

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-HİDROKSİ BENZOTİYAZOL GRUBU İHTİVA EDEN
SİMETRİK FTALOSİYANİN İLE BUNUN BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Abdullah PARLADI

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sinan SAYDAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-HİDROKSİ BENZOTİYAZOL GRUBU İHTİVA EDEN
SİMETRİK FTALOSİYANİN İLE BUNUN BAZI METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Abdullah PARLADI

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez, ... tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sinan SAYDAM

Üye :

Üye :

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

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın belirlenmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgisini ve yardımlarını eksik etmeyen, yaptığı uyarıları ile bana yol göstererek bana güç ve moral veren başta değerli Hocam Prof. Dr. Sinan SAYDAM'a, sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca , bu projeye vermiş oldukları mali katkıları sebebiyle Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (FÜBAP)'a (FÜBAP Proje No:1201) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu TÜBİTAK'a (TÜBİTAK Proje No:105T240) ve termal analiz ölçümlerinin yapılmasındaki yardımları için, Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU' ya teşekkürü bir borç bilirim(Yarıiletkenler Fiziği Araştırma Labaratuvarı, DPT projesi (Proje No:DPT-2003K120440-1))

Bu günlere gelmemde büyük emekleri olan başta annem ve babam olmak üzere ailem'e sonsuz saygı ve şükranlarımı da sunarım.

Abdullah PARLADI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLoların LİSTESİ.....	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu	2
2.2. Etkin Atom Numarası Teorisi (EAN)	3
2.3. Valans Bağ Teorisi (VBT)	3
2.4. Kristal Alan Teorisi (KAT)	6
2.5. Molekül Orbital teorisi (MOT)	8
2.6. Geçiş Metalleri.....	12
2.6.1 Değerlik.....	12
2.6.2. Renk	12
2.7. Tiyazoller	13
2.7.1. Tiyazollerin Elde Edilmesi.....	15
2.7.2. Tiyazollerin Reaksiyonları	17
2.8. Ftalosiyanınlar.....	17
2.8.1. Adlandırma.....	19
2.8.2. Genel Özellikleri	19
2.8.3. Uygulama Alanları	20
2.8.4. Fiziksel Özellikleri	21
2.8.5. Kimyasal Özellikleri.....	22
2.8.6. Ftalosiyanınların Genel Sentez Yöntemleri.....	23
2.8.6.1. Metallsiz Ftalosiyanınlar(Pc veya H ₂ Pc).....	23
2.8.6.2. Metalli Ftalosiyanınlar(MPc).....	24
2.8.7. Ftalosiyanınların Saflaştırma Yöntemleri.....	25
2.8.8. Ftalosiyanınların Reaksiyon Mekanizmaları	25
3. MATERYAL VE METOD.....	27

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	27
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
3.3. Analiz Yöntemleri	27
3.3.1. Element Analizleri	27
3.3.2. Spektroskopik Ölçümler	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezleri	29
4.1.1. 4-Nitroftalimid Sentezi	29
4.1.2 4-Nitroftalamid Sentezi	29
4.1.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi	30
4.2.Yeni Maddelerin Sentezi	30
4.2.1. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril Sentezi	30
4.2.2. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato kobalt(II) Sentezi	31
4.2.3. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato bakır(II) Sentezi	32
4.2.4. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato nikel(II) Sentezi	33
4.2.5. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato çinko(II) Sentezi	34
4.2.6. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato mangan(II) Sentezi	35
4.2.7. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato demir(II) Sentezi	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	38
5.1. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril	39
5.2. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato çinko(II)	40
5.3. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato kobalt(II)	43
5.4. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato bakır(II)	45
5.5. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato nikel(II)	47
5.6. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato demir(II)	49
5.7. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato mangan(II)	51
KAYNAKLAR	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi	6
Şekil 2.2. Tetrahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi	7
Şekil 2.3. Oktahedral yapıdan uzama şeklindeki tetragonal bozunma ile karedüzlemyapının oluşması	8
Şekil 2.4. Hidrojen molekülünde molekül orbitallerin bağıl enerjileri	9
Şekil 2.5. Molekül orbital teorisi ile kristal alan teorisi arasındaki ilişki	10
Şekil 2.6. a)Tiyazol, b)İzotiyazol'ün yapı formülü	13
Şekil 2.7. B ₁ Vitamininin yapı formülü	14
Şekil 2.8. a) sülfatiyazol, b) ultraseptil, c) süksonilsülfatiyazol	14
Şekil 2.9. Penisilinin yapı formülü	15
Şekil 2.10. Metalsiz ftalosiyanin (a) ve Porfirin (b)	18
Şekil 2.11. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin yapıları	19
Şekil 2.12. Ftalosiyaninlerde geometrik yapı.	21
Şekil 2.13. Ftalosiyoninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı	21
Şekil 2.14. Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri; kullanılan madde ve şartlar	23
Şekil 2.15. Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri; kullanılan madde ve şartları	24
Şekil 2.16. Ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler	25
Şekil 2.17. Ftalosiyaninlerde halka oluşum mekanizması	26
Şekil.2.18. Ftalikasit anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezinden oluşan ara ürünler	26
Şekil 5.1. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril IR spektrumu	39
Şekil 5.2. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril UV/Görünür bölge spektrumu	39
Şekil 5.3. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil.5.4. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato çinko(II) IR spektrumu....	40
Şekil.5.5. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato çinko(II) UV/ Görünür bölge spektrumu	41

Şekil 5.6. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato çinko(II) ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 5.7. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato çinko(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi.....	42
Şekil.5.8. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato kobalt(II) IR spektrumu...	43
Şekil.5.9. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato kobalt(II) UV/ Görünür bölge spektrumu.....	43
Şekil 5.10. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato kobalt(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi.....	44
Şekil.5.11. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato bakır(II) IR spektrumu ..	45
Şekil.5.12. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato bakır(II) UV/ Görünür bölge spektrumu.....	45
Şekil 5.13. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato bakır(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi.....	46
Şekil.5.14. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato nikel(II) IR spektrumu...	47
Şekil 5.15. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato nikel(II) UV/Görünür bölge spektrumu.....	47
Şekil 5.16. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato nikel(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi.....	48
Şekil.5.17. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato demir(II) IR spektrumu .	49
Şekil.5.18. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato demir(II) UV/ Görünür bölge spektrumu.....	49
Şekil 5.19. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato demir(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi.....	50
Şekil.5.20. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato mangan(II) IR spektrum .	51
Şekil.5.21. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimatomangan(II) UV/ Görünür bölge spektrumu.....	51
Şekil.5.22. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimatomangan(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi.....	52

TABLÖLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı geometrik yapıları açıklamak için öngörülen hibritleşmeleri	4
--	---

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2-HİDROKSİ BENZOTİYAZOL GRUBU İHTİVA EDEN SİMETRİK FTALOSİYANİN İLE BUNUN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Abdullah PARLADI

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2007, Sayfa: X+55

Bu çalışmada ftalonitrilden çıkılarak 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril sentezlendi. Elde edilen 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril tuzları (4:1) oranında Dimetil formamid (DMF) de karıştırılarak argon gazı ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Ftalosiyanın bileşiğinin oluştuğu keskin koyu yeşil veya mavi renklerinden anlaşıldı. Su ve alkol karışımında çöktürülen, süzülüp vakumda kurutulan simetrik sübstitüye olmuş hidroksibenzotiyazol grubu içeren metalli ftalosiyanınlar hazırlandı.

Ftalosiyanın bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, FT-IR, elemental analiz ve UV/Görünür bölge spektroskopisi, termal analiz (TGA, DTA) erime noktası, manyetik süsseptibilite yöntemleri ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, hidroksi benzotiyazol, Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) Mn(II), Fe(II).

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2-HYDROXYBENZOTHAZOLE CONTAINING SYMMETRICAL PHTHALOCYANINE AND PHTHALOCYANINE METAL COMPLEXES

Abdullah PARLADI

Firat University

Graduate School of Natural And Applied Sciences

Department of Chemistry

2007, Page: X+55

In this work, 4-(benzothiazol-2-yloxo) phthalonitrile was synthesized from 2-hydroxybenzothiazole and 4-nitrophthalonitrile. Then phthalocyanine complex were synthesized with divalent acetate salts of Co, Ni, Cu, Fe, Mn and Zn metals in Argon atmosphere under reflux in DMF.

Characterization of the complexes were performed by using FT-IR spectroscopy, elemental analysis, UV-Visible spectra, ¹H-NMR, thermal analysis (TGA, DTA), melting point,

Keywords: Phthalocyanine, hydroxybenzothiazole, Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II).

1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın en hızlı gelişen bilim dalıdır. Bu gelişmenin en önemli sebebi deneylerin ortaya koyduğu çok sayıdaki verinin yorumlanmasının mümkün kılınan yeni teorilerin ortaya çıkması ve çok geniş kullanım alanlarının bulunmasıdır.

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının Alfred Werner(1866-1919) ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu bileşikler çok önceden bilinmekteydi. Elde bulunan kayıtlara göre ilk koordinasyon bileşiği Prusya mavisi($K_3[Fe(CN)_6]$)'dir. Bu madde, ressam boyası yapmakta ün salmış Diesbach tarafından 18. asrın başlarında elde edilmiştir. Bileşik elde edildiği zaman henüz koordinasyon kimyası bilinmemekteydi [1].

Koordinasyon kimyası organik bileşiklerin metallerle yapmış olduğu metal kompleks bileşiklerini inceler. Metal komplekslerinde, doğrudan metale bağlı olan ligand atomuna donör atom adı verilir. Komplekslerde yer alan metal atomu genellikle geçiş elementleridir. Ligandlar ise yüklü ve yüksüz gruplardan oluşurlar. Ligandlarda ortak olan özellik, metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olamadır. Ligandlar metal atomuna bir donör atomuyla bağlanabilir gibi iki veya daha fazla sayıda donör atomuyla da bağlanabilir. Böyle ligandlar iki, üç, dört, ... dişli olarak bilinir. İki veya daha fazla noktadan metal atomuna bağlanan ligandlara şelat yapan ligandlar, bu bileşiklere ise şelat denir [2-3].

Fitosiyaninler özellikle spektral, elektronik davranışları ve elektriksel özelliklerinden dolayı son zamanlarda yüksek teknolojik alanlarda aranan malzemeler sınıfından olup geniş olarak kullanılan maddelerdendir. Fitosiyaninlerin özellikleri periferik konumlara değişik gruplar bağlanarak ve merkez metallerinin değiştirilmesiyle sağlanır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Oluşumu

Kimya bilim dallarının kesim noktasında, koordinasyon kimyası bulunur. Geçen yüzyılın bir ürünü olan Valans Bağ Teorisi, organik kimyanın gelişmesine yardımcı olmasına rağmen, koordinasyon kimyasının gelişmesini engelleyen sebeplerden biri olmuştur. Bu teoriye göre katyonlar, ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyasının gelişmesini uzun yıllar engellemiştir [4].

Koordinasyon kimyasını Valans Bağ Teorisi'nin etkisinden kurtaran ilk bilim adamı Alfred Werner'dir. Werner 1893 yılında kendi adıyla anılan bir teori ortaya atmıştır. O zamanın bilim adamları 20 yıla yakın bir süre Valans Bağ Teorisi ile pek ilgilenmemişler. Ancak Werner, 1911 yılında teorisinin bir kısmının gereği olan bazı koordinasyon bileşiklerinin optik izomerlerinin varlığını da gösterince, bilim adamları bu alana ilgi duymaya başlamışlardır. Alfred Werner'e koordinasyon kimyasına yapmış olduğu katkılarından dolayı 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir. Werner'in teorisine göre:

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.

A. Werner, laboratuvar çalışmalarının yanında teorik çalışmalara da ağırlık vermişlerdir. Kobalt (III) klorürün amonyakla oluşturduğu dört farklı bileşiğin farklı özelliklerde bulunan komplekslerdeki klorür iyonlarının aktifliklerinin farklı olduğunu belirlemiştir. Werner'in çalışmalarından çıkardığı en önemli sonuç bu komplekslerde koordinasyon sayısının aynı olduğu ancak Cl^- ve NH_3 ligandların yer değiştirdiğini tespit etmesidir. Yine yaptığı başarılı çalışmalar ile koordinasyon bileşiklerinin geometrik yapılarını önemli ölçüde açıklamıştır.

Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapıları konusundaki çalışmalarından sonra kimyasal bağların aydınlatılması için çeşitli kuramlar önerilmiştir. Bunlardan Etkin Atom Numarası (EAN) Kuralı ve 18 Elektron Kuralı gözlemlere dayanarak önerilmiştir.

2.2. Etkin Atom Numarası Teorisi (EAN)

Lewis tarafından 1916 yılında önerilen ve p bloku elementlerine uygulanan Oktet kuralına benzer şekilde, 1927 yılında Sidgwick tarafından 'kararlı koordinasyon bileşiklerinin çoğunda merkez atomu etrafında 18 değerlik elektronu bulunur' şeklinde '18 Elektron Kuralı' adı verilen bir kural önerilmiştir. Geçiş elementlerinin beş tane d, bir tane s ve üç tane p olmak üzere toplam dokuz tane değerlik orbitali bulunduğundan, bu orbitaller toplam 18 elektronla tam dolar ve takip eden soygazın elektron yapısına ulaşılır. EAN' sı bir soygazın atom numarasına eşit olan komplekslerin kurala uyduğu kabul edilmektedir. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atomunun toplam elektron sayısı 36 (Kr), 54 (Xe) veya 86 (Rn)' ya eşit olmalıdır. Buna etkin atom numarası (EAN) denir. Bu kuralın bugün etkili olmadığı söylenebilir.

Hidrojen, alkil ve aril grubunun etkin atom numarasına katkısı 1 iken Lewis bazlarının (Cl^- , PR_3 , NR_3 ...) 2, nitrozil'in 3, benzenin 6'dır.

Örnek:

$$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3} \quad \text{EAN}=24+(6*2)=36$$

$$[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ \quad \text{EAN}=24+[(5*2)+(1*2)]=36$$

$$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_3] \quad \text{EAN}=42+[(3*2)+(3*2)]=54 \quad \text{Değerlik elektron sayısı: 18}$$

Bu kuralların yanı sıra kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen üç büyük teori daha vardır. Bu teoriler: Valans Bağ Teorisi (VBT), Kristal Alan Teorisi (KAT) ve Molekül Orbital Teorisi (MOT)' dir.

2.3. Valans Bağ Teorisi (VBT)

Valans Bağ Teorisi (VBT), karbon bileşiklerin stereo kimyalarını açıklayabilmek için Linus Pauling tarafından 1930'lu yıllarda önerilmiş ve sonradan koordinasyon bileşiklerine uygulanmıştır. Bu teoriye göre; ligandlar ile merkez atomu arasında kovalent bağlar oluşmaktadır. Ortaklaşa kullanılan elektron çiftinin ligandlardan geldiği varsayıldığından bu bağlara koordine kovalent bağlar denilmiştir. Buna göre ligandlar Lewis bazı, merkez atomu (iyonu) ise Lewis asidi gibi davranmaktadır. Ayrıca değişik sayıda ligandlarla belirli yönlerde bağ yapabilmek için merkez atomunda hibritleşmenin olduğu varsayılmıştır. Bazı geometrik yapıları açıklayabilmek için önerilen hibritleşmeler Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı geometrik yapıları açıklamak için öngörülen hibritleşmeler.

Koordinasyon Sayısı	Geometri	Hibritleşme türü
2	doğrusal	sp
3	düzlem üçgen	sp ²
4	tetrahedral	sp ³
4	karedüzlem	dsp ²
5	üçgen çift piramit	dsp ³
5	karepiramit	dsp ³
6	oktahedral	d ² sp ³

Her teoride olduğu gibi valans bağ teorisinde de bir takım kabuller yapılmıştır.

Bunlar başlıca şöyledir;

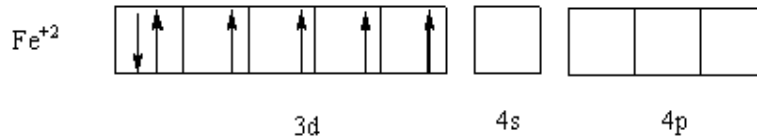
1. Merkez atomu (genellikle katyon) ligandlarla koordinat kovalent bağlar verir. Bunun için merkez atomu elektron düzenini değiştirir ve bağlayacağı ligand sayısı kadar boş hibrit orbital hazırlar. Bu boş hibrit orbitallere, ligandlardan gelen ortaklanmamış elektron çiftleri doldurur.

2. Hibritleşmede s, p ve d orbitalleri kullanılır.

Oktahedral Kompleks İyonların VBT'ne Göre İncelenmesi

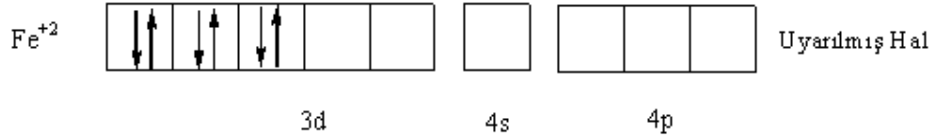
Kompleks iyonlar içinde en çok rastlananlar oktahedral olanlardır. Geçiş elementlerinin hemen hepsi oktahedral bileşikler verebilir.

Serbest haldeki Fe⁺² iyonundaki elektronlar şemada görüldüğü şekilde bulunur.

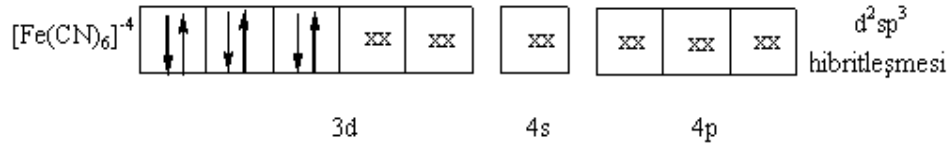


Merkez atomunun yapısında olan elektronlar ↑ ile, liganddan gelen elektronlar ise x ile gösterilmiştir. Fe⁺²'nin bulunduğu ortama CN⁻ ilave edilirse, hekzasiyanoferrat (II) kompleksi meydana gelir. Bu kompleks bileşik, oktahedral geometriye sahip olup, diamagnetiktir.

L. Pauling'e göre ligand ilavesi ile 5 tane d orbitaline dağılmış olan elektronlar yeniden bir düzene girerek üç d orbitallerinde toplanmaya zorlanırlar. Buna atomun uyarılmış hali denir.



Uyarılma sonucu açıkta kalan 2 tane d orbitali kendileriyle yaklaşık eşit enerji seviyesinde olan bir s ve üç p orbitalleriyle hibritleşmeye girerek 6 tane yeni d^2sp^3 hibrit orbitalleri meydana getirir. Bu yeni hibrit orbitallerinden her biri siyanür iyonu tarafından verilen iki elektronu alarak oktahedral_hekzasiyanoferrat (II) kompleksini meydana getirir.



Şemadan da görüleceği gibi kompleks iyon paramagnetik özellik göstermez. Çünkü yapısında ortaklanmamış elektron yoktur.

Valans Bağ Teorisininin Açıkladıkları ve Açıklayamadıkları

Valans bağ teorisi 1950 yıllarına kadar, komplekslerin yalnız geometrileri ve magnetik özellikleri üzerinde durulması ve teorisinin bu iki özelliği çok, iyi açıklayabilmesinden dolayı kullanılan tek teori olmuştur. 1950 yıllarından sonra kimyacılar komplekslerin başka özellikleriyle de ilgilenmeye başlayınca VBT yeterli gelmemeye başladı. Açıklanamayan bu özellikler şunlardır;

1.Bakır(III) komplekslerinin dayanıksız, bakır(II) komplekslerinin dayanıklı, altın(II) komplekslerinin dayanıksız, altın(III) komplekslerinin dayanıklı olması.

2. C_6H_6 , C_2H_5 , CO, NO, PX_3 , PR_3 , AsR_3 , SR_2 gibi ligandların zayıf Lewis bazı olmalarına rağmen dayanıklı kompleksler vermeleri.

3. Komplekslerin spektral özellikleri.

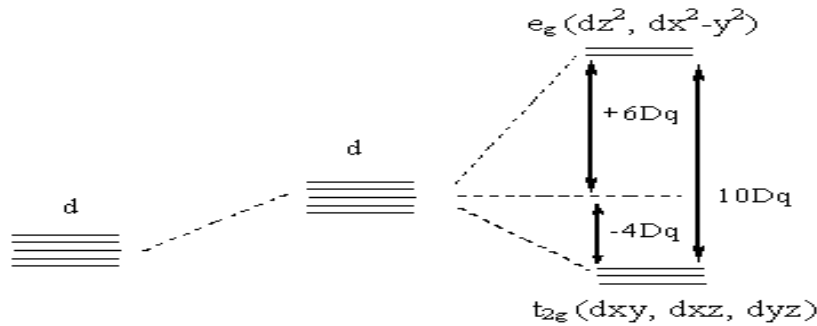
2.4. Kristal Alan Teorisi (KAT)

Kristal Alan Teorisi 1950 yılına kadar gerekli ilgiyi görmemiştir. Bu süre içinde Valans Bağ Teorisi geçerliliğini korumuştur. Koordinasyon bileşiklerinin gözlenen yapısal ve spektroskopik özelliklerini açıklayabilmek için bilim adamları Kristal Alan Teorisini kullanmaya başlamışlardır.

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 enerjilerini etkileyerek bu orbitallerin enerjilerinin farklılaşmasına sebep olurlar. Beş d orbitali, koordinat eksenleri boyunca yönelmiş olanlar e_g (dz^2 , dx^2-y^2) ve koordinat eksenlerinin açığortayları boyunca yönelmiş olanlar t_{2g} (dxy , dxz , dyz) olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

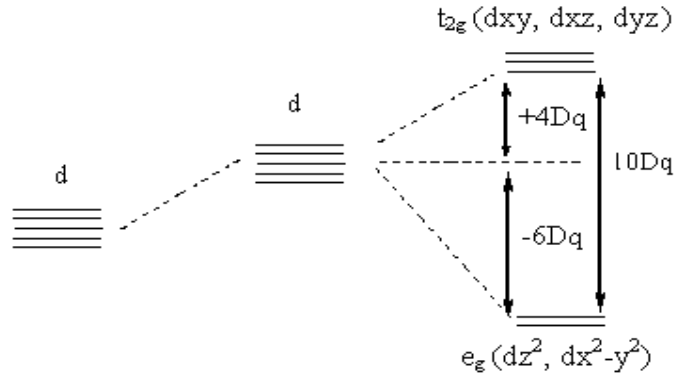
Oktahedral yapıda yönelmeleri farklı olan d orbitalleri, yaklaşan ligandlardan farklı etkilenir ve d orbitallerinin birbirine göre bağıl enerjileri değişir. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğuna göre eksenler doğrultusunda bulunan e_g (dz^2 , dx^2-y^2) orbitalleri, elektrik alandan en fazla etkilenir ve bu orbitallerin enerjileri ortalama oranla daha yükselir.

Koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan t_{2g} (dxy , dxz , dyz) orbitalleri oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de 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 seviyesi arasındaki enerji farkına kristal alan yarıлма enerjisi (KAYE) denir ve $10Dq$ (veya Δ) 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.



Şekil 2.1. Oktahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi

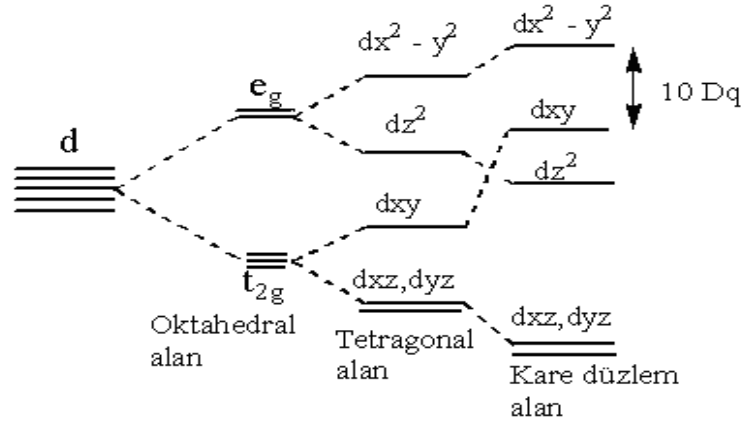
Merkez atomu tetrahedral alana girdiğinde t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitallerinin enerjisi $+4Dq$ kadar yükselir, e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) orbitallerinin enerjisi de $-6Dq$ kadar azalır. Tetrahedral yapı ile oktahedral yapı karşılaştırıldığında, tetrahedral yapıda altı yerine dört ligandın olduğu, ayrıca ligandların koordinat eksenleri doğrultusunda olmadığı görülür. Bu sebeple tetrahedral kristal alan yarılmaları oktahedral kristal alan yarılmalarından daha küçüktür.



Şekil 2.2. Tetrahedral alanda merkez atomunun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi

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

Oktahedral bir yapıda z eksenini doğrultusundaki ligandlar merkez atomundan bir miktar uzaklaştırılırsa tetragonal, daha fazla uzaklaştırılırsa karedüzlem yapı meydana gelir.



Şekil 2.3. Oktahedral yapıdan uzama şeklindeki tetragonal bozunma ile kare düzlem yapının oluşması

Günümüzde Kristal Alan Teorisi, koordinasyon bileşiklerinin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamakta kullanılmaktadır. Ancak daha ayrıntılı açıklamalar için daha gelişmiş teorilere ihtiyaç duyulmaktadır.

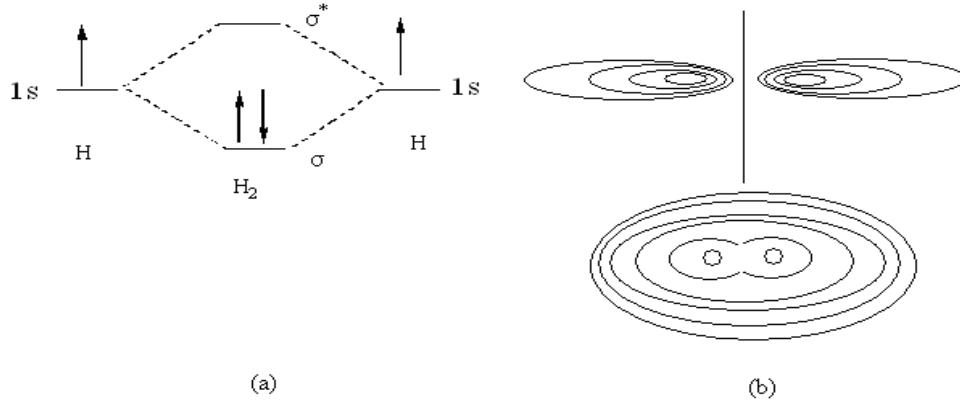
2.5. Molekül Orbital teorisi (MOT)

Molekül orbital teorisi koordinasyon bileşiklerinin diğer teorilerle açıklanmayan bazı özelliklerini açıklayabilmek amacıyla Hund ve Mulikan tarafından geliştirilmiştir [5]. KAT'nin yetersizliklerinin bir kısmı merkez atom orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki örtüşmenin dikkate alınmasından kaynaklanmaktadır. MOT'de metal orbitalleri ile ligand orbitalleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak KAT'nin yetersizlikleri giderilmektedir. Her teoride olduğu gibi molekül orbital teorisinde de bir takım kabuller yapılmıştır. Bunlar başlıca şöyledir:

1. Bütün bileşikler molekül yapısındadır.
2. Atomlarda olduğu gibi moleküllerde de orbitaller bulunur. Bunlara molekül orbitalleri denir. Molekül orbitalleri üçe ayrılır;
 - a. Bağ orbitalleri,
 - b. Anti bağ orbitalleri
 - c. Bağ yapmayan orbitallerdir.
3. Merkez atomuyla ligandlar arasındaki bağlar, orbitallerin örtüşmesi sonucunda meydana gelir. Orbital çakışması en dış tabakadaki valans orbitalleri arasında olur.

Hidrojen molekülünde iki hidrojen atomundan her biri tek elektronlu 1s orbitaline sahiptir. İki hidrojen atomu birbirine yaklaştığında 1s orbitalleri örtüşerek iki molekül orbitali oluşturur. Etkileşen gruplara ya da atomlara ait orbitallerin etkileştiği yeni orbitallerin

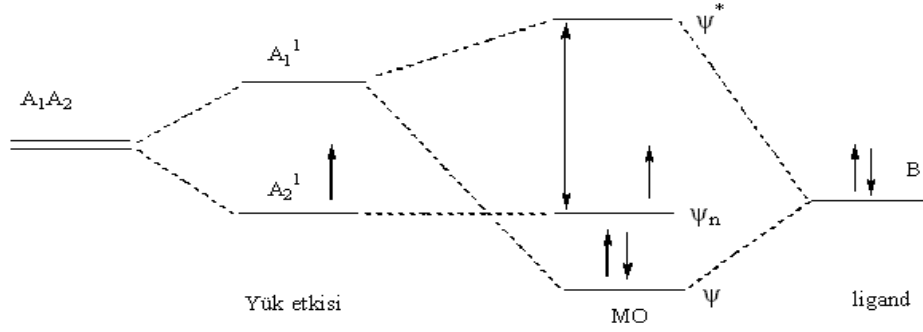
oluşturduğu molekül orbitaller olarak bilinen bu orbitallerin biri düşük enerjili kararlı bağ orbitalidir. Elektronların buna yerleşmesi kararlılık sağlar. Diğeri ise anti bağ orbitalidir. Oluşan hidrojen molekülündeki iki değerlik elektronu, daha düşük enerjili bağ yapan molekül orbitaline yerleşir. Böylece bağın oluşumu ile sistemin enerjisi düşer ve kararlı bir yapı kazanmış olur.



Şekil 2.4. a) Hidrojen molekülünde bağ yapan orbitale elektron girişini **b)** molekül orbitallerin bağlı enerjileri

Kristal alan teorisinde etkileşimden sonra, ligandın elektronları ligand orbitalinde, metalin elektronu ise metal orbitalinde kalmaktadır. Molekül orbital teorisinde ise, etkileşimden sonra atom orbitalleri yerlerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Molekül orbitali teorisinde elektronlar artan 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 benzemektedir.

Molekül orbital teorisi kristal alan teorisinden daha kapsamlıdır. Molekül orbitali teorisinde elektrostatik etkileşimi içeren yük etkisi basamağı, kristal alan yarılmasının karşılığı olarak düşünülebilir. Şekil 2.5.'de molekül orbitalleri oluşurken, önce A atomunun orbitallerinin elektrostatik etki altında ikiye yarıldığı görülmektedir. Kristal alan teorisinde 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.



Şekil 2.5. Molekül orbital teorisi ile kristal alan teorisi arasındaki ilişki

Molekül orbital teorisinin karmaşık koordinasyon bileşiklerine uygulanmasındaki temel güçlük, etkileşime giren çok sayıda atom orbitalin 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. Bunun için önce, moleküle ait karakter çizelgesi kullanılarak merkez atom orbitallerinin simetrisi belirlenir. İkinci olarak ligandlara ait atom orbitalleri simetrisine göre gruplandırılır. Son olarak etkileşime giren atom orbitallerinin bağli enerjileri ve etkileşim derecesi dikkate alınarak molekül orbitalleri enerjilerine göre sıralanır ve komplekse ait molekül orbital enerji diyagramı çizilir.

Kimyasal bağların aydınlatılması amacıyla önerilen bu üç teoriden Valans Bağ Teorisinin, bugün yalnızca tarihi önemi vardır. Kristal Alan Teorisi ve Molekül Orbital Teorisinin her ikisi de halen geçerliliğini korumaktadır.

Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan, doğrudan metale bağlı olan atoma donör atom (verici atom) adı verilir. Koordinasyon kimyasında en önemli yapılardan birisi şelat bileşikleridir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donör özelliğe sahip grup varsa, meydana gelen koordinasyon bileşiğine şelat bileşiği adı verilir. Bilinen ligandların çok sayıda olmasına rağmen meta ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunlardan en çok bilinenleri ve en geniş ölçüde incelenmiş olanları N, O ve S atomlarıdır [6].

Komplekslerin kararlılığı, metal ve ligandların yapısına bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığını etkileyen metalin yapısıyla ilgili faktörler şunlardır:

1. Metal iyonunun büyüklüğü,
2. İyonun yükü,
3. İyonlaşma potansiyelidir.

Metal iyonunun büyüklüğü ve yükü arttıkça kristal alan yarıлма enerjisi artacağından kompleks kararlılığı da artar. +1 yüklü iyonlar için $Li < Na < K < Rb < Cs$ ve +2 yüklü iyonlar için $Mg < Ca < Sr < Ba < Ra$ sırası geçerlidir. Metal yükünün komplekslerin kararlılığı üzerine etkisinin iyon yarıçapının kararlılığa etkisinden daha belirgin şekilde olduğu gözlenmektedir [7]. Komplekslerin kararlılığı sadece yük yarıçap ilişkisine bağlı olmayıp aynı zamanda kristal alan kararlılık enerjisine de bağlıdır.

Elementlerin yapısına bağlı olan koordinasyon sayısı genellikle metalin değerliği ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Metalin değerliği ne kadar büyükse, koordinasyon sayısı da o kadar büyüktür. Dört veya altı koordinasyon sayısına sahip metallerin kompleks bileşikleri en kararlı ve en çok incelenenlerindendir.

Birinci sıra geçiş metalleriyle ilgili araştırmalar, iki değerli metal iyonu komplekslerinin kararlılıkları için $Co > Ni > Cu$ doğal sıralamasına uyduğunu göstermiştir [8].

Ligand yapısının da kompleks kararlılığı üzerine etkileri vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

1. Ligandın bazikliği,
2. Ligandın taşıdığı donör atom sayısı,
3. Ligandın yapısındaki sterik etkiler,
4. Rezonans etkiler.

Koordinasyon bileşiklerinin oluşum mekanizmalarını, yapılarını ve kararlılıklarını aydınlatmak için spektroskopik, potansiyometrik, analitik, kinetik ve termal metodlar kullanılmaktadır. Elde edilen güvenilir kalitatif sonuçlar koordinasyon kimyacılarına yeni sentez ve uygulama alanlarının yolunu açmıştır.

Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptirler. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik iki örneğidir. Bilindiği gibi hemoglobinin oksijen taşımadaki rolü ve klorofilin yeşil bitkilerin oksijen üretmesindeki fonksiyonları hayati derecede önemlidir. Bu yapılarda metal, pirol halka sistemine bağlanarak kompleks bir yapı oluşturur.

Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda koordinasyon bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [9-10].

2.6. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementleri için $[\text{Ar}] 3d^n 4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[\text{Kr}] 4d^n 5s^2$ ve $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^n 6s^2$ elektron dizilişindedir. İkinci ve üçüncü sıra geçiş elementlerinkinden daha yüksektir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş metallerine göre İkinci ve üçüncü sıra metallerin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır [11].

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Geçiş metali birden farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşikleri genelde renklidir.
3. Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

2.6.1 Değerlik

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Örneğin; mangan, bileşiklerinde sekiz farklı değerlikte bulunabilirken, skandiyum yalnızca +3, çinko ise yalnızca +2 değerliğindedir [11].

2.6.2. Renk

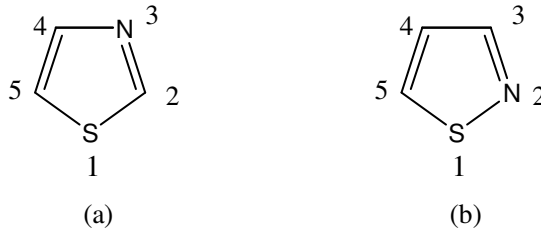
Geçiş metallerinin hidratlanmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ gök mavisi, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$ soluk pembe, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ yeşil renktedir. Çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olduğu için $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir [11].

Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (720- 400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde, metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük transferi geçişleri denir. Bu geçişler iki türdür; birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ($M \rightarrow L$) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ($L \rightarrow M$) elektron geçişi vardır. Bir atomdan diğer atoma elektron geçişi söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur. Yük transferi geçişleri izinli geçişler olduğundan absorpsiyon katsayıları büyüktür. d-d Geçişleri ise yasaklı geçişlerdir, bunun için de ışığı absorplaması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişleri soluk renklere, yük transferi geçişleri de belirgin renklere sebep olur.

2.7. Tiyazoller

Tiyazol 1,3-azollerden biri olup, piridin kokusunda kaynama noktası 117°C olan bir sıvı ve oldukça kararlı bir moleküldür. Fiziksel ve kimyasal özellikleri ile piridine benzer. Sübstitüsyon reaksiyonlarını piridin gibi güç verir. Buna karşılık piridine nazaran daha zayıf bazdır. Bazik özellik beşli halkada tersiyer halde bulunan azot atomundan ileri gelir. Tiyazoller zayıf bir baz olarak asitlerle oluşturdukları tuzları su ile kolay hidrolize uğrarlar. Bu sınıfın sudaki çözeltileri nötraldir [12]. Kararlı bir halka sistemi olduğu için indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır.

Beşli halka içerisinde bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerini içeriyorsa "tiyazol"; 1,2 yerini içeriyorsa "izotiyazol" adını alır.

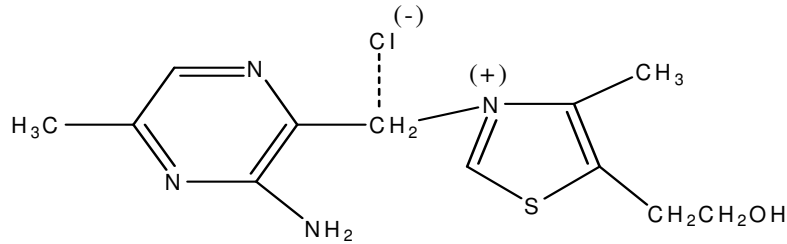


Şekil 2.6. a) Tiyazol, b) İzotiyazol'un yapı formülü

Aromatik karakterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları, sp^2 -hibridize oksijen atomu yerine sp^2 hibridize kükürt atomu alınmak üzere oksazol ve izoksazol halkalarının elektronik

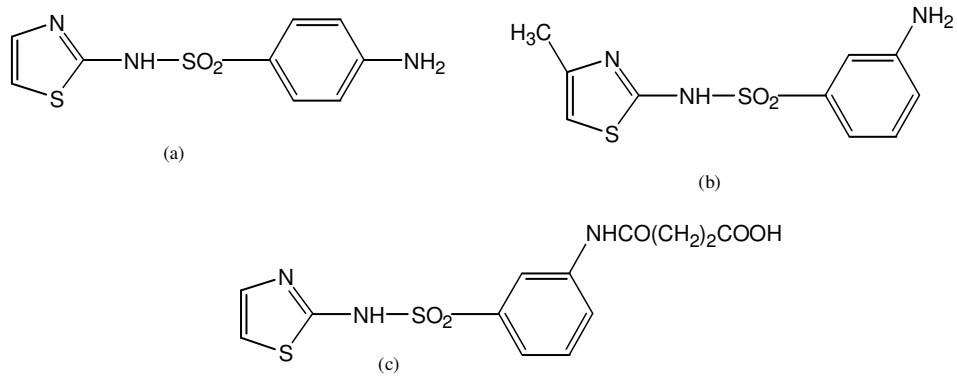
yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir [13].

Doğal bir halka olan tiyazol maden kömürü katranında bulunur [14]. Ayrıca tiyazol halka sistemi "aneurin" veya "tiyamin" adları ile bilinen vitamin B₁ vitamininde de vardır. Biyolojik bakımdan önemli bir tiyazol bileşiği olan B₁ vitamini; pirinç kepeği, maya, buğday embriyosu, çavdar unu, havuç, patates, yumurta sarısı, domates ve portakalda bulunur. Bu bileşik beyin ve sinir metabolizması için çok önemlidir. Bu vitaminin besinlerde sürekli olarak bulunmaması halinde beriberi (Sinir sisteminin bozulması yüzünden gittikçe ilerleyen felçler) hastalığı meydana gelir. B₁ vitamini bir pirimidin ve bir tiyazol bileşenlerinden oluşan heterosiklik bir amino alkoldür. Erime noktası 250°C olup tuz halinde renksiz, kristal yapılıdır ve suda çözünür. Bu bileşik ilk defa Jones ve Donatlı tarafından pirinç kepeğinden kristaller halinde elde edilmiştir. B₁ vitamininin yapı formülü aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.7. B₁ Vitamininin yapı formülü.

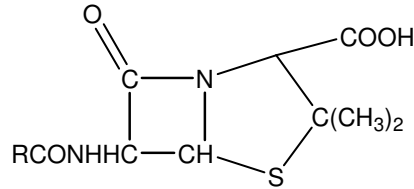
Tiyazol kendisi önem kazanmadığı halde, türevleri anti bakteriyel etkileri ve fizyolojik aktivitelerinden dolayı ilaç olarak kullanılırlar. Bunlardan Sülfatiyazol veya Cibazol adı ile bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılan (2-p-Aminobenzensülfonamidotiyazol) tiyazoldur [15]. Ultraseptil (4-Metil-2-p-Ammobenzensülfonamidotiyazol) ve süksionilsülfatiyazol gibi bazı sülfat ilaçları da vardır.



Şekil 2.8. a) sülfatiyazol, b) ultraseptil, c) süksionilsülfatiyazol

Benzen halkasının tiyazol halkasıyla ortokondanzasyonundan teşekkül eden halka sistemine benzotiyazol denir.

Tiyazolidin (indirgenmiş tiyazol) halka sistemi bir antibiyotik olan penisilinlerde bulunur. Penisilin, muhtelif küf mantarlarında, bilhassa *Penicillium notatum*'da bulunmaktadır. İlk defa 1929 yılında A. Fleming tarafından bulunmuştur.



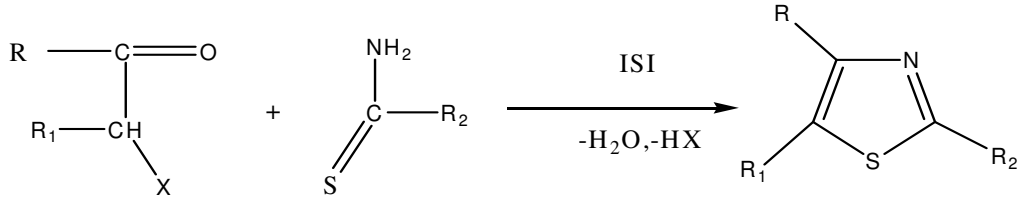
Şekil 2.9. Penisilinin yapı formülü.

2.7.1. Tiyazollerin Elde Edilmesi

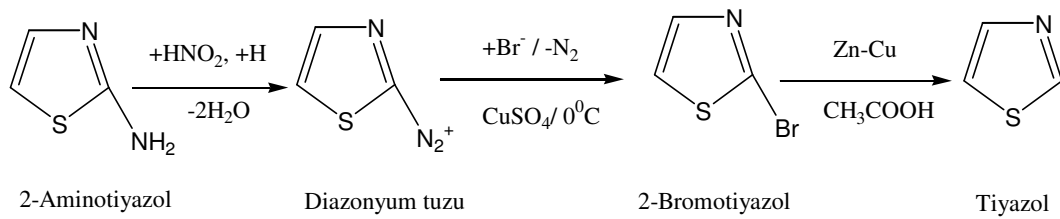
Tiyazol ve türevlerinin elde edilmesinde uygulanan yöntemlerin önemlileri aşağıdadır:

a). α -Halojen Karbonillerden Tiyazollerin Elde Edilmesi

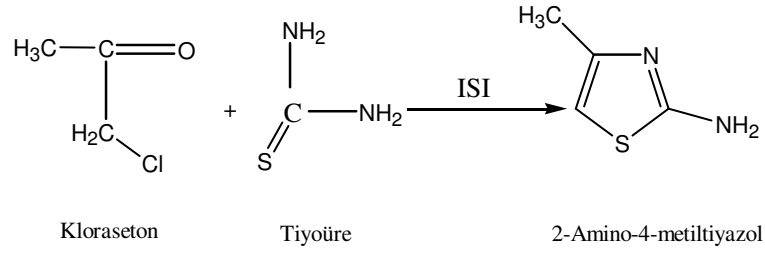
α -halojen karbonil bileşiklerini tiyoamitle etkileştirerek tiyazol türevleri elde edilebilir.



Tiyazol en iyi olarak, 2-aminotiyazolün diazolanırılması üzerinden oluşan 2-bromotiyazol'un indirgenmesinden elde edilir.

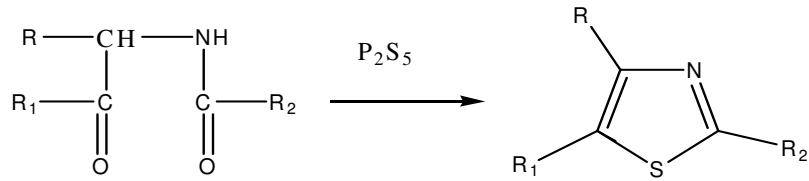


Aynı yöntemde kloraseton ile tiyürenin ısıtılmasından 2-amino-4-metiltiyazol elde edilir.



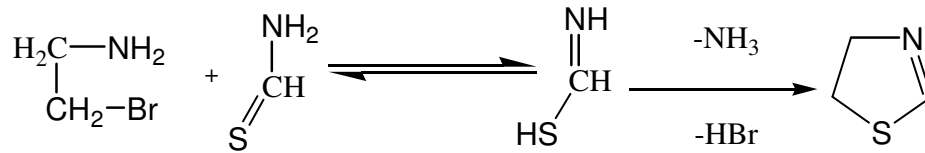
b). α -Açıl Amino Ketonlardan Tiyazollerin Elde Edilmesi

α -Açıl amino ketonlara P_2S_5 ile muamele edilmesinden bir halka kapanması sonucu tiyazoller oluşur.

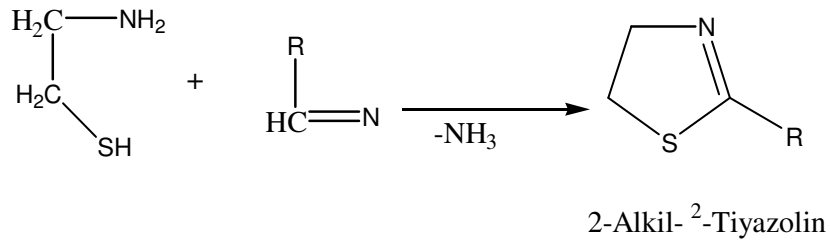


c). ² Tiyazolin Elde Edilmesi

2-Bromoetil aminin tiyoforamid ile ısıtılmasında ²-tiyazolin elde edilir.

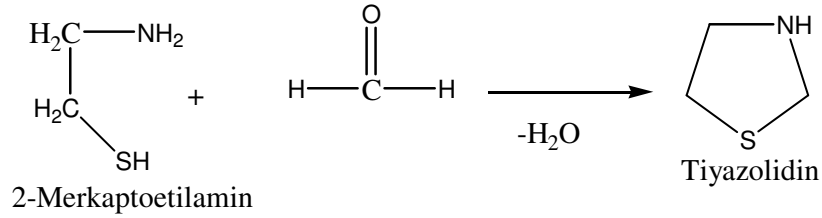


²-Tiyazollerin elde edilmesi için bir genel yöntem de 2-merkaptοetilamin'e nitrillerin etkimesidir.



d).Tiyazolidin Elde Edilmesi

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



2.7.2. Tiyazollerin Reaksiyonları

Tiyazol, kimyasal reaksiyonlara karşı çok ilgisiz bir bileşiktir. Nitrolama ve sülfolama reaksiyonlarını bilinen şartlarda vermez. Dumanlı sülfürik asitle ancak 350°C’de sülfolanabilir. Brom ile 300°C gibi yüksek bir sıcaklıkta ancak düşük verimde 2-bromtiyazol verir. Alkil tiyazoller biraz daha ılıman şartlarda reaksiyon verebilirler.

2.8. Ftalosiyaninler

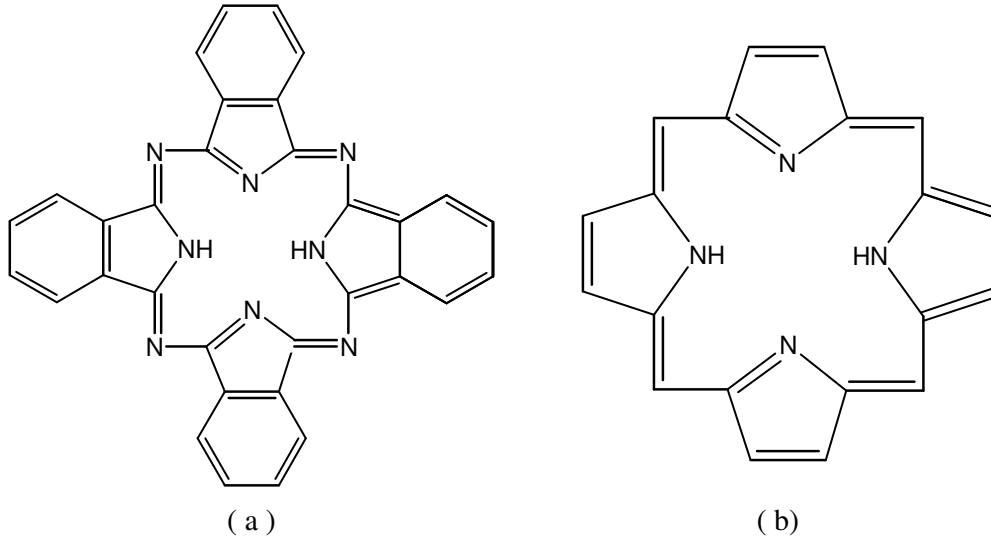
Sentetik bir makrohalkalı bileşik olan ftalosiyaninler, ilk defa 1907 yılında Braun ve Tscherniac [16] tarafından tesadüfen yapılmış, o dönemde metalsiz olarak keşfi gerçekleştirilen ftalosiyanin, kimsenin ilgisini çekmemiştir. 1927’de De Diesbach ve Von der Weid [17], o-dibromobenzeni, bakırsiyaniür ile ısıtıklarında elde etmek istedikleri renksiz dinitril yerine koyu mavi bir bileşiğin oluştuğunu görmüşler. Asitlere, bazlara ve ısıya karşı olağan dışı bir dayanıklılık gösteren bu maddenin ilk etapta yapısı aydınatılamamıştır.

Ftalosiyaninlerin eldesinde bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes LDT. Şirketinin Grangemouth tesislerinde gerçekleştirilmiştir [18]. Emaye kaplama bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan, ftalimit sentezi sırasında az miktarda mavi bir kirliliğin oluştuğu tespit edilmiş. Analizler sonucu, reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra ftalosiyaninin demir, nikel ve bakır komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapıları Linstead ve arkadaşlarının 1929 yılında başlayan uzun süreli çalışmalarıyla ve Robertson’ın X-Işını Kırınımı Analizleri sonucu 1934 yılından sonra yayınlanmıştır [17]. 1935’li yıllardan sonra da birçok fabrika tarafından endüstriyel üretime başlanmıştır.

Ftalosiyeninler, periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler [17]. Birçok durumda, metal atomu ligantları bağlayarak koordinasyon sayısı sekize kadar varan koordinasyon bileşiği oluşturmaktadır.

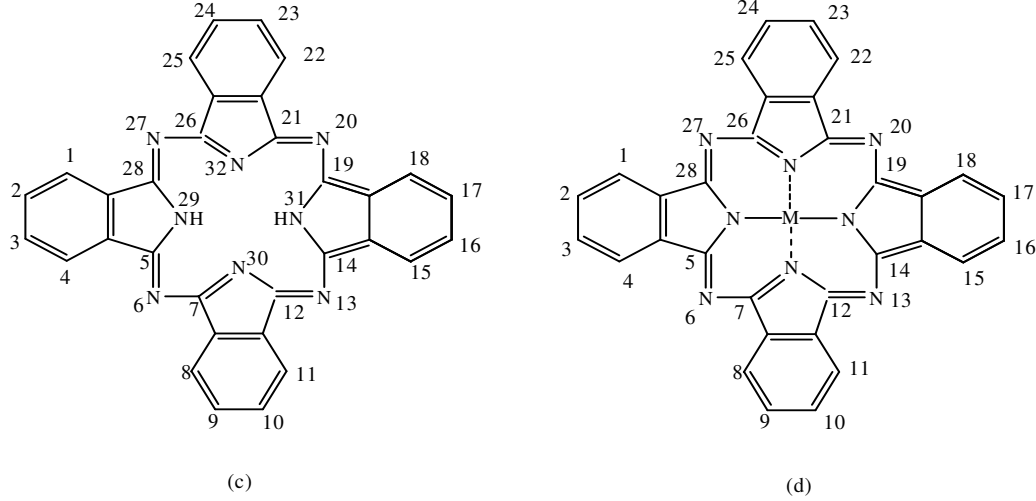
Ftalosiyeninler yapı itibarıyla porfirin grubundandır. Porfirindeki metil grupları aza köprüleri ile yer değiştirmiştir. Ancak ftalosiyeninler porfirinlerden daha karardır.



Şekil 2.10. a)Metalsiz ftalosiyenin ve b) Porfirin

Buna göre ftalosiyeninler bir tetrabenzo tetraaza porfirindir ve dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebilir.

Ftalosiyeninler ve benzerleri ile ilgili literatürde binden fazla yayın ve patent vardır [19]. Ftalosiyeninlerin periferik pozisyonlarına çeşitli substituentlerin takılmasıyla, farklı özellikler kazandırılmıştır. Bunlara örnek olarak manyetik ve katalitik yükseltgenme ve indirgenme, fotoiletkenlik, fotokimyasal çözünürlük, dielektrik, yarı iletkenlik, nonliener optik, sıvı kristal, gazsensör özellikleri ile fotodinamik terapide kullanılmak üzere fotosensitif olarak kullanılması sayılabilir.



Şekil 2.11. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın yapıları **c)** Metalsiz ftalosiyanın (H_2Pc)
d) Metalli ftalosiyanın (MPc)

2.8.1. Adlandırma

Metalsiz ftalosiyanınlar "serbest baz ftalosiyanınlar", dihidrojen ftalosiyanın (H_2Pc) ya da yalnızca ftalosiyanın (Pc) olarak adlandırılırlar.

Metalli ftalosiyanınlar (MPc) bulunan katyon Ftalosiyanın önce kullanılarak kısaltma yapılır (NiPc gibi).

Ftalosiyanın halkasında kabul edilmiş olan dört benzo ünitesi üzerindeki makrosiklik sübstitüsyon için 16 konum bulunur. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel (peripheral) "p" konumlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları ise çevresel olmayan (nonperipheral) "np" konumlar olarak adlandırılır [20].

2.8.2. Genel Özellikleri

Kimyasal olarak kararlıdır. Isıya karşı dayanıklıdır.

1. Kuvvetli asit ve bazlara karşı kararlıdır. Yalnız kuvvetli oksitleyicilerin etkisiyle makrohalka ftalikasit ve ftalimide parçalanarak bozunur.

2. Makrosiklik halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18 π elektron sistemi ultraviyole (UV) ve görünür bölge spektrumunda 250-700 nm arasında şiddetli absorpsiyona neden olur.

3. Ftalosiyanın molekülünün periferik konumlarına çeşitli sübstitüentlerin ve makro halkanın koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle farklı özellikler kazandırmak mümkündür.

2.8.3. Uygulama Alanları

Isıya, asitler, bazlara karşı kararlı, organik çözücülerde ve suda çözünmeme özelliklerinden dolayı ftalosiyanimler bilinen ticari boyalardır [21]. Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyanimler tekstil dışında baskı mürekkepleri, dolma kalem mürekkeplerinde, kaplamalar, boyalar, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugün endüstrinin gittikçe artan isteklerini karşılamak üzere mavi ve yeşil boyar madde olarak yılda 50 000 ton ftalosiyanim üretilmektedir [17].

Ftalosiyanimler ve porfirinler fotodinamik yöntemle kanser hastalığının tedavisinde kullanılırlar. Fotodinamik tedavi tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umut verici bir yöntemdir. Bu yöntemde periferik süstitüye ftalosiyanim kompleksleri fotohissedici olarak kullanılır. Fotohissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışını ile aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder [22,23]. Temel halde oksijen spinleri aynı yönde iki elektron taşımaktayken uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur ve temel haldekenden daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü olur.

Ftalosiyanimlerinin bazı kompleksleri elektrokromik özellikler göstermektedir. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyanimler nadir toprak metallerinin(lantanitler) bisftalosiyanimlerdir [24]. Elektrokromizm; elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılır.

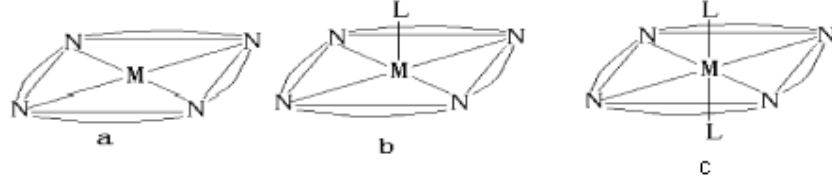
Ftalosiyanimlerin bazı metal kompleksleri sensitiv (duyarlı) elemanlar olarak kimyasal sensörlerde kullanıldıklarında azotoksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederek [25].

Ftalosiyanimler, yukarıda belirtilen uygulamaların dışında fotokopi makinalarında, düşük sıcaklıklarda hidrokarbonların oksitlenmesinde, kükürt atıkların kontrolünde, sıvı kristal renkli display cihazlarında, ve petroldeki oktanın verimini artırmada, optik bilgi depolama sistemlerinde, reaksiyonların katalizlenmesinde, lazer boyalarında, non-lineer optik uygulamalarında, yarı iletken malzemelerinde, bilgisayar disklerinde kullanılırlar [17, 26, 27].

Ftalosiyanimlerin bu uygulamalarda üstün olmaları; termal ve kimyasal kararlılıklarına, renklerine, redoks özelliklerine, katalitik, elektronik ve optik özelliklerine ve toksik olmamalarından yılda tonlarca manomerik ftalosiyanimler bu amaçlar için kullanılmaktadır.

2.8.4. Fiziksel Özellikleri

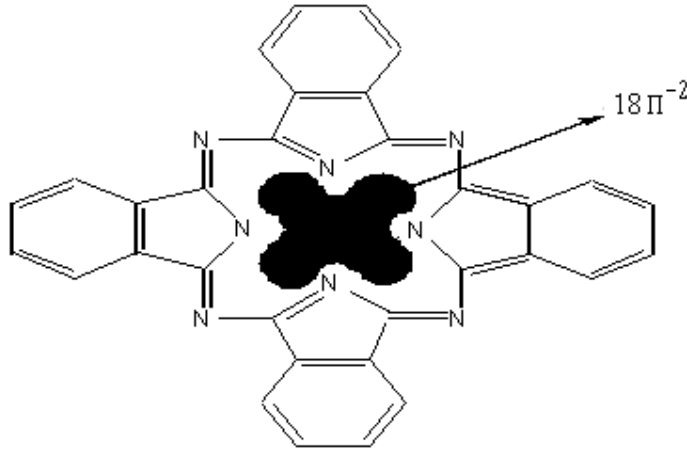
Metallo ftalosiyeninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dört'tür. Çeşitli moleküllerin eksenal olarak metale bağlanmasıyla kare düzlem yapı beş ve altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür.



Şekil 2.12. Ftalosiyeninlerde geometrik yapı **a)** kare düzlem KS 4, **b)** kare piramid KS 5, **c)** oktahedral (düzgün kare yüzü) KS 6.

Ftalosiyeninlerin çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri periferik pozisyondaki substitüentlerle değiştirilebilmektedir. Bu yönde ilk ürünler, sanayide uzun süre kullanılmış olan sulfolama ve sulfoklorlamayla suda çözünür hale getiren ftalosiyeninlerdir. İkinci bir yol ise, mono- veya di-substitüe ftalikasit türevlerinden metallo veya metalsiz ftalosiyenin sentezidir.

Substitüent içermeyen ftalosiyeninlerde benzen halkaları benzenoid yapılarını korurlar.



Şekil 2.13. Ftalosiyoninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı.

Bu makrosiklik halka 16 atomu 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallite sağlanmaktadır.

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verilir. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir ve bu geçişler şu şekilde sıralanırlar:

Q bantları 720- 500nm

B veya Soret bandları 420- 320nm

N bantları 330-285nm

L bantları 270- 230nm'dir.

Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli absorpsiyon pikleri sonucu ftalosiyanin bileşikleri karakteristik mavi-yeşil renkli görünürler.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olan Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirlerken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Q bandındaki pikler metal iyonu ve çözücülere göre farklılık gösterebilirler. Bu geçişler çevre şartlarına (çözücü, aksiyal koordinasyon vb.), substitüsyonlara, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyonuna bağlıdır.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası gözlenemez. Süstitüe olmamış ftalosiyanin yüksek vakumda 500 °C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakumda 900°C'de bile kararlıdır.

2.8.5. Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amit, imit, nitril türevleri başlangıç maddesi olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir.

Ftalosiyanin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu yönlendirici etkisi yaptığından metalli ftalosiyanin elde etmek için yürütülen reaksiyonlarda ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksektir.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı 1,35 Å° olan boşluk çapında küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Kovalent ftalosiyaninler bazı organik çözücülerde çözünürler.

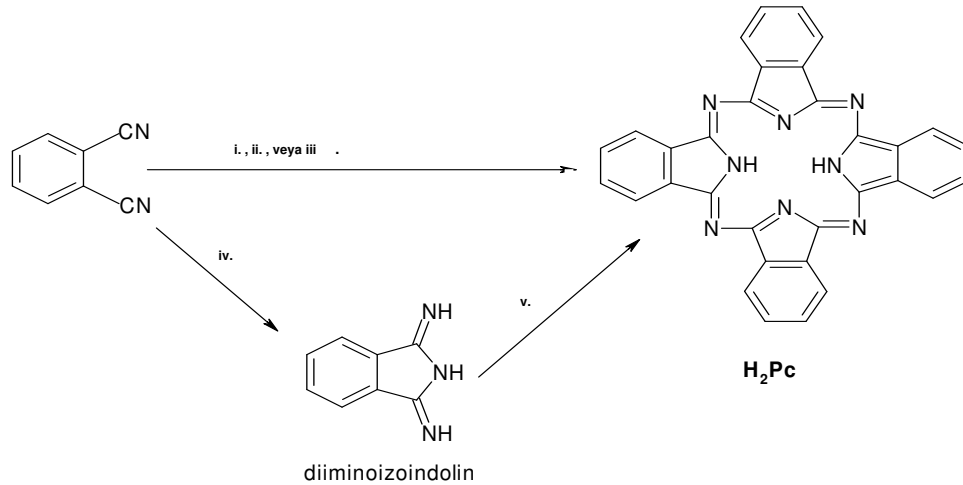
Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimite dönüşürler. Ftalosiyaninler kolaylıkla sulfolanır ama nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar.

2.8.6. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Linstead'in öncülüğünü yaptığı çalışmalarla organik kimyanın sentez yöntemleri hedeflenen özellikleri taşıyacak ilginç ftalosiyanin türevlerini üretmek için kullanılmaktadır.

2.8.6.1. Metalsiz Ftalosiyaninler(Pc veya H₂Pc)

Birçok o-disüstitüe benzen türevi metalsiz ftalosiyanin eldesinde başlangıç maddelerini oluşturur. (Şekil 2.16.). Fakat birçok laboratuvar sentezinde ftalonitril(1,2-disanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle H₂Pc üretilen birçok yöntem vardır [28]. Bu yöntemlerde önce ftalonitril ile NH₃ reaksiyona girerek 1,3- diiminoizoindolin oluşur. 1,3- diiminoizoindolin daha sonra oldukça ılımlı şartlarda H₂Pc verir [29].



Şekil 2.14. Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri; kullanılan madde ve şartlar.

- i.) Lityum, pentanol ile reflaks, daha sonra sulu fazla hidroliz,
- ii.) Hidrokinonla ısıtma,
- iii.) 1,5-diazabisiklo[4,3,0]non-5-en(DBN) ile ısıtma,
- iv.) NH₃, metanol ile reflaks, sodyum metoksit,
- v.) Yüksek kaynama noktalı alkolde reflaks.

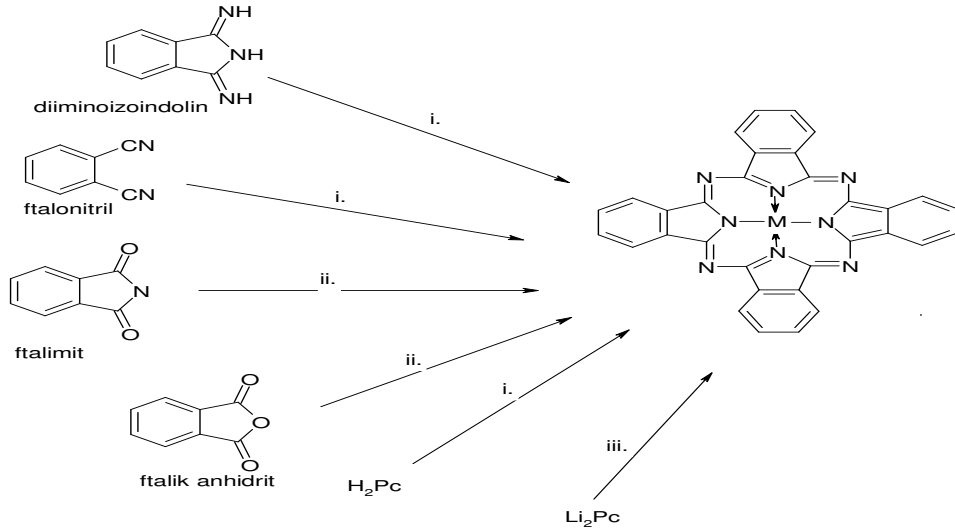
Nükleofilik olmayan engellenmiş bir baz olan 1,5-diazabisiklo[4,3,0]non-5-en (DBN), ftalonitrilin pentanol çözeltisinde siklotetramerleşmesinde etkili bir maddedir [30].

Çözelti halindeki hidrokinonun indirgen görevi yaptığı ftalonitrilin siklotetramerleşmesiyle H₂Pc sentezlenir. Bu yöntemde üründe MPc safsızlığının kalmasına neden olacak herhangi bir metal iyonu kullanmaya gerek kalmaz [30]. Bir başka yöntemde de Li metalinin pentanoldeki çözeltisinin geri soğutucu altında Ftalonitrilde Li₂Pc üretilir. Daha sonra seyreltik asitle Li metali uzaklaştırılır [31].

Çözünmeyen H_2Pc ardı ardına yapılan çözücü ile yıkama ve süblimleşme işlemleriyle saflaştırılır.

2.8.6.2. Metalli Ftalosiyaninler(MPc)

Birçok basit metalli ftalosiyanin sikloteramerleşme için yönlendirici olarak metal iyonu kullanılarak ftalonitrilden ya da diiminoizindolinden direk olarak hazırlanır (Şekil 2.17.). Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfirik asit kullanılsa bile uzaklaştırılamaz.



Şekil 2.15. Metalli ftalosiyanin sentez yöntemleri; kullanılan madde ve şartlar.

- i.) Metal tuzuyla kinolin gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde ısıtma,
- ii.) Üre ve metal tuzuyla yüksek kaynama noktalı bir çözücü içinde ısıtma,
- iii.) Metal tuzu ile etanol içinde ısıtma.

Bakır(II) asetat ya da Nikel(II) klorür gibi bir metal tuzu ve üre gibi bir azot kaynağı ile birlikte ftalik anhidrit ya da ftalimit de sentezler içinde başlangıç maddesi olabilir.

H_2Pc ya da Li_2Pc ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonlarla da birçok MPc üretilir. Metalsiz ftalosiyaninlerin bir çok organik çözücüde çözünmemesi metalleme tamamlanması için klornaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktalı aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Li_2Pc 'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması daha kolaydır. Çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözülmeyen MPc ürün metal değişim reaksiyonu tamamladıktan sonra kolaylıkla ayrılır.

İstenen MPc ardı ardına yapılan çözücüyle yıkama ve süblimleşme işlemleriyle saflaştırılır.

2.8.7. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri

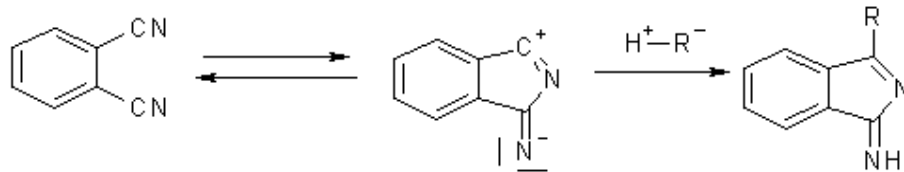
Ftalosiyaninlerin saf olarak eldesi oldukça büyük bir problem teşkil etmektedir. Herhangi bir sübstitüent içermeyen metallo ve metalsiz ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmedikleri için ya derişik sülfat asidinde çözüp, buzlu suya damlatmak suretiyle, ya da ısıya karşı dayanıklı olmaları nedeniyle, sublimasyonla saflaştırılabilmektedirler.

Substitüent içeren ftalosiyaninler bazen süblimasyon anında bozulabilmektedir. Bu tür çözülebilen ftalosiyaninler için saflaştırma yöntemi olarak aşağıdaki metodlar sıralanabilir.

1. Derişik sülfat asidinde çözdükten sonra, buzlu suya dökerek çöktürme
2. Amin grubu içeren ftalosiyaninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme
3. Alüminyum oksit ya da silikajel kullanarak kolon kromatografisiyle saflaştırma
4. Jel geçirgen kromatografisi(GPC) ile temizleme
5. Çözünürlüğü olmayan ftalosiyaninleri, farklı çözücülerle yıkayarak, çözünebilen safsızlıkları uzaklaştırmak
6. Çözünürlüğü iyi olan ftalosiyaninleri farklı organik çözücülerle muamele ederek, çözünmeyen safsızlıkları süzerek uzaklaştırmak
7. Süblimasyon metodu
8. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi(HPLC) ve ince tabaka kromatografisi(TLC) ile saflaştırmak
9. Çözünürlüğü iyi olan ftalosiyaninleri farklı organik çözücülerle muamele ederek, çözünmeyen safsızlıkları süzerek uzaklaştırmak.

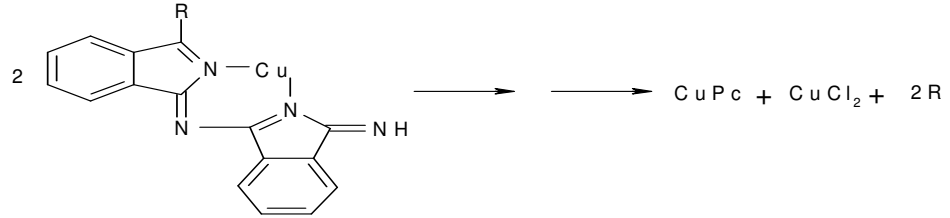
2.8.8. Ftalosiyaninlerin Reaksiyon Mekanizmaları

Gerek ftalonitrilden gerekse ftalikasitten üre ile ftalosiyanin sentezinde ara ürün olan izoindolin ve poiizoindolinler oluşmaktadır. İlk kademede polar bir bileşikle dinitrilden bazik bir izoindolin oluşmaktadır [32].



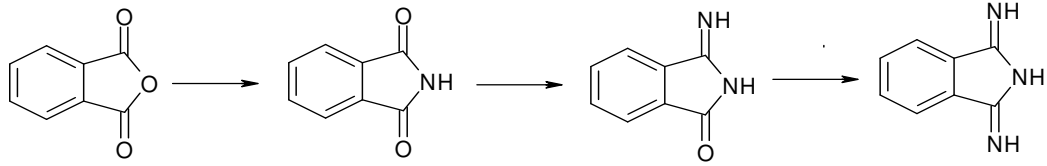
Şekil 2.16. Ftalosiyanin sentezinde oluşan ara ürünler

İminoizindolinlerin sentezinde, polar bileşik olan amonyak, primer ve sekonder amin, karbonsülfür, hidrojenbromür veya alkoksit bileşikleri de kullanılabilir. Daha sonra bu iminoizindolinlerin bir metal varlığında birbirleri ile kondenzasyonları sonucu halka sistemi oluşarak ftalosiyanin sentezi gerçekleşmiş olur.



Şekil 2.17. Ftalosiyaninlerde halka oluşum mekanizması

Ftalikasit anhidritten ya da ftalikasit türevlerinden üre ile ftalosiyanin sentezinde, birkaç kademe ara üründen sonra izole edilen 1,3-diiminoizindolinler ilk ana ara ürün olarak kabul edilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.18. Ftalikasit anhidrit üzerinden ftalosiyanin sentezinden oluşan ara ürünler

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Cam malzeme olarak; Çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma huniler ve beherler.

Tartım için Chyo JL 180 model terazi,

Sıcaklık ölçümleri için 100 ve 300° C'lik termometreler

Elektrikli ısıtıcılar

Isıtıcılı Magnetik karıştırıcı,

Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared spektrometresi cihazlarından faydalanmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-hidroksibenzotriazol (Merck), 4-nitroftalonitril, potasyumkarbonat, argon gazı, Bakır(II) asetat (Merck), Nikel(II) asetat (Merck), Cobalt(II) asetat (Merck), Mangan(II) klorür (Merck), Zinko(II) asetat (Merck), Demir(II) sülfat (Merck)

Çözücü olarak; dimetilformamid(DMF) (Merck), Benzen (Birpa),Tetrahidrofuran(THF) (Merck), Metanol (Merck), Aseton (CarloErba), Dimetilsülfoksit(DMSO) (Merck), %25'lik amonyak, tıyoniklorür (Merck), HCl (Merck), metil alkol (Merck) , H₂SO₄ (Merck)

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Element Analizleri

Sentezlenen Bileşiklerin C, H, N, S analizleri F. Ü. Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda LECO, 930 CNHS elementel analiz cihazı ile yapıldı.

3.3.2. Spektroskopik Ölçümler

IR spektrumları, F. Ü. Fen-edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nde Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR spektrometresi ile alındı. Kompleksler KBr ile 10 ton /cm²'lik basınç altında disk haline getirilerek 4000-400 cm⁻¹ aralığında spektrumları alındı.

NMR spektrumu, Dicle Üniversitesi Merkezi Sistem laboratuvarında 400 MHz NMR spektrometre ile alındı. UV spektrumları F. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde 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 ölçümleri, F. Ü. Fen-edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nde Sherwood Scientific markalı mağnetik süsseptibilite cihaz ile alındı.

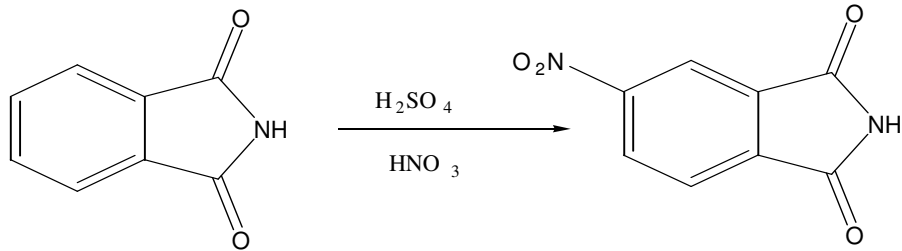
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezleri

4.1.1. 4-Nitroftalimid Sentezi

300 ml sülfürik asit (H_2SO_4) ve 50 ml dumanlı nitrik asit (HNO_3) karışımı buz banyosunda soğutulur. 64g (0.435 mol) ftalimid azar azar iç sıcaklık 10- 15°C'yi geçmeyecek şekilde 2- 2.5 sa içinde katılır ve karıştırılır, yarım saat buz banyosunda karıştırma sonrası iç sıcaklık 35°C' ye yükseltilir. Bu arada sarı renkli tanecikler çözünür ve 1 sa de bu sıcaklıkta karıştırma sürdürülür. Karışım 0°C' ye soğutulur ve yaklaşık 1kg buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken sarı renkli ürün vakum altında filtrelendir ve asitliği gidip nötraleşene dek saf suyla yıkanır. Yaklaşık 850- 900 ml etilalkolde ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kristallendirilir. Oluşan parlak sarı renkli kristaller vakum altında filtrelenerek soğuk etil alkolle yıkanır. Etüvde 45- 50°C' de kurutulur [33, 34]. Verim: 51g (%61)

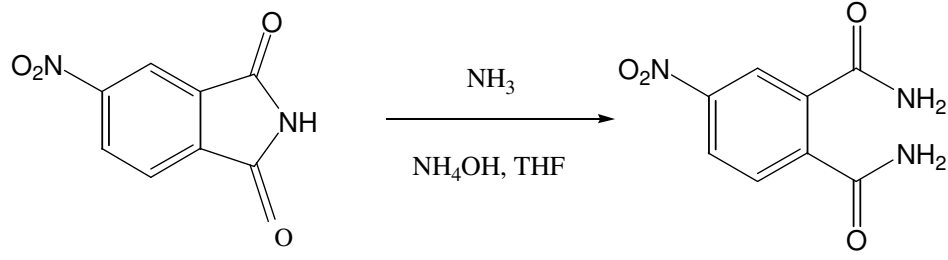
Ürün : $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, E.N. : 195°C, açık sarı parlak küçük payet kristal



4.1.2 4-Nitroftalamid Sentezi

51g (0.265 mol) 4-nitroftalimid 510 ml tetrahidrofuranda(THF) çözülür ve karıştırılarak 40 °C'ye ısıtılır. 280 ml %25'lik amonyak çözeltisi(NH_4OH) katılır. Bu arada çökme olur, 12 saat daha karıştırılır ve buzdolabında çökmeye bırakılır. Sarı renkli çökelti vakum altında filitrelendir, saf su ve soğuk etilalkolle($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) yıkanır. Etüvde 100- 110 °C'de kurutulur. Verim: 25g (%45).

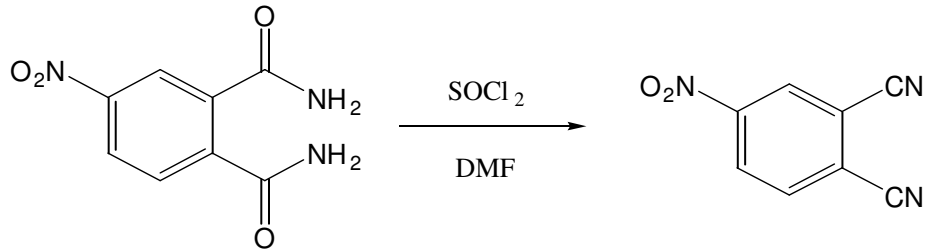
Ürün : $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, E.N.: 197 °C, çok uçuk sarı toz



4.1.3. 4-Nitroftalonitril Sentezi

170 ml kuru dimetilformamid (DMF) üç boyunlu bir balonda argon (Ar) gazı altında tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutulur. 24 ml tityoniklorür (SOCl₂) iç sıcaklık 5°C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklenir. Bu arada renk sararır. 25g (0.12 mol) 4-nitroftalamid azar azar 0- 5°C arasında bu karışıma katılır. Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürülür. Karışım 2 saat de oda sıcaklığında karıştırılır ve yaklaşık 500g buzlu suya dökülerek çökmeye bırakılır. Çöken beyaz ürün vakum altında filitrenir ve önce saf suyla sonra 250 ml %5'lik sodyumbikarbonat (NaHCO₃) çözeltisiyle son olarak yine saf suyla yıkanır. Etüvde 90 °C'de kurutulur. Verim : 20g (%95).

Ürün : C₈H₃N₃O₂, E.N. : 141°C, çok uçuk sarı toz

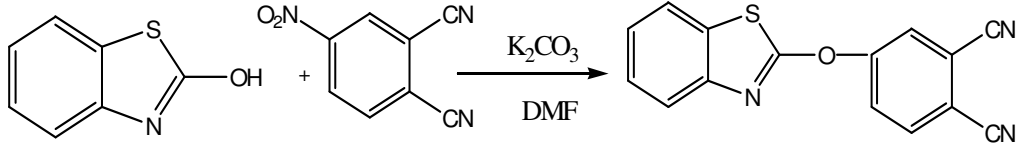


4.2.Yeni Maddelerin Sentezi

4.2.1. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril Sentezi

İki ağızlı 100 ml' lik bir cam balonda 1.52g (1mmol) 2-hidroksibenzotiazol ve 35 ml kuru dimetilformamid(DMF) içinde argon(Ar) gazı örtüsü altında çözüldü. 1.75g(mmol) 4-nitroftalonitril eklenerek 5 dakkika karıştırıldı. 1g ince öğütülmüş kuru potasyum karbonat(K₂CO₃) etkin karıştırma altında ve sıcaklık 70- 120°C arasında 2 saat süresince azar azar katıldı. K₂CO₃ eklendikçe renk önce hafif sarı oldu ve daha sonra renk koyu kırmızı-kahverenkli oldu. Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında 15 saat karıştırılarak reaksiyon

sürdürüldü. Daha sonra oluşan açık kahve renkli çözelti 300 ml soğuk suya dökülerek, çöktürüldü. Çökmenin tam olmadığı süspansiyon halinde dağılma gözlemlendi. Bunun üzerine 2- 3 ml asetik asit ilave edilerek çökmeye bırakıldı. Oluşan çökelti süzgeç kağıdıyla süzülür, açık havada 12 saat bırakılarak kurutuldu.



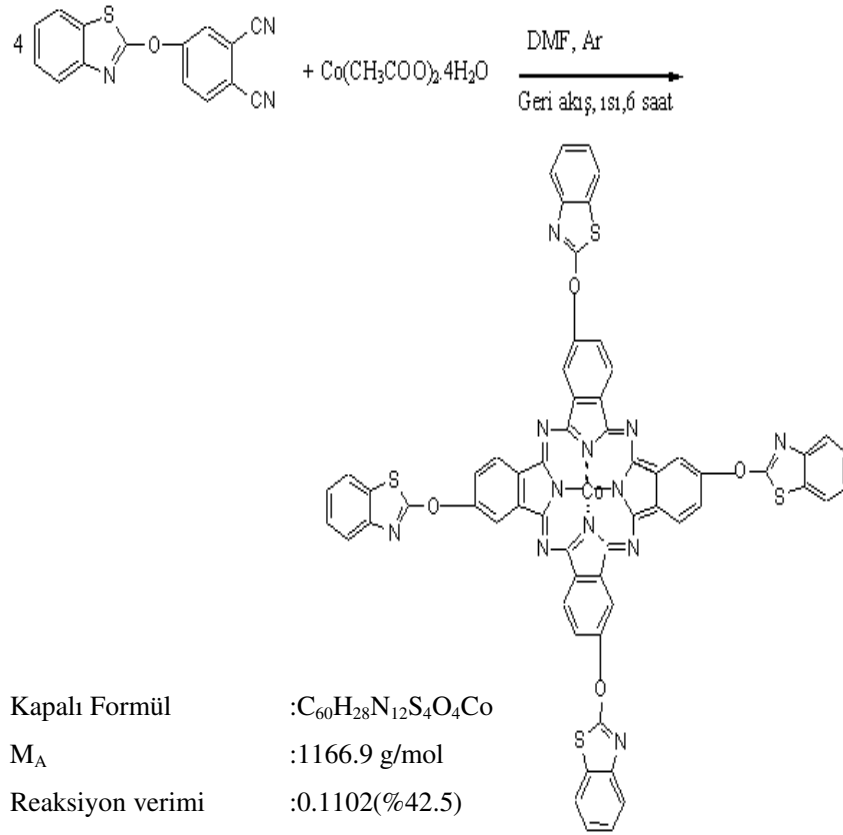
Kapalı Formül	:C ₁₅ H ₇ N ₃ SO
M _A	:281 g/mol
Reaksiyon verimi	:1.31 g (%46)
Renk	:Açık kahve
Çözünürlük	:THF, DMF, 1-4-Dioksan, DMSO, Asetonitril, CHCl ₃

Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%S</u>
Teorik	64.05	2.49	14.94	11.38
DeneySEL	64.35	2.44	14.85	11.02

4.2.2. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato kobalt(II) Sentezi

İki ağızlı 100 ml' lik bir cam balonda 0.25g (0.9mmol) 4-(benzotriazol-2-yiloksi)ftalonitril ve 0.11g Kobalt(II)asetat ilave edildi. Bu karışım argon gazı atmosferi altında 3 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon geri akış, argon gazı örtüsü altında ve ısıtılarak 6 saat karıştırılarak sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına soğutulmuş 100 ml saf suyun içine dökülerek, çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti süzgeç kağıdıyla süzülüp saf suyla yıkanarak, açık havada kurutuldu.



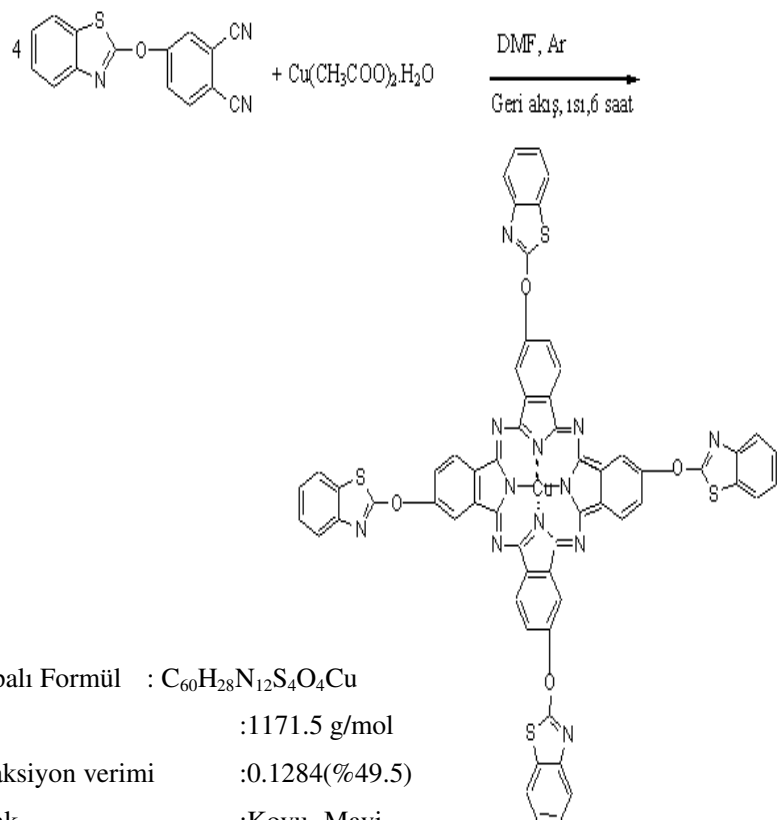
Kapalı Formül	: $\text{C}_{60}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{O}_4\text{Co}$
M_A	: 1166.9 g/mol
Reaksiyon verimi	: 0.1102(%42.5)
Renk	: Koyu-Yeşil
Çözünürlük	: THF, DMF, Diklormetan, DMSO, Asetonitril

Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%S</u>
Teorik	61.70	2.39	14.39	10.96
DeneySEL	62.39	2.31	13.61	10.27

4.2.3. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato bakır(II) Sentezi

İki ağızlı 100 ml' lik bir cam balonda 0.25g (0.9mmol) 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril ve 0.1g Bakır(II)asetat ilave edildi. Bu karışım argon gazı atmosferi altında 3 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon geri akış, argon gazı örtüsü altında ve ısıtılarak 6 saat karıştırılarak sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına soğutulurken 100 ml saf suyun içine dökülerek çöktürüldü. Oluşan koyu mavi renkli çöktelti süzgeç kağıdıyla süzülüp saf suyla yıkarak, açık havada kurutuldu.



Kapalı Formül : $C_{60}H_{28}N_{12}S_4O_4Cu$

M_A : 1171.5 g/mol

Reaksiyon verimi : 0.1284(%49.5)

Renk : Koyu- Mavi

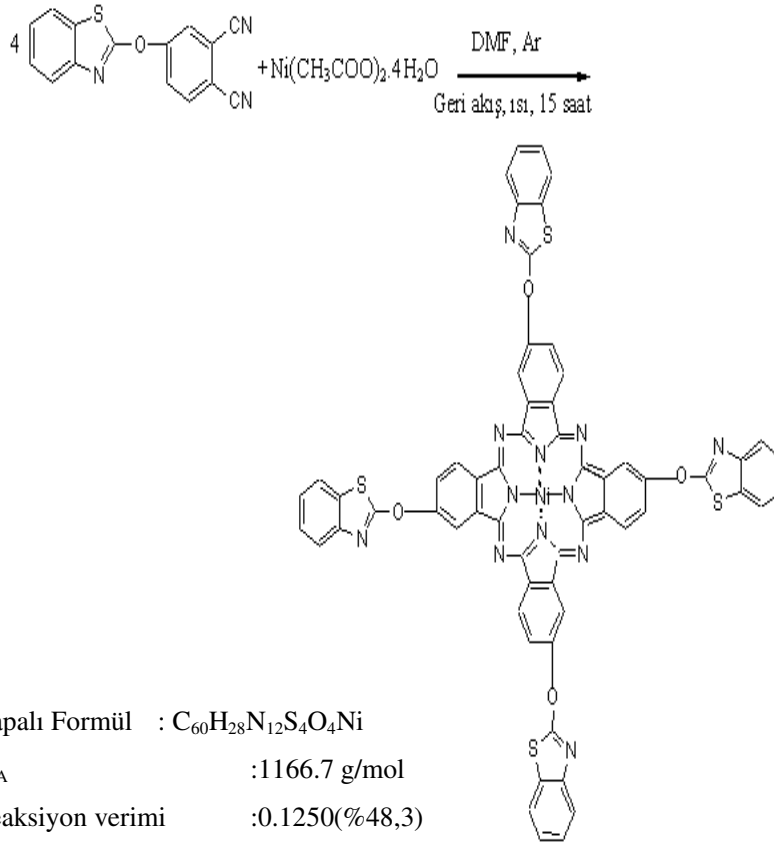
Çözünürlük : THF, DMF, Diklormetan, DMSO, Asetonitril,

Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%S</u>
Teorik	61.45	2.39	14.34	10.92
Deneysel	62.16	2.34	14.83	11.31

4.2.4. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yloksi)ftalosiyanimato nikel(II) Sentezi

İki ağızlı 100 ml' lik bir cam balonda 0.25g (0.9mmol) 4-(benzotriazol-2-yloksi)ftalonitril ve 0.1g Nikel(II)asetat ilave edildi. Bu karışım argon gazı atmosferi altında 3 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon geri akış, argon gazı örtüsü altında ve ısıtılarak 15 saat karıştırılarak sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına soğutularak 100 ml saf suyun içine dökülerek çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti süzgeç kağıdıyla süzülüp saf suyla yıkanarak, açık havada kurutuldu.

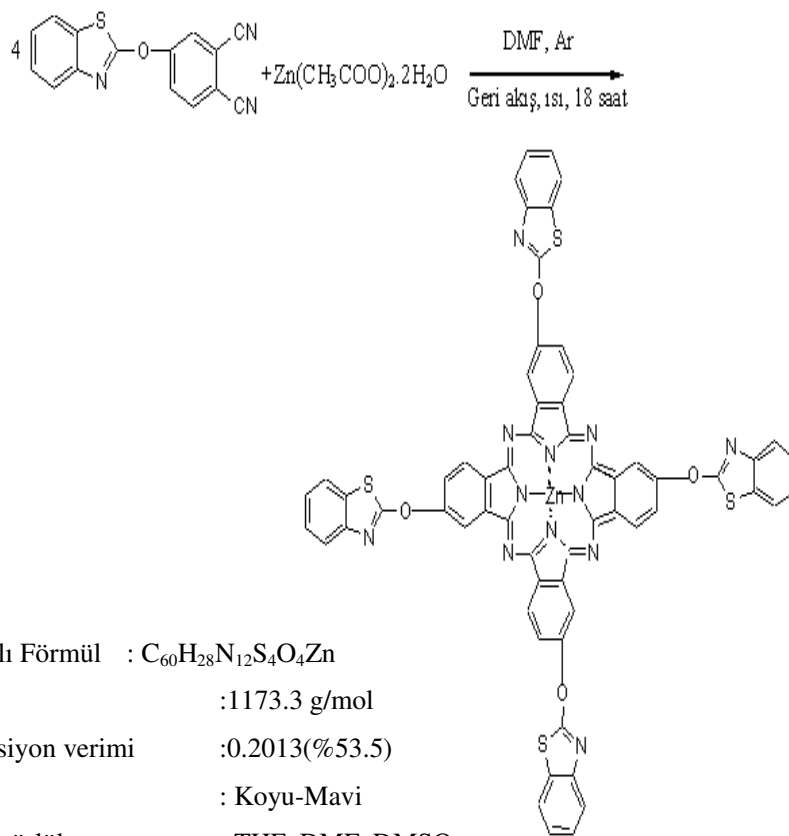


Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%S</u>
Teorik	61.71	2.40	14.40	10.97
Deneysel	61.41	2.52	13.58	11.08

4.2.5. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato çinko(II) Sentezi

İki ağızlı 100 ml' lik bir cam balonda 0.36g (1.28mmol) 4-(benzotriazol-2-yiloksi)ftalonitril ve 0.1g Çinko(II)asetat ilave edildi. Bu karışım argon gazı atmosferi altında 3 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon geri akış, argon gazı örtüsü altında ve ısıtılarak 18 saat karıştırılarak sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına soğutulurak 100 ml saf suyun içine dökülerek çöktürüldü. Oluşan koyu mavi renkli çökelti süzgeç kağıdıyla süzülüp saf suyla yıkanarak, açık havada kurutuldu.



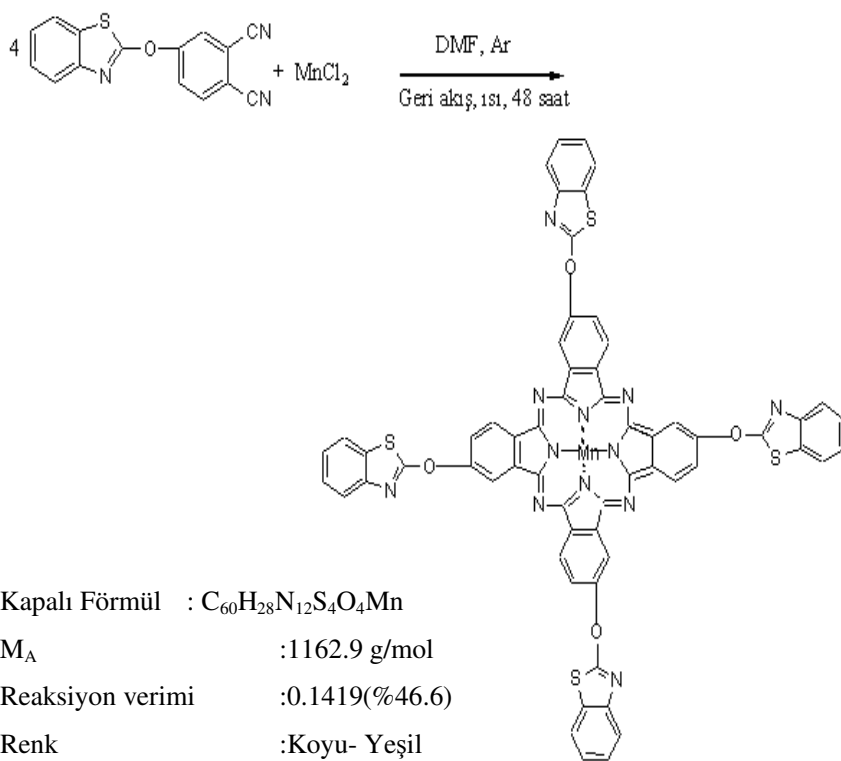
Kapalı Förmül : $\text{C}_{60}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{S}_4\text{O}_4\text{Zn}$
 M_A : 1173.3 g/mol
 Reaksiyon verimi : 0.2013(%53.5)
 Renk : Koyu-Mavi
 Çözünürlük : THF, DMF, DMSO,

Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%S</u>
Teorik	61.36	2.38	14.31	10.90
Deneyisel	61.15	2.67	14.95	10.17

4.2.6. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato mangan(II) Sentezi

İki ağızlı 100 ml' lik bir cam balonda 0.265g (0,94mmol) 4-(benzotriazol-2-yiloksi)ftalonitril ve 0.1g Mangan(II)klorür ilave edildi. Bu karışım argon gazı atmosferi altında 3 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon geri akış, argon gazı örtüsü altında ve ısıtılarak 48 saat karıştırılarak sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına soğutularak 100 ml saf suyun içine dökülerek çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti süzgeç kağıdıyla süzülüp saf suyla yıkanarak, açık havada kurutuldu.

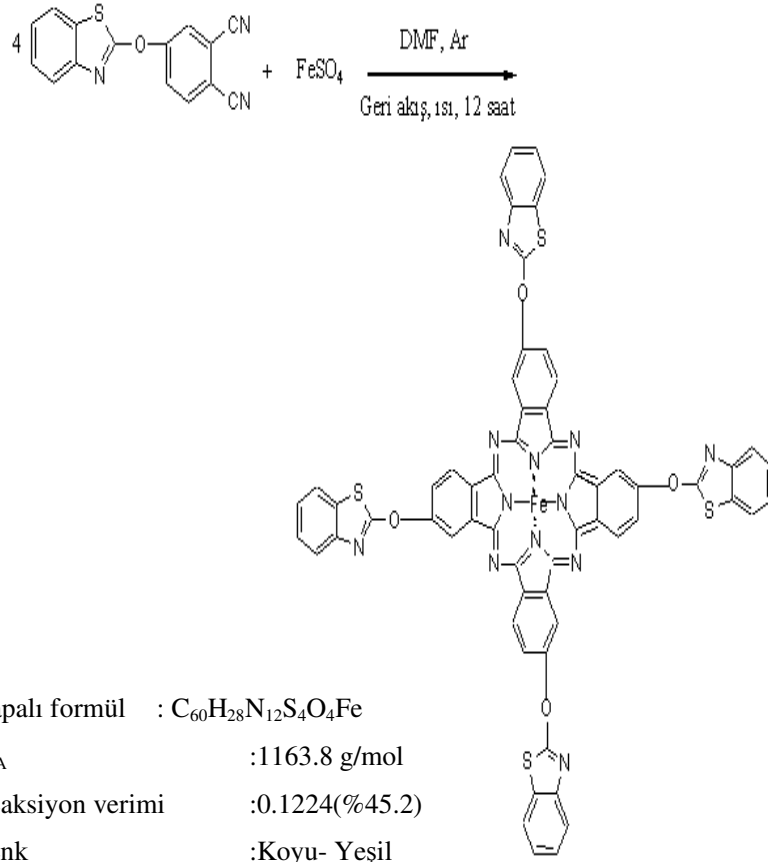


Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%S</u>
Teorik	61.91	2.40	14.44	11.00
Deneysel	62.10	2.49	15.13	10.22

4.2.7. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato demir(II) Sentezi

İki ağızlı 100 ml' lik bir cam balonda 0.265g (0.94mmol) 4-(benzotriazol-2-yiloksi)ftalonitril ve 0.1365 g Demir(II)sülfat bırakıldı. Bu karışım argon gazı örtüsü altında 3 ml kuru DMF içinde çözüldü. Reaksiyon geri akış, argon gazı örtüsü altında ve ısıtılarak 12 saat karıştırılarak sürdürüldü. Karışım oda sıcaklığına soğutularak 100 ml saf suyun içine dökülerek çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti süzgeç kağıdıyla süzülüp saf suyla yıkanarak, açık havada kurutuldu.



Kapalı formül : C₆₀H₂₈N₁₂S₄O₄Fe

M_A : 1163.8 g/mol

Reaksiyon verimi : 0.1224(%45.2)

Renk : Koyu- Yeşil

Çözünürlük : THF, DMF, Diklormetan, DMSO, Kloroform

Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>	<u>%S</u>
Teorik	61.86	2.40	14.43	10.99
Deneysel	62.68	2.62	14.86	10.29

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

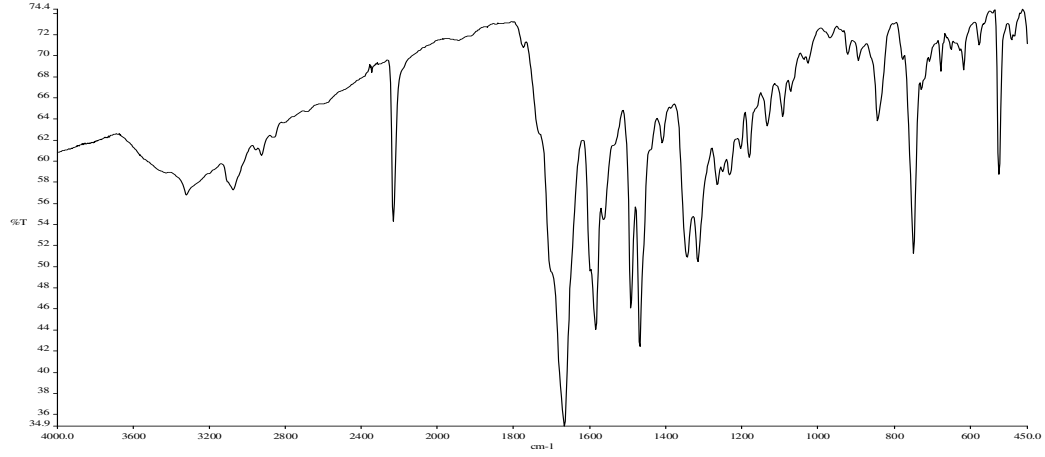
Bu çalışmada ticari olarak bulunabilen ftalimidden başlanarak 4-nitroftalimid, 4-nitroftalamid ve son basamakta 4-nitroftalonitril elde edildi. 4-nitroftalonitril ve 2-hidroksibenzotiyazolden 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril elde edildi. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril ve kuru metal Çinko(II) asetat, Cu(II) asetat, Nikel(II) asetat, Demir(II) sülfat, Co(II) asetat, Mangan(II) klorür (4:1) oranında ayrı ayrı reaksiyona sokularak altı adet simetrik metalli ftalosiyanın elde edilmiştir.

Yapının aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur. $4000-1300\text{cm}^{-1}$ arasındaki bölge “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. -NH, aromatik -CH, aromatik -C=C gibi fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. $1300-909\text{cm}^{-1}$ arasındaki bölge ise genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir.

Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, NMR, UV-Görünür bölge spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, termogravimetrik analiz, difransiyel termal analiz, manyetik süsseptibilite yöntemleri ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığında ftalosiyanın komplekslerinin yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

5.1. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril

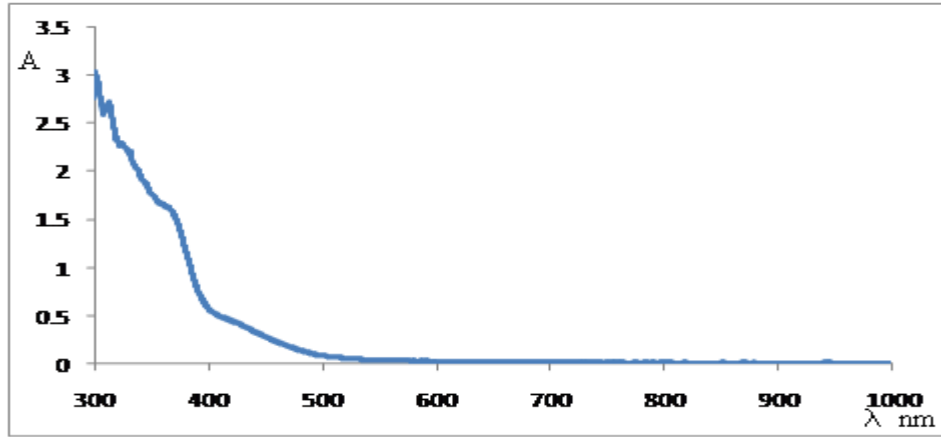
a) IR Spektrumu



Şekil 5.1. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril IR spektrumu

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumundan Aromatik-C=C piki 1607cm^{-1} 'de aromatik -CH piki de 3073cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ piki 2234cm^{-1} , $\text{C}=\text{N}$ piki 1588cm^{-1} , C-O-C piki ise 1260cm^{-1} ve 746cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir.

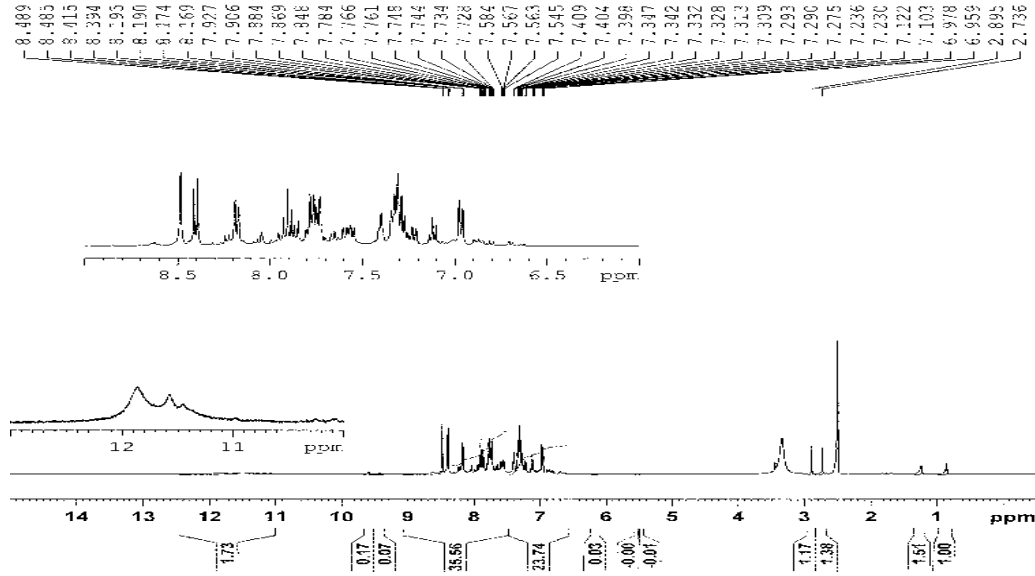
b) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 5.2. 4-(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalonitril UV/Görünür bölge spektrumu

Bileşiğin DMF'de alınan UV/ Görünür bölge spektrumunda 380 nm'de omuz şeklinde bir band görülmektedir

c) ^1H -NMR Spektrumu

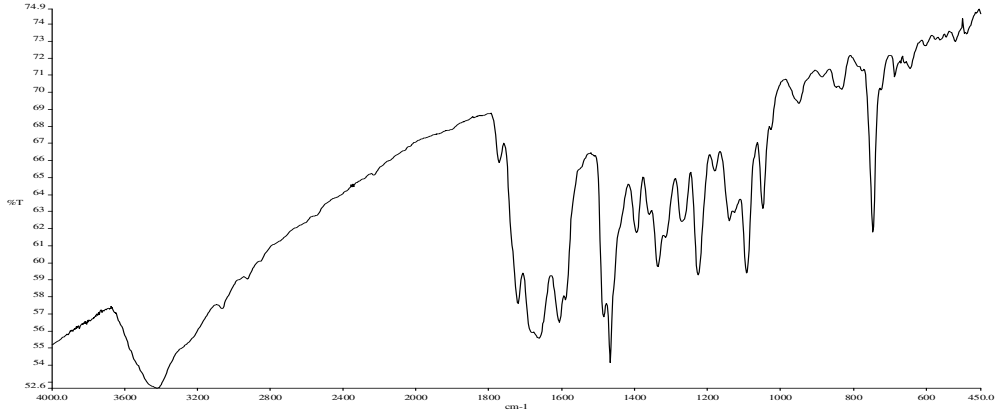


Şekil 5.3. 4-(benzotriazol-2-yiloksi)ftalonitril ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğin DMSO da alınan ^1H -NMR spektrumunda 7.5 -8.5 ppm aralığında aromatik C-H protonları ve 2.5-3.5 ppm aralığında ise çözücüdeki safsızlıklardan kaynaklanan pikler gözlenmektedir.

5.2. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato çinko(II)

a) IR Spektrumu

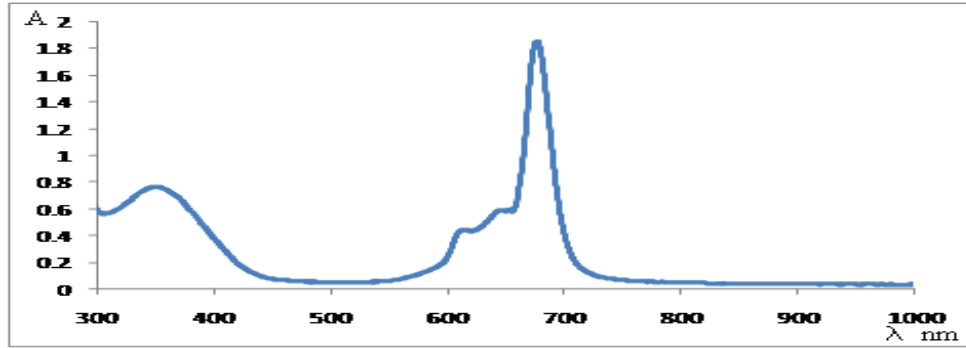


Şekil.5.4. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato çinko(II) IR spektrumu

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumundan Aromatik-C=C piki 1607cm^{-1} 'de aromatik -CH piki de 3075cm^{-1} 'de, C-O-C piki ise 1230cm^{-1} , ve 746cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir.

b) UV/ Görünür Bölge Spektrumu

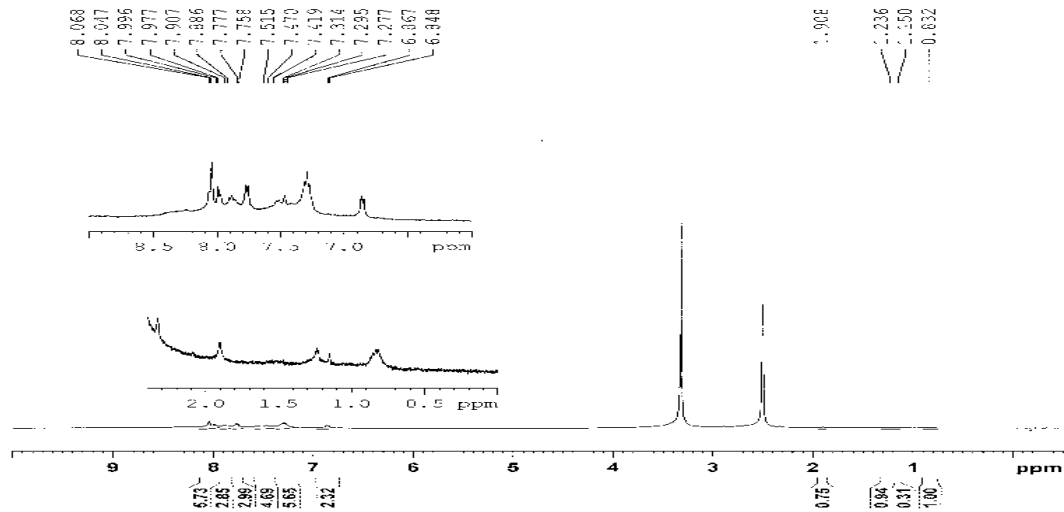
Çok belirgin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyanınlar UV/ Görünür bölge spektrumunda karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. 500-730 nm arasında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ve bileşiğin şiddetli yeşil renginin sonucu Q bandı olarak adlandırılan şiddetli bir absorplama vardır. Ayrıca 320-420 nm arasında da $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri yüzünden ortaya çıkan B-bandı bulunur. Metalli ftalosiyanınlarda Q- bandı ikiye ayrılmaz ve tek tip olarak ortaya çıkar.



Şekil.5.5. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanınato çinko(II) UV/ Görünür bölge spektrumu

Bileşiğin DMF’de alınan UV/ Görünür bölge spektrumunda 685 nm’de Q bandı, 370 nm’de de B-bandı görülmektedir. 650 nm’deki küçük omuz ise agregasyondan ileri gelmektedir.

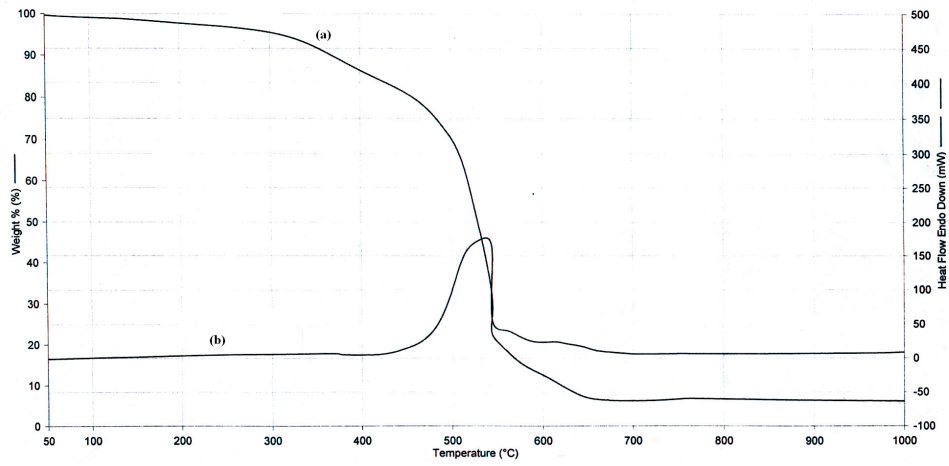
c) ^1H -NMR Spektrumu



Şekil.5.6.2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanınato çinko(II) ^1H -NMR spektrumu

Bileşiğin DMSO da alınan ^1H -NMR spektrumunda 6.5-8 ppm aralığında aromatik C-H protonları, 2.5-3.5 ppm aralığında ise safsızlıklardan kaynaklanan pikler gözlenmektedir.

d) Termal Analiz



Şekil 5.7. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato çinko(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi

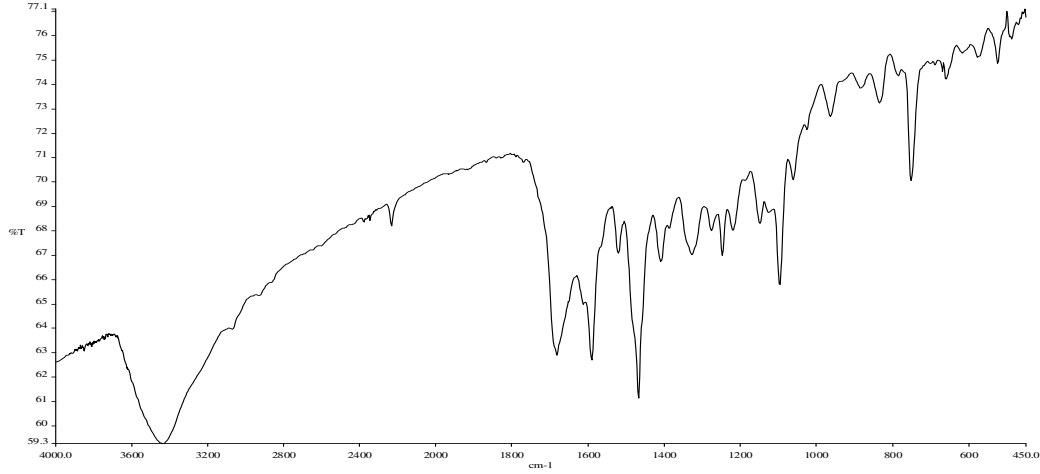
TGA ile yapılan termal analiz ölçümünde çinko ftalosiyanın kompleksinin üç aşamada bozunmaya uğradığını (300-435, 435-545, 545-650°C aralığında) bunun sonucu olarak %7 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda çinko ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden her üç bozunmanında ekzotermik bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

e) Mağnetik Süsseptibilite

Zn(II) d^{10} yapısında olduğu için bütün elektronları eşleşmiştir. Dolayısıyla komplekslerinin diyamagnetik olması beklenir.

5.3. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato kobalt(II)

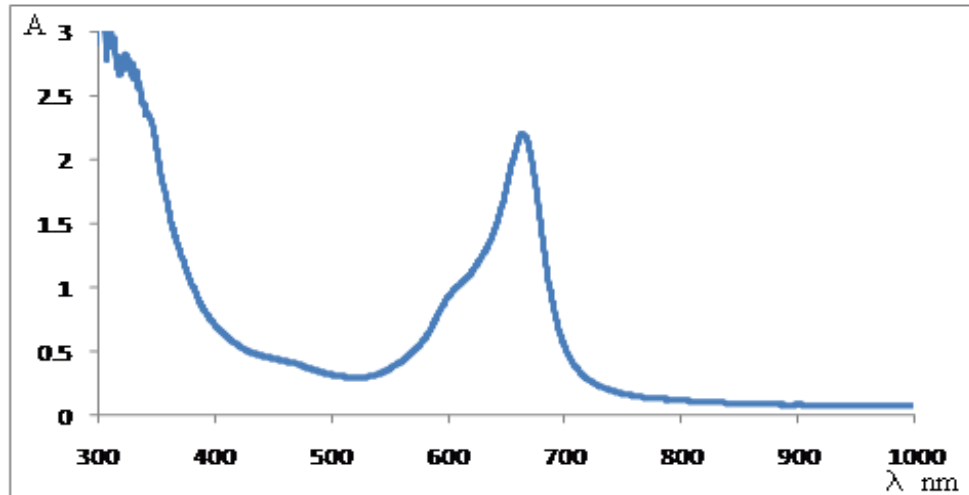
a) IR Spektrumu



Şekil 5.8. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato kobalt(II) IR spektrumu

Bileşiğin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda aromatik $-C=C$ piki 1591cm^{-1} 'de aromatik $-CH$ piki de 3070cm^{-1} 'de, $C-O-C$ piki 1060cm^{-1} , 752cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını ve tiyazol halkasındaki $C=N$ piki 1521cm^{-1} 'de görülmektedir.

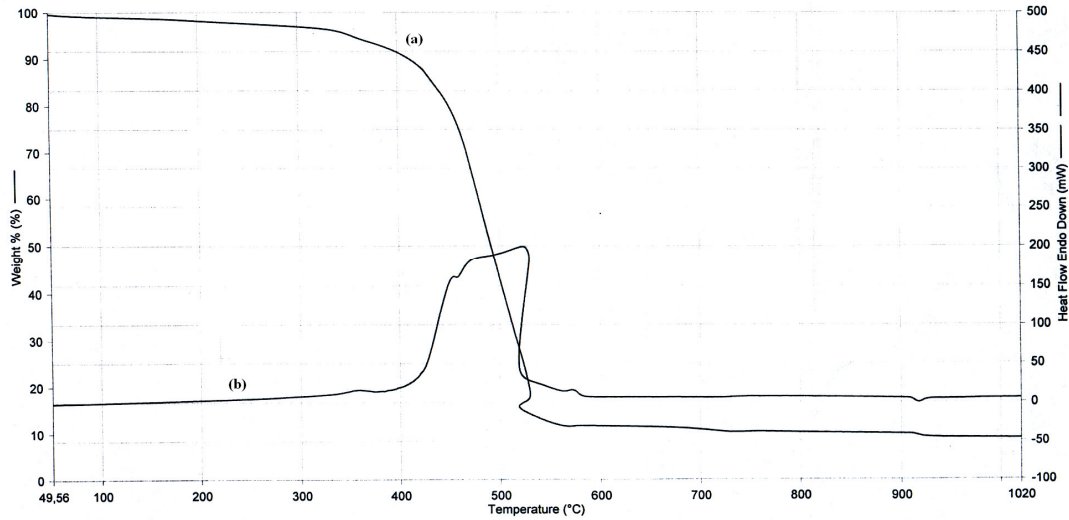
b) UV/ Görünür Bölge Spektrumu



Şekil.5.9. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato kobalt(II) UV/ Görünür bölge spektrumu

Bileşğin DMF’de alınan UV/ Görünür bölge spektrumunda 695 nm’de Q bandı, 320 nm’de de B-bandı görülmektedir. 610 nm’deki küçük omuz ise ftalosiyanınin agregasyonundan gelmektedir.

c) Termal Analiz



Şekil 5.10. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato kobalt(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi

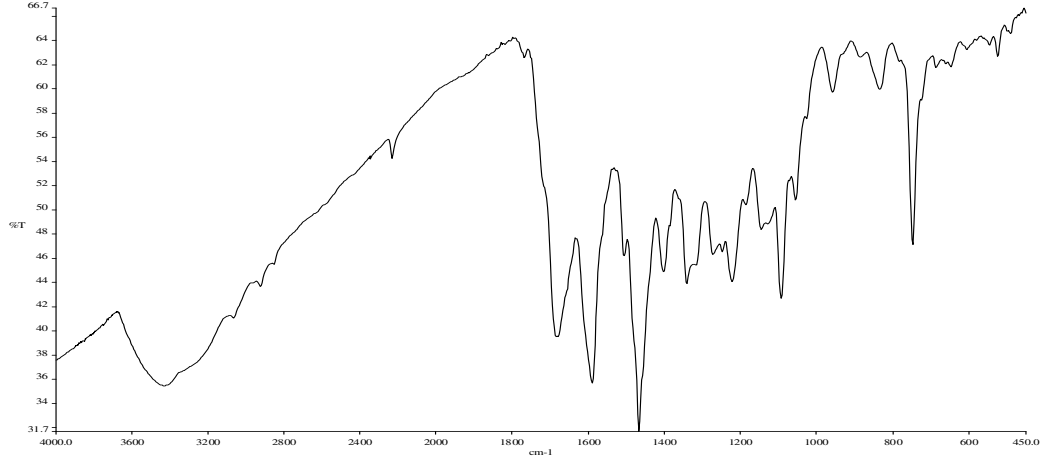
TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere kobalt ftalosiyanın kompleksinin tek aşamada bozunmaya uğradığını (340-530°C aralığında) bunun sonucu olarak %12 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda nikel ftalosiyanın kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik bir bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

d) Mağnetik Süsseptibilite

Kompleksin mağnetik süsseptibilitesi deneysel olarak $\mu=1.703$ BM olarak bulunmuştur. 1 elektron için hesaplanan mağnetik süsseptibilite teorik değeri $\mu=1.73$ BM dir. bunun sonucunda metalin ligandla 1 elektrona eşdeğer paramağnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da Co(II) kompleksinin karadüzlem yapıda olması gerektiğini desteklemektedir.

5.4. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato bakır(II)

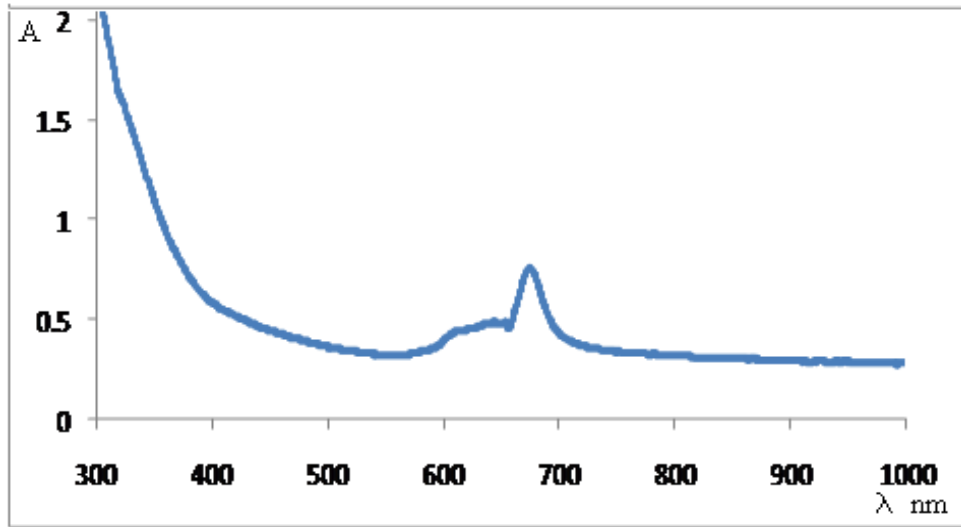
a) IR Spektrumu



Şekil 5.11. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato bakır(II) IR spektrumu

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumunda aromatik -C=C piki 1590cm^{-1} aralığında aromatik -CH piki de 3065cm^{-1} 'de, C-O-C piki ise 1230 cm^{-1} ve 748cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısı yapısını göstermektedir.

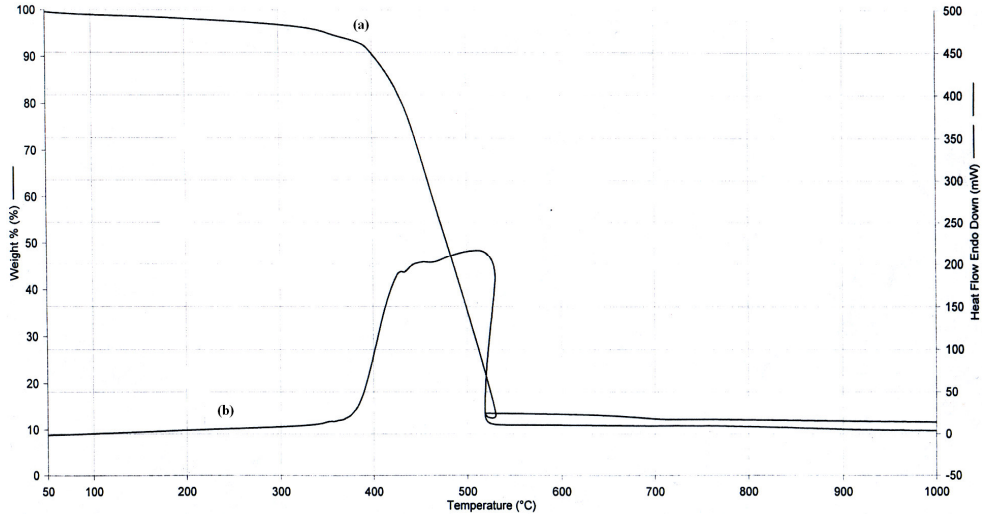
b) UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 5.12. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato bakır(II) UV/ Görünür bölge spektrumu

Bileşğin DMF’de alınan UV/Görünür bölge spektrumunda 675 nm’de Q bandı görülmektedir.

c) Termal Analiz



Şekil 5.13. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato bakır(II) **a)** TGA ve **b)** DTA Eğrisi

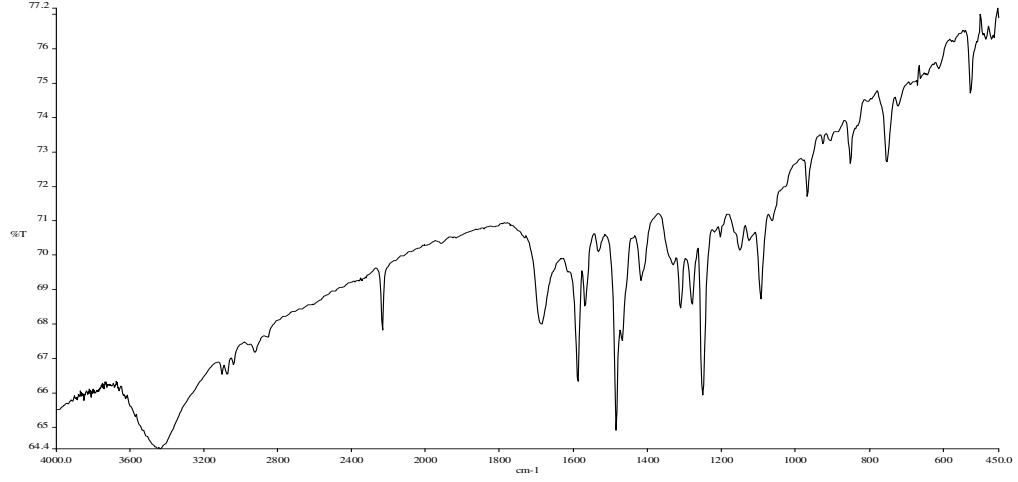
TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, bakırfitalosiyanın kompleksinin tek aşamada bozunmaya uğradığını (345-520°C aralığında) bunun sonucu olarak %13 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozulmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda bakırfitalosiyanın kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik bir bozunma olduğu görülmektedir.

d) Mağnetik Süsseptibilite

Kompleksin mağnetik süsseptibilitesi deneysel olarak $\mu=1.58$ BM olarak bulunmuştur. 1 elektron için hesaplanan mağnetik süsseptibilite teorik değeri $\mu=1.73$ BM dir. bunun sonucunda metalin ligandla 1 elektrona eşdeğer paramağnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da Cu(II) kompleksinin karadüzlem yapıda olması gerektiğini desteklemektedir.

5.5. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato nikel(II)

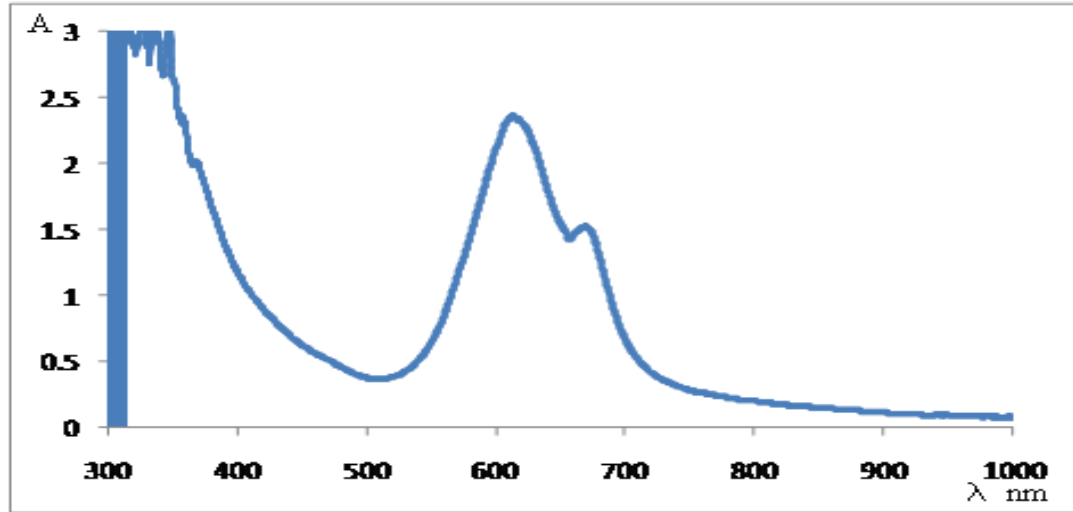
a) IR Spektrumu



Şekil 5.14. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato nikel(II) IR spektrumu

Bileşiğin KBr tabletle alınan spektrumuna bakıldığında aromatik $-C=C$ piki 1588cm^{-1} aralığında aromatik $-CH$ piki de 3065cm^{-1} 'de, $C-O-C$ piki ise 1245 cm^{-1} ve 748cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir.

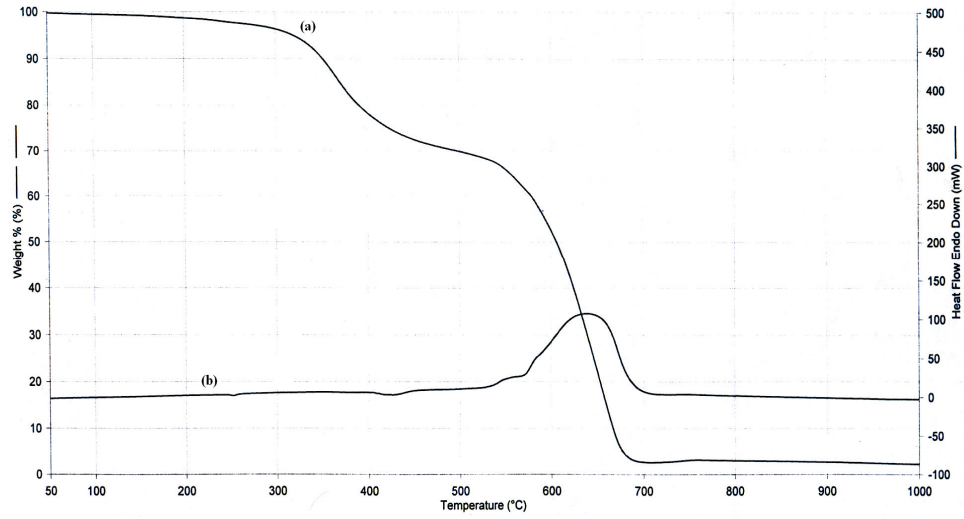
b)UV/Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 5.15. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato nikel(II) UV/ Görünür bölge spektrumu

Bileşğin DMF’de alınan UV/ Görünür bölge spektrumunda 635 nm’de Q bandı, 320 nm’de de B-bandı görülmektedir.

c) Termal Analiz



Şekil 5.16. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyaninato nikel(II) **a)** TGA ve **b)** DTA Eğrisi

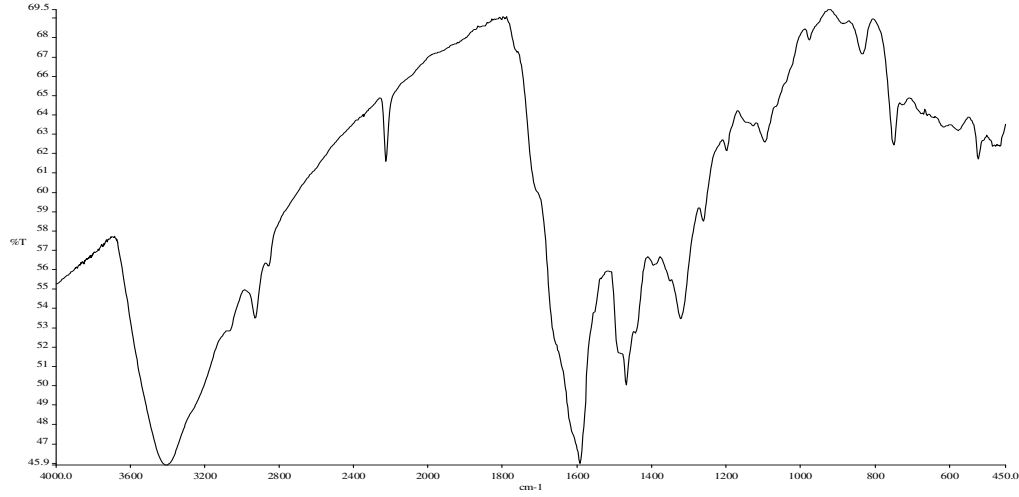
TGA ile yapılan termal analiz ölçümlere nikel ftalosiyanin kompleksinin iki aşamada bozunmaya uğradığını (300-510, 510-675 °C aralığında) bunun sonucu olarak %5 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksinin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, dolayısıyla normal şartlarda nikel ftalosiyanin kompleksinin erime noktası olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden iki bozunmanın ekzotermik bozunma olduğu anlaşılmaktadır.

d) Manyetik Süseptibilite

Ni(II) kompleksi deneysel olarak diamagnetik olarak bulunmuştur. Ni(II) kompleksinin dimerleşerek Ni(II)'deki eşleşmemiş elektronların birbiri ile eşleşmesi sonucu Ni(II) kompleksi diamagnetik özellik göstermektedir.

5.6. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato demir(II)

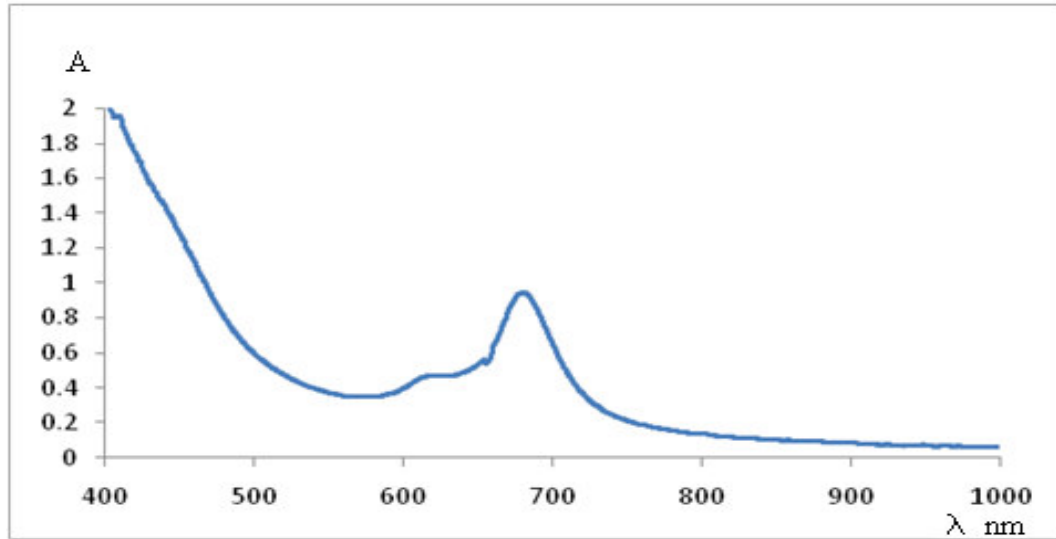
a) IR Spektrumu



Şekil 5.17. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato demir(II) IR spektrumu

Bileşiğin KBr tabletle alınan spektrumuna bakıldığında aromatik -C=C piki 1592cm^{-1} aralığında aromatik -CH piki de 3070cm^{-1} 'de, C-O-C piki ise 1260cm^{-1} ve 750cm^{-1} 'deki pik substitüe benzen yapısını göstermektedir.

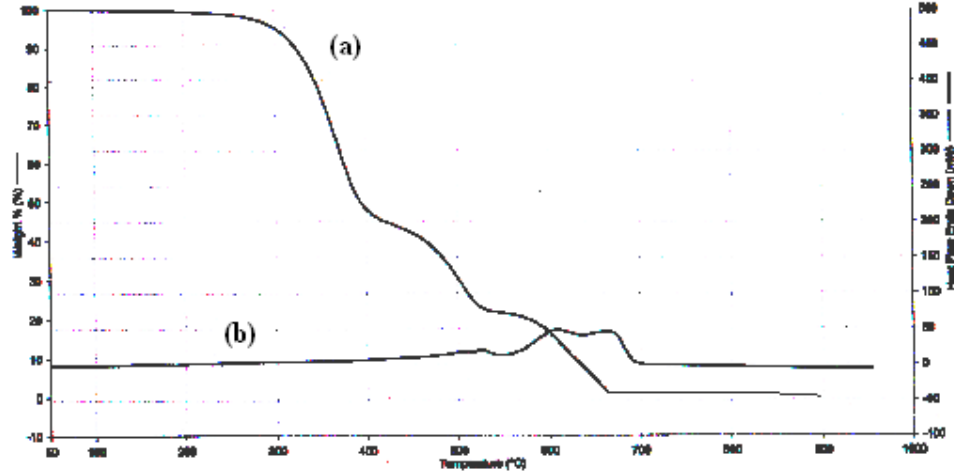
b) UV/ Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 5.18. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato demir(II) UV/ Görünür bölge spektrumu

Bileşğin DMF’de alınan UV/ Görünür bölge spektrumunda 690 nm’de Q bandı, 410 nm’de de B-bandı görülmektedir.

c) Termal Analiz



Şekil 5.19. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyano demir(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi

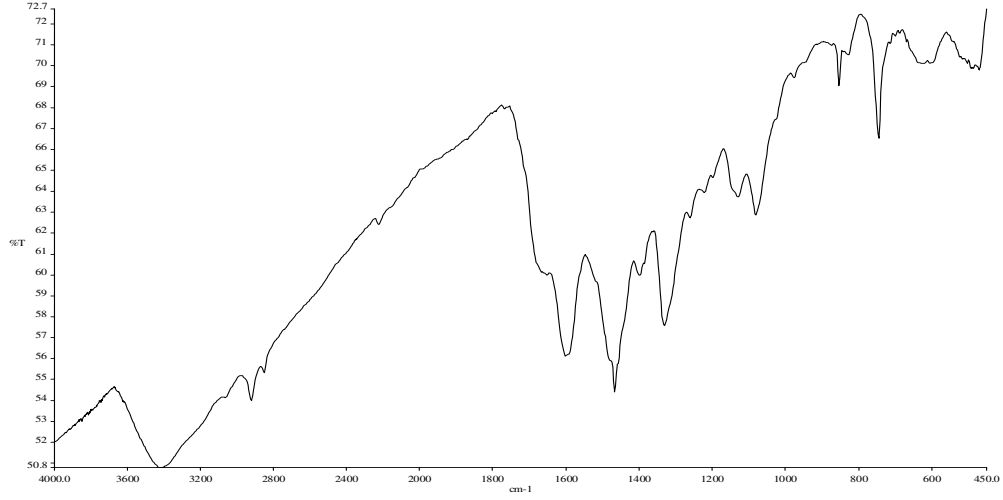
TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, demir ftalosiyano kompleksinin üç aşamada bozunmaya uğradığını (250-390, 390-525, 525-690°C aralığında) bunun sonucu olarak %2 bozulmadan kalan atık olduğu gözlemlendi, buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinden kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görülmekte, dolayısıyla normal şartlarda demir ftalosiyano kompleksinin erime noktasının olmadığı görülmektedir. DTA verilerinden her üç bozunmanın da ekzotermik bir bozunma olduğu görülmektedir.

d) Mağnetik Süsseptibilite

Kompleksin mağnetik süsseptibilitesi deneysel olarak $\mu=2.72$ BM olarak bulunmuştur. 2 elektron için hesaplanan mağnetik süsseptibilite teorik değeri $\mu=2.83$ BM dir. bunun sonucunda metalin ligandla 2 elektrona eşdeğer paramağnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da Fe(II) kompleksinin karadüzlem yapıda olması gerektiğini desteklemektedir.

5.7. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato mangan(II)

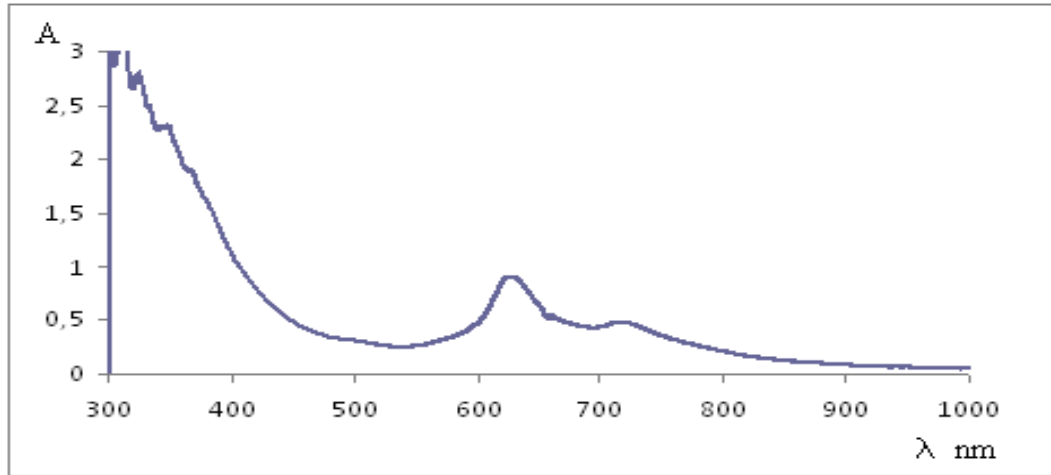
a) IR Spektrumu



Şekil 5.20. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato mangan(II) IR spektrumu

Bileşiğin KBr tabletle alınan spektrumuna bakıldığında aromatik $-C=C$ piki 1603 cm^{-1} aralığında aromatik $-CH$ piki de 3065 cm^{-1} 'de, $C-O-C$ piki ise 1260 cm^{-1} ve 746 cm^{-1} 'deki pik substitüye benzen yapısını göstermektedir.

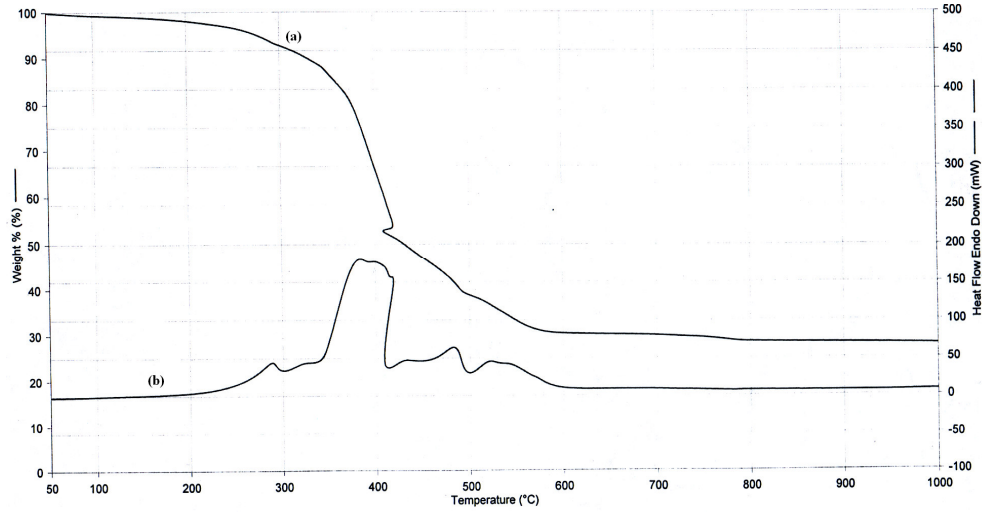
b) UV/ Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 5.21. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotiyazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato mangan(II) UV/ Görünür bölge spektrumu

Bileşğin DMF’de alınan UV/ Görünür bölge spektrumunda 645 nm’de Q bandı, 330 nm’de de B-bandı görülmektedir.

c)Termal Analiz



Şekil 5.22. 2,9,16,23-Tetrakis(benzotriazol-2-yiloksi)ftalosiyanimato mangan(II) a) TGA ve b) DTA Eğrisi

TGA ile yapılan termal analiz ölçümleri, mangan ftalosiyanimato kompleksinin tek aşamada bozunmaya uğradığını (245-570°C aralığında) bunun sonucu olarak %33 bozunmadan kalan atık olduğu gözlemlenirken buradan da bozunmanın henüz tamamlanmadığı sonucuna varıldı. DTA verilerinde kompleksin erimeden bozunmaya başladığı görünmekte, DTA verilerinden bozunmanın ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır.

d) Mağnetik Süsseptibilite

Kompleksin mağnetik süsseptibilitesi deneysel olarak $\mu=1.68$ BM olarak bulunmuştur. 1 elektron için hesaplanan mağnetik süsseptibilite teorik değeri $\mu=1.73$ BM dir. Bunun sonucunda metalin ligandla 1 elektrona eşdeğer paramağnetik kompleks oluşturduğunu söyleyebiliriz. Bu da Mn(II) kompleksinin karadüzlem yapıda olması gerektiğini desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Miessler, Gary, L., Tarr, Donald, A., 2002, İnorganik Kimya, Çev. Ed. Nurcan Karacan, Perihan Gürkan, Palme Yayıncılık, Ankara
- [2] Tunalı, N.K. and Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, Ankara
- [3] Demirelli, V., 2001, Yeni Vic-Dioksim Türevi Ligantlarının Sentezi ve Bunların Değişik Metallerle Elde Edilen Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [4] Boztepe, II., 1999, Anorganik Kimya Prensip ve Uygulamaları, Çukurova Üniv. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Adana
- [5] Gündüz, T., 1993, Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [6] Black, D. S. C., and Hartshorn, A.J., 1972-1973. Coordination Chemistry, Reviews 9: 219-274
- [7] Basalo, F. and Johnson, R., 1964. "The Metal Complex", Coordination Chemistry, W. A. Benjamin, Newyork/Amsterdam
- [8] Corlson, C.A., Mcreynolds, J.P., and Verhoek, F., 1945. Jour. Am. Chem.Soc., 67: 1334-1339
- [9] Pasavento, M. and Soldi, T., 1983. Analyst 108: 1128-1134
- [10] Fay, R.C., and Howie, J.K., 1979. Jour. Am. Chem. Soc., 101: p 115
- [11] Tunalı, N.K. and Özkar, S., 1993, Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, 263-266
- [12] Vardar, M., Husisi Organik Kimya Dersleri, İstanbul Üniv., 48-51.
- [13] İkizler,A., Heterohalkalı Bileşikler, Karadeniz Üniv. , 224-235.
- [14] Okay, M., Organik Kimya Dersleri, 336.
- [15] Aydoğan, C., Organik Kimya, İstanbul Teknik Üniv., 548-549.
- [16] Gök Y., Yıldız S.Z., 1997, The synthesis and characterization of novelcopper (II) phthalocyanines substituted with four 17-membered macrocyclicionophores,Polyhedron, 16, 2335-2339
- [17] Bekaroğlu, Ö., 1996, Review: Phthalocyanines Containing Macrocyces, Appl. Organometalic Chem., 10, 605-622
- [18] Ma C., Du G., Cao Y., Yu S., Cheng C., Jiang W., Chang Y., Cong F., Yu H., 2007, Synthesis and electrochemistry of a subsituted phthalocyaninatozinc, Dyes and Pigments, 72, 267-270

- [19] Zhang, Y., Sun, X., Niu Y., Wang, G., Jiang, Z., 2006, Synthesis and characterization of new pol(aryl ether ketone) containing zinc phthalocyanine Synthetic Metals, Article in Press.
- [20] Emmelius, M., Pawlowski, G. And Vollmann, H., E., 1989, Materials for optical data stroge, *Angewandte Chem.*, 10, 557-577.
- [21] Obirai, J., Nyokong, T., Synthesis, electrochemical and electrcatalytic behaviour of thiophene-appended cobalt, manganese and zinc phthalocyanine complexes, *Electrochimica Acta*, 50, 5427-5434.
- [22] Ağırtaş, S., Ion Mariana R., Bekaroğlu Ö., 2000, Spectral study of the supramolecular assemblise porphyrins-phthalocyanines, *Materials Science and Engineering C* 7, 105-110
- [23] Gürsoy, S., Cihan, A., B.Koçak, M., Bekaroğlu, Ö., 2001, Synthesis of new metal-containing phthalocyanines with tertiary or quaternary aminoethyl substituents, *Monatshefte für Chemie* 132, 813-819.
- [24] De Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J., Wiess, R., 1985, Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium(III) Phthalocyanine Derivatives: $\text{LuPc}_2\cdot\text{CH}_2$ and $[\text{LuPc}(\text{OAc})\text{H}_2\text{O}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, *Inorg.Chem.* , 24, 3162-3167.
- [25] Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z. Z. And Bekaroğlu, Ö., 1996 Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, *Appl. Organometalic Chem.*, 10, 557-577
- [26] Gürsoy, S., Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., 2000, Synthesis and characterization of new unsymmetrically substituted phthalocyanines, *Monatshefte für Chemie* 131, 287-292.
- [27] Merey, Ş., Bekaroğlu, Ö., 1999, Synthesis and characterization of novel phthalocyanines with four tridentate NNS substituents and four chloro groups, *J. Chem. Soc. Dalton*, 4503.
- [28] Moser, F. H., and Thomas, A. L., 1983, *The phthalocyanines. Volume I: Properties* CRC Pres, Florida.
- [29] Leznoff, C. C., and Hall, T.W., 1982, The synthesis of a soluble unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support, *Tetrahedron Letters*, 23, 4, 3023-3026.
- [30] Thompson, J. A., Murata, K., Miller, D. C., Stanton, J. L., Broderick, W. E., Hoffman, B. M., and Ibers, J. A., 1993, Synthesis of high purity phthalocyanines (Pc). High ilntrinsic Conductivities in molecular conductors $\text{H}_2(\text{Pc})\text{I}$ and $\text{Ni}(\text{Pc})$, *Inorg. Chem.*, 32, 3546-3553.
- [31] McKeown, N. B., Cheambrier, I. and Cook, M. J., 1990, Synthesis and characterization of some 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- oktaalkylphthalocyanines and 1, 4, 8, 11, 15, 18-hexaalkyl-22, 25- bis(carboxypropyl)phthalocyanines, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1169-1177.

- [32] Horn, D., Honigmann, B., , 1974, Verlag Chemie, Weinheim, Cong. Fatipic 12, 181.
- [33] Ozan, N., 1999, 2, 4, 6-Tris[Amino-Hekzakis(Hekziltio) ftalosiyanin] – S- Triazin Sentesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
- [34] Musluoğlu, E., 1994, Taç Eter Sübstitüye Yeni Ftalosiyaninler, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Mardin’de doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimi D.Bakır’da tamamladım. 1997 yılında D.Bakır Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümüne başladım. 2001 yılında aynı bölümünden mezun oldum.2004 yılında Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans Öğrenimine başladım. Halen Diyarbakır Silvan Anadolu Lisesi’inde kimya öğretmeni olarak görev yapmaktayım.

Abdullah PARLADI