

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KUMARİN HALKASI İÇEREN METALLİ
VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Feyza AKSU

DANIŞMAN

Prof. Dr. Sinan SAYDAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

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

Danışman: Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Üye : Prof. Dr. Cihan ALKAN

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir YILDIZ

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..... Tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
YÖNETİM BİRİMİ (FÜBAP)

KUMARİN HALKASI İÇEREN METALLİ
VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Feyza AKSU

DANIŞMAN

Prof. Dr. Sinan SAYDAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

SON RAPOR

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP)
tarafından desteklenmiştir (FÜBAP-Proje No: 1342)

ELAZIĞ-2007

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanma ve yürütülmesi aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. Sinan SAYDAM'a, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan başta annem babam, kardeşim ve eşim olmak üzere aileme sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, termal analiz ölçümlerinin yapılmasındaki yardımlarından dolayı F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU'ya (Yarı İletkenler Fiziği Araştırma Laboratuvarı, DPT Projesi Proje No: DPT-2003K120440-1) teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya vermiş oldukları mali katkıları sebebiyle Fırat Üniversitesi Bilim Araştırma Projeleri Birimi'ne (FÜBAP Proje No: 1342) teşekkürü borç bilirim.

Feyza AKSU

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	1
1. GİRİŞ	3
1.1. Koordinasyon Bileşikleri	3
1.1.1. Valans Bağ Teorisi (VBT)	4
1.1.2. Kristal Alan Teorisi (KAT)	5
1.1.3. Molekül Orbital Teorisi (MOT).....	7
1.2. Ftalosiyaninler.....	10
1.2.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı	10
1.2.2. Adlandırma.....	11
1.2.3. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri	12
1.2.4. Ftalosiyaninlerin Oluşum Mekanizması.....	14
1.2.5. Ftalosiyaninlerin Sentezi	15
1.2.6.Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	20
1.2.7. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması.....	21
1.2.8. Literatürde Ftalosiyaninlerle Yapılan Çalışmalar	22
1.3. Kumarinlerin Tanımı ve Yapısı.....	24
1.3.1. Kumarinlerin Sınıflandırılması	25
1.3.2. Kumarinlerin Sentez Yöntemleri.....	25
1.3.3. Kumarinlerin Reaksiyonları	28
1.3.4. Kumarinlerin Fiziksel Özellikleri.....	30
2. MATERYAL VE METOD	31
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	31
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31

2.4. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Sentezi	31
2.4.1. 4-Nitroftalimid Sentezi.....	31
2.4.2. 4-Nitroftalamid Sentezi	32
2.4.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi	32
2.4.5. 4-(Kumarin-7-yilokso) ftalonitril	33
2.4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanın Sentezi	33
2.4.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatodemir(II) Sentezi	34
2.4.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatomangan(II) Sentezi.....	35
2.4.9. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatoçinko(II) Sentezi	35
2.4.10. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatonikel(II) Sentezi	36
2.4.11. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatobakır(II) Sentezi	36
2.4.12. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatokobalt(II) Sentezi	38
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
3.1. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Karakterizasyonu	39
3.1.1. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu	39
3.1.2. 7-Hidroksikumarin Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	40
3.1.3. 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitril	41
3.1.4. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanın Karakterizasyonu	42
3.1.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatobakır(II).....	45
3.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatodemir(II) Karakterizasyonu	49
3.1.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatomangan(II) Karakterizasyonu	52
3.1.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatonikel(II) karakterizasyonu.....	56
3.1.9. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatokobalt(II) Karakterizasyonu.....	59
3.1.10. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatoçinko(II) Karakterizasyonu.....	63
KAYNAKLAR.....	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi	6
Şekil 1.2. Tetrahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi	7
Şekil 1.3. Oktahedral alandan serbest iyon z eksenine doğrultusunda yaklaşan ligandların uzaklaşması şeklindeki tetragonal bozunma ile karedüzlem yapının oluşması	7
Şekil 1.4. Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal-ligand etkileşimi: a) Kristal alan teorisi, b) molekül orbital teorisi	8
Şekil 1.5. Kristal alan teorisi ile molekül orbital teorisi arasındaki ilişki	9
Şekil 1.6. A atom orbitalleri, B ligand etkisine girmiş atom orbitalleri, C moleküler orbitaller, D ligand orbitalleri	10
Şekil 1.7. Porfirin molekülü ve ftalosiyanin molekülü	11
Şekil 1.8. Ftalosiyaninlerle ilgili makrohalkalı moleküler yapılar	11
Şekil 1.9. Metalsiz ftalosiyanin	12
Şekil 1.10. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı (a) Kare düzlem, dört koordinasyonlu, (b) Kare piramit, (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu	13
Şekil 1.11. Ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler	14
Şekil 1.12. Ftalosiyaninlerde halka oluşum mekanizması	15
Şekil 1.13. Ftalik asit anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler	15
Şekil 1.14. 1,3-diiminoizindolin üzerinden ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler	15
Şekil 1.15. o-siyanobenzamiden ftalosiyanin eldesi	16
Şekil 1.16. (i) Lityum (Li), pentanol, ısı, daha sonra sulu fazda hidroliz, (ii)	16
Şekil 1.17. (i) Yüksek kaynama noktalı alkolde kaynama	17
Şekil 1.18. (i) Üre ve metal tuzuyla yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde ısıtma	17
Şekil 1.19. o-Dibromobenzenden ftalosiyanin sentezi	18
Şekil 1.20. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi	18
Şekil 1.21. Asimetrik ftalosiyanin sentezi	19
Şekil 1.22. Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin	19
Şekil 1.23. Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi	20
Şekil 1.24. Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi	20
Şekil 1.25. Kumarin ve izokumarin'in yapı formülü	24
Şekil 1.26. Basit kumarin oluşumu	25
Şekil 1.27. 7-hidroksikumarin	25
Şekil 1.28. Perkin yöntemiyle kumarin eldesi	26
Şekil 1.29. Pechmann yöntemiyle kumarin eldesi	27
Şekil 1.30. Knoevenagel yöntemiyle kumarin eldesi	27
Şekil 3.1. 4-Nitroftalonitrilin IR Spektrumu	39

Şekil 3.2. 7-Hidroksikumarinin IR Spektrumu	40
Şekil 3.3 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrilin IR Spektrumu	41
Şekil 3.4. 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrilin H ¹ -NMR Spektrumu	42
Şekil 3.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınIR Spektrumu	43
Şekil 3.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanın TGA ve DTA Eğrisi	44
Şekil 3.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanın UV-görünür bölge spektrumu	45
Şekil 3.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatobakır(II) IR Spektrumu.....	46
Şekil 3.9. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatobakır(II) TGA ve DTA Eğrisi.....	47
Şekil 3.10. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatobakır(II) UV-görünür bölge spektrumu	47
Şekil 3.11. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatodemir(II) IR Spektrumu.....	50
Şekil 3.12. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatodemir (II) TGA ve DTA Eğrisi.....	51
Şekil 3.13. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatomangan(II) IR Spektrumu	53
Şekil 3.14. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatomangan (II) TGA ve DTA Eğrisi	53
Şekil 3.15. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatomangan (II) UV-görünür bölge spektrumu	54
Şekil 3.16. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatonikel(II) IR Spektrumu	57
Şekil 3.17. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatonikel(II) TGA ve DTA Eğrisi.....	57
Şekil 3.18. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatonikel(II) UV-görünür bölge spektrumu	58
Şekil 3.19. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatokobalt(II) IR Spektrumu	60
Şekil 3.20. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatokobalt(II) TGA ve DTA Eğrisi	61
Şekil 3.21. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatokobalt (II) UV-görünür bölge spektrumu	62
Şekil 3.22. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatoçinko(II) IR Spektrumu	64
Şekil 3.23. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatoçinko(II) TGA ve DTA Eğrisi	64
Şekil 3.24. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatoçinko(II) UV-görünür bölge spektrumu	66
Şekil 3.25. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatoçinko (II) H ¹ -NMR Spektrumu	66

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı geometrik yapılar ve öngörülen hibritleşmeler	5
Tablo 3.1. 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitril Bileşiğinin Elementel Analiz Sonuçları.....	41
Tablo 3.2. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınElementel Analiz Sonuçları	43
Tablo 3.3. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatobakır(II) Elementel Analiz Sonuçları	46
Tablo 3.4. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatodemir(II) Elementel Analiz Sonuçları	49
Tablo 3.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatomangan(II) Elementel Analiz Sonuçları	52
Tablo 3.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatonikel(II) Elementel Analiz Sonuçları	56
Tablo 3.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatokobalt(II) Elementel Analiz Sonuçları	59
Tablo 3.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanınatoçinko(II) Elementel Analiz Sonuçları	63
Tablo 3.9. Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Çeşitli Çözücülerdeki Çözünürlükleri	67

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KUMARİN HALKASI İÇEREN METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Feyza AKSU

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2007, Sayfa: VIII+70

Bu çalışmada, ilk önce 4-nitroftalonitril ve 7-hidroksikumarinden 4-(kumarin-7-yilokso)ftalonitril sentezlendi, daha sonrada iki değerli metal tuzları (Co, Cu, Ni, Fe, Mn, Zn) ile sentezlenmiş olan 4-(kumarin-7-yilokso) ftalonitrilin reaksiyonundan kumarin grubu ihtiva eden metalli ftalosiyanın kompleksleri sentezlendi.

Bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, termal analiz (TGA, DTA), erime noktası, manyetik süsseptibilite, UV-görünür bölge spektroskopisi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, 7-hidroksikumarin, CoPc, ZnPc, NiPc, CuPc, MnPc, FePc

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COUMARIN CONTAINING SYMMETRICAL PHTHALOCYANINE AND PHTHALOCYANINE METAL COMPLEXES

Feyza AKSU

Firat University

Gaduate School of Natural And Applied Sciences Department of Chemistry

2007, Page: VIII+70

In this work, 4-(coumarin-7-yloxo) phthalonitrile was synthesized from 7-hydroxycoumarin and 4-nitrophthalonitrile. Then phthalocyanine complex were synhtesized with divalent acetate salts of Co, Ni, Cu, Fe, Mn and Zn metals.

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

Keywords: Phthalocyanine, 7-hydroxycoumarin, Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II).

1. GİRİŞ

1.1. Koordinasyon Bileşikleri

Geçiş metallerinin bir veya birden fazla anyon ve molekül ile çevrili olduğu bileşiklere Koordinasyon Bileşikleri (kompleks) adı verilir [1].

Koordinasyon kimyası bütün kimya bilim dallarının kesim noktasında bulunan bir daldır. Gelişmesi çoğu zaman bu bilim dallarının birlikte gelişmesine bağlı kalmış ve gecikmiştir. Ayrıca geçen yüzyılın bir ürünü olan valans bağ teorisi de bu bilim dalının gelişmemesinin başka bir sebebi olmuştur. Bu teoriye göre katyonlar ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirler. Bu düşünce koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engellemiştir, fakat aynı teori organik kimyanın gelişmesine yardımcı olmuştur [2].

Elde bulunan kayıtlara göre ilk koordinasyon bileşiği Prusya mavisi ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)'dir. Bu madde, ressam boyası yapmakta ün salmış Diesbach tarafından 18. asrın başlarında elde edilmiştir. Bileşik elde edildiği zaman henüz koordinasyon kimyasının adı bilinmemekte ve kimyaya Valans Bağ Teorisi hakim olmaktaydı [3].

Koordinasyon kimyasını valans bağ teorisi'nin etkisinden kurtaran ilk bilim adamı Alfred Werner'dir. Werner 1893 yılında kendi adıyla anılan ve bugünkü koordinasyon kimyasının temelini teşkil eden teori ortaya atmıştır. Koordinasyon hadisesini sağlam ve doymuş bileşiklerin birbiriyle "molekül kompleksleri" halinde birleşebileceği şeklinde izah eden Werner teorisinin en önemli kısımları şöyle sıralanabilir;

1. Elementlerde iki türlü valans vardır; esas valans ve yardımcı valans,
2. Bir elementin esas valansı doyurulsa bile, yardımcı valans ile yeni bileşikler verebilir,
3. Her elementin belli sayıda yardımcı valansı vardır. Buna o elementin koordinasyon sayısı denir,
4. Esas valanslar sadece negatif gruplar tarafından doyurulduğu halde, yardımcı valanslar hem negatif, hem de nötral gruplar tarafından doyurulurlar,
5. Yardımcı valanslar eksenler doğrultusunda yönelerek çeşitli geometrik şekiller meydana getirirler.

Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kurallar geliştirilmiş ve teoriler önerilmiştir. Bunlara etkin atom numarası (EAN) kuralı ve 18 elektron kuralı deneysel gözlemlere dayanılarak önerilmiştir. Bileşiklerin kararlı olup olmadıklarını gösteren bu kurallara, ancak bazı kararlı koordinasyon bileşikleri uymaktadır. EAN'a göre merkez atomdaki elektronlar ve birer Lewis bazı olan ligandlardan gelen elektronlarının sayısının toplamı en yakın soy gazın elektron sayısına eşit olmalıdır. Kurala göre, bu elektronların sayısı 36 (Kr), 54 (Xe) veya 86 (Rn) eşit olmalıdır [3].

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç büyük kuram vardır. Valans bağ teorisi (VBT), kristal alan teorisi (KAT) ve molekül orbital teorisi (MOT). valans bağ teorisinin

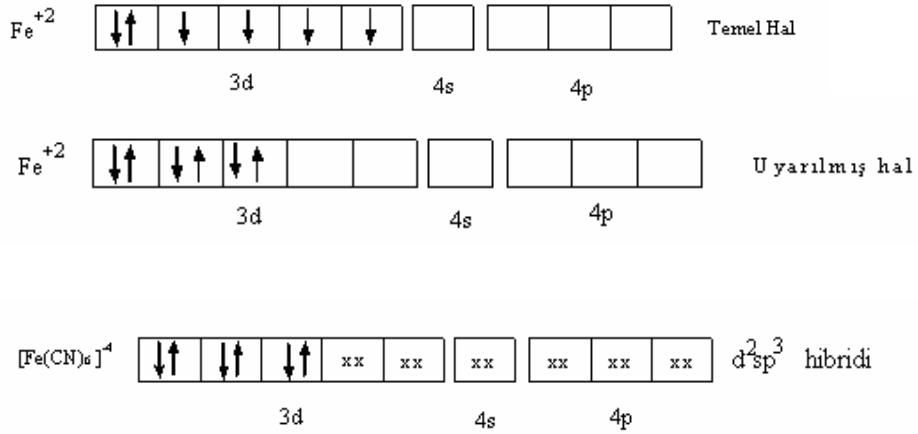
bugün yalnızca tarihsel önemi vardır. Kristal alan ve molekül orbital teorisinin ikisi de halen kullanılmaktadır [1].

1.1.1. Valans Bağ Teorisi (VBT)

Valans bağ teorisi (VBT), Linus Pauling tarafından 1930'lu yıllarda önerilmiş ve sonradan koordinasyon bileşiklerine uygulanmıştır. Kurama göre; ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligandlardan geldiği varsayıldığından, bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Buna göre ligandlar Lewis bazı, merkez atomu veya iyonu ise Lewis asitidir. Merkez atomunda da hibritleşmenin olduğu kabul edilir. Komplekslerin oluşumu bir seri teorik ve matematiksel basamakla açıklanır. Buna göre ligandların etkisinde kalan merkez atomu atomik orbitalleri, ligand sayısı kadar merkez orbital oluşturacak şekilde melezleşir. Bu elektronca boş melez orbitaller, uzayda belli doğrultularda yönlendirilerek ele geçecek bileşiğin geometrisini de tayin eder ve σ -bağı vermek üzere ligand orbitalleriyle girişim yaparak kompleksi oluşturur [4].

Örnek:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleksine VBT'yi uygulayalım.



Bazı geometrik yapılar ve bunlar için öngörülen hibritleşmeler Tablo 1.1.'de birer örnek ile gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Bazı geometrik yapılar ve öngörülen hibritleşmeler

Koordinasyon Sayısı	Geometri	Hibritleşme	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	$[\text{Cu}(\text{Cl})_5]^{2-}$
5	Karepiramit	dsp^3	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	Oktahedral	d^2sp^3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

VBT, komplekslerin mağnetik özelliklerini açıklamasına rağmen komplekslerin yapılarını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlikler;

- 1) Nitel açıklamalarla sınırlı kalmaktadır.
- 2) Geometrinin belirlenmesinde mağnetik özellikler hakkındaki verilere gereğinden çok ağırlık vermektedir.
- 3) Komplekslerin karakteristik özelliklerinden olan renkleri ve spektroskopik özellikleri hakkında hiçbir açıklamasının olmamasıdır.

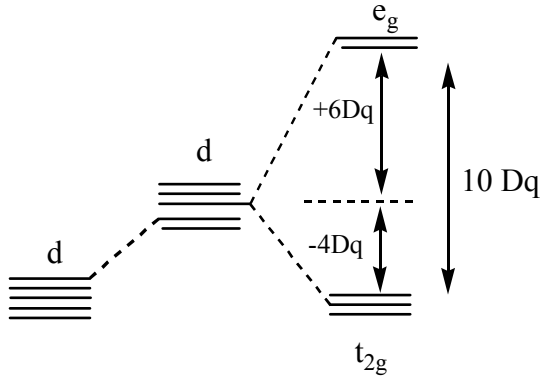
1.1.2. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Kimyasal bileşiklerin valans bağ teorisi ile açıklanamayan bazı özelliklerini açıklayabilmek amacıyla 1929 yılında H. Bethe tarafından kristal alan teorisi adı altında yeni bir teori geliştirildi [4]. 1950'li yıllarına kadar fizikçiler tarafından kullanılan bu teori bu tarihten sonra kimyacılar tarafından da kullanılmaya başlandı. Bu teoride ligandlar eksi yüklü noktalar olarak ve ligandlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim de sadece elektrostatik etkileşim olarak düşünülmüştür [4].

Kristal alan teorisinde ligandların içyapıları dikkate alınmaz ve sadece noktasal eksi yükler olarak kabul edilir. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomunun d orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin bağıl farklılaşmasına sebep olur. Beş d orbitali, koordinat eksenleri boyunca yönelmiş olanlar e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) ve koordinat eksenlerinin açortayları boyunca yönelmiş olanlar t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) olmak üzere iki grupta toplanabilir.

Oktahedral yapıda yönelmeleri farklı olan d orbitalleri, yaklaşan ligandlardan farklı etkilenir ve d orbitallerinin birbirine göre bağıl enerjilerini değiştirir. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğuna göre, eksenler doğrultusunda bulunan e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) orbitalleri, elektrik alandan en fazla etkilenir ve bu orbitallerin enerjileri ortalamaya oranla yükselir. Koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitalleri, oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi ortalama enerjiden daha düşük olur. Böylece d orbitalleri oktahedral alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına kristal alan yarıma enerjisi (KAYE) denir ve $10Dq$ veya Δ_0 şeklinde gösterilir. d orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden e_g

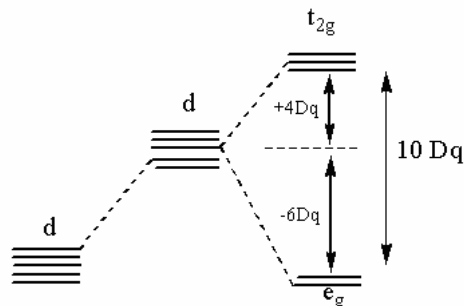
(dz^2 , dx^2-y^2) orbitallerinin enerjisindeki artışın, t_{2g} (dxy , dxz , dyz) orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi $-4Dq$, enerji yükselmesi de $+6Dq$ kadar olur [4].



Şekil 1.1. Oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi

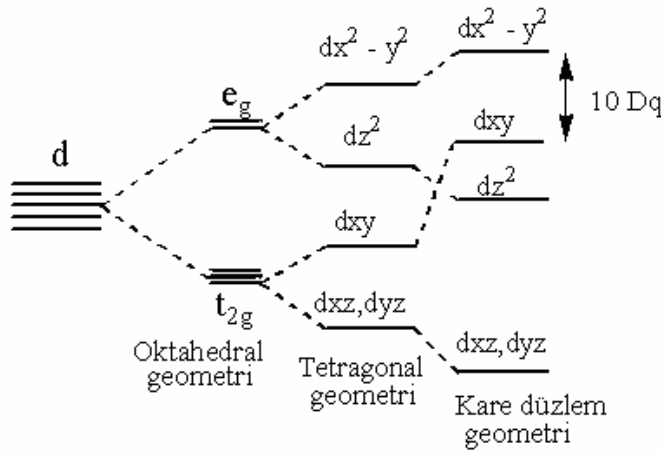
Merkez atomu tetrahedral alana girdiğinde t_{2g} orbitallerinin enerjisi $+4Dq$ kadar yükselir, e_g orbitallerinin enerjisi de $-6Dq$ kadar azalır. Tetrahedral yapıda altı yerine dört ligandın olduğu, ayrıca ligandların koordinat eksenleri doğrultusunda olmadığı görülür. Bu sebeple tetrahedral kristal alan yarıлма enerjisi oktahedral kristal alan yarıлmasından daha küçüktür.

Bir elektronun zıt spinli ikinci bir elektron olarak bir orbitale girebilmesi için gereken enerjiye eşleşme enerjisi adı verilir ve P ile gösterilir. Kristal alan yarıлma enerjisinin eşleşme enerjisinden küçük olması ($10Dq < P$) haline zayıf alan hali, kristal alan yarıлma enerjisinin eşleşme enerjisinden büyük olması ($10Dq > P$) haline de kuvvetli alan hali denir. Oktahedral komplekslerde hem kuvvetli alan hali, hem de zayıf alan hali gözlenebilir. Ancak tetrahedral komplekslerde yalnızca zayıf alan hali görülür.



Şekil 1.2. Tetrahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi

Oktahedral bir yapıda z eksenini doğrultusundaki ligandlar merkez atomundan bir miktar uzaklaştırılırsa tetragonal, daha fazla uzaklaştırılırsa karedüzlem yapı meydana gelir. Bu nedenle kristal alan teorisine göre, karedüzlem yapı yeni bir yapı değil, tetragonal yapının bir sınır halidir [4].



Şekil 1.3. Oktahedral alandan serbest iyon z eksenini doğrultusunda yaklaşan ligandların uzaklaşması şeklindeki tetragonal bozunma ile karedüzlem yapının oluşması

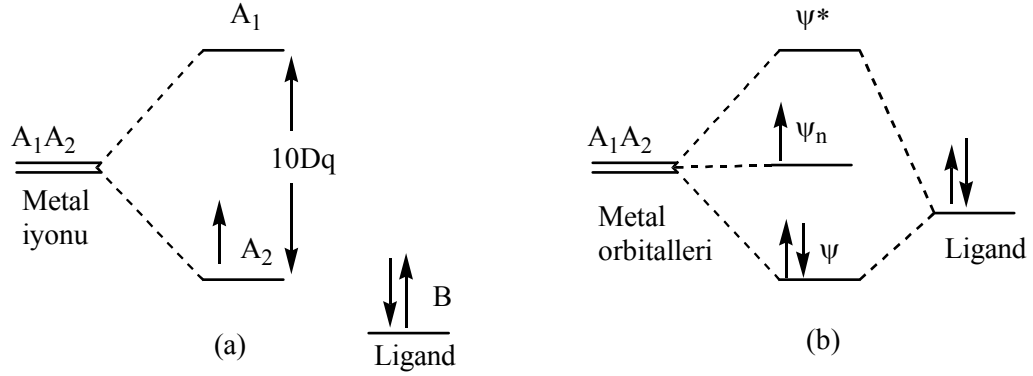
Kristal alan teorisinin yetersizlikleri;

- 1) Ligandları birer noktasal eksi yük varsaymaktadır. Gerçekte ligandlar noktasal olmayıp, belirli bir hacme sahiptir.
- 2) Yalnızca elektrostatik etkileşim olduğu varsayımına dayanan bu teoriye göre, eksi yüklü iyonların kristal alan oluşturma güçleri büyük olmalıdır. Oysa denel gözlemler bunun böyle olmadığını göstermektedir.
- 3) Merkez atomu ile ligandlar arasındaki π etkileşimini açıklayamamaktadır. Metalden liganda veya ligandan metale yük transferleri ile ilgili spektrumların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır.

1.1.3. Molekül Orbital Teorisi (MOT)

Kristal alan teorisinin yetersizliklerinin bir kısmı, merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmenin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Molekül orbitali teorisinde, metal orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak kristal alan teorisinin yetersizlikleri giderilmektedir. Basit bir örnek olarak bir A atomu ile bir B atomu

arasındaki etkileşimin açıklanmasında iki teorisin uygulanmasını karşılaştırmalı olarak gösterelim. A atomunda eş enerjili iki orbitalden birinde bir elektron bulunsun. B atomu iki elektronla dolu bir orbitale sahip olsun. A atomundaki eş enerjili orbitaller, aynı doğrultuda fakat karşı yönlerde yönelmiş sp hibrit orbitalleri olsun. Kristal alan teorisine göre iki elektron ile dolu orbitali olan B atomu ligand, A atomu ise merkez iyonu olarak düşünülebilir. B atomunun A'ya yaklaşması ile A atomunun eş enerjili iki orbitali kristal alan yarılmasına uğrar. Yarılma sonucu oluşan yüksek enerjili orbital ligand yönünde, düşük enerjili orbital ise karşı yöndedir. Beklendiği gibi A atomunun tek elektronu düşük enerjili orbitale girer.



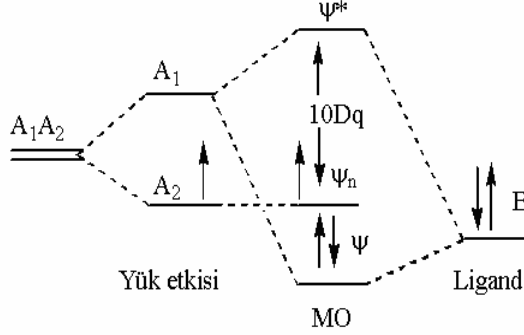
Şekil 1.4. Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal-ligand etkileşimi : a) Kristal Alan Teorisi, b) Molekül Orbital Teorisi

Molekül orbital teorisinde A atomunun ligand yönündeki orbitali ile B atomunun orbitali örtüşerek bir bağ yapar ve bir de bağa karşı molekül orbitali oluşturur. Ligand karşı yöndeki A orbitali de bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır. Bağ yapan molekül orbitaline ligandın elektron çifti girer. A atomunun tek elektronu ise bağ yapmayan molekül orbitaline girer.

Her iki teoride de etkileşim sonunda üç orbital görülmektedir. Kristal alan teorisinde bu orbitallerden ikisi ligandın elektronları ligand orbitalinde, metalin elektronu ise, etkileşimden sonra atom orbitalleri yerlerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Enerjisi ligand orbitalininkine yakın olan bağ yapan molekül orbitaline ligand ağırlıklı molekül orbitali denir. Enerjileri metal orbitallerininkine yakın olan bağ yapmayan ve bağa karşı molekül orbitallerine de metal ağırlıklı molekül orbitali denir. Molekül orbital teorisinde elektronlar, atom enerjilerine göre molekül orbitallerine yerleştirildiğinde, metal ağırlıklı molekül orbitallerinden düşük enerjili bağ yapmayan orbitalde tek elektron bulunduğu görülür. Bu sonuç, metalin tek elektronunun kristal alan teorisindeki yarılmadan sonra, düşük enerjili metal orbitalinde bulunmasına benzerdir.

Molekül orbital teorisi kristal alan teorisinden daha kapsamlıdır. Molekül orbital teorisinde elektrostatik etkileşimi içeren yük etkisi basamağı, kristal alan yarılmalarının karşılığı olarak düşünülebilir. Şekil 1.5'te molekül orbitalleri oluşturulurken, önce A atomunun orbitallerinin elektrostatik etki altında ikiye ayrıldığı görülmektedir. Kristal alan teorisinde

açıklandığı gibi, bu orbitallerden yüksek enerjili olanı, ligand yönündeki orbital olmalıdır. Bu nedenle yüksek enerjili orbital ligand orbitali ile örtüşme yapar. Düşük enerjili orbital ise, liganda karşıt yönde yönelmiş olduğundan bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır [4].



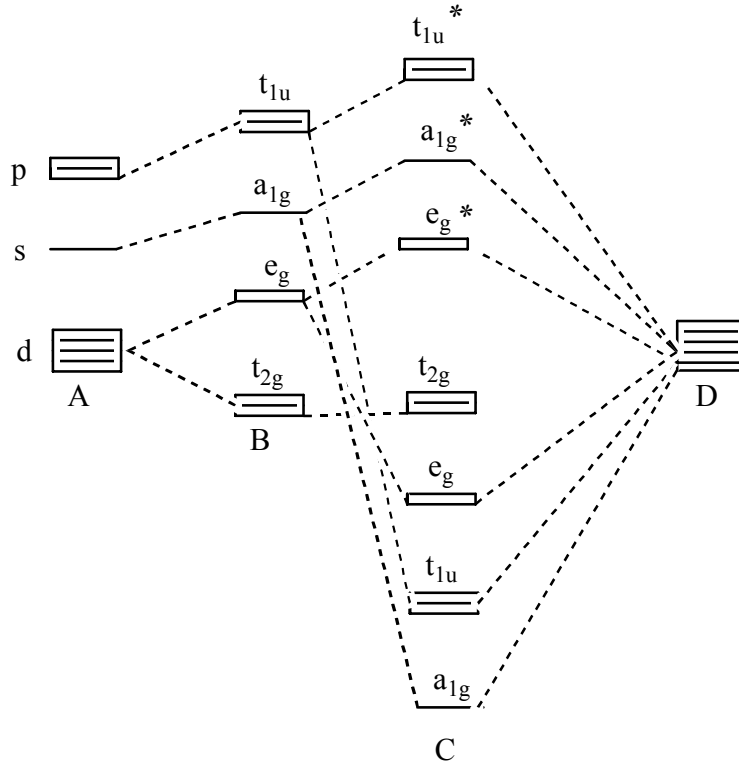
Şekil 1.5. Kristal alan teorisi ile molekül orbital teorisi arasındaki ilişki

Molekül orbital teorisinin koordinasyon bileşiklerine uygulanmasındaki temel güçlük, etkileşime giren çok sayıda atom orbitalinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Molekül orbitalleri oluşurken etkileşime katılan bütün atom orbitallerinin dikkate alınması gerekmektedir. Koordinasyon bileşiklerinde, merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligand grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür. Önce, moleküle ait karakter çizelgesi kullanılarak merkez atom orbitallerinin simetrileri belirlenir. Sonra ligandlara ait atom orbitalleri simetrilerine göre gruplandırılır. En son etkileşime giren atom orbitallerinin bağıl enerjileri ve etkileşim derecesi dikkate alınarak molekül enerjilerine göre sıralanır ve komplekse ait molekül orbital enerji diyagramı çizilir [4].

Moleküler orbital teorisine (oktahedral bileşikler için) göre s atom orbitalinin ilgili olduğu orbitale a_{1g} , p orbitalinin ilgili olduğu orbitallere de t_{1u} orbitalleri denir. Atom orbitallerinden x^2-y^2 , z^2 orbitallerine e_g , xz , yz , xy orbitallerine de t_{2g} sembolleri verilir. t_{2g} grubu orbitalleri bağ vermezler. (z^2 ve x^2-y^2) orbitalleri ligandlara karşı yönelirler ve örtüşme yaparlar. xy , xz , yz orbitalleri ligandların arasındaki boşluklara yönelir ve örtüşme yapmazlar.

Molekülde her bağ yapan moleküler orbitaline karşılık, bir de anti bağ moleküler orbitali bulunur. Anti bağ orbitalleri, kendilerine elektron girdiği zaman bağı zayıflatan orbitallerdir [3].

Oktahedral bir komplekste olması gereken bütün moleküler orbitaller kalitatif olarak bağıl enerjilerine göre Şekil 1.6.'da verilmiştir [4].



Şekil 1.6. A atom orbitalleri, B ligand etkisine girmiş atom orbitalleri, C moleküler orbitaller, D ligand orbitalleri

1.2. Ftalosiyaninler

"Phthalocyanine" sözcüğü Yunanca'da kaya yağı anlamına gelen "naphtha" ve mavi anlamına gelen "cyanine" kelimelerinden oluşmuştur [5].

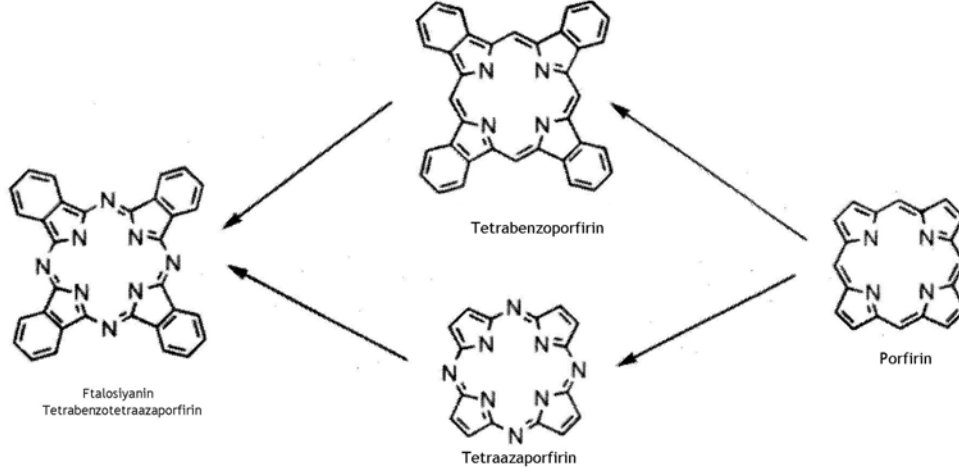
Sentetik bir makrohalkalı bileşik olan ftalosiyanin ilk defa 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak elde edilmiştir [5]. 1927 yılında, de Dies Bach ve Van der Weid o-dibromobenzenle bakır siyanürü reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalıştıkları sırada mavi bir ürün elde etmişlerdir. Asitlere, bazlara ve ısıya karşı çok iyi bir dayanıklılık gösteren bu maddenin ilk etapta yapısı aydınlatılmamıştır. Daha sonraları yapılan çalışmalar bu maddenin bakır ftalosiyanin bileşiği olduğunu göstermiştir [6].

Ftalosiyaninin gerçek keşfi 1928 yılında demir bir boru içerisindeki erimiş ftalikalik anhidrit ya da ftalimit üzerinden amonyak gazı geçirilmesi ile reaksiyon ortamında mavi-yeşil bir safsızlık görülmüştür [6].

Oluşan bu maddenin yapısı 1929'da başlayan uzun çalışma sonrasında 1934'de Linstead ve yardımcıları tarafından aydınlatıldı. Ayrıca Robertson tarafından da x-ışını difraksiyonu analizi ile tayin edildi [5].

1.2.1. Ftalosiyaninlerin Yapısı

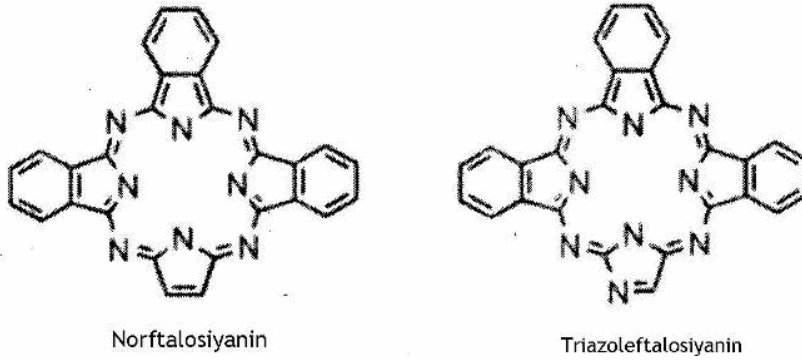
İtalosiyanimler yapı itibariyle porfirin grubundadır. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmiştir. Buna göre İtalosiyanimler bir tetrabenzotetraaza porfirindirler [6].



şekil 1.7. Porfirin ve İtalosiyanim molekülü

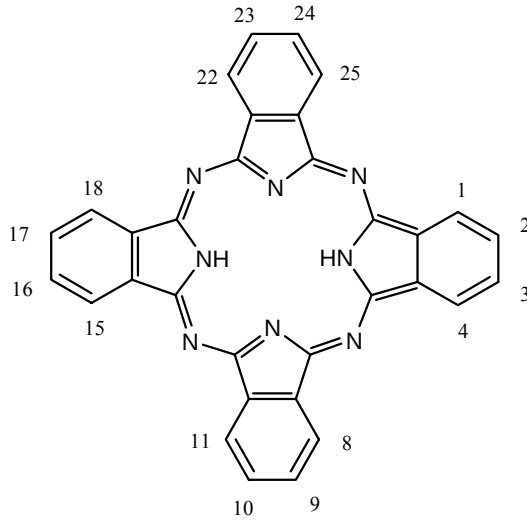
Porfirinlere göre İtalosiyanimler çok daha kararlıdır. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirin makrohalkası gibi İtalosiyanimde düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir.

İtalosiyanim molekülü ayrıca diğer bazı makrohalkalı bileşiklerde benzerlik gösterir [6].



şekil 1.8. İtalosiyanimlerle ilgili makrohalkalı moleküler yapılar

1.2.2. Adlandırma



Şekil 1.9. Metalsiz ftalosiyanın

Metalsiz ftalosiyanınlar “baz ftalosiyanın”, “di-hidrojen ftalosiyanın (H_2Pc) yada yalnız “ftalosiyanın” (Pc) olarak adlandırılır.

Metalli ftalosiyanınlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyanıninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (NiPc) gibi.

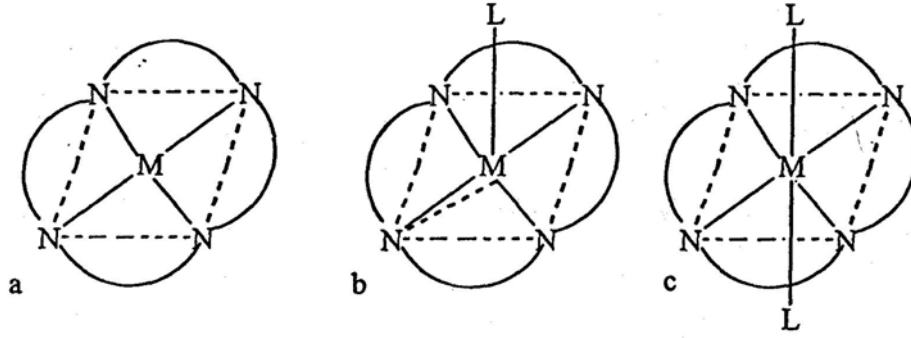
Ftalosiyanın halkasındaki kabul edilmiş numaralama sistemi şekil 1.9.’da görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinden makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaraları karbon atomları çevresel “p” (peripheral) konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır. “t” kısaltması dört izomerden oluşan periferik olarak tetra süstitüye olmuş bir ftalosiyanınini belirler.

Örneğin, metalsiz tetra-terciyer-bütill ftalosiyanın “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış biçimde “Pc”den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 oktahekzil ftalosiyanınatonikel (II) “NiPc-onp- C_6 ” olarak kısaltılır. Burada C_6 herbiri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, $-C_6H_{13}$) periferik olmayan sekiz alkil süstitüenti gösterir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel ligand “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir. Örneğin, bir ftalosiyanın türevi olan 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktadodesiloksi-ftalosiyanınatosilikon(IV)dihidroksit “a- $(HO)_2SiPc-Op-Oc$ ” şeklinde kısaltılır [5].

1.2.3. Ftalosiyanınlerin Genel Özellikleri

Metalli ftalosiyaninler kare düzlem yapıdadır ve bu şelatların koordinasyon sayısı 4'tür. Metallik ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlem yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da 6 koordinasyonlu sistemlere dönüşür [7].



Şekil 1.10. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı (a) Kare düzlem, dört koordinasyonlu, (b) Kare piramit, (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

Çok keskin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyaninler ultraviyole görünür (UV-görünür bölge) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verir. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve şu şekilde sıralanırlar. 720-500 nm arasında Q bandları, 420-320 nm arasında B bandları ve soiret bandları, 330-285 nm arasında N bandları ve 270-230 nm arasında L bandları denilen absorpsiyon bandları gözlemlenir [6].

Çözücü konsantrasyonu ve polaritesine bağlı olarak UV-görünür bölge spektrumunda farklar oluşur. Genellikle metallik ftalosiyaninlerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 675 nm'de şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir [3].

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninlerin metallik veya metallsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metallsiz ftalosiyaninler çift band verirken, metallik ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir band verirler. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler[6].

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1.35 Å^0 olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğundan ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır [5].

Çözünürlükleri merkezde metal içerip içermemelerine bağlı olarak değişir. Aynı süstitüentleri taşımaları şartıyla eğer ftalosiyanin metallsizse çözünürlük daha fazla, metal içeriyorsa daha azdır. Bunun sebebi merkeze yerleşen metallerin yapıyı daha kararlı hale getiriyor olmasıdır. Ftalosiyanine bağlı olan süstitüentler değiştikçe çözünürlük özellikleri de değişir. Örneğin dıştaki benzen halkalarına uzun alkil zincirleri bağlarsa bu ftalosiyaninler genelde apolar organik çözümlerde iyi çözünürler. Eğer süstitüentlerle sülfolama ya da kuaternizasyon sonucu iyonik yapılar (tuz) oluşturulursa, bu ftalosiyaninlerde suda

çözünebilirler. Ftalosiyanın sübstitüentleri $-OH$, $-Cl$, $-NO_2$ gibi inorganik gruplar içeriyorsa polar çözücülerde daha iyi çözünürler.

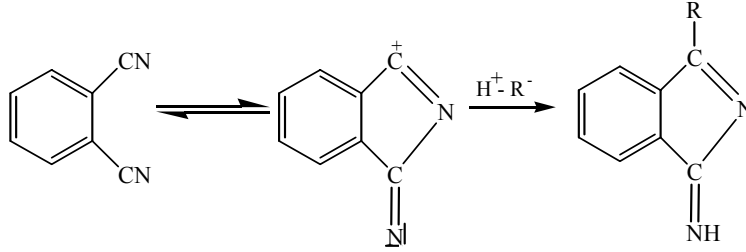
Ftalosiyanın renk tonlarının değişimi de yine metal varlığına göre değişir. Merkezde metal varsa daha koyu yeşil renkler hakim olur. Hatta Sn, Co gibi metallerle oluşturulan bazı sübstitüe ftalosiyanın rengi siyaha yakın yeşildir.

Ftalosiyanın erime noktaları da oldukça yüksektir. Bu özellikleri ftalosiyanın oluşumu hakkında bilgi verir. Fakat hangi ftalosiyanın olduğu hakkında tam bilgi veremez. Çünkü hemen hemen tüm ftalosiyanın erime noktaları $200^\circ C$ 'nin üzerindedir. Yine metalli ftalosiyanın erime noktaları metallsizlere göre daha yüksektir. Uygun sübstitüent ve metallerle ftalosiyanın kararlılığı artırıldıkça erime noktası yüksekliği de artar ve bu değer $500-550^\circ C$ 'ye kadar yükselebilir [8].

Ftalosiyanın kararlı ve kompleks bileşiklerdir.

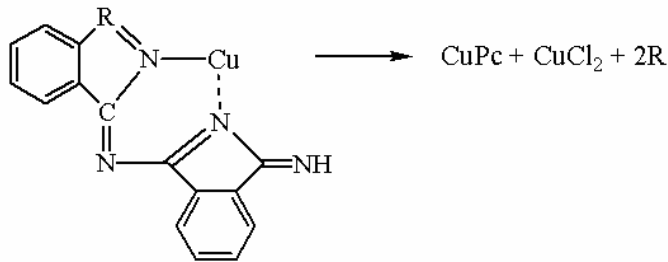
1.2.4. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizması

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanın sentezinde ara ürün olan izoindolin ve poliizoindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazık bir izoindolin oluşmaktadır.



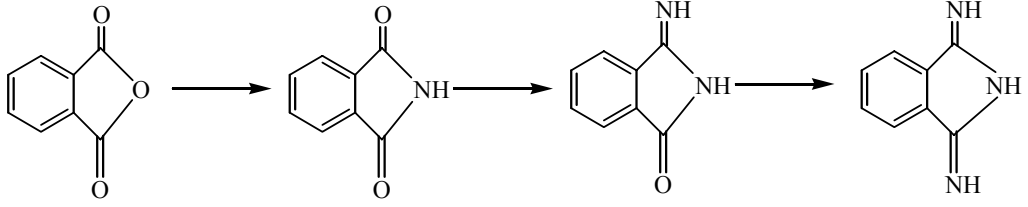
Şekil 1.11. Ftalosiyanın sentezinde oluşan ara ürünler

Polar bileşik olarak amonyak, primer veya sekonder amin, karbon sülfür, hidrojen bromür veya alkoksit bileşikleri kullanılabilir. Daha sonra bu iminoizoindolinlerin bir metal iyonu ile kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyanın sentezi gerçekleşmiş olur.

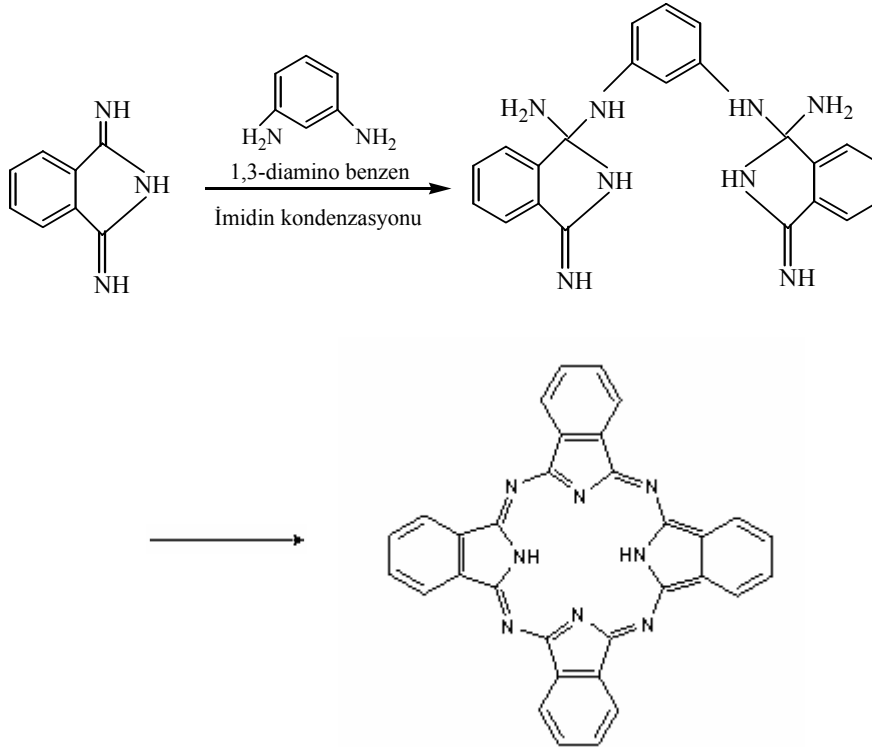


Şekil 1.12. Ftalosiyanın halka oluşum mekanizması

Ftalik asit anhidritten ya da ftalik asit türevlerinden üre ile ftalosiyanın sentezinde, birkaç kademe ara üründen sonra izole edilebilen 1,3-diiminoizindolinler ilk ara ürün olarak kabul edilmesi gerekmektedir [6].



Şekil 1.13. Ftalik asit anhidrit üzerinden ftalosiyanın sentezinde oluşan ara ürünler



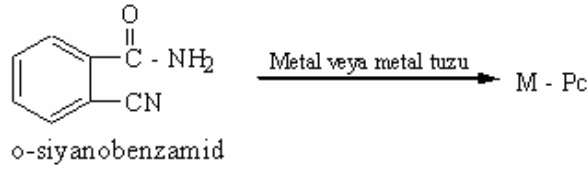
Şekil 1.14. 1,3-diiminoizindolin üzerinden ftalosiyanın sentezinde oluşan ara ürünler

Bu duruma göre ftalosiyanınlar oluşmadan önce dört ftalonitril yapısı sırasıyla; dimer, trimer, tetramer (Pc) yapılarını oluştururlar. Oluşum sırasında bu ara ürünlerin bir kısmı kanıtlanabilmiştir. Bazılarının oluşumu ise ispatlanamamıştır [6].

1.2.5. Ftalosiyanınların Sentezi

1.2.5.1. Simetrik Ftalosiyanınların Sentezi

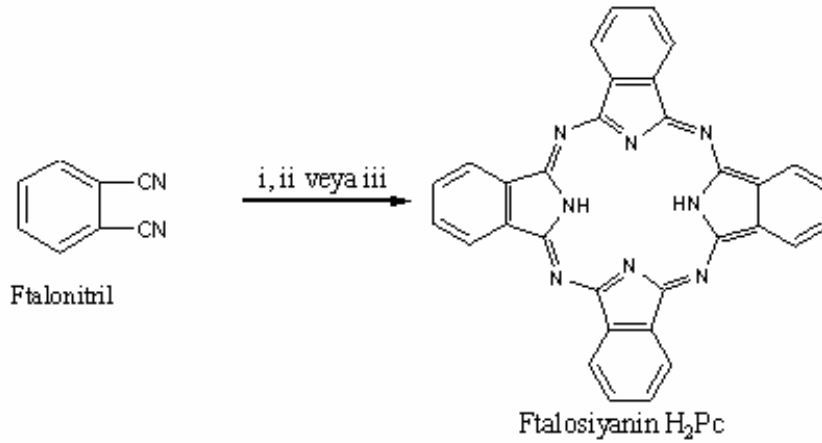
Ftalosiyanınların tesadüfen eldesinde kullanılan o-siyanobenzamiddenden eldesi haricinde birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir.



Şekil 1.15. o-siyanobenzamiddan ftalosiyanin eldesi

1.2.5.2. Ftalonitrilden Ftalosiyanin Sentezi

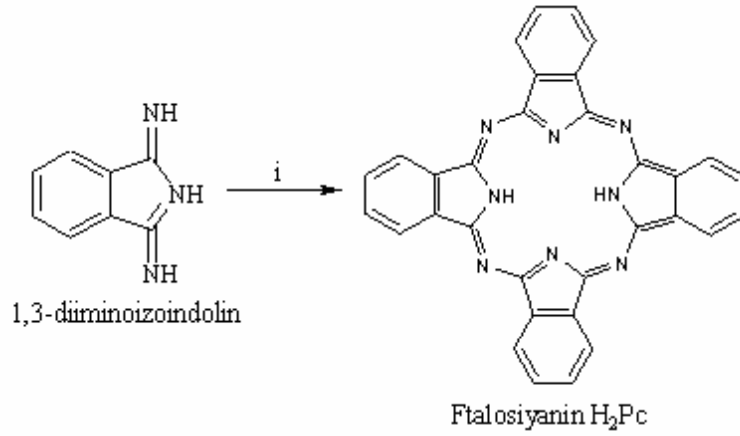
Bu metotta, elementel metal, metalhalojenürler (MX_2) veya metaloksit [$M(OR)_2$] kullanılır. Reaksiyon yüksek sıcaklıktaki bir çözücülü ortamda yapılabilir. Bu metotta bir başka reaksiyon şekli de ftalonitrilin 2-N,N-dimetilaminoetanolda çözüldükten sonra amonyak gazı geçirilmesidir.



Şekil 1.16. (i) Lityum (Li), pentanol, ısı, daha sonra sulu fazda hidroliz, (ii) hidrokinonla eritme, (iii) DBN ile ısıtma

1.2.5.3. 1,3-Diiminoizindolinden Ftalosiyanin Sentezi

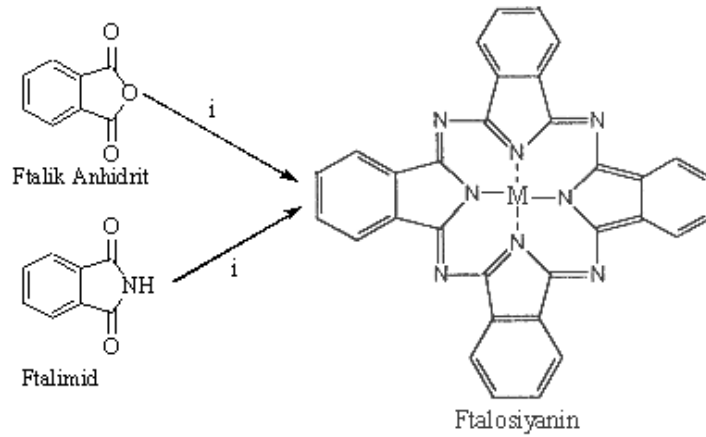
1,3-diaminoizindolinin formamid gibi uygun çözücünde, metal tuzu varlığında, metalli ftalosiyanin verebildiği gibi, 2-N,N-dimetilaminoetanol ile metalsiz ftalosiyanin de verebilmektedir.



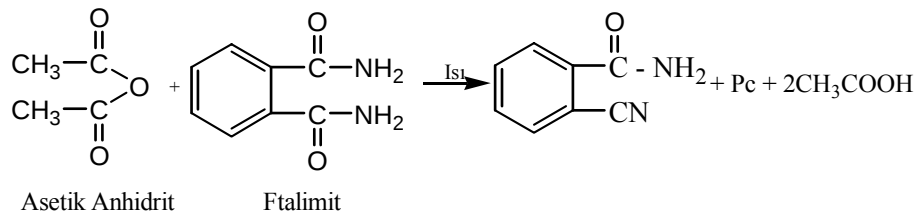
Şekil 1.17. (i) Yüksek kaynama noktalı alkol içinde

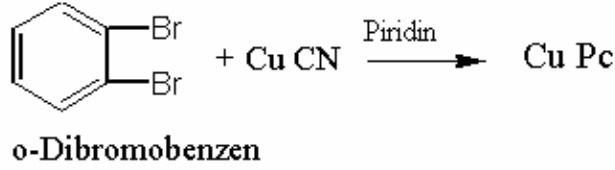
1.2.5.4. Ftalik Anhidrit veya Ftalimidden Ftalosiyanin Sentezi

Nitrobenzen gibi çözücü üre ve metal tuzları kullanılarak 180-200 °C’de fталosiyaninler sentezlenebilmektedir.



Şekil 1.18. (i) Üre ve metal tuzuyla yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde ısıtma ile eldesi

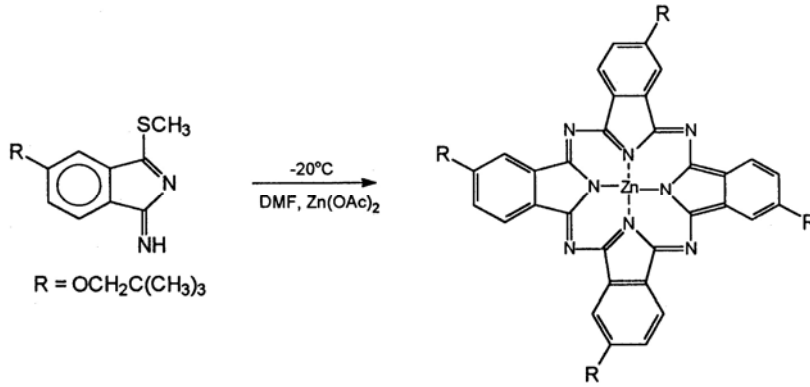




Şekil 1.19. o-Dibromobenzenden ftalosiyanin sentezi

1.2.5.5. Düşük Sıcaklıkta Ftalosiyanin Sentezi

1-Amino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizindolinin oda sıcaklığında 2-N,N-dimetilaminoetanol ile karıştırıldığında tetra süstitüe ftalosiyanin sentezi % 5-18 verimle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaksiyon ortamına -20 °C'de çinko ilave edildiğinde çinko ftalosiyanin elde edilmiştir.

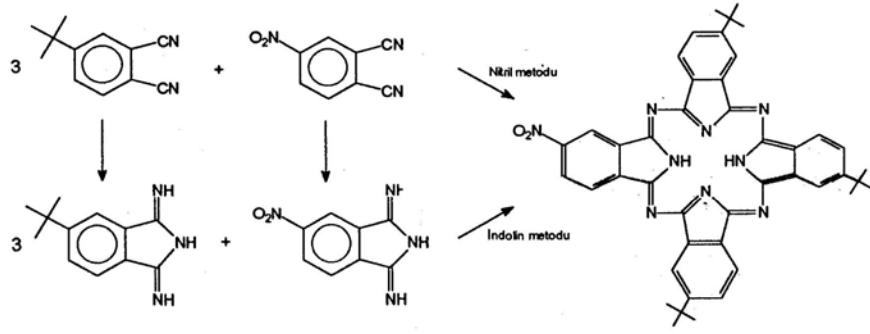


Şekil 1.20. Düşük sıcaklıkta ftalosiyanin sentezi

1.2.5.6. Asimetrik Ftalosiyanin Sentezi

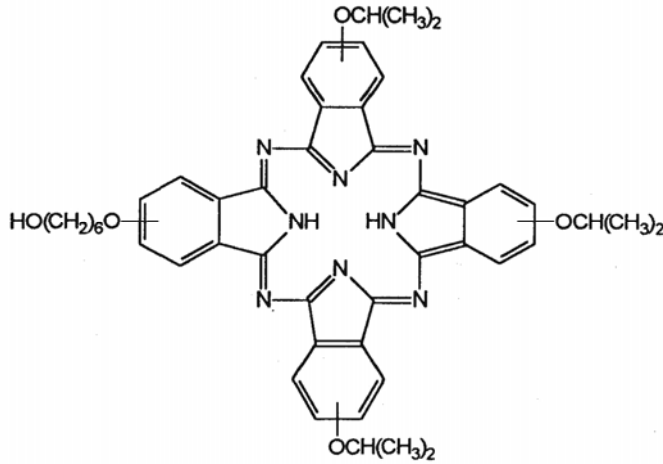
Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyaninler, periferik pozisyonlardaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadır. Genel olarak 4 farklı sentez yöntemi vardır.

I) İki farklı süstitüe grup içeren ftalonitril veya iminoizindolenin farklı oranlarda (1:3) karıştırılarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi metodu örneğin; mononitrotri-t-butil ftalosiyanin sentezi [6].



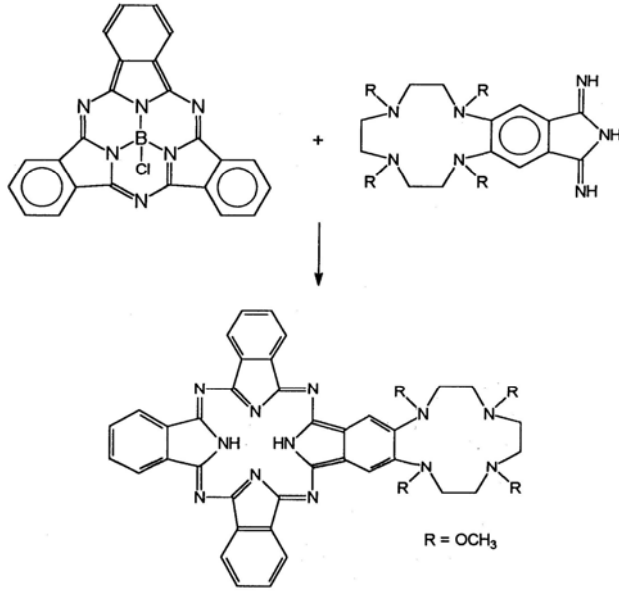
Şekil 1.21. Asimetrik ftalosiyanin sentezi

II) Fonksiyonel grup içeren herhangi bir polimer zincirine bağlanan bir ftalonitril grubu ile diğer farklı fonksiyonel grup içeren bir ftalonitrilin kondenzasyonu ile oluşan asimetrik ftalosiyanindir. Oluşan ftalosiyaninler polimer zinciri üzerinde kalabildiği gibi, serbest hale getirmek de mümkün olabilmektedir.



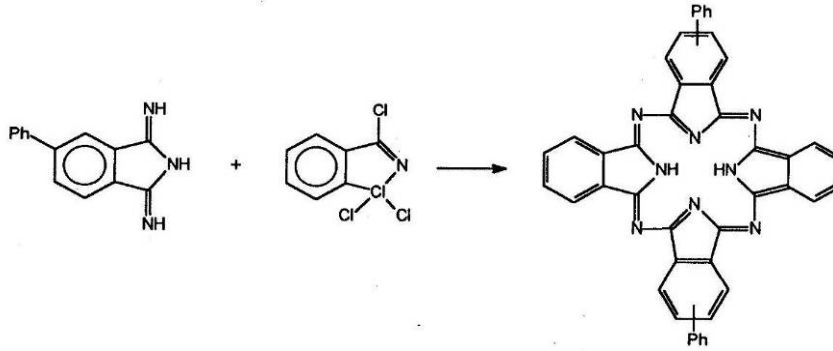
Şekil 1.22. Polimer üzerinden sentezlenen asimetrik ftalosiyanin

III) Ftalonitrilin bor halojenürler ile kondenzasyonu sonucu, bor atomunun üç ftalonitril ile halka oluşturmasıyla oluşan ve subftalosiyanin adı verilen bir makrosiklik molekül kullanarak elde edilen asimetrik ftalosiyanindir.



Şekil 1.23. Subftalosiyanin üzerinden asimetrik ftalosiyanin sentezi

IV) Bir diğer asimetrik ftalosiyanin sentez yöntemi ise herhangi bir iminoizoindolin ile 1,3,3-trikloroizoindolinin kullanıldığı yarı simetrik ftalosiyanin sentezidir.



Şekil 1.24. Yarı simetrik ftalosiyanin sentezi

1.2.6.Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyaninler, mürekkeplerde (özellikle tükenmez kalemde), plastik ve metal yüzeylerini renklendirmede, elbise ve kumaş türleri için boya maddeleri olarak kullanılan önemli endüstriyel maddelerdir.

Çoğu tür ftalosiyanin boyaları toksik özelliğe sahip değildir. Örneğin; CuPc türü, Almanya’da gıda boyası olarak kullanılmaktadır. Yine bu türler Amerika’da kontakt lenslerin boyanmasında da kullanılır. Aynı zamanda yiyeceklerin paketlenmesi ve hazırlanmasında kullanılan polimerik kaplama maddeleri için renklendirici olarak da kullanılabilirler [9].

Ftalosiyeninlerin fotokopi makinalarında fotoiletken madde olarak kullanılmaları bu türler üzerindeki ilginin artmasına neden olmuştur.

Ftalosiyeninler üzerine çalışmaların devam etmesiyle çeşitli alanlarda gelişim ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

Ftalosiyeninlerin yaygın olarak kullanım alanları:

1) CuPc, CoPc ve fotodinamik aktiviteye sahip ZnPc gibi türler kimyasal sensörlerde duyarlı, algılayıcı elementler olarak, MgPc ince filmleri yüksek duyarlıklı gaz sensörlerde, özellikle double- ve triple-decker ftalosiyeninler de voltametrik sensörler olarak kullanılmaktadır.

2) Elektrokromik görüntüleme aygıtları olarak,

3) Kanseri tedavisi ve diğer tıbbi uygulamalar için fotodinamik maddeler (ışığa karşı duyarlı) olarak,

4) Optik bilgisayar okuma-yazma disklerinin uygulamalarında,

5) Sülfür atıklarının kontrolü için katalizör olarak [9],

6) Yakıt hücresi (H_2 ve O_2 ile çalışan elektrik akımı veren cihaz) uygulamaları için elektrokatalizde,

7) Enerji üretimi için fotovoltajik hücre elementleri olarak, bu amaç için fotoelektrokimyasal özelliklere sahip Zn(II)Pc türleri kullanılmaktadır.

8) Sıvı kristalleri ve langmuir filmleri hazırlanmasında,

9) Yarı iletken malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Bu uygulamalar için yılda 500.000 tondan fazla monomerik ftalosiyeninler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda ftalosiyeninlerin üstünlükleri;

- Termal ve kimyasal kararlılıklarına
- Yoğun renklerine
- Redoks özelliklerine
- Katalitik, elektronik ve optik özelliklerine
- Toksik olmamalarına bağlıdır.

1.2.7. Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması

Süstitüe olmayan ftalosiyeninler ve bunların metalli türevleri;

1) Çözünürlükleri çok az olduğundan ve yaklaşık $550^{\circ}C$ gibi yüksek bir sıcaklığa kadar dayanıklı olduklarından dolayı süblimasyon yöntemiyle,

2) Güçlü asitlere karşı son derece dayanıklı olduklarından dolayı da H_2SO_4 içinde çözme ve daha sonra soğuk su ya da buzda çöktürme yapılır.

Süstitüe ftalosiyeninlerdeki, süstitüe grupların arasında mümkün olabilecek dipol etkileşimler ve molekül ağırlığındaki artış nedeniyle saflaştırma için süblimasyon yöntemi pek uygulanmaz. Bu türler, çözeltide agregasyona güçlü bir eğilim gösterebilirler bile su ve organik çözücülerde daha fazla çözünürler. Böylece süstitüentlerin bağlanması sonucu artan

çözünürlüklere bağlı olarak su veya organik çözenlerdeki çözünürlük farkından saflaştırma yapılması mümkündür [9].

Süstitüe ftalosiyanınların saflaştırmasında kullanılan metotlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- 1) Çözünürlüğü az olan ftalosiyanınları çeşitli çözücülerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak,
- 2) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen süstitüe ftalosiyanınların ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,
- 3) Amino süstitüe ftalosiyanınlar için derişik HCl içinde çözüme ve daha sonra sulu bazik ortamda çöktürme,
- 4) Özellikle asimetrik ftalosiyanınların saflaştırılmasında alumina ve silika jel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi yöntemleri ile saflaştırılabilmektedir [9].

1.2.8. Literatürde Ftalosiyanınlarla Yapılan Çalışmalar

Wang ve arkadaşları; titanyumoksit ftalosiyanının fotoiletkenliğini, fotoreseptör aletlerle ölçmüşler ve sonuçta o-diklorobenzen/su sistemi ile çalışan TiOPc'nin ışığa karşı duyarlılığı, diğer sistemlerden elde edilenlerden çok daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. O-diklorobenzen/su sisteminde TiOPc'nin ışığa duyarlılığı normal şartlarda 12 saat süreyle 60-80°C'de çalışılmış ve vakum altında kurutulmuştur [10].

Fukushima ve arkadaşları; Fe(III)-PcTS/KHSO₅ ile katalize edilmiş peroksisülfonat kullanılarak pentaklorofenolün oksitlenmesindeki humik maddelerinin etkilerini incelemişlerdir. Humik maddelerinin yapısal şekillerinin oksijen içeren fonksiyonel gruplardan daha küçük hacimli olduğunu açıklamışlar ve Fe(III)-PcTS/KHSO₅ karışımının kendini oksitleyerek deaktive olmasını da engellediğini belirtmişlerdir [11].

Jarosz ve arkadaşları; altın/bakır ftalosiyanın/magnezyum ve altın/bakır ftalosiyanın/altın sandviç sistemlerinin 25Hz – 1MHz aralığındaki dielektrik spektrumlarını incelemişlerdir [12].

Chen ve arkadaşları; kobalt tetraamino ftalosiyanının sıcaklığa duyarlı kopolimerini redoks polimerizasyonu ile hazırlamışlar ve 2-merkaptetanolün oksidasyonu ile katalitik özelliklerini açıklamışlardır [13].

Bialek ve arkadaşları; mono tabakalı kobalt ftalosiyanının elektronik yapısını incelemişler ve Co atomun CoPc molekülünün ortasında 1.01 M_B'da yer aldığını gözlemlemişlerdir [14].

Chen ve arkadaşları; indium ftalosiyanın dimerleri, indium-indium bağlı dimerik indium ftalosiyanın kompleksinin molekül orbital hesabı sonuçları, sabit durumlu ve zaman ayırmalı foto fiziksel özelliklerini açıklamışlardır [15].

Laia ve arkadaşları; triplet alüminyum tetra sülfonat ftalosiyanin kullanılarak stokrom C'nin elektron-transfer mekanizmasını incelemişlerdir [16].

Mohan Kumar ve arkadaşları; UV-görünür bölge spektrum çalışmalarını dimetil sülfoksit ve sülfürik asitli ortamda, kurşun ftalosiyaninde, kurşun tetranitro ftalosiyanin ve kurşun tetraamino ftalosiyaninle yapmışlardır. Ftalosiyanindeki serbest metalin DMSO ve H₂SO₄'de çözünmediğini bulmuşlardır [17].

Wejler ve arkadaşları; sıcak wire-CVD silikondan oluşan ftalosiyaninleri incelemişlerdir. Silikon matrislerinin içine gömülü olan çinko ftalosiyaninden oluşmuş organik-inorganik fonksiyonel materyallerini güneş pili yapımında kullanmışlardır [18].

Siswana ve arkadaşları; demir (II) ftalosiyanin nano parçacıkları ile doymuş karbon PASTE elektrotların yapılışını ve bu elektrotların elektrokatalitik yapılarını incelemişlerdir [19].

Schlotho ve arkadaşları; kobalt tetraetoksitiyofenin katalitik aktivitelerini ve 2-mercaptoetanol, L-cysteine ve indirgenmiş glutatyonun oksidasyonu sonucundaki kobalt tetra fenoksi pirol ftalosiyanin komplekslerini incelemişlerdir [20].

Tretyakova ve arkadaşları; çeşitli karbonik asitlerle yeni bir zirkonyum (IV) ve hafniyum(IV) ftalosiyaninleri sentezlemişler ve elementel analiz, UV, ¹H-NMR ölçümleri kullanılarak karakterize etmişlerdir [21].

Gök ve arkadaşları; periferik konumdaki dört tetratrioksa makrosiklik Ni(II) ftalosiyanin ve metallsiz ftalosiyaninleri sentezlemişler ve elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV ve kütle spektroskopisi ölçümlelerini kullanarak karakterize etmişlerdir [22].

Yan ve arkadaşları; ince organik filmdeki bakır ftalosiyaninin hava bileşenli ortamda geçiş performanslarını ölçmüşler ve oksijenli ortamdaki elektriksel özelliklerini incelemişlerdir [23].

Dinçer ve arkadaşları; 4-5-dikloroftalonitrildeki klor grubunun bir asidik -CH grubuyla yer değiştirmesini göstermişler ve bu değişimin ftalosiyanin oluşumundan sonra ftalosiyaninin spektral özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir [24].

Şener ve arkadaşları; her bir benzo ünitesi üzerinde triester veya naftil-diester gruplarını içeren iki farklı ftalosiyanin sentezlemişler ve iki yeni ftalonitril türevi sentezleyerek bunlardan dokuz yeni ftalosiyanin bileşiği sentezlemişlerdir [25].

Şaşmaz ve arkadaşları; yapısında dört fenotiazin bulunan metallsiz ve metalli ftalosiyaninleri sentezlemişler ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV ölçümlelerini kullanarak karakterize etmişlerdir [26].

Kantekin ve arkadaşları; simetrik ftalosiyanin ve Nikel(II) ftalosiyanin kompleksi içeren makrosiklik gruplar sentezlemişler ve elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, UV ölçümleri ile karakterize etmişlerdir [27].

Kondratenko ve arkadaşları; polifloroalkoksi sülfonil ftalonitrille ve bunları karşılayan çinko ve kobalt ftalosiyininleri sentezlemişler ve ftalosiyininlerin polifloroalkoksi sülfonatların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [28].

Şaşmaz ve arkadaşları; 4-allil-2-metoksifenol içeren metalli ve metalsiz ftalosiyininleri hazırlamışlar ve bunları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV ölçümleri ile karakterize etmişlerdir [29].

Peng ve arkadaşları; amfilik 2,10-disülfonat-18-2b-diftalimidometil ftalosiyininleri sentezlemişler ve bu bileşimin anti kanser özelliği taşıdığını göstermişlerdir [30].

1.3. Kumarinlerin Tanımı ve Yapısı

Kumarin kelimesinin kökü Coumaraou'dan gelmektedir. Kaynağı ise Melil Otus Alba'dır.

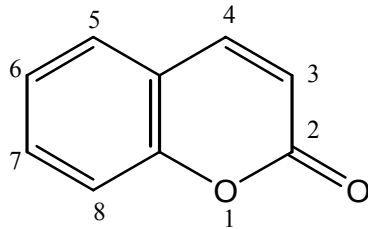
Kumarinler ilk defa 1939 yılında Campel ve Link tarafından, Alberto da küflü tatlı yonca ile beslenen büyükbaş hayvanların tanımlanamayan hastalıklarına sebep olan aktif maddenin bishidroksikumarin olduğunu bulmalarıyla keşfedilmiştir.

Kumarin başlangıçta Tonka Bean (tohumları tütüne karıştırılan ve Güney Amerika'ya özgü bir ağacın meyvesi) ve lavanta yağından elde edilirdi. Fakat şimdi Tonka tohumlarından veya sentetik olarak elde edilmektedir [31].

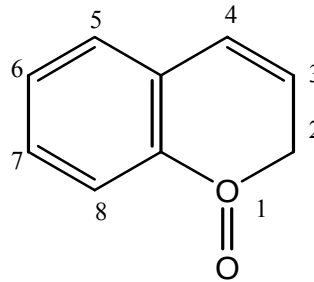
Kumarinler bitkilerde bulunan oksijenli heterosiklik bileşiklerin bir grubunu oluşturan laktonlara verilen isimdir. Oksijenli heterosiklik bileşikler dört karbon atomu taşıyan furan ya da beş karbon atomu taşıyan piron türevidir [32].

Kumarin bileşikleri, halkaları bazla muamele sonucu açılıp cis-o-hidroksisinnamik aside dönen sonra kendiliğinden asidifikasyonu ile tekrar kapanan laktonlardır [31].

2-piron'un 5,6- ve 3,4-benzo türevleri olmak üzere iki tane monobenzo-2-piron vardır ki bunlar sırasıyla kumarin ve izokumarin olarak adlandırılır.



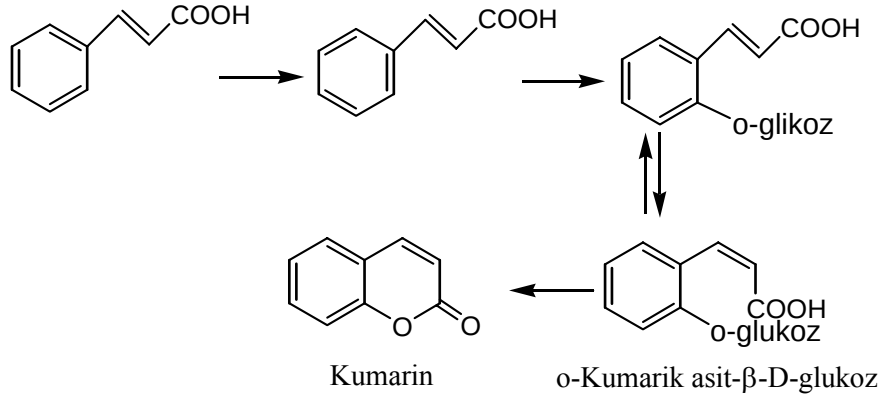
Kumarin



İzokumarin

Şekil 1.25. Kumarin ve izokumarin'in yapı formülü

Basit kumarinlerin çekirdeği benzo-2-piron sinnamik asitlerin yapısından türer [31].

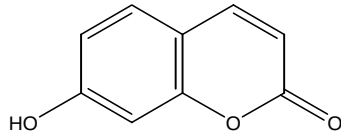


Şekil 1.26. Basit kumarin oluşumu

1.3.1. Kumarinlerin Sınıflandırılması

Kumarinler genel olarak sekiz ayrı grupta toplanabilir [31].

1) Basit Kumarinler: Benzen halkasındaki bir ya da daha çok süstitüe hidroksi veya metoksi grupları bulunan kumarinler.



Şekil 1.27. 7-hidroksi kumarin

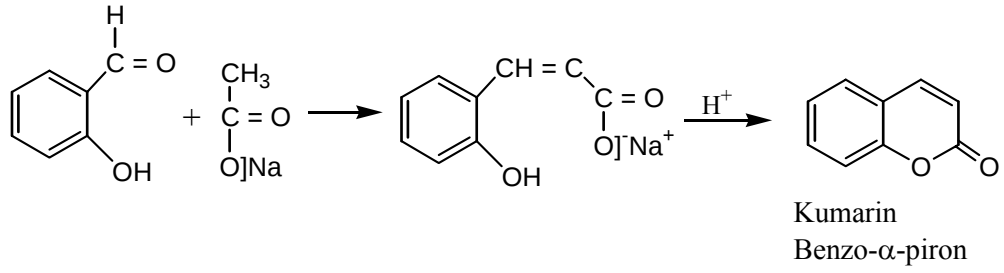
- 2) İzoprenoit gruplar ile süstitüe edilmiş kumarinler
- 3) Furokumarinler
- 4) 3-fenil kumarinler
- 5) 4-süstitüe kumarinler
- 6) 3,4-benzo kumarinler
- 7) Pirano kumarinler
- 8) 3-Fenil-4-hidroksi kumarinler

1.3.2. Kumarinlerin Sentez Yöntemleri

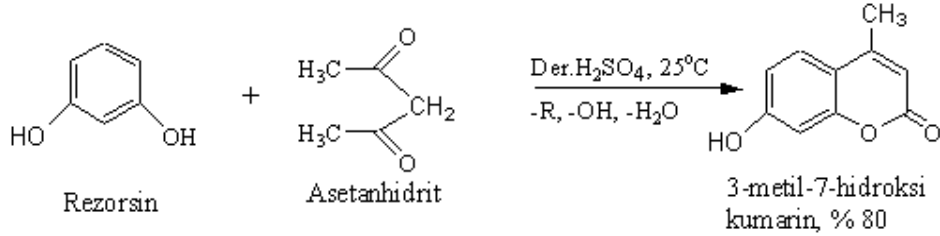
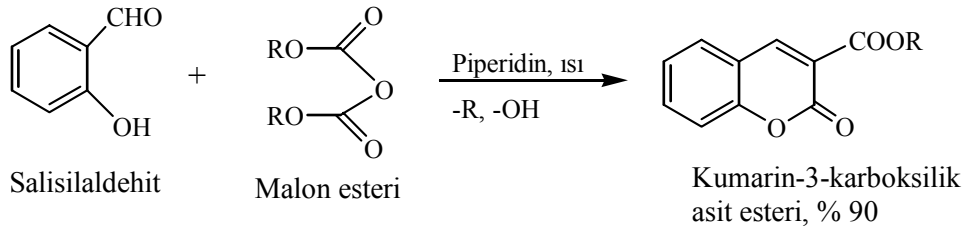
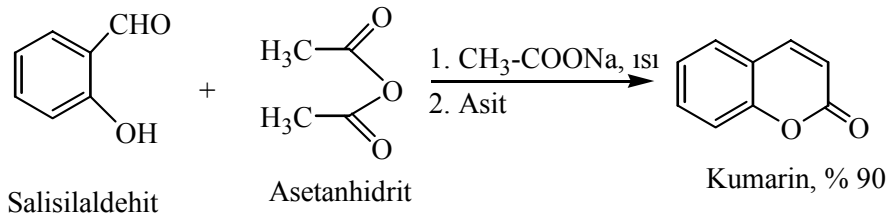
Tabii olarak çok çeşitli yerlerde rastlanan kumarin ve türevleri sentetik olarak da çeşitli yollardan elde edilebilirler.

I. Perkin Sentezi

Salisil aldehit ve sodyum asetatın buzlu asetik asitli ortamda reaksiyona girmesiyle yapılır. Burada ilk defa kondenzasyonla meydana gelen o-oksi tarçın asidi tuzu (kumarin asidi) seyreltik asitlerle sabunlaştırıldığında karboksil grubu serbest hale geçer, daha sonra o-oksi grubundan bir mol su ayrılması ile α-piron halkası oluşur [33].



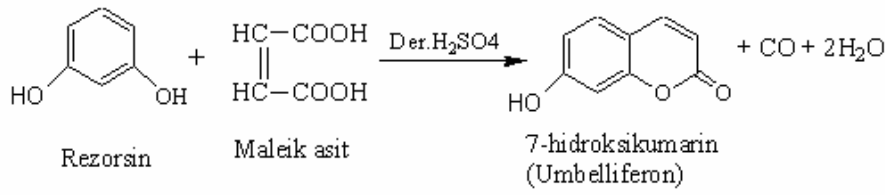
Salisilaldehit ve asetanhidritten Perkin reaksiyonuyla kumarin elde edilir. Salisilaldehit ve malon esterinden kumarin-3-karboksilat esteri; rezorsin ve asetoaset esterinden 3-metil-7-hidroksi kumarin elde edilir [33].



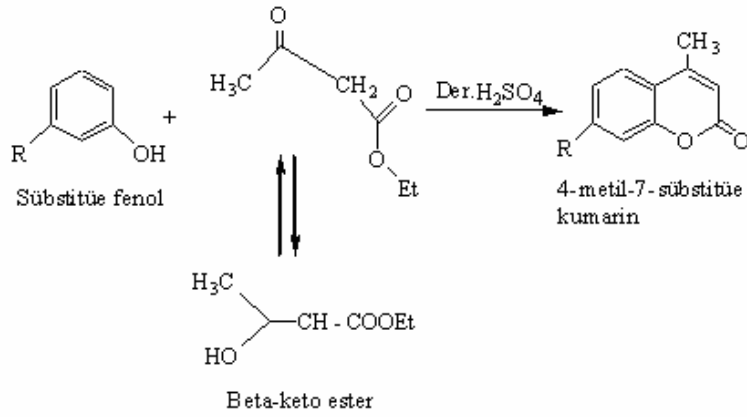
Şekil 1.28. Perkin yöntemiyle kumarin eldesi

II. Pechmann Sentezi

Kumarin ve sübtitüe kumarinler, CO'in eliminasyonu ve değişik sülfürik asit içinde maleik asit ile fenollerin ısıtılması sonucu meydana gelebilir. Fumarik asitler maleik asidin yerine kullanabilirler. Pechmann bu yöntemi, rezorsinol ve maleik asidin değişik sülfürik asit ile ısıtılmasından 7-hidroksikumarini sentez ederek bulmuştur [31].



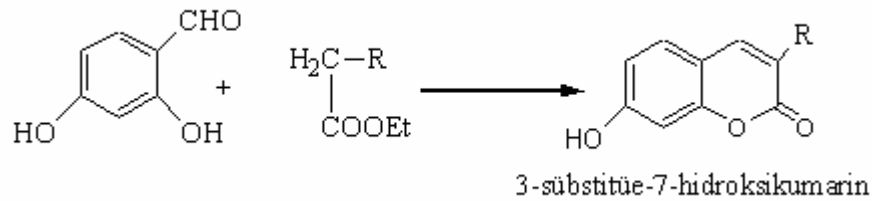
Bu reaksiyon piron halkasındaki süstitüe gruplar bulunmayan tüm kumarinler için geçerlidir. Pechmann yönteminin bir varyasyonunda süstitüe fenolün beta-keto esterle sülfürik asitli ortamda tepkimesi sonucu 4-metil kumarin oluşmaktadır. Metil veya etil asetoasetik esterlerin süstitüe fenollerle tepkimesi sonucu 4-metil kumarinler sentezlenir. Sülfürik asit yerine hidroklorik asit, fosforik asit, fosforil klorür, alüminyum klorür de asit katalizör olarak kullanılabilir [31].



Şekil 1.29. Pechmann yöntemiyle kumarin eldesi

III. Knoevenagel Sentezi

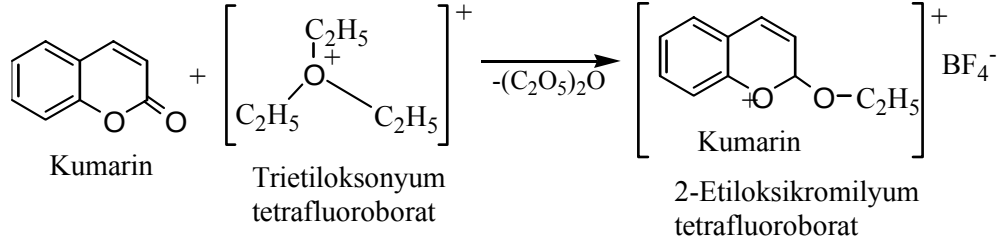
Knoevenagel; Perkin kondenzasyonundaki katalitik etkiye sahip asetik anhidrit yerine bir asetik asit türevi ile yer değiştirilerek kumarin elde etti. Birincil ve ikincil aminlerle amonyum tuzları kullanılarak Knoevenagel, piridin gibi temel organik maddeler içinde etil siyanoasetat, etil asetoasetat veya etil malonatla o-hidroksi aldehitlerin kondenzasyonu sonucu birçok 3-süstitüe kumarin türevini sentezlemiştir [31].



Şekil 1.30. Knoevenagel yöntemiyle kumarin eldesi

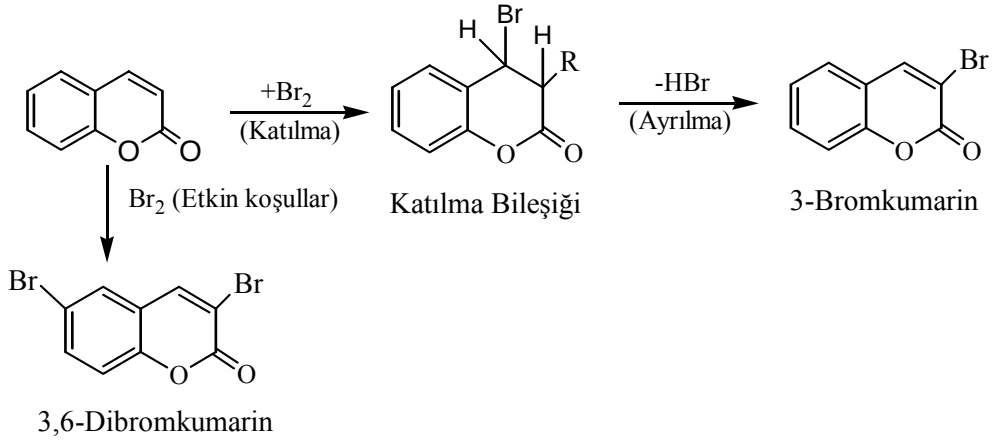
1.3.3. Kumarinlerin Reaksiyonları

Kumarin çok zayıf bir bazdır, asitlerle tuz oluşturmaz. Güçlü bir etilleme aracı olan trietiloksonyum tetrafluoroborat ile oksijen üzerinden etillenerek kromilyum katyonuna dönüştürülebilir [2].



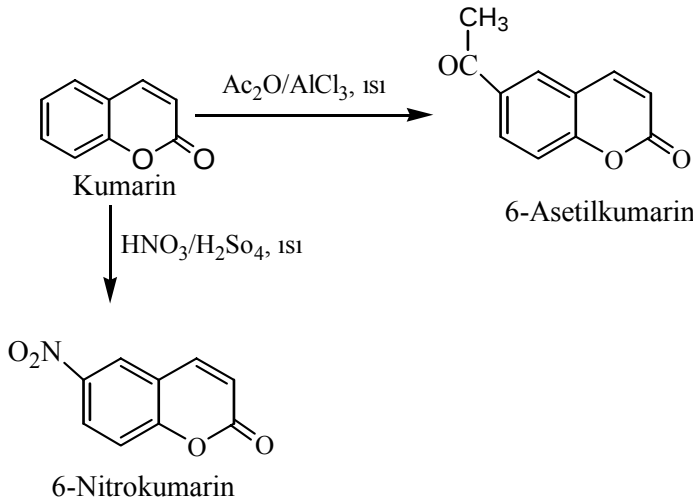
I) Halojenleme

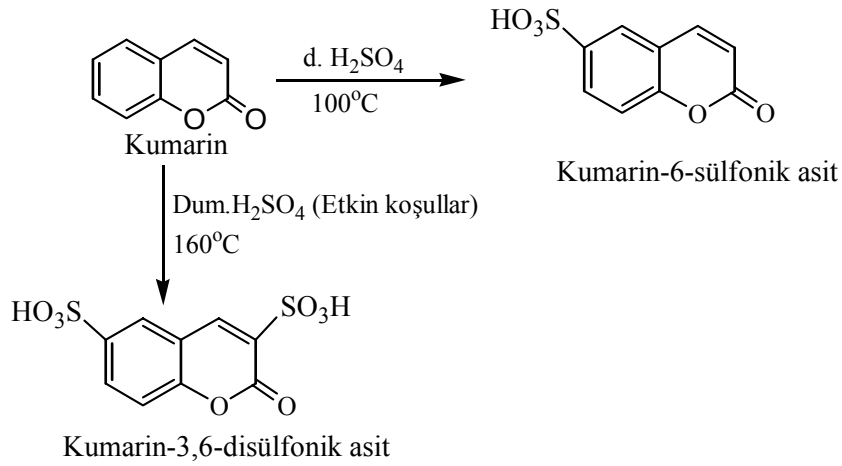
Brom ılıman şartlarda katılma-ayrılma şeklinde etkir ve 3-bromkumarin verir. Daha etkin koşullarda 3,6-dibromkumarin meydana gelir.



II) Nitrolama, Sülfolama, Friedel-Crafts Reaksiyonu

Nitrolama ve Friedel-Crafts reaksiyonları 6 yerinde süstitüsyon verirler. Sülfolama reaksiyonu derişik H₂SO₄ ile 6 yerinde, dumanlı H₂SO₄ ile 3,6-disülfonik asit şeklinde olur [32].

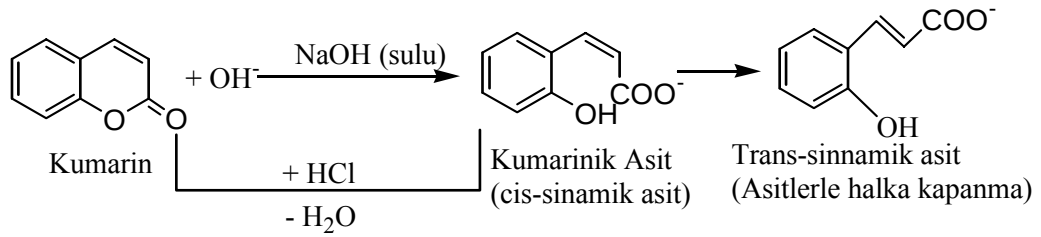




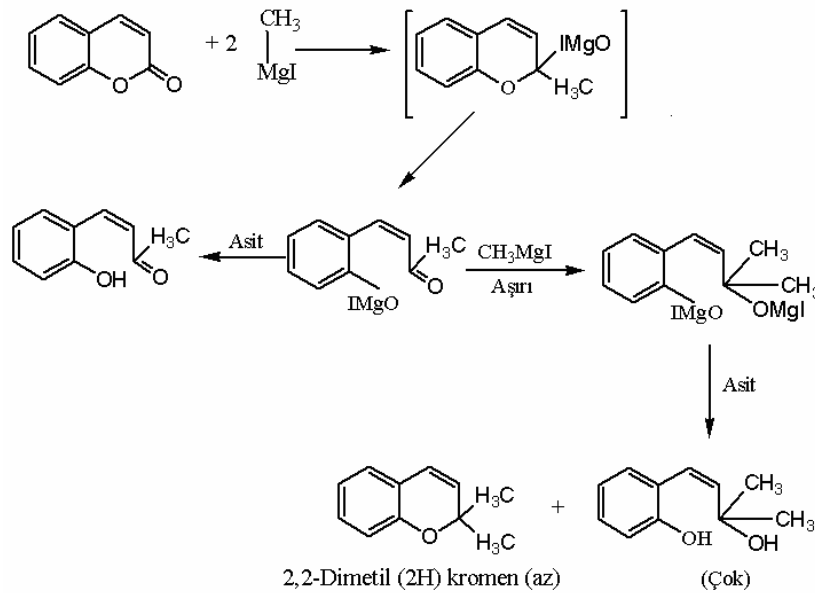
III) Nükleofillerle Etkileşme

Piridonlar alkali hidroksitlere karşı genellikle dayanıklı oldukları halde, pironlar kolaylıkla halka açılmasına uğrarlar. Aynı durum benzopironlarda da görülür ve OH⁻ iyonunun nükleofilik saldırısı ile kumarinler, kumarik asit tuzlarına dönüşür [32].

Hidroksit anyonu ile;

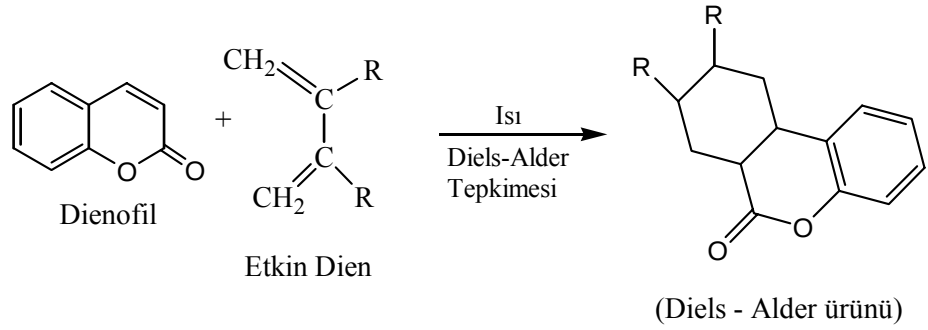


Gignard reaktifi ile;



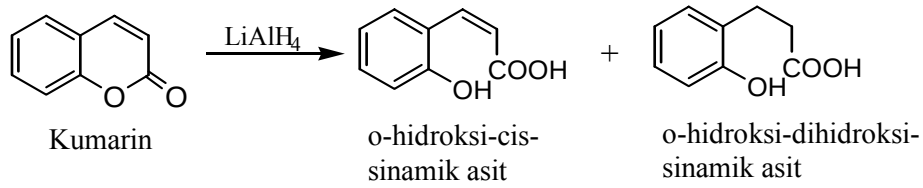
IV) Diels – Alder Reaksiyonu

Kumarin Diels – Alder reaksiyonu verebilir.



V) İndirgenme Reaksiyonları

Kumarin indirgenince halka açılır, kumarin yükseltgenlere karşı az çok dirençlidir.



1.3.4. Kumarinlerin Fiziksel Özellikleri

Molekül ağırlığı 146.15 g/mol olan kumarin, parlak beyaz kristal yapıli bir maddedir. Erime noktası 70°C olan katı bir bileşiktir ve o-hidroksisisinnamik asidin laktonu olarak düşünülebilir.

Kumarin ve türevleri etanol, kloroform, dietil eter ve yağlarda çözünen, genellikle renksiz UV-ışığı altında incelendiklerinde değişik renklerde fluoresans veren maddelerdir.

Kumarinler kokularıyla ünlü bileşiklerdir. Kumarinlerin kuru ota benzer baharatımsı kokuları vardır. Benzen halkasına metil gruplarının bağlanmasıyla bazı değişiklikler oluşur. Örneğin 6-metil kumarin ve onun dihidro türevi hindistan cevizini kuvvetle andıran, 4-metil-7-etoksi kumarin ise ceviz ve fındığa benzer kokulara sahiptir.

Kumarin; lavanta, turuncgiller, biberiye, meşe ağacı vb. doğal esans yağlarının temelinde büyük miktarda yer alarak kokuların karakterlerini artırmak için kullanılır. Bu nedenle parfümeride, sabun, deterjan, eczacılıkta, plastik endüstrisinde koku verici olarak kullanılır.

Kumarinlerin sağlık açısından yararlı olanları da vardır. Bazı kumarinler damar genişletici, antispazmatik, antiseptik ve solunum analeptiği olarak etki gösterirken bazılarının da P vitamini aktivitesini, safra ifrazını artırıcı etkileri vardır [31].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri ve beherler,
- Tartım için Chyo JL 180 model terazi,
- Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar,
- Sıcaklık ölçümleri için 100 ve 300° C'lik termometreler,
- Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp),

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ftalimid, dumanlı nitrikasit, %25 amonyumhidroksit, potasyumkarbonat, tityoniklorür, 7-hidroksikumarin (Aldrich), Bakır (II) asetat (Merck), Nikel (II) asetat (Merck), Cobalt (II) asetat (Merck), Mangan (II) klorür (Merck), Çinko (II) asetat (Merck), Demir (II) sülfat (Merck), argon gazı.

Çözücü olarak; dimetilformamid(DMF) (Merck), dimetilsülfoksit(DMSO), tetrahidrofuran (THF) (Merck), aseton (CarloErba), kloroform (Merck), toluen (Merck), asetonitril (Merck), H₂SO₄.

2.3. Analiz Yöntemleri

Sentezlenen bileşiklerin C, H, N analizleri F.Ü. Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda Leco CNHS 930 spektrometresi ile yapıldı.

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

NMR spektrumu, Malatya İnönü Üniversitesi Merkezi Sistem Laboratuvarı'nda 300 MHz NMR spektrometresi ile alındı.

UV spektrumları Ocean Optics USB 2000 HR diode array spektrofotometresi ile 1 cm ışık yolu quartz hücre ile alındı.

Termal analizler Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletkenler Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Sapphire DSC ve Pyris Diamond TG/DTA ile alındı.

Mağnetik süsseptibilite, F.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Sherwood scientific ile alındı

2.4. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Sentezi

2.4.1. 4-Nitroftalimid Sentezi

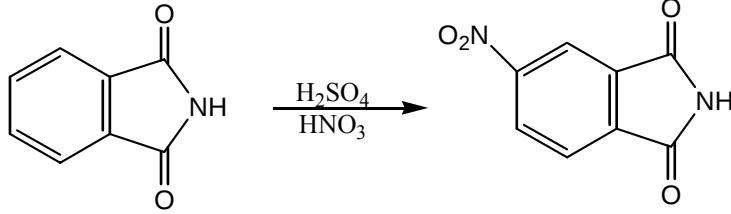
200 ml sülfürik asit (H₂SO₄) ve 50 ml dumanlı nitrik asit (HNO₃) ayrı ayrı buz banyosunda soğutuldu. Daha sonra bu iki bileşik sıcaklık yükseltilmeden yavaş yavaş karıştırıldı. Bu karışıma sıcaklık 0-10°C aralığında 40 g (0.272 mol) ftalimid, 2.5 – 3 saat içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sıcaklık

35°C'ye yükseltildi, bu sırada sarı renkli tanecikler çözüldü ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Karışım buzlu suya döküldü ve çökmeye bırakıldı. Sarı renkli çökelti süzüldü ve nötral olana kadar saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 29 g (%56)

Ürün: $C_8H_4N_2O_4$

E. N.: 196 °C

Renk: Açık Sarı



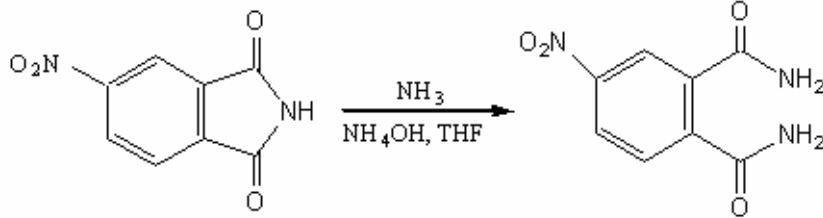
2.4.2. 4-Nitroftalamid Sentezi

29 g (0.15 mol) 4-nitroftalimid 290 ml THF'de çözüldü ve karıştırılarak 40°C'ye ısıtıldı. 210 ml % 25'lik amonyak çözeltisi çökme tam oluncaya kadar yavaş yavaş ilave edildi. Karışımın içinden kuru amonyak (NH₃) gazı geçirildi. Sıcaklık 30°C iken 2 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çökelti süzülüp nötral olana kadar saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 17.9 g (% 57.1)

Ürün: $C_8H_7N_3O_4$

E. N.: 198 °C

Renk: Çok uçuk sarı toz



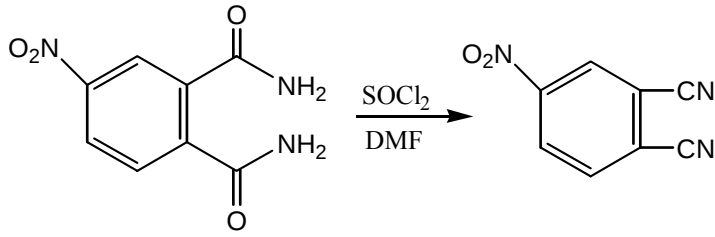
2.4.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

125 ml kuru DMF argon gazı altında tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu ve 13 ml tiyonil klorür (SOCl₂) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş eklendi. 17.9 g (0.086 mol) 4-nitroftalamid azar azar sıcaklık 0-5°C aralığında karışıma eklendi ve tuz-buz banyosunda 1 saat karıştırıldı. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırıldı ve 500 ml buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı ve oluşan sarı renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 11.3 g (% 75.9)

Ürün: $C_8H_3N_3O_2$

E. N.: 144 °C

Renk: Çok uçuk sarı toz

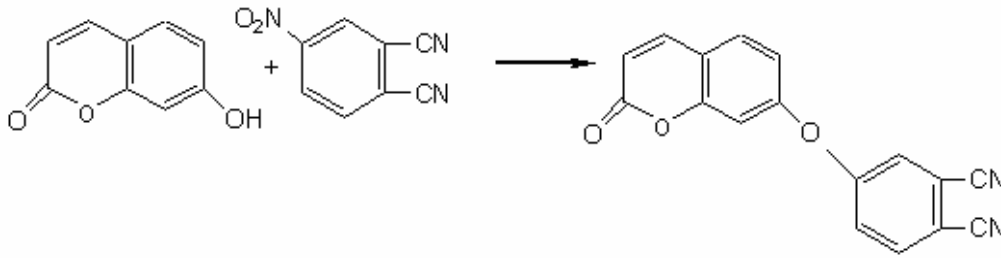


2.4.5. 4-(Kumarin-7-yilokso) ftalonitril Sentezi

35 ml DMF ile 1.8 g (0.01 mol) 4-nitroftalonitril karıştırıldıktan sonra bu karışıma 1.62 g (0.01 mol) 7-hidroksikumarin ilave edildi. Argon gazı altında 1.5 g (0.01 mol) kurutulmuş ve toz haline getirilmiş K_2CO_3 2 saat süresince yavaş yavaş ilave edildi ve bir gün boyunca reflaks edildi. Sonra 500 ml soğuk suya dökülerek çöktürüldü. Oluşan açık kahve renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 1.8 g (% 63),

Ürün: $C_{17}H_8O_3N_2$

E.N.: 154.2°C



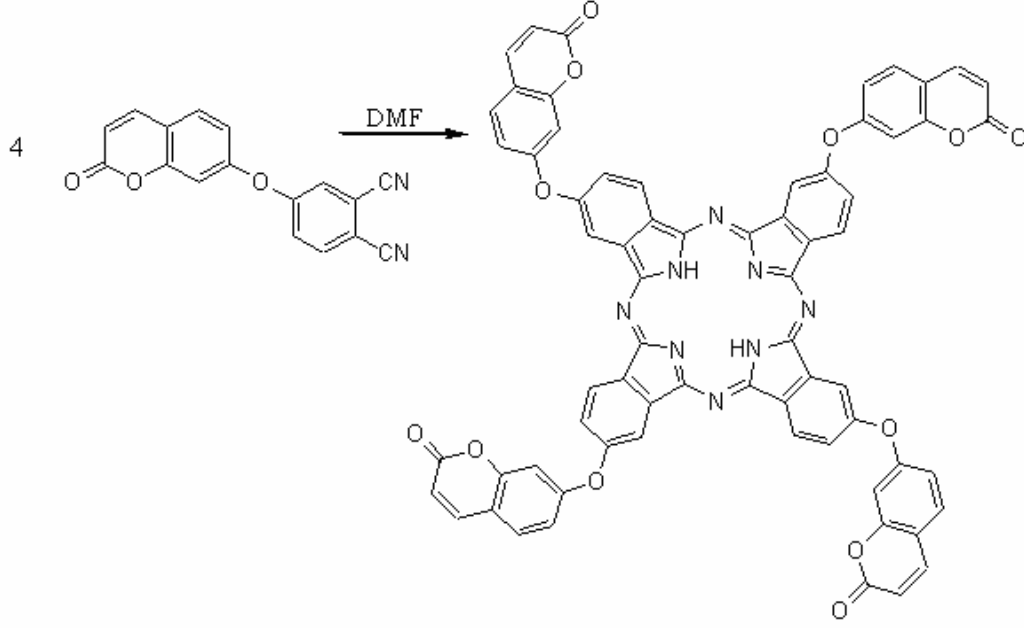
2.4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyenin Sentezi

0.29 g (0.001 mol) 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrile 4 ml DMF ilave edilip argon gazı altında 72 saat reflaks edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti buzlu suya döküldükten sonra oluşan çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu.

IR spektrumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3.5 ml DMF’de ısıtılarak çözülüp üzerine 25 ml alkol ve 200 ml saf su ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.22 g (% 80)

Ürün: $C_{68}H_{34}O_{12}N_8$

$M_A=1154$ g/mol



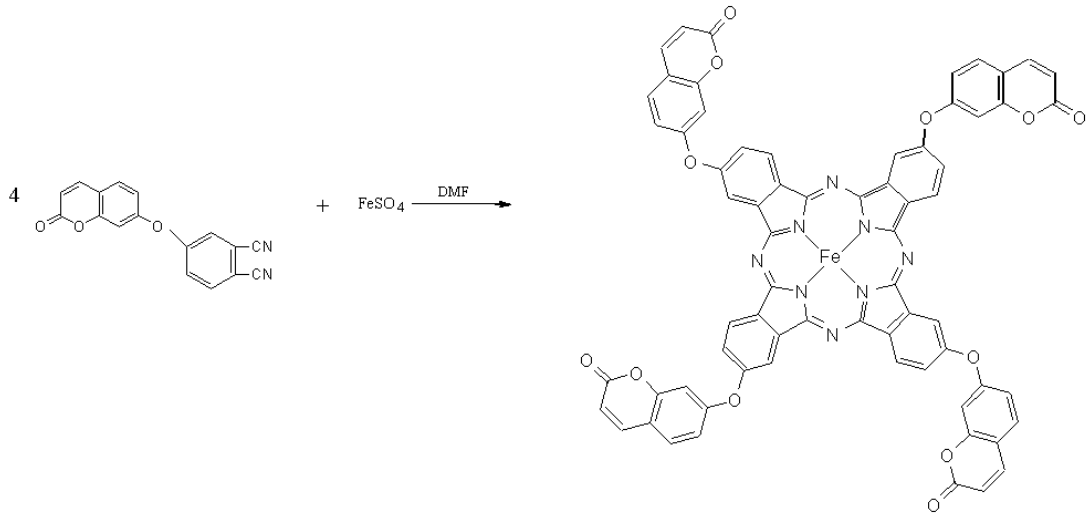
2.4.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatodemir(II) Sentezi

0.29 g (0.001 mol) 4-(Kumarin-7-yilokso) ftalonitrile ve 0.1 g (0.0006 mol) FeSO_4 alınıp üzerine 4 ml DMF ilave edildi. Argon gazı altında 48 saat boyunca reflaks edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti buzlu suya döküldükten sonra oluşan çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu.

IR spektrumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMF’de çözülüp üzerine 25 ml alkol ve 200 ml saf su ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.19 g (% 62,3)

Ürün: $\text{C}_{68}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{N}_8\text{Fe}$

$M_A = 1207,9 \text{ g/mol}$



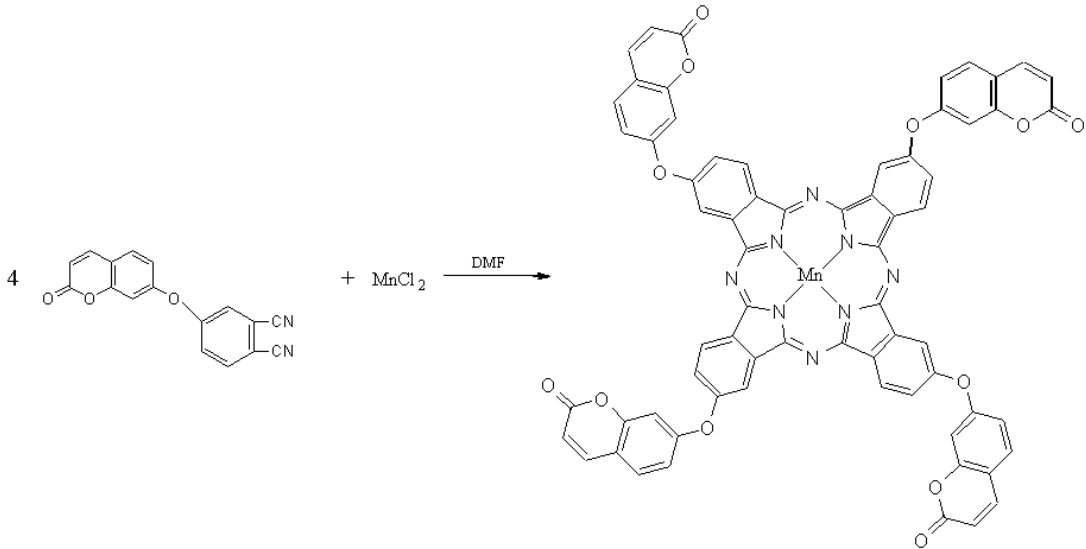
2.4.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimangan(II) Sentezi

0.29 g (0.001 mol) 4-(Kumarin-7-yilokso) ftalonitrile ve 0.1 g (0.0007 mol) $MnCl_2$ alınıp üzerine 4 ml DMF ilave edildi. Argon gazı altında bir gün boyunca reflaks edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti buzlu suya döküldükten sonra oluşan çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu.

IR spektrumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMF’de çözülüp üzerine 25 ml alkol ve 200 ml saf su ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.26 g (% 85)

Ürün: $C_{68}H_{32}O_{12}N_8Mn$

$M_A = 1206,9$ g/mol



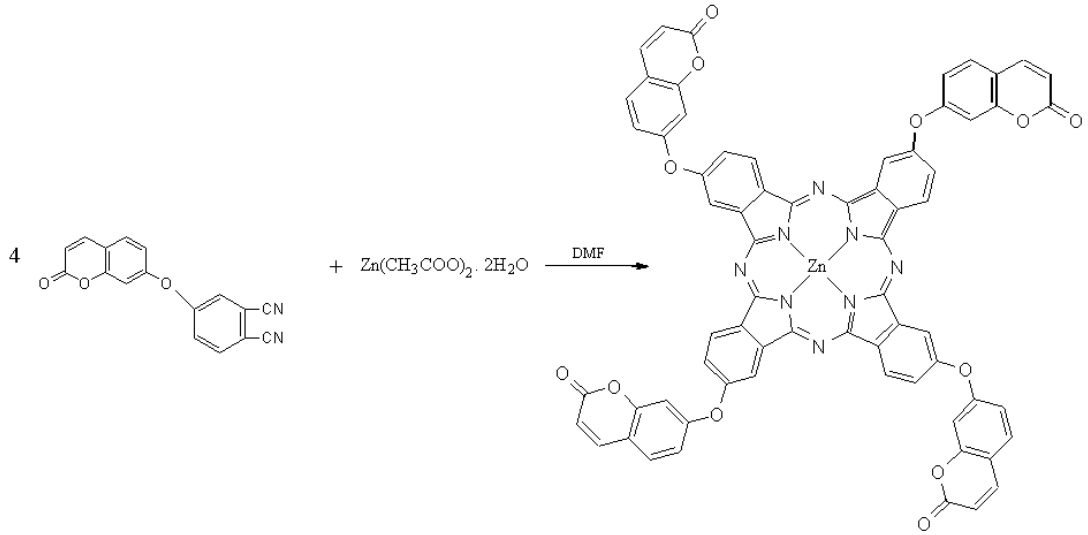
2.4.9. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimatoçinko(II) Sentezi

0.29 g (0.001 mol) 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrile ve 0.1 g (0.0004 mol) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ alınıp üzerine 4 ml DMF ilave edildi. Argon gazı altında bir gün boyunca reflaks edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti buzlu suya döküldükten sonra oluşan çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu.

IR spektrumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMF’de çözülüp üzerine 25 ml alkol ve 200 ml saf su ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.19 g (% 62)

Ürün: $C_{68}H_{32}O_{12}N_8Zn$

$M_A = 1217,4$ g/mol



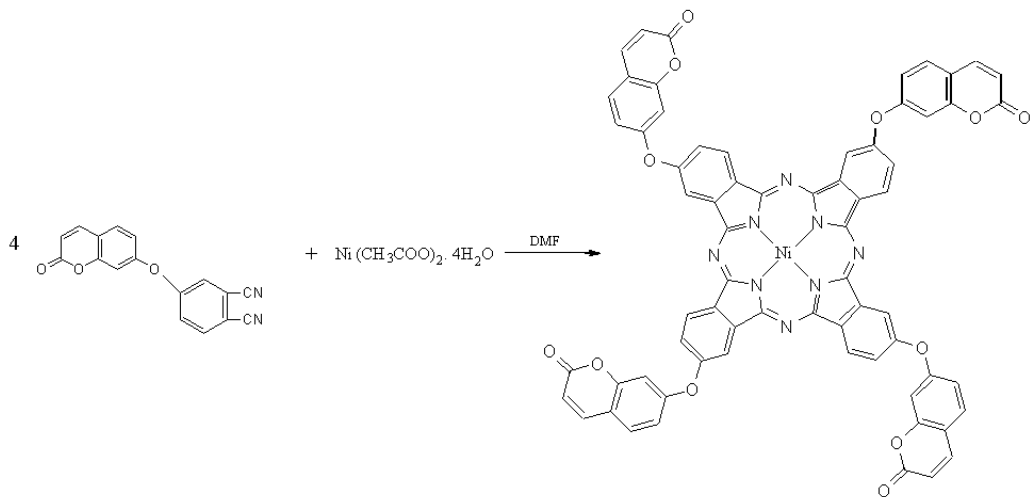
2.4.10. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatonikel(II) Sentezi

0.29 g (0.001 mol) 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrile ve 0.1 g (0.0004 mol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alınıp üzerine 4 ml DMF ilave edildi. Argon gazı altında bir gün boyunca reflaks edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti buzlu suya döküldükten sonra oluşan çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu.

IR spektrumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 4 ml DMF’de çözülüp üzerine 25 ml alkol ve 200 ml saf su ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.14 g (% 45)

Ürün: $\text{C}_{68}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{N}_8\text{Ni}$

$M_A = 1210,7 \text{ g/mol}$



2.4.11. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatobakır(II) Sentezi

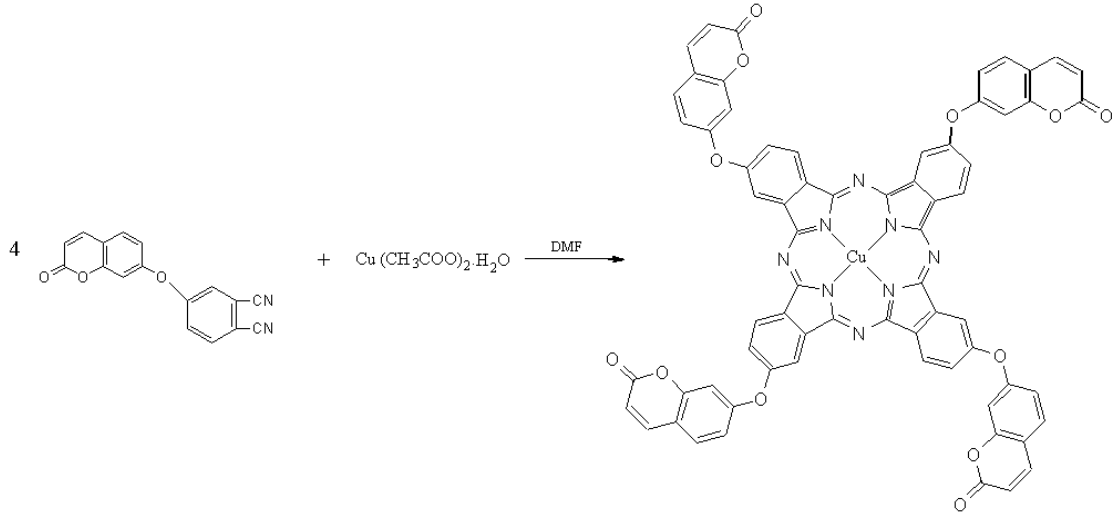
0.29 g (0.001 mol) 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrile ve 0.1 g (0.0005 mol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınıp üzerine 5 ml DMF ilave edildi. Argon gazı altında bir gün boyunca

reflaks edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti buzlu suya döküldükten sonra oluşan çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu.

IR spektrumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMF’de çözülüp üzerine 25 ml alkol ve 200 ml saf su ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.29 g (% 95)

Ürün: $C_{68}H_{32}O_{12}N_8Cu$

$M_A = 1215,6$ g/mol



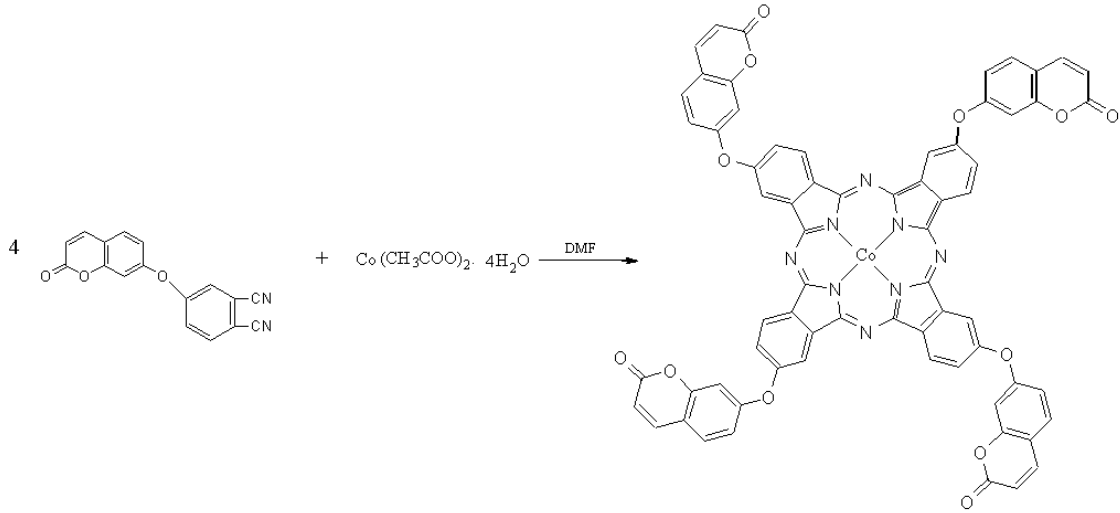
2.4.12. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatokobalt(II) Sentezi

0.29 g (0.001 mol) 4-(Kumarin-7-yilokso) ftalonitrile ve 0.1 g (0.0004 mol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alınıp üzerine 4 ml DMF ilave edildi. Argon gazı altında bir gün boyunca reflaks edildi. Oluşan koyu yeşil renkli çözelti buzlu suya döküldükten sonra oluşan çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu.

IR spektrumundan kompleks içinde safsızlık olarak başlangıç maddesinin olduğu gözlemlendi. Bu sebeple kompleks 3 ml DMF’de çözülüp üzerine 25 ml alkol ve 200 ml saf su ilave edildi ve çökmeye bırakıldı. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzülüp saf su ile yıkandı, kurutuldu. Verim: 0.24 g (%79)

Ürün: $\text{C}_{68}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{N}_8\text{Co}$

$M_A=1210,9$ g/mol



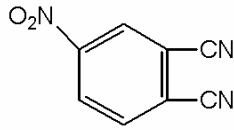
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ticari olarak bulunabilen ftalimidden başlanarak 4-Nitroftalimid, 4-Nitroftalamid ve son basamakta 4-Nitroftalonitril sentezlenmiştir. 4-Nitroftalonitril ve 7-Hidroksikumarinden 4-(Kumarin-7-yilokso) ftalonitril sentezlenmiştir. 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitril literatürde bulunan benzer yöntemle reaksiyona sokularak metalsiz ftalosiyanın sentezlenmiştir. Daha sonra aynı madde susuz çinko(II)asetat, bakır(II)asetat, nikel(II)asetat, demir(II)sülfat, mangan(II)klorür, kobalt(II)asetat ile birlikte reaksiyona sokularak metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir.

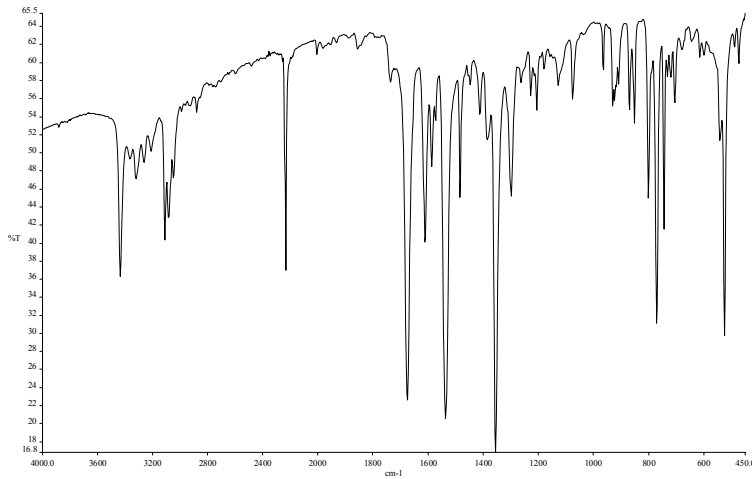
Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, UV-görünür bölge spektroskopisi, NMR, FT-IR spektroskopisi, termogravimetrik analiz, difransiyel termal analiz, manyetik süsseptibilite yöntemleri ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığında ftalosiyanın komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır.

3.1. Başlangıç ve Yeni Maddelerin Karakterizasyonu

3.1.1. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin Karakterizasyonu



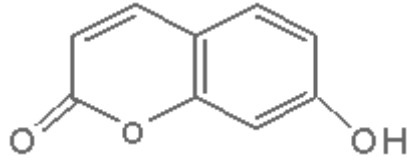
a) IR Spektrumu



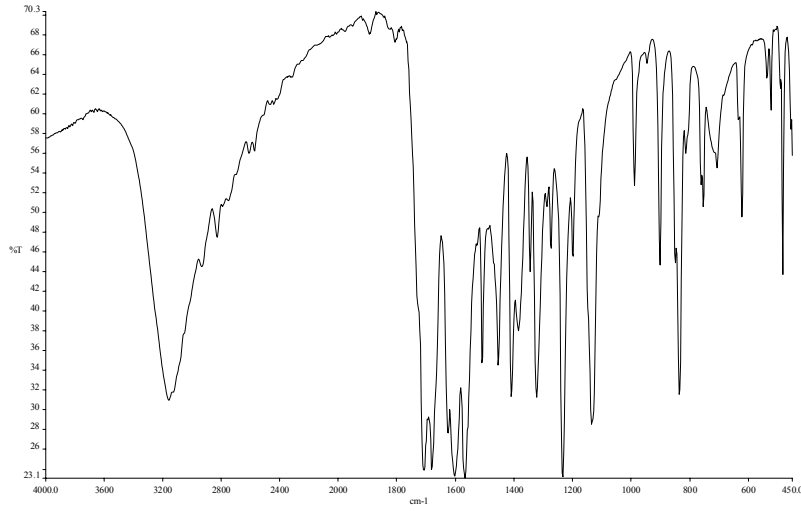
Şekil 3.1. 4-Nitroftalonitril Bileşiğinin IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3086-3113 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 2232 cm^{-1} 'deki pik $\text{C} \equiv \text{N}$, 1587 cm^{-1} 'deki pik $\text{C} = \text{C}$, 1532 cm^{-1} 'deki pik $-\text{NO}_2$ gerilme titreşimlerini göstermektedir.

3.1.2. 7-Hidroksikumarin Bileşığının Karakterizasyonu



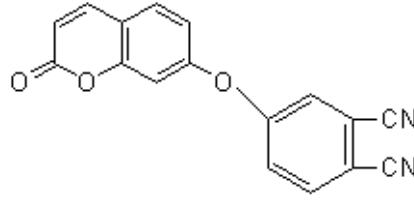
a) IR Spektrumu



Şekil 3.2. 7-Hidroksikumarin Bileşığının IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3300-3200 cm^{-1} 'deki pik O-H, 3158 cm^{-1} 'deki pik C-H, 1603 cm^{-1} 'deki pik C = C, 1274 cm^{-1} 'deki pik C-O-C, 1707 cm^{-1} 'deki pik C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir.

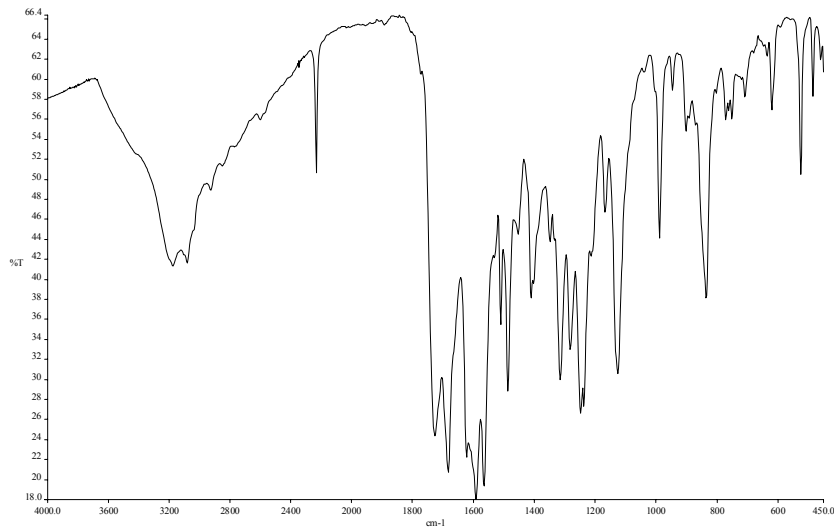
3.1.3. 4-(Kumarin-7-yilokso) ftalonitril



Tablo 3.1. 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrilin Elementel Analiz Sonuçları

a) Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
70.83 (70,22)	2.77 (2.65)	9.72 (9.18)

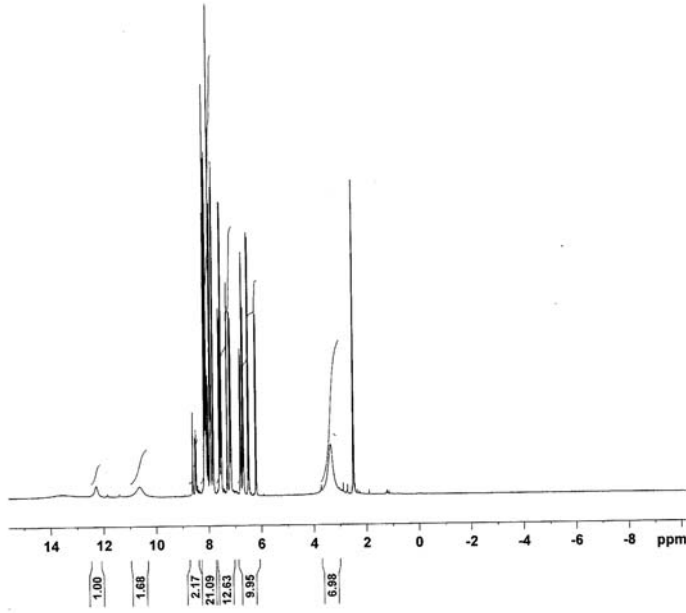
b) IR spektrumu



Şekil 3.3 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrilin IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3177-3082 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1727 cm^{-1} 'deki pik C=O, 2232 cm^{-1} 'deki pik C $\equiv$ N, 1566 cm^{-1} 'deki pik C=C, 1248 cm^{-1} 'deki pik C-O-C gerilme titreşimlerini göstermektedir.

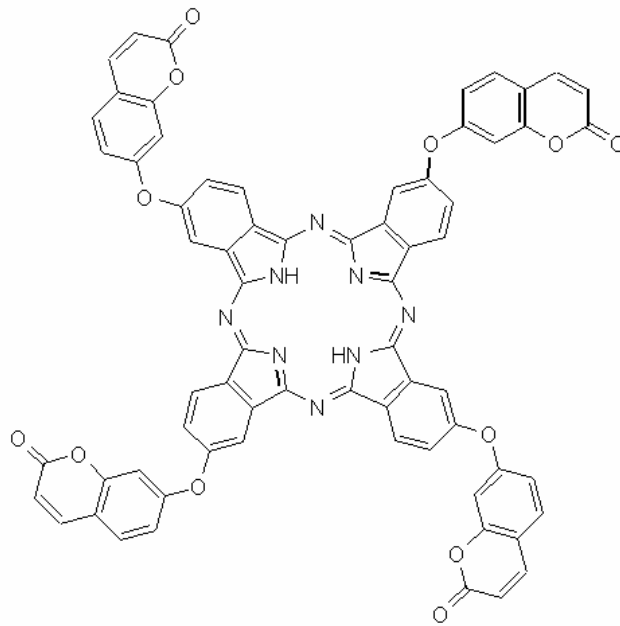
C) NMR Spektrumu



Şekil 3.4. 4-(Kumarin-7-yilokso)ftalonitrilin ¹H-NMR Spektrumu

Sentezlenen bileşiğin DMSO'da alınan ¹H-NMR spektrumunda 6,2-8,3 ppm aralığında aromatik C-H multipler pikleri, 2,5 ppm'de çözücünden (DMSO) kaynaklanan, 3,2 ppm'de sudan kaynaklanan safsızlık pikleri gözlenmektedir.

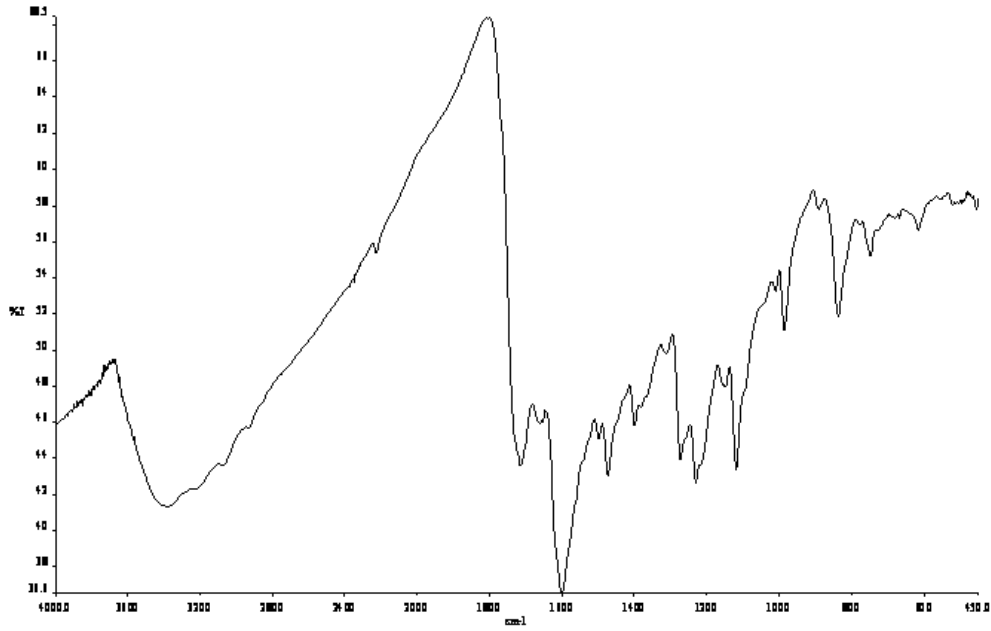
3.1. 4. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyenin Karakterizasyonu



Tablo 3.2. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninin elementel analiz sonuçları

a) Elementel Analiz % Hesaplanan(Bulunan)		
C	H	N
70.58 (70,36)	2.94 (2,85)	9.68 (9,33)

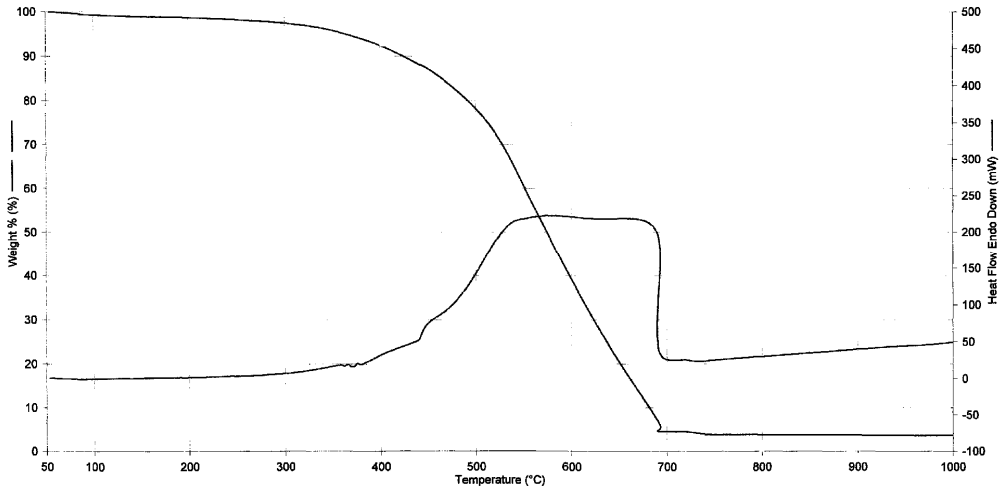
B) IR Spektrumu



Şekil 3.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanin IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3439-3214 cm^{-1} 'deki pik N-H, 3071 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1720 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1602 cm^{-1} 'deki pik C = N, 1596 cm^{-1} 'deki pik C=C, 1265 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimlerini, 1659 cm^{-1} 'daki pik N-H eğilme titreşimini, 763 cm^{-1} deki pik süstitüe benzen yapısını göstermektedir.

C) Termal Analiz

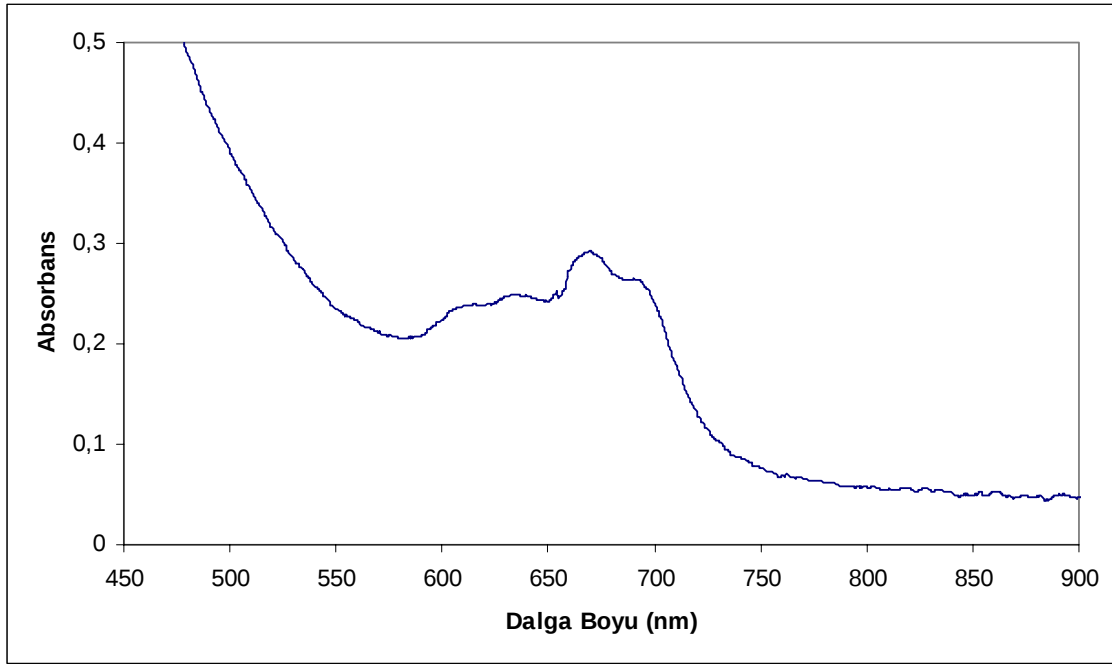


Şekil 3.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyenin TGA ve DTA Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyenin tek aşamada bozunmaya uğradığını (270-690 °C aralığında) bunun sonucu olarak %4 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozulmaya başladığı görülmekte, dolayısıyla normal şartlarda metallsiz ftalosiyenin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

D) UV-Görünür Bölge Spektrumu

Çok belirgin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyeninler UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik absorbsiyon pikleri verirler. 500-730 nm arasında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve bileşiğin şiddetli yeşil renginin sonucu Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorblama ve bundan başka 320-420 nm arasında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yüzünden ortaya çıkan B-bandı (ya da soreat bandı) denilen bir absorbsiyon bandı bulunur [5].

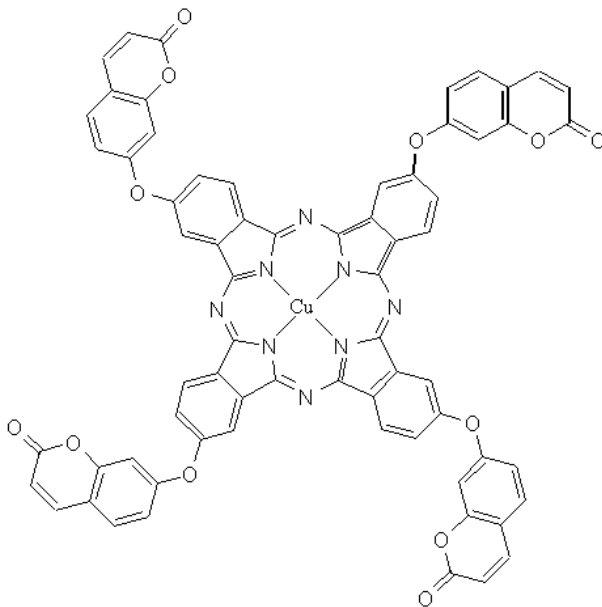


Şekil 3.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyenin UV-görünür bölge Spektrumu

Metalsiz ftalosiyaninlerde Q-bandı ikiye ayrılıp yanyana çift pik olarak ortaya çıkar [5]. DMF’de alınan UV-görünür bölge spektrumunda 700 ve 670 nm de çift Q-bandı, 360 nm de B-bandı görülmektedir.

3.1.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatobakır(II)

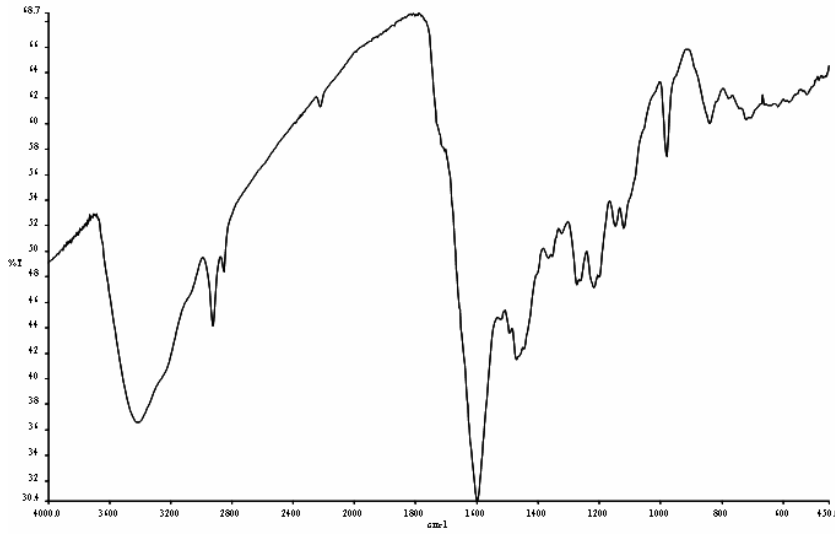
Karakterizasyonu



Tablo 3.3. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniyatobakır(II) Elementel Analiz Sonuçları

a) Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
67.02 (65,86)	2.62 (2,52)	9.19 (8,90)

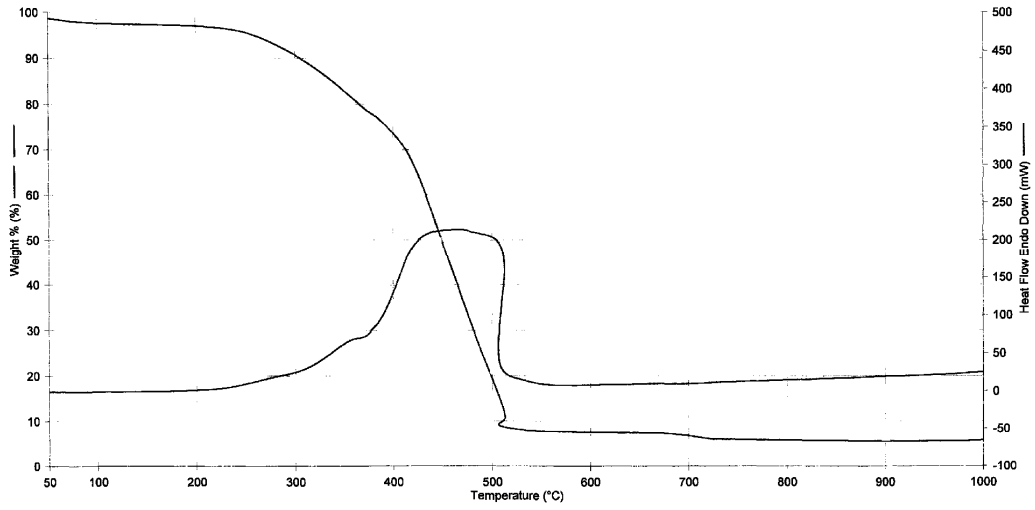
B) IR spektrumu



Şekil 3.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniyatobakır(II) IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3060 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1714 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1600 cm^{-1} 'deki pik C = N, 1572 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimini, 1273 cm^{-1} 'deki pik C-O-C gerilme titreşimlerini, 771 cm^{-1} 'deki pik süstitüe benzen yapısını göstermektedir.

c) Termal Analiz

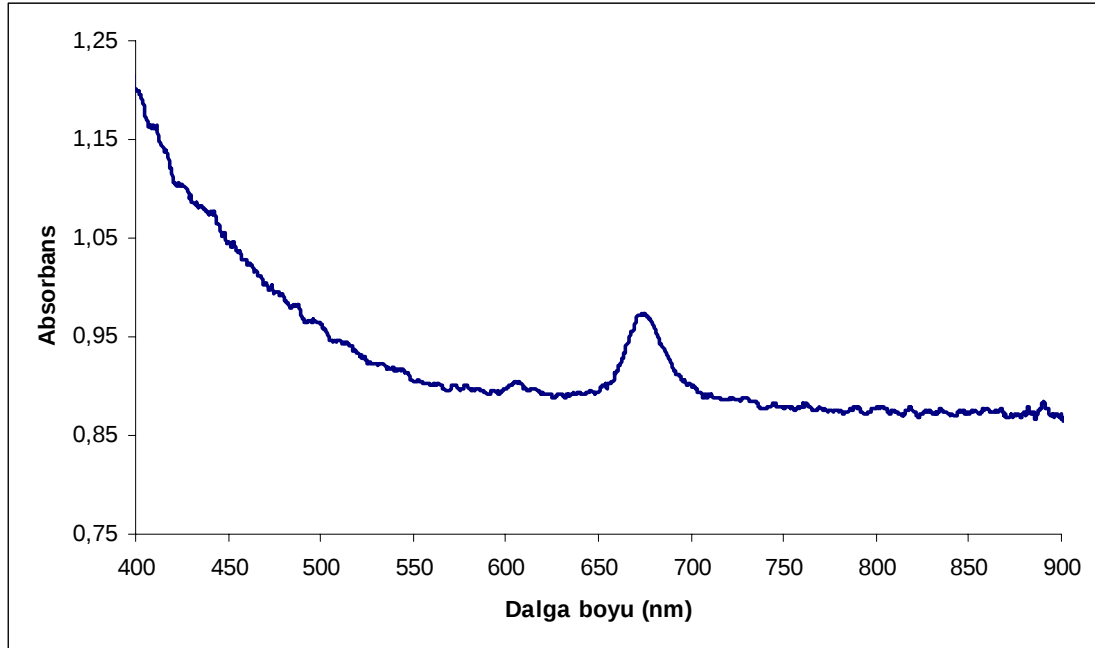


Şekil 3.9. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniyatobakır(II) TGA ve DTA

Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, bakırftalosiyanın kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını (200-500, 690-720 °C aralığında) bunun sonucu olarak %5 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, bunun da CuO (%5,2) olduğu sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozulmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda bakırftalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden her iki bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

D) UV-Görünür Bölge Spektrumu

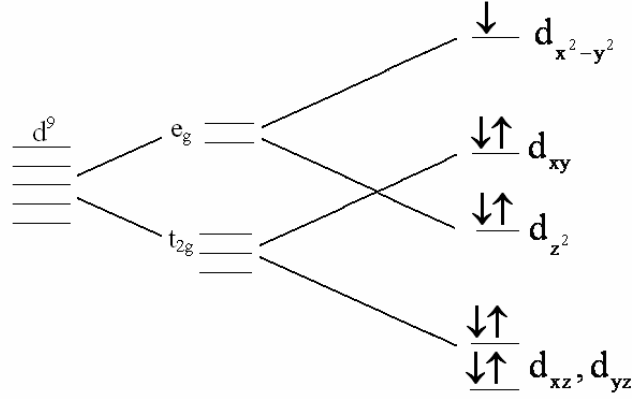


Şekil 3.10. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniyatobakır(II) UV-görünür bölge spektrumu

DMF'de alınan uv-görünür bölge spektrumunda 675 nm de metallifitalosiyaninler için karakteristik olan Q-bandı, 330 nm'de de B bandı görülmektedir.

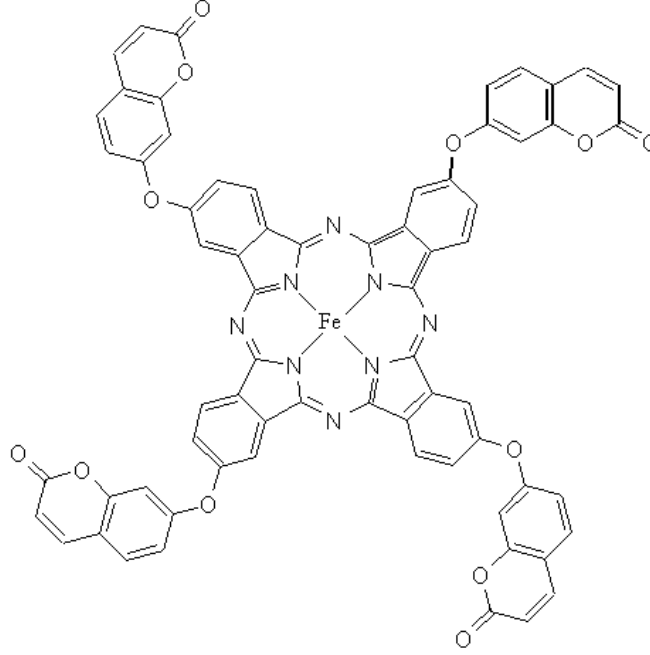
E) Mağnetik Süsseptibilite

Cu(II) Kompleksinin elektronik yapısı kristal alan teorisine göre aşağıdaki gibidir.



Kompleksin mağnetik süsseptibilitesi deneysel olarak $\mu=1,16$ BM olarak bulunmuştur. 1 elektron için hesaplanan mağnetik süsseptibilite teorik değeri $\mu=1,73$ BM dir, beklenen değerinden düşük çıkmasının sebebi, ölçüm sırasında madde azlığı sebebiyle deneysel hatadan ileri geldiğini söyleyebiliriz. Bunun sonucunda metalin ligandla 1 elektrona eşdeğer paramağnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da Cu (II) kompleksinin karadüzlem yapıda olması gerektiğini desteklemektedir.

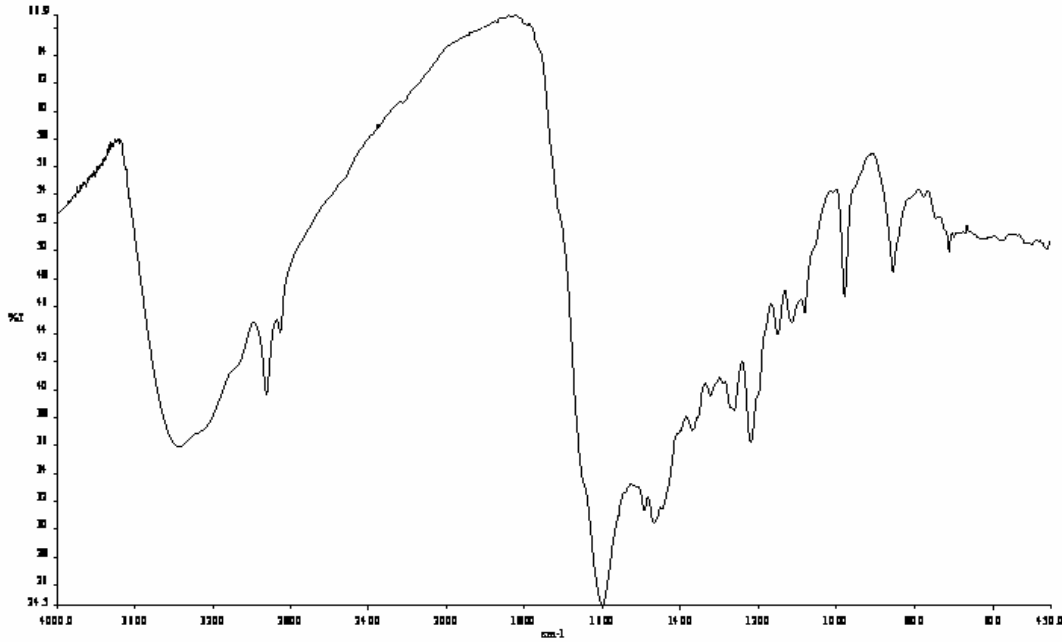
3.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniinatodemir(II) Karakterizasyonu



Tablo 3.4. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniinatodemir(II) Elementel Analiz Sonuçları

a) Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
67.43 (66,96)	2.64 (2,51)	9.25 (8,76)

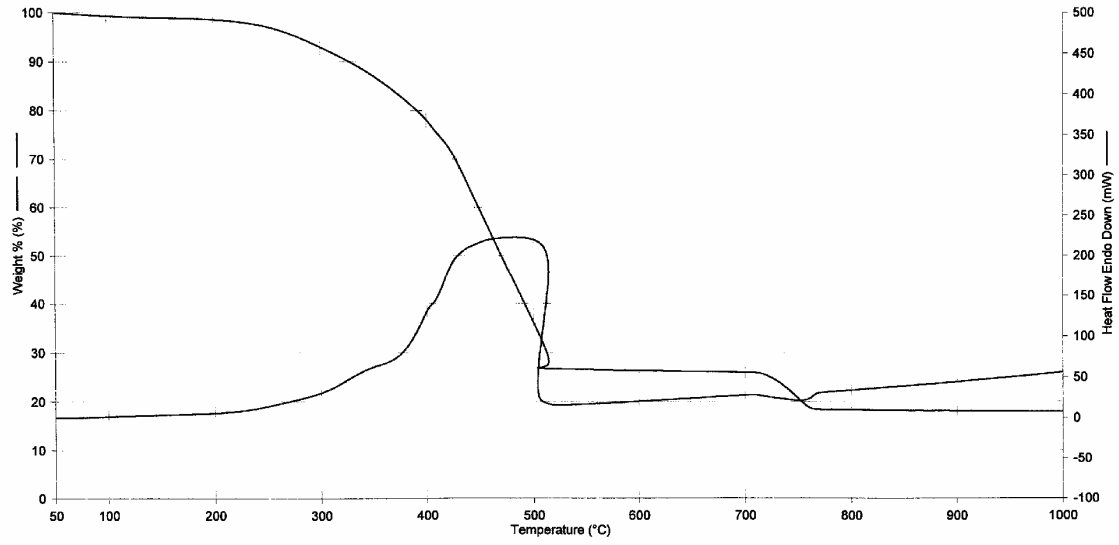
b) IR spektrumu



Şekil 3.11. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanatodemir(II) IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3060 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1718 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1604 cm^{-1} 'deki pik C = N, 1572 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimini, 1263-1220 cm^{-1} 'deki pik C-O-C gerilme titreşimlerini, 776 cm^{-1} 'deki pik süstitüe benzen yapısını göstermektedir.

c) Termal Analiz

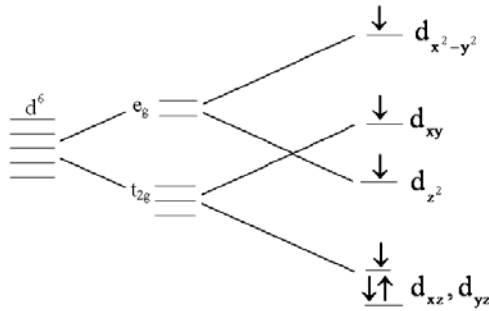


Şekil 3.12. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyeninatodemir(II) TGA ve DTA Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, demir ftalosiyenin kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını (250-510, 700-770 °C aralığında) bunun sonucu olarak %19 bozulmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görülmekte, dolayısıyla normal şartlarda demir ftalosiyenin kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden birinci bozunmanın ekzotermik bir bozunma olduğu ikincisinin ise endotermik olduğu görülmektedir.

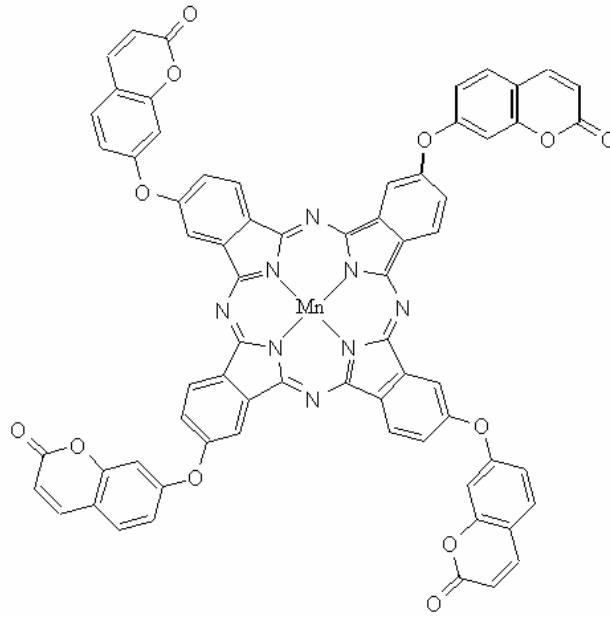
D) Mağnetik Süsseptibilite

Fe(II) Kompleksinin elektronik yapısı kristal alan teorisine göre aşağıdaki gibidir.



Kompleksin mağnetik sseptibilitesi deneysel olarak $\mu=4,95$ BM olarak bulunmuştur. 4 elektron için hesaplanan mağnetik süseptibilite teorik değeri $\mu=4,89$ BM dir. bunun sonucunda metalin ligandla 4 elektrona eşdeğer paramağnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da Fe (II) kompleksinin kare düzlem yapıda olduğunu desteklemektedir.

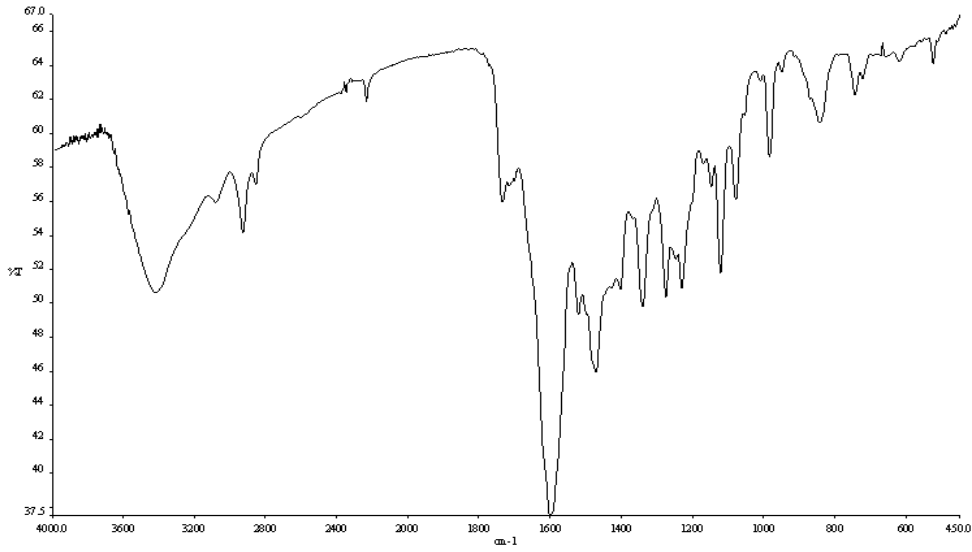
3.1.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimangan(II) Karakterizasyonu



Tablo 3.5. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimangan(II) Elementel Analiz Sonuçları

a) Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
67.49 (66,84)	2.64 (2,26)	9.26 (8,37)

b) IR Spektrumu

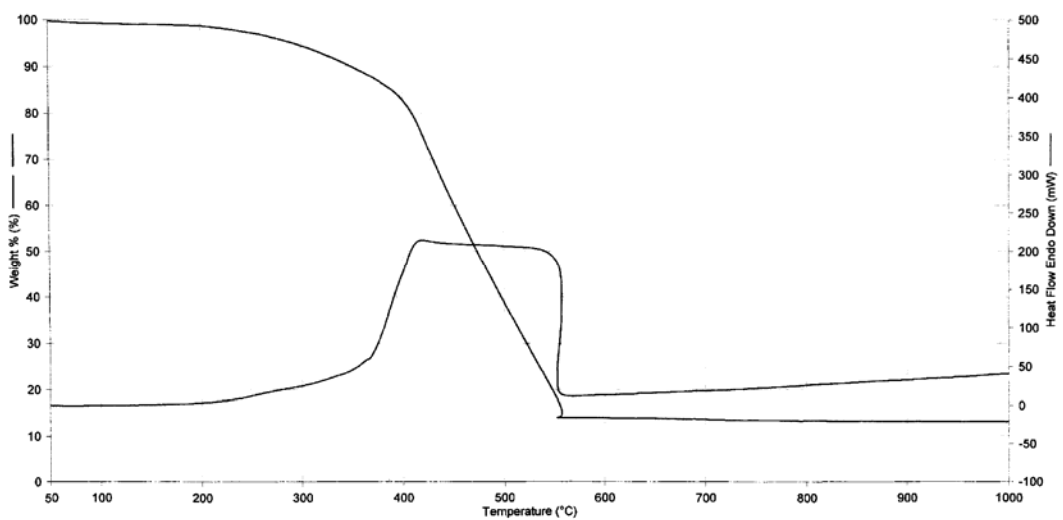


Şekil 3.13. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimangan(II) IR

Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3065cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1722cm^{-1} 'deki pik C=O, 1600cm^{-1} 'deki pik C = N, 1580cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimini, $1273\text{-}1227\text{cm}^{-1}$ 'deki pik C-O-C gerilme titreşimlerini, 778cm^{-1} 'deki pik süstitüe benzen yapısını göstermektedir.

c) Termal Analiz

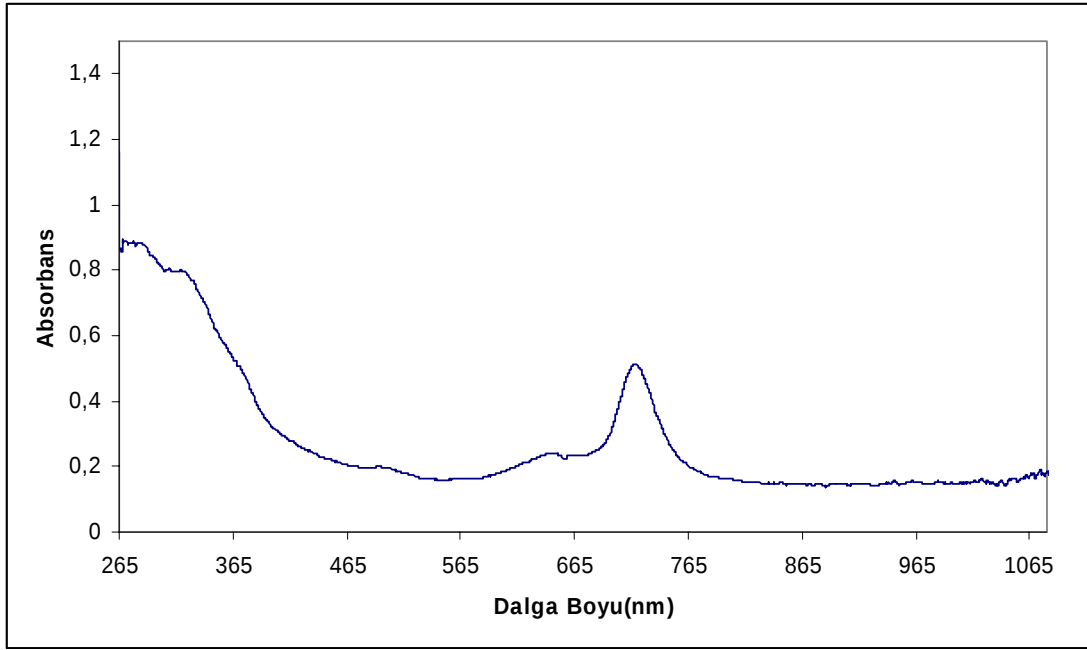


Şekil 3.14. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimangan(II) TGA ve

DTA Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, mangan ftalosiyanın kompleksinin tek aşamada bozunmaya uğradığını (240-560 °C aralığında) bunun sonucu olarak %13,6 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlenirken buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinde kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda manganftalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir, DTA verilerinden de bu bozunmanın ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

d) UV-Görünür Bölge Spektrumları

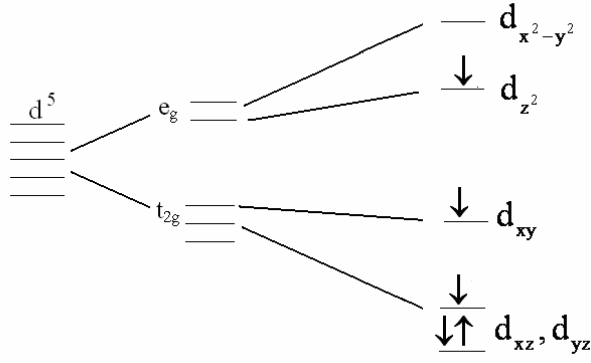


Şekil 3.15. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatomangan(II) UV-görünür bölge spektrumu

DMF'de alınan UV-görünür bölge spektrumunda 720 nm de metalli ftalosiyanınlar için karakteristik olan Q-bandı, 325 nm de B-bandı görülmektedir. 640 nm deki omuz şeklindeki pik agregasyon oluşumu sebebiyle görülmektedir..

e) Mağnetik Süsseptibilite

Mn(II) Kompleksinin elektronik yapısı kristal alan teorisine göre aşağıdaki gibidir.

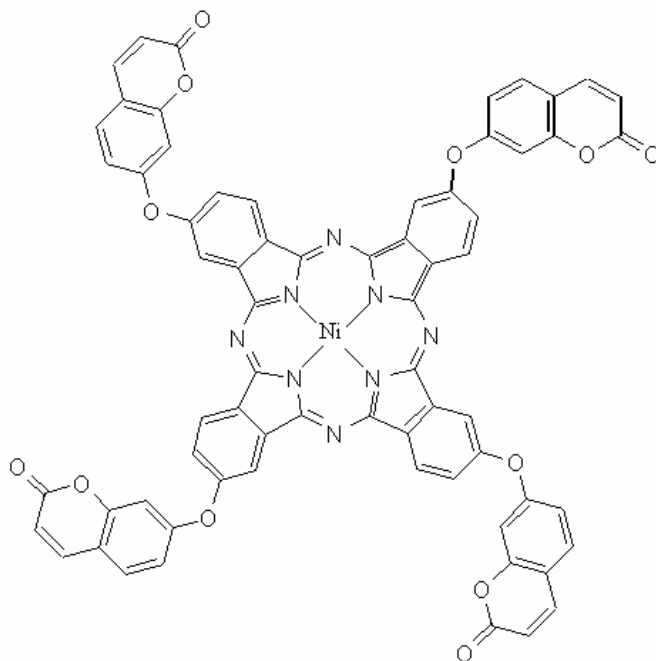


Ftalosiyanın bileşiklerinde beklenen kare düzlem kompleks göz önüne alındığında d^5 yapısındaki Mn(II) iyonunda 3 adet spini eşleşmemiş elektron olması gerekir. Bu durumda magnetik süsseptibilite değeri $\sqrt{n(n+2)}$ formülüne göre 3,87 BM civarında olması gerekmektedir. Ancak deneysel olarak bulunan magnetik süsseptibilite değeri 1,93 BM olarak hesaplanmaktadır. Bu değer 3,87 BM değerinden çok farklıdır.

Yapı iki merkezli (dimer) kare piramit geometrik çevrede, mangan-mangan bağının olduğu şeklinde düşünülebilir. Bu geometride d orbitallerinin yarılmaları şekildeki gibidir. Şekle göre 3 adet spini eşleşmemiş elektron bulunmaktadır. z ekseninde Mn(II)-Mn(II) bağının oluşması dolayısıyla d_z^2 deki elektronlar sigma bağı ile eşleşeceklerdir. Ayrıca d_{yz} orbitali de pi simetrisinde olduğundan buradaki tek elektronların da spinleri eşleşecektir. Sadece Mn(II) deki d_{xy} orbitali diğer Mn(II)'deki d_{xy} orbitaliyle paralel olduğundan bağ (delta bağı) yapacak kadar etkileşimleri söz konusu olmayabilir. Bu durumda dimer kompleks molekülünde iki adet spini eşleşmemiş elektron bulunmaktadır. Böyle bir molekülün magnetik momenti teorik 2,82 BM, deneysel 2,68 BM olarak hesaplanmaktadır. Bu değerlerin birbirlerine oldukça yakın olması kompleksin iki merkezli (dimer) kare piramit yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.

Deneysel ölçümün bir miktar düşük çıkmış olması d_{xy} orbitalindeki elektronların uzaktan antiferromagnetik etkileşimlerine bağlanabilir.

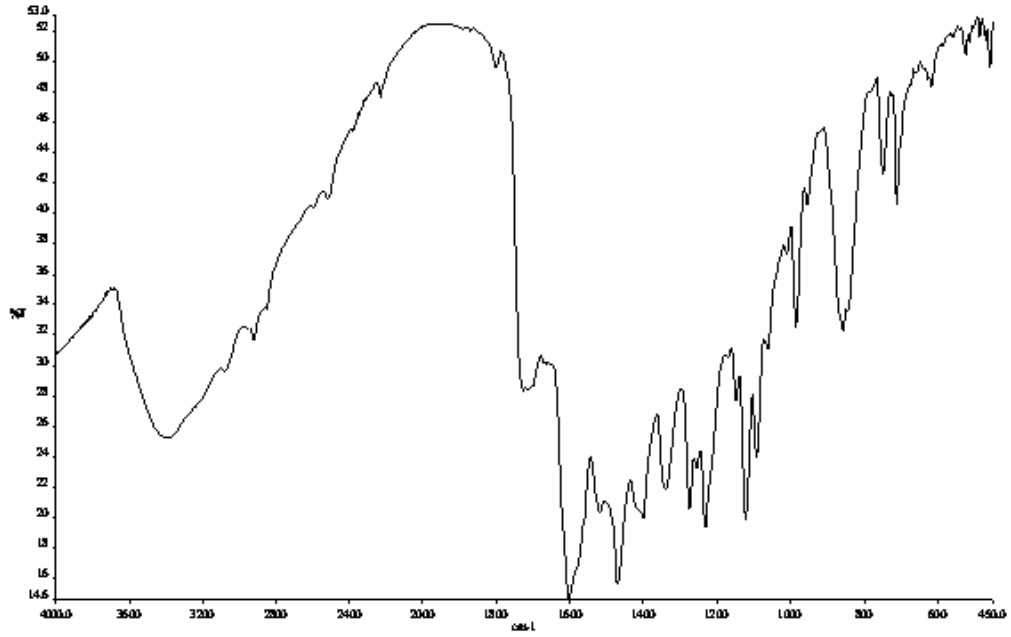
3.1.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatonikel(II) karakterizasyonu



Tablo 3.6. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatonikel(II) Elementel Analiz Sonuçları

a) Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
67.28 (66,58)	2.63 (2,61)	9.23 (8,78)

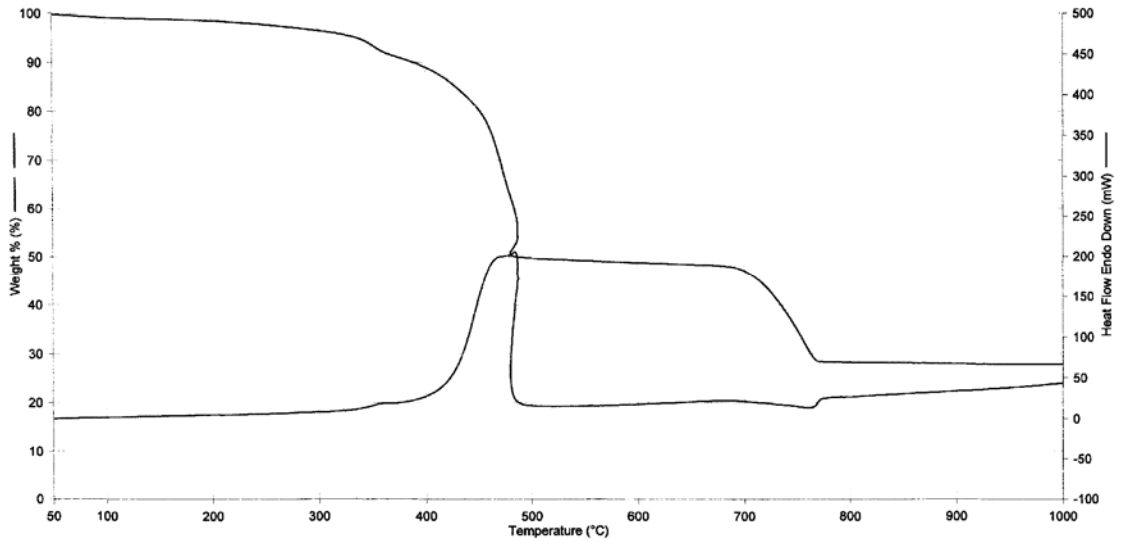
b) IR Spektrumu



Şekil 3.16. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimatonikel(II) IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3071 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1725 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1604 cm^{-1} 'deki pik C = N, 1580 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimini, 1231 cm^{-1} 'deki pik C-O-C gerilme titreşimlerini, 783 cm^{-1} 'deki pik süstitüe benzen yapısını göstermektedir.

c) Termal Analiz

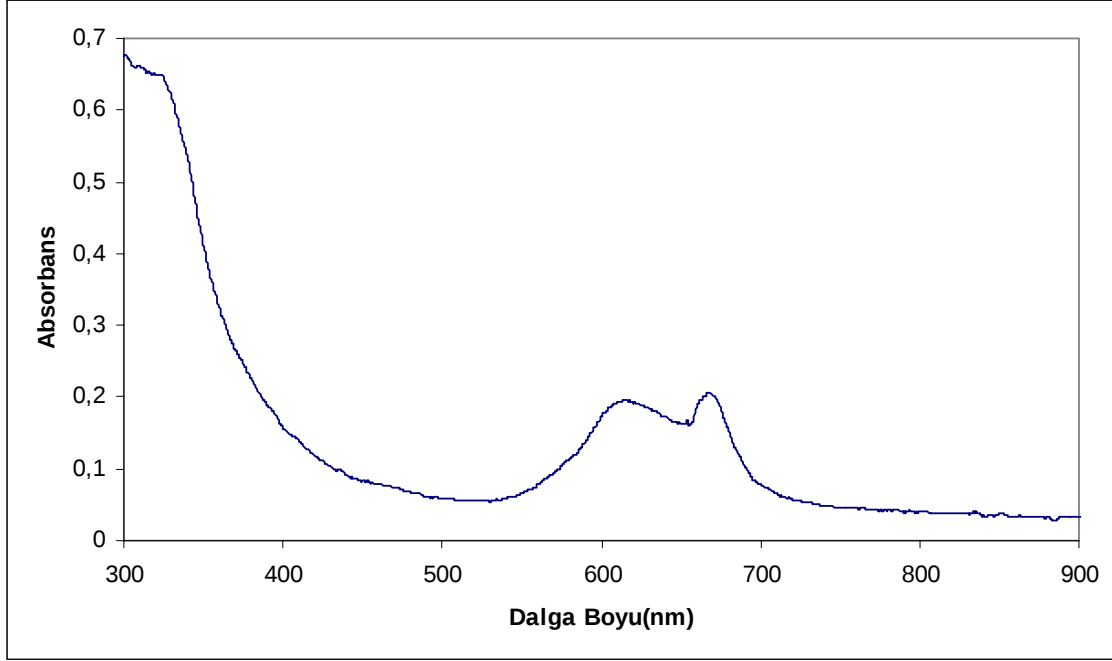


Şekil 3.17. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanimatonikel(II) TGA ve DTA Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri nikelftalosiyanimatonikel(II) kompleksinin üç aşamada bozunmaya uğradığını ($320-370$, $375-490$ ve $690-795\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında) bunun sonucu olarak %27

bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda nikel ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden ilk iki bozunmanın ekzotermik bir bozunma üçüncü bozunmanın ise endotermik bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

d) UV-Görünür Bölge Spektrumu



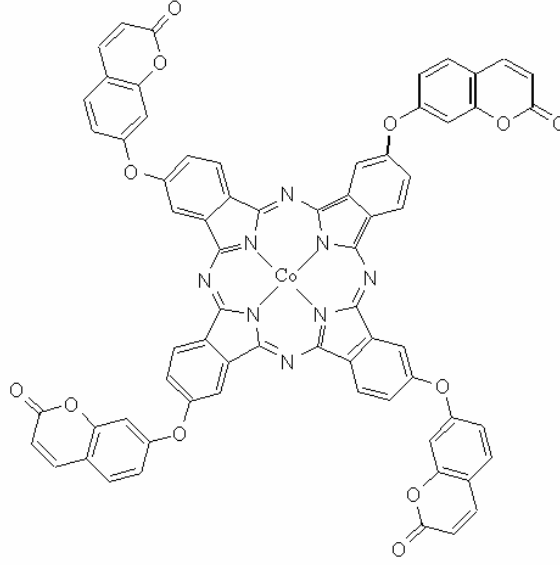
Şekil 3.18. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatonikel(II) UV-görünür bölge spektrumu

DMF'de alınan UV-görünür bölge spektrumunda 675 nm de metalli ftalosiyanınlar için karakteristik olan Q-bandı, 325 nm de B-bandı görülmektedir. 610 nm deki omuz şeklindeki pik agregasyon oluşum yüzündendir.

e) Mağnetik Süsseptibilite

Mağnetik süsseptibilite ölçümü için yeterli madde olmadığından mağnetik süsseptibilite ölçümü yapılamamıştır.

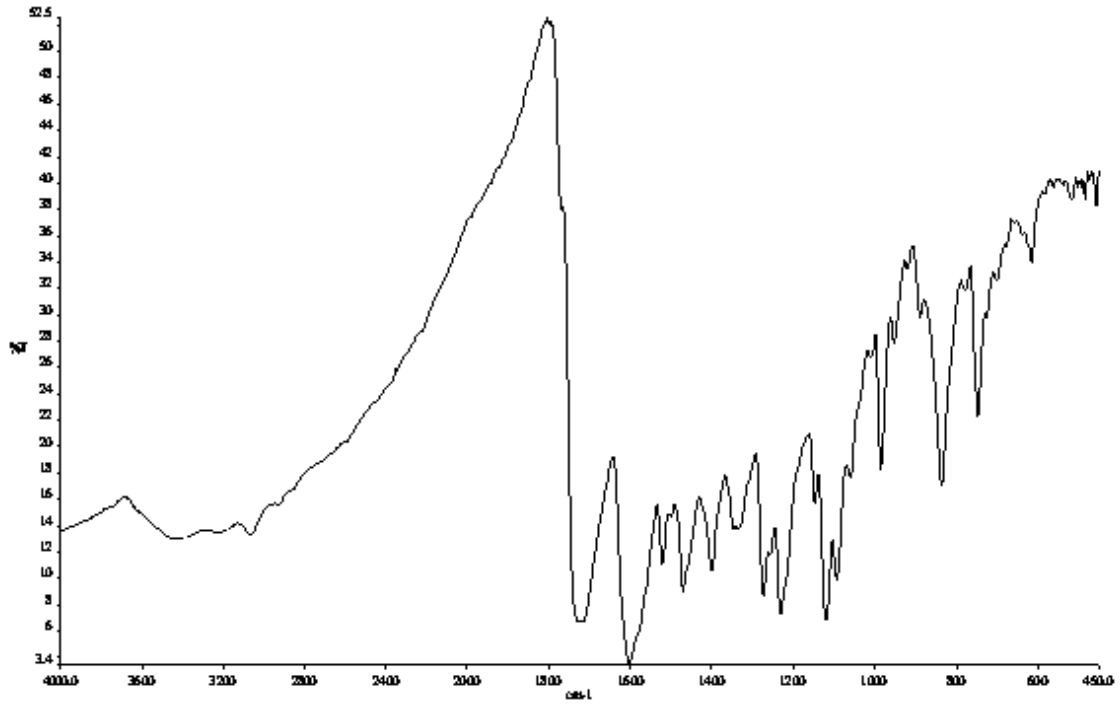
3.1.9. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatokobalt(II) Karakterizasyonu



Tablo 3.7. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatokobalt(II) Elementel Analiz Sonuçları

a) Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
67.38 (66,11)	2.63 (2,84)	9.23 (8,56)

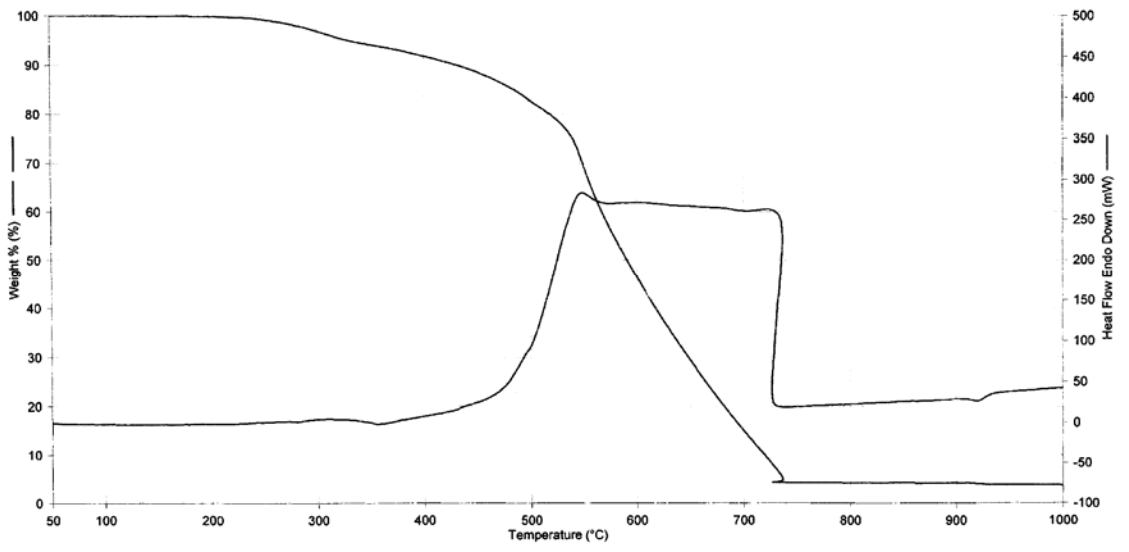
b) IR Spektrumu



Şekil 3.19. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatokobalt(II) IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3065 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1723 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1600 cm^{-1} 'deki pik C = N, 1530 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimini, 1231 cm^{-1} 'deki pik C-O-C gerilme titreşimlerini, 767 cm^{-1} 'deki pik süstitüe benzen yapısını göstermektedir.

c) Termal Analiz

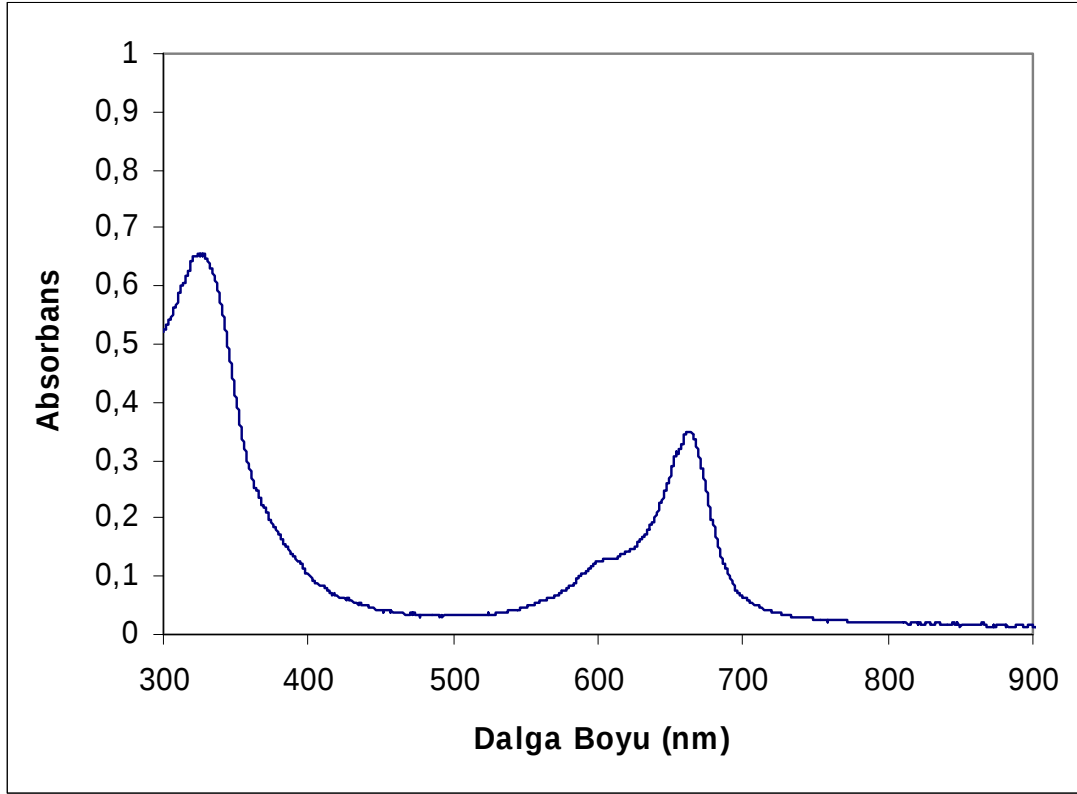


Şekil 3.20. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatokobalt(II) TGA ve DTA

Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere kobalt ftalosiyaniat kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını (200-350, 360-730⁰C aralığında) bunun sonucu olarak %5 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlandığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda nikel ftalosiyaniat kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden her iki bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

d) UV-Görünür Bölge Spektrumları

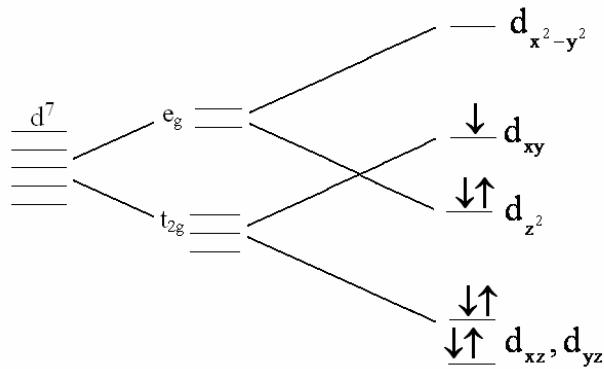


Şekil 3.21. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyanatokobalt(II) UV-görünür bölge spektrumu

DMF'de alınan UV-görünür bölge spektrumunda 665 nm de metalli ftalosiyanınlar için karakteristik olan Q-bandı, 330 nm de B-bandı görülmektedir. 605 nm deki omuz şeklindeki pik agregasyon oluşum yüzündendir.

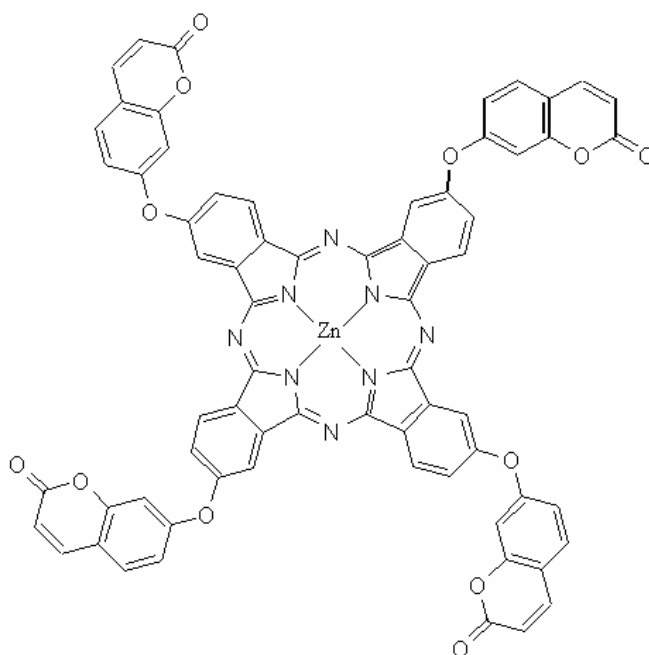
e) Mağnetik Süsseptibilite

Co(II) Kompleksinin elektronik yapısı kristal alan teorisine göre aşağıdaki gibidir.



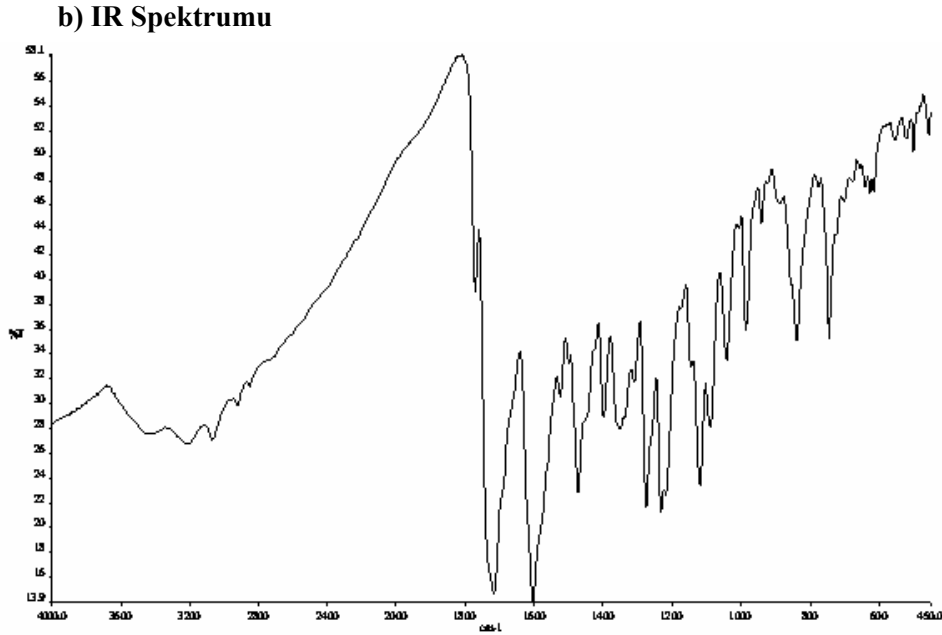
Kompleksin mağnetik sseptibilitesi deneysel olarak $\mu=1,82$ BM olarak bulunumuştur. 1 elektron için hesaplanan mağnetik süseptibilite teorik değeri $\mu=1,73$ BM dir. bunun sonucunda metalin ligandla 1 elektrona eşdeğer paramağnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da Co(II) kompleksinin karadzlem yapıda olması gerektiğini desteklemektedir.

3.1.10. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatoçinko(II) Karakterizasyonu



Tablo 3.8. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatoçinko(II) Elementel Analiz Sonuçları

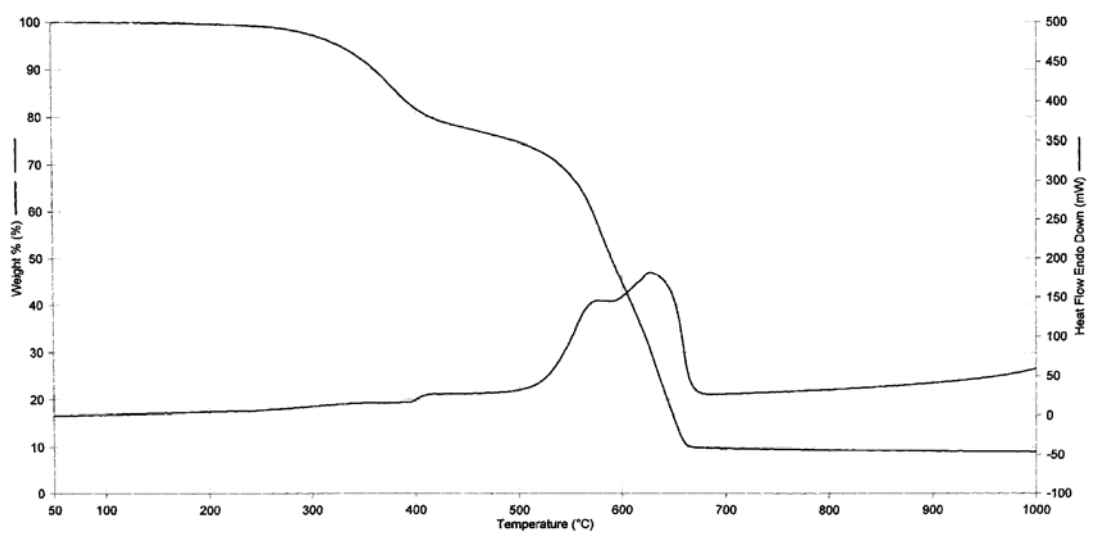
a) Elementel Analiz % Hesaplanan (Bulunan)		
C	H	N
66.94	2.62	9.18
(66,31)	(2,73)	(9,43)



Şekil 3.22. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatoçinko(II) IR Spektrumu

KBr tableti ile alınan IR spektrumunda 3065cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 1725cm^{-1} 'deki pik C=O, 1600cm^{-1} 'deki pik C = N, 1604cm^{-1} 'deki pik C=C gerilme titreşimini, 1550cm^{-1} 'deki pik C-O-C gerilme titreşimlerini, 772cm^{-1} 'deki pik süstitüe benzen yapısını göstermektedir.

c) Termal Analiz

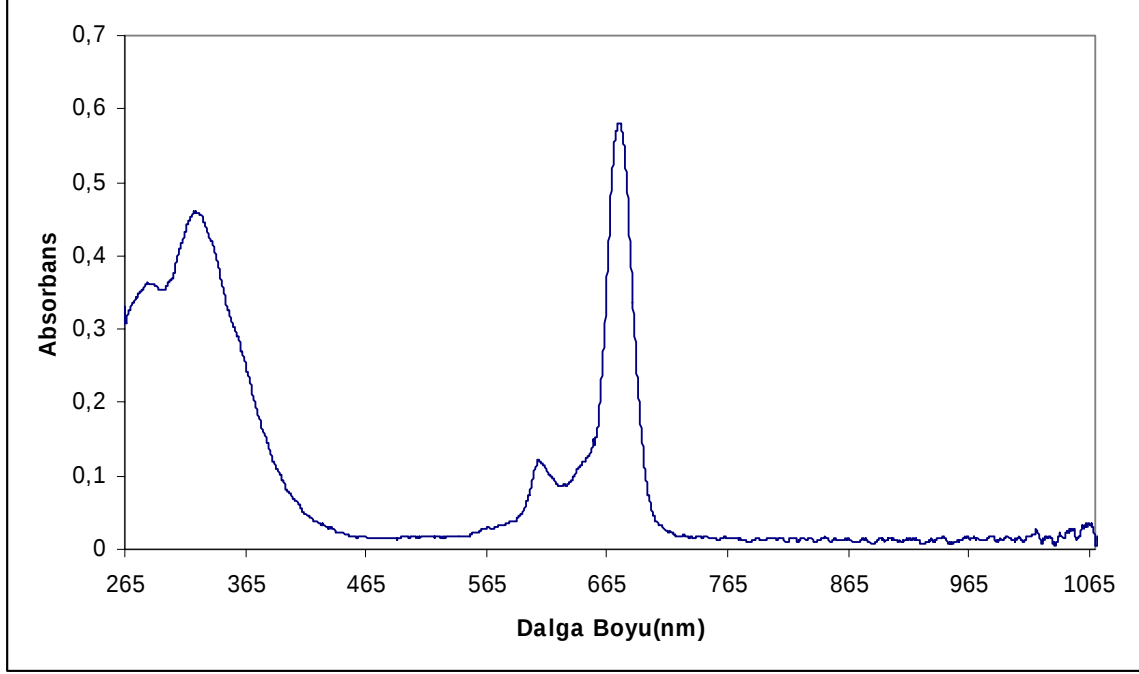


Şekil 3.23. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaniatoçinko(II) TGA ve DTA Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere kobalt ftalosiyanın kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını ($200\text{-}320$, $420\text{-}670^\circ\text{C}$ aralığında) bunun sonucu olarak %7 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, bunun da ZnO (%6,4) olduğu sonucuna varıldı. DTA verilerinden

kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda çinko ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden her iki bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

d) UV-Görünür Bölge Spektrumu

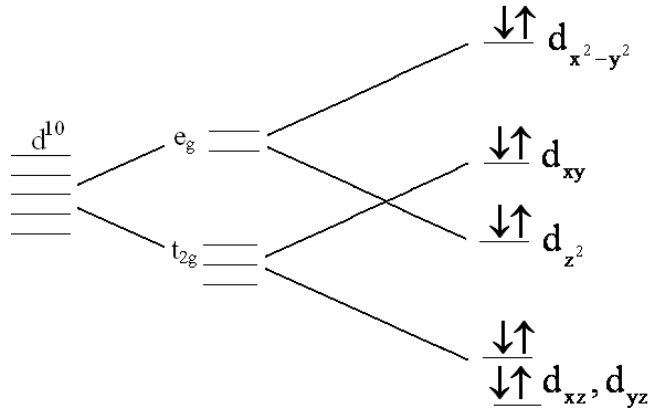


Şekil 3.24. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatoçinko(II) UV-görünür bölge spektrumu

DMF'de alınan UV-görünür bölgespektrumunda 675 nm de metalli ftalosiyanınlar için karakteristik olan Q-bandı, 330 nm de B-bandı görülmektedir. 610 nm deki omuz şeklindeki pik agregasyon oluşum yüzündendir

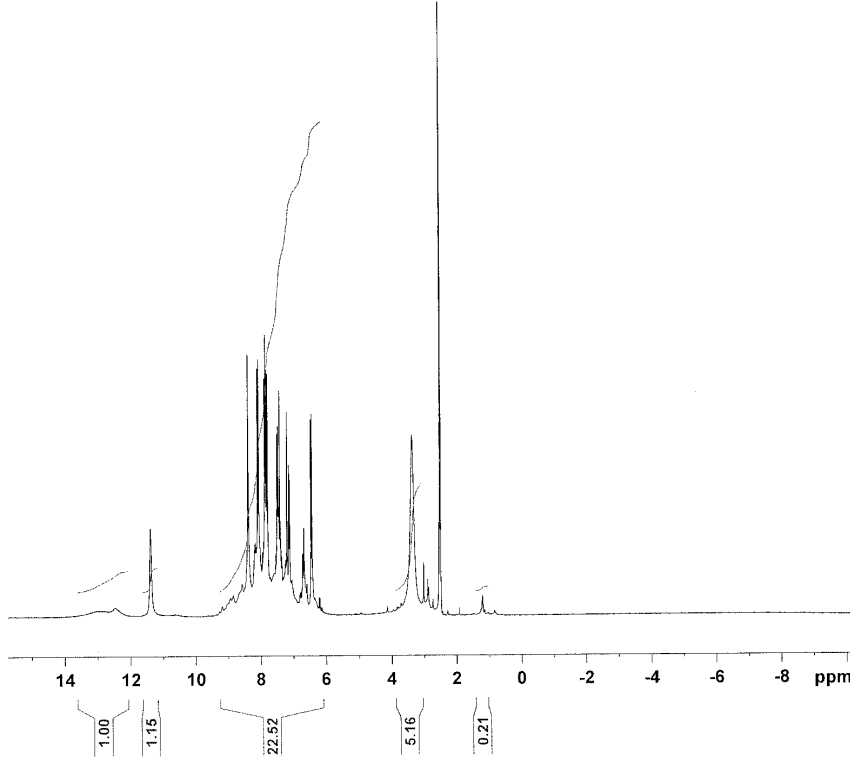
e) Manyetik Süseptibilite

Zn(II) Kompleksinin elektronik yapısı kristal alan teorisine göre aşağıdaki gibidir.



Zn(II) kompleksi deneysel olarak diamağnetik olarak bulunmuştur.

d) NMR Spektrumu



Şekil 3.25. 2,9,16,23-Tetrakis-(kumarin-7-okso)ftalosiyaninatoçinko(II) H¹-NMR Spektrumu

Sentezlenen bileşiğin DMSO’da alınan H¹-NMR spektrumunda 6,2-8,2 ppm aralığında aromatik C-H multiplet pikleri, 2,5 ppm’de çözücünden (DMSO) kaynaklanan, 3,5 ppm’de sudan kaynaklanan safsızlık pikleri gözlenmektedir.

Tablo 3.9. Sentezlenen Ftalosiyanın Bileşiklerinin Çeşitli Çözücülerdeki Çözünürlükleri

Çözücüler	Pc	CuPc	CoPc	NiPc	MnPc	FePc	ZnPc
DMF (Merck)	+++++	+++++	++++	++++	++++	++++	+++++
DMSO	+++++	+++++	++++	++++	++++	++++	+++++
Kloroform (Merck)	-	+++	-	+	+	-	-
Alkol	-	+++	-	-	+	-	-
THF (Merck)	-	+	+++	+++	+	-	++++
Toluen	-	-	-	-	-	-	-
Asetonitril (Merck)	-	+	-	+	-	-	-

(-) : çözünmedi, (+) : az çözündü, (+++ : daha fazla çözündü, (+++++) : tam çözündü

KAYNAKLAR

- [1] Boztepe, H., 1999, *Anorganik Kimya*, Çukurova Üniversitesi, 509-510, Adana.
- [2] Tüzün, C., 1996, *Organik Kimya*, Ankara, 545-547.
- [3] Gündüz, T., 1994, *Koordinasyon Kimyası*, Bilge Yayıncılık, 2-4, 46-67, Ankara.
- [4] Tunalı, N.K., Özkaz, S., 1993, *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Gazi Üniversitesi Yayınları No: 185, 268-329, Ankara.
- [5] Ozan, N., 1999, 2,4,6-Tris(Amino-Hekzakis(Hekziltiyo) Ftalosiyanın)-S-Triazin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [6] Dabak, S., 1996, Yarı Simetrik Ftalosiyanın ve Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.
- [7] Miessler, G.L. and Terr, D.A., 2002, *İnorganik Kimya*, Çev. Ed. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana, 73-86.
- [8] Yılmaz Ü., 2003, Bazı Ftalosiyanın Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [9] Yabaş, E., 2005, Sandviç Ftalosiyanın İçeren Dendrimerlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [10] Wang, W.B., Li, X., Wang, S., Hov, W., 2005, The Preparation of High Photosensitive TiOPc, Tiangin University School of Chemical Engineering, China.
- [11] Fukushima, M., Tatsumi, K., 2005, Effects of Humic Substances on The Oxidation of Pentaclorophenol by Peroxosulphate Catalyzed by Iron(III)-Phthalocyanine-Tetra-Sulfonic Acid, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan.
- [12] Jarosz, G., Signerski, R., Brehmer, L., 2006, On Dielectric Spectra of Thin Copper Phthalocyanine Films, G. Dansk University of Technology, Ul. G. Narutowicza, 11/12, 80-952, Gansk, Poland.
- [13] Chen, W., Zhao, B., Pan, Y., Yao, Y., Lu, S., Chen, S., Du, L., 2006, Preparation of a Thermosensitive Cobalt Phthalocyanine / N-Isopropylacrylamide Copolymer and Its Catalytic Activity on Thiol, Zhejiang Sci. – Tech. University, China.
- [14] Bialek, B., Kim, I.G., Lee, J., 2006, Density Functional Investigation of The Electronic Structure of Cobalt Phthalocyanine Monolayer, Inha University, 402-751, Incheon, Korea.
- [15] Chen, Y., Araki, Y., Dini, D., Liu, Y., Ito, O., Fujitsuko, M., 2005, The Steady-State and Time-Resolved Photophysical Properties of a Dimeric Indium Phthalocyanine Complex, Tohoku University, Japan.
- [16] Laia, C.A.T., Costra, S.M.R., Ferreira, L.F.V., 2006, Electron-Transfer Mechanism of The Triplet State Quenching of Aluminium Tetrasulfonated Phthalocyanine by Cytochrome, Instituto Superio Tecnico, Portugal.

- [17] Kumar, M.M.T., Ahcar, B.N., 2006, Uv-Visible Spectral Study on The Stability of Lead Phthalocyanine Complexes, Department of Studies in Chemisty, University of Mysore, India.
- [18] Wejler, U., Schwanitz, K., Kelting, C., Schleltwein, D., Wöhrle, D., Mayer, T., Laegermann, W., 2006, Phthalocyanines Incorporated Into Hot Wire-CVD Grown Silicon, Darmstadt University of Technology, Petersenstr, 23, D-64287, Darmstadt, Germany.
- [19] Siswana, M., Ozoemenç, K.I., Nyokong, T., 2006, Electrocatalytic Behaviour of Carbon Paste Electrode Modified With Iron(III) Phthalocyanine (FePc) Monoparticles Towards The Detection of Amitrole, Rhodes Univeristy, South Afrika.
- [20] Schlotho, N., Nyokong, T., Zagal, J.H., Bediovi, F., 2006, Electrocatalysis of Oxidation of 2-Mercaptoethanol, L-Cysteine and Reduced Glutathione by Adsorbed and Electrodeposited Cobalt Tetra Phenoxypyrrole and Tetra Ethoxythiophene Substitued Phthalocyanines, Rhodes University, South Africa.
- [21] Tretyakova, I.N., Chernii, V.Y., Tomachynski, L.A., Volkov, S.V., 2006, Synthesis and Luminescent Properties of New Zirconium (IV) and Hafnium (IV) Phthalocyanines With Various Carbonic Acids as Out-Planed Ligands, Institue of General and Inorganic Chemistry, Prospect Palladina, 32/34, Ukraine.
- [22] Gök, Y., Kantekin, H., Kılıçaslan, M.B., Alp, H., 2006, Synthesis and Characterization of New Metal Free and Nickel(II) Phthalociyanines Containing Tetraazatrioxa Macrotricyclic Moities, KTÜ, Turkey.
- [23] Yan, X., Wang, H., Yan, D., 2006, An Investigation of Air Stability of Copper Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors and Device Encapsulation, Gaduate School of Chinese Academy of Sciences, China.
- [24] Dinçer, H.A., Koçak, M.B., Hamuryudan, E., 2005, Alkil Ftalodinitril Türevlerinin Sentezi ve Ftalosiyaninlerin Hazırlanması, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] Şener, M.K., Koçak, M., Cihan, A., 2005, Hacimli Esterik Süstitüentler İçeren Ftalosiyaninler, İTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul.
- [26] Şaşmaz, S., Açar, E., Açar, A., 1999, Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Phenathiazine Moieties, Ondokuz Mayıs University, Samsun.
- [27] Kantekin, H., Rakap, M., Gök, Y., Şahinbaş, H.Z., 2006, Synthesis and Characterization of New Metal-Free and Phthalociyanine Nickel(II) Complex Containing Macrocylic Moities, KTÜ, Trabzon.
- [28] Kondratenko, N.V., Tretyakova, I.N., Luk'yanets, E.A., Volkov, S.V., Orlova, R.K., Nemykin, V.N., Yagrupolskii, L.M., 1998, Synthesis an Characterization of Polyfluoro Alkoxy sulfonyl Phthalocnitriles and Corresponding Zinc and Cobalt Phthalocyanines, Institue of General and Inorganic Chemistry, 32/34, Palladina, Ukrania.
- [29] Şaşmaz, S., Açar, E., Açar, A., 1999, Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing 4-Allyl-2-Methoxyphenly Moities, Ondokuz Mayıs University, Samsun.

- [30] Peng, Y., Lin, Z., Huang, J., Chen, N., 2005, Synthesis Separation and Characterization of Amphiplic 2,10-Dissulfonato-18,2b-Di-Phtalimidomethyl Phthalocyanine Zinc Di-Potassium Salt by Template Reaction, Fuzhou University, China.
- [31] Özcan, G., 2002, Kumarin Türevleri Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [32] İkizler, A., 1985, *Heterohalkalı Bileşikler*, KTÜ, 71-77, Trabzon.
- [33] Vardar, N., 19850, *Hususi Organik Kimya Dersleri Kitabı*, İstanbul Üniversitesi, 65-66, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimi Elazığ'da tamamladım. 1998 yılında Elazığ Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne başladım. 2002 yılında aynı bölümünden mezun oldum. 2004 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladım. Halen Elazığ'da bulunan özel bir dersanede öğretmenlik yapmaktayım.

Feyza AKSU