

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SAVDVIÇ TİPİ VE METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Nalan ÜNÜŞ

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşegül YAZICI
ŞUBAT-2011

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ SANDVIÇ TİPİ VE METALLİ FTALOSİYANİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nalan ÜNÜŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Ocak 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 14 Şubat 2011

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

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

Doç. Dr. Sevda KIRBAĞ (F.Ü)

ELAZIĞ-2011

ÖNSÖZ

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde çalışmaya başladığım 2007 yılından itibaren bana her türlü desteği sağlayan ve çalışmalarımda değerli önerileriyle yol gösteren tez yöneticim, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ayşegül Yazıcı'ya, ayrıca ön çalışmalarımda bana tecrübeleri ile yardımcı olan Feheda Yılmaz'a, tez çalışmam süresince hiçbir konuda yardımlarını esirgemeyen başta, Doç. Dr. Hülya Tuncer olmak üzere Kimya Bölümü grubu çalışanlarına ve sentezi gerçekleştirilen maddelerin her türlü analizlerini yapmaktan kaçınmayan değerli arkadaşlarıma teşekkürler.

Elazığ 2011

Nalan ÜNÜŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninler	3
2.1.1. Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması	3
2.1.2. Adlandırma	4
2.1.3. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri	5
2.1.3.1. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	5
2.1.3.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	6
2.1.4. Ftalosiyaninlerin Çözünürlükleri	7
2.1.5. Ftalosiyaninlerin Reaksiyonları	9
2.1.5.1. Elektrokimyasal Özellikleri	9
2.1.5.2. Kimyasal İndirgeme ve Yükseltgeme Özellikleri	10
2.1.6. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	10
2.1.7. Ftalosiyaninlerin Saflaştırma Yöntemleri	12
2.2. Geçiş Metalleri	13
2.2.1. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri	14
2.2.2. İç Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri	15
3. MATERYAL VE METODLAR	16
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	16
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
3.3. Analiz Yöntemleri	16
3.3.1. Spektroskopik Ölçümler	16

3.4.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi	17
3.4.1.	Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril Sentez	17
3.4.2.	Tetrakis –[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanimatoCo(II) Sentezi	17
3.4.3.	Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoks]ftalosiyanimatoZn(II) Sentezi	19
3.4.4.	Bis[tetrakis –[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanimato]Lu(III) Sentez	20
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	21
4.1.	Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu	21
4.1.1.	Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril Karakterizasyonu	21
4.1.2.	Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanimatoCo(II) Karakterizasyonu	24
4.1.3.	Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanimatoZn(II) Karakterizasyonu	28
4.1.4.	Bis[tetrakis-(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyanimato]Lu(III) Karakterizasyonu	33
	KAYNAKLAR	38
	ÖZGEÇMİŞ	42

ÖZET

Bu çalışmada ticari olarak alınan trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenol ve 4-nitroftalonitril (1:1) maddelerinden çıkılarak trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril bileşiği sentezlendi. Daha sonra sentezlenen bu madde ve metal tuzları (1:4) karışımı (Zn(II), Co(II)) ile DMF’de reflaks edilerek simetrik süstitüe olmuş metalli ftalosiyaninler hazırlandı. (ZnPc, CoPc)

Lutesyum ftalosiyanin bileşiği trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksiftalonitril ile lutesyum(Lu(III)) metal tuzunun karışımı ile 1- hegzanol içinde reflaks edilerek hazırlandı.

Bu bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, IR, UV/VIS, KÜTLE spektrokopisi ile karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Ftalosiyanin, CoPc, ZnPc, Lu(Pc)₂

SUMMARY

In this work, trans-2-methoxy-4-(2-nitrovinyl)phenoxy phthalonitrile was synthesized from trans-2-methoxy-4-(2-nitrovinyl)phenol and 4-nitrophthalonitrile (1:1). Then trans-2-methoxy-4-(2-nitrovinyl) phenoxy phthalonitril were cyclotetramerized with zinco (II)acetate and cobalt(II) acetate in DMF .

Lutetium phthalocyanine was prepared trans-2-methoxy-4-(2-nitrovinyl)phenoxy phthalonitrile and lutetium(III) acetate (8:1) in 1-hexanole by refluxing.

Characterization of the complexes were performed by using FT-IR, UV/VIS, ^1H -NMR and MASS spectroscopy.

Key Words: Phtalocyanine, CoPc, ZnPc, Lu(Pc)₂

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi	3
Şekil 2.2. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	5
Şekil 2.3. 1,4-2,3 Süstitüe ftalosiyaninler	6
Şekil 4.1. Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril sentezi	20
Şekil 4.2. Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril IR spektrumu	21
Şekil 4.3. Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril NMR spektrumu	22
Şekil 4.4. Tetrakis –[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoCo(II) sentezi	23
Şekil 4.5. Tetrakis –[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoCo(II) IR spektrumu	24
Şekil 4.6. Tetrakis –[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoCo(II) UV spektrumu	25
Şekil 4.7. Tetrakis –[trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoCo(II) kütle spektrumu	26
Şekil 4.8. Tetrakis –[trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoZn(II) sentezi	27
Şekil 4.9. Tetrakis –[trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoZn(II) IR spektrumu	28
Şekil 4.10. Tetrakis –[trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoZn(II) UV spektrumu	29
Şekil 4.11. Tetrakis –[trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoZn(II) NMR spektrumu	30
Şekil 4.12. Tetrakis-[trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoZn(II) kütle spektrumu	31
Şekil 4.13. Bis[tetrakis -(trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyaninato] Lu(III) sentezi	32
Şekil 4.14. Bis[tetrakis -(trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyaninato] Lu(III) IR spektrumu	33

Şekil 4.15. Bis[tetrakis -(trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyanimato] Lu(III) UV spektrumu	34
Şekil 4.16. Bis[tetrakis -(trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyanimato] Lu(III) NMR spektrumu	35
Şekil 4.17. Bis[tetrakis -(trans -2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyanimato] Lu(III) kütle spektrumu	37

KISALTMALAR LİSTESİ

MPc	: Metalli Ftalosiyenin (Metallo Phthalocyanine)
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
Lu(Pc)₂	: Lutesyum Ftalosiyenin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	: En Düşük Enerjili Dolu Olmayan Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied)
IR	: Kızılötesi (Infrared)
UV-VIS	: Morötesi-Görünür
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
LB	: Langmuir-Blodgett
M	: Metal
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon (Nonperipheral substitution)
p	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral Substitution)
Pc	: Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
t	: Tetra, Tersiyer

1. GİRİŞ

İtalosiyanimler genellikle İtalonitril, İtalikanhidrat, İtalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlarından elde edilebilen rengi maviden yeşile kadar değışebilen çok sağlam yapıli bileşiklerdir [1].

Porfirin'deki gibi 18π elektron çekirdeğine sahip makrosiklik bileşiklerden olan İtalosiyanimler, kolay sentezlenebilme, zengin koordinasyon kimyası ve özellikle spektral, elektronik davranışları ve elektriksel özelliklerinden dolayı son yıllarda araştırmacıların ilgi konusu olmuştur. Bu özellikler periperal konumlara değışik gruplar bağlanarak ve merkez metallerinin değıştirilmesiyle sağlanabilir [1,2].

İşığa, ısıya, çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment renk olarak kullanılmaktadır [3].

İtalosiyanimler fotokopi makinalarında fotoiletken maddeler, kimyasal sensörlerde hassas elementler elektrokromik display cihazlarda, kanser tedavisinde fotodinamik maddeler ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanılmışlardır. Diğer uygulamaları, optik bilgisayar ve ilgili bilgi depolama sistemlerinde okuma yazma diski, lazer boyaları, sıvı-kristal renkli display uygulamalarda, fotovoltanik hücre elementleri ve düşük sıcaklıklarda doymuş hidrokarbonların oksidasyonunda kükürtlü gaz atıkları kontrol etmede, benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak kullanılır [1,2,4,5,6,7]. Bu özellikleri onların elektronik delokalizasyonlarından ileri gelir ve onların uyumlu olduğunu gösterir [8]. Bu uygulamaların gerçekleştirilmesi için belirgin özellikleri geliştirmek, çözünürlüğü arttırmak ya da polimerler gibi bazı bileşiklerle birleşmeyi sağlamak amacıyla süstitüentler bulunduran çeşitli İtalosiyanimler hazırlanmıştır [9].

İtalosiyanimlerin periferel pozisyonlarına hacimli grupların süstitüsyonu organik çözücülerde çözünürlüklerini artırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasüstitüe İtalosiyanimler çok geniş bir biçimde çalışılmışlardır. Özellikle tetrasüstitüe İtalosiyanimler oktasüstitüentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterirler [10].

Periferel süstitüsyon İtalosiyanimlerin çözünürlüğünü artırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de etkili bir şekilde değıştirir [11].

Ftalosiyaninlerin en önemli özellikleri kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında ısıya, kimyasal maddelere ve ışığa karşı dayanıklı olmalarıdır [12].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyaninler

2.1.1 Ftalosiyaninlerin Keşfi ve Yapılarının Aydınlatılması

‘Phthalocyanine’ sözcüğü ‘naphtha (kaya yağı)’ ve ‘cyanine (koyu mavi)’ sözcüklerinin yunanca karşılıklarından türetilmiştir [13].

Ftalosiyanin (Pc) ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde çalışan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalsiz ve metalli ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır

Ftalosiyanin birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır . Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile de doğrulanmıştır. Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler.

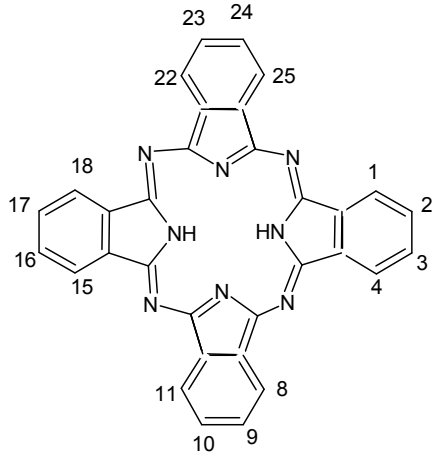
Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür.

Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanin sentezlenmiştir [14].

2.1.2 Adlandırma

Metalsiz ftalosiyaninler ‘serbest baz ftalosiyanin’, ‘dihidrojen ftalosiyanin’ (H₂Pc) ya da yalnız ‘ftalosiyanin’ (Pc) olarak adlandırılırlar.

Metalli ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır(‘NiPc’gibi)



Şekil2.1 Ftalosiyanin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

Ftalosiyanin halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi (Şekil 2.1)’de görülmektedir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik süstitüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel ‘p’ (peripheral) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan ‘np’ (non-peripheral) konumlar olarak adlandırılır. ‘t’ kısaltması dört izomerden oluşan periferik olarak tetra-süstitüe olmuş bir ftalosiyanini belirler. Örneğin, metalsiz tetra-tersiyer-butil ftalosiyanin ‘H₂Pc-t-tb’ olarak kısaltılır.

Makrohalkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde ‘Pc’ den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzilftalosiyaninatonikel(II) ‘NiPc-onp-C6’ olarak kısaltılır. Burada C₆ her biri altı karbon atomu bulunduran (hekzil, - C₆ H₁₃) periferik olmayan sekiz alkil süstitüenti gösterir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir eksenel ligand ‘a’ kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir.

Örneğin, bir ftalosiyanin türevi olan 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaninatosilisyum(IV)dihidroksit ‘a-(HO)₂SiPc-op-OC₁₂’ şeklinde kısaltılır [14].

2.1.3 Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri

Boyar madde olması dışında ftalosiyaninlerin önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

-Ftalosiyaninleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır ve böylece saf ürünler elde edilebilirler.

-Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500°C’ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C’den önce dekompoze olmaz [15].

-Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozulur.

-Makrosiklik halkadaki 18 π elektronundan oluşan π -sistemi UV’de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.

-70 değişik metal ile çeşitli metallo ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

-Makrosiklik yapı üzerine çeşitli süstitüentler ekleyerek ftalosiyaninlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür [16,17,18,19].

2.1.3.1.Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, iminoisoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyaninlerin oluşumunu sağlar.

Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyenlerin genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyenler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar.

Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenler elde edilir. İkinci tip kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 40-50°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler.

Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi, metal ile ftalosiyenin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyenlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyenin molekülünün oyuk çapı 1.35°A'dur. kolayca ayrılabilir.

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da ftalosiyenin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli ftalosiyenin ile iki bağ yapar, geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin: Fe(III)klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klorodemir-Pc elde edilir.

Ftalosiyenlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s metallerle doldurulabilir [12].

2.1.3.2.Ftalosiyenlerin Fiziksel Özellikleri

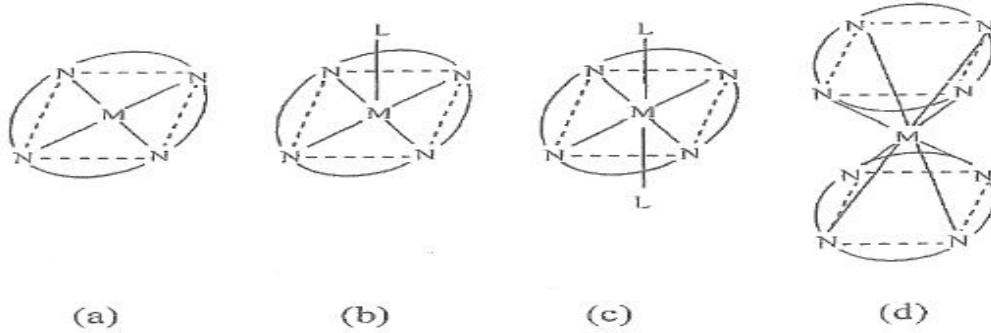
Ftalosiyenlerin iki önemli fiziksel özellikleri vardır:

1-Keskin renkli olmalarıdır.

2-Yüksek kararlılıkta olmalarıdır.

Ftalosiyenlerin çoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşililik gösterir. Metallo ftalosiyenlerin,Cu, Pt v.s düzlemsel yapıdadır. Kare düzlem yapıdaki bu şelatların koordinasyon sayısı dördttür. Düzlemsellikten sapma 0.3°A dur. Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur.

Yüksek vakumda ve 500°C üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakum altında 900°C'de dahi stabildir [20].



- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu c) Oktahedral, altı koordinasyonlu d) Sekiz koordinasyonlu

Şekil 2.2 Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterim

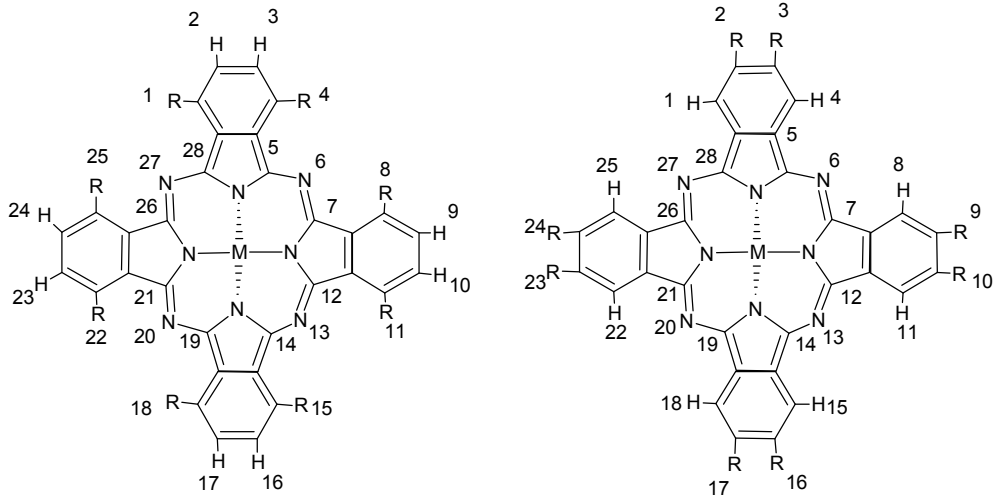
Metalli ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksenel olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı beş koordinasyonlu piramit yapıya veya altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzleme yerleşir [14].

2.1.4. Ftalosiyaninlerin Çözünürlükleri

Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferik pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla süstitüsüyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle artırılabilir [21,22].

Süstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra- ve okta- süstitüe ftalosiyaninler 2,3- ve 1,4-süstitüe olarak adlandırılırlar (Şekil 2.3).

Bunlar sırasıyla 4-,4,5- ve 3-,3,6-süstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra- ve okta-süstitüe ftalosiyaninler, 1,3,8,10,15,17,22,24-okta süstitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22,23,24,25-hekzadeka süstitüe ftalosiyaninler hazırlanırlar [23].



Şekil 2.3. 1,4 ve 2,3 Süstitüe ftalosiyaninler

Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve onların çözünmelerini sağlar.

Genelde tetra ve oktasüstitüe ftalosiyaninler araştırıldığında tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin oktasüstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [24].

Bu davranışın başlıca nedeni tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri [25] ve simetrik oktasüstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklinin periferel süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının ayrılması mümkündür [26,27].

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

-Q bandları 720-500 nm

-B veya Soret bandları 420-320 nm

-N bandları 330-285 nm

-L bandları 270-230 nm'dir.

$\pi - \pi^*$ geçişleri olan Q bandları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler.

Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift band verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir band verirler. Q bandındaki pikler metal iyonu ve metalsizlere göre farklılık gösterebilirler [28].

2.1.5. Ftalosiyaninlerin Redoks Reaksiyonları

Ftalosiyaninlerin, elektrokimyasal ya da kimyasal indirgenme ve yükseltgenmedeki davranışları,

- Redoks potansiyelin enerji durumunun belirlenmesi,
- İndirgenmiş ya da yükseltgenmiş ftalosiyaninlerin preperatif kimyaya kazandırılması ve
- Aktif komponent olarak fotoredoks proseslerde kullanılmasında önem kazanır.

Elektrokimyasal ve kimyasal incelemeler göstermiştir ki indirgenme tarafında bir çok tersinir elektron adımları mümkün olabilmektedir [28].

2.1.5.1. Elektrokimyasal Özellikleri

Elektrokimyasal ölçümler, redoks potansiyelinin kalitatif olarak tespit edilmesi için yapılmaktadır. Ölçümler genelde ftalosiyaninlerin çözünürlüğüne göre organik çözücülerde veya suda yapılmaktadır. Elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ligandlarda ya da metal iyonlarında gerçekleşmektedir.

Metalli ftalosiyaninlerde, metalin Mg(II), Al(III), Si(IV), Ni(II), Cu(II) ve V(O)Pc olması durumunda indirgenme ve yükseltgenme sadece ligandlarda olmaktadır.

Fe(II), Co(II) ve Mn(II) ftalosiyaninlerinde ligand oksidasyonu ve redüksiyonu yanında metal oksidasyonu ve redüksiyonu yanında metal oksidasyonu da gözlenmiştir [28].

2.1.5.2. Kimyasal İndirgenme ve Yükseltgenme

Alkali metaller gibi kuvvetli indirgen etkisi olan maddeler, ftalosiyaninleri indirgeyebilmektedirler. THF içinde sodyum veya lityum, ya da sodyumnaftalin veya dilitiyumstilben ile metallo ftalosiyaninler indirgenebilmektedirler.

Elektrokimyasal incelemelerde bahsi geçtiği gibi indirgeme ligandlarda olabildiği gibi metal iyonunda da olabilmektedir. Metal iyonunun Ni, Zn, Cu, Li vs. olması durumunda indirgeme liganda olmakta, Cr, Mn, Fe, Co vs. olması durumunda ise metalde ve liganda olmaktadır.

Ftalosiyaninlerin bir başka özelliği de, elektrokimyasal proseslerde, ftalosiyanin elektrodlarının elektron değişimi yapabilmeleridir. Elektrodlar Au veya Pt gibi metaller üzerinde veya yarı iletkenler üzerinde ftalosiyaninlerin süblimasyonla bir tabaka oluşturmaları ile yapılmaktadır. Birden fazla tabaka oluşturmada süstitüe ftalosiyaninlerin uygun çözücü (genellikle su) üzerinde yönlenmeleri sonucu yapılabilir [28].

2.1.6. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

a-) Fotodinamik Terapi

Bu yöntemde ftalosiyanin kompleksleri foto hissedici olarak kullanılır. Foto hissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleştirilmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder [29,30].

b-) Boyama

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler, uzun yıllardır boyar madde olarak kullanılmaktadır. Mükemmel mavi ve yeşil renkleriyle ftalosiyaninler tekstil dışında dolma kalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [31].

c-) Elektrokromik Görüntüleme

Elektrokromizm bir elektrik alanı uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Ftalosiyanın türevlerinin redoks özellikleri oldukça ilginçtir. Elektrokromik bileşikler olarak adlandırılan bu tip maddeler görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanılırlar. En iyi bilinen elektrokromik ftalosiyaninler nadir toprak metallerinin (lantanitler) bisftalosiyaninleridir [1,32,33].

d-) Reaksiyon Katalizleme

Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Üzerinde çok çalışılan heterojen katalitik sistemlerden biri maliyeti düşük yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amacıyla oksijenin indirgenmesidir. Metalli ftalosiyaninler suyun yararlı bir yakıt olan hidrojene indirgenmesinde foto hissediciler olarak da önerilmektedir. Ftalosiyaninler birçok oksidasyon reaksiyonu katalizler. Uygun metalli ftalosiyaninlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar [1,34,35].

e-) Optik Veri Depolama

Geçen on yılda, kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta optik veri depolanması bilgisayar ve müzik endüstrisinde yeni bir kilometre taşı olmuştur. Ftalosiyaninler, bir kez yazılıp çok kez okunan diskler (WORM) üzerine uzun süreli optik veri depolanmasında çok çekici malzemeler olmuşlardır [1,36,37].

f-) Nükleer Kimya

İyonlaştırıcı radyasyona karşı çok iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada birçok kullanımı vardır.

Metalli ftalosiyeninlerin nötronlarla ışınlaması sonucu merkez metal atomundan zenginleşmiş radyonükleoidler (^{64}Cu , ^{60}Co , ^{99}Mo gibi) üretilmektedir [1,38].

g-) Analiz

Birçok poliaromatik hidrokarbonlar kanser yapıcıdır. Endüstride uygulanan reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyenin boyaların bu cins maddeleri adsorplama özellikleri vardır. Bu özellikleriyle su kirliliği analizlerinde kullanılırlar [1].

h-) Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyeninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında azotoksitleri (NO_x) gibi gazlar ve organik çözücü buharlarını hissederek [1,39].

ı-) Kromatografik Ayırma

Aromatik bileşikler ftalosiyeninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanırlar. Bu özellikten yararlanılarak silika jelin ftalosiyeninlerle kaplanmasıyla oluşturulan sabit faz üzerine aromatik bileşikler kromatografi yöntemiyle ayrılabilirler [1].

2.1.7. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış metallsiz ve metalli ftalosiyeninler süblimasyon metoduyla veya derişik sülfürik asit içinde çözüp, buzlu suda tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler.

Bu klasik saflaştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakta olup ftalosiyenin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550°C üstü) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklı olduklarından bu bileşiklere uygulanabilir.

Sübstitüe ftalosiyaninler için, sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol girişimlerden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir. Bu nedenle oktasübstitüe ftalosiyaninler süblime olmazken 2,9,16,23-tetra-t-bütil ftalosiyaninler süblimleşme ile saflaştırılabilirler. Bazı çözünebilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristallendirme yoluyla saflaştırılabilirken, çözünmeyen metalli ftalosiyaninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanmaz. Çözünürlüğü çok az olan ftalosiyaninler için süblimasyon ve sülfat asidinde çözüp çöktürme işlemleri uygulanamadığından çeşitli organik solventlerle ve suyla yıkanarak temizleme işlemi uygulanabilir [14].

Sübstitüe ftalosiyaninler için uygulanan saflaştırma yöntemleri kısaca şöyle sıralanabilir:

- 1-Amino grubu ihtiva eden ftalosiyaninler, derişik HCl'de çözölüp daha sonra seyreltik baz çözeltisi ile yeniden çöktürölmesiyle,
- 2-Alimüna kolondan uygun çözücülerle elüe ederek ,
- 3-Silikajel kolona vakum ve flash yöntemleri uygulanarak,
- 4-Jel-permeasyon yöntemi ile,
- 5-Çeşitli çözücülerle yıkayarak,
- 6-Sıcak ekstraksiyon uygulanarak,
- 7-Süblimasyon yöntemi ile,
- 8-Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi ile saflaştırma [20].

2.2. Geçiş Metalleri

Geçiş elementleri, periyodik cetvelin IIA ve IIIA grupları arasında dört seri halinde gösterilen elementlerdir. Üçüncü ve dördüncü serilerin ilk elementleri olan Lantan ve Aktinyumla başlayan, ancak periyotlar cetvelinin en altında ayrı bir dize teşkil eden

Lantanit ve **Aktinit** seri elementleri **İç Geçiş Metalleri**'ni teşkil ederler. Elektronik yapı yönünden Geçiş Metalleri (d), İç Geçiş Metalleri ise (f) orbital elementleri olarak bilinir.

Çünkü birinci, ikinci ve üçüncü seri Geçiş Metallerinde sırası ile 3d, 4d ve 5d orbitalleri, İç Geçiş Metallerini oluşturan Lantanitlerde 4f, Aktinitlerde ise 5f orbitalleri dolmaya başlar [40].

2.2.1. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri

Geçiş metallerinin özelliklerini sıralarsak:

- Geçiş metalleri genelde birden fazla değerlik elektrona sahiptir.
- Geçiş metalleri genelde bileşikler renkli olur.
- Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
- Geçiş metallerin iyonları, değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler kompleks iyonlar oluşturabilirler. Geçiş metalleri veya bileşikler genelde katalitik etki gösterir.
- Geçiş metalleri periyodik tablonun d bloku olarak bilinen bölgesinde bulunur. Geçiş metallerinin sık rastlanan değerliklerinde, kısmen dolu d orbitali vardır.
- Geçiş metallerinin değerliklerinin farklı olması d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden kaynaklıdır. Tepkimeye giren elektronlarda d orbitalindeki elektronlardır.
- Sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve yüksek erime ve kaynama sıcaklıklarıyla tanınırlar. Sertlikleri nedeniyle saf halde ya da alaşım halinde yapı malzemesi olarak kullanılırlar.

Geçiş metalleri birden fazla yükseltgenme basamağına sahiptirler. Çoğu asit çözeltilerinde hidrojen ile yer değiştirecek kadar elektropozitifdir. İyonları renkli olduğu için analizlerde kolay ayırtedilirler. Geçiş metal bileşiklerinin renkli olması d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri gelir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (400-700 nm) rastlaması durumunda bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri iki şekilde gerçekleşir.

1-) Metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Bu tür geçişlerde d-d geçişleri denir.

d-d- geçişlerinde, atomdan atoma elektron transferi olmaz. d-d geçişleri yasaklı geçişler olup, ışık soğurması zayıftır. Bu nedenle d-d geçişleri soluk renklere neden olur.

2-) Atomdan atoma elektron geçişi olduğunda bu geçişlere yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişleri izinli geçişler olduğundan ışık soğuması oldukça şiddetlidir. Bu nedenle yük transferi geçişleri daha belirgin renklere neden olurlar. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin yüksek değerkli halleri daha kararlıdır. Geçiş metallerinin yüksek değerkleri genelde kovalent moleküllerde veya polimer moleküllerde görölmektedir [41].

2.2.2. İ Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri

Bu elementler periyotlar cetvelinin en alt kısmında iki dize halinde sıralanan nadir toprak metalleridir. (f) orbitallerinin dolmaya başlaması nedeni ile (f) orbital elementleri olarak da adlandırılır. İkinci dizeyi oluşturan ve Toryum ile başlayan elementlerin tümü radyoaktif olup, ilk beşi doğada az da olan bileşikleri halinde bulunmasına karşılık diğerleri çekirdek reaksiyonları sayesinde yapay olarak elde edilebilen elementlerdir. Kimyasal özellikleri bakımından birbirlerine çok benzerler. Kuvvetli elektropozitifler. Çoğunun iyonları karakteristik renkte olup, çoğu bileşikleri paramanyetik özellik gösterir [40].

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar , değişik soğutucular,huniler ve beherler, 100 ve 300°C'lik termometreler
- Tartım için Chyo JL 180 model terazi,
- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar,
- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared spektrometresi
- Bruker marka 400 MHz NMR spektrometresi
- SHIMADZU 50\60 Hz UV-1700 model UV\VIS spektrometresi cihazlarından faydalanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Potasyum karbonat (K_2CO_3), 4-nitroftalonitril, argon gazı, kobalt(II)asetat ($Co(CH_3CO_2)_2$), çinko(II)asetat ($Zn(CH_3CO_2)_2$), trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenol lutesyum(III) asetat. $Lu(CH_3CO_2)_3$

Çözücü olarak; Metil alkol, etil alkol, DBU, etil asetat, metil asetat, DMF, DMSO, hegzan, 1-hekzanol.

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Spektroskopik Ölçümler

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

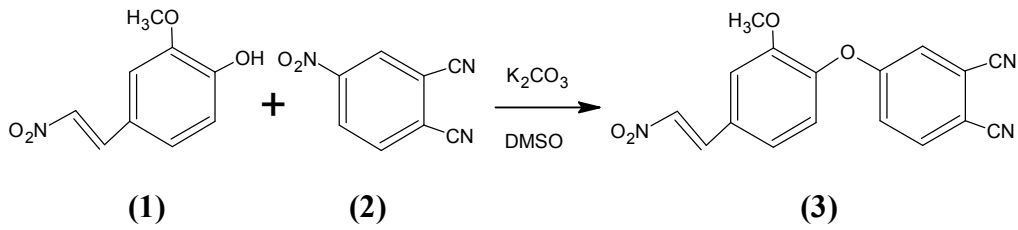
UV/VIS spektrumları, F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde SHIMADZU 50/60 Hz UV-1700 model UV/VIS spektrometresi ile alındı.

NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi NMR Laboratuvarında 400 MHz Bruker NMR spektrometresi ile alındı.

Kütle spektrumları, Hacettepe Üniversitesi'nde alındı.

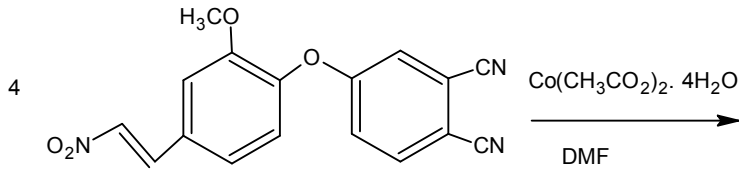
3.4. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

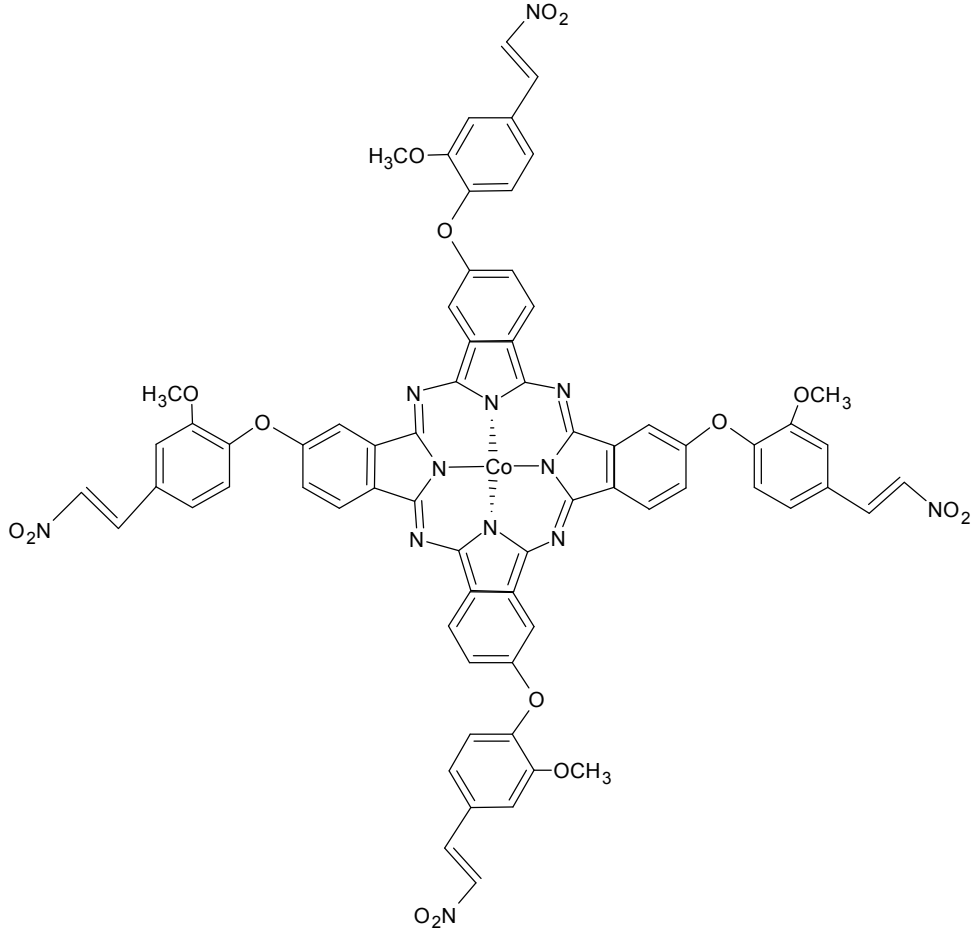
3.4.1. Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril Sentezi (3)



0.390g (2 mmol) trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenol ve 0.34 g (2 mmol) 4-nitroftalonitril ile birlikte iyice ezilerek taneleri küçültülüp ve çok iyi şekilde karıştırıldı. Argon (Ar) gazı örtüsü altında 3 ml kuru DMSO içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 70°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta geri akış ve argon örtüsü altında reaksiyon 24 saat sürdürüldü. 0.83g(6mmol) Potasyumkarbonat aşama aşama katıldı. Oda sıcaklığına soğutma sonrası 100 ml buzlu su ile çöktürüldü. Oluşan koyu kahverengi renkli çökelti filtrelenip ve su ile yıkandı. (0.599 g Verim:%93)

3.4.2. Tetrakis –[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaniinatokobalt(II) Sentezi (4)

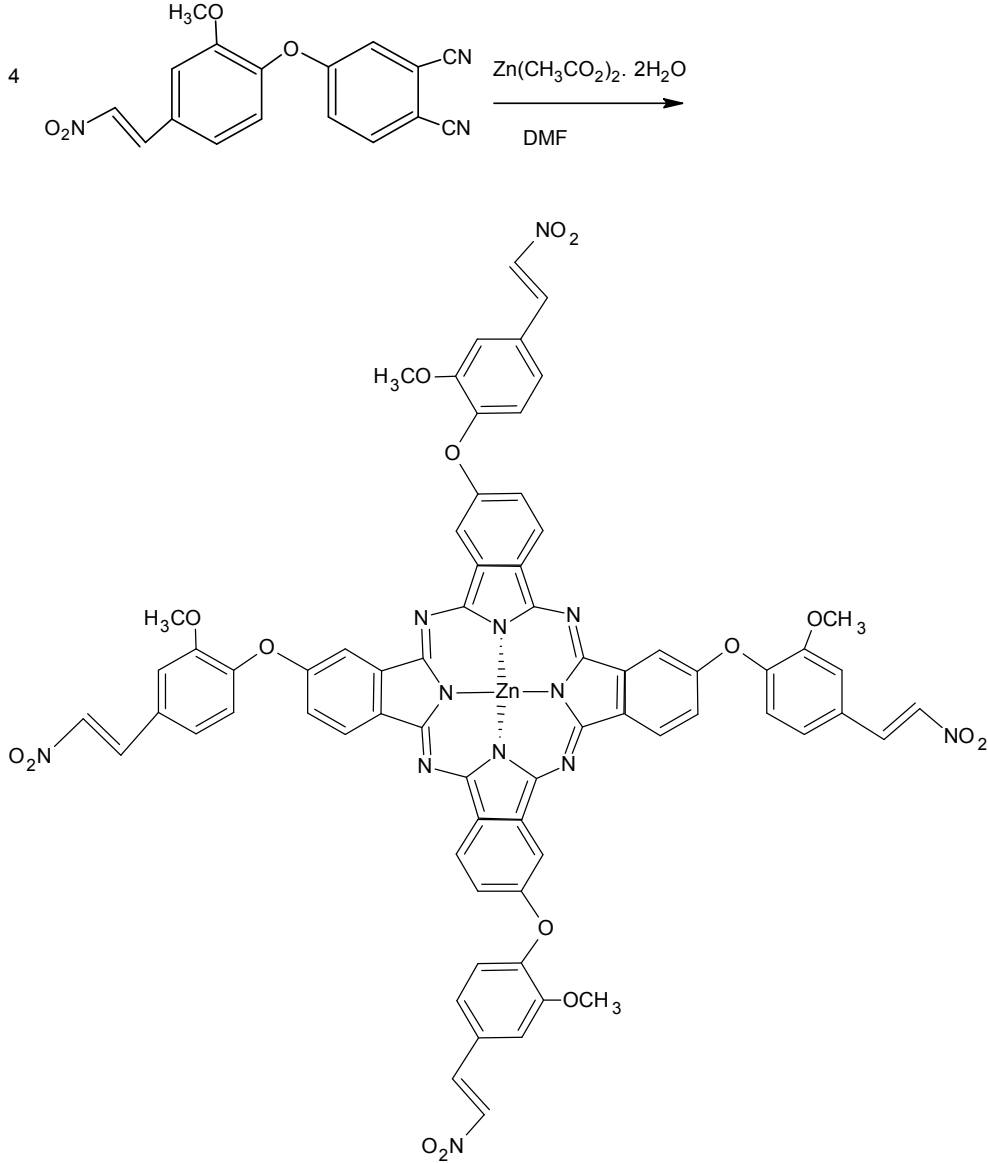




1.285g (4 mmol) trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril iyice ezilerek taneleri küçültüldü. Argon (Ar) gazı örtüsü altında 6 ml kuru DMF içinde çözüldü. 0.249g (1 mmol) kobalt (II) asetat eklendi. Reaksiyon karışımı 170°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta geri akış ve argon örtüsü altında reaksiyon 12 saat sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutma sonrası 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak metil asetat, etil asetat ve metanol ile birkaç kez yıkandı.

(0.9241 g Verim:%17)

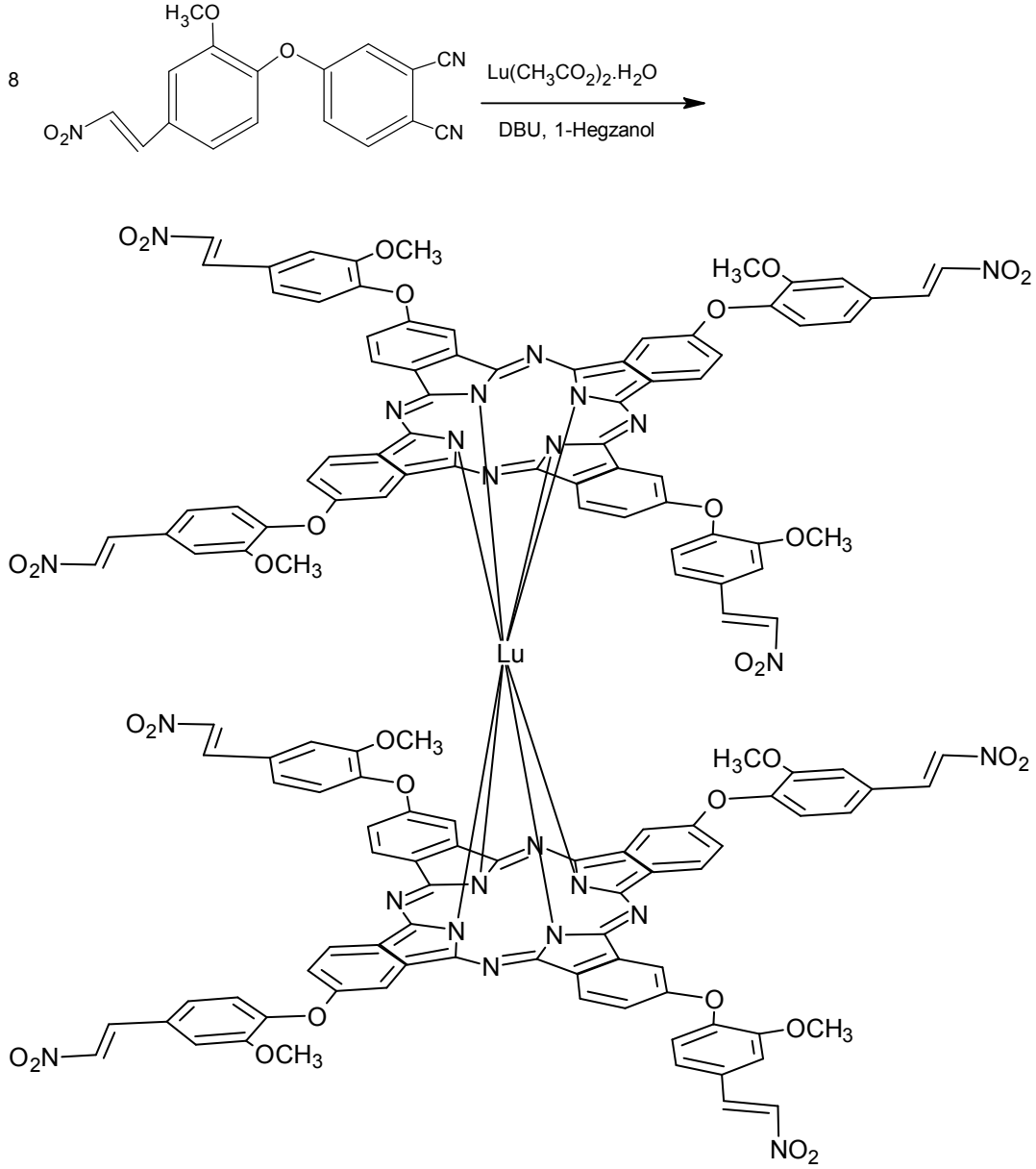
3.4.3. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaniatoçinko(II) Sentezi (5)



1.285g (4 mmol) trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril iyice ezilerek taneleri küçültüldü. Argon (Ar) gazı örtüsü altında 6 ml kuru DMF içinde çözüldü. 0.219g (1 mmol) çinko (II) asetat eklendi. Reaksiyon karışımı 170°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta geri akış ve argon örtüsü altında reaksiyon 12 saat sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutma sonrası 100 ml buzlu suda çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak metil asetat, etil asetat ve metanol ile birkaç kez yıkandı.

(0.8754 g Verim:%16)

3.4.4. Bis[tetrakis–(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyaniminato] lutesyum(III) Sentezi (6)



0.73g (2.28 mmol) trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril iyice ezilerek taneleri küçültüldü. Argon (Ar) gazı örtüsü altında 8 ml kuru hegzanol içinde çözüldü. 0.1 g (0.285 mmol) lutesyum (III) asetat ve (1.14mmol) 0.175 ml DBU eklendi. Reaksiyon karışımı 170°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta geri akış ve argon örtüsü altında reaksiyon 48 saat sürdürüldü. Oda sıcaklığına soğutma sonrası 100 ml hegzan ile çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelti filtrelenip su ile yıkandı. Sıcak metil asetat, etil asetat, metanol ile yıkandı. (0.7642 g Verim:%12)

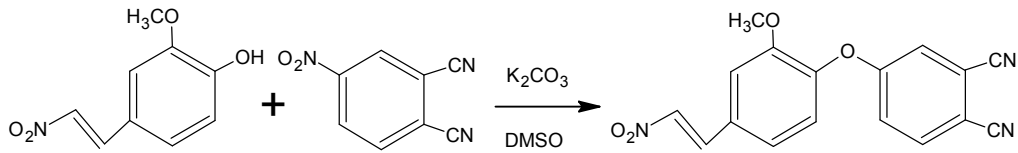
4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenol ile ticari olarak alınan 4-nitroftalonitril tek basamakta gerçekleştirilen reaksiyonla ftalosiyanınların sentezinde kullanılan 3 nolu başlangıç maddesi sentezlenmiştir. Daha sonra 3 nolu bileşik kobalt(II) asetat ve çinko(II) asetat ile reaksiyona sokularak (4:1) metalli ftalosiyanınlar (ZnPc,CoPc) elde edilmiştir. Ayrıca 3 bileşiğinin lutesyum(III) asetat ile reaksiyonu (8:1) sonucu sandviç tipi ftalosiyanın (Lu(Pc)₂) elde edilmiştir.

Karakterizasyonda kullanılan FT-IR, UV/VIS, ¹H-NMR ve Kütle spektroskopisi yöntemleri ile elde edilen spektrumlar sentezlenen bileşikler için önerilen yapıları doğrulamıştır.

4.1. Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu

4.1.1. Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril Karakterizasyonu



Şekil 4.1. Trans-2-metoksi -4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril sentezi

Dinitril başlangıç maddeleri olarak trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenol ve 4-nitroftalonitril kullanılmıştır.

Reaksiyon verimi : 0.599 g (% 93)

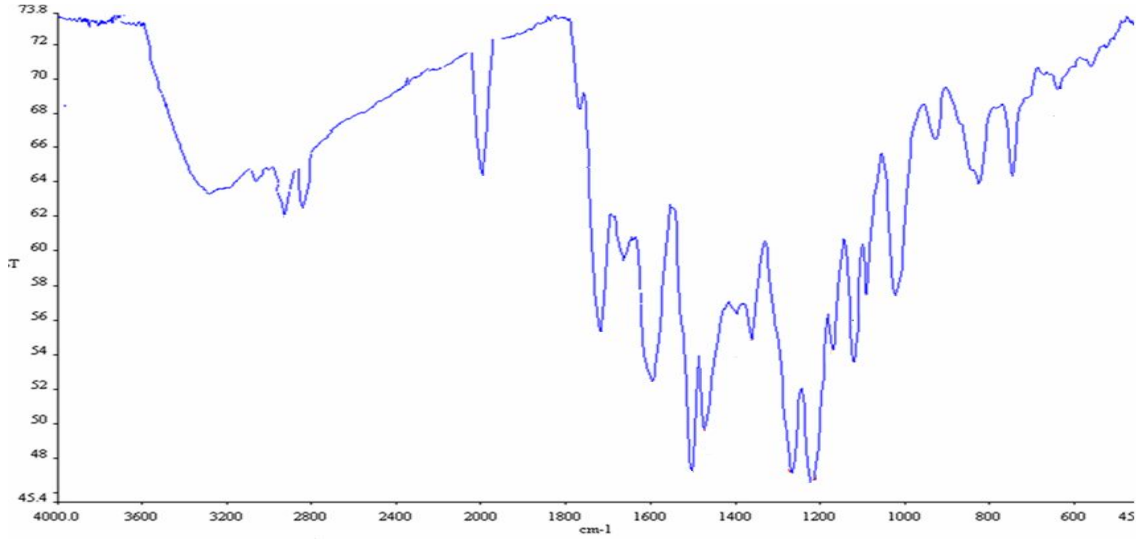
Ürün Formülü : C₁₇H₁₁N₃O₄

M_A : 321.17 g/mol

Görünüş : Koyu kahverengi

Çözünürlük : Sıcak DMSO,
Sıcak THF ve DMF’de kısmen

a-) IR Spektrumu



Şekil 4.2. Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi ftalonitril IR spektrumu

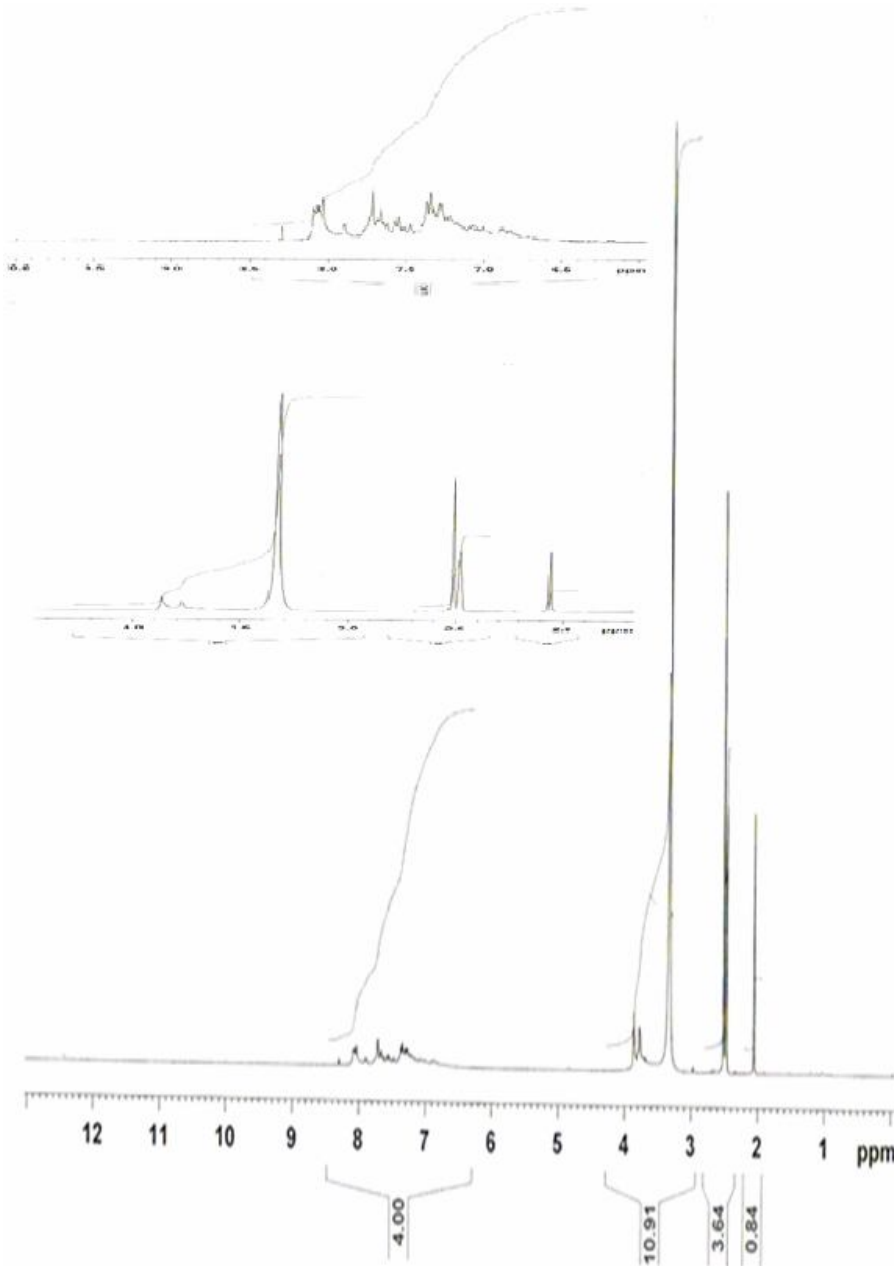
3 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde :

2931, 2854	cm ⁻¹ de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1591	cm ⁻¹ ’de	Aromatik –C=C gerilmesi,
1506	cm ⁻¹ ‘de	Asimetrik–NO ₂ gerilmesi,
1485	cm ⁻¹ ‘de	Ar-O-Ar gerilme titreşimi ,
1350	cm ⁻¹ ‘de	Simetrik–NO ₂ gerilmesi,
1220	cm ⁻¹ ‘de	Ar-O-C gerilme titreşimi,
1091	cm ⁻¹ ‘de	C-N gerilmesi gözlemlendi.

Yapı aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemlidir. 4000-1300 cm⁻¹ arası “fonksiyonel grup” bölgesi olarak adlandırılır. Fonksiyonel grupların karakteristik gerilme pikleri bu bölgede ortaya çıkar. **3** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 2230 cm⁻¹’de gözlenen C≡ N gerilme titreşim frekansı önerilen yapıyı desteklemektedir.

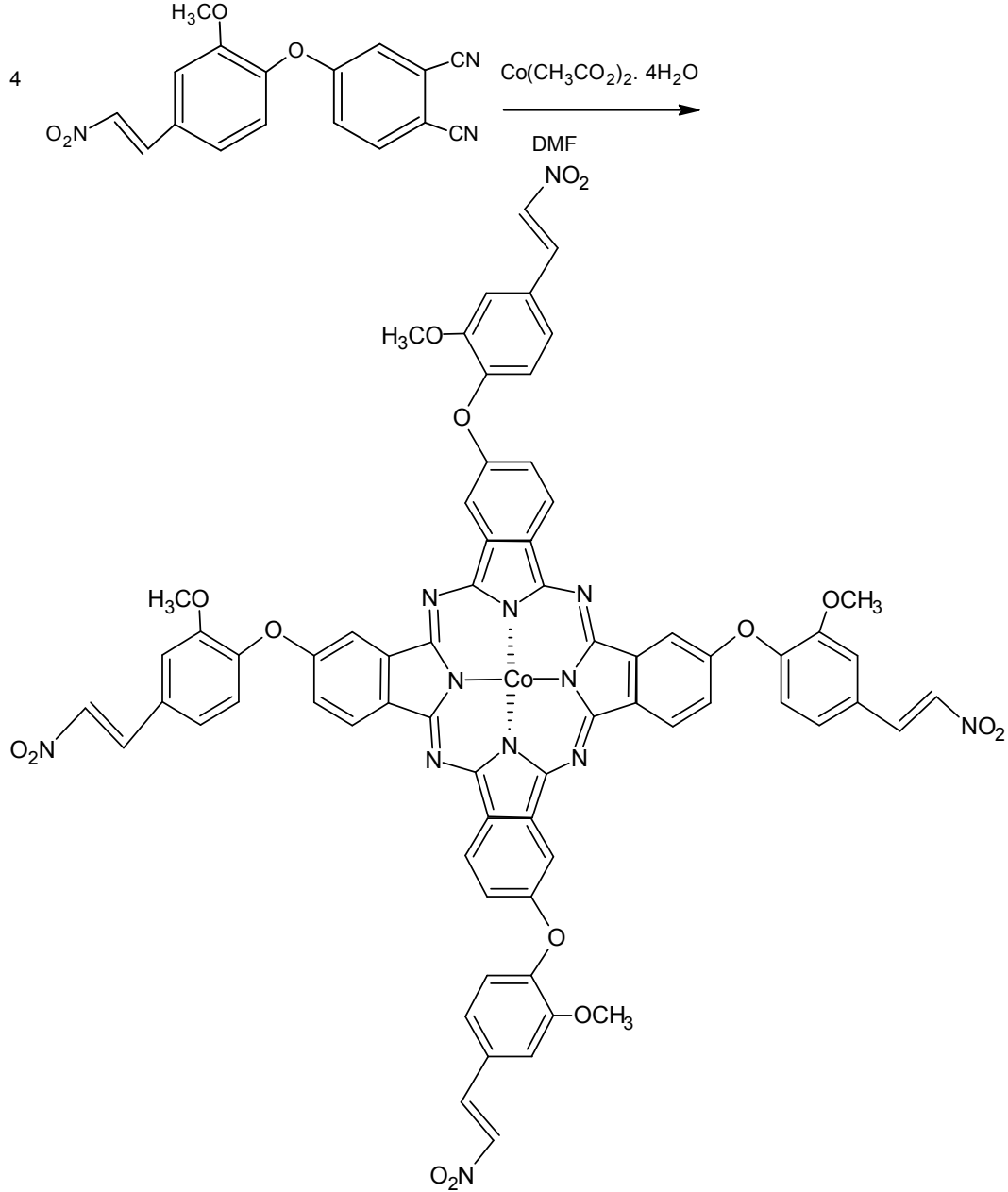
b-) NMR Spektrumu

Maddenin DMSO-d₆ ve aseton-d₆ karışımı ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik protonlar 7.3-8.3 ppm arasında yayvan bir pik olarak çıkar.Yapıda bulunan -NO₂ grubu elektron çekici özelliği ile aromatik protonları daha yüksek alana doğru kaydırmaktadır. 3.3 ppm 'de ise -OCH₃'e ait bir singlet pik görürmektedir.



Şekil 4.3. Trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)-fenoksi ftalonitril ¹H-NMR spektrumu

**4.1.2. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaniatokobalt(II)
Karakterizasyonu (4)**

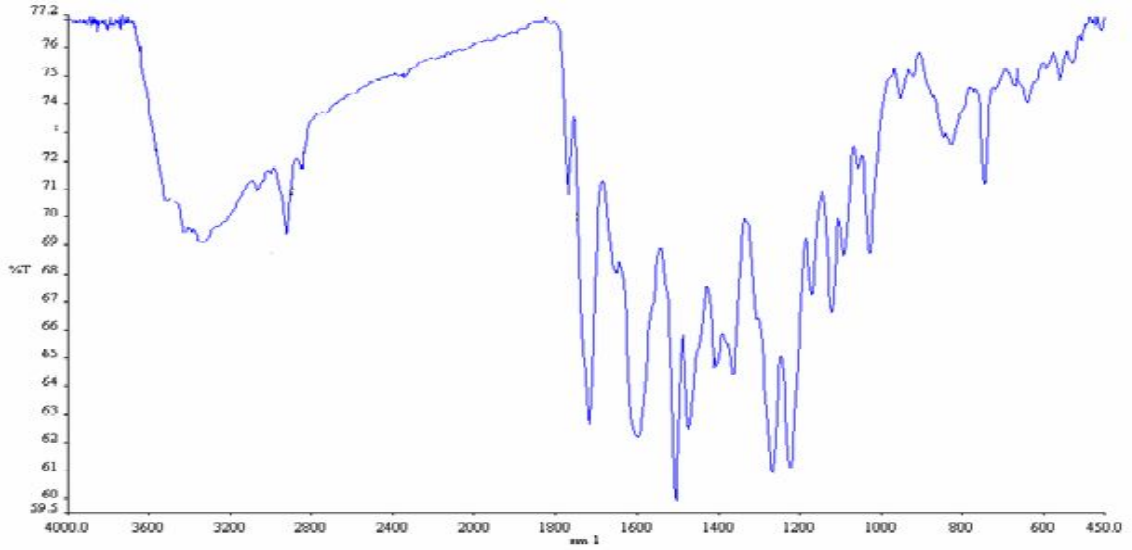


Şekil 4.4. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaniatoCo(II) sentezi

Simetrik ftalosiyaninlerin eldesinde en çok kullanılan yöntem istatiksel ftalonitril'in ya da diiminoizoindolin'in siklotetramerleşmesidir.

Reaksiyon verimi : 0.9241 g (% 17).
Ürün Formülü : $C_{68}H_{44}N_{12}O_{16}Co$
 M_A : 1343 g/mol
Görünüş : Koyu yeşil
Çözünürlük : Sıcak DMSO,
Sıcak THF ve DMF’de kısmen

a-) IR Spektrumu



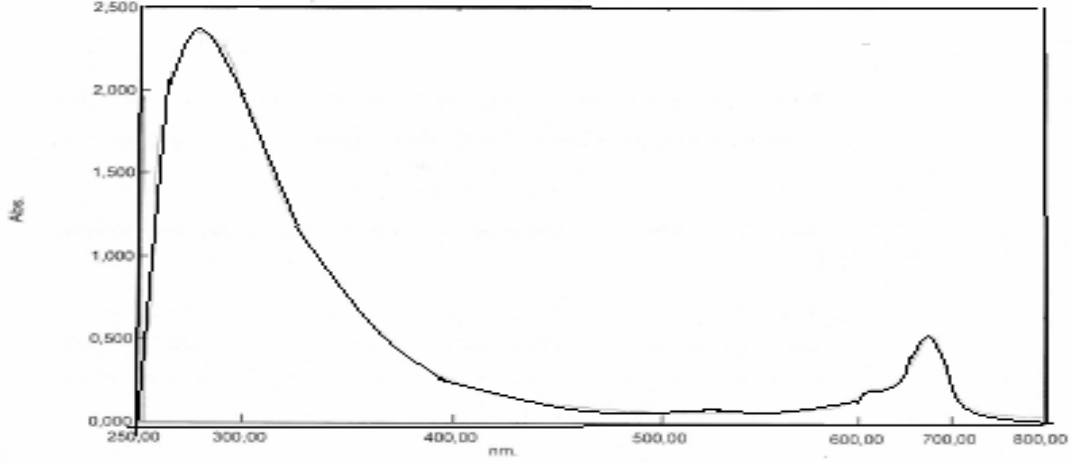
Şekil 4.5. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninatoCo(II) IR spektrumu

4 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde:

2925, 2840 cm^{-1} de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1599 cm^{-1} ’de	Aromatik –C=C gerilmesi,
1506 cm^{-1} ‘de	Asimetrik –NO ₂ gerilmesi,
1475 cm^{-1} ‘de	Ar-O-Ar gerilme titreşimi ,
1364 cm^{-1} ‘de	Simetrik–NO ₂ gerilmesi,
1224 cm^{-1} ‘de	Ar-O-C gerilme titreşimi,
1029 cm^{-1} ‘de	C-N gerilmesi gözlemlendi.

Maddenin KBr tabletiyle alınan IR spektrumu incelendiğinde 2230 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ grubuna ait gerilim titreşim frekansının kaybolması önerilen yapıyı IR spektrumu yönünden desteklemektedir.

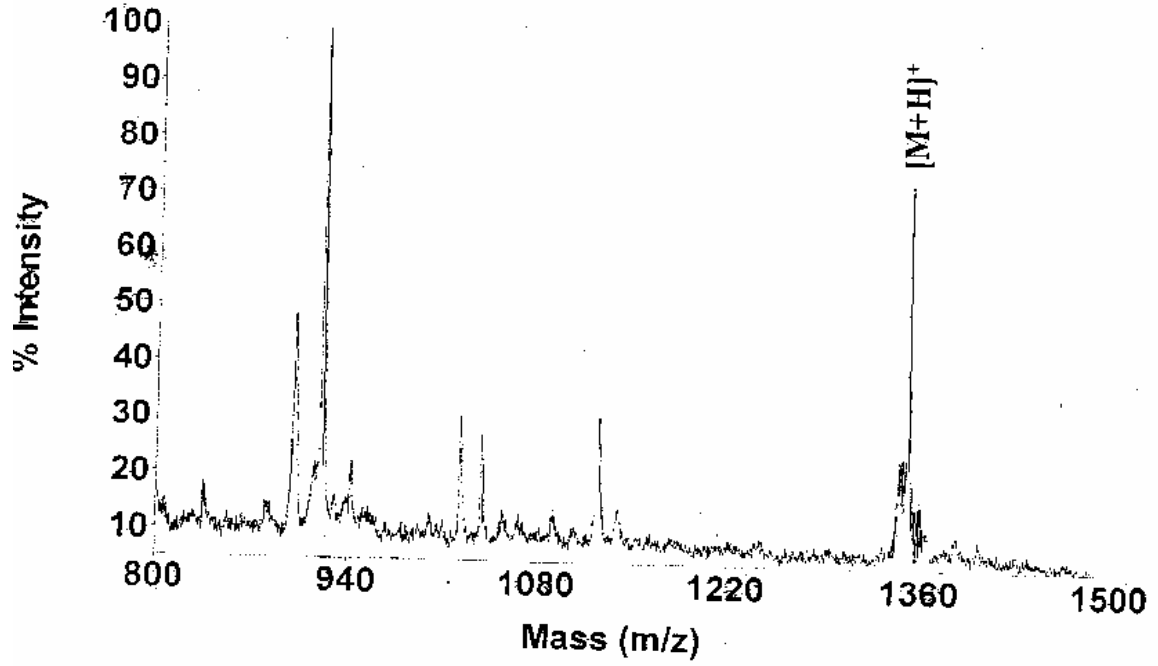
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.6. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanoCo(II) UV spektrumu

4 bileşiği için DMSO'da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 670nm'de Q bandı ($\pi\text{-}\pi^*$ geçişleri) ve 300 nm'de B bandı ($n\text{-}\pi^*$ geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 630 nm'de küçük bir omuz görülmektedir. Ftalosiyanın en çarpıcı özelliklerinden biri olan agregasyon; iki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvvetinden dolayı üst üste istiflenmesi sonucu oluşur. Ftalosiyanın agregasyonunda çözücünün önemi büyüktür

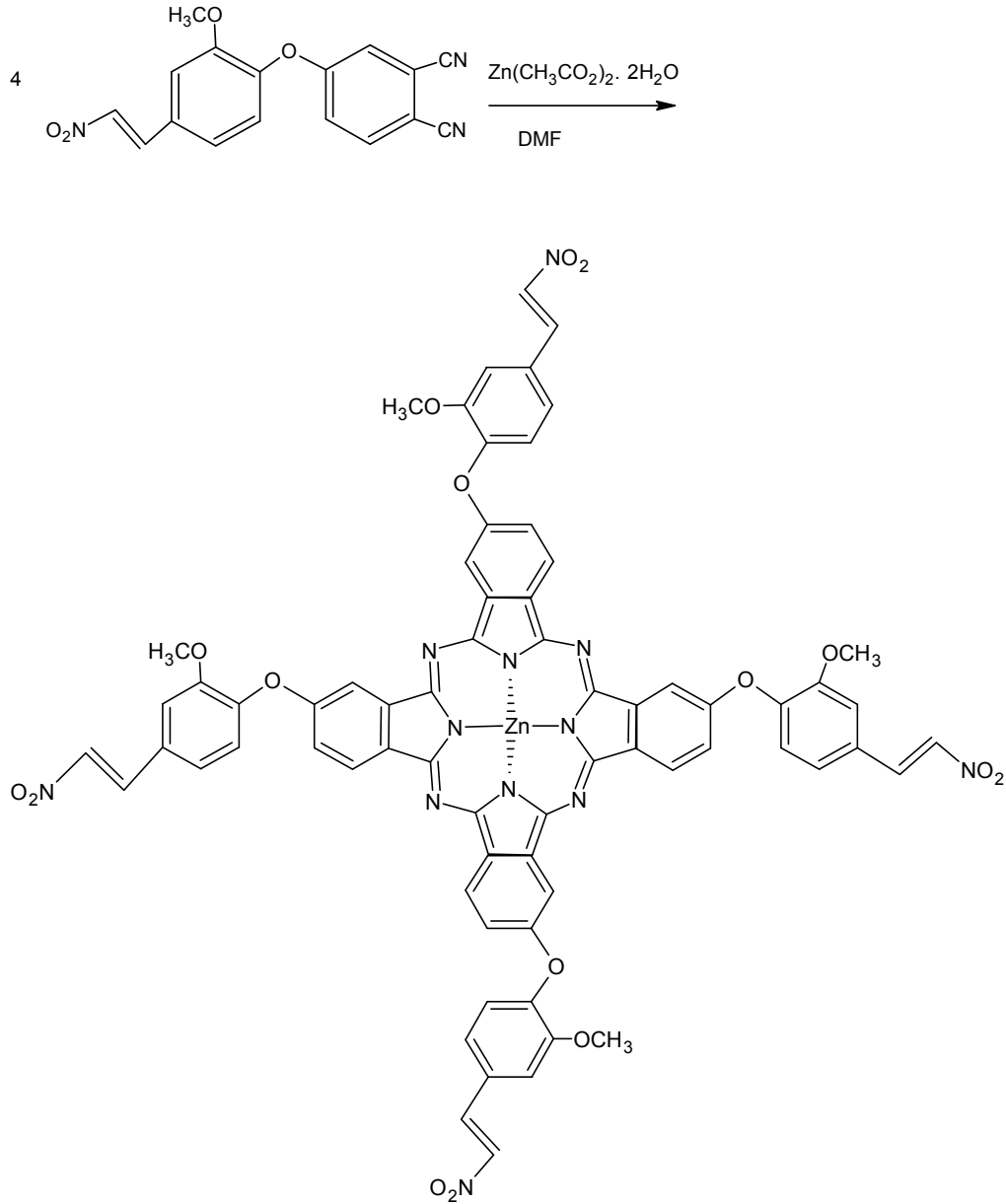
c-) Kütle Spektrumu



Şekil 4.7. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanimatoCo(II) kütle spektrumu

Elde edilen **4** bile i i için dithr ol (1,8-dihidroksi-10H-antrasen-9-on) (20mg/ml THF) de alınan kütle spektrumu incelendiğinde; moleküler iyon piki 1344'de gözlenen kobalt kompleksinin molekül ağırlığı 1343g/mol'dür.

**4.1.3. Tetrakis-(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi) ftalosiyanimato çinko(II)
Karakterizasyonu (5)**



Şekil 4.8. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanimato Zn(II)sentezi

Reaksiyon verimi : 0.8754 g (% 16).

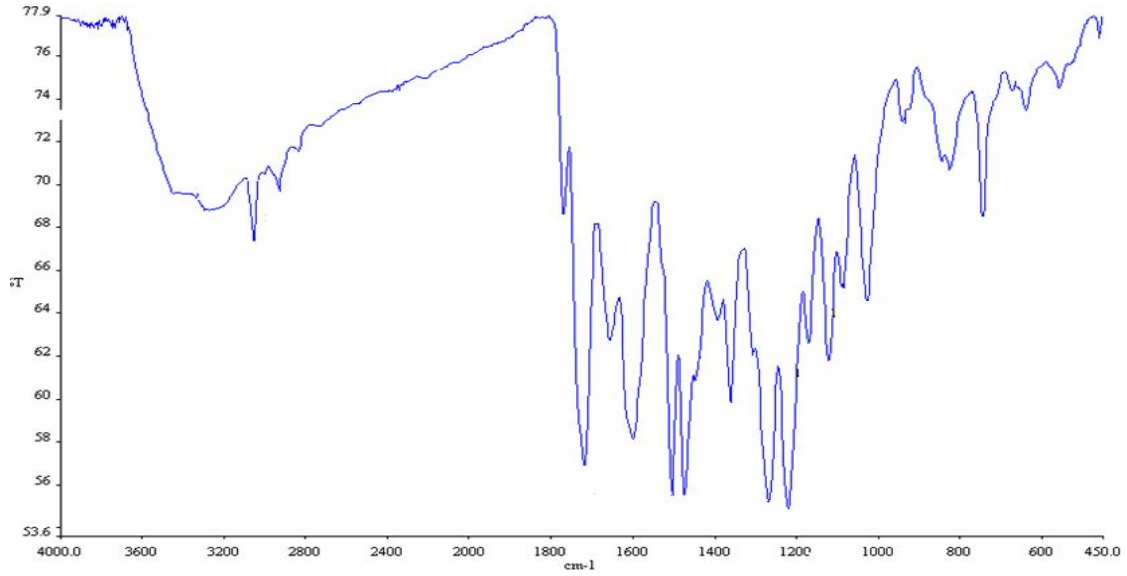
Ürün Formülü : $C_{68}H_{44}N_{12}O_{16}Zn$

M_A : 1349 g/mol

Görünüş : Koyu yeşil

Çözünürlük : Sıcak DMSO,
Sıcak THF ve DMF’de kısmen

a-) IR Spektrum



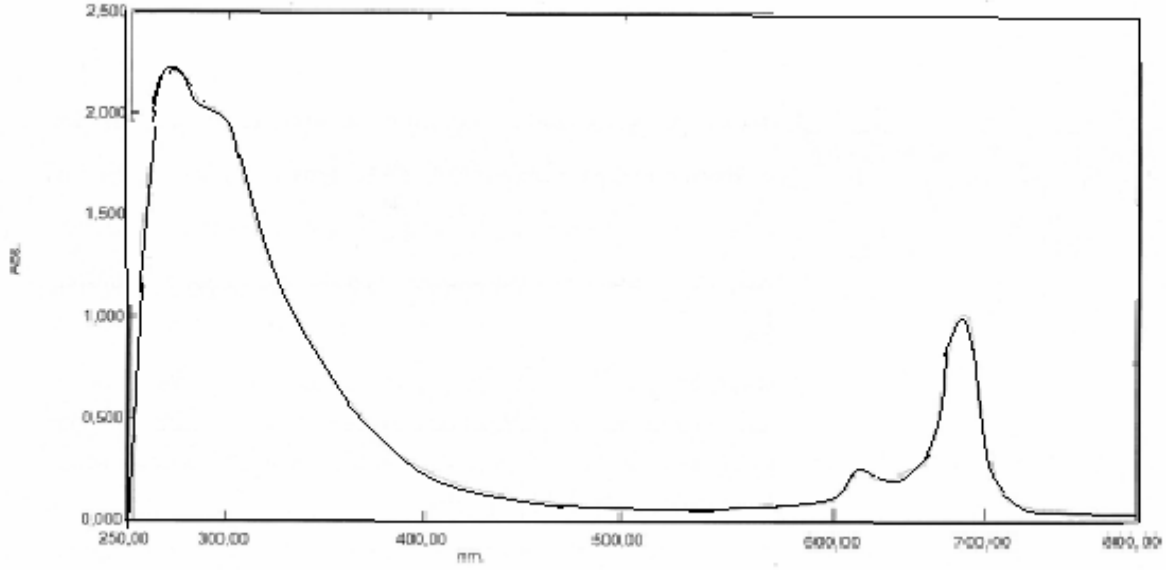
Şekil 4.9. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninato Zn(II) IR spektrumu

5 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde:

2923	cm ⁻¹ ’de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1656	cm ⁻¹ ’de	Aromatik –C=C gerilmesi,
1505	cm ⁻¹ ’de	Asimetrik –NO ₂ gerilmesi,
1475	cm ⁻¹ ’de	Ar-O-Ar gerilme titreşimi ,
1362	cm ⁻¹ ’de	Simetrik–NO ₂ gerilmesi,
1221	cm ⁻¹ ’de	Ar-O-C gerilme titreşimi,
1029	cm ⁻¹ ’de	C-N gerilmesi gözlemlendi.

Yine **5** bileşiğininde IR spektrumunda $C\equiv N$ gerilme titreşim frekansının kaybolması önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

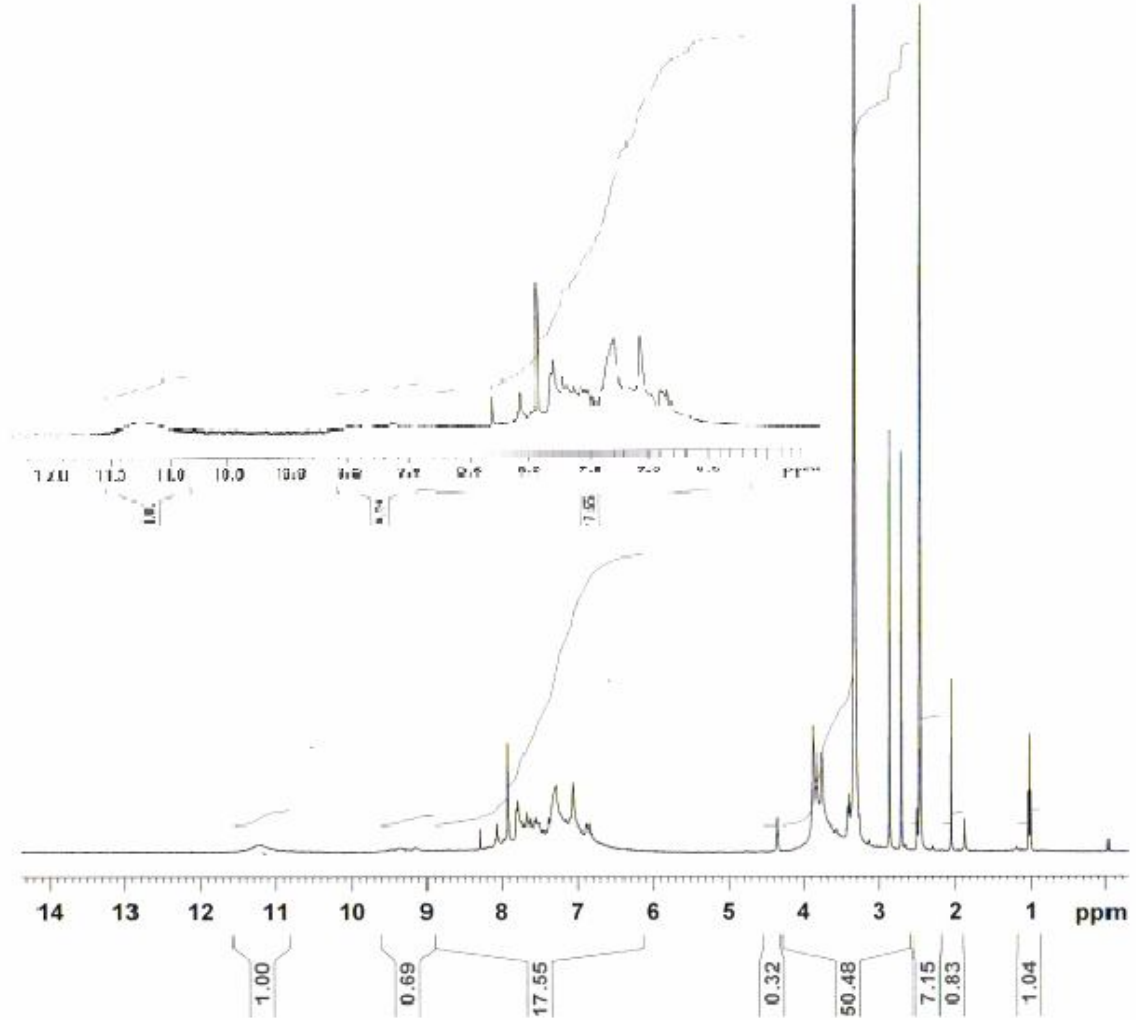
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.10. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanatato Zn(II) UV spektrumu

5 bileşiği için DMSO’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 780nm’de olan Q bandı(π - π^* geçişleri) ile 630 nm’de de agregasyon yüzünden bir omuz yer almaktadır. 300 nm ‘de ise B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir.

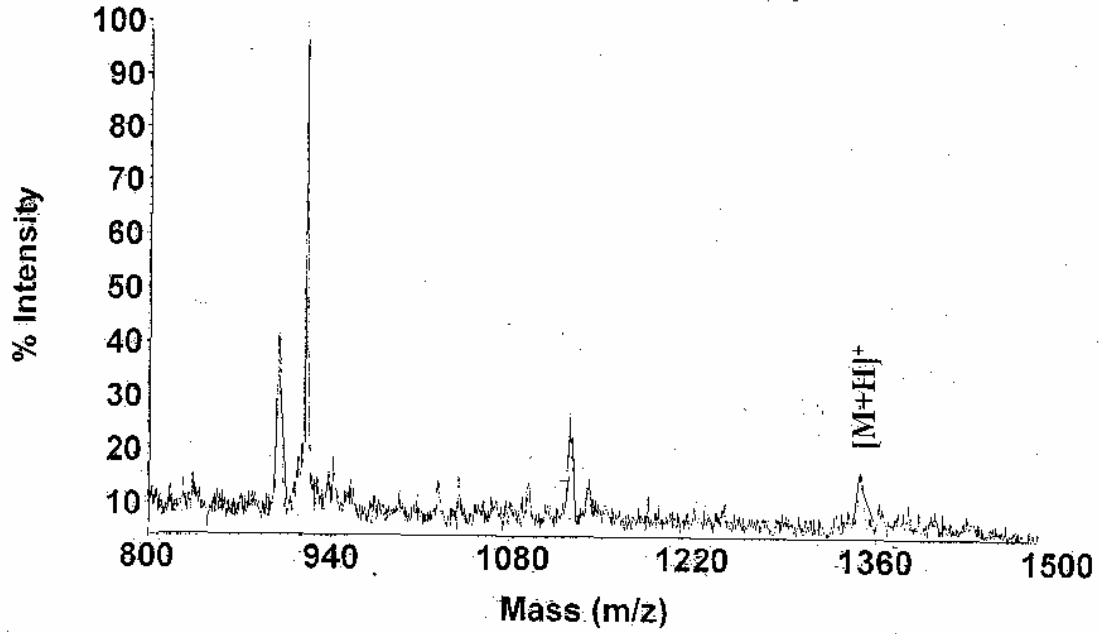
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.11. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyanimato Zn(II) NMR spektrumu

Maddenin DMSO-d₆ ve aseton-d₆ karışımı ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 6.9-8.3 ppm arasında yayvan bir pik aromatik protonlarını göstermektedir. 3.4 ppm 'de ise -OCH₃'e ait bir singlet pik görülür.

d-) Kütle Spektrumu

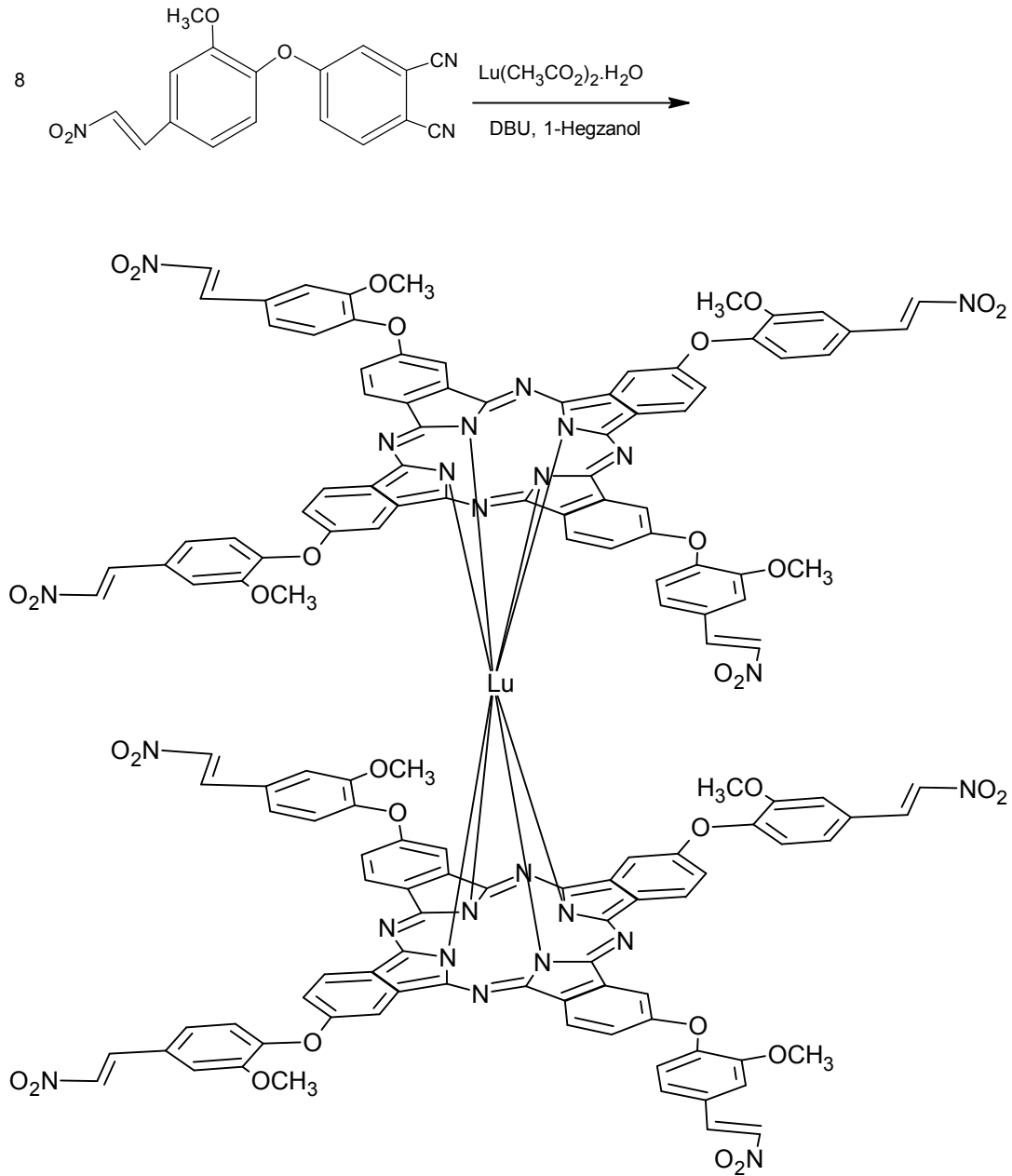


Şekil 4.12. Tetrakis-[trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi]ftalosiyaninato Zn(II) kütle spektrumu

Elde edilen **5** bile i i için alınan kütle spektrumu incelendiğinde; moleküler iyon piki 1350'de gözlenen çinko kompleksinin molekül ağırlığı 1349g/mol'd r.

Ayrıca bu spektrumlar incelendiğinde aynı ligand ve aynı MS şartlarında kobalt kompleksinin protonlanmış moleküler iyon pik şiddetinin çinko kompleksi için gözlenen moleküler iyon pik şiddetinden daha yüksek olduğu görülür. Bu durum kobalt kompleksinin kararlı ının çinko kompleksininden daha yüksek olduğu şeklinde açıklanabilir.

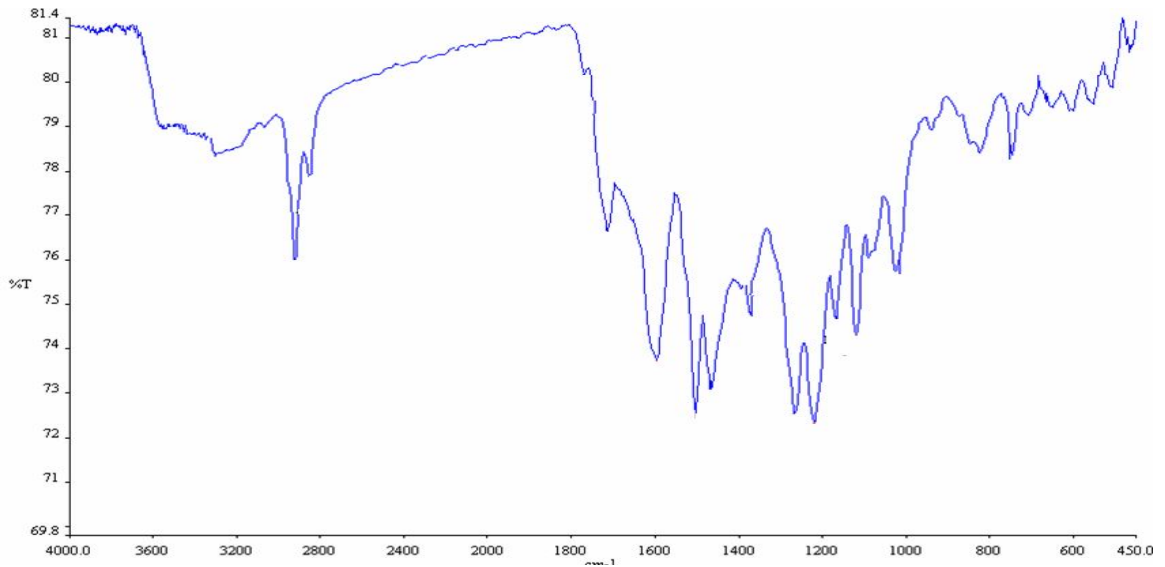
4.1.4. Bis[tetrakis–(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyanimato] lutesyum(III) Karakterizasyonu (6)



Şekil 4.13. Bis[tetrakis–(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyanimato] Lu(II) sentezi

Reaksiyon verimi : 0.7642g (% 12).
Ürün Formülü : C₁₃₆H₈₈N₂₄O₃₂Lu
M_A : 2744 g/mol
Görünüş : Koyu yeşil
Çözünürlük : Sıcak DMSO,
THF ve DMF (kısmen)

a-) IR Spektrumu

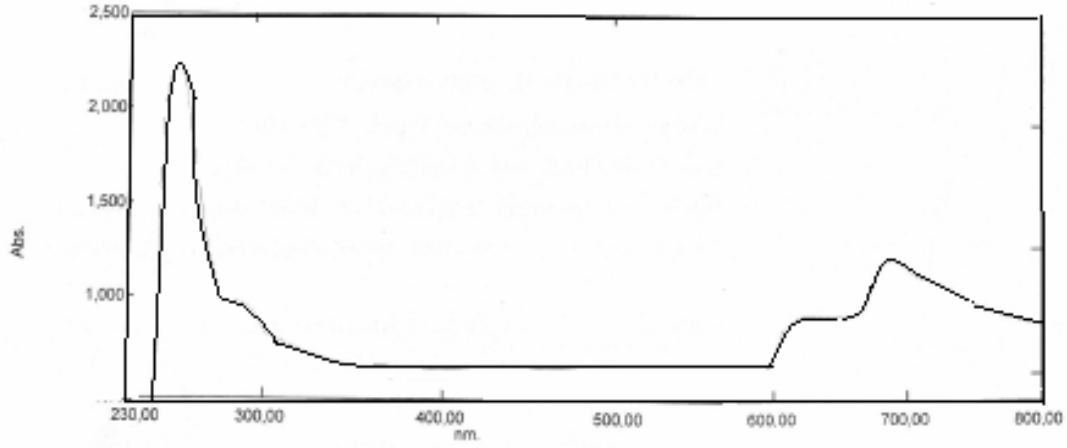


Şekil 4.14. Bis[tetrakis-(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi) ftalosiyanimato]Lu(III) IR spektrumu

6 bileşiğinin KBr tableti ile alınan IR spektrumu incelendiğinde:

2930, 2846	cm ⁻¹ de	Alifatik –CH gerilme pikleri,
1597	cm ⁻¹ de	Aromatik –C=C gerilmesi,
1503	cm ⁻¹ de	Asimetrik –NO ₂ gerilmesi,
1470	cm ⁻¹ de	Ar-O-Ar gerilme titreşimi ,
1371	cm ⁻¹ de	Simetrik–NO ₂ gerilmesi,
1221	cm ⁻¹ de	Ar-O-C gerilme titreşimi,
1015	cm ⁻¹ de	C-N gerilme pikleri gözlemlendi.

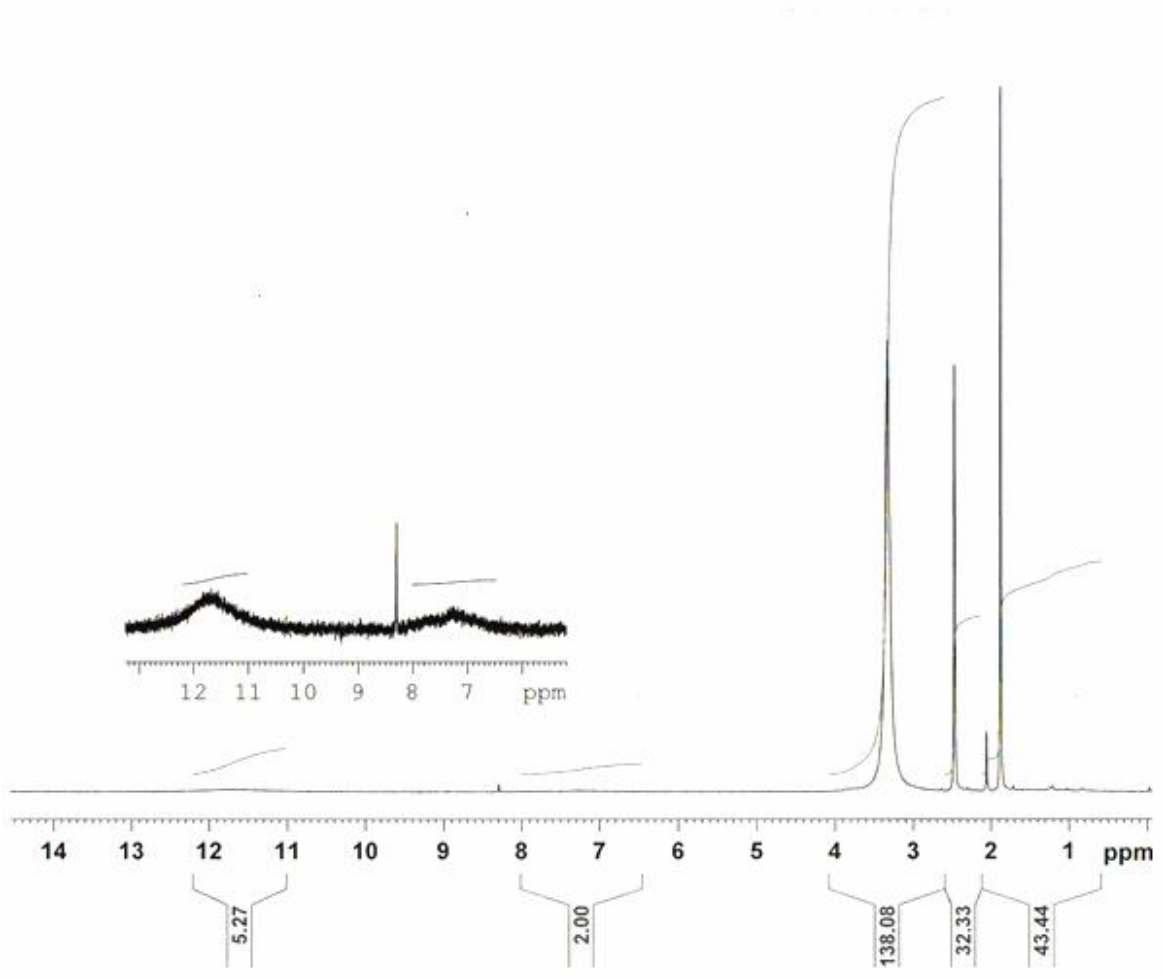
b-) UV Spektrumu



Şekil 4.15. Bis[tetrakis-(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyaninato]Lu(III) UV spektrumu

6 bileşiği için DMSO’da alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 690 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ile 640 nm’de de agregasyon yüzünden bir omuz yer almaktadır. 375 nm civarında ise B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir.

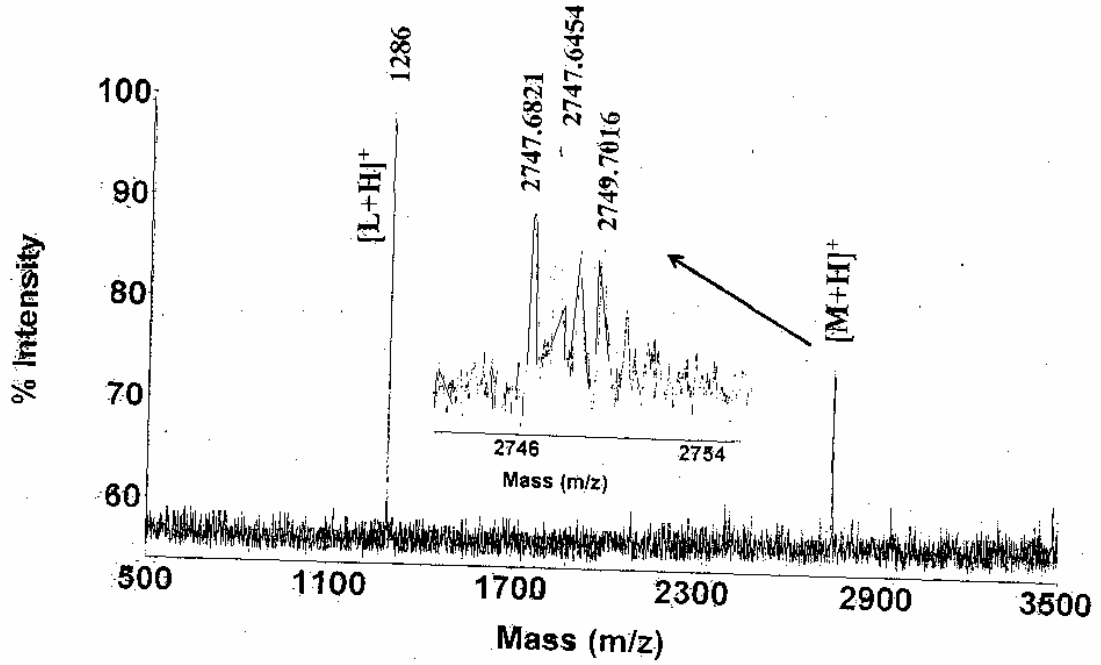
c-) NMR Spektrumu



Şekil 4.16. Bis[tetrakis-(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi) ftalosiyanimato]Lu(III) NMR spektrumu

Maddenin DMSO-d₆ ve aseton-d₆ karışımı ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik protonlar 7.3-11.7 ppm arasında yayvan bir pik olarak çıkar. 3.3ppm'de ise -OCH₃'e ait bir singlet pik görünür

d-) Kütle Spektrumu



Şekil 4.17. Bis[tetrakis-(trans-2-metoksi-4-(2-nitrovinil)fenoksi)ftalosiyanimato]Lu(III) kütle spektrumu

Elde edilen 6 bile i i için alınan kütle spektrumu incelendiğinde; moleküler iyon piki 2747-2750 aral ında gözlenen lutesyum kompleksinin molekül a ırl  ı 2744g/mol'dür.

KAYNAKLAR

- 1- Ozan, N., “2,4,6-Tris(Amino-Hekzakis(Hekziltiyo) Ftalosiyenin)-5-Triazin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, (Doktora Tezi), (1999), İstanbul Teknik Üniversitesi, s. 115
- 2- Çakıcı H., Esenpınar A.A., Bulut M., “Synthesis and characterization of novel phthalocyanines bearing quaternizable coumarin”, (2008), 3625-3630
- 3- Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A20 Phthalocyanines,1992:213.
- 4- Odabaşı, Z., Altındal, A., Özkaya, A.R., Salih, B., Bekaroğlu, Ö., “Novell ball-type homo and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1,1-methylenediphtalen-2-ol bridges:Synthesis and characterization,electrical and gass sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction”, (2010), 355-366
- 5- Odabaşı, Z., Altındal, A., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono-and cofacial bisphthalocyanines bridged with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl]units”, (2007), 6326-6329
- 6- Bekaroglu, Ö., “Review: Phthalocyanines Containing Macrocycles”, Appl. Organometallic Chem., (1996), 10:605-622.
- 7- Yılmaz, F., Atilla, D., Ahsen, V., “Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peripheral monoazacrown ethers”, (2004), 1931-1937
- 8- Norio, S., Banibrata, D., Masamichi, H., Shuichi, N., Takeshi, T., “Synthesis photophysical and electrochemical properties of perfluoroisopropyl substituted binuclear phthalocyanine conjugated with a butadiyne linker”, (2009), 1164-1170
- 9- Mohammad, M.A., Ottenbreit, P., Prass, W., Schnurpfeil, G., Whörle, D., (1992), ThinSolid Films, 213:285
- 10- Polley, R., Heekmann, H., Hanack, M., (1997), “In Houben-Weyl; 4 th Ed.”, E9:718-742
- 11- Eberhardt, W., Hanack, M., “Synthesis of Hexadecaalkyl-substituted Metal Phthalocyanines”, (1998), 1760-1764.
- 12- Gürek, A. G., “Tetratiya-Makrohalkaları _çeren Yeni Tip Ftalosiyeninler”, (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, (1996)

- 13-** Yıldız, S.Z., “Yeni 24-üyelı azot-oksijen karışık donörlü simetrik ftalosıyanınların sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, (Doktora Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, (1998)
- 14-** Bağdır, B., “Yeni ftalosıyanın sentezi ve karakterizasyonu”, (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, (2006)
- 15-** Lawton, E.A., “Thermal stability of copper phthalocyanine”, J.Phys.Chem., 62,pp.384, (1958).
- 16-** Linstead, R.P., Weiss, F.T., “Phthalocyanines and related compounds, XX.Further investigations on tetrabenzoporphine and allied substance”, J.Chem.Soc.,pp. 2975-2981, (1950)
- 17-** Lever, A.B.P., “Adv.Inorg and Radiochem”, 7,pp. 27, (1965)
- 18-** Berezın, B.D., “Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines”, New York, J.Wiley and Sons, (1981)
- 19-** Kasuga, K., Tsutsıu, M., “Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines”, Coord.Chem.Rev.,32(1),pp.67-95, (1980)
- 20-** Kılıçaslan, M.B., “Trisiklik grup taşıyan yeni ftalosıyanın ve metal kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu”, (Yüksek Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, (2003)
- 21-** Kalz, W., Homborg, H., Küppers, H., Kennedy, B.J., Murray, M.S., Z. Naturforsch., Teil, B., 1984: 39; 1478
- 22-** Kennedy, B.J, Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H., Kalz, W., “Inorganic Chemistry”, 1986:25:2539
- 23-** Keppeler, U., Hanack, M., Chem Ber, 1986:119,3363
- 24-** Eberhardt, W., Hanack, M., Synthesis, 1997:95
- 25-** Hanack, M., Lang, M., Advanced Materials, 1994:6,819
- 26-** Sommerauer, M., Rager, C., Hannack, M., “Journal of the American Chemical Society” 1996:118,10085
- 27-** Devrim, A., “Yeni benzo azaeterli ftalosıyanınların sentezi ve yapılarının aydınlatılması”, (Doktora tezi), Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, (2002)
- 28-** Dabak, S., “Yarı simetrik ftalosıyanın ve komplekslerinin sentezi”, (Doktora tezi), (1996)

- 29-** Ağırtaş, S., Ion, R.M., Bekaroğlu, Ö., “Spectral Study of The Supramolecular Assemblies Porphyrins-Phthalocyanines”, (2000), Mat. Sct. Eng. C, 7, 105-110
- 30--** Gürsoy, S., Cihan, A., Koçak, M.B., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Amino Ethyl Substitutens”, Monatsh. Chem. İn pres. (2001)
- 31-** Dabak, S., Gümüş, G., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and Properties of New Phthalocyanines with Tertiary or Quaternarized Amino Ethyl-Sulfaryl Substituents”, (1996), J. Coord. Chem., 38, 287-293
- 32** Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J., Welss, R., Synthesis Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Lutetium (III) Phthalocyanine Derivatives : $\text{LuPc}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ and $[\text{LuPc}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, Inorg. Chem., 24, 3162-3167, 24
- 33-** Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles”, (1999), J. Chem. Res. (S), 702-703, (M) 3030-3037
- 34-** Özkaya, A.R., Hamuryudan, E., Bayır, Z.A., Bekaroğlu, Ö., “Electrochemical Properties of Octakis (Hydroxy Ethylthio)-Substituted Phthalocyanines”, (2000), J. Porphyr Phthalocya, 4, 689-697
- 35-** Gürek, A.G., Bekaroğlu, Ö., “Tetrathia Macrocyclo-Bridget Diemeric and Network Phthalocyanines with Hexakis (Alkylthia)-Substituents, J. Porphyrins and Phthalocyanines”, (1997), 1, 227-237
- 36-** Yılmaz, İ., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and Characterization of Nevel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazodithia Macrocycles”, (1996), Chem. Ber., 129, 967-971
- 37-** Kondaz, M., Yılmaz, İ., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and Characterization of Novel Symmetrical Phthalocyanines Substituted with Mono-or-Bi-Macrocycles”, (2000), Polyhedron, 19, 115-121
- 38-** Özkaya, A.R., Yılmaz, İ., Bekaroğlu, Ö., “Electrochemical and Adsorption Properties of Novel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazadithia Macrocycles, Porphyrins and Phthalocyanines”, (1998), 2, 483-492
- 39-** Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z., Bekaroğlu, Ö., Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Applied Organometallic Chemistry, (1996), 10, 557-577

40- Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Sarıkahya, F., Genel Kimya, (1987), İzmir

41- Soydan, A.B., Saraç, A.S., Genel Üniversite Kimyası ve Modern Uygulamaları, İ.T.Ü., (2004)

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladım. 1999 yılında Diyarbakır Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladım. 2003 yılında aynı bölümden mezun oldum. 2007 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladım. Elazığ'da ikamet etmekteyim.