



**TOP TİPİ METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve EVLİYAOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül YAZICI

MAYIS - 2016

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

**TOP TİPİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Merve EVLİYAOĞLU
(112117107)**

**Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya**

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül YAZICI

ELAZIĞ – 2017

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

**TOP TİPİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Merve EVLİYAOĞLU
(112117107)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20.01.2017

Tezin Savunulduğu Tarih : 17.02.2017

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayşegül YAZICI (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet KAYA (F.Ü)

Doç.Dr. Cumhur KIRILMIŞ (A.Ü)

A. Yazıcı
M. Kaya
C. Kırılmış

OCAK - 2017

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

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

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

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen hocam, Sayın Arş.Gör.Dr. Hakan Şahal'a teşekkürü bir borç bilirim.

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

Çalışmalarım boyunca yardımlarını, bilgi ve desteğini esirgemeyen laboratuvar arkadaşım Ayşe AVCI'ya teşekkür ederim.

Beni büyüten, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bu güne gelmemde büyük çaba harcayan, her anımda yanımda olan aileme özellikle çok değerli annem ve babam; Nezahet ve Aydın ARSLAN'a, her zorlukta yanımda olan hayat arkadaşım değerli eşim Yunus EVLİYAOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Merve EVLİYAOĞLU
Elazığ- 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Ftalosiyaninler	2
2.2. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi	2
2.3. Ftalosiyaninlerin Yapısı	3
2.3.1. Metalsiz fталosiyaninler	3
2.3.2. Metalli Fталosiyaninler	4
2.3.3. Sandviçftalosiyaninler	4
2.3.4. Benzo-sübstitüeftalosiyaninler	4
2.3.5. Tetra fталosiyaninler	5
2.3.6. Okta fталosiyaninler	5
2.4. Fталosiyaninlerin Özellikleri	5
2.4.1. Fiziksel Özellikleri	5
2.4.2. Fталosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	6
2.5. Fталosiyaninlerin Karakterizasyonu	6
2.5.1. Fталosiyaninlerin IR spektrumları	7
2.5.2. Fталosiyaninlerin UV spektrumları	7
2.5.3. Fталosiyaninlerin NMR spektrumları	8
2.5.4. Fталosiyaninlerin Kütle Spektroskopisi	8
2.6. Fталosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler	8
2.7. Fталosiyaninlerin Çözünürlükleri	9
2.8. Fталosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri	12
2.9. Çalışmanın Amacı	12
3. MATERYAL ve METOD	13
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	13
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	13
3.3. Analiz Yöntemleri	13
3.3.1. Spektroskopik Ölçümler	13
3.4. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler	14
3.4.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}difталonitril(1) Sentezi	14
3.4.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] difталosiyanin dikobalt(II) (2) Sentezi	14
3.4.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] difталosiyanin dibakır(II) (3) Sentezi	15
3.4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] difталosiyanin dinikel(II) (4) Sentezi	16

3.4.5.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) (5) Sentezi.....	17
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
4.1.	4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril(1) Sentezi Karakterizasyonu.....	19
4.2.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) (2) Sentezi Karakterizasyonu.....	21
4.3.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) (3) Sentezi Karakterizasyonu.....	24
4.4.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) (4) Sentezi Karakterizasyonu.....	27
4.5.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) (5) Sentezi Karakterizasyonu.....	30
5.	SONUÇLAR.....	33
	KAYNAKLAR.....	34
	EKLER.....	35
	ÖZGEÇMİŞ.....	38

ÖZET

Top Tipi Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında, yeni top tipi metalli ftalosiyaninler 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) 2 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalo-siyanin dibakır(II) 3 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E) metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) 4 ve 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) 5 sentezlendi.

İlk basamakta 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)methiliden-2,-fenilenoksi]} diftalonitril 1 bileşiği N,N-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ile 4-nitroftalonitrilin (1:2) oranında oda sıcaklığında K₂CO₃ varlığında kuru DMF de nitro yerdeğiştirme tepkimesi ile hazırlandı.

İkinci basamakta, yeni top tipi ftalosiyaninler 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)methiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril 1 ve uygun metal tuzları ile Co(CH₃COO)₂, Cu(CH₃COO)₂, Ni(CH₃COO)₂ ve Zn(CH₃COO)₂ çözücüsüz ortamda sentezlendi. Yeni top tipi metalli ftalosiyaninlerin (Co₂Pc₂, Cu₂Pc₂, Ni₂Pc₂, Zn₂Pc₂) sentezinde 'katı faz ısıtma metodu' kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve UV-VIS spektroskopi teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Top-Tipi Ftalosiyaninler, Köprü Sübstitüentler

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Ball Type Phthalocyanines

In this thesis study, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propane-1,3diylbis[nitrilo(E)methylydene]}-2,phenyleneoxy] diphthalocyanine dicobalt(II) **2**, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propane-1,3diylbis[nitrilo(E)methylydene]}-2,phenyleneoxy] diphthalocyanine dibakır(II) **3**, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propane-1,3diylbis[nitrilo(E)methylydene]}-2,phenyleneoxy] diphthalocyanine dinikel(II) **4** and 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propane-1,3diylbis[nitrilo(E)methylydene]}-2,phenyleneoxy] diphthalocyanine diçinko(II) **5** was synthesized in two steps.

In the first step, dinitrile **1** was prepared by the nitro displacement reaction of N,N-Bis(salicylidene)-1,3propanediamine with 4-nitrophthalonitrile (1:2) in dry DMF as the solvent, in the presence of K_2CO_3 as the base, at room temperature.

In the second step, the new ball-type metallo phthalocyanines were synthesized by the reaction of 4,4'-{propane-1,3-diylbis[nitrilo(E)methylydene-2,-phenyleneoxy]} diphthalonitrile **1** and corresponding metal salts $[Co(CH_3COO)_2]$, $Cu(CH_3COO)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$ and $Zn(CH_3COO)_2$ in the medium without solvent. In the synthesis of new ball-type metallo phthalocyanines (Co_2Pc_2 , Cu_2Pc_2 , Ni_2Pc_2 , Zn_2Pc_2) were used 'heating of the solid phase method.

The structure of the synthesized compound were characterized using FT-IR, 1H -NMR and UV-VIS spectroscopy techniques.

Key words: Ball-type Phthalocyanines, Bridged Substituent.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Metalsiz Ftalosiyanin (H ₂ Pc).....	3
Şekil 2.2. Metalli Ftalosiyanin (PcM)	4
Şekil 2.3. Metalli ve metalsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri	7
Şekil 2.4. Periyodik tablo	10
Şekil 2.5. Işık spektrumu	11
Şekil 3.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2, fenilenoksi]} diftalonitril Sentezi	14
Şekil 3. 2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiği.....	215
Şekil 3.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) bileşiği	16
Şekil 3.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) bileşiği.....	17
Şekil 3.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiği.....	18
Şekil 4.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]} diftalonitril(1) Sentezi	19
Şekil 4.2. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2, fenilenoksi]} diftalonitril bileşiğinin IR spektrumu	20
Şekil 4.3.. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2, fenilenoksi]} diftalonitril NMR spektrumu	21
Şekil 4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiği.....	22
Şekil 4.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin IR spektrumu.....	22
Şekil 4.6. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrumu.....	23
Şekil 4.7. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiği.....	24
Şekil 4.8. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) bileşiğinin IR spektrumu	25
Şekil 4.9. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrumu.....	26
Şekil 4.10. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) bileşiği.....	27
Şekil 4.11. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) bileşiğinin IR spektrumu.....	28
Şekil 4.12. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) bileşiğinin UV spektrumu	28
Şekil 4.13. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) bileşiğinin NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.14. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiği.....	30

Şekil 4.15.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin IR spektrumu.....	31
Şekil 4.16.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin UV spektrumu.....	31
Şekil 4.17.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiğinin NMR spektrumu.....	32



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1.	4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2, fenilenoksi]} diftalonitril bileşiminin IR spektrum sonuçları	20
Tablo 4.2.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiminin IR spektrumu sonuçları .	23
Tablo 4.3.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiminin UV spektrum sonuçları.	24
Tablo 4.4.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) bileşiminin IR spektrumu sonuçları ..	25
Tablo 4.5.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) bileşiminin UV spektrumu sonuçları	26
Tablo 4.6.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) bileşiminin IR spektrumu sonuçları .	28
Tablo 4.7.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) bileşiminin UV spektrumu sonuçları.	29
Tablo 4.8.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiminin IR spektrumu sonuçları .	31
Tablo 4.9.	2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) bileşiminin UV spektrumu sonuçları.	32

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
CuPc	: Bakır Ftalosiyenin
NiPc	: Nikel Ftalosiyenin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin (Metallo Phthalocyanine)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
Pc	: Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Ftalosiyanınler; dört iminoizindolin molekülünün kondenzasyonu sonucu oluşmuş, yüksek kararlılığa sahip makrosiklik bileşiklerdir. Periyodik tablodaki metallerin birçoğuyla kompleks yapabilen ftalosiyanınlerin renkleri, yapısındaki 18π elektron delokalizasyonundan dolayı maviden yeşile dönebilmektedir.

Ftalosiyanınler mavi ve yeşil renk özellikleriyle boyar madde olarak uzun yıllar kullanılmıştır. Kullanım alanları o dönemlerde sınırlı olmuştur. Kullanım alanlarını arttırmak için ftalosiyanınlerin çözünürlükleri arttırılmaya çalışılmıştır. Bunun için farklı süstitüe gruplar bağlama yoluna gidilmiştir ve birçok ftalosiyanın türevi bu şekilde sentezlenmiştir. Ftalosiyanınler bazlara ve asitlere karşı dayanıklıdır.

Farklı özellikler taşıyan ftalosiyanınler yeni uygulama alanları için pratik yenilikler getirmiştir. Belirli süstitüe grupların ftalosiyanın halkasının periferel ve periferel olmayan konumlarına bağlanmasıyla ftalosiyanınlerin elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyelleri gibi özellikleri kullanılır hale gelir. Endüstride kullanılmak üzere yılda tonlarca ftalosiyanın üretilip boyar madde olarak kullanılmaktadır.

Ftalosiyanınler birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca elektriksel, yapısal, optik özellikleri dikkat çekmektedir. Lazer teknolojisinde, su kirliliği analizlerinde de yine ftalosiyanınler kullanılmaktadır. Ftalosiyanınler, katı halde reaksiyona girdiklerinde katalizör görevi üstlenerek de kullanım alanı bulmuşlardır. Bu alanda hidrokarbonların oksitlenme sorununu ortadan kaldırmak için kullanılırlar. Fotoiletken eleman olarak fotokopi makinelerinde, katalizör olarak benzinin oktan sayısını arttırmada, elektrokromik görüntü cihazlarında, veri depolama sistemlerinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanınlar

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

- Ftalosiyanınlar; ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklıdır; kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler.
- Havada 500°C ye kadar bozunmaya uğramazlar. Vakumda ise metal komplekslerinin büyük bir bölümü 900°C den önce bozunmaz.
- Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Ftalosiyanınlar kristallendirilerek ve süblimleştirilerek saf halde elde edilir.
- Metal iyonlarının fizikokimyasal özellikler üzerinde çok önemli etkisi vardır.

2.2. Ftalosiyanınların Tarihçesi

1928 yılından bir boya firmasının ftalik anhidritten ftalimid üretimi sırasında reaktördeki çatlak sonucu çelik kaplamanın reaksiyona girmesiyle mavi-yeşil madde oluşmuştur [1]. Bu madde çalışmalar sonucu ftalosiyanın olarak adlandırılmıştır. Ancak, metalli ve metallsiz ftalosiyanınların yapısı Linstead tarafından 1934 yılında açığa kavuşturulmuştur [2,3]. 1935 yılında üretim yapılarak ftalosiyanınlar piyasaya sunulmuştur.

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

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun nerdeyse bütün iyonlarıyla yer değıştirmesi sonucu çok fazla metalli ftalosiyanın sentezlenmiştir.

2.3. Ftalosiyeninlerin Yapısı

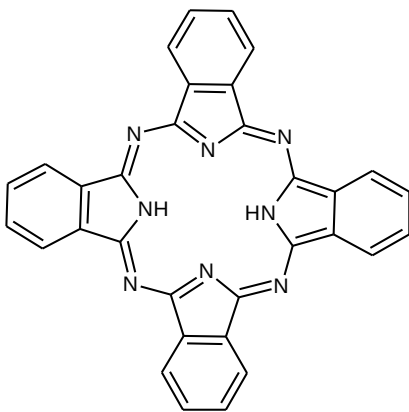
Ftalosiyeninler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril ya da diiminoizoindolin türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler. Ftalosiyeninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [4-5].

Ftalosiyeninlerin yapısına katılan azotlar moleküle dayanıklılık katmasına rağmen π -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları arasında agregasyon artar ve çözünürlüğü azalır.

Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde çok önemlidir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

2.3.1. Metalsiz Ftalosiyeninler

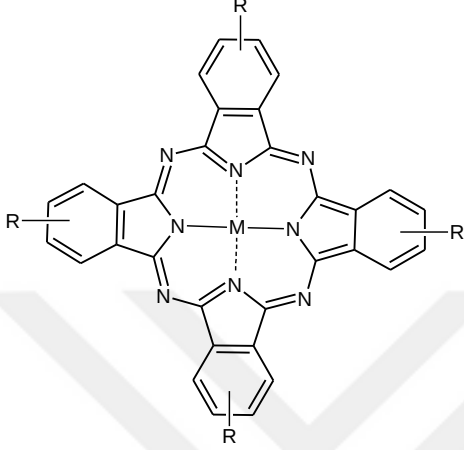
Metalsiz ftalosiyenin sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H_2Pc oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin, H_2Pc 'yi oluşturur. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de H_2Pc hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşur. 1,8diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir. Diğer bir yöntemde, Li_2Pc 'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H_2Pc hazırlanmasıdır.



Şekil 2.1. Metalsiz Ftalosiyenin (H_2Pc)

2.3.2. Metalli Ftalosiyaninler

Metalli ftalosiyanin, ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için tamamlayıcı etki gösterecek metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir. Buna ilave olarak MPc, metal tuzlarıyla bir azot kaynağıyla ftalik anhidrit kullanılarak sentezlenebilir.



Şekil 2.2. Metalli Ftalosiyanin (PcM)

2.3.3. Sandviç Ftalosiyanin Sentezi

Lantanit metal iyonları iki ftalosiyanin halkalı kompleks oluşturur. Buna sandviç kompleks denir ve değişik elektronik özelliklere sahiptirler.

Uygun lantanit asetat tuzları ile ftalonitril türevlerinden çözücüsüz ortamda ftalonitril türevlerinin eritilmesi ile sandviç kompleksler hazırlanır.

2.3.4. Benzo-Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

Benzen üzerinde süstitüenti olmayan H₂Pc ve MPc genellikle organik çözücünde çözünmez. Sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde ısıtılarak çözünürler.

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferel ve periferel olmayan konumdaki benzen kısımlarına süstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda arttırılır.

2.3.5. Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler. Bu izomerlerin ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi) kullanılan yollardan biridir.

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler makrosiklik halkadaki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik kimyasal özellikler gösterirler.

2.3.6. Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler

Okta sübstitüe ftalosiyaninler periferel ve nonperiferel sübstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Periferel okta (op)-sübstitüe ftalosiyaninler tek izomerlidir ve 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanır.

Sıvı kristal özellik gösteren non-periferel okta-alkil-sübstitüe ftalosiyaninleri 3,6-dialkilftalonitriller tiyofen'den sentezlenir.

2.4. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.4.1. Fiziksel Özellikleri

Renkli ve yüksek kararlılığa sahip olmaları ftalosiyaninlerin önemli fiziksel özelliğidir. Ftalosiyaninlerin rengi kristal yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [6]. En önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β - formudur.

Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferel pozisyonda uzun alkil zincirleri eklenmesiyle arttırılabilir [7]. Sübstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninler 2,3- (*periferel*) ve 1,4- (*nonperiferel*) sübstitüe olarak adlandırılırlar.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda ve 500° C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900°C'de dahi stabildirler. Ftalosiyaninlerin gösterdikleri yarı iletkenlik, fotoiletkenlik ve fotosensitizör gibi özelliklerinden dolayı geniş inceleme alanı vardır. Ftalosiyaninlerin fosforesans özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir [8-9].

2.4.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler aromatik o-dikarboksili asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Eğer karboksil grupları doymamış aromatik gruba doğrudan bağlı değilse ftalosiyanin sentezi mümkün değildir. Ayrıca ftalosiyanin sentezi için gerekli diğer bir koşul ise karboksil ya da siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ bulunmasıdır. Ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizindol çekirdeğinden oluşmuştur. Metalli ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun kalıp etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür [10].

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler; elektrovalent ve kovalent. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir. Lityum ftalosiyanin diğerlerinden farklı olarak oda sıcaklığında alkol içinde çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanin oluşur. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, 1-klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün pseudo (yalancı) aromatik karakter taşımasıdır. Ancak berilyum, kalay, kurşun, mangan ve magnezyum metallerini içeren ftalosiyaninler kararlı değildirler [11-12].

2.5. Ftalosiyaninlerin Karakterizasyonu

Organik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan elementel analiz, IR, NMR ve UV-VIS gibi yöntemler ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda da kullanılmaktadır.

NMR spektroskopisi çözünür ftalosiyaninler için kullanılan bir tekniktir. Ancak ftalosiyanin bileşiklerinin agregasyon yapma eğilimlerinden dolayı NMR spektrumunda genişlemeler olmakta ve iyi spektrumlar elde edilememektedir.

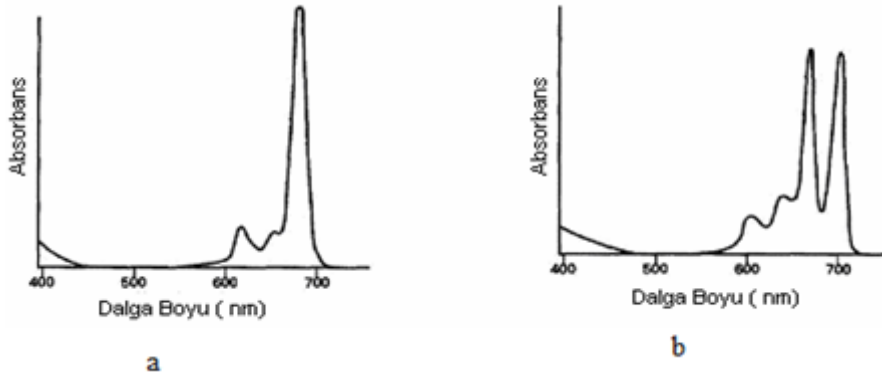
Kütle spektrometresiyle ilgili yapılan son gelişmeler de ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda kolaylık sağlamaktadır. Özellikle, hızlı atom bombardımanı (FAB), ve matris-destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI), yüksek molekül kütleli ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır.

2.5.1. Ftalosiyaninlerin IR spektrumları

Ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumlarında makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle bandların sayısındaki fazlalık, tüm bandların karakterizasyonunu zorlaştırmaktadır. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmemektedir. Önemli bir fark ftalosiyaninin iç kısmındaki –NH titreşimlerinden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyaninlerin α ve β formları arasındaki farktan az olmaktadır [13].

2.5.2. Ftalosiyaninlerin UV spektrumları

Çok keskin renkli ve π -elektronlarınca zengin ftalosiyaninler görünür ve ultraviyole bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninlerin, organik çözücülerde 0,0001-0,00001 M konsantrasyonlarda yapılan ölçümlerinde, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli π - π^* geçişleri 500-730 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında eşit iki bant verirler. Polariteye bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir [14].



Şekil 2.3. Metalli ve metalsiz Pc'lerin UV absorpsiyon pikleri

Metalli ftalosiyaninler ise; aynı bölgede şiddetli tek bir bant verirler. Metallik ftalosiyaninlerde $\pi-\pi^*$ geçişleri; polariteyle beraber metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir.

2.5.3. Ftalosiyaninlerin NMR spektrumları

Çözünebilen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesine imkan sağlamıştır. Metallsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda dikkat çeken önemli özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektronlarının etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır [15].

H-NMR spektrumlarında ftalosiyaninlerin makrosiklik π -sistemden dolayı geniş diyamanyetik halka akımına girdiği bilinmektedir. Ftalosiyaninlerde aromatik halkalar düşük alanda görülür. Aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma relatif pozisyonlara bağlıdır. Planar ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumları agregasyon kaynaklı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda merkezi halka protonları geniş kayma gösterir.

2.5.4. Ftalosiyaninlerin Kütle Spektroskopisi

Metalli ftalosiyanin karakterizasyonunda MALDI-TOF ile yapılan kütle analizleri yapının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Koordine edilmiş metallerin izotropik kümeleri çok faydalıyken, seyreltik çözücülerde analiz edildiğinde bu kümelerin faydası azalmaktadır.

Makrohalkalı bileşiklerin komplekslerinin analizlerinde metallik ftalosiyaninin stabilizasyonu analizi zorlaştırmaktadır. Çünkü metallerin stabilizasyonu analiz sırasında ani değişim göstererek, sabit moleküler iyon piklerinin eldesine engel olmaktadır. Bu yüzden kütle spektroskopisi çalışmalarında, metalin stabilizasyonunu önemlidir [16].

2.6. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması İçin Uygulanan Yöntemler

Ftalosiyaninlerin saflaştırılması olayı çeşitli sorunlar çıkarıp işlemi zorlaştırmaktadır. Piyasadaki metallik ftalosiyaninler her zaman saf olamamakta, metallsiz ftalosiyanin de olabilmektedir. Sübstitüe olmayan metallik ve metallsiz ftalosiyaninler çok

yüksek sıcaklığa ve kuvvetli asitlere karşı çok dayanıklı olduklarından derişik sülfürik asit içinde süblimasyon metoduyla çözölüp, buzlu suda çöktürmekle saflaştırılabilirler. Sübstitüye olmayan ftalosiyaninlerin çözünmemesi nedeniyle genel kristallendirmeye de saflaştırılmamaktadır. Saflaştırma için absorban olarak silikajelin kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemi uygulanabilir. Sübstitüye olmayan ftalosiyaninlerin çözünmemesinden dolayı genel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile saflaştırılmamaktadır. Sübstitüye ftalosiyaninler için sübstitüye gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon tekniğı uygulanamaz. İyi çözünen ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında en iyi metod ekstraksiyondur.

Ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

- ✓ Amino sübsititüye ftalosiyaninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilerek, o ekstraksiyon işleminde seyreltik baz çözeltisi ile yeniden çöktürölmesi
- ✓ Süblimasyon yöntemi
- ✓ Silika jel ve alüminyum oksit kullanarak kolon kromatografisi yöntemi
- ✓ Çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözölerek uzaklaştırılması yöntemi (Düşük çözünölrlükler)
- ✓ Farklı organik çözücülerle karıştırılması sonucu çözünmeyen safsızlıkların süzerek uzaklaştırılması yöntemi (Yüksek çözünölrlükler)
- ✓ GPC (Jel permasyon kromatografisi) yöntemi
- ✓ HPLC (Yüksek performans sıvı kromatografisi) yöntemi

2.7. Ftalosiyaninlerin Çözünölrlükleri

Sübstitüe grup içermeyen ftalosiyaninlerin genel organik çözücülerde çözünölrlükleri azdır. Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünölrlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar sübstitüe edilerek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenerek artırılabilir. Bu sübstitüentler makrohalkalı yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar.

Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makro halkanın periferik sübstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Genel olarak, çözünölrlükleri yüksek olan ftalosiyaninlerin endüstriyel alanda kullanılabilirlikleri daha kolay ve ekonomik olduğundan, çözünölrlükleri ftalosiyaninlerin ticarî değeri daha fazladır [17].

Geçiş Metalleri ve Özellikleri

Geçiş metalleri periyodik çizelgenin d bloğunda bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır.

The diagram illustrates the periodic table with color-coded blocks: s-block (blue), p-block (green), d-block (red), and f-block (yellow). The s-block includes groups 1 and 2. The p-block includes groups 13 through 18. The d-block is the central transition metal region. The f-block is shown as two rows below the main table. The vertical axis is labeled 'Periyot' (Period) with numbers 1 through 7.

Periyot	s - BLOĞU	d - BLOĞU	p - BLOĞU	f - BLOĞU
1	1		1	
2	2		6	
3	2	10	6	
4	2	10	6	
5	2	10	6	
6	2	10	6	14
7	2	10	6	14

Şekil 2.4. Periyodik tablo

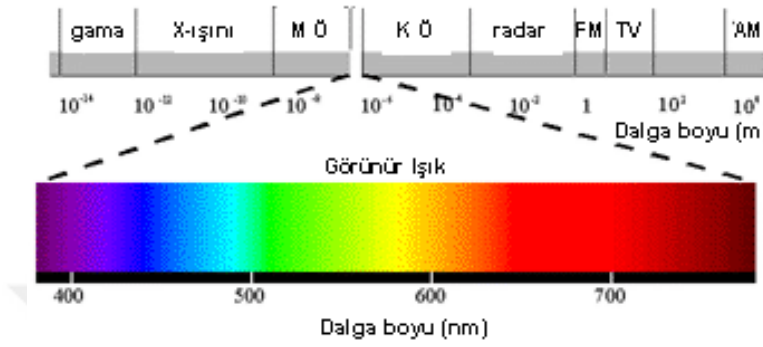
Geçiş metallerinin genel özellikleri şöyledir;

- 1- Geçiş metali bileşikleri renklidir.
- 2- Geçiş metalleri genellikle paramanyetik özellik gösterir.
- 3- Geçiş metalleri genelde birden fazla değerlik alır.
- 4- Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilirler.
- 5- Metalin bileşikler çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Geçiş metallerinin değerliklerin çok çeşitli olması d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden dolayıdır. Geçiş metallerinin periyodik cetveldeki sırası incelendiğinde, orta bölgedeki metallerinin çok fazla sayıda farklı değerlikler alabildiği görülmektedir. Değerlik konusunda bir diğer özellik ise ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır [18].

Bu yüksek kararlı değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküler veya makromoleküler yapılarda görülmektedir. Birinci sıra geçiş metallerinde genellikle 2+ veya 3+ yüklü iyonlar oluşur. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin düşük değerlikli bileşikler metal-metal bağ yapar.

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları renkli, d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonları renksizdir ve d orbitalindeki elektron geçişleri metal bileşiklerinin renkli olmasının sebebidir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380-760 nm) denk geldiğinde bileşikler renkli görülür.



Şekil 2.5. Işık spektrumu

Elektron geçişleri iki türdür. Bir tanesi, metalin d orbitallerinin birindeki elektronun, yine diğer bir d orbitaline geçmesidir. Bunlara **d-d geçişi** denir. Bu geçişlerde, atomdan atoma elektron göçü yoktur. Bir diğer tür elektron geçişlerine **yük aktarımı geçişi** denir. Yük aktarımı geçişi iki türdür. Birincisinde metalden liganda (**M → L**) elektron geçişi olur. Diğerinde ise liganddan metale (**L → M**) elektron geçişi olur. Yük aktarımlarında atomların ilk ve son hallerindeki yüklerinde ciddi değişiklik olur [19].

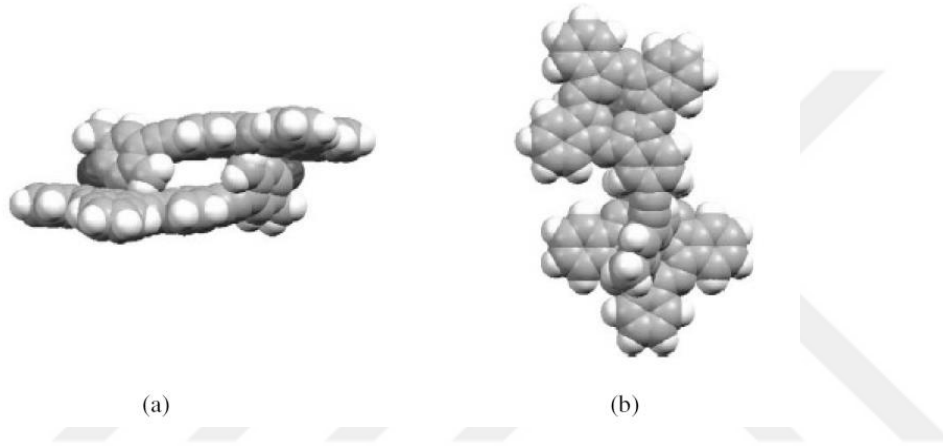
Yük aktarımı geçişleri izinli geçişler olduğundan ışık soğurması da çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise yasaklı geçişlerdir bu yüzden ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa, d-d geçişlerinin rengi soluk renkler, yük aktarımı geçişleri daha canlı renklerdir.

2.8. Ftalosiyanınların Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyanınlar gibi büyük yapıları moleküllerde görülen, moleküller arası çekim kuvvetlerinin iki veya daha fazla halkalı yapısının istiflelenerek yığın oluşturma durumuna agregasyon denir. Ftalosiyanınların fotokimyasal ve fotofiziksel davranışlarının önemli faktörlerden biri de agregasyondur. Ftalosiyanınların agregasyonundan dolayı elektronik intermoleküler özellikleri farklılık göstermektedir. Sonuçta oluşan bu değişimler rengini, katalitik aktiviteyi ve fotodinamik özelliği etkiler.

Ftalosiyanimlerin agregasyon süreci; elektronik spektroskopi kullanılarak geliştirilmiştir. Agregasyon solventin yapısına, derişimine, periferel süstitüente, sıcaklık ve merkez metal iyonuna bağıdır. Ftalosiyanimlerin görünür bölgede uzun ve şiddetli dalga boyunda elektronik geçişler yapma özellikleri agregasyon çalışmalarına yardımcı olmuştur. Genel olarak bakıldığında ftalosiyanim agregasyonu, monomerik çeşitlerine karşılık gelen Q bandı bileşenlerinin konsantrasyonunda bir azalmaya neden olur. Aynı zamanda daha geniş, yeni ve maviye kaymış bir bandın derişim açısından arttığı görülür.

Aşağıda agregasyona uğramamış ve uğramış bir ftalosiyanimin bilgisayar ortamında çizili şekli verilmiştir [20].



2.9. Çalışmanın Amacı

Ftalosiyanimlerin nanoteknolojiden tıpa kadar çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlardaki kullanımı, bu bileşiklerin ve türevlerinin önemini hızla artırmaktadır. Ftalosiyanimlerin fiziksel özellikleri; merkez metal iyonla, periferel veya non-periferel süstitüsyonla değıştirilebilir. Bu çalışmanın amacı; N,N Bis(salisiliden)-1,3-propandiaminden çıkılarak yeni dinükleer metalli ftalosiyanimler sentezleyip yapılarını karakterize etmektir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1.Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzemesi olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, huniler ve beherler, 100 ve 300°C' lik termometreler
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar

Spektroskopik Aletler:

- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi
- Bruker Marka 400MHz'lik NMR Spektrometresi
- PERKIN ELMER LS 55 UV\VIS spektrometresi cihazlarından faydalanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Potasyum karbonat (K_2CO_3)
- 4-Nitroftalonitril
- Argon gazı
- Kobalt(II)asetat ($Co(CH_3COO)_2$)
- Bakır(II)asetat($Cu(CH_3COO)_2$)
- Nikel(II)asetat($Ni(CH_3COO)_2$)
- Çinko(II)asetat ($Zn(CH_3COO)_2$)
- N,N Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin
- Çözücü olarak; metil alkol, etil alkol, DBU, etilasetat, metilasetat, DMF, DMSO, hegzan, aseton, kloroform, 1-hegzanol kullanıldı.

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1.Spektroskopik Ölçümler

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

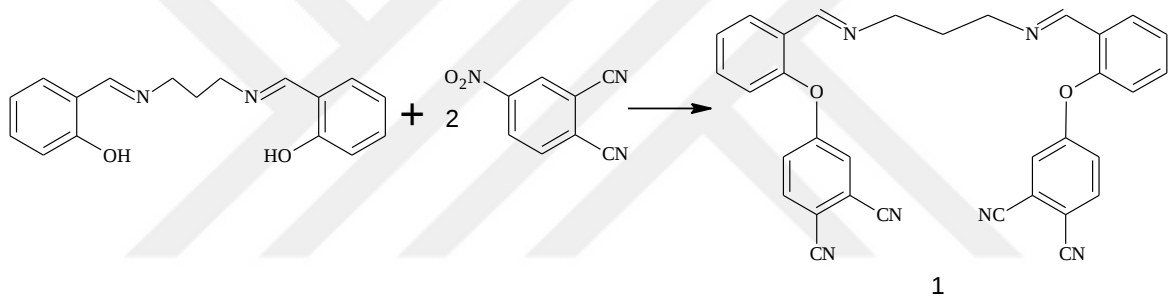
Ultraviyole spektrumları için PERKIN ELMER LS 55 Spektrometresi cihazı kullanıldı.

NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Marka 400MHz'lik NMR Spektrometresi ile alındı.

3.4. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

3.4.1.4,4'-[propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]]diftalonitril Sentezi

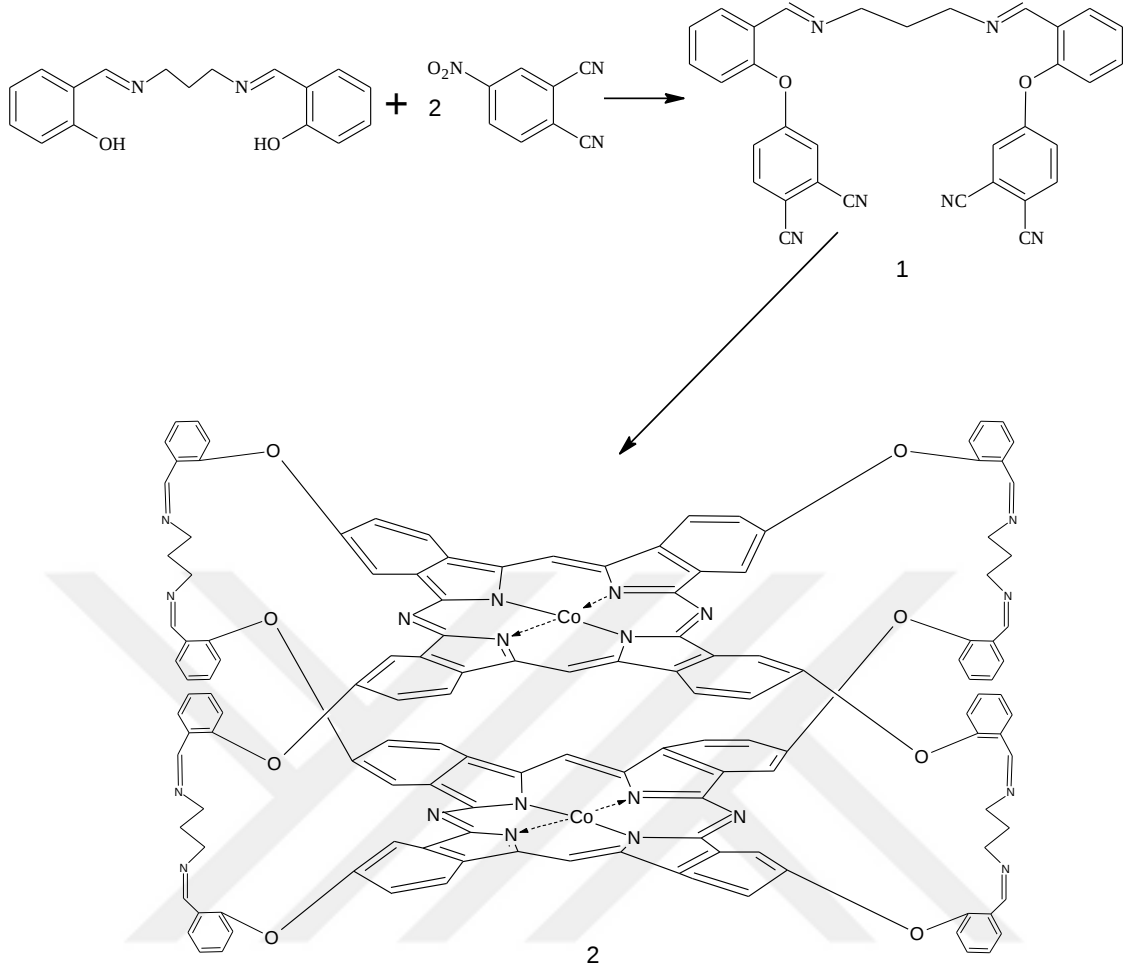
0.5gr (1.77 mmol) N,N-Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve 0.3gr (1.73 mmol) 4-nitroftalonitril ezilerek iyice karıştırıldı. Karışım 10 ml kuru DMF içinde ve argon gazı örtüsü altında oda sıcaklığında ısıtılarak çözüldü. 0.73 gr (5.28 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) tuzu porsiyon halinde ortama ilave edildi. Reaksiyon şartları oda sıcaklığına tutularak geri akış 72 saat sürdürüldü. Reaksiyon sonlandırılıp oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan kahverengi renkli ham ürün su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurutulan ürün kloroform da çözülüp hegzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Verim: 0,22 gr, %33.



Şekil 3.1. 4,4'-[propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]]diftalonitril Sentezi

3.4.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-[propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]]-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) (2) Sentezi

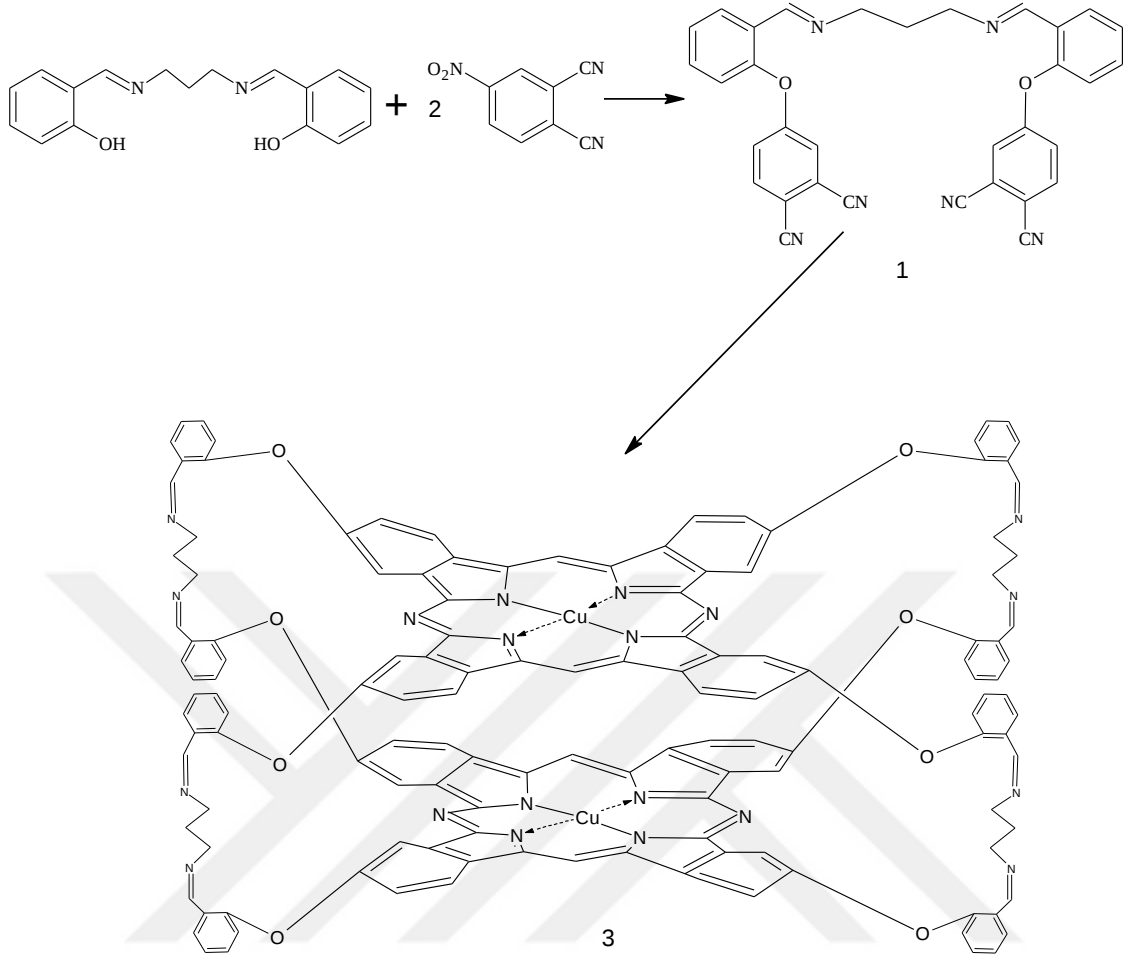
0.603 gr (1,129 mmol) **1** bileşiği ve 0.1 gr (0.56 mmol) $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak $240^\circ C$ ' ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.26gr, %23.



Şekil 3.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) (2) sentezi

3.4.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) (3) Sentezi

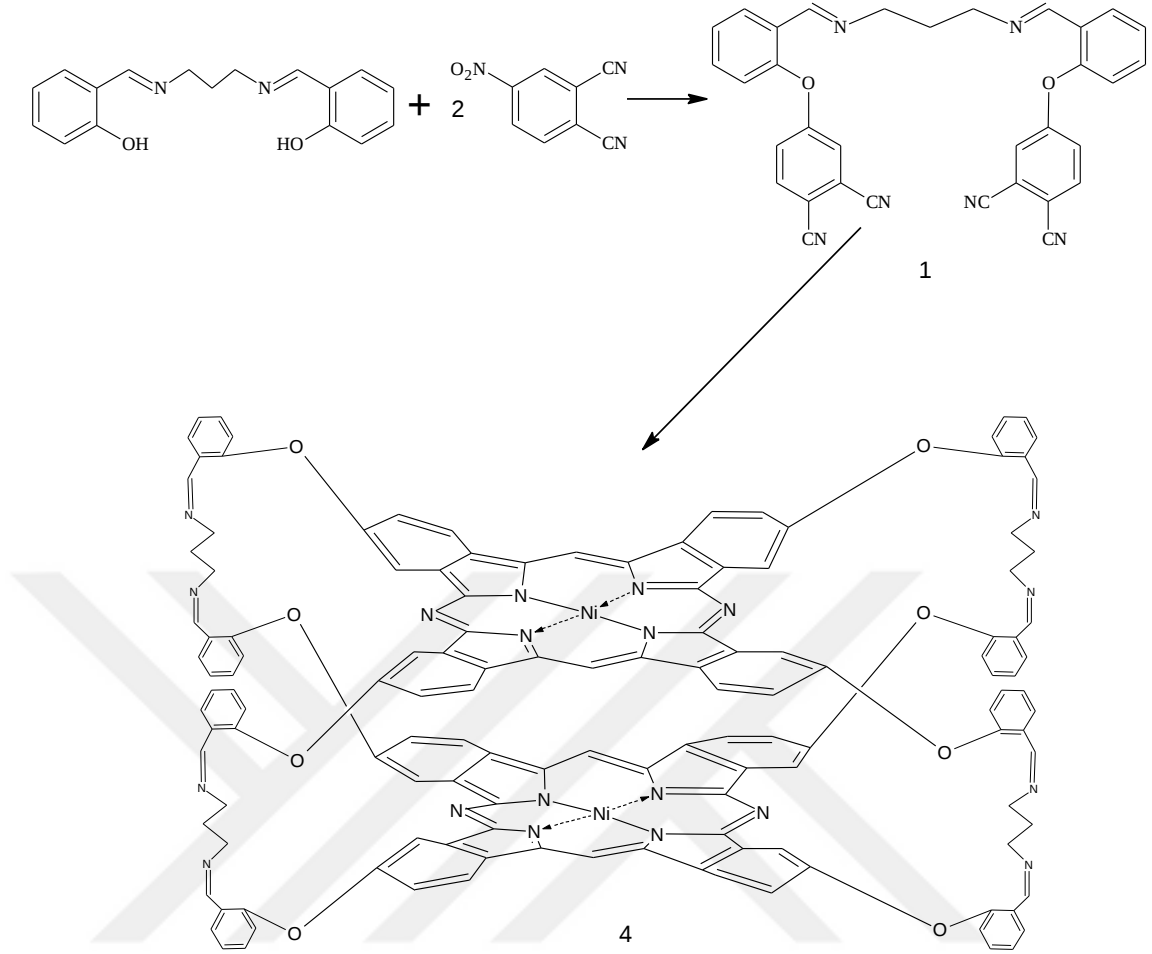
0.486 gr (0.91 mmol) 1 bileşiği ve 0.1 gr (0.455 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak 240°C 'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan madde 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.21 gr, %15.



Şekil 3.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanın dibakır(II) (3) sentezi

3.4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanın dinikel(II) (4) Sentezi

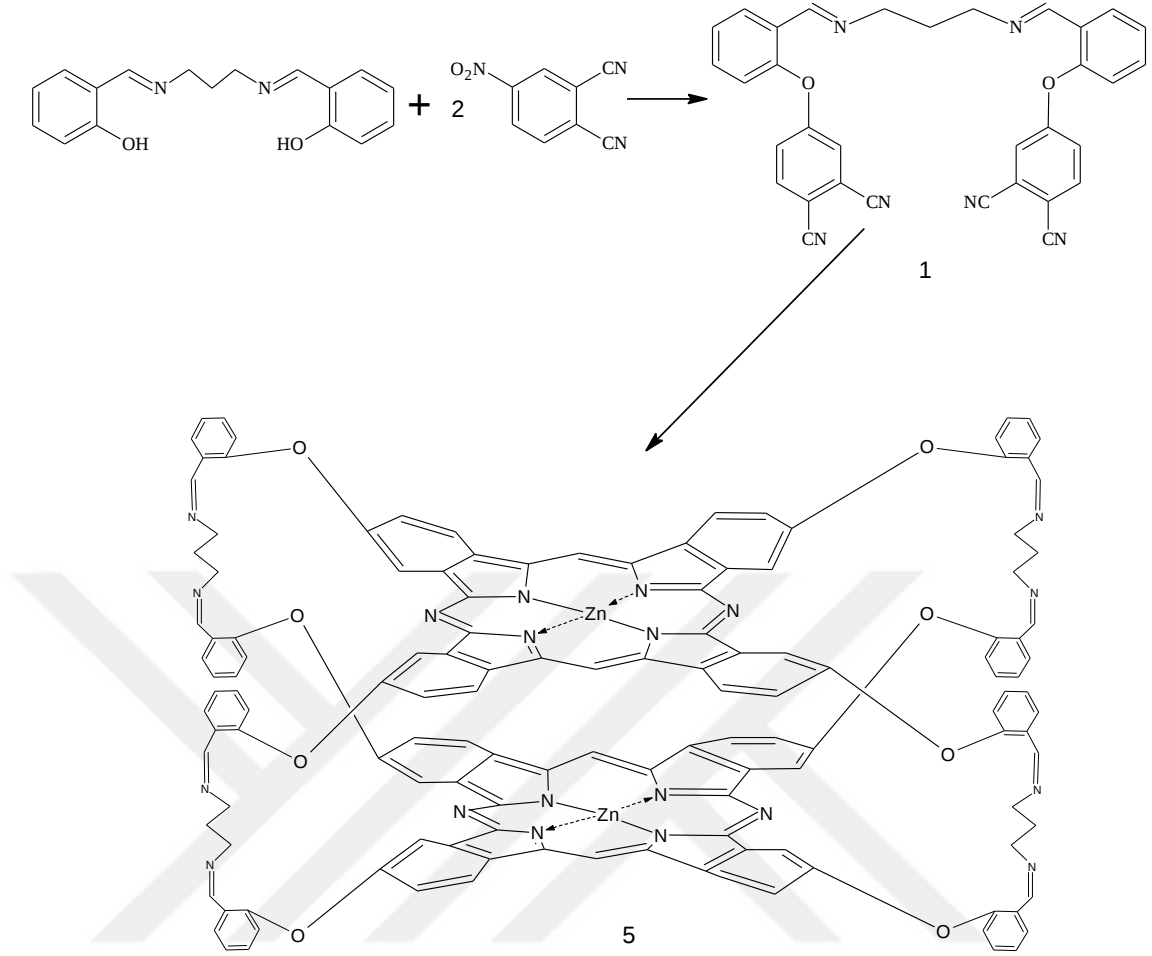
0.536 gr (1 mmol) 1 bileşiği ve 0.1 gr (0.5 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak 240°C 'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan madde 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.23gr, %43.



Şekil 3.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) (**4**) sentezi

3.4.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) (**5**) Sentezi

0.375 gr (0.70 mmol) **1** bileşiği ve 0.1 gr (0.35 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak 240°C 'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonunda oluşan madde 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelek süzülüp su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.16 gr, %27.



Şekil 3.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin diçinko(II) (**5**) sentezi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

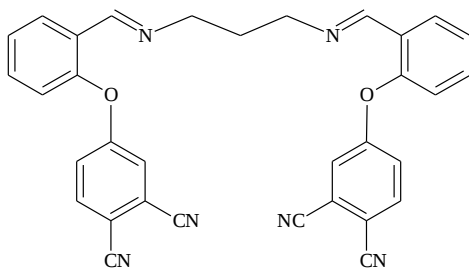
Bu çalışmada birinci basamakta ticari olarak temin edilen N,N Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ile 4-nitroftalonitrilin reaksiyonundan 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril **1** maddesi sentezlenmiştir. İkinci basamakta ise bu dinitril bileşiği uygun metal tuzları $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ile (2:1) oranında ayrı ayrı reaksiyonlarından top tipi dinükleer kobalt ftalosiyanın, Co_2Pc_2 **2**, bakır ftalosiyanın Cu_2Pc_2 **3**, nikel ftalosiyanın, Ni_2Pc_2 **4**, ve çinko ftalosiyanın Zn_2Pc_2 **5**, elde edildi.

Çalışmanın son aşamasında sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR; UV-vis; ve ^1H -NMR yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden elde edilen spektrumlar önerilen yapıları doğrulamaktadır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril(1)

Karakterizasyonu

Bu bileşiğin sentezinde başlangıç maddeleri olarak N,N Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve 4-nitroftalonitril kullanılmıştır.



Şekil.4.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril(**1**) bileşiği

Formül: $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$

Molekül Ağırlığı: 534 g/mol

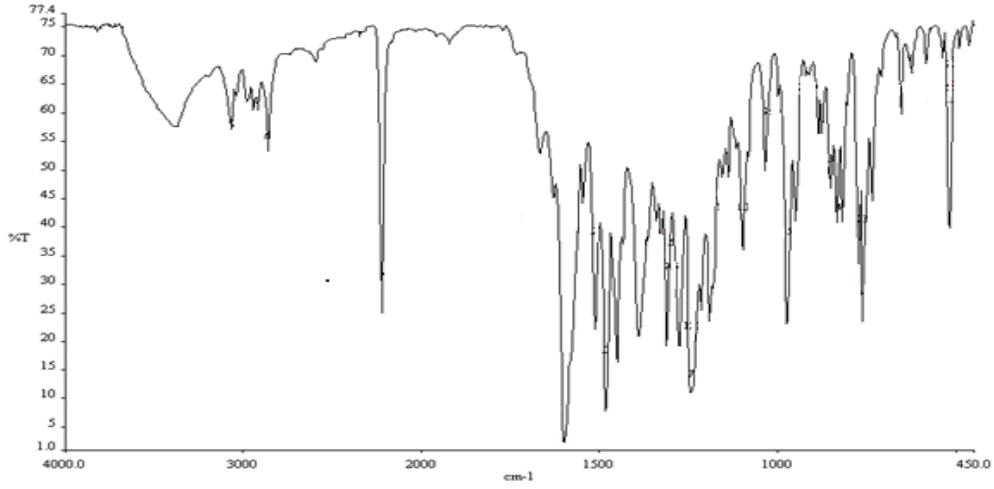
Renk: Açık Sarı

Erime noktası: 260°C nin üstü

Verim: 0.22 gr, %33

Çözünürlük: Aseton, Asetikasit, THF, DMSO, DMF, Asetonitril, Kloroform

a) IR Spektrumu



Şekil 4. 2. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diflalonitril bileşiğinin IR spektrumu

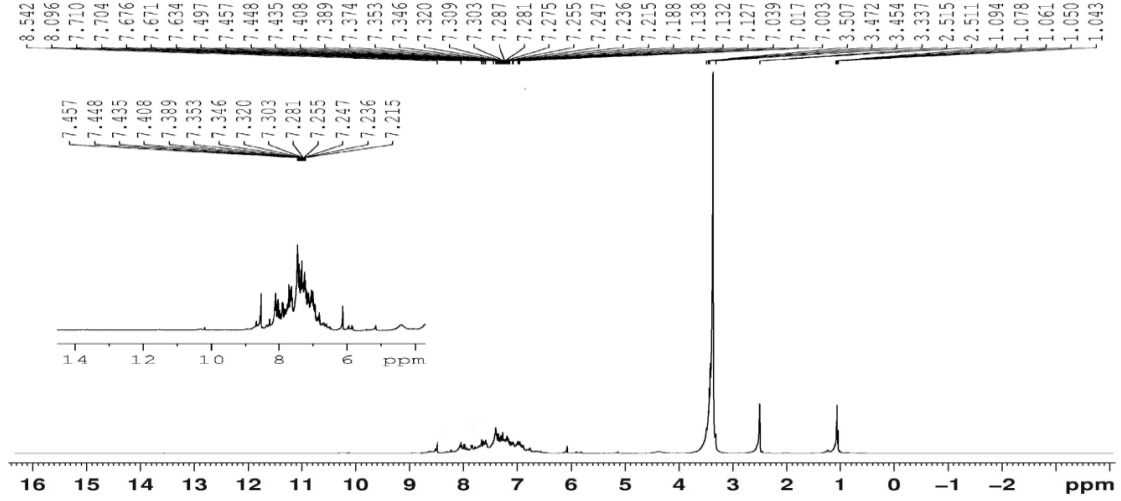
1 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.1. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diflalonitril bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2970	Alifatik –CH gerilme piki
2230	-C≡N gerilme piki
1593	Aromatik –C=C gerilme piki
1249	Ar-O-Ar gerilme piki
748	Ar-CH eğilme piki

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

b) NMR Spektrumu



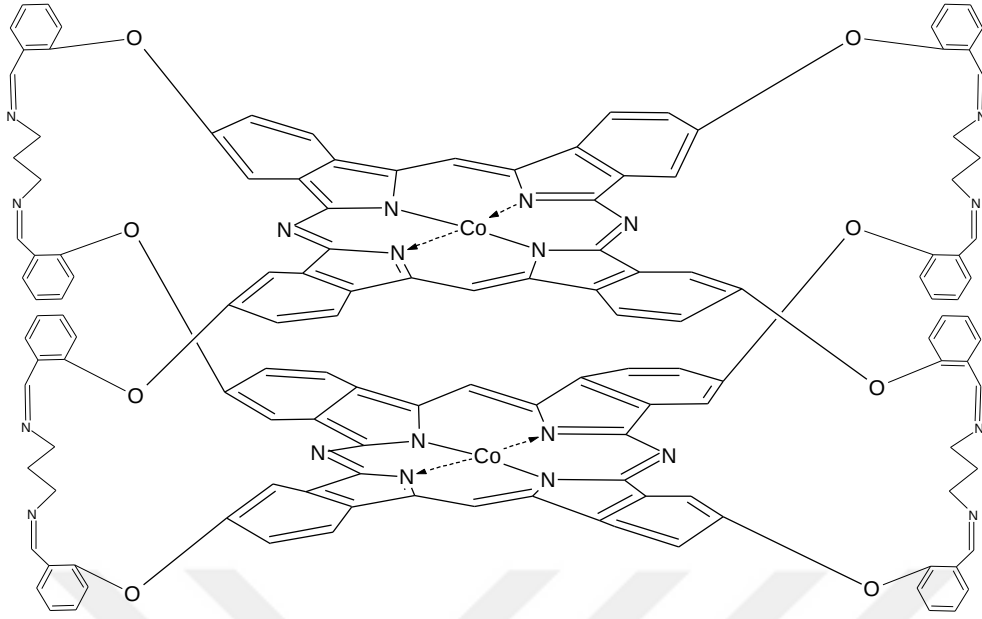
Şekil 4.3. 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril bileşiğinin ¹HNMR spektrumu

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

Sentezlenen 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril bileşiğinin ¹HNMR spektrumu incelendiğinde 3.4 ppm civarında DMSO, 2.5 ppm civarındaki pikler çözücü (d₆- DMSO)'ya ait piklerdir ve 7.8-8.6 ppm aralığındaki multipler pikler aromatik halkadaki protonlara aittir.

4.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi]diftalosiyanin dikobalt(II) (2) Karakterizasyonu

Bu bileşiğin sentezinde 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diftalonitril ve kobalt asetat kullanılmıştır.



Şekil 4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II)

Formül: $C_{136}H_{94}Co_2N_{20}O_8$

Molekül Ağırlığı: 2254.20 g/mol

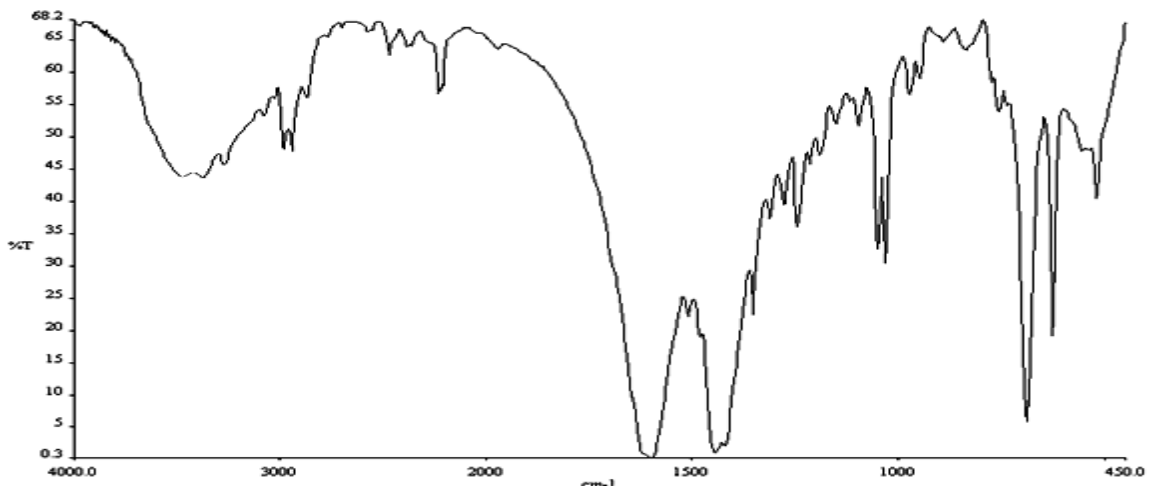
Renk: Koyu Yeşil

Verim: 0,26 gr, %23

Erime noktası: 300⁰ C nin üstü

Çözünürlük: DMSO, DMF

a) IR Spektrumu



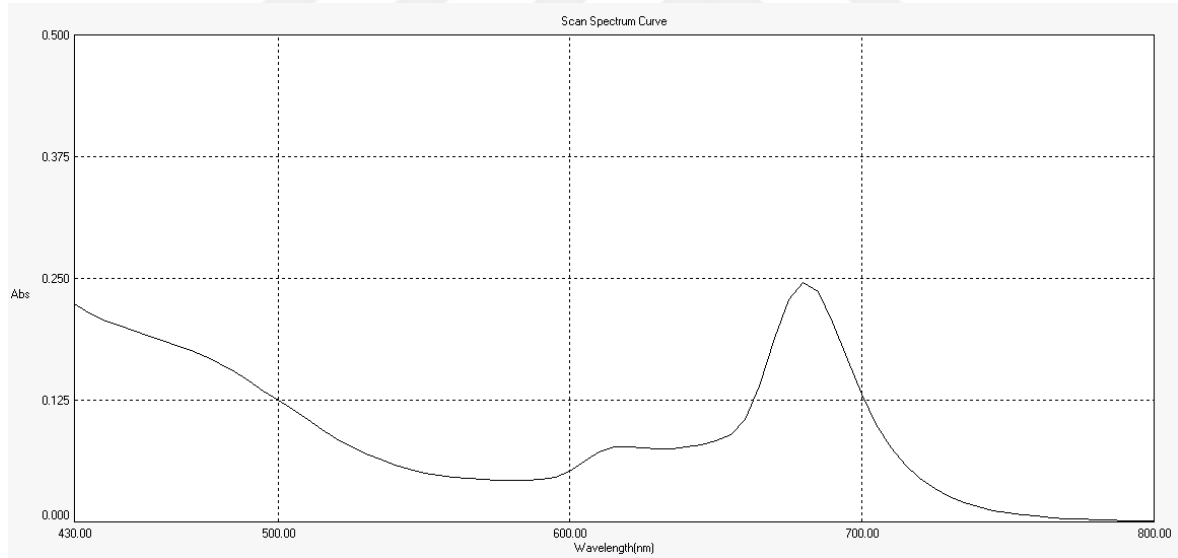
Şekil 4.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin IR spektrumu

2 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.2. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2923 cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH gerilme piki
1600 cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerilme piki
1597 cm ⁻¹ 'de	C=N gerilme piki
1231 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1075 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
746 cm ⁻¹ 'de	Ar-CH eğilme piki

b) UV Spektrumu



Şekil 4.6. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrumu

2 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 672 nm'de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 325 nm'de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca 610 nm'de görülen omuz agregasyondan kaynaklanmaktadır.

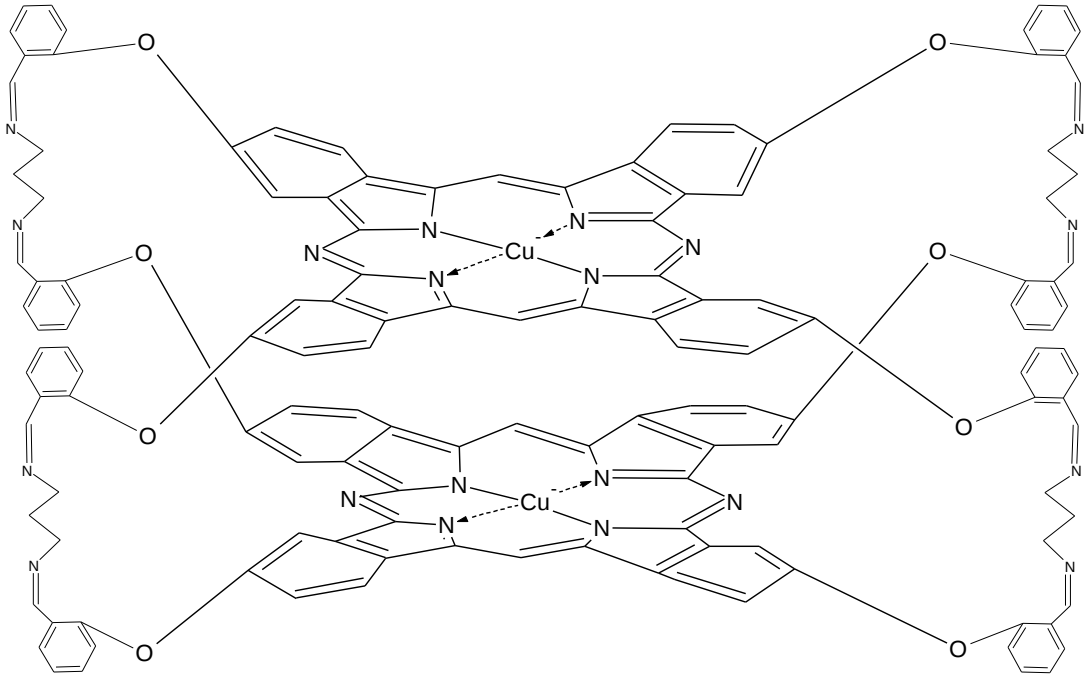
Tablo 4.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dikobalt(II) bileşiminin UV spektrum sonuçları

	Dalgaboyu(nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	673	0,188	3,84
Agregasyon	611	0,113	3,62
B bandı	326	1,231	4,65

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

4.3. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) (3) Karakterizasyonu

Sentezlenen bu bileşik için başlangıç maddesi olarak 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,1-fenilenoksi]} diftalonitril ve bakır asetat kullanılmıştır.



Şekil 4.7. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) (3) Karakterizasyonu

Formül: C₁₃₆H₉₄Cu₂N₂₀O₈

Molekül Ağırlığı: 2263,43g/mol

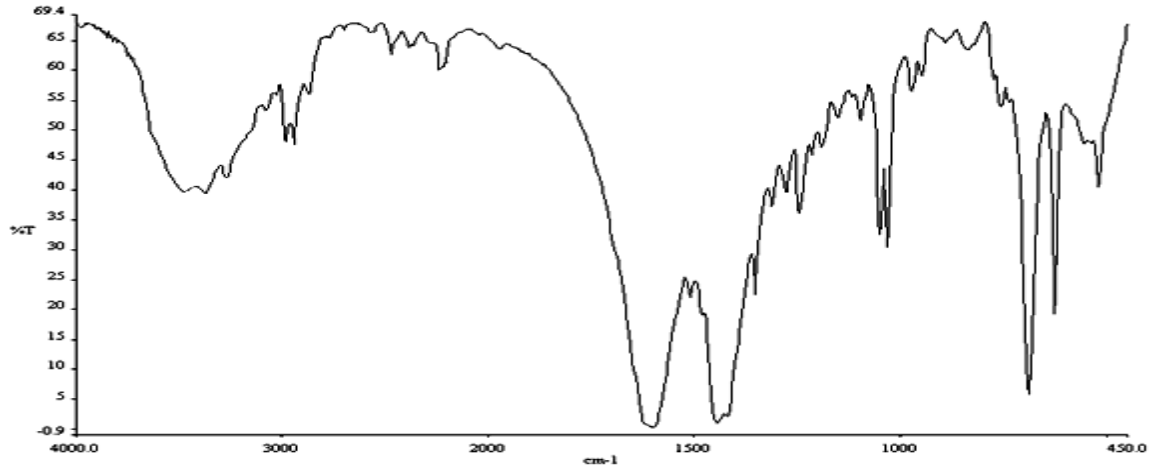
Renk: Açık Yeşil

Verim: 0.21 gr, %15

Erime noktası: 300⁰ C'nin üstü

Çözünürlük: DMSO, DMF

a) IR Spektrumu



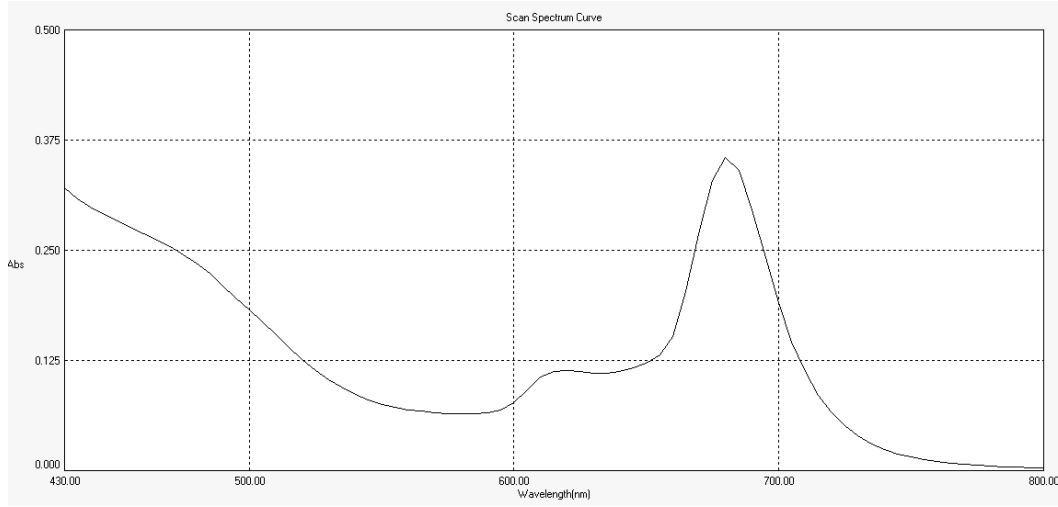
Şekil 4.8. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) 3 bileşiğinin IR spektrumu

3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) 3 bileşiğinin IR spektrumu sonuçları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2915	Alifatik –CH gerilme piki
1604	Aromatik –C=C gerilme piki
1597	C=N gerilme piki
1233	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1096	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
749	Ar-CH eğilme piki

b) UV Spektrumu



Şekil 4.9. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) 3 bileşiğinin UV spektrumu

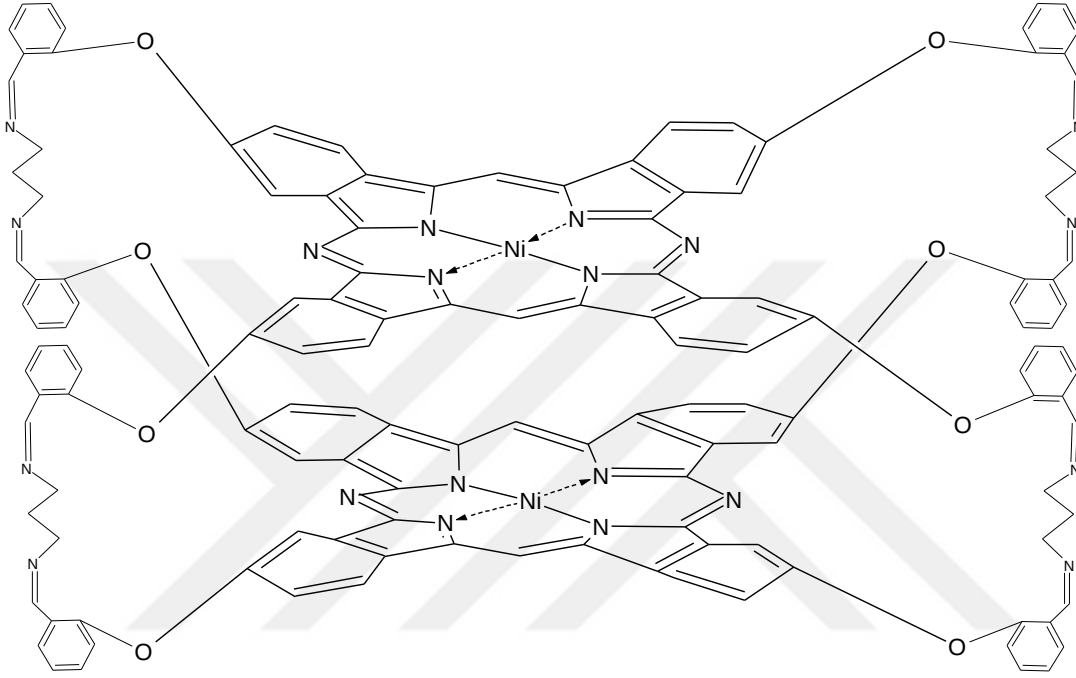
3 bileşiği için DMF'de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 685 nm'de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 317 nm'de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 620 nm'de omuz görülmektedir.

Tablo 4.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dibakır(II) 3 bileşiğinin UV spektrumu sonuçları

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	$\log \epsilon$
Q Bandı	686	0,944	5,27
Agregasyon	621	0,420	4,49
B Bandı	318	1,820	5,56

4.4. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin dinikel(II) (4) Karakterizasyonu

Bu bileşğin sentezi, 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]} diftalonitril ve nikel asetat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin dinikel(II)

Formül: $C_{136}H_{94}N_{20}Ni_2O_8$

Molekül Ağırlığı: 2253,7 g/mol

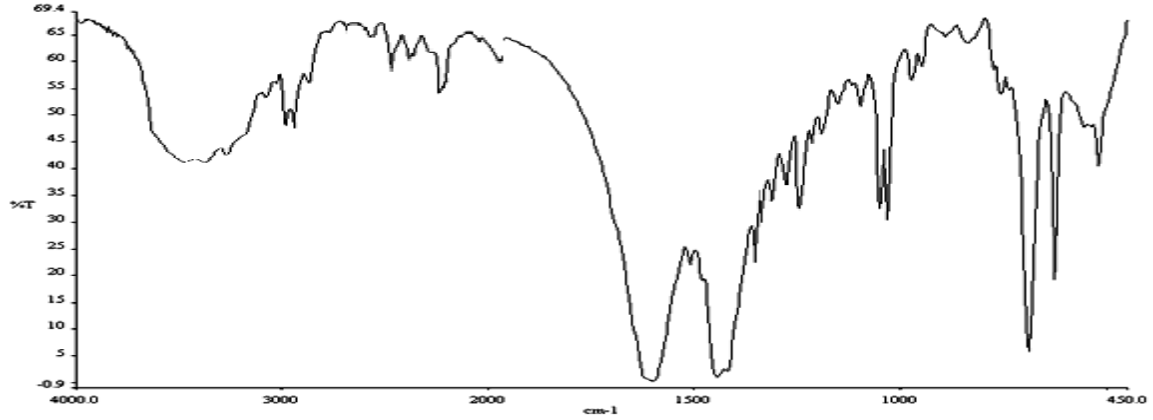
Renk: Koyu Yeşil

Verim: 0.23 gr , %43

Erime noktası: 300⁰ C'nin üstü

Çözünürlük: DMSO, DMF

a) IR Spektrumu



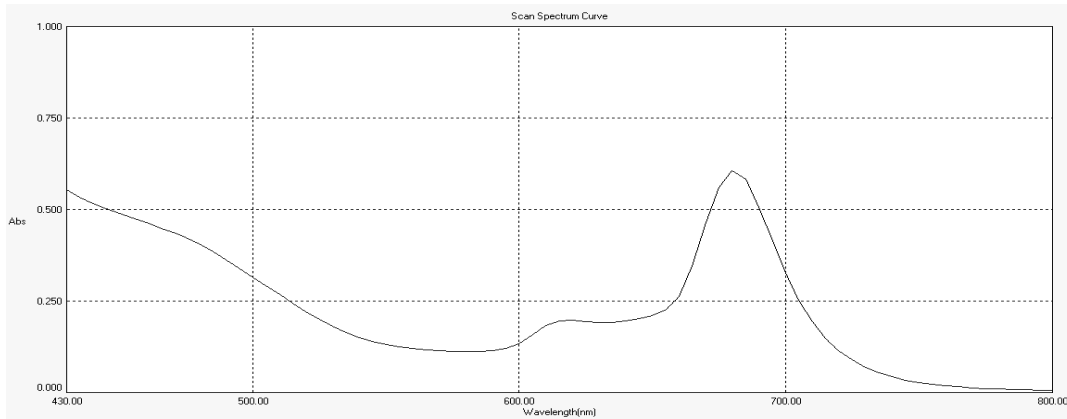
Şekil 4.11. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin dinikel(II) **4** bileşiğinin IR spektrumu

4 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.6. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin dinikel(II) **4** IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1597	C=N gerilme piki
1589	Aromatik –C=C gerilme piki
1255	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1090	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
748	Ar-CH eğilme piki

b) UV Spektrumu



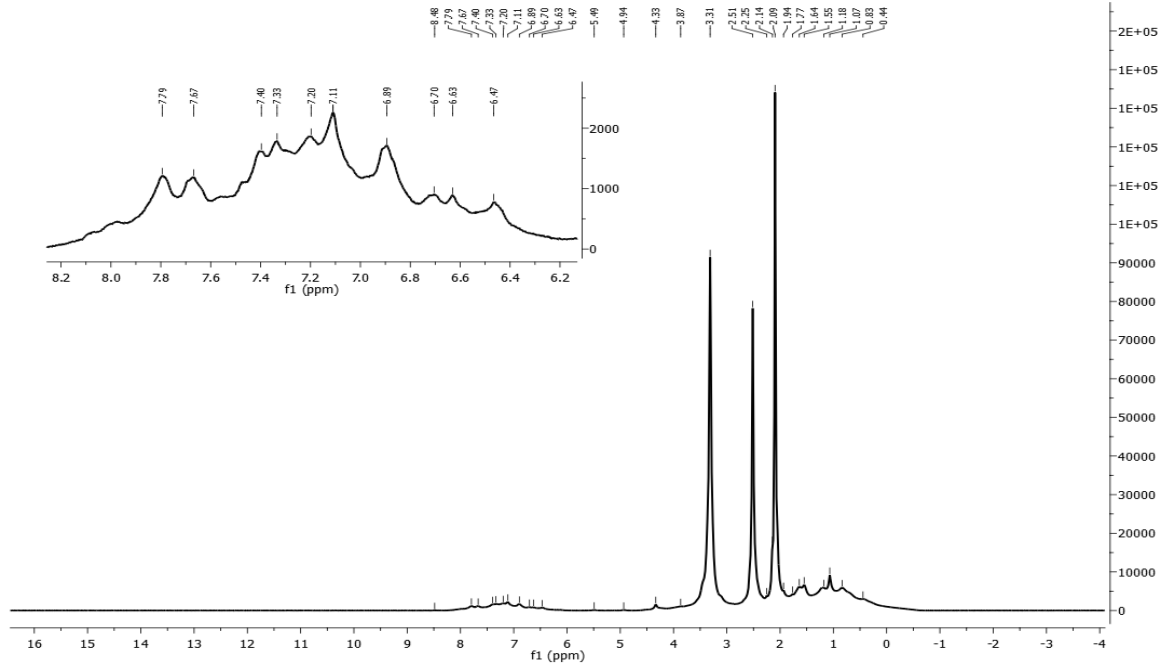
Şekil 4.12. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin dinikel(II) **4** bileşiğinin UV spektrumu

4 bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 680 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 300 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm’de omuz görülmektedir.

Tablo 4.7. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) 4 bileşiğinin UV spektrumu sonuçları

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	log ϵ
Q Bandı	681	0,242	3,88
Agregasyon	611	0,053	3,22
B Bandı	301	1,650	4,71

c) NMR Spektrumu

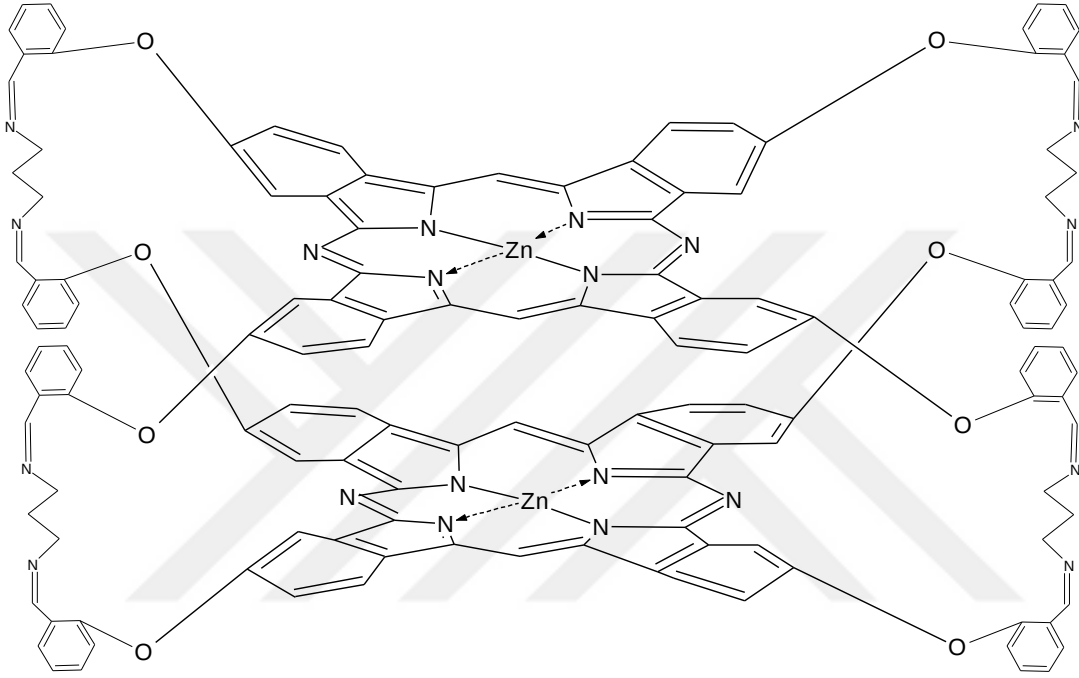


Şekil 4.13. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) 4 bileşiğinin NMR spektrumu

Sentezlenen, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E) metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin dinikel(II) 4 bileşiğinin DMSO- d_6 ile alınan 1H -NMR spektrumu incelendiğinde; 7.78 ppm ile 6.46 ppm arası aromatik bölgedir.

4.5. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin diçinko(II) (5) Karakterizasyonu

Bu bileşğin sentezi, 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]} diftalonitril ve çinko asetat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyenin diçinko(II) 5 bileşiği

Formül: C₁₃₆H₉₄N₂₀O₈Zn₂

Molekül Ağırlığı: 2267,14g/mol

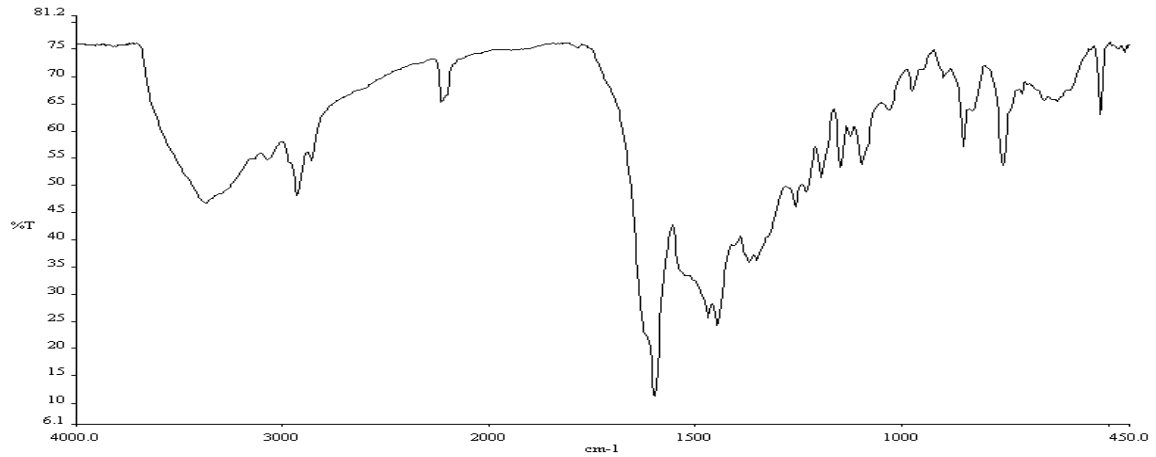
Renk: Koyu Yeşil

Verim: 0.16 gr , %27

Erime noktası: 300⁰ C'nin üstü

Çözünürlük: DMSO, DMF

a) IR Spektrumu



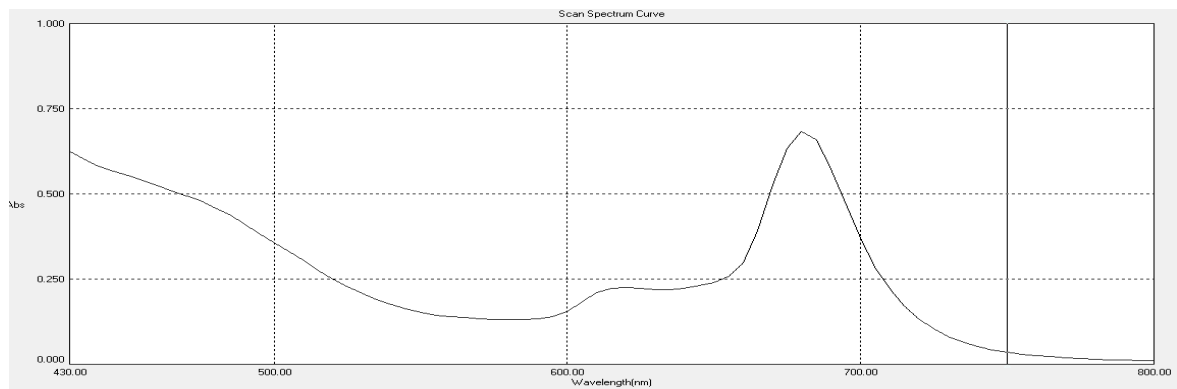
Şekil 4.15. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) 5 bileşiğinin IR spektrumu

5 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.8. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) 5 bileşiğinin IR spektrum sonuçları

Dalga Boyu (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
1608 cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C gerilme piki
1597 cm ⁻¹ 'de	C=N gerilme piki
1248 cm ⁻¹ 'de	Ar-OAr asimetrik gerilme piki
1045 cm ⁻¹ 'de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
748 cm ⁻¹ 'de	Ar-CH eğilme piki

b) UV Spektrumu



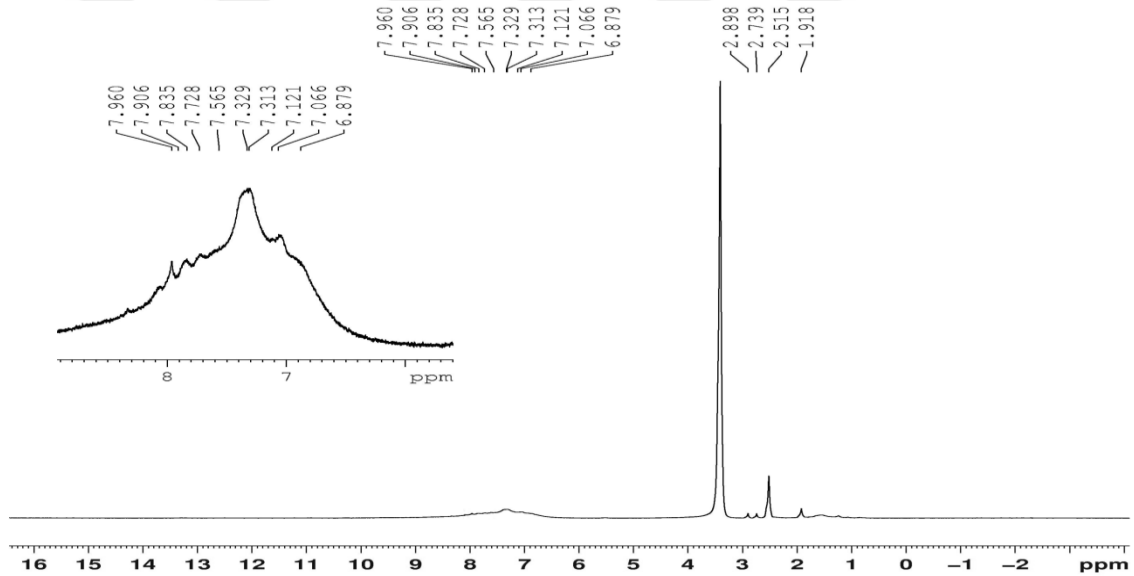
Şekil 4.16. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2,fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) 5 bileşiğinin UV spektrumu

5 bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 685 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 350 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 615 nm’de omuz görülmektedir.

Tablo 4.9. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) 5 bileşiğinin UV spektrumu sonuçları

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	log ϵ
Q Bandı	686	0,666	5,21
Agregasyon	616	0,172	4,62
B Bandı	351	1,161	5,45

c) NMR Spektrumu



Şekil 4.17. 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) 5 bileşiğinin NMR spektrumu

Sentezlenen, 2',10',16',24'-tetrakis[4,4'-{propan-1,3diilbis[nitrilo(E)metiliden]}-2, fenilenoksi] diftalosiyanin diçinko(II) 5 bileşiğinin DMSO- d_6 ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 8.28-6.91 ppm arasındaki multiplet pikler yapıdaki aromatik protonlara aittir. Başlangıç maddesi ile karşılaştırıldığında aromatik proton sinyallerinin yüksek alana doğru kayma gösterdiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR

- 1- N,N Bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve 4-nitroftalonitrilden çıkılarak sentezlenen 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]} diftalonitril bileşiği ayrı ayrı metal tuzları Co(II)asetat, Cu(II)asetat, Ni(II)asetat ve Zn(II)asetat ile katı faz ısıtma yöntemi kullanılarak top tipi homodinükleer $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}$, ve $\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Zn}^{\text{II}}$ top tipi ftalosiyoninler sentezlendi.
- 2- Sentezlenen bileşiklere çözünürlük testi yapıldı (Ek 1) ve bu bileşikler çözünürlük farkından yararlanılarak saflaştırıldı.
- 3- Sentezlenen bileşiklerin **1,2,3,4 ve 5** verimleri sırasıyla; %33, %23, %15, %43 ve %27 olarak hesaplandı.
- 4- Başlangıç molekülü 4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]} diftalonitril **1** bileşiğinin erime noktası 260 °C iken ftalosiyoninlerin erime noktaları 360°C' nin üstüne çıktığı görüldü.
- 5- İnfrared spektroskopisiyle moleküllerdeki karakteristik titreşim bandları tespit edildi. KBr tabletle alınan IR spektrumlarında beklenen değişiklik diftalonitril **1** bileşiğinde 2220 cm^{-1} 'deki karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin ftalosiyoninlerde **2,3,4 ve 5**'de kaybolmasıdır.
- 6- Sentezlenen top tipi metallo ftalosiyoninlerin DMF'de alınan UV/VIS spektrumlarında $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen Q bandları **2,3,4 ve 5** için sırasıyla 673, 686, 681 ve 686 nm'de gözlenirken hesaplanan $\log \epsilon$ değerleri 3.84, 5.27, 3.88 ve 5.21 Yine bu spektrumlarda $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelen B bandları ise **2,3,4 ve 5** bileşikleri için sırasıyla 326, 318, 301 ve 351 nm de görüldü ve bu bandlar için hesaplanan $\log \epsilon$ değerleri 4.65, 5.56, 4.71 ve 5.45 bulundu. Ayrıca spektrumlarda 600 nm civarında agregasyona ait omuzlar da görülmektedir.
- 7- Sentezlenen bileşiklerin DMSO- d_6 ile alınan ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde; yapılarıdaki aromatik proton sinyalleri düşük alanda ve geniş multipler şeklinde görülmektedir.
 Co_2Pc_2 **2** ve Cu_2Pc_2 **3**'ün paramanyetik yapısı nedeniyle ^1H -NMR spektrumu alınamadı.

KAYNAKLAR

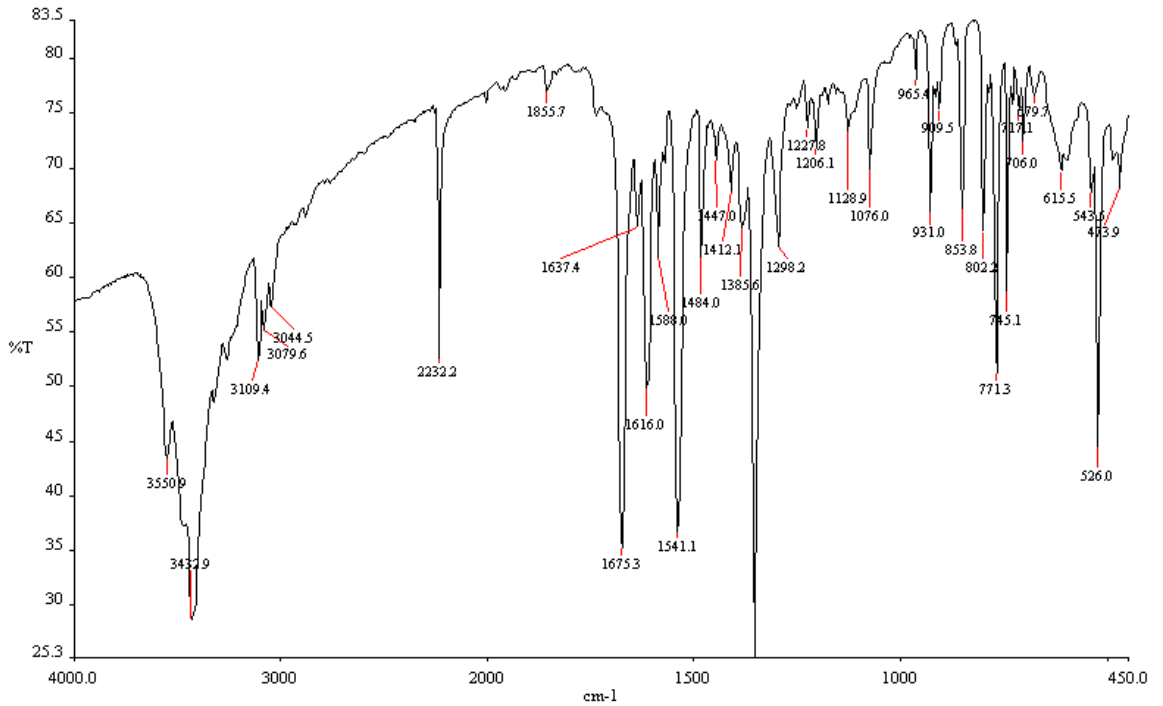
- [1] Gregory P., 2000, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 432
- [2] Linstead R.P., Lowe A.R., 1934, *J. Chem. Soc.*, 1031
- [3] Linstead R.P., 1934, *J. Chem. Soc.*, 1016.
- [4] Lever A.B.P., 1965, *Adv. Inorg. Radiochem*, **7**.
- [5] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., 1996, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.4, New York.
- [6] Robertson J. M., 1935, *J. Chem. Soc.*, 615.
- [7] Kalz W., Homborg H., Küppers H., Kennedy B. J. ve Murray M.S., 1984, *Naturforsch., Teil B*, **39**, 1478.
- [8] Cook, M.J., 1993. *Spectroscopy of New Materials*, vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R. E., John Wiley & Sons., England.
- [9] Kuder J. E., 1998, *Journal of Imaging Science*, **32**, 51.
- [10] Leznoff C.C. ve Lever A.B.P., 1993. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, vol.2, New York.
- [11] Kulaç, D., 2006. ‘4-Nitrokatekol’den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentez ve Özelliklerinin Tayini’, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [12] Yılmaz N., 2011. “İki Katlı Ftalosiyenin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.
- [13] Lewandowska K., Wrobel D., Biadasz A., Swietlik R., 2008, “Nanolayers of selected porphyrin and phthalocyanine dyes on solid substrates studied by electronic absorption and IR reflection-absorption spectroscopy”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **200**, 225–231
- [14] Kantar, C., 2009. “Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyenin Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- [15] Lever, A. B. P., 1965, *Adv. Inorg. Radiochem*, **7** – 27.
- [16] Chiti G., Municchi M., Paschetta V., Nistri D., Roncucci G., 2004, “Determination of tetracationic zinc(II) phthalocyanine derivative RLP068 in rabbit serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography B*, **809** 167–174.
- [17] Seven, Ö., 2007. Fotokatalizör Olarak Kullanılabilecek Bir grup Ftalosiyenin Türevinin Sentezlenmesi ve Fotokatalitik İşlemlerde Kullanılmaları, Doktora Tezi, *E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- [18] Sarıççek, B., 2013. Fenoksi Sübstitüe Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [19] Dalbul, N., 2012. Yeni Tip Metalli Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [20] Avcı, A., 2015. 5,6-Diaminourasil Sübstitüe Metalli Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

EKLER

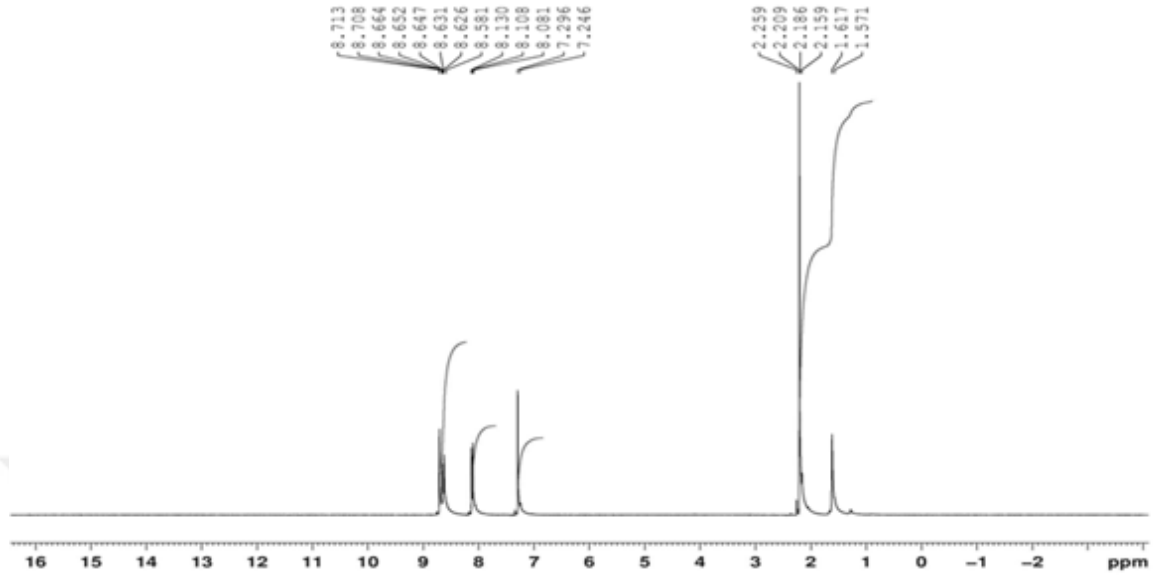
EK 1 : Sentezlenen maddelerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri

ÇÖZÜCÜLER	4,4'-{propan-1,3-diilbis[nitrilo(E)metiliden-2,-fenilenoksi]}diit alonitril (1)		CoPc (2)		CuPc (3)		NiPc (4)		ZnPc (5)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Metil Alkol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etil Alkol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hekzan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kloroform	-	-	-	+	-	+	-	+	-	+
Aseton	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Asetik Asit	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+
DMF	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+
THF	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-

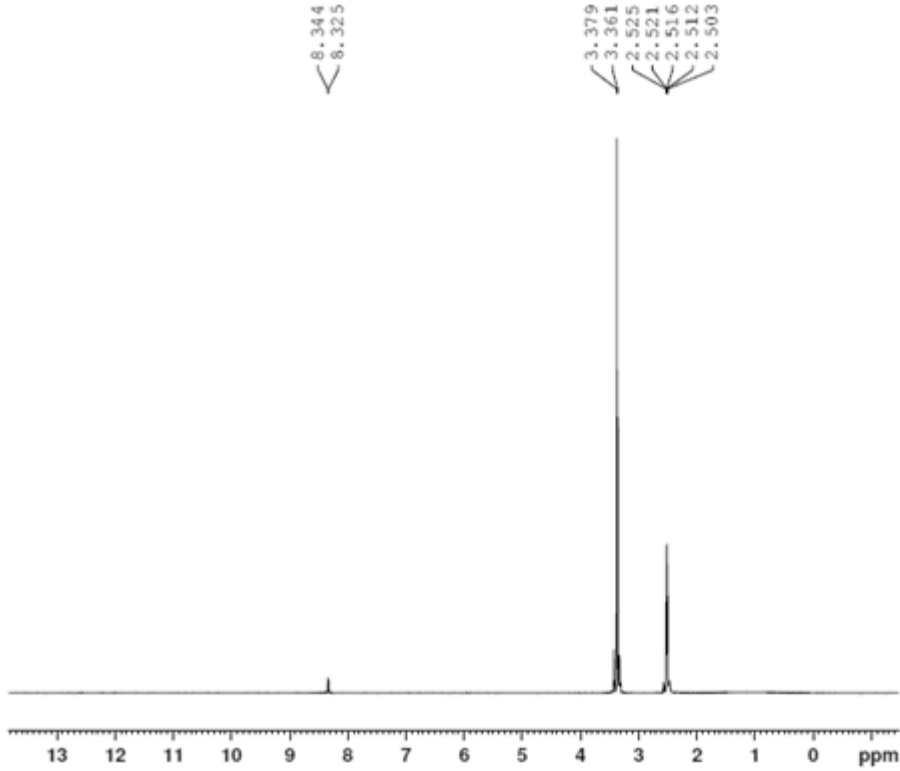
EK 2.1. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu



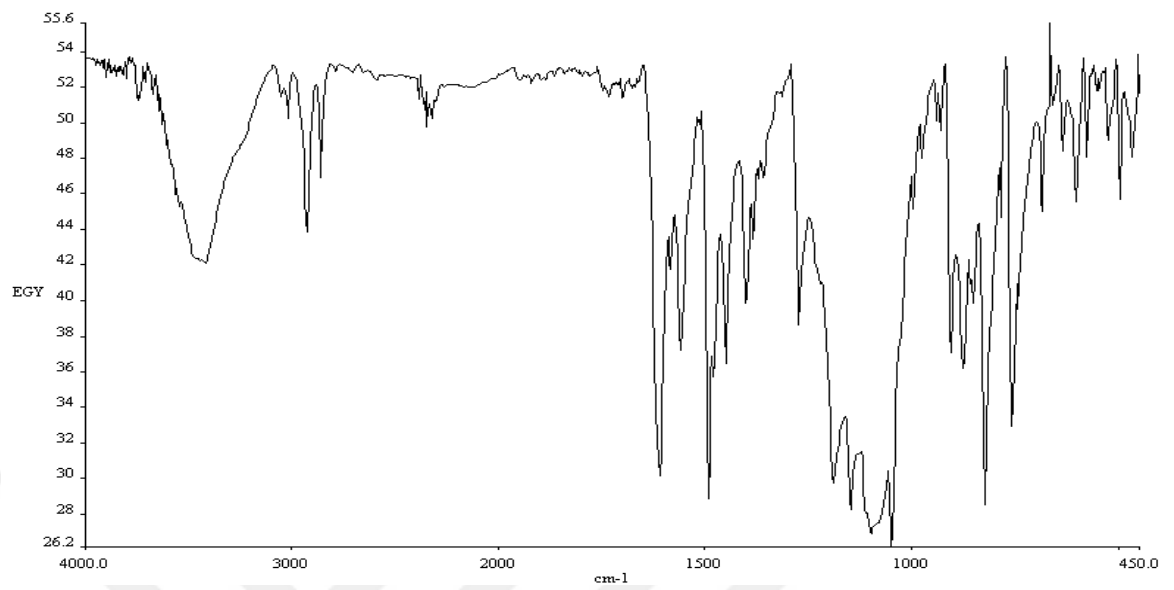
EK 2.2.: 4-nitroftalonitril bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



EK 2.3. : ^1H -NMR spektrumu almada kullanılan DMSO-d_6 çözücüsünün ^1H -NMR spektrumu



EK 2.4.: N,N'-Bis(salicylidene)-1,3-propanediamine bileşığının IR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Elazığ'da doğdum. İlköğretim ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2007 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne girerek 2011 yılında lisans eğitimimi bitirdim. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimime başladım.

Merve EVLİYAOĞLU