



**4-(4'-FENOKSİ-3-KLOROKALKON)
FTALONİTRİL'DEN ÇIKILARAK
YENİ FTALOSİYANİNLERİN ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan CAN

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hülya TUNCER

MAYIS - 2016

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

**4-(4'-FENOKSİ-3-KLOROKALKON) FTALONİTRİL'DEN
ÇIKILARAK YENİ FTALOSİYANİNLERİN ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gökhan CAN
(102117101)**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Organik Kimya**

Danışman: Prof. Dr. Hülya TUNCER

MAYIS - 2016



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

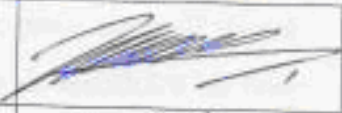
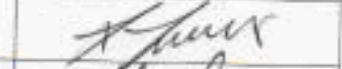
**4-(4'-FENOKSİ-3-KLOROKALKON) FTALONİTRİL'DEN
ÇIKILARAK YENİ FTALOSİYANİNLERİN ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gökhan CAN
(102117101)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 03/05/2016

Tezin Savunulduğu Tarih : 26/05/2016

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Hülya TUNCER (F.Ü.)	
Üye	Prof.Dr Süleyman SERVİ (F.Ü.)	
Üye	Yrd.Doç.Dr. Murat GENÇ (A.Ü.)	

MAYIS - 2016

ÖNSÖZ

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

Yapmış olduğum çalışma bazı yeni kalkon grupları içeren yeni tip ftalosiyanınlerin 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 Prof. Dr. Hülya TUNCER'e;

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen hocalarım; başta Sayın Prof. Dr. A.Orhan GÖRGÜLÜ, Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih COŞKUN, sayın Prof. Dr. Ayşegül YAZICI ve Sayın Arş. Gör. İrfan ÇAPAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

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

Çalışmalarım boyunca yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen laboratuvardaki arkadaşlarım Yüksek Kimyager Engin ÖZ, Yüksek Kimyager Ayşe AVCI, Yüksek Kimyager Bakiye SARIÇİÇEK ve Asuman ERTEM'e 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, babam, kardeşlerim ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans çalışmama FÜBAP-FF-12.26 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine de teşekkürü bir borç bilirim.

Gökhan CAN

Elazığ- 2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	V
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi	3
2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı	4
2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması	6
2.4. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri	8
2.4.1. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi	8
2.4.2. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi	9
2.4.3. Sandviç Türü Ftalosiyaninlerin Sentezi	9
2.4.4. Eksenel Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	10
2.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	11
2.5.1. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	11
2.5.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	13
2.5.3. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri	13
2.6. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri	15
2.6.1. Ftalosiyaninlerin Infrared Spektroskopisi	15
2.6.2. Ftalosiyaninlerin Ultraviyole Spektroskopisi	16
2.6.3. Ftalosiyaninlerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	17
2.6. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri	17
3. MATERYAL ve METOT	19
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.3. Spektroskopik Ölçümler	20
3.4. Sentezlenen Maddeler	20
3.4.1. (2E)-3-(3-Klorofenil)-1-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (1)	20
Bileşiğinin Sentezi	20
3.4.2. 4-{4-[(2E)-3-(3-Klorofenil)prop-2-enoil]fenoksi}ftalonitril (2) Bileşiğinin Sentezi	21
3.4.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Çinko(II) (3) Bileşiğinin Sentezi	22

3.4.4.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Kobalt(II) (4) Bileşiminin Sentezi.....	23
3.4.5.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Nikel(II) (5) Bileşiminin Sentezi.....	24
3.4.6.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Bakır(II) (6) Bileşiminin Sentezi.....	25
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	26
4.1.	Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonları	26
4.1.1.	(2E)-3-(3-Klorofenil)-1-(4-Hidroksifenil)prop-2-en-1-on (1) Bileşiminin Karakterizasyonu	26
4.1.2.	4-{4-[(2E)-3-(3-Klorofenil)prop-2-enoil]fenoksi} ftalonitril (2) Bileşiminin Karakterizasyonu	30
4.1.3.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Çinko(II) (3) Bileşiminin Karakterizasyonu	33
4.1.4.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Kobalt(II) (4) Bileşiminin Karakterizasyonu	36
4.1.5.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Nikel(II) (5) Bileşiminin Karakterizasyonu	39
4.1.6.	2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Bakır(II) (6) Bileşiminin Karakterizasyonu	42
5. S	ONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	48
	KAYNAKLAR	47
	ÖZGEÇMİŞ	51

ÖZET

4-(4'-FENOKSİ-3-KLOROKALKON) FTALONİTRİL'DEN ÇIKILARAK YENİ FTALOSİYANİNLERİN ELDESİ

Bu tez çalışmasında, 4'-hidroksi-3-kloro kalkon bileşiğinden çıkılarak periferall konumlarda kalkon grupları içeren yeni tip metalli ve metallsiz ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Çalışmanın birinci adımında 4-hidroksiasetofenon ile 3-klorobenzaldehitin Claisen-Schmidt tipi baz katalizli kondenzasyon reaksiyonu ile 4'-fenoksi-3-kloro-kalkon bileşiğı (1) sentezlendi. Daha sonra 3-kloro kalkon bileşiğinin (1), 4-nitroftalonitril ile K₂CO₃ varlığında kuru DMF içerisinde azot atmosferi altında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonuyl (S_NAr) yeni bir 3-klorokalkon süstitüe ftalonitril türevi (2) elde edildi.

Çalışmanın ikinci adımında, 3-kloro kalkon süstitüe ftalonitril türevinden (2) çıkılarak periferall konumlarda kalkon grupları içeren yeni metalli ftalosiyanın kompleksleri (3-6) bazik katalizör olarak DBU varlığında 'katı katıya ısıtma' yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bu amaçla, kalkon süstitüe ftalonitril bileşiğinin (2) azot atmosferi altında uygun metal tuzları (Co(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) asetat) varlığında gerçekleştirilen halkalaşma reaksiyonuyl yeni tip metalli ftalosiyanın bileşikleri (3-6) elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Görünür bölge, FT-IR, NMR ve Kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Klor kalkon, Claisen-Schmidt, Ftalosiyanın, MePc

SUMMARY

SYNTHESIS OF NEW PHTHALOCYANINES FROM THE 4-(4'-PHENOXY-3-CHLOROCHALCONE) PHTHALONITRILE

In this study, a new type of metallo phthalocyanines containing chalcone groups on the periphery were synthesized starting from 4'-hydroxy-3-chloro chalcone compound and their structures were characterized by spectroscopic methods.

In the first stage of study, 4'-phenoxy-3-chloro chalcone compound (**1**) was synthesized by the Claisen-Schmidt-type base catalyzed condensation reaction of 4-hydroxyacetophenone and 3-chlorobenzaldehyde in the presence of NaOH. Then the new 3-chlorochalcone substituted phthalonitrile derivative (**2**) was obtained by the nucleophilic aromatic substitution reaction (S_NAr) with the synthesized 3-chloro chalcone compound (**1**) and 4-nitrophthalonitrile in the presence of K_2CO_3 in dry DMF under nitrogen atmosphere.

In the second stage of study, new metallo phthalocyanine complexes containing chalcone groups on the periphery (**3-6**) were synthesized using "solid-solid heating method" in the presence of 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) as basic catalyst with the 3-chloro chalcone substituted phthalonitrile (**2**). For this purpose, performed by the cyclization reaction with chalcone substituted phthalonitrile compound (**2**) under nitrogen atmosphere in the presence of appropriate metal salts (Co(II), Zn(II), Ni(II) and Cu(II) acetates), new metal phthalocyanine compound (**3-6**) was obtained.

The structure of synthesized compounds were elucidated using the spectroscopic methods such as UV-Vis, FT-IR, NMR and Mass spectroscopy.

Key words: Chloro chalcone, Claisen-Schmidt, Phthalocyanine, MePc

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil.1.1. Metalli (a) ve metallsiz (b) ftalosiyanin yapıları	1
Şekil 2.1. o-Siyano benamid sentezi.....	3
Şekil 2.2. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi.....	4
Şekil 2.3. Porfirin makrohalkaları ile ftalosiyanin arasındaki ilişki	5
Şekil 2.4. Hemoglobin (a) ve klorofilin (b) kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.5. Ftalosiyanin halkasındaki periferel ve non-periferel konumlar.....	6
Şekil2.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaninato silisyum(IV) dihidroksi bileşiğinin açık yapısı.....	7
Şekil 2.7. Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	8
Şekil 2.8. Metallsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.....	9
Şekil 2.9. Sandviç türü ftalosiyanin.....	10
Şekil 2.10. Eksenel ligant bağılı ftalosiyanin.....	11
Şekil 2.11. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının gösterimi.....	12
Şekil 2.12. Ftalosiyaninlerin Geometrik Yapılarının Şematik Gösterimi.....	12
Şekil 2.13. (a) Agregasyona uğramamış ve (b) agregasyona uğramış ftalosiyaninlerin şekli.....	14
Şekil 2.14. Sübstitüe olmamış ftalosiyanin yapısının FT-IR spektrumu.....	15
Şekil 2.15. Metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumları.....	16
Şekil 4.1. (1) Bileşiğinin IR spektrumu.....	27
Şekil 4.2. (1) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.3. (1) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	29
Şekil 4.4. (2) Bileşiğinin IR spektrumu.....	30
Şekil 4.5. (2) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.6. (2) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.7. (3) Bileşiğinin IR spektrumu.....	34
Şekil 4.8. (3) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu.....	35
Şekil 4.9. (3) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 4.10. (4) Bileşiğinin IR spektrumu.....	37
Şekil 4.11. (4) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu.....	38
Şekil 4.12. (4) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	38
Şekil 4.13. (5) Bileşiğinin IR spektrumu.....	40
Şekil 4.14. (5) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu.....	41
Şekil 4.15. (5) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.16. (6) Bileşiğinin IR spektrumu.....	43
Şekil 4.17. (6) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu.....	44
Şekil 4.18. (6) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	44

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. (1) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu.....	27
Tablo 4.2. (1) Bileşiminin IR spektrum değerlendirmesi.....	27
Tablo 4.3. (2) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu.....	30
Tablo 4.4. (2) Bileşiminin IR spektrum değerlendirmesi.....	31
Tablo 4.5. (3) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu.....	34
Tablo 4.6. (3) Bileşiminin IR spektrum değerlendirmesi.....	34
Tablo 4.7. (4) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu.....	37
Tablo 4.8. (4) Bileşiminin IR spektrum değerlendirmesi.....	37
Tablo 4.9. (5) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu.....	39
Tablo 4.10. (5) Bileşiminin IR spektrum değerlendirmesi.....	40
Tablo 4.11. (6) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu.....	43
Tablo 4.12. (6) Bileşiminin IR spektrum değerleri.....	43

KISALTMALAR

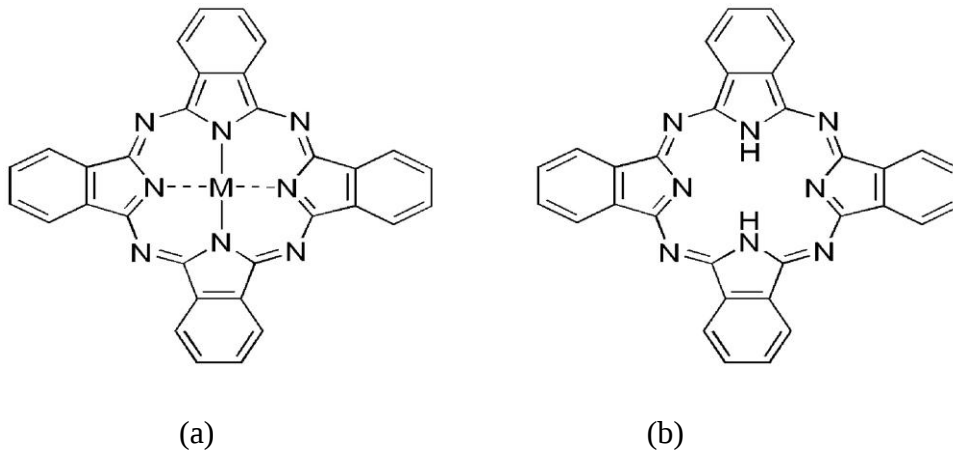
Å	: Angstrom
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
KBr	: Potasyum Bromür
CuPc	: Bakır Ftalosiyenin
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin
NiPc	: Nikel Ftalosiyenin
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
np	: Çevresel Olmayan Süstitüsyon
p	: Çevresel Süstitüsyon
Pc	: Ftalosiyenin
t	: Tetra
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-VIS	: Morötesi-Görünür Bölge

1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler; yüksek kararlılığa sahip, halka boşluğunda 70'den fazla metal iyonu bulandıran ve metal olmayan iyonları da içerebilen, dört iminoizoindolin molekülünün kondenzasyonu sonucu oluşmuş makrosiklik bileşiklerdir [1].

Ftalosiyanimlerin yapısı ilk keşfinden ancak 27 yıl sonra aydınlatılabilmektedir. Çok iyi mavi ve yeşil renklere sahip olmalarıyla dikkat çeken ftalosiyanim bileşikleri uzun yıllar boyar madde olarak kullanılmıştır. O dönemlerde ftalosiyanimlerin çözünürlükleri az olduğundan kullanım alanları da sınırlı olmuştur. Ftalosiyanimlere farklı substitüe gruplar bağlanarak çözünürlükleri arttırılmaya çalışılmış ve buna bağlı olarak kullanım alanları genişlemiştir. Bu amaç için çok sayıda farklı substitüe grup içeren ftalosiyanim türevi sentezlenmiştir [2].

Ftalosiyanimler için en önemli iki parametre, merkezdeki metal iyonu ve ftalosiyanimlerin periferik konumlara bağlanan substitüentleridir. Bu iki önemli bileşen bir araya getirildiğinde elde edilecek yeni ürünlerin çeşiti sonsuz olmaktadır. Ftalosiyanimlerin çeşitli substitüentlerle ve merkez metal iyonlarıyla olan birçok çeşidi yayınlanmıştır [3]. Ayrıca ftalosiyanimlerin periferik pozisyonlarındaki çeşitli substitüentleri ve periyodik cetveldeki birçok metal ile istenen özelliklerde ftalosiyanim molekülleri sentezlenebilmektedir [4,5].



Şekil. 1.1. Metalli (a) ve metalsiz (b) ftalosiyanim yapıları

Yeni uygulama alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanimler özellikle son yıllarda araştırılmış ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Fotokopi makinelerinde fotoiletken eleman, kanserli hücrelerde ışık tedavisi ve diğer tıbbi uygulamalar, lazer boyaları, kükürtlü gaz atıklarını kontrol etmede, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedi ve benzinin oktan sayısını arttırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan-yazılan diskler ve ilgili veri depolama sistemlerinde, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında ve fotovoltaiik hücre elemanlarında gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır [6-8].

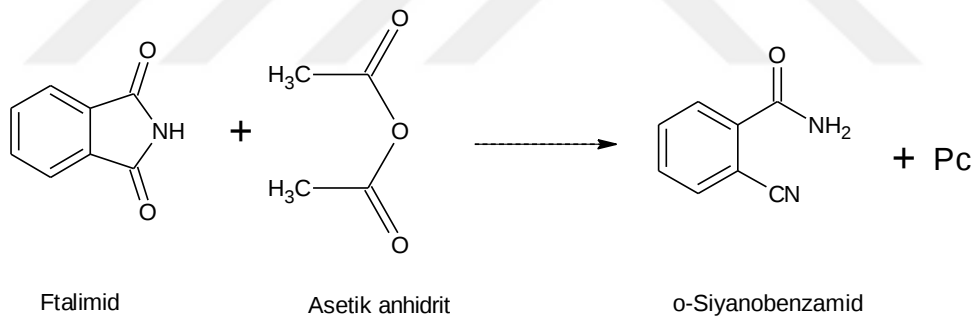


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Tanımı ve Tarihçesi

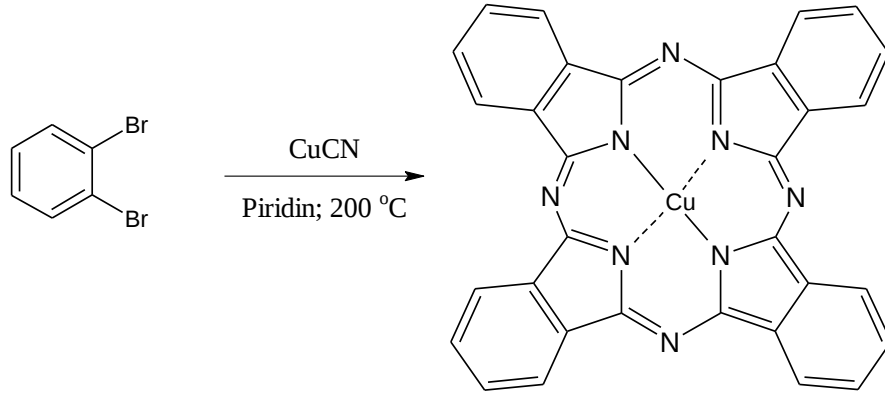
Ftalosiyaninler 18- π elektron sistemine uyan, farklı metal iyonlarının bağlanabilmesini sağlayan uygun büyüklükte halka çapına sahip, 4-iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrosiklik halkadır. Tetrabenzo tetraazaporfirin olarak da adlandırılan ftalosiyaninlerin orijinal adı Yunanca'da *naphtha* (mineral yağı) ve *cyanine* (koyu mavi) sözcüklerinin bileşiminden oluşmaktadır [9].

Zengin koordinasyon kimyasına sahip olması sebebiyle, kataliz ve malzeme bilimindeki uygulamalarıyla oldukça dikkat çekici olan ftalosiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac isimli Alman iki bilim adamı tarafından ftalimid ve asetik anhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüf sonucu olarak mavi yeşil renkli bir yan ürün bulunmuştur [1,10].



Şekil 2.1. o-Siyanobenzamid sentezi

1927'de *de* Diesbach ve *von der* Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzeni bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bir bileşik olduğunu görmüşlerdir [11]. 1928 yılında yapılan başka bir çalışmada ise Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi gerçekleştirilirken reaktördeki sızıntıdan dolayı açığa çıkan ve demir metali ile oluşmuş mavi-yeşil renkli bir kompleksin varlığı ortaya çıkarılmıştır. İncelenen kompleksin yapısı Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır [12].



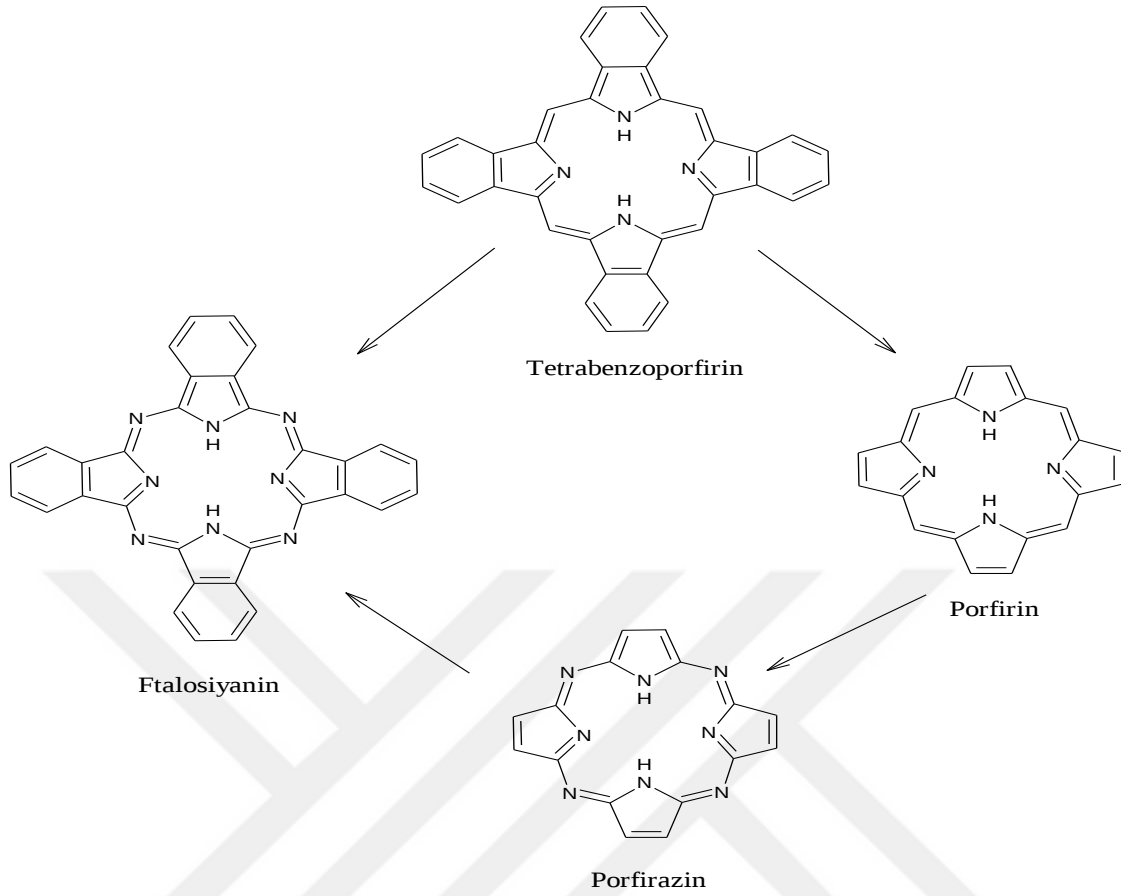
Şekil 2.2. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi

Ftalosiyanin kelimesi 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 [13]. Ftalosiyanin yapısının asıl aydınlatılması için X-ışını difraksiyon (kırınım) analizleri, Robertson tarafından gerçekleştirilmiştir. [14].

2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

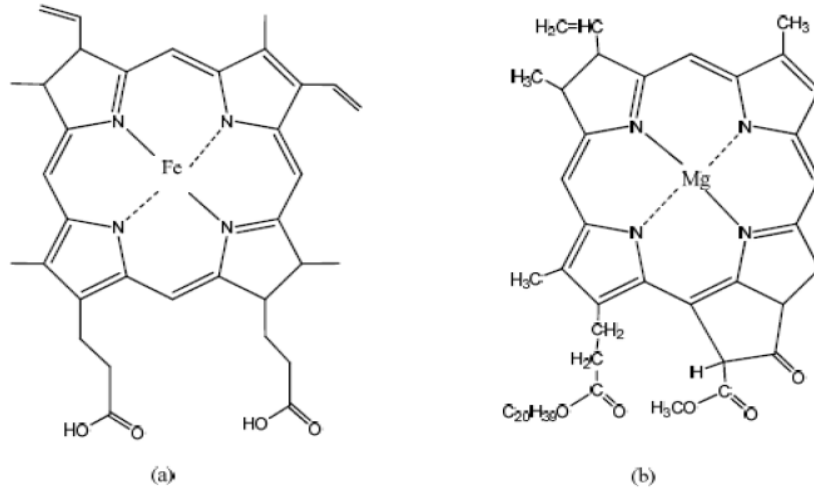
18 π -elektron sisteminine uyan ftalosiyaninler, 70'den fazla metal ve metal olmayan iyon alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğa sahip olan dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş bir makro halkadır. Tesadüf sonucu olarak bulunan ftalosiyaninler, makrosiklik bileşiklerin ve organik işlevsel maddelerin önemli bir sınıfını oluşturmakta ve doğal olarak meydana gelen porfirin halkası ile aynı işlevsel özelliklere sahip olması, her iki yapının da 18 π -elektron sistemine uymasından kaynaklanmaktadır [1,9].

Porfirin yapısı, dört pirol biriminin metil karbonlarının π -konjugasyonu ile oluşmuştur. Ftalosiyanin molekülü ise yapısındaki dört izoindolin grubunun azo azotları ile bir arada tutunması ile oluşur. Ftalosiyanin de porfirin halkası gibi 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterir. Ftalosiyanin yapısında halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır. Bağ açısı ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun ftalosiyanin yapısının porfirin yapısına göre küçülmesine neden olmaktadır [1,13].



Şekil 2.3. Porphirin makrohalkaları ile ftalosiyenin arasındaki ilişki

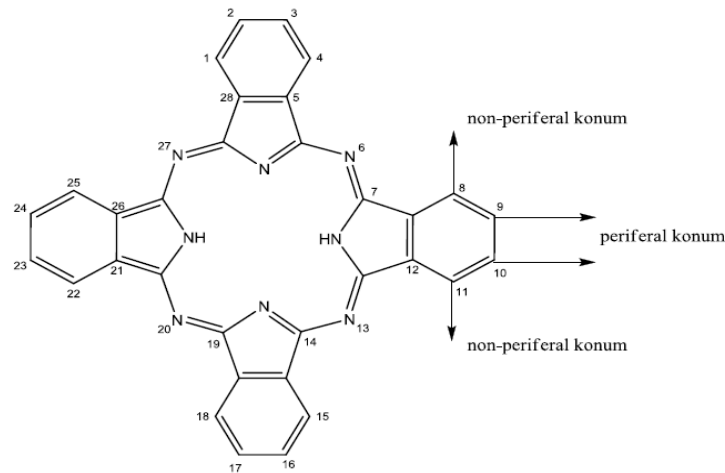
Yapısal olarak doğada bulunmayan tamamen laboratuvar ortamında sentezi gerçekleştirilen ftalosiyeninler doğal olarak bulunan klorofil ve hemoglobin gibi porfirin içeren yapılara benzeyen makrosiklik yapılardır. Robertson'un metalsiz ftalosiyenin üzerinde yaptığı çalışmalar ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porphirinlerden farklı olarak simetride meydana gelen bu değişimin sebebi mezo pozisyonunda bulunan azot atomlarının bağ açılarını değiştirmesidir. 6 üyeli iç makrohalkayı oluşturan bağlar porfirindeki bağlardan daha kısadır, yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü, bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ uzunlukları ve açılarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunu porfirine göre daha küçük olmasına neden olmaktadır. İç oyğunun çapı ise yaklaşık 1.35 Å'dur [1,9,15].



Şekil 2.4. Hemoglobin (a) ve klorofilin (b) kimyasal yapısı

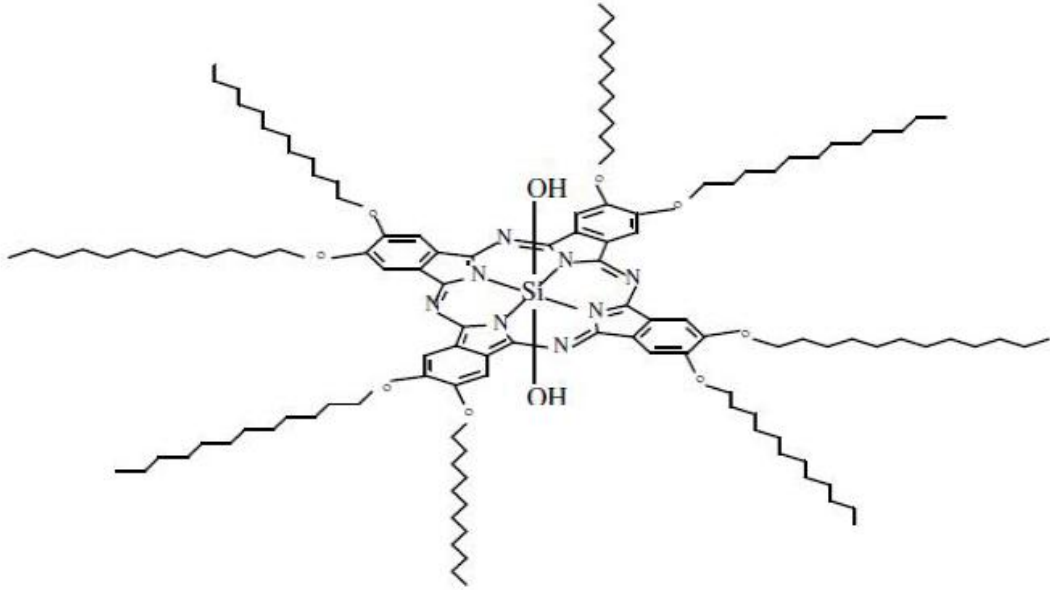
2.3. Ftalosiyanın Adlandırılması

Metal içermeyen ftalosiyanimler “serbest baz ftalosiyanim”, “dihidrojen ftalosiyanim” (H₂Pc) veya sadece “ftalosiyanim” (Pc) olarak adlandırılırlar. Merkezinde metal atomu içeren ftalosiyanimler ise “MPc” şeklinde adlandırılır. Katyon ftalosiyaniminden önce okunarak ifade edilir (CuPc gibi). Ftalosiyanimlerin yapısını incelemek için belirli bir numaralandırma sistemi oluşturulmuştur.



Şekil 2.5. Ftalosiyanim halkasındaki periferal ve non-periferal konumlar

Ftalosiyeninlerin yapısında numaralandırma yapılırken makrosiklik süstitüsyon için dört benzen ünitesi üzerinde 16 uygun konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferal) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-periferal) konumlar olarak adlandırılır. “t” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe bir ftalosiyanini belirtir. Örneğin, metallsiz tetra-tersiyer-bütil ftalosiyanin “H₂Pc-t-tb” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış süstitüentler kısaltılmış isimde “Pc”den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil ftalosiyaninato nikel(II) “NiPc-onp-C6” olarak kısaltılır. Burada C6 herbiri altı 6 karbon atomu bulunduran (hekzil, -C₆H₁₃) periferal olmayan sekiz alkil süstitüenti gösterir. Merkezdeki katyona bağlı her aksiyal ligant kısaltılmış yapıda iyondan önce gösterilir. Örneğin 2,3,9,10,16,17,23,24- oktadodesiloksiftalosiyaninato silisyum(IV) dihidroksit, “a-(OH)₂SiPc-op-OC₁₂” şeklinde kısaltılır [14,16].

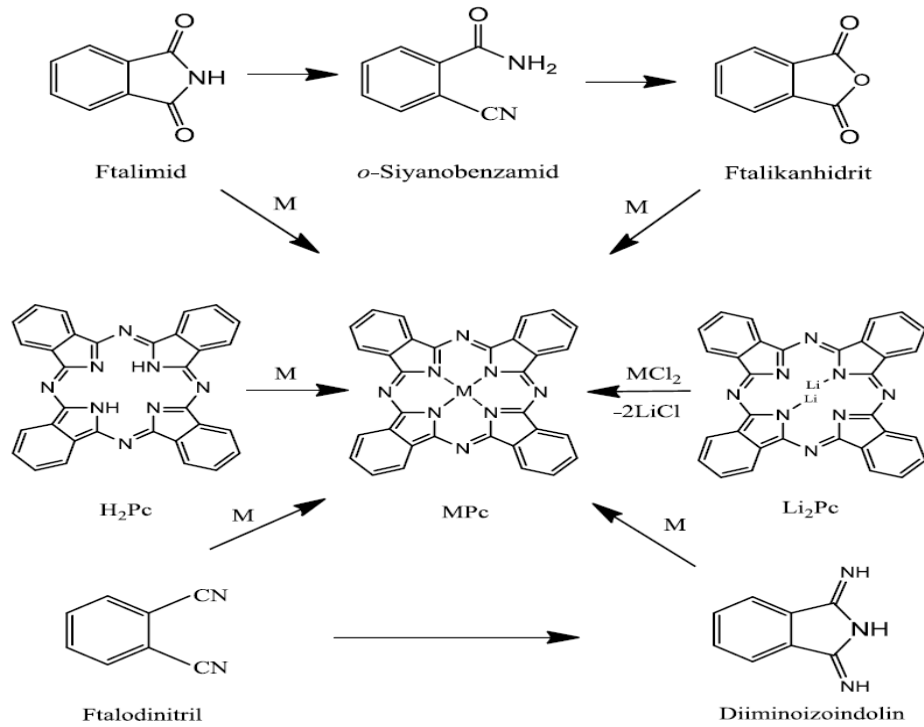


Şekil 2.6. 2,3,9,10,16,17,23,24-oktadodesiloksiftalosiyaninato silisyum(IV) dihidroksi bileşiğinin açık yapısı

2.4. Ftalosiyaninlerin Sentez Yöntemleri

2.4.1. Metalli Ftalosiyaninlerin Sentezi

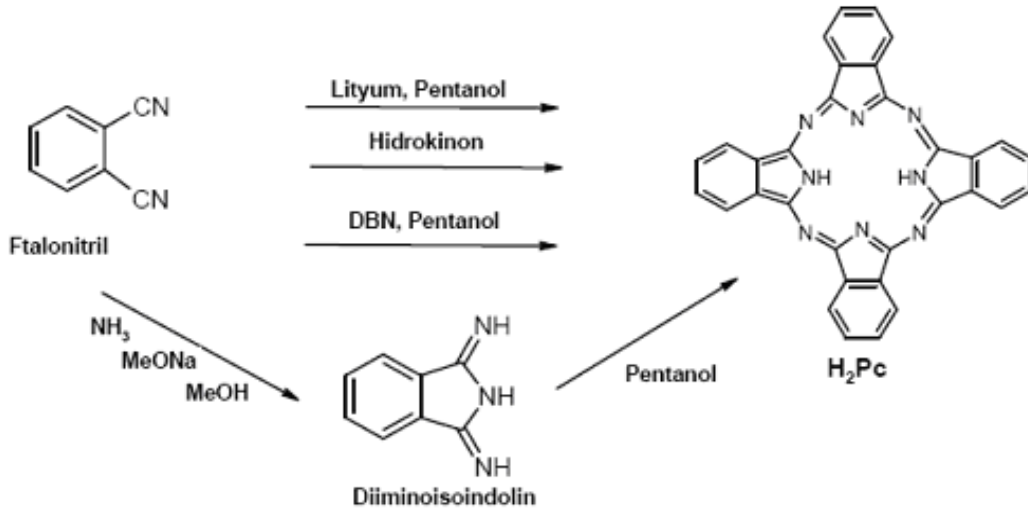
Metalli ftalosiyaninler (MPc), konjuge π elektronlara sahip bir çeşit makrosiklik bileşikler olup, ftalonitrilden yada diiminoisoindolinden halkalaşma reaksiyonu için tamamlayıcı etki gösteren metal iyonları kullanılarak sentezlenebilir. Geçiş metali kullanıldığında metal, sülfürik asit ile uzaklaştırılmaz. Buna ilave olarak metalli ftalosiyaninler, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, H_2Pc ya da Li_2Pc ile metal tuzu arasındaki reaksiyonda MPc oluşur. Ancak bu yol, H_2Pc 'nin çözünürlüğünün az olması ve çoğu organik çözücünde çözünmemesi, yüksek kaynama noktasına sahip klornaftelen veya kinolin gibi aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Li_2Pc 'nin başlangıç maddesi olarak kullanılması daha uygundur çünkü bu kompleks aseton ve etanolde çözünebilir ve çözünmeyen MPc ürün metal değişim reaksiyonu tamamlandıktan sonra kolaylıkla ayrılır [17].



Şekil 2.7. Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

2.4.2. Metalsiz Ftalosiyaninlerin Sentezi

Metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) elde etmek için farklı ftalonitril türevlerinin halkalaşma (siklotetramerleşme) yöntemi kullanılır. İlk olarak, ftalonitril ve amonyağın reaksiyonundan oluşan diiminoisoindolin sentezlenip uygun ortamlarda H_2Pc yapısına dönüştürülür. Ftalonitril türevinin, indirgeyici olarak hidrokinon (4:1) içinde yapılan siklotetramerizasyon reaksiyonu ile metalsiz ftalosiyanin (H_2Pc) hazırlanır. Ftalonitrilin siklotetramerizasyonunda baz olarak 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) veya 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU)'nun kullanılması da etkili bir yöntemdir. Buna ilave olarak H_2Pc , pentanol içinde çözünmüş ftalonitril geri soğutucu altında, lityum çözeltisi ile reaksiyona sokularak, uygun bir şekilde elde edilen Li_2Pc ' in seyreltik sulu asit çözeltisiyle demetalizasyona uğratarak elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyaninleri elde etmek için alkali ve toprak alkali metaller kullanılır. Alkali ve toprak alkali ftalosiyaninler asitlere karşı hassas olup asitle muamele edildiklerinde, metal iyonu koparak asit protonuyla yer değiştirirler [16,18,19].



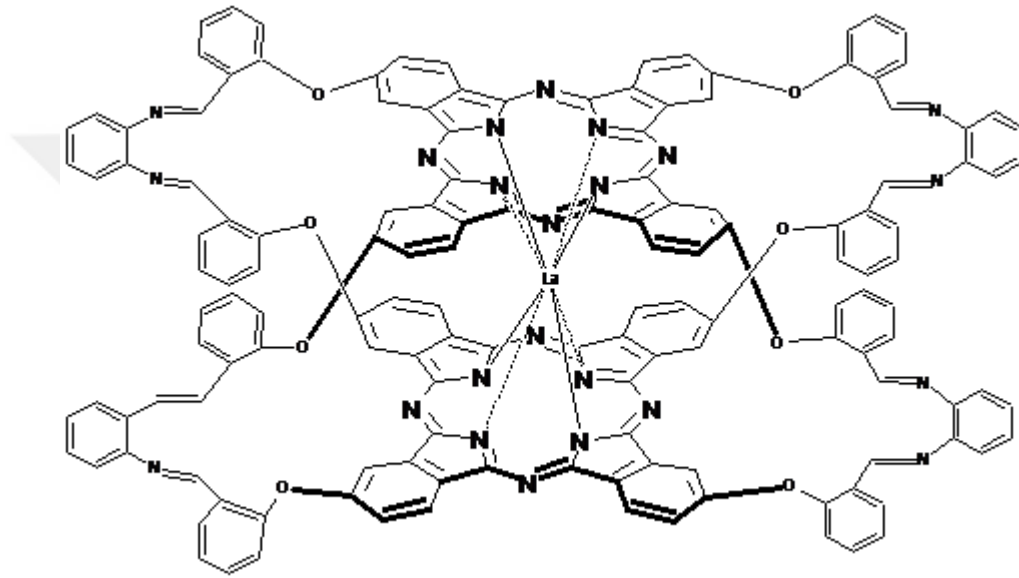
Şekil 2.8. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri

2.4.3. Sandviç Türü Ftalosiyaninlerin Sentezi

Nadir toprak elementleri içeren diftalosiyaninler (sandviç Pc) yoğun araştırmaların odak noktası olmuştur. Nadir toprak diftalosiyanin bileşiklerine ait ligand, π orbitallerinin karakteristik örtüşmeleri sonucu iki ftalosiyanin halkası arasında elektrostatik etkileşim oluşturur. Bu komplekslerin gözlenebilen ilginç elektronik özellikleri, bu bileşikler çok

çeşitli uygulamalara elverişli hale getirir. Lutesyum iyonu (Lu^{3+}) ya da lantanit (nadir toprak) metal iyonları aynı iyonu iki Pc halkasının bağlanmasıyla kompleksler oluştururlar (Şekil 2.15). Bu kompleksler sandviç kompleksler olarak adlandırılır [16,20].

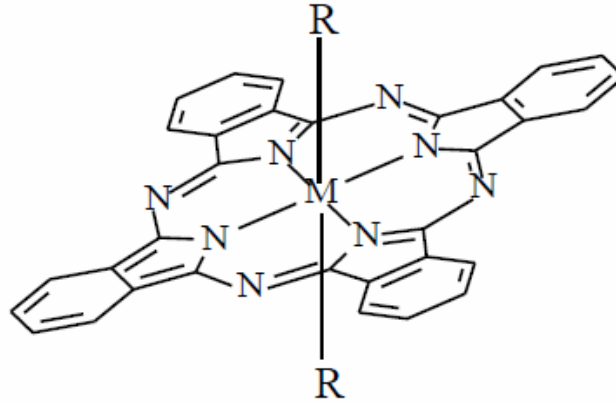
Sandviç kompleksler lantanit tuzları (Lu, La vb) ile ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir. Ham ürün çift katlı ftalosiyanın kompleksi ve metallsiz ftalosiyanın içerir. Üstüste yığın oluşturabilen sandviç tipi ftalosiyanınler itriyum, indiyum gibi metal iyonları varlığında iki ya da üç katlı ftalosiyanın kompleksleri oluşturabilirler [21].



Şekil 2.9. Sandviç türü ftalosiyanın

2.4.4. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyanınlerin Sentezi

Metalli ftalosiyanınlerin merkez iyonuna eksenel ligantlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan eksenel sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa eksenel ligantlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligantlar birçok merkez metal iyonuyla koordinasyon bağları oluşturur. Böylece metalli ftalosiyanınlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar [22].



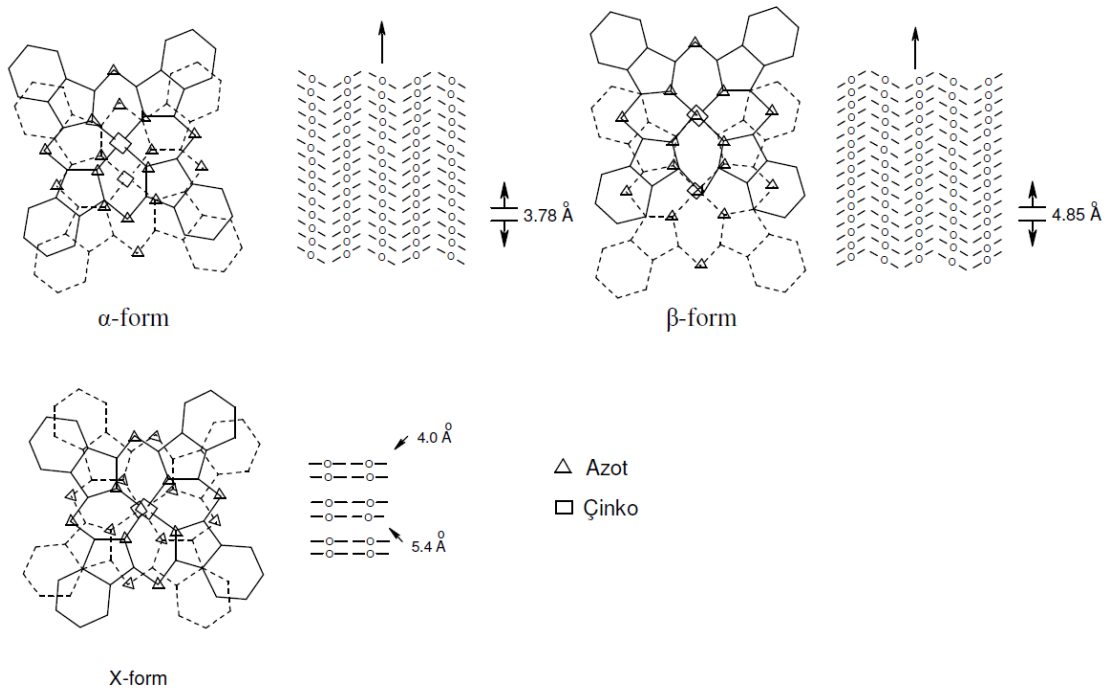
Şekil 2.10. Eksenel ligant bağlı ftalosiyanin

2.5. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.5.1. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninler genellikle eş biçimli kristal yapıdadırlar. Sübstitüe olmamış ftalosiyaninlerin α -yapısı ve β -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı bulunmaktadır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik özellikler bakımından farklılıklar vardır. β - formu, α -formuna göre daha karardır ve en fazla rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını kırınım analiz yöntemiyle ayrılabilirler. β -formunun yanında üçüncü bir yapı olarak da X-formu vardır [23].

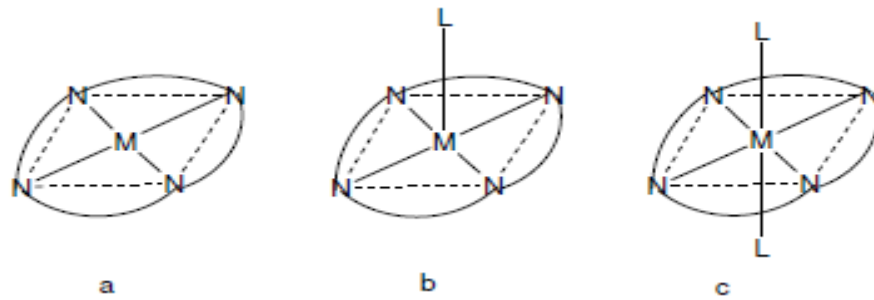
α -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyaninin hızla seyreltilmesi ile α -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı yapıya sahip olan β -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur. α -Formu yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılıp veya aromatik özellikteki organik çözücülerle etkileştirilirse β -formu elde edilir (Şekil 2.11). X-formu kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesi ile elde edilir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi D_{4h} simetrisine uymaktadır [24-26].



Şekil 2.11. Metalli ftalosiyanın kristal yapılarının gösterimi

Ftalosiyanın kristal yapısı yaklaşık kare düzlem bir yapının varlığını gösterir. Merkez atoma ekstenel olarak metallerin ya da ligantların bağlanmasıyla kare düzlemselden beş koordinasyonlu piramidal veya altı koordinasyonlu molekül yapılarına dönüşebilir [27,28].

Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunun erime sıcaklıkları çok yüksektir. Havada 500 °C'ye kadar bozunmaya uğramazlar. Vakum altında 900 °C'den önce metal komplekslerinin büyük kısmı bozulmaya uğramazlar [29].



Şekil 2.12. Ftalosiyanın geometrik yapılarının şematik gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

2.5.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektrovalent yapıya sahip ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metaller ile kompleks oluşturur ve organik çözücülerde çözünmezler. Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri oksijensiz ortamda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal atomu ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır [30].

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Bu kompleksler periferik konumlarındaki süstitüe gruplar sayesinde, sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler. Sudaki çözünürlüğün artırılması sonucu ftalosiyaninlerin, izomer karışımları oluşmakta ve izomer ayırması da oldukça güç veya mümkün olamamaktadır. İzomer karışımından etkilenmemek amacıyla, periferik konumlarında herhangi bir grup içermeyen, fakat metal üzerinde aksiyal koordine olmuş ve suda çözünürlük sağlayan gruplar içeren, ftalosiyaninlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [1,9,14].

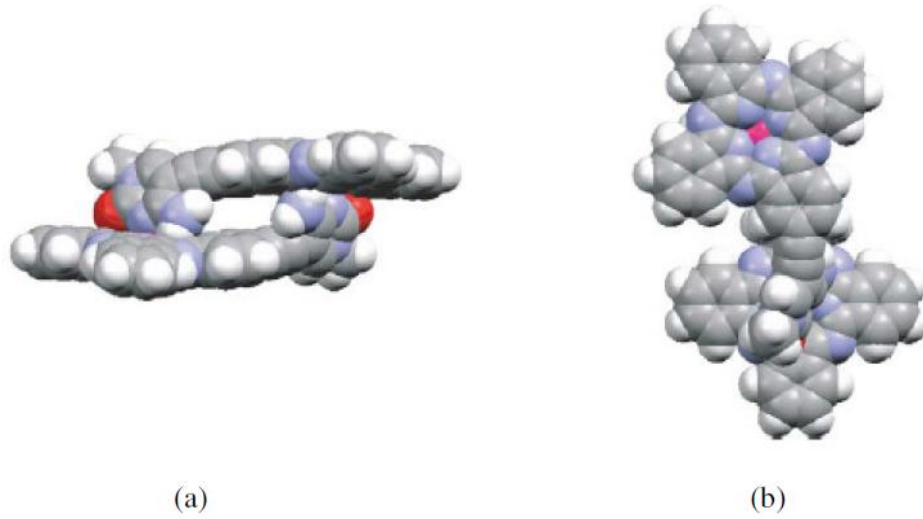
2.5.3. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon iki veya daha fazla ftalosiyanin halkasının moleküller arası etkileşimleri sayesinde üst üste istiflenmesidir. Ftalosiyaninlerin agregasyona uğramasına neden olan bazı faktörler vardır. Bunlar: Konsantrasyon etkisi, çözücü etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), merkez iyonun atom ağırlığının artması, sıcaklık, merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması, ftalosiyaninin metalsiz ya da metalli olması ve makrosiklik halka içeren ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzların etkisidir [31].

Ftalosiyaninlerde agregasyona sebep olan başlıca etkenlerden biri; ftalosiyaninlerin periferik yada periferik olmayan konumlarına bağlanan süstitüentlerin etkisidir. Ftalosiyaninlerin hidrofobik gruplarla süstitüe olması, hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğilimi, su içerisinde dimer oluşmasına sebep olabilir. Bu nedenle ftalosiyaninler genellikle su içerisinde çözüldüklerinde agregasyon oluşturmaktadır. Periferik olmayan konumlara süstitüe gruplar yerleştirildiğinde, kompleksler

birbirlerinden uzaklaşarak istiflenme eğilimini azalacağı için agregasyonun azalması beklenir [32].

Ftalosiyaninlerin halka boşluğunda bulunan metal iyonu, (Co, Zn, Bi, Mg, vb.), sübstitüentlerin ve çözücünün de etkisiyle dimer molekül oluşturmaya elverişli ise agregasyona sebep olabilir. Ftalosiyanin molekülünde dimerleşmeyi önleyebilmek amacıyla, eksenel ligant yerleştirme yolu tercih edilebilir. Kullanılan çözücünün polaritesi arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar. Polar çözücüler kullanılarak alınan UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyaninlerin Q bandlarının şiddeti azalır. Molekülün çözelti içindeki konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir. Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır [33].

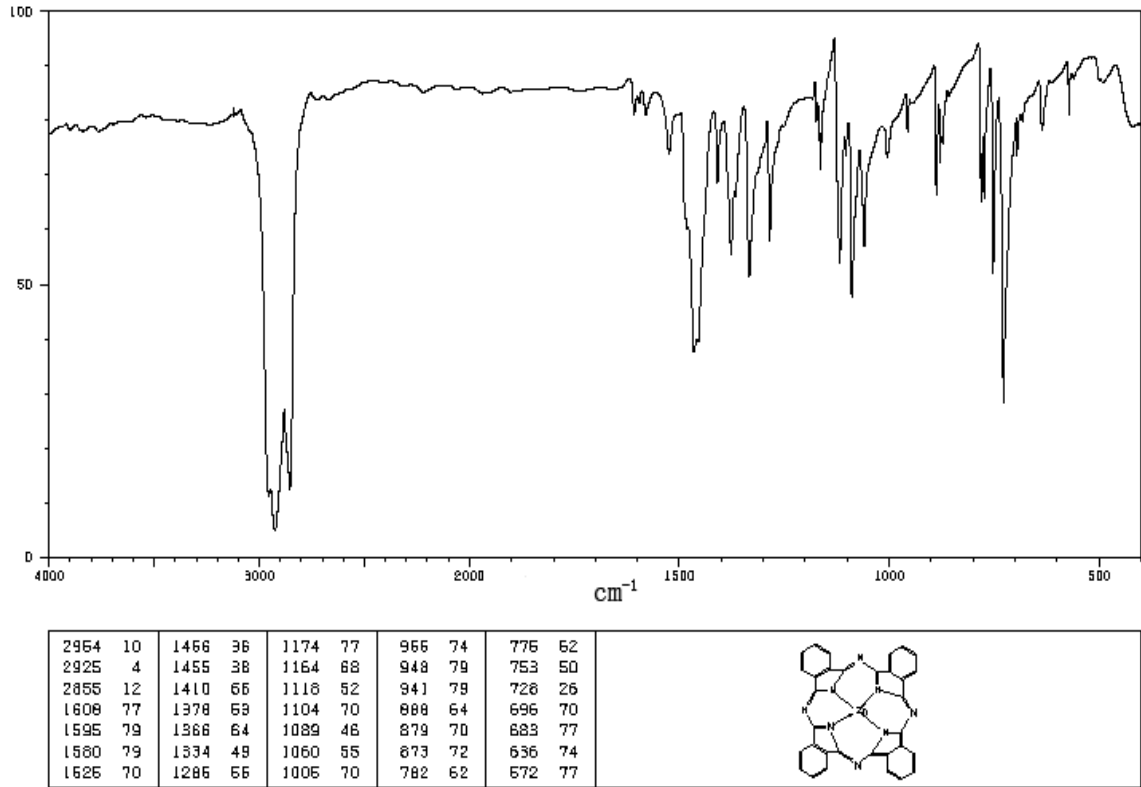


Şekil 2.13. (a) Agregasyona uğramamış ve (b) agregasyona uğramış ftalosiyaninlerin şekli

2.6. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik Özellikleri

2.6.1 Ftalosiyaninlerin Infrared Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin IR spektrumları görünüşte son derece karmaşık fakat birbirlerine çok benzerdir. Ftalosiyaninlerin ana çekirdeğine ait IR spektrumlarında görülen temel pikler, 3030 cm^{-1} 'deki aromatik C-H titreşim gerilme pikleri, 420 ve 700 cm^{-1} 'deki aromatik halka iskeletine ait C=C düzlem dışı eğilme titreşim pikleri, 675-900 cm^{-1} arasındaki düzlem dışı C-H gerilme pikleridir. Bu piklerin hepsi aromatik ftalosiyanin halkasına aittir. Metallsiz ftalosiyaninleri, 3298 cm^{-1} 'deki halka içi N-H grubuna ait gerilme titreşim piklerinin varlığı ile metalli ftalosiyaninlerden ayırabiliriz [34]. Farklı metalli ftalosiyaninlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metalli ftalosiyaninlerin α - ve β -formları arasındaki farktan daha azdır [35].



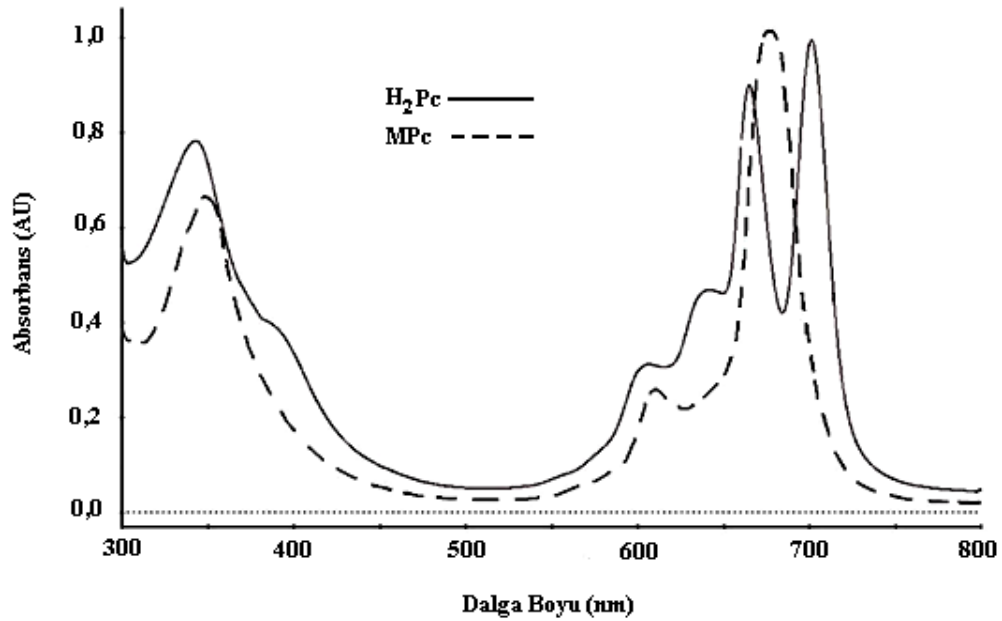
Şekil 2.14. Süstitüe olmamış ftalosiyanin yapısının FT-IR spektrumu

2.6.2. Ftalosiyeninlerin Ultraviyole Spektroskopisi

Ftalosiyeninler π -elektronca zengin olmaları neden ile UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon bandları verirler. Bunlar; 500-720 nm arasında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri sağlayan Q bandları ve 320-420 nm arasında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri sağlayan B (soret) bandlarıdır.

Q bandları ftalosiyeninlerin metalli yada metallsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metallsiz ftalosiyeninler moleküler simetriden dolayı ikiye yarılmış çift band verirken, metalli ftalosiyeninler tek ve daha şiddetli band verirler. Bu yüzden metallsiz ve metalli ftalosiyeninler 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla (tekli ve çiftli bandlar) tanınırlar.

Ftalosiyeninlerin UV Spektrumlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücünün cinsine, çözücünün konsantrasyonuna, periferel pozisyonlardaki süstitüentlere, metal iyonunun büyüklüğüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre spektrumda farklılıklar gösterir [36,37].



Şekil 2.15. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları

2.6.3. Ftalosiyaninlerin Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Ftalosiyaninlerin çözünürlüğünün artırılmasıyla, NMR ölçümlerinin yapılabilmesi olanağı oluşmuştur. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özelliği, düzlemsel yapıdaki $18-\pi$ elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alanda pik vermesidir.

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

^1H -NMR spektumunda düzlemsel ftalosiyaninlerin, aromatik ve merkezi halka protonları, agregasyondan dolayı farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda, geniş kayma gösterir. Agregasyon 1,4-pozisyonunda uzun yan zincirler veya aksiyel ligandların ilavesi ile önlenabilir [38,39].

2.6. Ftalosiyaninleri Saflaştırma Yöntemleri

Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler süblimasyon ya da derişik sülfürik asitte çözüp buzlu suda çöktürmeyle saflaştırılabilirler. Bu klasik yöntemler organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmamakla birlikte ftalosiyanin bileşikleri yüksek sıcaklığa (550°C ve üzeri) ve kuvvetli asitlere dayanıklı olduklarından bu bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılabilirler. Çözünebilen metalli ftalosiyaninler ekstraksiyon ve kristallendirme ile saflaştırılabilirken çözünmeyen ftalosiyaninler için kristallendirme ve kromatografik yöntemler uygulanamaz. Bazı süstitüe ftalosiyaninler derişik sülfürik asitte çözüldüğünde bozunduklarından bu saflaştırma yöntemi uygulanamaz.

Süstitüe ftalosiyaninler için uygulanan saflaştırma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralabilir:

- Derişik sülfürik asit içinde çözüp, soğuk su veya buzda çöktürme
- Amino-süstitüe ftalosiyaninler için derişik hidroklorik asitte çözüp, seyreltik bazda çöktürme (metod b)
- Kolon kromatografisi uygulanması (metod c)
- Normal, flaş ya da vakum yöntemleri kullanılarak silika jel üzerinden kolon kromatoğrafisi uygulamak (metod d)

- Kromatografik yöntemlerden sonra çözücü buharlaştırması ya da kristallendirme
- Jel geçirgenlik kromatografisi (metod e)
- Çözünmeyen ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle yıkanarak çözünebilen safsızlıkların giderilmesi (metod f)
- Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübtitüe ftalosiyaninlerin çeşitli çözücülerle ekstraksiyonu ve sonrasında çözücünün buharlaştırılması ya da ekstrakte edilen ftalosiyaninin kristallendirilmesi (metod g)
- Süblimasyon yöntemi
- İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) (metod i)

Bu saflaştırma yöntemleri ile sübtitüe olmuş ftalosiyaninlerin saflaştırılmasında bazı sorunlar ortaya çıkabilir. Metot b için önemli problem, amino safsızlıklarının çözünüp tekrar çökmesidir. Kromatografik metotlardan c ve d için, çözünen sübtitüe ftalosiyaninler de iyi bir ayırım sağlamayabilir. Bütün ftalosiyaninler kuvvetli agregasyon etkisine sahip olduklarından Uv-vis spekturumda çıkan bantlar ya da TLC'deki tek nokta, saf ftalosiyanin, sübtitüe olmayan ftalosiyanin ve diğer ftalosiyaninleri birlikte gösterebilir. Kolon kromatografisinde saf bir bant ya da TLC'de tek nokta saflık incelemesi için yeterli değildir. Kütle spektroskopisi ve diğer spektroskopik verilerle desteklenmelidir. Jel geçirgenlik kromatografisi (metot e) molekülleri boyutlarına göre ayırabilir. Bu metotla binükleer ftalosiyaninler, mononükleer ftalosiyaninlerden ayrılabilirler ancak katlanmış konformasyondaki binükleer ftalosiyaninler ayrılamazlar. Çözünmeyen sübtitüe ftalosiyaninler çözünen safsızlıklardan çözücülerle yıkama yöntemi (metot f) ile ayrılabilir fakat bu metot çözünmeyen safsızlıkları gidermeyebilir. Çözünür sübtitüe ftalosiyaninleri izole etmek için çözücü ile ekstraksiyon yöntemi (metot g) ftalosiyaninler veya ftalosiyanin içeren safsızlıkları da verebilir. Preperatif yöntemi (metot i) küçük miktardaki ftalosiyaninleri ayırmak için kullanılabilir ancak maddenin geri alınması genelde zordur [1,40,41].

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmanın amacı, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı yüksek teknolojinin hemen her alanında kullanılan ftalosiyanınlerin daha önceden sentezlenmemiş kalkon yan gurupları bağlı ftalosiyanınleri elde ederek yapılarını karakterize etmek ve bunların bazı özelliklerini incelemektir.

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda şilifli reaksiyon balonları, soğutucular, huni, beher vb. laboratuvar malzemeleri ve termometreler
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Ati Unicam Mattson 1000 Series FT-IR Infrared Spektrometresi
- Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi
- PERKIN ELMER LS 55 UV/Vis Spektrometresi
- MALDI-MS Kütle Spektrometresi (Bruker microflex LT MALDI-TOF MS) cihazlarından faydalanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- 4-Nitroftalonitril
- 4'-Hidroksiasetofenon
- 3-Klorobenzaldehit
- Potasyum karbonat (K_2CO_3)
- Kobalt(II) asetat ($Co(CH_3COO)_2$)
- Çinko(II) asetat ($Zn(CH_3COO)_2$)
- Nikel(II) asetat ($Ni(CH_3COO)_2$)
- Bakır(II) asetat ($Cu(CH_3COO)_2$)
- Argon gazı
- Çözücü olarak metil alkol, etil alkol, DMF, DMSO, hekzan, aseton, kloroform kullanıldı.

3.3. Spektroskopik Ölçümler

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

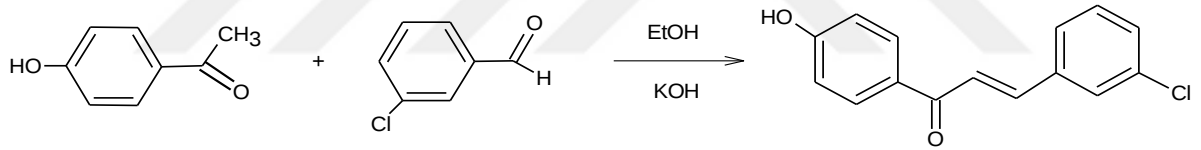
Ultraviyole-Vis spektrumları için Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki PERKIN ELMER LS 55 Spektrometresi cihazı kullanıldı.

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

Kütle spektrumları, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü'nde MALDI-MS Kütle Spektrometresi ile alındı.

3.4. Sentezlenen Maddeler

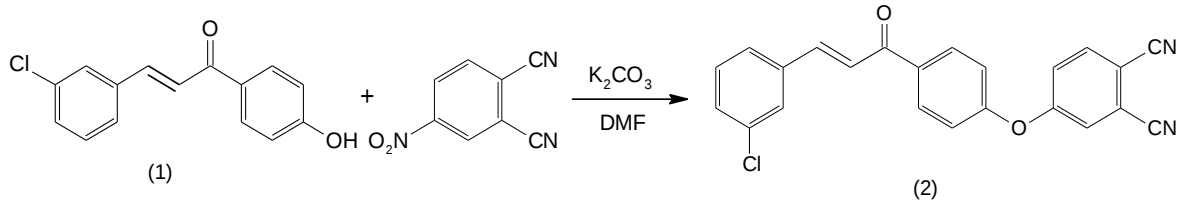
3.4.1. (2E)-3-(3-Klorofenil)-1-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (1) Bileşiğinin Sentezi



(1)

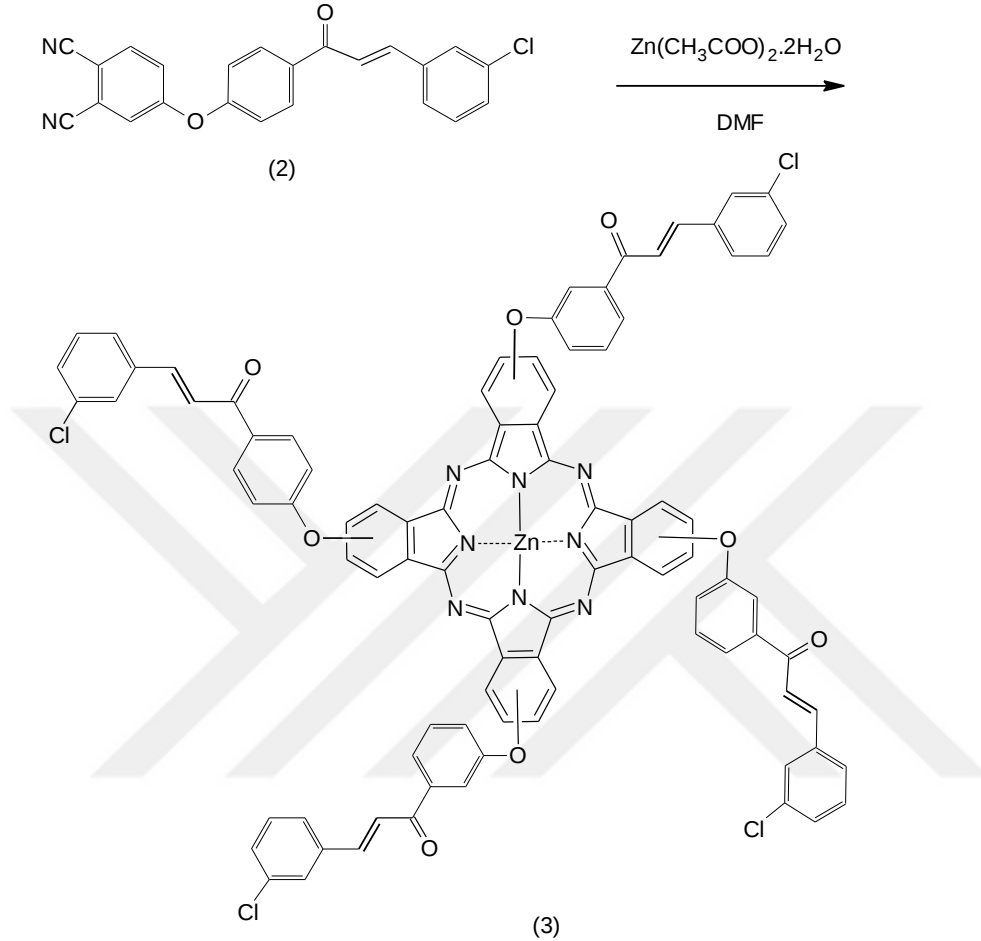
İki boyunlu 250 ml'lik bir reaksiyon balonu içerisinde 3.00 gr (22 mmol) 4'-hidroksiasetofenon, 40 ml etil alkol içerisinde çözüldü. Karışımını üzerine % 30'luk 10 ml KOH ve 3.09 gr (22 mmol) 3-klorobenzaldehit ilave edilerek buz banyosu içerisinde 30 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında reaksiyonun devam etmesi sağlandı. Reaksiyon bu koşullarda 24 saat sürdürüldükten sonra 150 ml su-buz karışımında çöktürüldü. Oluşan sarı renkli ham ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Reaksiyona girmemiş aldehiti uzaklaştırmak için ham ürün aseton ve THF (1:1) karışımında çözülerek NaHSO_3 çözeltisinde çöktürüldü ve elde edilen katı ürün, etil alkolden kristallendirilerek saflaştırma işlemi yapıldı. Verim: 4.35 gr, % 76.

3.4.2. 4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2-enoil]fenoksi}ftalonitril (2) Bileşığının Sentezi



İki boyunlu 100 ml' lik boş bir reaksiyon balonu içerisinde 10 dk süre ile argon gazı geçirildi. Reaksiyon balonu içerisine 30 ml DMF konulup bir süre daha argon geçişine devam edildikten sonra, 2.63 gr (10 mmol) 4'-hidroksi-3-klorokalkon bileşiği **(1)** ve 1.73 gr (10 mmol) 4-nitroftalonitril eklendi ve ısıtma işlemi başlatıldı. Reaksiyon karışımına 2.787 gr (20.20 mmol) K_2CO_3 , 4 porsiyon halinde 2 saat içerisinde eklendi ve bu sırada karışımın sıcaklığı $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaştı. Reaksiyon 24 saat devam etti. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 200 ml su-buz karışımında çöktürüldü. Reaksiyona girmeyen kalkonun fazlasını uzaklaştırmak için çökelek % 10'luk NaOH çözeltisi ile yıkandı. Daha sonra çökelek, süzüntü nötral olana kadar saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında kurutulan açık sarı renkli ham ürün kloroformda çözülüp n-heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Verim: 3.35 gr, % 84.

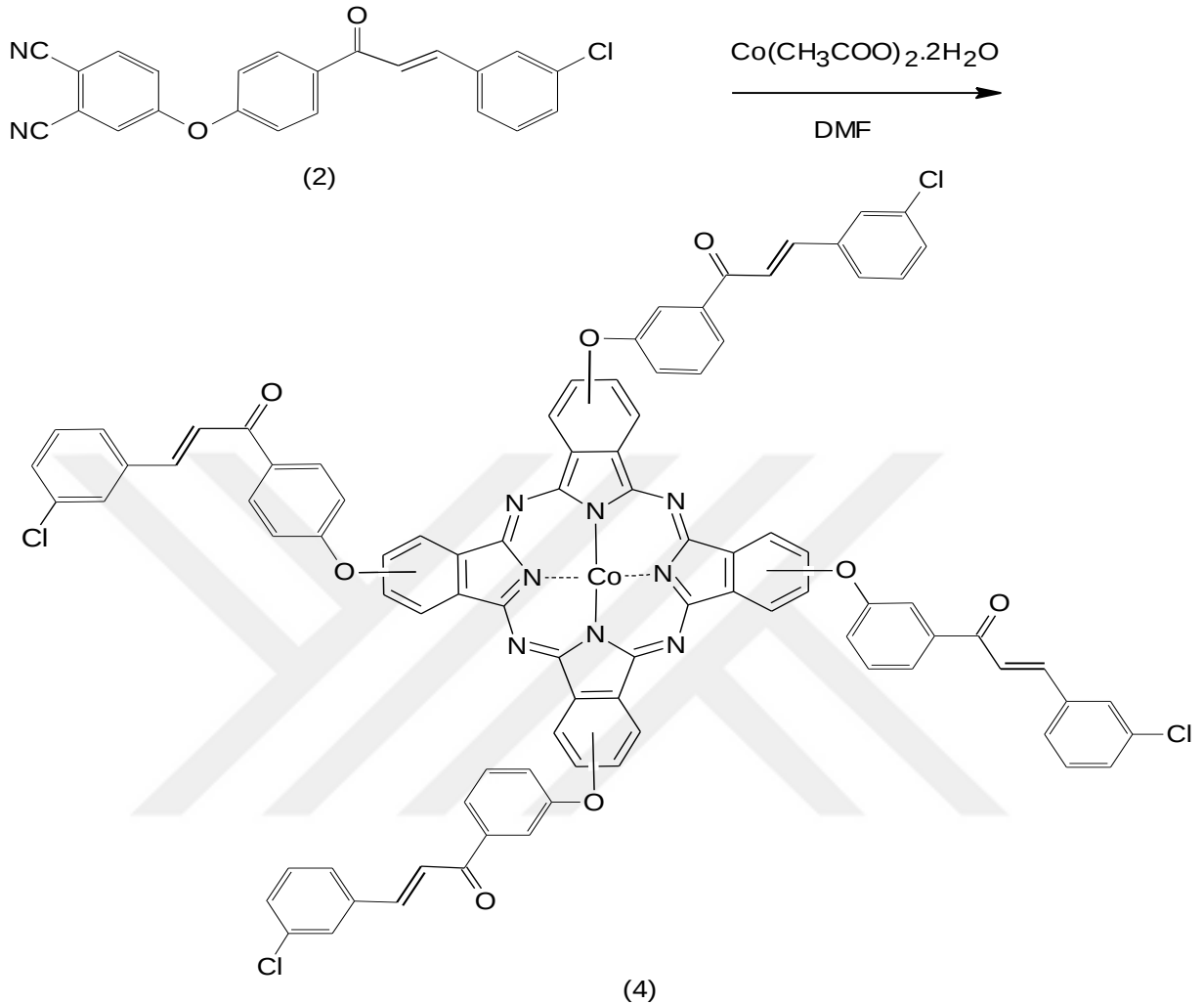
3.4.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi}ftalosiyaninato Çinko(II) (3) Bileşiğinin Sentezi



Boş schlenk tüpünden argon gazı geçirilip, 0.3 gr (0.78 mmol) kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği (2) ve 0.064 gr (0.29 mmol) Zn(CH₃COO)₂ tuzu iyice öğütölüp schlenk tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3-4 damla DBU ilave edildikten sonra çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak reaksiyona başlandı. Sıcaklık kontrollü olarak 15-20 dakikada 240 °C'ye çıkarıldı. Koyu yeşil renkli ürünün oluşumu gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Schlenk tüpü içersine 5 ml sıcak DMF ilave edilip ham ürünün çözünmesi sağlandı, 250 ml buzlu suda çöktürölüp süzölüdü ve çökelek, süzölüntü nötral olana kadar saf su ile yıkandı.

Elde edilen koyu yeşil renkli ham ürün organik safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak kloroform, aseton, etil alkol, dikolor metan ve asetonitrilde ayrı ayrı yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.10 gr, % 30.

3.4.4. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2-enil]fenoksi}ftalosiyanimato Kobalt(II) (4) Bileşiminin Sentezi

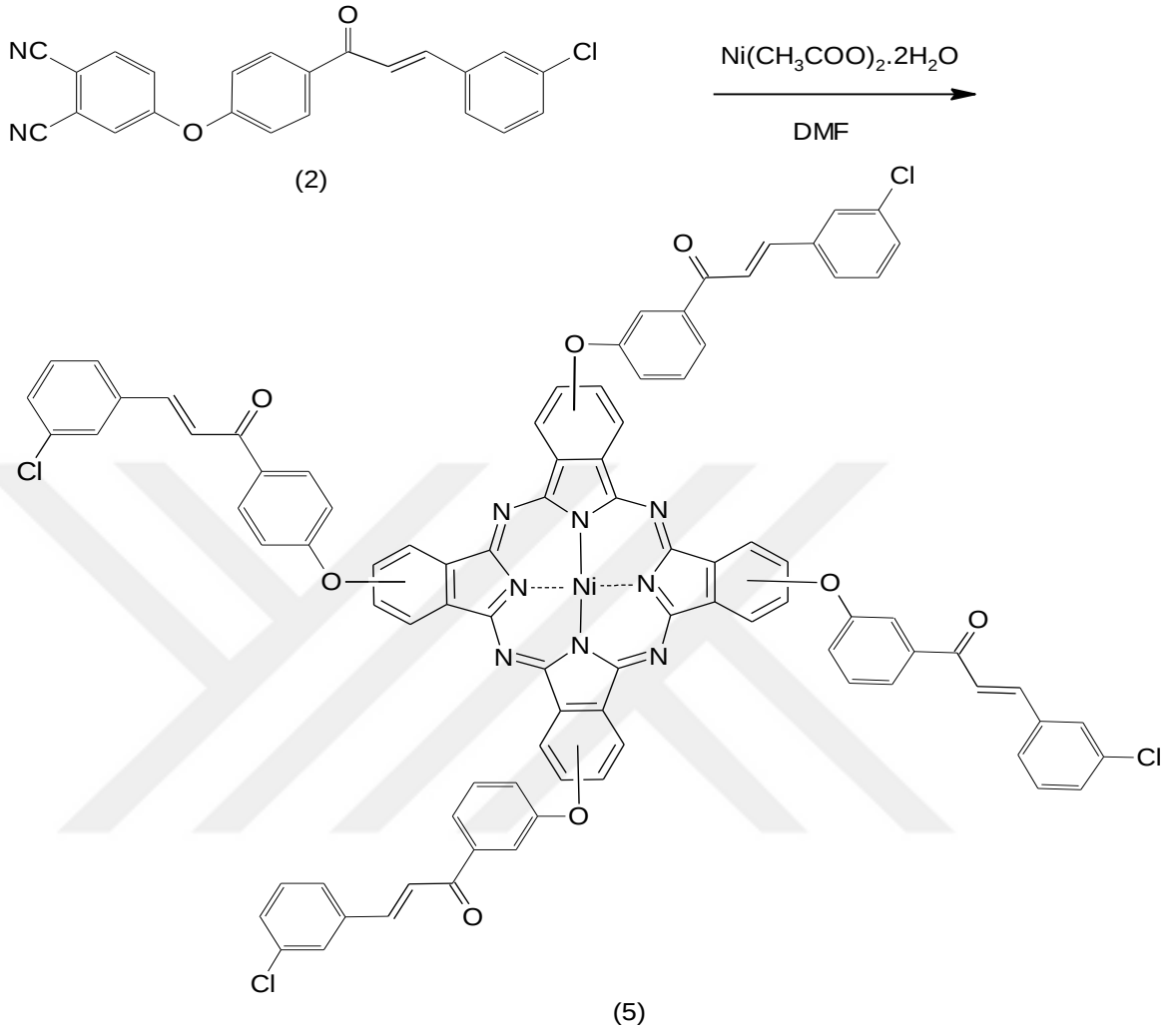


Boş Schlenk tüpünden argon gazı geçirilip, 0.3 gr (0.78 mmol) kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği (2) ve 0.062 gr (0.29 mmol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ tuzu iyice öğütölüp schlenk tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3-4 damla DBU ilave edildikten sonra çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak reaksiyona başlandı. Sıcaklık kontrollü olarak 15-20 dakikada 240 °C'ye çıkarıldı. Koyu yeşil renkli ürünün oluşumu gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Schlenk tüpü içerisine 5 ml sıcak DMF ilave edilip ham ürünün çözünmesi sağlandı, 250 ml buzlu suda çöktürölüp süzölldü ve çökelek, süzölntü nötral olana kadar saf su ile yıkandı.

Elde edilen koyu yeşil renkli ham ürün organik safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak kloroform, aseton, etil alkol, dikolor metan ve asetonitrilde ayrı ayrı yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.11 gr, % 31.

3.4.5. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi}

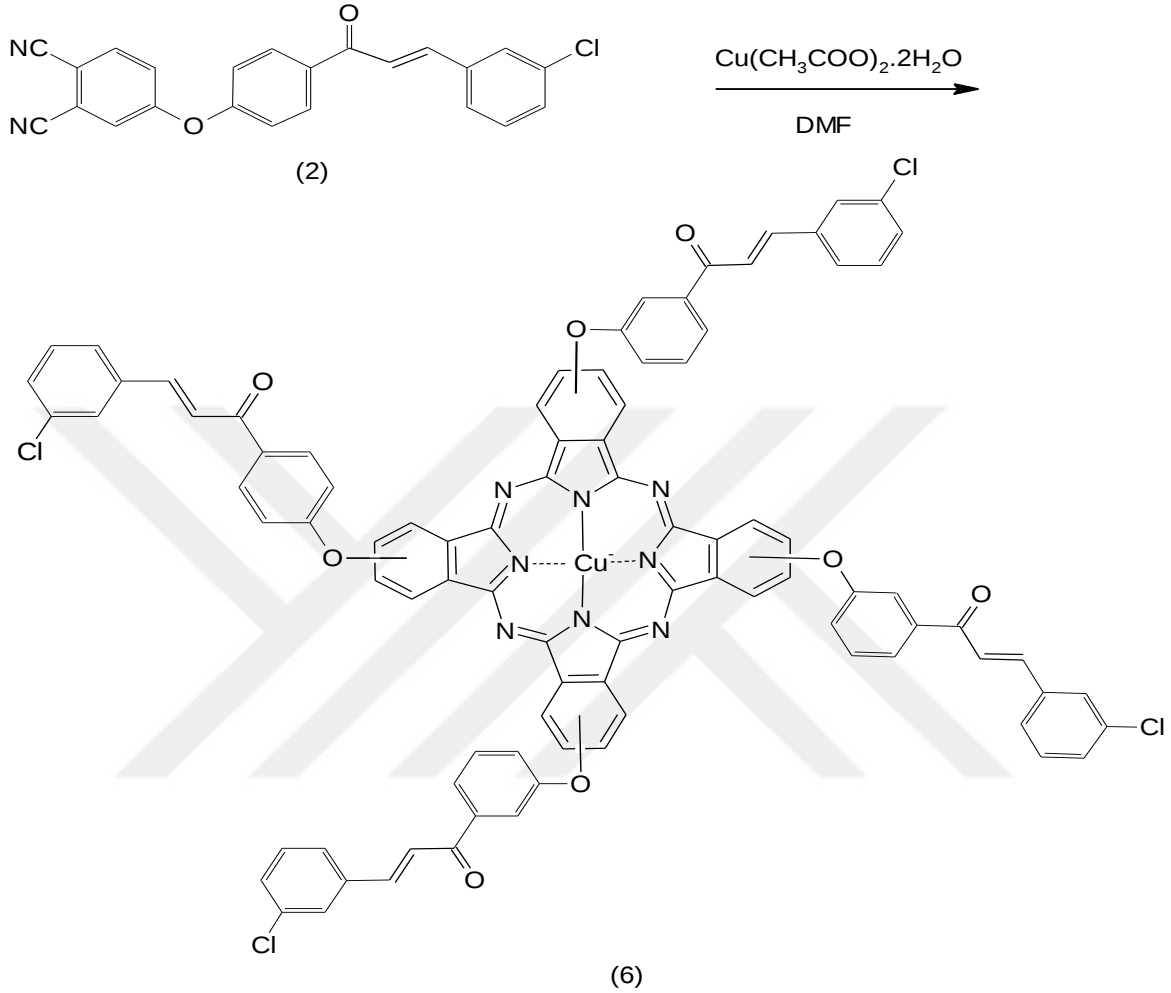
Ftalosiyaninato Nikel(II) (5) Bileşiminin Sentezi



Boş Schlenk tüpünden argon gazı geçirilip, 0.3 gr (0.78 mmol) kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği (2) ve 0.072 gr (0.29 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ tuzu iyice öğütölüp schlenk tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3-4 damla DBU ilave edildikten sonra çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak reaksiyona başlandı. Sıcaklık kontrollü olarak 15-20 dakikada 240°C 'ye çıkarıldı. Koyu yeşil renkli ürünün oluşumu gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Schlenk tüpü içerisine 5 ml sıcak DMF ilave edilip ham ürünün çözünmesi sağlandı, 250 ml buzlu suda çöktürölüp süzölüdü ve çökelek, süzölüntü nötral olana kadar saf su ile yıkandı.

Elde edilen koyu yeşil renkli ham ürün organik safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak kloroform, aseton, etil alkol, dikolor metan ve asetonitrilde ayrı ayrı yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.12 gr, % 32.

3.4.6. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi}ftalosiyaninato Bakır (II) (6) Bileşiğinin Sentezi



Boş Schlenk tüpünden argon gazı geçirilip, 0.3 gr (0.78 mmol) kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği (2) ve 0.058 gr (0.29 mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu iyice öğütölüp schlenk tüpüne konuldu. Katalizör olarak 3-4 damla DBU ilave edildikten sonra çözücüsüz ortamda ısı tabancası kullanılarak reaksiyona başlandı. Sıcaklık kontrollü olarak 15-20 dakikada 240 °C'ye çıkarıldı. Koyu yeşil renkli ürünün oluşumu gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Schlenk tüpü içerisine 5 ml sıcak DMF ilave edilip ham ürünün çözünmesi sağlandı, 250 ml buzlu suda çöktürölüp süzölldü ve çökelek, süzöntü nötral olana kadar saf su ile yıkandı.

Elde edilen koyu yeşil renkli ham ürün organik safsızlıkları uzaklaştırmak için sıcak kloroform, aseton, etil alkol, dikolormetan ve asetonitrilde ayrı ayrı yıkanarak saflaştırıldı. Verim: 0.09 gr, % 28.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

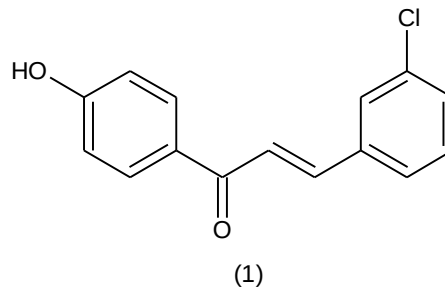
4.1. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonları

Yapılan çalışmada 4-hidroksiasetofenon ile 3-klorobenzaldehitin Claisen–Schmidt tipi baz katalizli kondenzasyon reaksiyonu sonucunda (2E)-3-(3-Klorofenil)-1-(4-hidroksifenil)prop-2-en-1-on **(1)** bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen kalkon bileşiğinin **(1)**, 4-nitroftalonitril ile K₂CO₃ varlığında kuru DMF içerisinde 75 °C’de azot atmosferi altında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği **(2)** elde edilmiştir.

Sentezlenen **(2)** bileşiğinden çıkılarak periferik konumlarda kalkon grupları bağlı metalli ftalosiyanın kompleksleri ‘katı katıya ısıtma’ yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntemin kullanılması ile kalkon süstitüe ftalonitril bileşiğinin **(2)**, uygun metal tuzları (Co(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) asetatlar) kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilen halkalaşma reaksiyonu, yeni tip kalkon süstitüe metalli ftalosiyanın bileşiklerinin **(3-6)** oluşumu ile sonuçlanmıştır.

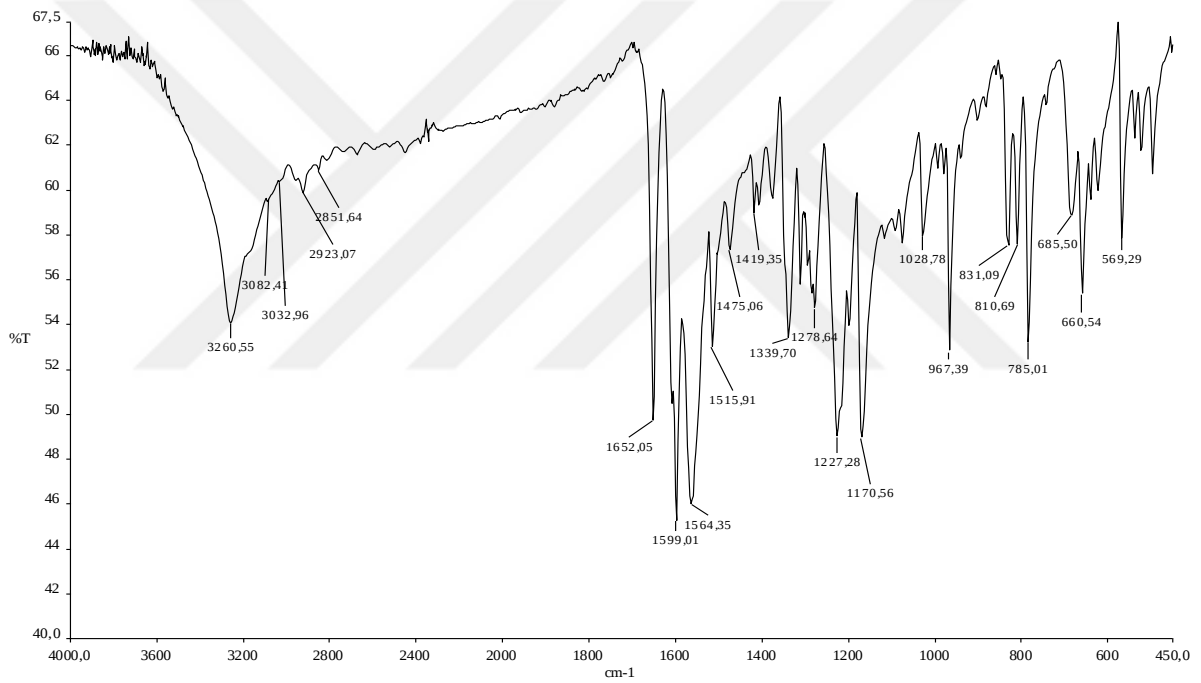
4.1.1. (2E)-3-(3-Klorofenil)-1-(4-Hidroksifenil)prop-2-en-1-on **(1)** Bileşiğinin Karakterizasyonu

3.4.1. Alt başlığında verilen **(1)** bileşiğinin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.



Tablo 4.1. (1) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu

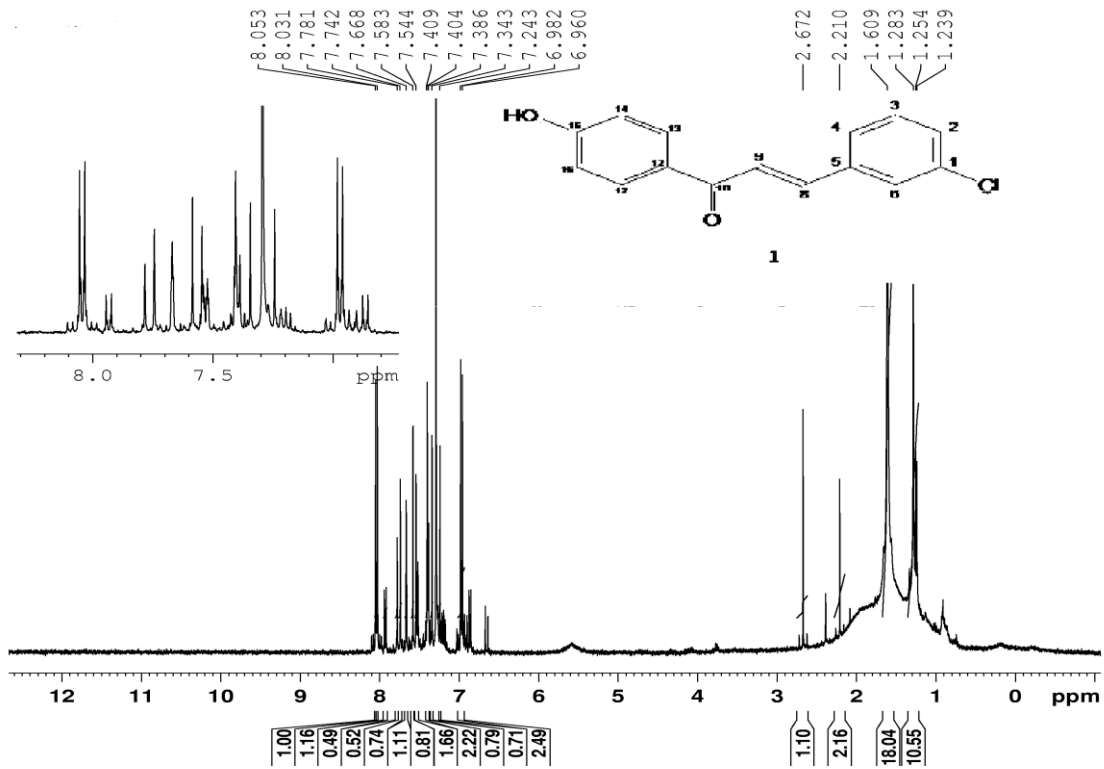
Görünüş	Açık Sarı, Toz
Verim	4.35 gr, % 76
Ürünün Formülü	C ₁₅ H ₁₁ ClO ₂
Molekül Ağırlığı	258.69 gr/mol
Erime Noktası	170 °C
Çözündüğü Çözücüler	Etil Alkol, Kloroform, n-Hekzan

a) IR Spektrumu**Şekil 4.1. (1) Bileşiminin IR spektrumu****Tablo 4.2. (1) Bileşiminin IR spektrum değerlendirmesi**

Dalga Sayısı (ν cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3260 cm ⁻¹	Ar-OH gerilme piki
3032-3082 cm ⁻¹	Ar-CH gerilme piki
1652 cm ⁻¹	Karbonil grubuna ait C=O gerilme piki
1515-1564-1599 cm ⁻¹	Aromatik halkaya ait C=C gerilme piki
785 cm ⁻¹	Ar-CH eğilme piki

Sentezlenen **(1)** bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1) yapıya ait karakteristik C=O (karbonil) ve -OH grubuna ait pikler sırasıyla 1652 cm⁻¹ ve 3260 cm⁻¹'de çıkmıştır. Aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3032 ve 3082 cm⁻¹'de, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler de 1515, 1564 ve 1599 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Başlangıç bileşiğine ait 2734-2827 cm⁻¹ aralığındaki çift dişli eş şiddetli benzaldehitin -CHO pikinin spektrumda görülmemesi kalkon bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

b) ¹H NMR Spektrumu

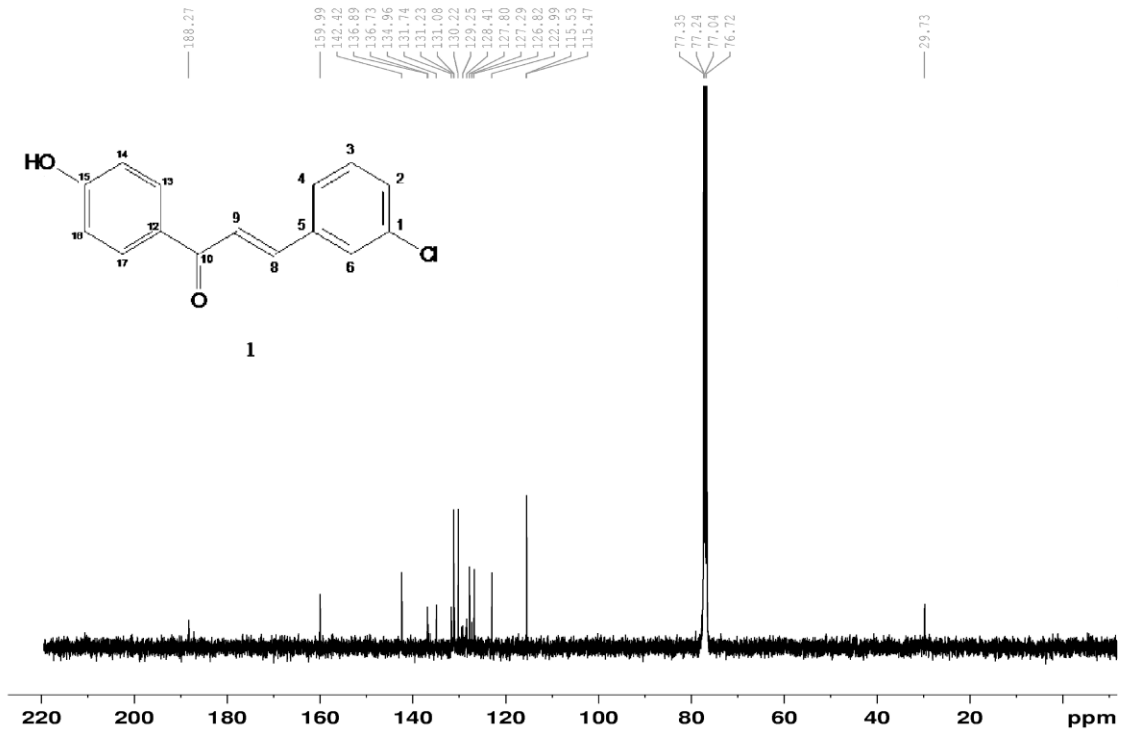


Şekil 4.2. **(1)** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Sentezlenen **(1)** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.2), 7.781-7.742 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁸ protonuna (J_t : 15.6 Hz), 7.668 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H⁶ protonuna, 8.053-8.031 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{13,17} protonlarına, 7.583-7.544 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁹ protonuna (J_t : 15.6 Hz), 7.386-7.243 ppm'deki 2 protonluk triplet pik H³ protonuna, 7.404 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H² protonuna, 7.409 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁴ protonuna, 6.982-6.960 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14,16} protonlarına aittir. Ayrıca spektrumun 5-6 ppm aralığındaki yayvan pikin OH protonuna ait olduğunu göstermektedir. ¹H-NMR spektrumunda 3-

klorobenzaldehite ait aldehit protonunun ve 4-hidroksiasetofenon bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. Ancak 2.672-1.239 ppm aralığındaki piklerin yapıdaki bazı safsızlıklara ait olduğu düşünülmektedir.

c) ¹³C-NMR Spektrumu

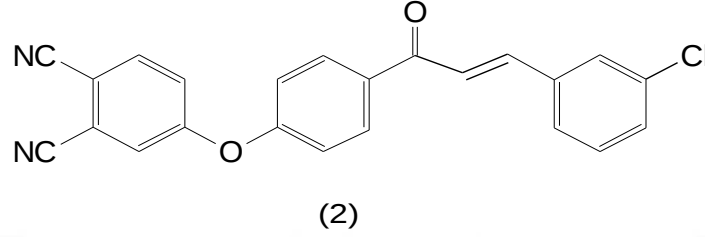


Şekil 4.3. (1) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

Sentezlenen (1) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 4.3), 134.96 ppm'deki pik C¹ karbonuna, 130.22 ppm'deki pik C² karbonuna, 131.23 ppm'deki pik C³ karbonuna, 126.82 ppm'deki pik C⁴ karbonuna, 136.89 ppm'deki pik C⁵, 127.80 ppm'deki pik C⁶, 142.42 ppm'deki pik C⁸ (-CH=CH-), 122.99 ppm'deki pik C⁹, 188.27 ppm'deki pik C¹⁰ karbonil karbonuna, 131.08 ppm'deki pik C¹² karbonuna, 131.74 ppm'deki pik C^{13,17} karbonlarına, 115.53 ppm'deki pik C^{14,16} karbonlarına, 159.99 ppm'deki pik C¹⁵ (OH grubunun bağlı olduğu karbon), aittir. ¹³C-NMR spektrumunda 3-klorobenzaldehite ait aldehit karbonunun ve 4-hidroksiasetofenon bileşiğine ait alifatik -CH₃ karbonlarının gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 77.35-76.02 ppm'deki pikler çözücü olan Kloroform-d'ye aittir.

4.1.2. 4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2-enoil]fenoksi}ftalonitril (2) Bileşiğinin Karakterizasyonu

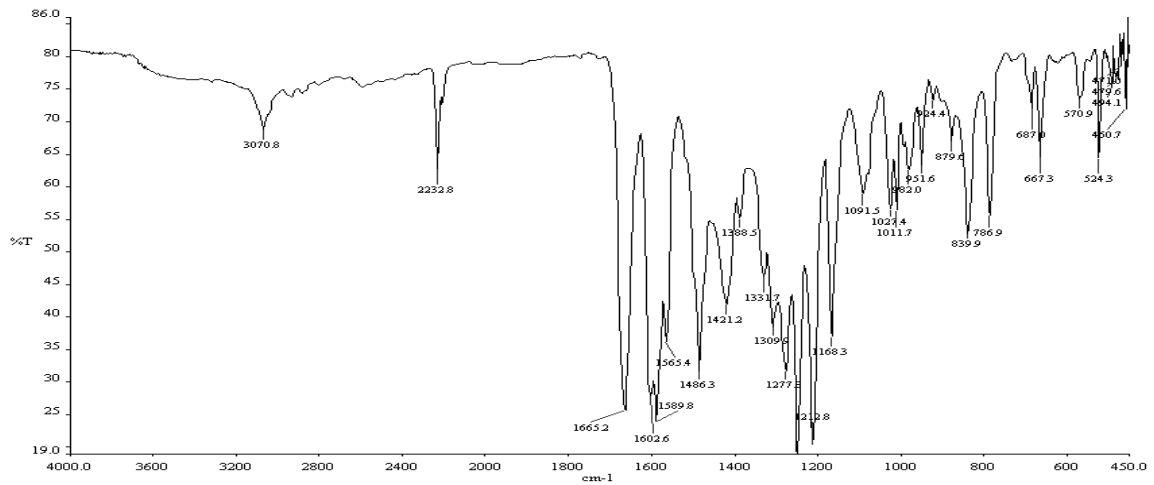
3.4.2. Alt başlığında verilen (2) bileşiğinin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4. ve Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Tablo 4.3. (2) Bileşiğinin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu

Görünüş	Sarı, Toz
Verim	3.35 gr, % 84
Ürünün Formülü	C ₂₃ H ₁₃ ClN ₂ O ₂
Molekül Ağırlığı	384.814 gr/mol
Erime Noktası	175 °C
Çözündüğü Çözücüler	Kloroform, DMSO, DMF, Aseton, THF, Asetonitril

a) IR Spektrumu

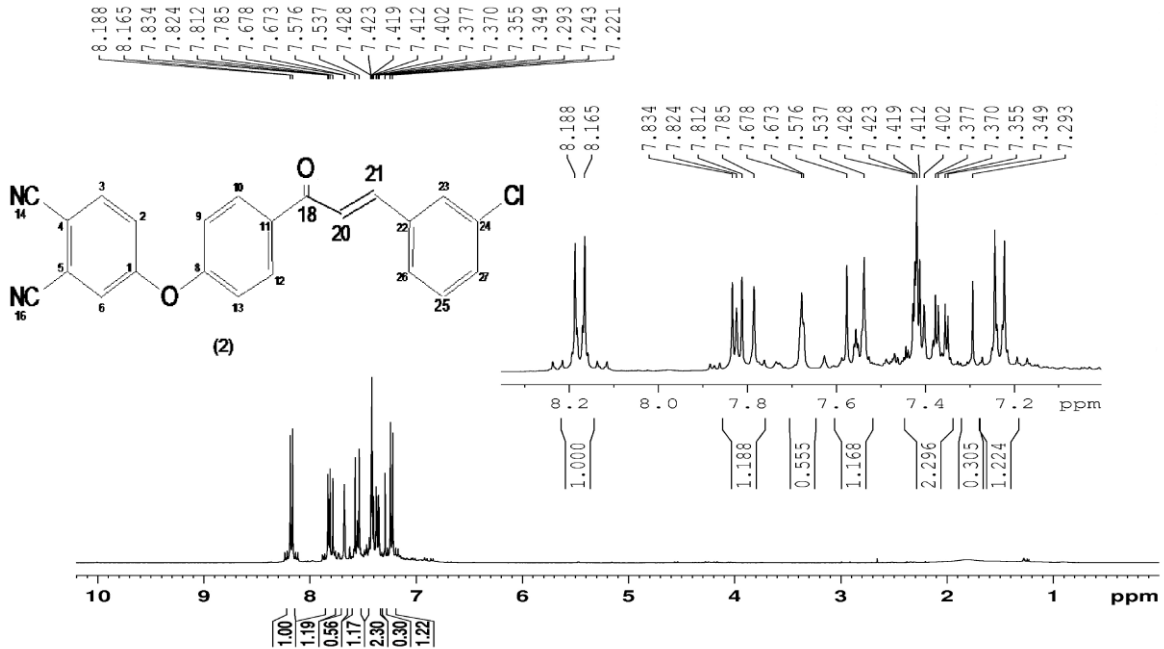


Şekil 4.4. (2) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 4.4. (2) Bileşiğinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga Sayısı (ν cm^{-1})	Titreşim Türü
3070 cm^{-1}	Ar -CH gerilme piki
2232 cm^{-1}	$\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme piki
1665 cm^{-1}	Karbonil grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme piki
1602-1589-1565 cm^{-1}	Aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme piki
1242 cm^{-1}	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
786 cm^{-1}	Ar-CH eğilme piki

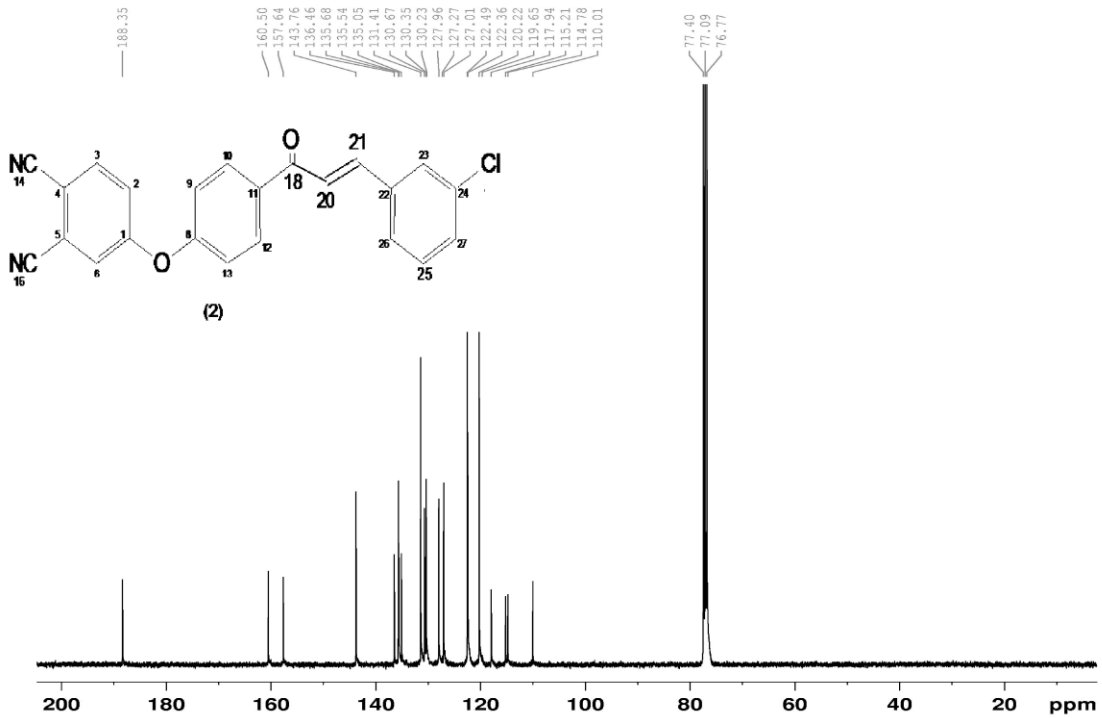
Sentezlenen (2) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.4) yapıya ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) ve karbonil grubuna ait pikler sırası ile 2232 cm^{-1} ve pik 1665 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Yapının oluştuğunun bir göstergesi olarak 1242 cm^{-1} 'de aromatik C-O-C piki görülmektedir. Ayrıca aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimine ait pik 3070 cm^{-1} 'de ve $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1602, 1589 ve 1565 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 4-nitroftalonitrildeki NO_2 grubuna ait ve 1354 cm^{-1} - 1538 cm^{-1} 'de çıkan karakteristik çift dişli piklerin kaybolması da yapının oluştuğunu göstermektedir.

**Şekil 4.5. (2) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu**

Sentezlenen (2) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.5) incelendiğinde 7.824-7.785 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{21} (β -) hidrojen atomuna (J_t : 15.6 Hz), 7.834-7.812

ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^3 hidrojen atomuna, 8.188-8.165 ppm'deki 2 protonluk dublet pik $H^{10,12}$ hidrojen atomlarına, 7.576-7.537 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{20} (α -) hidrojen atomuna (J_t : 15.6 Hz), 7.678-7.673 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H^{23} hidrojen atomuna, 7.419-7.402 ppm'deki 1 protonluk pik H^6 hidrojen atomuna, 7.428-7.423 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{26} hidrojen atomuna, 7.377-7.370 ppm'deki 1 protonluk multiplet pik H^2 hidrojen atomuna, 7.355-7.349 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{27} hidrojen atomuna, 7.293 ppm'deki 1 protonluk pik H^{25} hidrojen atomuna, yaklaşık 7.210-7.230 ppm'deki 1 protonluk dublet pik $H^{9,13}$ hidrojen atomlarına aittir. Spektrumda 7.412 ppm'de çıkan pik çözücü olan Kloroform-d'ye aittir. Başlangıç bileşiğinde 5-6 ppm aralığında çıkan karakteristik -OH pikinin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir.

c) ^{13}C -NMR Spektrumu



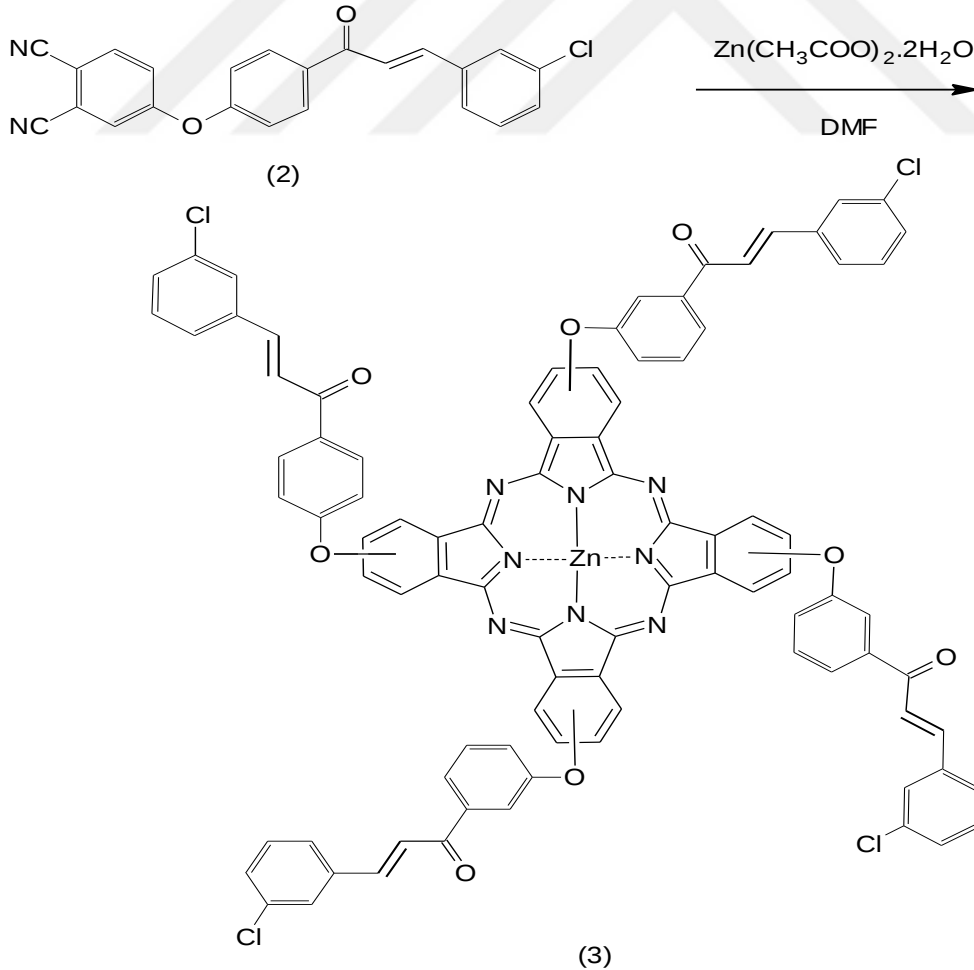
Şekil 4.6. (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Sentezlenen (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 4.6), 188.35 ppm'deki pik C^{18} ($-\text{C}=\text{O}$) karbon atomuna, 160.50 ppm'deki pik C^1 karbon atomuna, 157.64 ppm'deki pik C^8 karbon atomuna, 143.76 ppm'deki pik C^{21} karbon atomuna, 136.46 ppm'deki pik C^{22} karbon atomuna, 135.68 ppm'deki pik C^{24} karbon atomuna, 135.54

ppm'deki pik C^{11} karbon atomuna, 131.41 ppm'deki pik C^3 karbon atomuna, 130.67 ppm'deki pik $C^{10,12}$ karbon atomlarına, 130.35 ppm'deki pik C^{25} karbon atomuna, 127.96 ppm'deki pik C^{27} karbon atomuna, 127.27 ppm'deki pik C^2 karbon atomuna, 127.01 ppm'deki pik C^{23} karbon atomuna, 122.49 ppm'deki pik C^{26} karbon atomuna, 122.36 ppm'deki pik C^{20} karbon (α -C) atomuna, 120.22 ppm'deki pik C^6 karbon atomuna, 119.65 ppm'deki pik $C^{9,13}$ karbon atomlarına, 117.94 ppm'deki pik C^5 karbon atomuna, 115.21 ppm'deki pik C^{14} karbon atomuna (CN), 114.78 ppm'deki pik C^{16} karbon atomuna (CN) ve 110.01 ppm'deki pik C^4 karbon atomuna aittir. Yapıda karbon atomlarına ait karakteristik piklerin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.

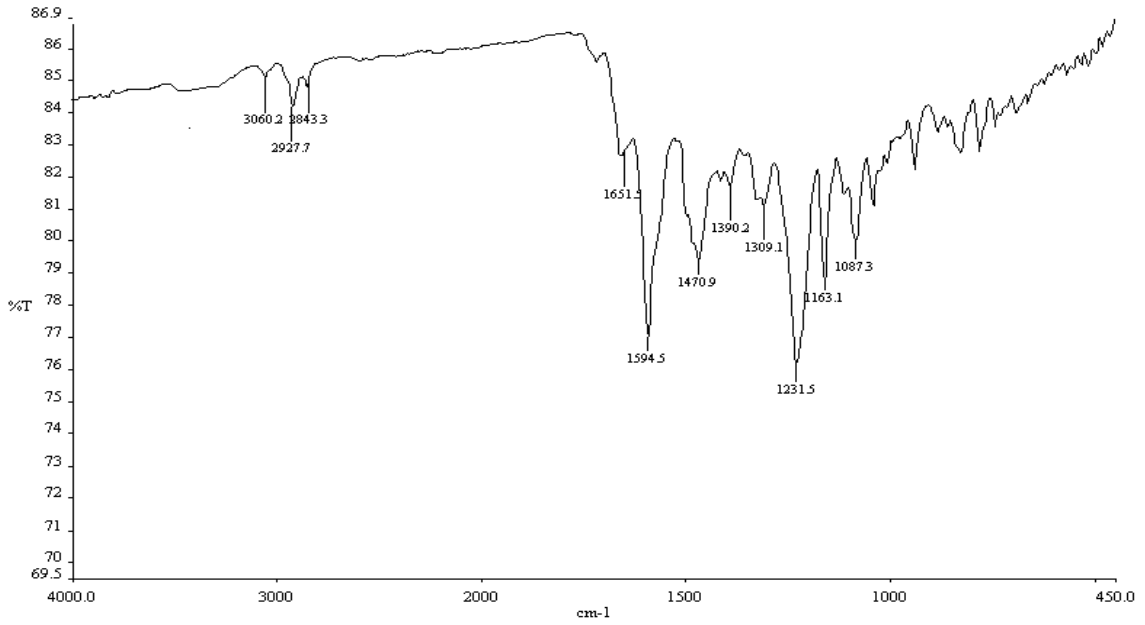
4.1.3. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2-enil]fenoksi} Ftalosiyaninato Çinko(II) (3) Bileşiğinin Karakterizasyonu

3.4.3. Alt başlığında verilen (3) bileşiğin IR, UV/Vis ve 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7., Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.' da aşağıda verilmiştir.



Tablo 4.5. (3) Bileşiğinin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu

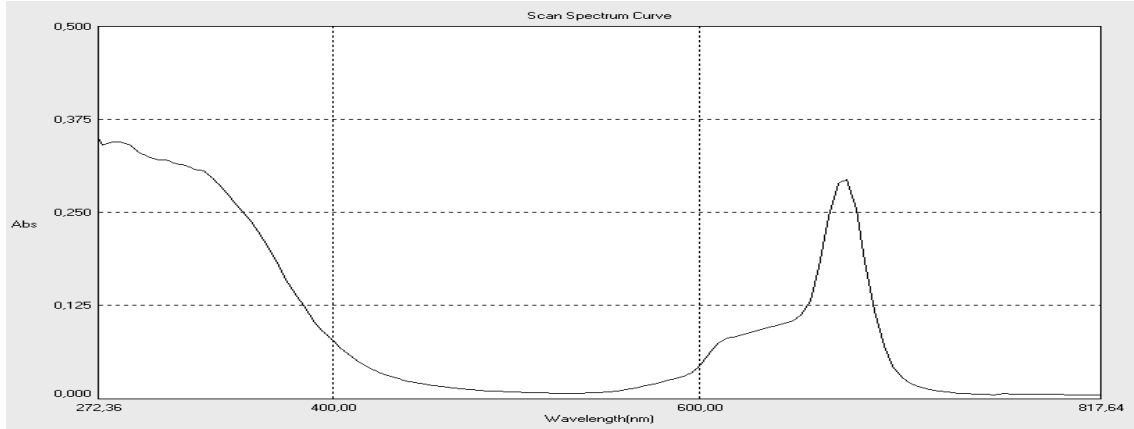
Görünüş	Koyu Yeşil
Verim	0.10 gr, %30
Ürünün Formülü	$C_{92}H_{52}Cl_{14}N_8O_8Zn$
Molekül Ağırlığı	1604.66 gr/mol
Çözündüğü Çözücüler	DMSO, DMF, THF

a) IR Spektrumu**Şekil 4.7. (3) Bileşiğinin IR spektrumu****Tablo 4.6. (3) Bileşiğinin IR spektrum değerlendirmesi**

Dalga Sayısı (ν cm^{-1})	Titreşim Türü
2927 cm^{-1}	Ar-CH gerilme piki
1651 cm^{-1}	Karbonil grubuna ait C=O gerilme piki
1594-1470 cm^{-1}	Aromatik –C=C– gerilme piki
1231 cm^{-1}	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1087 cm^{-1}	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
750 cm^{-1}	Ar-CH eğilme piki

Sentezlenen **(3)** bileşiğinin (Şekil 4.7) IR spektrumunda yapıya ait karakteristik değerler Tablo 4.6.'da verilmiştir. **(2)** bileşğinde 2230 cm^{-1} civarında gözlenen $C\equiv N$ (nitril) pikinin **(3)** bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesinde etkili olmuştur.

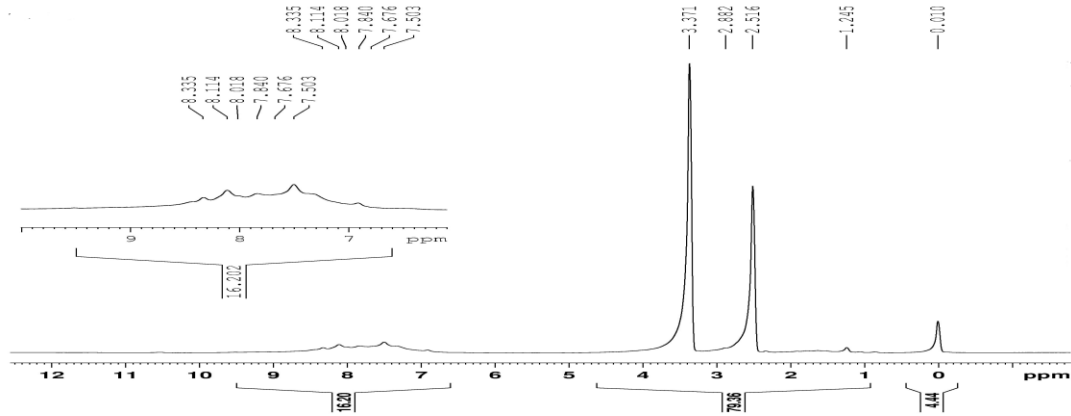
b) UV Spektrumu



Şekil 4.8. (3) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu

Sentezlenen (3) bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 663 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 350 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 612 nm’de omuz piki görülmektedir.

c) NMR Spektrumu

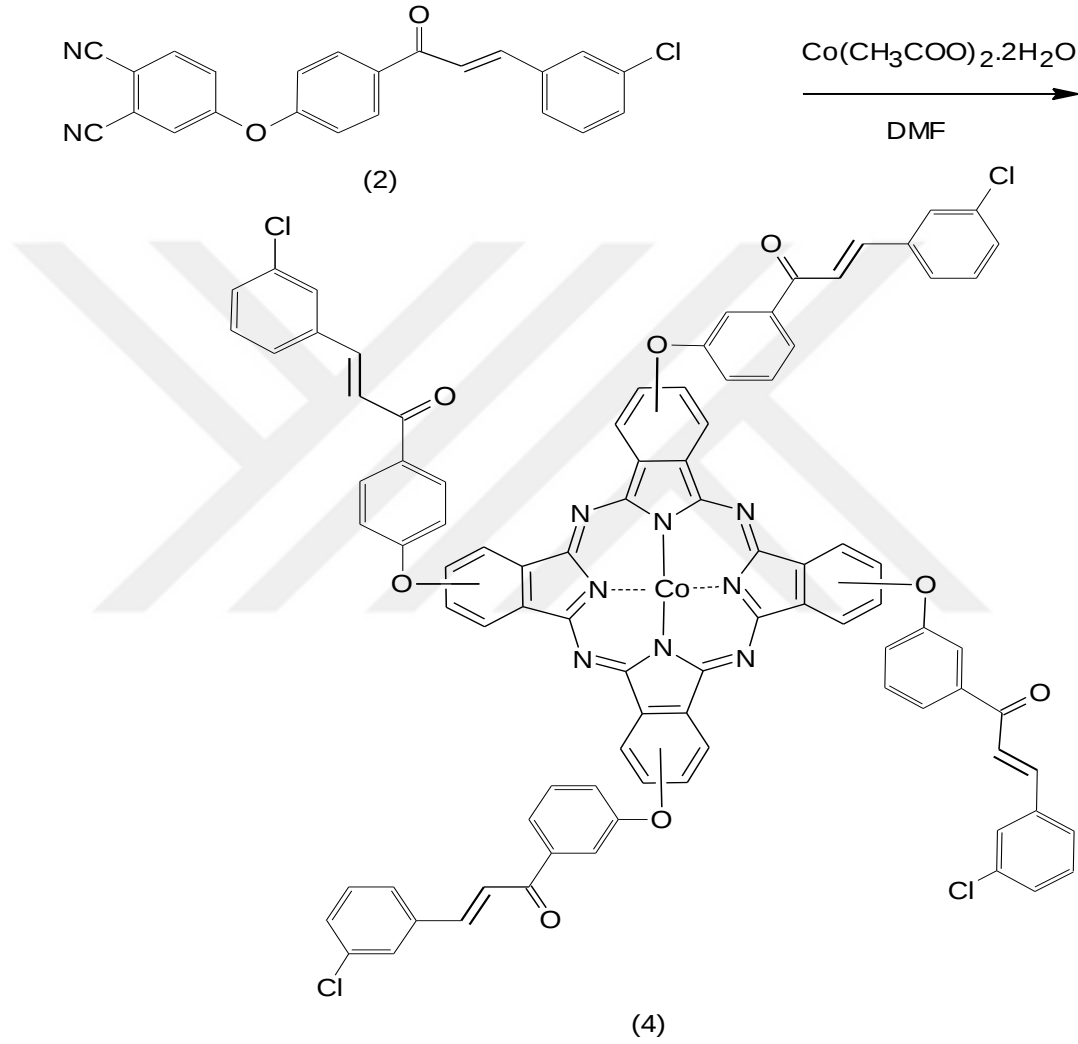


Şekil 4.9. (3) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Ftalosiyanınların ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, makrosiklik yapısından dolayı geniş diamanyetik halka kayması gözlenir. Bu sebepten dolayı ftalosiyanınların aromatik protonlarında sinyaller düşük manyetik alanda ortaya çıkar. Sentezlenen (3) bileşiğinin DMSO- d_6 çözücüsü ile alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 7.50-8.33 ppm arasındaki multiplet pikler yapıdaki aromatik protonlara aittir. Başlangıç maddesi ile karşılaştırıldığı zaman aromatik proton piklerinin yüksek manyetik alandan düşük manyetik alana kayma yaptığı gözlenmiştir.

4.1.4. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2-enil]fenoksi} Ftalosiyanimato Kobalt(II) (4) Bileşiminin Karakterizasyonu

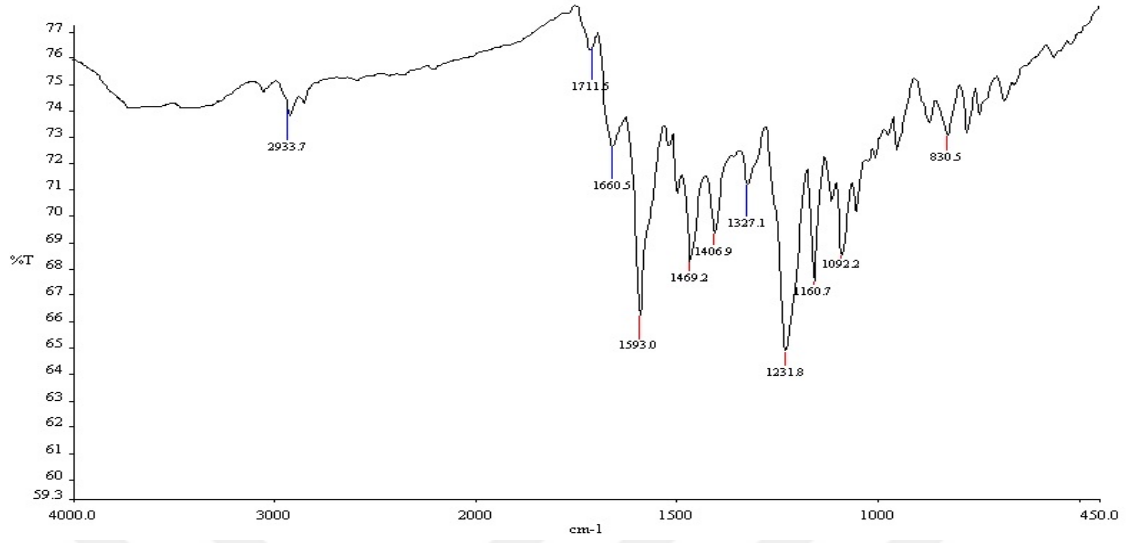
3.4.4. Alt başlığında verilen (4) bileşimin IR, UV/Vis ve Kütle spektrumları sırasıyla Şekil 4.10.- Şekil 4.11. ve Şekil 4.12. de aşağıda verilmiştir.



Tablo 4.7. (4) Bileşiminin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu

Görünüş	Yeşil
Verim	0.11 gr, %31
Ürünün Formülü	$\text{C}_{92}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$
Molekül Ağırlığı	1598.09 gr/mol
Çözüldüğü Çözücüler	DMSO, DMF, THF

a)IR Spektrumu



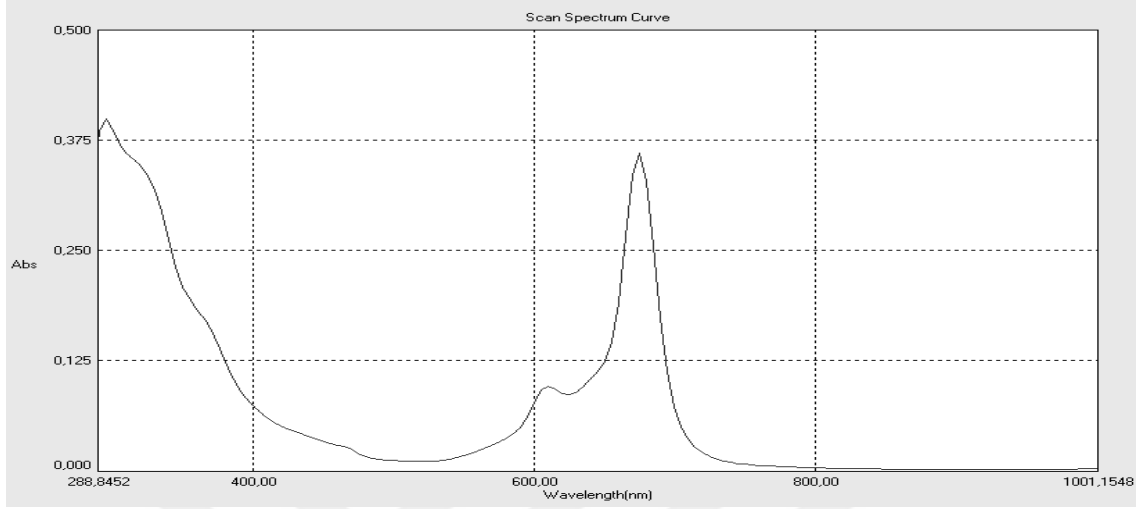
Şekil 4.10. (4) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 4.8. (4) Bileşiğinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga Sayısı (ν cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2933 cm ⁻¹	Ar-CH gerilme piki
1660 cm ⁻¹	Karbonil grubuna ait C=O gerilme piki
1593-1469 cm ⁻¹	Aromatik –C=C– gerilme piki
1231 cm ⁻¹	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1092 cm ⁻¹	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
830 cm ⁻¹	Ar-CH eğilme piki

Sentezlenen (4) bileşiğinin (Şekil 4.10.) IR spektrumunda yapıya ait karakteristik değerler Tablo 4.8.'de verilmiştir. (2) bileşiğinde 2230 cm⁻¹ civarında görülen karakteristik C≡N (nitril) gerilme pikinin (4) bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesinde etkili olmuştur.

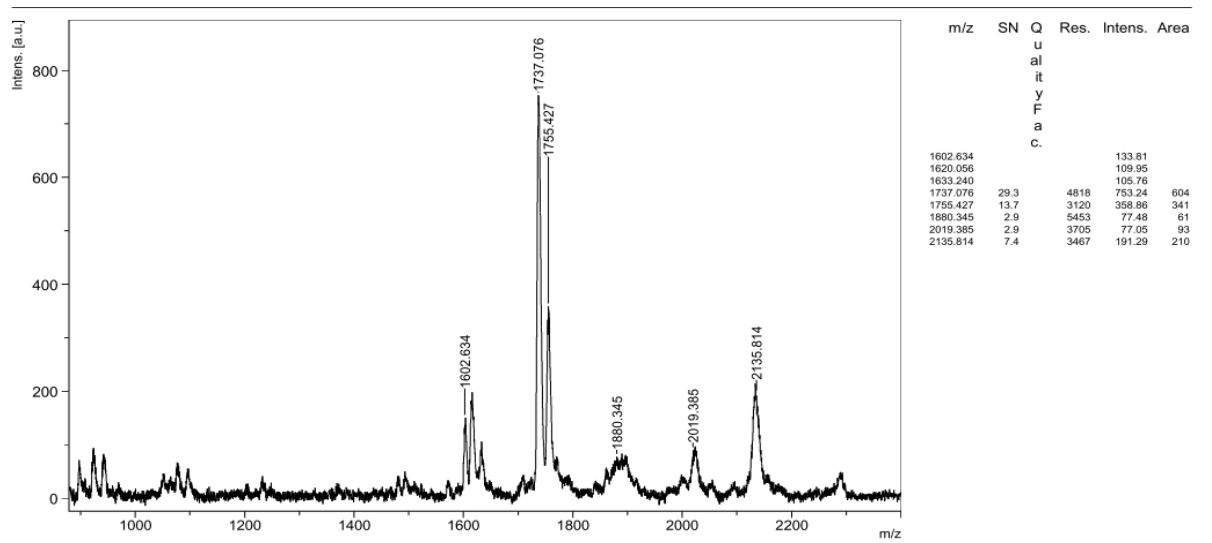
b) UV Spektrumu



Şekil 4.11. (4) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu

Sentezlenen (4) bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde; 683 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 350 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 609 nm’de omuz piki görülmektedir.

c) Kütle Spektrumu



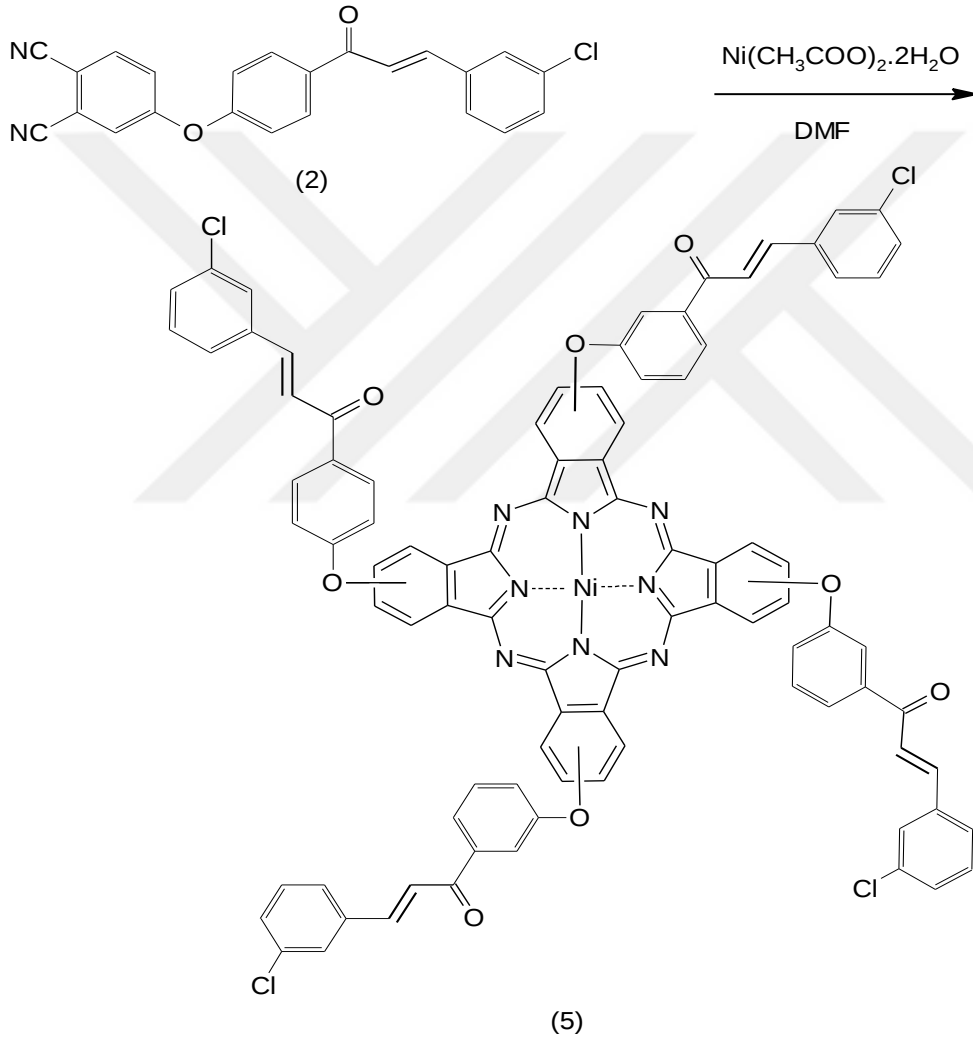
Şekil 4.12. (4) Bileşiğinin kütle spektrumu

Sentezlenen (4) Bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde, 1602.63'de $[M+4H^+]$ piki gözlenmiştir.

4.1.5. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2E)-3-(3-klorofenil)prop-2-enil]fenoksi}

Ftalosiyaninato Nikel (II) (5) Bileşiğinin Karakterizasyonu

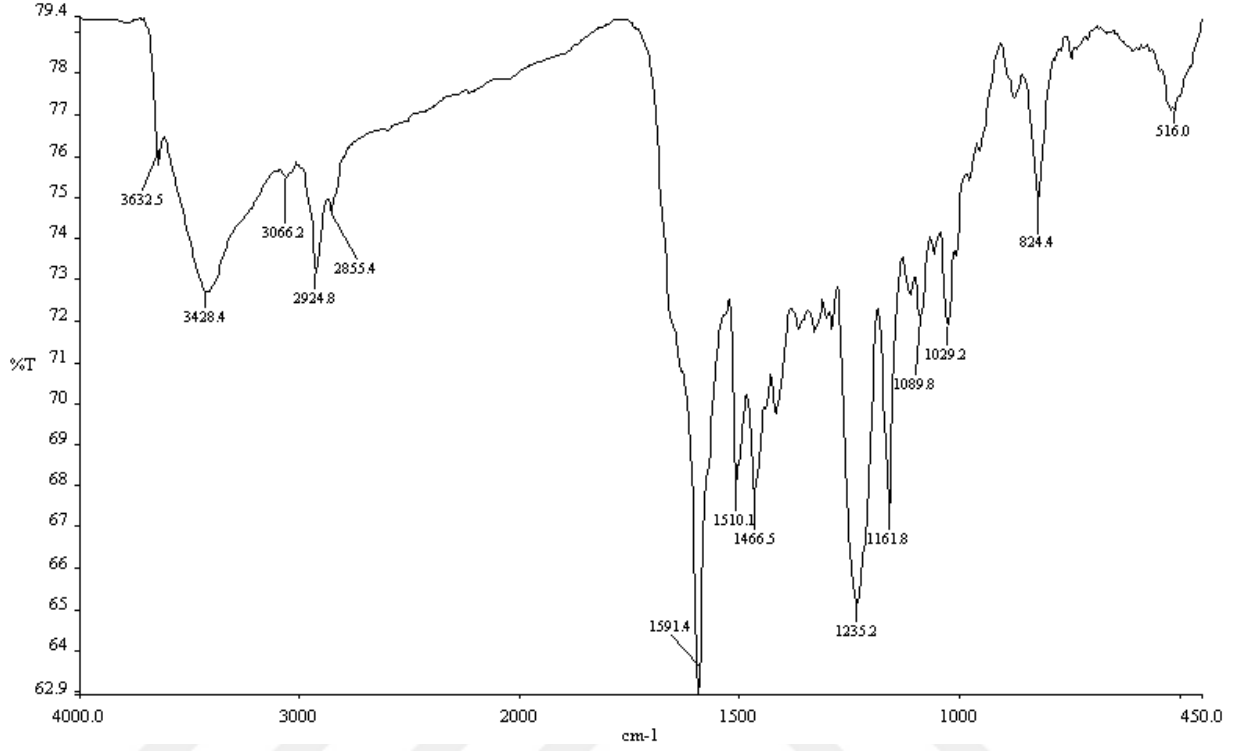
3.4.5. Alt başlığına göre verilen (5) bileşiğin IR, UV/Vis, Kütle ve 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.13.- Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'de aşağıda verilmiştir.



Tablo 4.9. (5) Bileşiğinin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu

Görünüş	Koyu Yeşil
Verim	0.12 gr, % 32
Ürünün Formülü	$C_{92}H_{52}Cl_4N_8O_8Ni$
Molekül Ağırlığı	1597.95 gr/mol
Çözündüğü Çözücüler	DMSO, DMF, THF

a) IR Spektrumu



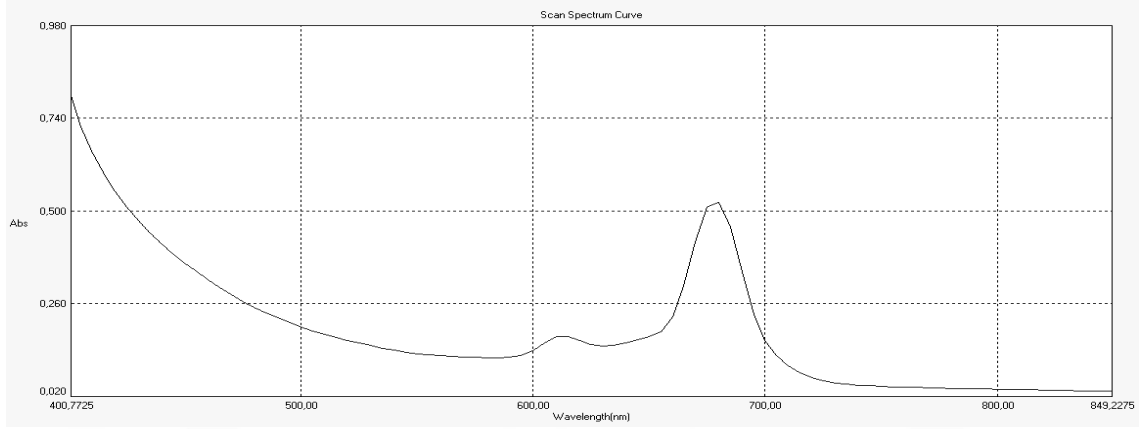
Şekil 4.13. (5) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 4.10. (5) Bileşiğinin IR spektrum değerlendirmesi

Dalga Sayısı (ν cm^{-1})	Titreşim Türü
3428 cm^{-1}	Ar-OH gerilme piki
2924 cm^{-1}	Ar-CH gerilme piki
1591 cm^{-1}	Karbonil grubuna ait C=O gerilme piki
1466 cm^{-1} - 1510 cm^{-1}	Aromatik -C=C- gerilme piki
1235 cm^{-1}	Ar-O-Ar asimetrik gerilme piki
1090 cm^{-1}	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
750 cm^{-1}	Ar-CH eğilme piki

Sentezlenen (5) bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.13), yapıya ait karakteristik değerler Tablo 4.10.'da verilmiştir. 3428 cm^{-1} 'deki Ar-OH gerilme piki ortamdaki nemden kaynaklanan safsızlıktır. (2) bileşiğinde 2230 cm^{-1} civarında görülen karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril) gerilme pikinin (5) bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesinde etkili olmuştur.

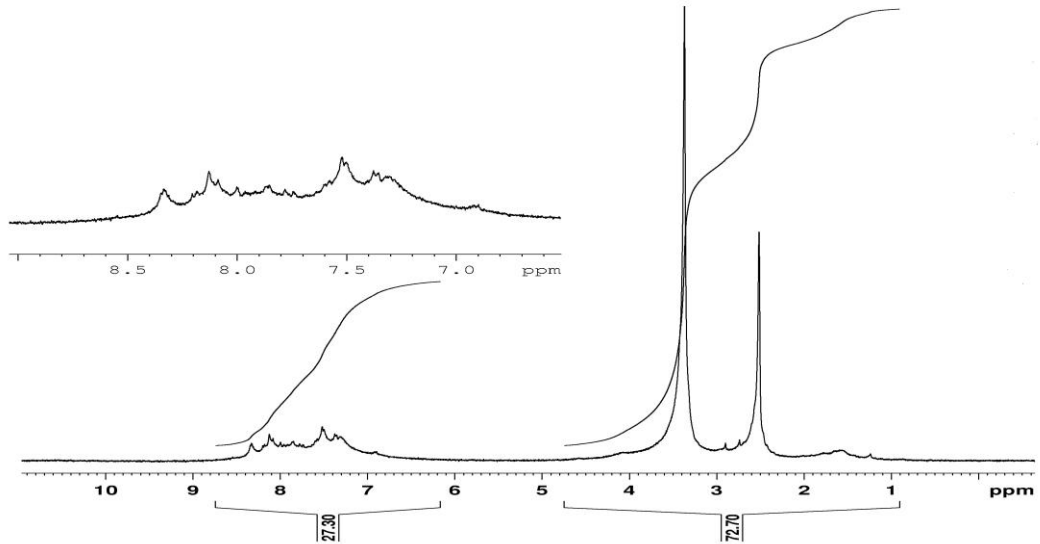
b) UV Spektrumu



Şekil 4.14. (5) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu

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

c) NMR Spektrumu



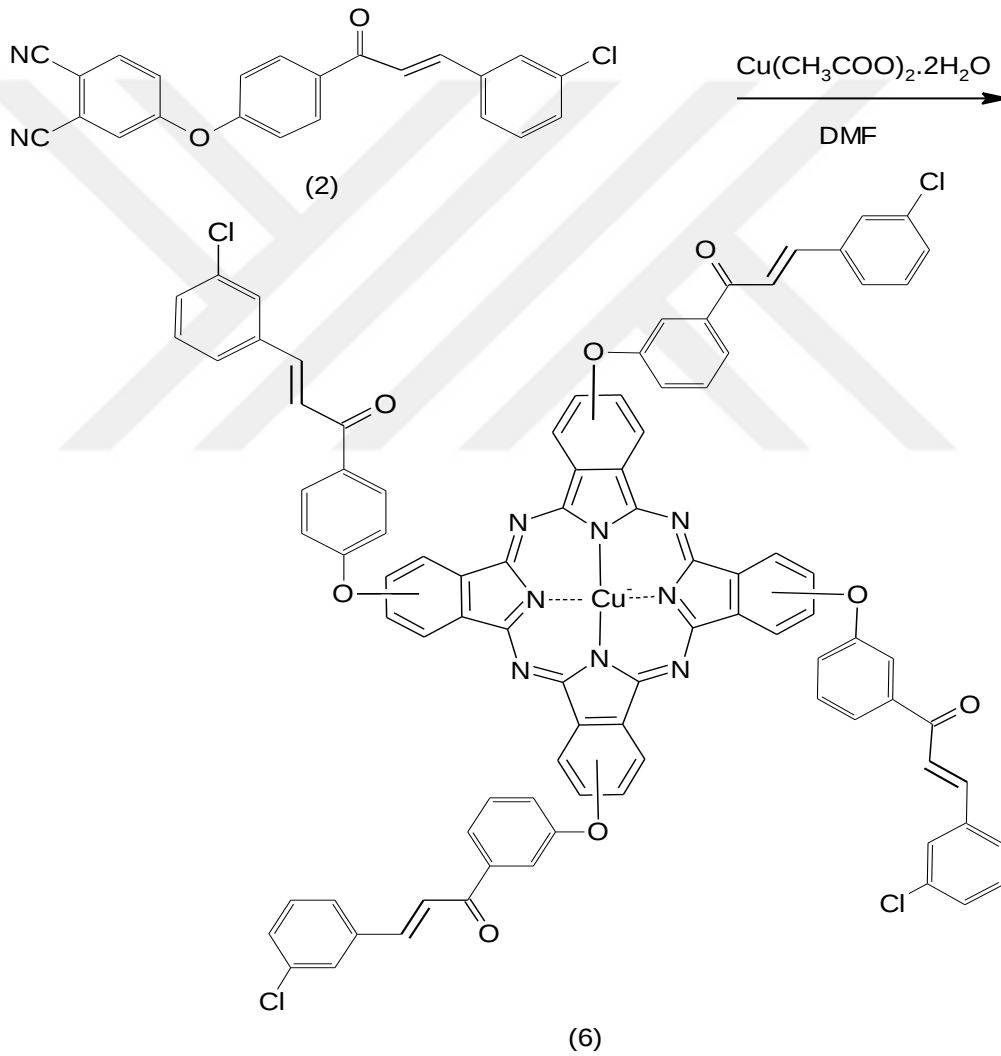
Şekil 4.15. (5) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Sentezlenen (5) bileşiğinin DMSO- d_6 çözücüsü ile alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 7.40-8.50 ppm arasındaki multipler pikler yapıdaki atomatik protonlara

aıttır. Başlangıç maddesi ile karşılaştırıldığı zaman aromatik proton piklerinin yüksek manyetik alandan düşük manyetik alana kayma yaptığı gözlenmiştir.

4.1.6. 2,9,16,23-Tetrakis-4-{4-[(2*E*)-3-(3-klorofenil)prop-2enoil]fenoksi} Ftalosiyaninato Bakır(II) (6) Bileřiinin Karakterizasyonu

3.4.6. Alt başlığına göre verilen (6) bileşiinin IR, UV-Vis ve Ktle spektrumları sırasıyla şekil 4.16, şekil 4.17 ve şekil 4.18’de aşağıda verilmiştir.

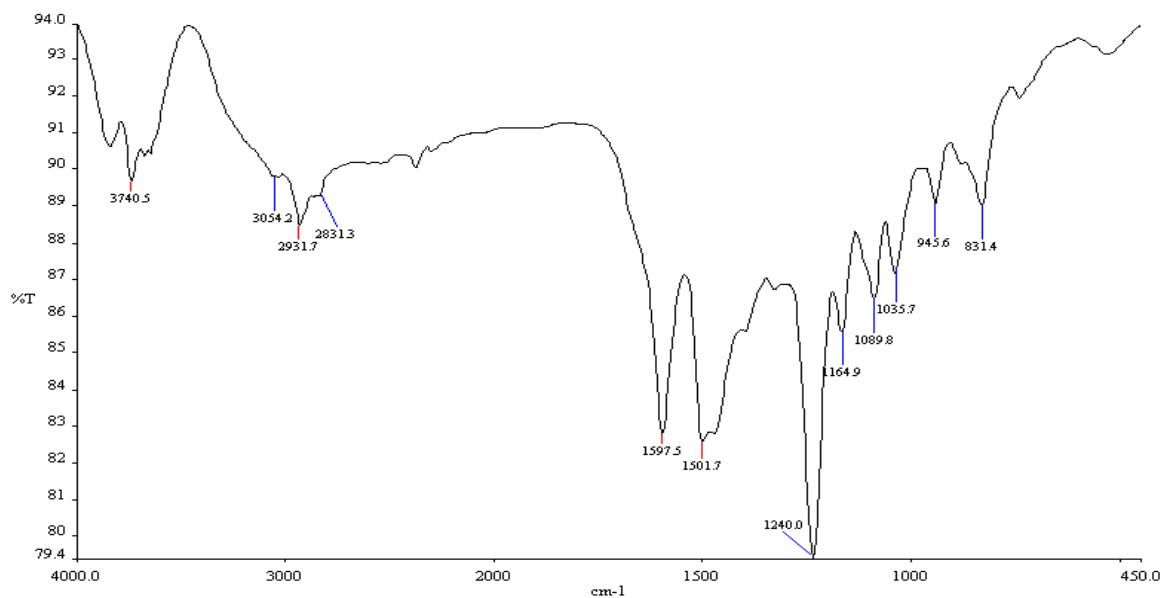


Tablo 4.11. (6) Bileřiinin genel özellikleri ve yapısal karakterizasyonu

Görünüş	Koyu Yeşil
Verim	0.09 gr, %28
Ürünün Formülü	$\text{C}_{92}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}$

Molekül Ağırlığı	1602.80 gr/mol
Çözündüğü Çözücüler	DMSO, DMF, THF

a) IR Spektrumu



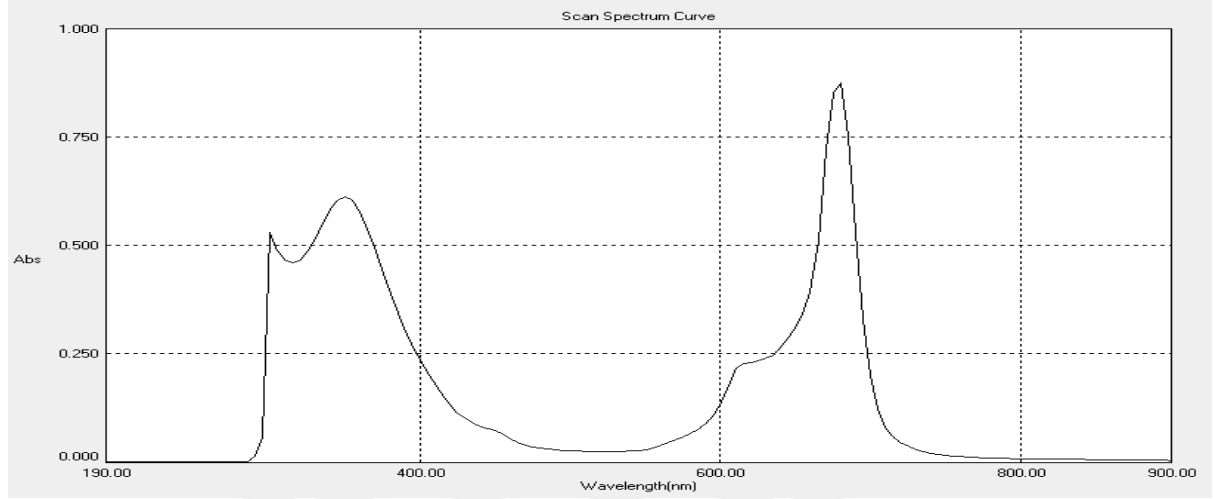
Şekil 4.16. (6) Bileşiğinin IR spektrumu

Tablo 4.12. (6) Bileşiğinin IR spektrum değerleri

Dalga Sayısı (ν cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3740 cm ⁻¹	Ar-OH gerilme piki
2931 cm ⁻¹	Ar-CH gerilme piki
1597 cm ⁻¹	Karbonil grubuna ait C=O gerilme piki
1501-1490 cm ⁻¹	Aromatik -C=C- gerilme piki
1240 cm ⁻¹	Ar-O-Ar gerilme piki
1090 cm ⁻¹	Ar-O-Ar simetrik gerilme piki
831 cm ⁻¹	Ar-CH eğilme piki

Sentezlenen **(6)** bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.16), yapıya ait karakteristik değerler Tablo 4.12’de verilmiştir. **(2)** Bileşiğinde 2230 cm⁻¹ civarında görülen karakteristik C≡N (nitril) gerilme pikinin **(6)** bileşiğinde görülmemesi yapının karakterize edilmesine etkili olmuştur.

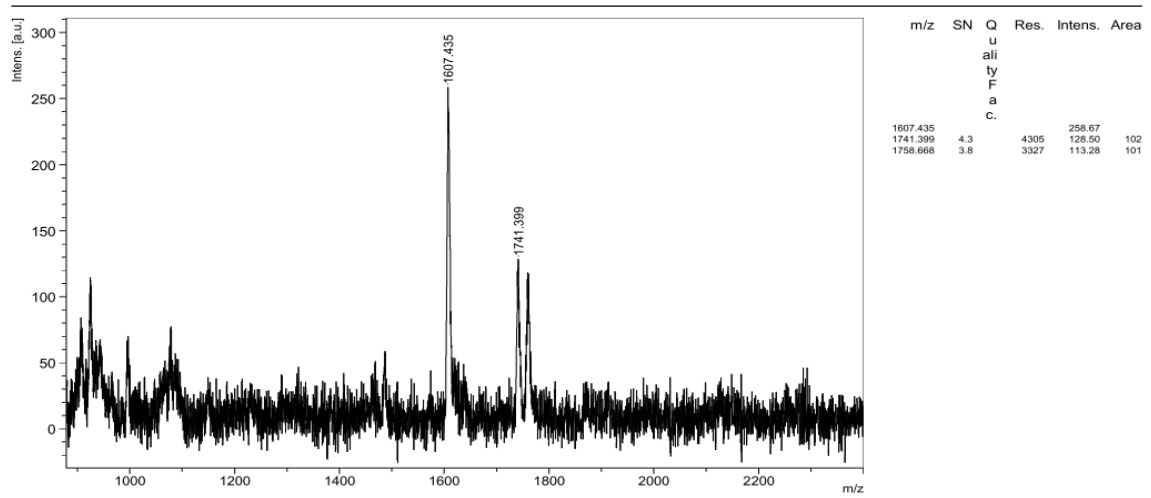
b) UV Spektrumu



Şekil 4.17. (6) Bileşiğinin UV/Vis spektrumu

Sentezlenen (6) bileşiği için DMF’de alınan UV/Vis spektrumu incelendiğinde, 680 nm’de Q bandı (π - π^* geçişleri) ve 295 nm’de B bandı (n - π^* geçişleri) gözlenmektedir. Ayrıca agregasyon sonucu 610 nm’de omuz piki görülmektedir.

c) Kütle Spektrumu



Şekil 4.18. (6) Bileşiğinin kütle spektrumu

Sentezlenen **(6)** bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde, 1607.43'de $[M+4H^+]$ olduğu gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ftalosiyanın eldeinde en çok kullanılan yöntem farklı ftalonitril türevlerinin siklotetramerleşmesidir (halka oluşumu). Bu tezde, 4'-hidroksiasetofenon ile 3-klorobenzaldehitin Claisen–Schmidt tipi baz katalizli reaksiyonu sonucunda 4'-hidroksi-3-klorokalkon bileşiği **(1)** sentezlenmiştir. Sentezlenen kalkon bileşiğinin **(1)**, 4-nitroftalonitril ile K_2CO_3 varlığında DMF içerisinde 75 °C'de azot atmosferi altında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda yeni bir kalkon süstitüe ftalonitril bileşiği **(2)** elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci adımında sentezlenen **(2)** bileşiğinden çıkılarak, periferik konumlarda kalkon yan grupları bağlı metalli ftalosiyanın kompleksleri 'katı katıya ısıtma' yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu yöntemin kullanılması ile kalkon süstitüe ftalonitril bileşiğinin **(2)**, uygun metal tuzları (Co(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) asetatları) kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilen halkalaşma reaksiyonu, yeni tip metalli ftalosiyanın bileşiklerinin **(3-6)** oluşumu ile sonuçlanmıştır.

Verimleri % 28 ile % 33 arasında değişen bu koyu yeşil renkli ürünler çözünürlük farkından faydalanarak çöz-çöktür tekniği ile saflaştırılmaya çalışılmıştır. **(1)** ve **(2)** bileşiklerinin erime noktaları 170-175 °C, ftalosiyanın erime noktaları ise 350 °C'den daha yüksek bulunmuştur.

Sentezlenen bileşiklerin potasyum bromürlü tabletler ile alınan IR spektrumlarında **(2)** bileşiğinin yapısında 2232 cm^{-1} de gözlenen $C\equiv N$ gerilme piki ftalosiyanın spektrumlarında gözlenmemektedir. Ayrıca **(1)** bileşiğinin IR spektrumundaki en önemli bölge 3200-3600 cm^{-1} aralığında görülen O-H gerilme titreşimidir. **(1)** Bileşiğinin IR spektrumunda O-H gerilme titreşimi gözlenirken, **(2)** bileşiğinin IR spektrumunda O-H gerilme titreşim piki gözlenmemektedir.

Çok belirgin renkleri ve zengin π elektronlarıyla ftalosiyanın UV/Vis spektrumunda karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. 720-500 nm arasında $\pi-\pi^*$ geçişleri sonucu Q-bandı ve 420-320 nm arasında da $n-\pi^*$ geçişleri sonucu ortaya çıkan B- (Soret bandı) absorpsiyon bandı bulunur.

Sentezlenen bileşiklerin DMF’de alınan UV/Vis spektrumları incelendiğinde Q-bantlarının 630 nm ile 690 nm aralığında tek band olarak, B bandlarının ise 300-370 nm aralığında yer aldığı görülür.

Sentezlenen ftalosiyanınların **(3-6)** $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 6.70- 8.50 ppm arasında gözlenen multipler pikler aromatik yapıdaki protonlara aittir.

(4) ve **(6)** Bileşiklerinin, MALDI-TOF tekniği ile alınan Kütle Spektrumları incelendiğinde yapılarında $[\text{M}+4\text{H}^+]$ piki gözlenmektedir.





KAYNAKLAR

- [1] **Leznoff, C.C. and Lever, A.P.B.**, 1989. Phthalocyanines Properties and Applications, **1**, VCH, New York.
- [2] **Bekaroğlu, Ö.**, 1996. Phthalocyanines Containing Macrocycles, *Appl. Organometallic Chem.*, **10**, 605–622.
- [3] **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.
- [4] **Sekhosana, K.E., Manyeruke, M.H., Nyokong, T.**, 2016. Synthesis and optical limiting properties of new lanthanide bis- and tris-phthalocyanines, *Journal of Molecular Structure*, **1121**, 111–118.
- [5] **Bandera, Y., Burdette, M.K., Shetzline, J.A., Jenkins, R., Creager, S.E., Foulger, S.H.**, 2016. Synthesis of water soluble axially disubstituted silicon (IV) phthalocyanines with alkyne & azide functionality, *Dyes and Pigments*, **125**, 72–79.
- [6] **Gregory, P.**, 2000. Industrial applications of phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **4**, 432–437.
- [7] **Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S.G., Kazarin, A. and Suvorova, O.N.**, 2012. Practical applications of phthalocyanines—from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices, *Macroheterocycles*, **5**, 191–202.
- [8] **Kumar, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye, A., Pauly, A.**, 2016. Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene, *Sensors and Actuators B*, **230**, 320–329.
- [9] **Lenzoff, C.C., A.B.P., Lever**, 1993. Phthalocyanines: Properties and Applications, **3**, VCH, New York.
- [10] **Braun, A. and Tcherniac, J.**, 1907. Über die produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709–2714.
- [11] **De Diesbach, H., Von der Weid, E.**, 1927. Quelques sels complexes des onitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helv. Chim. Acta*, **10**(1), 886–888.
- [12] **Dandridge, A.G., Drescher, H.A.E.**, 1928. Scottish Dyes Ltd, Improvements in and relating to the manufacture and use of colouring materials. *GB Patent*, No: 322169.
- [13] **Thomas, A. L.**, 1990. Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida.
- [14] **Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P.**, 1996. Phthalocyanines: Properties and Applications, **4**, VCH, New York.
- [15] **Sessler, J.L. and Tomat, E.**, 2007. Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins, *Acc Chem. Res.*, **40**, 371–379.

- [16] **McKeown, N.B.**, 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, Cambridge.
- [17] **Sesalan, F.U. ve Okur, A.İ.**, 1999. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **29**, 1525.
- [18] **Lee, C.H.-, Ng, D.K.P.**, 2002. Cerium-promoted formation of metal-free phthalocyanines, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4211-4214.
- [19] **Koçak, M., Cihan, A., Okur, A.İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö.**, 2000. Novel Crown Ether-Substituted Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, **45**, 9-14.
- [20] **Ng, D.K.P. and Jiang, J.**, 1997. Sandwich-type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes, *Chemical Society Reviews*, **26**, 433-442.
- [21] **Fukuda, T.; Biyajima, T.; Kobayashi, N.**, 2010. A discrete quadrupledecker phthalocyanine”, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6278-6279
- [22] **Hanack, M., Değer, S. and Large, A.**, 1983. Bisaxially Coordinated Macrocyclic Transition Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **83**, 115–136.
- [23] **Suito, E. and Uyeda, N.**, 1963. Transformation and growth of a copper phthalocyanine crystal in organic suspensions , *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, **193**, 97–111.
- [24] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1983. The Phthalocyanines: Manufacture and Applications, **2**, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [25] **Ukei, K.**, 1973. Lead Phthalocyanine, *Acta. Cryst.*, **29**, 2290-2292.
- [26] **Yecnika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, L. ve Kuroda, H.**, 1982. Structure of Lead Phthalocyanine (Triclinic Form), *Acta Cryst*, **38**, 776 – 770.
- [27] **Matias, T.A., Azellini, G.C., Angnes, L., Araki, K.** Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes: Jose H. Zagal, Fethi Bedioui (Eds.) Supramolecular Hybrids Organic/Inorganic Nanomaterials Based on Metalloporphyrins and Phthalocyanines **2.**, 1-10.
- [28] **Engel, M.K., Hokoku, K.R.K.**, 1997. Single-Crystal and Solid-State Molecular Structures of Phthalocyanine Complexes, 11-54.
- [29] **Lawton, E.A.**, 1958. Thermal stability of copper phthalocyanine, *J. Phys. Chem.*, **62**, 384.
- [30] **Moser, F.H. and Thomas, A.L.**, 1964. Phthalocyanine Compounds, *Journal of Chemical Education*, **41**, 245-249.
- [31] **Sielcken, O.E., van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. and Nolte, R.J.M.**, 1987. Sythesis and aggregation behavior of hot containing phthalocyanine and crown ether subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4261-4265.
- [32] **Wang, T., Zhang, X.F.**, 2015. Metal-free phthalocyanine aggregation and binding with amines: Specific and general solvent effects on absorption and fluorescence properties, *Journal of Molecular Structure*, **1084**, 319-325.
- [33] **Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. ve Drenth, W.**, 1990. A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanine, *Macromolecules*, **23**, 155-162.

- [34] **Kroenke, W.J., and Kenney, M.E.**, 1964. The Infrared spectra of some tin and lead phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **3**(5), 696-698
- [35] **Dent, G., Farrell, F.**, 1997. NIR FT Raman examination of phthalocyanines at 1064 nm, *Spectrochimica Acta Part A*, **53**, 21–23.
- [36] **Leznoff, C.C., Lever, A.B.P.**,1993. Phthalocyanines Properties and Applications, **3**, VCH, Weinheim.
- [37] **Orti, E., Bredas, J.L., Clarisse, C.**, 1990. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228.
- [38] **Lever, A.B.P.**, 1965. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem, **7**, 27-114.
- [39] **Ceyhan, T.**, 1997. Süstitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyeninlerin Sentezi (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [40] **Chen. J., Chen. N., Huang. J., Wang. J.**, 2006. Derivatizable phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification, *Inorganic Chemistry Communications*, **9**, 313-315.
- [41] **Wagner. H.J., Loutfy. R.O., Hsiao C.K.**, 1982. Purification and characterization of phthalociyanines, *Journal of Materials Science*, **17**, 2781-2791

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Elazığ’ da doğdum. İlköğretim ve liseyi Elazığ’da okudum. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümüne girerek 2010 yılında lisans eğitimimi tamamladım. 2011 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında tezli yüksek lisans öğrenimime başladım. 2011 yılında Sağlık Bakanlığına atandım ve halen Sağlık Bakanlığı’nda Kimyager olarak görev yapmaktayım.

Gökhan CAN

