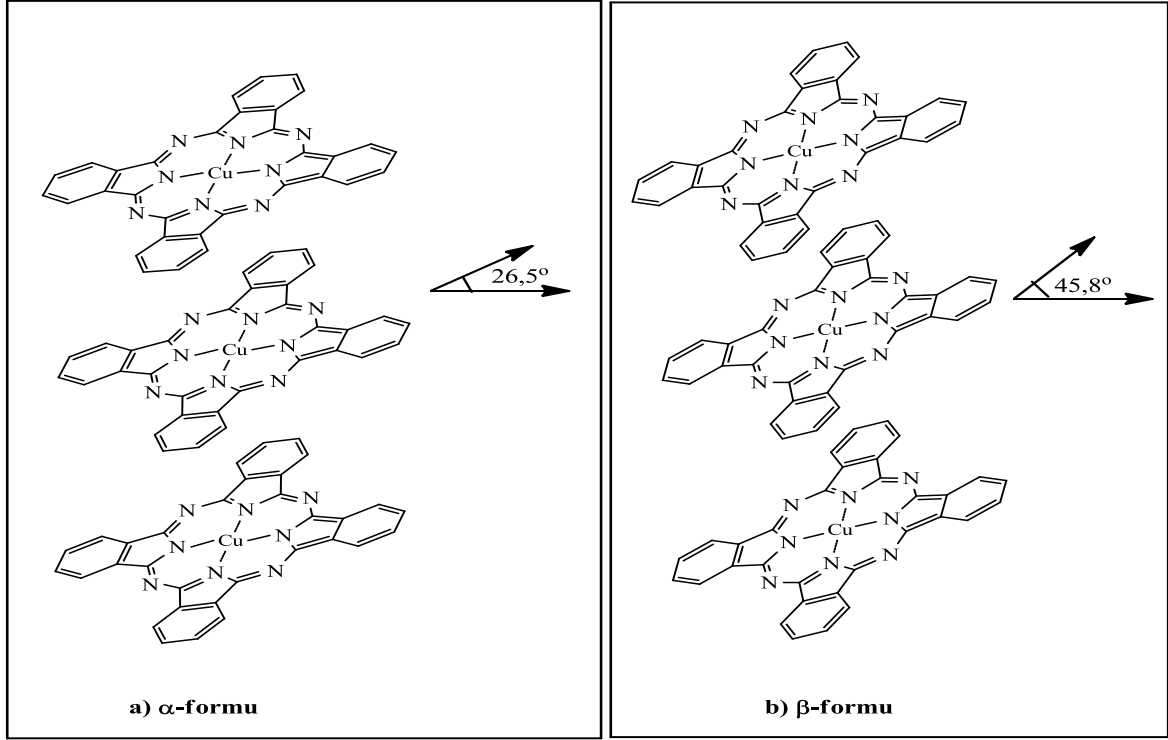
Metalli ftalosiyaninlerin kovalent ve elektrovalent olmak üzere iki türü bulunur. Kovalent MPC kompleksleri, elektrovalent MPC komplekslerine göre daha karardır. Kovalent MPC komplekslerinden bazıları vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşebilirler. Metal ile Pc arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması sebebiyle nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir bozulma olmaz. Ftalosiyaninlerin hepsi nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli yükseltgenler ile muamele edildiklerinde ise yükseltgenme ürünü olan ftalimite kolaylıkla dönüşürler [23].

Daha çok alkali ve toprak alkali metalleri bulunduran elektrovalent ftalosiyaninler (M_2Pc) ise organik çözücülerde çözünmezler. Vakumda yüksek sıcaklıkta süblimleşemezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiklerinde bile metal iyonu molekülden kolaylıkla ayrılarak H_2Pc 'ye dönüşür. Lityum ftalosiyanin (Li_2Pc) diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür. Ortama başka metal tuzları ilave edilirse, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir. Bunun sonucunda yeni bir MPC oluşur [23].

1.2.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Süstitüe olmamış ftalosiyaninlerin α -formu ve β -formu olmak üzere iki tip kristal yapısı ve α -formunun öğütülmesiyle elde edilen üçüncü bir yapı olarak da x-formu

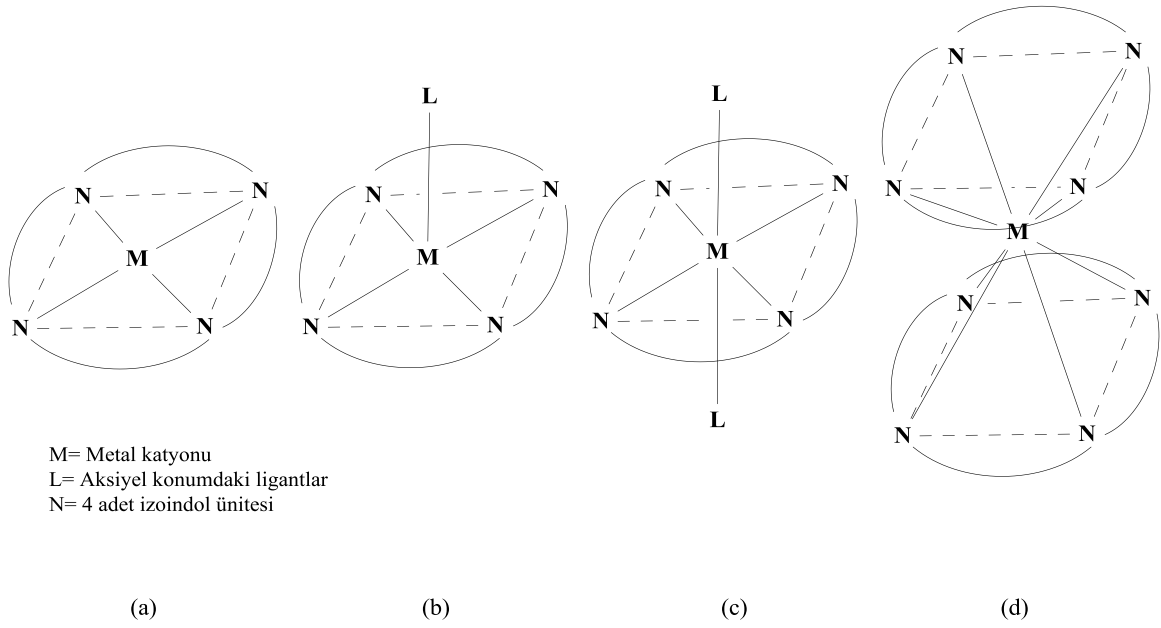
bulunmaktadır [24-27]. Şekil 1.10'da sübstitüe olmamış CuPc'nin α - ve β -formundaki kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Sübstitüe olmamış CuPc'nin a) α -formu, b) β -formundaki kristal yapıları [28].

Çözünürlük, renk ve kararlılık bakımından farklılıklar gösteren bu kristal yapılardan β -formu, α -formuna göre daha kararlı olup en çok rastlanan yapıdır. α -formu, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfirik asidinin içinde çözünmüş ftalosiyanın hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek olarak gösterilebilir. Daha kararlı olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -formu aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilir ya da yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırsa β -formu elde edilir [28].

Metalsiz ftalosiyanın üzerinde yapılan çalışmalarla, metalsiz ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde, olduğu ispatlanmıştır [29]. Çeşitli moleküllerin eksenel konumlardan metal iyonuna bağlanmasıyla, kare düzlem yapı beş koordinasyonlu kare piramit yapıya, altı koordinasyonlu oktahedral yapıya ya da Lutesyum gibi metaller kullanılarak sekiz koordinasyonlu yapıya dönüşür (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı a) Kare düzlem (dört koordinasyonlu), b) Kare piramit (beş koordinasyonlu), c) Oktahedral (altı koordinasyonlu), d) Sekiz koordinasyonlu (Sandviç tipi)

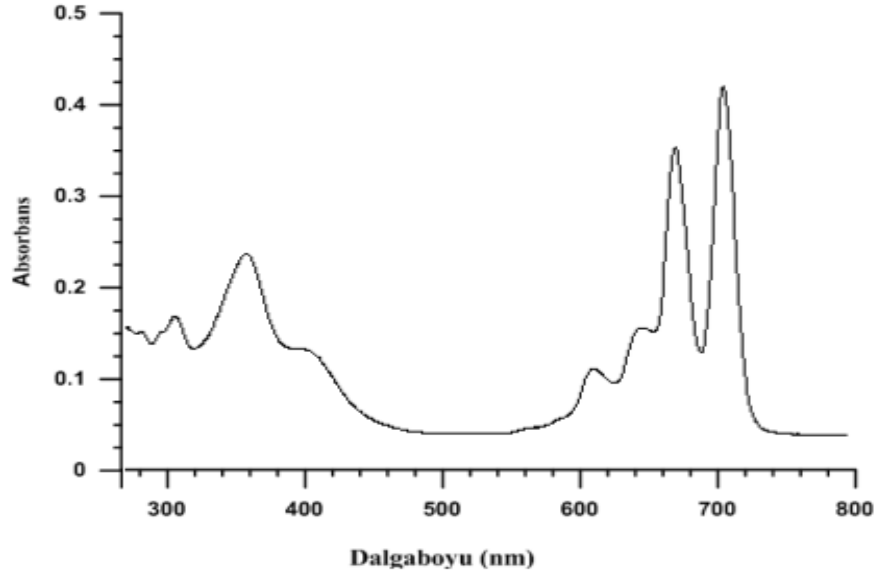
Birçok ftalosiyanin bileşiklerinin rengi kimyasal çevresine ve kristal yapısına bağlı olarak farklılıklar gösterebilir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi benzo süstitüe klor atomlarının sayısının artırılmasıyla maviden yeşile doğru renk değiştirir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğu erime noktasına ulaşmadan bozundukları için belirli bir erime noktaları yoktur. Havada 400–500 °C’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar [30].

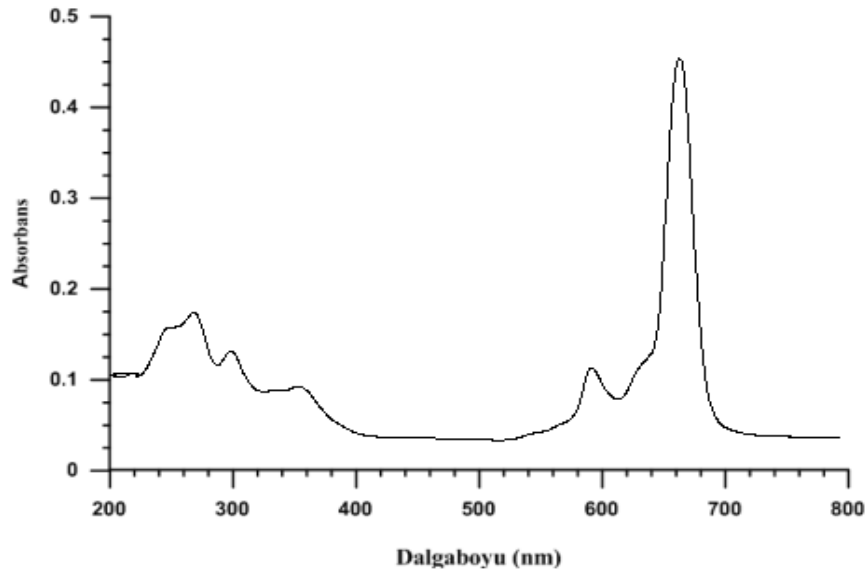
1.2.4. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri

Metalli veya metalsiz ftalosiyanin bileşiklerinin UV/görünür bölge spektrumunda iki adet karakteristik pik görülür. Görülen bu pikler kabaca ftalosiyanin bileşiğinin oluşup oluşmadığını, oluşan ftalosiyanin bileşiğinin metalli ya da metalsiz olduğunu anlamak için de kullanılabilir. Birinci pik 320-400 nm civarında ($n \rightarrow \pi^*$) geçişinden dolayı oluşur ve B bandı ya da Soret bandı olarak adlandırılır. İkinci pik ise 650-700 nm civarında ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişinden dolayı oluşur ve Q bandı olarak adlandırılır. Ayrıca 600-650 nm civarında omuz şeklinde bir pik görülür. Bu pik agregasyondan kaynaklanır. Q bandının özelliği, molekülün simetrisine göre biçimlenmesidir.

Örneğin, D_{4h} simetrisindeki metalli ftalosiyanın molekülünün Q bandında tek bir pik görülürken, D_{2h} simetrisindeki metallsiz ftalosiyanın molekülünün Q bandında ise ikili pik görülür. Şekil 1.12’de bu tür geçişlerin görüldüğü metallsiz ftalosiyanın türevleri için örnek UV/görünür bölge spektrumu verilmiştir. Şekil 1.13’de ise metalli ftalosiyanın türevleri için örnek UV/görünür bölge spektrumu verilmiştir.

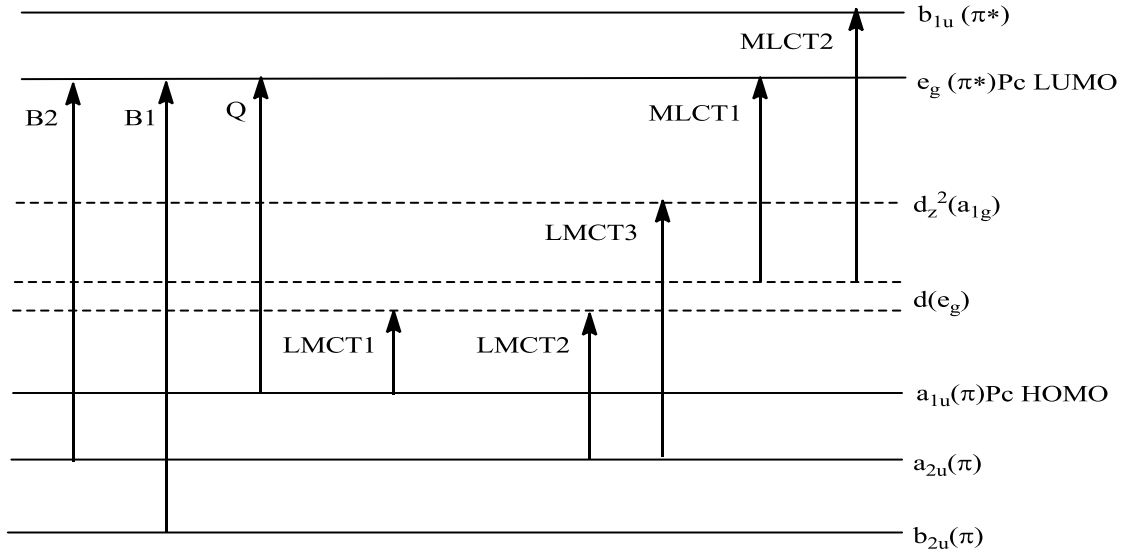


Şekil 1.12. Metallsiz ftalosiyanın bileşikleri için örnek UV/görünür bölge spektrumu



Şekil 1.13. Metalli ftalosiyanın kompleksleri için örnek UV/görünür bölge spektrumu

Q-bandı absorpsiyonunun oluşması a_{1u} simetrisindeki en yüksek dolu molekül orbitali yörüngesinden (HOMO), e_g simetrisindeki en düşük boş molekül orbitaline (LUMO) ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişiyle olur. B bandı veya Soret bandı absorpsiyonunun oluşması ise ($n \rightarrow \pi^*$) geçişiyle olur. UV/görünür bölgedeki elektronik geçişler ile metalden liganta (MLCT) ve liganttan metale (LMCT) yük transfer geçişleri Şekil 1.14’de gösterilmiştir.



Şekil 1.14. UV/görünür bölgedeki enerji seviyelerine ait elektronik geçişler (Q ve B bantları) ile liganttan metale (LMCT) ve metalden liganta (MLCT) yük transfer geçiş bantları [28].

Ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların çok fazla sayıda ve makrosiklik yapının çok büyük olması tüm bandların karakterize edilmesini zorlaştırır. Metalli ve metallsiz ftalosiyanınların FT-IR spektrumları arasında gözlemlenebilecek tek önemli fark ftalosiyanınin iç kısmındaki $-NH$ titreşimlerinden kaynaklanabilir.

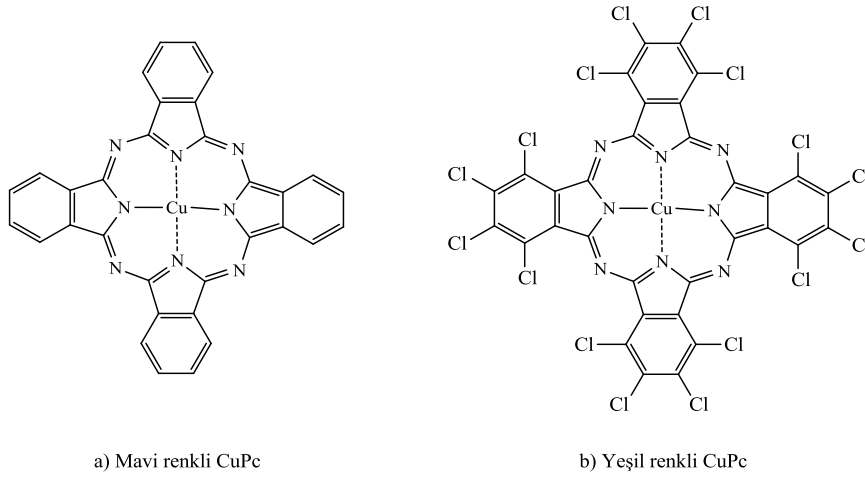
Aromatik π -elektron sistemi sebebi ile ftalosiyanınlar, diğer büyük diamanyetik halkalı yapıların 1H -NMR spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler [31-36]. Metallsiz ftalosiyanınlerdeki aromatik halka proton sinyalleri, düşük manyetik alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları ise yüksek manyetik alana doğru büyük bir kayma değeri göstermektedir. Yüksek manyetik alana kayma, aromatik protonların mesafesine ve pozisyonuna bağlıdır. Bu özellik reaktiflerin NMR spektrumundaki kaymalarda kullanılabilir [31, 34]. Son zamanlarda agregasyon nedeniyle düzlemsel ftalosiyanınların 1H -NMR spektrumunda, farklı derişim ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği belirlenmiştir [37, 38]. Eğer

agregasyon, bağlanabilecek aksiyel ligandlar ya da 1,4-pozisyonunda bulunan uzun yan zincirlerle engellenebilir, bu etki daha aza indirgenebilir [28].

1.2.5. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

1.2.5.1. Pigment ve Boyar Madde

Ftalosiyanın 1929 yılında pigment özelliklerinin olduğu keşfedildikten sonra bu konuyla ilgili patentler alınmış ve ilerleyen yıllarda süstitüe olmamış mavi renkli CuPc kompleksi (Şekil 1.15a) boya sanayisinde endüstriyel olarak üretilmeye başlanmıştır. CuPc kompleksinin parlaklığını arttırmak için sülfirik asitte çözüp suda çöktürme tekniği kullanılarak α -formundaki kristal yapısına sahip Pc tanecikleri üretilmiştir. CuPc kompleksinin hem periferel hemde nonperiferel konumları halojenlenerek (Şekil 1.15b) yeşil renkli ftalosiyanın pigmenti sentezlenmiştir. Benzer şekilde periferel konumda bir ya da daha fazla $-\text{SO}_3$ grubu ihtiva eden türevleri sentezlenerek CuPc kompleksinin çözünürlüğü artırılmaya çalışılmıştır [22].



Şekil 1.15. Bakır ftalosiyanın pigmentleri

Maviden sarımsı yeşile kadar çeşitli renklere sahip ftalosiyanınlar tekstil sanayisinin yanısıra yazıcı ve dolmakalem mürekkeplerinde, hem plastik hem de metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [22]. Örneğin, CuPc pigmentleri, deterjanların, sabunların, dokunmuş veya dokunmamış cam elyafın üzerine kaplanan polimerlerin renklendirilmesinde, yağlı boyalarda, sulu boyalarda ve iplik boyamada kullanılmaktadır. Günümüzde boya endüstrisinin artan isteklerini giderebilmek amacıyla mavi ve yeşil renkli boyar madde olarak yılda binlerce ton ftalosiyanın üretimi yapılmaktadır [39].

1.2.5.2. Fotodinamik Terapi (PDT) ile Kanser Tedavisi

Günümüzde kanser tedavisinde tüm dünyada yaygın olarak kullanılan yöntemler, ameliyat, ilaç tedavisi (kemoterapi) ve ışın tedavisi (radyoterapi)'dir.

Kemoterapi, normal hücrelere en az zararı vererek, sadece kanserli hücrelerin ölmesini sağlayan, iki veya üç haftalık arayla, her seansı saatler sürebilen ve genellikle damardan iğne ile uygulanan bir ilaç tedavisi yöntemidir. Uygulama esnasında ya da takip eden zamanlarda mide bulantısı, kusma, saç ve vücut tüylerinin dökülmesi, halsizlik gibi birçok geçici yan etkisi görülebilir.

Radyoterapi ışınla tedavi yöntemidir. Vücudun içinden ve dışından ışınlama olarak iki farklı şekilde yapılır. Bazı hastalara yalnızca tek bir seans tedavi uygulanırken, bazı hastalara ise birkaç seans uygulanabilir. Aynı işlem birkaç ay arayla tekrarlanabilir. Bazı hastalarda radyoterapiden sonra yorgunluk, deride kızarıklık ya da yanma hissi, mide bulantısı, kusma ve ishal gibi geçici yan etkileri görülebilir.

Ameliyat, kemoterapi ve radyoterapi yöntemlerine destek olarak, bağışıklık sistemini kanserle savaşma yönünde çalışmaya sevkeden immünoterapi ve hormon tedavileri de yapılmaktadır.

Fotodinamik terapi, tümörün kontrol altına alınması ve yok edilmesinde yeni bir yöntem olup prensipte kemoterapi ve radyoterapinin farklı bir uyarlamasıdır. Fotodinamik terapide bir fotoalgılayıcı madde, ışık ve ortamda oluşturulan singlet oksijen hastalıklı dokunun yok edilmesi için beraber çalışırlar.

Fotodinamik terapide ikinci nesil fotoalgılayıcı olarak ftalosiyanin kompleksleri kullanılır. Ftalosiyaninler kanserli hücreye uygun olarak seçilen antikorun amin gruplarına bağlanır. Fotoalgılayıcı bağlı antikor vücuda verildiği zaman bütün vücuda yayılmadan sadece hastalıklı tümör hücrelerine birikir. Oksijen molekülünün elektronlarından biri dışarıdan enerji aldığı zaman kendi dönüş yönünün ters yönünde olan farklı bir orbitale geçer ve singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) oluşur. Oluşan singlet oksijen kısa ömürlüdür. Daha aktif ve enerjisi çok yüksek olan singlet oksijen 10-20 nm mesafede etkili olabilir, daha uzaktaki yerlerde ise etkili olamaz [40]. Fotoalgılayıcı maddenin (Pc) tümörlü dokuya yerleşmesi ve verilen ışınla aktif hale getirilmesiyle oluşturulan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder [41]. Yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapmaları ve etkili bir şekilde singlet oksijen oluşturabilme kapasiteleri nedeniyle ftalosiyaninler fotodinamik terapi ile kanser tedavisinde kullanılma potansiyeline sahip bileşiklerdir [42-47].

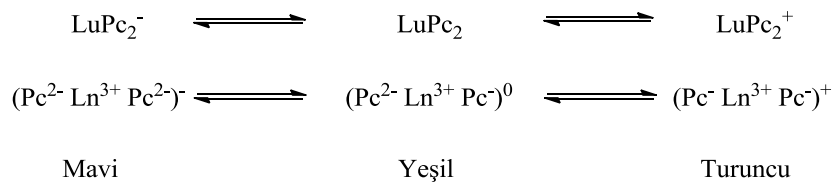
1.2.5.3. Elektrofotografi

Elektrofotografi (xerografi) kelimesi Yunanca kuru (xeros) ve yazma (graphein) anlamlarına gelen kelimelerin birleşiminden türetilmiştir. Bir kopya elde etmek için ışığı ve elektriği birlikte kullanan teknoloji elektrofotografi olarak adlandırılır. İlk fotokopi makinası 1938 yılında, Chester Floyd Carlson'un elektrofotografik görüntüyü oluşturmasıyla başlamış, 1944 yılında elektrofotografi adını verdiği projesini geliştirdikten sonra ABD'li bir şirket ile kendi teknolojisini kullanarak kopyalama makinalarının geliştirilmesi ve pazarlanması için bir lisans anlaşması yapmasıyla devam etmiştir. Carlson'un bu icadı sonraki yıllarda daha da gelişmiş tarayıcı, faks, yazıcı ve dijital baskı makineleri gibi ürünlerin de ortaya çıkmasını sağlamıştır [48].

Geçmiş yıllarda elektrofotografik baskı işlemlerinde fotoiletken olarak amorf selenyum metali kullanılmaktayken, üretimindeki zorluk ve yüksek zehirleyici özelliğinden dolayı yerini organik fotoiletken malzemelere bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda titanyum ftalosiyanınlar organik fotoiletken malzeme pazarında oldukça önemli yer bulmaya başlamışlardır. Günümüzde ise galyum ve alüminyum-μ-okso dimer gibi yeni tür fotoiletken ftalosiyanınlar piyasaya sürülmüştür [49].

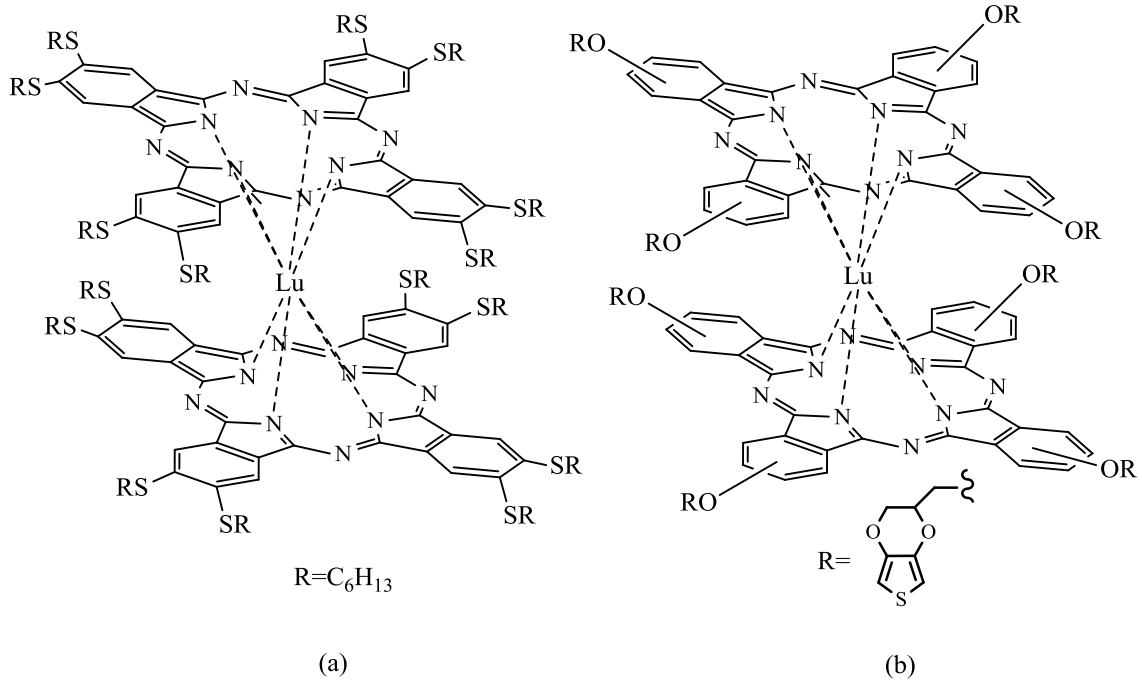
1.2.5.4. Elektrokromik Görüntüleme

Elektriksel ortamda belirli voltajlarda gerilim verildiği zaman maddenin renk değiştirmesine elektrokromizm, bu şekilde verilen gerilimle renk değiştiren maddelere ise elektrokromik madde denir. Elektrokromik özellik gösteren maddeler görüntü panoları, arabaların dikiz aynaları ve tavan camları, güneş gözlükleri, saat ekranları gibi malzeme yapımında kullanılırlar. Ftalosiyanın kompleksleri içerisinde en çok bilinen elektrokromik özellik gösteren kompleksler, nadir toprak metalleri olan lantanitlerin bisftalosiyanın kompleksleridir. Şekil 1.16'da bir LnPc_2 kompleksinin elektrokromik dönüşümleri gösterilmiştir.



Şekil 1.16. LnPc_2 kompleksinin elektrokromik dönüşümleri

Yapılan bir çalışmada sentezlenen genel formülü LnPc_2 olan nötral yeşil ürününün elektrokimyasal çalışmalarında gözlenen ve indirgenme ürünü olan $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^-$ anyonunun dianyon şeklindeki yapısı LnPc_2 'ye elektrokimyasal ve elektrokromik özellikler kazandırdığı tespit edilmiştir [50]. Bu özellikler hem molekülün sandviç yapısından hem de her iki ftalosiyanin halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimden kaynaklanır. Şekil 1.17'de elektrokromik özellik gösteren farklı LuPc_2 örnekleri verilmiştir [51,52].



Şekil 1.17. a) Okta sübstitüe [51], b) tetra sübstitüe [52] lutesyum bisftalosiyanin kompleksleri (LuPc_2)

1.2.5.5. Kimyasal Sensör Yapımı

Kimyasal sensörler, çevresindeki kimyasal bilgiyi, gaz ya da gazların cinsini ve miktarını kütle, iletkenlik, frekans gibi fiziksel değişkenlere bağlı olarak ölçülebilir elektronik bilgiye çeviren cihazlardır. Elektriksel, optik ve redoks özelliklerinin belirli ortam şartlarında değiştirilebilmesi, ftalosiyaninleri elektrokimyasal ve optik sensör yapımında ilgi çeken malzemeler haline getirmiştir [53]. Ortamda bulunan çeşitli molekül ya da moleküllerin neden olduğu değişimler farklı yöntemlerle incelenerek kayıt altına alınabilmektedir [54-57]. Ftalosiyaninlerin sensör uygulamalarında kullanılmasını sağlayan bir diğer özelliği de, ısı ve

kimyasallara karşı dayanıklı olmaları, mikroelektronik cihazlara uygun Langmuir-Blodgett ince filmleri olarak hazırlanabilmeleridir [58-60]. Çok iyi elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları, yarı iletkenlikleri ile fizikokimyasal özelliklerinde meydana getirilebilecek en ufak bir değişikliğin bile ölçülebiliyor olması, ftalosiyanın kimyasal sensör yapımında kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

Ayrıca ftalosiyanın UV/görünür bölge spektrumları elektron verici ya da elektron çekici gazlarla karşı karşıya kaldığı zaman spektrumun dalgaboyunda aşağı ya da yukarı yönlü kaymalar gözlenir [54-56]. Ftalosiyanın bu özelliklerinden faydalanarak optik gaz sensörleri geliştirilmiştir. Lantanitlerle yapılan metalli bisftalosiyanın optik özelliklerindeki değişim diğer metal ftalosiyaninlere göre çok daha belirgin olduğu için bu komplekslerin ince filmleri NO_x , SO_2 , CO , Cl_2 ve NH_3 gazlarından oldukça fazla etkilenmektedir [57]. NH_3 gibi elektron verici gazlar ftalosiyanın Q bandının daha kısa dalga boyuna kayıp filmin renginin maviye, NO_x gibi elektron çekici gazlar ise ftalosiyanın Q bandının daha yüksek dalga boyuna kayıp filmin rengini yeşilden kırmızıya dönüştürür. Bu şekilde ortamdaki gazların varlığı anlaşılmış olur. Bu değişimler geri dönüşümlü olup belirli bir süre sonra madde yeniden eski haline geri döndürülebilir [61].

1.2.5.6. Non-linear Optik Cihazlar

Non-linear optik, optiğin bir dalı olup, ışığın nonlinear ortamdaki davranışlarını araştırmaktadır. Ftalosiyanın, makrohalka içerisindeki 18π elektronundan dolayı oldukça iyi nonlinear özellik gösterirler [62,63].

1.2.5.7. Optik Veri Depolama

İlk olarak 1982 yılında üretilmeye başlayan kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması, özellikle bilgisayar ve müzik endüstrilerinde büyük bir çığır açmıştır. Bu alandaki çalışmalar, daha çok ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanılmak üzere, uygun IR absorplayan boyalar geliştirmeye yoğunlaşmıştır [64]. Ftalosiyanın, kimyasal kararlılıklarının çok iyi olması ve yarı iletken diyot lazerleri için uygun olmaları nedeniyle, bir defa yazılıp sürekli okunabilen diskler üzerine optik veri depolamada oldukça ilgi çekmektedirler. Optik veri depolamak için ince film haline getirilen ftalosiyanın üzerine verilen nokta şeklindeki lazer ısıtma bu filmi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delik optik olarak algılanır. Böylece hem okuma hem de yazma işlemi yapılabilir [50].

1.2.5.8. Katalizör

Daha çok redoks aktif metal iyonlarını bulunduran, pekçok kimyasal reaksiyonu katalizleme özelliğine sahip metalli ftalosiyanimler, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında katalizörler olarak kullanılırlar. Reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanim katalizörünün çözelti fazında olduğu homojen katalitik işlemlerin var olduğu gibi metalli ftalosiyanim katalizörünün katı fazda olduğu heterojen katalitik işlemlerde vardır. Heterojen katalitik işlemlerde katalizörün geri elde edilmesinin kolaylığı nedeniyle ftalosiyanimler oldukça kullanışlıdır [65,66].

Demir veya kobalt ftalosiyanimler ham petrolün içinde bulunan kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılmaktadırlar [66].

1.2.5.9. Moleküler Yarı İletken

Moleküler yarı iletkenler, elektronik aletlerin imalatında zamanla önem kazanmıştır. Ftalosiyanimlerin yarı iletken özelliği kimyasal yapısına, merkezinde bulunan metal iyonuna, makrosiklik halkadaki süstitüe gruplara bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bir ftalosiyanim makrohalkası, komşu atomların geniş π -sistemi içinde birbirleriyle etkileşim içinde olduklarından daha küçük boyutlu olabildikleri kümeler yapma eğilimine sahiptirler. Saf halde bulunan ftalosiyanimler esas olarak 2 eV'luk band aralığına sahip olmaları nedeniyle yalıtandırılar. İyi bir iletkenlikte istenen π - π etkileşimi için gerekli kümeleşmeye sahip olmaları, kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla iletkenlik veya değerlik bandına fazladan elektron veya boşluk eklenebilmesi ftalosiyanimleri moleküler yarı iletken malzeme yapımında cazip kılmaktadır [67].

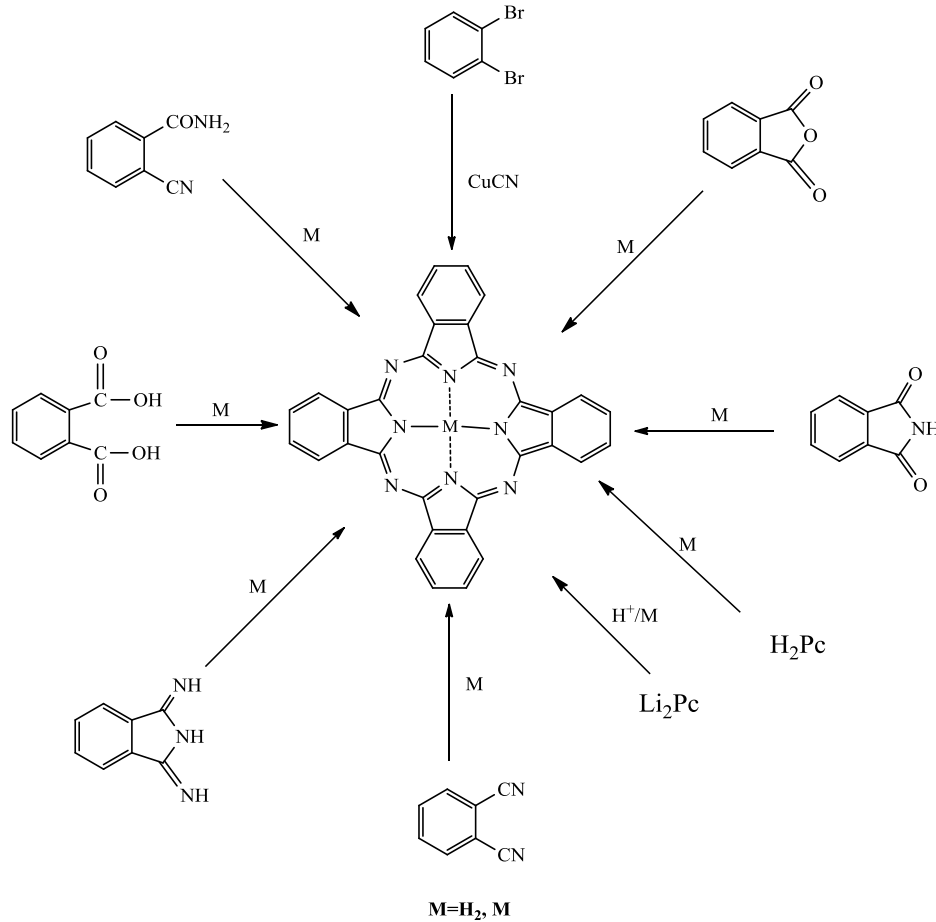
1.2.5.10. Sıvı Kristal

Sıvı kristaller, akma ve damlacık oluşturma özellikleri ile uzun mesafelerde, moleküller arası düzen oluşturabilen maddelerdir. Sıvı kristaller genel olarak termotropik sıvı kristaller ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki kısımda incelenirler. Sıvı kristal özellik gösteren maddeler havacılıkta, otomotiv sektöründe, LCD televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital ürünlerde, tıpta kullanılan sıcaklık haritalarında, akıllı pencerelerde elektrik akımını kullanarak pencereyi şeffaftan opaka çevirmede, radyo frekansları yakalamada ve daha birçok sektörde kullanım alanına sahiptirler [68].

Ftalosiyeninlerin sıvı kristal özellik göstermeleri periferel ya da periferel olmayan konuma bağı olan süstituentlerin karakterine, sayısına ve merkez katyonunun cinsine göre değışiklik göstermektedir. Okta veya tetra süstitüye alkil-, alkoksi-, alkoksimetil-, etilenoksi-, alkiltiya-, etilenoksitiya- veya crown eter- grupları bağlanarak termotropik veya liyotropik özellik gösteren çok önemli sıvı kristaller üretilmiştir. Bu özellikleri asimetrik olarak bağlanmış süstitüe grupların da gösterdiği belirlenmiştir [69].

1.2.6. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

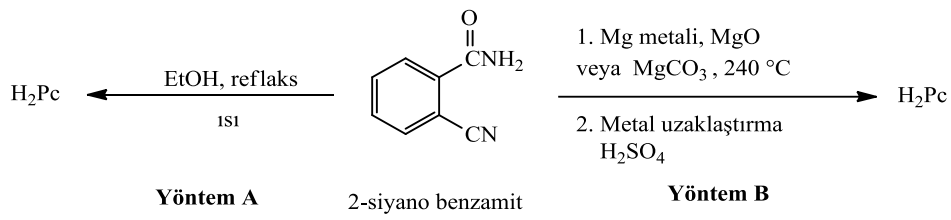
Ftalosiyenin metal kompleksleri periyodik tablodaki hemen hemen her metalle sentezlenebilir [70]. Örneğin, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimit, 2-siyano benzamit, ftalonitril, 1,3-diiminoisindolin, ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde (DMF, DMSO, vb.) ve argon atmosferinde kullanılan metali ftalosiyenin türevi sentezlenebilir [28, 31, 71-73]. Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri bir bütün olarak Şekil 1.18'de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Metalli ftalosiyeninlerin genel sentez yöntemleri

1.2.6.1. 2-Siyano Benzamitten Ftalosiyanın Sentezi

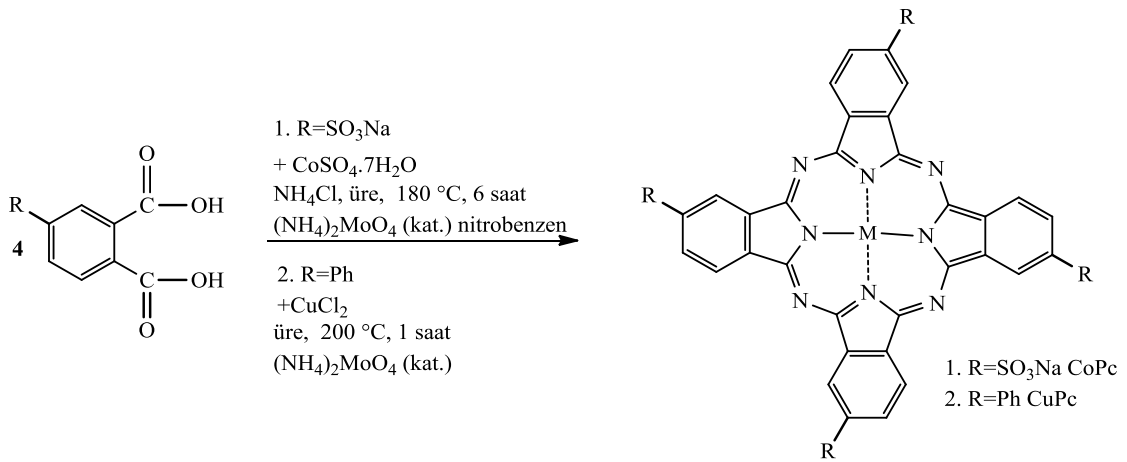
Ftalosiyanın ilk sentez yöntemidir. Etanol içinde 2-siyano benzamitin kaynatılmasıyla elde edilmesi Şekil 1.19, Yöntem A'da gösterilmiştir. 1929-1939 yılları arasında R. P. Linstead tarafından yapılan çalışmalarda 2-siyano benzamit, magnezyum, magnezyum oksit veya magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 240 °C'de ısıtılarak önce metalli ftalosiyanın elde edilmesi, sonra da derişik H₂SO₄'de çözüp suda çöktürerek metalsiz ftalosiyanın elde edilmesi Şekil 1.19, Yöntem B'de gösterilmiştir [71].



Şekil 1.19. 2-siyano benzamitten ftalosiyanın sentezi

1.2.6.2. Ftalik Asit Türevlerinden Ftalosiyanın Sentezi

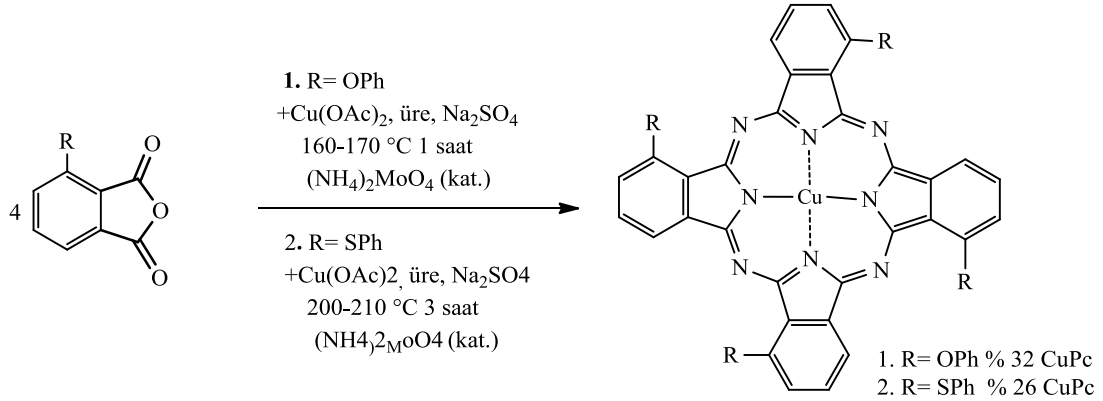
4-süstitüe ftalik asit türevleri kullanılarak, CoSO₄·7H₂O ve CuCl₂ metal tuzları kullanılarak CoPc ve CuPc sentezi Şekil 1.20'de gösterilmiştir [28].



Şekil 1.20. Ftalik asit türevlerinden ftalosiyanın sentezi

1.2.6.3. Ftalik Anhidrit Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

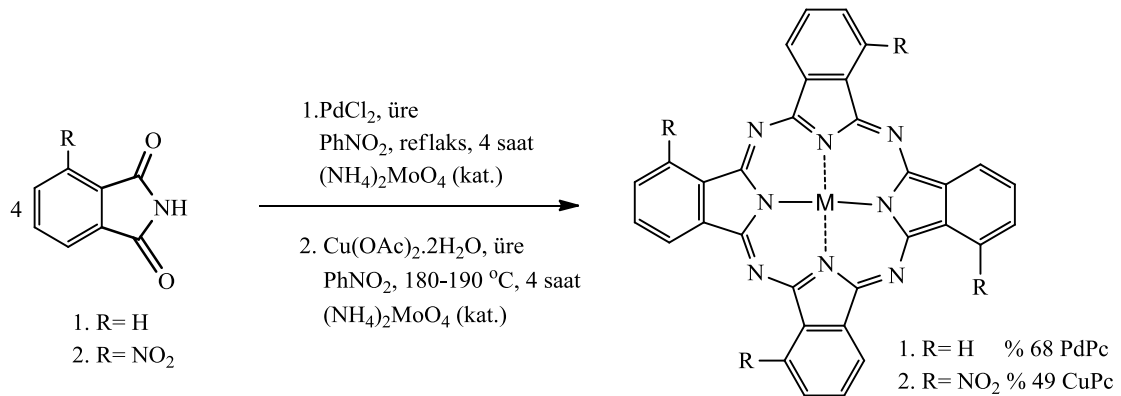
Ftalik anhidrit türevleri, aslında ftalosiyanin sentezi için uygun başlangıç maddeleri değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyanin elde edilmesi reaksiyonlarında kullanılmasının sebebi, reaksiyon sırasında ftalimit ya da ftalonitril türevlerine dönüşerek reaksiyonun oluşan bu yeni türev üzerinden yürümesidir [28, 74]. İki farklı 3-sübstitüe ftalik anhidrit türevinden CuPc elde sentezi Şekil 1.21’de gösterilmiştir.



Şekil 1.21. Ftalik anhidrit türevlerinden ftalosiyanin sentezi

1.2.6.4. Ftalimit Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

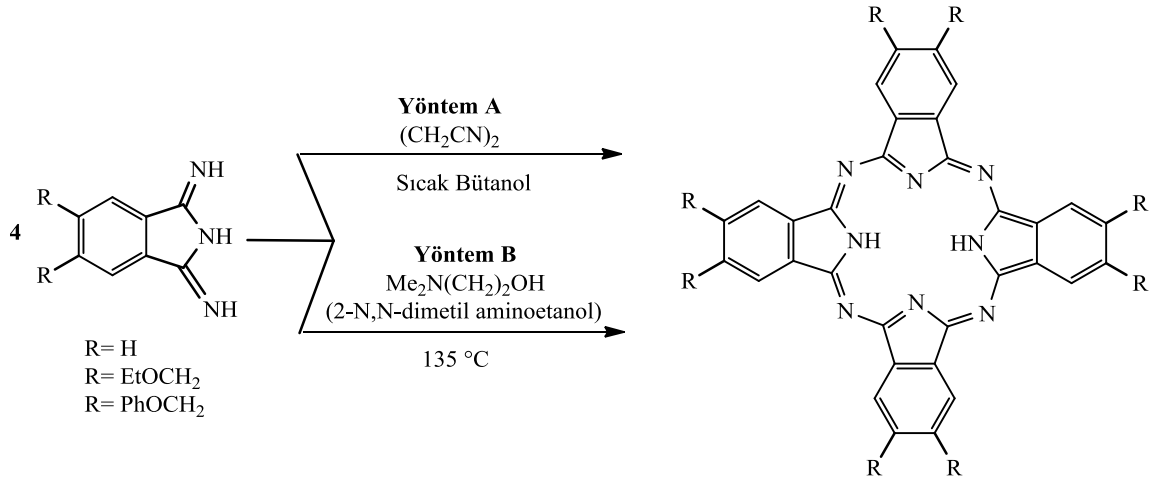
Ftalimitlerde bulunan osijen, ftalosiyanin sentezi sırasında yüksek sıcaklıklarda çeşitli metallerle metal-oksijen bağı oluşturabildiği için ftalimitler üzerinden ftalosiyanin sentezi pek kullanılmamaktadır [75, 76]. İki farklı ftalimit türevinden PdPc ve CuPc sentez reaksiyonları Şekil 1.22’de gösterilmiştir.



Şekil 1.22. Ftalimit türevlerinden ftalosiyanin sentezi

1.2.6.5. 1,3-Diiminoizindolin Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

1,3-Diiminoizindolin uygun çözücülerde metal tuzlarıyla ısıtıldıklarında MPc, 2-N,N-dimetil amino etanol içinde reflaks edildiğinde ise H₂Pc elde edilebilmektedir. 4,5-disübstitüe-1,3-diiminoizindolin türevlerinden H₂Pc sentez reaksiyonları Şekil 1.23’de gösterilmiştir [71].



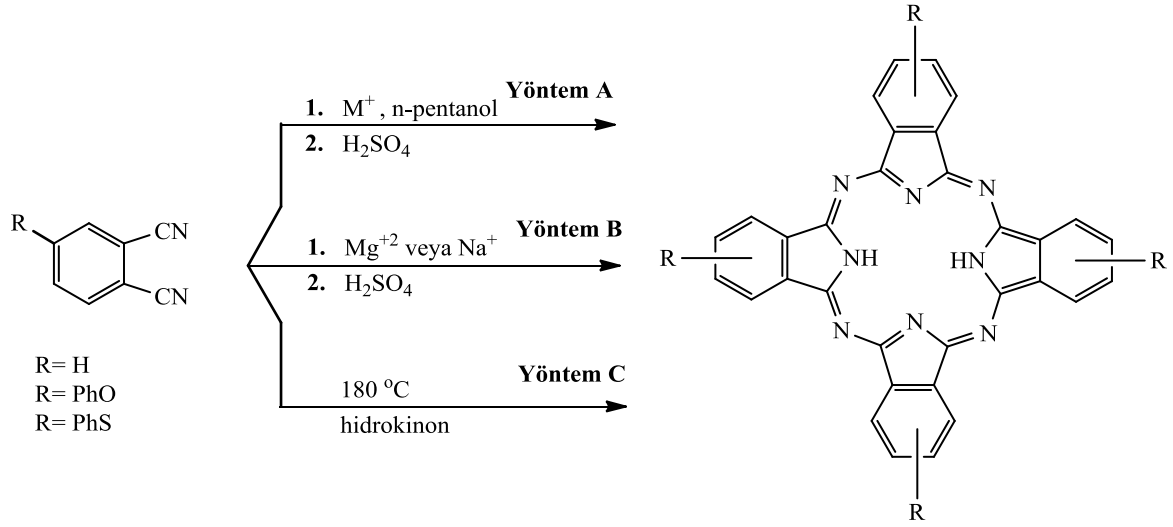
Şekil 1.23. 1,3-diiminoizindolin türevlerinden ftalosiyanin sentezi

1.2.6.6. Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

Ftalosiyaninlerin metal tuzları ile reaksiyonu sonucu yüksek verimlerde MPc sentezlenebilir. Ftalonitril, 135-140 °C’de n-pentanol içersinde sodyum ile muamele edilirse Na₂Pc sentezlenir. Oluşan Na₂Pc, H₂SO₄’de çözüp çöktürülürse H₂Pc sentezlenir (Şekil 1.24, Yöntem A).

Ayrıca ftalosiyaninler kuvvetli bazik şartlara karşı dayanıklı olduklarından (DBU) veya (DBN) gibi kuvvetli bazlarla ısıtılırsa yüksek verimle H₂Pc elde edilebilir.

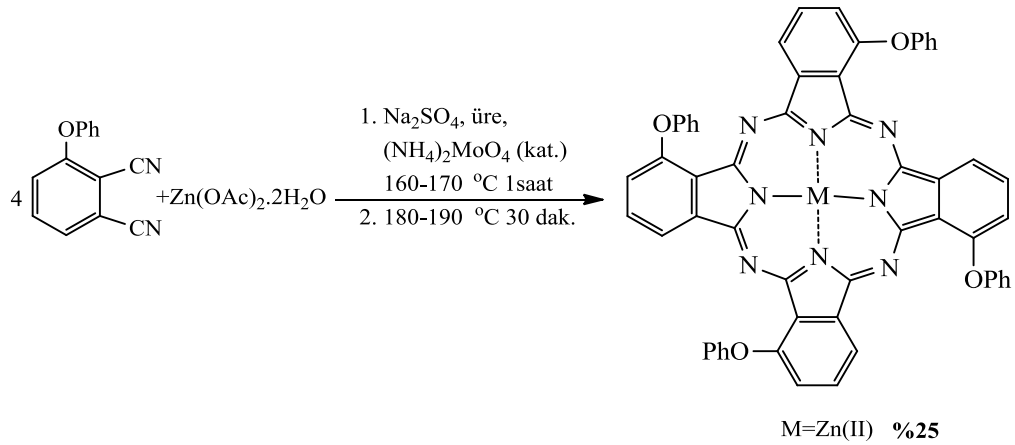
Ftalonitril, 200 °C üzerinde Mg veya Na metali ile reaksiyona sokularak sentezlenen metalli ftalosiyanin derişik H₂SO₄ ile çözüp çöktürerek H₂Pc sentezlenebilir (Şekil 1.24, Yöntem B). Ayrıca, sübstitüe ftalonitrillerin hidrokinon, tetrahidro piridin veya 4,4’-dihidroksi bifenil kullanılarak 180 °C’de reaksiyonu ile sübstitüe H₂Pc sentezlenebilir (Şekil 1.24, Yöntem C) [71].



Şekil 1.24. Ftalonitril türevlerinden metallsiz ftalosiyanın sentezi

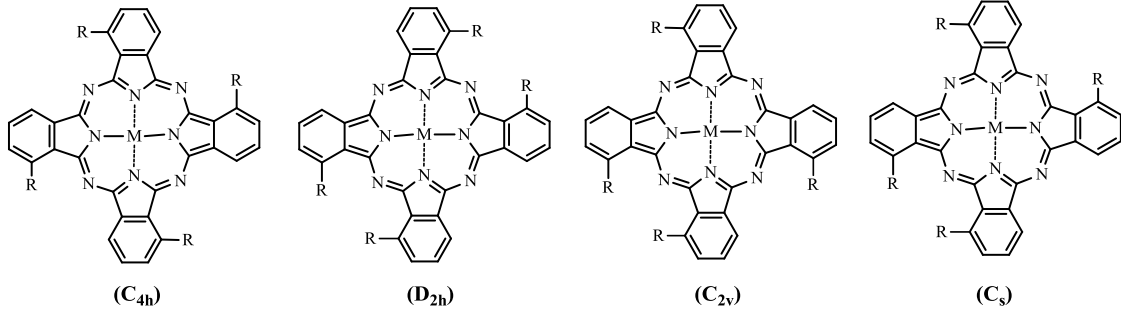
1.2.6.6.1. 3-Monosüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanın Sentezi

3-monosüstitüe ftalonitril türevlerinden sentezlenen ftalosiyanın kompleksleri, 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyanınlar veya 1,8,15,22-tetrasüstitüe ftalosiyanınlar olarak isimlendirilmektedirler [28]. 3-monosüstitüe ftalonitrillerden örnek MPc sentezi Şekil 1.25’de gösterilmiştir.



Şekil 1.25. 3-monosüstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanın sentezi

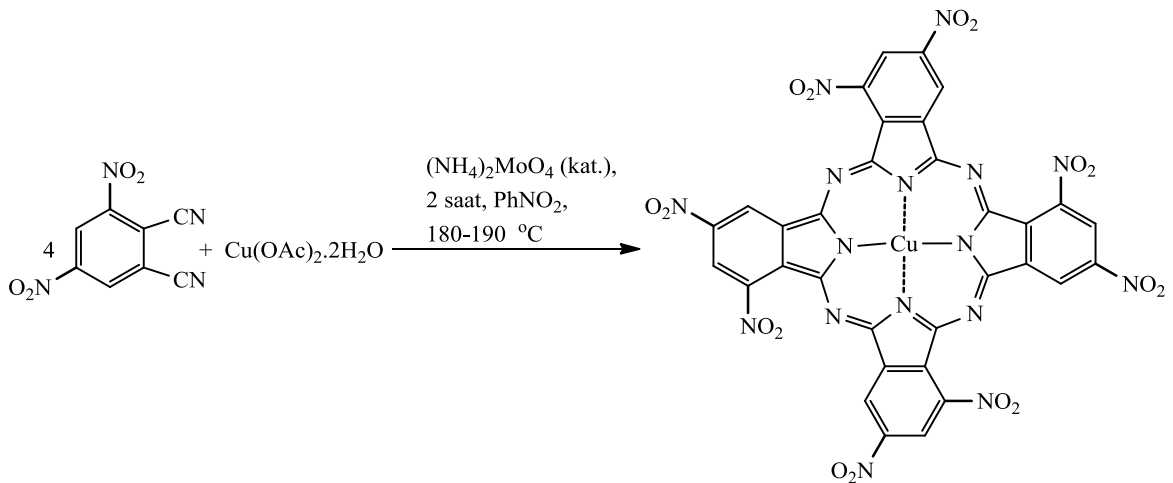
1,4-tetrasüstitüe ftalosiyaninler oluşurken dört yapı izomerinin karışımı olarak meydana gelirler. Bu yapı izomerleri ve simetri grupları Şekil 1.26’da gösterilmiştir [28].



Şekil 1.26. 1,4-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört farklı yapı izomerleri

1.2.6.6.2. 3,5-Disüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

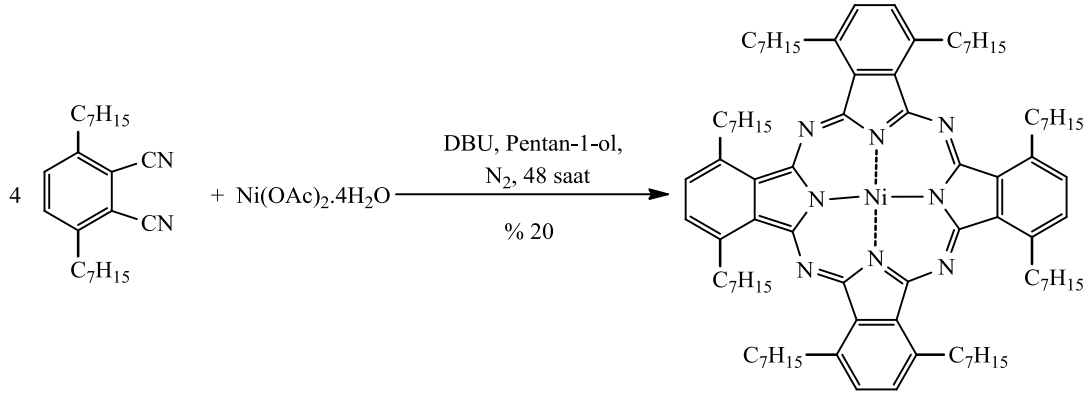
3,5-Disüstitüe ftalonitril türevlerinden sentezlenen ftalosiyaninler 1,3-oktasüstitüe ftalosiyaninler veya 1,3,8,10,15,17,22,24-oktasüstitüe ftalosiyaninler olarak isimlendirilmektedirler [28]. 3,5-disüstitüe ftalonitrillerden örnek MPc sentezi Şekil 1.27’de gösterilmiştir.



Şekil 1.27. 3,5-disüstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi

1.2.6.6.3. 3,6-Disüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

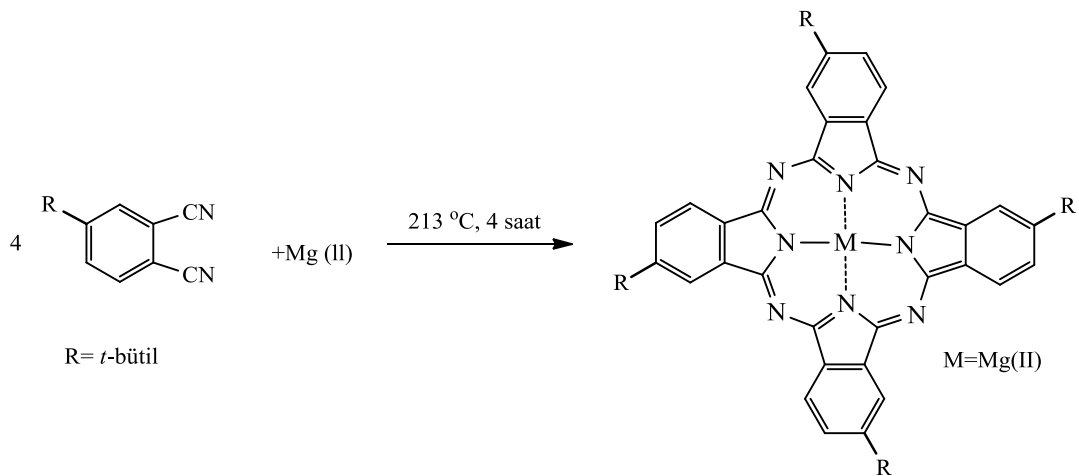
3,6-Disüstitüe ftalonitril türevlerinden sentezlenen ftalosiyaninler 1,4-oktasüstitüe ftalosiyaninler veya 1,4,8,11,15,18,22,25-oktasüstitüe ftalosiyaninler olarak isimlendirilmektedirler [28]. 3,6-disüstitüe ftalonitrillerden MPc sentezi Şekil 1.28’de gösterilmiştir. 1,4-oktasüstitüe ftalosiyaninlerin yalnız bir yapı izomeri oluşur.



Şekil 1.28. 3,6-disüstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi

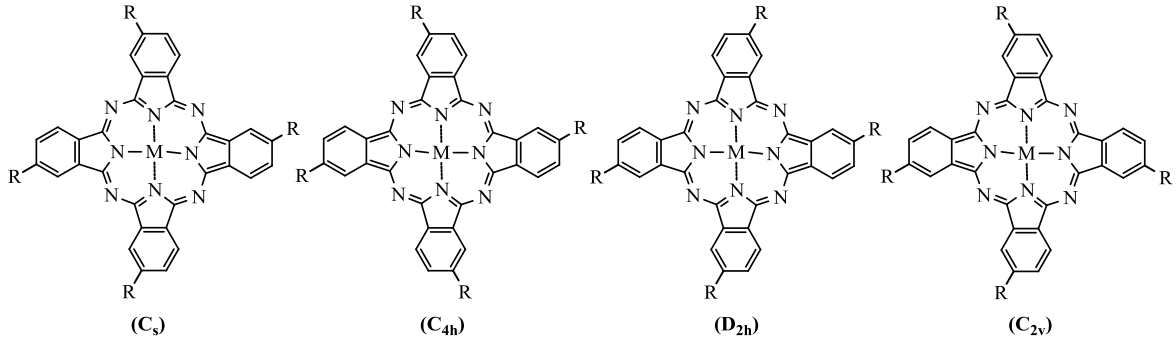
1.2.6.6.4. 4-Monosüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

4-Monosüstitüe ftalonitril türevlerinden sentezlenen ftalosiyaninler, 2,3-tetrasüstitüe ftalosiyaninler ya da 2,9,16,23-tetrasüstitüe ftalosiyaninler olarak isimlendirilmektedirler [28]. 4-monosüstitüe ftalonitrillerden örnek MPc sentezi Şekil 1.29’da gösterilmiştir.



Şekil 1.29. 4-monosüstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi

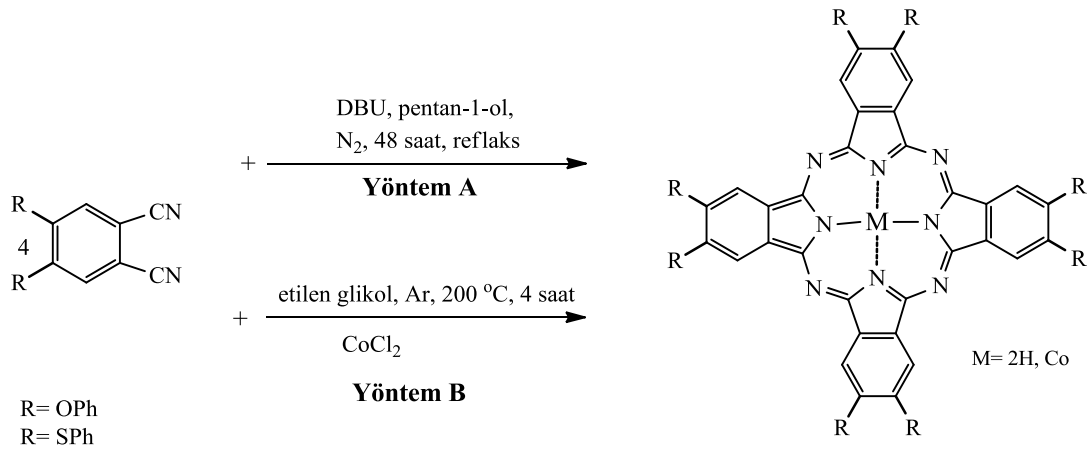
2,3-tetrasüstitüe ftalosiyaninler oluşurken dört yapı izomerinin karışımı olarak meydana gelirler. Bu yapı izomerleri ve simetri grupları Şekil 1.30’da gösterilmiştir [28].



Şekil 1.30. 2,3-tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört farklı yapı izomerleri

1.2.6.6.5. 4,5-Disüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

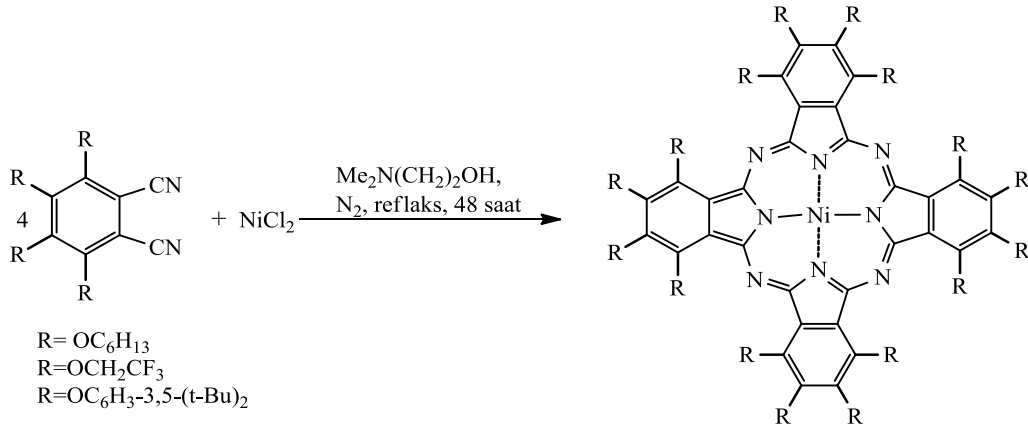
4,5-Disüstitüe ftalonitril türevlerinden sentezlenen ftalosiyaninler 2,3-oktasüstitüe ftalosiyaninler veya 2,3,9,10,16,17,23,24-oktasüstitüe ftalosiyaninler olarak isimlendirilmektedirler [28]. 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden örnek H_2Pc ve MPc sentezi Şekil 1.31’de gösterilmiştir. 2,3-oktasüstitüe ftalosiyaninlerin yalnız bir yapı izomeri oluşur.



Şekil 1.31. 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi

1.2.6.6.6. 3,4,5,6-Tetrasüstitüe Ftalonitril Türevlerinden Ftalosiyanin Sentezi

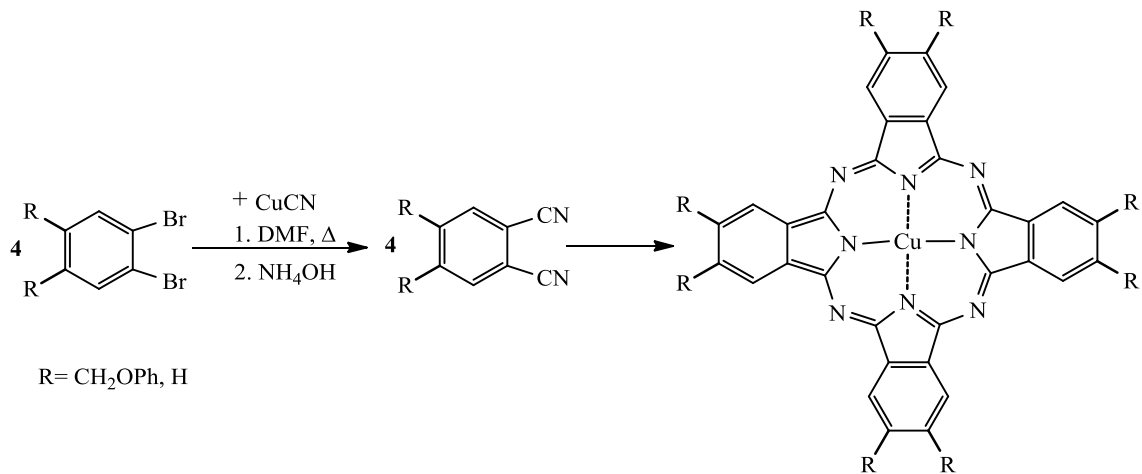
3,4,5,6-Tetrasüstitüe ftalonitril türevlerinden sentezlenen ftalosiyaninler 1,2,3,4-hekzadekasüstitüe ftalosiyaninler veya 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hekzadekasüstitüe ftalosiyaninler olarak isimlendirilmektedirler [28]. 3,4,5,6-tetrasüstitüe ftalonitrillerden örnek MPc sentezi Şekil 1.32’de gösterilmiştir.



Şekil 1.32. 3,4,5,6-tetrasüstitüe ftalonitrillerden ftalosiyanin sentezi

1.2.6.7. 1,2-Dibrom Benzenen Ftalosiyanin Sentezi

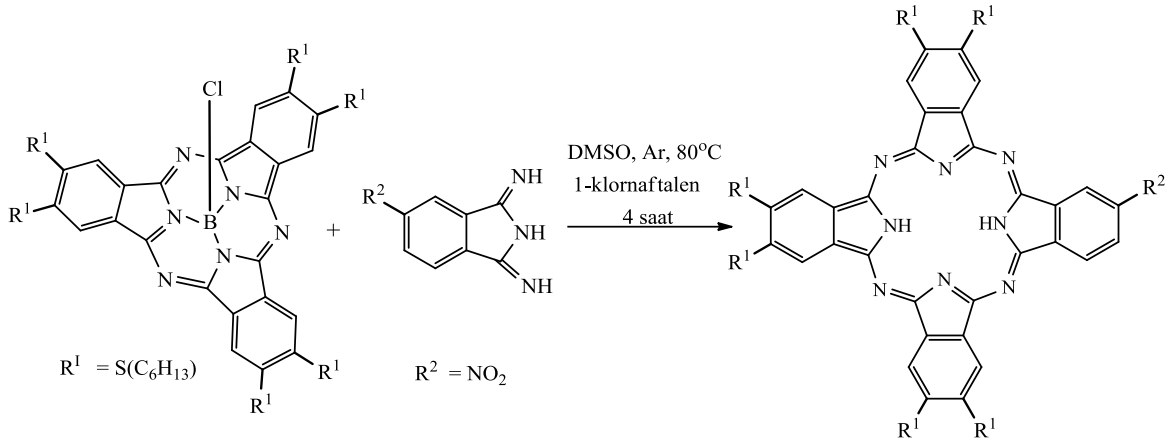
1,2-Dibrom benzenin süstitüe veya süstitüe olmayan türevleri Rosenmund-von Braun reaksiyonu ile önce ftalonitrile dönüştürölür. Daha sonra oluşan ftalonitril türevinden ftalosiyanin kompleksi oluşur (Şekil 1.33) [28].



Şekil 1.33. 1,2-Dibrombenzenen ftalosiyanin sentezi

1.2.6.8. Subftalosiyaninlerden Halka Büyümesi ile Ftalosiyanin Sentezi

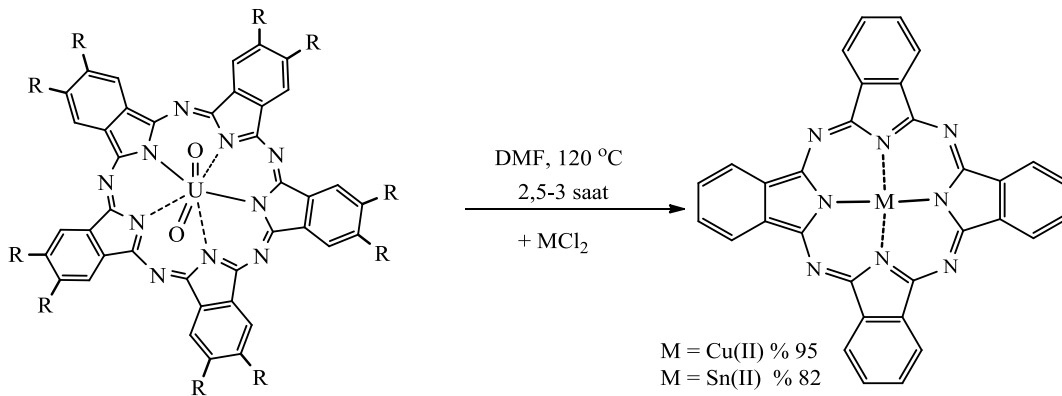
Subftalosiyaninlerden halka genişlemesi ile örnek asimetrik sübstitüe H₂Pc sentezi Şekil 1.34’de gösterilmiştir [28].



Şekil 1.34. Subftalosiyaninlerden halka genişlemesi ile asimetrik metallsiz ftalosiyanin sentezi

1.2.6.9. Süperftalosiyaninlerden Halka Büzülmesi ile Ftalosiyanin Sentezi

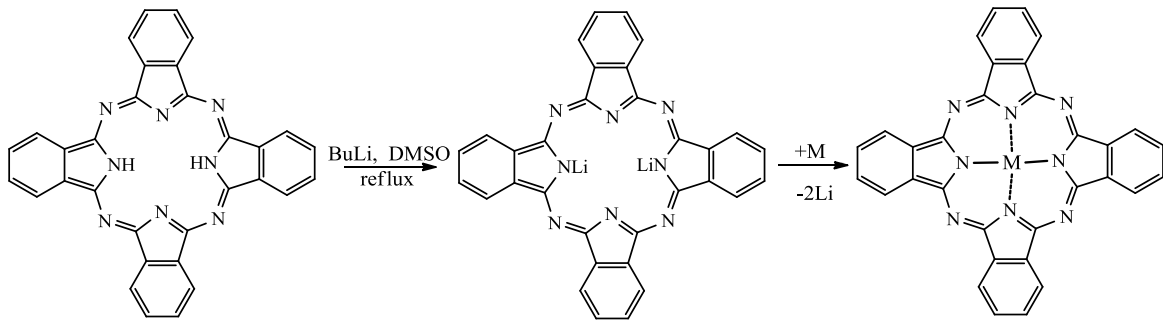
Süperftalosiyaninlerin beş üyeli makrosiklik halkaları asit ya da metal iyonları varlığında sırasıyla H₂Pc ya da MPC’e halka büzülmesi sonucu dönüşebilir. Süperftalosiyaninlerden halka büzülmesi ile MPC sentezi Şekil 1.35’de gösterilmiştir [28].



Şekil 1.35. Süperftalosiyaninlerden halka büzülmesi ile MPC sentezi

1.2.6.10. Alkali Metal Ftalosiyaninlerden Ftalosiyanin Sentezi

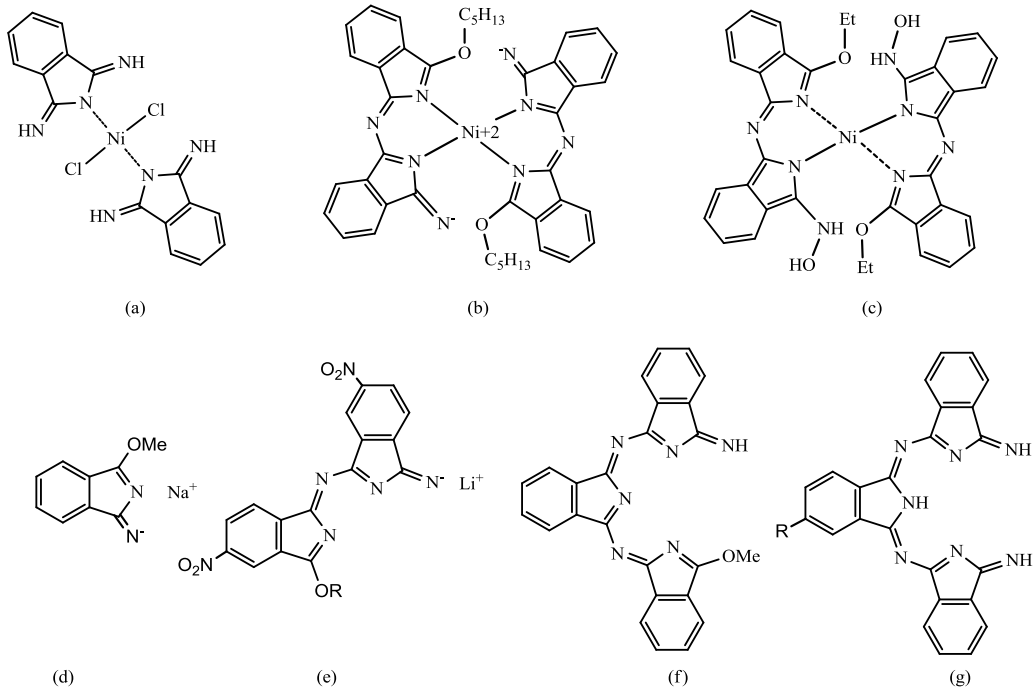
Metalsiz ftalosiyaninlerin DMSO gibi bir çözücü içinde Li gibi alkali bir metal ile reaksiyonu sonucu Li_2Pc sentezlenir. Sonra ortama metal atomu (M) ilave edilip reflaks yapılırsa yeni MPc elde edilir. Alkali metal ftalosiyaninlerden metalli ftalosiyanin sentezi Şekil 1.36’da gösterilmiştir [28].



Şekil 1.36. Alkali metal ftalosiyaninlerden metalli ftalosiyanin sentezi

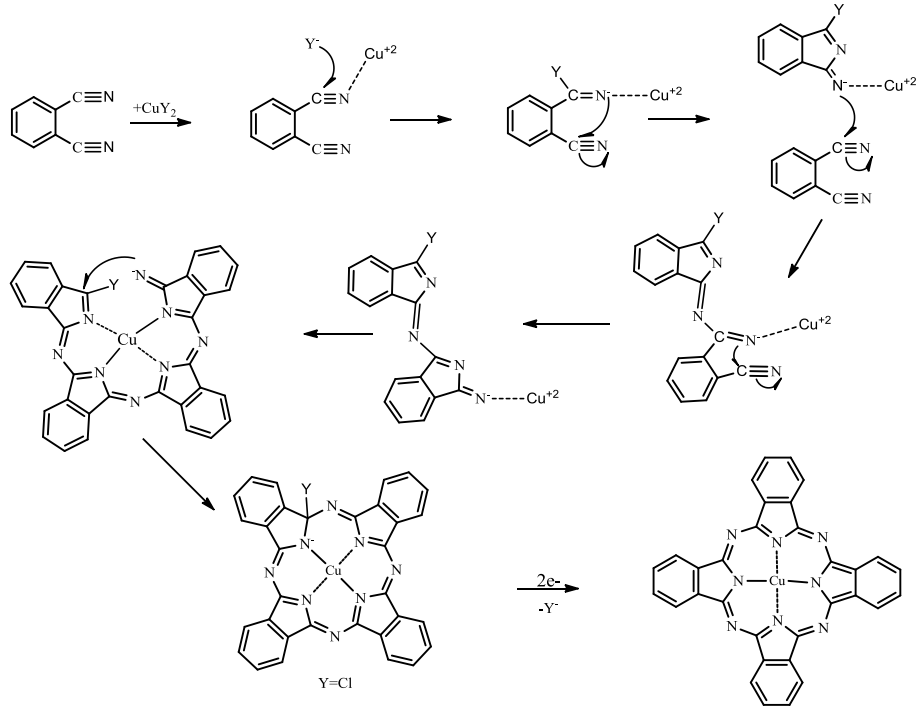
1.2.7. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizmaları

Reaksiyon şartları, başlangıç maddelerinin çokluğu ve yüksek sıcaklık sebebi ile ftalosiyaninlerin sentezi sırasında oluşum mekanizmasının detaylı analizini yapmak oldukça zordur. Sentez sırasında kullanılan farklı yöntemlerin bazılarında reaksiyon, bilinen ara ürün üzerinden yürüyebildiği gibi çoğunlukla, oluşum mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Reaksiyonun mekanizması tam anlamıyla açıklanamamakla beraber, bu tür reaksiyon ortamlarından izole edilebilen ara ürünler, ftalosiyanin kompleksinin oluşumu hakkında fikir vermektedir. Farklı reaksiyon ortamlarından izole edilebilen ara ürünler, Şekil 1.37’de gösterilmiştir. Bu ara ürünlerden, (a) ve (b) pentanol içerisinde NiCl_2 ile isoindolinin reaksiyonu sonucunda [77], (c) ise benzer bir şekilde elektrokimyasal metodlar sonucunda [78] elde edilmiştir. Metalsiz ftalosiyaninlerde, metalin yöneltme etkisi olmadığı için reaksiyon izole edilmiş (d), (e), (f), (g) ara ürünleri üzerinden yürür [79-81]. Fakat bu ara ürünleri genellemek mümkün değildir [28].



Şekil 1. 37. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninler sentezlenirken izole edilebilmiş ara ürünler

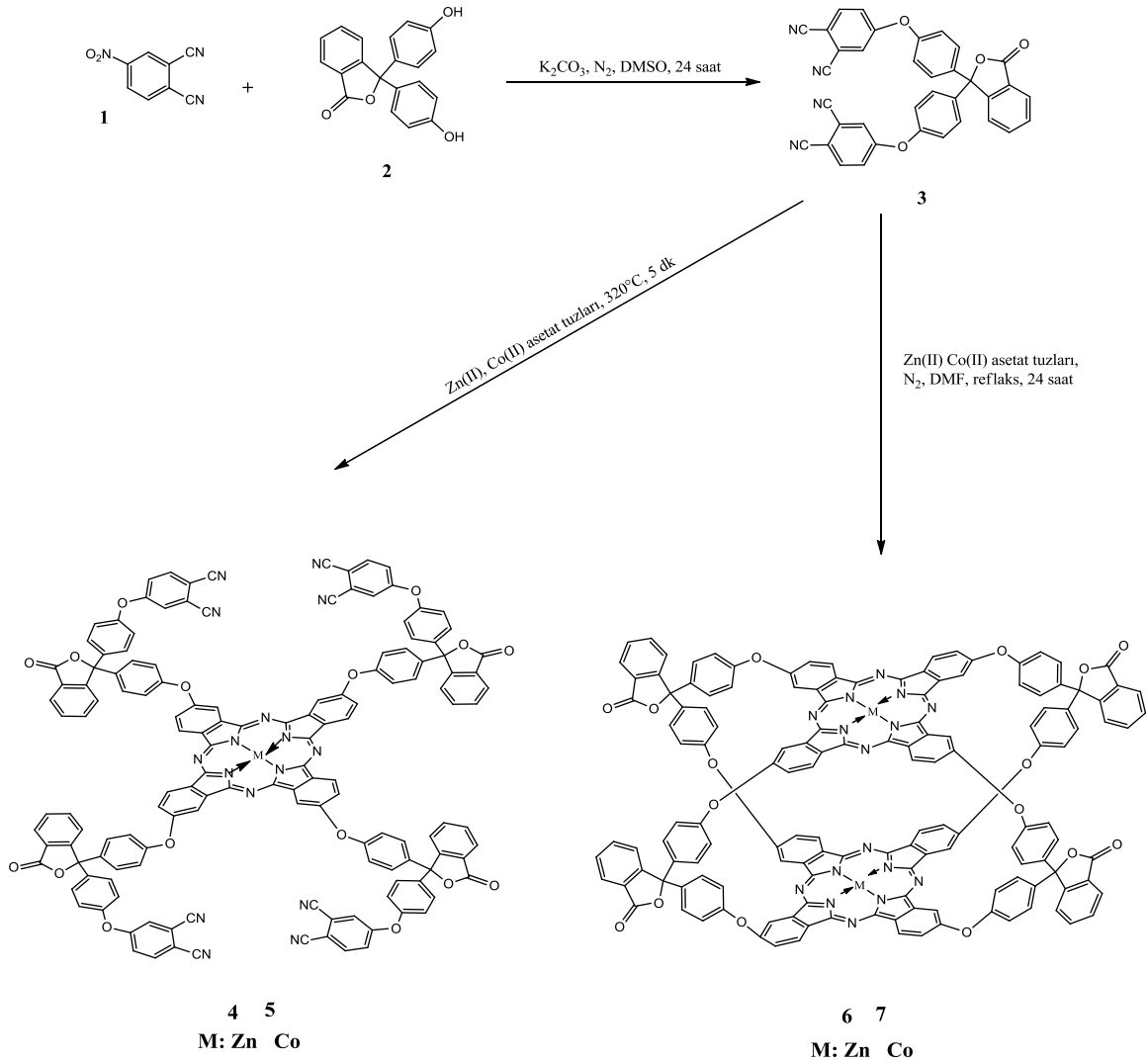
Metalli ftalosiyeninlerin sentez aşamasında muhtemel oluşum mekanizmaları Şekil 1.38’de gösterilmiştir.



Şekil 1.38. Metalli ftalosiyeninlerin muhtemel oluşum mekanizması

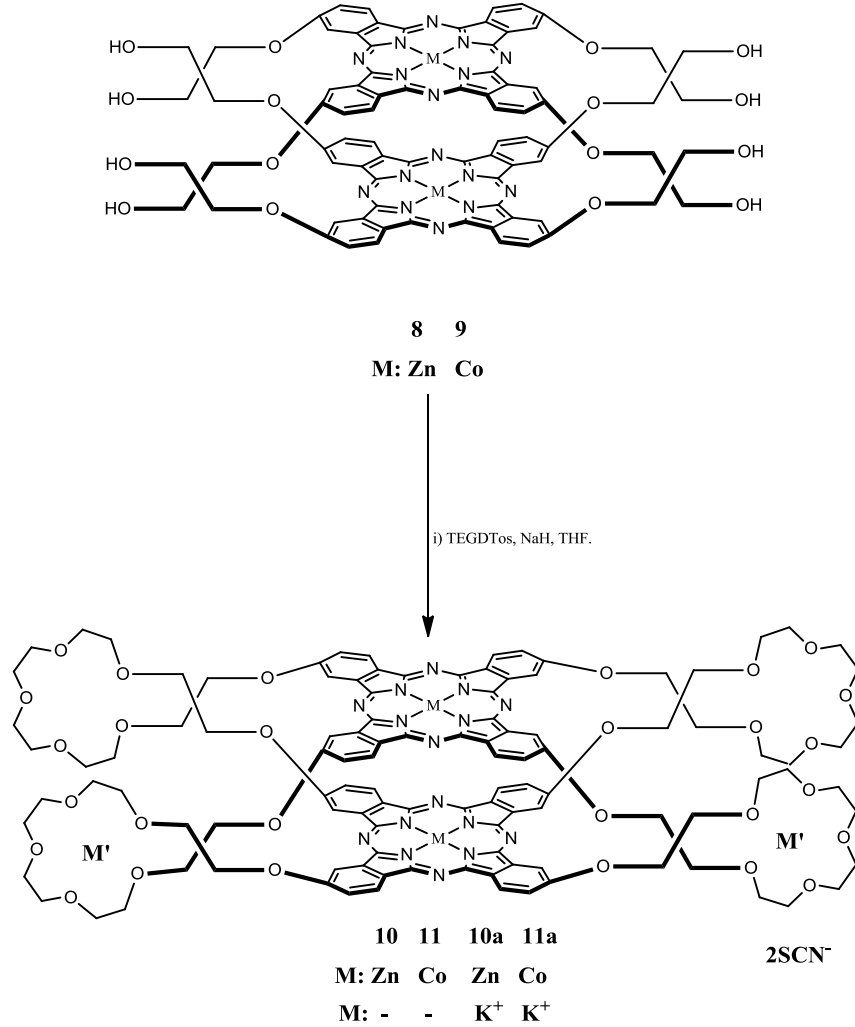
1.3. Top Tipi Bisftalosiyeninler ile İlgili Literatür Çalışmaları

Altun ve arkadaşları, 4-nitroftalonitril (1) ve fenolftalein'in (2) reaksiyonu ile elde edilen (3) bileşiği ile metal tuzlarının reaksiyonu sonucu yeni tek metalli ZnPc (4), CoPc (5) ve top tipi Zn_2Pc_2 (6), Co_2Pc_2 (7) bisftalosiyenin komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.39). Sentezlenen komplekslerin elektrokimyasını dönüşümlü voltametri ile incelemişler, (7) kobalt bisftalosiyenin kompleksinin spin kaplamalı ince filminin CO_2 algılama özellikleri üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır [82].



Şekil 1.39. Dört fenolftalein ünitesi içeren top tipi ftalosiyeninlerin sentezi.

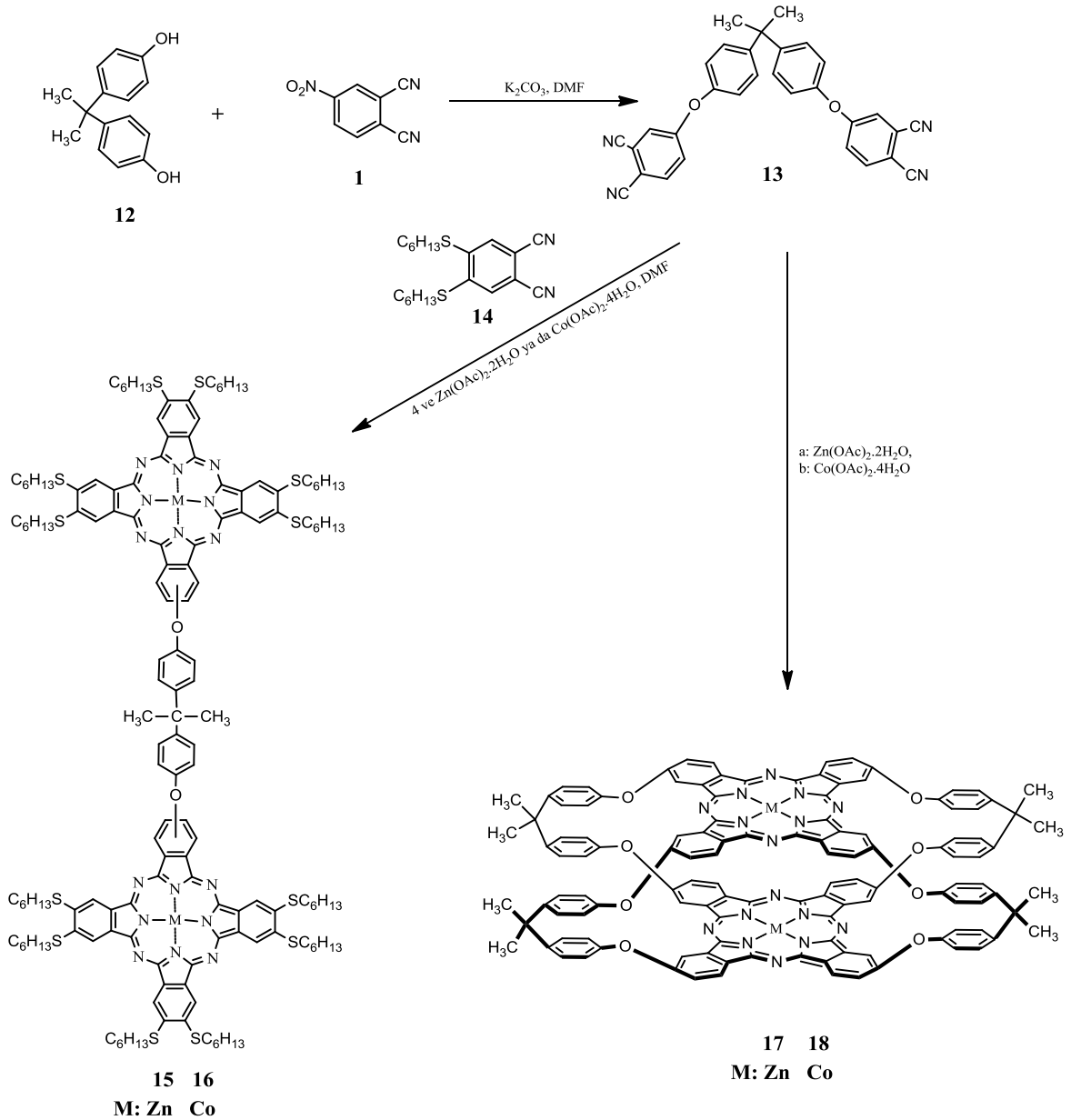
Özer ve arkadaşları, dört crown eter bulunduran kofasial bisftalosiyeninleri, baz olarak NaH varlığında THF’de reflaks ederek tetraetilen glikol ditosilat ile ftalosiyeninlerin pentaeritritol kısmındaki dihidroksi gruplarının siklik kondenzasyonu ile sentezlemişlerdir (Şekil 1.40). Sentezlenen bisftalosiyenin bileşiklerinin yapılarını FT-IR, UV/görünür bölge, ^1H -NMR, ve MALDI-TOF kütle spektroskopisiyle aydınlatmışlardır [83].



Şekil 1.40. Dört crown eter bulunduran bis-ftalosiyenin komplekslerinin sentezi

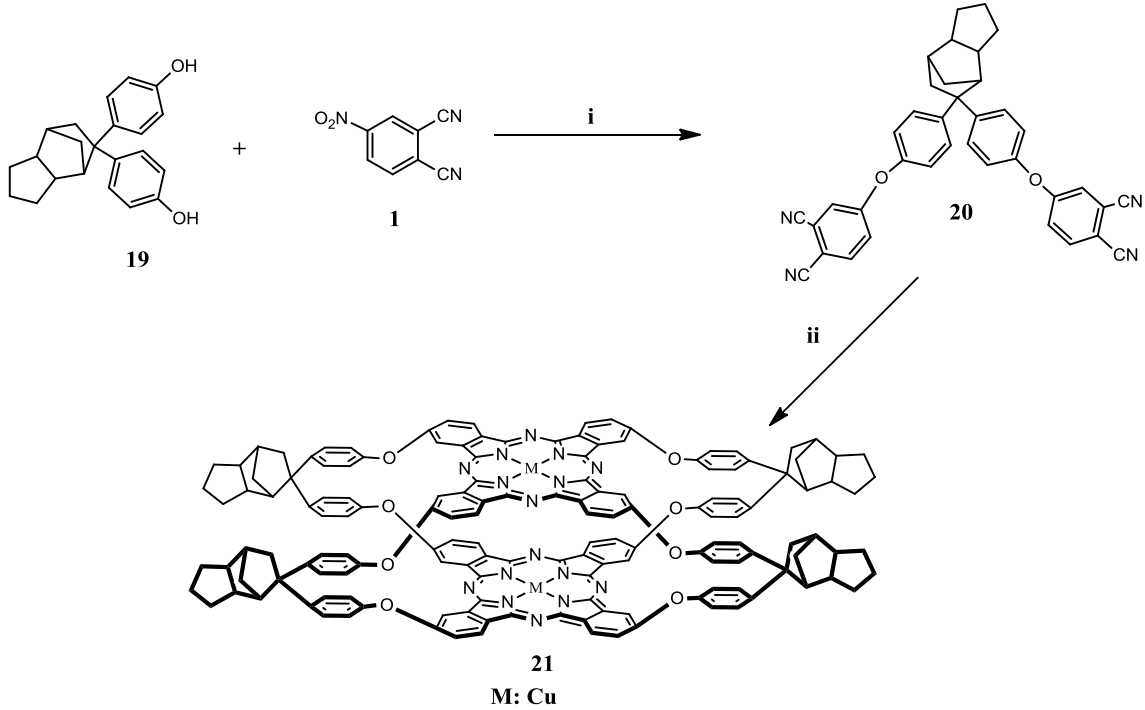
Canlıca ve arkadaşları, 4,4'-isopropilidendioksidifenil köprülü bisftalosiyenin ve kofasial bisftalosiyenin (Zn, Co) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.41). Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonu, FT-IR, UV/görünür bölge, ^1H -NMR, MALDI-TOF kütle spektroskopisi ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve kontrollü

potansiyel kulometri ile araştırılmıştır. Elektrokimyasal sonuçlar, (15, 16) bisftalosiyanın komplekslerinde iki ftalosiyanın halkası arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını, (17, 18) kofasiyal bisftalosiyanın komplekslerinde ise iki ftalosiyanın halkası arasında ise güçlü bir etkileşimin sonucu olarak moleküler orbitallerin ayrıldığı görülmüştür. Komplekslerin direnç ölçümleri, frekansın yükselmesiyle direncin düştüğünü ve daha düşük frekanslarda artan sıcaklıkla direncin yükseldiğini göstermiştir [84].



Şekil 1.41. 4,4'-isopropiliden dioksidifenil köprülü bisftalosiyanın ve kofasial bisftalosiyanın (Zn, Co) komplekslerinin sentezi

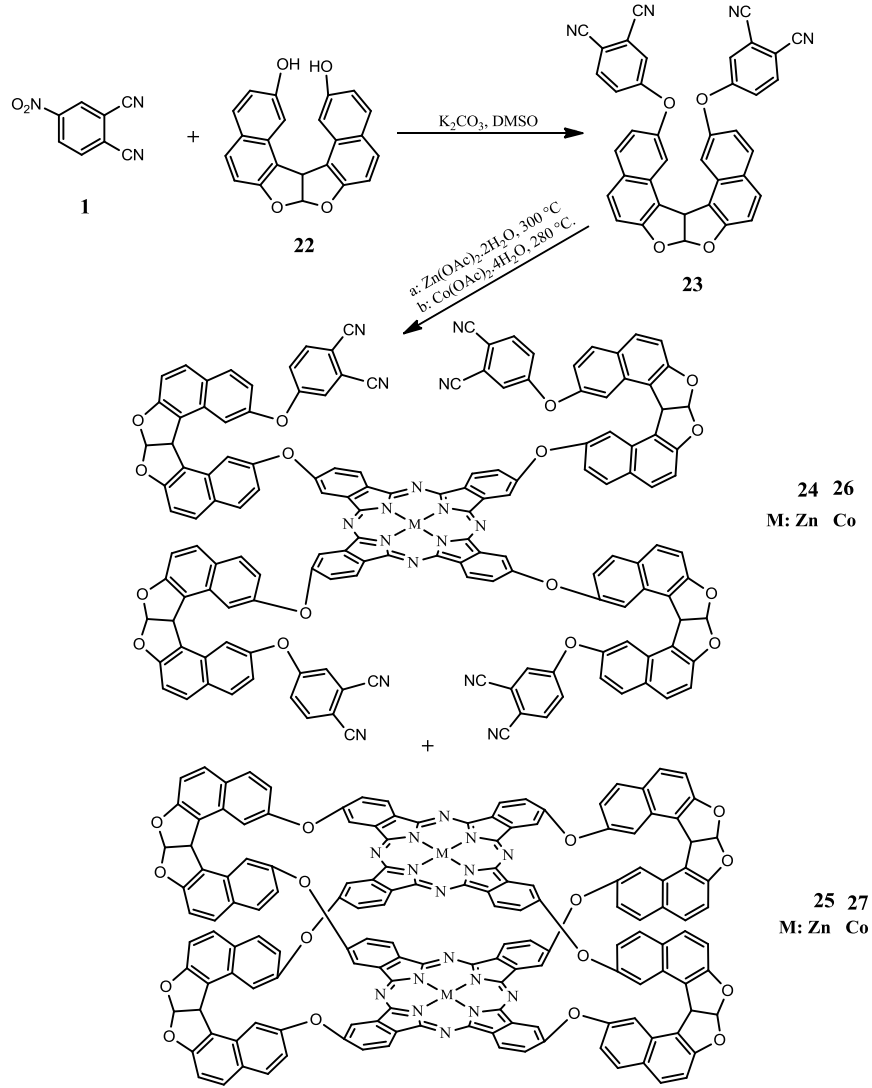
Altındal ve arkadaşları, top tipi dibakır bisftalosiyanınin (21) ince filmi üzerinde CO₂'nin adsorpsiyon kinetiğini çalışmışlardır (Şekil 1.42). Deneysel verileri dört adsorpsiyon kinetik modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen veriler (21) bisftalosiyanın kompleksi ile kaplı filmin oda sıcaklığında bile CO₂ gazının izlenmesi için bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [85].



Şekil 1.42. [2',10',16',24'-tetrakis{(4,4'-(octahidro-4,7-metano-5H-inden-5-ilden))}bisftalosiyaninato-dibakır(II)] kompleksinin sentezi

Odabaş ve arkadaşları, 4-nitroftalonitril (1) ile 1a,8b-dihidronafto[b]naftofuro[3,2-d]furan-7,10-diol (22)'i reaksiyona sokarak (23) bileşiğini sentezlemişlerdir. Sentezlenen (23) bileşiği ile uygun metal tuzlarını kullanarak (ZnPc, 24 ve CoPc, 26) mono ftalosiyanınleri ve (Zn₂Pc₂, 25 ve Co₂Pc₂, 27) top tipi bisftalosiyanınleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.43). Sentezlenen bileşiklerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, UV/Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapılan elektrokimyasal ölçümler, top tipi binükleer metalli ftalosiyanın içindeki iki ftalosiyanın ünitesi arasındaki molekül içi etkileşime bağlı olarak çeşitli karma değerlikli yükseltgenme ve indirgenme türlerinin oluştuğunu göstermiştir. Spin kaplama tekniği ile film haline

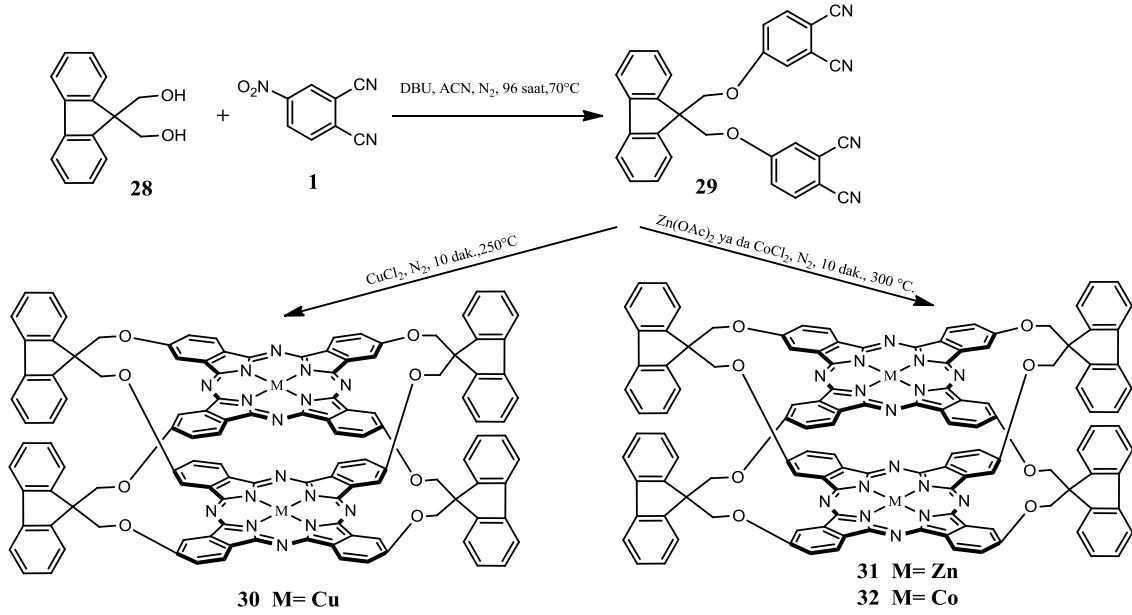
getirilen komplekslerin elektronik özellikleri üzerine sıcaklığın etkisinin detaylı çalışmaları 290 °K ve 460 °K sıcaklıkları arasında dc iletkenlik ve empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Sıcaklığa bağlı termal olarak aktive edilmiş iletkenlik dc ölçümlerden gözlemlenmiştir [86].



Şekil 1.43. 1a,8b-dihidronafto[b]naftofuro[3,2-d]furan-7,10-diol (**2**)’den mono nükleer Zn(II), Co(II) (**24**, **26**) ftalosiyenin ve top tipi binükleer Zn(II), Co(II) (**25**, **27**) bisftalosiyenin komplekslerinin sentezi

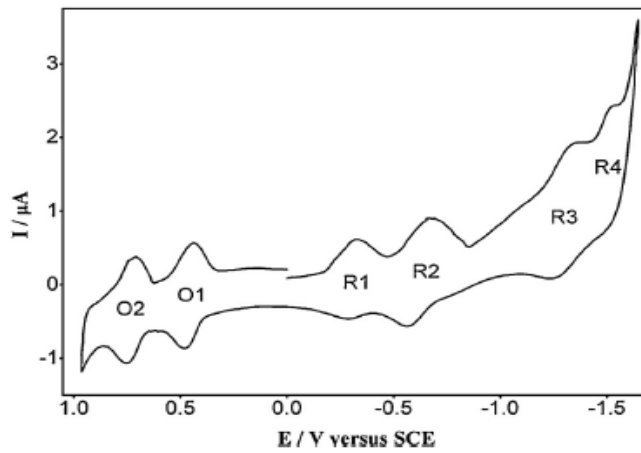
Çimen ve arkadaşları, 4-nitroftalonitril (**1**) ile 9H-fluorene-9,9-dimetanol (**28**)’in reaksiyonu sonucunda, 4,4'-(9H-fluorene-9-yl-dimetoksi) diftalonitril (**29**)’u sentezlemişlerdir. Sentezlenen (**29**) bileşiği ile uygun metal tuzlarından homodinükleer top tipi Cu(II)-Cu(II) (**30**), Zn(II)-Zn(II) (**31**) ve Co(II)-Co(II) (**32**) ftalosiyenin kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.44). Sentezlenen bileşiklerin yapıları, elementel analiz, FT-IR,

UV/görünür bölge, ^1H -NMR ve MALDI-TOF kütle spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 1.44. Yeni top tipi dinükleer metalli ftalosiyanınlar

Yapılan elektrokimyasal ölçümler, top tipi metalli ftalosiyanın kompleksleri (30, 32) içindeki iki ftalosiyanın makromolekülü arasındaki molekül içi etkileşimin sonucu olarak kararlı karma değerlikli yükseltgenme ve indirgenme türlerinin oluştuğunu göstermiştir (Şekil 1.45). Top tipi kobalt ftalosiyanın kompleksinin (32) oksijen indirgenmesi yönünde yüksek katalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir [87].



Şekil 1.45. 0,050 Vs⁻¹ de DMSO/TBAP içinde 5 · 10⁻⁴ mol.dm⁻³ de Top tipi kobalt ftalosiyanın (32) kompleksinin dönüşümlü voltamogramı

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Laboratuvarında, genel olarak kullanılan cam malzemeler ve diğer laboratuvar araçları kullanıldı.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ftalimit (Fluka), % 65'lik HNO_3 (Merck), % 98'lik H_2SO_4 (Merck), % 25'lik NH_4OH (Merck), K_2CO_3 (Merck), SOCl_2 (Merck), Bakır (II) asetat (Merck), Nikel (II) asetat (Merck), Cobalt (II) asetat (Merck), Çinko (II) asetat (Merck), 2-Metil hidrokinon (Aldrich), 2,3,5-trimetil hidrokinon (Aldrich), 2-klor hidrokinon (Aldrich), klor anilik asit (ABCR), tetraklor hidrokinon (ABCR), tersiyer bütıl hidrokinon (Aldrich), 2,5-ditersiyerbütıl hidrokinon (Alfa Aesar), 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (Aldrich), argon gazı, N,N'-dimetil formamit (DMF) (Carlo Erba), dimetil sülfoksit (DMSO) (Carlo Erba), tetrahidro furan (Merck), aseton (Carlo Erba), kloroform (Merck).

2.3. Analiz Yöntemleri

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin elementel analizleri (C, H, N) F.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü enstrümental analiz laboratuvarında Leco CHNS 930 spektrometresi ile yapıldı.

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin FT-IR spektrumları, F.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum One 1000 Series FT-IR spektrometresiyle KBr ile disk haline getirilerek $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı.

Sentezlenen ligantların NMR spektrumları, F. Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Bruker DPX-400 MHz NMR spektrometresi ile alındı.

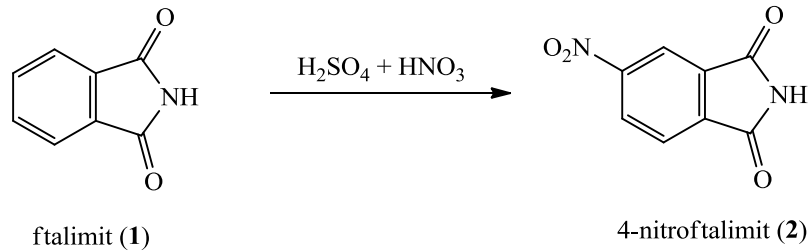
Sentezlenen bileşik ve komplekslerin UV/görünür bölge spektrumları, F. Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan PG Instruments Ltd. T80+UV/görünür bölge spektrometresi ile 1 cm ışık yolu quartz hücrede derişik H_2SO_4 ve DMF de çözülerek alındı.

Sentezlenen bileşik ve komplekslerin Termal analiz termogramları F. Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu TA-60WS (TGA/DTA) ile alındı.

2.4. Başlangıç Maddeleri ve Komplekslerinin Sentezi

2.4.1. 4-Nitroftalimit (2) Sentezi

240 ml derişik H_2SO_4 ve 60 ml % 69'luk HNO_3 ayrı ayrı buz banyosunda soğutulduktan sonra yavaş yavaş 600 ml'lik bir beherde karıştırılıp, buz banyosunda soğutuldu. Bu karışım üzerine 50 g (0.340 mol) toz haline getirilmiş ftalimit (1) sıcaklık 0-10 °C aralığında azar azar 1 saatte ilave edildi (Şekil 2.1). Ftalimitin tamamı asit karışımında çözüldükten sonra oluşan sarı renkli çözelti içerisinde konulduğu buz banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra sıcaklık 40 °C'ye kadar yükseltildi ve bir gün de bu sıcaklıkta karıştırma işlemine devam edildi. 1 gün sonra karışım 0 °C'ye soğutuldu ve yaklaşık 1 kg buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Çöken çok açık sarı renkli ürün vakum altında filtrelendi ve soğuk saf suyla yıkandı. Yaklaşık 850-900 ml etil alkolde kristallendirildi. Oluşan parlak sarı renkli kristaller vakum altında filtrelenerek soğuk etil alkolle yıkandı. Etüvde 45-50 °C'de kurutuldu. Ürün açık sarı parlak küçük kristal, verim: 29 g (% 44), E.N.: 195 °C.

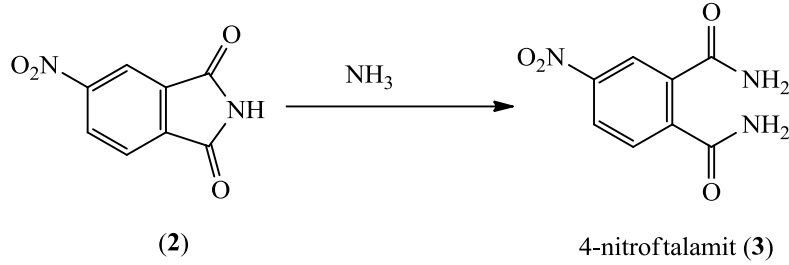


Şekil 2.1. 4-Nitroftalimit (2) sentezi

2.4.2. 4-Nitroftalamit (3) Sentezi

29 g (0.197 mol) 4-nitroftalimit (2) 200 ml etil alkolde karıştırılarak 40 °C'ye kadar ısıtıldı (Şekil 2.2). Çözeltiden azar azar amonyak gazı geçirilmeye başlandı. Bu arada ortamdan 10 dakika aralıklarla alınan örneklerin FT-IR spektrumu alındı. Yaklaşık 1 saat sonra 3440 cm^{-1} 'deki amitlere ait olan şiddetli N-H gerilme piki ve 1663 cm^{-1} 'deki şiddetli amit karbonili (C=O) pikleri oluşunca amonyak gazı geçirme işlemi sonlandırıldı

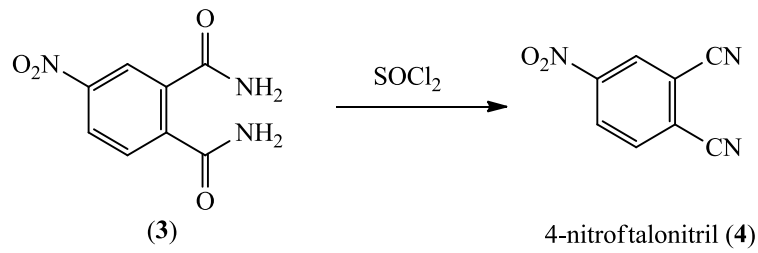
ve beyaz renkli çökelek vakum altında süzöldü, saf su ve soğuk etil alkolle yıkandı. 60 °C’de 1 gün kurutuldu. Ürün beyaz toz, verim: 26.5 g (% 64), E.N.: 197 °C.



Şekil 2.2. 4-Nitroftalamit (3) sentezi

2.4.3. 4-Nitroftalonitril (4) Sentezi

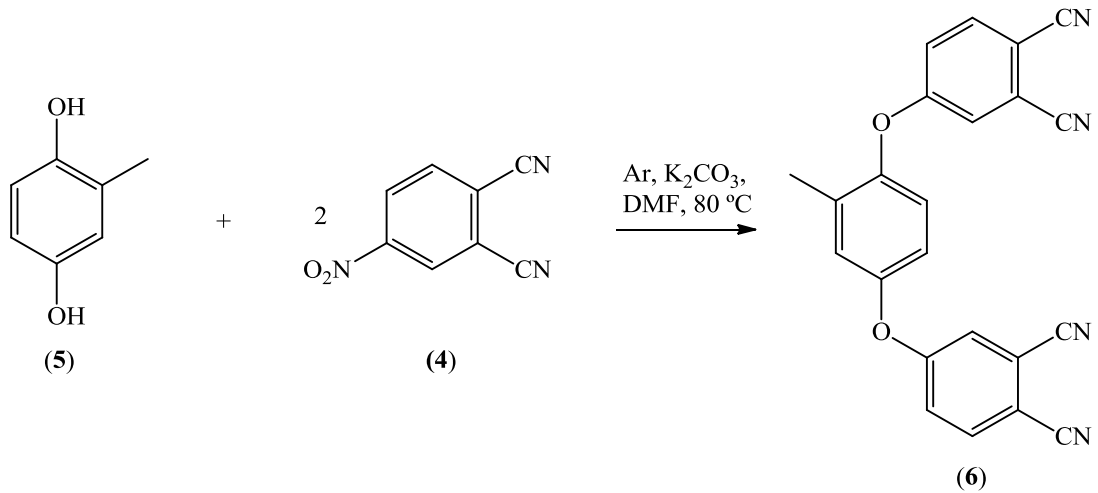
170 ml saflaştırılmış DMF üç boyunlu bir balonda argon (Ar) atmosferinde tuz-buz banyosunda 0 °C’ye soğutuldu. 28 ml tityoniklorür (SOCl₂) sıcaklık 5 °C’yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Bu arada renk sarardı. 26.5 g (0.126 mol) 4-nitroftalamit (3) azar azar sıcaklık 0-5 °C arasında bu karışıma ilave edildi (Şekil 2.3). Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 saat sürdüröldü. Reaksiyon 6 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı ve yaklaşık 500 g buzlu suya dökölerek çöktüröldü. Çöken beyaz ürün vakum altında süzölüp, önce saf suyla sonra 250 ml % 5’lik sodyumbikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle ve son olarak yine saf suyla yıkandı. Daha sonra etil alkolde kristallendirilip süzöldü. Etövde 90 °C’de kurutuldu. Ürün, beyaz renge yakın sarı toz, verim: 18 g (% 83), E.N.: 141 °C.



Şekil 2.3. 4-Nitroftalonitril (4) sentezi

2.4.4. 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (6) Bileşiğinin Sentezi

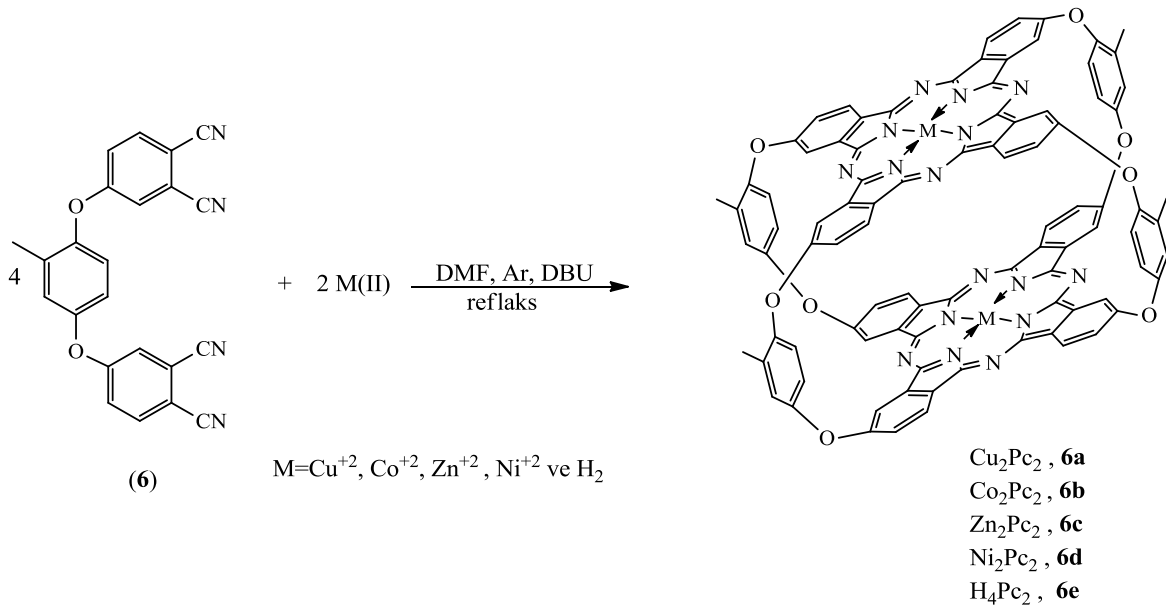
4 gr (23,1 mmol) 4-nitroftalonitril (4) ve 1,434 gr (11,5 mmol) 2-metil hidrokinon (5) reaksiyona başlamadan önce etüvde 90 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. 50 ml saflaştırılmış DMF 250 ml'lik balonda Argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve reaksiyon balonuna önce kurutulmuş (4) bileşiği ilave edilince açık sarı renkli bir çözelti meydana geldi. Daha sonra ortama kurutulmuş (5) bileşiği ilave edildi ve renk kırmızıya dönüştü. Oda sıcaklığında yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Sıcaklık 80 °C ye çıkarıldı ve 6,385 gr (46,2 mmol) toz haline getirilmiş kurutulmuş K₂CO₃ azar azar 1,5 saatte ilave edildi. K₂CO₃ ilavesi sırasında gaz çıkışı olduğu görüldü (Şekil 2.4). Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla FT-IR spektrumları alındı. 42 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1538 cm⁻¹ ve 1355 cm⁻¹'deki -NO₂ pikleri tamamen kaybolduğu için reaksiyon durduruldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 600 ml tuzlu suya ilave edilerek çöktürüldü ve çökelek süzüldü. Daha sonra çökelek 300 ml % 2'lik NaOH çözeltisine ilave edildi ve yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra süzüldü. Böylece reaksiyon ortamında tek -OH üzerinden girmiş olan yan ürün ve (5) bileşiğinin fazlası sodyum tuzuna dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılmış oldu. Çöken madde süzülerek kloroform ve etil alkol ile yıkandı, kurutuldu. Oluşan 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (6) bileşiğinin rengi beyaz, verim: 2,7 gr (% 62,2). E.N.: 204 °C. Tablo 2.1'de (6) bileşiğine ait % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.2'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.4. 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (6) bileşiğinin sentezi

2.4.4.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) Bileşiklerinin Sentezi

100 ml'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna konulan 5 ml DMF içerisinde 15 dakika argon gazı geçirildi. Argon atmosferindeki reaksiyon balonuna 0,80 mmol (0,3 gr) (6) ve 0,80 mmol metal tuzları ((0,159 gr) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (0,198 gr) $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,175 gr) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (0,198 gr) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi (Şekil 2.5). Ortama 3 damlada DBU ilave edildikten sonra sıcaklık artırılarak (Cu_2Pc_2 , 6a) 101 saat, (Co_2Pc_2 , 6b) 32 saat, (Zn_2Pc_2 , 6c) 24 saat, (Ni_2Pc_2 , 6d) 94 saat ve (H_4Pc_2 , 6e) 125 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü, sıcak DMF ile yıkandı ve 250 ml suya ilave edilerek çöktürüldü. Yaklaşık 1 gece suda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Daha sonra çökelek derişik H_2SO_4 'de çözülüp tekrar suda çöktürüldü ve süzüldü. Etil alkol, kloroform ve aseton ile yıkandıktan sonra elde edilen kompleksler vakum etüvünde 80 °C'de kurutuldu. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumları (6a) Ek-1b, (6b) Ek-2a, (6c) Ek-2b, (6d) Ek-3a, (6e) Ek-3b ve UV/görünür bölge spektrumları ise (6a) Ek-50b, (6b) Ek-51a, (6c) Ek-51b, (6d) Ek-52a, (6e) Ek-52b'de verilmiştir. Tablo 2.1'de sentezlenmiş olan ftalosiyenin bileşiklerine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.2'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) bileşiklerinin sentezi

Tablo 2.1. (6) Bileşiğı ve (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) ftalosiyanın bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

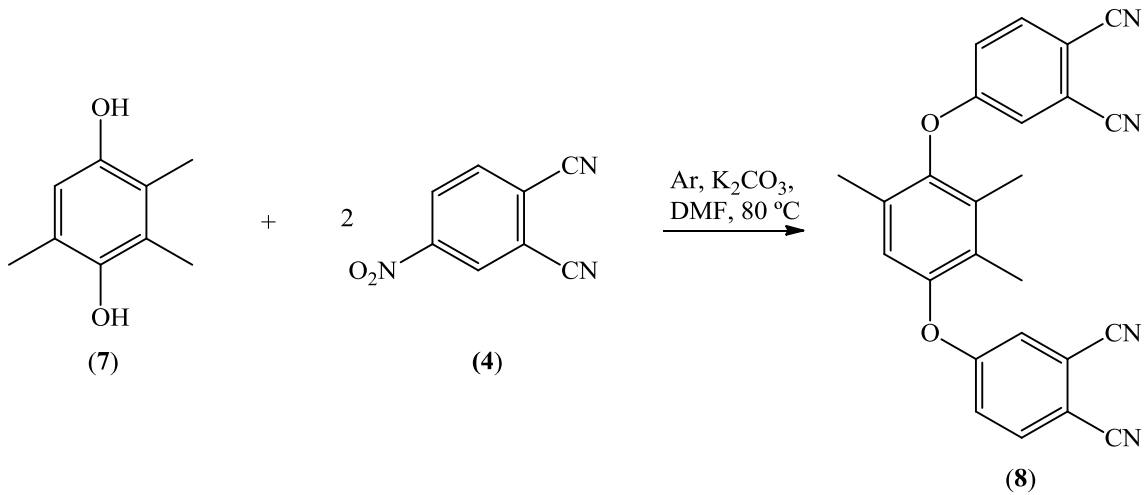
Bileşiğin Kısa Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	% Verim (madde miktarı gr)	Elementel Analiz (Teorik)		
				%C	%H	%N
6	C ₂₃ H ₁₂ N ₄ O ₂	376,37	62,2 (2,7)	73,25 (73,40)	3,15 (3,21)	14,70 (14,89)
Cu ₂ Pc ₂ , 6a	C ₉₂ H ₄₈ Cu ₂ N ₁₆ O ₈	1632,56	60 (0,195)	67,12 (67,68)	2,80 (2,96)	13,50 (13,73)
Co ₂ Pc ₂ , 6b	C ₉₂ H ₄₈ Co ₂ N ₁₆ O ₈	1623,33	53 (0,170)	67,50 (68,07)	3,15 (2,98)	14,02 (13,81)
Zn ₂ Pc ₂ , 6c	C ₉₂ H ₄₈ Zn ₂ N ₁₆ O ₈	1636,23	40 (0,131)	66,95 (67,53)	3,11 (2,96)	13,97 (13,70)
Ni ₂ Pc ₂ , 6d	C ₉₂ H ₄₈ Ni ₂ N ₁₆ O ₈	1622,85	37 (0,119)	66,50 (68,09)	2,75 (2,98)	13,50 (13,81)
H ₄ Pc ₂ , 6e	C ₉₂ H ₅₂ N ₁₆ O ₈	1509,50	47 (0,141)	72,95 (73,20)	3,10 (3,47)	14,42 (14,85)

Tablo 2.2. (6) Bileşiğı ve (6a, 6b, 6c, 6d, 6e) ftalosiyanın bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri

Bileşiğin Kısa Adı	FT-IR Spektrum Pikleri (cm ⁻¹)	UV/Görünür Bölge Spektrum Pikleri (nm)
6	3428, 3113, 3082, 3046, 2965, 2922, 2853, 2232, 1599, 1566, 1481, 1423, 1288, 1245, 1188, 1144, 1107, 1090, 1006, 951, 899, 885, 835, 796, 607, 523	-
Cu ₂ Pc ₂ , 6a	3447, 3058, 2925, 1600, 1473, 1273, 1219, 1186, 1095, 1053, 949, 873, 829, 748, 525	854, 757, 530, 373
Co ₂ Pc ₂ , 6b	3446, 3058, 2919, 1769, 1716, 1607, 1469, 1407, 1268, 1219, 1185, 1092, 1055, 955, 873, 821, 750	837, 738, 546, 383
Zn ₂ Pc ₂ , 6c	3412, 3064, 2922, 2850, 1769, 1719, 1606, 1468, 1391, 1332, 1266, 1213, 1183, 1086, 1041, 941, 873, 822, 744	845, 746, 526, 361
Ni ₂ Pc ₂ , 6d	3394, 3067, 2919, 2853, 1739, 1709, 1598, 1484, 1409, 1270, 1241, 1222, 1186, 1120, 1091, 1059, 955, 876, 828, 749, 522	835, 736, 540, 393, 306
H ₄ Pc ₂ , 6e	3400, 3064, 3031, 2922, 2850, 1709, 1598, 1483, 1241, 1186, 1085, 1043, 948, 883, 838, 751, 524	910, 845, 740, 522, 367

2.4.5. 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (8) Bileşiğinin Sentezi

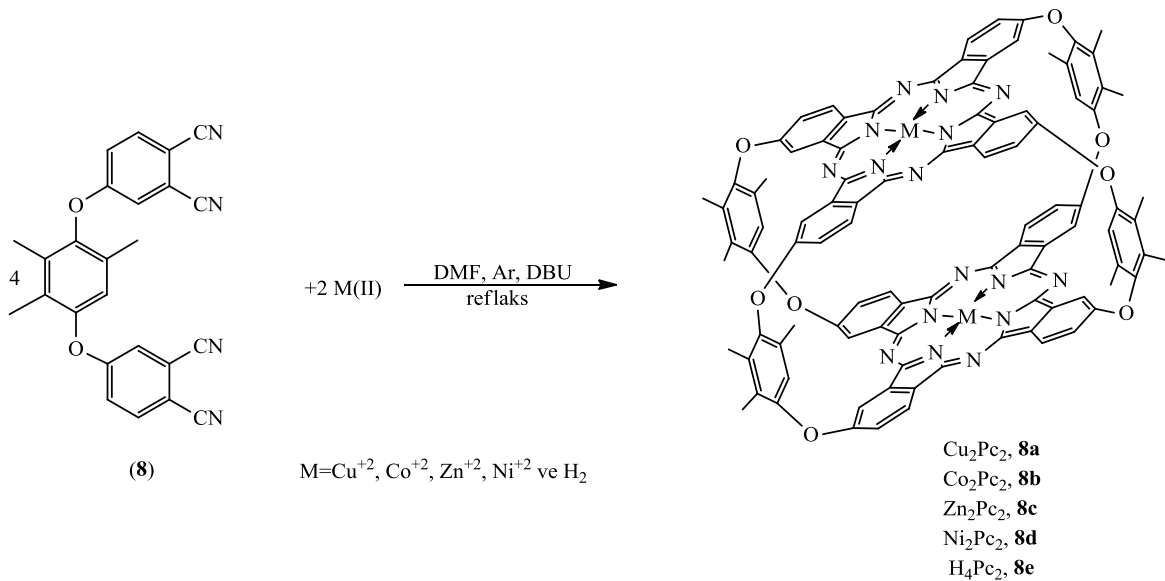
4 gr (23,1 mmol) 4-nitroftalonitril (4) ve 1,758 gr (11,55 mmol) 2,3,5-trimetil hidrokinon (7) etüvde 90 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. 30 ml saflaştırılmış DMF 250 ml'lik balonda Argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve reaksiyon balonuna önce kurutulmuş (4) bileşiği ilave edilince açık sarı renkli bir çözelti meydana geldi. Daha sonra ortama kurutulmuş (7) bileşiği ilave edildi ve renk kahverengine dönüştü. Oda şartlarında yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Sıcaklık 80 °C'ye çıkarıldı ve 6,385 gr (46,2 mmol) toz haline getirilmiş kurutulmuş K₂CO₃ azar azar 2 saatte ilave edildi. K₂CO₃ ilavesi sırasında gaz çıkışı olduğu görüldü (Şekil 2.6). Reaksiyon ortamından belirli aralıklarda NaCl pencere üzerinden FT-IR spektrumları alındı. 6 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1538 cm⁻¹ ve 1355 cm⁻¹'deki -NO₂ piklerinin tamamen kaybolduğu görülünce reaksiyon durduruldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 600 ml tuzlu suya ilave edilerek çöktürüldü ve çökelek süzüldü. Çökelek 300 ml % 2'lik NaOH çözeltisine ilave edildi ve yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tekrar süzüldü. Böylece reaksiyon ortamında tek -OH üzerinden girmiş olan yan ürün ve (7) bileşiğinin fazlası sodyum tuzuna dönüştürülerek uzaklaştırılmış oldu. Çöken madde süzülerek kloroform ve etil alkol ile yıkandı, kurutuldu. Oluşan 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (8) bileşiğinin rengi beyaz, verim:2 gr (% 42,8). E.N.: 280 °C. Tablo 2.3'de (8) bileşiğine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.4'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.6. 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (8) bileşiğinin sentezi

2.4.5.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) Bileşiklerinin Sentezi

100 ml'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna konulan 5 ml DMF içerisinde 15 dakika argon gazı geçirildi. Argon atmosferindeki reaksiyon balonuna 0,74 mmol (0,3 gr) (8) ve 0,74 mmol metal tuzları ((0,148 gr) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (0,178 gr) $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,163 gr) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (0,184 gr) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi (Şekil 2.7). Ortama 3 damlada DBU ilave edildikten sonra sıcaklık artırılarak (Cu_2Pc_2 , 8a) 118 saat, (Co_2Pc_2 , 8b) 15 saat, (Zn_2Pc_2 , 8c) 46 saat, (Ni_2Pc_2 , 8d) 48 saat ve (H_4Pc_2 , 8e) 48 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü, sıcak DMF ile yıkandı ve 250 ml suya ilave edilerek çöktürüldü. Yaklaşık 1 gece suda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Daha sonra çökelek derişik H_2SO_4 'de çözülüp tekrar suda çöktürüldü ve süzüldü. Etilalkol, kloroform ve aseton ile yıkandıktan sonra elde edilen kompleksler vakum etüvünde 80 °C'de kurutuldu. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumları (8a) Ek-4b, (8b) Ek-5a, (8c) Ek-5b, (8d) Ek-6a, (8e) Ek-6b'de ve UV/görünür bölge spektrumları ise (8a) Ek-53b, (8b) Ek-54a, (8c) Ek-54b, (8d) Ek-55a, (8e) Ek-55b'de verilmiştir. Tablo 2.3'te sentezlenmiş olan ftalosiyenin bileşiklerine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.4'te ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.7. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) bileşiklerinin sentezi

Tablo 2.3. (8) Bileşiğı ve (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) ftalosiyenin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

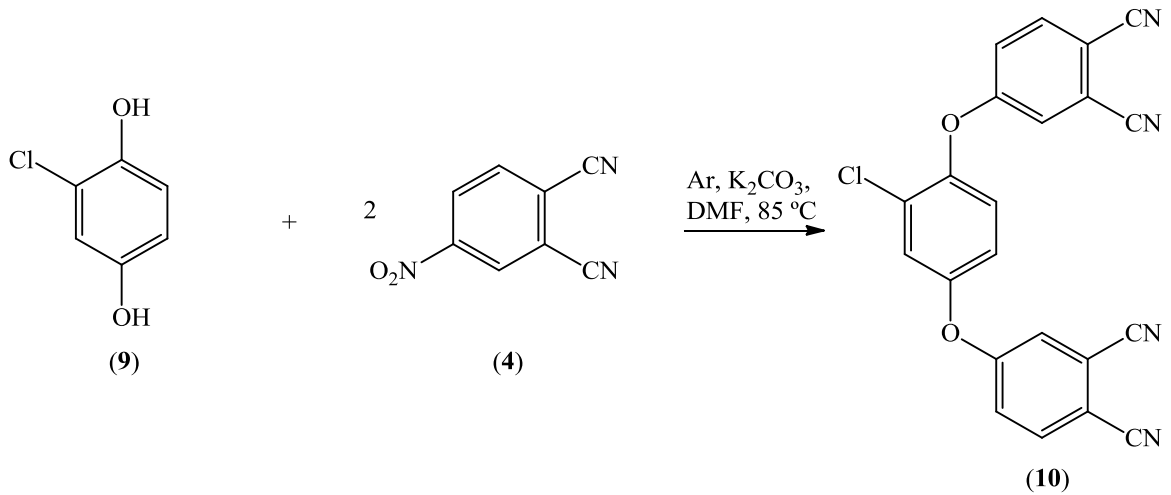
Bileşiğin Kısa Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	% Verim (madde miktarı gr)	Elementel Analiz (Teorik)		
				%C	%H	%N
8	C ₂₅ H ₁₆ N ₄ O ₂	404,42	42,8 (2,0)	74,50 (74,25)	4,12 (3,99)	14,15 (13,85)
Cu ₂ PC ₂ , 8a	C ₁₀₀ H ₆₄ Cu ₂ N ₁₆ O ₈	1744,77	54 (0,174)	68,28 (68,84)	3,51 (3,70)	12,44 (12,84)
Co ₂ PC ₂ , 8b	C ₁₀₀ H ₆₄ Co ₂ N ₁₆ O ₈	1735,55	69 (0,221)	68,65 (69,20)	3,96 (3,72)	13,25 (12,91)
Zn ₂ PC ₂ , 8c	C ₁₀₀ H ₆₄ Zn ₂ N ₁₆ O ₈	1748,44	40 (0,130)	68,05 (68,69)	3,85 (3,69)	13,20 (12,82)
Ni ₂ PC ₂ , 8d	C ₁₀₀ H ₆₄ Ni ₂ N ₁₆ O ₈	1735,07	27 (0,086)	68,50 (69,22)	3,60 (3,72)	12,60 (12,92)
H ₄ PC ₂ , 8e	C ₁₀₀ H ₆₈ N ₁₆ O ₈	1621,71	32 (0,097)	73,80 (74,06)	4,10 (4,23)	13,50 (13,82)

Tablo 2.4. (8) Bileşiğı ve (8a, 8b, 8c, 8d, 8e) ftalosiyenin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri

Bileşiğin Kısa Adı	IR Spektrum Pikleri (cm ⁻¹)	UV/Görünür Bölge Spektrum Pikleri (nm)
8	3468, 3084, 2989, 2925, 2868, 2229, 1594, 1484, 1406, 1311, 1276, 1245, 1215, 1198, 1161, 1090, 1033, 948, 868, 841, 763, 740, 712, 619, 525, 504	-
Cu ₂ PC ₂ , 8a	3425, 3332, 3061, 2925, 2853, 1766, 1715, 1598, 1473, 1403, 1309, 1274, 1212, 1128, 1086, 871, 838, 743	860, 753, 525, 410
Co ₂ PC ₂ , 8b	3429, 3061, 2924, 2856, 1766, 1714, 1607, 1471, 1404, 1261, 1211, 1121, 1093, 955, 871, 751	845, 742, 532, 398
Zn ₂ PC ₂ , 8c	3454, 3055, 2924, 2853, 1772, 1724, 1657, 1609, 1472, 1402, 1311, 1262, 1213, 1084, 943, 871, 747	858, 757, 541, 400, 309
Ni ₂ PC ₂ , 8d	3453, 3061, 2923, 2853, 2225, 1599, 1470, 1404, 1269, 1210, 1121, 1090, 955, 872, 855, 751, 647	840, 740, 557, 385, 304
H ₄ PC ₂ , 8e	3403, 3056, 2923, 2853, 1772, 1712, 1605, 1468, 1394, 1207, 1075, 1037, 942, 871, 854, 751	922, 857, 745, 509, 364

2.4.6. 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (10) Bileşiğinin Sentezi

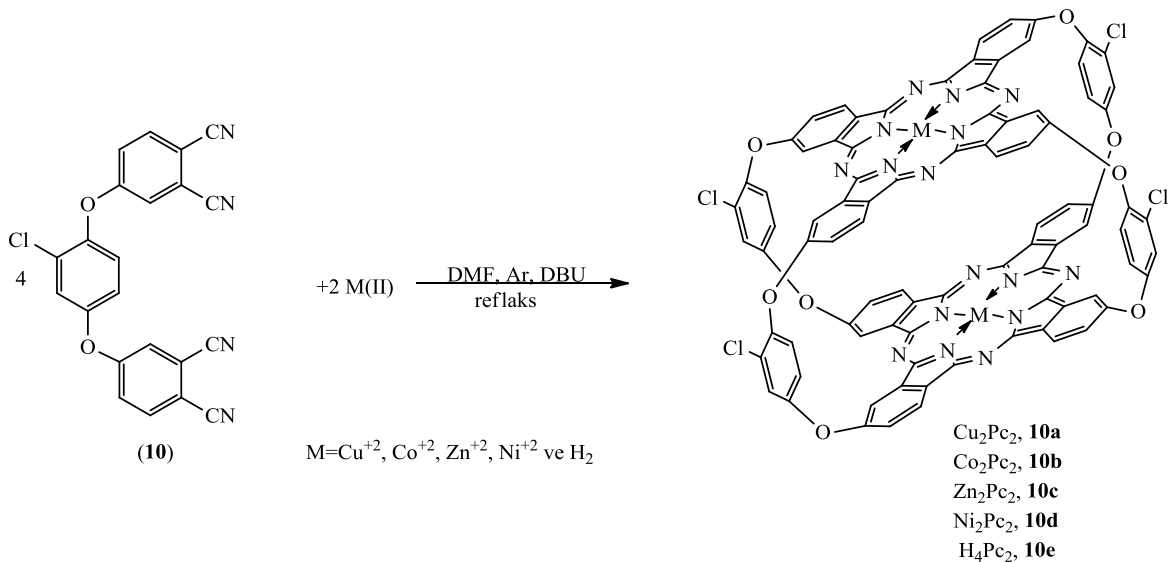
3 gr (17,3 mmol) 4-nitroftalonitril (4) ve 1,47 gr (8,66 mmol) % 85'lik 2-klor hidrokinon (9) etüvde 90 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. 30 ml saflaştırılmış DMF 250 ml'lik balonda argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve reaksiyon balonuna önce kurutulmuş (4) bileşiği ilave edilince açık sarı renkli bir çözelti meydana geldi. Daha sonra ortama kurutulmuş (9) bileşiği ilave edildi ve renk koyu kırmızıya dönüştü. Oda şartlarında yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldı ve 4,78 gr (34,6 mmol) toz haline getirilerek kurutulmuş K₂CO₃ azar azar 1 saatte ilave edildi. Daha sonra sıcaklık 85 °C'ye çıkarıldı. K₂CO₃ ilavesi sırasında gaz çıkışı olduğu görüldü (Şekil 2.8). Reaksiyon ortamından belirli aralıklarda NaCl pencere üzerinden FT-IR spektrumları alındı. 16 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1538 cm⁻¹ ve 1355 cm⁻¹ deki -NO₂ piklerinin tamamen kaybolduğu görülünce reaksiyon durduruldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 500 ml tuzlu suya ilave edilerek çöktürüldü ve çökelek süzüldü. Çökelek 300 ml % 2'lik NaOH çözeltisine ilave edildi ve yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tekrar süzüldü. Böylece reaksiyon ortamında tek -OH üzerinden girmiş olan yan ürün ve (9) bileşiğinin fazlası sodyum tuzuna dönüştürülerek uzaklaştırılmış oldu. Çöken madde süzülerek kloroform ve etil alkol ile yıkandı, kurutuldu. Oluşan 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (10) bileşiğinin rengi açık sarı, verim: 2,79 gr (% 81). E.N.: 187 °C. Tablo 2.5'de (10) bileşiğine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.6'da ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.8. 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (10) bileşiğinin sentezi

2.4.6.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) Bileşiklerinin Sentezi

100 ml'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna konulan 5 ml DMF içerisinde 10 dakika argon gazı geçirildi. Argon atmosferindeki reaksiyon balonuna 1 mmol (0,4 gr) (10) ve 1 mmol metal tuzları ((0,201 gr) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (0,243 gr) $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,221 gr) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (0,251 gr) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi (Şekil 2.9). Ortama 3 damlada DBU ilave edildikten sonra sıcaklık artırılarak (Cu_2Pc_2 , 10a) 56 saat, (Co_2Pc_2 , 10b) 45 saat, (Zn_2Pc_2 , 10c) 48 saat, (Ni_2Pc_2 , 10d) 144 saat ve (H_4Pc_2 , 10e) 192 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü, sıcak DMF ile yıkandı ve 250 ml suya ilave edilerek çöktürüldü. Yaklaşık 1 gece suda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Daha sonra çökelek derişik H_2SO_4 'de çözülüp tekrar suda çöktürüldü ve süzüldü. Etil alkol, kloroform ve aseton ile yıkandıktan sonra elde edilen kompleksler vakum etüvünde 80 °C'de kurutuldu. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumları (10a) Ek-7b, (10b) Ek-8a, (10c) Ek-8b, (10d) Ek-9a, (10e) Ek-9b'de ve UV/görünür bölge spektrumları ise (10a) Ek-56b, (10b) Ek-57a, (10c) Ek-57b, (10d) Ek-58a, (10e) Ek-58b'de verilmiştir. Tablo 2.5'de sentezlenmiş olan ftalosiyenin bileşiklerine ait moleköl formölü, moleköl ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.6'da ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.9. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) bileşiklerinin sentezi

Tablo 2.5. (10) Bileşiğı ve (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

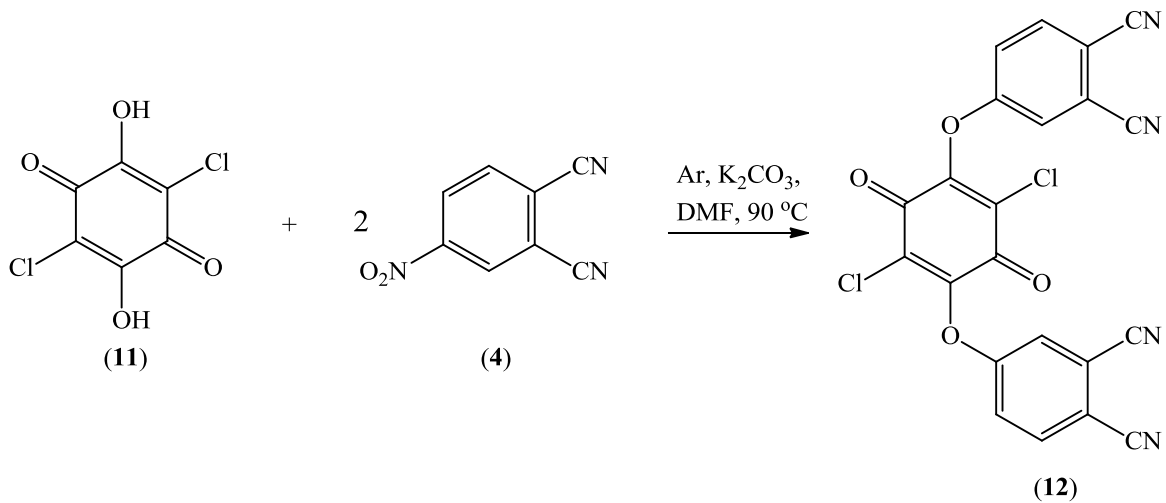
Bileşiğin Kısa Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	% Verim (madde miktarı gr)	Elementel Analiz (Teorik)		
				%C	%H	%N
10	C ₂₂ H ₉ ClN ₄ O ₂	396,79	81 (2,79)	66,10 (66,59)	2,35 (2,29)	14,28 (14,12)
Cu ₂ Pc ₂ , 10a	C ₈₈ H ₃₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₁₆ O ₈	1714,23	78 (0,341)	62,05 (61,66)	2,30 (2,12)	13,56 (13,07)
Co ₂ Pc ₂ , 10b	C ₈₈ H ₃₆ Cl ₄ Co ₂ N ₁₆ O ₈	1705,01	40 (0,170)	61,35 (61,99)	2,32 (2,13)	13,55 (13,14)
Zn ₂ Pc ₂ , 10c	C ₈₈ H ₃₆ Cl ₄ Zn ₂ N ₁₆ O ₈	1717,90	69 (0,3)	61,98 (61,53)	1,98 (2,11)	13,68 (13,05)
Ni ₂ Pc ₂ , 10d	C ₈₈ H ₃₆ Cl ₄ Ni ₂ N ₁₆ O ₈	1704,53	8 (0,035)	61,60 (62,01)	2,25 (2,13)	13,37 (13,15)
H ₄ Pc ₂ , 10e	C ₈₈ H ₄₀ Cl ₄ N ₁₆ O ₈	1591,17	42 (0,17)	66,08 (66,43)	2,30 (2,53)	14,47 (14,08)

Tablo 2.6. (10) Bileşiğı ve (10a, 10b, 10c, 10d, 10e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri

Bileşiğin Kısa Adı	FT-IR Spektrum Pikleri (cm ⁻¹)	UV/Görünür Bölge Spektrum Pikleri (nm)
10	3443, 3101, 3072, 3040, 2234, 1597, 1563, 1479, 1424, 1282, 1243, 1190, 1092, 1055, 953, 887, 844, 799, 598, 523	-
Cu ₂ Pc ₂ , 10a	3437, 3067, 2925, 2853, 1769, 1715, 1601, 1471, 1251, 1218, 1186, 1093, 1051, 950, 832, 749	851, 749, 525, 376, 302
Co ₂ Pc ₂ , 10b	3426, 3055, 2922, 2853, 1767, 1717, 1607, 1520, 1468, 1405, 1250, 1217, 1185, 1119, 1093, 1048, 949, 873, 833, 753	830, 735, 538, 402
Zn ₂ Pc ₂ , 10c	3409, 3049, 2925, 2853, 1768, 1717, 1648, 1603, 1463, 1389, 1333, 1248, 1212, 1180, 1115, 1083, 1040, 943, 874, 822, 743	843, 743, 551, 430, 373, 309
Ni ₂ Pc ₂ , 10d	3452, 3064, 2965, 2928, 2853, 1725, 1712, 1601, 1530, 1466, 1408, 1327, 1249, 1219, 1184, 1118, 1088, 1058, 956, 827, 748	824, 727, 536, 420, 373, 306
H ₄ Pc ₂ , 10e	3446, 2968, 2928, 2859, 1742, 1712, 1598, 1465, 1421, 1391, 1309, 1249, 1181, 1085, 1043, 1003, 934, 870, 813, 752	905, 840, 740, 512, 383, 305

2.4.7. 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)diflalonitril (12) Bileşiğinin Sentezi

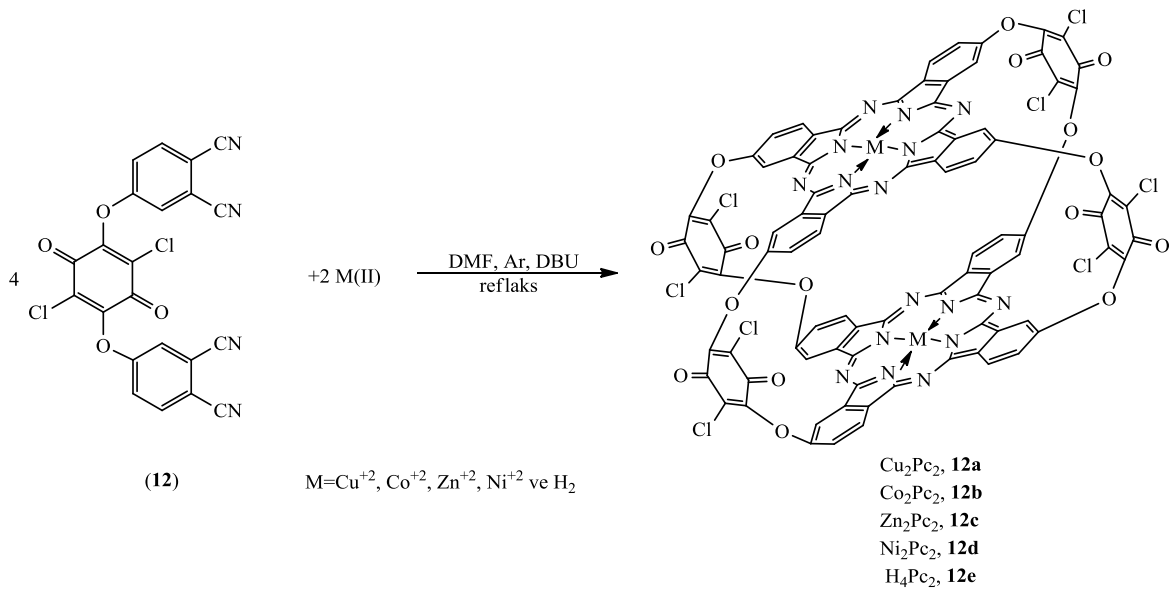
4 gr (23,1 mmol) 4-nitroftalonitril (4) ve 2,463 gr (11,5 mmol) % 98'lik klor anilikasit (11) etüvde 90 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. 30 ml kuru DMF 250 ml'lik balonda argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve reaksiyon balonuna önce kuru (4) bileşiği ilave edilince açık sarı renkli bir çözelti meydana geldi. Daha sonra ortama kuru (11) bileşiği ilave edildi ve renk mora dönüştü. Oda sıcaklığında yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldı ve 6,385 gr (46,2 mmol) toz haline getirilmiş kuru K₂CO₃ azar azar 1,5 saatte ilave edildi. K₂CO₃ ilavesi sırasında gaz çıkışı olduğu görüldü (Şekil 2.10). Bir saat sonra sıcaklık 90 °C'ye çıkarıldı. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarda NaCl pencere üzerinden FT-IR spektrumları alındı. 43 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1538 cm⁻¹ ve 1355 cm⁻¹'deki -NO₂ piklerinin tamamen kaybolduğu görüldü. Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 600 ml tuzlu suya ilave edilerek çöktürüldü ve çökelek süzüldü. Çökelek 300 ml % 2'lik NaOH çözeltisine ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra tekrar süzüldü. Böylece reaksiyon ortamında tek -OH üzerinden girmiş olan yan ürün ve (11) bileşiğinin fazlası sodyum tuzuna dönüştürülerek uzaklaştırılmış oldu. Çöken madde kloroform ve etil alkol ile yıkandı, kurutuldu. Oluşan 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)diflalonitril (12) bileşiğinin rengi açık sarı, verim: 2,82 gr (% 53). E.N.: 260 °C. Tablo 2.7'de (12) bileşiğine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.8'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.10. 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)diflalonitril (12) bileşiğinin sentezi

2.4.7.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyanın (12a, 12b, 12c, 12d, 12e) Bileşiklerinin Sentezi

100 ml'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna konulan 5 ml DMF içerisinde 10 dakika argon gazı geçirildi. Argon atmosferindeki reaksiyon balonuna 0,65 mmol (0,3 gr) (12) ve 0,65 mmol metal tuzları ((0,130 gr) Cu(Ac)₂.H₂O, (0,157 gr) Co(Ac)₂.4H₂O, (0,142 gr) Zn(Ac)₂.2H₂O ve (0,162 gr) Ni(Ac)₂.4H₂O) ilave edildi (Şekil 2.11). Ortama 3 damlada DBU ilave edildikten sonra sıcaklık artırılarak (Cu₂Pc₂, 12a) 92 saat, (Co₂Pc₂, 12b) 24 saat, (Zn₂Pc₂, 12c) 48 saat, (Ni₂Pc₂, 12d) 46 saat ve (H₄Pc₂, 12e) 192 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzülde, sıcak DMF ile yıkandı ve 250 ml suya ilave edilerek çöktürüldü. Yaklaşık 1 gece suda karıştırıldıktan sonra süzülde. Daha sonra çökelek derişik H₂SO₄'de çözölüp tekrar suda çöktürüldü ve süzülde. Etilalkol, kloroform ve aseton ile yıkandıktan sonra elde edilen kompleksler vakum etüvünde 80 °C'de kurutuldu. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumları (12a) Ek-10b, (12b) Ek-11a, (12c) Ek-11b, (12d) Ek-12a, (12e) Ek-12b'de ve UV/görünür bölge spektrumları ise (12a) Ek-59b, (12b) Ek-60a, (12c) Ek-60b, (12d) Ek-61a, (12e) Ek-61b'de verilmiştir. Tablo 2.7'de sentezlenmiş olan ftalosiyanın bileşiklerine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.8'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.11. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyanın (12a, 12b, 12c, 12d, 12e) bileşiklerinin sentezi

Tablo 2.7. (12) Bileşiği ve (12a, 12b, 12c, 12d, 12e) ftalosiyanın bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

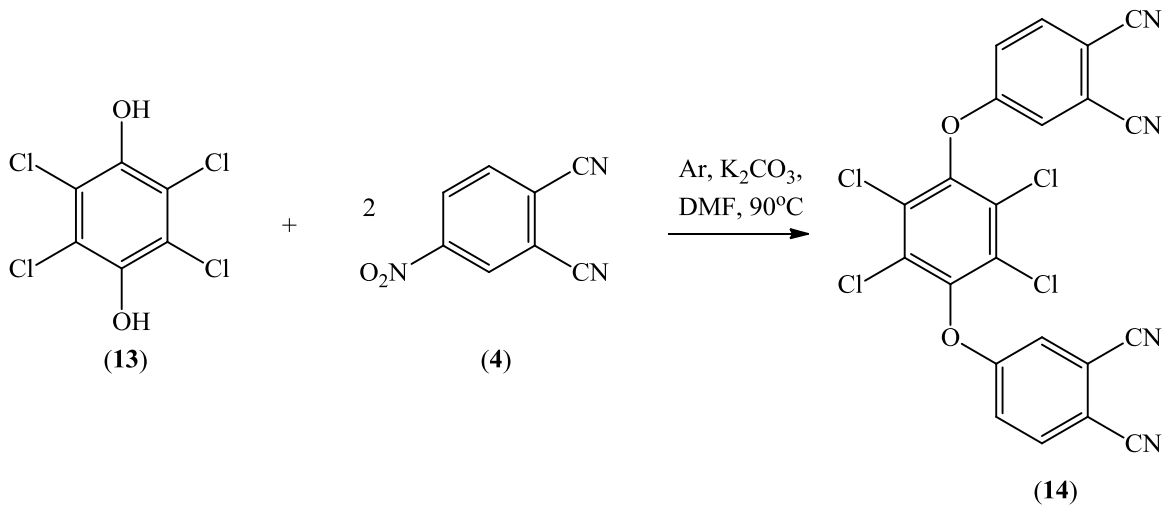
Bileşiğin Kısa Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	% Verim (madde miktarı gr)	Elementel Analiz (Teorik)		
				%C	%H	%N
12	C ₂₂ H ₆ Cl ₂ N ₄ O ₄	461,21	53 (2,82)	56,75 (57,29)	1,20 (1,31)	11,95 (12,15)
Cu ₂ Pc ₂ , 12a	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₈ Cu ₂ N ₁₆ O ₁₆	1971,95	26 (0,084)	53,05 (53,60)	1,08 (1,23)	11,68 (11,36)
Co ₂ Pc ₂ , 12b	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₈ Co ₂ N ₁₆ O ₁₆	1962,72	31 (0,1)	53,30 (53,85)	1,45 (1,23)	11,02 (11,42)
Zn ₂ Pc ₂ , 12c	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₈ Zn ₂ N ₁₆ O ₁₆	1975,61	36 (0,115)	52,80 (53,50)	1,42 (1,22)	11,78 (11,34)
Ni ₂ Pc ₂ , 12d	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₈ Ni ₂ N ₁₆ O ₁₆	1962,24	26 (0,083)	53,12 (53,86)	1,11 (1,23)	11,96 (11,42)
H ₄ Pc ₂ , 12e	C ₈₈ H ₂₈ Cl ₈ N ₁₆ O ₁₆	1848,89	7 (0,021)	56,85 (57,17)	1,40 (1,53)	11,85 (12,12)

Tablo 2.8. (12) Bileşiği ve (12a, 12b, 12c, 12d, 12e) ftalosiyanın bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri

Bileşiğin Kısa Adı	FT-IR Spektrum Pikleri (cm ⁻¹)	UV/Görünür Bölge Spektrum Pikleri (nm)
12	3445, 3102, 3074, 3039, 2233, 1667, 1587, 1569, 1484, 1418, 1309, 1278, 1253, 1203, 1166, 1093, 968, 926, 905, 851, 758, 614, 528	-
Cu ₂ Pc ₂ , 12a	3452, 3261, 3064, 2928, 2850, 1769, 1700, 1593, 1468, 1406, 1227, 1121, 1090, 954, 874, 831, 748, 524	816, 722, 507, 366, 303
Co ₂ Pc ₂ , 12b	3419, 3052, 2925, 2856, 1769, 1717, 1601, 1521, 1464, 1403, 1261, 1226, 1090, 1054, 956, 829, 746	804, 712, 510, 412
Zn ₂ Pc ₂ , 12c	3432, 3064, 2925, 2853, 1772, 1720, 1649, 1604, 1467, 1392, 1361, 1312, 1266, 1227, 1118, 1090, 1045, 949, 831, 747, 526	814, 719, 541, 426, 309
Ni ₂ Pc ₂ , 12d	3422, 3070, 2925, 2856, 2231, 1769, 1718, 1592, 1563, 1530, 1467, 1410, 1329, 1276, 1247, 1121, 1092, 1061, 961, 888, 829, 752, 639, 523, 472	797, 706, 502, 415, 304
H ₄ Pc ₂ , 12e	3379, 3064, 2922, 2856, 2214, 1769, 1599, 1463, 1361, 1312, 1258, 1214, 1085, 1013, 873, 826, 746	862, 800, 720, 506, 428

2.4.8. 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (14) Bileşiğinin Sentezi

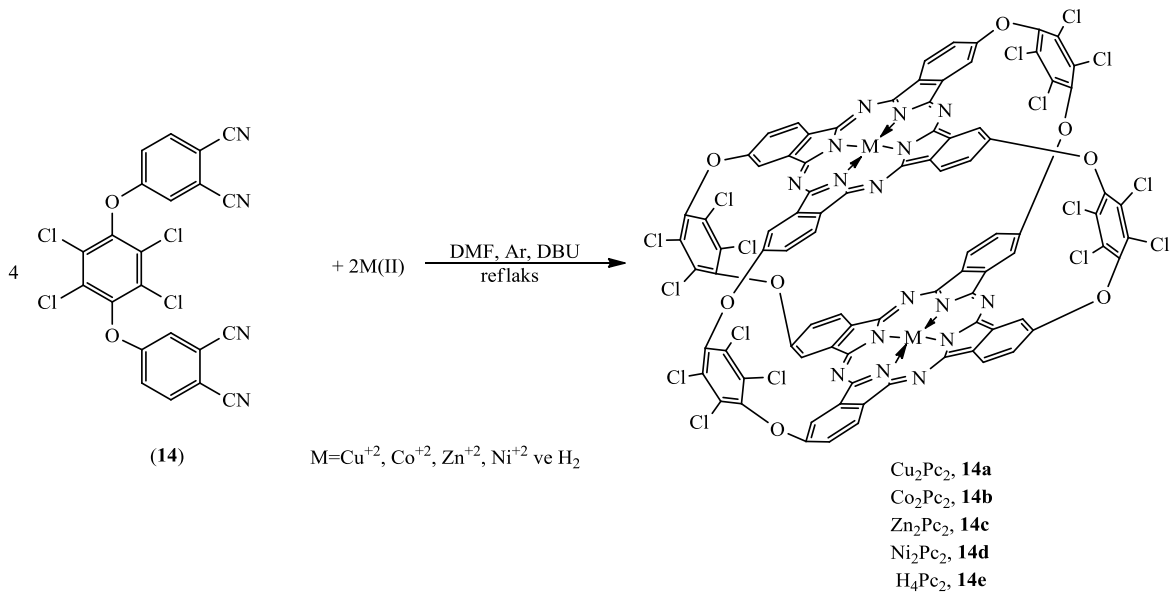
5 gr (28,8 mmol) 4-nitroftalonitril (4) ve 3,579 gr (14,4 mmol) % 98'lik tetraklor hidrokinon (13) etüvde 90 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. 30 ml saflaştırılmış DMF 250 ml'lik balonda argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve reaksiyon balonuna önce kurutulmuş (4) bileşiği ilave edilince açık sarı renkli bir çözelti meydana geldi. Daha sonra ortama kurutulmuş (13) bileşiği ilave edildi ve renk açık kırmızı rengine dönüştü. Oda sıcaklığında yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Sıcaklık 70 °C ye çıkarıldı ve 7,98 gr (57,7 mmol) toz haline getirilmiş kurutulmuş K_2CO_3 azar azar 2 saatte ilave edildi. K_2CO_3 ilavesi sırasında gaz çıkışı olduğu görüldü. Daha sonra sıcaklık 90 °C'ye çıkarıldı (Şekil 2.12). Reaksiyon ortamından belirli aralıklarda NaCl pencere üzerinden FT-IR spektrumları alındı. 47 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1538 cm^{-1} ve 1355 cm^{-1} 'deki $-NO_2$ piklerinin tamamen kaybolduğu görülünce reaksiyon durduruldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 600 ml tuzlu suya ilave edilerek çöktürüldü ve çökelek süzüldü. Çökelek 300 ml % 2'lik NaOH çözeltisine ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra tekrar süzüldü. Böylece reaksiyon ortamında tek $-OH$ üzerinden girmiş olan yan ürün ve (13) bileşiğinin fazlası sodyum tuzuna dönüştürülerek uzaklaştırılmış oldu. Çöken madde süzülerek kloroform ve etil alkol ile yıkandı, kurutuldu. Oluşan 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (14) bileşiğinin rengi sarı, verim: 2 gr (% 34). E.N.: 250 °C. Tablo 2.9'de (14) bileşiğine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.10'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.12. 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (14) bileşiğinin sentezi

2.4.8.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) Bileşiklerinin Sentezi

100 ml'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna konulan 5 ml DMF içerisinde 10 dakika argon gazı geçirildi. Argon atmosferindeki reaksiyon balonuna 0,6 mmol (0,3 gr) (14) ve 0,6 mmol metal tuzları ((0,120 gr) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (0,144 gr) $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,131 gr) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (0,149 gr) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi (Şekil 2.13). Ortama 3 damlada DBU ilave edildikten sonra sıcaklık artırılarak (Cu_2Pc_2 , 14a) 48 saat, (Co_2Pc_2 , 14b) 8 saat, (Zn_2Pc_2 , 14c) 28 saat, (Ni_2Pc_2 , 14d) 20 saat ve (H_4Pc_2 , 14e) 144 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü, sıcak DMF ile yıkandı ve 250 ml suya ilave edilerek çöktürüldü. Yaklaşık 1 gece suda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Daha sonra çökelek derişik H_2SO_4 'de çözülüp tekrar suda çöktürüldü ve süzüldü. Etil alkol, kloroform ve aseton ile yıkandıktan sonra elde edilen kompleksler vakum etüvünde 80 °C'de kurutuldu. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumları (14a) Ek-13b, (14b) Ek-14a, (14c) Ek-14b, (14d) Ek-15a, (14e) Ek-15b'de ve UV/görünür bölge spektrumları ise (14a) Ek-62b, (14b) Ek-63a, (14c) Ek-63b, (14d) Ek-64a, (14e) Ek-64b'de verilmiştir. Tablo 2.9'da sentezlenmiş olan ftalosiyenin bileşiklerine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.10'da ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.13. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) bileşiklerinin sentezi

Tablo 2.9. (14) Bileşiği ve (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

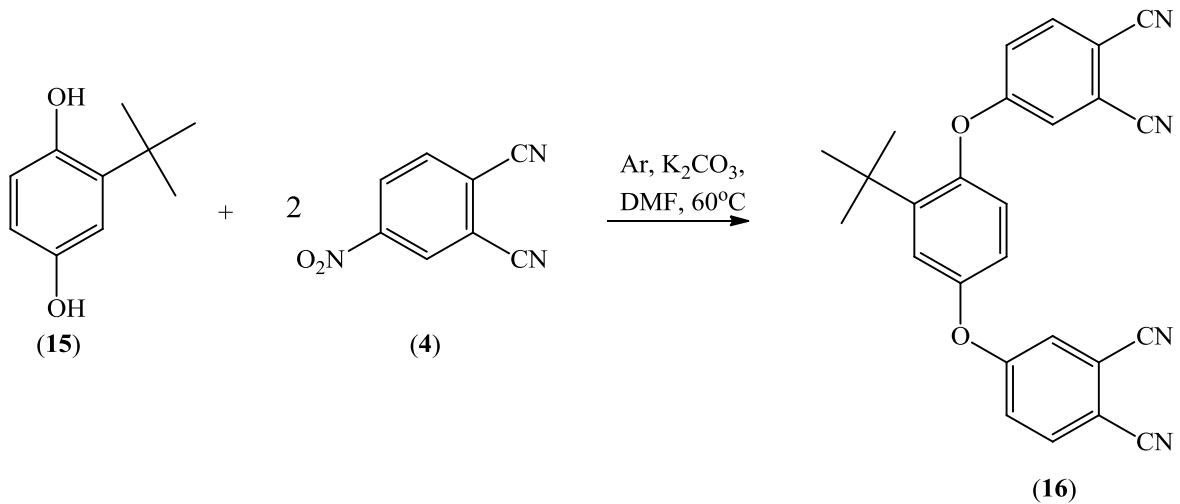
Bileşiğin Kısa Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	% Verim (madde miktarı gr)	Elementel Analiz (Teorik)		
				%C	%H	%N
14	C ₂₂ H ₆ Cl ₄ N ₄ O ₂	500,12	34 (2)	52,25 (52,83)	1,11 (1,21)	11,00 (11,20)
Cu ₂ PC ₂ , 14a	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₁₆ Cu ₂ N ₁₆ O ₈	2127,57	27 (0,086)	49,10 (49,68)	1,38 (1,14)	10,22 (10,53)
Co ₂ PC ₂ , 14b	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₁₆ Co ₂ N ₁₆ O ₈	2118,35	33 (0,105)	49,45 (49,89)	1,01 (1,14)	10,12 (10,58)
Zn ₂ PC ₂ , 14c	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₁₆ Zn ₂ N ₁₆ O ₈	2131,24	28 (0,088)	49,03 (49,59)	1,35 (1,14)	10,20 (10,52)
Ni ₂ PC ₂ , 14d	C ₈₈ H ₂₄ Cl ₁₆ Ni ₂ N ₁₆ O ₈	2117,87	20 (0,065)	49,25 (49,91)	1,44 (1,14)	10,35 (10,58)
H ₄ PC ₂ , 14e	C ₈₈ H ₂₈ Cl ₁₆ N ₁₆ O ₈	2004,51	33 (0,099)	53,15 (52,73)	1,25 (1,41)	11,56 (11,18)

Tablo 2.10. (14) Bileşiği ve (14a, 14b, 14c, 14d, 14e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri

Bileşiğin Kısa Adı	FT-IR Spektrum Pikleri (cm ⁻¹)	UV/Görünür Bölge Spektrum Pikleri (nm)
14	3102, 3074, 3039, 2233, 1710, 1587, 1569, 1484, 1418, 1309, 1279, 1252, 1203, 1165, 1093, 968, 926, 905, 851, 756, 721, 613, 528	-
Cu ₂ PC ₂ , 14a	3458, 3064, 2928, 2856, 1772, 1719, 1604, 1468, 1402, 1272, 1230, 1093, 1053, 954, 836, 749	821, 724, 515, 426, 305
Co ₂ PC ₂ , 14b	3424, 3058, 1769, 2962, 2922, 2856, 1719, 1601, 1519, 1467, 1405, 1262, 1227, 1119, 1091, 1056, 957, 829, 752	801, 707, 513, 417
Zn ₂ PC ₂ , 14c	3432, 3058, 2925, 2856, 1769, 1719, 1651, 1604, 1467, 1393, 1362, 1312, 1264, 1227, 1118, 1090, 1045, 950, 840, 747	815, 723, 523, 425, 308
Ni ₂ PC ₂ , 14d	3412, 3058, 1771, 1715, 1602, 1528, 1464, 1408, 1325, 1260, 1228, 1120, 1089, 956, 875, 828, 747	802, 709, 510, 419, 305
H ₄ PC ₂ , 14e	3434, 3058, 2926, 2850, 2214, 1766, 1715, 1667, 1603, 1473, 1432, 1386, 1255, 1226, 1089, 836, 747	867, 812, 725, 523, 432

2.4.9. 4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) Bileşiğinin Sentezi

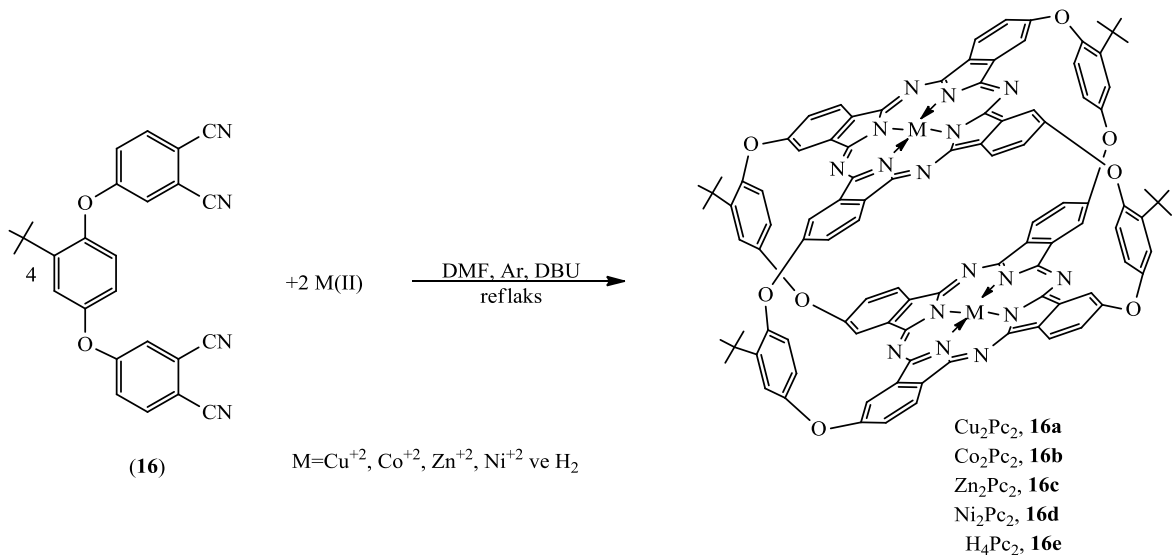
2 gr (11,5 mmol) 4-nitroftalonitril (4) ve 0,99 gr (5,77 mmol) % 97'lik terciyerbütil hidrokinon (15) etüvde 90 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. 20 ml saflaştırılmış DMF 250 ml'lik balonda argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve reaksiyon balonuna önce kurutulmuş (4) bileşiği ilave edilince açık sarı renkli bir çözelti meydana geldi. Daha sonra ortama kurutulmuş (15) bileşiği ilave edildi ve renk kırmızıya dönüştü. Oda sıcaklığında yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Sıcaklık 60 °C'ye çıkarıldı ve 3,19 gr (23 mmol) toz haline getirilmiş kurutulmuş K₂CO₃ azar azar 1 saatte ilave edildi. K₂CO₃ ilavesi sırasında gaz çıkışı olduğu görüldü (Şekil 2.14). Reaksiyon ortamından belirli aralıklarda NaCl pencere üzerinden FT-IR spektrumları alındı. 26 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1538 cm⁻¹ ve 1355 cm⁻¹'deki -NO₂ piklerinin tamamen kaybolduğu görülünce reaksiyon durduruldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 300 ml tuzlu suya ilave edilerek çöktürüldü ve çökelek süzöldü. Çökelek 100 ml % 2'lik NaOH çözeltisine ilave edildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tekrar süzöldü. Böylece reaksiyon ortamında tek -OH üzerinden girmiş olan yan ürün ve (15) bileşiğinin fazlası sodyum tuzuna dönüştürülerek uzaklaştırılmış oldu. Çöken madde kloroform ve etil alkol ile yıkandı, kurutuldu. Oluşan 4,4'-(2-terciyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) bileşiğinin rengi açık pembe, verim: 2,3 gr (% 95). E.N.: 225 °C. Tablo 2.11'de (16) bileşiğine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.12'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.14. 4,4'-(2-terciyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) bileşiğinin sentezi

2.4.9.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) Bileşiklerinin Sentezi

100 ml'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna konulan 5 ml DMF içerisinde 10 dakika argon gazı geçirildi. Argon atmosferindeki reaksiyon balonuna 0,95 mmol (0,4 gr) (16) ve 0,95 mmol metal tuzları ((0,190 gr) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (0,230 gr) $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,210 gr) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (0,238 gr) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi (Şekil 2.15). Ortama 3 damlada DBU ilave edildikten sonra sıcaklık artırılarak (Cu_2Pc_2 , 16a) 88 saat, (Co_2Pc_2 , 16b) 28 saat, (Zn_2Pc_2 , 16c) 24 saat, (Ni_2Pc_2 , 16d) 107 saat ve (H_4Pc_2 , 16e) 136 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü, sıcak DMF ile yıkandı ve 250 ml suya ilave edilerek çöktürüldü. Yaklaşık 2 saat suda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Daha sonra çökelek derişik H_2SO_4 'de çözülüp tekrar suda çöktürüldü ve süzüldü. Etil alkol, kloroform ve aseton ile yıkandıktan sonra elde edilen kompleksler vakum etüvünde 80 °C'de kurutuldu. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumları (16a) Ek-16b, (16b) Ek-17a, (16c) Ek-17b, (16d) Ek-18a, (16e) Ek-18b'de ve UV/görünür bölge spektrumları ise (16a) Ek-65b, (16b) Ek-66a, (16c) Ek-66b, (16d) Ek-67a, (16e) Ek-67b'de verilmiştir. Tablo 2.11'de sentezlenmiş olan ftalosiyenin bileşiklerine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.12'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.15. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) bileşiklerinin sentezi

Tablo 2.11. (16) Bileşiğı ve (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

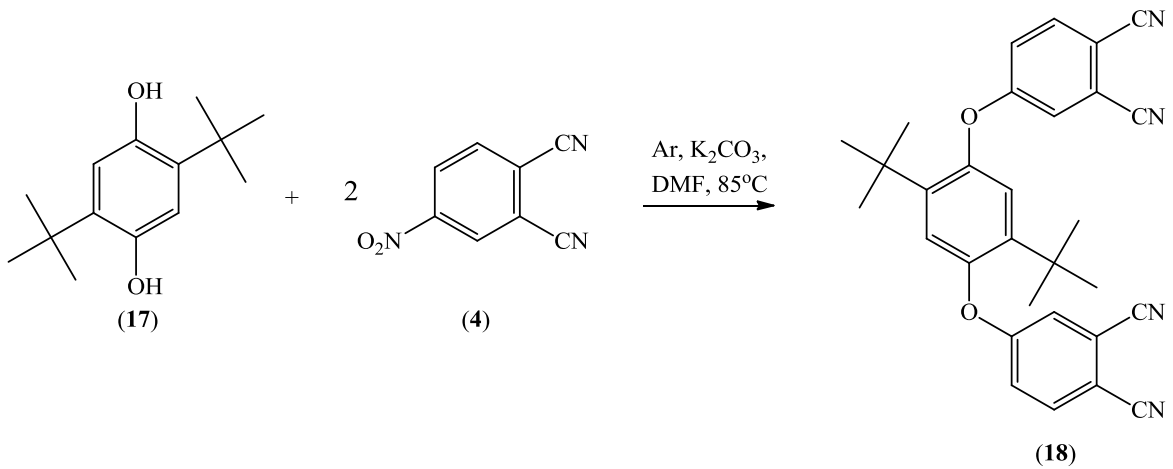
Bileşiğin Kısa Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	% Verim (madde miktarı gr)	Elementel Analiz (Teorik)		
				%C	%H	%N
16	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₂	418,45	95 (2,3)	74,05 (74,63)	4,55 (4,34)	13,75 (13,39)
Cu ₂ PC ₂ , 16a	C ₁₀₄ H ₇₂ Cu ₂ N ₁₆ O ₈	1800,88	70 (0,302)	68,96 (69,36)	3,85 (4,03)	12,86 (12,44)
Co ₂ PC ₂ , 16b	C ₁₀₄ H ₇₂ Co ₂ N ₁₆ O ₈	1791,65	81 (0,348)	69,15 (69,72)	4,35 (4,05)	12,14 (12,51)
Zn ₂ PC ₂ , 16c	C ₁₀₄ H ₇₂ Zn ₂ N ₁₆ O ₈	1804,55	42 (0,182)	68,90 (69,22)	3,96 (4,02)	12,02 (12,42)
Ni ₂ PC ₂ , 16d	C ₁₀₄ H ₇₂ Ni ₂ N ₁₆ O ₈	1791,17	13 (0,057)	69,45 (69,74)	3,85 (4,05)	12,95 (12,51)
H ₄ PC ₂ , 16e	C ₁₀₄ H ₇₆ N ₁₆ O ₈	1677,82	57 (0,228)	74,00 (74,45)	4,45 (4,57)	13,89 (13,36)

Tablo 2.12. (16) Bileşiğı ve (16a, 16b, 16c, 16d, 16e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri

Bileşiğin Kısa Adı	FT-IR Spektrum Pikleri (cm ⁻¹)	UV/Görünür Bölge Spektrum Pikleri (nm)
16	3435, 3080, 2961, 2917, 2873, 2232, 1596, 1564, 1479, 1421, 1406, 1363, 1311, 1279, 1246, 1183, 1089, 1026, 952, 888, 840, 752, 721, 661, 617, 602,	-
Cu ₂ PC ₂ , 16a	3442, 3061, 2956, 2922, 2865, 2225, 1601, 1470, 1404, 1270, 1221, 1182, 1119, 1090, 1051, 950, 875, 826, 747	871, 764, 575, 381, 302
Co ₂ PC ₂ , 16b	3433, 3061, 2955, 2868, 1769, 1718, 1607, 1519, 1469, 1404, 1362, 1326, 1268, 1220, 1182, 1119, 1092, 1055, 956, 873, 825, 753	850, 745, 551, 403, 300
Zn ₂ PC ₂ , 16c	3433, 3061, 2955, 2865, 1771, 1722, 1651, 1607, 1468, 1392, 1361, 1333, 1267, 1217, 1181, 1116, 1087, 1043, 946, 874, 823, 746	862, 755, 570, 394, 303
Ni ₂ PC ₂ , 16d	3461, 3074, 2956, 2868, 2230, 1724, 1602, 1530, 1469, 1406, 1329, 1269, 1228, 1183, 1120, 1090, 1059, 957, 874, 822, 750	841, 741, 572, 421, 390, 306
H ₄ PC ₂ , 16e	3431, 3074, 2926, 2862, 2223, 1769, 1715, 1602, 1477, 1394, 1270, 1215, 1180, 1076, 945, 873, 820, 752	928, 862, 750, 523, 401, 301

2.4.10. 4,4'-(2,5-ditersiyeerbütöl-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18) Bileşığının Sentezi

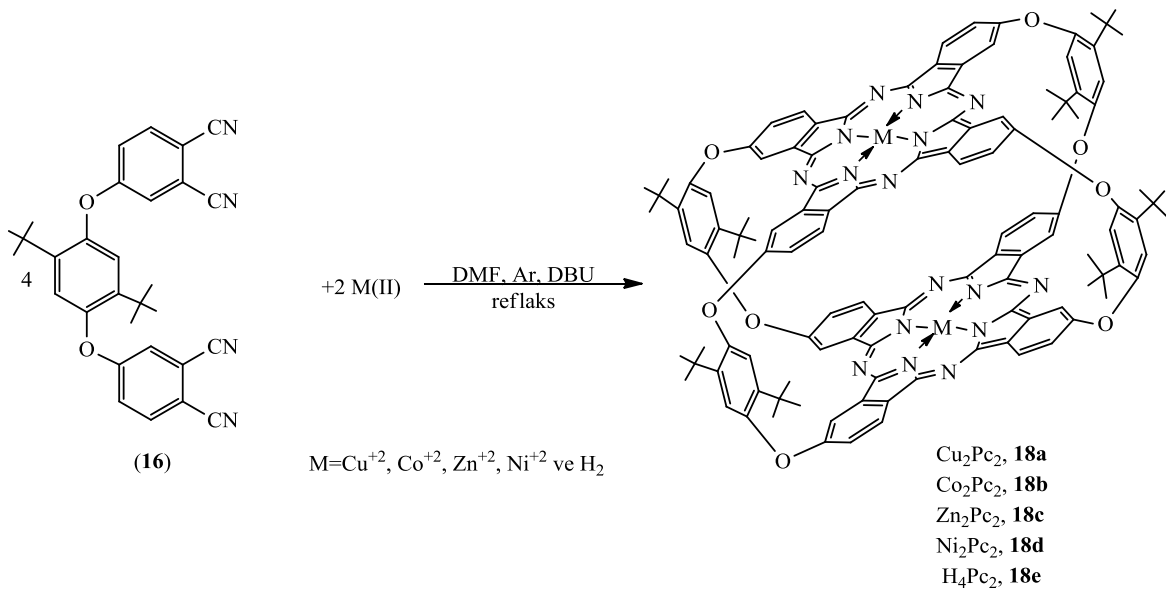
4 gr (23,1 mmol) 4-nitroftalonitril (4) ve 2,56 gr (11,5 mmol) 2,5-ditersiyeerbütöl hidrokinon (17) etüvde 90 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. 20 ml saflaştırılmış DMF 250 ml'lik balonda argon atmosferinde yarım saat karıştırıldı ve reaksiyon balonuna önce kurutulmuş (4) bileşığı ilave edilince açık sarı renkli bir çözelti meydana geldi. Daha sonra ortama kurutulmuş (17) bileşığı ilave edildi ve renk turuncuya dönüştü. Oda sıcaklığında yarım saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edildi. Sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldı ve 6,40 gr (46,2 mmol) toz haline getirilmiş kurutulmuş K₂CO₃ azar azar 1 saatte ilave edildi. K₂CO₃ ilavesi sırasında gaz çıkışı olduğu görüldü (Şekil 2.1). Reaksiyon ortamından belirli aralıklarda NaCl pencere üzerinden FT-IR spektrumları alındı. Daha sonra sıcaklık 85°C'ye çıkarıldı. 17 saat sonra alınan FT-IR spektrumunda 1538 cm⁻¹ ve 1355 cm⁻¹'deki -NO₂ piklerinin tamamen kaybolduğu görölünce reaksiyon durduruldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım yaklaşık 300 ml tuzlu suya ilave edilerek çöktürüldü ve çökelek süzöldü. Çökelek 100 ml % 2'lik NaOH çözeltisine ilave edildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tekrar süzöldü. Böylece reaksiyon ortamında tek -OH üzerinden girmiş olan yan ürün ve (17) bileşığının fazlası uzaklaştırılmış oldu. Asetonla yıkanırken kırmızı renkli bir maddenin çözöndüğü gözlemlendi. Bu nedenle yaklaşık 100 ml aseton içerisine atılan çökelek yarım saat karıştırılıp tekrar süzöldü. Kloroform ve etil alkol ile yıkandı, kurutuldu. Oluşan 4,4'-(2,5-ditersiyeerbütöl-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18) bileşığının rengi beyaz, verim: 2,94 gr (% 53). E.N.: 297 °C. Tablo 2.13'de (18) bileşığıne ait moleköl formölü, moleköl ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.14'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.16. 4,4'-(2,5-ditersiyeerbütöl-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18) bileşığının sentezi

2.4.10.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyeerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (18a, 18b, 18c, 18d, 18e) Bileşiklerinin Sentezi

100 ml'lik iki ağızlı bir reaksiyon balonuna konulan 5 ml DMF içerisinde 10 dakika argon gazı geçirildi. Argon atmosferindeki reaksiyon balonuna 0,63 mmol (0,3 gr) (18) ve 0,63 mmol metal tuzları ((0,126 gr) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (0,152 gr) $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (0,138 gr) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (0,157 gr) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilave edildi (Şekil 2.17). Ortama 3 damlada DBU ilave edildikten sonra sıcaklık artırılarak (Cu_2Pc_2 , 18a) 95 saat, (Co_2Pc_2 , 18b) 9 saat, (Zn_2Pc_2 , 18c) 15 saat, (Ni_2Pc_2 , 18d) 28 saat ve (H_4Pc_2 , 18e) 240 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Oluşan yeşil renkli çökelekler süzüldü, sıcak DMF ile yıkandı ve 250 ml suya ilave edilerek çöktürüldü. Yaklaşık 2 saat suda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Daha sonra çökelek derişik H_2SO_4 'de çözülüp tekrar suda çöktürüldü ve süzüldü. Etil alkol, kloroform ve aseton ile yıkandıktan sonra elde edilen kompleksler vakum etüvünde 80 °C'de kurutuldu. Bu komplekslere ait FT-IR spektrumları (18a) Ek-19b, (18b) Ek-20a, (18c) Ek-20b, (18d) Ek-21a, (18e) Ek-21b'de ve UV/görünür bölge spektrumları ise (18a) Ek-68b, (18b) Ek-69a, (18c) Ek-69b, (18d) Ek-70a, (18e) Ek-70b'de verilmiştir. Tablo 2.13'de sentezlenmiş olan ftalosiyenin bileşiklerine ait molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim, elementel analiz sonuçları, Tablo 2.14'de ise FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri verilmiştir.



Şekil 2.17. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyeerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin (18a, 18b, 18c, 18d, 18e) bileşiklerinin sentezi

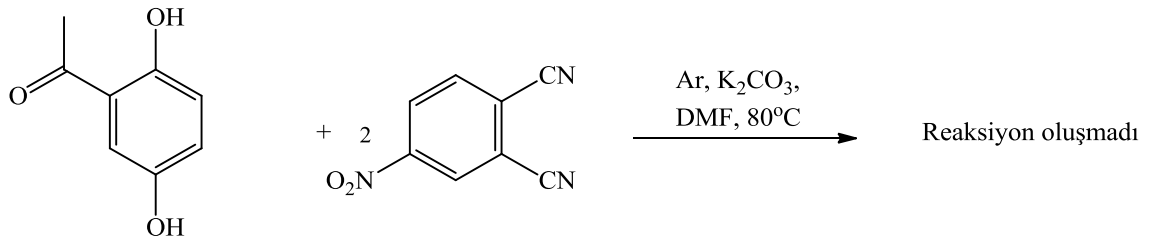
Tablo 2.13. (18) Bileşiğı ve (18a, 18b, 18c, 18d, 18e) ftalosiyanin bileşiklerinin kısa adı, molekül formülü, molekül ağırlığı, % verim ve elementel analiz sonuçları

Bileşiğın Kısa Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	% Verim (madde miktarı gr)	Elementel Analiz (Teorik)		
				%C	%H	%N
18	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	474,55	53 (2,94)	76,12 (75,93)	5,75 (5,52)	12,22 (11,81)
Cu ₂ PC ₂ , 18a	C ₁₂₀ H ₁₀₄ Cu ₂ N ₁₆ O ₈	2025,30	58 (0,186)	70,71 (71,16)	4,93 (5,18)	11,45 (11,07)
Co ₂ PC ₂ , 18b	C ₁₂₀ H ₁₀₄ Co ₂ N ₁₆ O ₈	2016,08	63 (0,2)	71,03 (71,49)	5,02 (5,20)	10,85 (11,12)
Zn ₂ PC ₂ , 18c	C ₁₂₀ H ₁₀₄ Zn ₂ N ₁₆ O ₈	2028,97	66 (0,211)	70,65 (71,04)	5,38 (5,17)	11,67 (11,05)
Ni ₂ PC ₂ , 18d	C ₁₂₀ H ₁₀₄ Ni ₂ N ₁₆ O ₈	2015,60	47 (0,149)	70,05 (71,51)	4,99 (5,20)	10,68 (11,12)
H ₄ PC ₂ , 18e	C ₁₂₀ H ₁₀₈ N ₁₆ O ₈	1902,24	28 (0,084)	75,25 (75,77)	5,35 (5,72)	11,99 (11,78)

Tablo 2.14. (18) Bileşiğı ve (18a, 18b, 18c, 18d, 18e) ftalosiyanin bileşiklerine ait FT-IR ve UV/görünür bölge spektrum pikleri

Bileşiğın Kısa Adı	FT-IR Spektrum Pikleri (cm ⁻¹)	UV/Görünür Bölge Spektrum Pikleri (nm)
18	3110, 3073, 3048, 2977, 2952, 2913, 2869, 2603, 2342, 2234, 1945, 1793, 1692, 1600, 1561, 1486, 1417, 1398, 1371, 1301, 1283, 1247, 1202, 1194, 1178, 1161, 1121, 1088, 1029, 974, 958, 933, 902, 876, 847, 808, 753, 718, 677, 633, 525, 499, 456	
Cu ₂ PC ₂ , 18a	3461, 3307, 3059, 2959, 2928, 2871, 1769, 1721, 1651, 1598, 1473, 1397, 1371, 1271, 1218, 1174, 1121, 1094, 947, 874, 822, 743	880, 768, 563, 383, 304
Co ₂ PC ₂ , 18b	3448, 3064, 2956, 2910, 2871, 1772, 1739, 1610, 1470, 1396, 1370, 1268, 1220, 1175, 1120, 1092, 1055, 954, 874, 823, 753	859, 758, 557, 400, 303
Zn ₂ PC ₂ , 18c	3397, 3061, 2959, 2925, 2871, 1775, 1737, 1658, 1609, 1472, 1396, 1371, 1269, 1217, 1175, 1121, 1090, 1045, 943, 875, 747	867, 764, 560, 395, 309
Ni ₂ PC ₂ , 18d	3446, 3070, 2958, 2910, 2868, 2229, 1775, 1740, 1611, 1471, 1397, 1371, 1269, 1223, 1177, 1121, 1090, 1059, 955, 876, 746	847, 744, 550, 393, 305
H ₄ PC ₂ , 18e	3390, 3070, 2956, 2928, 2868, 2220, 1769, 1717, 1602, 1476, 1396, 1371, 1264, 1215, 1174, 1120, 875, 746	936, 869, 770, 500, 366

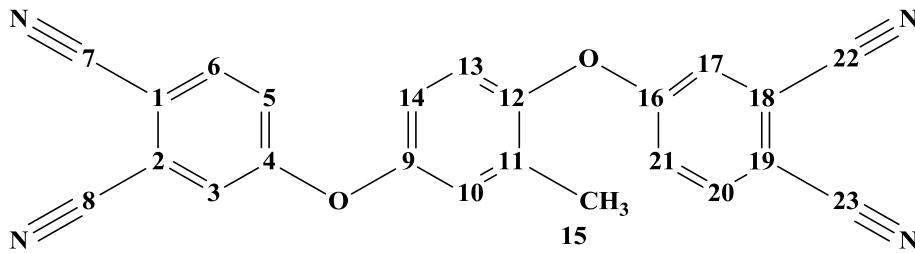
2.5. Başarısız Olan Reaksiyonlar



3. KARAKTERİZASYON

3.1. 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)difaloniitril (6) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(6) bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV/görünür bölge spektrumları ve TGA-DTA termogramları EKLER bölümünde verilmiştir. (6) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenler Şekil 3.1'deki gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 3.1. (6) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması

a) (6) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

(6) bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-1a'da gösterilmiştir. Spektrumda $3146\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $-\text{CH}$ pikleri, $2979\text{--}2832\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 2232 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1599 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ piki, 1245 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki görülmektedir.

b) (6) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

(6) bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^1H -NMR spektrumu Ek-22a'da gösterilmiştir. Spektrumda $8.17\text{--}8.13\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk multiplet piki H^6 ve H^{20} 'ye aittir. $7.90\text{--}7.89\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk dublet piki H^5 'e aittir. $7.81\text{--}7.80$ 'deki 1 protonluk dublet piki H^{21} 'e aittir. $7.56\text{--}7.53\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk dubletin dubleti piki H^{13} 'e aittir. $7.47\text{--}7.44\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk dubletin dubleti piki H^{14} 'e aittir. $7.30\text{--}7.26\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk multiplet piki H^3 ve H^{17} 'ye aittir. $7.18\text{--}7.15\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk dubletin dubleti piki H^{10} 'a aittir. 2.13 ppm 'deki 3 protonluk singlet piki H^{15} 'e aittir. 3.40 ppm 'deki pik $\text{DMSO}-d_6$ su piki ve 2.52 ppm 'deki pik ise $\text{DMSO}-d_6$ 'ya aittir.

c) (6) Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu

(6) bileşiminin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu Ek-22b'de gösterilmiştir. Spektrumda 161.73 ppm'deki pik C^4 , 161.60 ppm'deki pik C^{16} , 151.64 ppm'deki pik C^9 , 149.27 ppm'deki pik C^{12} , 136.82 ppm'deki pik C^6 , 136.76 ppm'deki pik C^{20} , 133.21 ppm'deki pik C^{11} , 124.29 ppm'deki pik C^3 , 123.65 ppm'deki pik C^{17} , 122.82 ppm'deki pik C^5 , 122.64 ppm'deki pik C^{21} , 121.86 ppm'deki pik C^{13} , 121.65 ppm'deki pik C^{14} , 120.52 ppm'deki pik C^{10} , 117.28 ppm'deki pik C^2 , 117.19 ppm'deki pik C^{18} , 116.45 ppm'deki pik $\text{C}^{7,8}$, 115.96 ppm'deki pik $\text{C}^{22,23}$, 108.68 ppm'deki pik C^1 , 108.42 ppm'deki pik C^{19} , 16.19 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 40.35-39.52 ppm'deki pikler DMSO- d_6 'ya aittir.

3.1.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato dibakır(II) Kompleksinin (Cu_2Pc_2 , 6a) Karakterizasyonu

a) 6a Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-1b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3058 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, 2990-2820 cm^{-1} aralığında alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 1600 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ piki, 1219 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki görülmektedir.

b) 6a Kompleksinin UV/Görünür bölge Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H_2SO_4 içerisinde çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-50b'de gösterilmiştir. Spektrumda 862 nm'de Q-bandı, 530 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 757 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 6a Kompleksinin Termal Analizi

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin 320 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar termal olarak kararlı olduğu ve bu sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık kaybına uğradığı komplekse ait Ek-29b'deki TGA termogramından görülmektedir. Bu ağırlık kaybının, kompleksin absorbe etmiş olduğu

nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleks iki aşamada bozunmaya uğramaktadır. İlk bozunma bölgesi olan 320-390 °C aralığında % 10'luk bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. İkinci bozunma bölgesi olan 390-560 °C aralığında ise % 74'lük ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 11 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve bunun ise CuO (% 9,7) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA eğrisinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda bakır bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA eğrisinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.1.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato dikobalt(II) Kompleksinin (Co₂Pc₂, 6b) Karakterizasyonu

a) 6b Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-2a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3111-2981 cm⁻¹ aralığında aromatik –CH pikleri, 2981-2820 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1607 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1219 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 6b Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄ içerisinde çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-51a'da gösterilmiştir. Spektrumda 837 nm'de Q-bandı, 546 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 738 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 6b Kompleksinin Termal Analizi

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin 380 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu, bu sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık kaybına uğradığı görülmekte olup, bu kaybın kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksin üç aşamada bozunduğu komplekse ait Ek-30a'daki TGA termogramında görülmektedir. Kompleksin ilk bozunma bölgesi olan 380-440 °C aralığındaki ağırlık kaybı % 10, ikinci

bozunma bölgesi olan 440-480 °C aralığında ağırlık kaybı % 30 ve üçüncü bozunma bölgesi olan 480-650 °C aralığında ise ağırlık kaybı % 45'dir. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve oluşan maddenin CoO (% 9,2) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunmaya başladığı anlaşılmakta, dolayısıyla normal şartlarda kobalt bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı ve bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.1.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato diçinko(II) Kompleksinin (Zn₂Pc₂, 6c) Karakterizasyonu

a) 6c Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-2b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3120-2994 cm⁻¹'de aromatik –CH pikleri, 2994-2821 cm⁻¹'de alifatik –CH pikleri, 1606 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1213 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 6c Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄ içerisinde çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-51b'de gösterilmiştir. Spektrumda 845 nm'de Q-bandı, 526 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 746 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 6c Kompleksinin Termal Analizi

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin 410 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu, bu sıcaklığa kadar % 6'lık bir ağırlık kaybına uğradığı komplekse ait Ek-30b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksin 410-750 °C aralığındaki tek bozunma bölgesinde ağırlık kaybı % 84'dür. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve bu maddenin ZnO (% 9,9) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA eğrisine bakıldığında kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görülmektedir.

Buda bize normal şartlarda çinko bisftalosiyanin kompleksinin erime noktasının olmadığını ve bozunmanın ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir.

3.1.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato dinikel(II) Kompleksinin (Ni₂Pc₂, 6d) Karakterizasyonu

a) 6d Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Nikel bisftalosiyanin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-3a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3126-2988 cm⁻¹'de aromatik –CH pikleri, 2988-2833 cm⁻¹'de alifatik –CH pikleri, 1598 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1222 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 6d Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Nikel bisftalosiyanin kompleksinin derişik H₂SO₄ içerisinde çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-52a'da gösterilmiştir. Spektruma bakıldığında 835 nm'de Q-bandı, 540 nm'de B-bandı görülmektedir. 736 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 6d Kompleksinin Termal Analizi

Nikel bisftalosiyanin kompleksinin 370 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu, bu sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık kaybına uğradığı komplekse ait Ek-31a'daki TGA termogramında görülmektedir. Bunun, kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. TGA termogramında görüldüğü gibi, bozunma iki aşamada gerçekleşmektedir. Bu kompleksin ilk bozunma bölgesi olan 370-450 °C aralığında % 10'luk bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. İkinci bozunma bölgesi olan 450-650 °C aralığında ise % 75'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve oluşan maddenin NiO (% 9,2) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA eğrisine bakıldığında kompleksin

erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda nikel bisftalosiyanin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA eğrisinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu görölmektedir.

3.1.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanin Bileşğinin (H₄Pc₂, 6e) Karakterizasyonu

a) 6e Bileşğinin FT-IR Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyanin bileşğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-3b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3122-3002 cm⁻¹ aralğında aromatik –CH pikleri, 3002-2817 cm⁻¹ aralğında alifatik –CH pikleri, 1598 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1241 cm⁻¹'de ise C–O–C piki görölmektedir.

b) 6e Bileşğinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

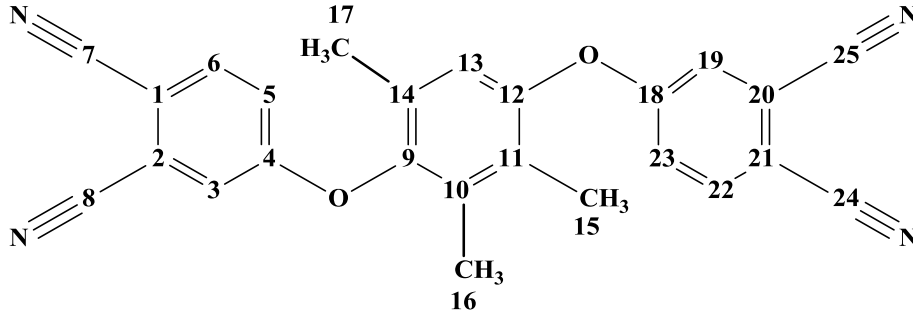
Metalsiz bisftalosiyanin bileşğinin derişik H₂SO₄ içerisinde çözölerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-52b'de gösterilmiştir. Spektrumda 910 nm ve 845 nm'de çift Q-bandı, 522 nm'de ise B-bandı görölmektedir. 740 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 6e Bileşğinin Termal Analizi

Metalsiz bisftalosiyanin bileşğinin Ek-31b'deki TGA termogramına bakıldığında bileşğın 370 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu ve bu sıcaklığa kadar % 7'lik bir ağırlık kaybına uğradığı görölmektedir. Bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünölmektedir. Bileşğın 370-900 °C aralğındaki tek bozunma bölgesindeki ağırlık kaybı % 93'tür. TGA termogramından bozunmanın tamamlandığı sonucuna varılmaktadır. DTA verilerinden bileşğın erimeden bozunmaya başladığı görölmekte, dolayısıyla normal şartlarda metalsiz bisftalosiyanin bileşğinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA eğrisinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu da görölmektedir.

3.2. 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (8) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(8) bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV/görünür bölge spektrumları ve TGA-DTA termogramları EKLER bölümünde verilmiştir. (8) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenler Şekil 3.2'deki gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 3.2. (8) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması

a) (8) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

(8) bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-4a'da gösterilmiştir. Spektrumda $3143\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik --CH pikleri, $3020\text{--}2867\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik --CH pikleri, 2229 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1594 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ piki, 1245 cm^{-1} 'de C--O--C piki görülmektedir.

b) (8) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

(8) bileşiğinin $\text{DMSO-}d_6$ 'da alınan ^1H -NMR spektrumu Ek-23a'da gösterilmiştir. $8.15\text{--}8.12\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk dubletin dubleti piki H^6 ve H^{22} 'ye aittir. $7.80\text{--}7.73\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk dubletin dubleti piki H^3 ve H^{19} 'a aittir. $7.48\text{--}7.39\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk multipllet piki H^5 ve H^{23} 'e aittir. 7.07 ppm 'deki 1 protonluk singlet piki H^{13} 'e aittir. $2.10\text{--}2.08\text{ ppm}$ 'deki 9 protonluk dublet piki H^{15} , H^{16} ve H^{17} 'ye aittir. 3.39 ppm 'deki pik $\text{DMSO-}d_6$ su piki ve 2.52 ppm 'deki pik ise $\text{DMSO-}d_6$ 'ya aittir.

c) (8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

(8) bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu Ek-23b'de gösterilmiştir. 161.85 ppm'deki pik C^4 , 161.07 ppm'deki pik C^{18} , 149.17 ppm'deki pik C^9 , 147.24 ppm'deki pik C^{12} , 136.93 ppm'deki pik C^6 , 136.79 ppm'deki pik C^{22} , 132.26 ppm'deki pik C^{11} , 130.09 ppm'deki pik C^{10} , 129.13 ppm'deki pik C^{14} , 121.87 ppm'deki pik C^3 , 121.80 ppm'deki pik C^{19} , 121.65 ppm'deki pik C^{13} , 120.83 ppm'deki pik C^5 , 120.69 ppm'deki pik C^{23} , 117.45 ppm'deki pik C^2 , 117.24 ppm'deki pik C^{20} , 116.50 ppm'deki pik $\text{C}^{7,8}$, 115.99 ppm'deki pik $\text{C}^{24,25}$, 108.23 ppm'deki pik $\text{C}^{1,21}$, 16.25 ppm'deki pik C^{17} , 13.35 ppm'deki pik C^{16} , 12.93 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 40.55-39.30 ppm'deki pikler DMSO- d_6 'ya aittir.

3.2.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato dibakır(II) Kompleksinin (Cu_2Pc_2 , 8a) Karakterizasyonu

a) 8a Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-4b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, $2986-2807\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 1598 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ piki, 1212 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki görülmektedir.

b) 8a Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H_2SO_4 içerisinde çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-53b'de gösterilmiştir. Spektrumda 860 nm 'de Q-bandı, 525 nm 'de ise B-bandı görülmektedir. 753 nm 'deki küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir.

c) 8a Kompleksinin Termal Analizi

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin TGA termogramı Ek-32b'de verilmiştir. Termogramda kompleksin $280\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal olarak kararlı olduğu, bu sıcaklığa kadar % 10'luk bir ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Bu ağırlık kaybının kompleksin

absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksin TGA termogramından bozunmanın iki kademedede gerçekleştiği görülmektedir. 280-350 °C aralığındaki ilk bozunma bölgesinde % 10'luk bir ağırlık kaybı oluşmaktadır. İkinci bozunma bölgesi olan 350-470 °C aralığında ise % 69'luk ağırlık kaybı oluşmaktadır. TGA termogramında % 11 bozunmadan kalan madde görülmektedir. Oluşan maddenin CuO (% 9,1) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA grafiğine bakıldığında kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla bakır bisftalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. Yine DTA grafiğine bakıldığında bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.2.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato dikobalt(II) Kompleksinin (Co₂Pc₂, 8b) Karakterizasyonu

a) 8b Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Kobalt bisftalosiyanın kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-5a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2986-2807 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1607 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1211 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 8b Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Kobalt bisftalosiyanın kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-54a'da gösterilmiştir. Spektrumda 845 nm'de Q-bandı, 532 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 742 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir.

c) 8b Kompleksinin Termal Analizi

Kobalt bisftalosiyanın kompleksinin 310 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu ve bu sıcaklığa kadar % 8'lik bir ağırlık kaybına uğradığı Ek-33a'daki TGA termogramında görülmektedir. Bu kaybın kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksin TGA termogramına bakıldığında bozunma iki aşamada

gerçekleştirdiği görülmektedir. Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin ilk bozunma bölgesi olan 310-550 °C aralığında % 67'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. İkinci bozunma bölgesi olan 550-740 °C aralığında ise % 6'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 19 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. DTA eğrisinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda kobalt bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA eğrisinden bozunmanın her iki kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.2.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenato diçinko (II) Kompleksinin (Zn₂Pc₂, 8c) Karakterizasyonu

a) 8c Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-5b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3055 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2986-2807 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1609 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1213 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 8c Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-54b'de gösterilmiştir. Spektrumda 858 nm'de Q-bandı, 541 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 757 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir.

c) 8c Kompleksinin Termal Analizi

Çinko bisftalosiyenin kompleksi 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olup, bu sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık kaybına uğradığı Ek-33b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. TGA termogramından bozunmanın iki kademe gerçekteştiği görülmektedir. 300-540 °C aralığındaki ilk bozunma bölgesinde % 71'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 540-700 °C aralığındaki ikinci bozunma bölgesinde ise % 6'lık ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 18 bozunmadan kalan

madde olduğu görülmektedir. DTA eğrisine bakıldığında kompleksin erimeden bozunduğu görülmekte, dolayısıyla normal şartlarda çinko bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı sonucuna varılmaktadır. DTA eğrisinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.2.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyeninato dinikel (II) Kompleksinin (Ni₂Pc₂, 8d) Karakterizasyonu

a) 8d Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Nikel bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-6a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2986-2807 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1599 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1210 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 8d Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Nikel bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄ içerisinde çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-55a'da gösterilmiştir. Spektrumda 840 nm'de Q-bandı, 557 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 740 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 8d Kompleksinin Termal Analizi

Nikel bisftalosiyenin kompleksinin 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu, bu sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık kaybına uğradığı komplekse ait Ek-34a'daki TGA termogramında görülmektedir. Bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe etmiş olabileceği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozunmanın üç kademede gerçekleştiği nikel bisftalosiyenin kompleksinin ilk bozunma bölgesi olan 300-360 °C aralığında % 7'lik bir ağırlık kaybı, ikinci bozunma bölgesi olan 360-540 °C aralığında % 58'lik ağırlık kaybı ve üçüncü bozunma bölgesi olan 610-720 °C aralığında ise % 7'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 23 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda nikel

bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden bozunmanın üç kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu anlaşılmaktadır.

3.2.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin Bileşiğinin (H₄Pc₂, 8e) Karakterizasyonu

a) 8e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-6b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3056 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2986-2807 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1605 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1207 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 8e Bileşiğinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

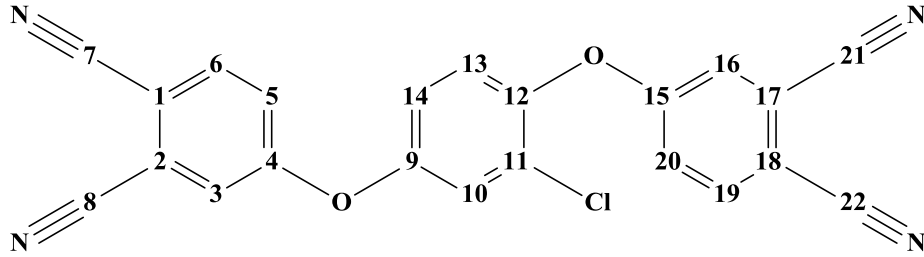
Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin derişik H₂SO₄ içerisinde çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-55b'de gösterilmiştir. Spektrumda 922 nm ve 857 nm'de çift Q-bandı, 509 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 745 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 8e Bileşiğinin Termal Analizi

Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu, bu sıcaklığa kadar % 6'lık bir ağırlık kaybına uğradığı Ek-34b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bu ağırlık kaybının bileşiğin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinde bozunma iki kademe gerçekleşmektedir. Bileşiğin ilk bozunma bölgesi olan 300-650 °C aralığında % 81'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. İkinci bozunma bölgesi olan 650-740 °C aralığında ise % 6'lık ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramından % 7 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Bileşiğin DTA eğrisine bakıldığında bileşiğin erimeden bozunduğu görülmektedir. Bu nedenle normal şartlarda metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın her iki kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.3. 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (10) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(10) bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV/görünür bölge spektrumları ve TGA-DTA termogramları EKLER bölümünde verilmiştir. (10) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenler Şekil 3.3'deki gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 3.3. (10) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması

a) (10) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

(10) bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-7a'da gösterilmiştir. Spektrumda $3140\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $-\text{CH}$ pikleri, 2234 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1597 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ piki, 1243 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki, 844 cm^{-1} de $\text{C}-\text{Cl}$ piki görülmektedir.

b) (10) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

(10) bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^1H -NMR spektrumu Ek-24a'da gösterilmiştir. $8.20\text{-}8.19\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk pik H^6 ve H^{19} 'a aittir. $7.97\text{-}7.92\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk pik H^5 ve H^{20} 'ye aittir. $7.70\text{-}7.55\text{ ppm}$ 'deki 4 protonluk pikler H^{13} , H^{14} , H^3 ve H^{16} 'ya aittir. $7.37\text{-}7.35\text{ ppm}$ 'deki 1 protonluk pik H^{10} 'a aittir. 3.38 ppm 'deki pik $\text{DMSO}-d_6$ su piki ve 2.52 ppm 'deki pik ise $\text{DMSO}-d_6$ 'ya aittir.

c) (10) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

(10) bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu Ek-24b'de gösterilmiştir. 161.31 ppm 'deki pik C^4 , 160.98 ppm 'deki pik C^{15} , 152.37 ppm 'deki pik C^9 , 146.79

ppm'deki pik C¹², 136.85 ppm'deki pik C⁶, 136.80 ppm'deki pik C¹⁹, 127.60 ppm'deki pik C⁵, 125.44 ppm'deki pik C²⁰, 123.94 ppm'deki pik C¹¹, 123.26 ppm'deki pik C¹⁰, 123.06 ppm'deki pik C¹³, 122.99 ppm'deki pik C³, 122.16 ppm'deki pik C¹⁶, 121.83 ppm'deki pik C¹⁴, 117.30 ppm'deki pik C², 117.24 ppm'deki pik C¹⁷, 116.40 ppm'deki pik C⁸, 116.34 ppm'deki pik C²¹, 115.94 ppm'deki pik C⁷, 115.87 ppm'deki pik C²², 109.19 ppm'deki pik C¹, 109.14 ppm'deki pik C¹⁸'e aittir. 40.57-39.31 ppm'deki pikler DMSO-d₆'ya aittir.

3.3.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato dibakır(II) Kompleksinin (Cu₂Pc₂, 10a) Karakterizasyonu

a) 10a Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-7b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3128-2990 cm⁻¹ aralığında aromatik -CH pikleri, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1218 cm⁻¹'de C-O-C piki, 832 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 10a Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-56b'de gösterilmiştir. Spektrumda 851 nm'de Q-bandı, 525 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 749 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 10a Kompleksinin Termal Analizi

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin Ek-35b'deki TGA termogramından 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu görülmektedir. Termogramda kompleksin ilk bozunma bölgesine kadar % 5'lik bir ağırlık kaybına uğradığı görülmekte olup, bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kompleksin TGA termogramından bozunmanın üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir. İlk bozunma bölgesi olan 300-370 °C aralığında % 8'lik ağırlık kaybı, ikinci bozunma bölgesi olan 370-470 °C aralığında % 64'lük ağırlık kaybı ve üçüncü bozunma bölgesi olan 470-880 °C aralığında ise % 13'lük ağırlık kaybı, toplamda % 85'lik bir ağırlık kaybı meydana

gelmektedir. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve oluşan maddenin CuO (% 9,3) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA eğrisinden bakır bisftalosiyenin kompleksinin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda bakır bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA eğrisinden bozunmanın üç kademesinin de ekzotermik olduğu görülmektedir.

3.3.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato dikobalt (II) Kompleksinin (Co₂Pc₂, 10b) Karakterizasyonu

a) 10b Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-8a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3102-2985 cm⁻¹ aralığında aromatik –CH pikleri, 1607 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1217 cm⁻¹'de C–O–C piki, 833 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 10b Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-57a'da gösterilmiştir. Spektrumda 830 nm'de Q-bandı, 538 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 735 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 10b Kompleksinin Termal Analizi

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin 230 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu Ek-36a'daki TGA termogramında görülmektedir. Bu sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Meydana gelen bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin 230-800 °C aralığındaki tek bozunma bölgesinde % 86'lık bir ağırlık kaybı olmaktadır. TGA termogramında % 9 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Oluşan maddenin CoO (% 8,8) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA grafiğine bakıldığında kompleksin erimeden bozunduğu görülmektedir. Bu nedenle normal şartlarda kobalt

bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı ve bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu anlaşılmaktadır.

3.3.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato diçinko (II) Kompleksinin (Zn₂Pc₂, 10c) Karakterizasyonu

a) 10c Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-8b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3100-2990 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 1603 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1212 cm⁻¹'de C–O–C piki, 822 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 10c Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-57b'de gösterilmiştir. Spektrumda 843 nm'de Q-bandı, 551 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 743 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir.

c) 10c Kompleksinin Termal Analizi

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin 430 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-36b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bu sıcaklığa kadar % 7'lik bir ağırlık kaybına uğramaktadır. Bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe etmiş olduğu nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çinko bisftalosiyenin kompleksinin 430-660 °C aralığındaki tek bozunma bölgesinde % 83'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve oluşan maddenin CoO (% 9,5) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA eğrisinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda çinko bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. Yine çinko bisftalosiyenin kompleksinin DTA eğrisine bakıldığında bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.3.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato dinikel (II) Kompleksinin (Ni₂Pc₂, 10d) Karakterizasyonu

a) 10d Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Nikel bisftalosiyanin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-9a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3122-2990 cm⁻¹ aralığında aromatik –CH pikleri, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1219 cm⁻¹'de C–O–C piki, 827 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 10d Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Nikel bisftalosiyanin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-58a'da gösterilmiştir. Spektrumda 824 nm'de Q-bandı, 536 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 727 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir.

c) 10d Kompleksinin Termal Analizi

Nikel bisftalosiyanin kompleksinin 290 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu Ek-37a'daki TGA termogramında görülmektedir. İlk bozunmanın gerçekleştiğı bu sıcaklığa kadar % 3'lük bir ağırlık kaybına meydana gelmekte ve bu ağırlık kaybının kompleksin absorbe ettiğı nemden kaynaklandığı düşünölmektedir. TGA termogramından bozunmanın tek kademedede gerçekleştiğı görölmektedir. Kompleksin 290-900 °C aralığındaki tek bozunma bölgesinde % 78'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Termogramında % 19 bozunmadan kalan madde olduğu görölmektedir. DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda nikel bisftalosiyanin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik karakterli bir bozunma olduğu görölmektedir.

3.3.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin Bileşiminin (H₄Pc₂, 10e) Karakterizasyonu

a) 10e Bileşiminin FT-IR Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyenin bileşiminin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-9b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3117-3000 cm⁻¹ aralığında aromatik –CH pikleri, 1598 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1249 cm⁻¹'de C–O–C piki, 813 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 10e Bileşiminin UV/Görünür Bölge Spektrumu

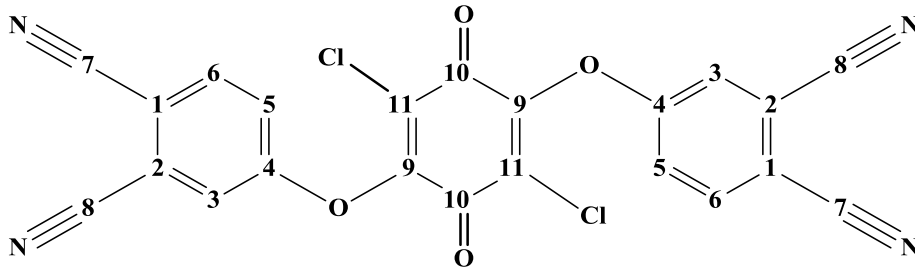
Metalsiz bisftalosiyenin bileşiminin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-58b'de gösterilmiştir. Spektrumda 905 nm ve 840 nm'de çift Q-bandı, 512 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 740 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 10e Bileşiminin Termal Analizi

Metalsiz bisftalosiyenin bileşiminin 270 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu bileşiğe ait Ek-37b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bozunmanın başladığı 270 °C sıcaklığına kadar % 3'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Oluşan bu ağırlık kaybının kompleksin bünyesine hapsettiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği termogramda, bileşiğin 270-900 °C aralığında % 57'lik bir ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. TGA termogramında % 40 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Bu bize bozunmanın henüz tamamlanmadığını göstermektedir. DTA grafiğinden metalsiz bisftalosiyenin bileşiminin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda metalsiz bisftalosiyenin bileşiminin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu da görülmektedir.

3.4. 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-siklohekzadien-1,4-dioksi)diftalonitril (12) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(12) bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV/görünür bölge spektrumları ve TGA-DTA termogramları EKLER bölümünde verilmiştir. (12) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenler Şekil 3.4'deki gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 3.4. (12) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması

a) (12) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

(12) bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-10a'da gösterilmiştir. Spektrumda $3130\text{-}3015\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik -CH pikleri, 2233 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1667 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$ piki, 1587 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ piki, 1253 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki, 851 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{Cl}$ piki görülmektedir.

b) (12) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

(12) bileşiğinin DMSO-d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumu Ek-25a'da gösterilmiştir. $8.26\text{-}8.23\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk dublet piki H^6 'ya aittir. $8.07\text{-}8.05\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk singlet piki H^3 'e aittir. $7.74\text{-}7.71\text{ ppm}$ 'deki dubletin dubleti piki H^5 'e aittir. 3.36 ppm 'deki pik DMSO-d_6 su piki ve 2.52 ppm 'deki pik ise DMSO-d_6 'ya aittir.

c) (12) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

(12) bileşiğinin DMSO-d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu Ek-25b'de gösterilmiştir. 158.92 ppm 'deki pik C^4 ve C^{10} , 137.09 ppm 'deki pik C^6 ve C^9 , 125.25 ppm 'deki pik C^{11} , 125.20 ppm 'deki pik C^3 , 117.59 ppm 'deki pik C^5 , 117.57 ppm 'deki pik C^2 , 116.21

ppm'deki pik C^7 , 115.77 ppm'deki pik C^8 , 111.09 ppm'deki pik $C^{1'}$ 'e aittir. 40.37-39.34 ppm'deki pik ise DMSO- d_6 'ya aittir.

3.4.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyeninato dibakır(II) Kompleksinin (Cu_2Pc_2 , 12a) Karakterizasyonu

a) 12a Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Bakır bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-10b'de gösterilmiştir. Spektrumda $3124-3018\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $-CH$ pikleri, 1593 cm^{-1} 'de aromatik $C=C$ piki, 1227 cm^{-1} 'de $C-O-C$ piki, 831 cm^{-1} 'de ise $C-Cl$ piki görülmektedir.

b) 12a Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Bakır bisftalosiyenin kompleksinin derişik H_2SO_4 'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-59b'de gösterilmiştir. Spektrumda 816 nm 'de Q-bandı, 507 nm 'de ise B-bandı görülmektedir. 722 nm 'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 12a Kompleksinin Termal Analizi

Bakır bisftalosiyenin kompleksinin $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-38b'deki TGA termogramında görülmektedir. TGA termogramında kompleksin $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar % 6'lık bir ağırlık azalmasına uğradığı görülmekte olup, bu azalmanın kompleksin bünyesine hapsedtiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozunmanın tek kademedede gerçekleştiği görülen termogramda, kompleksin $350-660\text{ }^\circ\text{C}$ aralığındaki bozunma bölgesinde % 72'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 22 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda bakır bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu da görülmektedir.

3.4.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}}]bisftalosiyeninato dikobalt (II) Kompleksinin (Co₂Pc₂, 12b) Karakterizasyonu

a) 12b Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-11a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3094-3012 cm⁻¹ aralığında aromatik –CH pikleri, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1226 cm⁻¹'de C–O–C piki, 829 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 12b Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-60a'da gösterilmiştir. Spektrumda 804 nm'de Q-bandı, 510 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 712 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir.

c) 12b Kompleksinin Termal Analizi

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin 320 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-39a'daki TGA termogramında görülmektedir. Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin 320 °C sıcaklığına kadar % 10'luk bir ağırlık kaybına uğradığı termogramda görülmektedir. Bunun kobalt bisftalosiyenin kompleksinin absorbe ettiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. TGA termogramında kobalt bisftalosiyenin kompleksinin iki aşamada bozunduğu görülmektedir. Kompleksin ilk bozunma bölgesi 320-390 °C aralığında olup bu bölgedeki ağırlık kaybı % 8'dir. İkinci bozunma bölgesi olan 390-530 °C aralığında ise % 73'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 9 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Oluşan maddenin CoO (% 7,7) olduğu sonucuna varılmaktadır. DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, bu nedenle normal şartlarda kobalt bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.4.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyeninato diçinko (II) Kompleksinin (Zn_2Pc_2 , 12c) Karakterizasyonu

a) 12c Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-11b'de gösterilmiştir. Spektrumda $3109-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $-CH$ pikleri, 1604 cm^{-1} 'de aromatik $C=C$ piki, 1227 cm^{-1} 'de $C-O-C$ piki, 831 cm^{-1} 'de $C-Cl$ piki görülmektedir.

b) 12c Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin derişik H_2SO_4 'de çözümlenerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-60b'de gösterilmiştir. Spektrumda 814 nm 'de Q-bandı, 541 nm 'de ise B-bandı görülmektedir. 719 nm 'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 12c Kompleksinin Termal Analizi

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal olarak kararlı olduğu Ek-39b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bu sıcaklığa kadar % 8'lik bir ağırlık azalması olmaktadır. Bu azalmanın çinko bisftalosiyenin kompleksinin absorbe ettiğı nemden kaynaklandığı düşünölmektedir. Bozunmanın iki kademedede gerçekleştiğı görölen komplekse ait termogramda ilk bozunma bölgesi $350-490\text{ }^\circ\text{C}$ aralığıdır. Bu aralıktaki ağırlık azalması % 27'dir. İkinci bozunma bölgesi olan $490-570\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ise % 55'lik ağırlık azalması meydana gelmektedir. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğı görölmekte olup, oluşan maddenin ZnO (% 8,3) olduğı sonucuna varılmaktadır. DTA grafiğinden kompleksin erimedende bozunduğı, dolayısıyla normal şartlarda çinko bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik bir bozunma olduğı görölmektedir.

3.4.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyanimato dinikel (II) Kompleksinin (Ni₂Pc₂, 12d) Karakterizasyonu

a) 12d Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-12a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3124-3000 cm⁻¹ aralığında aromatik –CH pikleri, 1592 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1247 cm⁻¹'de C–O–C piki, 829 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 12d Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-61a'da gösterilmiştir. Spektrumda 797 nm'de Q-bandı, 502 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 706 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 12d Kompleksinin Termal Analizi

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin 430 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-40a'daki TGA termogramında görülmektedir. Bozunmanın başladığı ilk sıcaklık olan 430 °C'ye kadar % 10'luk bir ağırlık azalmasının meydana gelmektedir. Bu kaybın nedeni nikel bisftalosiyanimato kompleksinin absorbe ettiğı nemdir. Bozunmanın iki aşamada gerçekleştiğı TGA termogramında görülmektedir. Kompleksin ilk bozunma bölgesi 430-485 °C aralığında olup bu bölgedeki ağırlık kaybı % 10'dur. İkinci bozunma bölgesinde olan 485-570 °C aralığında ise % 72'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 8 bozunmadan kalan madde olduğı görülmektedir. Oluşan maddenin NiO (% 7,6) olduğı sonucuna varılmaktadır. DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğı, dolayısıyla normal şartlarda nikel bisftalosiyanimato kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki aşamasında ekzotermik tabiatlı olduğı görülmektedir.

3.4.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)}]bisftalosiyanin Bileşiğinin (H₄Pc₂, 12e) Karakterizasyonu

a) 12e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-12b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3124-3000 cm⁻¹ aralığında aromatik –CH pikleri, 1599 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1214 cm⁻¹'de C–O–C piki, 826 cm⁻¹'de ise C-Cl piki görülmektedir.

b) 12e Bileşiğinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

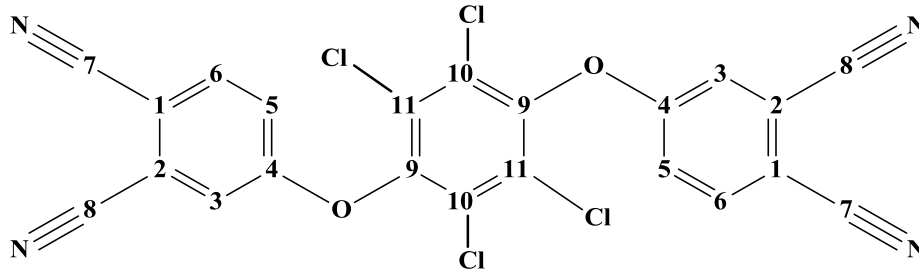
Metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-61b'de gösterilmiştir. Spektrumda 862 nm ve 800 nm'de çift Q-bandı, 506 nm'de de B-bandı görülmektedir. 720 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 12e Bileşiğinin Termal Analizi

Metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin 350 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu bileşiğe ait Ek-40b'deki TGA termogramında görülmektedir. Metalsiz bisftalosiyanin bileşiği bozunmanın başladığı 350 °C'ye kadar % 7'lik bir ağırlık kaybına uğramaktadır. Bu kaybın bileşiğin bünyesine hapsettiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozunmanın tek kademedede gerçekleştiği metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin 350-850 °C aralığındaki tek bozunma bölgesinde % 89'luk bir ağırlık kaybına uğramaktadır. TGA termogramında % 4 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. DTA verilerinden bileşiğin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.5. 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diflalonitril (14) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(14) bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV/görünür bölge spektrumları ve TGA-DTA termogramları EKLER bölümünde verilmiştir. (14) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenler Şekil 3.5'deki gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 3.5. (14) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması

a) (14) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

(14) bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-13a'da gösterilmiştir. Spektrumda $3138\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, 2233 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1587 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ piki, 1252 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki, 851 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{Cl}$ piki görülmektedir.

b) (14) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

(14) bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^1H -NMR spektrumu Ek-26a'da gösterilmiştir. $8.26\text{--}8.24\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk dublet piki H^6 'ya aittir. 8.07 ppm 'deki 2 protonluk singlet piki H^3 'e aittir. $7.74\text{--}7.71\text{ ppm}$ 'deki dubletin dubleti piki H^5 'e aittir. 3.36 ppm 'deki pik $\text{DMSO}-d_6$ su piki ve 2.52 ppm 'deki pik ise $\text{DMSO}-d_6$ 'ya aittir.

c) (14) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

(14) bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu Ek-26b'de gösterilmiştir. 158.90 ppm 'deki pik C^4 ve C^{10} , 137.06 ppm 'deki pik C^6 ve C^9 , 125.23 ppm 'deki pik C^{11} , 125.18 ppm 'deki pik C^3 ve C^5 , 117.57 ppm 'deki pik C^2 , 116.18 ppm 'deki pik C^7 , 115.74 ppm 'deki pik C^8 , 111.09 ppm 'deki pik C^1 'e aittir. $40.60\text{--}39.35\text{ ppm}$ 'deki pikler ise $\text{DMSO}-d_6$ 'ya aittir.

3.5.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato dibakır (II) Kompleksinin (Cu₂Pc₂, 14a) Karakterizasyonu

a) 14a Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-13b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3064 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 1604 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1230 cm⁻¹'de C–O–C piki, 836 cm⁻¹'de ise C-Cl piki görülmektedir.

b) 14a Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-62b'de gösterilmiştir. Spektrumda 821 nm'de Q-bandı, 515 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 724 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 14a Kompleksinin Termal Analizi

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin 330° C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-41b'deki TGA termogramında görülmektedir. Termogramda, kompleksin termal olarak kararlı olduğu bu sıcaklığa kadar % 10'luk bir ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Bu ağırlık kaybı kompleksin absorbe ettiğı nemden kaynaklanmaktadır. Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin TGA termogramından bozunmanın iki kademedede gerçekleştiğı görülmektedir. Bu kompleksin ilk bozunma bölgesi 330-400 °C aralığında olup bu bölgede % 13'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. İkinci bozunma bölgesi olan 400-450 °C aralığında ise % 68'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 9 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Oluşan maddenin CuO (% 7,5) olduğu sonucuna varılmaktadır. Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğı, dolayısıyla normal şartlarda bakır bisftalosiyanimato kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.5.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato dikobalt (II) Kompleksinin (Co₂Pc₂, 14b) Karakterizasyonu

a) 14b Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Kobalt bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-14a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3058 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1227 cm⁻¹'de C–O–C piki, 829 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 14b Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Kobalt bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-63a'da gösterilmiştir. Spektrumda 801 nm'de Q-bandı, 513 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 707 nm'de görülen küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 14b Kompleksinin Termal Analizi

Kobalt bisftalosiyanimato kompleksinin 420 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-42a'daki TGA termogramında görülmektedir. Termogramda bu sıcaklığa kadar % 16'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin 420-710 °C aralığındaki bozunma bölgesinde % 76'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 8 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve oluşan maddenin CoO (% 7,1) olduğu sonucuna varılmaktadır. Kobalt bisftalosiyanimato kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda kobalt bisftalosiyanimato kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.5.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato diçinko (II) Kompleksinin (Zn₂Pc₂, 14c) Karakterizasyonu

a) 14c Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-14b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3058 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 1604 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1227 cm⁻¹'de C–O–C piki, 840 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 14c Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-63b'de gösterilmiştir. Spektrumda 815 nm'de Q-bandı, 523 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 723 nm'de görülen küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 14c Kompleksinin Termal Analizi

Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin 320 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-42b'deki TGA termogramında görülmektedir. Termogramda bozunmanın başladığı sıcaklığa kadar komplekste % 7'lik bir ağırlık azalması meydana gelmektedir. Bu azalmanın sebebi kompleksin absorbe ettiğı nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozunma iki aşamada gerçekleştiğı termogramın ilk bozunma bölgesi olan 320-470 °C aralığında % 30'luk ağırlık kaybı, ikinci bozunma bölgesi olan 470-650 °C aralığında ise % 56'lık ağırlık kaybı ve toplamda % 86'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. TGA termogramında % 7 bozunmadan kalan madde olduğı görülmekte ve oluşan atık maddenin ZnO (%7,1) olduğı sonucuna varılmaktadır. Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğı, dolayısıyla normal şartlarda çinko bisftalosiyanimin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik karakterli olduğı görülmektedir.

3.5.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato dinikel (II) Kompleksinin (Ni₂Pc₂, 14d) Karakterizasyonu

a) 14d Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-15a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3058 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 1602 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1228 cm⁻¹'de C–O–C piki, 828 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 14d Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H₂SO₄'de alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-64a'da gösterilmiştir. Spektrumda 802 nm'de Q-bandı, 510 nm'de B-bandı görülmektedir. 709 nm'de görülen küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 14d Kompleksinin Termal Analizi

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin 360 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-43a'daki TGA termogramında görülmektedir. Termograma bakıldığında kompleksin ilk olarak bozunmaya başladığı bu sıcaklığa kadar % 8'lik bir ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Bu ağırlık kaybında kompleksin bünyesine hapsettiğı nemden kaynaklandığı düşünölmektedir. Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin TGA termogramına bakıldığında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiğı görülmektedir. Bu kompleksin 360-850 °C aralığındaki tek bozunma bölgesinde % 84'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 8 bozunmadan kalan madde olduğı görölmekte ve oluşan atık maddenin NiO (% 7,1) olduğı sonucuna varılmaktadır. Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimedenden bozunduğı, dolayısıyla normal şartlarda kompleksin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğı da görölmektedir.

3.5.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanin Bileşiğinin (H₄Pc₂, 14e) Karakterizasyonu

a) 14e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-15b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3058 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 1603 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1226 cm⁻¹'de C–O–C piki, 836 cm⁻¹'de C-Cl piki görülmektedir.

b) 14e Bileşiğinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

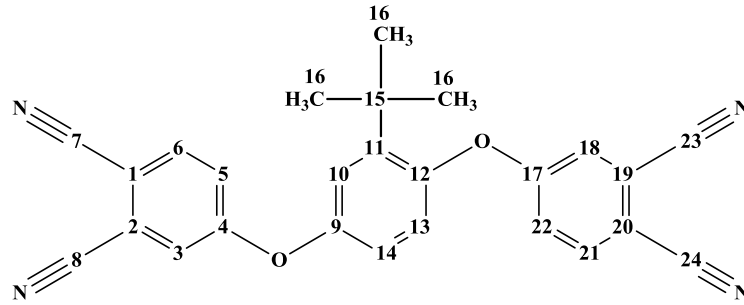
Metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-64b'de gösterilmiştir. Spektrumda 867 nm ve 812 nm'de çift Q-bandı, 523 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 725 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 14e Bileşiğinin Termal Analizi

Metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin 200 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu bileşiğe ait Ek-43b'deki TGA termogramında görülmektedir. Termal olarak bozunmanın başladığı bu sıcaklığa kadar bileşiğin % 3'lük bir ağırlık kaybına uğradığı görülmekte olup, bu kaybın bileşiğin absorbe ettiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Termogramda bozunmanın tek kademede gerçekleştiği görülmektedir. Bu bileşiğin 200-900 °C aralığındaki bozunma bölgesinde % 90'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 7 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin DTA grafiğinden bileşiğin erimeden bozunduğu, bu nedenle normal şartlarda metalsiz bisftalosiyanin bileşiğinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. Bileşiğinin DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu da görülmektedir.

3.6. 4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(16) bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV/görünür bölge spektrumları ve TGA-DTA termogramları EKLER bölümünde verilmiştir. (16) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenler Şekil 3.6'daki gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 3.6. (16) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması

a) (16) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

(16) bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-16a'da gösterilmiştir. Spektrumda $3149\text{--}3017\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $-\text{CH}$ pikleri, $3017\text{--}2832\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 2232 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1596 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ piki, 1246 cm^{-1} 'de ise $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki görülmektedir.

b) (16) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

(16) bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^1H -NMR spektrumu Ek-27a'da gösterilmiştir. $8.17\text{--}8.14\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk multiplet piki H^6 ve H^{21} 'e aittir. $7.92\text{--}7.88\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk dubletin dubleti piki H^{13} ve H^{14} 'e aittir. $7.54\text{--}7.50\text{ ppm}$ 'deki 2 protonluk multiplet piki H^5 ve H^{22} 'ye aittir. 7.26 ppm 'deki 1 protonluk singlet piki H^{10} 'a aittir. 7.15 'deki 2 protonluk singlet piki H^3 ve H^{18} 'e aittir. 1.31 ppm 'deki 9 protonluk singlet piki H^{16} 'ya aittir. 3.36 ppm 'deki pik $\text{DMSO}-d_6$ su piki ve 2.52 ppm 'deki pik ise $\text{DMSO}-d_6$ 'ya aittir.

c) (16) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

(16) bileşiğinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu Ek-27b'de gösterilmiştir. 161.79 ppm 'deki pik C^{17} , 161.71 ppm 'deki pik C^4 , 151.06 ppm 'deki pik C^9 , 150.25

ppm'deki pik C¹², 144.39 ppm'deki pik C¹¹, 136.79 ppm'deki pik C⁶, 136.75 ppm'deki pik C²¹, 124.22 ppm'deki pik C³, 122.92 ppm'deki pik C¹⁸, 122.81 ppm'deki pik C⁵, 122.65 ppm'deki pik C¹³, 122.41 ppm'deki pik C¹⁴, 120.58 ppm'deki pik C¹⁰, 120.34 ppm'deki pik C²², 117.27 ppm'deki pik C², 117.17 ppm'deki pik C¹⁹, 116.44 ppm'deki pik C⁷, 116.40 ppm'deki pik C⁸, 115.97 ppm'deki pik C²³, 115.92 ppm'deki pik C²⁴, 108.61 ppm'deki pik C¹, 108.57 ppm'deki pik C²⁰, 35.10 ppm'deki pik C¹⁵, 30.27 ppm'deki pik C¹⁶'e aittir. 40.60-39.35 ppm'deki pik DMSO-d₆'ya aittir.

3.6.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyanimato dibakır(II) Kompleksinin (Cu₂Pc₂, 16a) Karakterizasyonu

a) 16a Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-16b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 3006-2818 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1221 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 16a Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-65b'de gösterilmiştir. Spektrumda 871 nm'de Q-bandı, 575 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 764 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 16a Kompleksinin Termal Analizi

Bakır bisftalosiyanimato kompleksinin 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-44b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bozunmanın başladığı sıcaklığa kadar kompleksin ağırlığında % 5'lik bir kayıp meydana gelmiştir. Bu ağırlık kaybı kompleksin içine hapsettiği nemden kaynaklanmaktadır. Termogramdan bozunmanın üç kademedede gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin ilk bozunma bölgesi olan 300-370 °C aralığında % 8'lik, ikinci bozunma bölgesi olan 370-500 °C aralığında % 47'lik, üçüncü bozunma bölgesi olan 500-750 °C aralığında ise % 31'lik ve toplamda % 85'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 9 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte olup, oluşan maddenin CuO (% 8,8) olduğu

sonucuna varılmaktadır. Bakır bisftalosiyanin kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda bakır bisftalosiyanin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın üç kademesinin de ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.6.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato dikobalt (II) Kompleksinin (Co₂Pc₂, 16b) Karakterizasyonu

a) 16b Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Kobalt bisftalosiyanin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-17a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2982-2830 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1607 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1220 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 16b Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Kobalt bisftalosiyanin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-66a'da gösterilmiştir. Spektrumda 850 nm'de Q-bandı, 551 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 745 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 16b Kompleksinin Termal Analizi

Kobalt bisftalosiyanin kompleksinin 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-45a'daki TGA termogramında görülmektedir. Komplekste bozunmanın başladığı 300 °C'ye kadar % 7'lik bir ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Bu ağırlık kaybına kompleksin absorbe ettiği nemin sebep olduğu düşünülmektedir. TGA termogramında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin 300-750 °C aralığındaki bozunma bölgesinde % 76'lık bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 17 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Kobalt bisftalosiyanin kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda kobalt bisftalosiyanin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.6.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato diçinko (II) Kompleksinin (Zn₂Pc₂, 16c) Karakterizasyonu

a) 16c Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-17b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2982-2830 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1607 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1217 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 16c Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-66b'de gösterilmiştir. Spektrumda 862 nm'de Q-bandı, 570 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 755 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 16c Kompleksinin Termal Analizi

Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin 380 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-45b'deki TGA termogramında görülmektedir. TGA termogramına bakıldığında, kompleksin bozunmanın başladığı bölgeye kadar % 9'luk bir ağırlık kaybına uğradığı görülmektedir. Bu ağırlık kaybının sebebi ftalosiyanimin bileşiklerinin çok fazla nem çekici özelliğe sahip olmalarıdır. Termogramda bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin ilk bozunma bölgesi olan 380-470 °C aralığında % 19'luk ağırlık kaybı, ikinci bozunma bölgesi olan 470-610 °C aralığında ise % 60'lık ağırlık kaybı ve toplamda % 79'luk ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 12 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Bozunmadan kalan maddenin ZnO (% 9) olduğu sonucuna varılmaktadır. Çinko bisftalosiyanimin kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal koşullarda çinko bisftalosiyanimin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik tabiatlı olduğu görülmektedir.

3.6.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanimato dinikel (II) Kompleksinin (Ni₂Pc₂, 16d) Karakterizasyonu

a) 16d Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-18a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2982-2833 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1602 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1228 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 16d Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-67a'da gösterilmiştir. Spektrumda 841 nm'de Q-bandı, 572 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 741 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 16d Kompleksinin Termal Analizi

Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin 350 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-46a'daki TGA termogramında görülmektedir. Bozunmanın başladığı bu sıcaklığa kadar % 4'lük bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bu kaybın sebebi ftalosiyanimato komplekslerinin çok fazla nem çekici özelliğe sahip olmalarıdır. Kompleksin 350-630 °C aralığında olan tek bozunma bölgesinde % 85'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 11 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Oluşan maddenin NiO (% 8,3) olduğu sonucuna varılmaktadır. Nikel bisftalosiyanimato kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, bu sebeple normal şartlarda nikel bisftalosiyanimato kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.6.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2-tertiyerbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyenin Bileşiğinin (H₄Pc₂, 16e) Karakterizasyonu

a) 16e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-18b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3074 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 2982-2836 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1602 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1215 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 16e Bileşiğinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

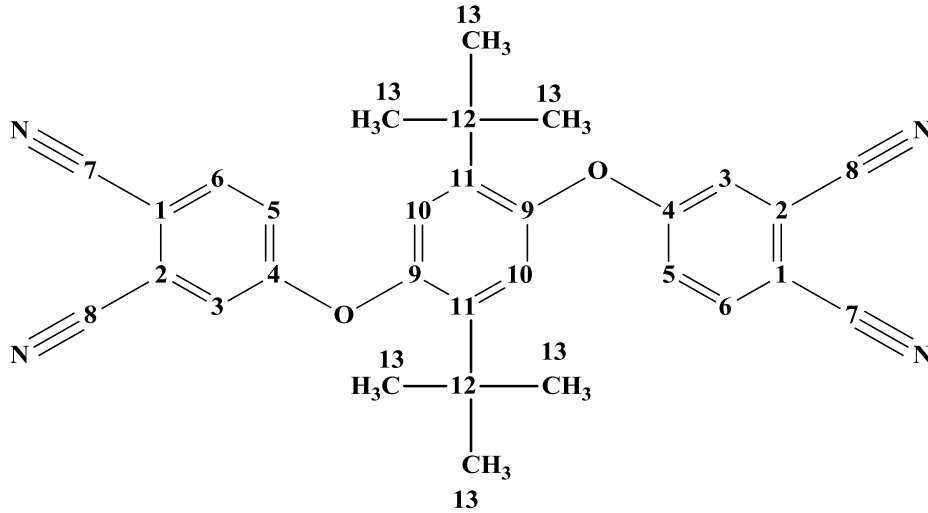
Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-67b'de gösterilmiştir. Spektrumda 928 nm ve 862 nm'de çift Q-bandı, 523 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 750 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 16e Bileşiğinin Termal Analizi

Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin 360 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu bileşiğe ait Ek-46b'deki TGA termogramında görülmektedir. Bozunmanın başladığı ilk sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık azalması meydana gelmektedir. Bu azalmanın sebebi kompleksin absorbe ettiği nemdir. TGA termogramında bozunmanın tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bileşiğin 360-870 °C aralığındaki bozunma bölgesinde % 91'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 4 bozunmadan kalan atık madde olduğu görülmektedir. Metalsiz bisftalosiyenin bileşiğinin DTA grafiğinden bileşiğin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda bileşiğin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. Bileşiğin DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı olduğu da görülmektedir.

3.7. 4,4'-(2,5-di-tertiyerbütil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18) Bileşiğinin Karakterizasyonu

(18) bileşiğinin FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV/görünür bölge spektrumları ve TGA-DTA termogramları EKLER bölümünde verilmiştir. (18) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenler Şekil 3.7'deki gibi numaralandırılmıştır.



Şekil 3.7. (18) bileşiğinde bulunan karbon ve hidrojenlerin numaralandırılması

a) (18) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

(18) bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-19a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3149-3025 cm^{-1} aralığında aromatik $-\text{CH}$ pikleri, 3002-2846 cm^{-1} aralığında alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 2234 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ piki, 1600 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}$ piki, 1247 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki görülmektedir.

b) (18) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

(18) bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınan ^1H -NMR spektrumu Ek-28a'da gösterilmiştir. 8.16-8.14 ppm'deki 2 protonluk dublet piki H^6 'ya aittir. 7.91 ppm'deki 2 protonluk dublet piki H^3 'e aittir. 7.46-7.44 ppm'deki 2 protonluk dubletin dubleti piki H^5 'e aittir. 7.03 ppm'deki 2 protonluk singlet piki H^{10} 'a aittir. 1.23 ppm'deki 18 protonluk singlet piki H^{13} 'e aittir. 3.47-3.37 ppm'deki pik DMSO- d_6 su piki ve 2.52 ppm'deki pik ise DMSO- d_6 'ya aittir.

c) (18) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

(18) bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumu Ek-28b'de gösterilmiştir. 161.92 ppm'deki pik C^4 , 149.42 ppm'deki pik C^9 , 141.74 ppm'deki pik C^{11} , 136.83 ppm'deki pik C^6 , 122.99 ppm'deki pik C^5 , 121.95 ppm'deki pik C^3 , 121.85 ppm'deki pik C^{10} , 117.27 ppm'deki pik C^2 , 116.47 ppm'deki pik C^7 , 116.01 ppm'deki pik C^8 , 108.37 ppm'deki pik C^1 , 34.65 ppm'deki pik C^{12} , 30.26 ppm'deki pik C^{13} 'e aittir. 40.54-39.29 ppm'deki pik DMSO- d_6 'ya aittir.

3.7.1. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyeerbütıl-1,4-fenilendioksi)}]bis ftalosiyanınato dibakır(II) Kompleksinin (Cu_2Pc_2 , 18a) Karakterizasyonu

a) 18a Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Bakır bisftalosiyanın kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-19b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3059 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki, 3017-2824 cm^{-1} aralığında alifatik $-\text{CH}$ pikleri, 1598 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ piki, 1218 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ piki görülmektedir.

b) 18a Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Bakır bisftalosiyanın kompleksinin derişik H_2SO_4 'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-68b'de gösterilmiştir. Spektrumda 880 nm 'de Q-bandı, 563 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 768 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 18a Kompleksinin Termal Analizi

Bakır bisftalosiyanın kompleksinin 310 $^\circ\text{C}$ 'ye kadar termal olarak kararlı olduğı komplekse ait TGA termogramında görülmektedir (Ek-47b). Termogramda bu sıcaklığa kadar % 9'luk bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bu ağırlık kaybının nedeni kompleksin absorbe ettiğı nemden kaynaklandığı düşünölmektedir. TGA termogramına bakıldığında bozunmanın iki kademedede gerçekleştiğı görölmektedir. Bu kompleksin ilk bozunma bölgesi 310-400 $^\circ\text{C}$ aralığında olup bu bölgede % 18'lık bir ağırlık kaybı

meydana gelmektedir. İkinci bozunma bölgesi olan 400-500 °C aralığında ise % 63'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Her iki bölgedeki toplam ağırlık kaybı % 81'dir. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Oluşan bu maddenin CuO (% 7,9) olduğu sonucuna varılmaktadır. Bakır bisftalosiyenin kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, bu nedenle normal şartlarda kompleksin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.7.2. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyeerbütül-1,4-fenilendioksi)}}]bisftalosiyaninato dikobalt (II) Kompleksinin (Co₂Pc₂, 18b) Karakterizasyonu

a) 18b Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-20a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3064 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 3002-2855 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1610 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1220 cm⁻¹'de ise C–O–C piki görülmektedir.

b) 18b Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-69a'da gösterilmiştir. Spektrumda 859 nm'de Q-bandı, 557 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 758 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 18b Kompleksinin Termal Analizi

Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-48a'daki TGA termogramında görülmektedir. Bozunmanın başladığı bu sıcaklığa kadar % 10'luk bir ağırlık kaybı oluşmaktadır. Bu kaybın sebebi kompleksin absorbe ettiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. TGA termogramında bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bu kompleksin ilk bozunma bölgesi olan 300-370 °C aralığında % 19'lık ağırlık kaybı, ikinci bozunma bölgesi olan 370-540 °C aralığında ise % 62'lik ağırlık kaybı ve toplamda % 81'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 9 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte olup, oluşan maddenin

CoO (% 7,4) olduğu sonucuna varılmaktadır. Kobalt bisftalosiyenin kompleksinin DTA grafiğinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda kobalt bisftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.7.3. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato diçinko (II) Kompleksinin (Zn₂Pc₂, 18c) Karakterizasyonu

a) 18c Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-20b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3061 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 3002-2855cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1609 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1217 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 18c Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-69b'de gösterilmiştir. Spektrumda 867 nm'de Q-bandı, 560 nm 'de B-bandı görülmektedir. 764 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 18c Kompleksinin Termal Analizi

Çinko bisftalosiyenin kompleksinin 340 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-48b'deki TGA termogramında görülmektedir. Termal bozunmanın başladığı bu sıcaklığa kadar % 8'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bunun sebebi kompleksin absorbe ettiği nemdir. Termogramdan bozunmanın iki kademedede gerçekleştiği görülmektedir. Kompleksin ilk bozunma bölgesi olan 340-430 °C aralığında % 20'lik ağırlık kaybı, ikinci bozunma bölgesi olan 430-520 °C aralığında ise % 62'lik ağırlık kaybı ve toplamda % 82'lik ağırlık kaybı meydana gelmektedir. TGA termogramında % 10 bozunmadan kalan madde olduğu görülmektedir. Oluşan maddenin ZnO (% 8) olduğu sonucuna varılmaktadır. Çinko bisftalosiyenin kompleksinin DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunduğu, bu nedenle normal şartlarda çinko bisftalosiyenin kompleksinin

erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın iki kademesinin de ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.7.4. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyaninato dinikel (II) Kompleksinin (Ni₂Pc₂, 18d) Karakterizasyonu

a) 18d Kompleksinin FT-IR Spektrumu

Nikel bisftalosiyanın kompleksinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-21a'da gösterilmiştir. Spektrumda 3070 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 3005-2855cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1611 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1223 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 18d Kompleksinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Nikel bisftalosiyanın kompleksinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-70a'da gösterilmiştir. Spektrumda 847 nm 'de Q-bandı, 550 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 744 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 18d Kompleksinin Termal Analizi

Nikel bisftalosiyanın kompleksinin 300 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu komplekse ait Ek-49a'daki TGA termogramında görülmektedir. Termogramda 300 °C sıcaklığına kadar % 3'lük bir ağırlık azalması görülmektedir. Bu azalmanın sebebi kompleksin absorpladığı nemdir. Termograma bakıldığında bozunma üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Kompleksin ilk bozunma bölgesi olan 300-400 °C aralığında % 13'lük ağırlık kaybı, ikinci bozunma bölgesi olan 400-490 °C aralığında % 42'lik ağırlık kaybı ve üçüncü bozunma bölgesi olan 490-650 °C aralığında ise % 34'lük ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bu üç bölgedeki toplam ağırlık kaybı % 89'dur. TGA termogramında % 8 bozunmadan kalan madde olduğu görülmekte ve oluşan maddenin NiO (% 7,4) olduğu sonucuna varılmaktadır. Nikel bisftalosiyanın kompleksinin DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunduğu, dolayısıyla normal şartlarda nikel bisftalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA verilerinden bozunmanın üç kademesinin de ekzotermik karakterli olduğu görülmektedir.

3.7.5. 2',10',16',24'-[tetrakis {4,4'-(2,5-ditersiyetbütül-1,4-fenilendioksi)}]bisftalosiyanın Bileşiğinin (H₄Pc₂, 18e) Karakterizasyonu

a) 18e Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyanın bileşiğinin KBr ile disk haline getirilerek alınan FT-IR spektrumu Ek-21b'de gösterilmiştir. Spektrumda 3070 cm⁻¹'de aromatik –CH piki, 3002-2855 cm⁻¹ aralığında alifatik –CH pikleri, 1602 cm⁻¹'de aromatik C=C piki, 1215 cm⁻¹'de C–O–C piki görülmektedir.

b) 18e Bileşiğinin UV/Görünür Bölge Spektrumu

Metalsiz bisftalosiyanın bileşiğinin derişik H₂SO₄'de çözülerek alınan UV/görünür bölge spektrumu Ek-70b'de gösterilmiştir. Spektrumda 936 nm ve 869 nm'de çift Q-bandı, 500 nm'de ise B-bandı görülmektedir. 770 nm'deki küçük omuz ise agregasyondan kaynaklanmaktadır.

c) 18e Bileşiğinin Termal Analizi

Metalsiz bisftalosiyanın bileşiğinin 320 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğu bileşiğe ait Ek-49b'deki TGA termogramında görülmektedir. Termal olarak bozunmanın başladığı bu sıcaklığa kadar % 5'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Bu kayıp bileşiğin bünyesine hapsedtiği nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. TGA termogramına göre bozunma tek aşamada gerçekleşmiştir. Bu bileşiğin 320-800 °C aralığındaki bozunma bölgesinde % 95'lik bir ağırlık kaybı meydana geldiği ve bozunmanın tamamlandığı görülmektedir. Metalsiz bisftalosiyanın bileşiğinin DTA grafiğinden bileşiğin erimeden bozunduğu, bu nedenle normal şartlarda metalsiz bisftalosiyanın bileşiğinin erime noktasının olmadığı anlaşılmaktadır. DTA grafiğinden bozunmanın ekzotermik tabiatlı bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada 4-nitroftalonitril (4) ve yapısında farklı sübstitüent bulunduran hidrokinon bileşiklerinin (metil hidrokinon (5), 2,3,5-trimetil hidrokinon (7), 2-klor hidrokinon (9), klor anilik asit (11), tetraklor hidrokinon (13), tersiyer bütıl hidrokinon (15), 2,5-ditersiyerbütıl hidrokinon (17)) reaksiyonu sonucu 4,4'-(2-metil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (6), 4,4'-(2,3,5-trimetil-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (8), 4,4'-(2-klor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (10), 4,4'-(2,5-diklor-3,6-diokso-1,4-sikloheksadien-1,4-dioksi)diftalonitril (12), 4,4'-(tetraklor-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (14), 4,4'-(2-tersiyerbütıl-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (16) ve 4,4'-(2,5-ditersiyetbütıl-1,4-fenilendioksi)diftalonitril (18), bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) diftalonitril bileşiklerinin yapıları erime noktası, FT-IR, elementel analiz, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Tablo 4.1'de verilen hidrokinon bileşikler (5, 7, 9, 11, 13, 15, 17) ile 4-nitroftalonitril reaksiyonu sonucu oluşan diftalonitril bileşiklerinin (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) erime noktalarının başlangıç maddelerinden farklı olması, diftalonitril bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir.

Tablo 4.1. Yapısında farklı sübstitüent bulunduran hidrokinon bileşikler (5, 7, 9, 11, 13, 15, 17), 4-nitroftalonitril (4) ve diftalonitril bileşiklerinin (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) erime noktaları

Hidrokinon bileşiği	E.N. (°C)	4-Nitroftalonitril	E.N. (°C)	Diftalonitril Bileşiği	E.N. (°C)
(5)	130	(4)	144	(6)	204
(7)	173			(8)	280
(9)	104			(10)	187
(11)	300			(12)	260
(13)	242			(14)	250
(15)	129			(16)	225
(17)	218			(18)	297

Sentezlenmiş olan (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) diftalonitril bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında, C≡N pikleri sırasıyla 2232 cm⁻¹, 2229 cm⁻¹, 2234 cm⁻¹, 2233 cm⁻¹, 2233 cm⁻¹, 2232 cm⁻¹, 2236 cm⁻¹'de; C=C pikleri sırasıyla 1599 cm⁻¹, 1594 cm⁻¹, 1597 cm⁻¹,

1587 cm⁻¹, 1587 cm⁻¹, 1596 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹'de ve C-O-C pikleri ise sırasıyla 1245 cm⁻¹, 1245 cm⁻¹, 1243 cm⁻¹, 1253 cm⁻¹, 1252 cm⁻¹, 1246 cm⁻¹, 1247 cm⁻¹'de gözlenmiş olup, literatürlerle uyum içindedir [88, 82].

Hidrokinon bileşiklerinin (5, 7, 9, 11, 13, 15, 17) ¹H-NMR spektrumlarında 9-10 ppm arasında gözlenen –OH protonuna ait piklerin (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) diftalonitril bileşiklerinde gözlenmemesi istenilen başlangıç maddelerinin oluştuğunu desteklemektedir.

Sentezlenmiş olan diftalonitril bileşikleri (6, 8, 10, 12, 14, 16, 18) ile Cu(II) Co(II), Zn(II), ve Ni(II) asetat tuzları kullanılarak 28 tane metalli bisftalosiyanin kompleksi ve metal tuzu kullanmadan 7 tane metalsiz bisftalosiyanin bileşiği sentezlenmiştir. Elde edilen metalli ve metalsiz bisftalosiyanin bileşiklerinin yapısı elementel analiz, FT-IR, UV/görünür bölge spektroskopileri, termogravimetrik analiz, difransiyel termal analiz, yöntemleri ile incelenmiş, elde edilen veriler ışığında bileşiklerin yapıları karakterize edilmiştir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğunu gösteren en basit ve temel bir yöntem, ftalosiyanin bileşiklerine has olan yeşil rengin gözlenmesidir. Elde edilen bileşiklerin hepsinin yeşil renkli olması, ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, FT-IR spektrumlarında, C≡N piklerinin kaybolması da ftalosiyanin bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir.

Elde edilen ftalosiyanin bileşikleri, genel olarak kullanılan organik çözücülerde çözülemediği için, UV/görünür bölge spektrumları, organik çözücülerde alınamamıştır. Sentezlenmiş olan ftalosiyanin bileşikleri yalnızca, derişik sülfirik asit içinde çözündüğü için, UV/görünür bölge spektrumları derişik sülfirik asit içinde alınmıştır. Derişik H₂SO₄, polaritesi çok yüksek kuvvetli bir asit olup birçok madde için iyi bir çözücüdür. Ftalosiyanin bileşikleri genel olarak derişik H₂SO₄ içinde bozunmadan çözünme özelliğine sahip nadir bileşiklerdendir. Ftalosiyanin bileşiklerinin organik çözücülerde alınan UV/görünür bölge spektrumlarında karakteristik B bandı 320-400 nm civarında, Q bandı ise 650-700 nm civarında gözlenir. Çözücü olarak derişik H₂SO₄ kullanılması, sentezlenen bisftalosiyanin bileşiklerinin karakteristik B ve Q bantlarının genel organik çözücülerde gözleendiği bölgelerden daha yüksek dalgaboyuna kaymalarına sebep olmuştur. Sentezlenen metalli ve metalsiz bisftalosiyanin bileşiklerinin B bantları 500-575 nm arasında, Q bantları ise 797-936 nm arasında gözlenmiş olup literatür ile uyum içindedir [89].

Termal analiz sonuçlarından bütün bisftalosiyanin bileşiklerinin 300-400 °C'ye kadar termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bisftalosiyanin bileşiklerinin DTA verileri bileşiklerin erime noktasının olmadığını, erimeden bozunmaya başladığını ve bozunmanın ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir. Ayrıca TGA verileri metalli bisftalosiyanin bileşiklerinin metal oksitlerine kadar bozunduğunu ve oluşan metal oksitlerin miktarları, ftalosiyanin bileşiklerinin formül yapıları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gündüz, T.**, 1994, Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, 1-200, Ankara.
- [2] **Özkar, S.**, 2005, Anorganik Kimya, Gazi kitabevi Tic. Ltd. Şti., 239-312, Ankara.
- [3] **Ölmez, H., Yılmaz, T. V.**, 1998. Anorganik Kimya Temel Kavramlar, MKM Yayıncılık, 323-432, Bursa.
- [4] **Black, D. S. C., Hartshorn, A.J.**, 1973. "Ligand design and synthesis". *Coordination Chem. Rev.*, **9(3-4)**, 219-274.
- [5] **Basalo, F., Johnson, R.**, 1964. "The Chemistry of Metal Complex", Coordination Chemistry, ed. W. A. Benjamin, Newyork.
- [6] **Carlson, G. A., McReynolds, J. P., Verhoeck, F. H.**, 1945. "Equilibrium constants for the formation of ammine complexes with certain metallic ions". *Jour. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1334-1339.
- [7] **Alomar, K., Landreau, A., Allain, M., Bouet, G., Larcher, G.**, 2013. "Synthesis, structure and antifungal activity of thiophene-2,3-dicarboxaldehyde bis(thiosemicarbazone) and nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes: Unsymmetrical coordination mode of nickel complex", *Jour. Inorg. Biochem.*, **126**, 76–83.
- [8] **Hall, M. D., Hambley, T. W.**, 2002. "Platinum(IV) antitumour compounds: their bioinorganic chemistry", *Coor. Chem. Rev.*, **232**, 49-67.
- [9] **Ghazzali, M., Al-Farhan, K., El-Faham, A., Reedijk, J.**, 2010. "Coordination chemistry of the ligand 7-aza-1-hydroxy-benzotriazole. Crystal structures and antimicrobial activity of the catena-poly-[l-chlorido(l-7-aza-1-oxy)2N: O-benzotriazolyl-jN]]cobalt(II)methanol coordination polymer and of a new polymorph of the free ligand 3H-[1,2,3]triazolo[4,5-b]pyridin-3-ol", *Polyhedron*, **29**, 2829-2832.
- [10] **Yılmaz, E.**, 2000. "Bazı birinci sıra geçiş metallerinin yeni tiyazol türevleriyle verdikleri komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [11] **Linstead, R. P.**, 1934. "Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters". *Jour. Chem. Soc.*, p:1016-1017.

- [12] **Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A. R.** "Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide". *Jour. Chem. Soc.*, p:1017-1022.
- [13] **Linstead, R. P., Lowe, A. R.**, 1934. " Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile" *Jour. Chem. Soc.*, **1934**, 1022-1027.
- [14] **Moser, F.H., Thomas, A.L.**, 1983. "The Phthalocyanines, Manufacture and Applications", CRC. Vol. II, Boca Raton, Florida.
- [15] **Hamuryudan, E., Merey, S., Bayir, Z. A.**, 2003. "Synthesis of phthalocyanines with tridentate branched bulky and alkylthio groups". *Dyes and Pigments*, **59**, 263–268
- [16] **Wang, K., Fu, Q., Ma, J., Li, W., Hou, Y., Chen, L., Zhao, B.**, 2012. "Synthesis and electrochemical properties of a series of novel tetra(4-benzoyl) phenoxyphthalocyanine derivatives", *Science China Chem.*, **55(9)**, 1872-1880.
- [17] **Karaoğlu, G. K., Gümrükçü, G., Koca, A., Gül, A.** 2011. "The synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of a novel, cationic, water-soluble Zn phthalocyanine with extended conjugation", *Dyes and Pigments*, **88**, 247-256.
- [18] **Tian, H., Ali, H., Van Lier, J. E.**, 2000. "Synthesis of water soluble trisulfonated phthalocyanines via palladium-catalysed cross coupling reactions". *Tetrahedron Letters*, **41(44)**, 8435-8438.
- [19] **Ogunsipe, A., Nyokong, T.**, 2005. "Photophysical and photochemical studies of sulphonated non-transitionmetal phthalocyanines in aqueous and non-aqueous media", *Jour. of Photochem. Photobiol. A: Chem.* **173**, 211-220.
- [20] **Eberhardt, W., Hanack, M.**, 1997. "Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines", *Synthesis*, **1**, 95-100.
- [21] **Şener, M. K., Gül, A., Koçak, M. B.**, 2003. Synthesis of tetra(tricarbethoxy)- and tetra(dicarboxy)- substituted soluble phthalocyanines. *Jour. of Porphyrins and Phthalocyanines*, **7(9)**, 617-622.

- [22] **McKeown, N. B.**, 1998. "Phthalociyanine materials: synthesis, structure and function", Cambridge University Press, Chapter 1-3, Cambridge, UK.
- [23] **Gürek, A. G.**, 1996. "Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler", *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] **Iwatsu, F., Kobayashi, T., Uveda, N.**, 1980. "Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine". *Jour. Phys. Chem.*, **84(24)**, 3223-3230.
- [25] **Suito, E., Uveda, N.**, 1963. "Transformation and growth of copper-phthalocyanine crystal in organic suspension", *Kolloid Z.U. Z. Polym.*, **193(2)**, 97-111.
- [26] **Hammond, R. B., Roberts, K. J., Docherty, R., Edmondson, M., Gairns, R.**, 1996. "X-Form metal-free phthalocyanine: crystal structure determination using a combination of high-resolution X-ray powder diffraction and molecular modelling techniques", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **8**, 1527-1528.
- [27] **Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R.**, 2003. "Phthalocyanines: Properties and Materials", The Porphyrin Handbook/Volume 17, Academic Press, California, USA.
- [28] **Hanack, M., Heckman, H., Polley, R.**, 1998. Houben-Weyl Methods in Organic Chemistry, Vol. E 9.F.2, 717-833, Thieme Stuttgart, New York.
- [29] **Robertson, J. M.**, 1936. "An x-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound", *Jour. Chem. Soc.*, **1936**, 1195-1209.
- [30] **Lawton, E. A.**, 1958. "Thermal Stability of Copper Phthalocyanine", *Jour. Phys. Chem.*, **62(3)**, 384.
- [31] **Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P.**, 1993. Phthalocyanines Properties and Applications, VCH, Cilt 3, Newyork.
- [32] **Maskasky, J. E., Mooney, J. R., Kenney, M. E.**, 1972. "Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines", *Jour. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2132-2133.

- [33] **Ford, W. E., Rodgers, M. A. J., Schechtman, I. A., Sounik, J. R., Rihter, B. D., Kenney, M. E.**, 1992. "Synthesis and Photochemical Properties of Aluminum, Gallium, Silicon, and Tin Naphthalocyanines". *Inorg. Chem.*, **31**, 3371-3377.
- [34] **Arslanoğlu Y., Hayran E., Hamuryudan E.**, 2013. "Synthesis, electrochemical and photophysical studies of axially substituted quaternizable titanyl phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, **97**, 340-346.
- [35] **Choy C. K., Mooney J. R., Kenney M. E.**, 1979. "Selective iron(II) phthalocyanine and ruthenium(II) phthalocyanine shift reagents", *Jour. Magn. Reson.*, **35(1)**, 1-12.
- [36] **Koyama, T., Suzuki, T., Hanabusa, K., Shirai, H., Kobayashi, N.**, 1994. "A comparison of the loop-current effect of silicon phthalocyanine and silicon naphthalocyanine rings on their axial ligands", *Inorg. Chem. Acta*, **218(1-2)**, 41-45.
- [37] **Kobayashi, N.**, 1999. "Phthalocyanines", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 345–353.
- [38] **Terekhov, D. S., Nolan, K. J. M., Colin, M. R., Leznoff, C. C.**, 1996. "Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkynylphthalocyanines and the effects of concentration and temperature on their ^1H -NMR spectra", *Jour. Org. Chem.*, **61(9)**, 3034-3041.
- [39] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996. "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *Organometallic Chem.*, **10**, 605-622.
- [40] **Moan, J., Berg, K.**, 1991. "The photodegradation of porphyrins in cells can be used to estimate the lifetime of singlet oxygen", *Photochem. and Photobiol.*, **53(4)**, 549-533.
- [41] **Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H.**, 2006. "Photodynamic Therapy with Ala: A clinical handbook", Royal Society of Chem., Cambridge, UK.
- [42] **Ali, H. , van Lier, J.E.**, 1999. "Metal complexes as photo-and radiosensitizers", *Chem. Rev.*, **99(9)**, 2379-2450.

- [43] **Katrin, K. , Nihal, A. , Tracy, C.; David, B.; Hasan, M.**, 2000. "Up-Regulation of Clusterin during Phthalocyanine 4 Photodynamic Therapy-mediated Apoptosis of Tumor Cells and Ablation of Mouse Skin Tumors", *Cancer Res.*, **60**, 5984-5987.
- [44] **Phillips, D.**, 1995. "The photochemistry of sensitizers for photodynamic therapy", *Pure&Appl. Chem.*, **67**, 117-126.
- [45] **Bonnett, R.**, 1995. "Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy", *Chem. Soc. Rev.*, **24(1)**, 19-33.
- [46] **Allen, C.M., Sharman, W. M., van Lier, J. E.**, 2001. "Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer" *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **5(2)**, 161-169.
- [47] **Atilla, D., Saydan, N., Durmuş, M., Gürek, A. G., Khan, T., Rück, A., Walt, H., Nyokong, T., Ahsen, V.**, 2007. "Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines", *Jour. Photochem. And Photobiol. A:Chem.* **186(2-3)**, 298-307.
- [48] **Jewkes, J., Sawers, D., Stillman, R.**, 1958. "The Sources of Invention", Macmillan, London.
- [49] **Hayran, E.**, 2009. "Alkil Süstitüe Ftalodinitrillerin ve Ftalosiyeninlerin Sentezi", *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Estitüsü, İstanbul.
- [50] **Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J., Weiss, R.**, 1988. "Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of the Reduced and Reduced Protonated Forms of Lutetium Diphthalocyanine", *Inorg. Chem.*, **27(7)**, 1287-1291.
- [51] **Basova, T., Gürek, A. G., Ahsen, V., Ray, A.**, 2013. "Electrochromic lutetium phthalocyanine films for in situ detection of NADH", *Optical Materials*, **35(3)**, 634-637.
- [52] **Karadağ, S., Bozoğlu, C., Şener, K. A., Koca, A.**, 2014. "Synthesis and electrochemical properties of a double-decker lutetium(III) phthalocyanine bearing electropolymerizable substituents on non-peripheral positions", *Dyes and Pigments*, **100**, 168-176.

- [53] **Bouvet, M., Pauly, A.**, 2006. "Molecular Semiconductor-Based Gas Sensors" in The Encyclopedia of Sensors, edited by, Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V., *American Scientific Publishers*, **6**, 227–270.
- [54] **Capone, S., Mongelli, S., Rella, R., Siciliano, P., Valli, L.**, 1999. "Gas Sensitivity Measurements on NO₂ Sensors Based on Copper(II) Tetrakis(N-Butylaminocarbonyl)Phthalocyanine LB Films", *Langmuir*, **15(5)**, 1748-1753.
- [55] **Souto, J., de Saja, J. A., Gobernado-Mitre, M. I., Rodriguez, M. L., Aroca, R.**, 1993. "NO_x Gas-Detection with Langmuir-Blodgett Monolayers of Tetra-Tert-Butyl Phthalocyanine Complexes", *Sens. Actuators B Chem.*, **16(1-3)**, 306-311.
- [56] **Campbell, D., Collins, R. A.**, 1995. "Spectral Response of Monoclinic and Triclinic Lead Phthalocyanine to Nitrogen-Dioxide", *Thin Solid Films*, **261(1-2)**, 311-316.
- [57] **Souto, J., Aroca, R., DeSaja, J. A.**, 1994. "Gas-Adsorption and Electrical-Conductivity of Langmuir-Blodgett-Films of Terbium Bisphthalocyanine", *Jour. Phys. Chem.*, **98(36)**, 8998-9001.
- [58] **Petty, M. C.**, 1996. "Langmuir-Blodgett Films: an introduction", Cambridge University Pres., Cambridge, UK.
- [59] **Mukhopadhyay, S., Hogarth, C. A.**, 1994. "Gas-Sensing Properties of Phthalocyanine Langmuir-Blodgett-Films", *Advanced Materials*, **6(2)**, 162-164.
- [60] **Roberts, G. G.**, 1990. "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Pres, New York.
- [61] **Atsay, A.**, 2009. "Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyeninler ", *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Estitüsü, İstanbul.
- [62] **Henari, F., Davey, A., Blau, W., Haisch, P. And Hanack, M.**, 1999. "The Electronic and Non-Linear Optical Properties of Oxo-Titanium Phthalocyanines", *Jour. Phorphyrns and Phthalocyanines*, **3**, 331-338.

- [63] **De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., Torres, T.,** 1998. "Phthalocyanines and Related Compounds: Organic Targets for Nonlinear Optical Applications", *Jour. Mater. Chem*, **8(8)**, 1671-1683.
- [64] **Emmelius, M., Pavlowski, G., Vollmann, H. W.,** 1989. "Materials for Optical-Data Storage", *Angewandte Chem. Int. Ed. In English*, **28(11)**, 1445-1471.
- [65] **Kalkan, A.,** 2007. "Bifenil Süstituentler İçeren Ftalosiyeninler", *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Estitüsü, İstanbul.
- [66] **Thomas, A. L.,** 1990. "Phthalocyanine Research and Applications", CRC Press, BocaRaton, Florida.
- [67] **Sürgün, S.,** 2008. "Fonksiyonel Gruplar İçeren Ftalosiyeninlerin ve Metal Komplekslerinin Sentezi", *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Estitüsü, İstanbul.
- [68] **Duruk, G. E.,** 2008. "Periferal Süstitüye Çözünür Ftalosiyeninler", *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Estitüsü, İstanbul.
- [69] **Yuksel, F., Atilla, D., Ahsen, V.,** 2007. "Synthesis and characterization of liquid crystalline unsymmetrically substituted phthalocyanines", *Polyhedron*, **26(15)**, 4551–4556.
- [70] **Lever, A. B. P.,** 1965. "The phthalocyanines", *Adv. Inorg. Chem.&Radiochem.*, **7**, 27-114.
- [71] **Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P.,** 1989. "Phthalociyanines Properties and Applications", VCH, Cilt 1, Newyork.
- [72] **Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P.,** 1993. "Phthalociyanines Properties and Applications", VCH, Cilt 2, Newyork.
- [73] **Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P.,** 1996. "Phthalociyanines Properties and Applications", VCH, Cilt 4, Newyork.
- [74] **Derkacheva, V. M., Lukyanets, E. A.,** 1980. "Phthalociyanines and Related Compounds Phenoxy- and Phenylthio-Substitued Phthalociyanines", *J. Gen. Chem. USSR (Eng Trans.)*, **50**, 1874-1878.

- [75] **Kempa, A., Dobrowolski, J.**, 1988. "Palladium Phthalociyanine and its Polymerphic Forms", *Can. Jour. Chem.*, **66(10)**, 2553-2555.
- [76] **Negrimouski, V. M., Derkacheva, V. M., Kaliya, O. L., Luk'yanets, E. A.**, 1991. "Phthalociyanines and Related Compounds, XXXII Synthesis and Some Properties of tetra and octa-nitro substituted Phthalociyanines", *J. Gen. Chem. USSR (Eng. Trans)*, **61**, 419-428.
- [77] **Hurley, T. J., Robinson, M. A., Trotz, S. I.**, 1967. "Complexes derived from 1,3-diiminoisoindolin-containing Ligands. II. The Stepwise formation of nickel phthalociyanines", *Inorganic Chem.*, **6(2)**, 389-392.
- [78] **Yang, C. H., Chang, C.**, 1982. "Notes. Complexes derived from phthalonitrile. The intermediates to nickel phthalocyaninate", *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **12**, 2539-2540.
- [79] **Baumann, F., Bienert, B., Rösch, G., Vollmann, H., Wolf, W.**, 1956. "Isoindolenine als Zwischenprodukte der Phthalocyanin-Synthese", *Angew. Chem*, **68(4)**, 133-150.
- [80] **Oliver, S. W., Smith, T. D.**, 1987. "Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds: the role of the alkoxide anion" *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, **11**, 1579-1582.
- [81] **Leznoff, C. C., Greenberg, S., Khouw, B., Lewer, A. B. P.**, 1987. "The Syntheses of Mono and Disubstituted Phthalocyanines Using a Dithioamide" *Can. Jour. Chem.*, **65**, 1705-1713.
- [82] **Altun, S., Altındal, A., Özkaya, A. R., Bekaroğlu, Ö.**, 2008. "Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units", *Tetrahedron Letters*, **49**, 4483–4486.
- [83] **Özer, M., Altındal, M., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö.**, 2008. "Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups", *Tetrahedron Letters*, **49**, 896-900.

- [84] **Canlıca, M., Altındal, A., Özkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö.**, 2008. "Synthesis, characterization, and electrochemical, and electrical measurements of novel 4,40-isopropylidendioxydiphenyl bridged bis and cofacial bis-metallophthalocyanines (Zn, Co)", *Polihedron*, **27**, 1883-1890.
- [85] **Altındal, A., Kurt, Ö., Şengül, A., Bekaroğlu, Ö.**, 2014. "Kinetics of CO₂ adsorption on ball-type di-copper phthalocyanine thin film", *Sensors and Actuators B: Chem.*, **202**, 373-381.
- [86] **Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö.**, 2007. "Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn(II) and Co(II) phthalocyanines substituted with 1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro-[3,2-d]furan-7,10-diyl", *Polihedron*, **26**, 3505-3512.
- [87] **Çimen, Y., Ermiş, E., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö.**, 2014. "Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel ball-type dinuclear metallophthalocyanines", *Sensors and Actuators B: Chem.*, **202**, 1137-1147.
- [88] **Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A. R., Çelikkıçak, Ö., Salih, B., Erbil, M. K., Bekaroğlu, Ö.**, 2007. "Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types", *Polyhedron*, **26**, 4239–4249.
- [89] **Önal, E. , Dumoulin, F., Hirel, C.**, 2009. "Tetraimidazophthalocyanines: influence of protonation and aggregation on spectroscopic observations", *Jour. Porphyrins Phthalocyanines*, **13**, 702-711.

EKLER

	Sayfa No
Ek-1a. (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu	130
Ek-1b. (6a) kompleksinin FT-IR spektrumu	130
Ek-2a. (6b) kompleksinin FT-IR spektrumu	131
Ek-2b. (6c) kompleksinin FT-IR spektrumu	131
Ek-3a. (6d) kompleksinin FT-IR spektrumu	132
Ek-3b. (6e) bileşiğinin FT-IR spektrumu	132
Ek-4a. (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu	133
Ek-4b. (8a) kompleksinin FT-IR spektrumu	133
Ek-5a. (8b) kompleksinin FT-IR spektrumu	134
Ek-5b. (8c) kompleksinin FT-IR spektrumu	134
Ek-6a. (8d) kompleksinin FT-IR spektrumu	135
Ek-6b. (8e) bileşiğinin FT-IR spektrumu	135
Ek-7a. (10) bileşiğinin FT-IR spektrumu	136
Ek-7b. (10a) kompleksinin FT-IR spektrumu	136
Ek-8a. (10b) kompleksinin FT-IR spektrumu	137
Ek-8b. (10c) kompleksinin FT-IR spektrumu	137
Ek-9a. (10d) kompleksinin FT-IR spektrumu	138
Ek-9b. (10e) bileşiğinin FT-IR spektrumu	138
Ek-10a. (12) bileşiğinin FT-IR spektrumu	139
Ek-10b. (12a) kompleksinin FT-IR spektrumu	139
Ek-11a. (12b) kompleksinin FT-IR spektrumu	140
Ek-11b. (12c) kompleksinin FT-IR spektrumu	140
Ek-12a. (12d) kompleksinin FT-IR spektrumu	141
Ek-12b. (12e) bileşiğinin FT-IR spektrumu	141
Ek-13a. (14) bileşiğinin FT-IR spektrumu	142
Ek-13b. (14a) kompleksinin FT-IR spektrumu	142
Ek-14a. (14b) kompleksinin FT-IR spektrumu	143
Ek-14b. (14c) kompleksinin FT-IR spektrumu	143
Ek-15a. (14d) kompleksinin FT-IR spektrumu	144
Ek-15b. (14e) bileşiğinin FT-IR spektrumu	144
Ek-16a. (16) bileşiğinin FT-IR spektrumu	145

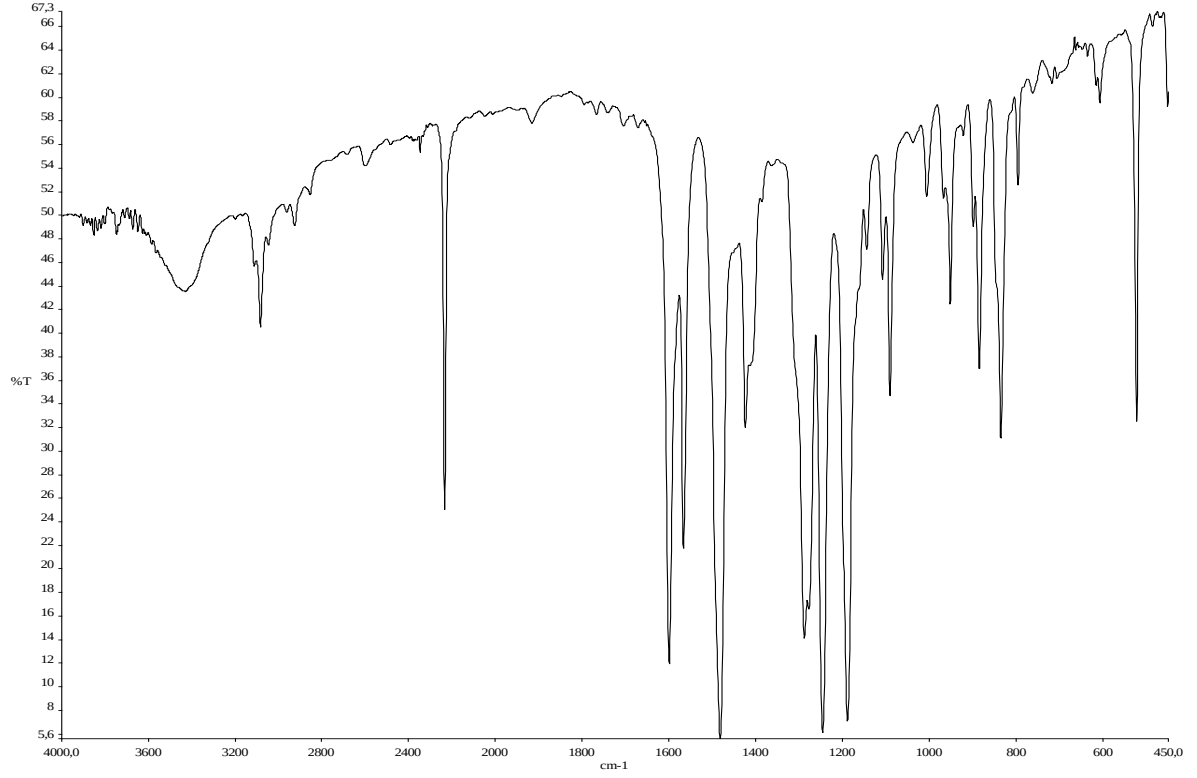
Ek-16b. (16a) kompleksinin FT-IR spektrumu	145
Ek-17a. (16b) kompleksinin FT-IR spektrumu	146
Ek-17b. (16c) kompleksinin FT-IR spektrumu	146
Ek-18a. (16d) kompleksinin FT-IR spektrumu	147
Ek-18b. (16e) bileşiğinin FT-IR spektrumu	147
Ek-19a. (18) bileşiğinin FT-IR spektrumu	148
Ek-19b. (18a) kompleksinin FT-IR spektrumu	148
Ek-20a. (18b) kompleksinin FT-IR spektrumu	149
Ek-20b. (18c) kompleksinin FT-IR spektrumu	149
Ek-21a. (18d) kompleksinin FT-IR spektrumu	150
Ek-21b. (18e) bileşiğinin FT-IR spektrumu	150
Ek-22a. (6) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	151
Ek-22b. (6) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	151
Ek-23a. (8) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	152
Ek-23b. (8) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	152
Ek-24a. (10) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	153
Ek-24b. (10) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	153
Ek-25a. (12) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	154
Ek-25b. (12) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	154
Ek-26a. (14) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	155
Ek-26b. (14) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	155
Ek-27a. (16) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	156
Ek-27b. (16) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	156
Ek-28a. (18) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	157
Ek-28b. (18) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	157
Ek-29a. (6) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	158
Ek-29b. (6a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	158
Ek-30a. (6b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	159
Ek-30b. (6c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	159
Ek-31a. (6d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	160
Ek-31b. (6e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	160
Ek-32a. (8) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	161
Ek-32b. (8a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	161

Ek-33a. (8b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	162
Ek-33b. (8c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	162
Ek-34a. (8d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	163
Ek-34b. (8e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	163
Ek-35a. (10) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	164
Ek-35b. (10a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	164
Ek-36a. (10b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	165
Ek-36b. (10c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	165
Ek-37a. (10d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	166
Ek-37b. (10e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	166
Ek-38a. (12) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	167
Ek-38b. (12a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	167
Ek-39a. (12b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	168
Ek-39b. (12c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	168
Ek-40a. (12d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	169
Ek-40b. (12e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	169
Ek-41a. (14) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	170
Ek-41b. (14a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	170
Ek-42a. (14b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	171
Ek-42b. (14c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	171
Ek-43a. (14d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	172
Ek-43b. (14e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	172
Ek-44a. (16) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	173
Ek-44b. (16a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	173
Ek-45a. (16b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	174
Ek-45b. (16c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	174
Ek-46a. (16d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	175
Ek-46b. (16e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	175
Ek-47a. (18) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları	176
Ek-47b. (18a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	176
Ek-48a. (18b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	177
Ek-48b. (18c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	177
Ek-49a. (18d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları	178

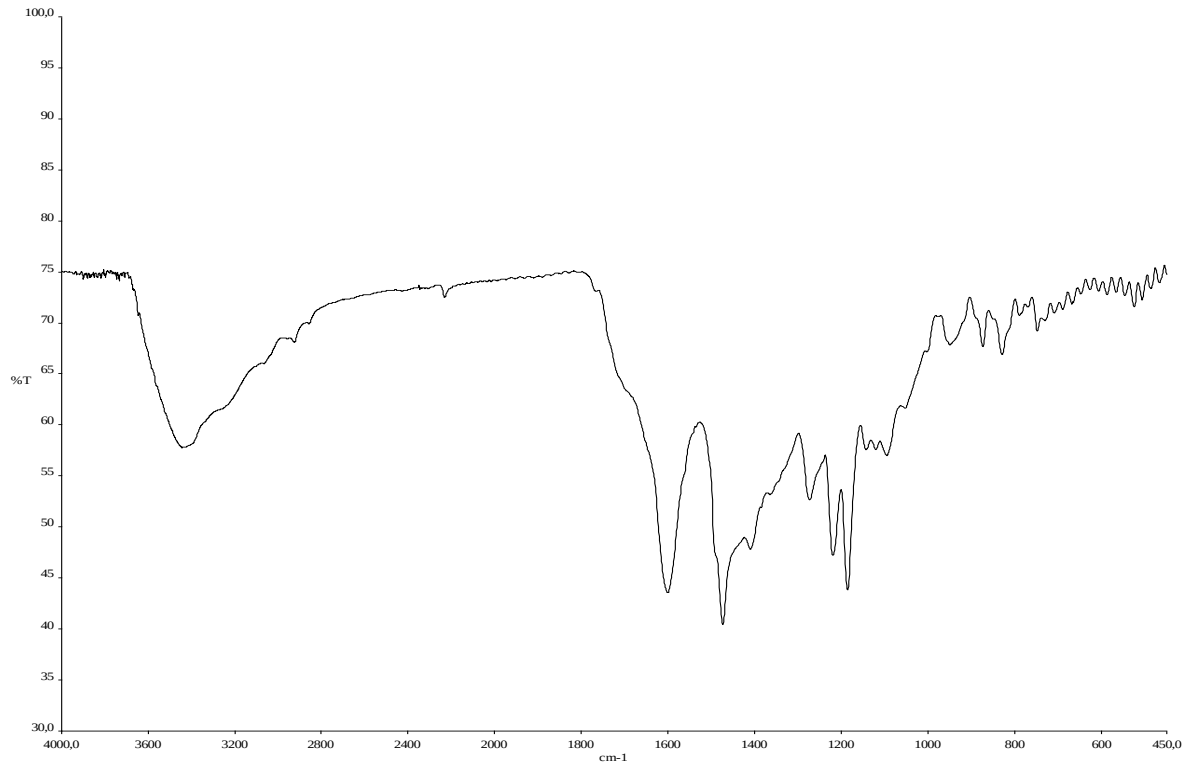
Ek-49b. (18e) bileşiminin TGA ve DTA termogramları	178
Ek-50a. (6) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	179
Ek-50b. (6a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	179
Ek-51a. (6b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	180
Ek-51b. (6c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	180
Ek-52a. (6d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	181
Ek-52b. (6e) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	181
Ek-53a. (8) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	182
Ek-53b. (8a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	182
Ek-54a. (8b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	183
Ek-54b. (8c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	183
Ek-55a. (8d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	184
Ek-55b. (8e) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	184
Ek-56a. (10) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	185
Ek-56b. (10a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	185
Ek-57a. (10b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	186
Ek-57b. (10c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	186
Ek-58a. (10d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	187
Ek-58b. (10e) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	187
Ek-59a. (12) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	188
Ek-59b. (12a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	188
Ek-60a. (12b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	189
Ek-60b. (12c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	189
Ek-61a. (12d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	190
Ek-61b. (12e) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	190
Ek-62a. (14) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	191
Ek-62b. (14a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	191
Ek-63a. (14b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	192
Ek-63b. (14c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	192
Ek-64a. (14d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	193
Ek-64b. (14e) bileşiminin UV-Görünür bölge spektrumu	193
Ek-65a. (16) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu	194
Ek-65b. (16a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	194

Ek-66a. (16b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	195
Ek-66b. (16c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	195
Ek-67a. (16d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	196
Ek-67b. (16e) bileşiğinin UV/görünür bölge spektrumu	196
Ek-68a. (18) bileşiğinin UV/görünür bölge spektrumu	197
Ek-68b. (18a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	197
Ek-69a. (18b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	198
Ek-69b. (18c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	198
Ek-70a. (18d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu	199
Ek-70b. (18e) bileşiğinin UV/görünür bölge spektrumu	199

EK-1



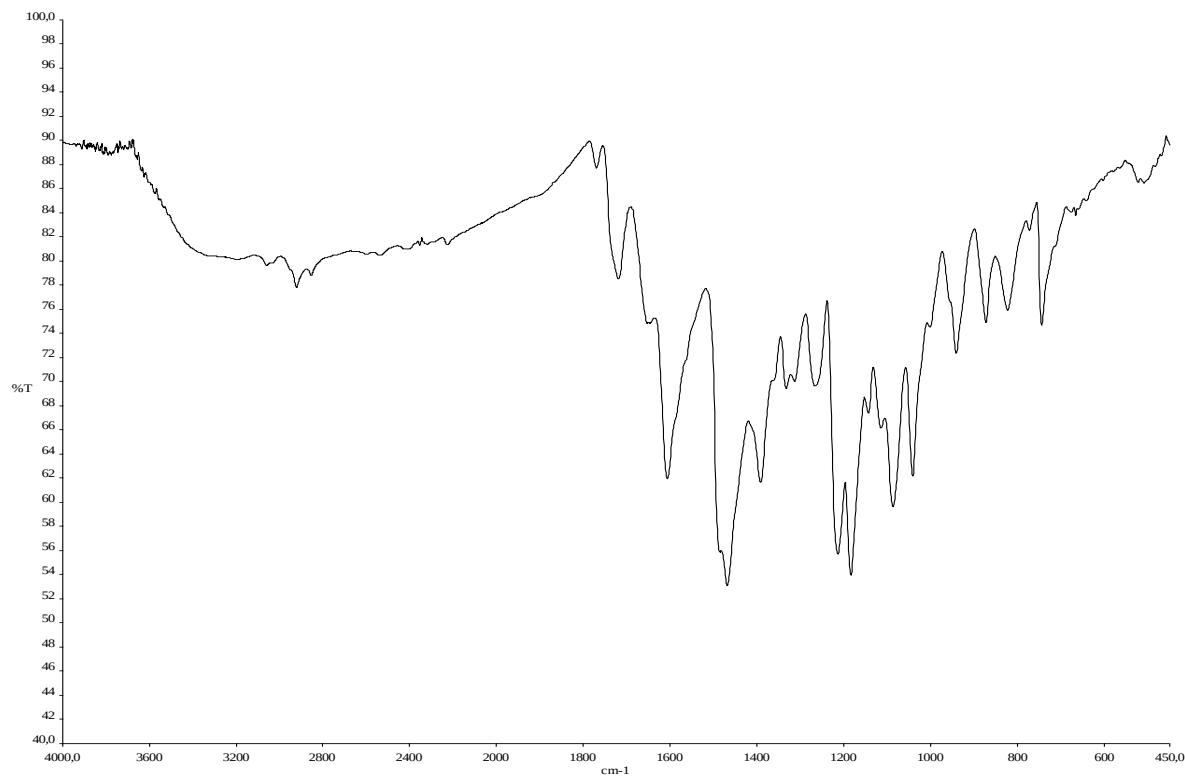
Ek-1a. (6) bileşığının FT-IR spektrumu



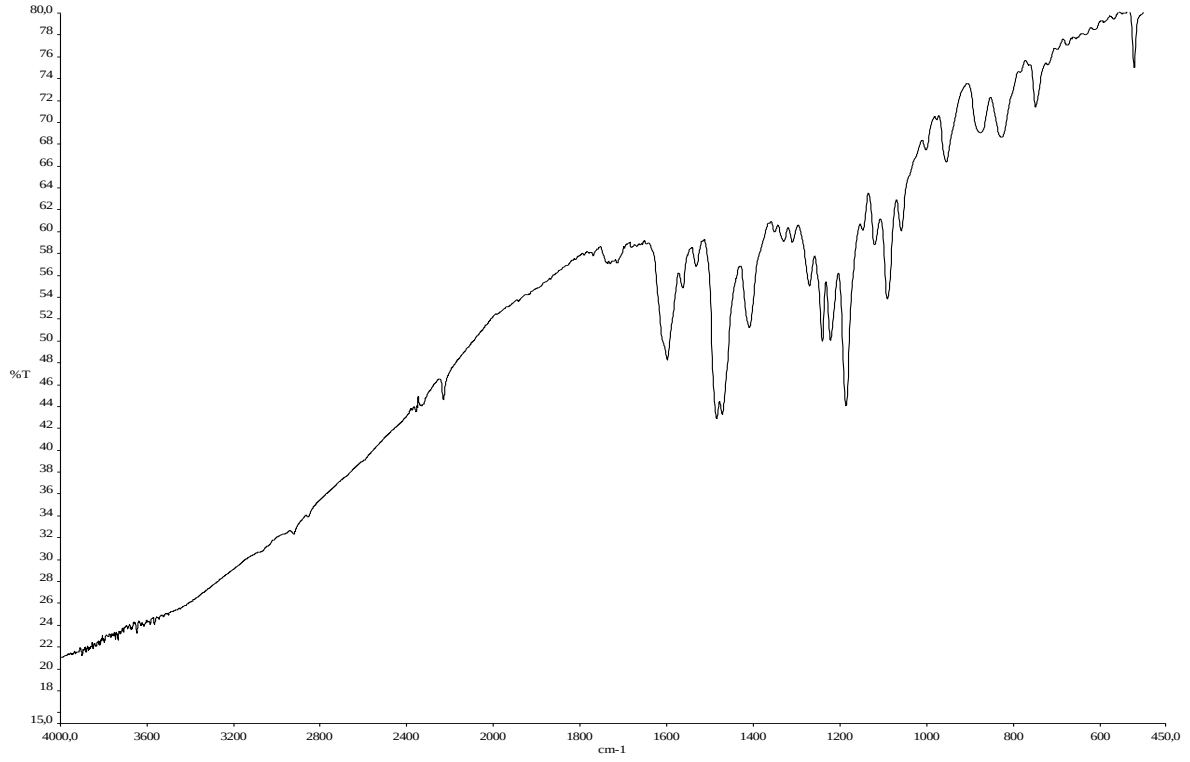
Ek-1b. (6a) kompleksinin FT-IR spektrumu



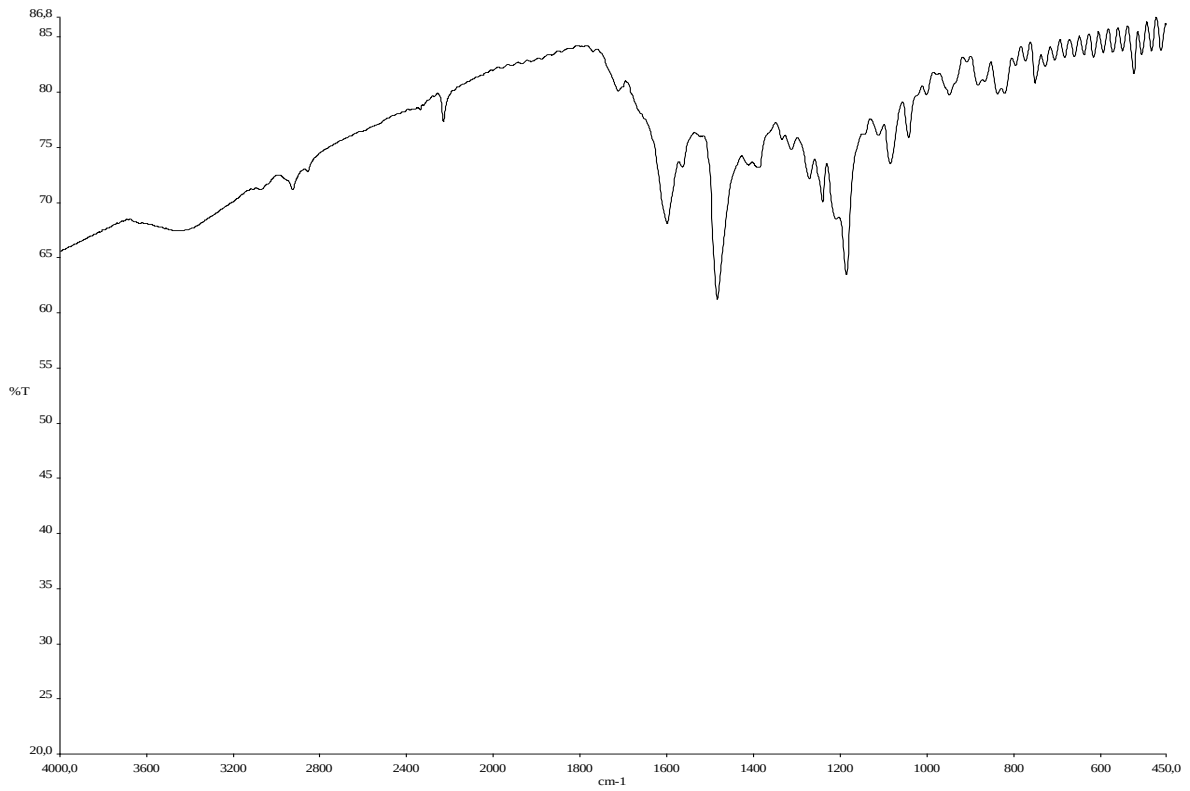
Ek-2a. (6b) kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek-2b. (6c) kompleksinin FT-IR spektrumu

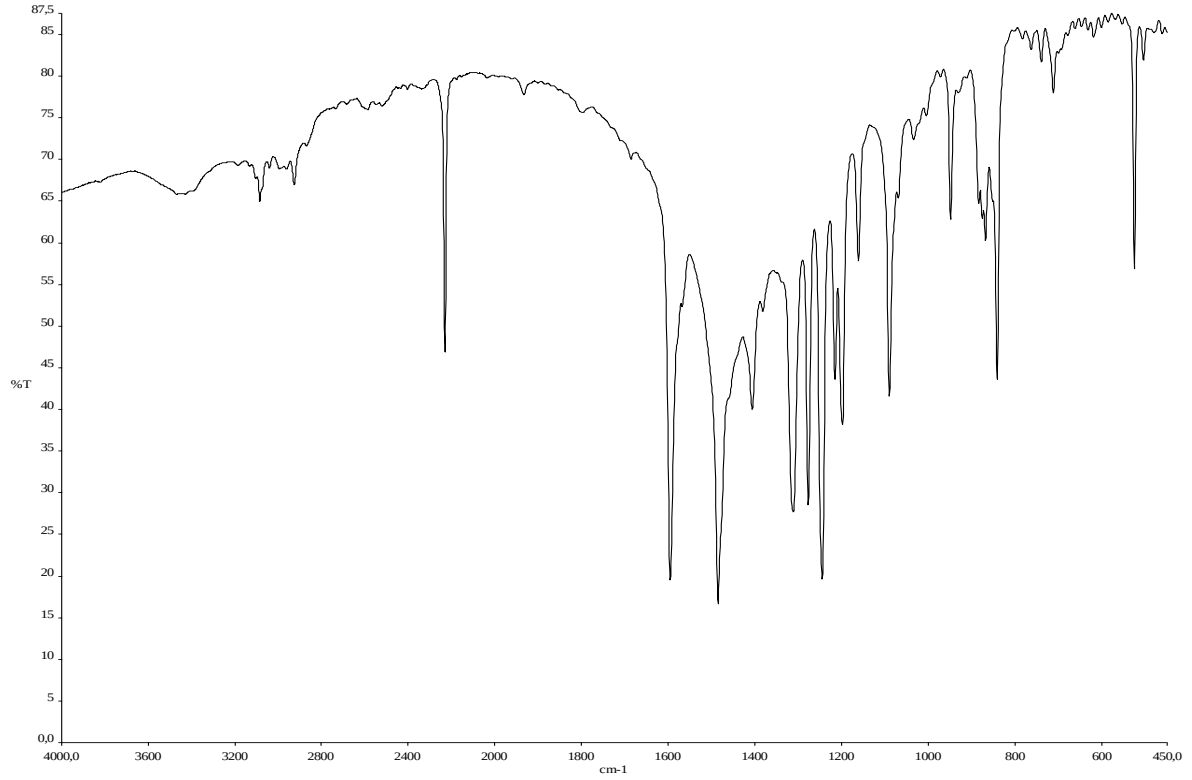


Ek-3a. (6d) kompleksinin FT-IR spektrumu

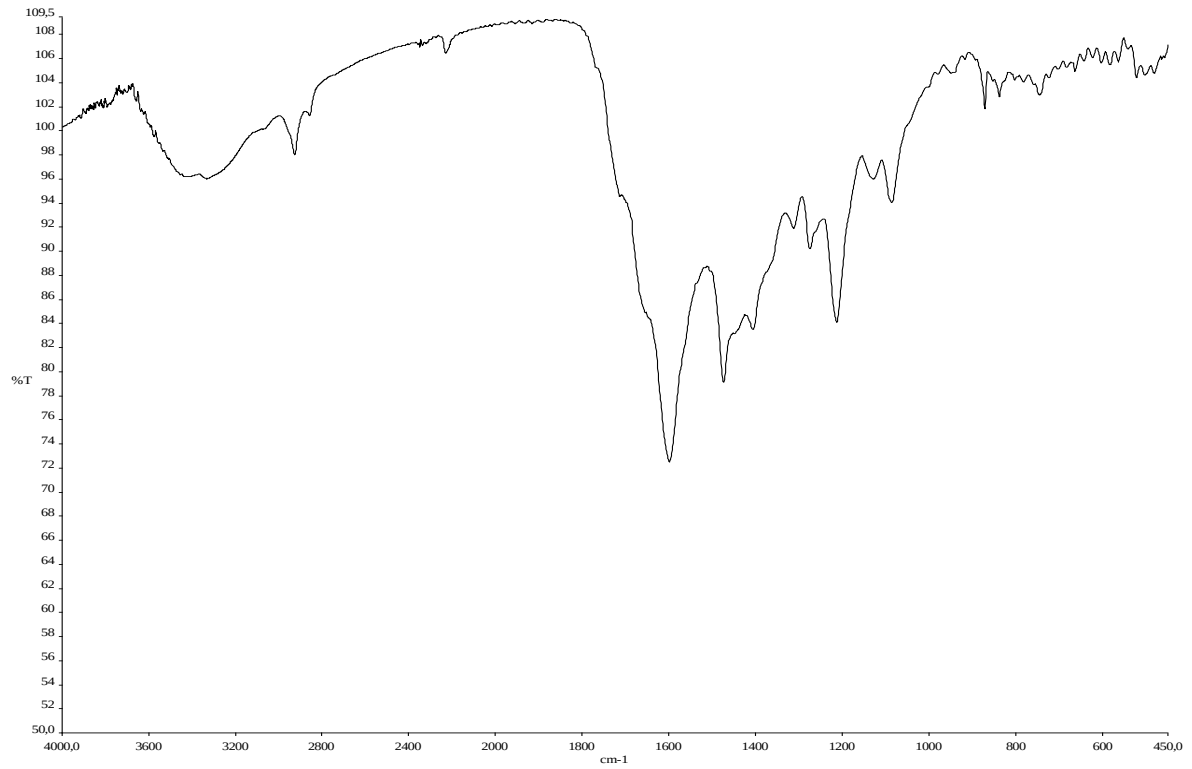


Ek-3b. (6e) bileşğinin FT-IR spektrumu

EK-4

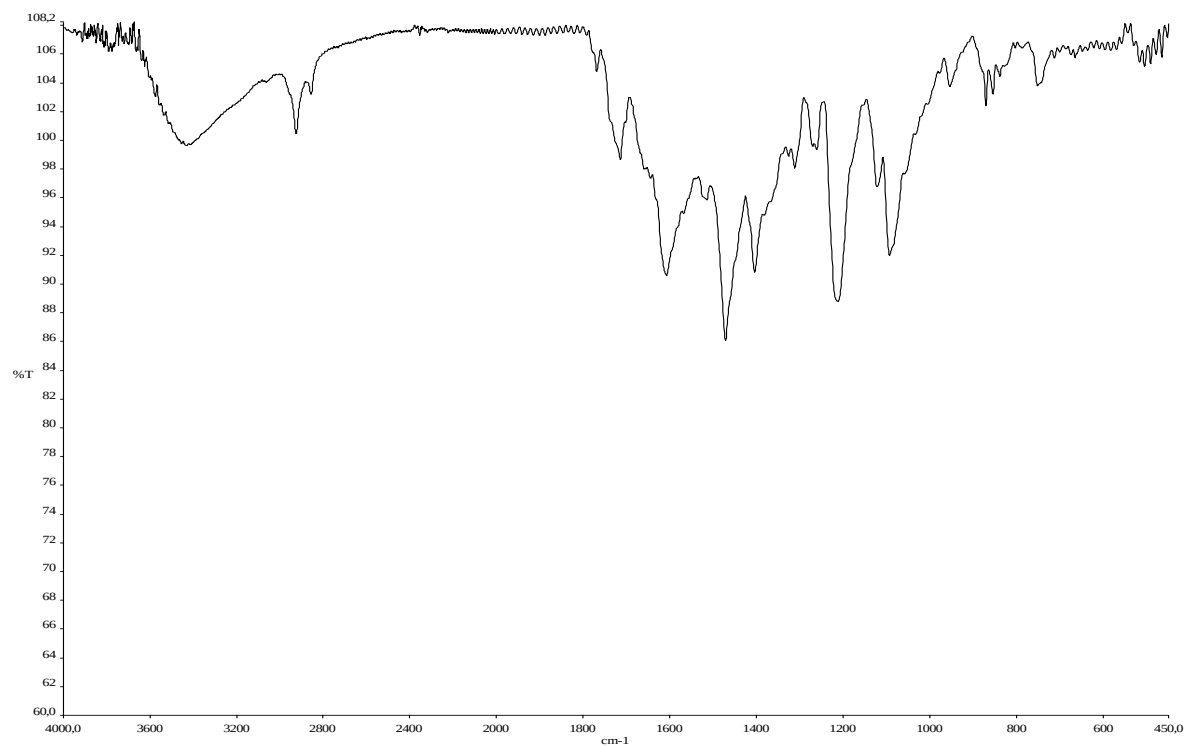


Ek-4a. (8) bileşğinin FT-IR spektrumu

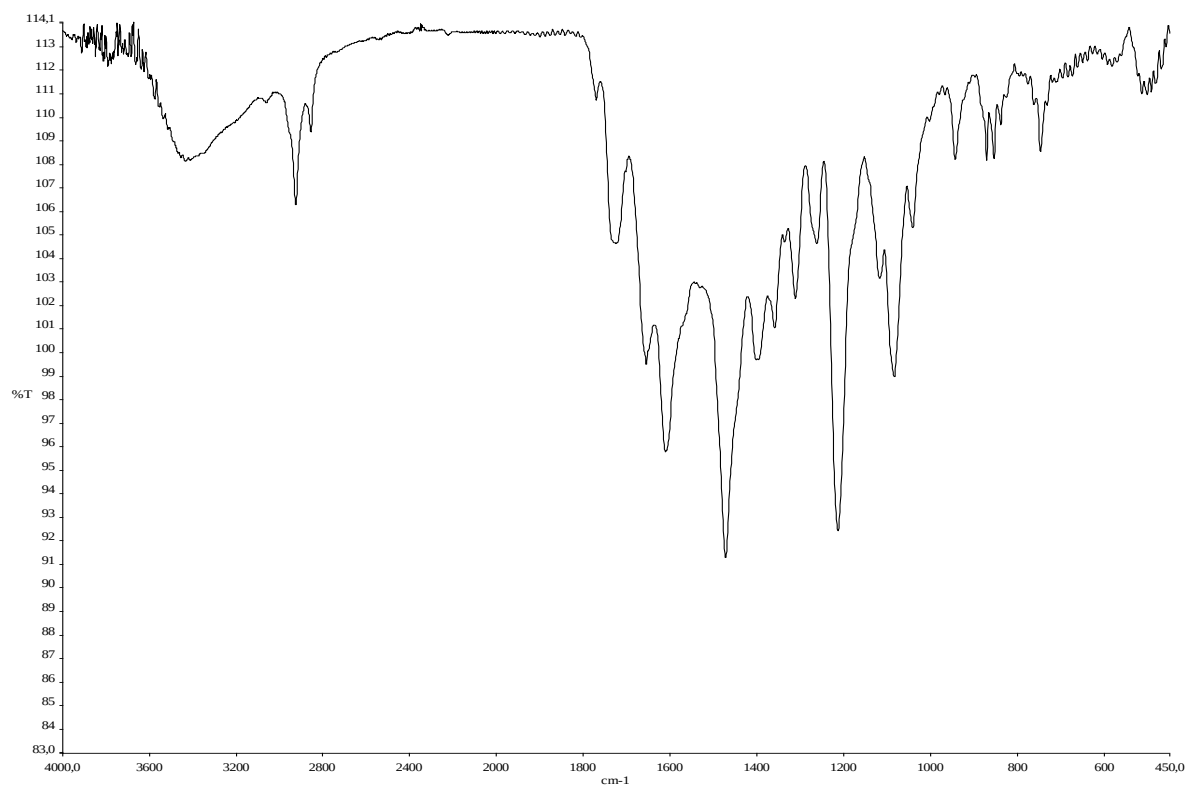


Ek-4b. (8a) kompleksinin FT-IR spektrumu

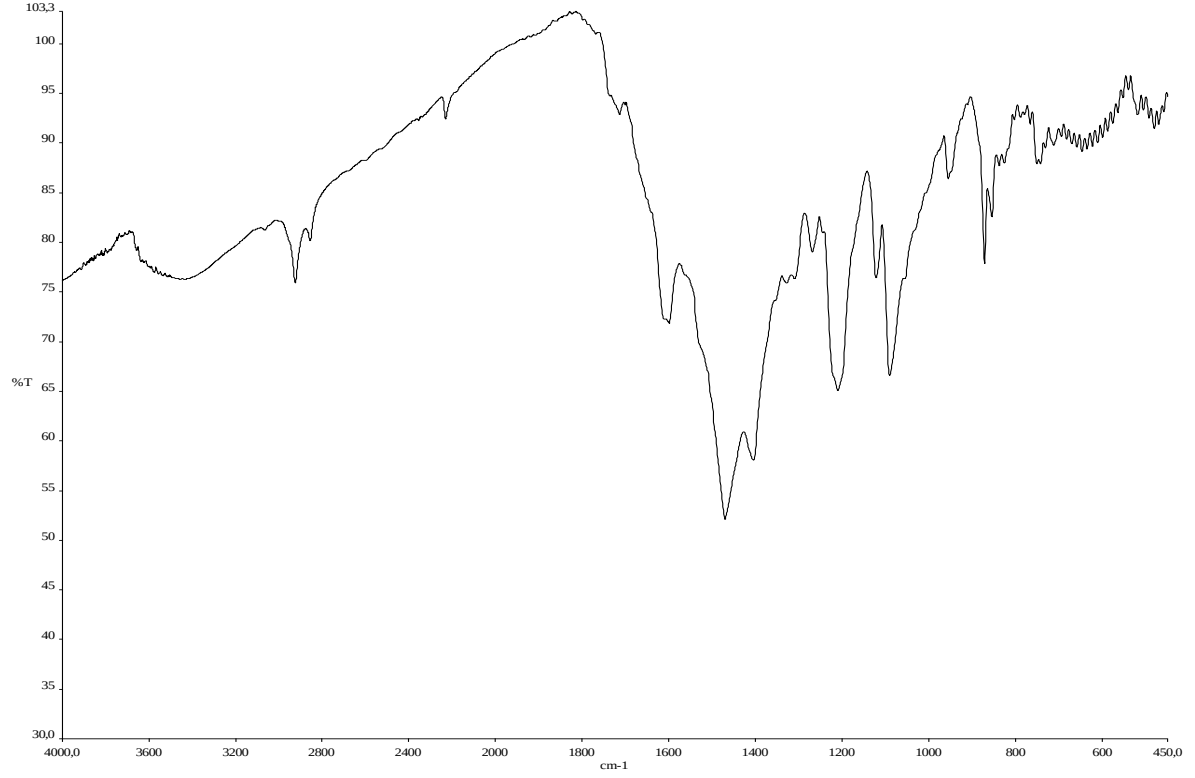
EK-5



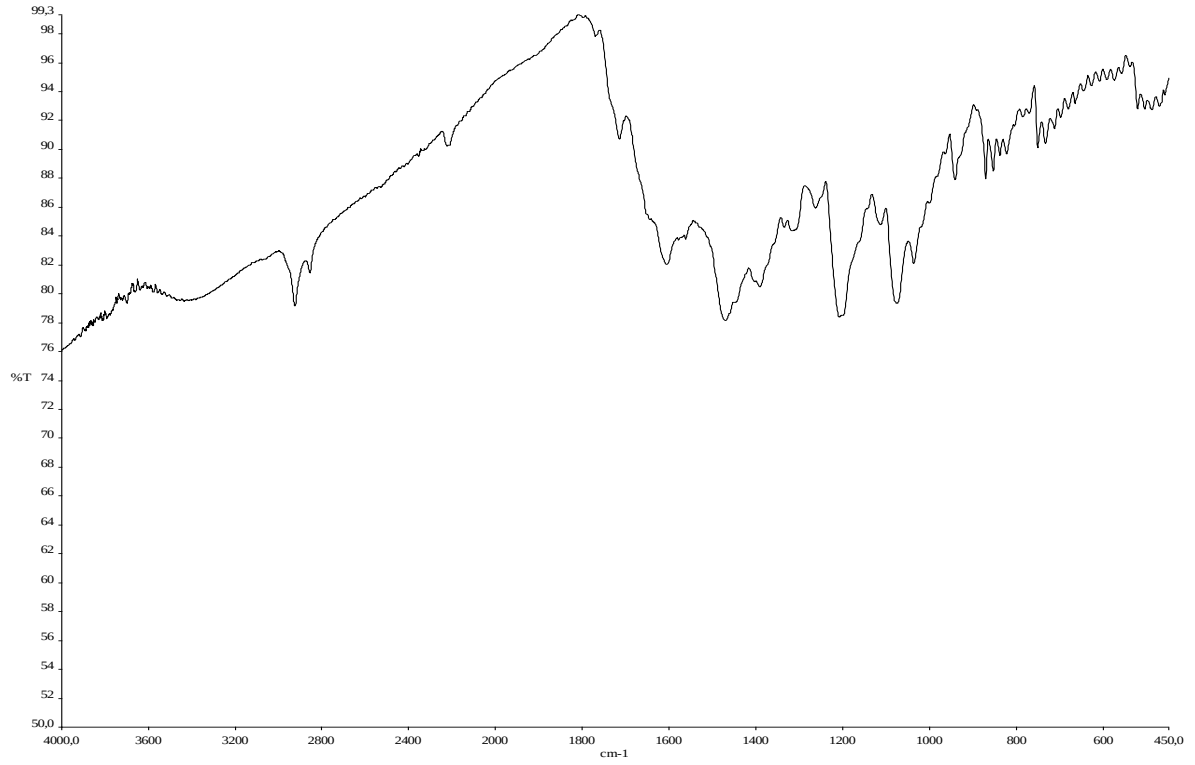
Ek-5a. (8b) kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek-5b. (8c) kompleksinin FT-IR spektrumu

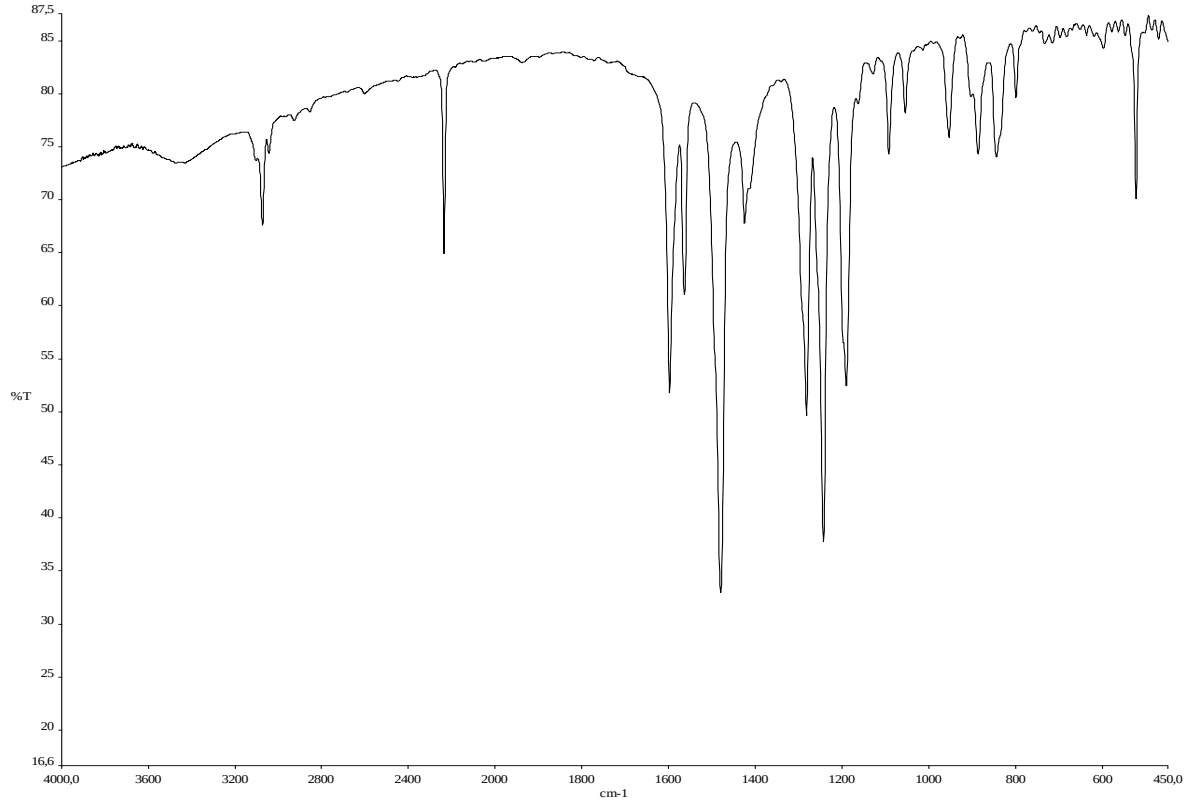


Ek-6a. (8d) kompleksinin FT-IR spektrumu

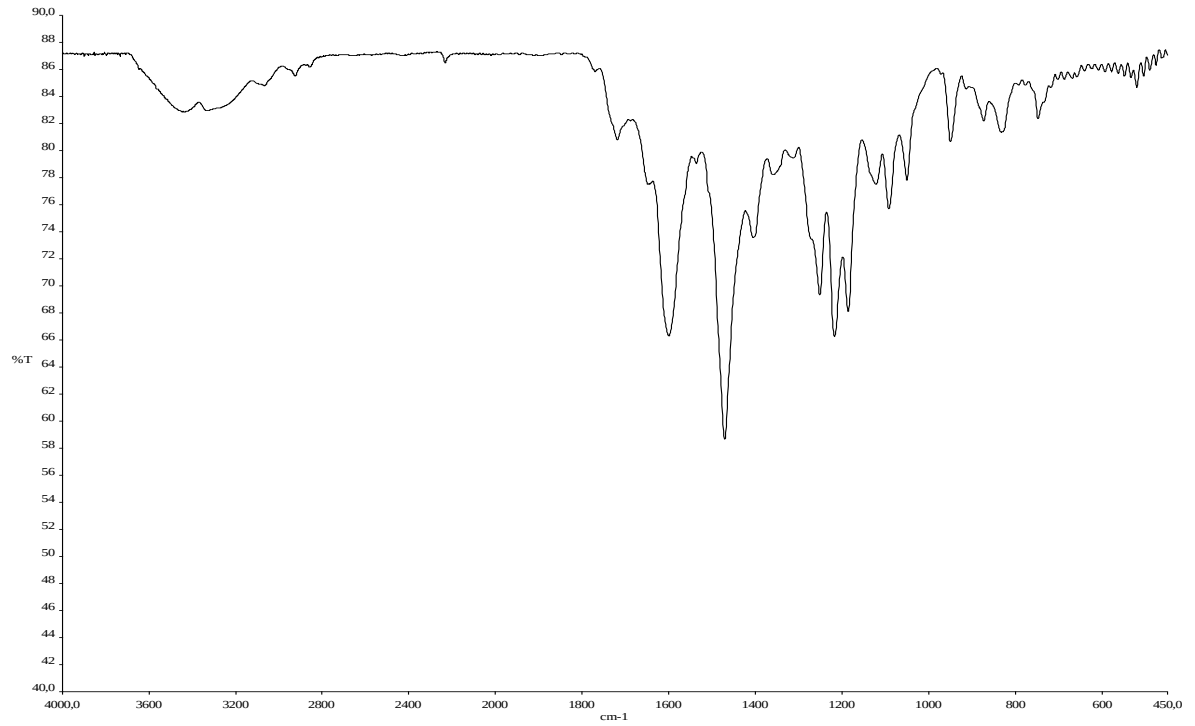


Ek-6b. (8e) bileşiminin FT-IR spektrumu

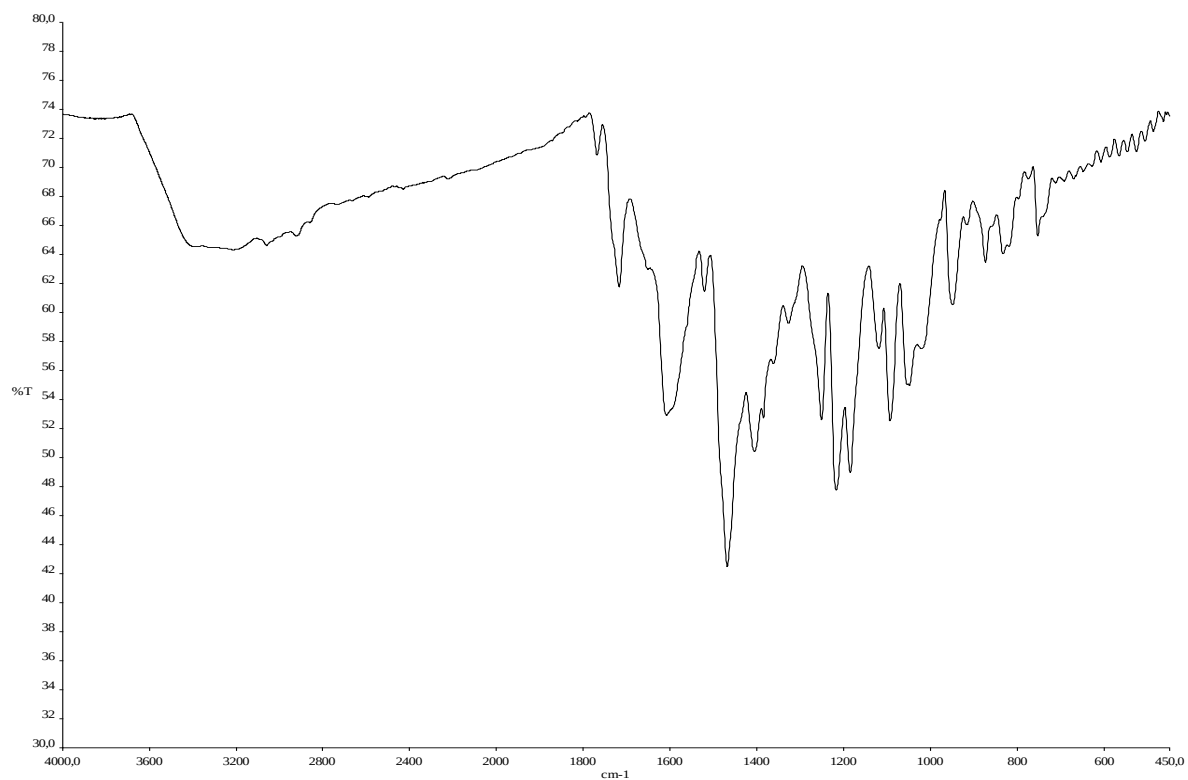
EK-7



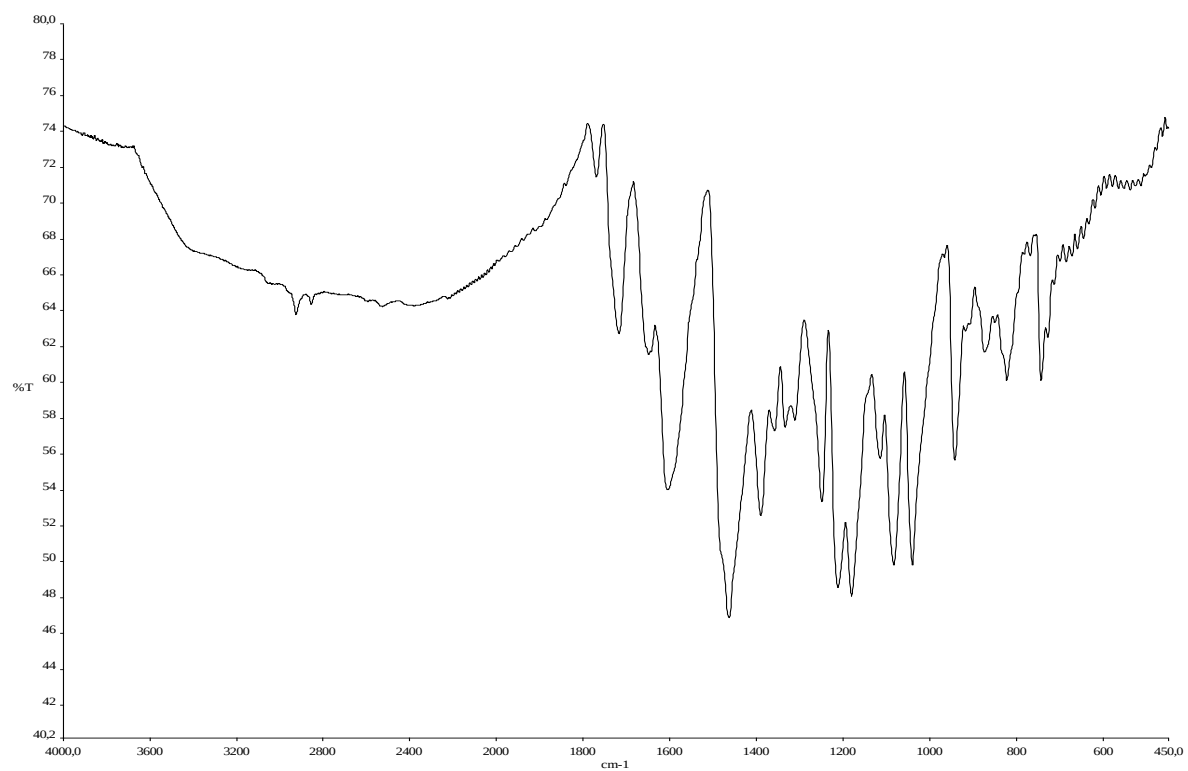
Ek-7a. (10) bileşğinin FT-IR spektrumu



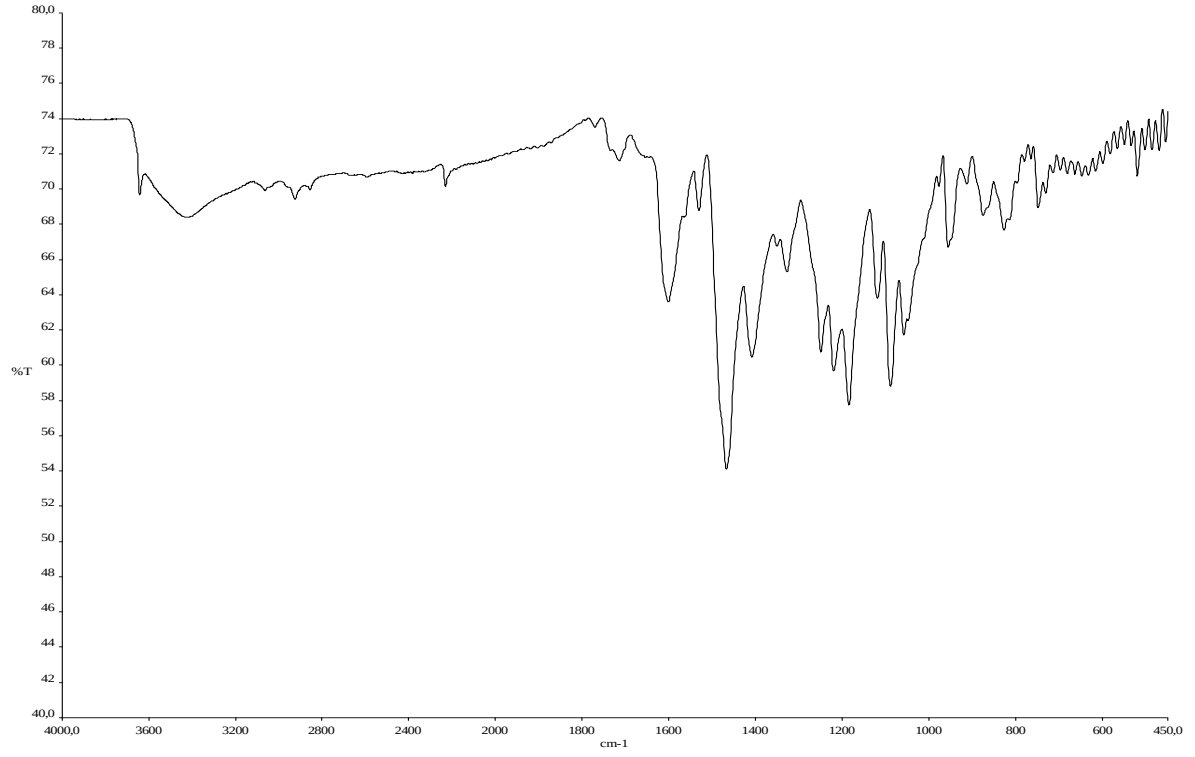
Ek-7b. (10a) kompleksinin FT-IR spektrumu



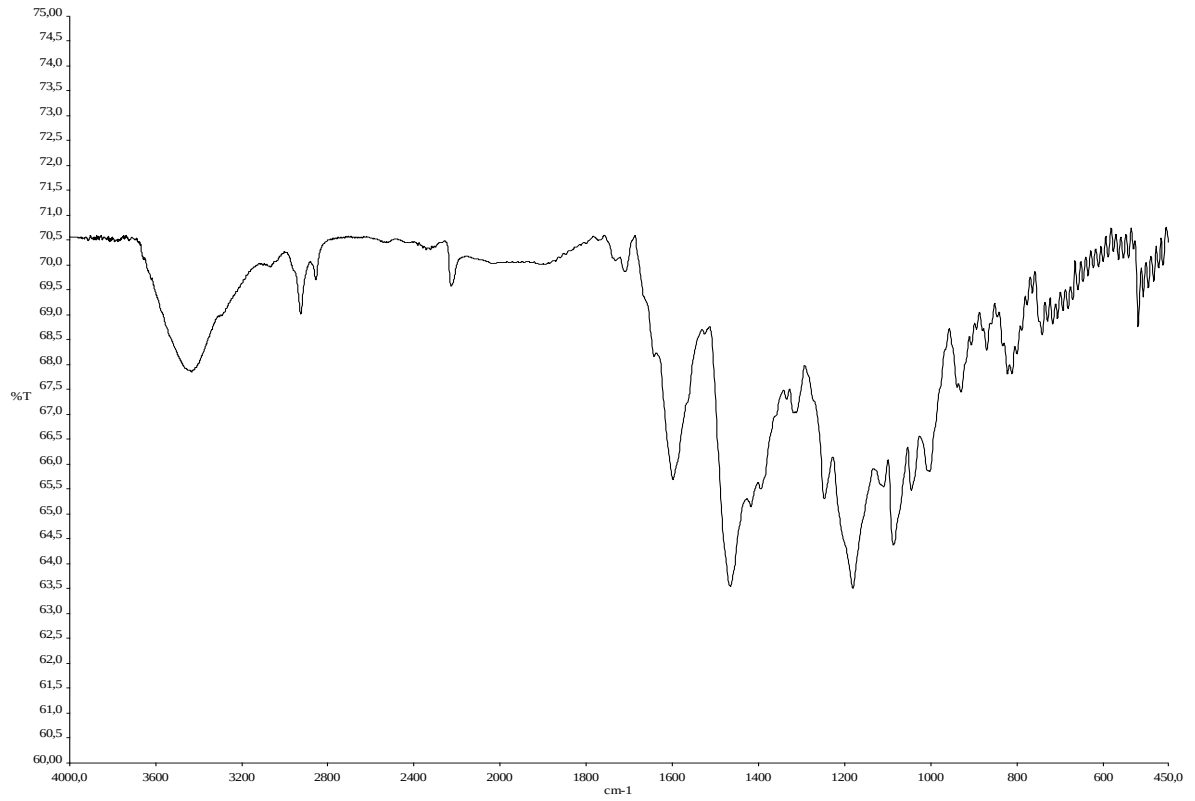
Ek-8a. (10b) kompleksinin FT-IR spektrumu



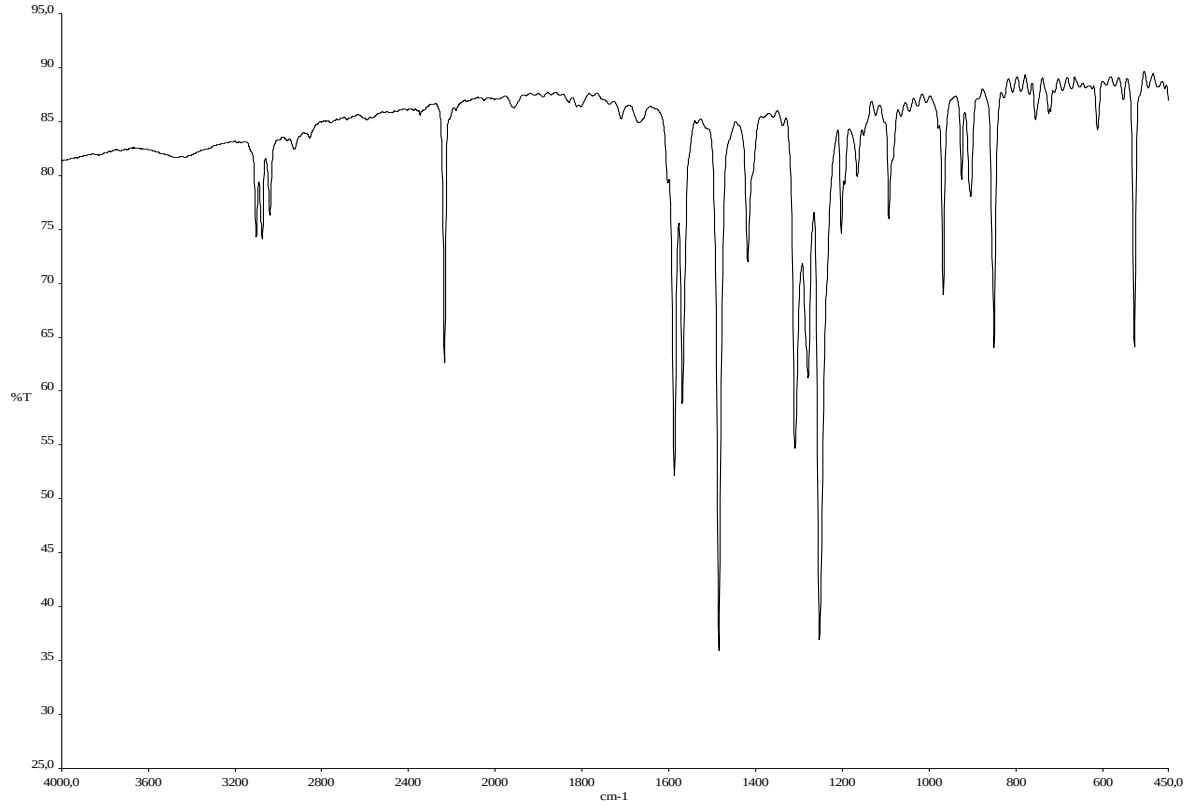
Ek-8b. (10c) kompleksinin FT-IR spektrumu



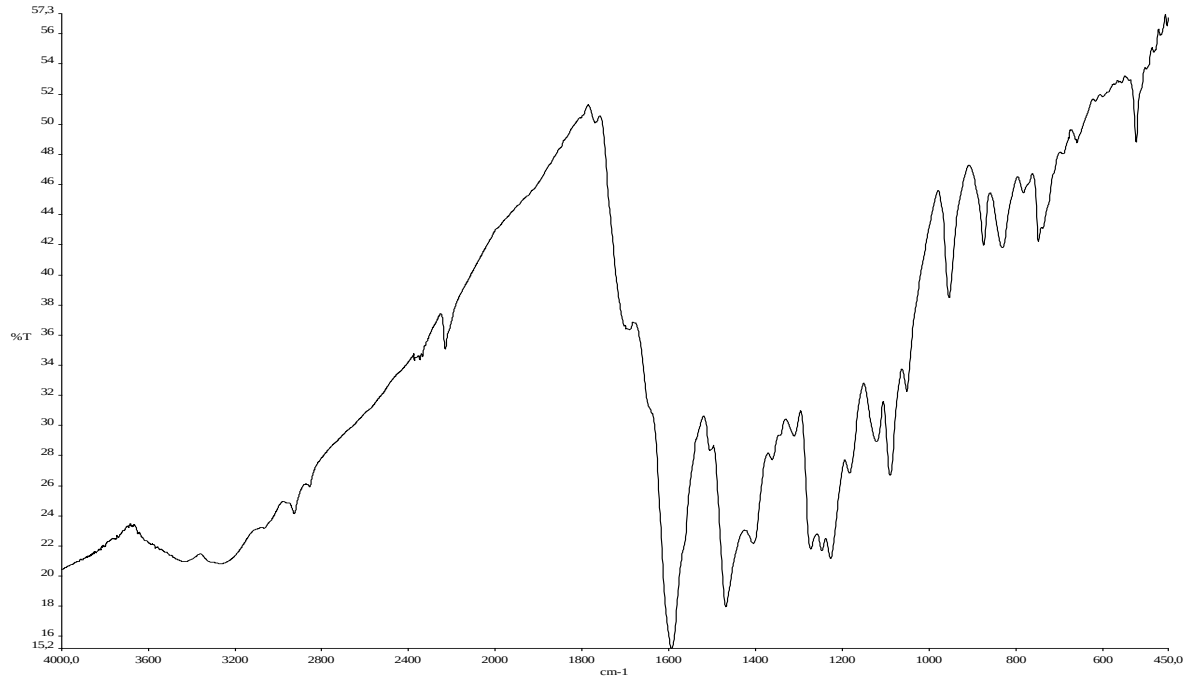
Ek-9a. (10d) kompleksinin FT-IR spektrumu



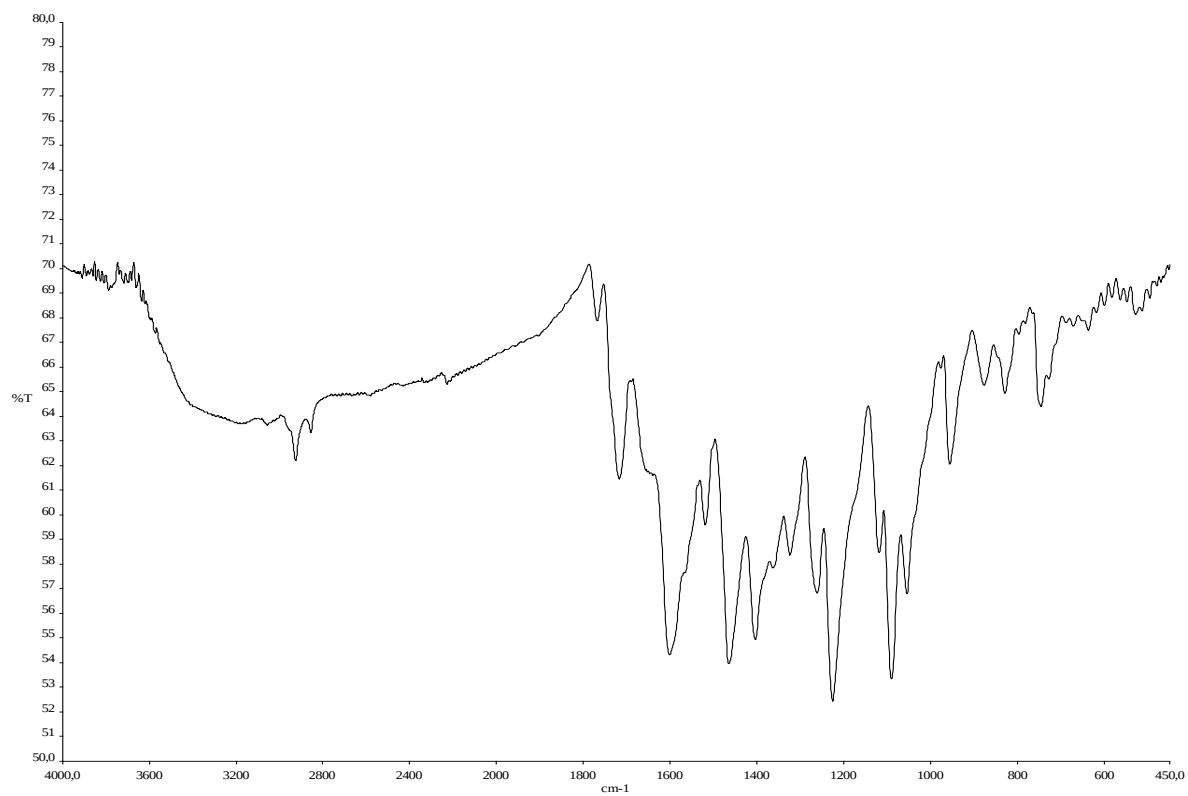
Ek-9b. (10e) bileşığının FT-IR spektrumu



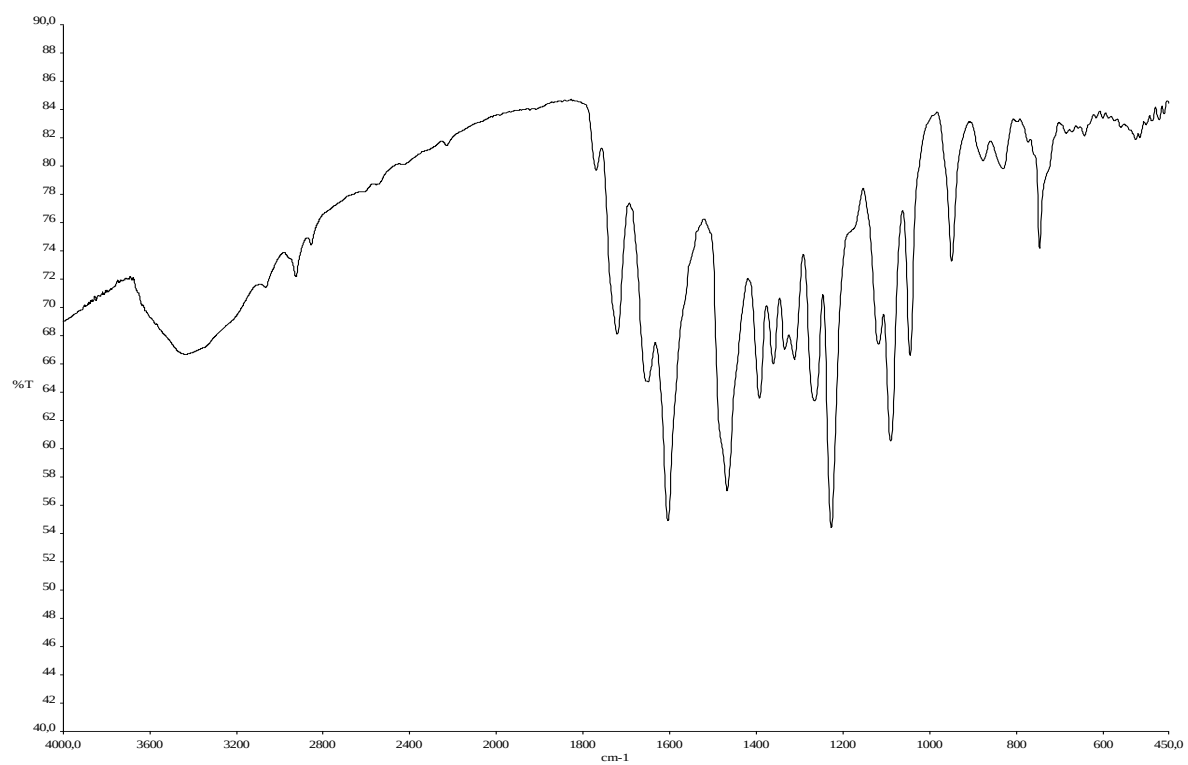
Ek-10a. (12) bileşiminin FT-IR spektrumu



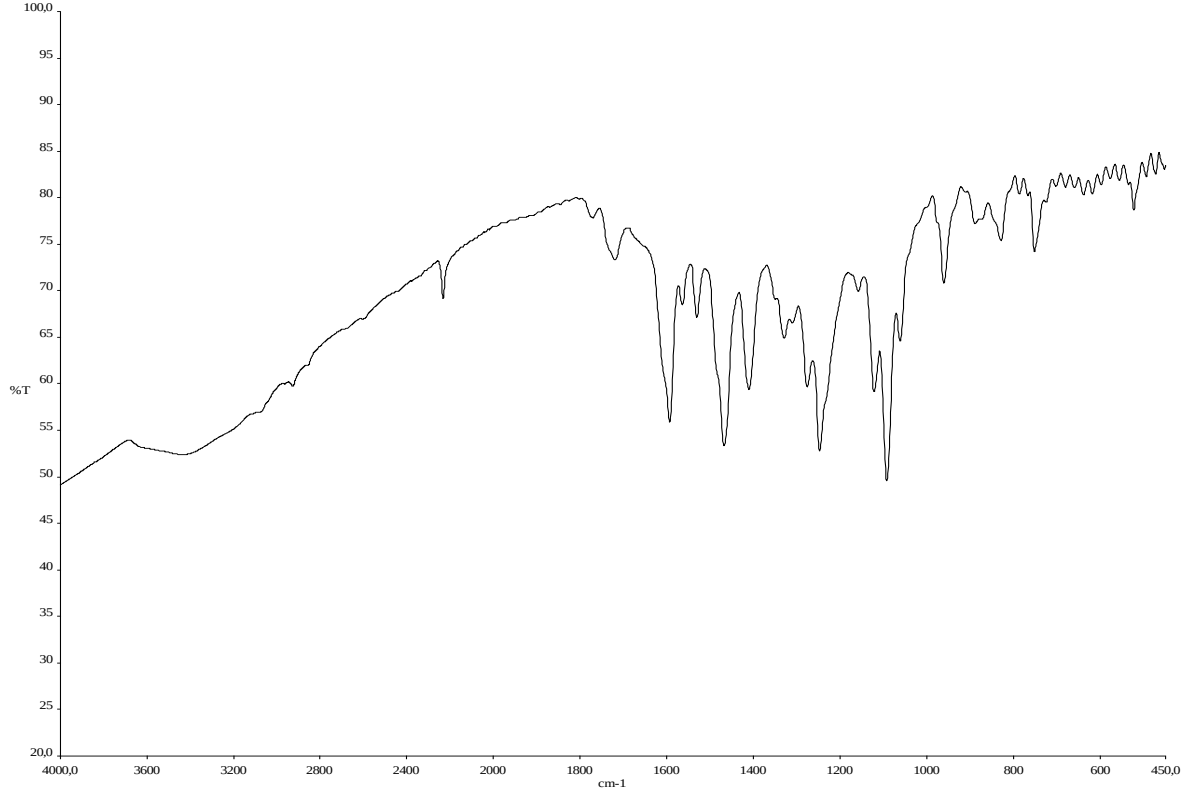
Ek-10b. (12a) kompleksinin FT-IR spektrumu



Ek-11a. (12b) kompleksinin FT-IR spektrumu



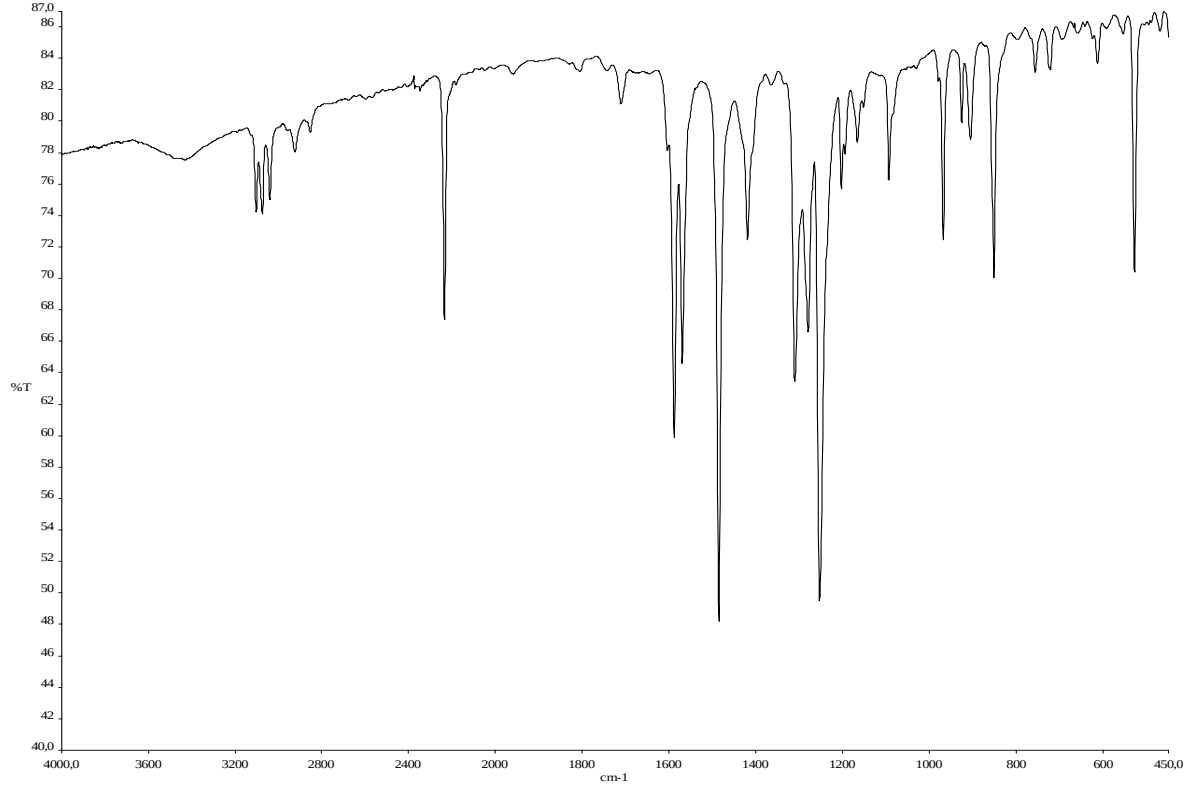
Ek-11b. (12c) kompleksinin FT-IR spektrumu



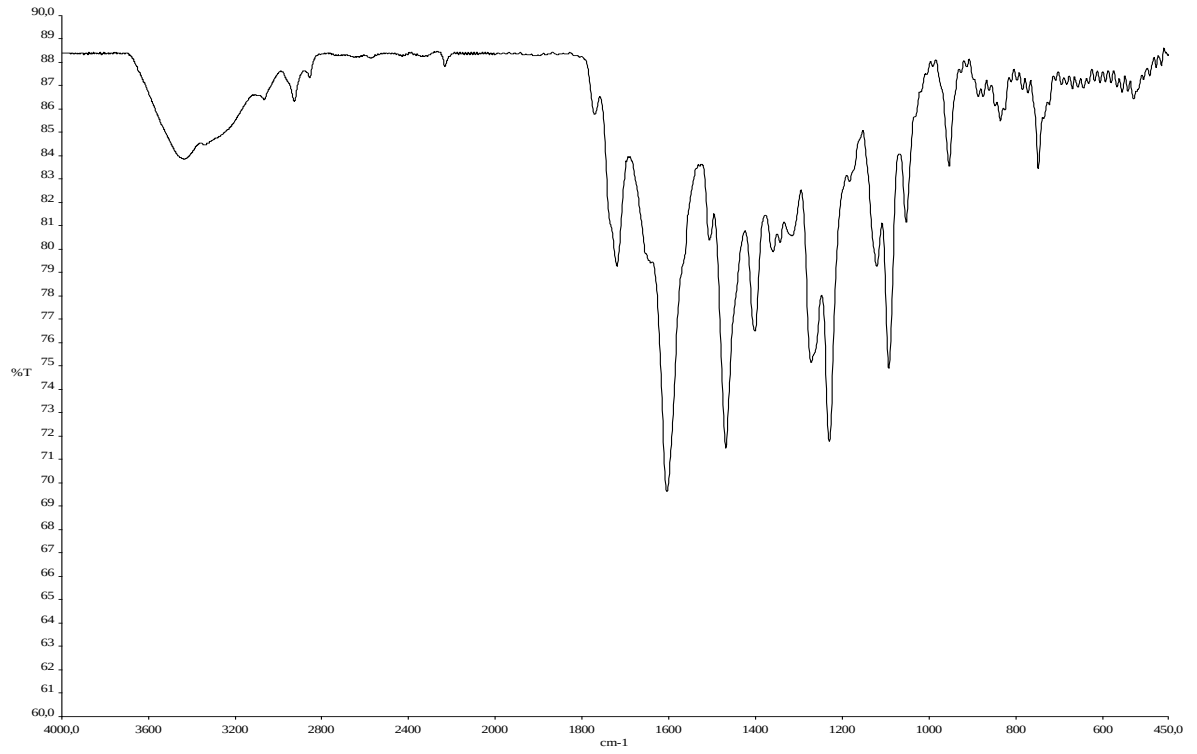
Ek-12a. (12d) kompleksinin FT-IR spektrumu



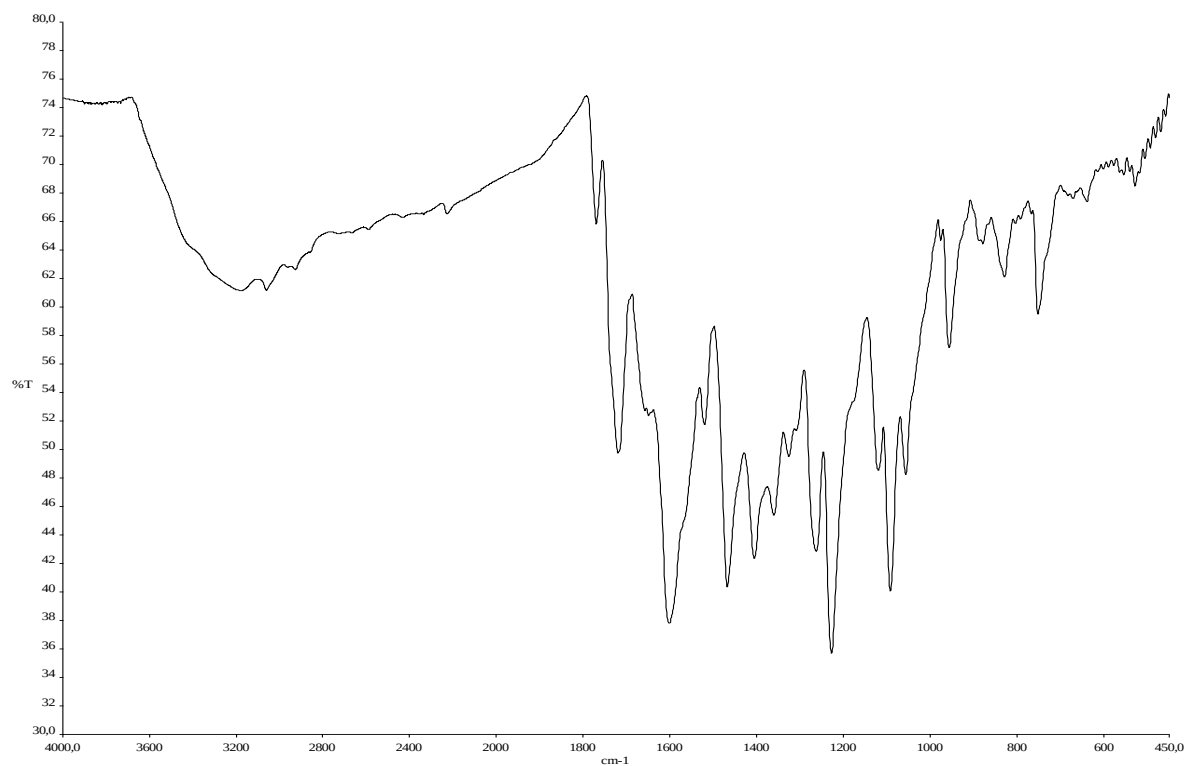
Ek-12b. (12e) bileşğinin FT-IR spektrumu



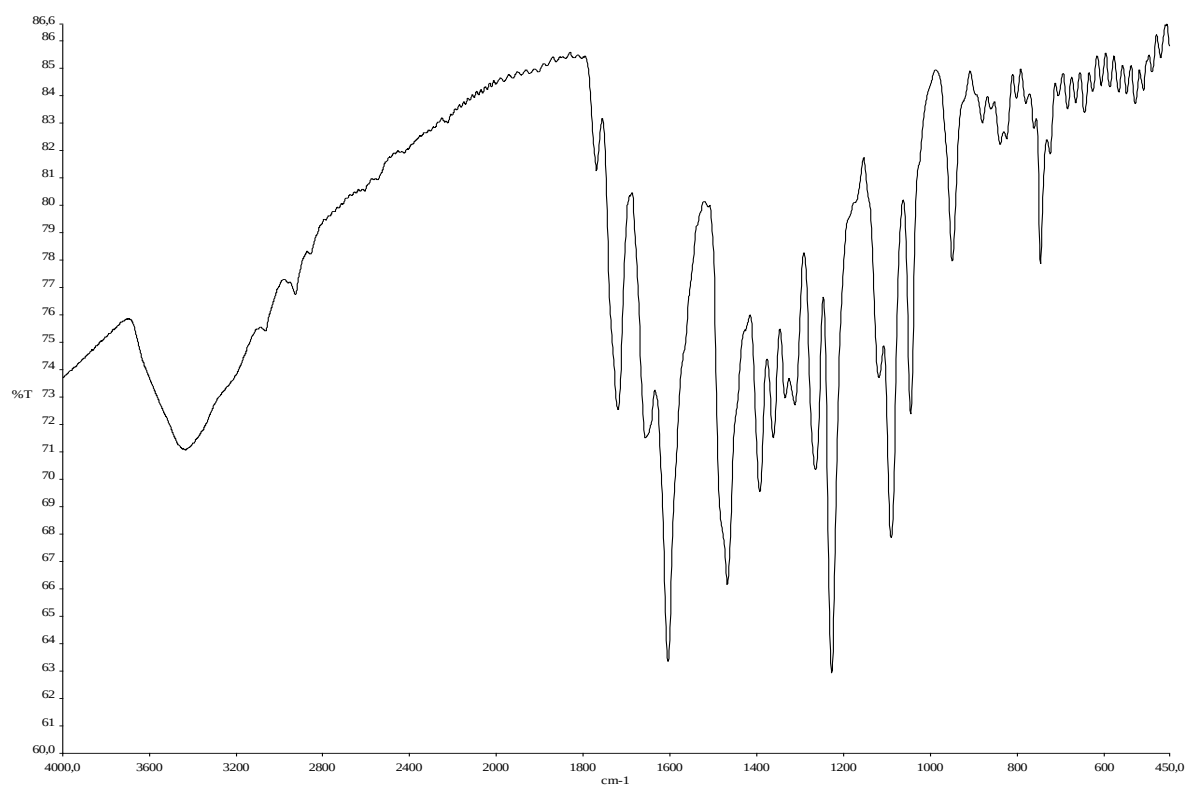
Ek-13a. (14) bileşığının FT-IR spektrumu



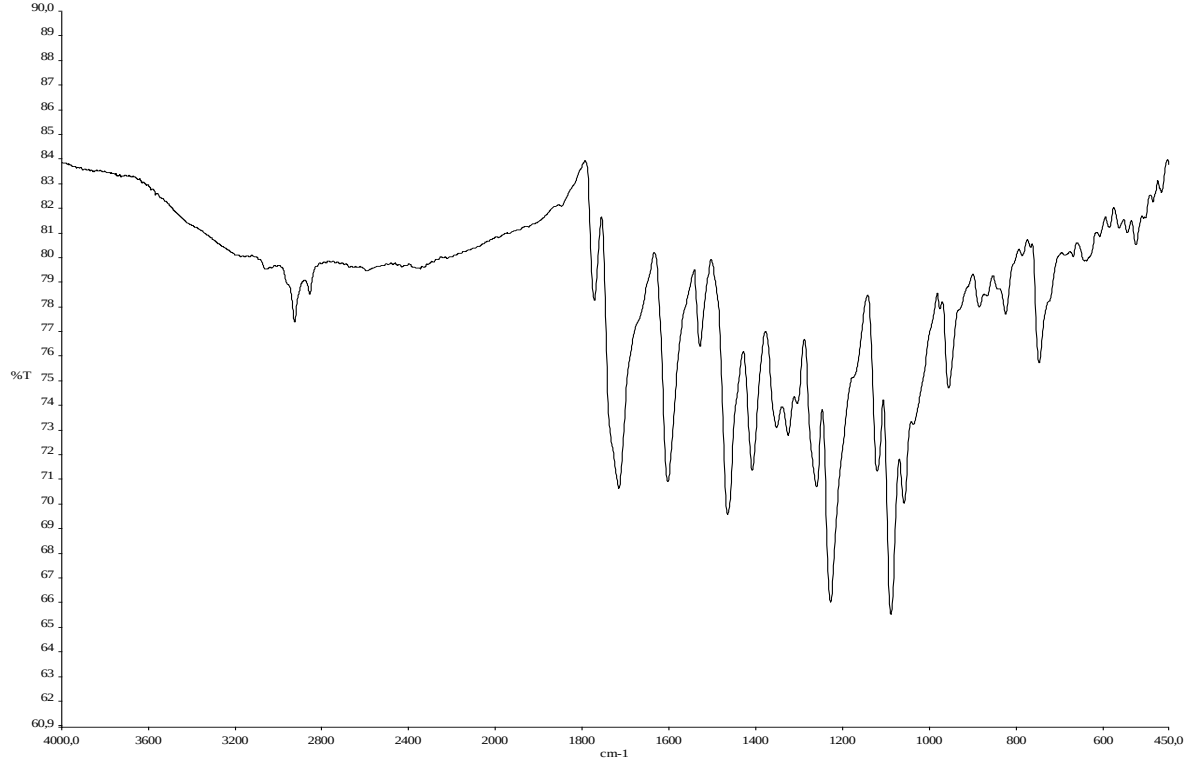
Ek-13b. (14a) kompleksinin FT-IR spektrumu



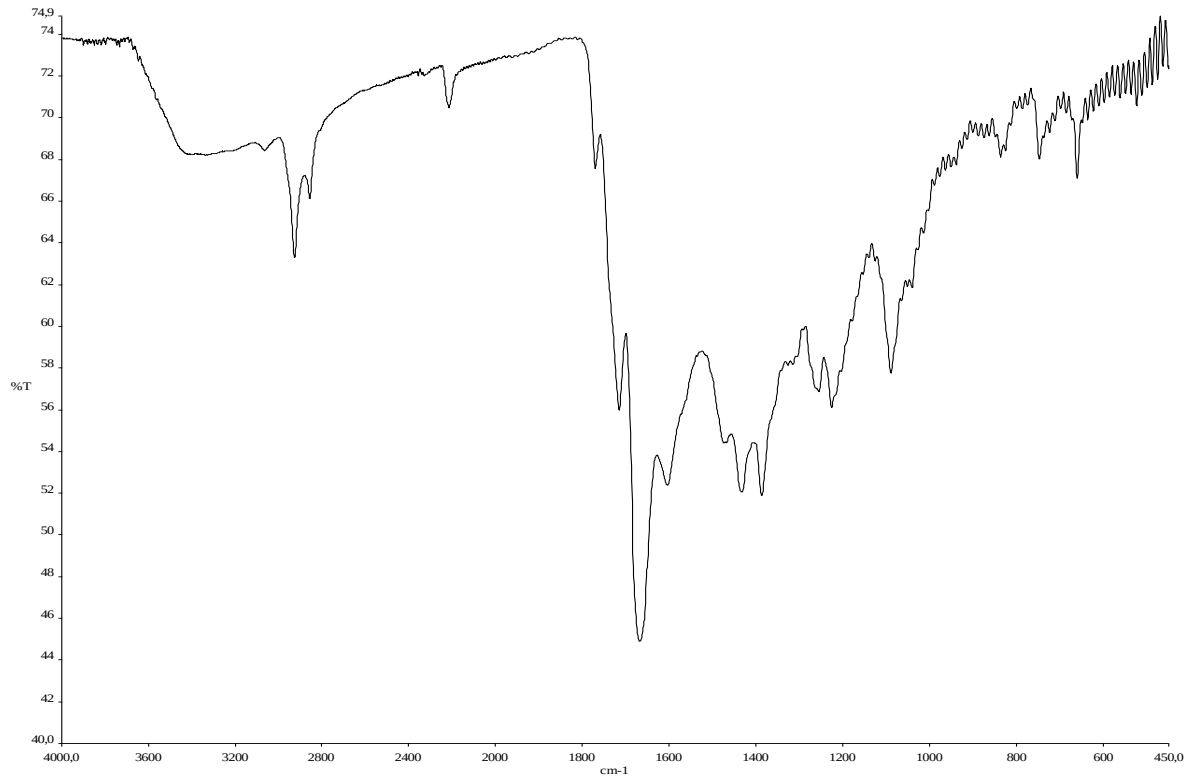
Ek-14a. (14b) kompleksinin FT-IR spektrumu



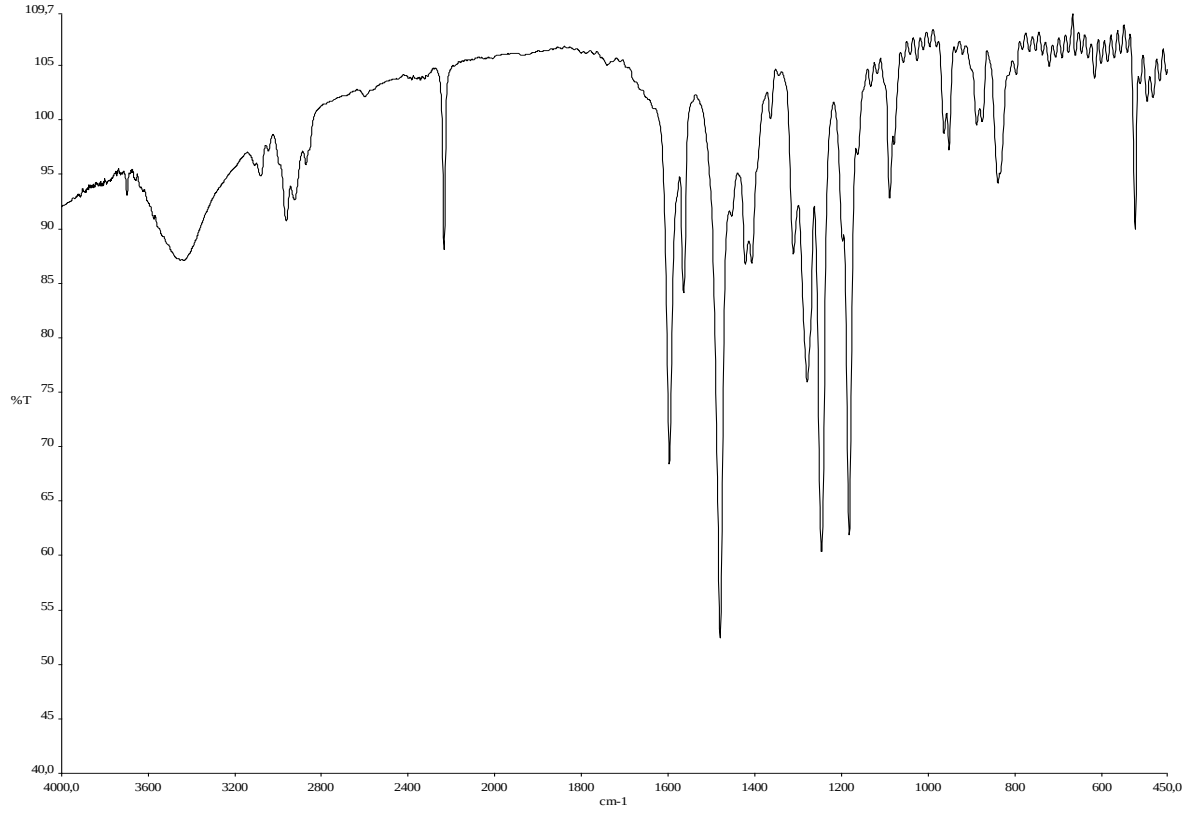
Ek-14b. (14c) kompleksinin FT-IR spektrumu



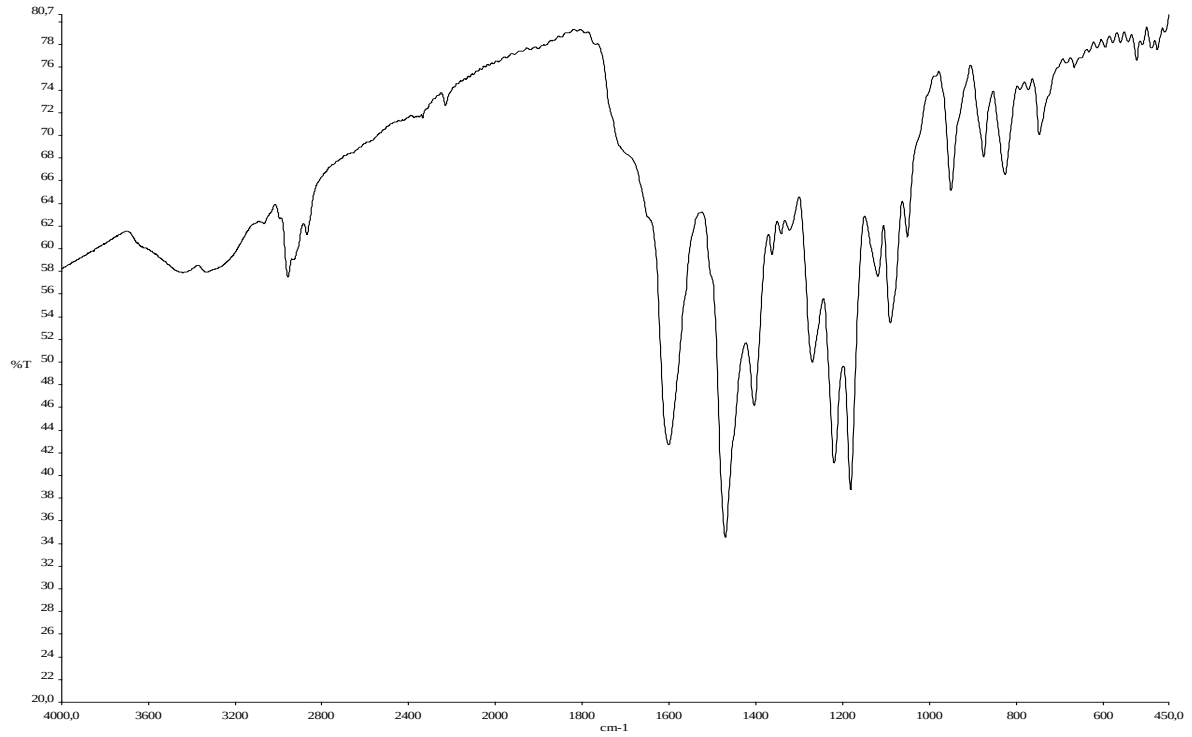
Ek-15a. (14d) kompleksinin FT-IR spektrumu



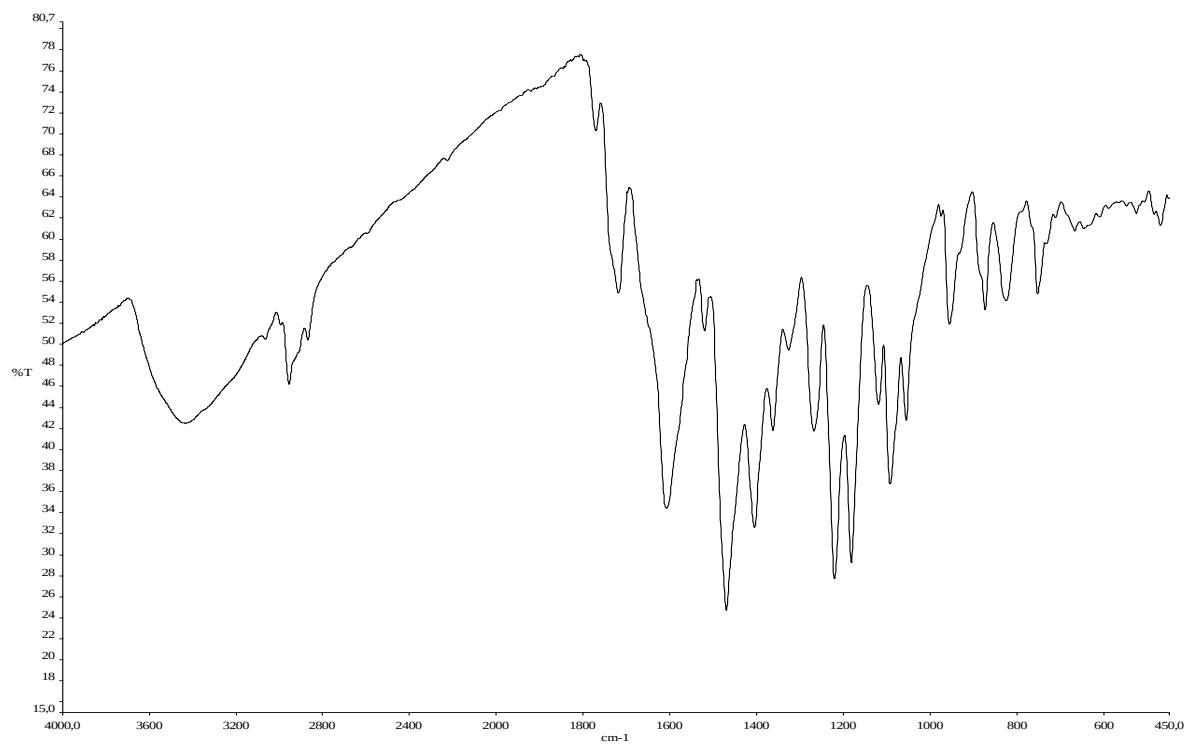
Ek-15b. (14e) bileşğinin FT-IR spektrumu



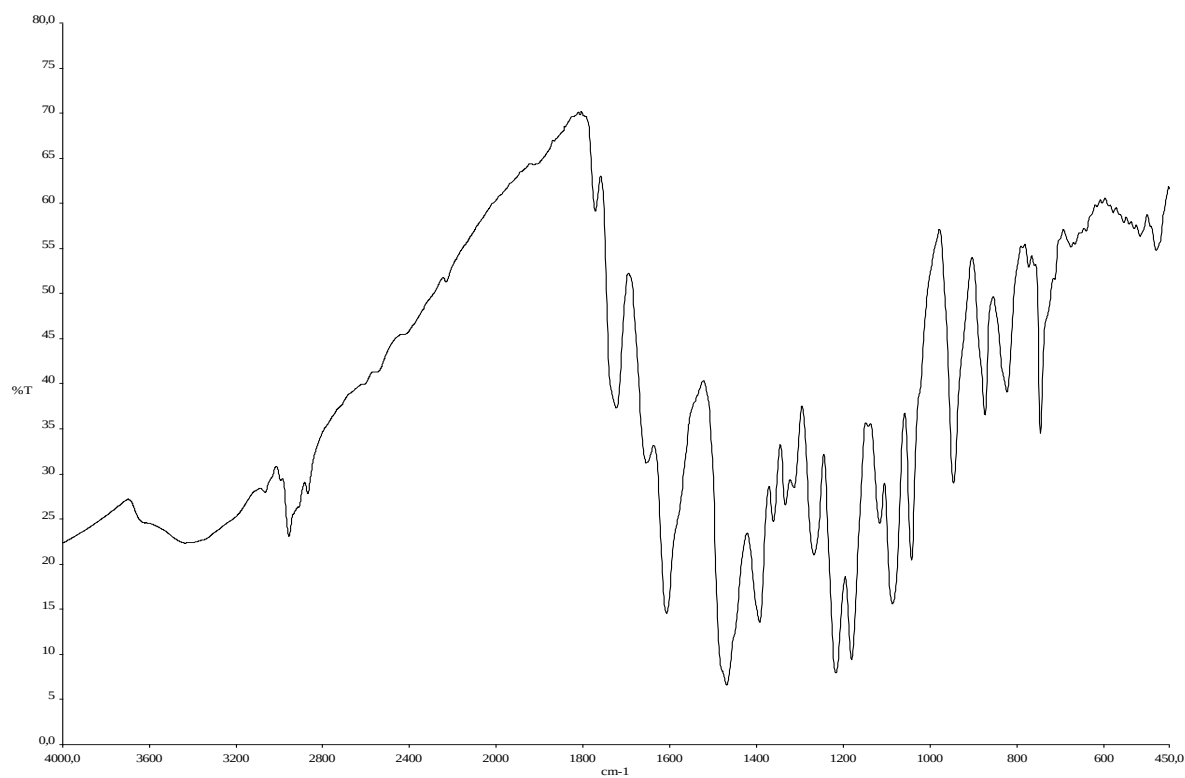
Ek-16a. (16) bileşğinin FT-IR spektrumu



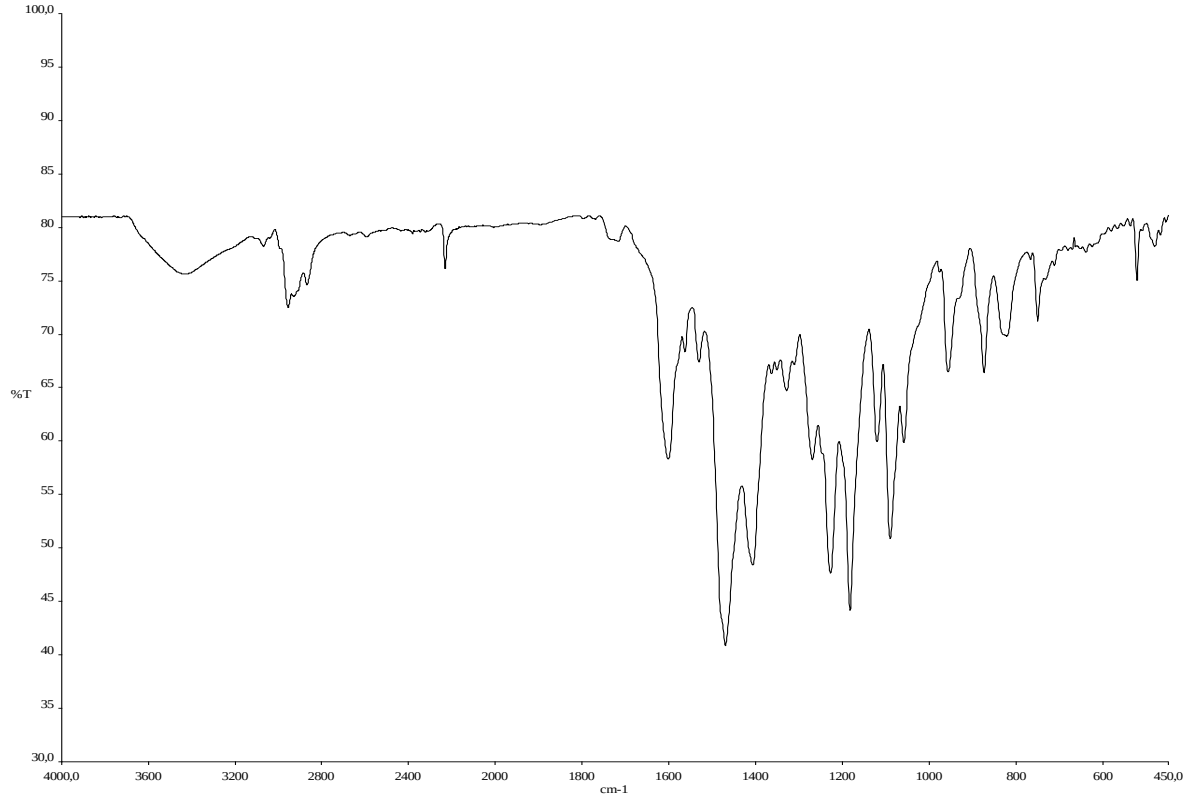
Ek-16b. (16a) kompleksinin FT-IR spektrumu



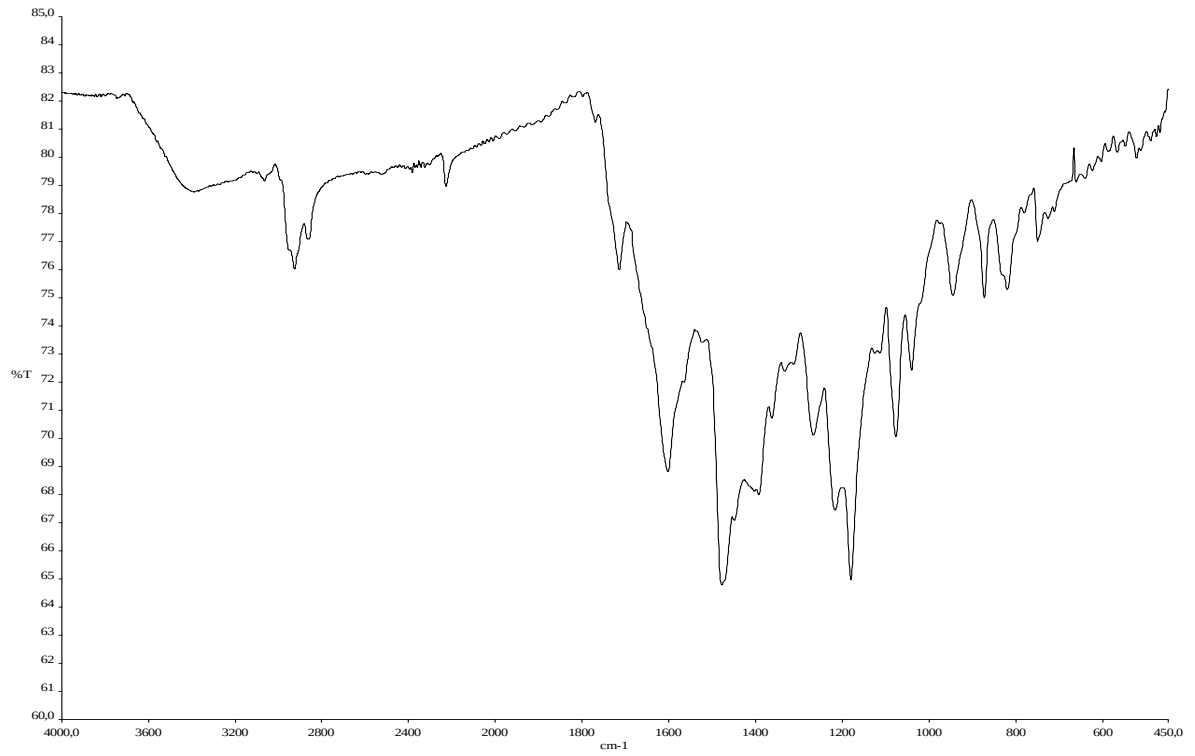
Ek-17a. (16b) kompleksinin FT-IR spektrumu



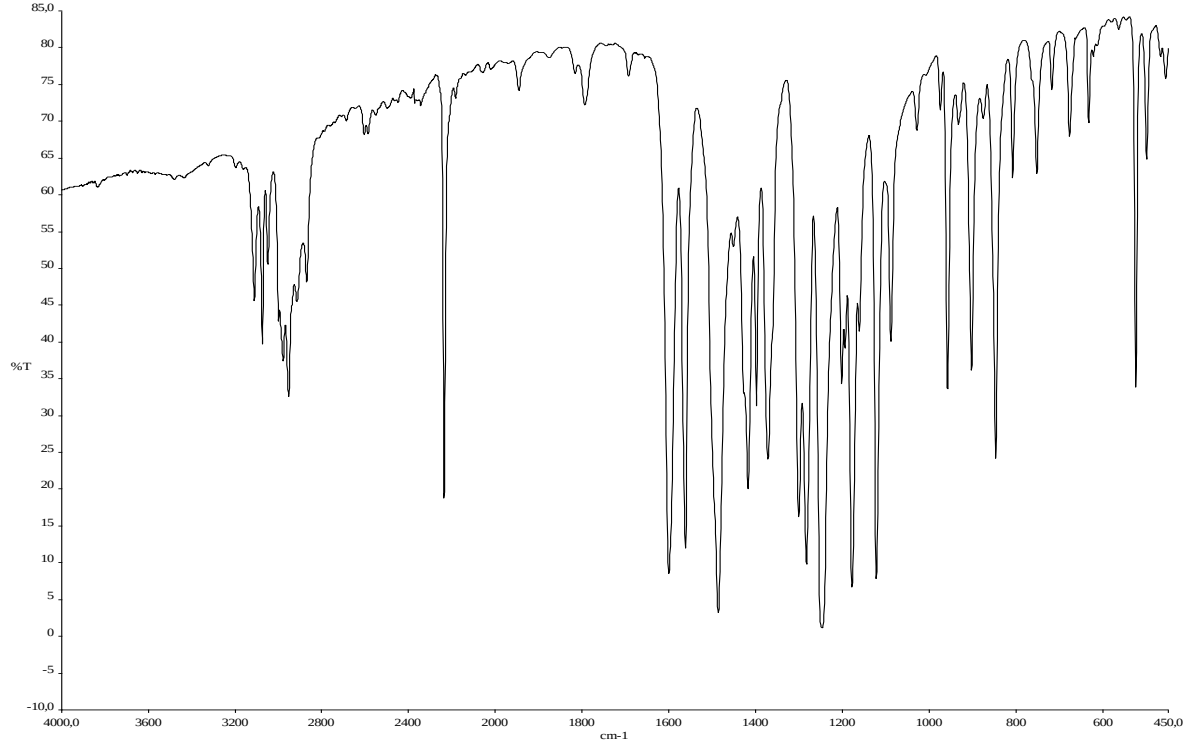
Ek-17b. (16c) kompleksinin FT-IR spektrumu



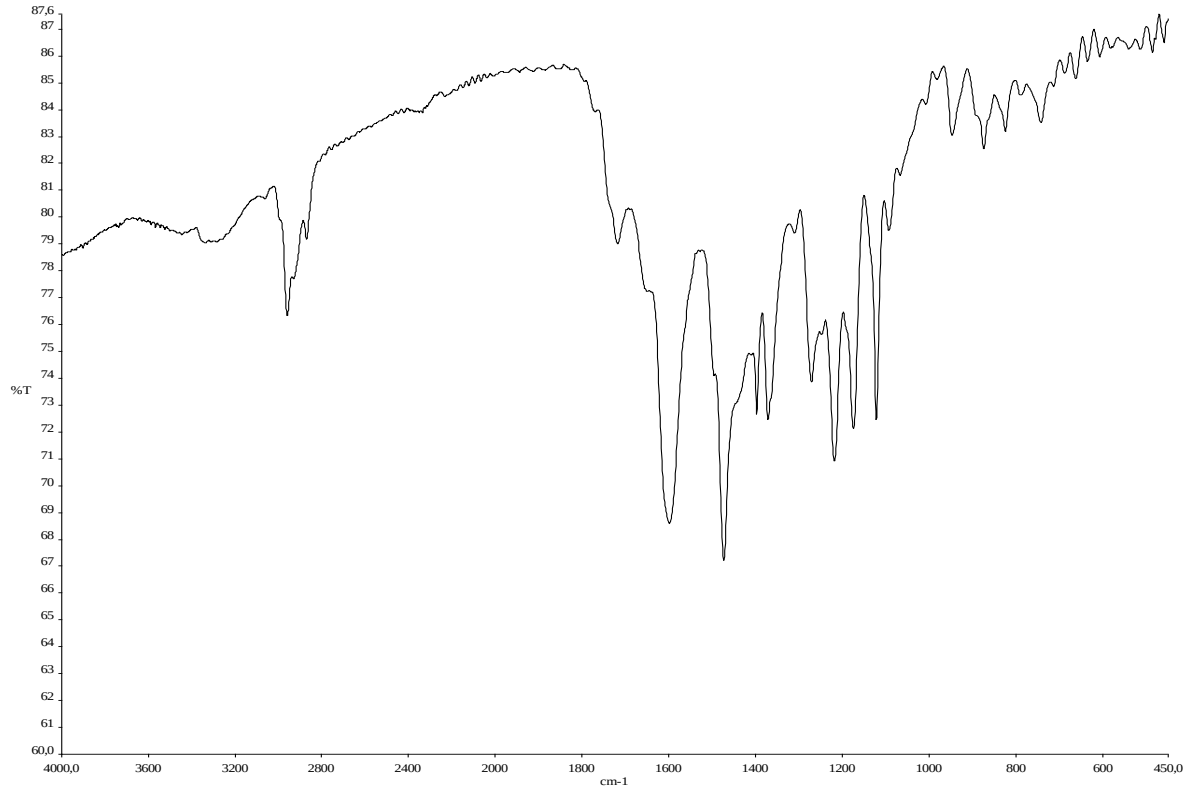
Ek-18a. (16d) kompleksinin FT-IR spektrumu



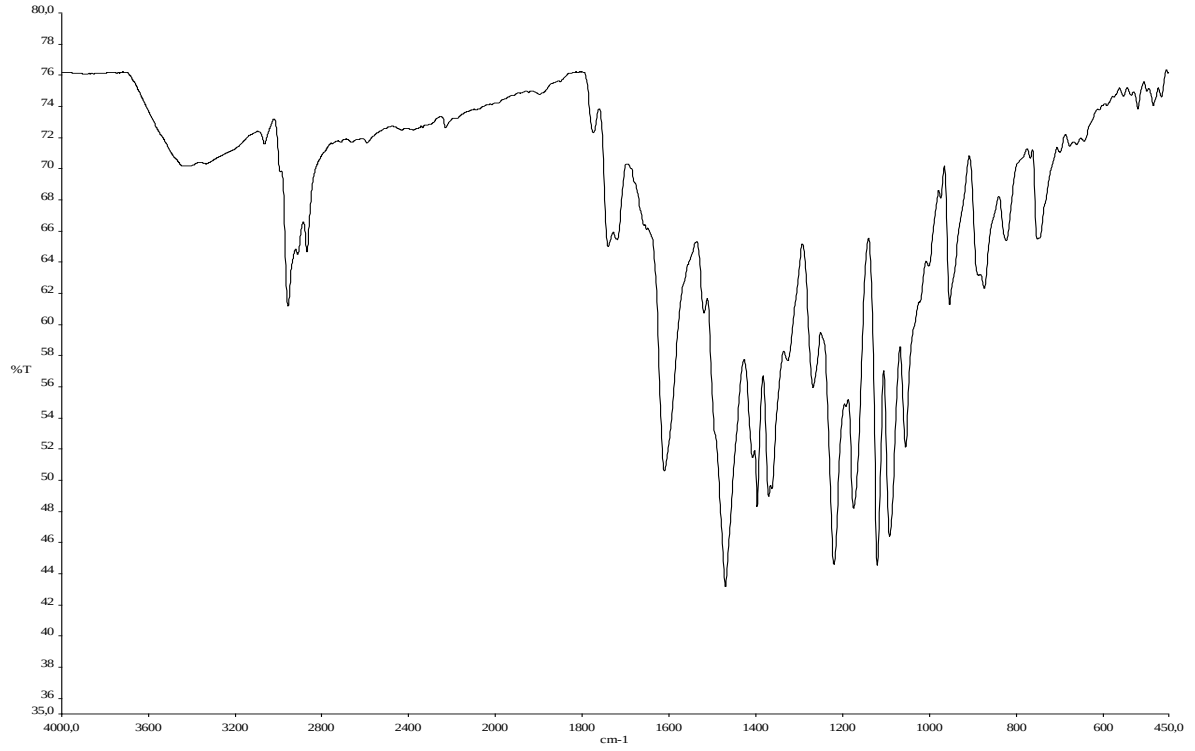
Ek-18b. (16e) bileşğinin FT-IR spektrumu



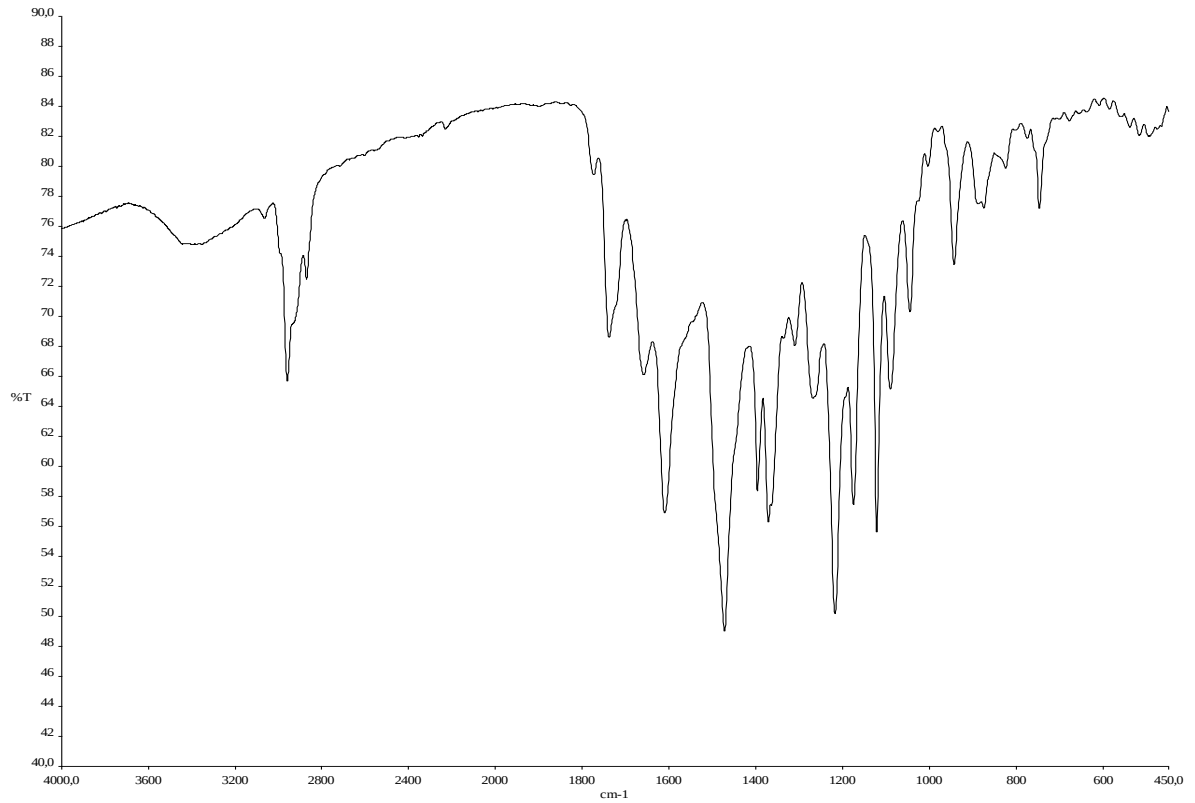
Ek-19a. (18) bileşiğinin FT-IR spektrumu



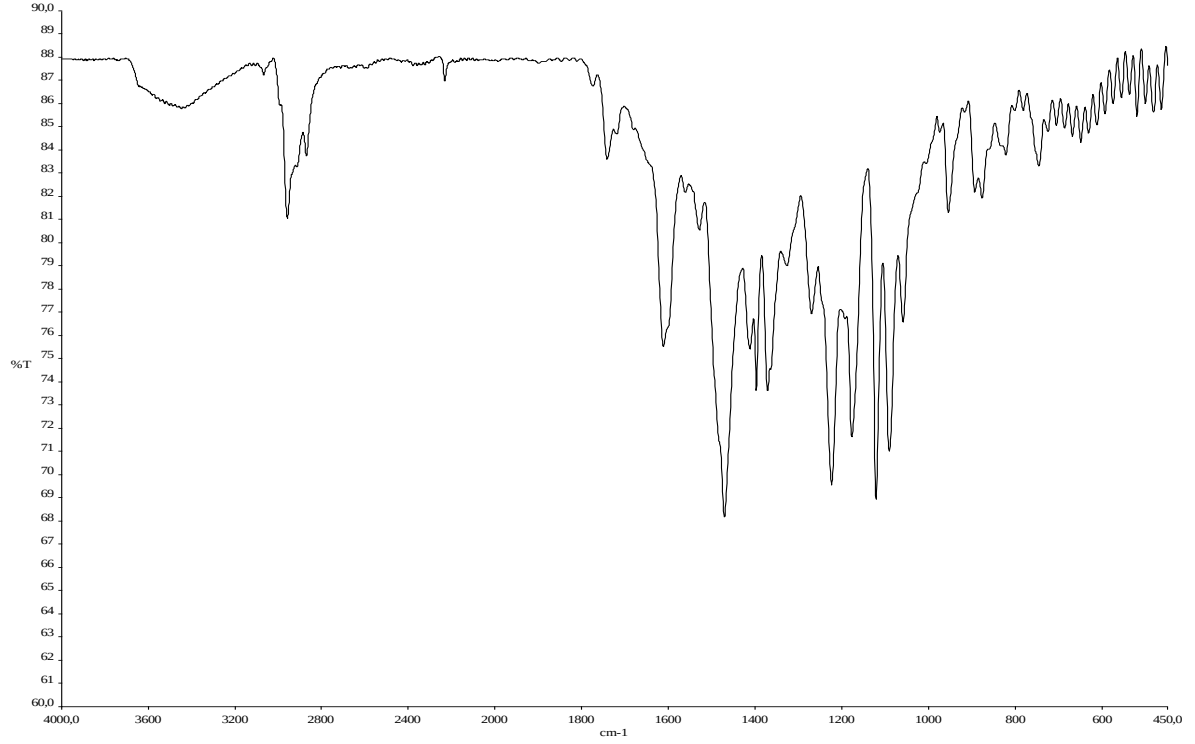
Ek-19b. (18a) kompleksinin FT-IR spektrumu



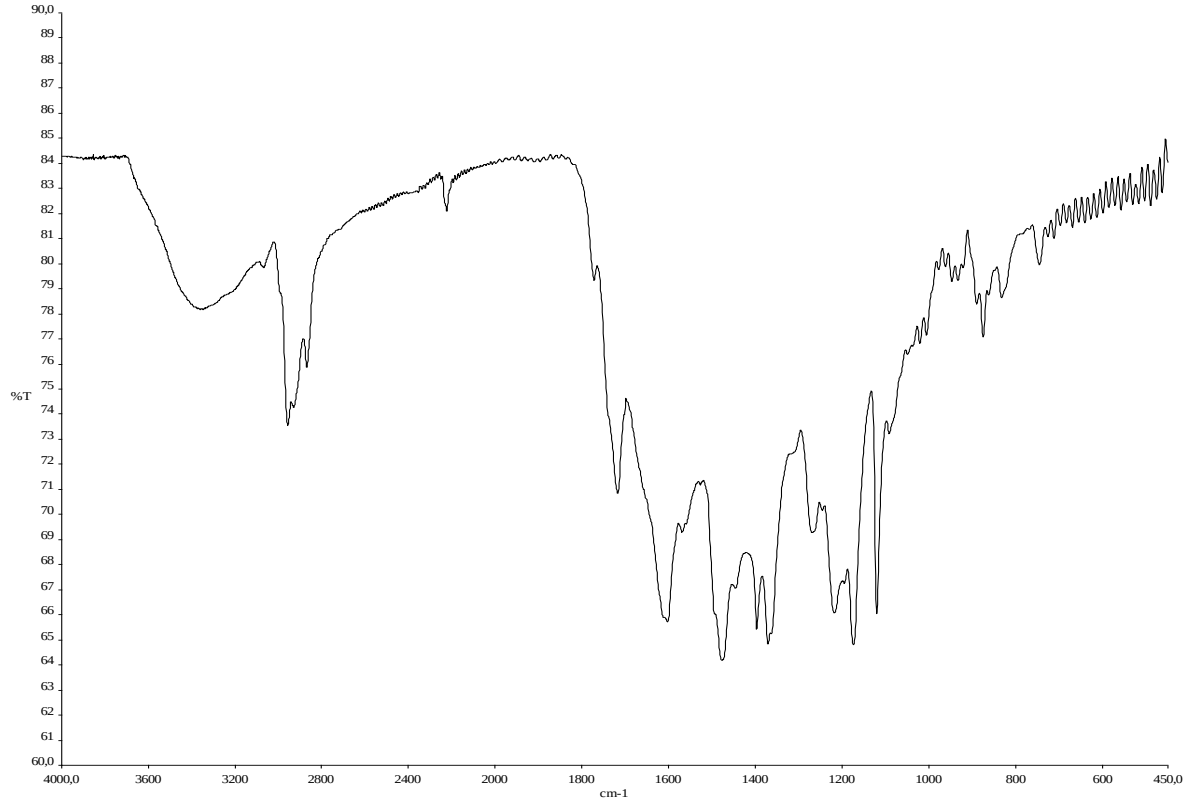
Ek-20a. (18b) kompleksinin FT-IR spektrumu



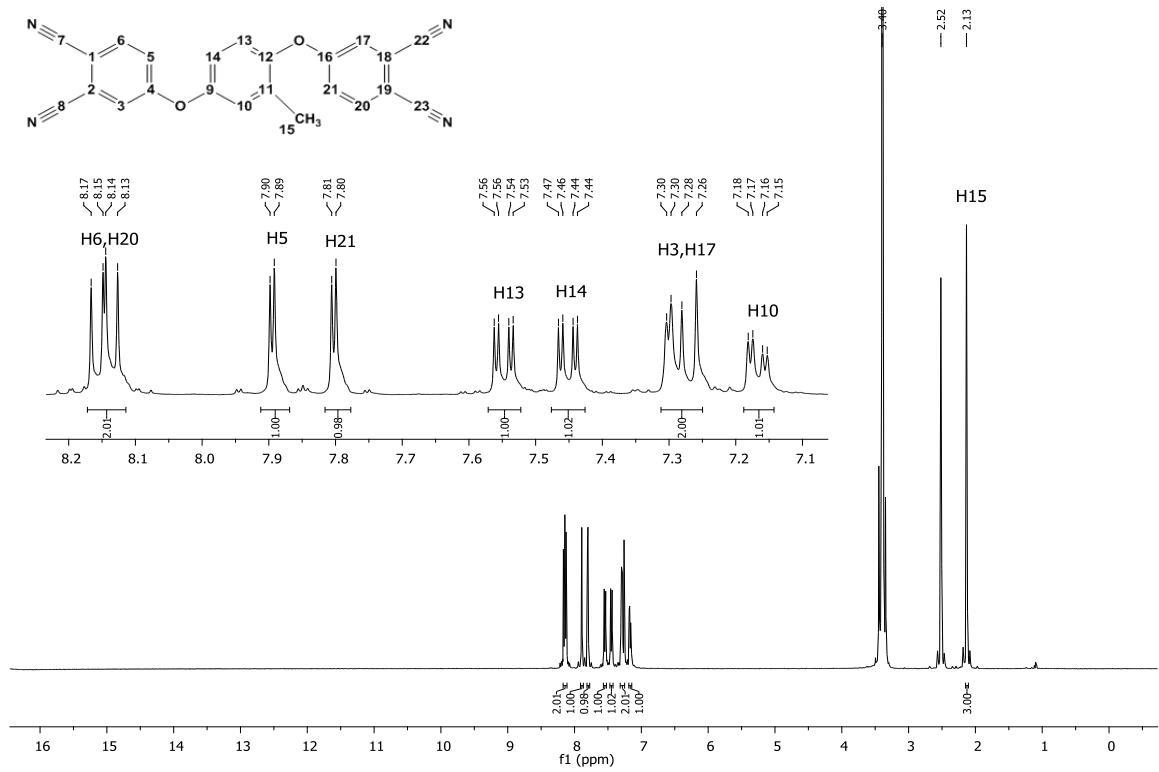
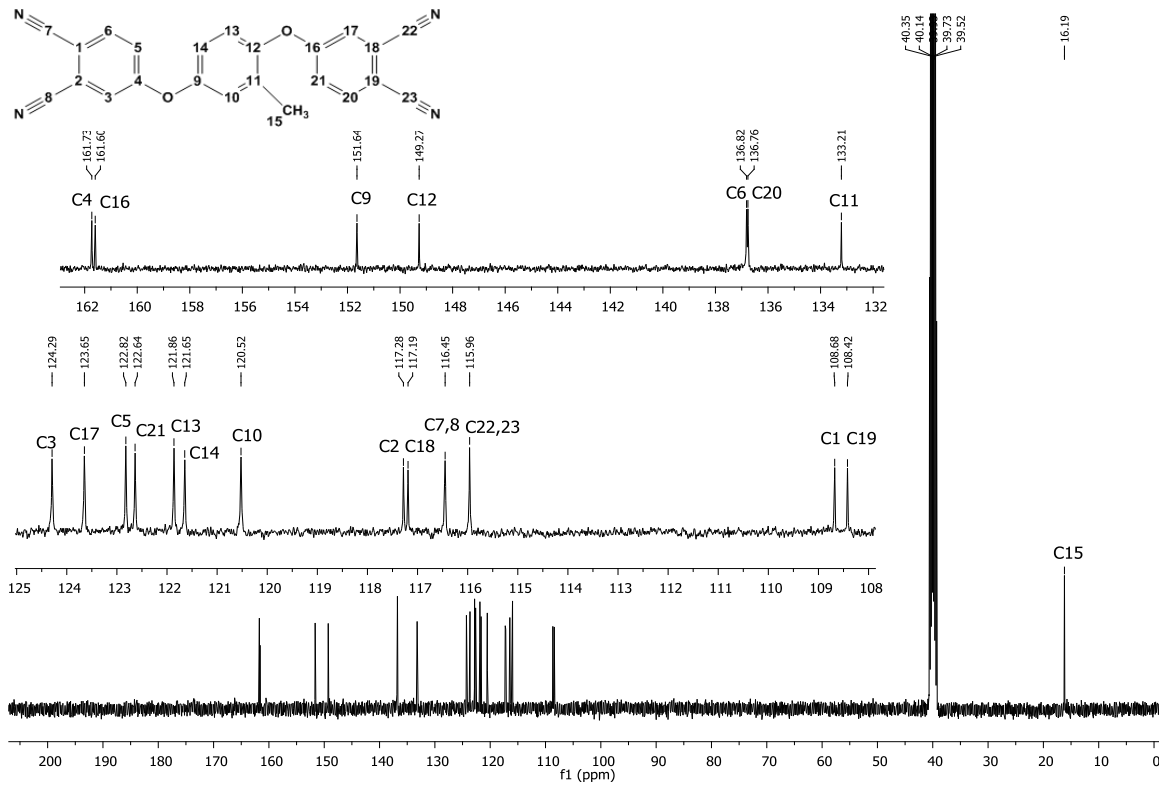
Ek-20b. (18c) kompleksinin FT-IR spektrumu

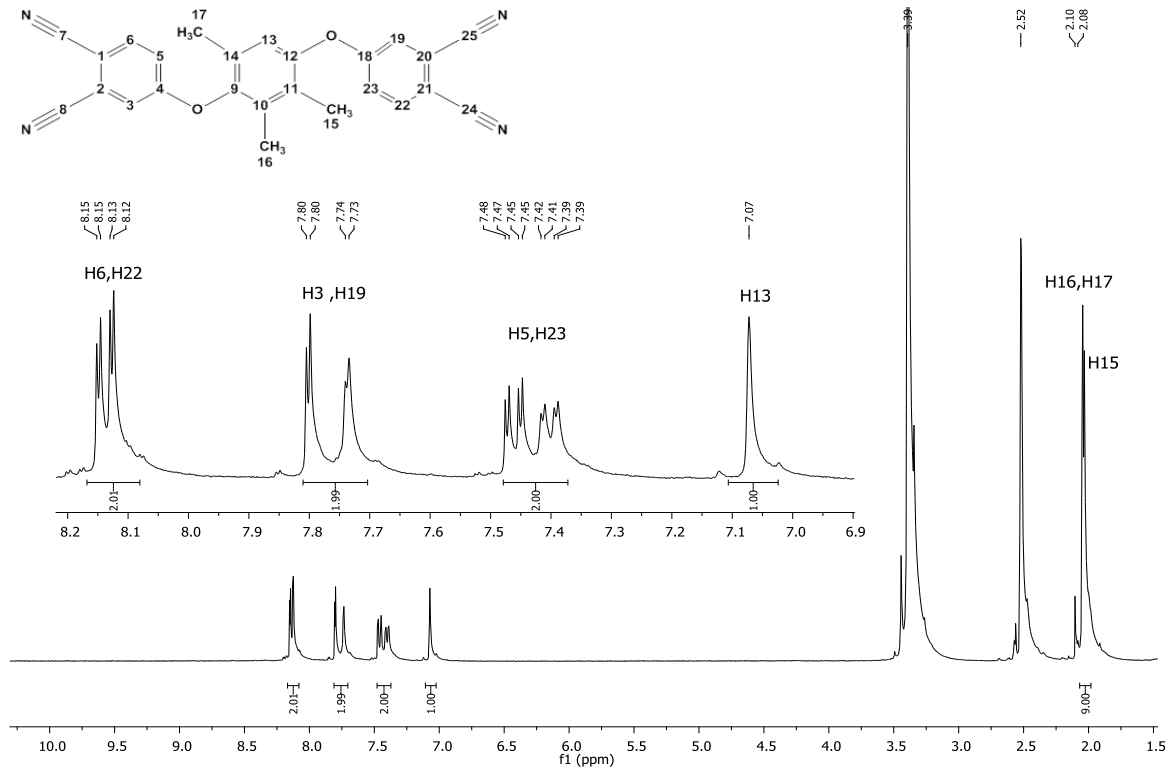


Ek-21a. (18d) kompleksinin FT-IR spektrumu

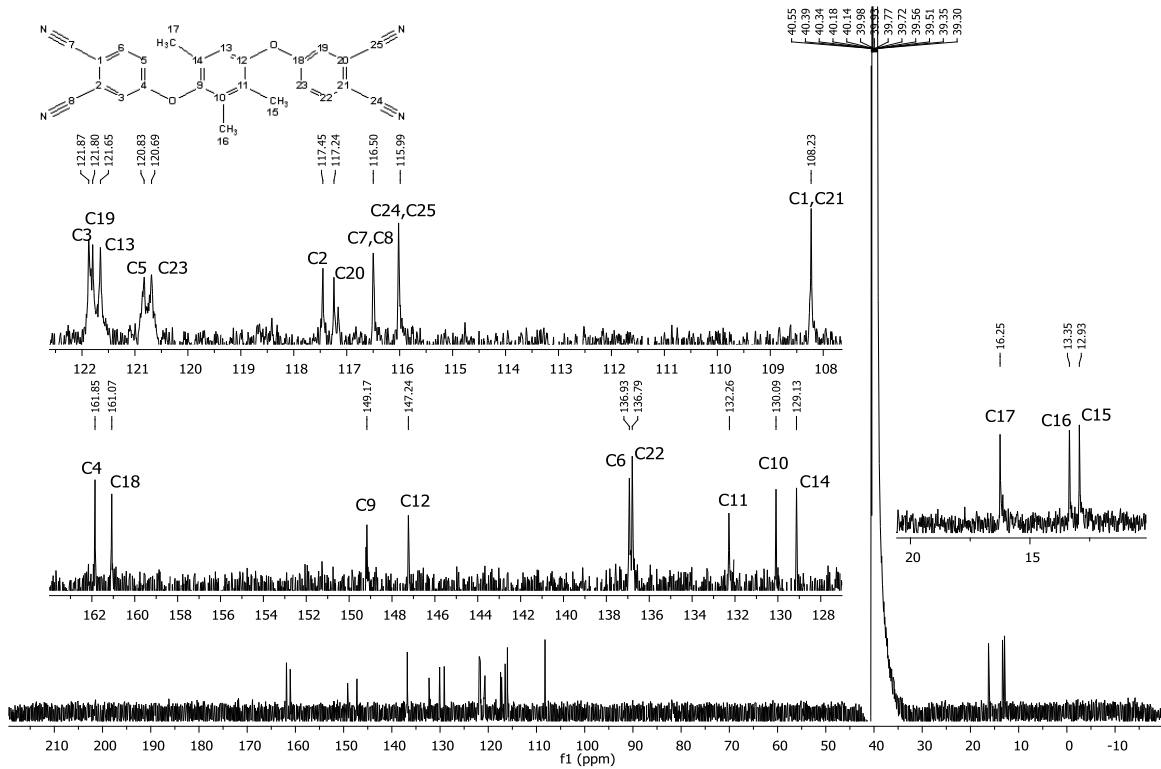


Ek-21b. (18e) bileşığının FT-IR spektrumu

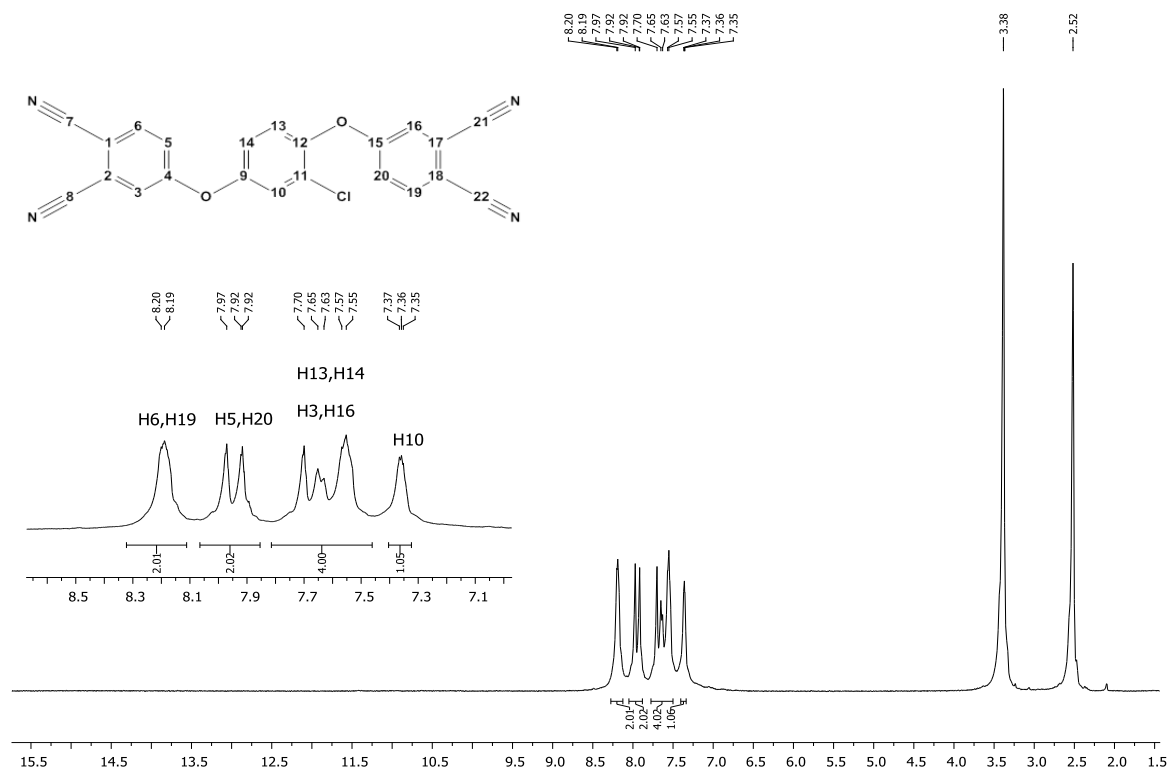
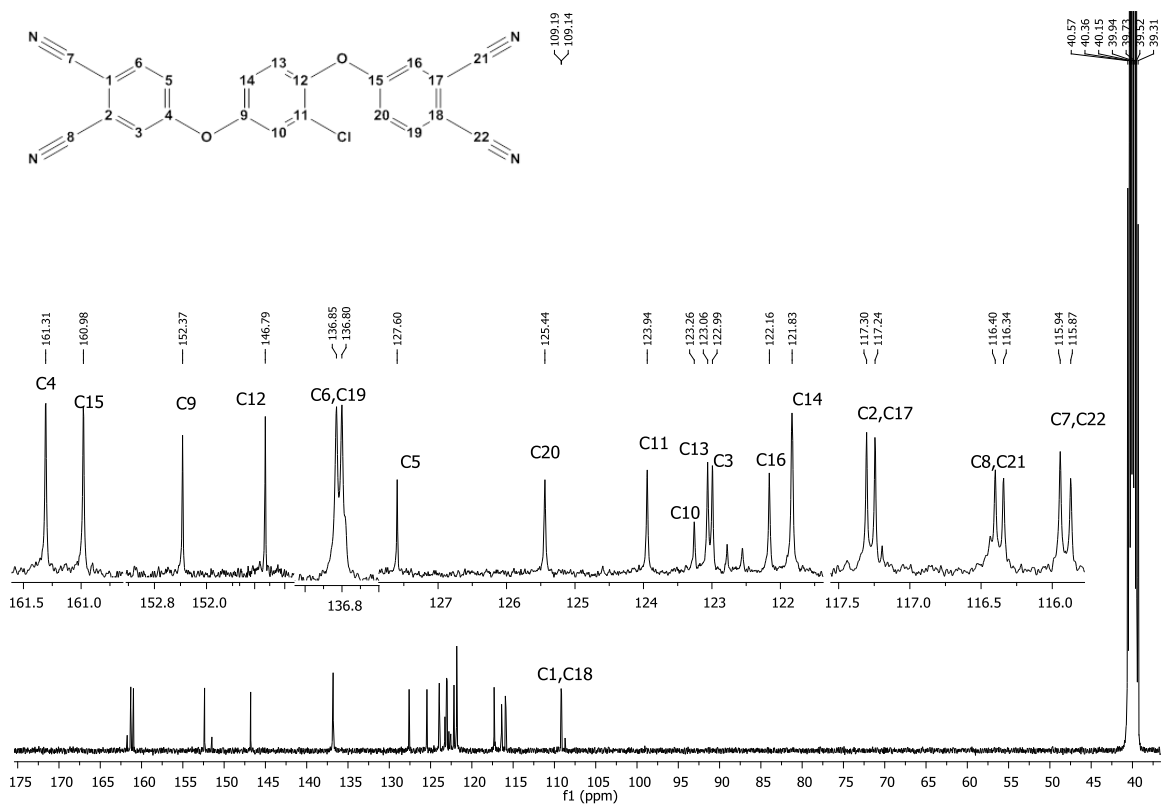
Ek-22a. (6) bileşığının ^1H -NMR spektrumuEk-22b. (6) bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu

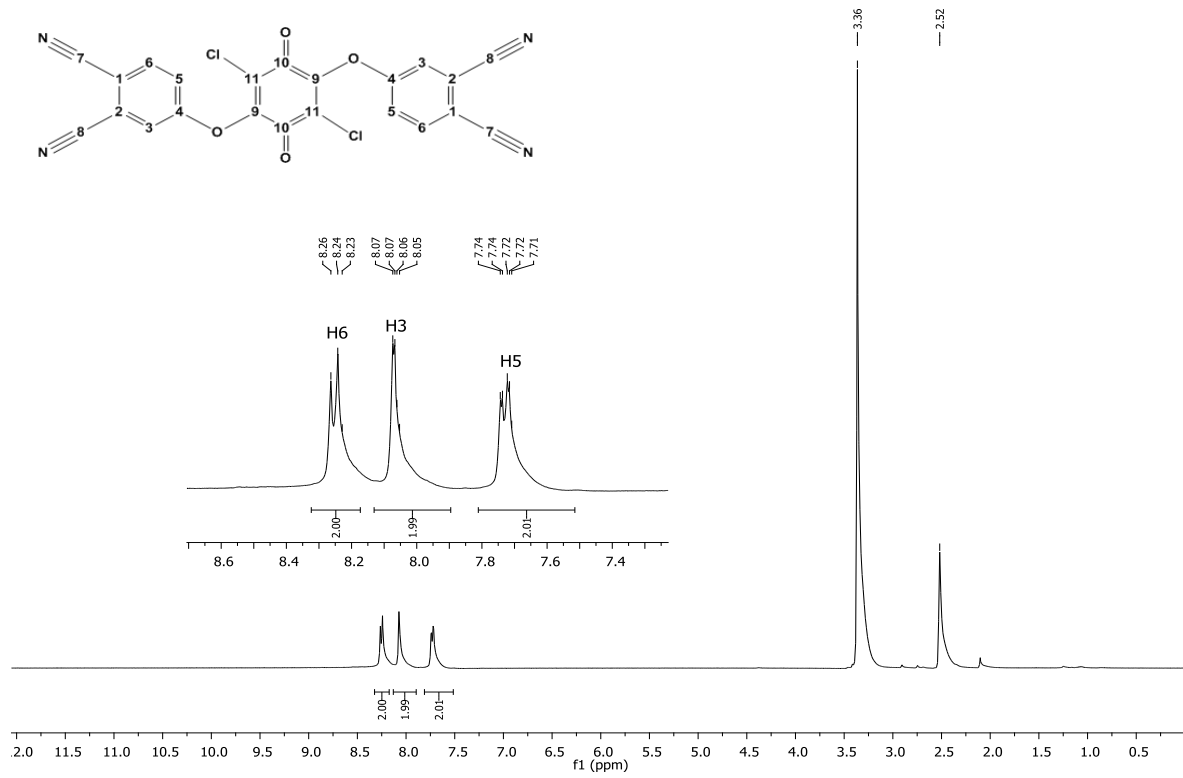


Ek-23a. (8) bileşığının ^1H -NMR spektrumu

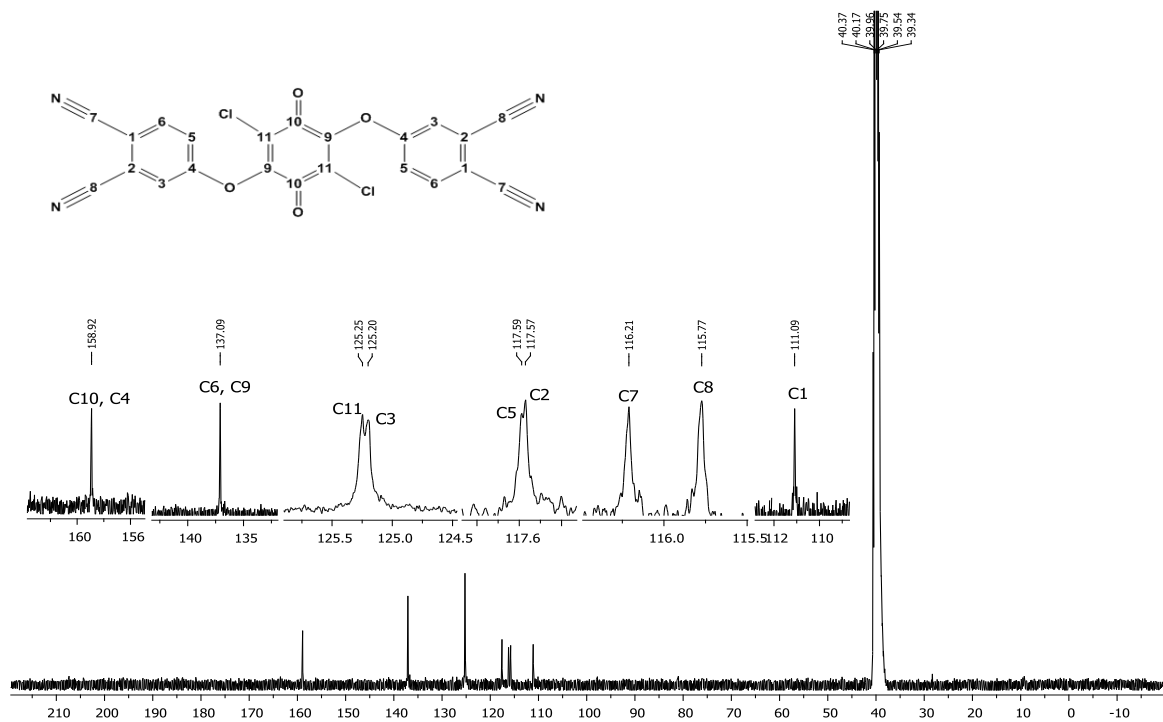


Ek-23b. (8) bileşığının ^{13}C -NMR spektrumu

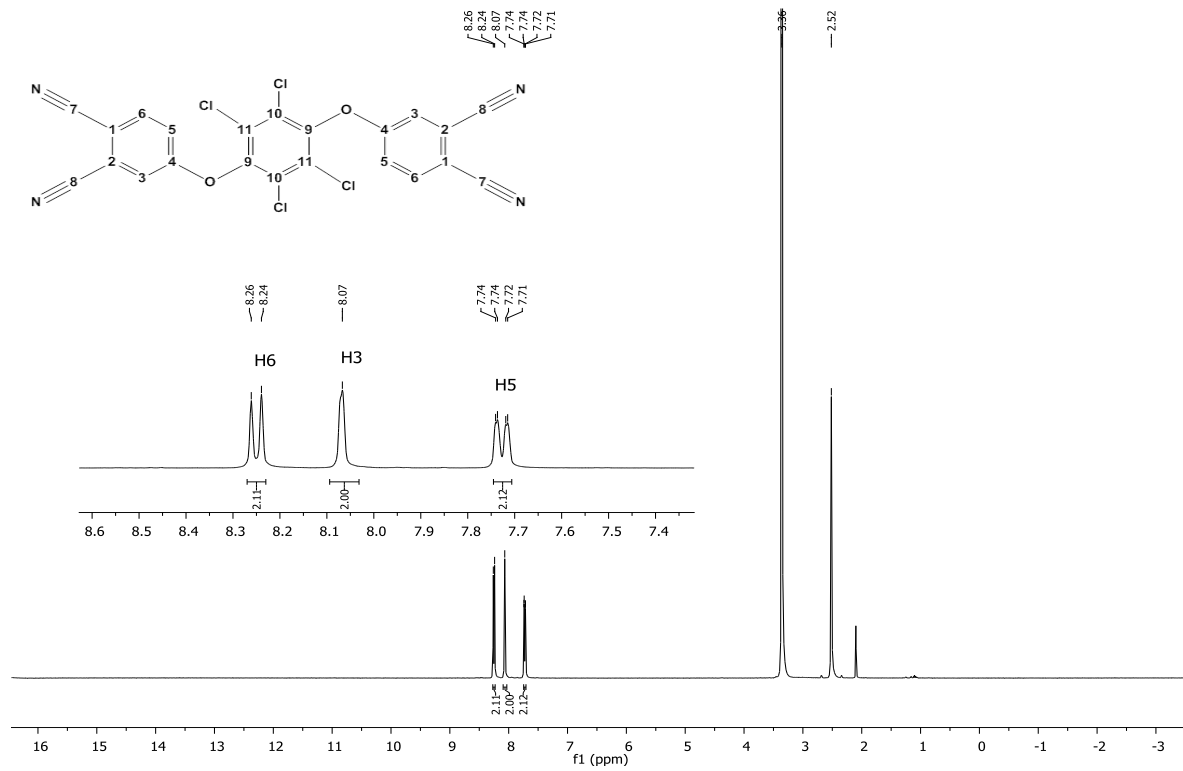
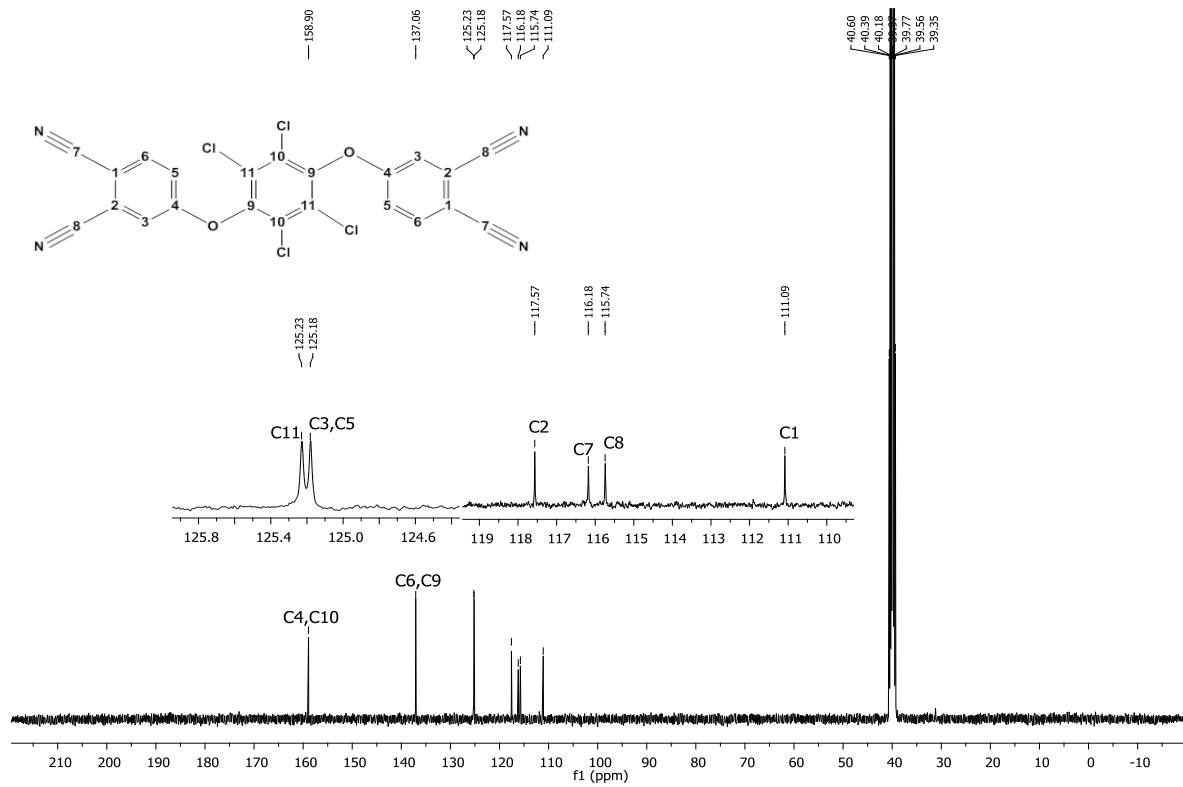
Ek-24a. (10) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuEk-24b. (10) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

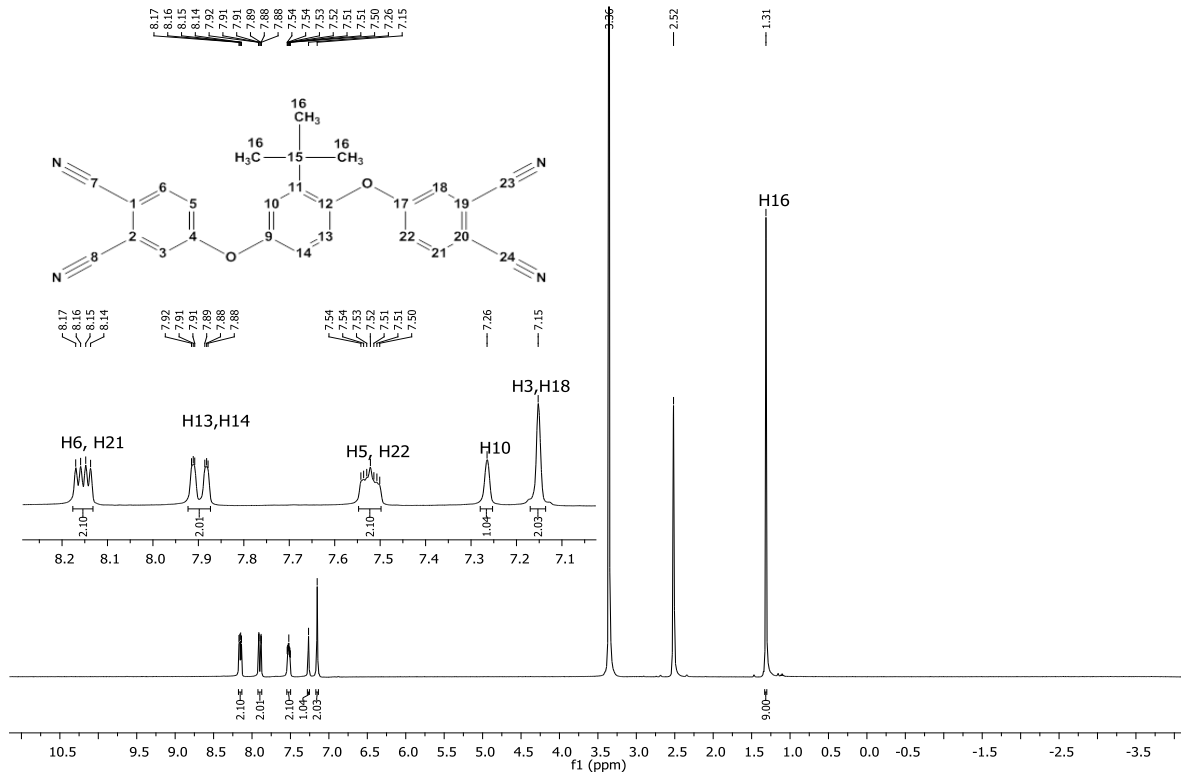


Ek-25a. (12) bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

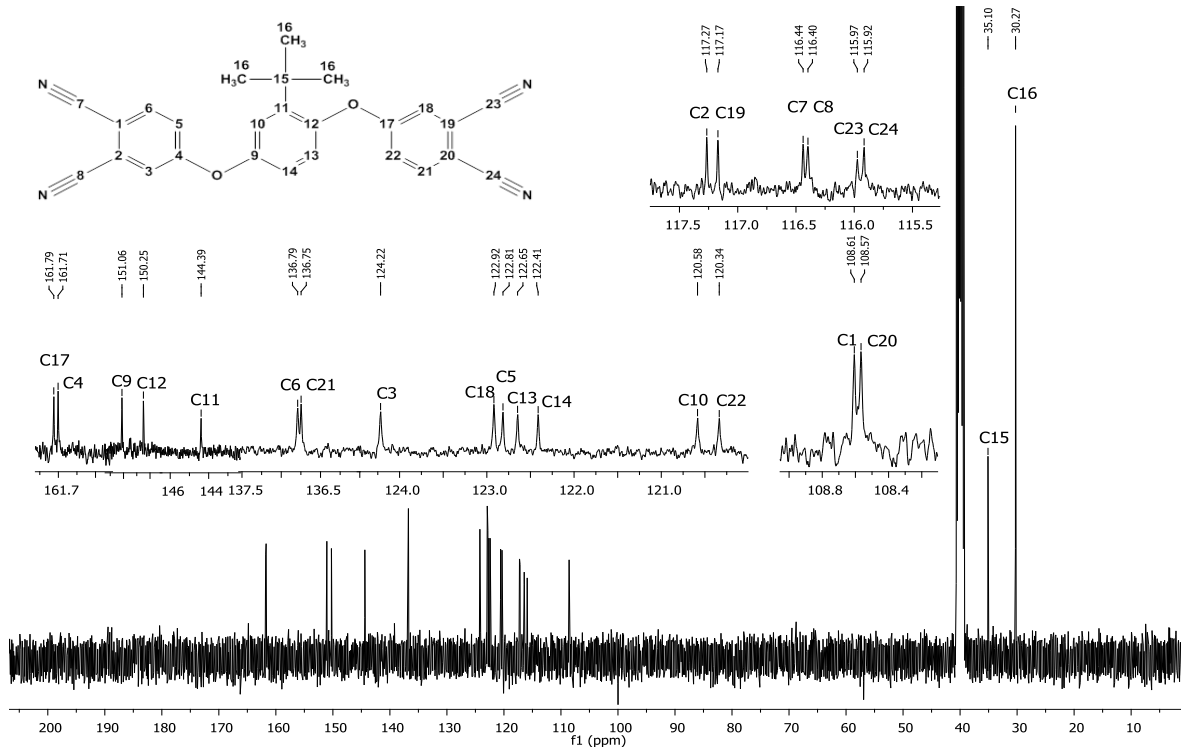


Ek-25b. (12) bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu

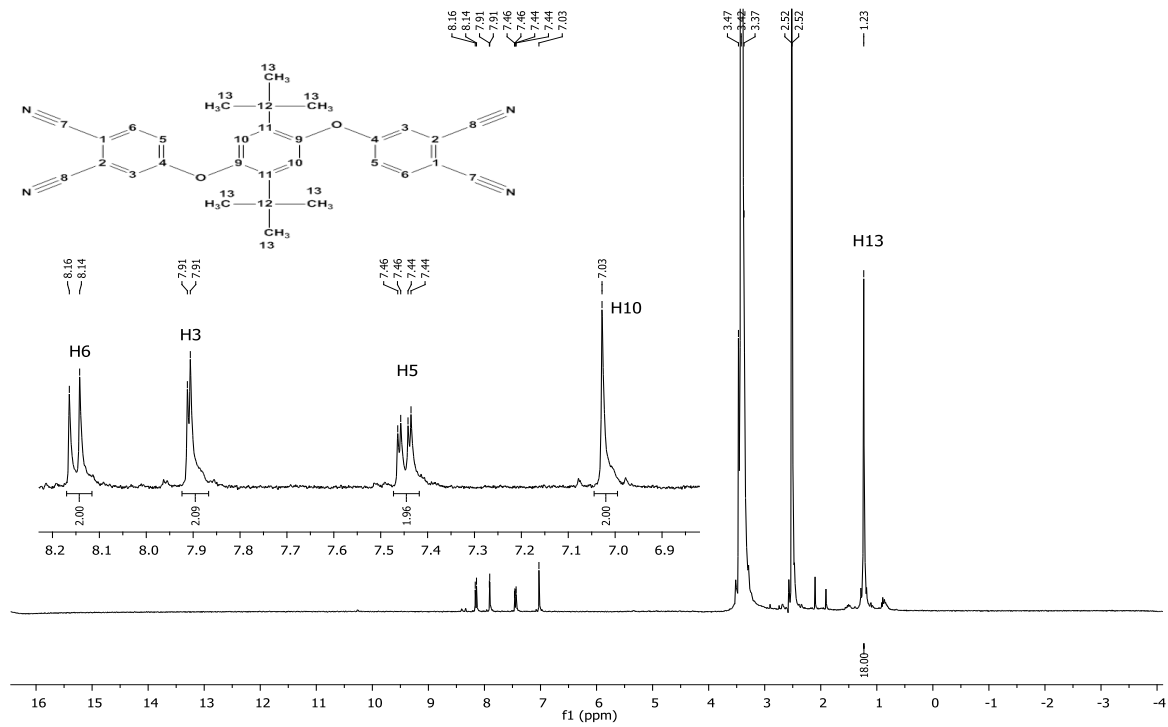
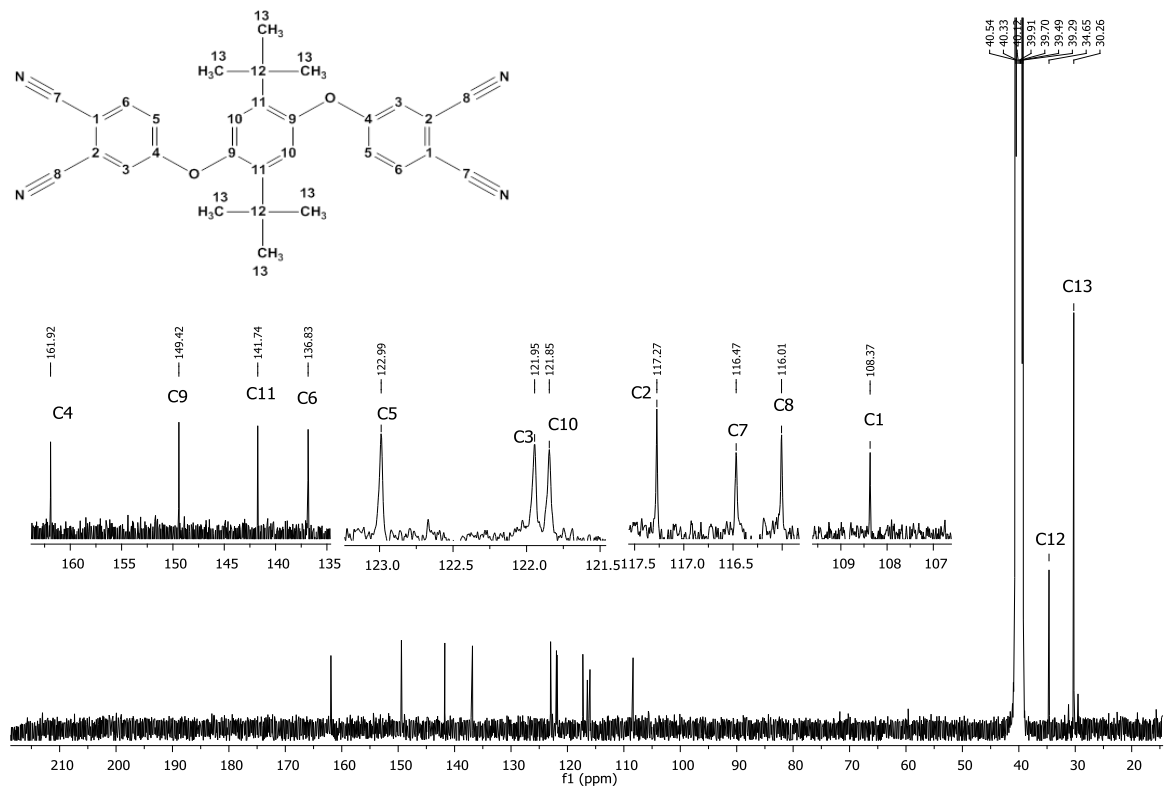
Ek-26a. (14) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuEk-26b. (14) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

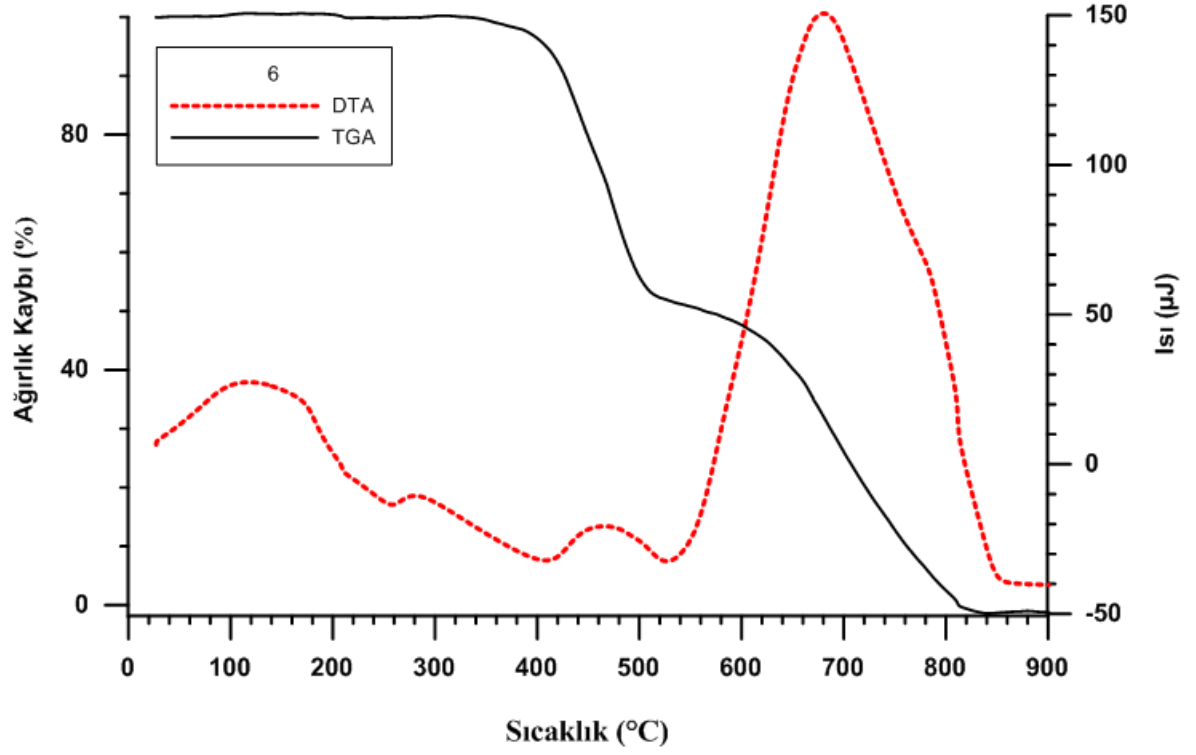


Ek-27a. (16) bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

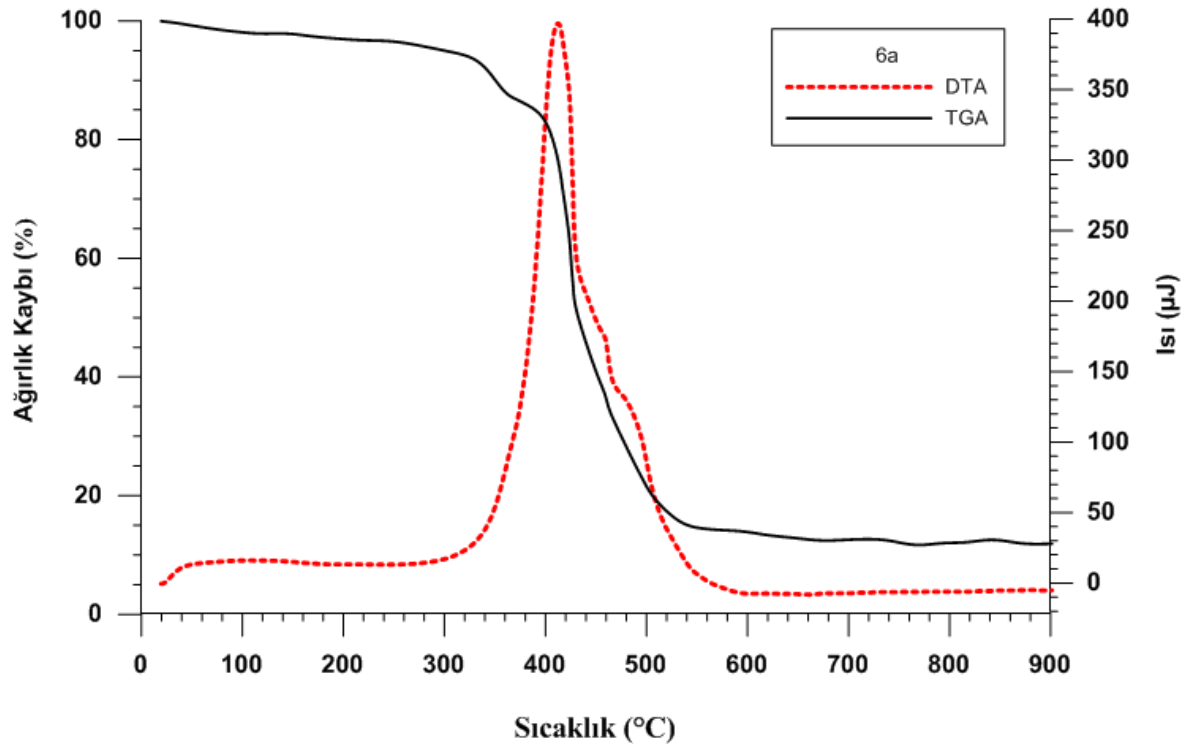


Ek-27b. (16) bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu

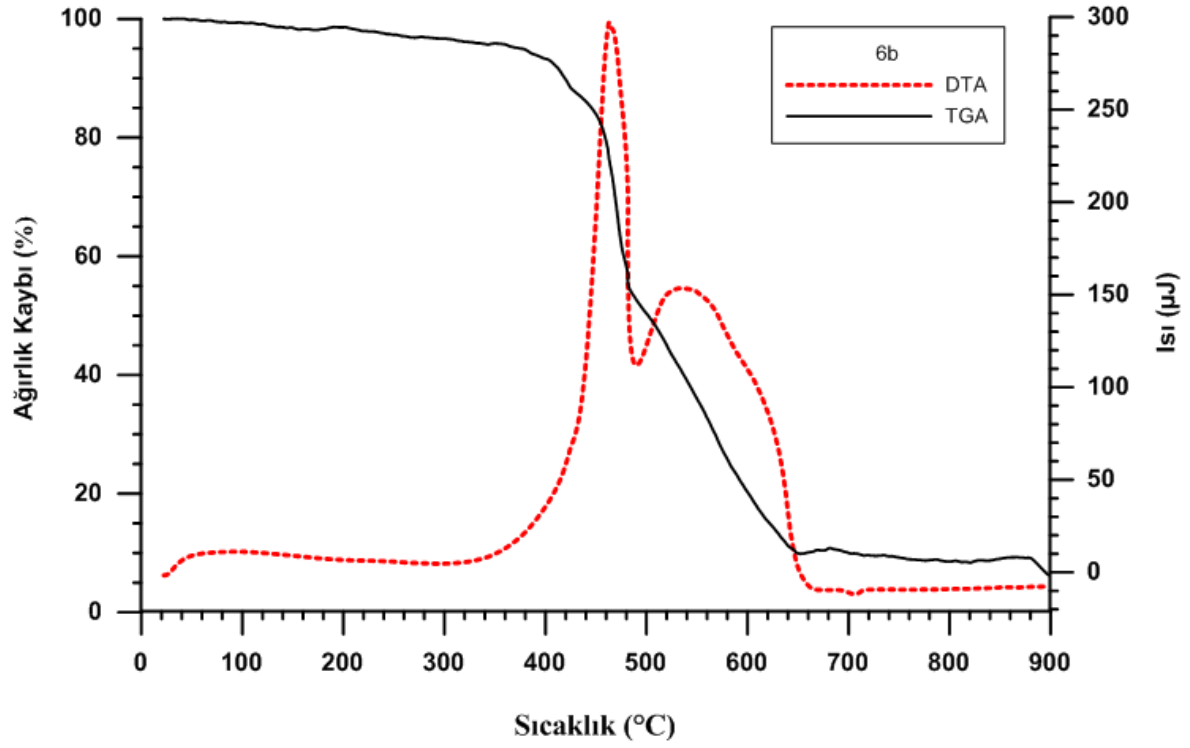
Ek-28a. (18) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuEk-28b. (18) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



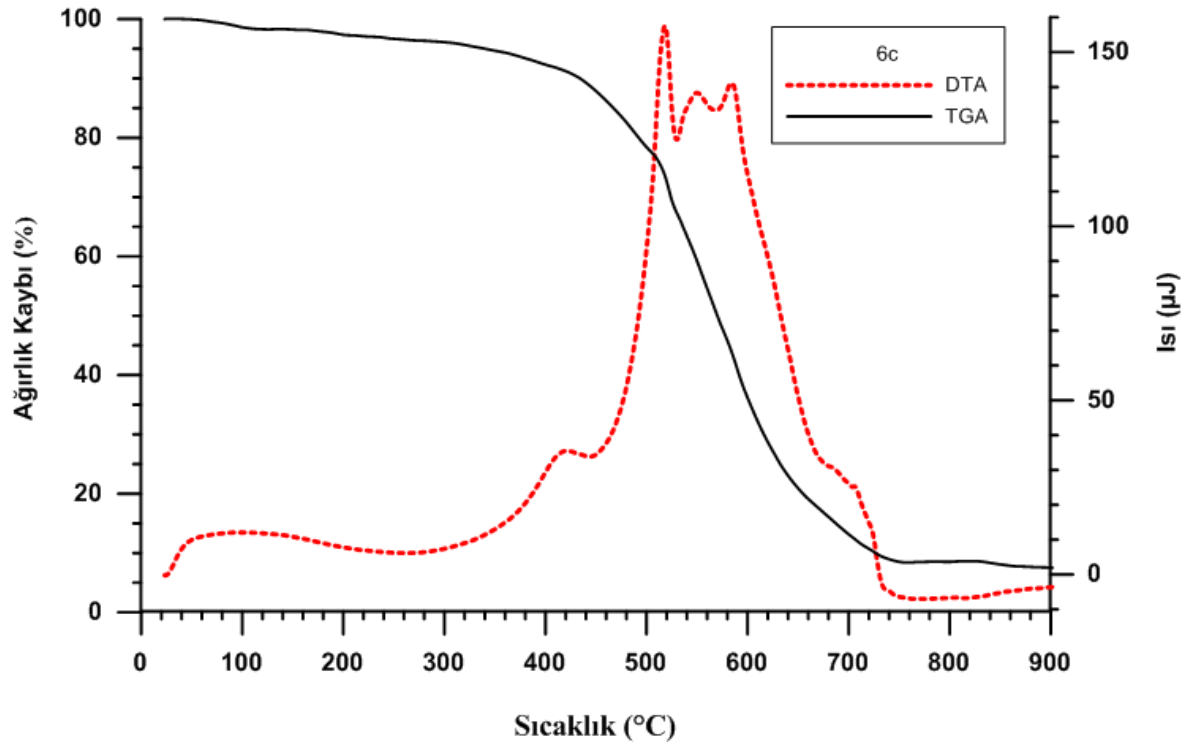
Ek-29a. (6) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



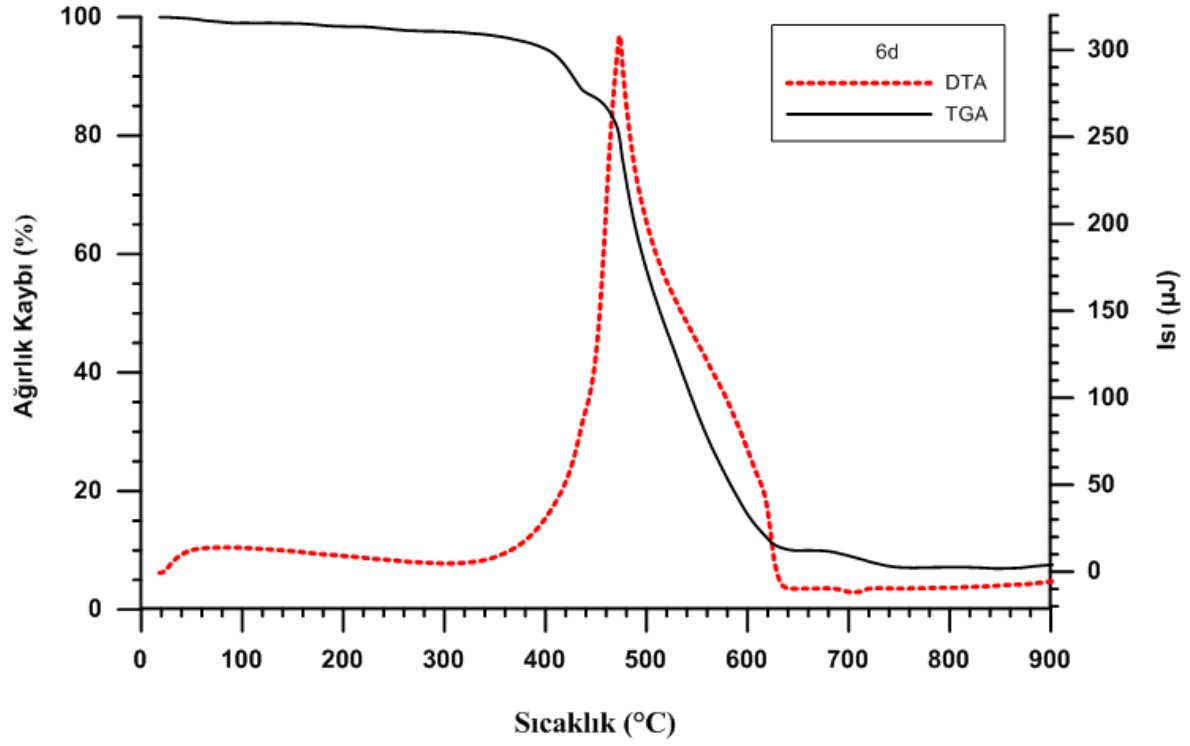
Ek-29b. (6a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



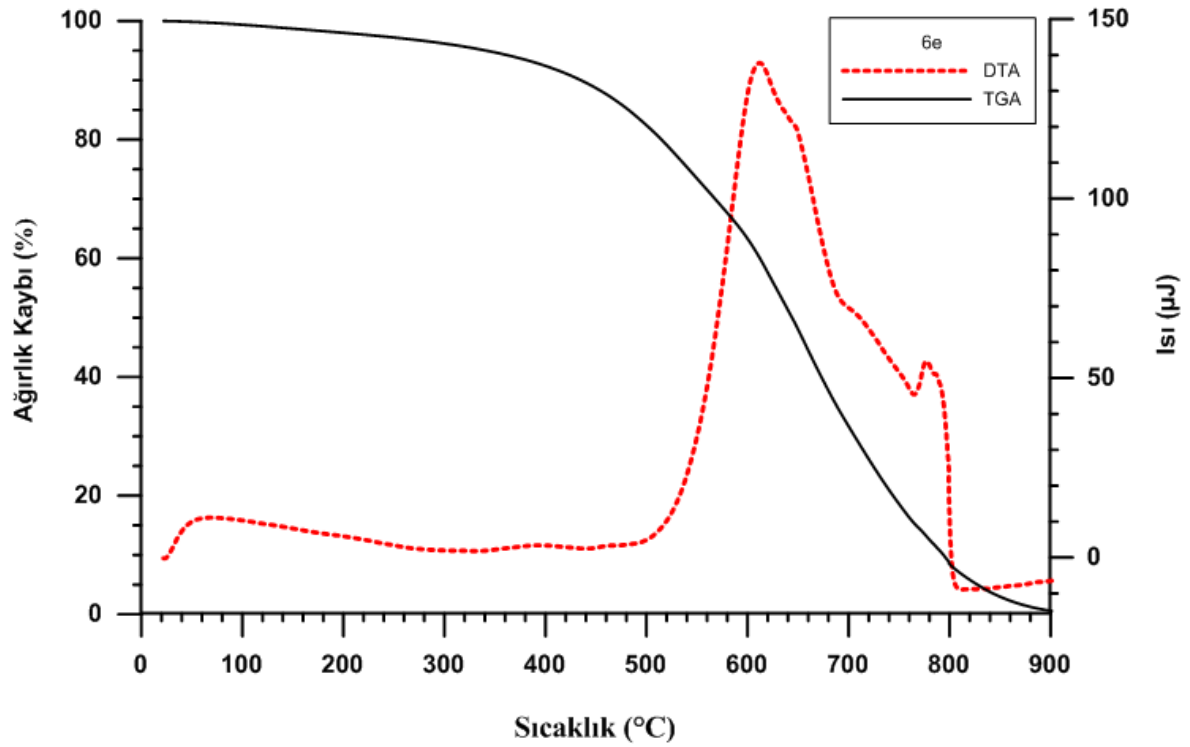
Ek-30a. (6b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



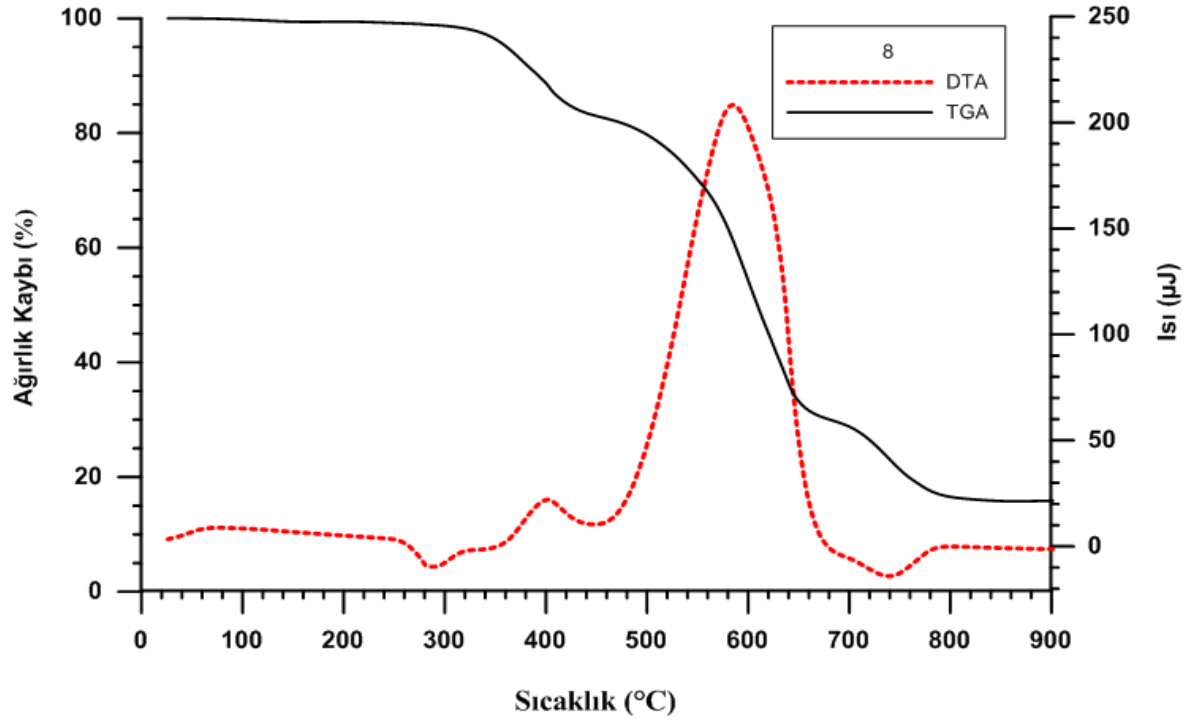
Ek-30b. (6c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



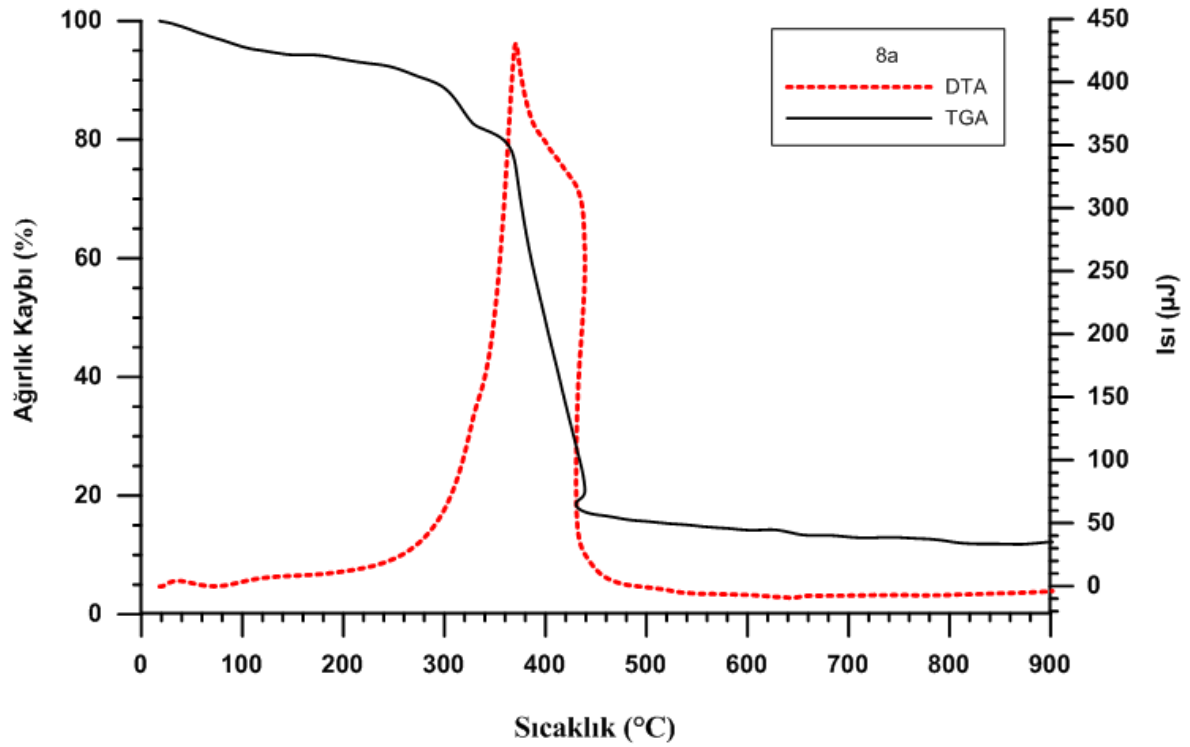
Ek-31a. (6d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



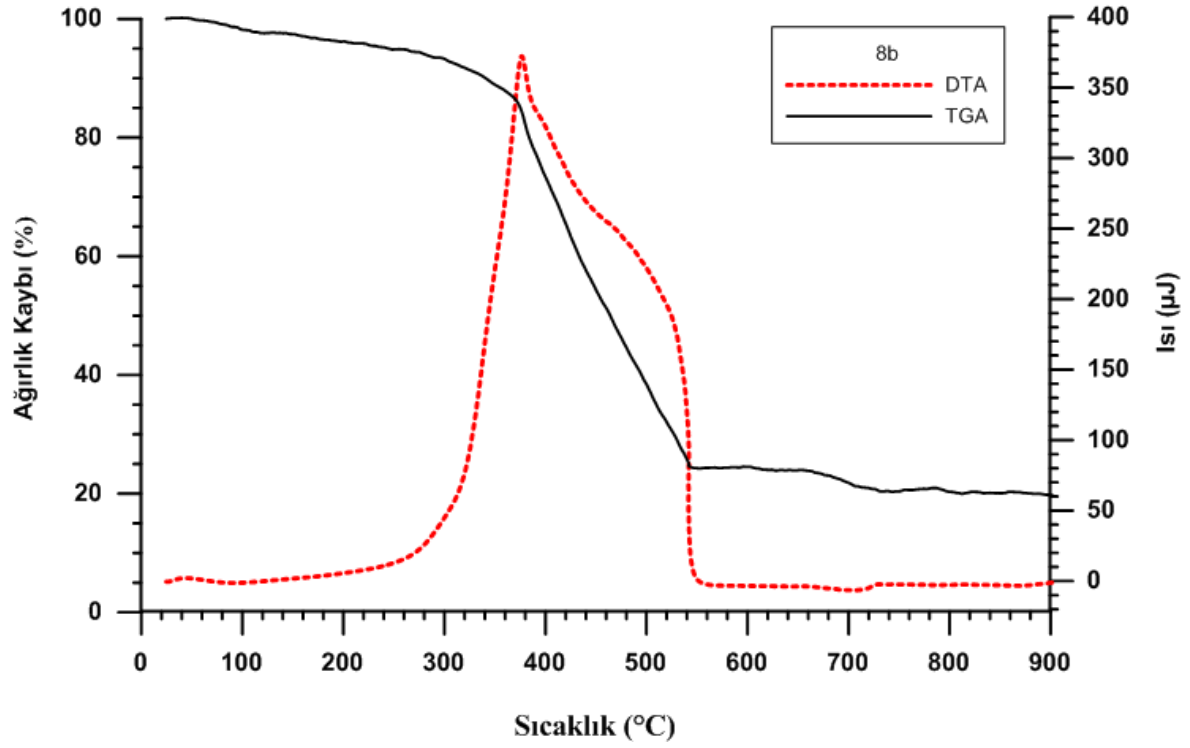
Ek-31b. (6e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



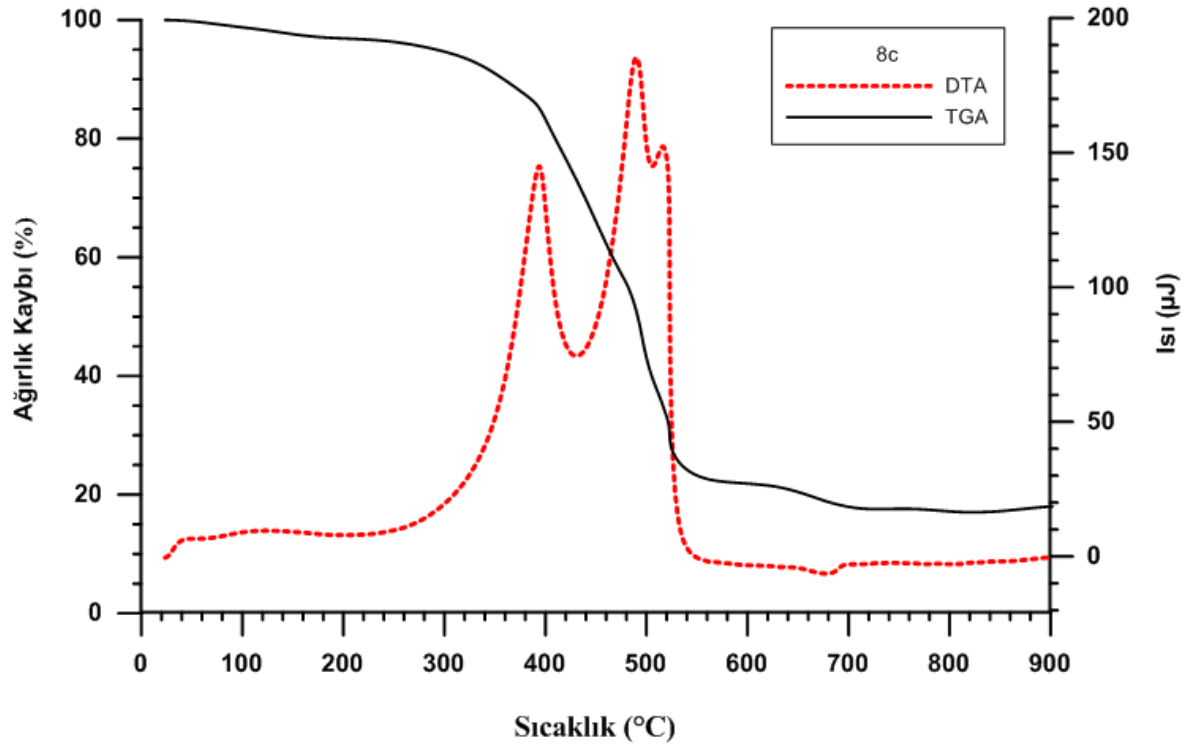
Ek-32a. (8) bileşiminin TGA ve DTA termogramları



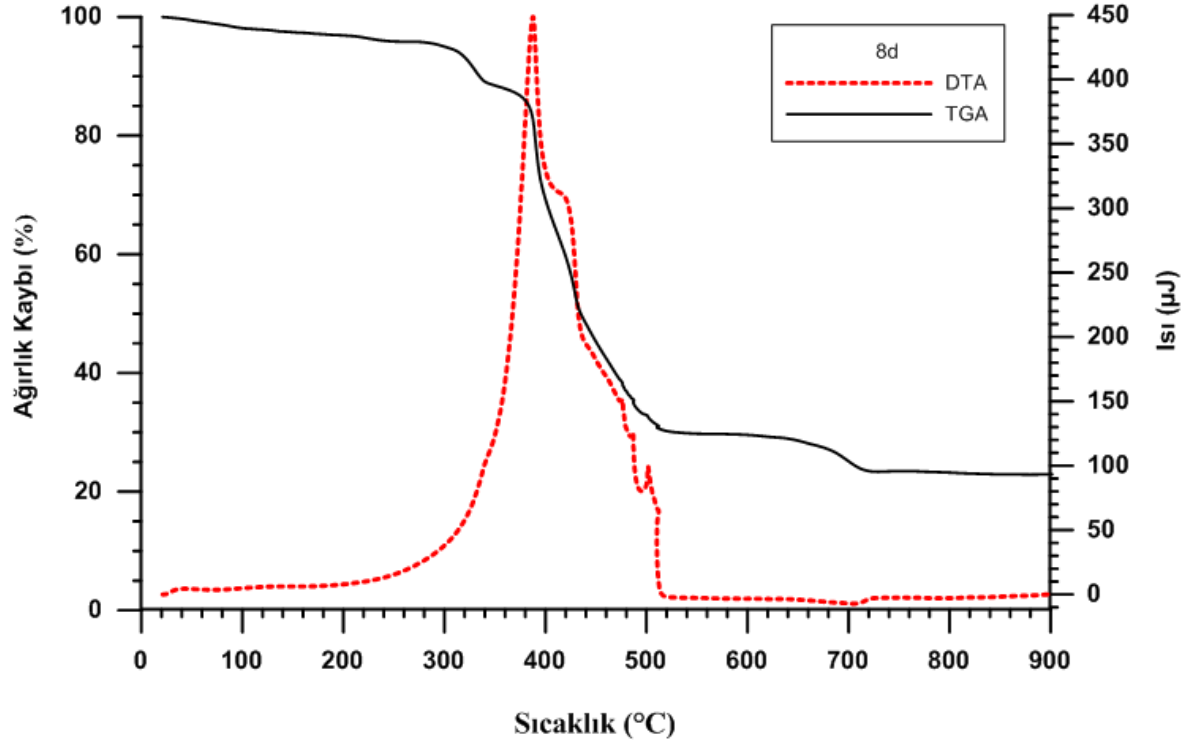
Ek-32b. (8a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



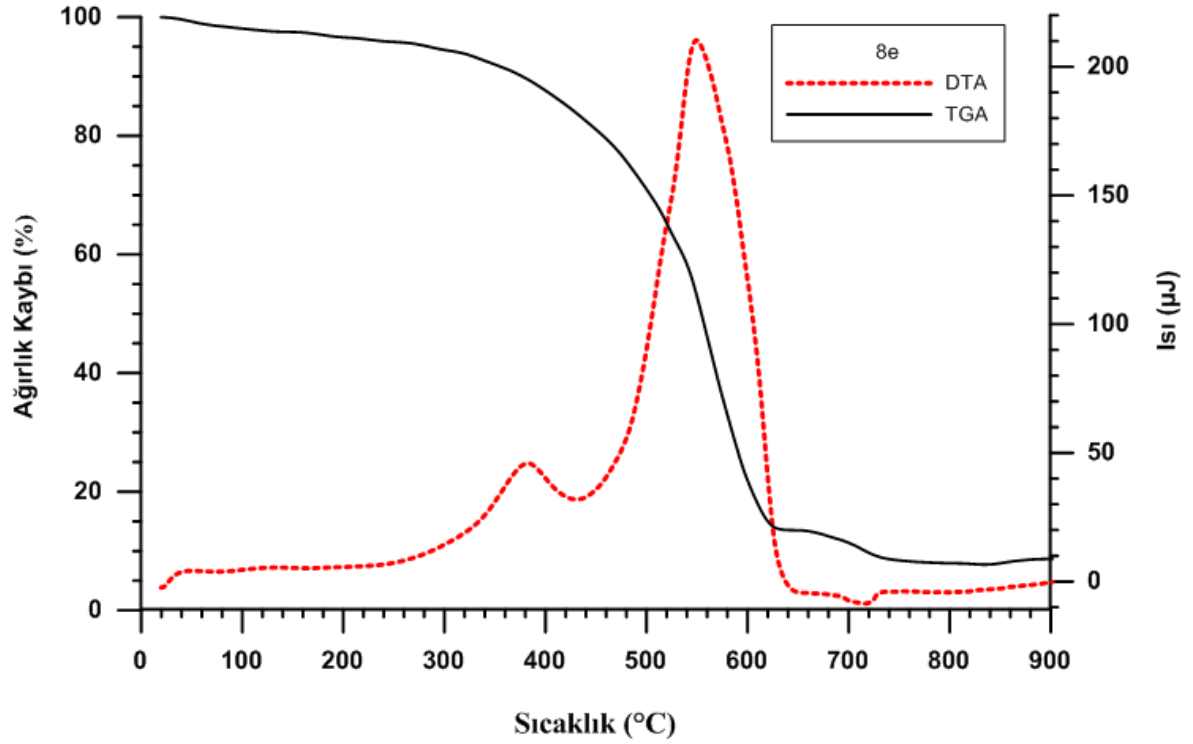
Ek-33a. (8b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



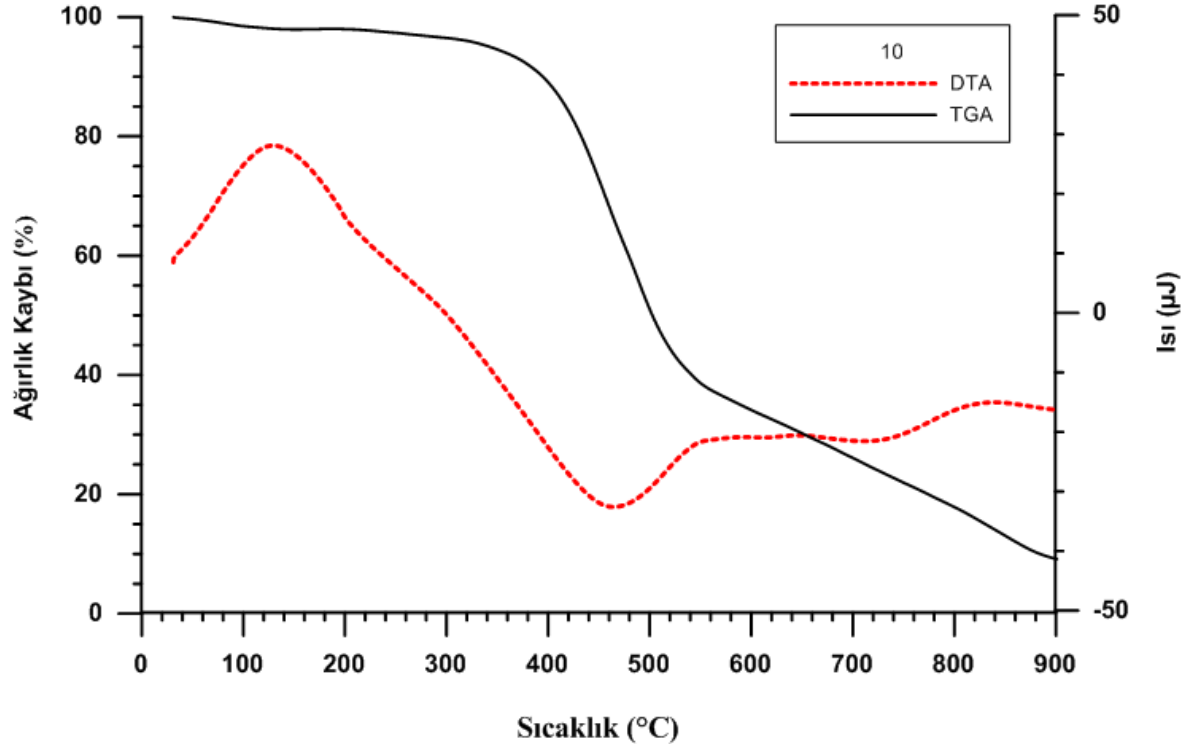
Ek-33b. (8c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



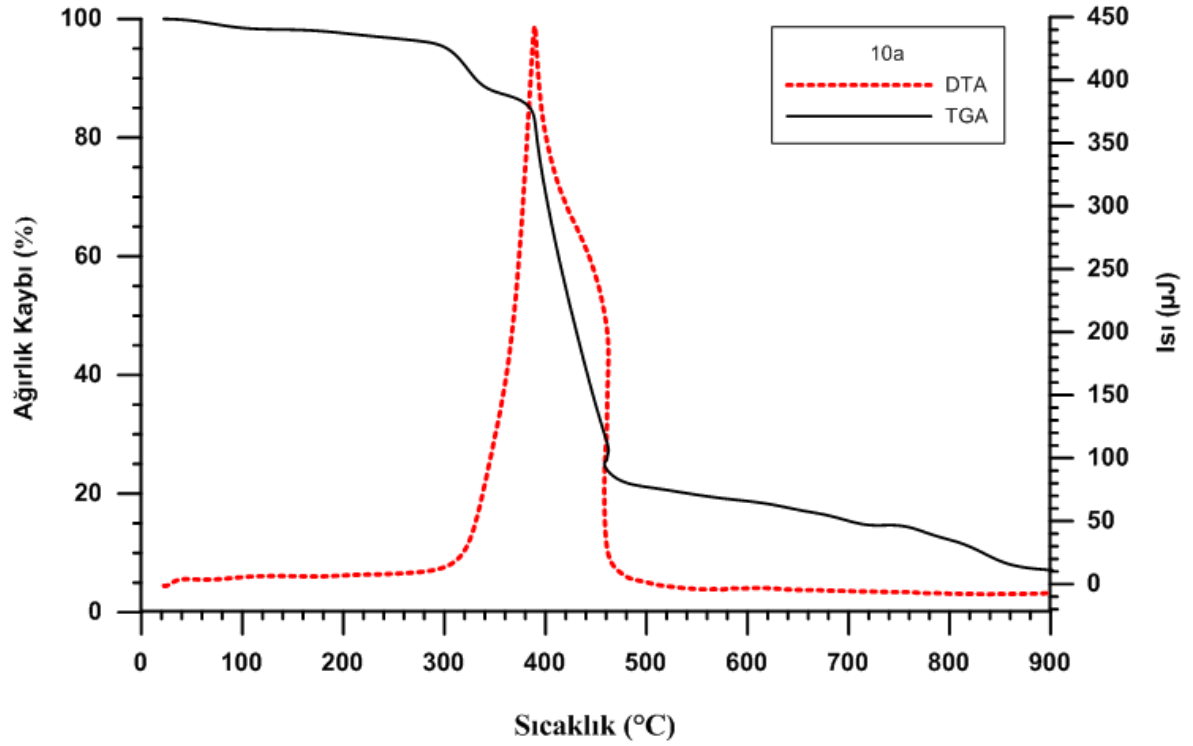
Ek-34a. (8d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



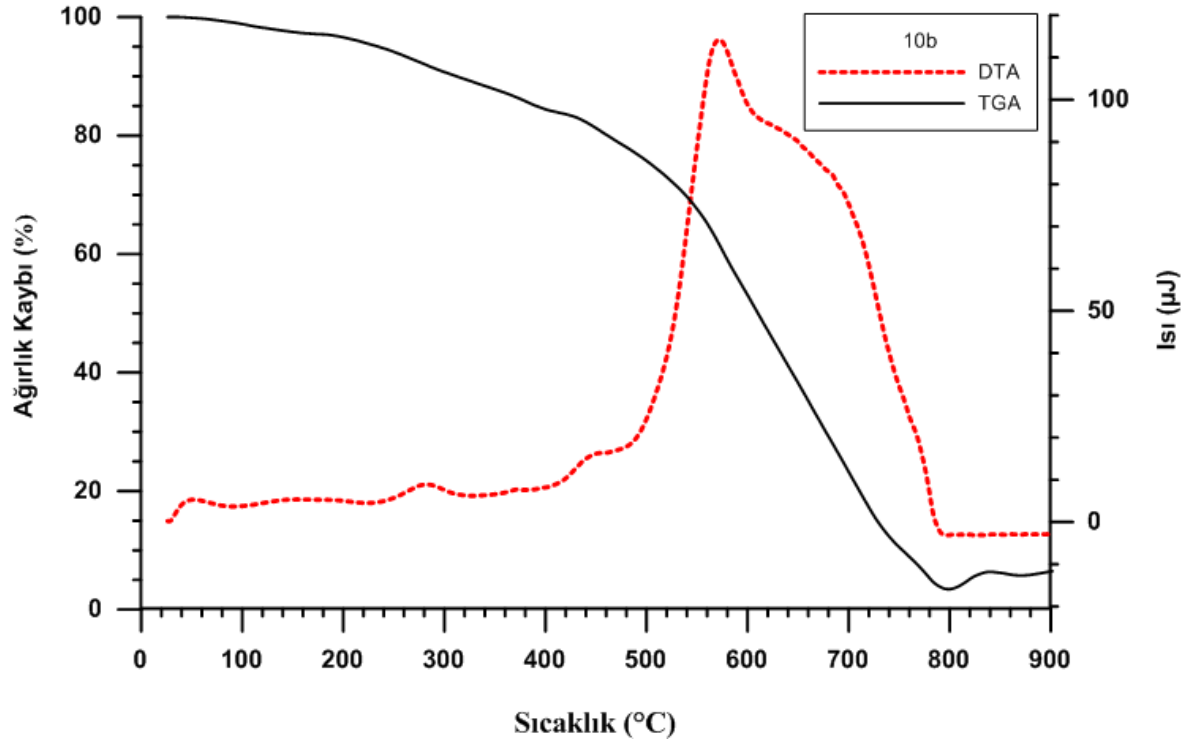
Ek-34b. (8e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



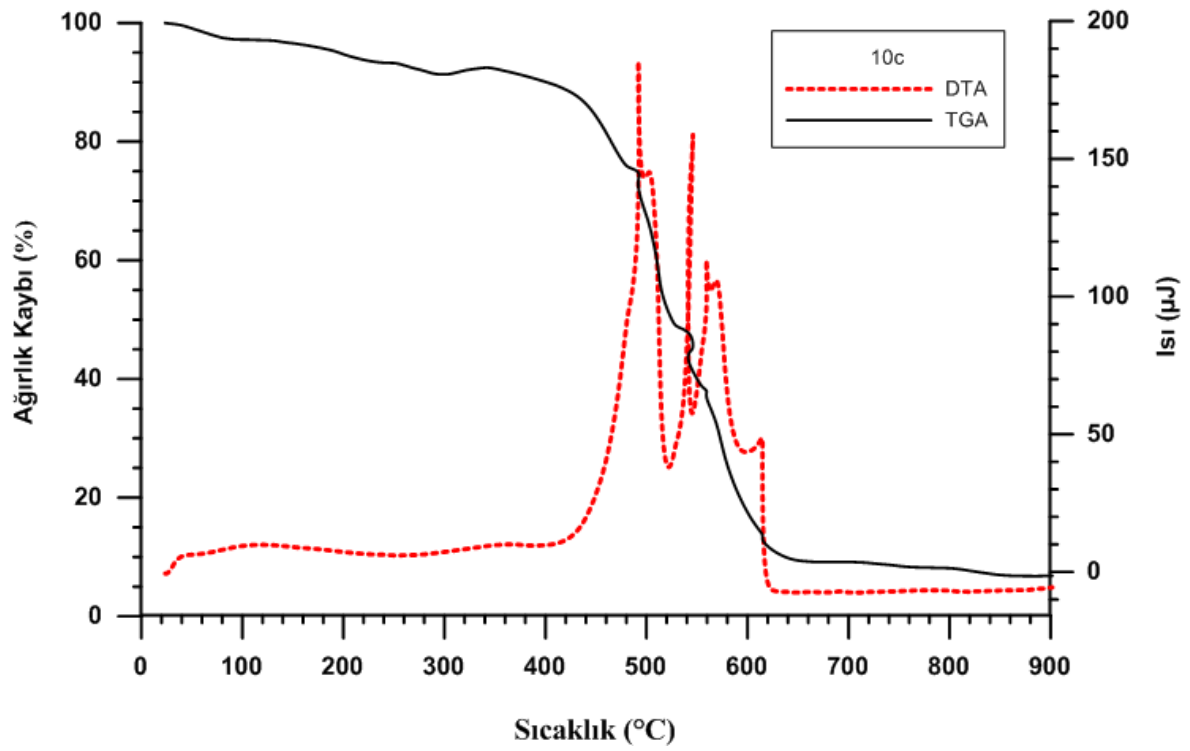
Ek-35a. (10) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



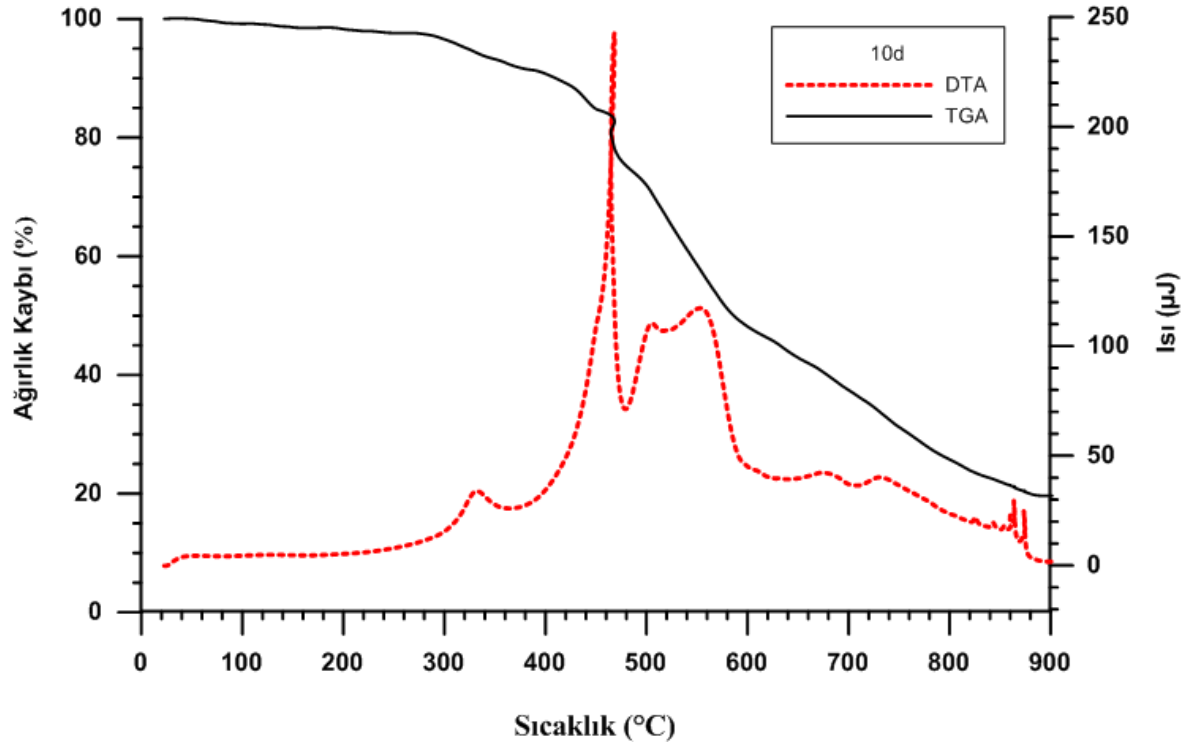
Ek-35b. (10a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



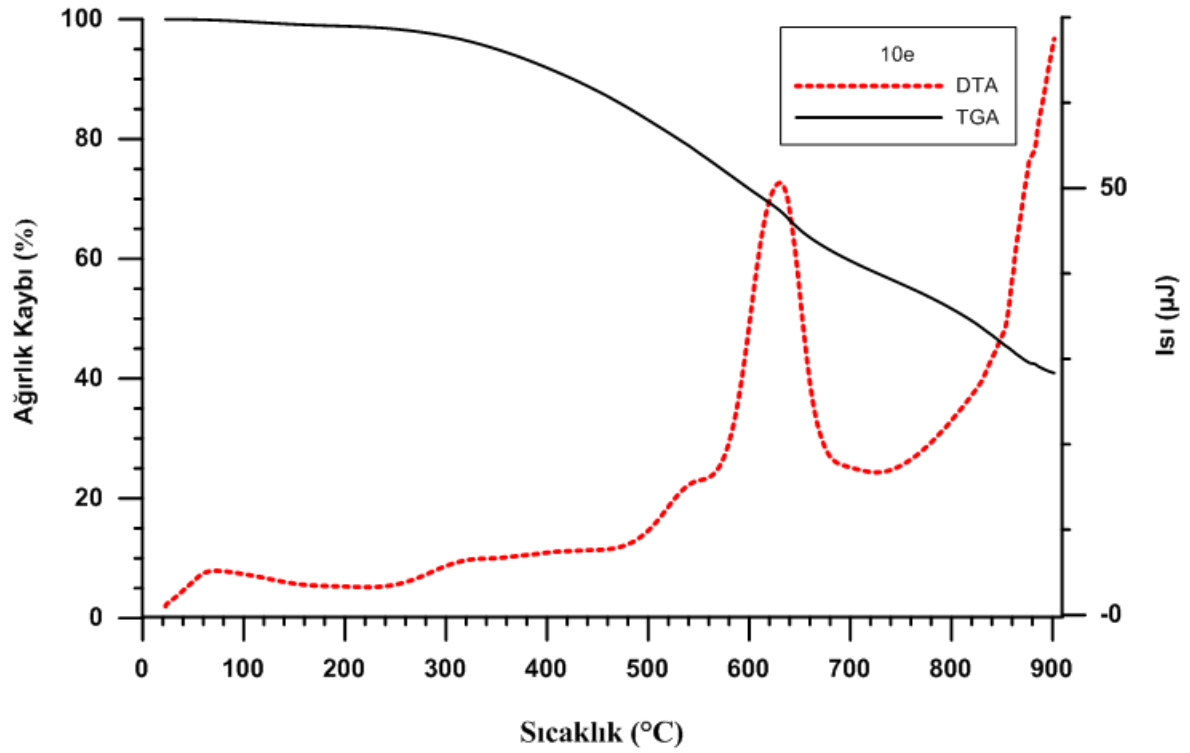
Ek-36a. (10b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



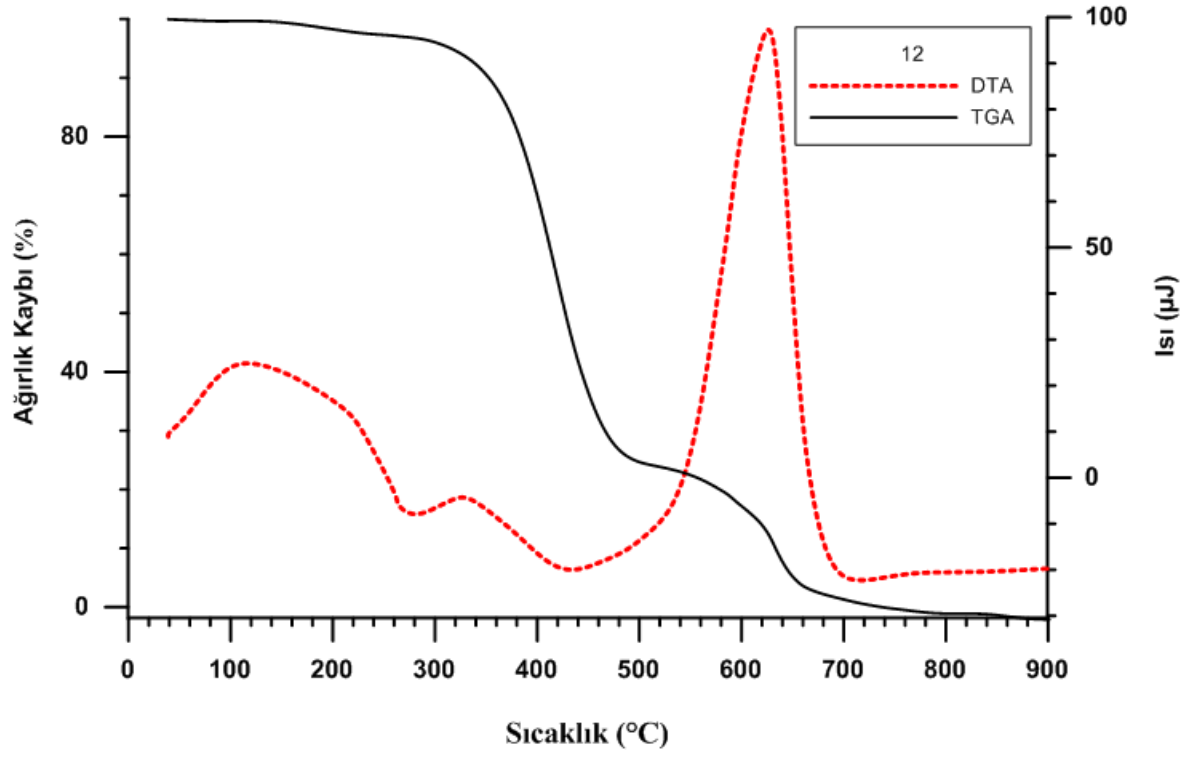
Ek-36b. (10c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



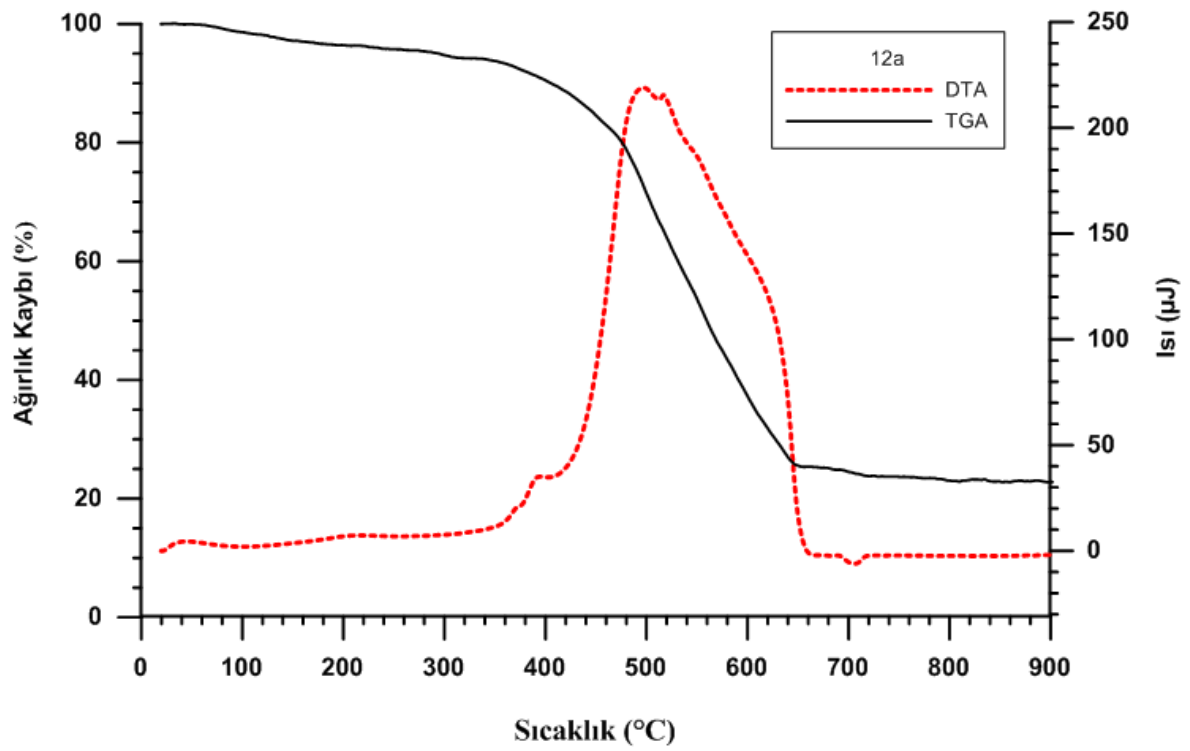
Ek-37a. (10d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



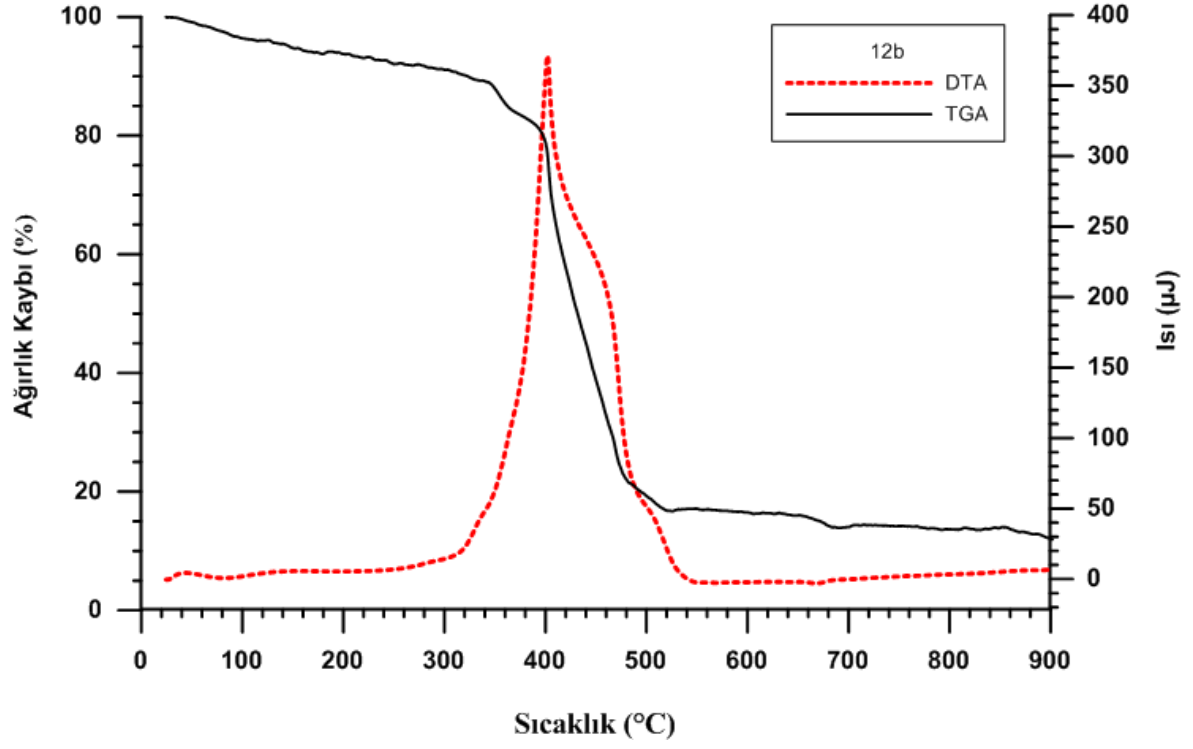
Ek-37b. (10e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



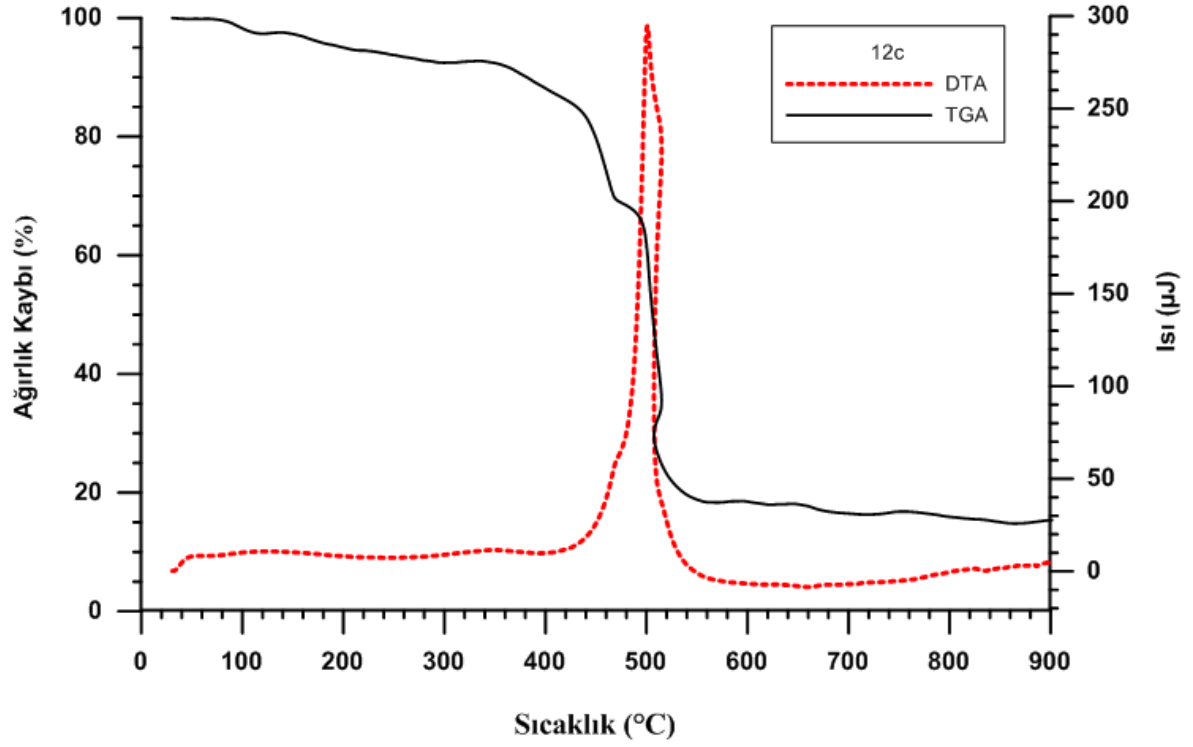
Ek-38a. (12) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



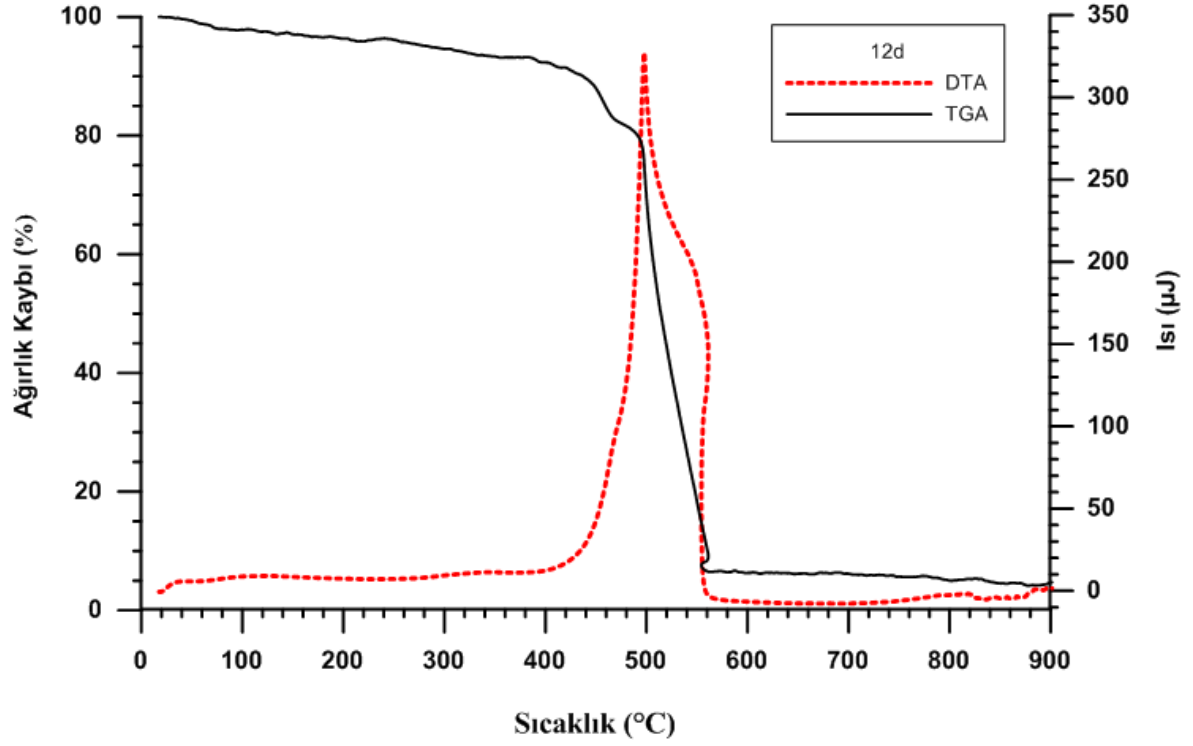
Ek-38b. (12a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



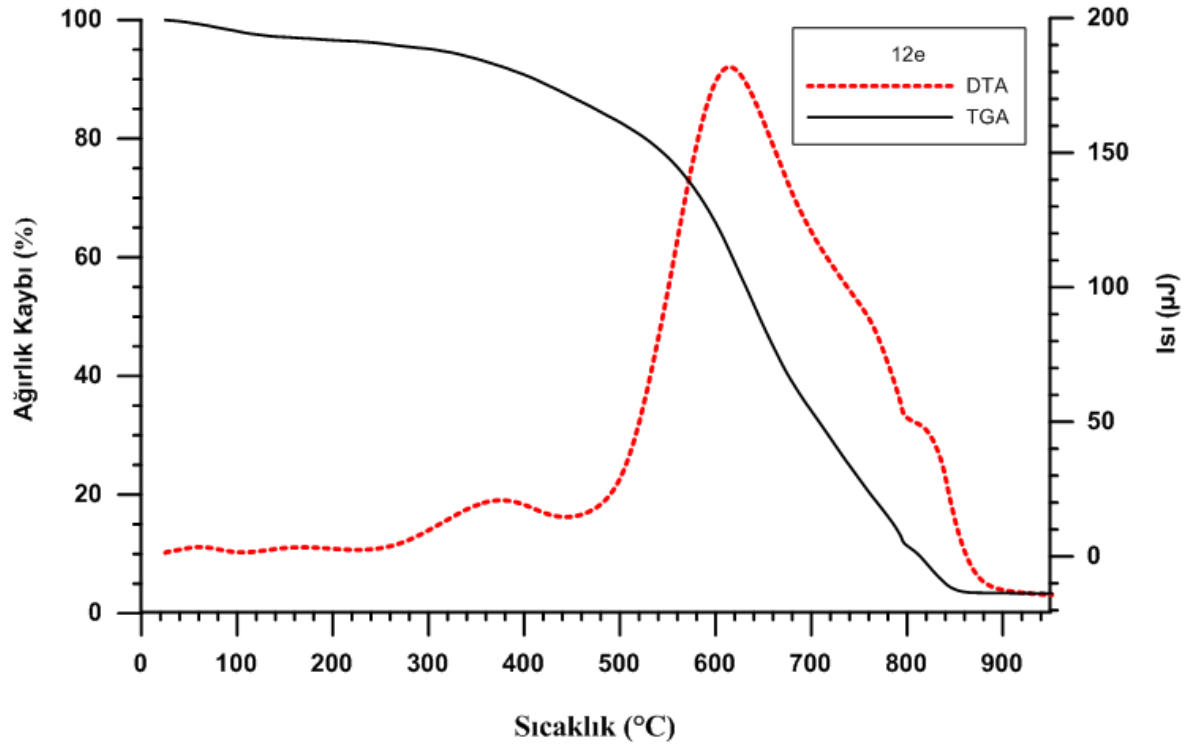
Ek-39a. (12b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



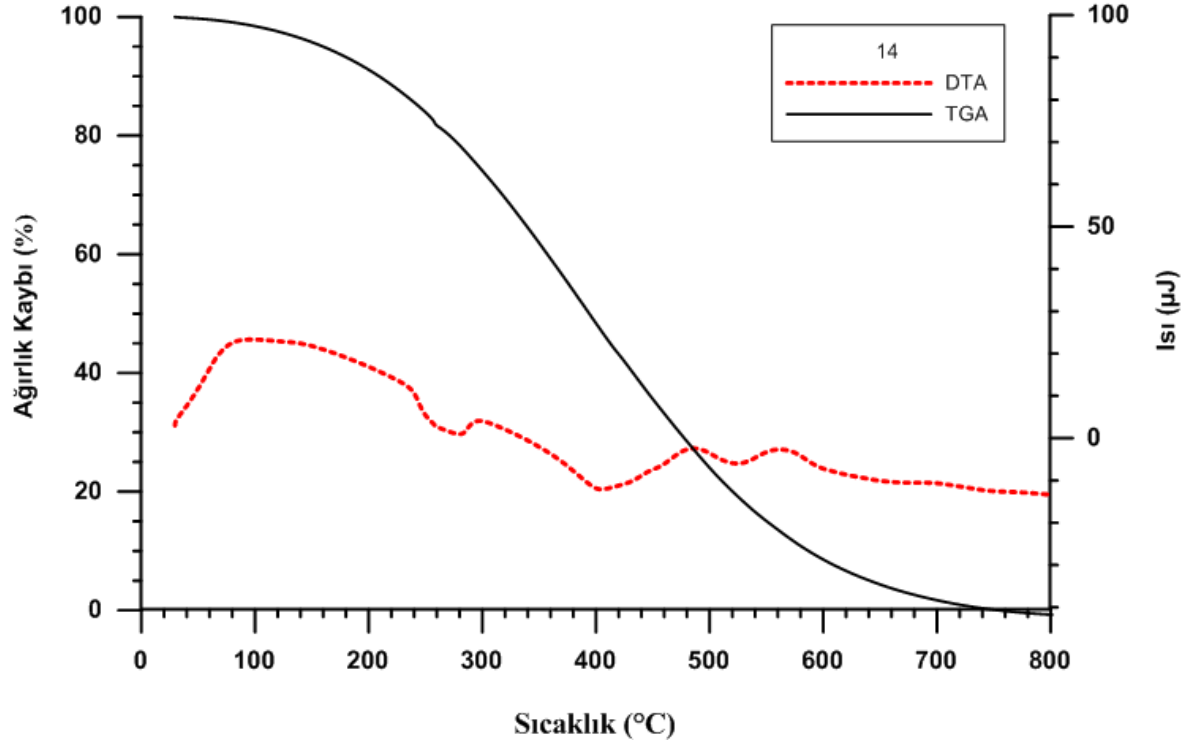
Ek-39b. (12c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



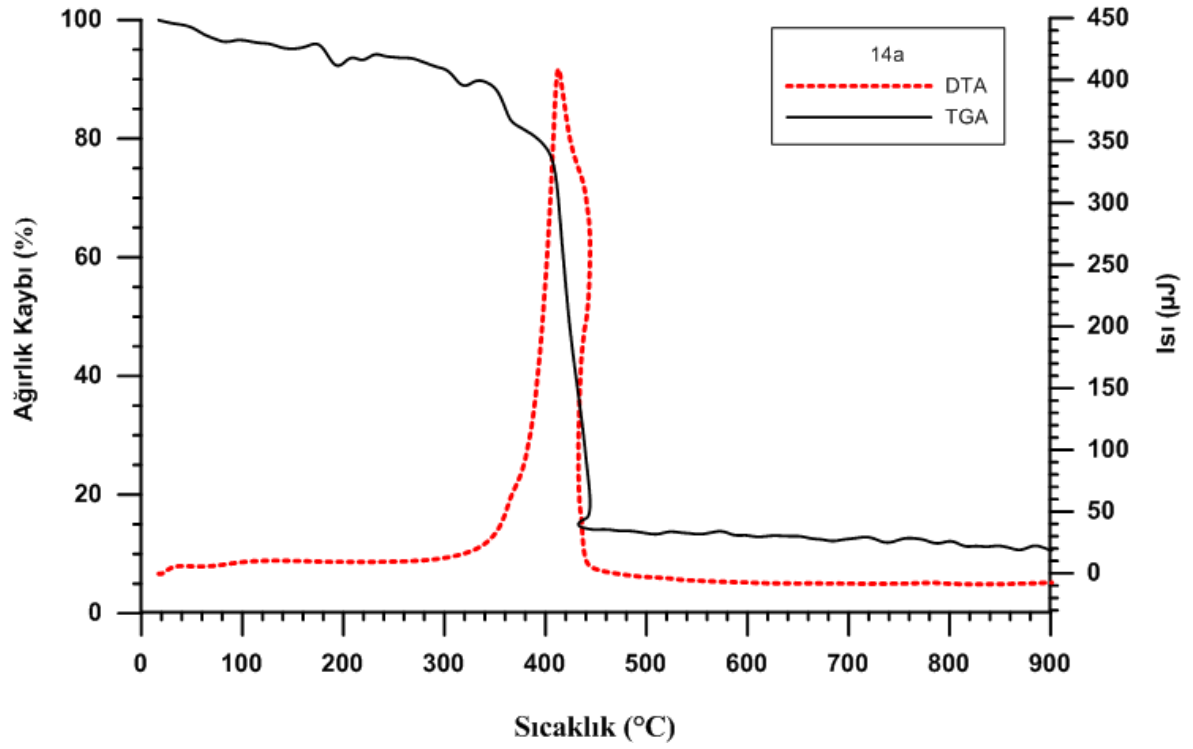
Ek-40a. (12d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



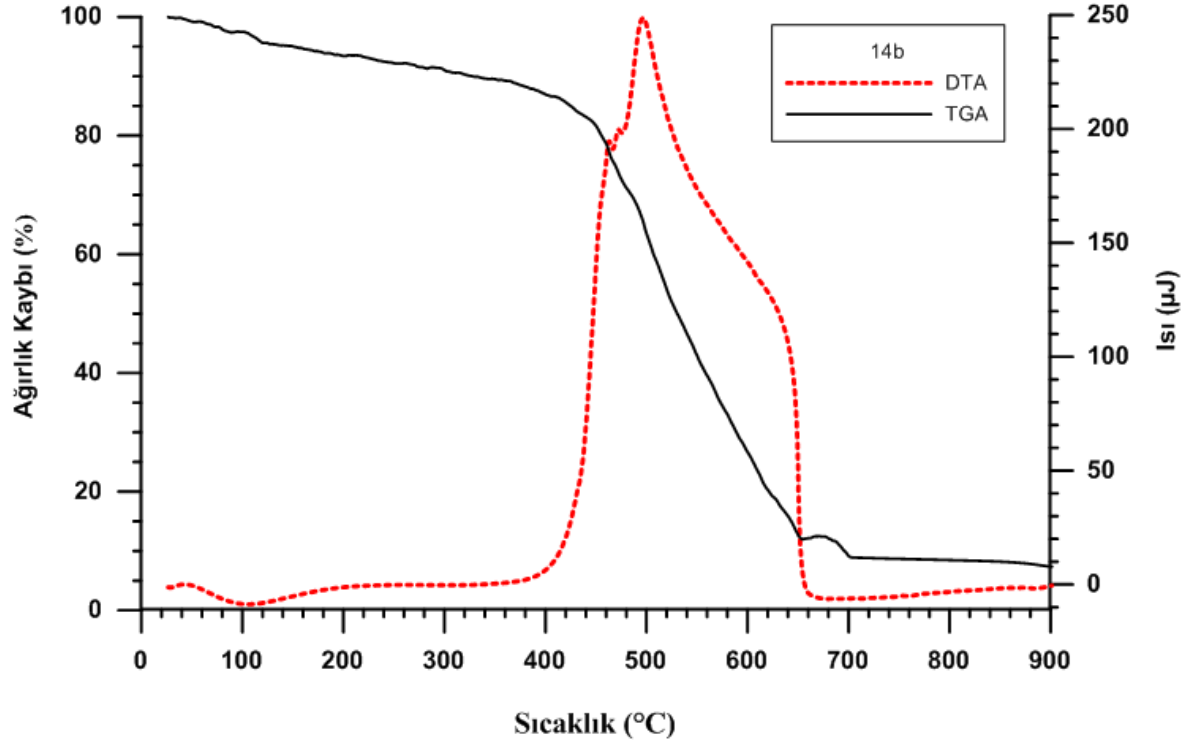
Ek-40b. (12e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



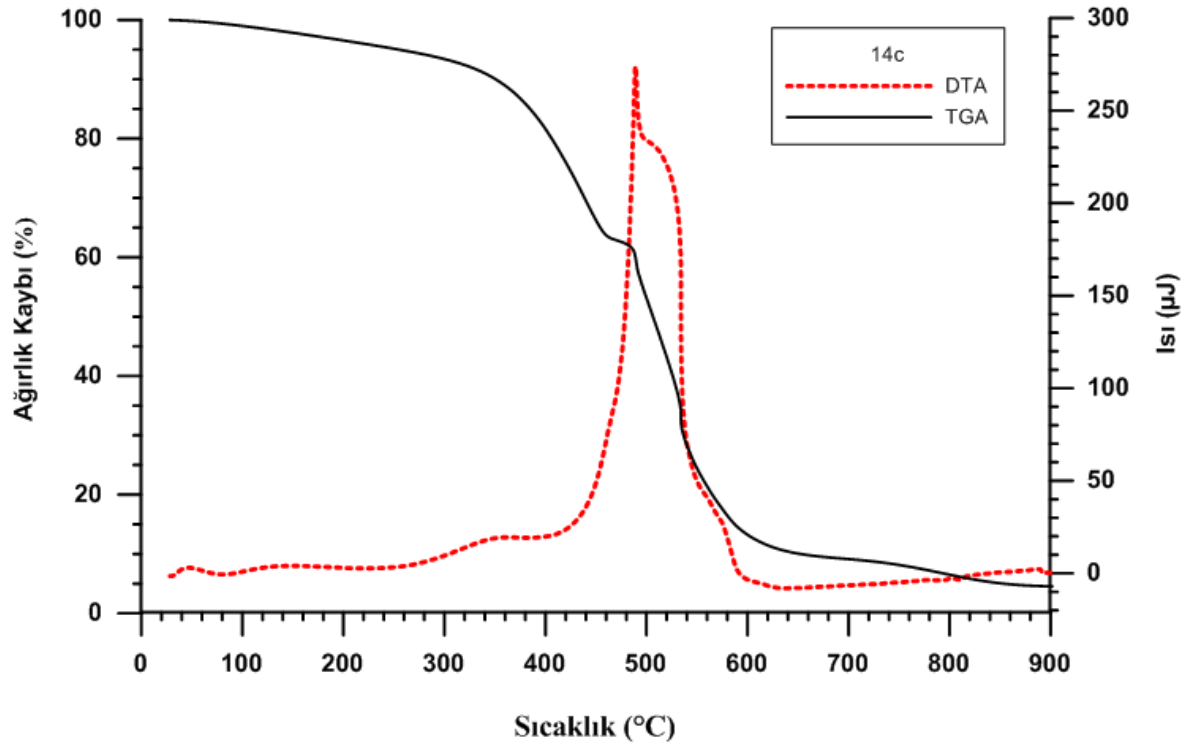
Ek-41a. (14) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



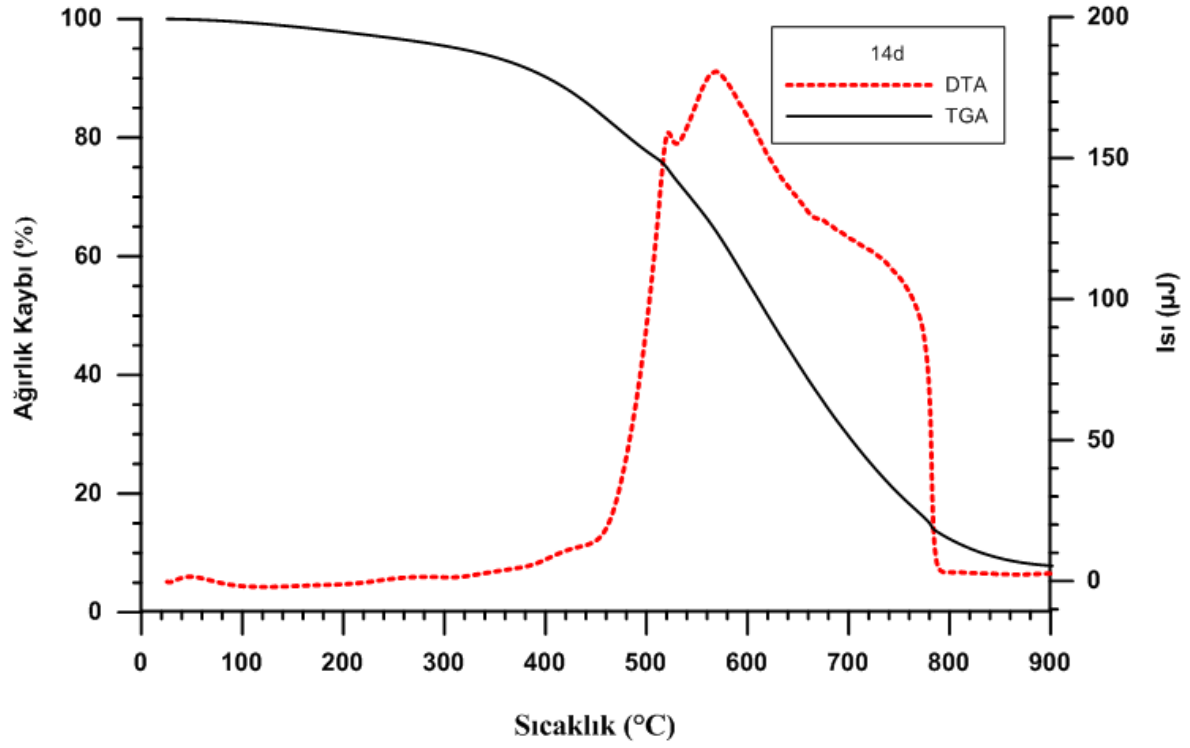
Ek-41b. (14a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



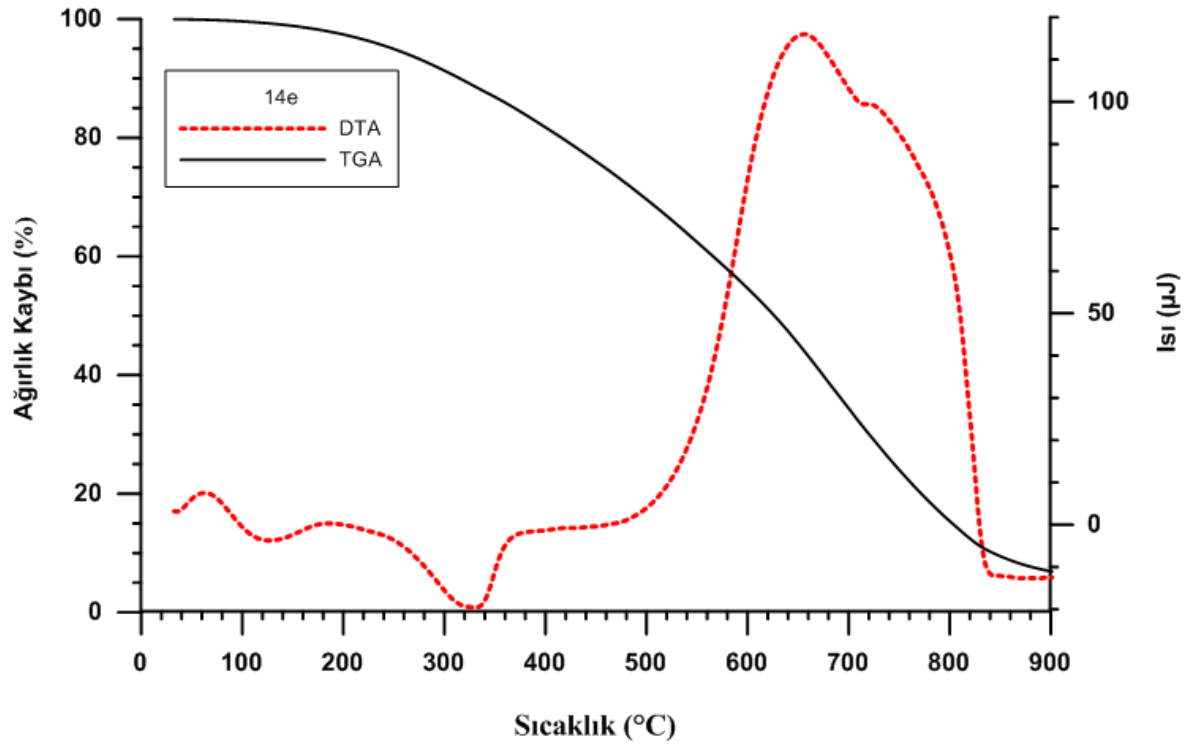
Ek-42a. (14b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



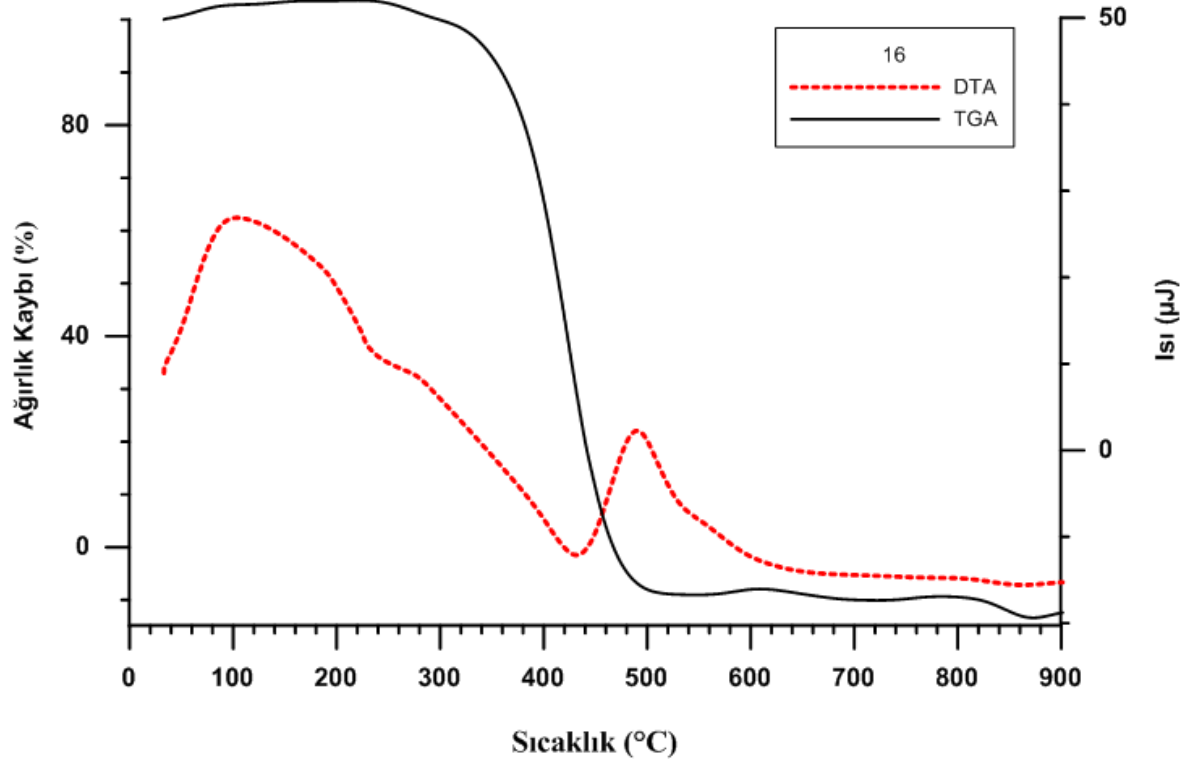
Ek-42b. (14c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



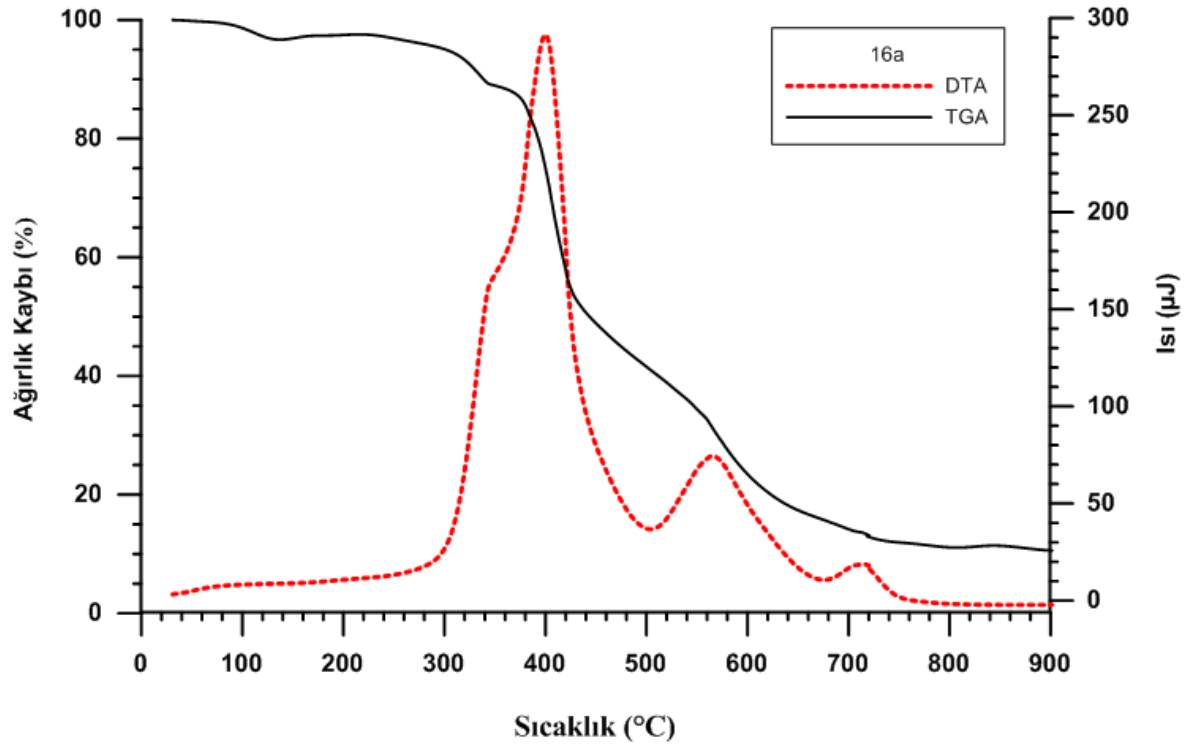
Ek-43a. (14d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



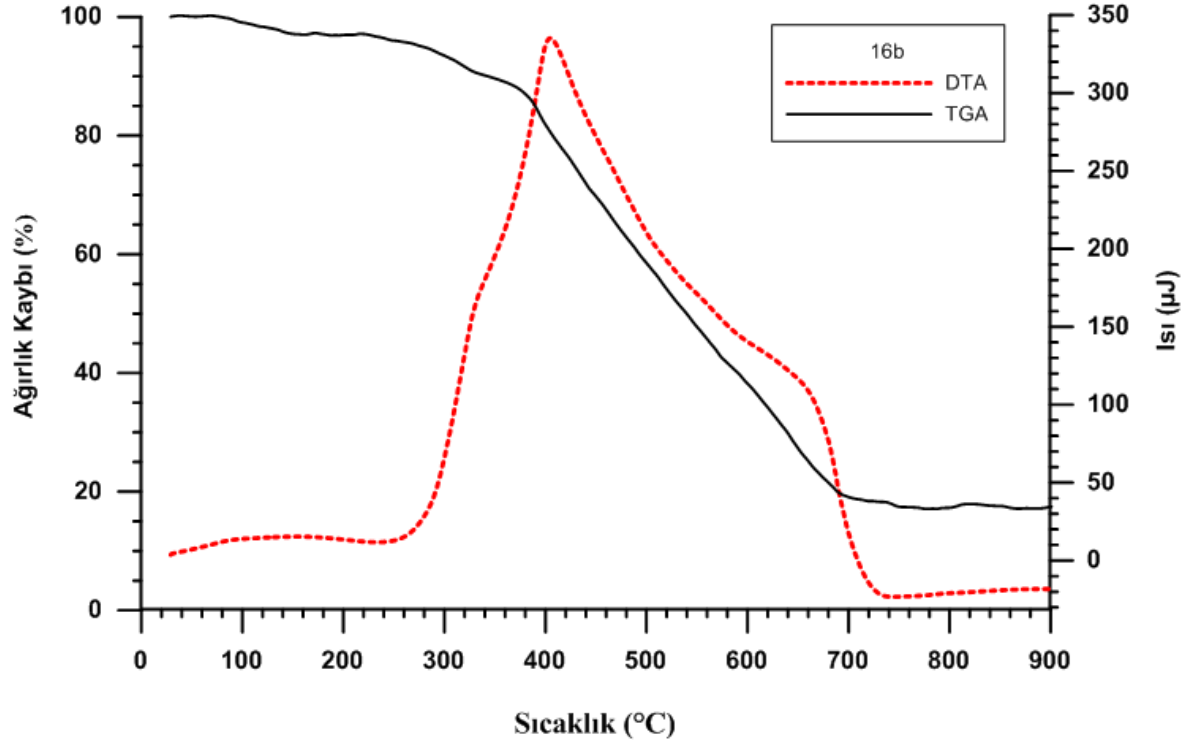
Ek-43b. (14e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



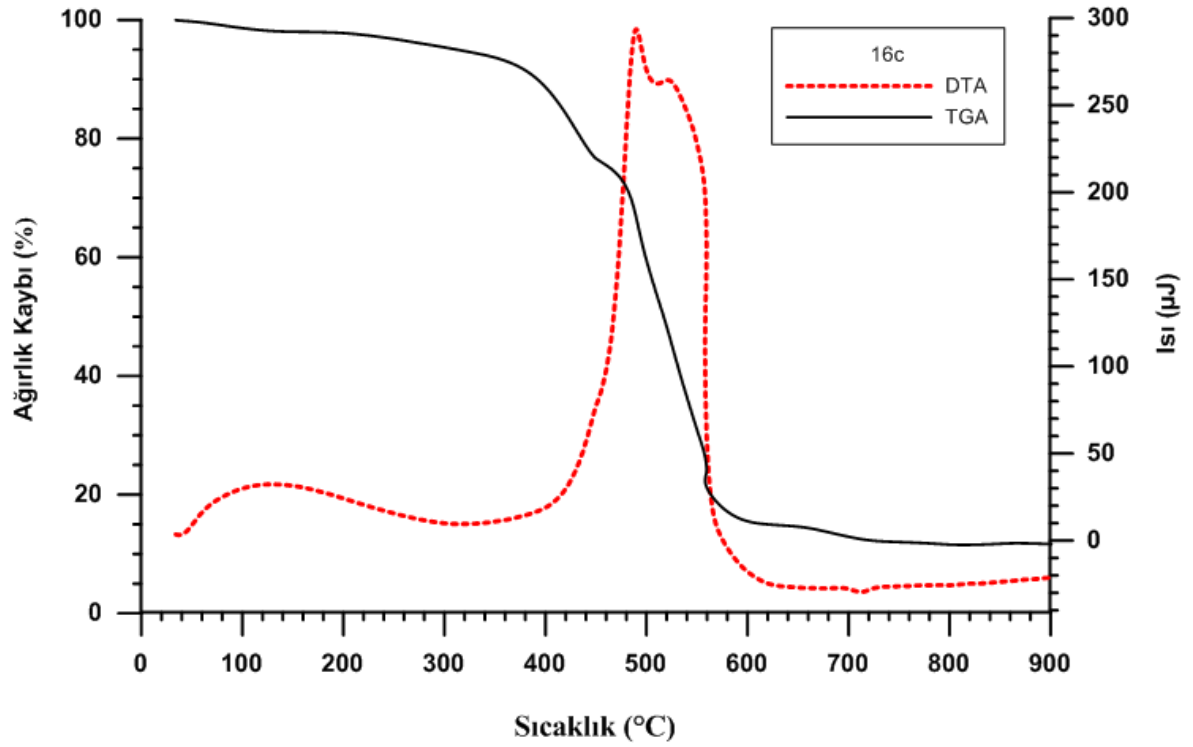
Ek-44a. (16) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



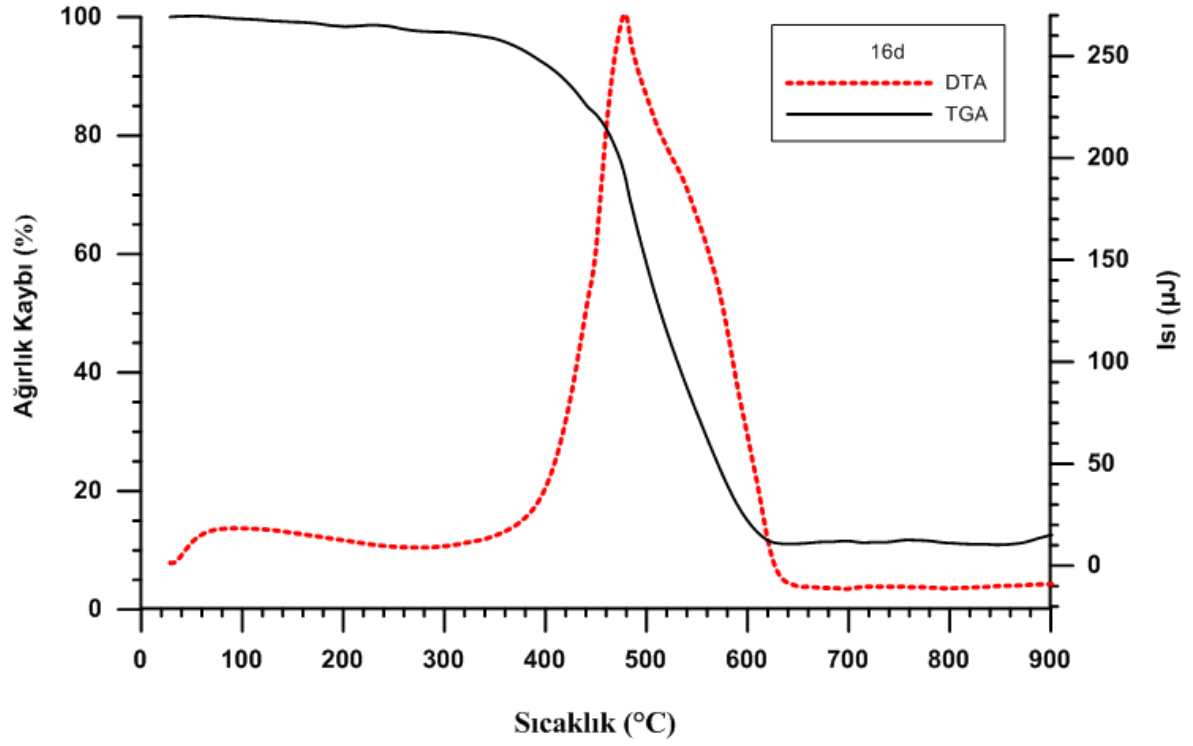
Ek-44b. (16a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



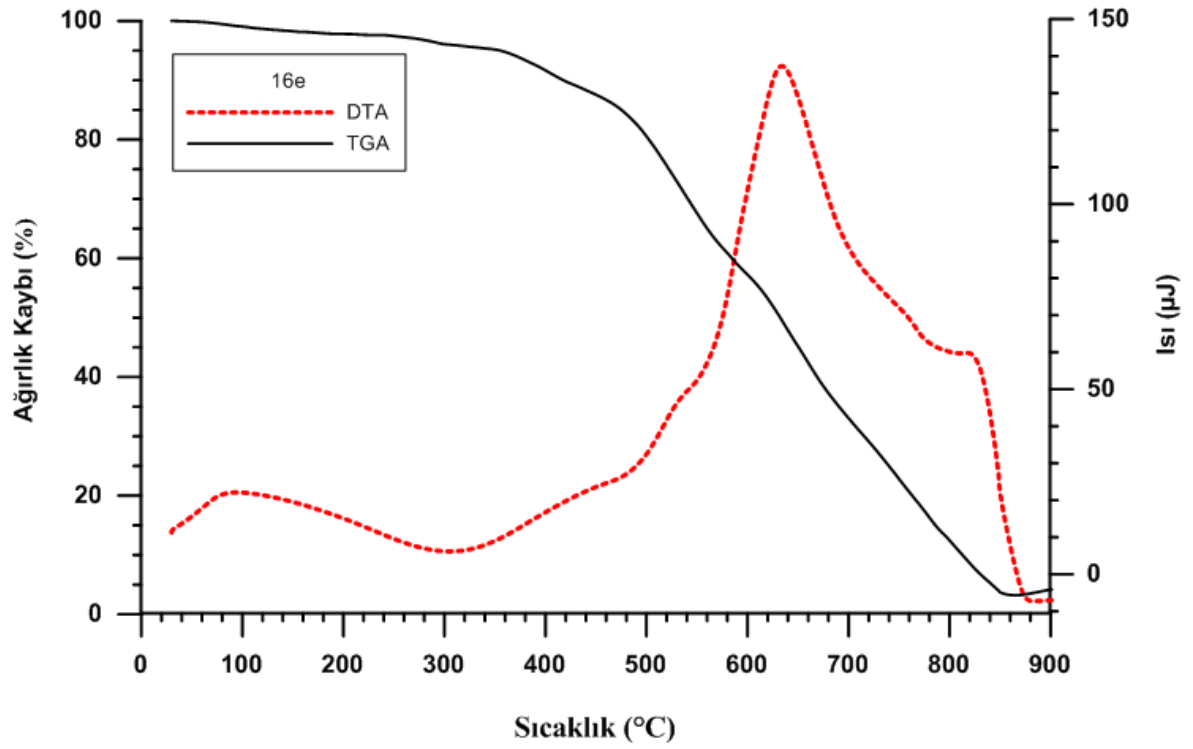
Ek-45a. (16b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



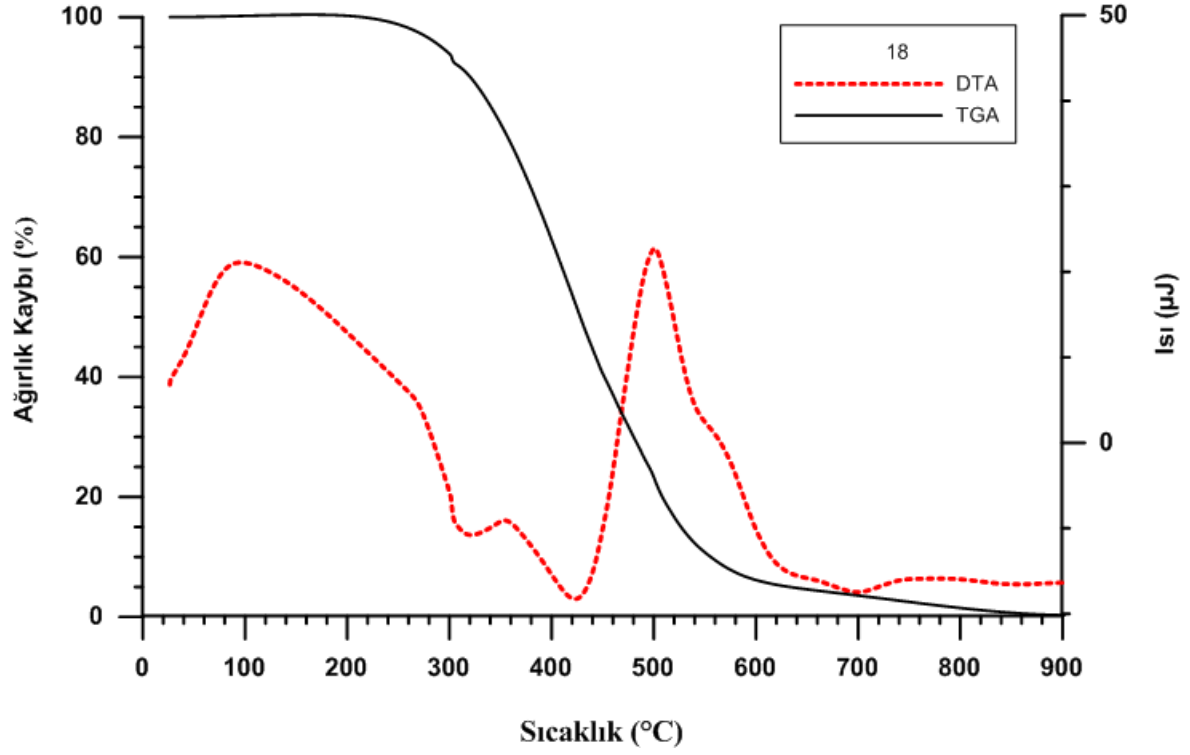
Ek-45b. (16c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



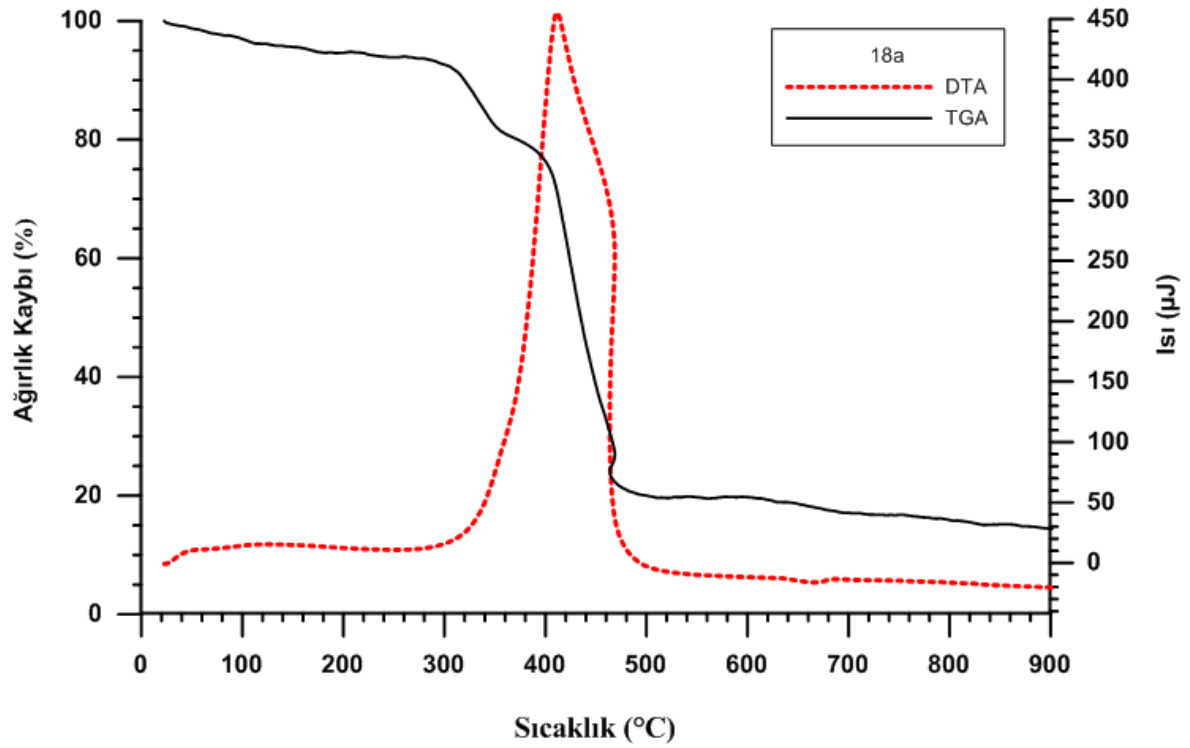
Ek-46a. (16d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



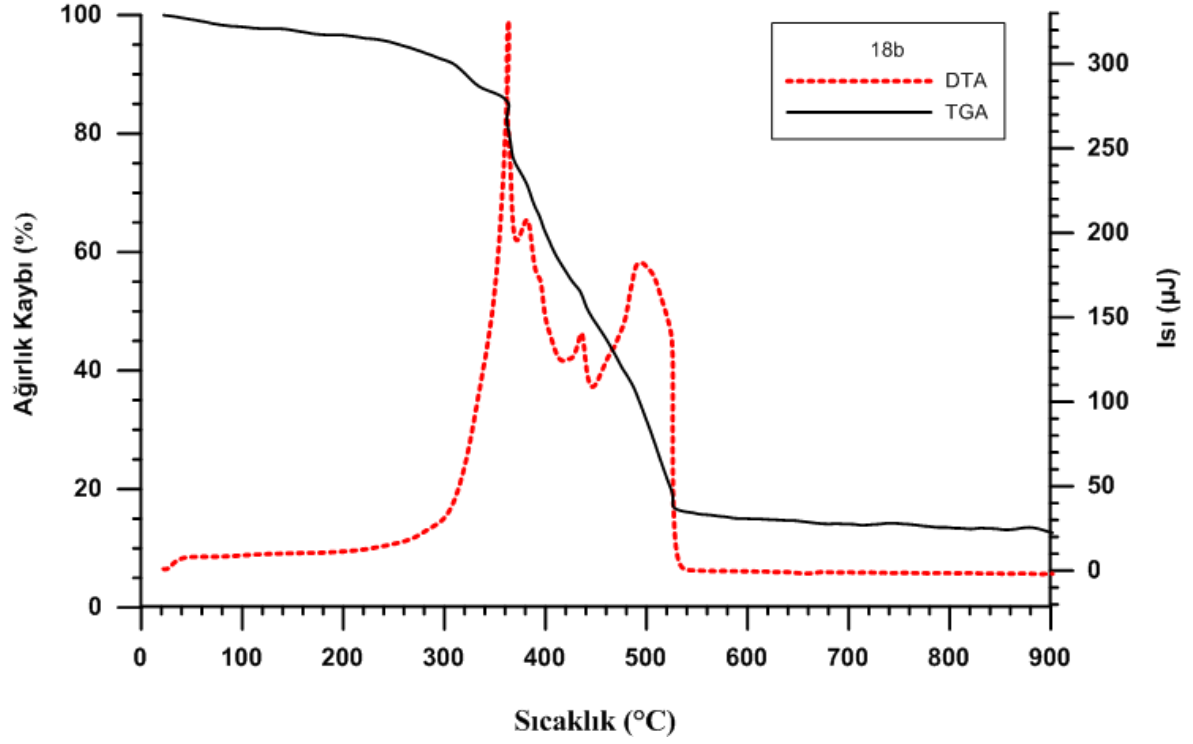
Ek-46b. (16e) bileşiminin TGA ve DTA termogramları



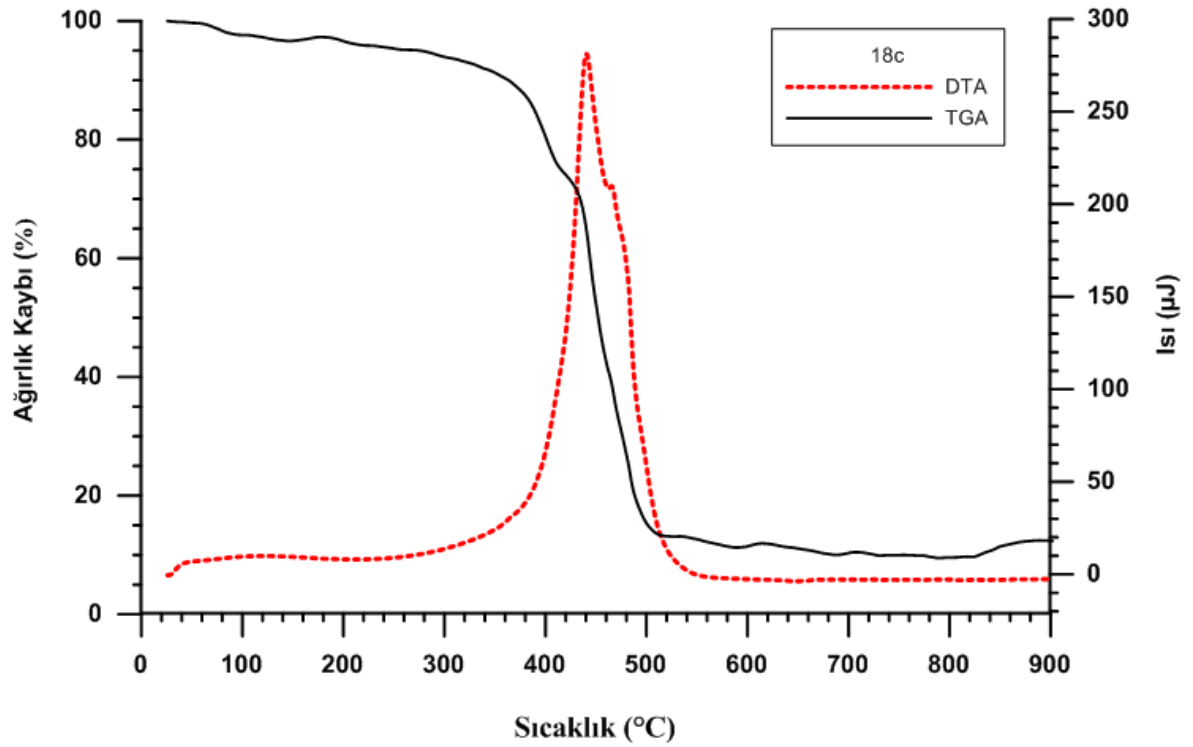
Ek-47a. (18) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



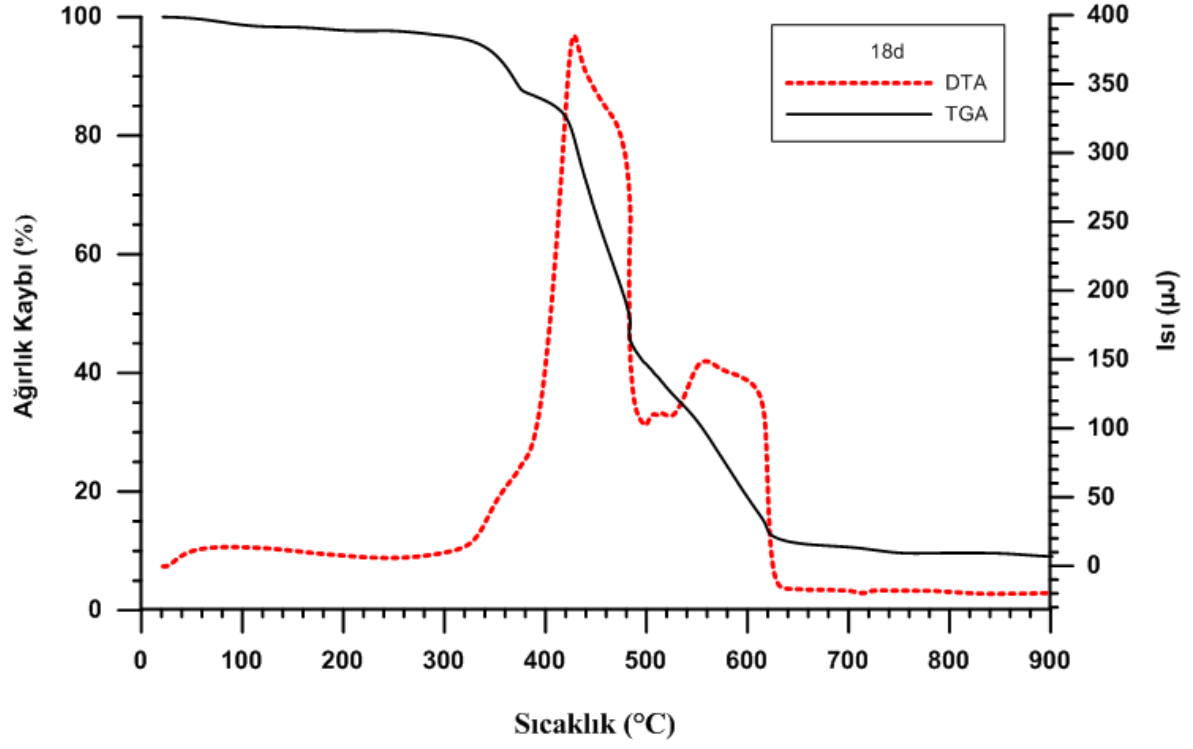
Ek-47b. (18a) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



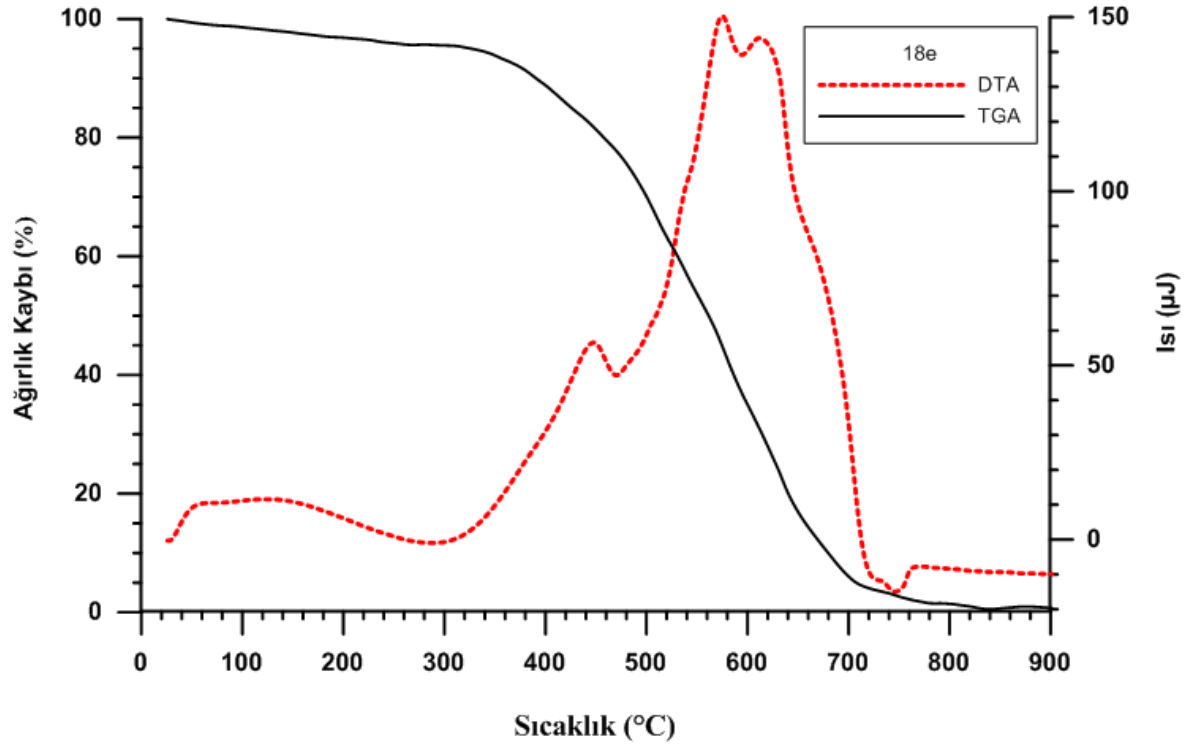
Ek-48a. (18b) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



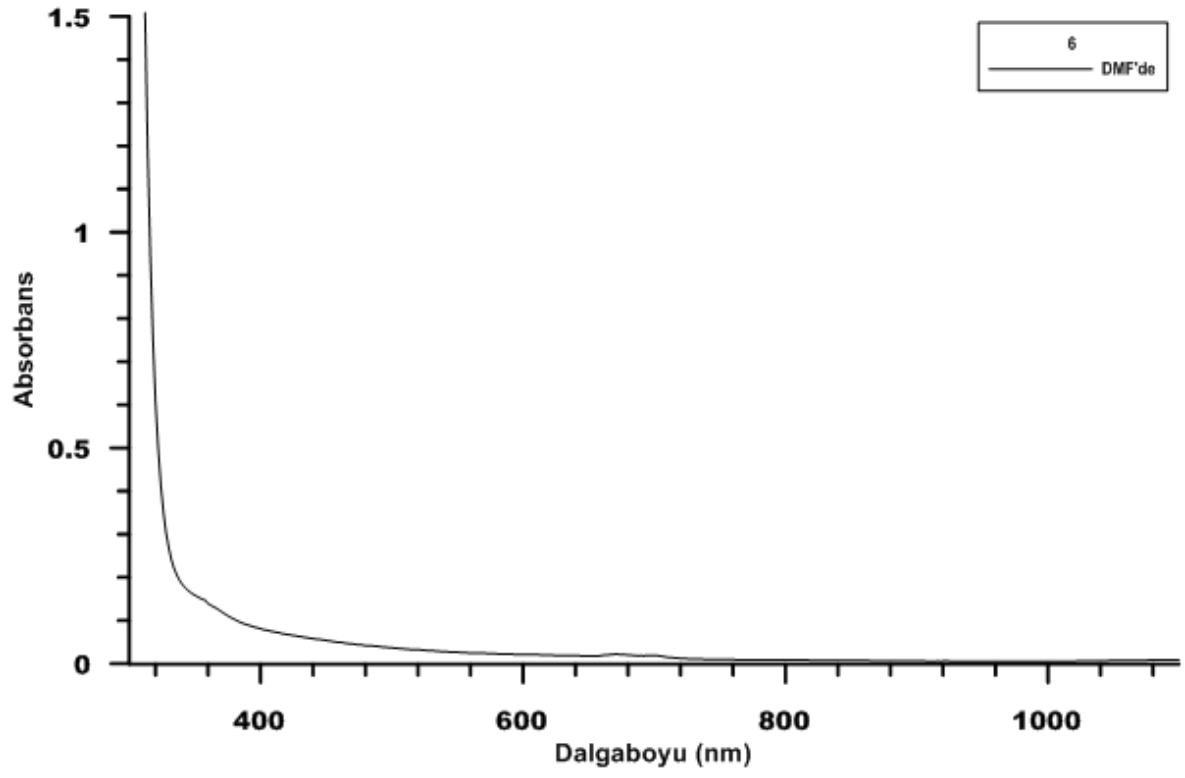
Ek-48b. (18c) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



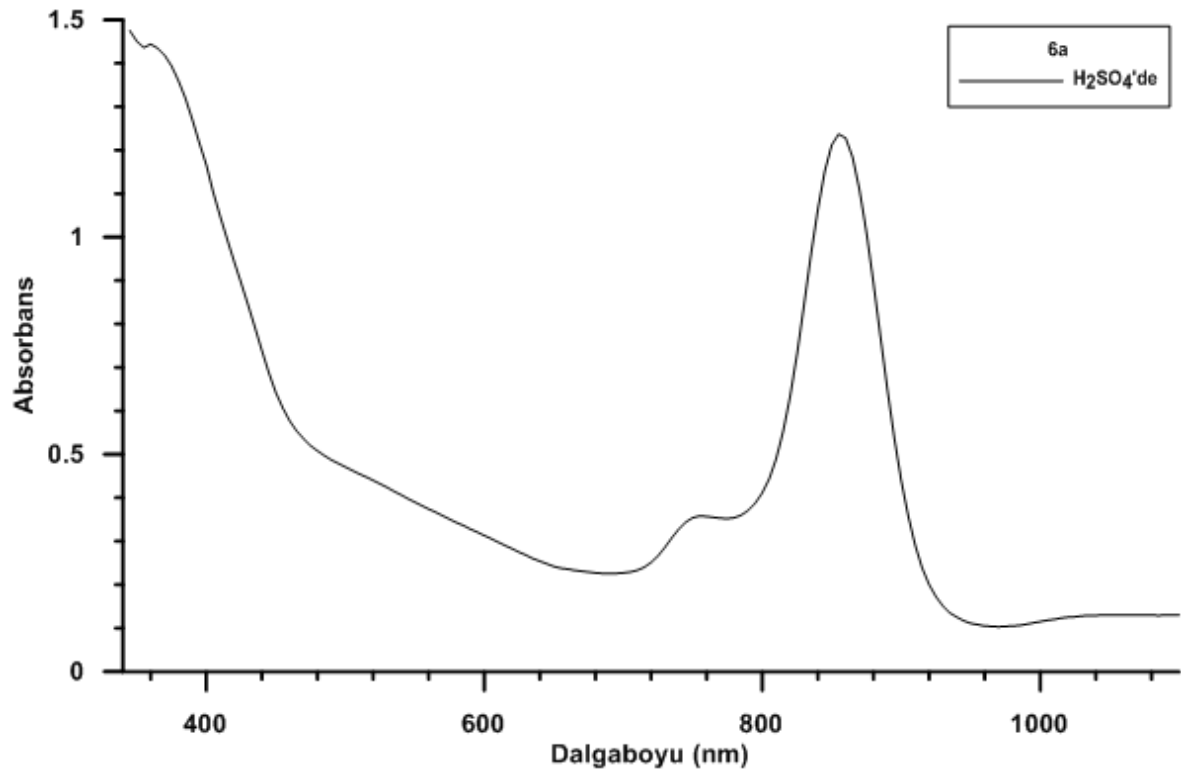
Ek-49a. (18d) kompleksinin TGA ve DTA termogramları



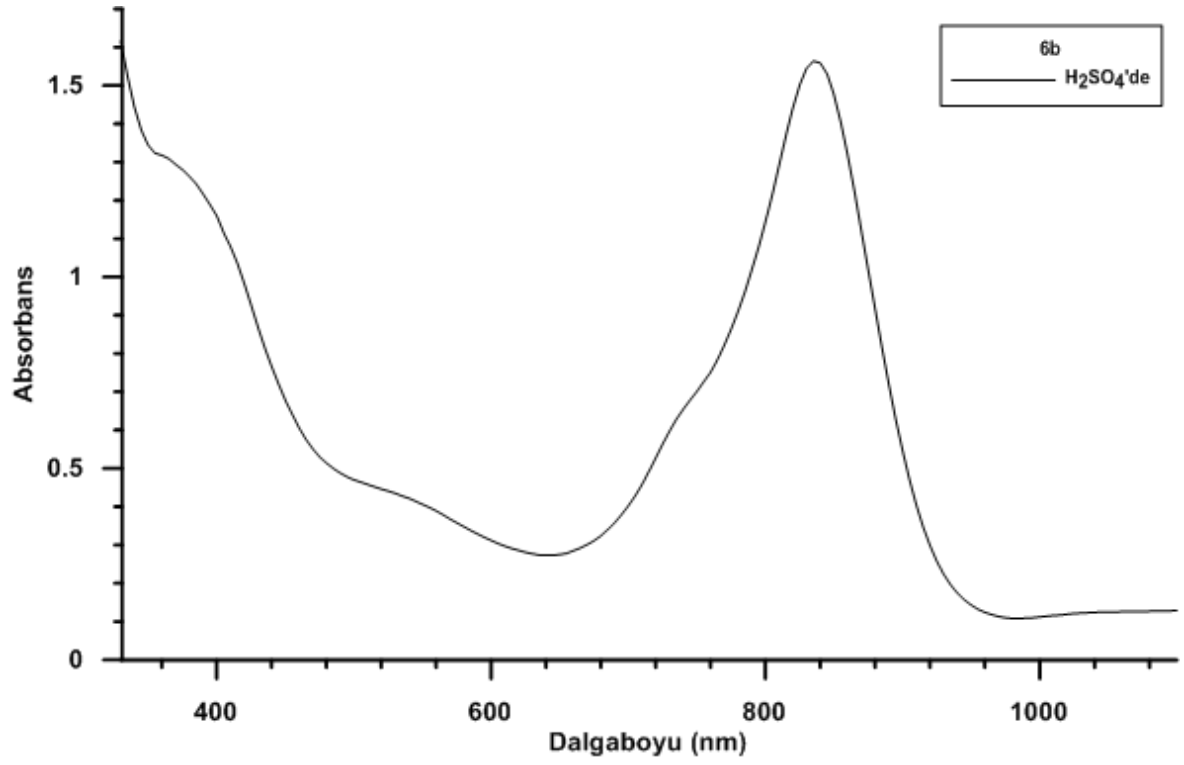
Ek-49b. (18e) bileşiğinin TGA ve DTA termogramları



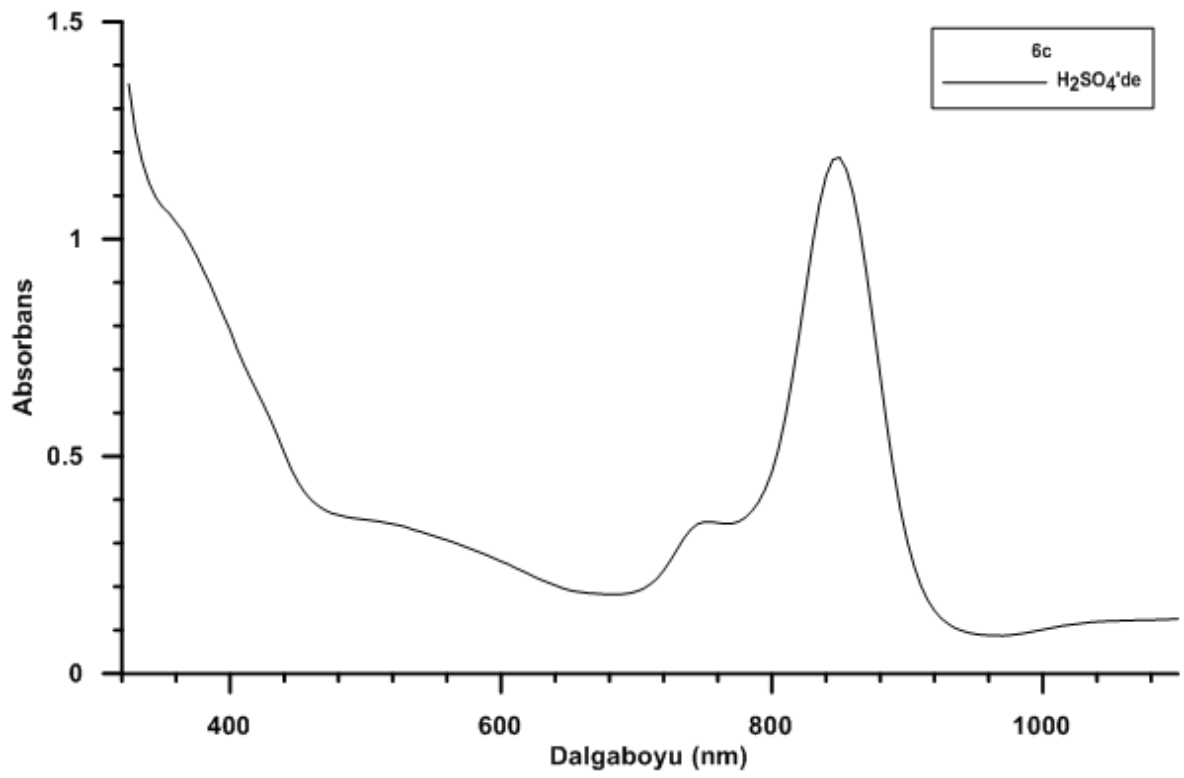
Ek-50a. (6) bileşğinin UV/görünür bölge spektrumu



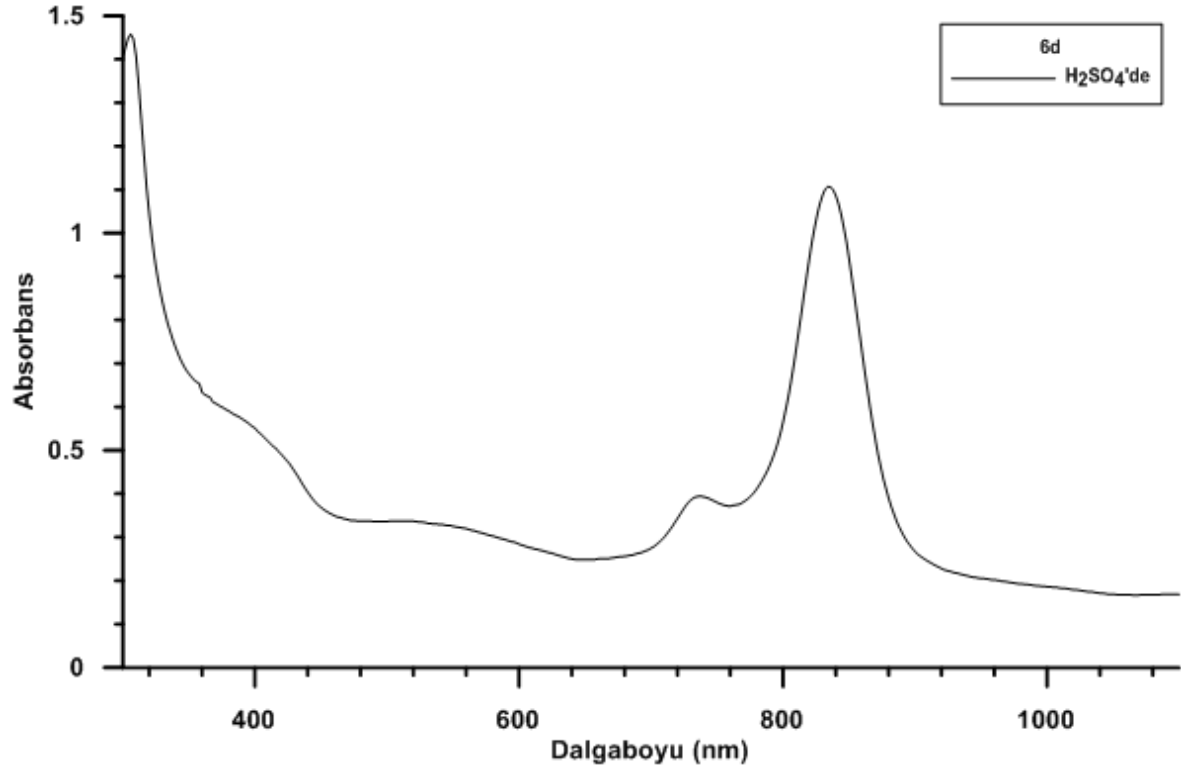
Ek-50b. (6a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



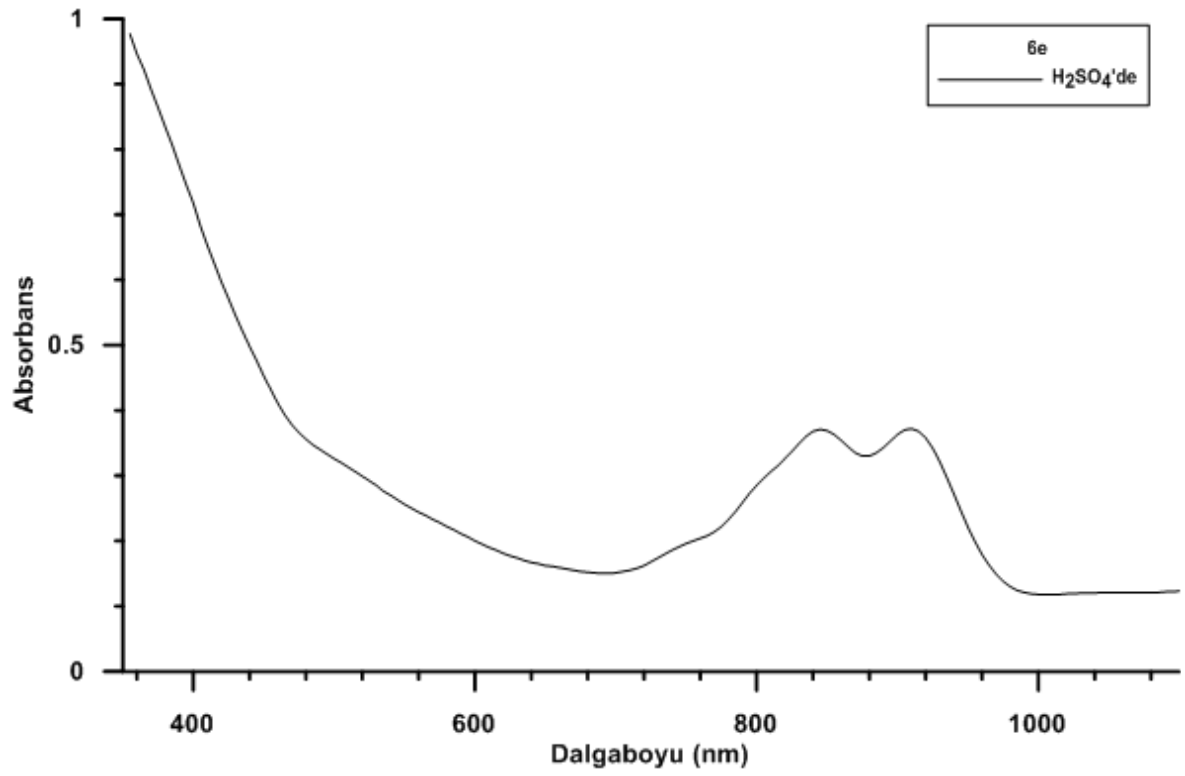
Ek-51a. (6b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



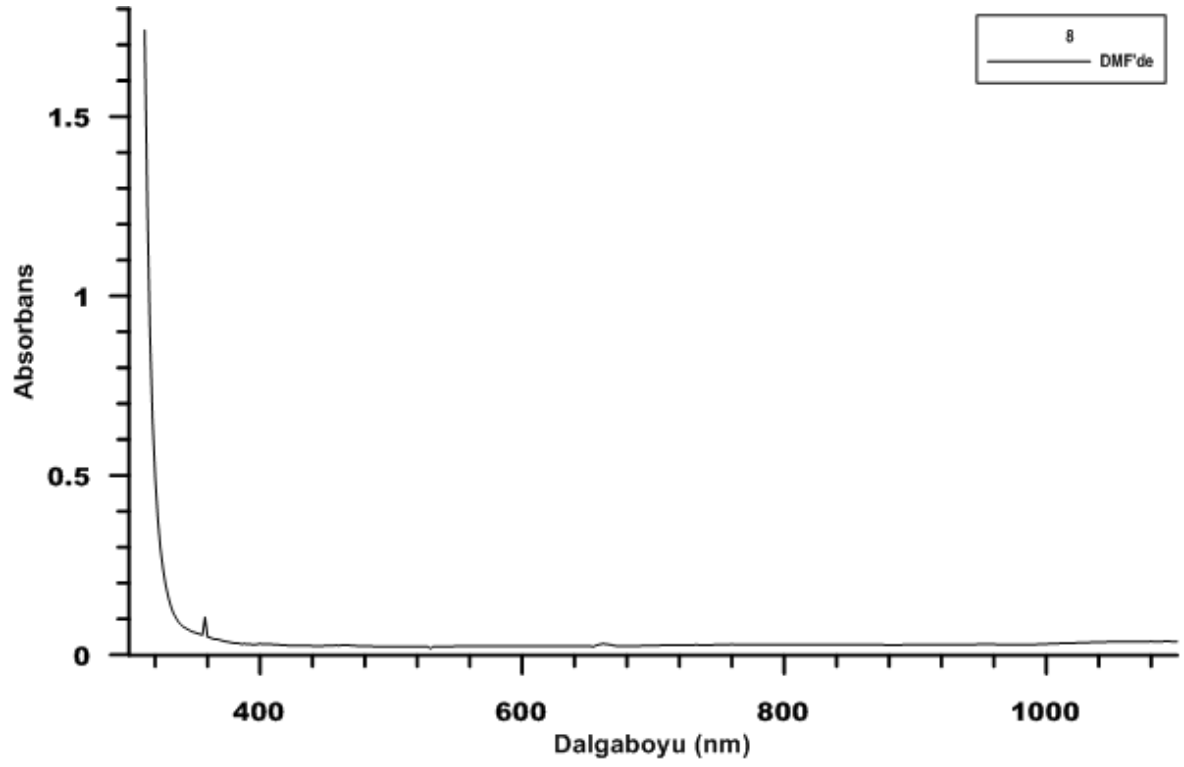
Ek-51b. (6c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



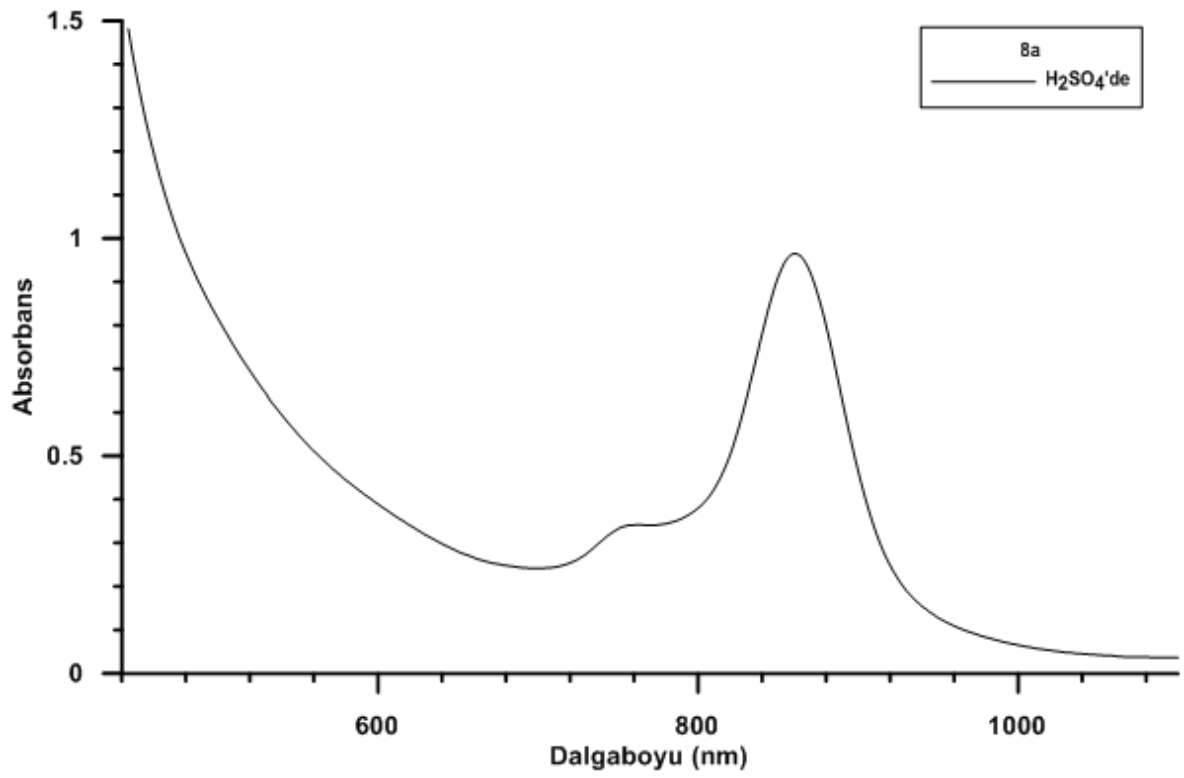
Ek-52a. (6d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



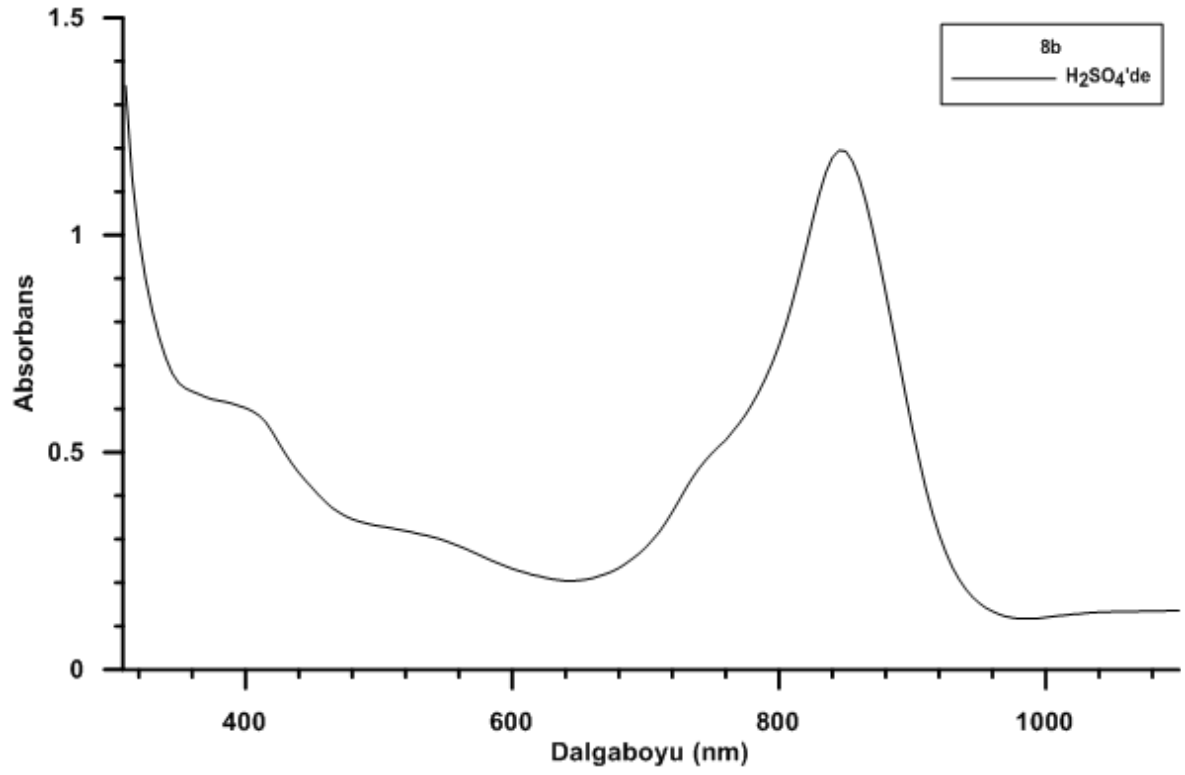
Ek-52b. (6e) bileşiğinin UV/görünür bölge spektrumu



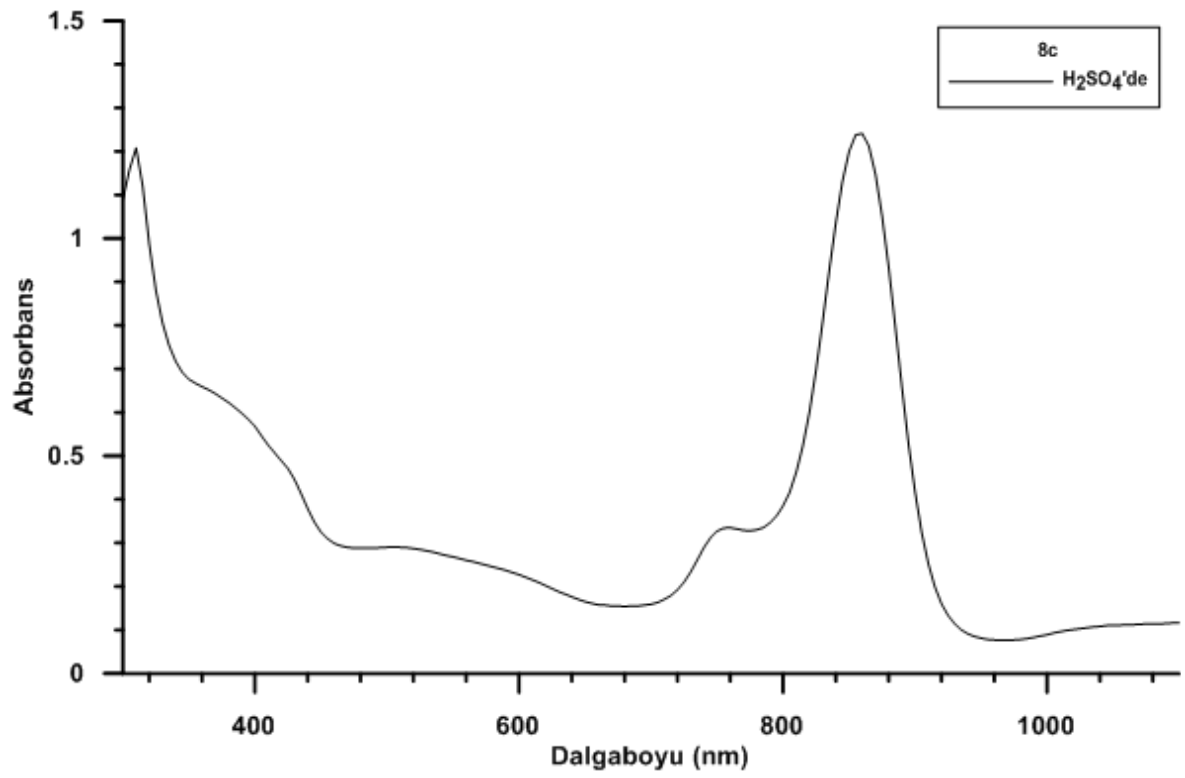
Ek-53a. (8) bileşğinin UV/görünür bölge spektrumu



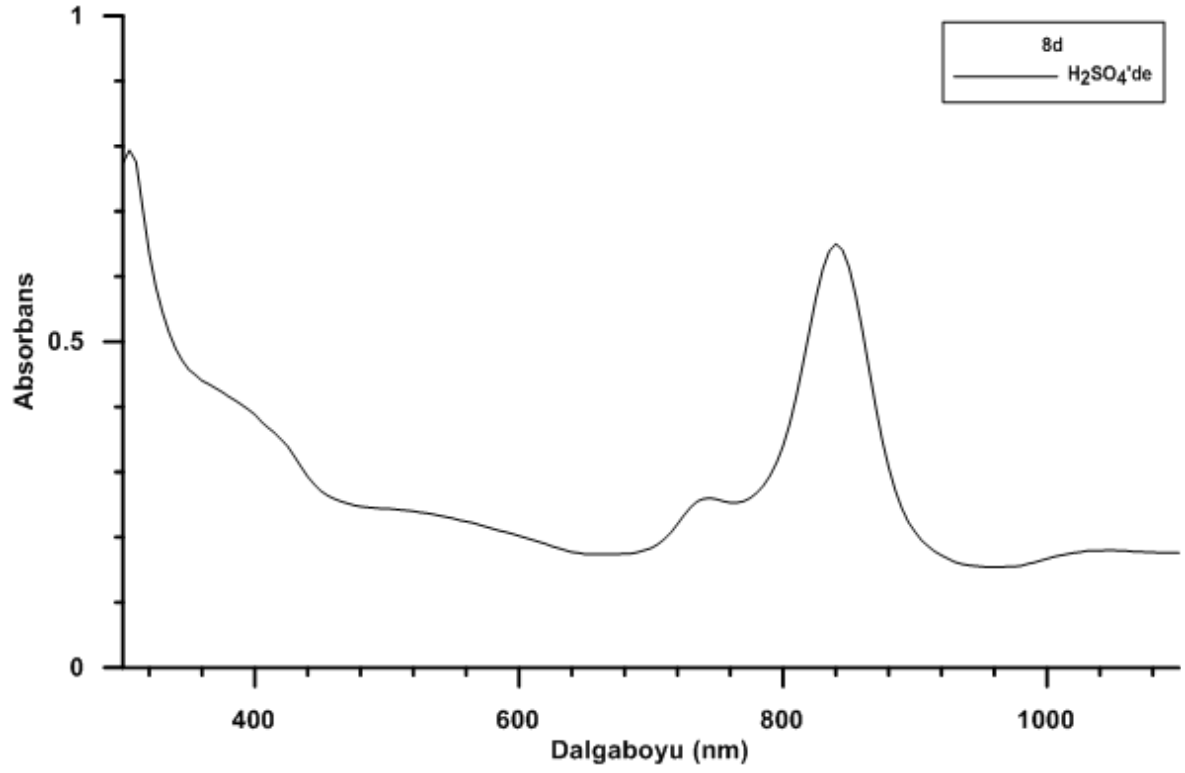
Ek-53b. (8a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



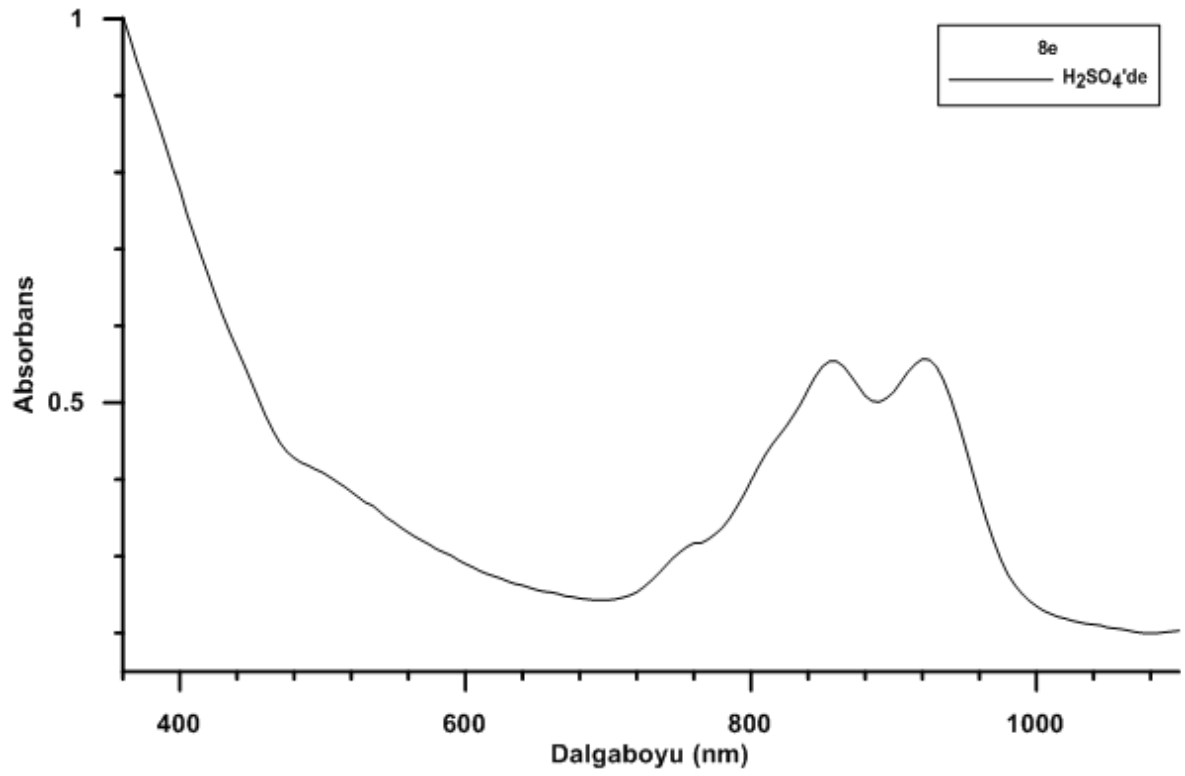
Ek-54a. (8b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



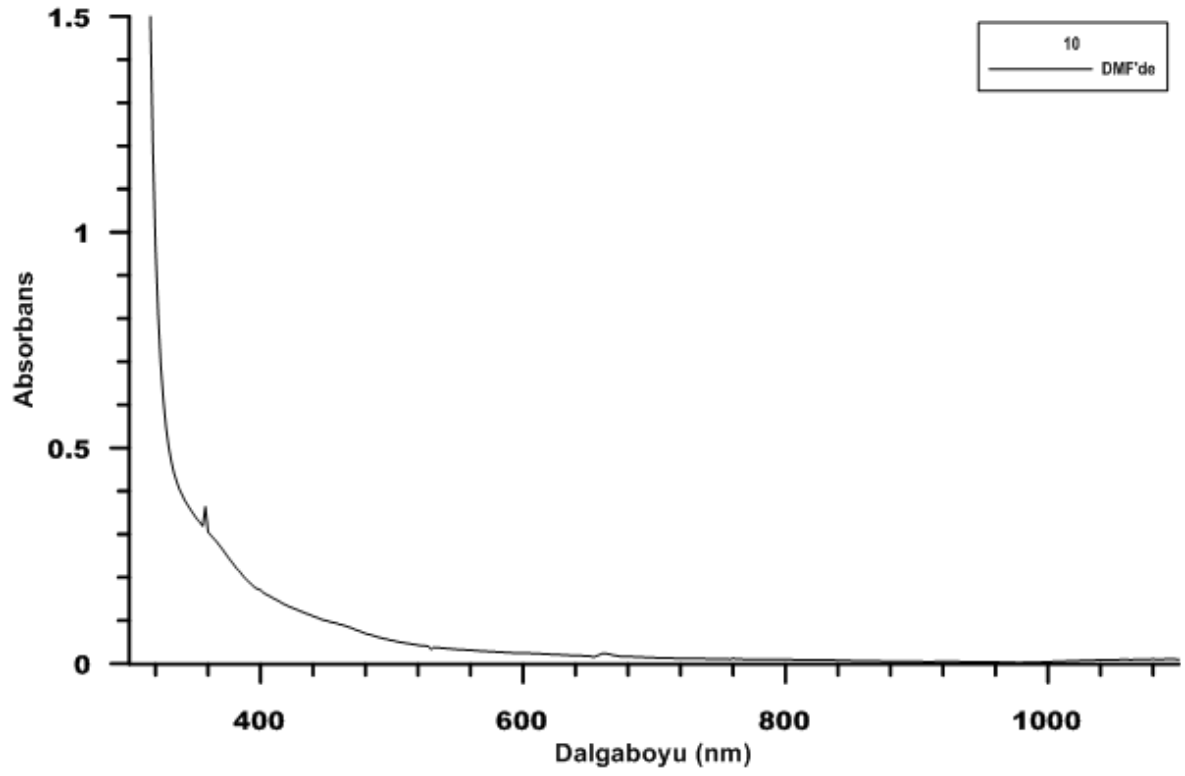
Ek-54b. (8c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



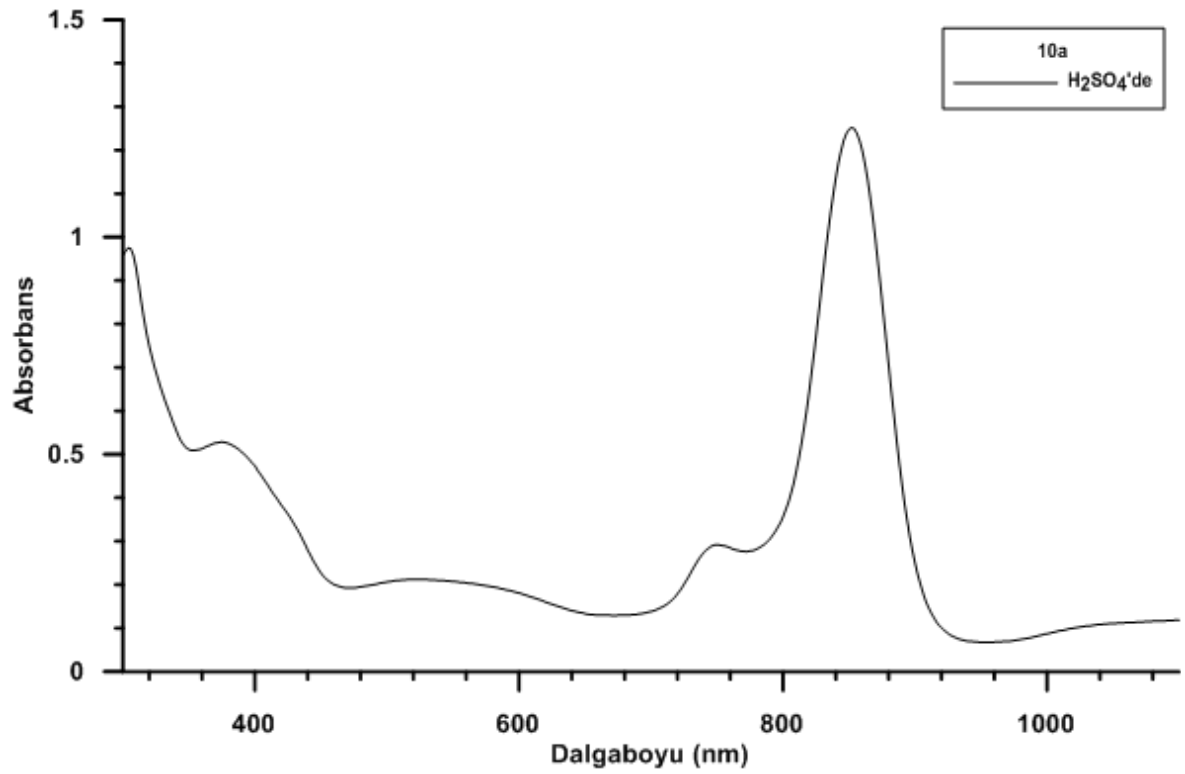
Ek-55a. (8d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



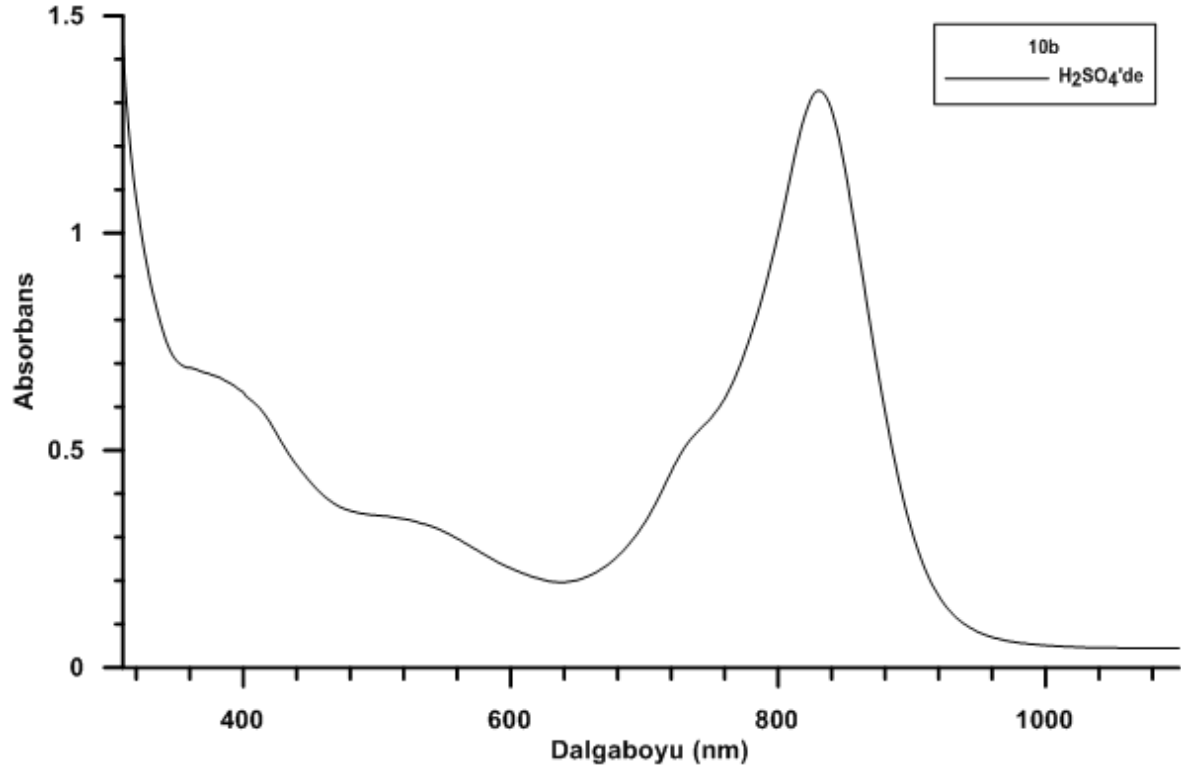
Ek-55b. (8e) bileşğinin UV/görünür bölge spektrumu



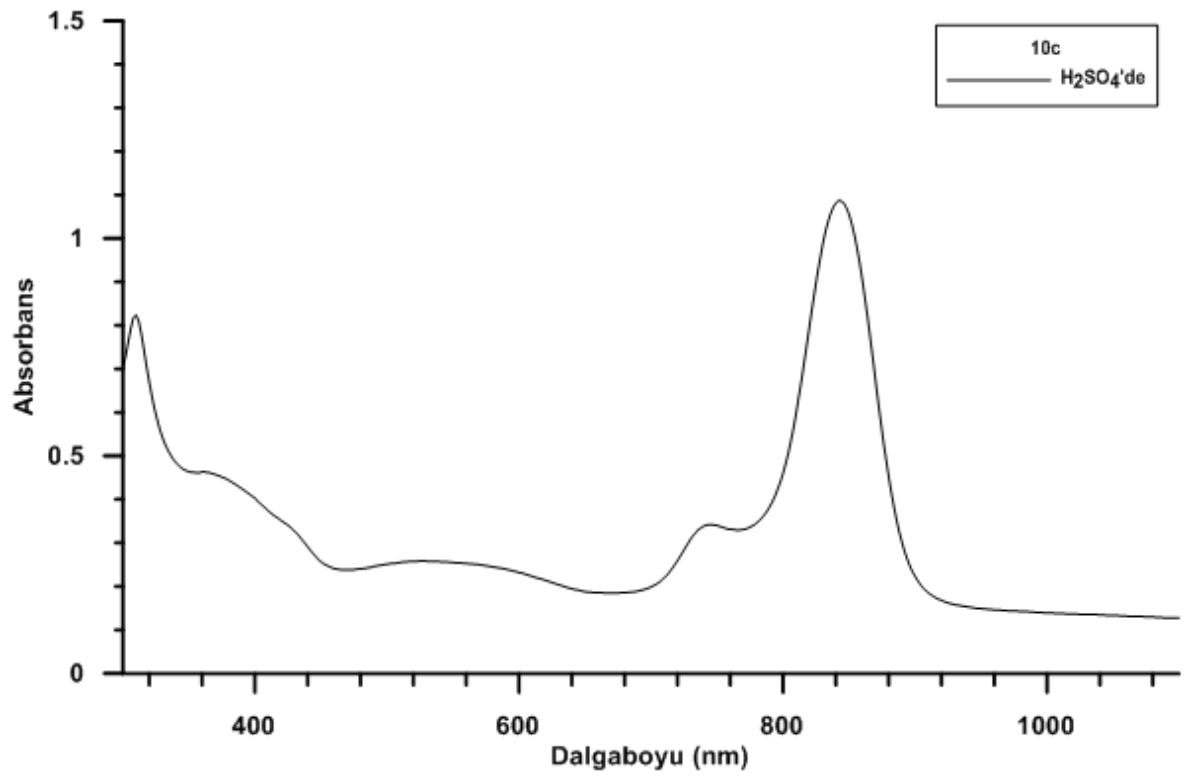
Ek-56a. (10) bileşiğinin UV/görünür bölge spektrumu



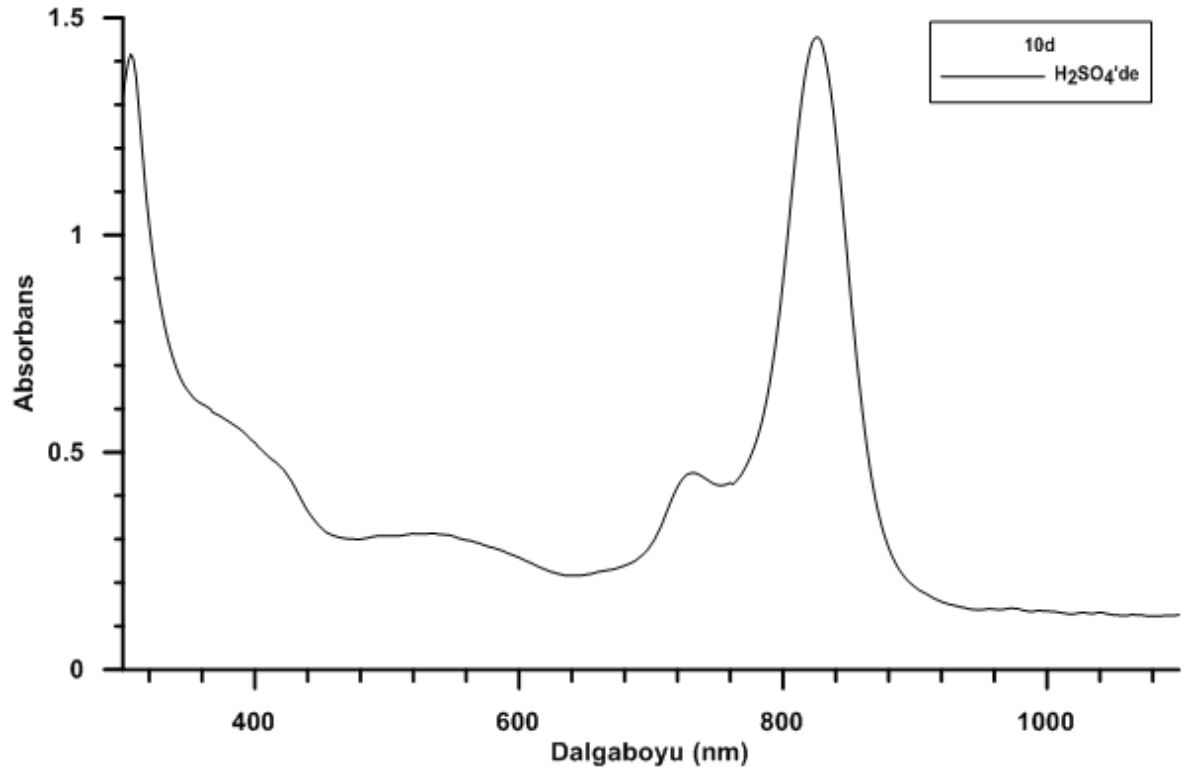
Ek-56b. (10a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



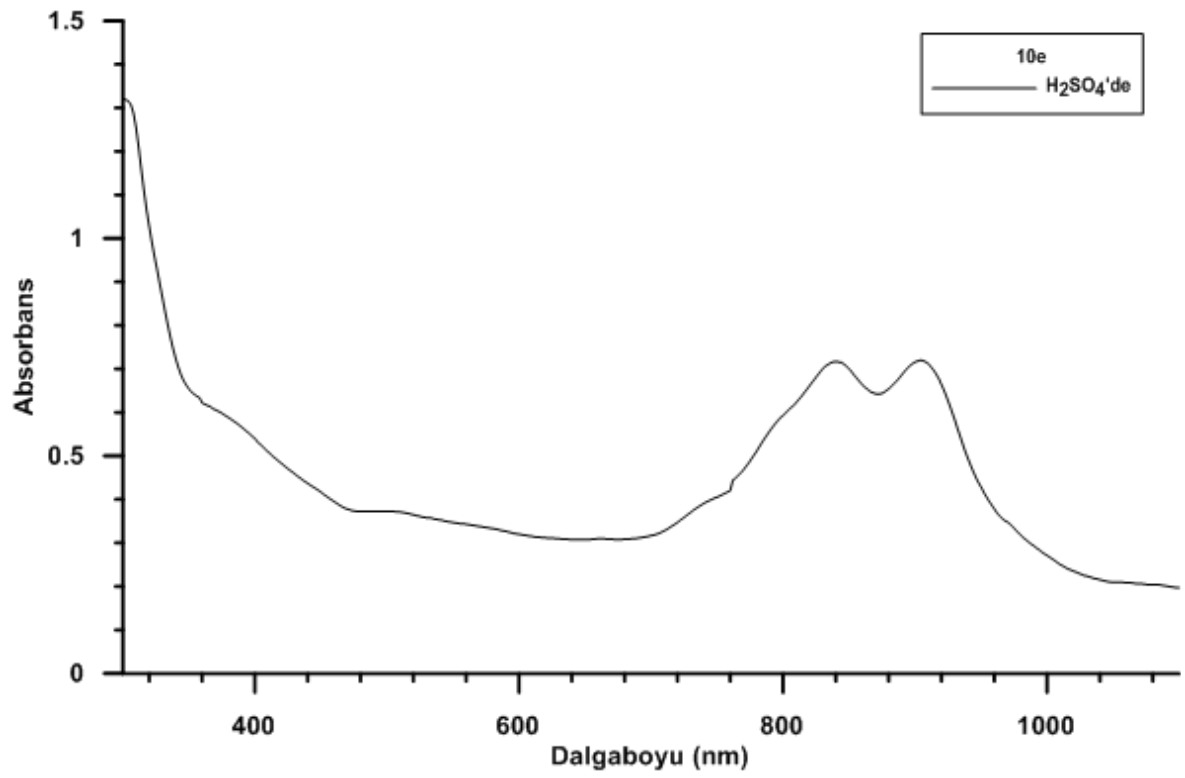
Ek-57a. (10b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



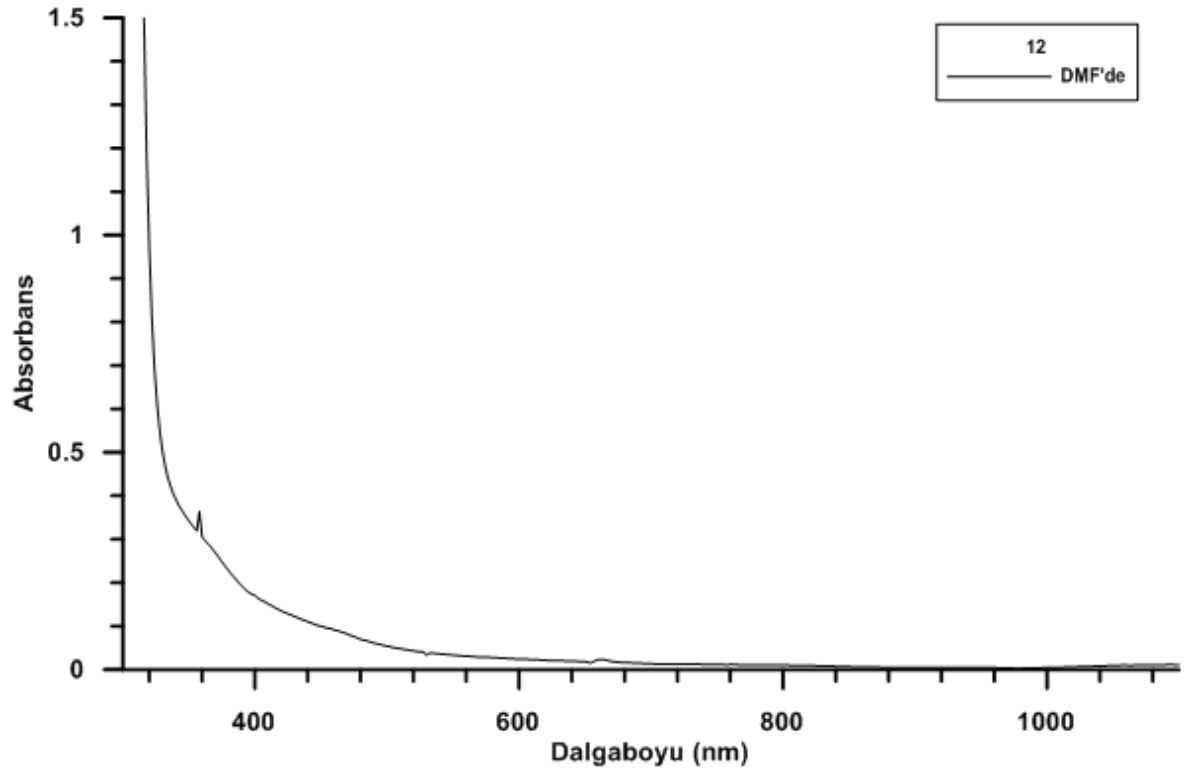
Ek-57b. (10c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



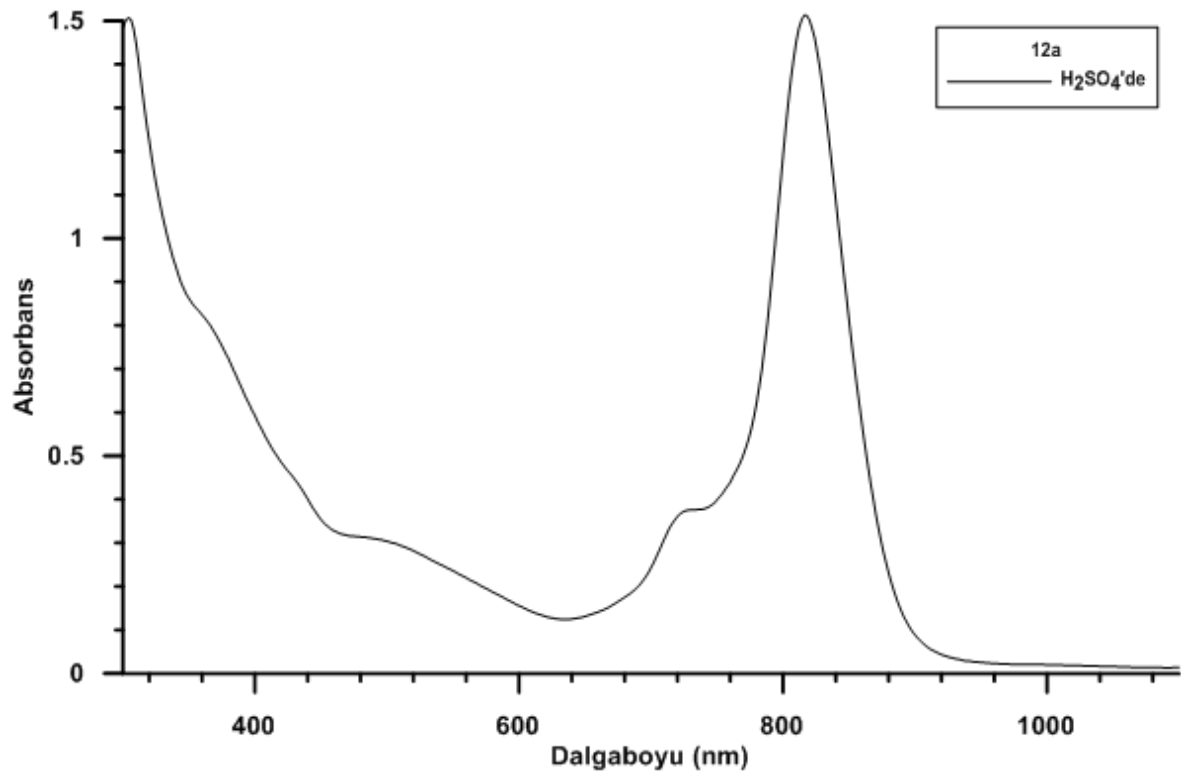
Ek-58a. (10d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



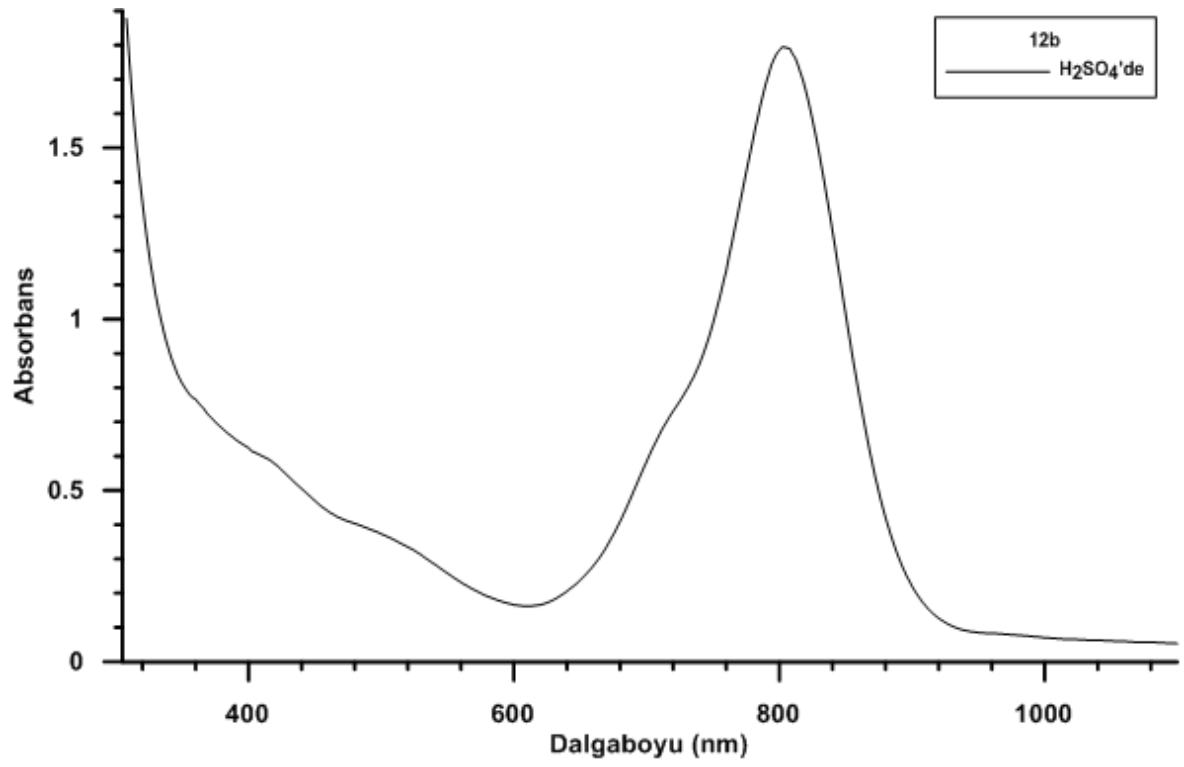
Ek-58b. (10e) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu



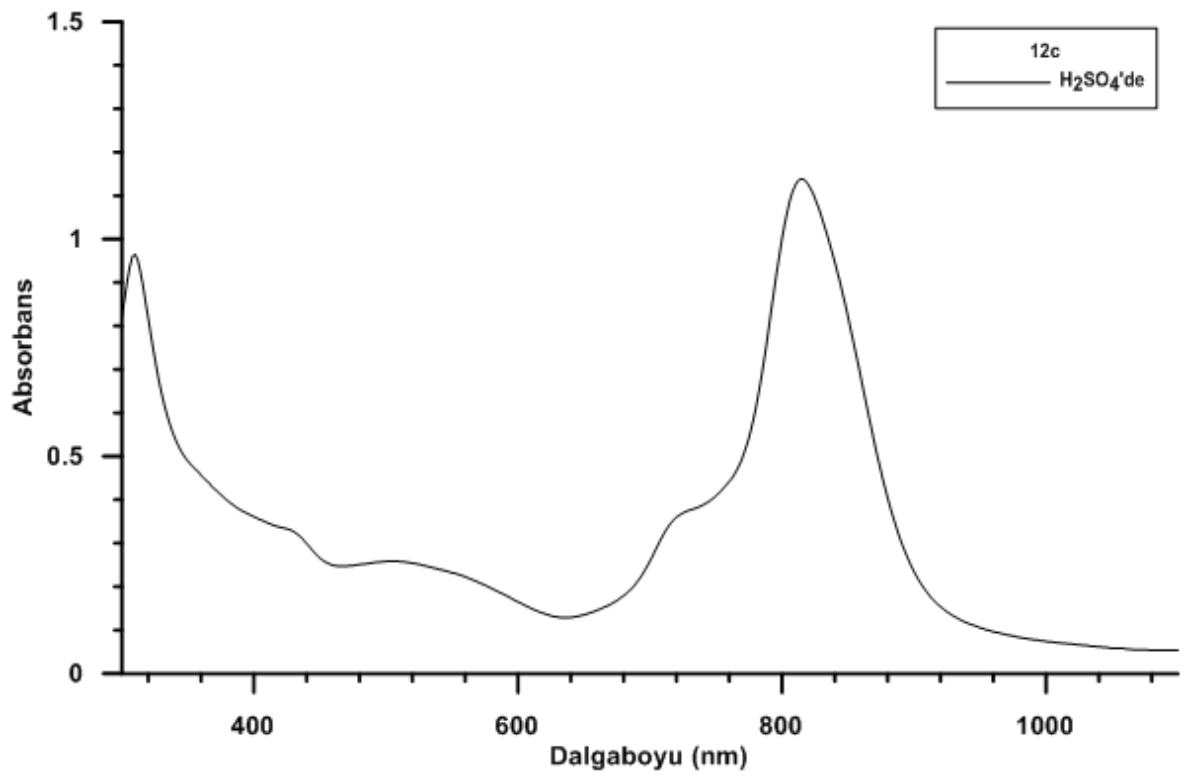
Ek-59a. (12) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu



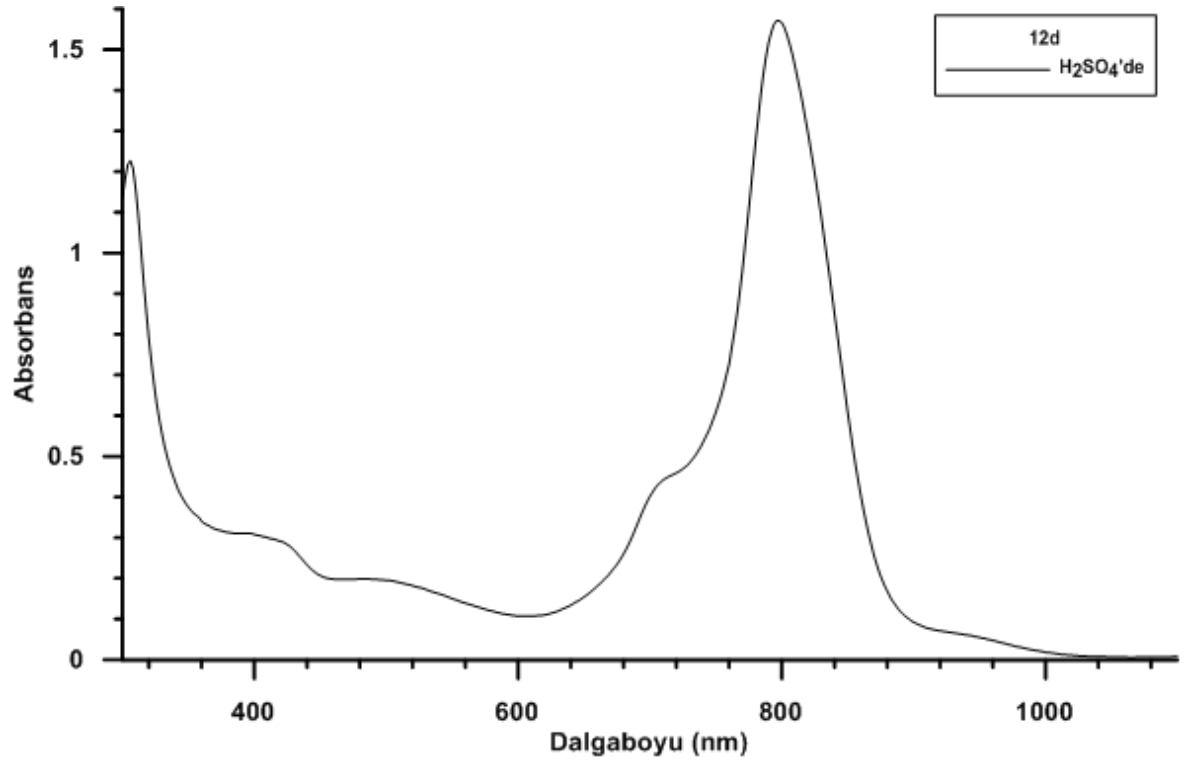
Ek-59b. (12a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



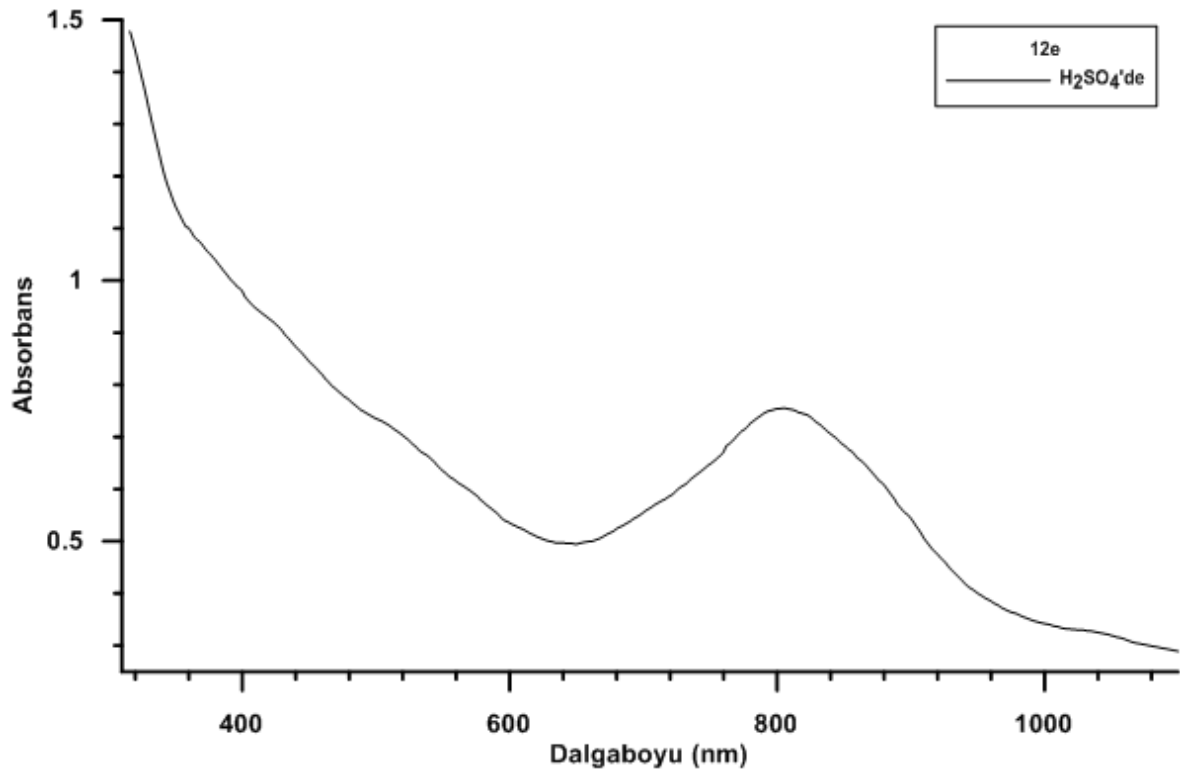
Ek-60a. (12b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



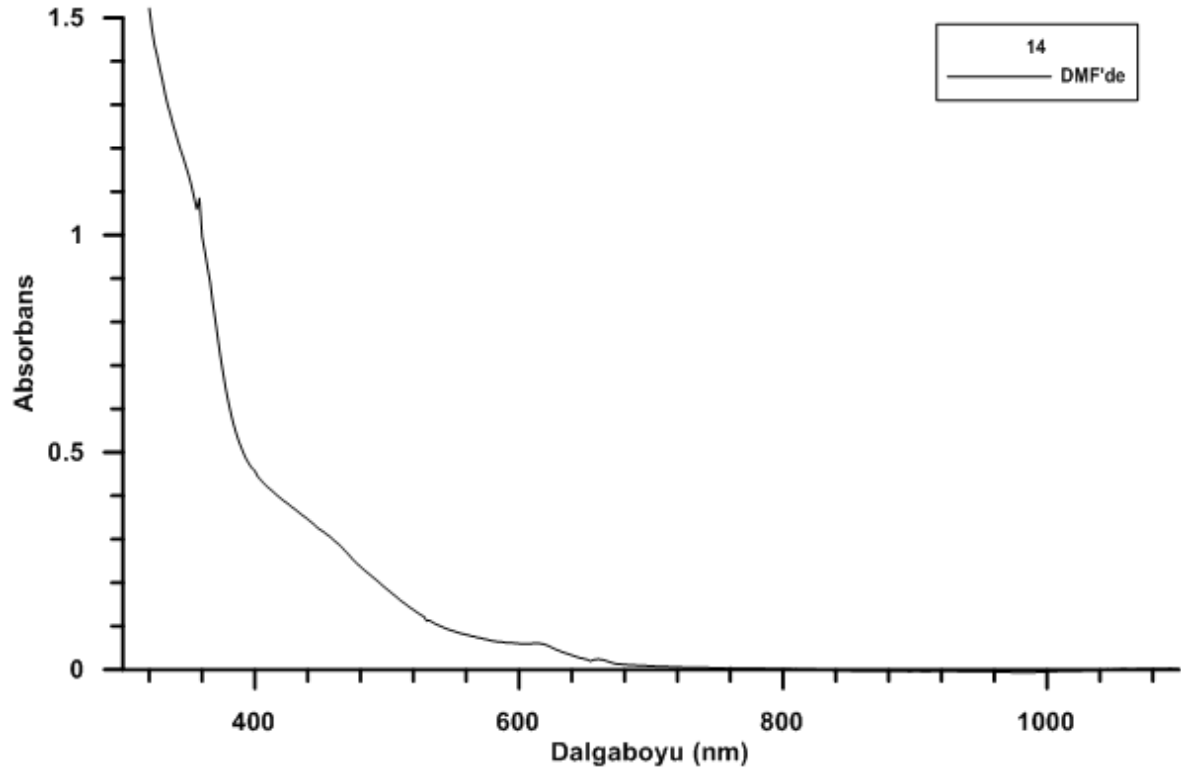
Ek-60b. (12c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



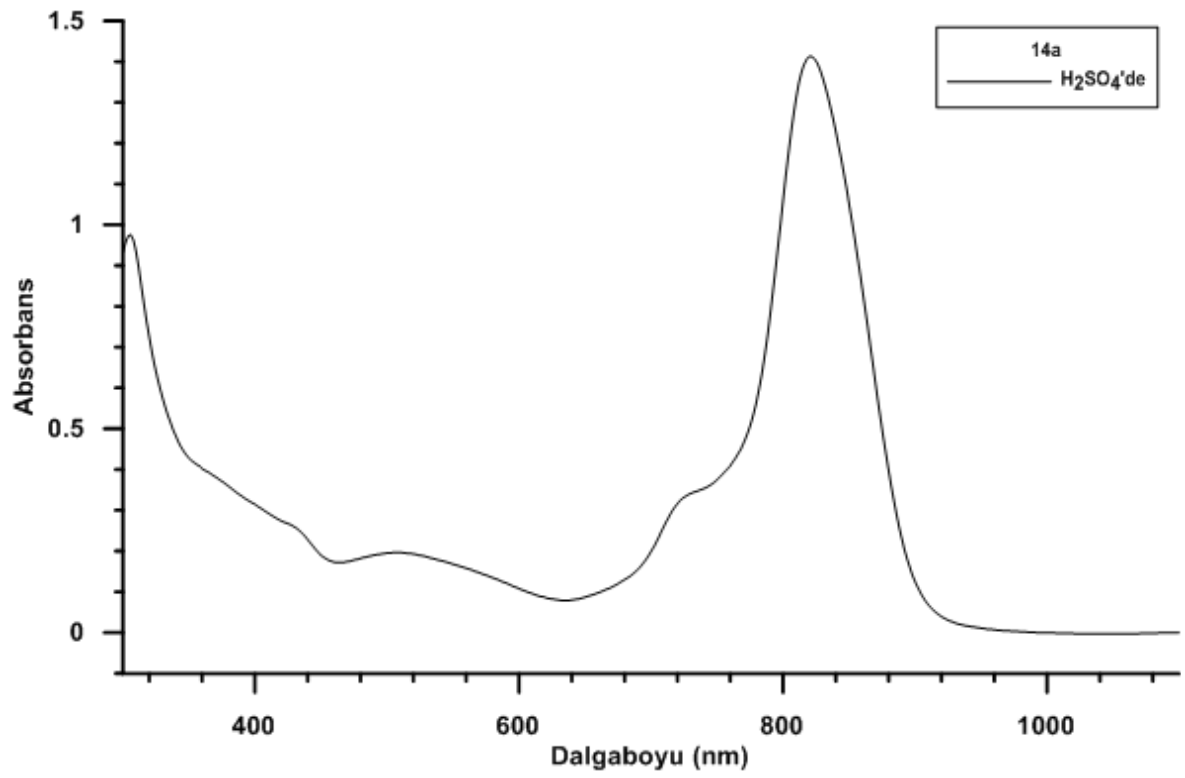
Ek-61a. (12d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



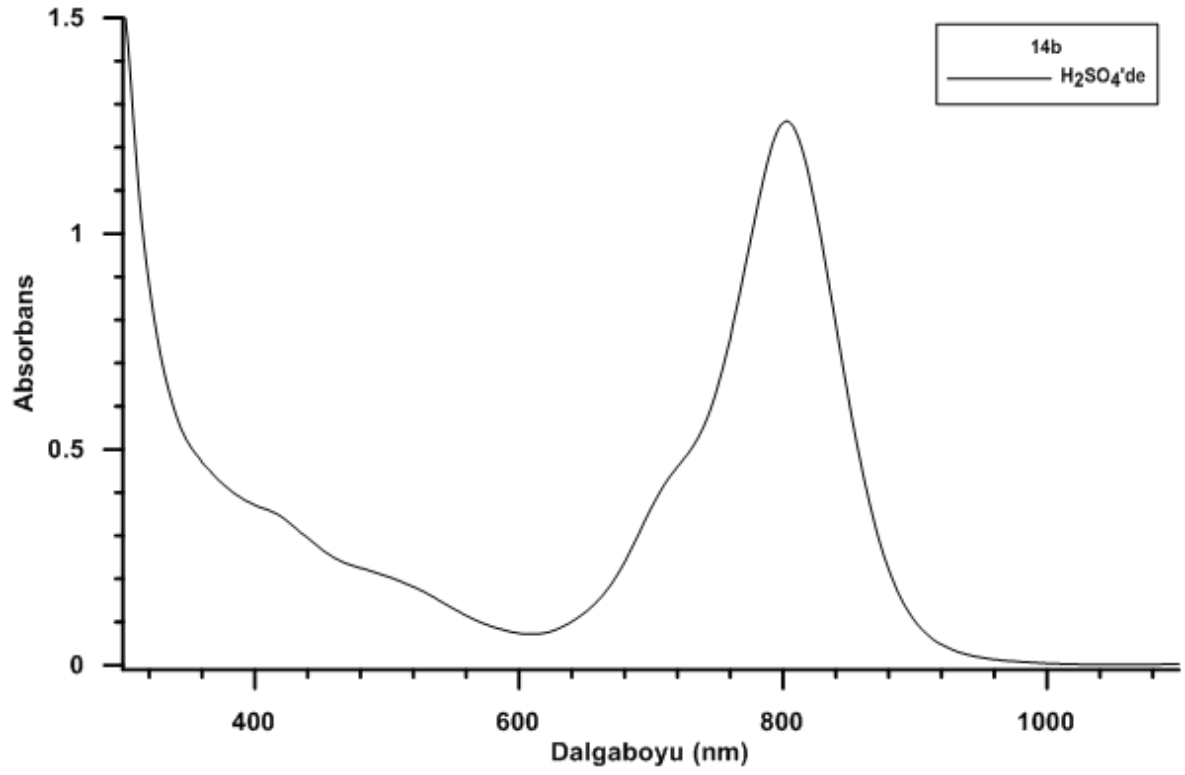
Ek-61b. (12e) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



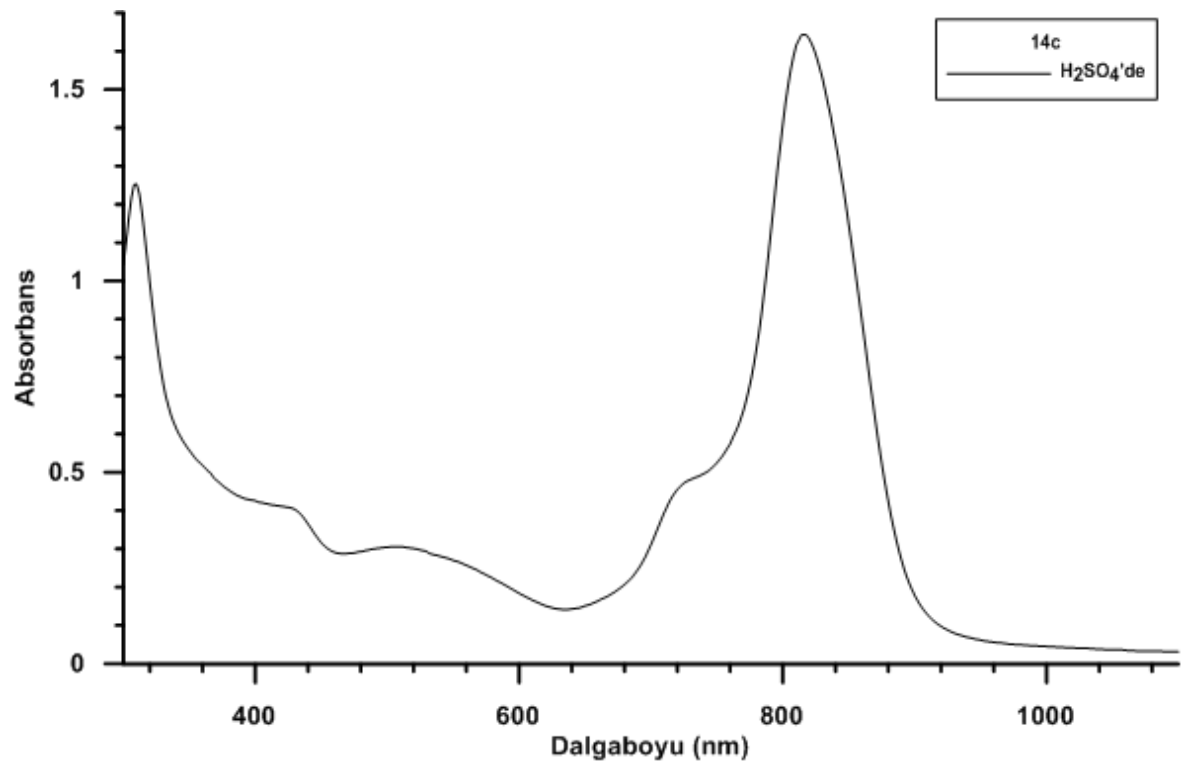
Ek-62a. (14) bileşğinin UV/görünür bölge spektrumu



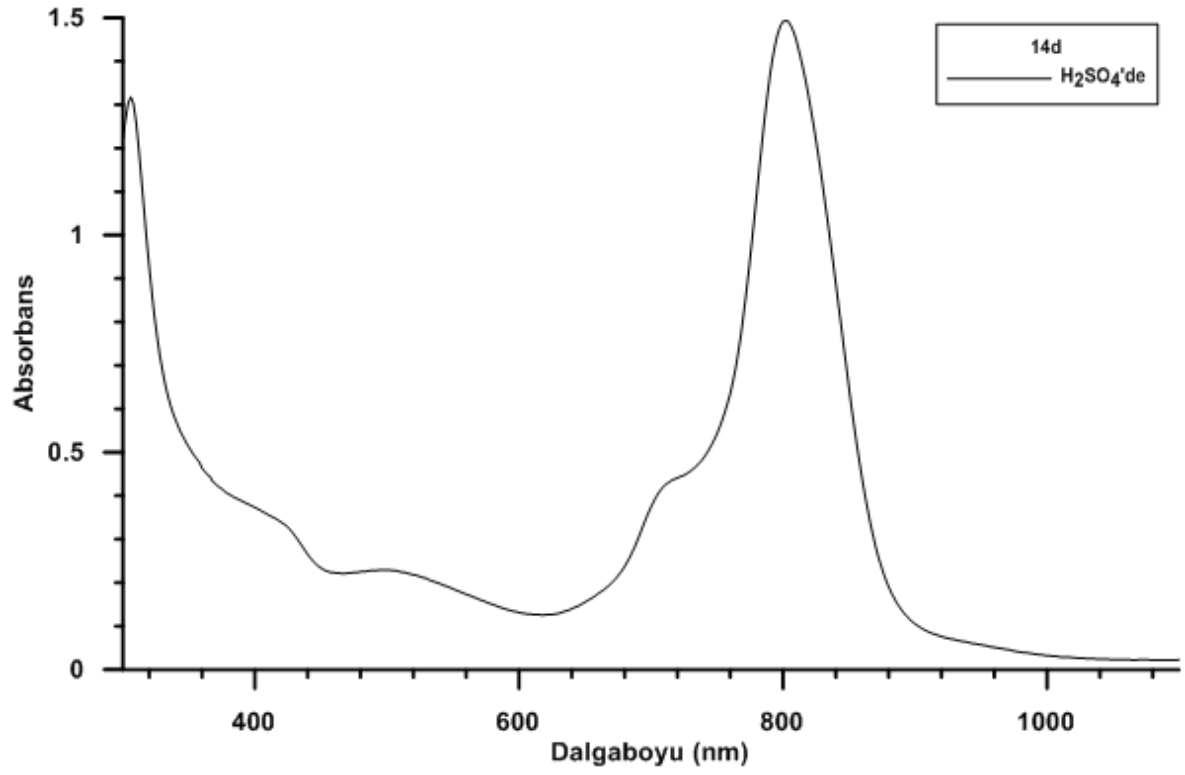
Ek-62b. (14a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



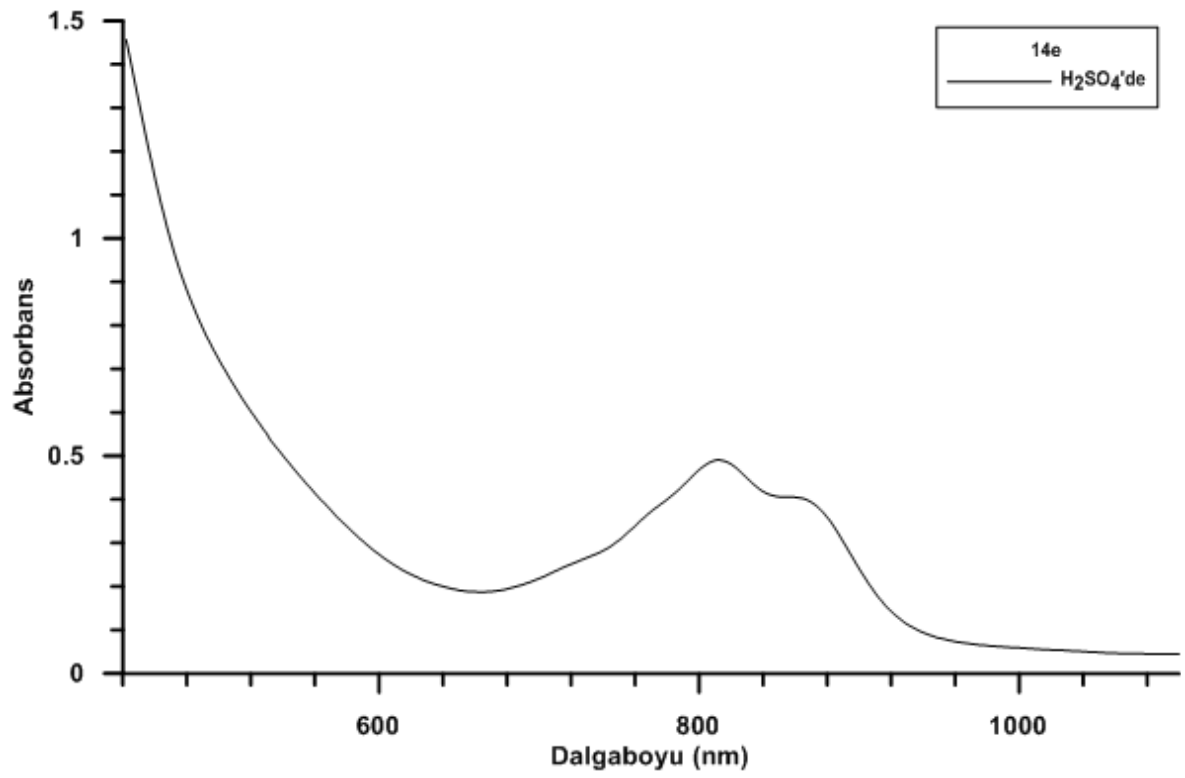
Ek-63a. (14b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



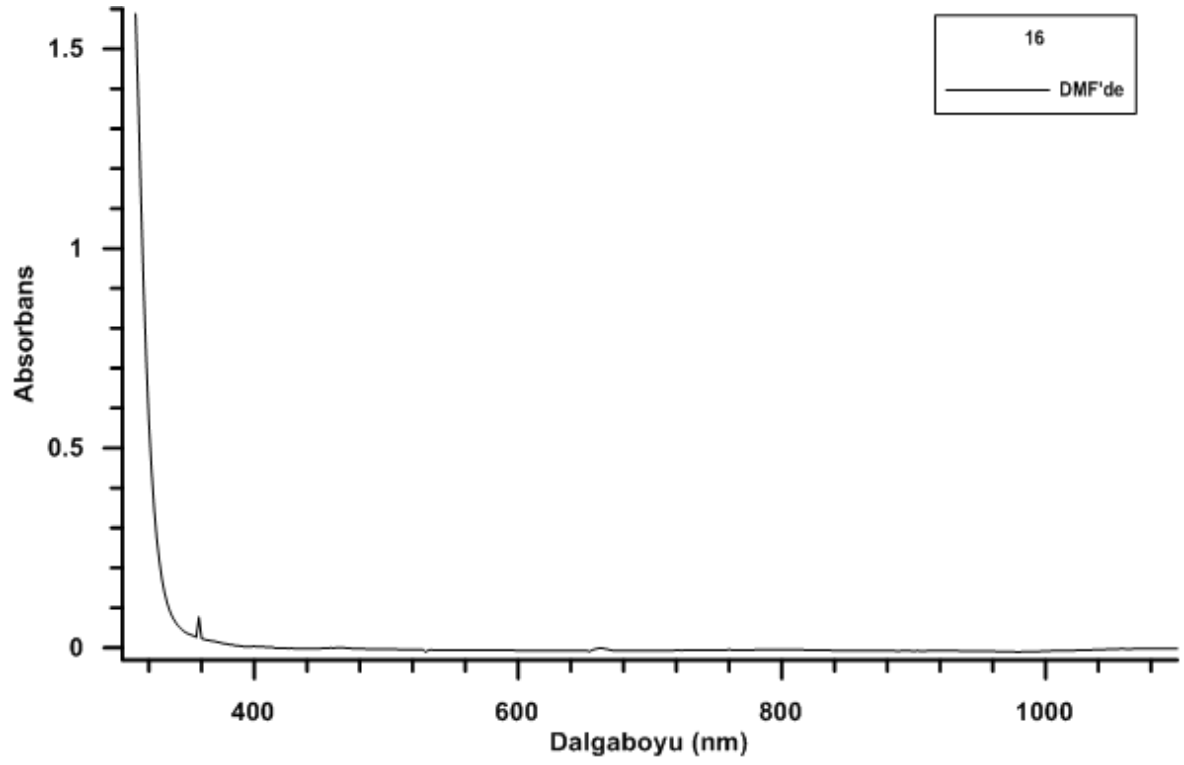
Ek-63b. (14c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



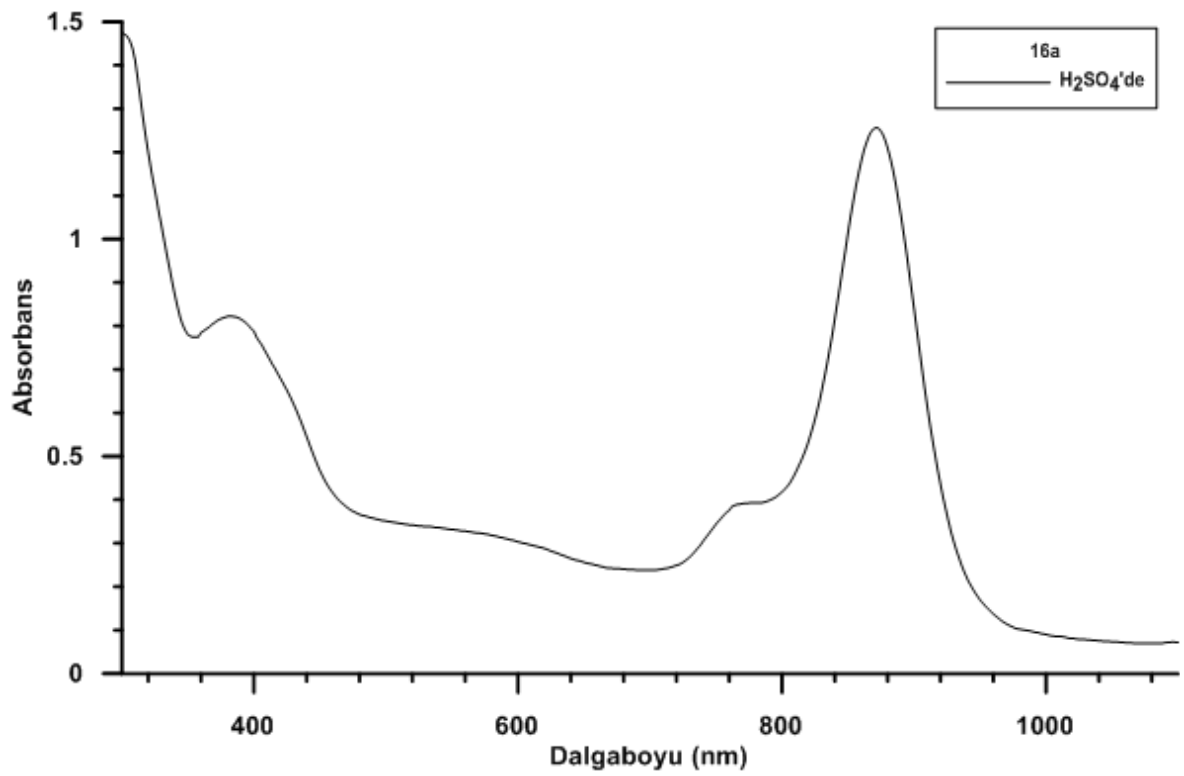
Ek-64a. (14d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



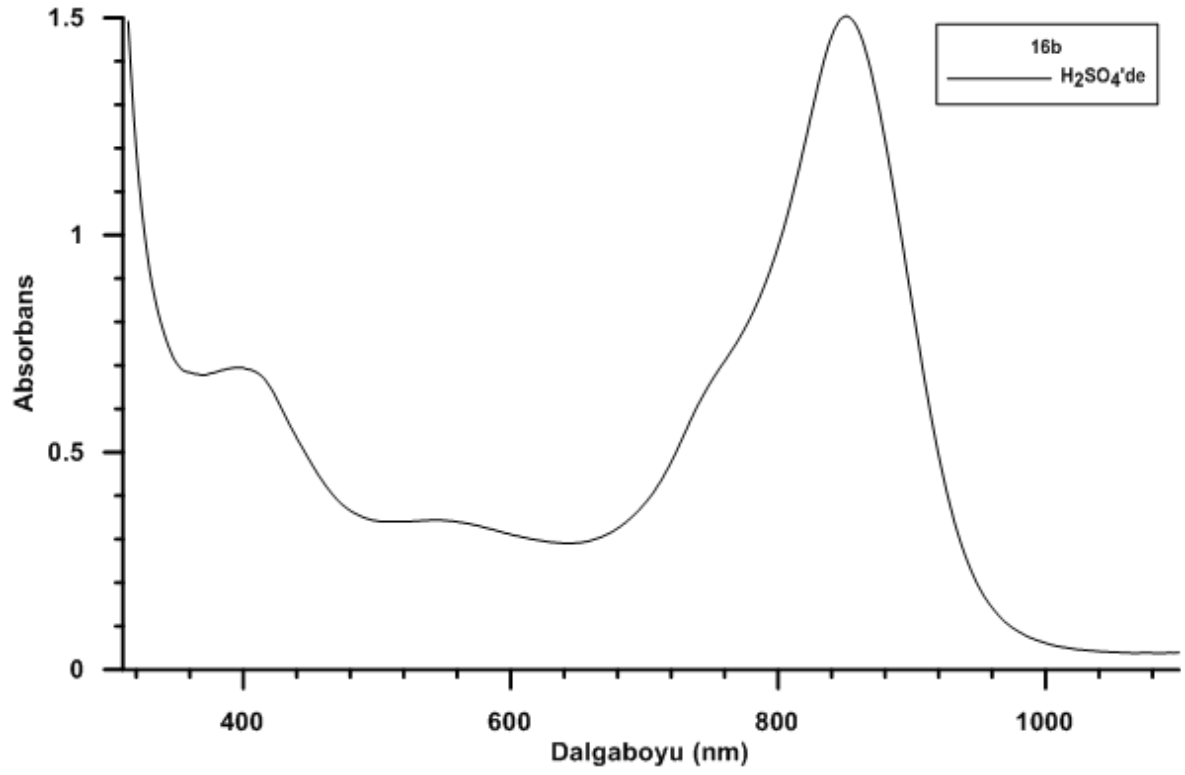
Ek-64b. (14e) bileşığının UV/görünür bölge spektrumu



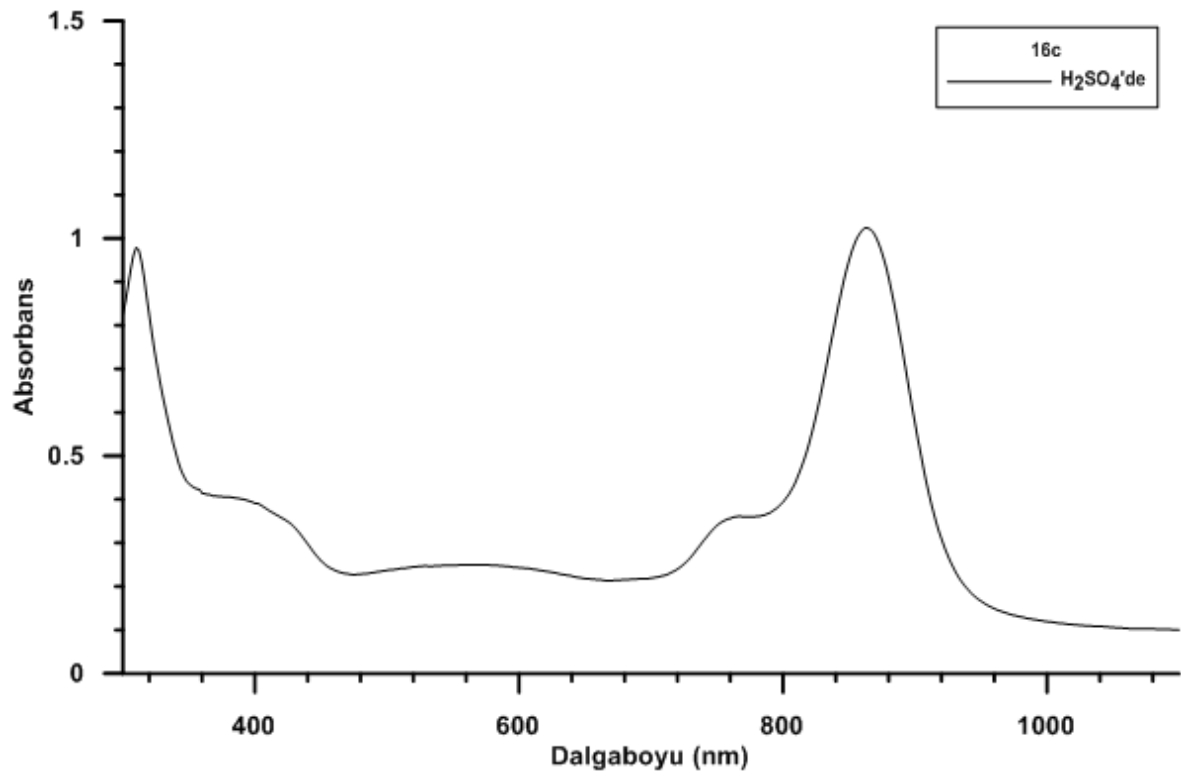
Ek-65a. (16) bileşğinin UV/görünür bölge spektrumu



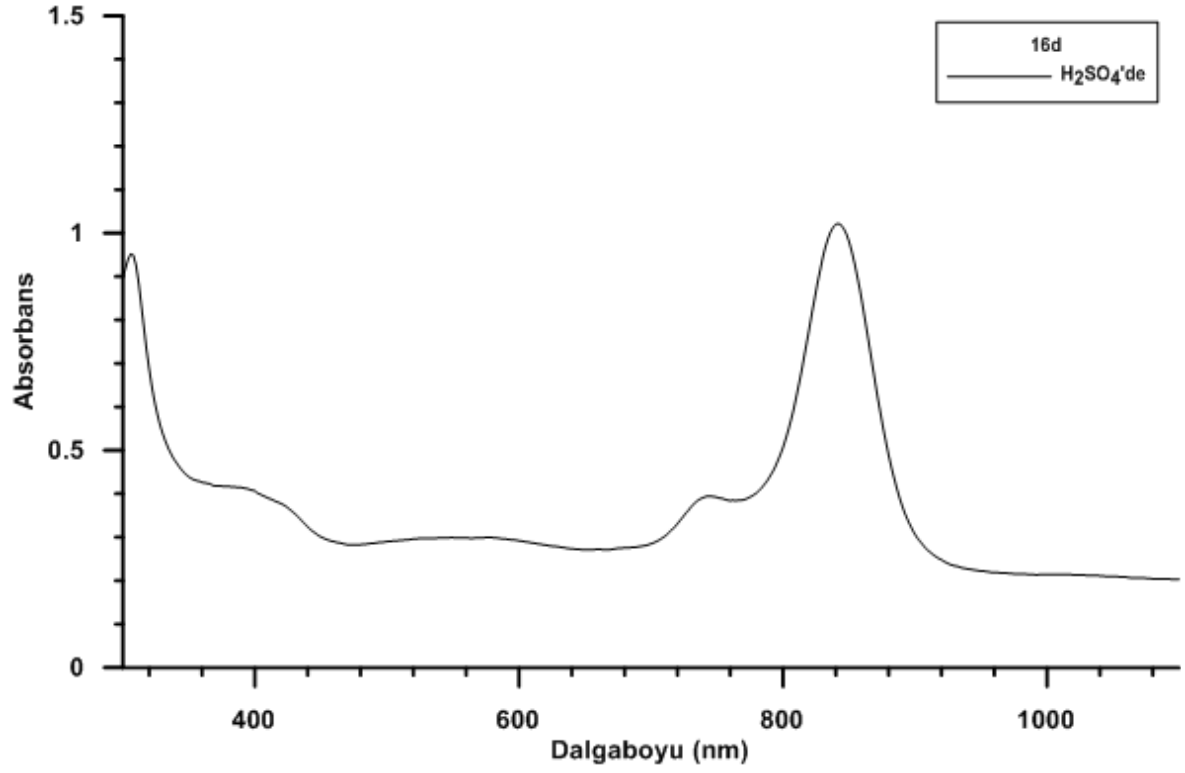
Ek-65b. (16a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



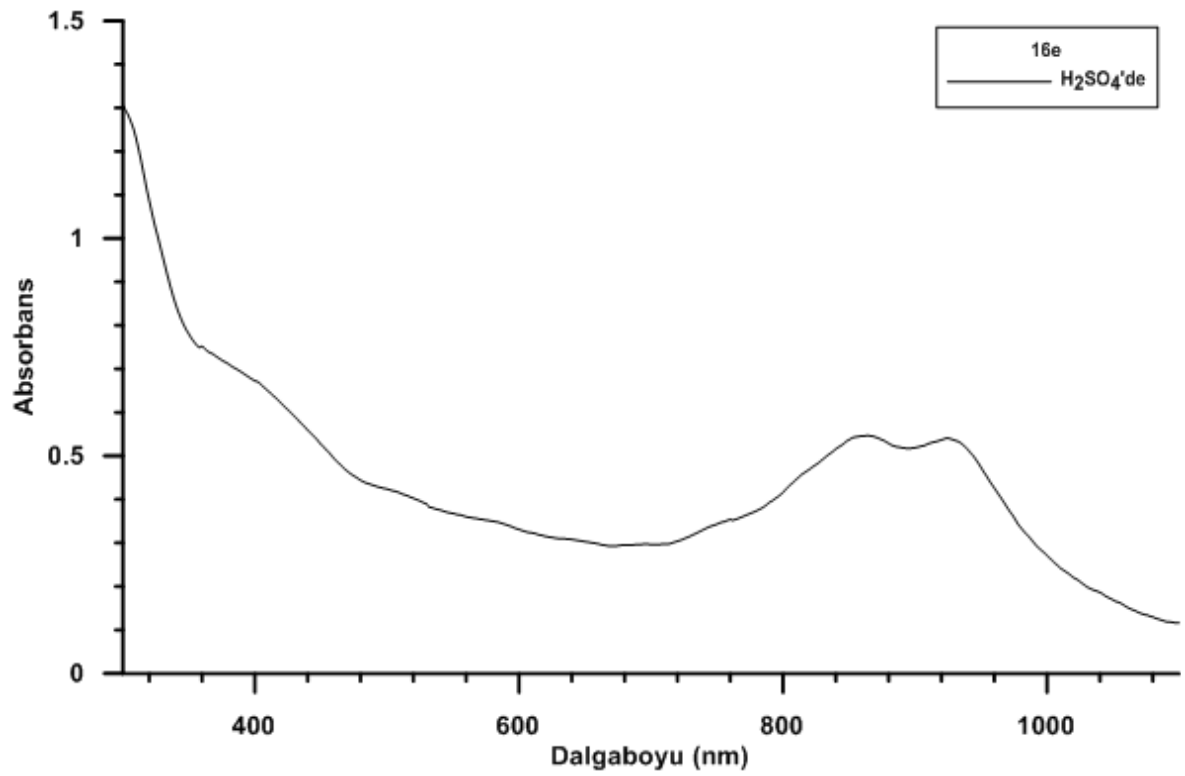
Ek-66a. (16b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



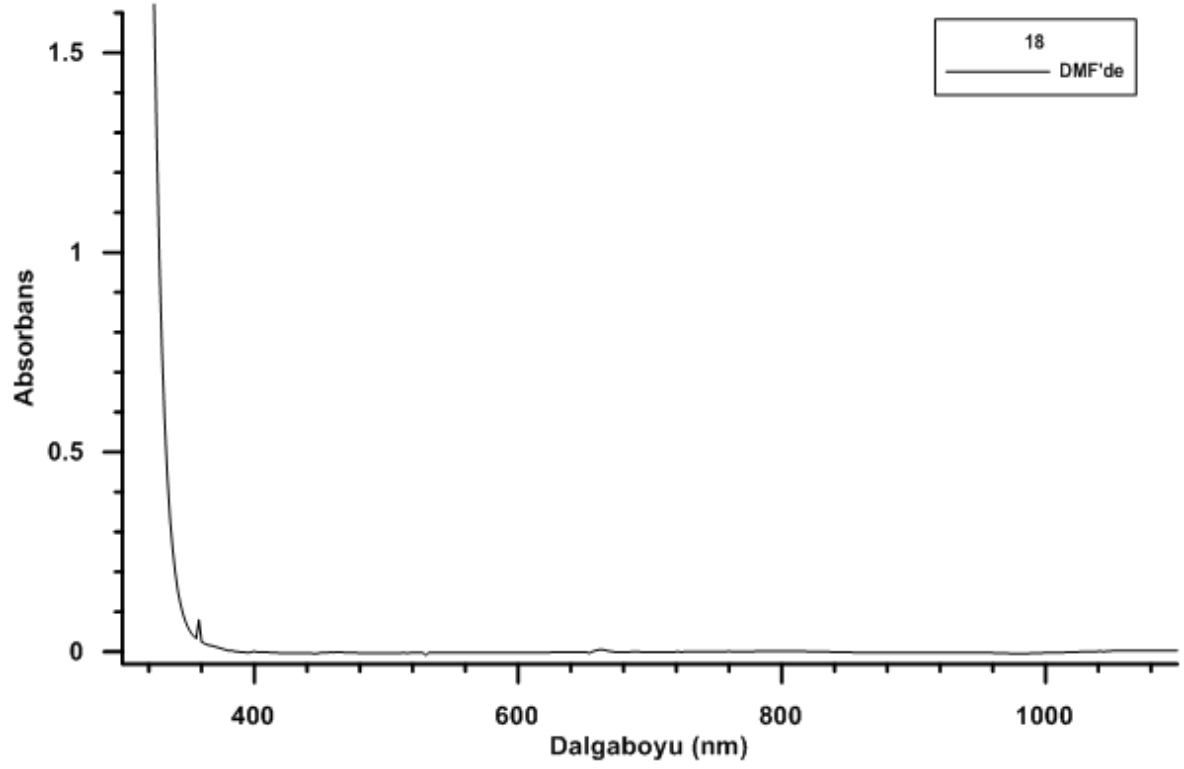
Ek-66b. (16c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



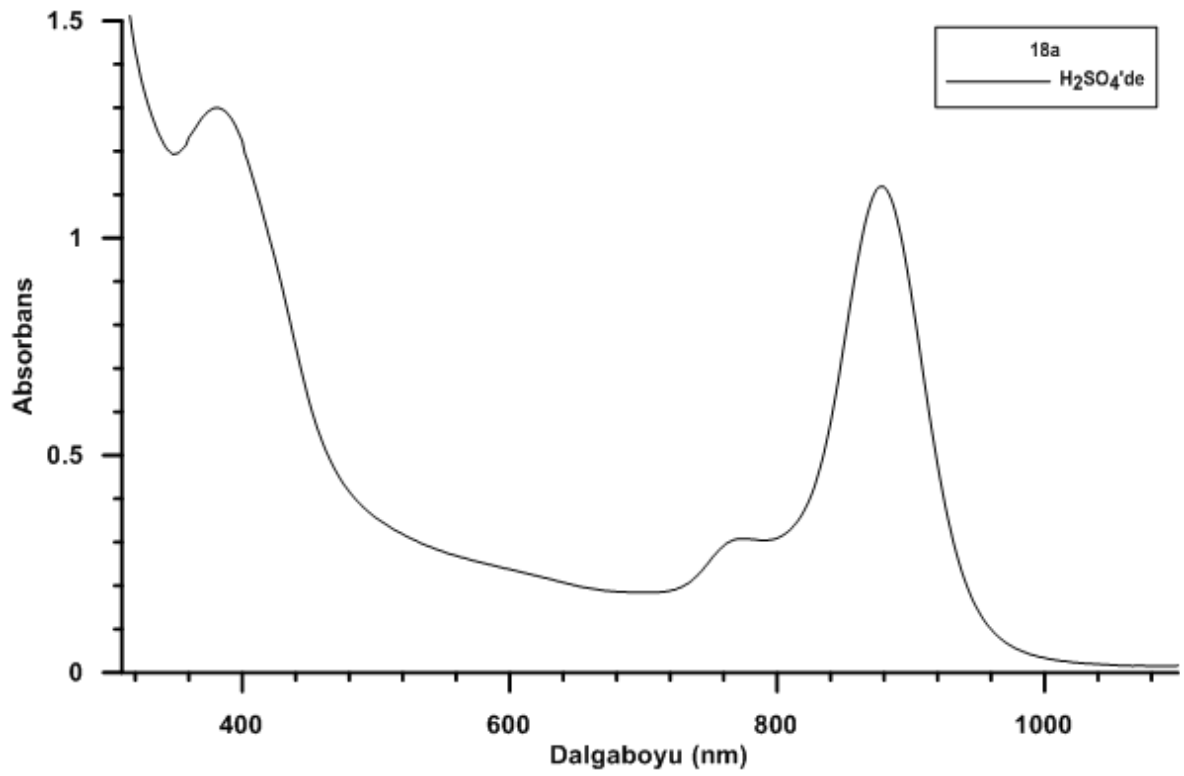
Ek-67a. (16d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



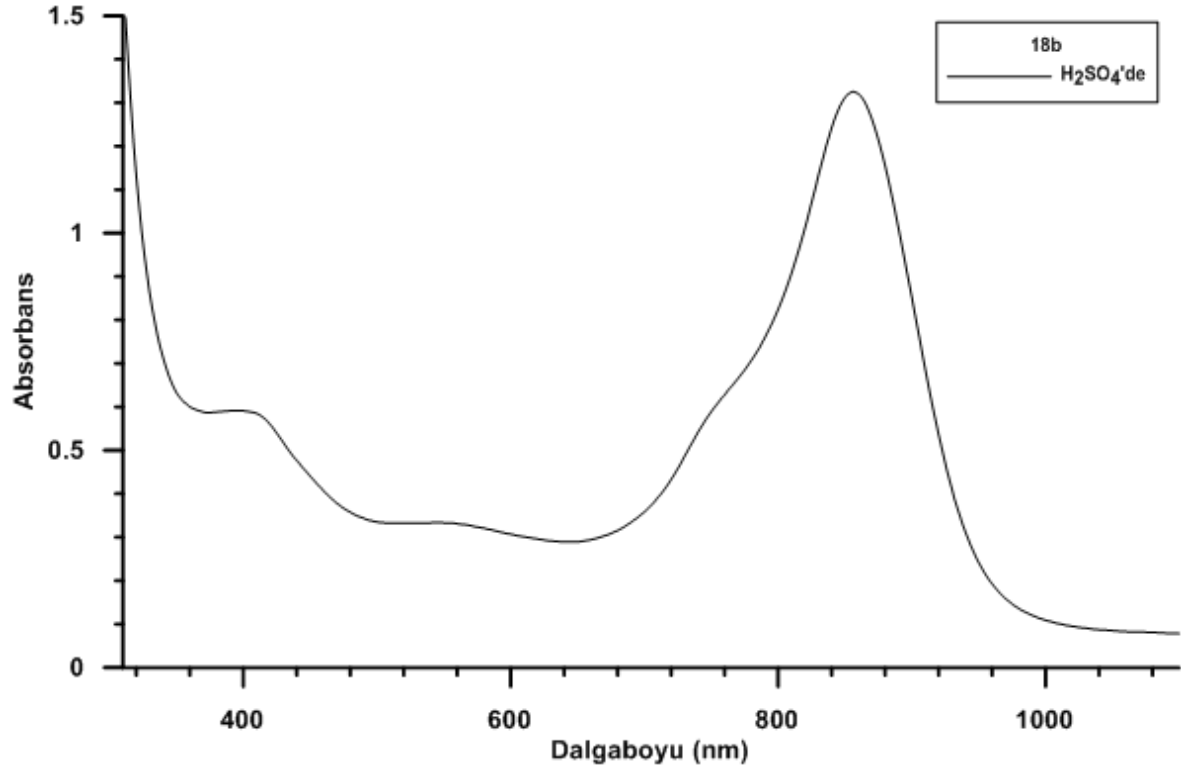
Ek-67b. (16e) bileşığının UV/görünür bölge spektrumu



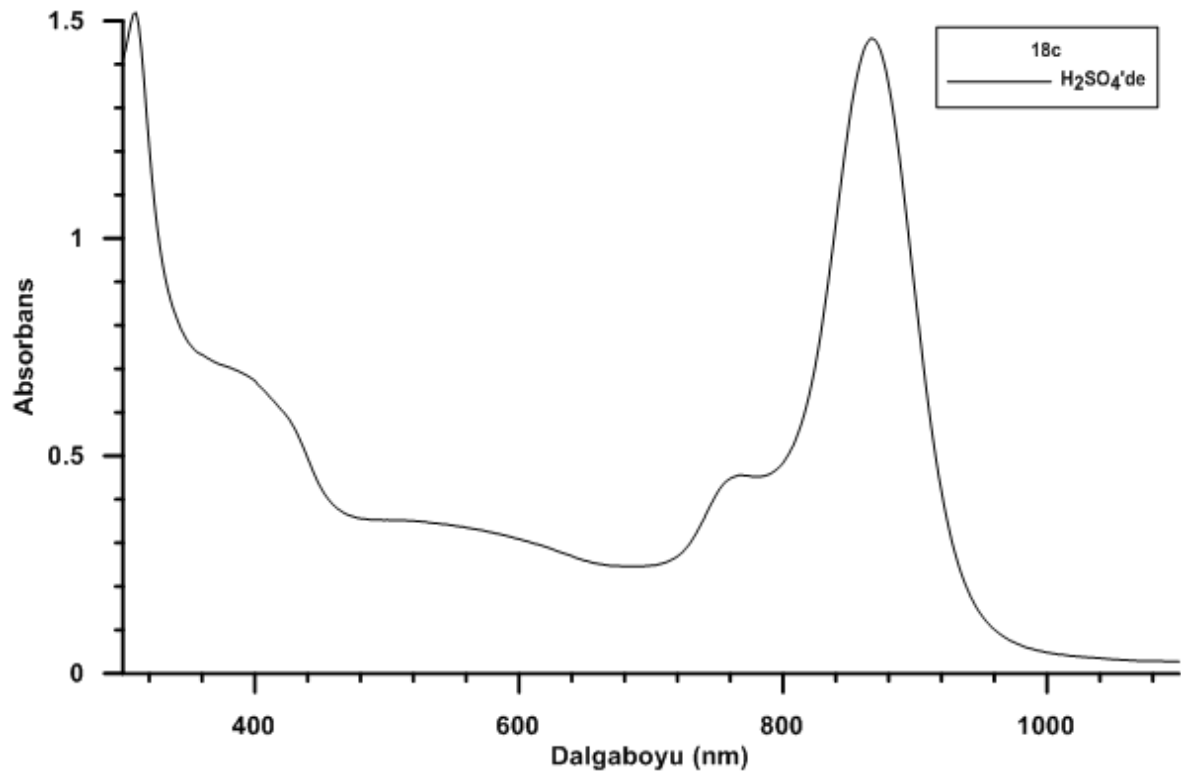
Ek-68a. (18) bileşğinin UV/görünür bölge spektrumu



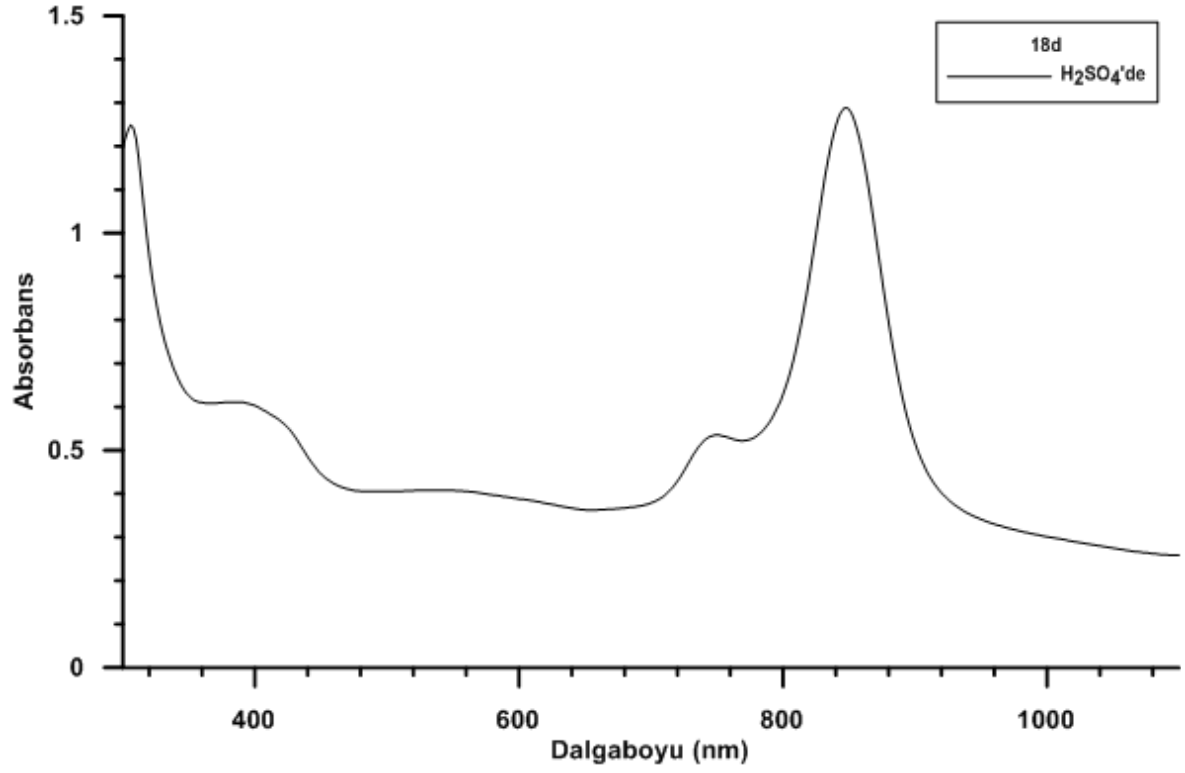
Ek-68b. (18a) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



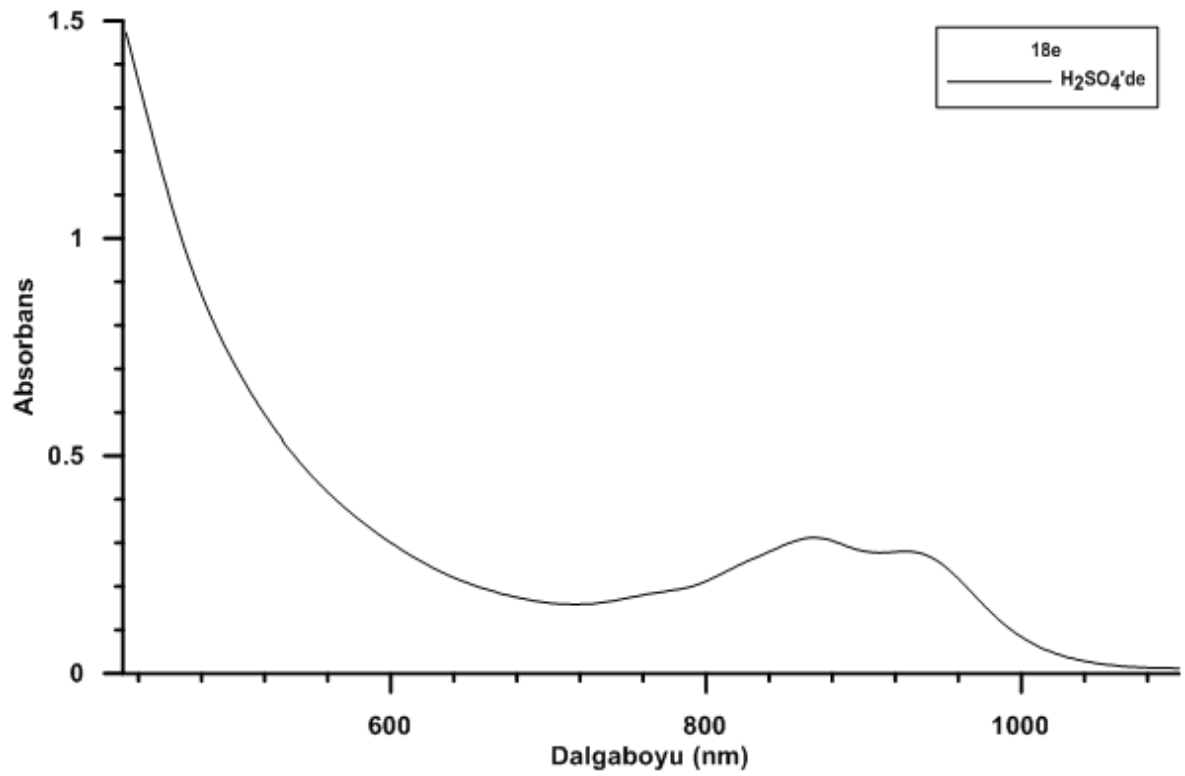
Ek-69a. (18b) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



Ek-69b. (18c) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



Ek-70a. (18d) kompleksinin UV/görünür bölge spektrumu



Ek-70b. (18e) bileşiminin UV/görünür bölge spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladım. 1992 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yükseköğrenimime başladım ve 1996 yılında mezun oldum. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Bilim dalından yüksek lisansa başladım ve Konya iline öğretmen olarak atandım. 1997 yılında Elazığ'a tayin oldum. Yüksek lisans eğitimimi 2000 yılında bitirdim. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Bilim Dalında Doktora öğrenimine başladım. Halen Elazığ merkez İstiklal Ortaokulunda Fen Bilgisi Öğretmeni olarak görev yapmaktayım.