

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENOKSİ SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Bakiye SARIÇİÇEK
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ayşegül YAZICI

2013

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENOKSİ SÜBSTİTÜE YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bakiye SARIÇİÇEK

(101117115)

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Anorganik kimya

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28.01.2013

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.02.2013

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşegül YAZICI
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mehmet KAYA
Prof. Dr. Mehmet ERDEM

ELAZIĞ-2013

ÖNSÖZ

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

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

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımını, sabrını esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayan, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocam, tez yöneticim, Sayın Doç. Dr. Ayşegül YAZICI'ya;

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

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

Çalışmalarım boyunca yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen laboratuvardaki arkadaşlarım Engin Öz'e, Nida DALBUL'a, Ayşe AVCI'ya teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bu güne gelmemde çok büyük emek sarf eden, tez çalışmam süresince büyük özveri gösteren annem ve babam; Zuhal-Mehmet SARIÇİÇEK, kardeşlerim Kübra-İkra SARIÇİÇEK'e ve kuzenim Gülçin GÖKÇEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Bakiye SARIÇİÇEK

Elazığ- 2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XI
EKLER LİSTESİ.....	XII
KISALTMALAR.....	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Ftalosiyanın Keşfi.....	4
2.2. Ftalosiyanın Adlandırılması	5
2.3. Ftalosiyanın Sentezi	7
2.3.1. Süstitüe Olmamış Ftalosiyanın Sentezi	7
2.3.1.1. Süstitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi	7
2.3.1.2. Süstitüe Olmamış Metalli Ftalosiyanın Sentezi (MPc)	7
2.3.2. Süstitüeli Ftalosiyanın Sentezi	8
2.3.2.1. o-Siyanobenzamid Bileşiğinden Ftalosiyanın Sentezi.....	8
2.3.2.2. Ftalonitril Bileşiğinden Ftalosiyanın Sentezi	8
2.3.2.3. 1,3-Diiminoizindolin Bileşiğinden Ftalosiyanın Sentezi.....	9
2.3.2.4. Ftalimid Bileşiğinden Ftalosiyanın Sentezi	9
2.3.2.5. Ftalikanhidrit Bileşiğinden Ftalosiyanın Sentezi.....	10
2.3.2.6. Ftalikasit Bileşiğinden Ftalosiyanın Sentezi.....	10
2.4. Ftalosiyanın Genel Özellikleri	11
2.5. Ftalosiyanın Fiziksel Özellikleri	11
2.6. Ftalosiyanın Kimyasal Özellikleri.....	12
2.7. Ftalosiyanın Agregasyon Özellikleri.....	13
2.8. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri.....	14
2.8.1. Ftalosiyanın Infrared Spektroskopisi	14
2.8.2. Ftalosiyanın Ultraviyole Spektroskopisi	14
2.8.3. Ftalosiyanın Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi.....	15

2.8.4.	Ftalosiyeninlerin Kütle Spektroskopisi	16
2.9.	Ftalosiyenleri Saflaştırma Yöntemleri	16
2.10.	Literatürde Ftalosiyenler İle Yapılan Çalışmalar	17
3.	MATERYAL VE METOT.....	19
3.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	19
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.3.	Analiz Yöntemleri	20
3.4.	Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler	20
3.4.1.	2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril (3) Sentezi.....	20
3.4.2.	2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril (4) Sentezi.....	21
3.4.3.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) (5) Sentezi.....	22
3.4.4.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) (6) Sentezi.....	23
3.4.5.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin]diçinko(II) (7) Sentezi	24
3.4.6.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin]dikobalt(II) (8) Sentezi.....	25
3.4.7.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) (9) Sentezi	26
3.4.8.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) (10) Sentezi.....	27
4.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	28
4.1.	2,2'-{benzene-1,2diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril Karakterizasyonu	29
4.2.	2,2'-{benzene-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril Karakterizasyonu	33
4.3.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) Karakterizasyonu	37
4.4	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) Karakterizasyonu	42

4.5.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo(E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin]diçinko(II) Bileşğinin Karakterizasyonu.....	46
4.6.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) Bileşğinin Karakterizasyonu	51
4.7.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) Karakterizasyonu	55
4.8.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) Karakterizasyonu	60
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	65
	KAYNAKLAR.....	67
	EKLER	72
	ÖZGEÇMİŞ	78

ÖZET

Yeni mono sübstitüe ftalonitril türevi 2,2'-{benzene-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]} fenol fenoksi ftalonitril **(3)** ve 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril **(4)** K_2CO_3 varlığında ve kuru DMF' de N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin ve 4-nitro ftalonitrilin nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu ile hazırlandı. Metalli ftalosiyeninler Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) **(5)**, Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) **(6)** dinitril türevi **3'** ün $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ veya $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ tuzları ile DMF' li ortamda reaksiyonundan hazırlandı. Yeni top tipi metalli bis ftalosiyeninler 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) **(7)**, 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo(E)metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin]di kobalt(II) **(8)**, 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo (E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin]lutesyum(III) **(9)**, 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum (III) **(10)** argon atmosferinde aşırı $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, $Lu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, $La(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ ile **4** ısıtılarak hazırlandı.

Yeni sentezlenmiş bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis, 1H -NMR spektroskopileri ve MALDI-TOFF mass spektrometrisi ile karakterize edildi ve doğrulandı.

Anahtar Kelimeler : Ftalosiyenin, Kobalt, Çinko, Lutesyum, Lantan

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL PHENOXY SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES

A new mono substituted phthalonitrile derivative 2,2'-{benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)metylylidene]}fenoksi phthalonitrile (**3**) ve 2,2'-{benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)metylylidene]}bisfenoksi diphtalonitrile (**4**) was prepared by a nucleophilic displacement reaction of 4-nitrophthalonitrile with N,N'-Bis(salicylidene)-1,2phenylenediamine in dry DMF in the presence of K_2CO_3 . The metallophthalocyanines Tetrakis-[2,2'-{benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)metylylidene]}fenol fenoksi phthalocyaninato zinc(II) (**5**), Tetrakis-[2,2'-{benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)metylylidene]}fenol fenoksi phthalocyaninato cobalt(II) (**6**) were prepared by the reaction of a dinitrile derivative **3** with $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ in DMF. The new ball-type metallo bisphthalocyanines 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)metylylidene]}bisfenoksi phthalocyaninato]di zinc(II) (**7**), 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzene-1,2-diylbis [nitrilo(E)metylylidene]}bisfenoksi phthalocyaninato]dicobalt(II) (**8**), 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzene-1,2-diylbis [nitrilo(E)metylylidene]}bisfenoksi phthalocyaninato]lutetium(III) (**9**) and 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzene-1,2-diylbis [nitrilo(E)metylylidene]}bisfenoksi phthalocyaninato] lanthanum(III) (**10**) were prepared by heating **4** with excess $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, $Lu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, $La(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ in a argon atmosphere in a tube.

The structures of the newly synthesized compounds have been confirmed and characterized by IR, UV/Vis and 1H -NMR spectroscopies and MALDI-TOFF mass spectrometry.

Key Works : Phthalocyanine, Cobalt, Zinc, Lutetium, Lantan

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. (a) porfirin, (b) ftalosiyanin, (c) tetrabenzoporfirin, (d) porfirazin bileşiği	1
Şekil 2.1. o-siyano benzamid sentezi	4
Şekil 2.2. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi	5
Şekil 2.3. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi.....	6
Şekil 2.4. o-siyanobenzamidden ftalosiyanin Sentezi	8
Şekil 2.5. Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi	8
Şekil 2.6. 1,3-Diiminoizindolinden ftalosiyanin eldesi	9
Şekil 2.7. Ftalimidden ftalosiyanin eldesi	10
Şekil 2.8. Ftalikanhidritden ftalosiyanin eldesi	10
Şekil 2.9. Ftalikasitten ftalosiyanin eldesi.....	11
Şekil 2.10. (a) Agregasyona uğramamış ve(b)Agregasyona uğramış ftalosiyaninlerin şekli	13
Şekil 2.11. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin 1-kloronaftalende alınan UV-Vis spektrumları a) Metalli ftalosiyanin b) Metalsiz ftalosiyanin.....	15
Şekil 4.1. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril IR spektrumu	29
Şekil 4.2. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metililiden]}fenoksi ftalonitril ¹ H-NMR spektrumu	30
Şekil 4.3. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril ¹ H-NMR spektrumu ve D ₂ O değişimi.....	31
Şekil 4.4. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril kütle spektrumu	32
Şekil 4.5. 2,2'-{benzene-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]} bisfenoksi diftalonitril IR spektrumu	34
Şekil 4.6. 2,2'-{benzene-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril ¹ H-NMR spektrumu	35
Şekil 4.7. 2,2'-{benzene-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril kütle spektrumu	36
Şekil 4.8. Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2 -diilbis[nitrilo (E)metililiden]}] fenol fenoksi ftalosiyanin çinko(II) IR spektrumu	38

Şekil 4.9.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.10.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) UV spektrumu.....	40
Şekil 4.11.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II)Kütle spektrumu	41
Şekil 4.12.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) IR spektrumu	43
Şekil 4.13.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II)UV spektrumu	44
Şekil 4.14.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II)kütle spektrumu	45
Şekil 4.15.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E)metililiden]} bisfenoksi f talosiyenin] diçinko(II) IR spektrumu	47
Şekil 4.16.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko (II) bileşğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.17.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) UV spektrumu.....	49
Şekil 4.18.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) kütle spektrumu	50
Şekil 4.19.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) IR spektrumu	52
Şekil 4.20.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) UV spektrumu	53
Şekil 4.21.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) kütle spektrumu	54
Şekil 4.22.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) IR spektrumu	56
Şekil 4.23.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.24.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) UV spektrumu.....	58

Şekil 4.25.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) kütle spektrumu	59
Şekil 4.26.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) IR spektrumu	61
Şekil 4.27.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) ¹ H-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.28.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) UV spektrumu	63
Şekil 4.29.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) kütle spektrumu	64

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1.	2,2'-{benzene-1,2-diilbis [nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril IR spektrum sonuçları.....	30
Tablo 4.2.	2,2'-{benzene-1,2-diilbis [nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril IR spektrum sonuçları.....	34
Tablo 4.3.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}] fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) IR spektrum sonuçları.....	38
Tablo 4.4.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri	40
Tablo 4.5.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) IR spektrum sonuçları.....	43
Tablo 4.6.	Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri	44
Tablo 4.7.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) bileşiğinin IR spektrum sonuçları.....	47
Tablo 4.8.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri	49
Tablo 4.9.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) bileşiğinin IR spektrum sonuçları.....	52
Tablo 4.10.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri	53
Tablo 4.11.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) bileşiğinin IR spektrum sonuçları.....	56
Tablo 4.12.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfnoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) bileşiğinin UV spektrum değerleri	58
Tablo 4.13.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) bileşiğinin IR spektrum sonuçları.....	61
Tablo 4.14.	2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) bileşiğinin UV spektrum değerleri ...	63

EKLER LİSTESİ

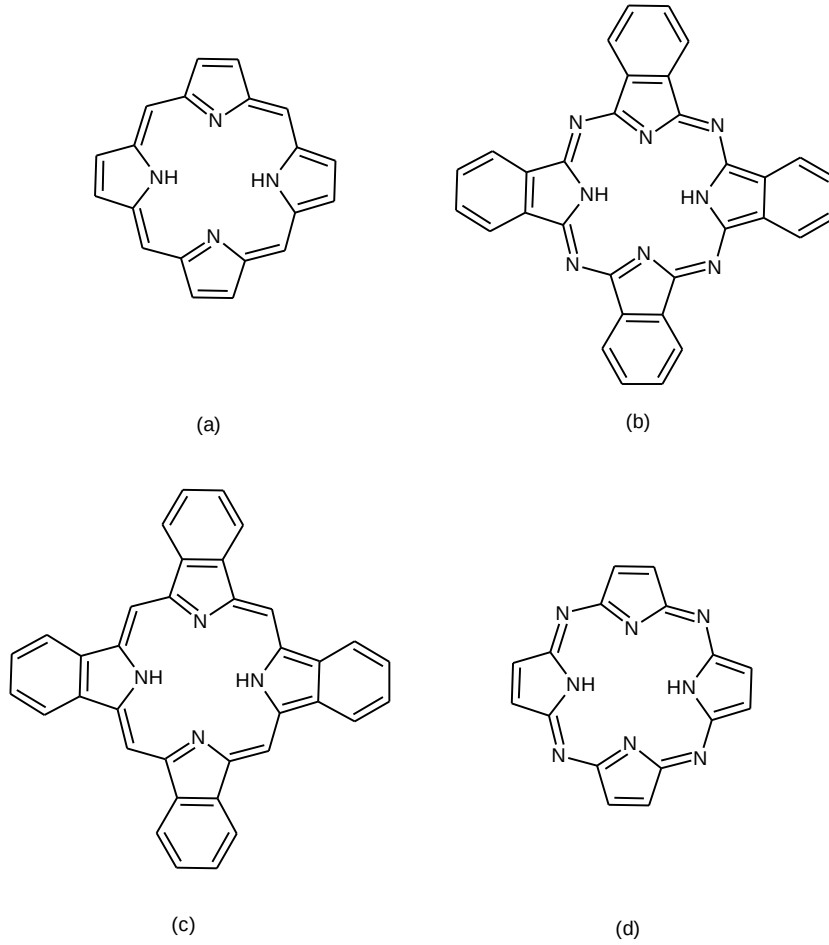
	Sayfa No
EK A.1. Sentezlenen maddelerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri.....	72
Ek B.1. N,N'-Bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine bileşiğinin IR spektrumu.....	73
Ek B.2. N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	74
Ek C.1. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu.....	75
Ek C.2. 4-nitroftalonitril bileşiğinin 1H-NMR spektrumu	76
Ek D.1. ¹ H-NMR spektrumu almada kullanılan CDCl ₃ çözücüsünün ¹ H-NMR spektrumu	77

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
CoPc	: Kobalt Ftalosiyanin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DCM	: Diklor metan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IR	: Kızılötesi (Infrared)
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
LaPc₂	: Lantanyum Ftalosiyanin
LuPc₂	: Lutesyum Ftalosiyanin
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyanin (Metallo Phthalocyanine)
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon (Nonperipheral substitution)
p	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral substitution)
Pc	: Ftalosiyanin (Phthalocyanine)
t	: Tetra
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin

1.GİRİŞ

Son yıllarda porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzo porfirinler ve porfirazinler gibi tetrapirel türevleri hem temel bilim, hem de uygulamalı çalışmalarda çok çalışılan konulardan birini oluşturmaktadır[1]. Olağanüstü kimyasal ve termal kararlılıklarından dolayı ftalosiyeninler uzun yıllardır araştırmacıların ilgisini çekmiş ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir [2].



Şekil 1.1. (a) porfirin, (b) ftalosiyenin, (c) tetrabenzoporfirin, (d) porfirazin bileşiği

Anorganik kimyanın kapsam ve içeriğinin zenginleşmesine koordinasyon kimyasının önemli bir katkısı olmuştur. Koordinasyon kimyası Alfred Werner'in çalışması ile günümüze kadar anorganik kimyanın önemli bir parçası olmuş ve çok sayıda malzemenin elde edilmesine ve kullanılmasına sebep olmuştur. Anorganik Kimyanın en hızlı gelişen bilim dalı olan koordinasyon kimyası; koordinasyon bileşikleri veya kompleksler diye tanımlanan bileşiklerle ilgilenir. Koordinasyon kimyasında ki bir bileşik,

bir ligandın metallerle kompleks yapmasıyla oluşabilir. Bu ligandlar basit gruplar olabildiği gibi makrosiklik gruplar da olabilir. Makrosiklik gruplar içeren komplekslerin diğer tip ligant içerenlere göre çok farklı özellikler gösterdiği yapılan çalışmalarla doğrulanmıştır [3].

Ligandlar belli bir geometride metal iyonuna elektron çifti verirler. Bu durumda ligand bir Lewis bazı, metal iyonunda bir Lewis asidi gibi davranır. Ligand tek bir donör atom içeriyorsa bu tür ligandlara tek dişli, iki donör atom içeriyorsa iki dişli, çok sayıda donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligandlar denir. Bir metal iyonu ile çok dişli ligand arasındaki bağlanma sonunda bir veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül şelat bileşiğidir. Genel olarak bütün şelatlar beşli veya altılı halkalar meydana getirirler. Kompleksin sağlamlığı koordinasyon sayısı ve halka sayısı arttıkça artar [4].

Ftalosiyanin terimi bilinmeden ilk olarak Braun ve Tcherniac tarafından orto-siyano benzamidin hazırlanmasında çözünür olmayan oldukça renkli yan ürün olarak elde edilirken daha sonra De Diesbach ve Von der Weid, ortodibromo benzen ile bakır siyanürün piridinde reflaks ettikleri sırada, elde etmek istedikleri renksiz dinitril yerine, oldukça kararlı koyu mavi maddeyi elde etmişlerdir [1]. Daha sonra Hintsight tesadüfen bulunan ilk yan ürünü metallsiz ftalosiyanin, ikinci yan ürünü Cu(II) ftalosiyanin olarak adlandırmıştır [5].

Ftalosiyaninlerin yapısı ilk keşfinden ancak 27 yıl sonra aydınlatılabilmektedir. Çok iyi mavi ve yeşil renklere sahip olmalarıyla dikkat çeken ftalosiyanin bileşikleri uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır. O dönemlerde ftalosiyaninlerin çözünürlükleri az olduğundan kullanım alanları da sınırlı olmuştur. Değişik substitüe grupların bağlanarak çözünürlük problemi aşılmaya çalışılmış ve buna bağlı olarak kullanım alanları genişlemiştir. Bu amaç için çok sayıda farklı substitüe grup içeren ftalosiyanin türevi sentezlenmiştir [6].

Linstead'in ftalosiyaninler üzerine yaptığı çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapıları doğrulanmıştır[4]. X-ışını veya elektron mikroskop gibi metotlarla bu makrosiklik sistemlerin düzlemselliği tespit edilmiştir. 1930 ile 1950 yılları arasında ftalosiyaninlerin polimorfizm, magnetik ve katalitik özellikleri, yükseltgenme ve indirgenme, iletkenlik özellikleri ve fotokimyası araştırılmıştır [6].

Ftalosiyaninlerle yapılan çalışmaların en önemli amaçlarından biri çeşitli solventlerde çözünürlüklerini arttırmaktır [7]. Periferik pozisyonlardaki hacimli grupların substitüsyonu ftalosiyaninlerin organik solventlerdeki çözünürlüklerini arttırmıştır.

Bundan dolayı tetra ve oktasubstitüe ftalosiyeninler çok yoğun bir şekilde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasubstitüe ftalosiyeninler oktasubstitüelere göre daha yüksek çözünürlük gösterirler [4].

Ftalosiyeninler için en önemli iki değişken, merkezdeki metal iyonu ve ftalosiyeninlerin periferel sübstitüentleridir. Bu iki değişken bir araya getirildiğinde elde edilecek yeni ürünlerin çeşiti sonsuz olmaktadır. Ftalosiyeninlerin çeşitli sübstitüentlerle ve merkez metal iyonlarıyla olan birçok çeşidi yayınlanmıştır [8]. Ayrıca ftalosiyeninlerin periferel pozisyonlarındaki çeşitli sübstitüentleri ve periyodik cetveldeki birçok metal ile istenen özelliklerde ftalosiyeninler sentezlenebilmektedir [9,10].

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyeninler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, kanserin fotodinamik terapisi ve diğer tıbbi uygulamalar, lazer boyaları, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunamaz yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik hücre elemanlarında gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır [5].

Top-tipi ftalosiyenin örneği ilk defa Thomilova grubu tarafından 2002’de yayınlanmış yeni tip ftalosiyeninlerdir [11,12]. Bu yeni bileşiklerde yüz yüze iki ftalosiyenin molekülü her bir molekülün benzen halkasının periferel pozisyonlarına bağlı dört köprü sübstitüsyonu ile bir birine bağlanmışlardır. Top tipi ftalosiyeninlerde seçilecek olan köprü maddelerinin yapısıda önem taşımaktadır. Bu maddelerin gerek sterik, gerekse fonksiyonel gruplar yönünden uygun olması gerekmektedir [13].

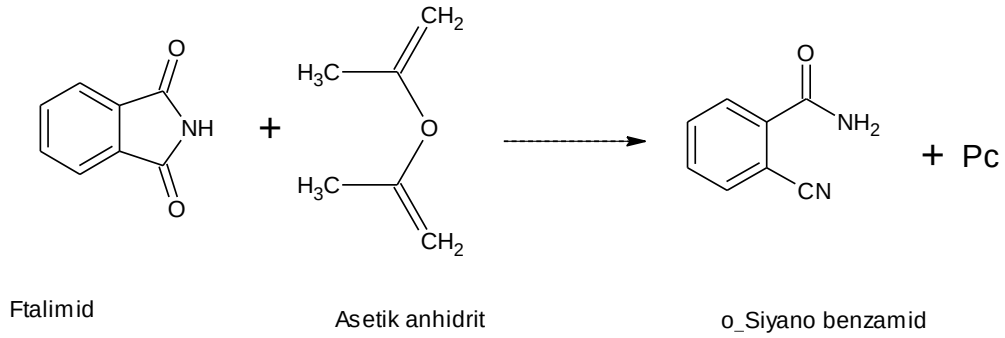
Çalışmamızın başlangıç maddesi olan özellikle N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin bileşiği schiff bazı türevi olup biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi

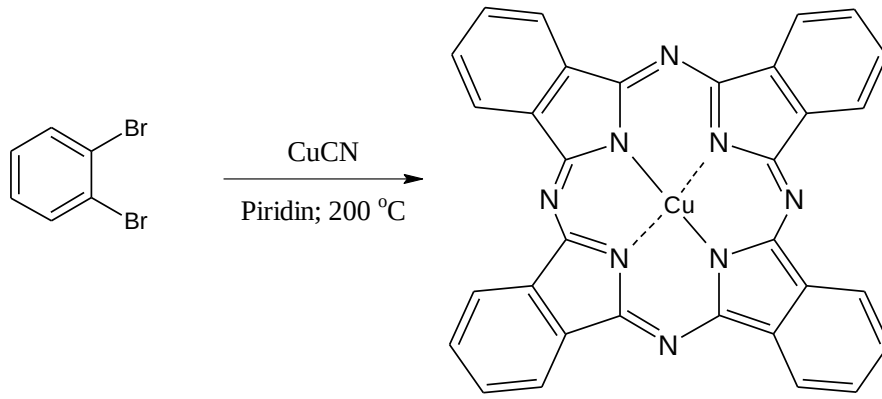
Ftalosiyaninler (Pc), 18 π -elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler. Tetrabenzotetra azaporfirinler olarak da adlandırılan ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunanca'daki mineral yağı anlamındaki *naphtha* ve koyu mavi anlamındaki *cyanine* kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır [14].

Zengin koordinasyon kimyası, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla ilgi çeken ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında mavi-yeşil renkli bir yan ürün olarak rastlantı sonucu bulunmuştur (Şekil 2.1) [7].



Şekil 2.1. o-siyano benzamid sentezi

1927 yılında ise Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak benzenin nitrillerini yapmaya çalışırken % 23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir [15].



Şekil 2.2. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi

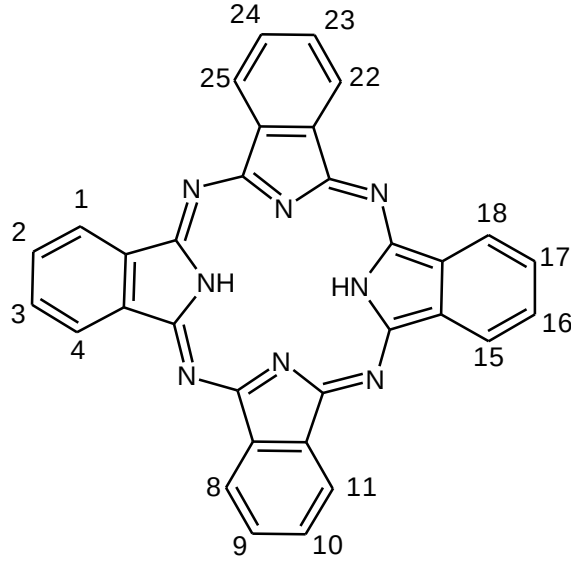
Reaksiyon kabında sızan mavi-yeşil madde Dandridge ve Dunsworth isimli ikili tarafından incelenmiş ve bu maddenin demir içeren bir yan ürün olduğu, kararlı ve çözünür olmayan pigment tarafından bir potansiyele sahip olduğunu çalışmaları sonucu göstermiştir. Bu maddenin hazırlanması ve özelliklerini içeren bir patent 1929 yılında alınmıştır [16].

Ftalosiyanın (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [15]. Ftalosiyanın ilk sentezinden sonra metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin yapıları Robertson'un X- ışını kırınım analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır[18,19].

2.2. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması

Ftalosiyaninler, ilk olarak merkezdeki metal katyon, daha sonra organik iskeletteki mevcut süstitüentin adı ilave edilerek adlandırılmaktadır. Bu adlandırma sistemi ile birçok ftalosiyanın türevlerini adlandırmak mümkündür. IUPAC, adlandırmanın çok fazla uzatılmasını istememektedir [20].

Metallsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanın”, “dihidrojen ftalosiyanın” (H_2Pc) yada ftalosiyanın (Pc) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) katyon ftalosiyaninden önce yazılarak kısaltma yapılır [21].



Şekil 2.3. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

Ftalosiyanın halkası Şekil 2.3'deki gibi numaralandırma sistemi ile numaralandırılır. Bu makrosiklik sistemde dört benzen halkasına bağlanabilecek on altı yer vardır. 2,3,9,10,16, 17,23,24 karbon atomları periferel (dış, dışa ait) yerler diye adlandırılır. 1,4,8,11,15,18,22,25 karbon atomları ise non-periferel (periferel olmayan) yerler diye adlandırılır [20].

Makrosiklige bağlanmış olan substitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan substitüentlerin her ikisini de taşıyan okta(o)-substitüe ftalosiyanınlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla O_p ve O_{np} kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25- oktaheksilftalosiyanınato Nikel(II), $NiPc-onp-C_6$ olarak kısaltılırlar ve C_6 her biri altı karbon atomu içeren sekiz periferel olmayan alkil substitüentlerini gösterir (örneğin hekzil, $-C_6H_{13}$) [22].

Ftalosiyanınler yaygın olarak, ftalik asit, ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid, diiminoisindolin ve o-siyanobenzamid gibi orto-dikarboksilik asit türevlerinden elde edilirler. Bu başlangıç maddelerinden istenilen modifikasyonda metalli ya da metalsiz ftalosiyanın bileşikleri elde edilebilir [23].

2.3. Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.3.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.3.1.1. Sübstitüe Olmamış Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi

Çok sayıda orto-disübstitüe benzen türevleri ftalosiyanin sentezinde başlangıç maddesi olarak tercih edilir. Ancak çoğu sentez çalışmasında, ftalonitril kullanılmaktadır. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) hazırlanması için birçok metod vardır. Metalsiz ftalosiyanin yöntemleri şöyle sıralanabilir:

Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoisoindolin oluşumu ve diiminoisoindolinin H_2Pc 'yi oluşturması.

Ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ile H_2Pc eldesi [5].

Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözünmüş lityum metali çözeltisi ile geri akış altında oluşan elektrovalent metaloftalosiyaninlerin komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici hidroklorik asit, su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile H_2Pc eldesi [6].

2.3.1.2. Sübstitüe Olmamış Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi (MPc)

Metalli ftalosiyanin, ftalonitril ya da diiminoisoindolin ile metal yönlendirme etkisi (template etki) gösteren metal iyonunun siklotetramerizasyon reaksiyonundan ve H_2Pc ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyonla, metal ilavesi veya uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirilmesiyle sentezlenebilir [24].

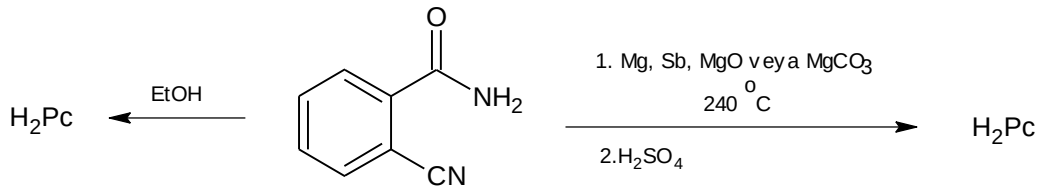
Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta yürümekte ve metalsiz ftalosiyaninlerin çoğunun organik çözücülerde çözünmemesi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir. Li_2Pc kompleksinin aseton ve etanolde çözünmesinden dolayı metalli ftalosiyanin sentezi için kullanılması daha yararlıdır [5].

2.3.2. Sübstitüeli Ftalosiyaninlerin Sentezi

2.3.2.1. o-Siyanobenzamid Bileşiğinden Ftalosiyanin Sentezi

Ftalosiyaninlerin ilk sentez yöntemidir. Etanol içinde o-siyanobenzamidin kaynatılmasıyla, düşük verimle elde edilmişlerdir.

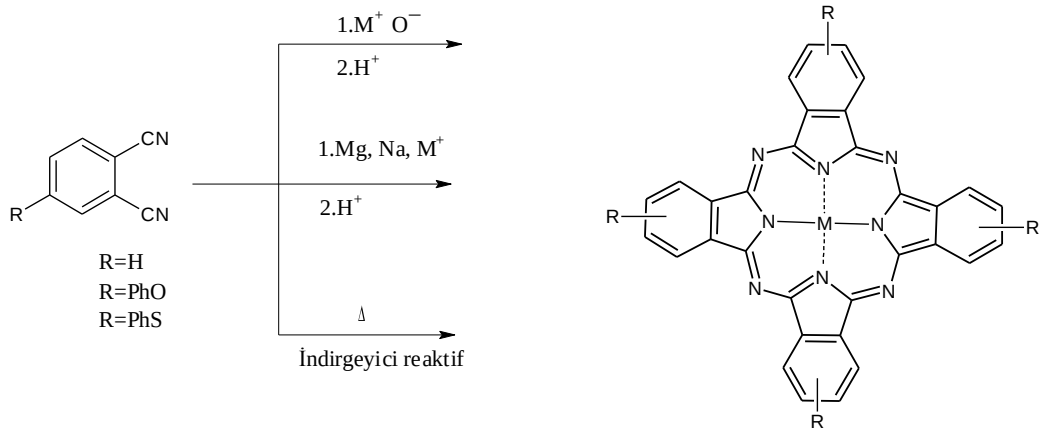
Daha sonraki yıllarda Linstead ve grubu yaptığı çalışmalarda o-siyanobenzamidi, magnezyum, antimon ya da magnezyum oksit veya magnezyum karbonat gibi magnezyum tuzları ile 230 °C üzerine ısıtılarak önce %40 verimle metalli ftalosiyanin, derişik H₂SO₄ ile muamele edilerek metallsiz ftalosiyanin elde etmişlerdir [5].



Şekil 2.4. o-siyanobenzamidden ftalosiyanin Sentezi

2.3.2.2. Ftalonitril Bileşiğinden Ftalosiyanin Sentezi

n-Pentanol veya diğer alkoller çözücü olarak kullanıldığında ftalonitril türevlerinin sodyum veya lityum n-peroksit ile 135-140°C’de muamele edilmesi sonucu disodyum ftalosiyanin sentezlenebilmektedir. Bu bileşiğin derişik H₂SO₄ ile muamelesi ile metallsiz ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir [25].

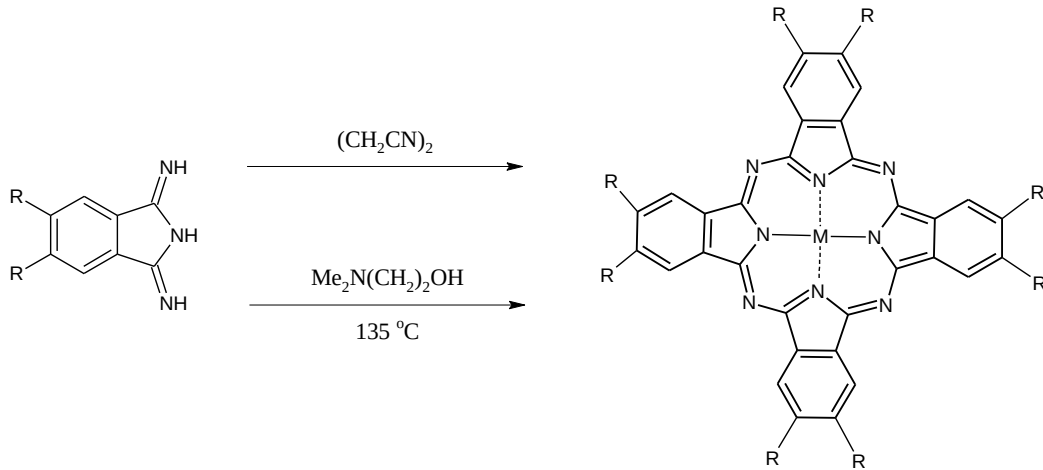


Şekil 2.5. Ftalonitrilden ftalosiyanin sentezi

Ayrıca sübstitüe ftalosiyeninlerin amonyak gazı altında 2-N,N'dimetilaminoetanol ile reaksiyonunda asit ilavesine gerek duyulmadan %90 verimle metalsiz ftalosiyenin elde edilmektedir [5].

2.3.2.3. 1,3-Diiminoizoindolin Bileşiğinden Ftalosiyenin Sentezi

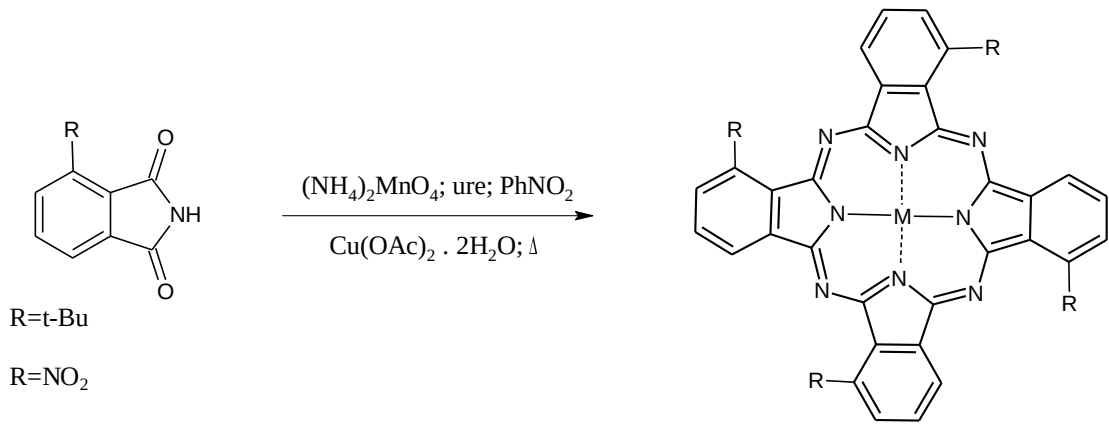
Ftalonitrilin, metanolde ki çözeltisinden sodyum metoksit varlığında sıcakta amonyak gazı geçirilerek 1,3-Diiminoizoindolin elde edilmektedir. 1,3-Diiminoizoindolin bileşiği sıcak formamid içinde NiCl_2 ile muamele edilerek %96 verimle metalli ftalosiyenin elde edilmiştir. Yine 1,3-Diiminoizoindolin kaynayan tetralin gibi hidrojen verici bir reaktifte ısıtıldığında %34 veya %45 verimle metalsiz ftalosiyenin elde edilmiştir. Daha sonra % 85 verimle 2-N,N-dimetilaminoetanol içinde reflax edilerek metalsiz ftalosiyenin sentezlenmiştir [7].



Şekil 2.6. 1,3-Diiminoizoindolinden ftalosiyenin eldesi

2.3.2.4. Ftalimid Bileşiğinden Ftalosiyenin Sentezi

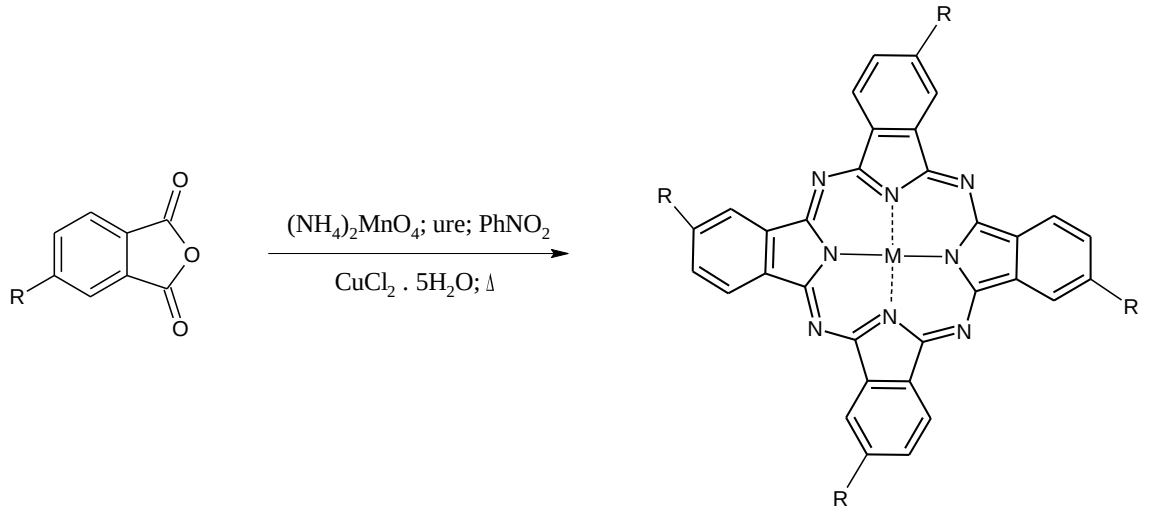
Oksijen içerdiğinden dolayı sentez sırasında yüksek sıcaklıklarda metal oksijen bağları oluşabilir. 3-t-but ftalimid veya 3-nitro ftalimidden yüksek sıcaklıkta metal tuzu, üre, katalizör olarak amonyum molibdat, nitrobenzende çözülmesi ile 1,8,15,22-tetra-t-but-ftalosiyaninato bakır(II) ve 1,8,15,22- tetranitroftalosiyaninato bakır (II) elde edilmiştir [26].



Şekil 2.7. Ftalimidden ftalosiyenin eldesi

2.3.2.5. Ftalikanhidrit Bileşiğinden Ftalosiyenin Sentezi

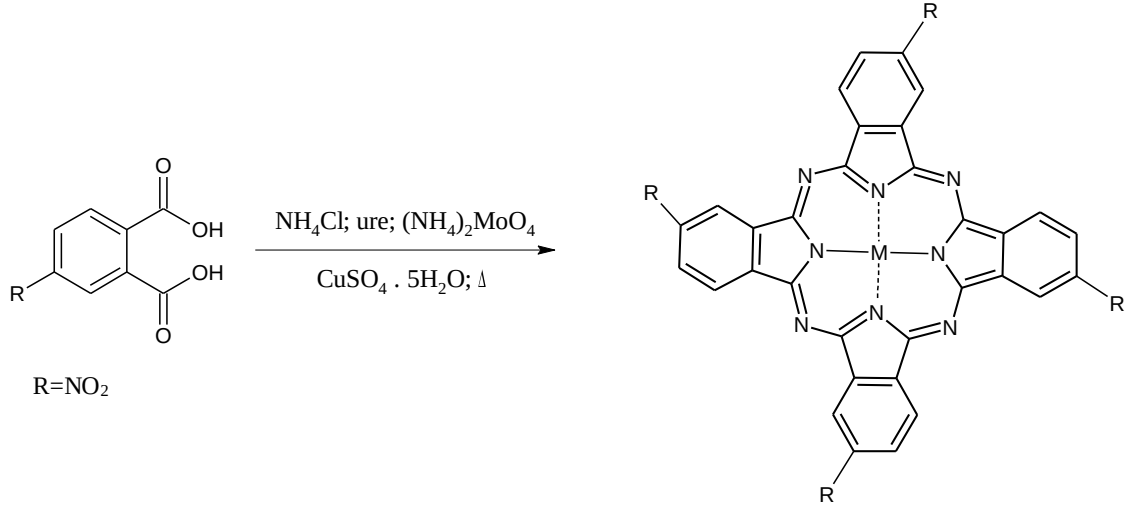
Trimelitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidrit 170-190°C’de CoCl₂, üre, katalizör olarak amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetrakarboksi ftalosiyaninato cobalt(II) veya 2,9,16,23-tetranitroftalosiyaninato kobalt(II) yüksek verimde elde edilmiştir [14].



Şekil 2.8. Ftalikanhidritden ftalosiyenin eldesi

2.3.2.6. Ftalikasit Bileşiğinden Ftalosiyenin Sentezi

4-Nitroftalikasidin, 185°C’de CuSO₄·5H₂O, üre, katalizör amonyum molibdat ile nitrobenzende çözülmesi ile 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanato bakır(II) elde edilmiştir [14].



Şekil 2.9. Ftalikasitten ftalosiyanin eldesi

2.4. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Ftalosiyaninler, doğada ve canlı yapılarında bulunan porfirinlerin sentetik türevleridir. Ftalosiyaninler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin üzerindeki belirli iki boyutlu π -elektron delokalizasyonu fiziksel özelliklerinin artmasına neden olur. Bu nedenle ftalosiyaninler, kimyasal ve termal olarak sağlam, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren bileşiklerdir. Makrosiklik halkadaki 18 π elektronlarından dolayı oluşan π sistemi UV’de 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur [28].

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biride yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları oluşturabilmeleridir. Molekölün etrafında 16 konumun hepsi süstitüsyona müsaittir [27].

Metal içeren ftalosiyaninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin eldesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyaninlere göre daha düşüktür [28].

2.5. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin çoğunda makrosiklik yapı düzlemseldir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıdadırlar. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların

koordinasyon sayısı dördtür. Su veya amonyak gibi ligandların bir veya iki tanesinin ilavesiyle 5 veya 6 koordinasyon sayılı kare piramidal veya oktahedral oluşur. Molekülün simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [30].

Ftalosiyaninler yüksek vakumda ve 500°C 'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900°C 'de dahil stabildirler. Bu yüzden ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur [32]. Ftalosiyaninler yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler [33].

2.6. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninlerin önemli özelliklerinden biri yapısındaki dört benzen halkası üzerinde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları verebilmeleridir. Ftalosiyanin halkası 16 atomu ve 18π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatikdir. Makrosiklik halkaya iki proton veya bir metal iyonunun bağlanmasıyla halka nötr hale getirilebilir [34].

Metal atomunun ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri üzerindeki önemi büyüktür. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygunsa molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı $1.35\text{ \AA}$ olan boşluk çapından büyük ya da küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır [35].

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki bölümde toplanabilir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler [34]. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Bazı türleri inert ortamda $400-500^{\circ}\text{C}$ 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 oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır [36].

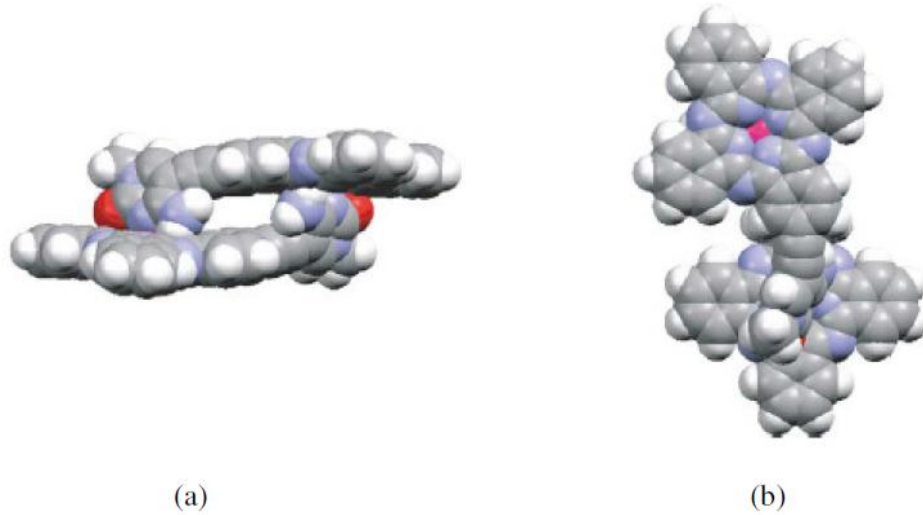
Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferel pozisyondaki substitue gruplar sayesinde, sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler. Bu tür bir sentez yöntemiyle elde edilen ftalosiyaninlerde ise izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferel pozisyonda herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş, suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [37].

2.7. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Ftalosiyaninler gibi büyük halkalı yapısı olan moleküllerde görülen, moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı iki veya daha fazla halkalı yapının üst üste istiflenerek yığın oluşturma durumu olan agregasyon terimi, ftalosiyaninlerin fotofiziksel ve fotokimyasal davranışlarını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Ftalosiyaninlerin agregasyonu durumunda elektronik intermoleküler özellikleri değiştirmektedir. Meydana gelen bu değişimler rengi, fotodinamik ve katalitik aktiviteyi etkiler [38].

Ftalosiyaninlerin agregasyon prosesi; elektronik spektroskopi kullanılarak araştırılmıştır. Agregasyon konsantrasyona, solventin yapısına, periferel süstitüente, merkez metal iyonuna ve sıcaklığa bağlıdır [39]. Ftalosiyaninlerin görünür bölgede şiddetli ve uzun dalga boyunda elektronik geçişler yapmaları gibi eşsiz özellikleri agregasyon çalışmalarında incelenmelerine yardımcı olmuştur. Genel olarak Pc agregasyonu, monomerik türlere karşılık gelen Q bandı bileşenlerinin yoğunluğunda bir azalışa yol açar. Aynı zamanda yeni, daha geniş ve maviye kaymış bir bandın yoğunluk olarak arttığı görülür.

Aşağıda agregasyona uğramış ve uğramamış bir ftalosiyanin bileşiğinin bilgisayar ile çizilmiş şekli verilmiştir [39].



Şekil 2.10. (a) Agregasyona uğramamış ve (b) Agregasyona uğramış ftalosiyaninlerin şekli

2.8. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

2.8.1. Ftalosiyeninlerin Infrared Spektroskopisi

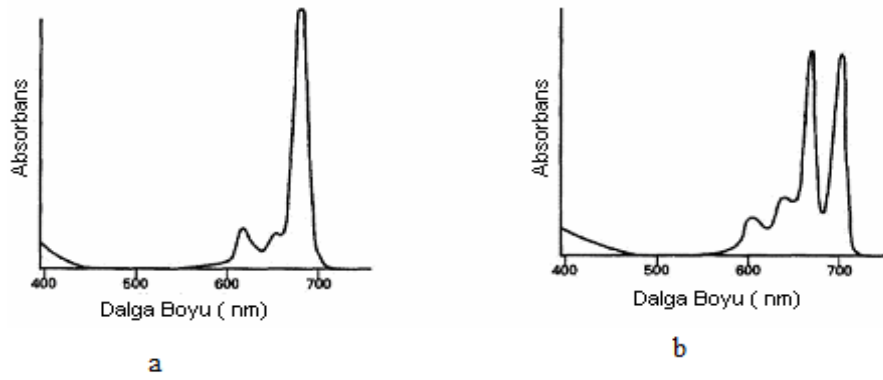
Ftalosiyeninlerin IR ve Far-IR spektrumlarında gözlenen band sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin çok büyük olması nedeniyle, tüm bandların karakterize edilmesi güçleşmektedir. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları arasındaki fark, ftalosiyenin iç kısmındaki 3280 cm^{-1} de görülen NH titreşiminden kaynaklanmaktadır [40].

Aromatik halkadan kaynaklanan karakteristik bantlardan C-H gerilme bandı 3030 cm^{-1} 'de, C-C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} civarında, düzlem dışı C-H eğilme bantları $750-790\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür. Metalli ftalosiyeninlerin kükürt içeren türevlerinde baskın olan bant aril C-S gerilme titreşim bandı olup $715-670\text{ cm}^{-1}$ arasında görülür [41].

2.8.2. Ftalosiyeninlerin Ultraviyole Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis spektrumda farklı absorpsiyon pikleri verirler. Bunlar $\pi \rightarrow \pi^*$ Q bandları $720-500\text{ nm}$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri B (soret) bandları, $420-320\text{ nm}$ 'dir.

Q bandları ftalosiyeninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalsiz ftalosiyeninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band veririrken, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli band verirler [20]. Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyeninler $670-720\text{ nm}$ aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar [15].



Şekil 2.11. Metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin 1-kloronaftalde alınan UV-Vis spektrumları a) Metalli ftalosiyanin b) Metalsiz ftalosiyanin

Bu geçişler çözücü cinsi, çözücü konsantrasyonu, süstitüentler, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir [22].

2.8.3. Ftalosiyaninlerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Çözünebilir ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alanda pik vermesidir [42].

Ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda, makrosiklik sisteminden dolayı geniş diamanyetik halka kayması gösterdiği bilinir. Ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda ortaya çıkar. İlave aksiyel bağlı ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma gösterir. Bu kayma makrosiklik protonlarının pozisyonlarına bağlıdır [43].

Düzlemsel ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektumu agregasyondan dolayı farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonları geniş kayma gösterir. Agregasyon, 1,4 pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenir [44].

2.8.4. Ftalosiyaninlerin Kütle Spektroskopisi

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

Makrohalkalı bileşiklerin metal komplekslerinin MALDİ-TOFF analizlerinde metal atomunun stabilizasyonu önemli bir sorun teşkil etmektedir. Çünkü metallerin stabilizasyonu analiz sırasında ani olarak değişerek, sabit moleküler iyon piklerinin elde edilmesine engel olabilmektedir. Bu yüzden kütle spektroskopisi çalışmalarında, metalin stabilizasyonunu korumak gerekmektedir [45].

2.9. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe grup içermeyen ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun çözünürlüğünün az olması kristallendirme ve kromatografik yöntemlerin kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Ftalosiyanin bileşiklerinde geleneksel saflaştırma yöntemlerinin kullanılabilirliği ise ftalosiyanin bileşiğinin kuvvetli asitlere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılığına bağlıdır [11].

Substitüe ftalosiyaninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- Derişik H_2SO_4 'de çözdükten ve süzdükten sonra, soğuk suda veya buzda yeniden çöktürme,
- Amino substitüe ftalosiyaninler derişik hidroklorik asit içinde çözünür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazda çöktürme,
- Alimüna üzerinden kolon kromatografisi ve çözücü buharlaştırılması veya yeniden kristallendirme,
- Normal, flaş ya da vakum metodlarını kullanarak silikagel üzerinden kolon kromatografisinden sonra çözücünün buharlaştırma ya da yeniden kristallendirme,
- Jel geçirgen kromatografisi (GPC),
- Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyaninleri elde etmek üzere çözünmeyen substitüe ftalosiyaninleri uygun çözücülerde yıkama,

- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen substitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve çözücünün buharlaşması ya da ekstrakte edilmiş substitüe ftalosiyanini yeniden kristallendirme,
- Süblimasyon yöntemleri,
- İnce Tabaka kromatografisi (TLC) ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

2.10. Literatürde Ftalosiyaninler İle Yapılan Çalışmalar

İsmail Değirmencioğlu ve arkadaşları, 4,4'-[(2E)-but-2-ene-1,4-diylbis(oxy)]bis(3-methoxybenzaldehyde), bileşiğinden yola çıkılarak metallsiz, Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) clamshell tipi ftalosiyanin sentezlemişlerdir. Bu kompleksleri elementel analiz, IR, NMR, MS-(ESI) yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Bileşikler, ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme gibi çeşitli yöntemlerle saflaştırılmıştır. X-ışını yöntemleri ile yapıları tayin edilmeye çalışılmıştır [46].

Hüseyin Karaca ve arkadaşları, (S)-pyrrolidin-2-yl-methanol bileşiğinden yola çıkarak L-prolinol birim olan ZnPc sentezlemişlerdir. ZnPc' ye uygun koşullarda HCl asit ilavesi ile iyonik ZnPc sentezlenmiştir. ¹H and ¹³C-NMR, MALDI-TOF MS, IR, UV-VİS ve Circular Dichroism (CD) yöntemleri ile karakterize edilmiştir [47].

Meryem Çamur ve arkadaşları 3-ferrocenyl-7-hydroxycoumarin bileşiğinden çıkarak 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(3-ferrocenyl-7-oxycoumarin)ftalosiyaninato Zn(II) ve Co(II) bileşikleri sentezlemişlerdir. Bu bileşikler elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, Kütle ve elektronik spektroskopisi yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri ayrıca sulu olmayan bir ortam içinde sıklık ve diferansiyel puls voltametri teknikleri ile incelenmiştir. Çinko metalli ftalosiyanin floresan özelliği ferrocenyl parçasının varlığı ile kuvvetle etkilenir [48].

Zekeriya Bıyıklıoğlu ve arkadaşları 6-hidroksikinolin bileşiğinden yola çıkarak tetra ve okta sübstitüeli çinko metalli ftalosiyaninler ve kuaternize türevlerini sentezlemişlerdir. Ftalosiyanin bileşiklerini kuaternize etmek; suda ki çözünürlüklerini, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini arttırmıştır. Non –iyonik kompleksler floresans özellik göstermiştir. İyonik kompleksler DMSO'da daha az floresans özellik göstermişlerdir [49].

Selçuk Altan ve arkadaşları Mono Zn(II), Co(II) ve top tipi Zn(II), Co(II) sentezlemişlerdir. Bileşikleri elemental analysis, UV–vis, IR, ^1H NMR, kütle spektrumları ile aydınlatmışlardır. Elektokimyasal özellikleri incelemişlerdir [50].

Altuğ Mert Sevim ve arkadaşları tiyoglikolik asit bileşiğinden yola çıkarak metalsiz ve metalli (Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)) ftalosiyanınler sentezlemişlerdir. Bileşikler elemental analiz, IR, UV-Vis, kütle, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR ile aydınlatmışlardır. Bütün bu yeni sentez edilmiş suda çözünür metallo-ftalosiyanın türevleri, katyonik pamuklu kumaşlar üzerinde ve bu yeni boyalı kumaşlardan yıkama ve suya dayanıklılık olaylarını incelemişlerdir [51].

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmanın amacı; kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı yüksek teknolojinin hemen her alanında kullanılan ftalosiyanınların yeni bir sınıfı olan top-tipi ftalosiyanınlar ve mono ftalosiyanınlar sentezleyerek yapılarını karakterize etmek ve bunların bazı özelliklerini incelemektir.

3.1.Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzemesi olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, huniler ve beherler, 100 ve 300°C' lik termometreler
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi
- Bruker Marka 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 ($Co(CH_3COO)_2$)
- Çinko(II)asetat ($Zn(CH_3COO)_2$)
- Lutesyum(III)asetat ($Lu(CH_3COO)_3$)
- Lantanyum(III)asetat ($La(CH_3COO)_3$)
- N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin
- Çözücü olarak; metil alkol, etil alkol, DBU, etilasetat, metilasetat, DMF, DMSO, hegzan, aseton, kloroform, 1-hegzanol kullanıldı.

3.3. Analiz Yöntemleri

Spektroskopik Ölçümler

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

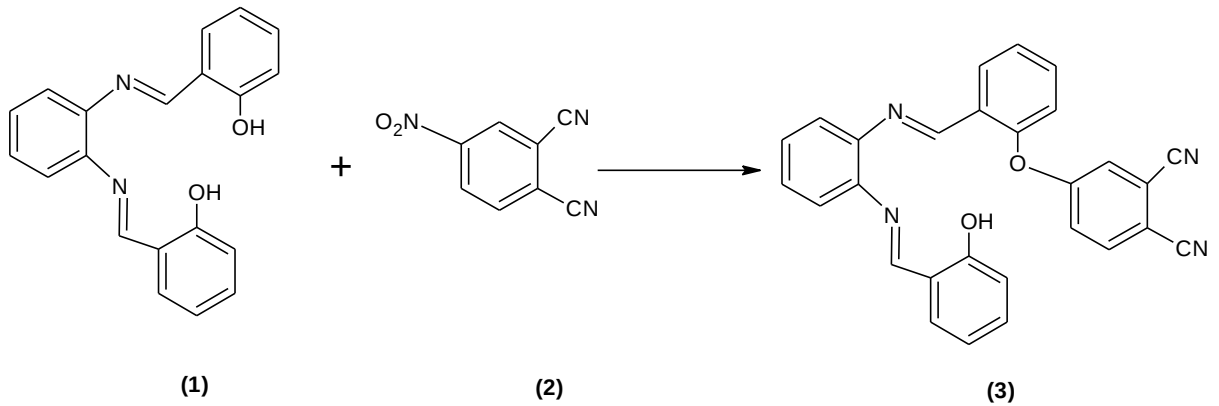
Ultraviyole spektrumları için PERKIN ELMER LS 55 Spektrometresi cihazı kullanıldı.

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

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

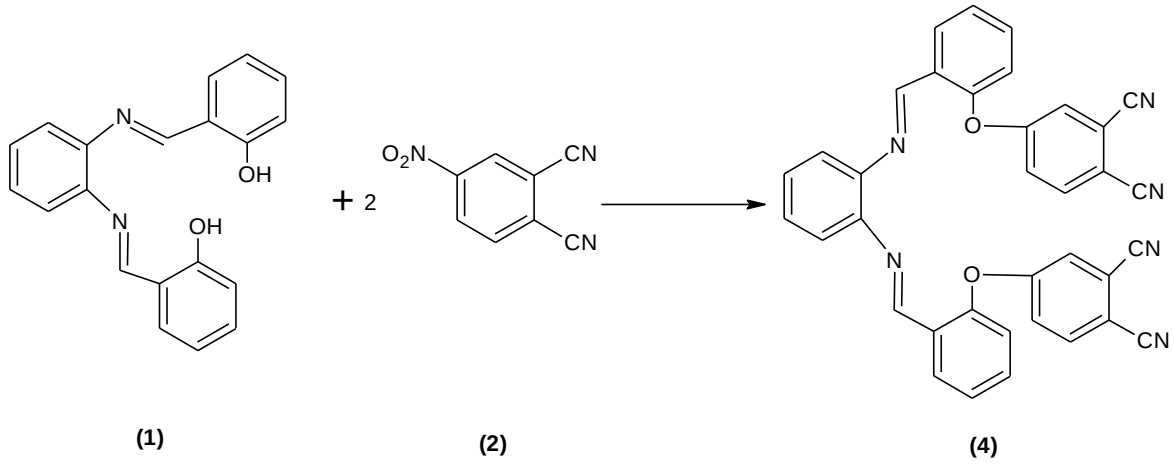
3.4. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

3.4.1. 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril (3) Sentezi



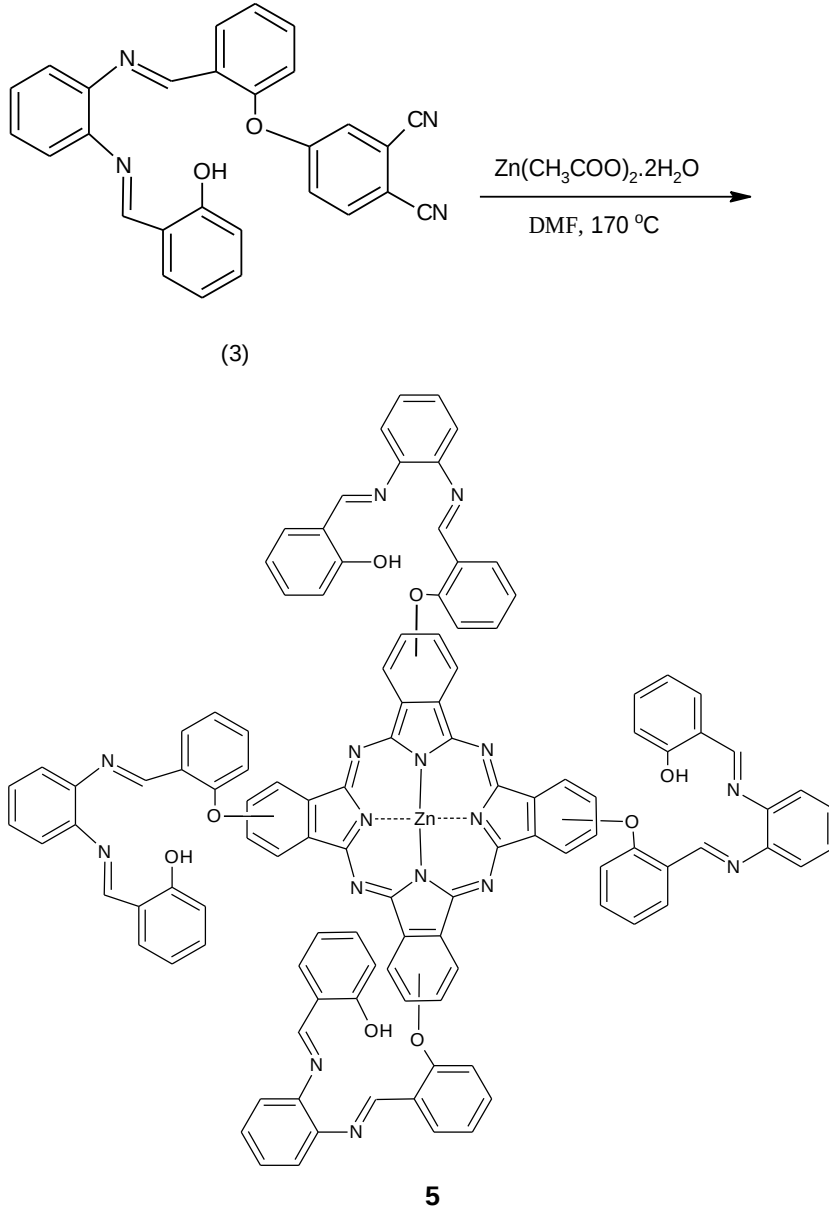
1.581gr (5 mmol) N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin (**1**) ve 0.865gr (5 mmol) 4-nitroftalonitril (**2**) ile iyice ezilerek taneleri küçültülüp ve çok iyi şekilde karıştırıldı. Argon gazı örtüsü altında 15ml kuru DMF içinde çözüldüler. Reaksiyon karışımı 70°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta geri akış ve argon gazı altında 24 saat sürdürüldü. 2.07 gr (15 mmol) K_2CO_3 aşama aşama katıldı. Oda sıcaklığına soğutma sonrası 150 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan kahverengi renkli ham ürün filtrelenip su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurutulan ham ürün kloroform ve aseton ile ayrı ayrı çözülüp hegzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Verim: 1.4 gr, % 63

3.4.2. 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril (4) Sentezi



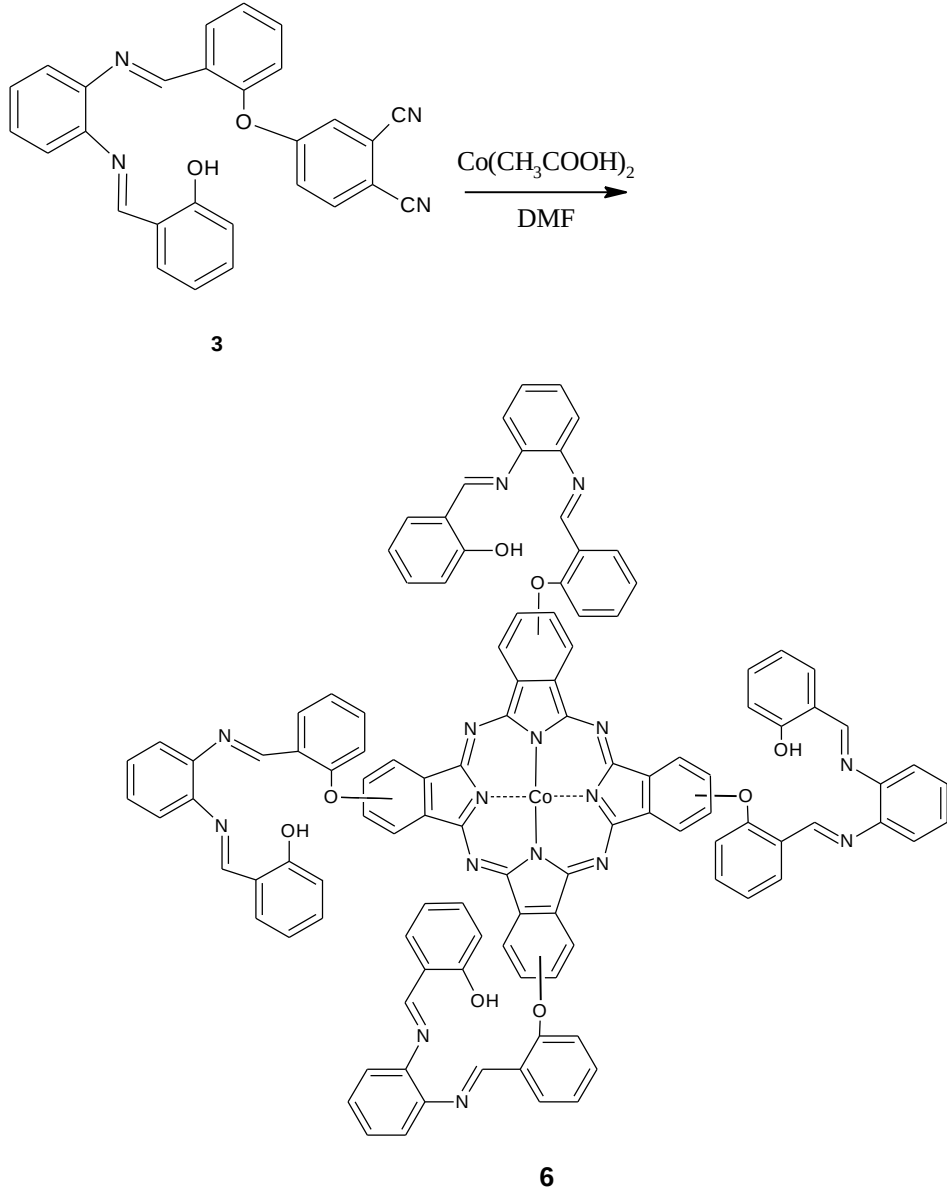
1.581 gr (5 mmol) N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin **(1)** ve 1.731 gr (10 mmol) 4-nitroftalonitril **(2)** ile iyice ezilerek taneleri küçültülüp ve çok iyi şekilde karıştırıldı. Argon gazı örtüsü altında 15ml kuru DMF içinde çözüldüler. Reaksiyon karışımı 70°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta geri akış ve argon gazı altında 24 saat sürdürüldü. 2.07 gr (15 mmol) K₂CO₃ aşama aşama katıldı. Oda sıcaklığına soğutma sonrası 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan kahverengi renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurutulan ham ürün kloroform ve aseton ile ayrı ayrı çözülüp hegzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Verim: 1.2 gr, % 42

3.4.3.Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalosiyanın çinko(II) (5) Sentezi



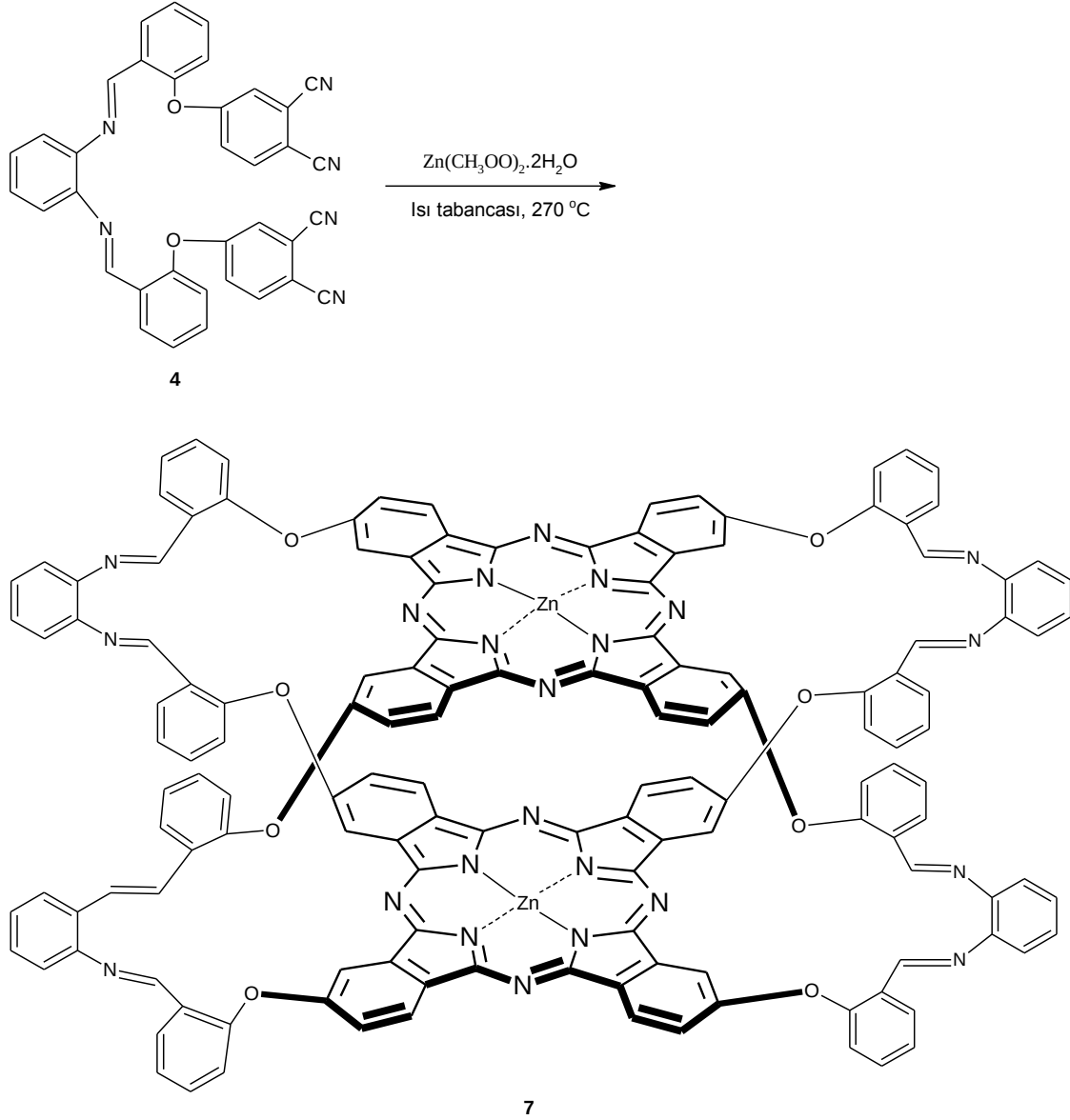
0.3 gr (0,678 mmol) 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]} fenol fenoksi ftalonitril bileşiği ve 0.031 gr (0,17 mmol) $Zn(CH_3COO)_2$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. Argon gazı örtüsü altında 5ml DMF içinde reflaks edildi. Reaksiyon 12 saat sürdürüldü. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.1 gr, % 32.

3.4.4.Tetrakis-[2,2'-'{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden}}]fenol fenoksi ftalosiyanın kobalt(II) (6) Sentezi



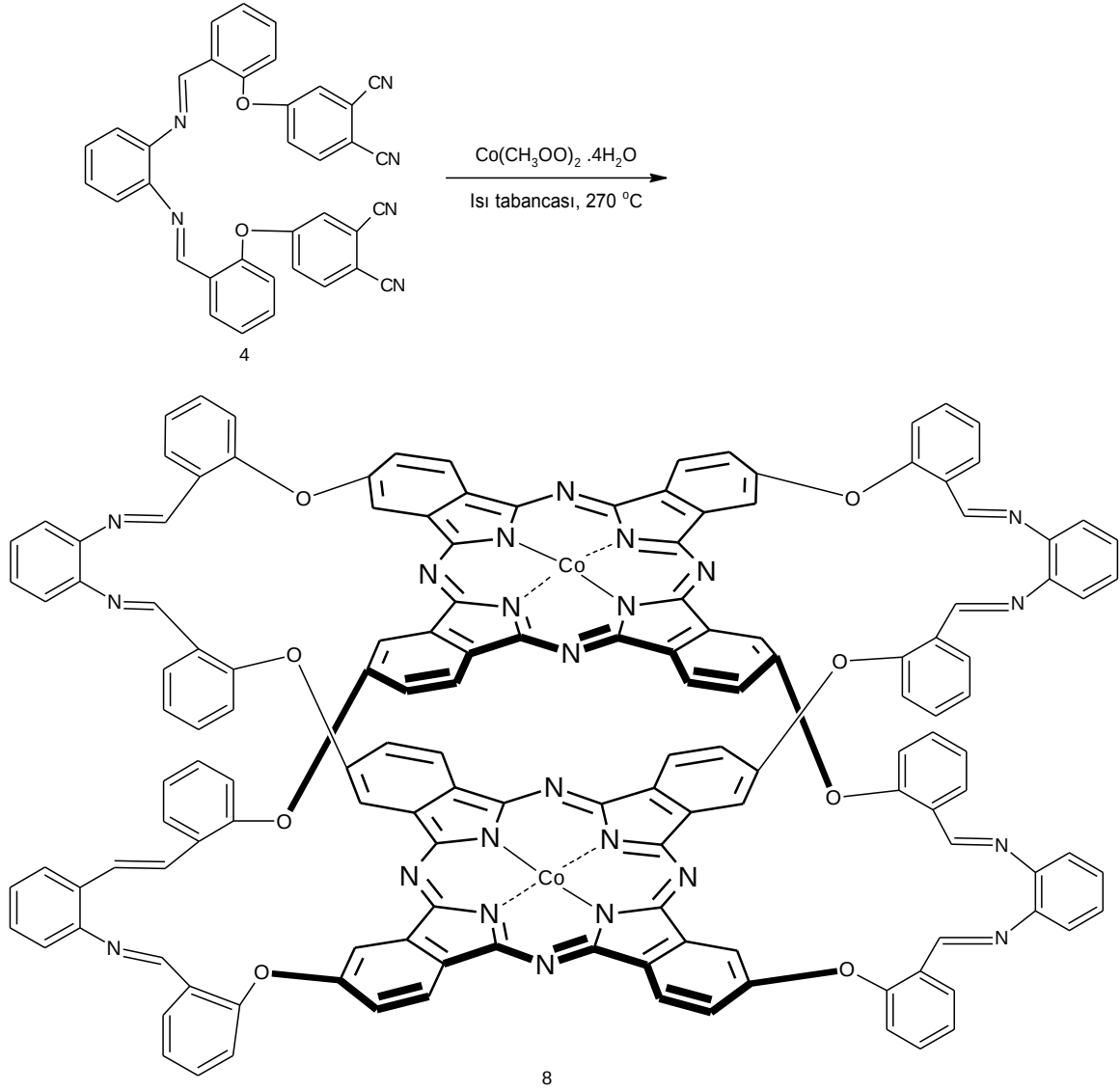
0.3 gr (0,678 mmol) 2,2'-'{benzen-1,2-diilbis[nitrilo (E) metililiden}}fenol fenoksi ftalonitril ve 0.03 gr (0,17 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. Argon gazı örtüsü altında 10ml DMF içinde reflaks edildi. Reaksiyon 12 saat sürdürüldü. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.09 gr, % 29.

3.4.5. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın]diçinko(II) (7) Sentezi



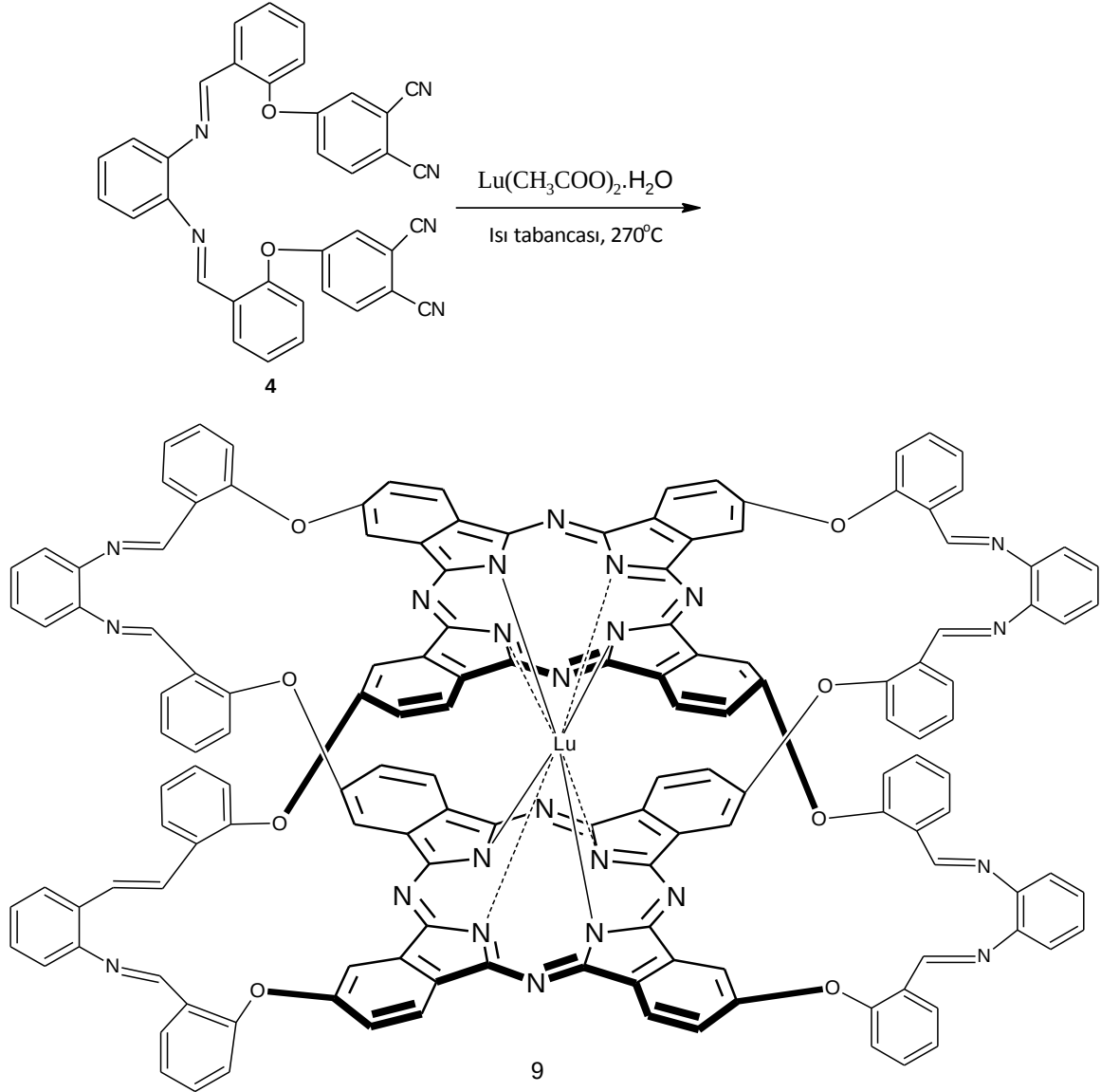
0,3gr (0,527 mmol) 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo (E) metililiden]} bisfenoksi diftalonitril (**4**) ve 0.048 gr (0,263 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası eşliğinde 270°C ' ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dak. sürdürüldü. Reaksiyon sonunda 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.19 gr, % 30.

3.4.6. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın]dikobalt(II) (8) Sentezi



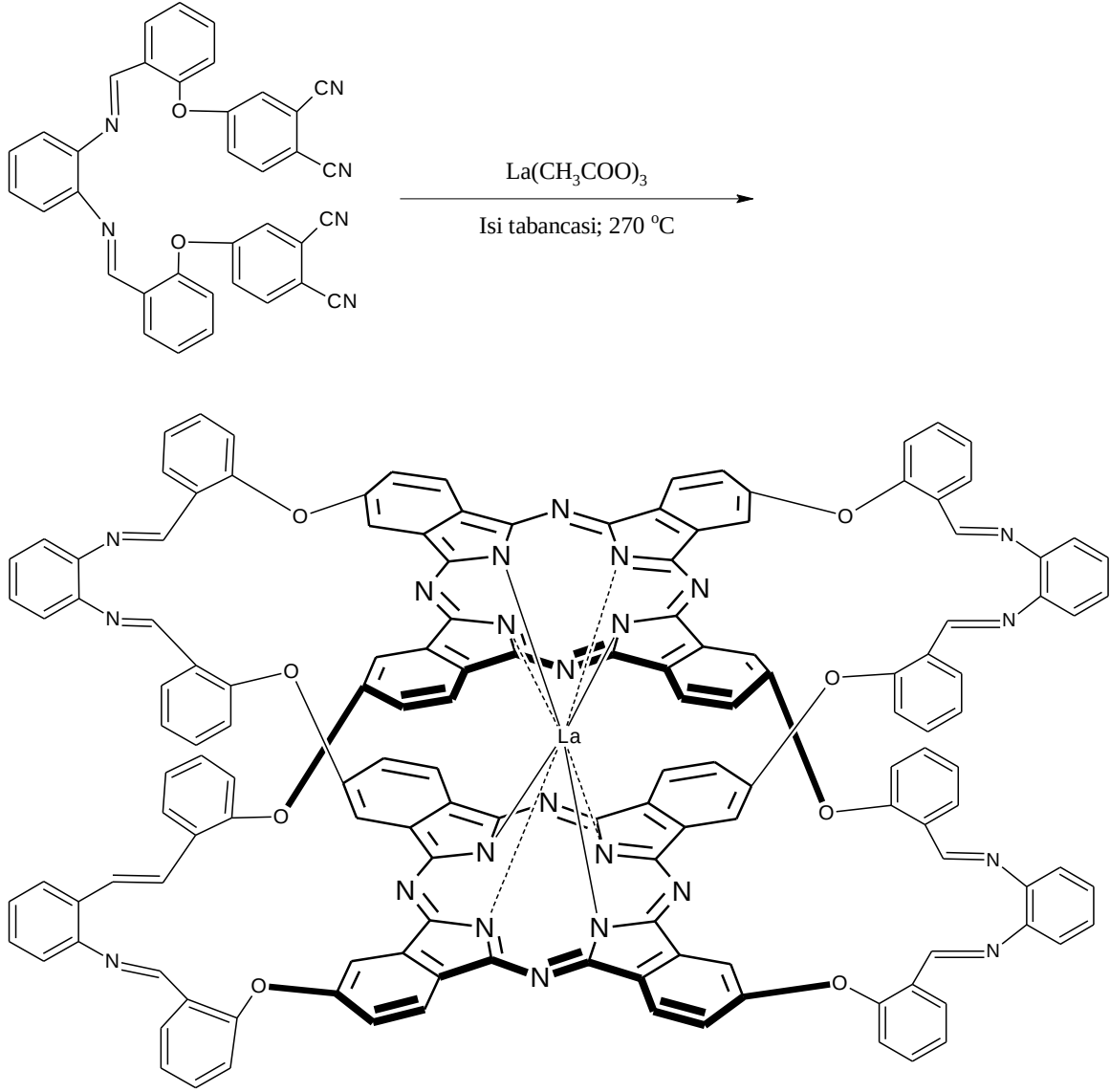
0,3 gr (0,527 mmol) 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo (E) metililiden]}bisfenoksi diftalonitril (**4**) ve 0.047 gr (0,263 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası eşliğinde 270°C'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dak. sürdürüldü. Reaksiyon sonunda 10 ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.12 gr, % 32.

3.4.7. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) (9) Sentezi



0,3 gr (0,527 mmol) 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo (E) metililiden]}bisfenoksi diftalonitril (**4**) ve 0.055 gr (0,131 mmol) $\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası eşliğinde 270°C ' ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dak. sürdürüldü. Reaksiyon sonunda 5 ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak kloroform ve aseton ile yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.09 gr, % 28.

3.4.8. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) (10) Sentezi



10

0.3 gr (0.527 mmol) 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo (E) metililiden]}bisfenoksi diftalonitril (**4**) ve 0.041 gr (0,131 mmol) $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ tuzu iyice ezilerek taneleri küçültüldü. 3 damla DBU damlatıldı. Argon gazı örtüsü altında çözücüsüz ortamda ısı tabancası eşliğinde 270°C 'ye kadar ısıtıldı. Reaksiyon 20 dak. sürdürüldü. Reaksiyon sonunda 10ml DMF içinde çözüldü. 100 ml buz-su karışımında çöktürüldü. Oluşan yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Verim: 0.09, % 18.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada ticari olarak bulunabilen N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin ve 4-nitro ftalonitrilden iki farklı reaksiyonla 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo (E) metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril **(3)** ve 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril **(4)** başlangıç maddeleri sentezlenmiştir. 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril bileşiğinin kuru Zn(II) asetat, kuru Co(II) asetat ile (4:1) oranında reaksiyonundan mononükleer çinko ftalosiyanın **(5)** ve mononükleer kobalt ftalosiyanın **(6)** elde edilmiştir. 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril bileşiği ile kuru Zn(II) asetat, kuru Co(II) asetat (4:2) oranında reaksiyona sokularak top tipi binükleer çinko ftalosiyanın **(7)** ve kobalt ftalosiyanın **(8)** ayrıca bu bileşik ile kuru Lu(III) asetat, kuru La(III) asetat (4:1) oranında reaksiyona sokularak Lu(III) ftalosiyanın **(9)** ve La(III) ftalosiyanın **(10)** elde edilmiştir.

Elde edilen komplekslerin yapıları NMR, UV-Görünür bölge spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, MALDİ-TOF mass spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiş olup elde edilen veriler ışığında sentezlenen ftalosiyanınların yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

Ticari olarak temin edilen N,N'-Bis(salisiliden)-1,2fenillendiamin ve 4-nitro ftalonitril bileşiklerinin IR ve ¹H-NMR spektrumları ekler bölümünde verilmiştir.

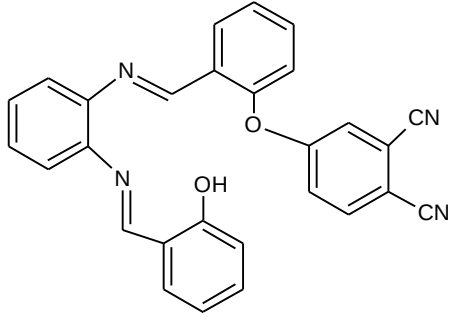
4.1.2,2'-{benzene-1,2diilbis[nitrilo(E)metililiden]]fenol

fenoksi

ftalonitril

Karakterizasyonu

3.4.1.'e göre sentezlenen (3) bileşiğinin IR, $^1\text{H-NMR}$, $^1\text{H-NMR D}_2\text{O}$ değişimi, kütle spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4.'de verilmiştir.



(3)

Görünüş: Sarı

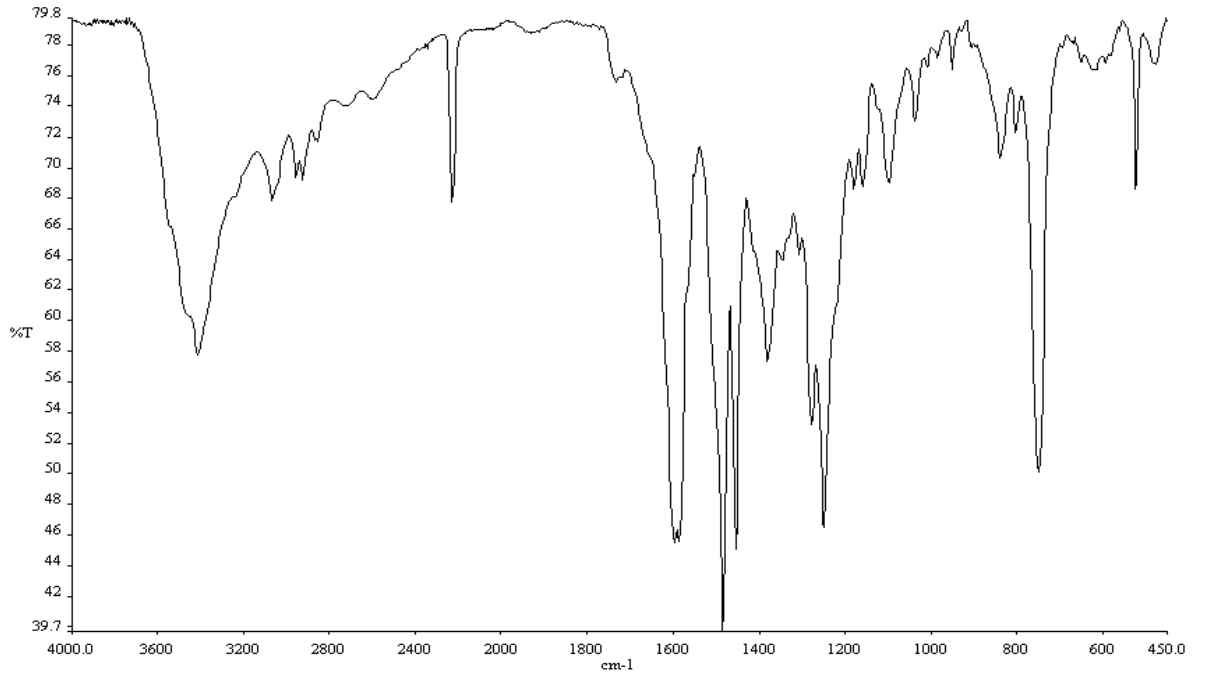
Verim: 1.4 gr, %63

Ürün Formülü : $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$

MA : 442.46 g/mol

Erime Noktası: 140 °C

a) IR Spektrumu



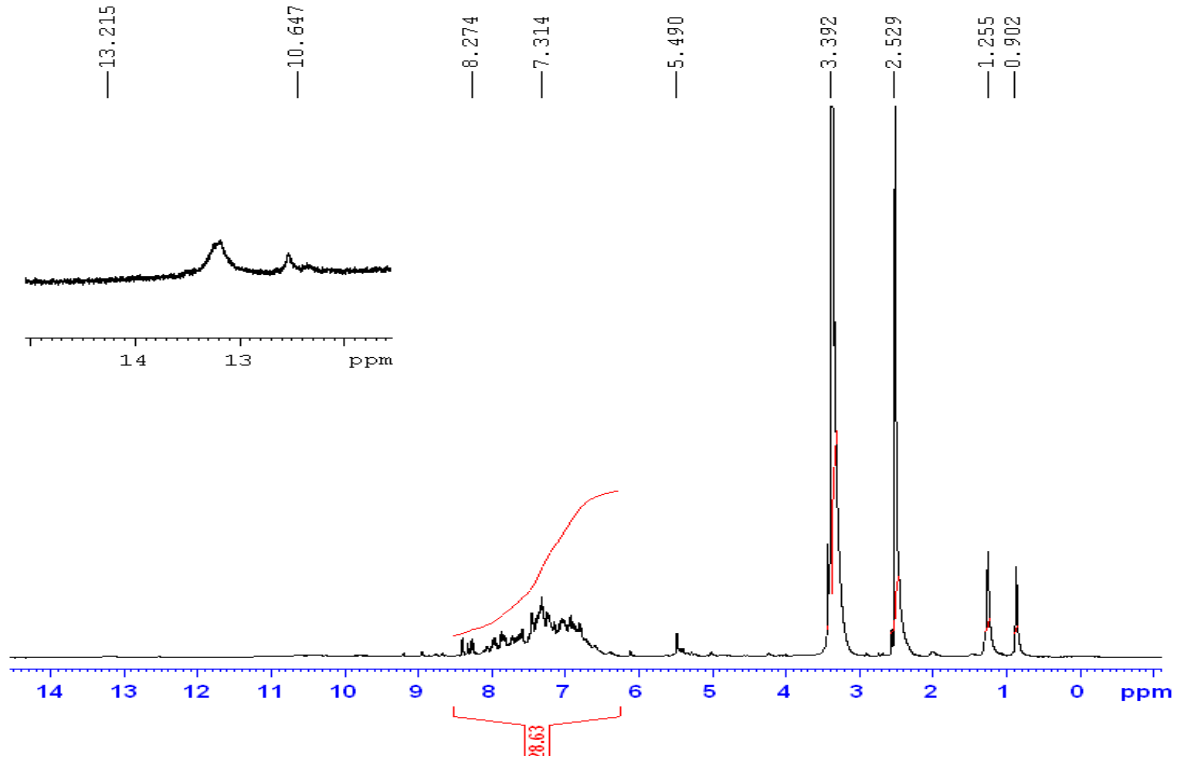
Şekil 4.1. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metililiden]]fenol fenoksi ftalonitril IR spektrumu

3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

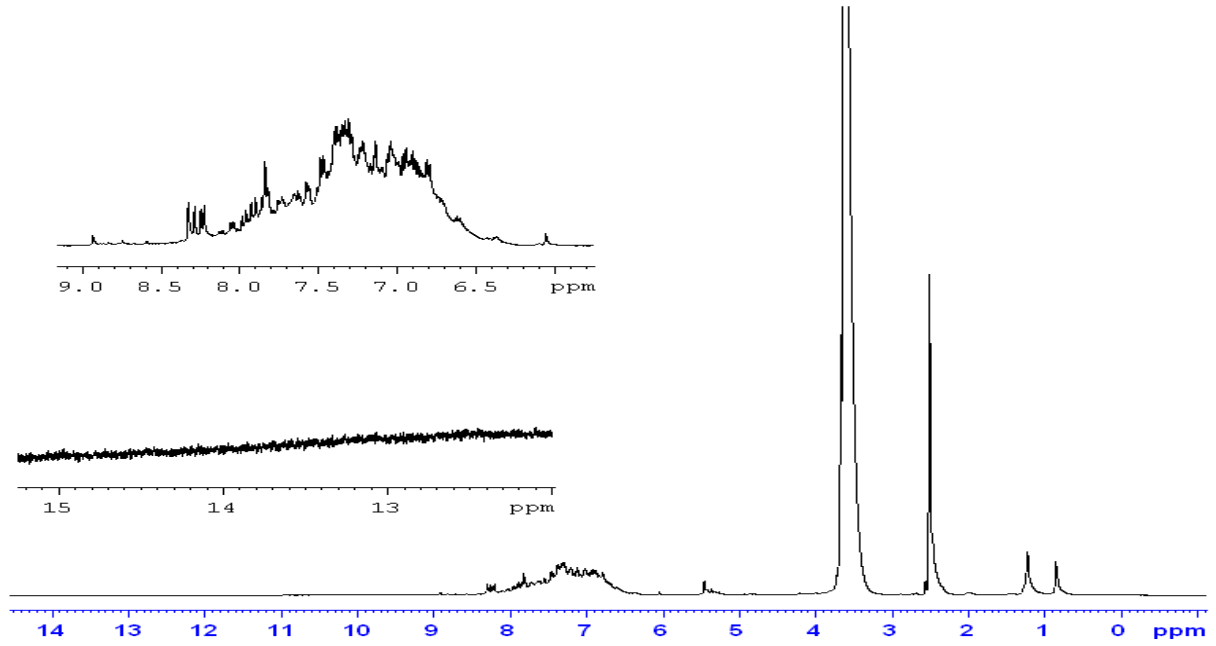
Tablo 4.1. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metililiden]} fenol fenoksi ftalonitril IR spektrum sonuçları

3600-3200 cm^{-1} ' de	O-H gerilme piki
3068 cm^{-1} ' de	Ar -CH gerilme piki
2950 cm^{-1} ' de	Alifatik -CH gerilme piki
2231 cm^{-1} ' de	-C $\equiv$ N gerilme piki
1598 cm^{-1} ' de	Aromatik -C=C gerilme piki
1250 cm^{-1} ' de	Ar-O-Ar gerilme piki
750 cm^{-1} ' de	Ar-CH eğilme piki

b) NMR Spektrumu



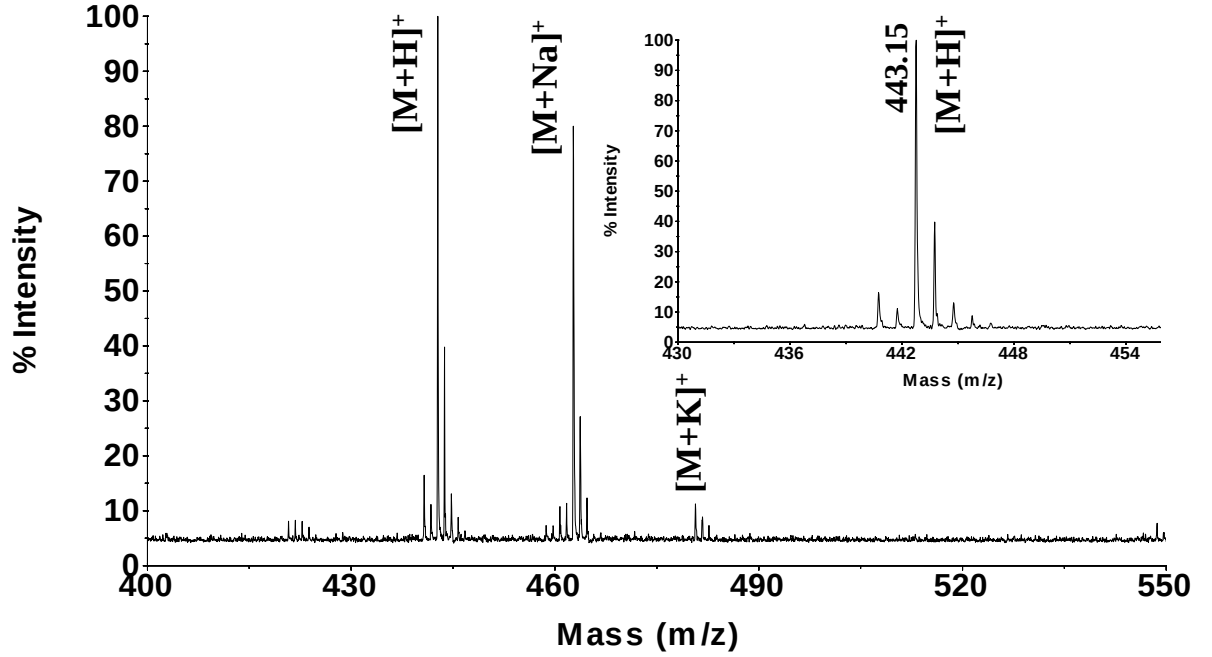
Şekil 4.2. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metililiden]} fenoksi ftalonitril ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.3. 2,2'-{benzene-1,2diilbis [nitrilo(E)metiliden]}fenol fenoksi ftalonitril ¹H-NMR spektrumu ve D₂O değişimi

3 bileşiğinin DMSO-d₆ çözeltisi ile alınan ¹H-NMR spektrumunda 7.9- 6.8 ppm arası pikler aromatik protonlara aittir. 13.2 ppm'de gözlenen -OH piki D₂O değişim sonucu kaybolmuştur. Bu yapıdaki -OH grubunun varlığını doğrulamaktadır. Yapıdaki alifatik -CH protonlarına ait sinyal 8.27 ppm de gözlenmiştir.

c) Kütle Spektrumları

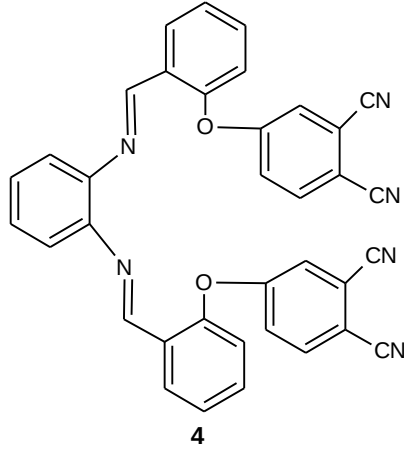


Şekil 4.4. 2,2'-(benzene-1,2-diylbis [nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalonitril kütle spektrumu

3 bileşiğinin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDİ matrikte azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak reflaktron mod da alınan MALDİ-MS spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+H]^+$ yanında sodyumlanmış iyon piki $[M+Na]^+$ ve potasyumlanmış iyon piki $[M+K]^+$ gözlemlendi. 4 bileşiğinin molekül ağırlığı 442.26 g/mol iken moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 443.15'da gözlemlendi.

4.2. 2,2'-{benzene-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]} bisfenoksi diftalonitril Karakterizasyonu

3.4.2.' ye göre sentezlenen **4** bileşiğin IR, ¹H-NMR ve Kütle spektrumları sırasıyla Şekil 4.5.- Şekil 4.7. arasında aşağıda verilmiştir.



Görünüş: Sarı

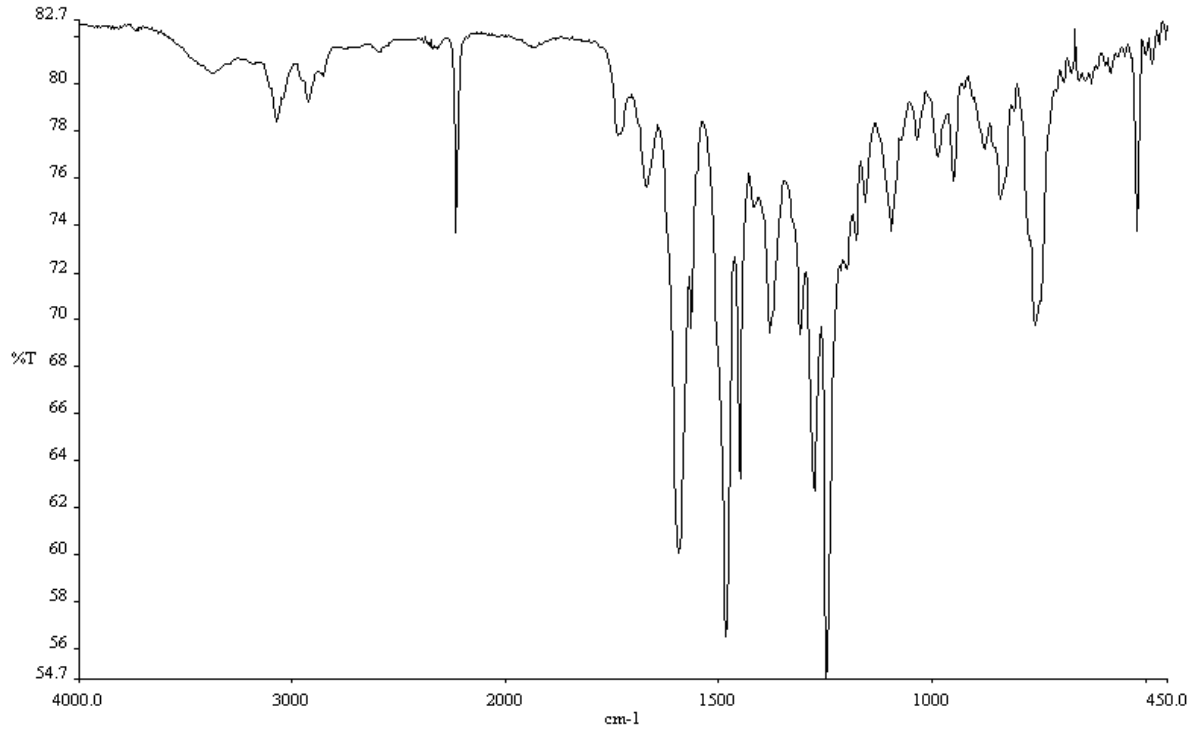
Verim : 1.2 gr, % 42

Ürün Formülü : C₃₆H₂₀N₆O₂

MA : 568.58 g/mol

Erime Noktası : 170 °C

a) IR Spektrumu



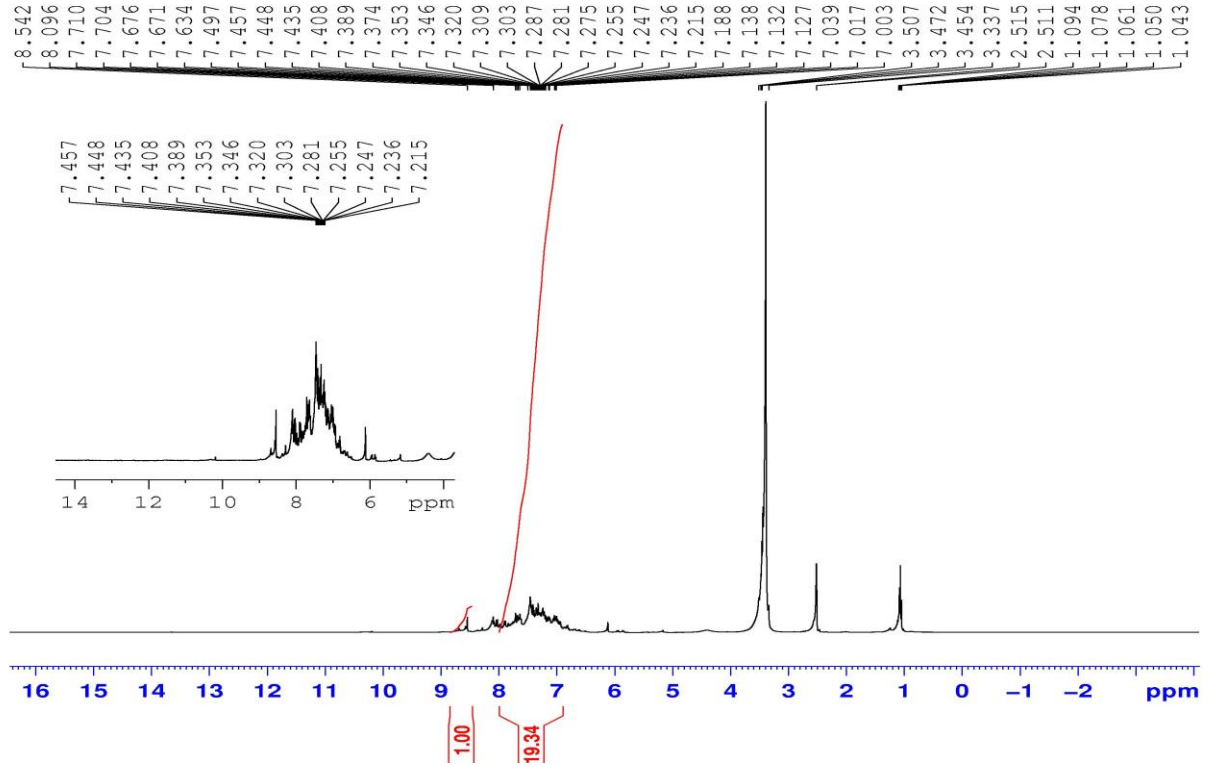
Şekil 4.5. 2,2'-(benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)metililiden]) bisfenoksi diftalonitril IR spektrumu

4 Bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.2. 2,2'-(benzene-1,2-diylbis [nitrilo(E)metililiden])bisfenoksi diftalonitril IR spektrum sonuçları

3074 cm ⁻¹ , de	Ar –CH gerilme piki
2970 cm ⁻¹ , de	Alifatik –CH gerilme piki
2230 cm ⁻¹ , de	-C≡N gerilme piki
1593 cm ⁻¹ , de	Aromatik –C=C gerilme piki
1249 cm ⁻¹ , de	Ar-O-Ar gerilme piki
748 cm ⁻¹ , de	Ar-CH eğilme piki

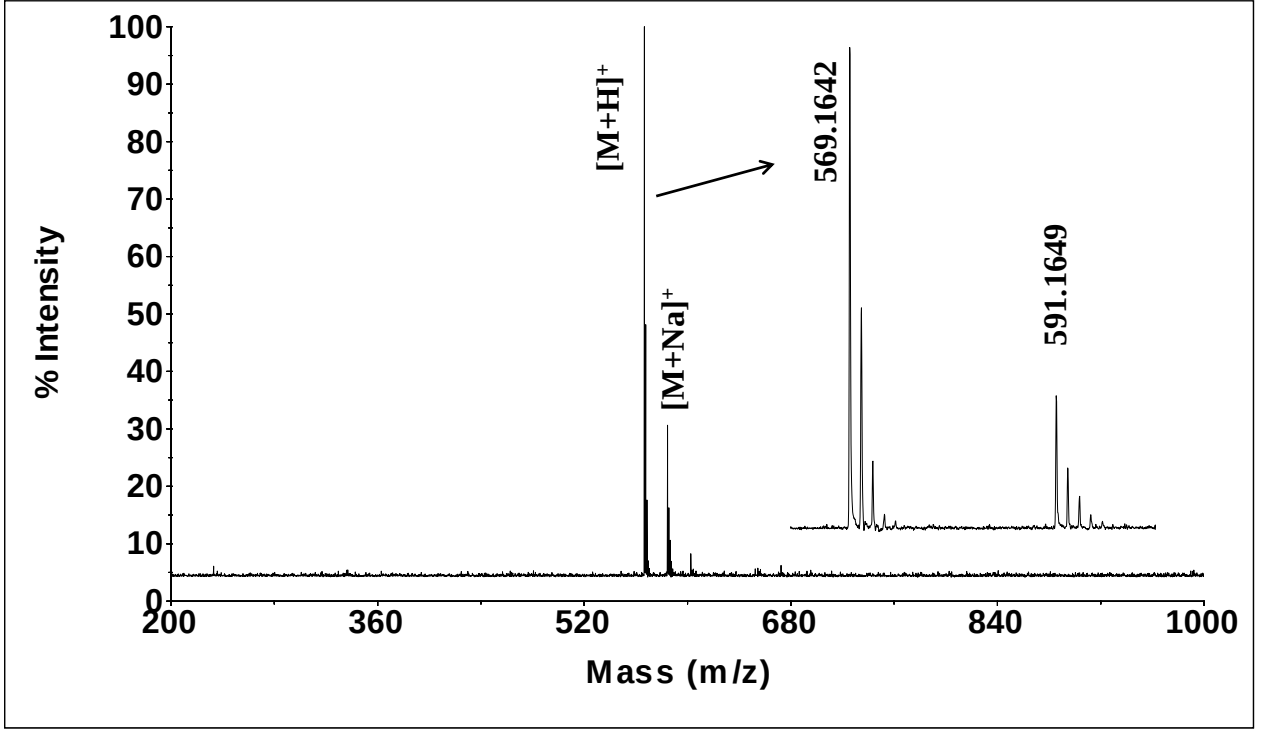
b) NMR Spektrumu



Şekil 4.6. 2,2'-{benzene-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril ¹H-NMR spektrumu

4 bileşiğinin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 7.45-7.12 ppm arasındaki multiplikasyonlu pik aromatik protonlara aittir. 8.54 ppm'de ise alifatik –CH protonuna ait pik gözlenmektedir.

c) Kütle Spektrumu

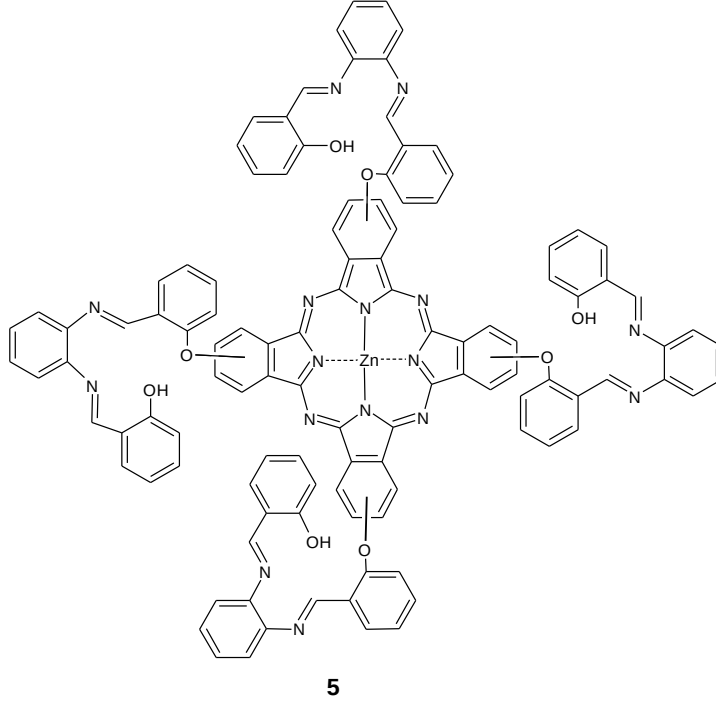


Şekil 4.7. 2,2'-(benzene-1,2-diylbis[nitrilo(E)metililiden])bisfenoksi diftalonitril kütle spektrumu

4 bile i inin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDI matrikte azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak reflaktron mod da alınan MALDI-TOFF-kütle spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+H]^+$ yanında sodyumlanmı  iyon piki $[M+Na]^+$ de gözlendi. 4 bile i inin molekül ağırlığı 568.58 g/mol iken moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 569.16'da gözlendi.

4.3. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyanın çinko(II) Karakterizasyonu

3.4.3.'de belirtildiği şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen 4 bileşiğinin IR, ¹H-NMR, Kütle, UV spektrumları aşağıda sırası ile sunulmuştur.



Görünüş: Yeşil

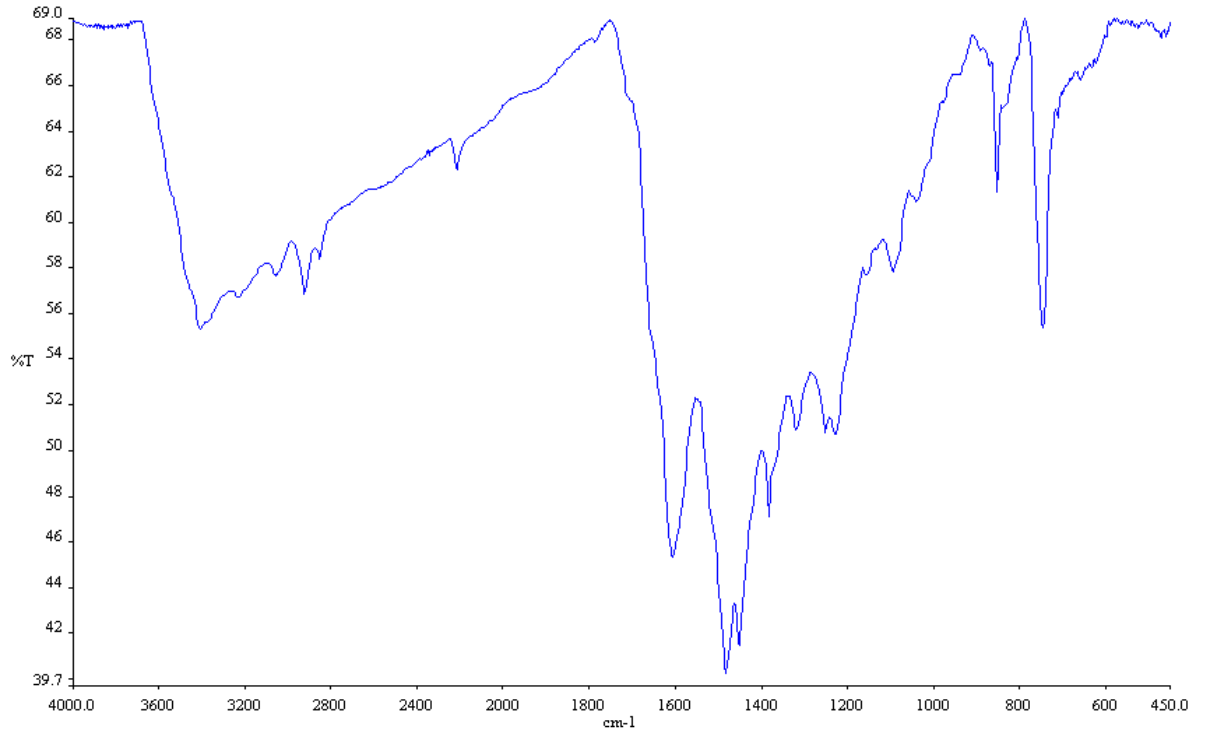
Verim : 0.1 gr, %32

Ürün Formülü : C₁₁₂H₇₂N₁₆O₈Zn

MA :1835.28 g/mol

Erime Noktası : 357°C

a) IR Spektrumu



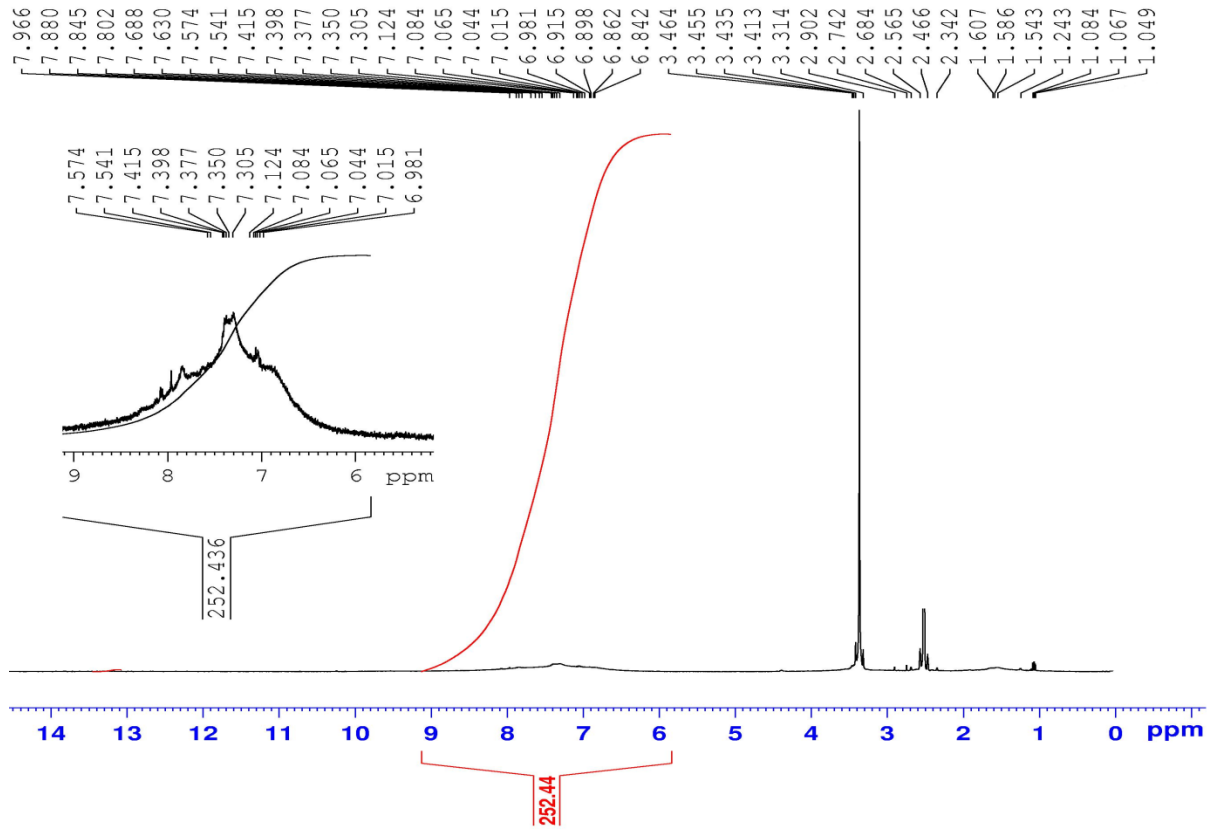
Şekil 4.8. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) IR spektrumu

5 Bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo4.3. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) IR spektrum sonuçları

3600-3200 cm^{-1} de	-OH gerilme piki
3075 cm^{-1} de	Ar -CH gerilme piki
2924 cm^{-1} de	Alifatik -CH gerilme piki
1606 cm^{-1} de	Aromatik -C=C gerilme piki
1229 cm^{-1} de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1085 cm^{-1} de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
747 cm^{-1} de	Ar-CH eğilme piki

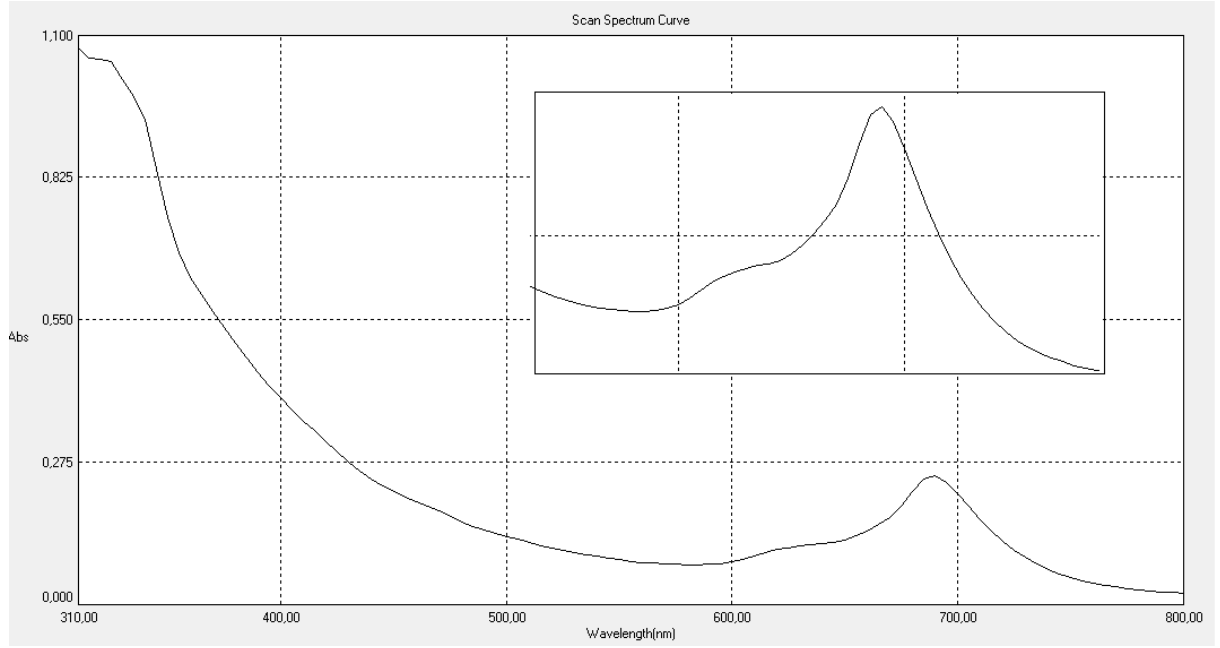
b) NMR Spektrumu



Şekil 4.9. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden})]fenol fenoksi ftalosiyenin çinko(II) ^1H -NMR spektrumu

5 bileşiğinin DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda 8.00-6.98 ppm arası gözlenen pikler aromatik protonlarına aittir. Alifatik -CH grubuna ait pik aromatiklik bölgesine kaymıştır.

c) UV Spektrumu



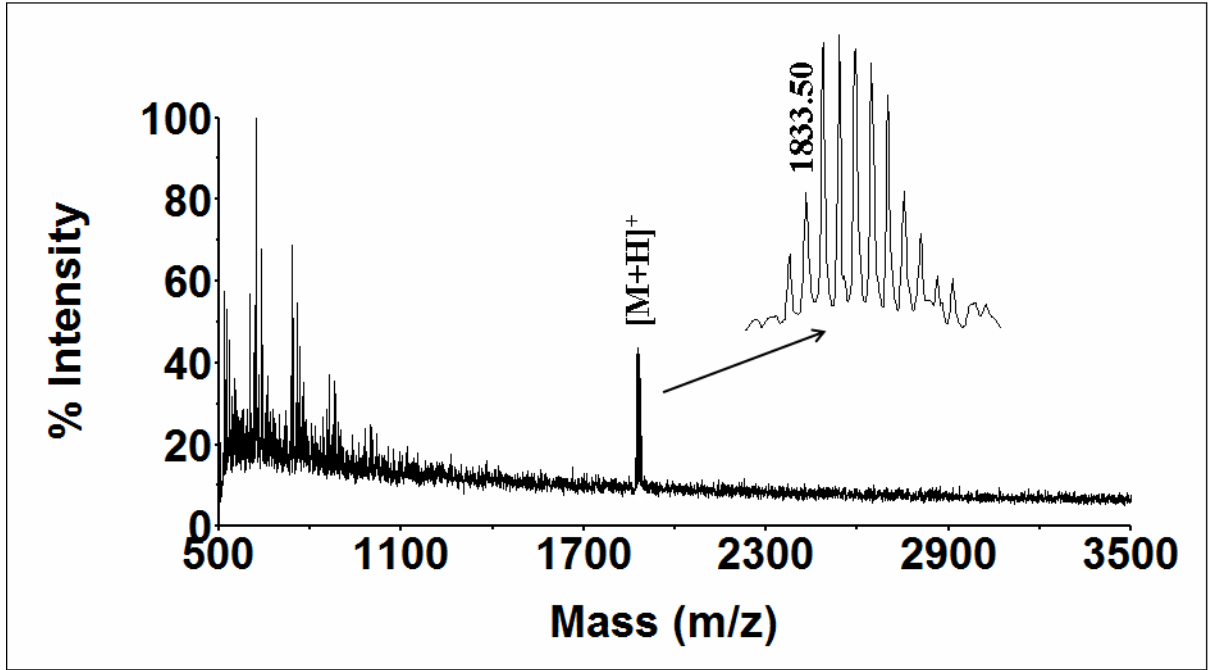
Şekil 4.10. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diylbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyani] çinko(II) UV spektrumu

5 bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 690 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 320 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 625 nm’de omuz görülmektedir.

Tablo 4.4. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diylbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyani] çinko(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	log ϵ
Q Bandı	690	0,249	4,69
Agregasyon	625	0,115	4,36
B Bandı	320	1,057	5,32

d) Kütle Spektrumu

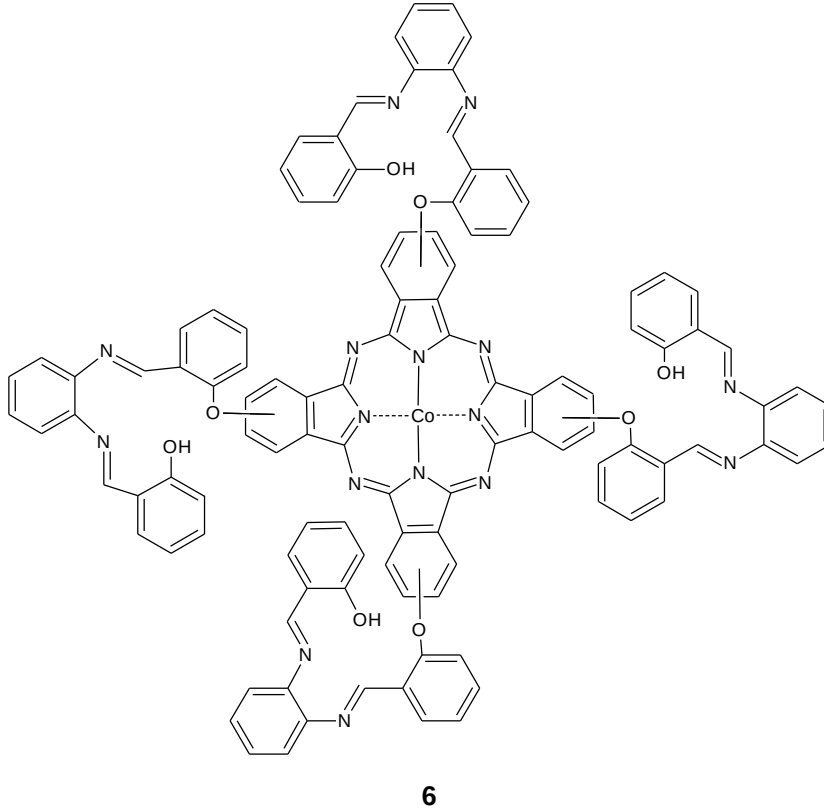


Şekil 4.11. Tetrakis-[2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]fenol fenoksi ftalosiyenin  inko(II)Kütle spektrumu

5 bile i inin MALDI-TOFF-kütle spektrumu 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matrikste azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak refletron mod da kaydedildi. Protonlanmı  moleküler iyon piki 1836' da gözlenirken molekül ağırlığı 1835,28 g/mol' dür.

4.4 Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyanın kobalt(II) Karakterizasyonu

3.4.4.'de belirtildiği şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen 6 bileşiğinin IR, ¹H-NMR, Kütle, UV spektrumları aşağıda sırası ile sunulmuştur.



Görünüş: Yeşil

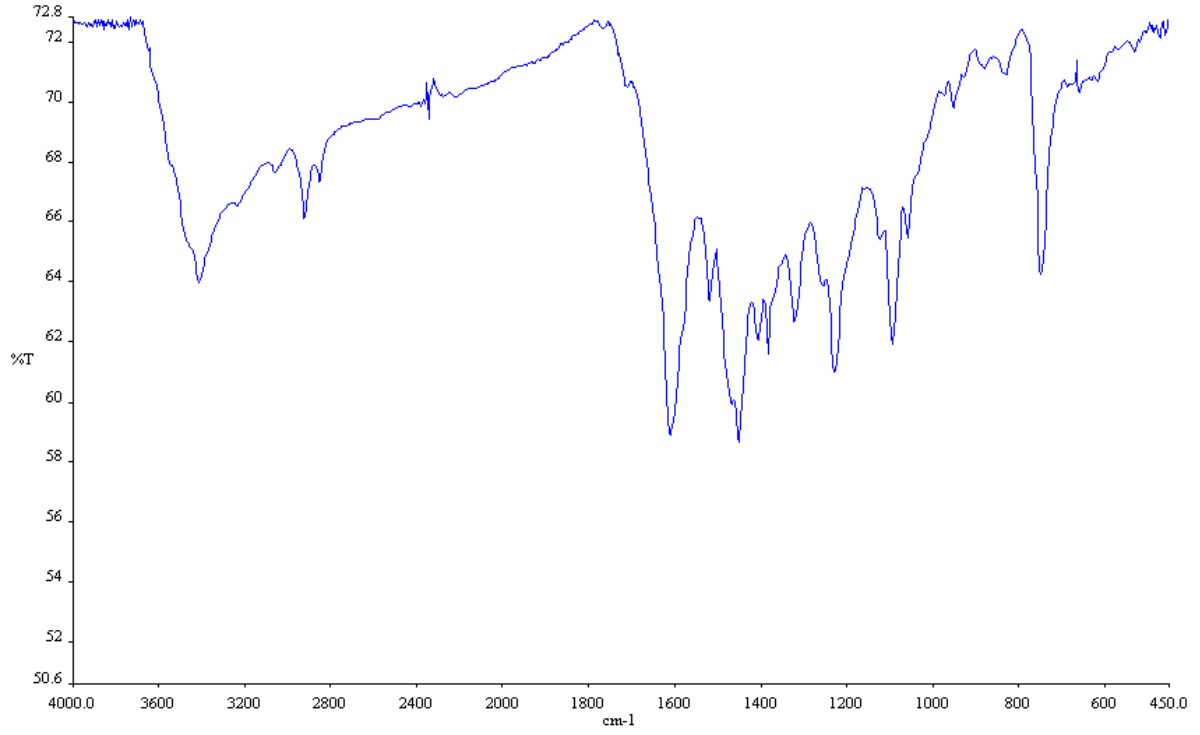
Verim : 0.09 gr, % 29

Ürün Formülü : C₁₁₂H₇₂N₁₆O₈Co

MA :1828.805 g/mol

Erime Noktası : 360 °C

a) IR Spektrumu



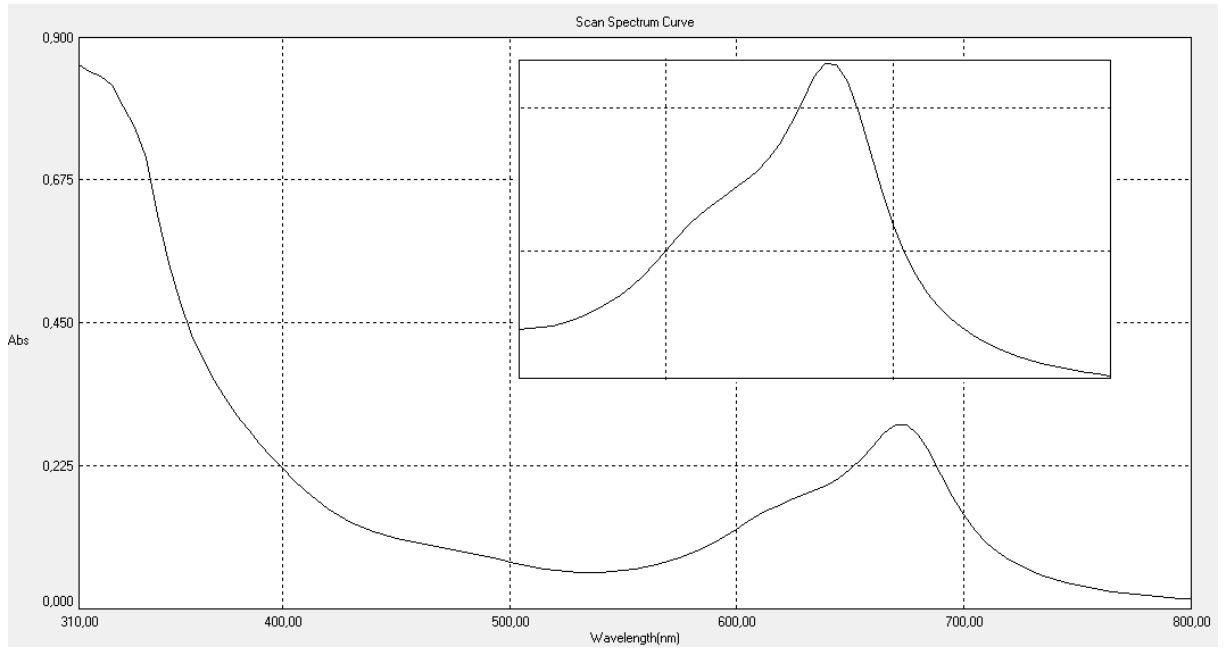
Şekil 4.12. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) IR spektrumu

6 Bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo4.5. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) IR spektrum sonuçları

3600-3200 cm^{-1} 'de	-OH gerilme piki
3070 cm^{-1} 'de	Ar -CH gerilme piki
2923 cm^{-1} 'de	Alifatik -CH gerilme piki
1611 cm^{-1} 'de	Aromatik -C=C gerilme piki
1229 cm^{-1} 'de	Ar-O-Ar asimetric gerilme piki
1059 cm^{-1} 'de	Ar-O-Ar simetric gerilme piki
750 cm^{-1} 'de	Ar-CH eğilme piki

b) UV Spektrumu



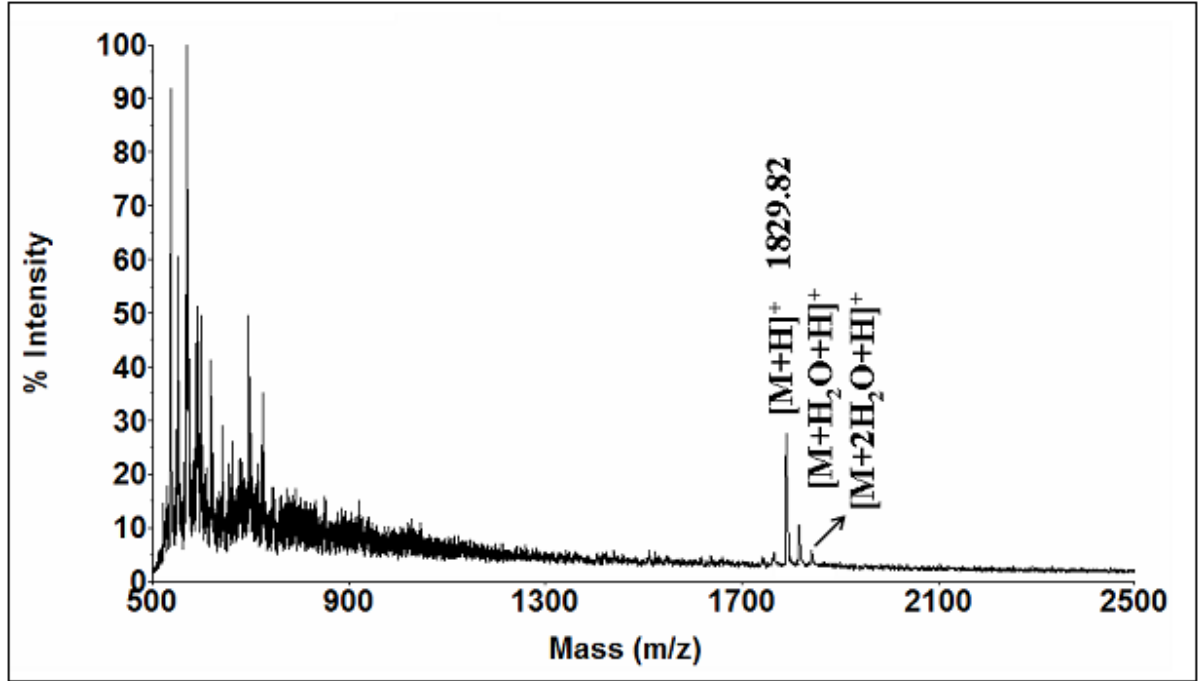
Şekil 4.13. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diylbis[nitrilo(E)metililiden})]fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) UV spektrumu

6 bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 670 nm’de Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 320 nm’de B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 620 nm’de omuz görülmektedir.

Tablo 4.6. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diylbis[nitrilo(E)metililiden})]fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	670	0,289	3,90
Agregasyon	620	0167	3,66
B Bandı	320	0,830	4,36

c) Kütle Spektrumları

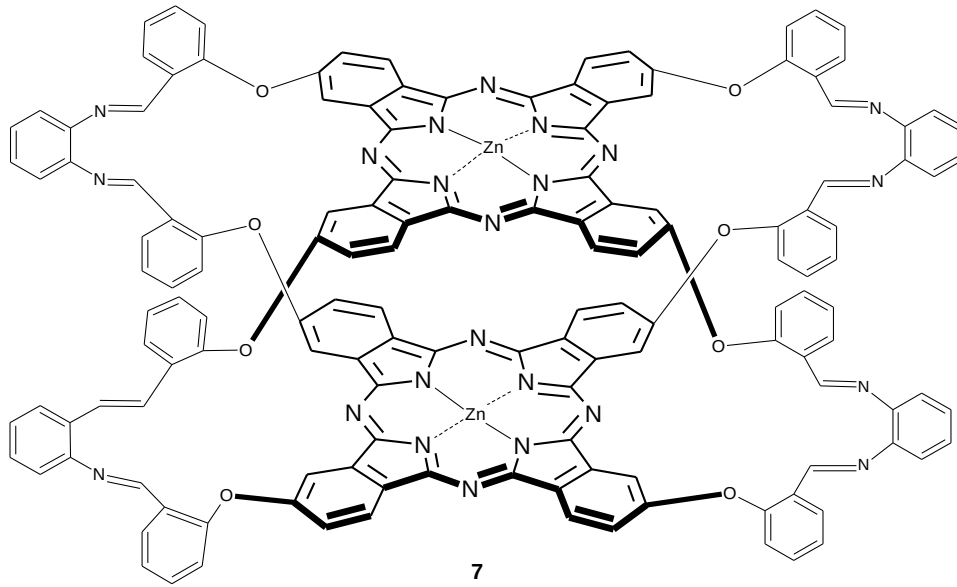


Şekil 4.14. Tetrakis-[2,2'-(benzen-1,2-diylbis[nitrilo(E)metililiden])fenol fenoksi ftalosiyenin kobalt(II)kütle spektrumu

5 bileşiğinin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDI matrikste azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak reflaktron mod da alınan MALDI-MS spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+H]^+$ gözlemlendi. 5 bileşiğinin molekül ağırlığı 1828.80 g/mol iken moleküler iyon piki $[M+H]^+$ 1829.82'de gözlemlendi. Ayrıca yine spektrumda $[M+H_2O+H]^+$ ve $[M+2H_2O+H]^+$ iyon pikleride görüldü.

4.5. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın]diçinko(II) Bileşiğinin Karakterizasyonu

3.4.5.'de belirtilen şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen 8 bileşiğinin IR, ¹H-NMR, Kütle ve UV spektrumları aşağıda Şekil 4.19. - Şekil 4.22.'de sırası ile verilmiştir.



Görünüş: Koyu yeşil

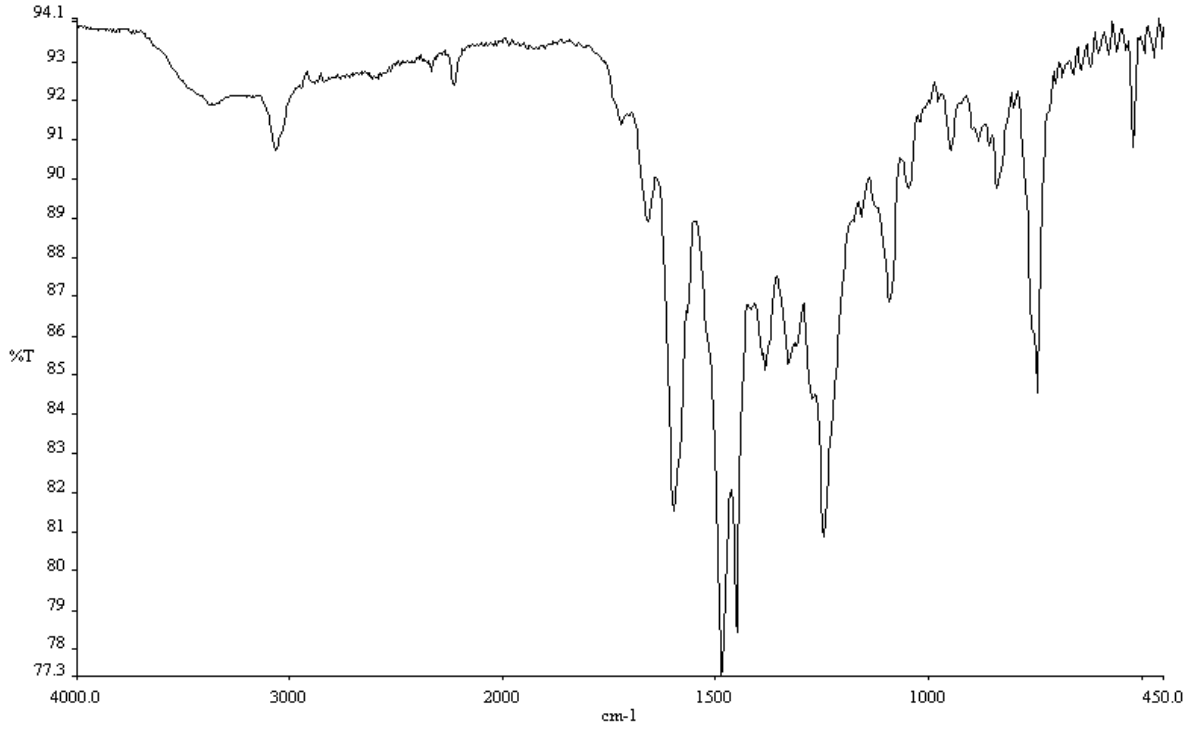
Verim : 0.19 gr, %30

Ürün Formülü : C₁₄₄H₈₈N₂₄O₈Zn₂

M_A :2405.150 g/mol

Erime Noktası : 350 °C üstü

a) IR Spektrumu



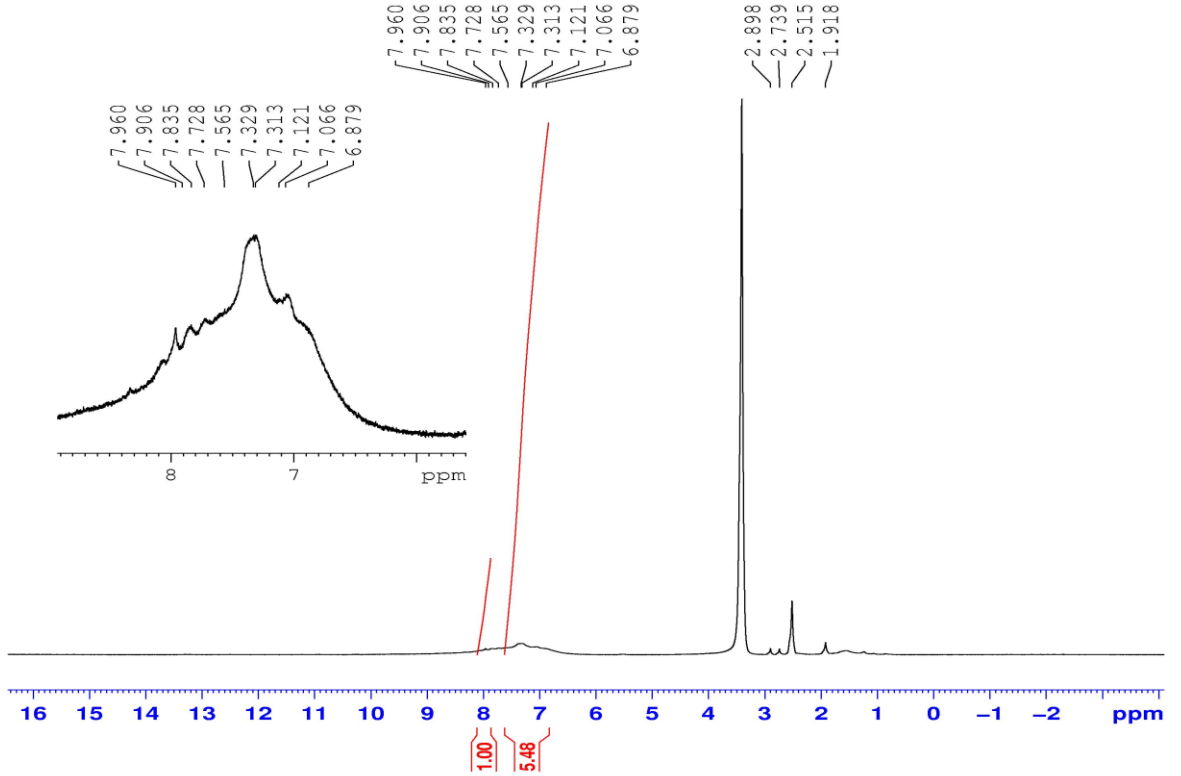
Şekil 4.15. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) IR spektrumu

7 Bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo4.7. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

3065 cm ⁻¹ ,de	Ar-CH gerilme piki
1598 cm ⁻¹ ,de	Aromatik –C=C gerilme piki
1248 cm ⁻¹ ,de	Ar-OAr asimtrik gerilme piki
1045 cm ⁻¹ ,de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
748 cm ⁻¹ ,de	Ar-CH eğilme piki

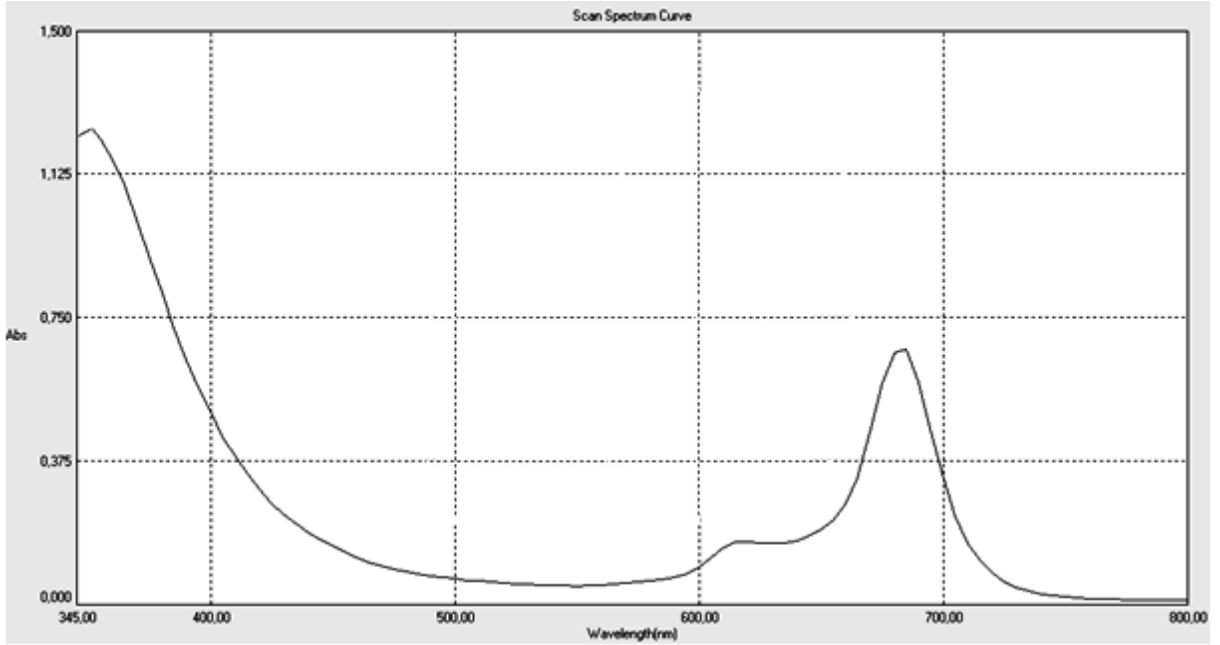
b) NMR Spektrumu



Şekil 4.16. 2',10',16',24'- [Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis [nitrido (E) metililiden]} bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko (II) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

7 bileşiğinin DMSO-d₆ çözücüsü ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelenmiştir. 7.90-6.87 ppm arası aromatik bölgedir. Bu bölgede 7.96 ppm deki pik ise alifatik –CH protonlarına aittir.

c) UV Spektrumu



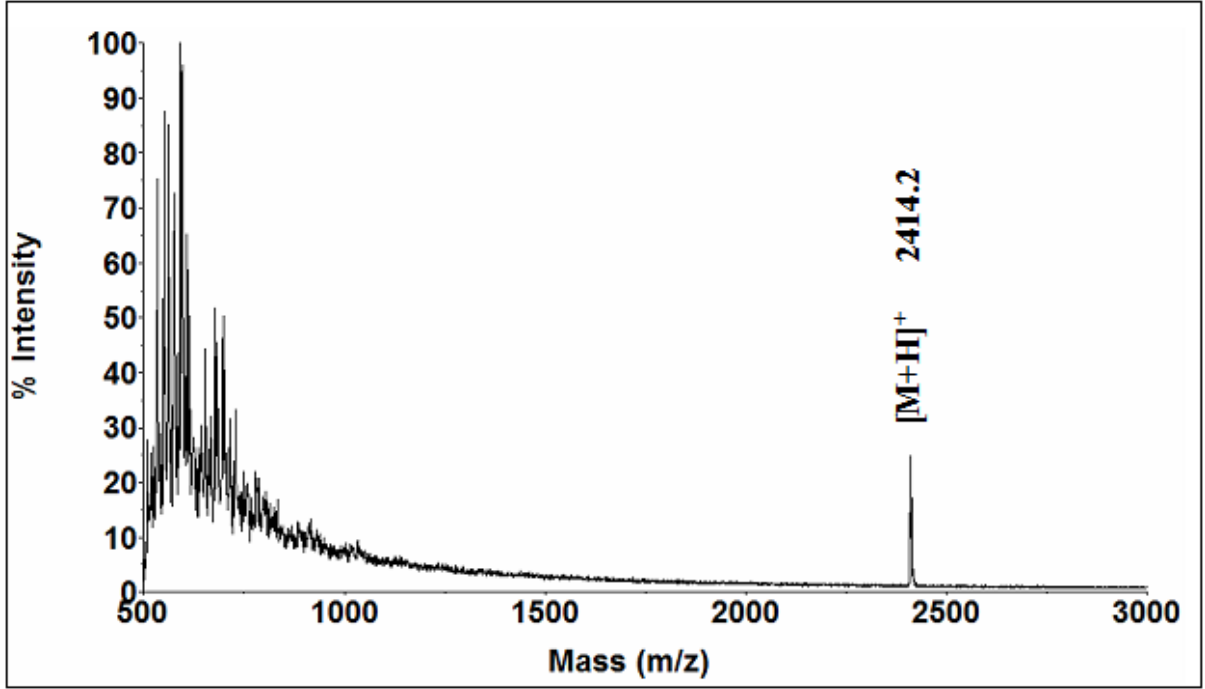
Şekil 4.17. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) UV spektrumu

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

Tablo 4.8. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	log ϵ
Q Bandı	685	0,667	5,21
Agregasyon	615	0,173	4,62
B Bandı	350	1,160	5,45

d) Kütle Spektrumu

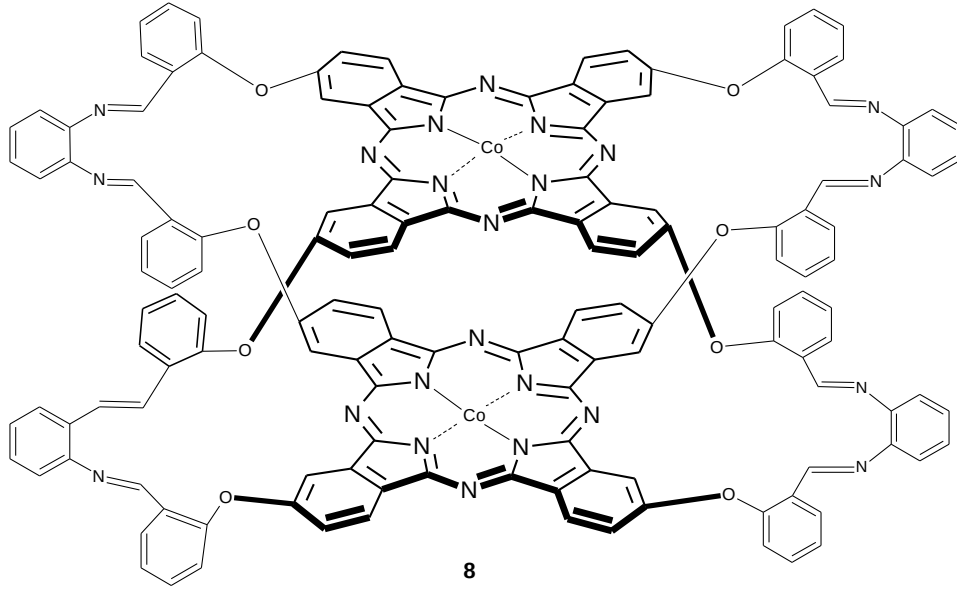


Şekil 4.18. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] diçinko(II) kütle spektrumu

7 bile i inin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDI matrikste azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak reflaktron mod da alınan MALDI-MS spektrumu incelendiğinde, spektrumda protonlanmış iyon piki $[M+H]^+$ gözlenmiştir. Bu bile i in molekül ağırlığı 2405.15 g/mol iken protonlanmış iyon piki $[M+H]^+$ 2406.20' dir.

4.6. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın] dikobalt(II) Bileşiminin Karakterizasyonu

3.4.6. 'de belirtilen şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen 9 bileşiminin IR, Kütle, UV spektrumları aşağıda Şekil 4.19.- Şekil 4.21. sırası ile verilmiştir.



Görünüş: Koyu yeşil

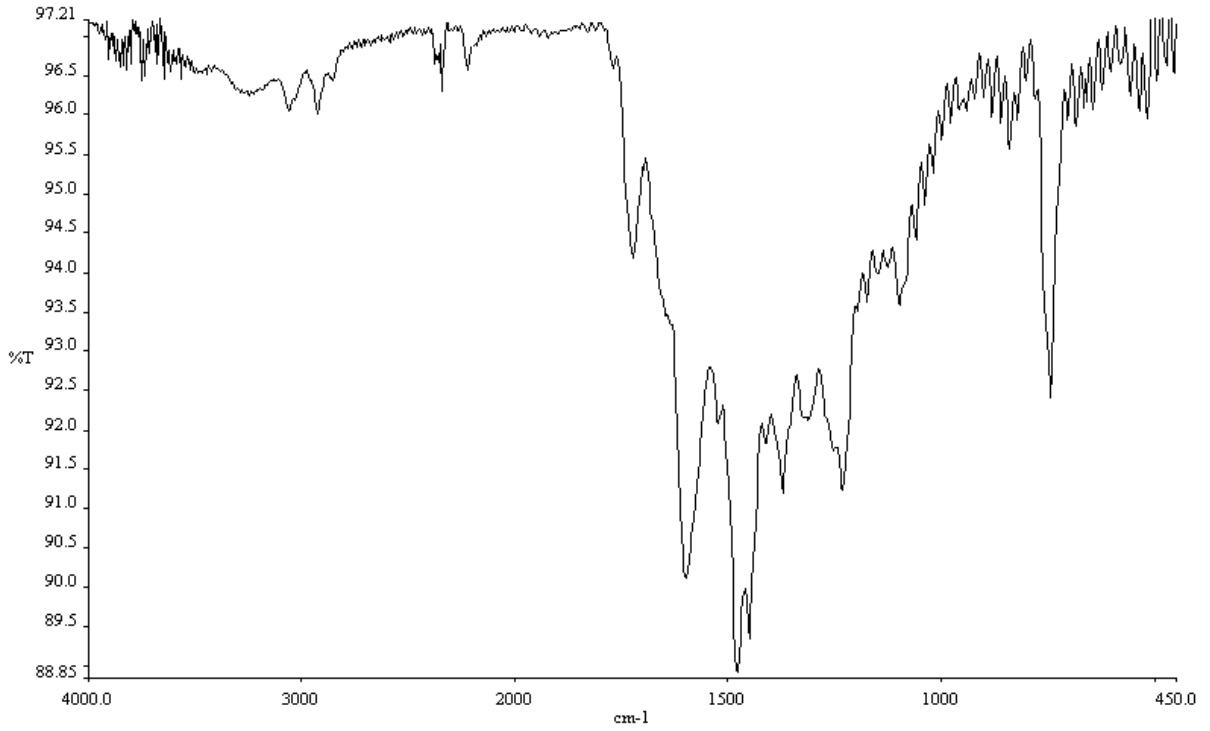
Verim : 0.12 gr, %32

Ürün Formülü : $C_{144}H_{88}N_{24}O_8Co_2$

M_A : 2392.198 g/mol

Erime Noktası : 360 °C' de bozundu

a) IR Spektrumu



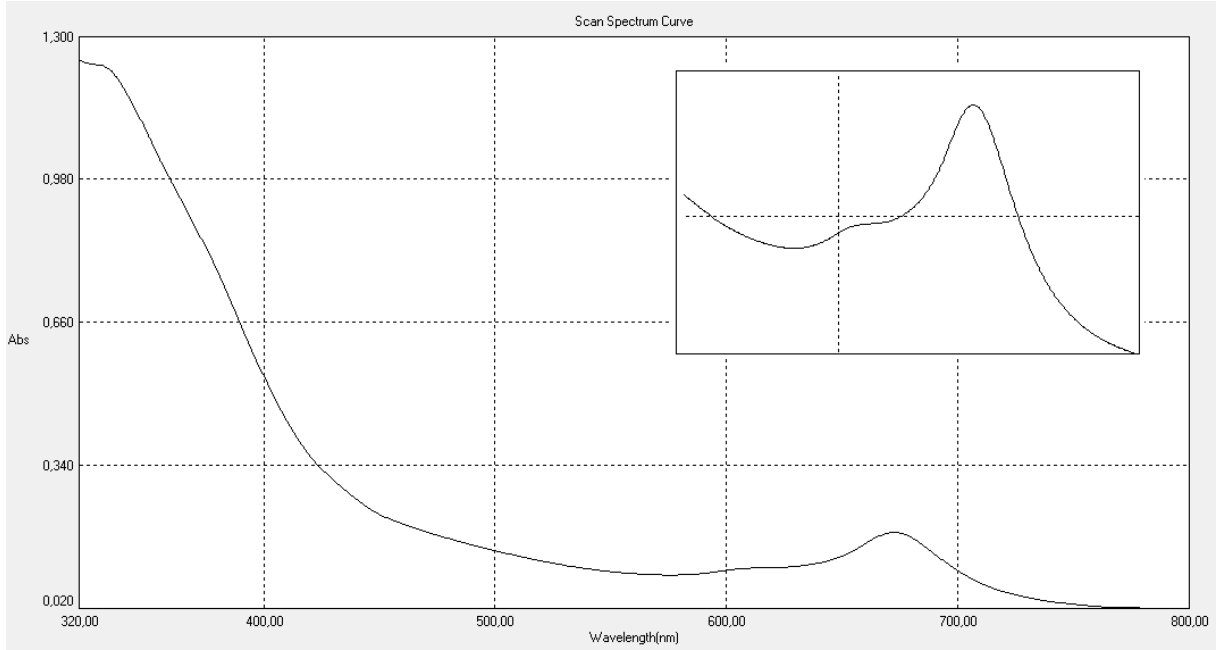
Şekil 4.19. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın] dikobalt(II) IR spektrumu

8 Bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo4.9. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın] dikobalt(II) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

3060 cm ⁻¹ 'de	Ar-CH gerilme piki
2923 cm ⁻¹ 'de	Alifatik –CH gerilme piki
1600 cm ⁻¹ 'de	Aromatik –C=C 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



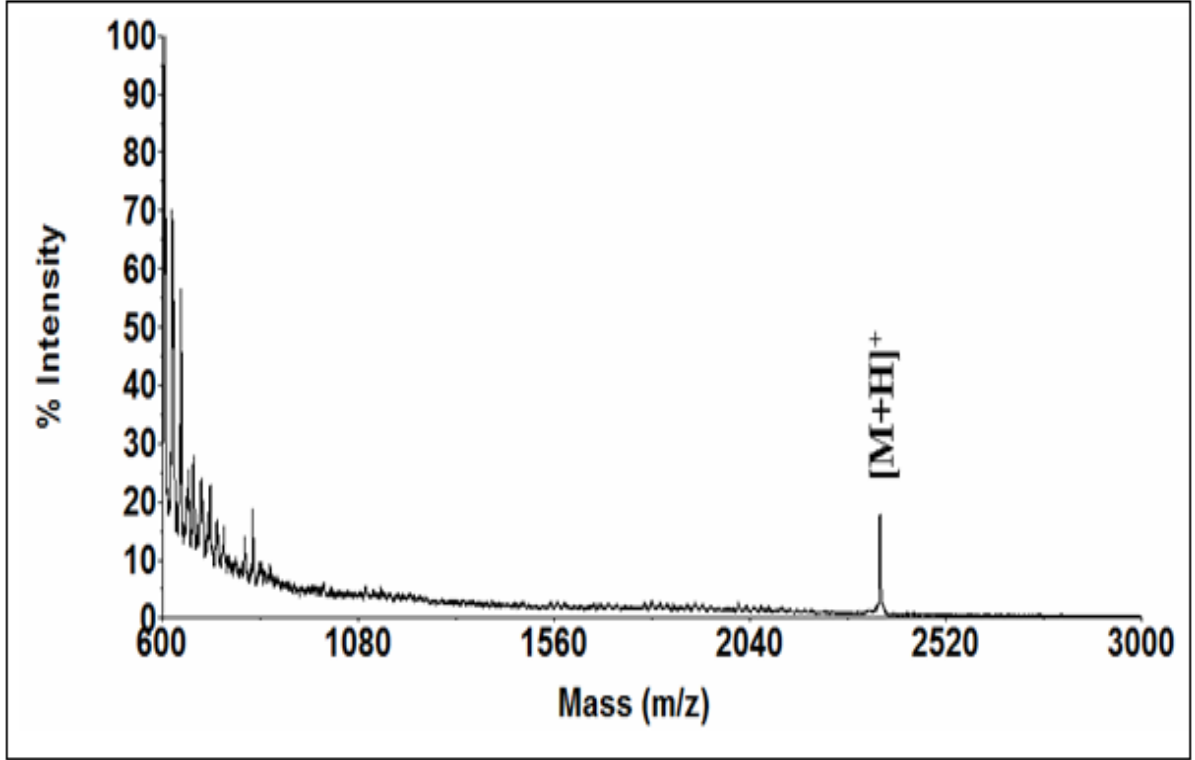
Şekil 4.20. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) UV spektrumu

8 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 agregasyon sonucu 610 nm’de omuz görülmektedir.

Tablo 4.10. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) bileşiğinin UV spektrum değerleri

	Dalgaboyu(nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	672	0,189	3,84
Agregasyon	610	0,114	3,62
B bandı	325	1,232	4,65

c) Kütle Spektrumu

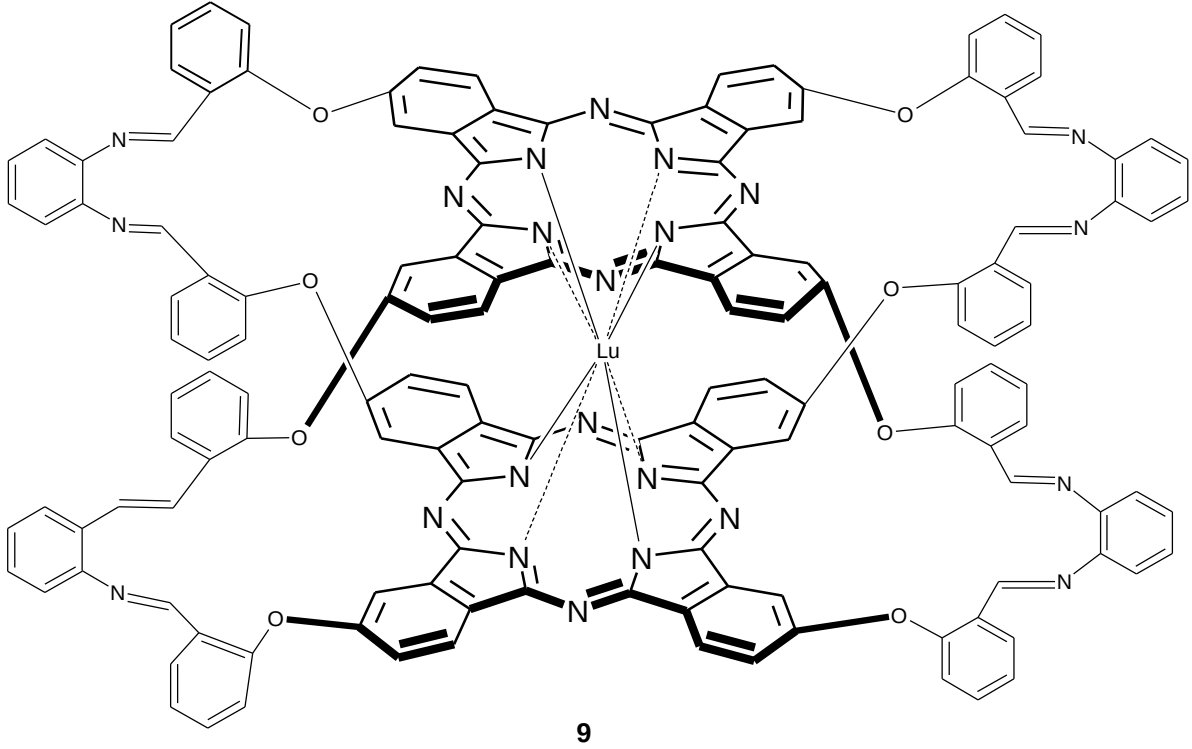


Şekil 4.21. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] dikobalt(II) kütle spektrumu

8 bileşiğinin α -siyano-4-hidroksisinamik asit MALDİ matrikte azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak ve lineer mod da alınan MALDİ-MS-kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 2392,19 g/mol' dür.

4.7. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın] lutesyum(III) Karakterizasyonu

3.4.7.'de belirtildiği şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen 10 bileşiğinin IR, ¹H-NMR, Kütle, UV spektrumları aşağıda sırası ile sunulmuştur.



Görünüş: Koyu yeşil

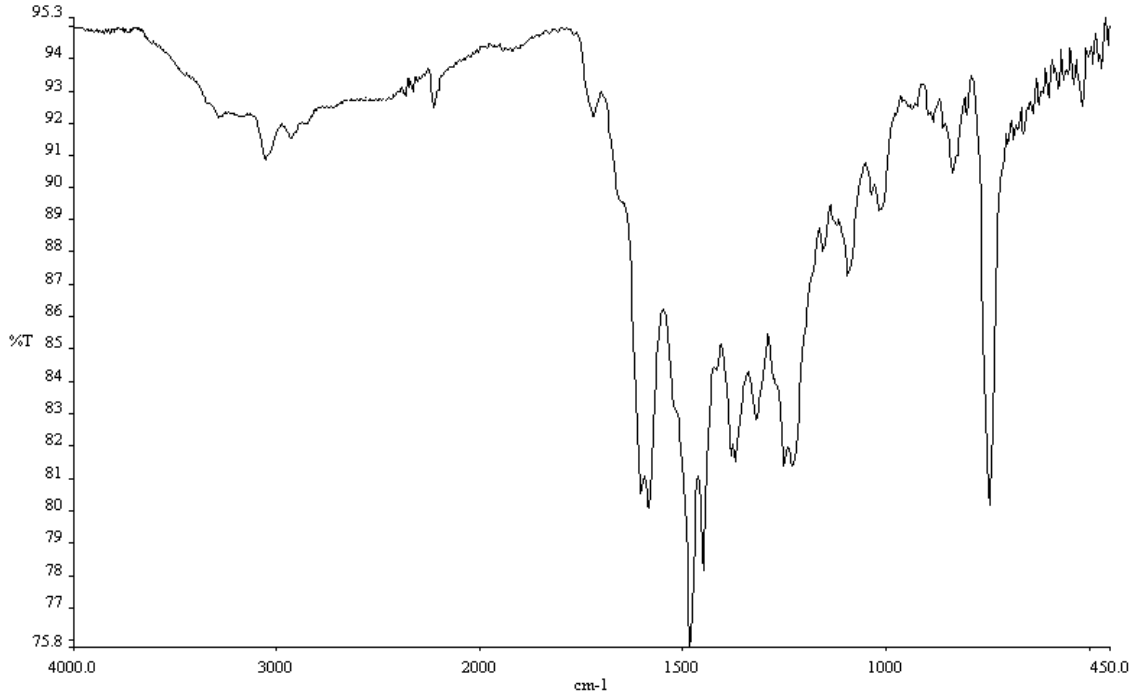
Verim : 0.09, % 28

Ürün Formülü : C₁₄₄H₈₈N₂₄O₈Lu

M_A:2449.299 g/mol

Erime Noktası : 350°C üstü

a) IR Spektrumu



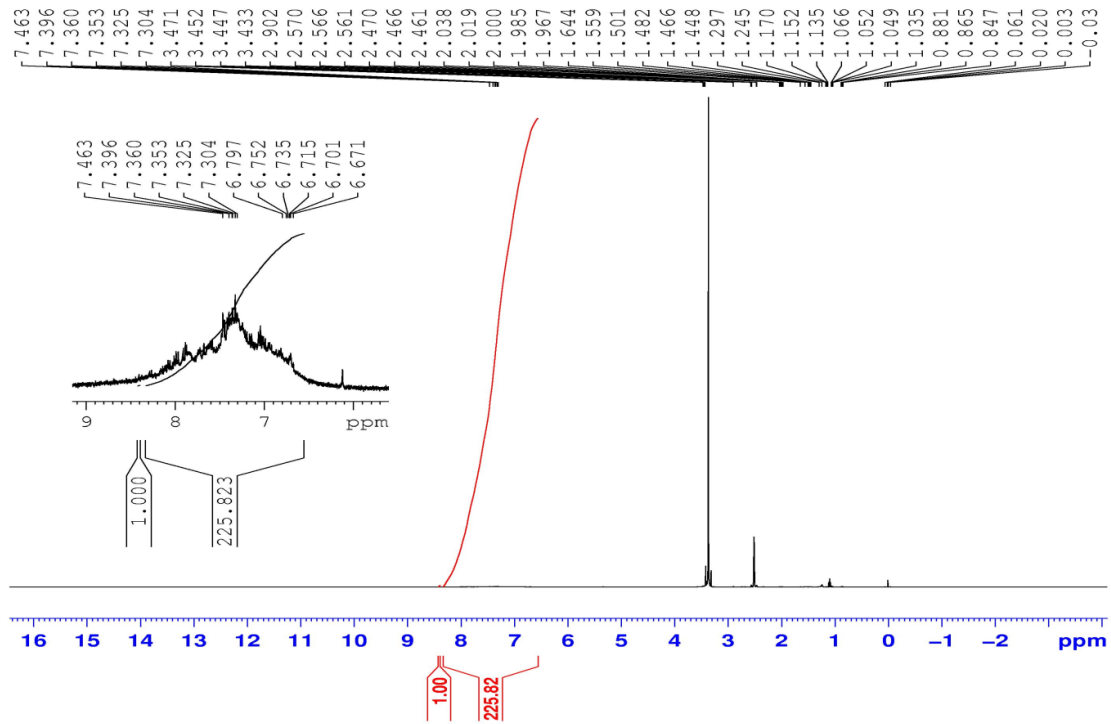
Şekil 4.22. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) IR spektrumu

9 Bileşiğinin KBr tabletinde alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo 4.11. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

3055 cm ⁻¹ , de	Ar -CH gerilme piki
2915 cm ⁻¹ , de	Alifatik -CH gerilme piki
1604 cm ⁻¹ , de	Aromatik -C=C gerilme piki
1233 cm ⁻¹ , de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1096 cm ⁻¹ , de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
749 cm ⁻¹ , de	Ar-CH eğilme piki

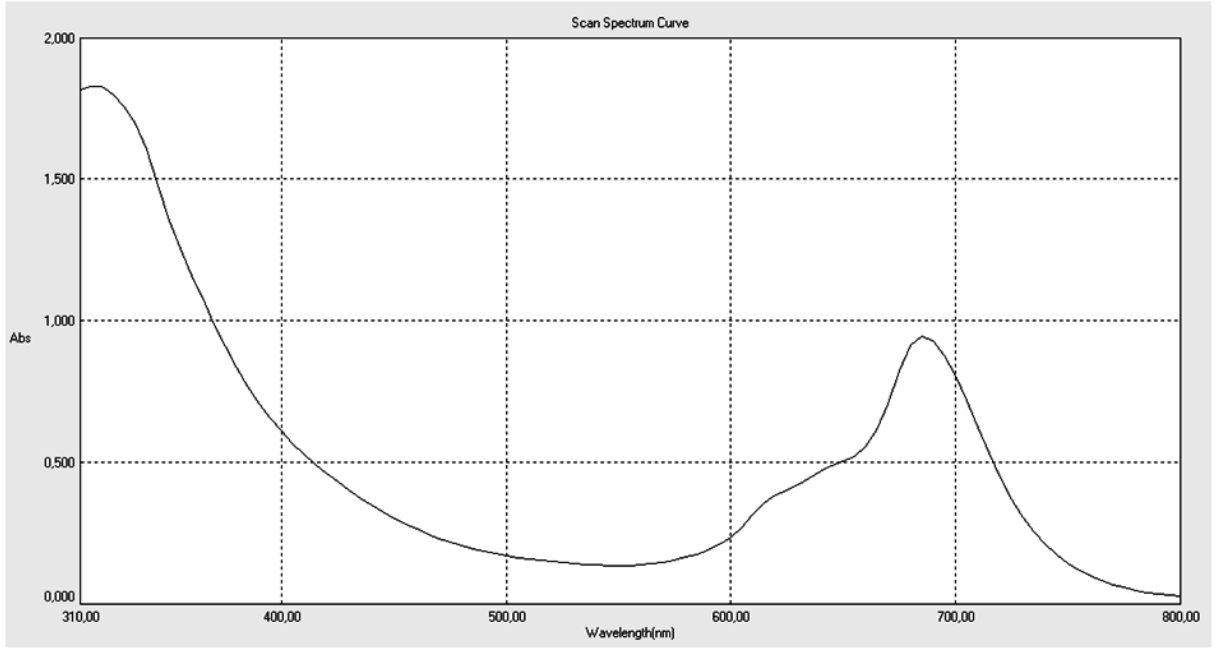
b) NMR Spektrum



Şekil 4.23. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) ¹H-NMR spektrumu

9 bileşiğinin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 7.46-6.67 ppm arasında görülen multipler pik aromatik protonlara aittir. Yapıdaki alifatik –CH protonlarına ait sinyal aromatik bölgeye kaydığından gözlenemedi.

c) UV Spektrumu



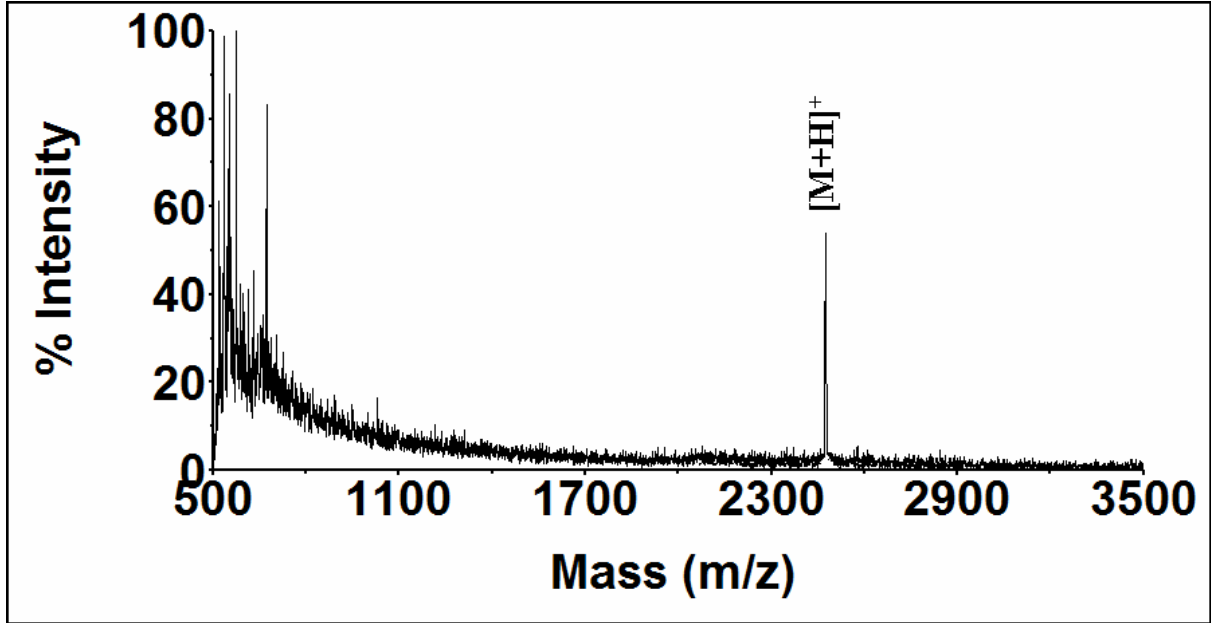
Şekil 4.24. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) UV spektrumu

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

Tablo 4.12. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) bileşiğinin UV spektrum değerleri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	log ϵ
Q Bandı	685	0,945	5,27
Agregasyon	620	0,421	4,49
B Bandı	317	1,821	5,56

d) Kütle Spektrumu

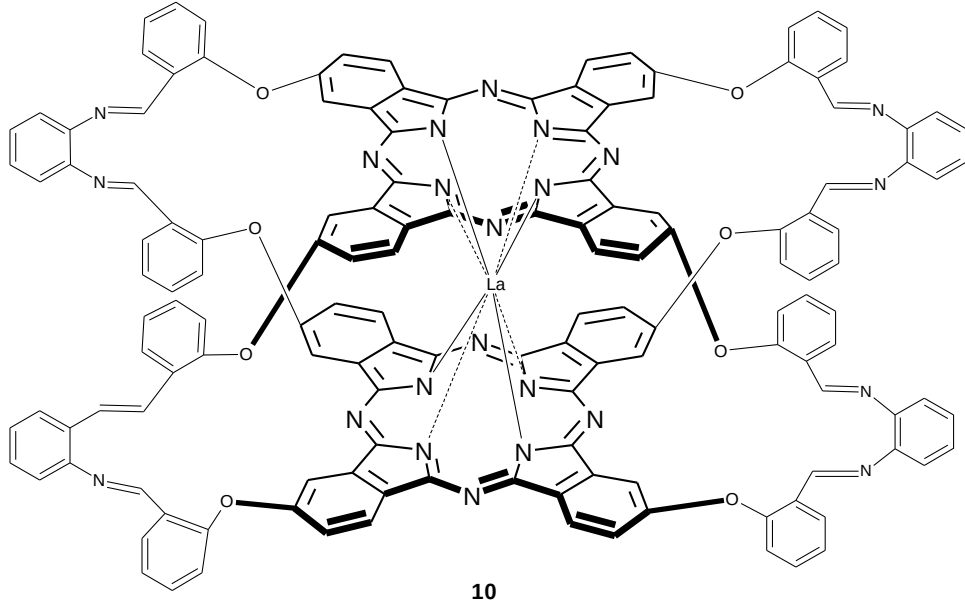


Şekil 4.25. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lutesyum(III) kütle spektrumu

9 bile i inin 2,5-dihidroksibenzoik asit MALDI matrikste ve azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak lineer mod da MALDI-TOFF-kütle spektrumunda bu bile i in moleküler iyon piki $[M+H]^+$ görülmektedir. Bu bile i in molekül ağırlığı 2449.29 g/mol'dür.

4.8. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyanın] lantanyum(III) Karakterizasyonu

3.4.8.' de belirtildiği şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen 10 bileşiğinin IR, ¹H-NMR, Kütle, UV spektrumları aşağıda sırası ile sunulmuştur.



Görünüş: Yeşil

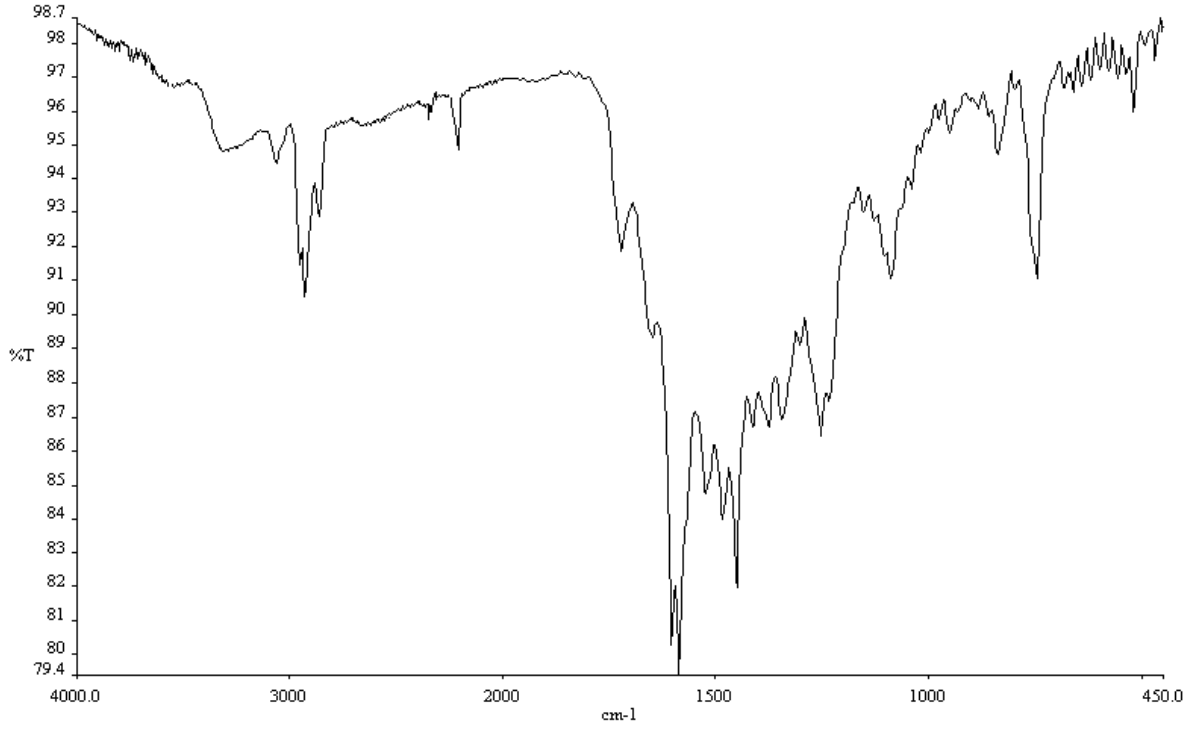
Verim : 0.09, %18

Ürün Formülü : C₁₄₄H₈₈N₂₄O₈La

M_A :2413.230 g/mol

Erime Noktası : 350 °C üstü

a) IR Spektrumu



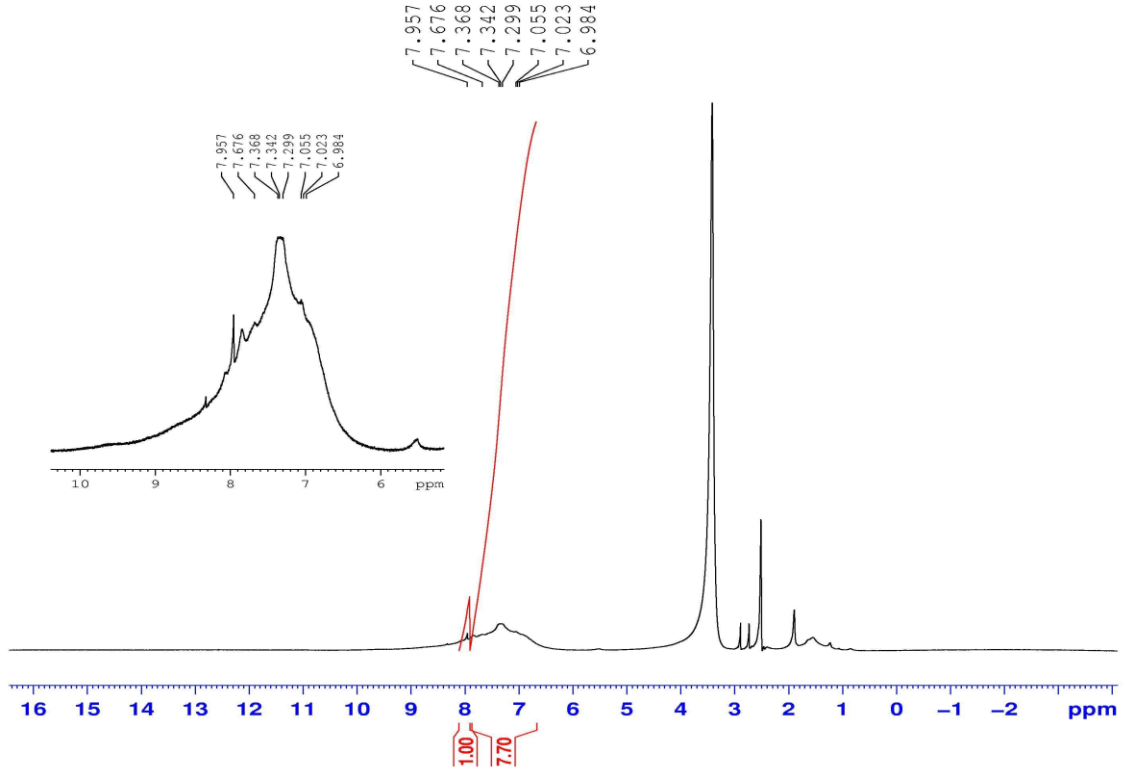
Şekil 4.26. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) IR spektrumu

10 Bileşinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelenmiştir.

Tablo4.13. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) bileşiğinin IR spektrum sonuçları

3066 cm ⁻¹ , de	Ar-CH gerilme piki
1589 cm ⁻¹ , de	Aromatik –C=C gerilme piki
1255 cm ⁻¹ , de	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1090 cm ⁻¹ , de	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
748 cm ⁻¹ , de	Ar-CH eğilme piki

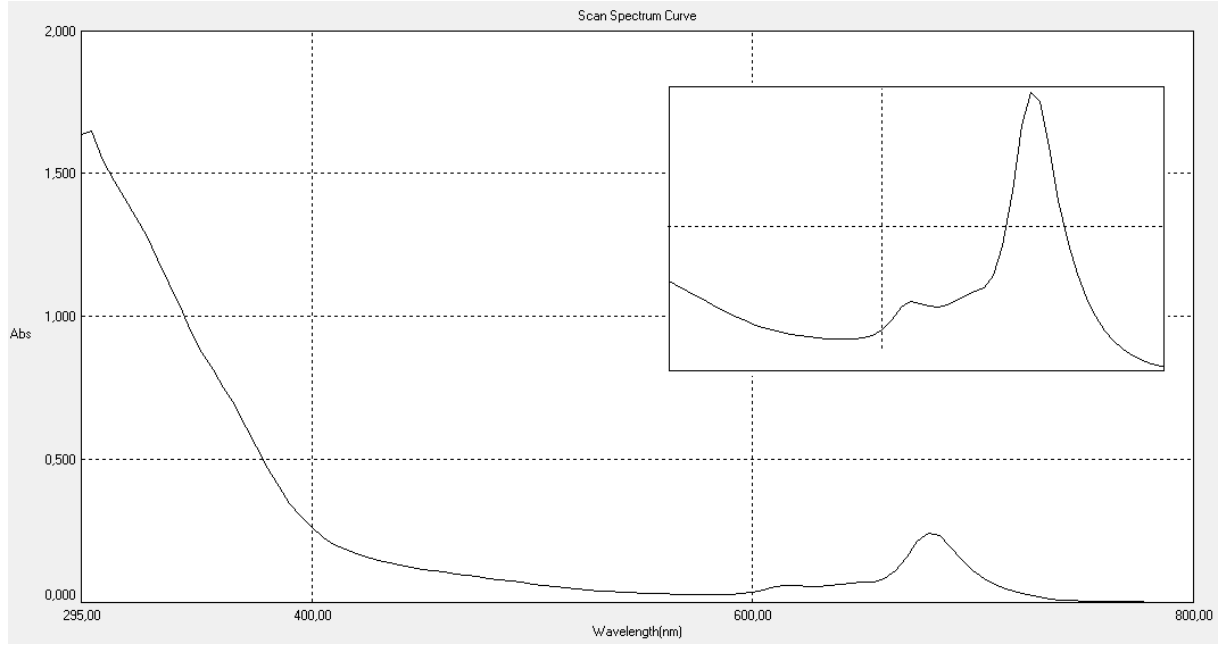
b) NMR Spektrumu



Şekil 4.27. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) ^1H -NMR spektrumu

10 bileşiğinin DMSO-d_6 çözücüsünde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7.67-6.98 ppm arası yapıdaki aromatik protonları göstermektedir. Ayrıca 7.95 ppm'de gözlenen alifatik $-\text{CH}$ yapısına aittir.

c) UV Spektrumu



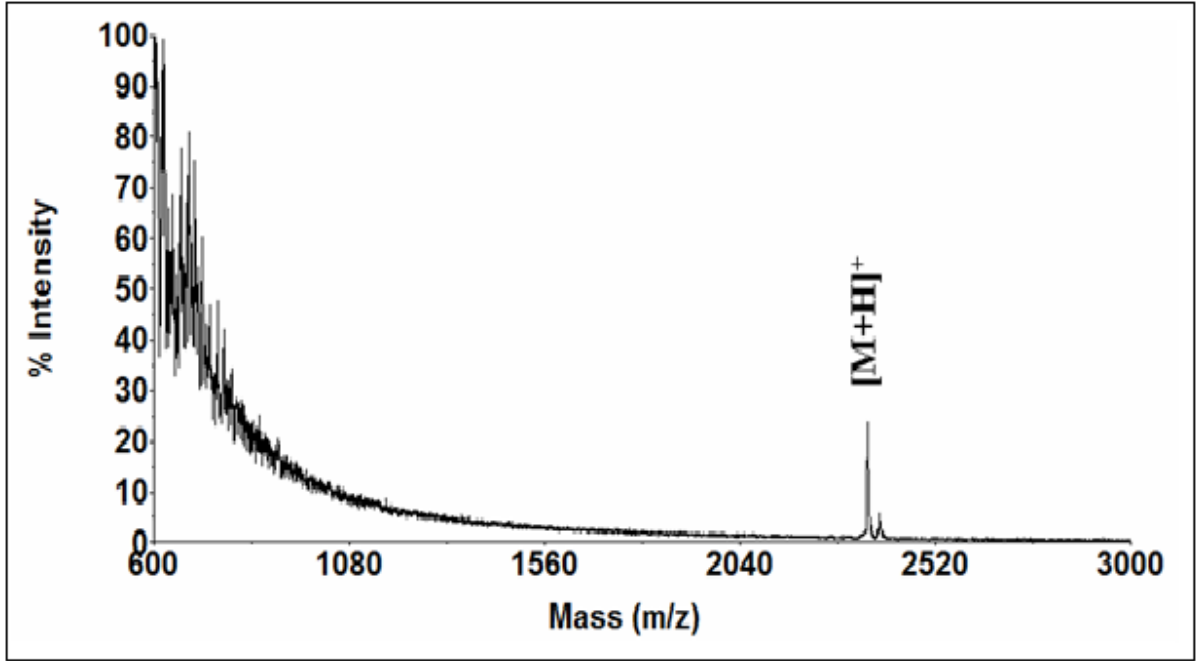
Şekil 4.28. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) UV spektrumu

10 bileşiği için kloroform'da 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 4.14. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi ftalosiyenin] lantanyum(III) bileşiğinin UV spektrum değerleri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans	logε
Q Bandı	680	0,243	3,88
Agregasyon	610	0,054	3,22
B Bandı	300	1,651	4,71

d) Kütle Spektrumu



Şekil 4.29. 2',10',16',24'-[Tetrakis-2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}]bisfenoksi ftalosiyenin] lanfanyum(III) kütle spektrumu

10 bile i inin pozitif iyon ve lineer mod MALDI-MS-kütle spektrumu α -siyano-4-hidroksisinyamik asit MALDI matrikte ve azot lazer (337 nm dalga boyunda) kullanılarak moleküler iyon piki $[M+H]^+$ gözlenmiştir. Bu bile i in molekül ağırlığı 2413.23 g/mol'dür.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ftalosiyanın eldeinde en çok kullanılan yöntem ftalonitril türevlerinin tetramerleşmesidir. Bu tezde de iki dinitril türevi 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril (**3**) ve 2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}bisfenoksi diftalonitril (**4**) ayrı ayrı metal tuzları farklı mol oranlarında çözücü ortamında veya kuru kuruya ısıtma yöntemi kullanılarak mononükleer (**5,6**) ve dinükleer top tipi (**7,8,9, 10**) ftalosiyanınler sentezlenmiştir. Verimleri %18 ile %32 arasında değişen bu koyu yeşil renkli ürünler çözünürlük farkından faydalanarak çöz-çöktür tekniği ile saflaştırılmıştır. Bu maddelere ait çözünürlük tablosu EK.A.1' de verilmiştir. **3** ve **4**' ün erime noktaları sırasıyla 140 ve 170°C, ftalosiyanınlerin erime noktaları 350 °C' den daha yüksek bulundu.

Sentezlenen bileşiklerin potasyum bromürlü tabletiyle alınan IR spektrumlarında **3** ve **4** başlangıç maddelerinin yapısında 2231 cm⁻¹ ve 2230 cm⁻¹ de gözlenen C≡N gerilme piki ftalosiyanınlerin spektrumlarında gözlenmemektedir. Ayrıca **3** ve **4** bileşiklerinin IR spektrumlarındaki en önemli bölge 3600-3200 bölgesidir. O-H gerilme titreşimi **3**'ün spektrumunda varken **4**'ün spektrumunda O-H gerilme piki gözlenmemektedir. Bu pik ayrıca **3** başlangıç maddesi ile sentezlenen mononükleer ftalosiyanınlerin **5 ve 6** IR spektrumlarında da görülürken **4** başlangıç maddesinden çıkılarak sentezlenen di-nükleer top tipi ftalosiyanınlerin **7, 8, 9 ve 10** spektrumlarında görülmedi.

Çok belirgin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyanınler UV/Vis spektrumunda karakteristik absorpsiyon pikleri verilir. 720-500 nm arasında π - π^* geçişleri sonucu Q-bandı ve 420-320 nm arasında da n- π^* geçişleri sonucu ortaya çıkan B-bandı (soret bandı) denilen absorpsiyon bandı bulunur.

Sentezlenen bileşiklerin DMF de alınan UV/Vis spektrumları incelendiğinde Q-bantlarının 673 nm ile 690 nm aralığında tek pik olarak B bantlarının ise 300-351 nm aralığında yer aldığı görülür.

3 ve **4** bileşiklerinin dötero DMSO ile alınan ¹H-NMR spektrumlarındaki en önemli fark **3** bileşiğinin spektrumundaki 13,16 ppm' de çıkan OH protonuna ait sinyaldir. Bu sinyalin döteryum oksit (D₂O) değişimiyle yok olması OH varlığını doğrulamaktadır. **4** bileşiğinin DMSO-d₆ ile alınan ¹H-NMR spektrumunda bu bölgede pik görülmemektedir. Sentezlenen ftalosiyanınlerin ¹H-NMR spektrumları DMSO-d₆ ile alındı. Sentezlenen ftalosiyanınlerin NMR spektrumları 6.67- 8.00 ppm arasında gözlenen multiplet

yapılardaki aromatik protonlara aittir. Ayrıca sentezlenen bütün bileşiklerde bulunan –CH protonlarına ait sinyal **3** ve **4** bileşiklerinde sırasıyla 8.27 ppm ve 8.54 ppm de gözlenirken **7** ve **10** bileşiklerde bu sinyal 7.96 ve 7.95 ppm’ e kaymıştır. **5** ve **9** bileşiklerinde ise –CH protonlarına ait pik aromatik bölgeye kaydığından gözlenememiştir.

Sentezlenen başlangıç maddelerinin ve ftalosiyanınların kütle spektrumlarından bazıları reflaktron modda bazıları ise bu şartlarda kararlı olmamaları nedeniyle lineer moda alınabildi. Sentezlenen bütün maddelerin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyon pikleri $[M+H]^+$ görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kalkan, A., Koca A., Z.A. Bayir**, 2004. *Polyhedron*, 23, 3155-3156.
- [2] **Braun, A. Tcherniac, J.**, 1907. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- [3] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40:2709-2714
- [4] **Leznoff, C. C.; Drew, D. M.**, 1996. The use of bisphthalonitriles in the synthesis of side-strapped 1, 11, 15, 25 – tetrasubstituted phthalocyanines. *Can. J. Chem.*, 74 (3): 307 – 318.
- [5] **Gürsoy, S.**, 1999. Yeni Substitue Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 3-48.
- [6] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996. 'Phthalocyanines Containing Macrocycles, Rewiev', *Appl. Organometalic Chem.*, 10, 605-622.
- [7] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**, 1989. *Phthalocyanines Properties and Aplication*, VCH, Weinheim, Vol.4.
- [8] **Özer M., Altındal A., Salih B., Bulut M., Bekaroğlu Ö.**, 2008. "Synthesis and characterization of novel cofacial bis-phthalocyanines containing 16-crown-5 ether groups", *Tetrahedron, Letters* 49, 896–900.
- [9] **Byrne, G. T., Linstead, R. P., Lowe, A.R.**, 1934. 'Phthalocyanines. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide', Part II., *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [10] **Linstead, R. P., Lowe, A. R.**, 1934. 'Phthalocyanines. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitril', Part III. *J. Chem. Soc.*, 1017-1022.
- [11] **Tolbin, A.Y., Ivanov, A.Y., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S.**, 2002. Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxyethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanine derived from it, *Mendeleev Communications*, 3, 96-97.
- [12] **Tolbin, A.Y., Ivanov, A.Y., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S.**, 2003. Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxyethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 3, 162-166.

- [13] **Odabaş, Z., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö.,** 2010. Novel ball-type homo and hetero dinuclear phthalocyanines with four 1,1-methylenediphenylene-2,2'-diol bridges: Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction, *Sensors and Actuators*, **3**, 162-166.
- [14] **Lenzoff, C.C.,** A.B.P.Lever, 1993. *Phthalocyanines Properties and Applications*, Cilt 1, VCH publishers
- [15] **Thomas, A. L.,** 1990. “*Phthalocyanine Research and Applications*”, CRC Press, Florida.
- [16] **Dandridge, A.G., Drescher, H.A.E And Thomas, J.,** 1929. *Dyes*. British Patent, No:322 dated 16.09 1929.
- [17] **Sarıgül, S.,** 1990. 'Yeni ftalosiyanın sentezleri ve özelliklerinin incelenmesi', *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Gündüz, T.,** 1994. *Koordinasyon Kimyası*, A.Ü.Fen Fakültesi Yayını, Ankara.
- [19] **Smith, P.A.S.,** 1966. *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, W.A. Benjamin, Vol. II, Second.Ed, New York,.
- [20] **Kantar C.,** 2009. “Resorsinaren Grupları İçeren Polimerik Ftalosiyanın Mikrodalga Yardımlı Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [21] **Albay, A.,** 2006. '4-Kloro-3-Nitrofenol Sübstitüe Metalli ve Metallsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi', *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [22] **George, R. and Snow, A.W.,** 1995. Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra- α -substituted phthalocyanines, *Journal of the Heterocyclic Chemistry*, **32**,495-498.
- [23] **İlkay, G.,** 2011. “Yeni 4-(2-fenoksi-1,3-dioks-2,3-dihidro-1H-inden-2-iloksi) ftalonitril sübstituentli metalli ftalosiyanın sentezi ve karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [24] **Clifford, C.; Leznoff, C. C.; Greenberg, S.,** 1989. “The syntheses of a monosubstituted and an unsymmetrical tetrasubstituted phthalocyanine using binuclear phthalocyanines.” *Tetrahedron Letter*, **30**, 5555 – 5558.
- [25] **Meryem, Ç.,** 2005. “Bazı 4-Hidroksifenilasetik asit türevi ftalosiyanın metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılması”,

Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 27.

- [26] **Salan, Ü., Altındal, A., Bulut, M., Bekaroglu, Ö.**, 2005. ‘Synthesis and charocterization of a new trans – 2,2’ – azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine.’, *Tetrahedron Letters*, 46, 6057 -6061.
- [27] **Gimzewski, J.K., Stoll, E. and Schlitter, R.R.**, 1987. Scanning tunneling microscopy of indiviual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces, *Surface Science*, 181, 267-277.
- [28] **Gürek, A.G.**,1996. ‘Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyaninler’ , *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Templeton, D.H., Fischer, M.S., Zalkin, A. and Calvin, M.**, 1971. Structure and chemistry of the porphyrins. The crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(11), 2622-2628.
- [30] **Mooney, J.R., Choy, C.K., Knox, K. and Kenney, M.**, 1975. Determination of the SiPc-O-SiMe bond angle common to the shift reagent compounds $(CH_3)_3SiO(PcSiO)_xSi(CH_3)_3$ (X = 1-5) by an induced shift technique and determination of the structure of $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$ by X-ray crystallography, *J. Am. Chem. Soc.*, 97(11), 3033-3038.
- [31] **Lever, A.B.P., Licoccia, S., Magnell, K., Minor, P.C. and Ramaswamy, B.S.**, 1982. Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy, electrochemistry and photochemistry. In: *ACS Symp. Series*, 201, 237-252.
- [32] **Moser, F.H., Thomas, A.L.**, 1983. *The Phtalociyanines, Manufacture and Applications*, CRC, Vol. II, Boca Raton, Florida.
- [33] **Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P.**, 1936. “A general investigation of Metallic Derivatives.”, *J. Chem. Soc.* 1719-1736.
- [34] **Kulaç, D.**, 2006. ‘4-Nitrokatekol’den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentez ve Özelliklerinin Tayini’, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] **Aytekin, A.**, 2006. “ Rijid Gruplar İçeren Ftalosiyaninler” *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [36] **Ünlü, S.**, 2007. “Halojen Grup İçeren Metalli Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu” ,*Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [37] **Yılmaz N.**, 2011. “İki Katlı Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [38] **Kökçin, A.A.**, 2012, “4-Süstitüe Alkoksı Grubu İçeren Yeni Tip Ftalosiyanın Sentezi Ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- [39] **Arslan S., Yılmaz İ.**, 2007, “A new water-soluble metal-free phthalocyanine substituted with naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt. Synthesis, aggregation, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry”, *Polyhedron*, 26, 2387–2394.
- [40] **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.
- [41] **Ceyhan, T.**, 1997. Süstitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyanın Sentezi (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [42] **M. Brewis, G.J. Clarkson, P. Humberstone, S. Makhseed and N.B. Mckeown**, 1998. ‘The synthesis of some phthalocyanines and naphthalocyanines derived from sterically hindered phenols’, *Chem. Eur. J.*, 4, 1633
- [43] **Lever, A. B. P.**, 1965, *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
- [44] **Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Williams, A.L.**, 1998. ‘Methods of Organic Chemistry’, Vol. E 9 d, 717-833, New York .
- [45] **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.
- [46] **Değirmenciöglü, İ., Bayrak, R., Er, M., Serbest, K.**, 2011, “New olefinic centred binuclear clamshell type phthalocyanines: Design, synthesis, structural characterisation, the stability and the change in the electron cloud at olefine-based

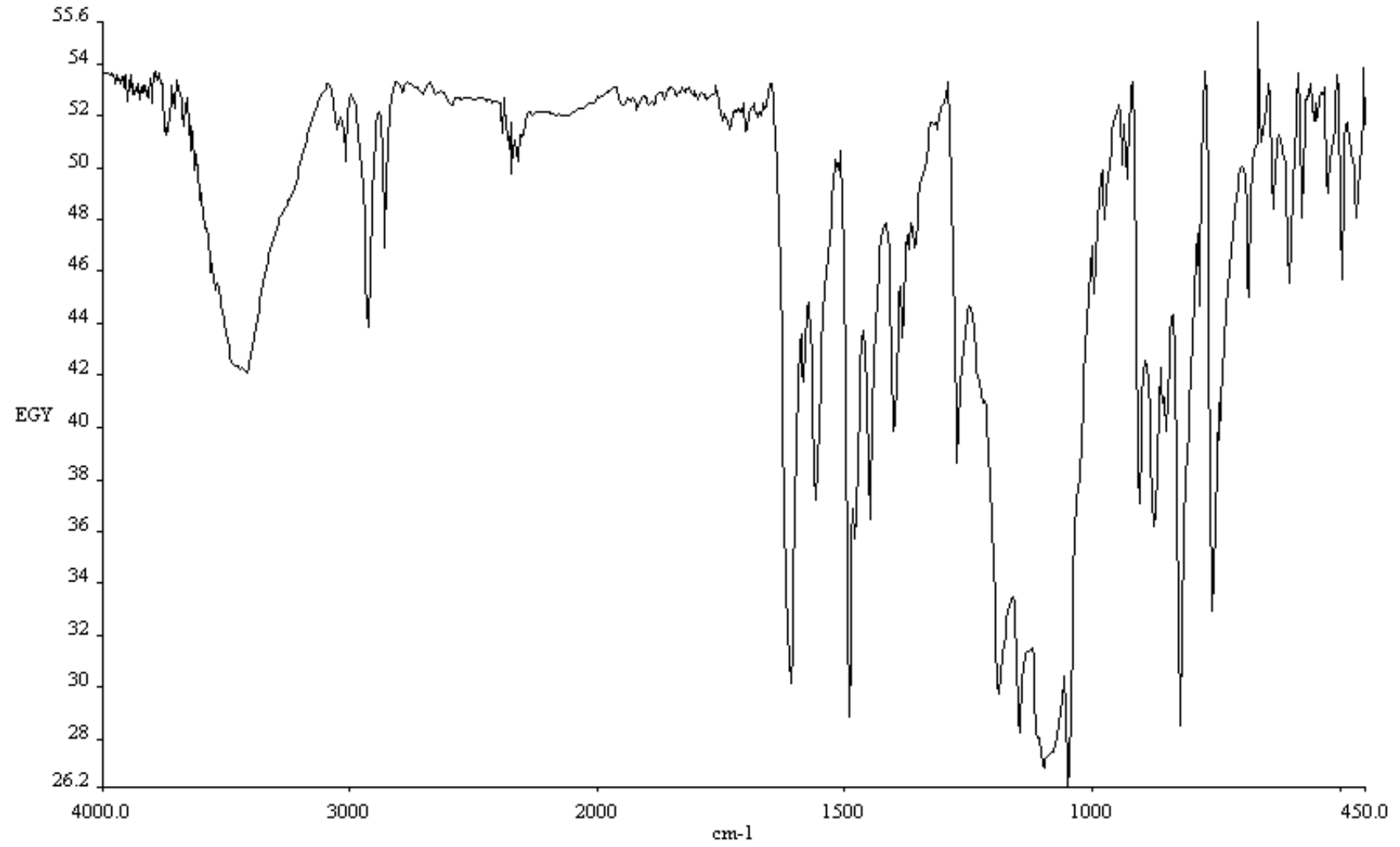
symmetrical diphthalonitrile fragment by the combined application of UV–Vis electronic structure and theoretical methods New olefinic centred binuclear clamshell type phthalocyanines: Design, synthesis, structural characterisation, the stability and the change in the electron cloud at olefine-based symmetrical diphthalonitrile fragment by the combined application of UV–Vis electronic structure and theoretical methods”, *Polyhedron*, 30, 1628-1636

- [47] **Karaca, H., Sezer, S., Tanyeli, C.**, 2011, “Synthesis of L-prolinol substituted novel optically active phthalocyanines” 90, 100-105
- [48] **Çamur , M., Esenpınar , A. A ., Özkaya , A. R., Bulut , M.**, 2011, “Synthesis, characterization, spectroscopic and electrochemical properties of phthalocyanines substituted with four 3-ferrocenyl-7-oxycoumarin moieties” 696, 1868-1873
- [49] **Bıyıkhoğlu,Z., Durmus, M., Kantekin H.**, 2010, “Synthesis, photophysical and photochemical properties of quinoline substituted zinc (II) phthalocyanines and their quaternized derivatives” 211,32-41
- [50] **Altun , S., Altındal , A., Özkaya , A. R., Bulut M., Bekaroğlu, Ö.**, “Synthesis, characterization, electrochemical and CO2 sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units” 49(2008) 4483-4486
- [51] **Sevim, A. M., Ilgün, C., Gül, A.**, “Preparation of heterogeneous phthalocyanine catalysts by cotton fabric dyeing” 89(2011) 162-168

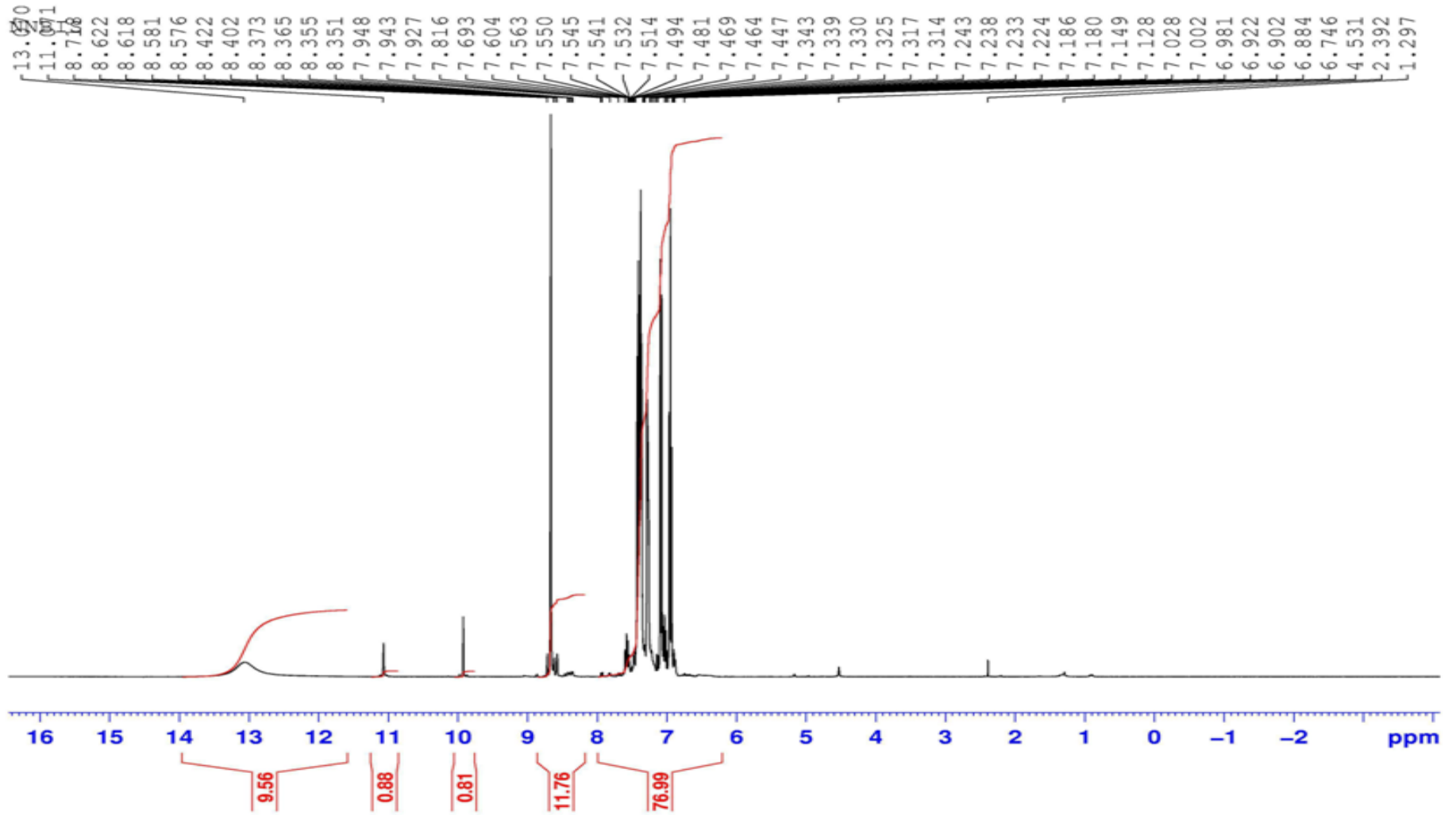
EKLER

EK A.1. Sentezlenen maddelerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri

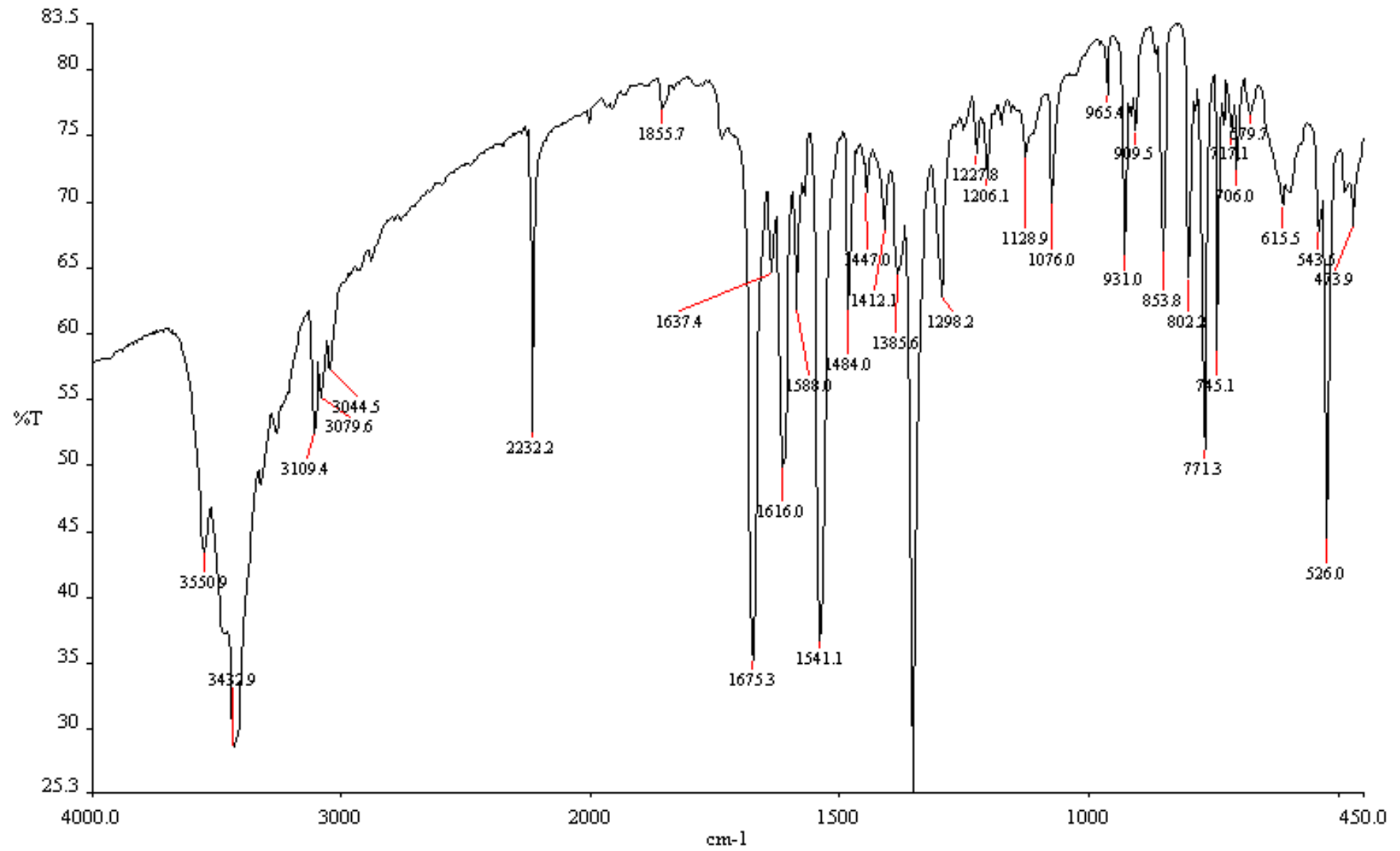
ÇÖZÜCÜLER	2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}fenol fenoksi ftalonitril (3)		2,2'-{benzen-1,2-diilbis[nitrilo(E)metililiden]}difenoksi ftalonitril (4)		ZnPc (5)		CoPc (6)		Zn ₂ Pc ₂ (7)		Co ₂ Pc ₂ (8)		LuPc ₂ (9)		LaPc ₂ (10)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Metil Alkol					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etil Alkol	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eter	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kloroform	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Aseton	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Asetonitril	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Asetik Asit	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
THF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hekzan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



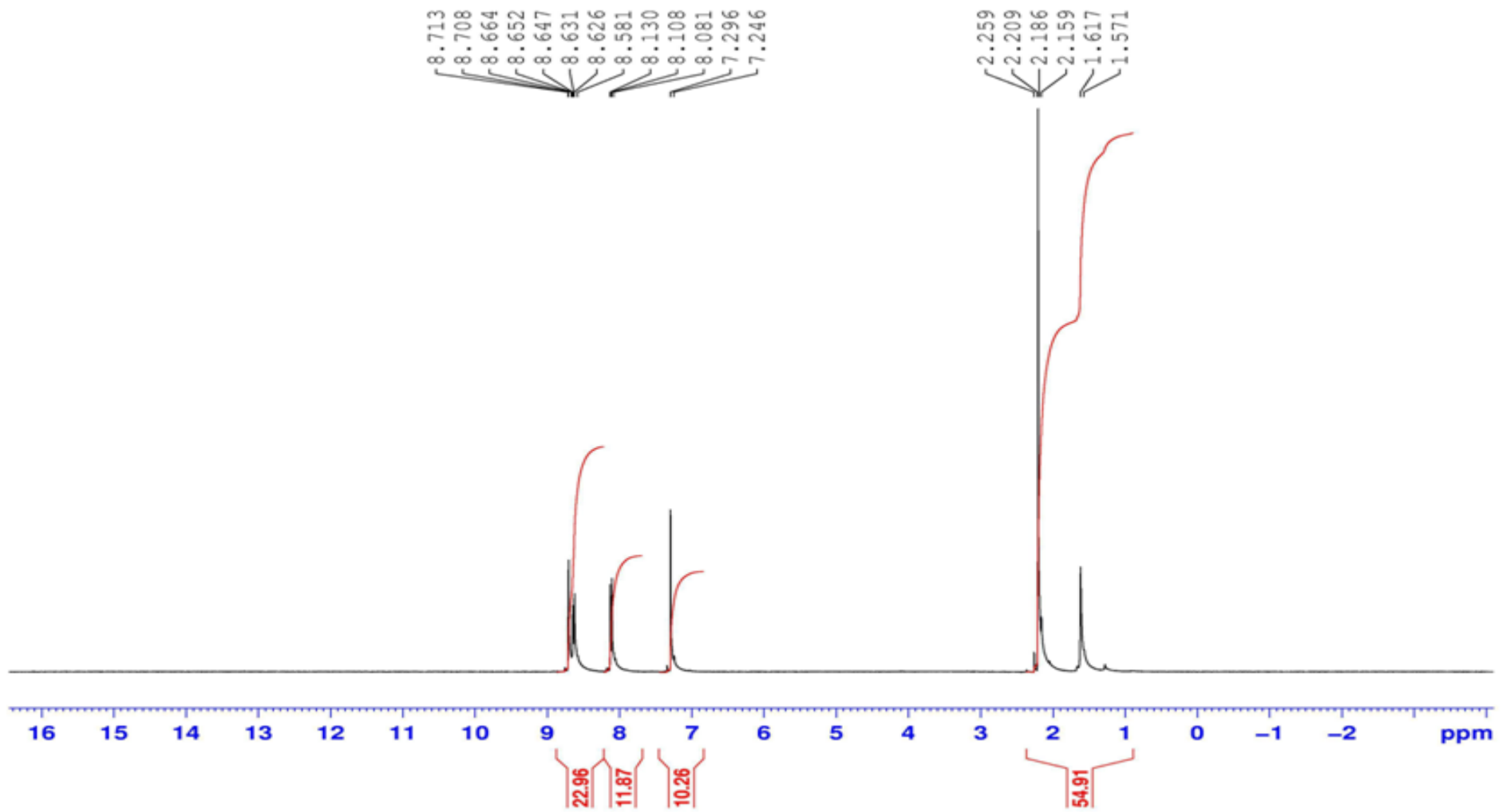
Ek B.1. N,N'-Bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine bileşığının IR spektrumu



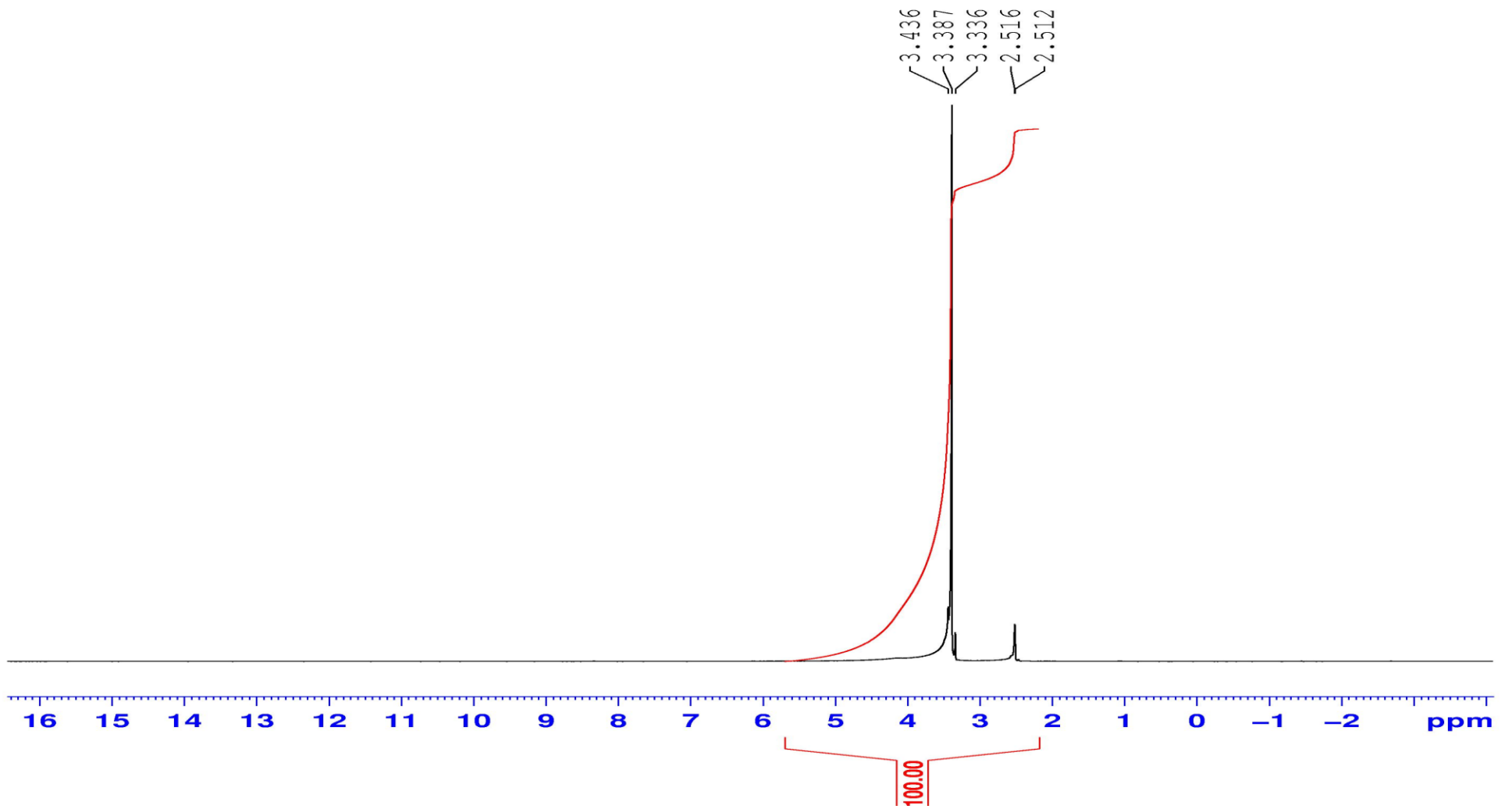
Ek B.2. N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin bileşığının ^1H -NMR spektrumu



Ek C.1. 4-nitroftalonitril bileşiğinin IR spektrumu



Ek C.2. 4-nitroftalonitril bileşğinin ^1H -NMR spektrumu



Ek D.1. ^1H -NMR spektrumu almada kullanılan CDCl_3 çözücüsünün ^1H -NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Elazığ’ da doğdum. İlköğretim ve liseyi Mersin’de okudum. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne girerek 2010 yılında lisans eğitimimi tamamladım. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimime başladım.

Bakiye SARIÇİÇEK