



RECEP TAYYIP  
ERDOĞAN  
ÜNİVERSİTESİ

T.C.

RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRIAZOL TÜREVLİ YENİ FTALOSİYANİNLERİN  
ÇÖZÜCÜSÜZ ORTAMDA MİKRODALGA YÖNTEMİYLE  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Mutlu CANPOLAT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**RİZE 2012**

**T.C.**  
**RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRİAZOL TÜREVLİ YENİ FTALOSİYANİNLERİN**  
**ÇÖZÜCÜSÜZ ORTAMDA MİKRODALGA YÖNTEMİYLE**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Mutlu CANPOLAT**

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Musa ÖZİL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**RİZE 2012**

T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TRİAZOL TÜREVLİ YENİ FTALOSİYANİNLERİN ÇÖZÜCÜSÜZ ORTAMDA  
MİKRODALGA YÖNTEMİYLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mutlu CANPOLAT

Yüksek Lisans

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29.05.2012



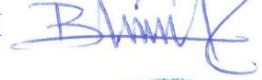

Tezin Savunma Tarihi : 19.06.2012

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Musa ÖZİL

Juri Üyesi : Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Juri Üyesi : Doç. Dr. Bahittin KAHVECİ

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Fatih YILMAZ

RİZE, 2012

## ÖNSÖZ

Mikrodalga ışına kullanılarak triazol halkası içeren ftalosiyanın bileşiklerinin tek-mod mikrodalga cihazıyla daha sağlıklı ve güvenli ortamda çok daha kısa sürede sentezlenmesini amaçlayan bu çalışma Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde yapıp, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalında “Yüksek Lisans Tezi” olarak hazırlanmıştır.

Tez konusunu belirleyen, çalışmalarım sırasında karşılaştığım bütün güçlüklerin aşılmasında beni yönlendiren, her türlü desteği ve imkânı sağlayarak değerli bilgilerinden yararlandığım, değerli danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Musa ÖZİL'e şükranlarımı sunarım. Yüksek Lisans eğitimim boyunca ilgisini ve desteğini esirgemeyen, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Rektörü sayın Prof.Dr. Arif YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Bahittin KAHVECİ'ye çok teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dr.Emre MENTEŞE, Kimyager Nesrin KARAALİ ve Arş.Gör. Fatih YILMAZ hocalarıma ve çalışmalarımda bana her türlü desteği, yardımı ve ilgiyi esirgemeyen sevgili arkadaşım ve de kardeşim Kimyager Osman BODUR'a, ayrıca üniversite öğrenimim boyunca bilgi ve desteklerini aldığım tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca desteğini, sevgisini ve umudunu esirgemeyen sevgili aileme çok teşekkür ediyorum.

Mutlu CANPOLAT

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyanınlar.....	2
1.2.1. Ftalosiyanınların Adlandırılması.....	5
1.2.2. Ftalosiyanınların Sentezi.....	6
1.2.2.1. Metalsiz Ftalosiyanınların Sentezi.....	7
1.2.2.2. Metalli Ftalosiyanınların Sentezi.....	10
1.2.3. Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizmaları.....	11
1.2.4. Ftalosiyanınların Saflaştırılması.....	13
1.2.5. Ftalosiyanınların Özellikleri.....	15
1.2.5.1. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri.....	15
1.2.5.2. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri.....	16
1.2.6. Ftalosiyanınlarında Agregasyon.....	17
1.2.7. Ftalosiyanın Türleri.....	18
1.2.7.1. Naftaftalosiyanınlar.....	18
1.2.7.2. Dimerik Ftalosiyanınlar.....	19
1.2.7.3. Süperftalosiyanın ve Subftalosiyanınlar.....	19
1.2.7.4. Polimerik Ftalosiyanınlar.....	20
1.2.7.4.1. A Tipi Polimerler.....	20

1.2.7.4.2. B Tipi Polimerler .....	21
1.2.7.4.3. C Tipi Polimerler .....	21
1.2.7.4.4. D Tipi Polimerler .....	22
1.2.7.4.5. E Tipi Polimerler .....	22
1.2.7.5. Eksenel Sübstitüe Ftalosiyeninler .....	23
1.2.7.6. Makro Halkalı Ftalosiyeninler .....	24
1.2.7.7. Asimetrik Ftalosiyeninler .....	25
1.2.8. Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları .....	26
1.2.8.1. Ftalosiyeninlerin Asit-Baz Reaksiyonları .....	26
1.2.8.2. Sülfürik Asit İçinde Ftalosiyeninlerin Davranışı .....	27
1.2.9. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları .....	28
1.3. Triazol Bileşikleri .....	30
1.4. Mikro Dalga Teknolojisi .....	37
1.4.1. Mikrodalga Yöntemi İle Organik Sentezler .....	38
1.4.2. Mikrodalgada Kullanılan Organik Çözücüler .....	40
1.4.3. Kimyasal Sentez'de Kullanılan Mikrodalga Cihazları .....	41
1.4.3.1. Tek-Mod Mikrodalga Cihazı .....	41
1.4.3.2. Çoklu-Mod Mikrodalga Cihazı .....	43
1.4.4. Organik Sentezde Mikrodalğanın Sağladığı Yararlar .....	45
1.4.4.1. Reaksiyon Hızında Artış .....	45
1.4.4.2. Hızlı Isıtma Kaynağı .....	45
1.4.4.3. Yüksek Verim .....	45
1.4.4.4. Homojen Isıtma .....	46
1.4.4.5. Seçici Isıtma .....	47
1.4.4.6. Çevre Dostu Kimya .....	47
1.4.5. Mikrodalğanın Eksiklikleri .....	47

1.4.5.1.	Sınırlı Miktarda Çalışma Yapılabilmesi.....	47
1.4.5.2.	Kısıtlı Uygulama Alanı .....	47
1.4.5.3.	Kullanımda Güvenlik Tehlikesi.....	47
1.4.5.4.	Sağlıkta Güvenlik Tehlikesi .....	48
1.5.	Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları .....	48
1.5.1.	Herhangi Bir Destek Ya Da Katalizör Kullanılmadan Yapılan Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları.....	48
1.5.2.	Katı Destek Maddeleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları.....	49
1.5.3.	Faz Transfer Katalizörleri (FTK) Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ...	50
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR VE BULGULAR.....	51
2.1.	Metil 4-aminobenzoat Bileşiğinin Sentezi .....	52
2.2.	4-(4-Metilbenzoat)-5-metil-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on (1) .....	53
2.3.	2-(3,4-Disiyanofenil)-4-(4-metilbenzoat)-5-metil-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on (2) .....	56
2.4.	Bileşik 2'den Metalli Ftalosiyeninlerin (2a, 2b, 2c, 2d) Sentezi .....	60
2.5.	Bileşik 2'den Metalsiz Ftalosiyenin (2e) Sentezi .....	68
2.6.	4-(4-benzohidrazid)-5-metil-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on (3).....	73
2.7.	2-(3,4-disiyanofenil)-4-(4-benzohidrazid)-5-metil-3,4-dihidro-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on (4).....	76
2.8.	Bileşik 4'ten Metalli Ftalosiyeninlerin (4a, 4b, 4c, 4d) Sentezi .....	80
2.9.	Bileşik 4'ten Metalsiz Ftalosiyenin (4e) Sentezi .....	88
3.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	93
4.	ÖNERİLER .....	97
5.	KAYNAKLAR .....	98
	ÖZGEÇMİŞ.....	105

## ÖZET

Bu çalışmada triazol türevli bazı yeni ftalosiyanın bileşikleri çözücüsüz ortamda mikrodalga yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. 4 triazol türevli bileşik ve 10 ftalosiyanın olmak üzere toplam 14 yeni madde sentezlenmiştir.

Çalışmanın birinci kısmında triazol bileşikleri için gerekli olan iminoester ve hidrazon bileşikleri literatürdeki metotlara göre elde edilmiştir. Hidrazon bileşiği ile 4-amino metil benzoat bileşiği etkileştirilerek bileşik 1 elde edilmiştir. Bileşik 1 ile 4-nitro ftalonitril DMF içerisinde  $K_2CO_3$  varlığında etkileştirilerek 2 nolu bileşik elde edilmiştir.

Çalışmanın diğer bir kısmında 1 nolu bileşik hidrazinhidrat ile etkileştirilerek 3 nolu bileşik elde edilmiştir. Daha sonra bileşik 3 ile 4-nitro ftalonitril DMF içerisinde  $K_2CO_3$  varlığında etkileştirilerek bileşik 4 elde edilmiştir. Bileşik 4'ün, bileşik 2'nin hidrazin hidrat ile DMF içerisinde etkileştirilmesiyle çok daha yüksek verimle elde edildiği görülmüştür.

Çalışmanın son kısmında bileşik 2 ve bileşik 4 bileşiklerinden çözücüsüz ortamda çeşitli metal tuzları ile metalli ftalosiyanınler mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiştir. Metalsiz ftalosiyanınler bileşik 2 ve bileşik 4'den çözücüsüz ortamda mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin tamamı mikrodalga ışına kullanılarak sentezlenmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapısı TG/DTA analiz,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, UV/VIS, kütle ve IR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Mikrodalga, Ftalosiyanın, Çözücüsüz ortam, Triazol bileşiği



## SUMMARY

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TRIAZOLE-DERIVED PHTHALOCYANINES IN SOLVENT-FREE CONDITION BY USING MICROWAVE METHOD

In this work, the new phthalocyanines polymers containing triazole derivatives were synthesized in solvent-free condition by using microwave method. Totally 14 new compounds containing 4 triazole-derived compounds and 10 phthalocyanines were synthesized.

In the first part of study, iminoester and hydrazone compounds which are needed for triazole compound was synthesized according to literature. In the second part of the study, compound 1 was obtained by reaction of hydrazone with 4-amino methyl benzoate. Then, compound 2 was obtained by reaction of compound 1 with 4-nitro phthalonitrile in DMF in presence of  $K_2CO_3$ .

In another part of the study, compound 3 was obtained by reaction of compound 1 with hydrazinium hydroxide. Then, compound 4 was obtained by reaction of compound 3 with 4-nitro phthalonitrile in DMF in presence of  $K_2CO_3$ . Compound 4 was obtained much higher yield by reaction of compound 2 with hydrazinium hydroxide in DMF.

In the last part of the study, metallophthalocyanines were synthesized by reaction of compound 2 and compound 4 with variety of metal salts in solvent-free condition by using microwave method. Metal-free phthalocyanines were synthesized from compound 2 and compound 4 in solvent-free condition by using microwave method. All of new structures were synthesized by using microwave method.

The structures were characterized by TG\DTA analyses,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, UV/Vis, mass and FTIR spectroscopy.

**Keywords:** Microwave, Phthalocyanine, Solvent-free condition, Triazole compound

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A°	: Angstrom
C	: Konsantrasyon
CaCl <sub>2</sub>	: Kalsiyum Klorür
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-en
DMAE	: Dimetilaminoetanol
DMF	: N,N-dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
E.N.	: Erime noktası
g	: Gram
IR	: Infrared Spektrometrisi
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Potasyum Karbonat
M	: Molar
MD	: Mikrodalga
mL	: Mililitre
MPc	: Metalli ftalosiyanın
ms	: Kütle spektrumu
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
°C	: Santigrat derece
Pc	: Ftalosiyanın
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
W	: Watt

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Ftalosiyanın kimyasının ilk reaksiyonu.....	2
Şekil 2. Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır ftalosiyanınların sentezi.....	3
Şekil 3. (a) Metalsiz ftalosiyanın ( $H_2Pc$ ) (b) Metalli ftalosiyanın (MPc) .....	4
Şekil 4. Ftalosiyanın halkasında kabul edilmiş numaralandırma sistemi .....	5
Şekil 5. o-Siyanobenzamitten $H_2Pc$ eldesi .....	6
Şekil 6. o-Dibromo benzenden CuPc sentezi .....	6
Şekil 7. o-Siyanobenzamitten $H_2Pc$ nin sentezi.....	7
Şekil 8. o-Dibromo benzenden CuPc nin sentezi .....	7
Şekil 9. 1,3-Diiminoisindolden $H_2Pc$ sentezi .....	8
Şekil 10. Ftalonitril ve 1,3 diiminoisindolden $H_2Pc$ sentezi.....	8
Şekil 11. 1,3-Diiminoisindol ve 1,3,3'-trikloroisindolden $H_2Pc$ sentezi .....	8
Şekil 12. 1,3-Diiminoisindol ve 1H-isoindol-1,3(2H)dithion dan $H_2Pc$ sentezi .....	9
Şekil 13. Ftalik anhidritten $H_2Pc$ sentezi.....	9
Şekil 14. o-Siyanobenzamidden metalli ftalosiyanın sentezi.....	10
Şekil 15. Ftalonitrilden metalli ftalosiyanın sentezi .....	10
Şekil 16. 1,3-Diiminoisindolden metalli ftalosiyanın sentezi .....	11
Şekil 17. Ftalik anhidritten metalli ftalosiyanın sentezi.....	11
Şekil 18. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi.....	12
Şekil 19. Oluşabilen bazı ara ürünler .....	12
Şekil 20. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması .....	13
Şekil 21. Naftaftalosiyanınlar .....	18
Şekil 22. Diftalosiyanın tiplerinin şematik gösterimi .....	19
Şekil 23. a- Süperftalosiyanın (SPc)                      b- Subftalosiyanın (SubPc) .....	20
Şekil 24. A tipi polimerler .....	21
Şekil 25. B tipi polimerler .....	21
Şekil 26. C tipi polimerler .....	21
Şekil 27. D tipi polimerler .....	22
Şekil 28. E tipi polimerler .....	23
Şekil 29. Eksenel ligantlı ftalosiyanınlar .....	23
Şekil 30. Crown eter halkası içeren süstitüe ftalosiyanınlar .....	24

Şekil 31. Asimetrik ftalosiyanın .....	25
Şekil 32. Antimikrobiyal Bileşikler .....	31
Şekil 33. Kanser Tedavisinde Kullanılan Etkili Bileşikler .....	31
Şekil 34. Arilidenhidrazidlerin eldesi .....	32
Şekil 35. 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin eldesi .....	33
Şekil 36. 4-Amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin elde reaksiyonu.....	33
Şekil 37. 1,2,4-Triazol-5-on halkasının 3 pozisyonuna bağlı süstitüe grup içeren bileşiklerin sentezi .....	34
Şekil 38. Schotten-Bauman tipi bir reaksiyonla benzoil türevleri eldesi .....	35
Şekil 39. Türevli 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları.....	35
Şekil 40. Türevli 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları.....	35
Şekil 41. 3,5-Disüstitüe 4-amino-1,2,4-triazol bileşikleri elde edilme reaksiyonları .....	36
Şekil 42. Triazol bileşiği eldesi ve asitlendirilmesi .....	36
Şekil 43. Shiff bazı içeren 1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilme reaksiyonu .....	37
Şekil 44. 1980-1999 yılları arasında mikrodalga yöntemi ile yapılan organik sentezlere .....	
ilişkin yayın sayısındaki artış .....	39
Şekil 45. Sabit duran dalga deseni .....	41
Şekil 46. Bir tek-mod mikrodalga sistemi.....	42
Şekil 47. Atmosferik şartlar ve kapalı basınç şartlarına göre sentez amaçlı üretilen bir tek-mod mikrodalga cihazı.....	42
Şekil 48. Bir çoklu-mod mikrodalga sistemi.....	43
Şekil 49. Atmosferik şartlara göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı .....	44
Şekil 50. Kapalı basınç sistemine göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı.....	44
Şekil 51. Mikrodalga ve klasik ısıtmanın reaksiyon kabında oluşturduğu sıcaklığın karşılaştırılması.....	46
Şekil 52. 4,5-Difenil 4-imidazolin-2-on elde edilme reaksiyonu .....	49
Şekil 53. Diasetatlı aldehidin bozunma reaksiyonu .....	49
Şekil 54. Potasyum asetatın alkillenme reaksiyonu .....	50
Şekil 55. Bileşik 1'in IR spektrumu.....	54
Şekil 56. Bileşik 1'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	54
Şekil 57. Bileşik 1'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	55
Şekil 58. Bileşik 1'in Kütle spektrumu .....	55
Şekil 59. Bileşik 2'nin IR spektrumu.....	57

Şekil 60. Bileşik 2'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 61. Bileşik 2'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	58
Şekil 62. Bileşik 2'nin <sup>13</sup> C-NMR (APT) spektrumu.....	59
Şekil 63. Bileşik 2'nin Kütle spektrumu .....	59
Şekil 64. Bileşik 2a' nın IR spektrumu .....	61
Şekil 65. Bileşik 2a'nın UV/Vis spektrumu .....	62
Şekil 66. Bileşik 2a'nın TG/DTA spektrumu.....	62
Şekil 67. Bileşik 2b' nin IR spektrumu .....	63
Şekil 68. Bileşik 2b'nin UV/Vis spektrumu.....	64
Şekil 69. Bileşik 2b'nin TG/DTA spektrumu.....	64
Şekil 70. Bileşik 2c' nin IR spektrumu .....	65
Şekil 71. Bileşik 2c'nin UV/Vis spektrumu .....	65
Şekil 72. Bileşik 2c'nin TG/DTA spektrumu.....	66
Şekil 73. Bileşik 2d' nin IR spektrumu .....	67
Şekil 74. Bileşik 2d'nin UV/Vis spektrumu.....	67
Şekil 75. Bileşik 2d'nin TG/DTA spektrumu.....	68
Şekil 76. Bileşik 2e' nin IR spektrumu .....	70
Şekil 77. Bileşik 2e'nin UV/Vis spektrumu .....	70
Şekil 78. Bileşik 2e'nin TG/DTA spektrumu.....	71
Şekil 79. Sentezlenen ftalosiyanınlerin (2a, 2b, 2c, 2d, 2e) genel şekli.....	72
Şekil 80. Bileşik 3'ün IR spektrumu.....	74
Şekil 81. Bileşik 3'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	74
Şekil 82. Bileşik 3'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	75
Şekil 83. Bileşik 3'ün Kütle spektrumu .....	75
Şekil 84. Bileşik 4'ün IR spektrumu.....	78
Şekil 85. Bileşik 4'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	78
Şekil 86. Bileşik 4'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	79
Şekil 87. Bileşik 4'ün Kütle spektrumu .....	79
Şekil 88. Bileşik 4a' nın IR spektrumu .....	82
Şekil 89. Bileşik 4a'nın UV/Vis spektrumu.....	82
Şekil 90. Bileşik 4a'nın TG/DTA spektrumu.....	83
Şekil 91. Bileşik 4b' nin IR spektrumu.....	84
Şekil 92. Bileşik 4b'nin UV/Vis spektrumu.....	84

Şekil 94. Bileşik 4c'nin IR spektrumu .....	85
Şekil 93. Bileşik 4b'nin TG/DTA spektrumu.....	85
Şekil 95. Bileşik 4c'nin UV/Vis spektrumu .....	86
Şekil 96. Bileşik 4c'nin TG/DTA spektrumu.....	86
Şekil 97. Bileşik 4d' nin IR spektrumu .....	87
Şekil 98. Bileşik 4d'nin UV/Vis spektrumu.....	87
Şekil 99. Bileşik 4d'nin TG/DTA spektrumu.....	88
Şekil 100. Bileşik 4e' nin IR spektrumu .....	90
Şekil 101. Bileşik 4e'nin UV/Vis spektrumu .....	90
Şekil 102. Bileşik 4e'nin TG/DTA spektrumu .....	91
Şekil 103. Sentezlenen ftalosiyanınların (4a, 4b, 4c, 4d, 4e) genel şekli.....	92

## TABLolar DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. 1997-2004 yılları arasında mikrodalga yöntemi ile yapılan kimyasal sentezlere ilişkin yayın sayısındaki artış.....	38
Tablo 2. Çözücü ve dielektrik sabitleri .....	40
Tablo 3. Klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile yapılan reaksiyonların reaksiyon sürelerinin karşılaştırılması .....	45
Tablo 4. Klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile yapılan reaksiyonların verimlerinin karşılaştırılması (%).....	46

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Yirminci yüzyılın başlarında rastlantı sonucu bulunan ve 1934 yılında açık yapısının aydınlatılmasından sonra ftalosiyanın bileşikleri mavi ve yeşil renklerinden dolayı yıllar boyu boyar madde olarak kullanılmıştır.

Yeni kullanım alanları için farklı özellikler taşıyan ftalosiyanimler özellikle son yıllarda araştırılmakta ve başarılı pratik uygulamalar gerçekleştirilmektedir. Fotokopi makinalarındaki fotoiletken eleman, kimyasal sensörler, lazer boyaları, kanser ve tıptaki diğer uygulamalarında fotodinamik eleman, kükürtlü gaz atıkları kontrol etmek, doymuş hidrokarbonları düşük sıcaklıkta yükseltgemedde ve benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak uygulamaları vardır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazlarında, bilgisayar optik okunan ve yazılan diskler ve ilgili veri toplama sistemlerinde, sıvı kristal, renkli ekran uygulamalarda ve fotovoltaiik hücre elemanları gibi birçok kullanım alanı vardır.

Son yıllarda ftalosiyanın kimyasının temel özelliklerini araştıran laboratuvarların sayısında büyük bir artış vardır. Yeni tip çözümler ve asimetric ftalosiyanın sentezleri, polinükleer, köprülenmiş ve polimerik maddelerin sentezlerinde yeni yaklaşımlar getirilmesi, elektronik yapılar ve redoks özellikleri, elektro ve fotokanalitik reaktiflikleri ilgi odağı olmayı sürdürmektedir.

Ftalosiyanimlerin zengin koordinasyon kimyası araştırmacılara uygulamalar için istenen bazı özellikleri verecek şekilde özel ürünler bulma olanağı vermiştir. Merkezdeki metal iyonu ve periferel substitüentler iki büyük değişkendir. Çok sayıda değişik metal iyonunu merkeze yerleştirme olanağı, limitsiz sayıda ve tipte yan gruplar ile birleştirilince elde edilebilecek yeni ve ilgi çekici ürünlerin çeşidi sonsuzdur.

Bu çalışmanın amacı; mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak triazol halkası içeren ftalosiyanimleri sentezlemek ve spektroskopik özelliklerini incelemektir. Literatür çalışması yapıldığında triazol halkası içeren ftalosiyanimler hakkında yapılan çalışmaların az sayıda olduğu tespit edilmiştir. Bu tez, triazol içeren ftalosiyanimlerin sentezi ve karakterizasyonu alanında yapılan öncü çalışmalardan birisidir.

Tez çalışması kapsamında ilk olarak triazol türevli maddeler sentezlendi. Daha sonra bu bileşikler 4-nitro ftalonitril bileşiğı ile etkileştirilerek triazol halkası içeren iki farklı ftalonitril bileşiğı elde edildi. Son aşamada ise elde edilen ftalonitril bileşikleri çeşitli



metal tuzlarıyla birlikte çözücüsüz ortamda mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak triazol halkası içeren ftalosiyanın sentezi gerçekleştirildi.

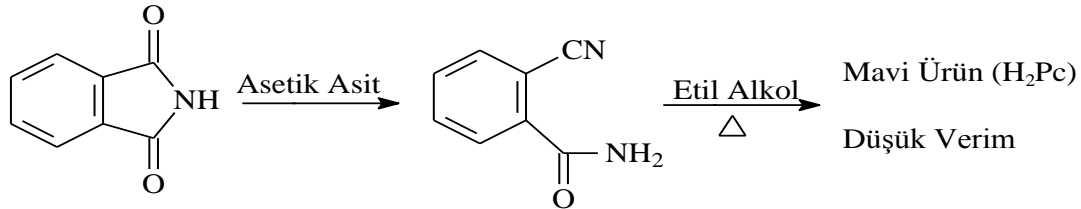
Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları kütle, termik analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV/Vis spektroskopisi verileriyle karakterize edildi.

## 1.2. Ftalosiyaninler

Ftalosiyanın sözcüğü yunanca da “kaya yağı” anlamına gelen “nafta” ve “koyu mavi” anlamına gelen “siyanin” kelimelerinden türetilmiştir. Bilimsel anlamda bir sınıf organik bileşiği ifade etmek için “ftalosiyanın” terimi ilk kez 1933 de Prof.Reginald P.Linstead tarafından kullanılmıştır (Moser, 1983a).

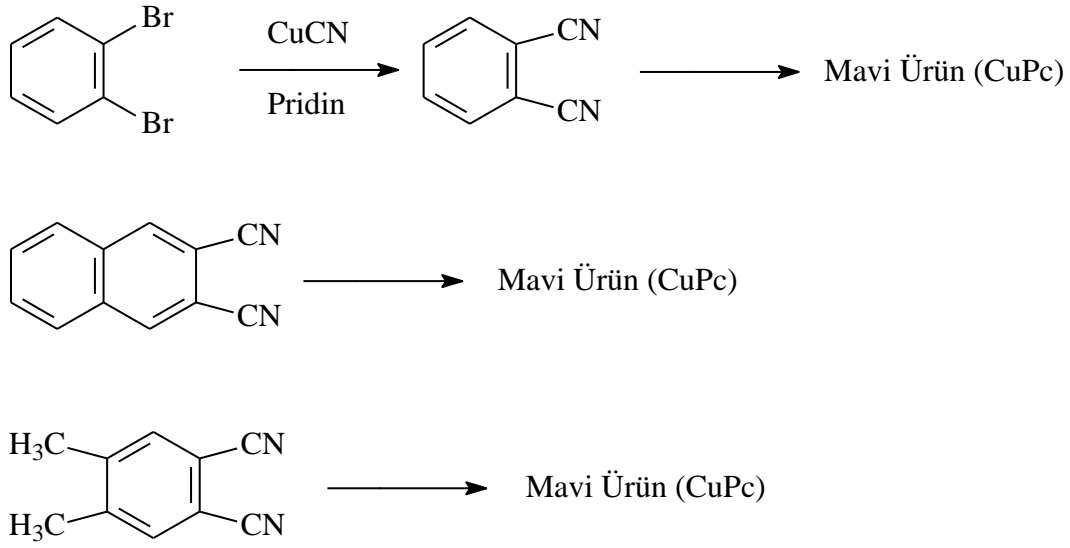
Makrosiklik bileşikler olan ftalosiyaninler (Pc) kendilerine ait sentez metotları, özellikleri ve uygulama alanları ile pek çok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmiştir. Bunun sonucunda “ftalosiyanın kimyası” denilen bir bilim oluşmuştur.

Ftalosiyanın kimyası, 1907 yılında Braun ve Tcherniac’ın asetik anhidrit ve ftalimidden o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmesiyle başlamıştır (Braun, 1907).



Şekil 1. Ftalosiyanın kimyasının ilk reaksiyonu

1927 yılında Diesbach ve von der Weid, Fribourg (Almanya) Üniversitesinde orto-dibromobenzen ve CuCN’ü piridin içerisinde kaynatarak bakırlı ftalosiyaninleri elde ettiler (Şekil 2) (Moser, 1983b).



Şekil 2. Çeşitli o-Dinitril türevlerinden bakır ftalosiyanın sentezi

Bu bileşik sınıfının yapısının aydınlatılması çalışmalarının başlaması ise yine bir dizi rastlantı sonucu olmuştur. 1928’de Scottish Dyes Ltd şirketinin Grangemouth fabrikasında, ftalikanhidrit ve amonyaktan endüstriyel yolla ftalimid sentezi sırasında, camla kaplanmış olan tepkime kabı ve borularından birinde cam kırılarak çatlak oluştuğu ve tepkime sırasında mavi-yeşil katı ürün oluştuğu gözlemlendi (FePc). Şirket çalışanlarından olan Dandringe ve Dunsworth bu yeni maddeyi incelediler ve ilk incelemeler sonucu bu maddenin oldukça kararlı ve çözünmeyen bir pigment olduğunu saptadılar. 1929 yılında da maddenin özelliklerini ve hazırlanmasını içeren patent, İngiliz Patent bürosu tarafından onaylandı. İsmi ilk başlarda Scottish Dyes olarak anılan bu ürünün patenti, Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından 1928 yılında alındı. ICI yetkilileri koyu mavi renkli maddenin yapısını öğrenmek için çok istekli olduklarından bir örneğini Profesör Jocelyn F. Thorpe’ye, Imperial College’e (Londra) gönderdiler (Dandringe, 1929).

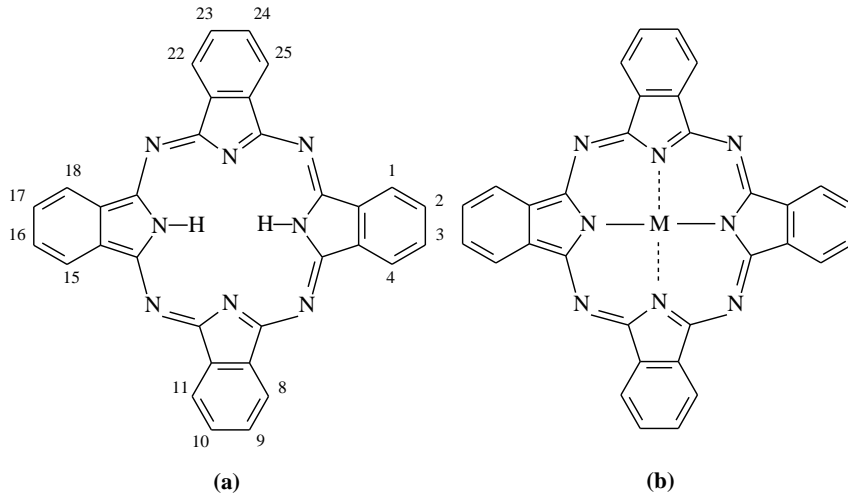
Profesör Thorpe bu mavi pigmenti yeni atadığı bir öğretim üyesi olan ve bilimsel yönüyle gelecek vaad ettiğine inandığı Reginald Patrick Linstead’a (1902-1966) çalışması için verdi. Linstead ise daha sonra bu madde için “akademik yönünün olabileceğinin kanıtlanabileceğini düşündüm” diyordu (Barton, 1968).

Linstead elementel analiz, ebulyoskopik moleküler kütle tayini, oksidatif degradasyon (ftalimide dönüşüyor) tekniklerini birleştirerek ve kullanarak H<sub>2</sub>Pc’nin yapısını tespit etti (Şekil 2). Yine 1933 yılında ftalosiyanın kelimesini ilk kullanan kişi

Linstead'tır. Linstead ftalosiyenin ismini çeşitli ftalik asit türevlerinden elde edildiklerini işaret etmek için temeli eski Yunancada “naphta (rock oil  $\approx$  kaya yağı)” olan phthal ön eki ile yine Yunancada mavi anlamına gelen “cyanine” kelimelerini birleştirerek bu yeni maddeyi ftalosiyenin (phthalocyanine) olarak adlandırdı (Moser, 1983a).

1935 yılında The New York Times'da ftalosiyeninler hakkında şunlar yazılmaktaydı. “Yüzyılın ilk mavi pigmenti keşfedildi. Londra Kasım 25. Pigmentin kalitesi ve üretiminin temeli bugün Imperial Chemical Industries Ltd tarafından açıklandı. Monastral Fast Blue diye adlandırılan bu bileşik yüzyılın ilk keşfedilen boyarmaddesidir.” Monastral Fast Blue bakırftalosiyenin ticari ismidir (Cronshaw, 1942).

Linstead'ın yaptığı çalışmalar ve Profesör J. Monteath Robertson ve arkadaşlarının X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda ftalosiyeninlerin dört tane simetrik iminoisindol ünitesinden oluştuğu ve molekülün merkezinde metalin çapına bağlı olarak çeşitli metallerin bulunabileceğini tespit ettiler (Cronshaw, 1942).

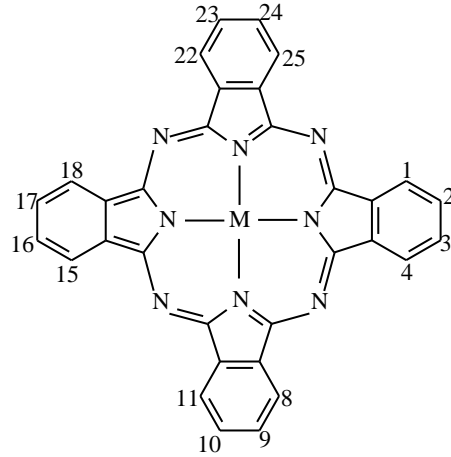


Şekil 3. (a) Metalsiz ftalosiyenin (H<sub>2</sub>Pc) (b) Metalli ftalosiyenin (MPc)

Ftalosiyenin molekülünün yapısında merkez atomun koordine kovalent bağlarla bağlı olması, ayrıca molekülün yüksek derecede aromatiklik göstermesi pek fazla rastlanılmayan kararlılığının açıklanabilmesinde önemli yer tutmuştur. Ftalosiyeninler asitlere, alkalilere, neme, ısıya, ışığa ve çözücü türlerinin hepsine karşı oldukça karardır. Genellikle 500 °C üzerinde sıcaklık etkisiyle eriyerek bozunurlar. Günümüzde sentezlenmiş olan süstitüe gruplu ftalosiyeninlerin bozunma sıcaklıkları 150 °C'ye kadar düşebilmektedir. Özellikle bakır ftalosiyeninler derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te çözümler ve seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de ise tekrar çökerler. İlk sentezlenen ftalosiyeninler organik çözücülerde ve suda

çözünmemelerine rağmen günümüzde her türlü çözücüde çözünebilen substitüe gruplu olanları sentezlenebilmiştir (Leznoff, 1996).

### 1.2.1. Ftalosiyanın Adlandırılması



Şekil 4. Ftalosiyanın halkasında kabul edilmiş numaralandırma sistemi

Metalsiz ftalosiyanınlar “serbest baz ftalosiyanınlar” , “dihidrojen ftalosiyanın” ( $H_2Pc$ ) ya da yalnızca “ftalosiyanın” ( $Pc$ ) olarak adlandırılır. Metalli ftalosiyanınlarda ( $MPc$ ) bulunan katyon ftalosiyanınından önce kullanılarak kısaltma yapılır “( $NiPc$ )” gibi.

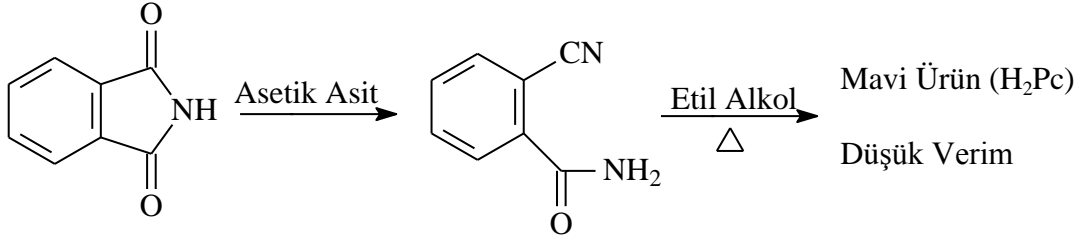
Ftalosiyanın halkasındaki kabul edilmiş numaralandırma sistemi şekil 3’de verilmiştir. Dört benzo ünitesi üzerinde makrosiklik sübsititüsyon için 16 konum bulunur. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferel) konumlar ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları çevresel olmayan “np” (non-periferel) konumlar olarak adlandırılır (McKeown, 1998).

“t” kısaltması dört izomerden oluşan periferel olarak tetra –substitüe olmuş bir ftalosiyanınini belirtir. Örneğin metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyanın “ $H_2Pc-t-tb$ ” olarak kısaltılır. Makro halkaya bağlanmış substitüentler kısaltılmış isimde “Pc” den sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanınatonikel(II) “ $NiPc-onp-C_6$ ” olarak kısaltılır. Burada  $C_6$  her biri altı karbon taşıyan (heksil,  $-C_6H_{13}$ ) periferel olmayan sekiz alkil substitüentini belirtir.

Merkezdeki katyona bağlanmış herhangi bir aksenel ligand “a” kısaltılmış isimde iyondan önce gösterilir (McKeown, 1998).

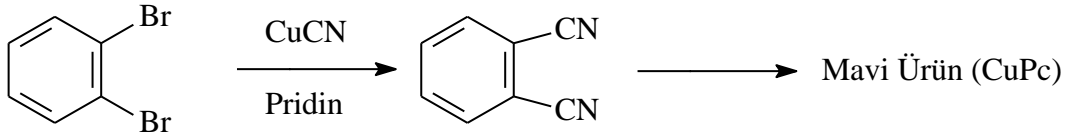
### 1.2.2. Ftalosiyanın Sentezi

Ftalosiyanın molekülü ilk kez Brown ve tcherniac (1907) tarafından asetik anhidrit ve ftalamidden o-siyanobenzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 4) (Braun, 1907).



Şekil 5. o-Siyanobenzamitten H<sub>2</sub>Pc eldesi

Özellikle ftalosiyanın sentezi 1927 yılında Van Der Weid ve Diesbach tarafından yapılmış olup piridin içinde CuCN ve o-dibromobenzenin tepkimesi sırasında bakır ftalosiyanini sentezlemişlerdir. Araştırmalar sonucu ürünün (CuPc) sülfürik asit ve ısıya karşı çok kararlı oldukları bulunmuştur (Braun, 1907).



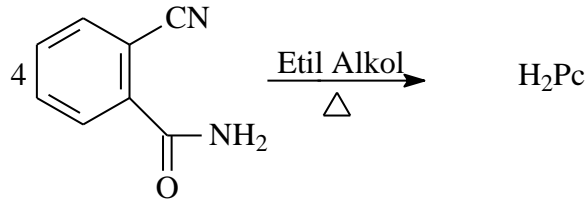
Şekil 6. o-Dibromo benzenden CuPc sentezi

Linstead ve arkadaşları ise 1933-1934 yıllarında yaptıkları sentezler ve kimyasal çalışmalar sonucunda ftalosiyaninleri sınıflandırmışlardır. Bu moleküllerin çok kararlı bir yapıya sahip olduklarını ve yaklaşık 500 °C civarında süblimleşerek ayrıştıklarını bulmuşlardır (Braun, 1907).

### 1.2.2.1. Metallsiz Ftalosiyenin Sentezi

Metallsiz ftalosiyenin sentezinde kullanılan çok fazla metod vardır. Bu metodlar süstitüe grup içeren ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlerinde de kullanılabilir. Zira süstitüentli ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlenmesinde süstitüent çoğunlukla ftalonitril basamağında eklendiği için, siklotetramerizasyon sonunda her dört benzen üzerinde de aynı süstitüentleri bulunduran simetrik yapılar ortaya çıkmaktadır (Leznoff, 1996).

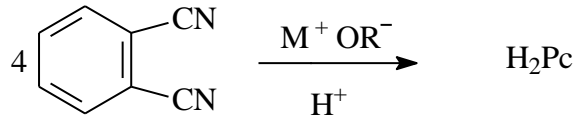
#### Metod 1.



Şekil 7. o-Siyanobenzamitten H<sub>2</sub>Pc nin sentezi

o-siyanobenzamidi etanol içerisinde kaynatmak suretiyle H<sub>2</sub>Pc'yi elde etmek mümkündür. Bunun yanında o-siyanobenzamidin metalik magnezyum veya antimon yada onların oksitleri veya karbonatları karşımı ile 240 °C' ye ısıtılmasıyla, daha sonraki basamakta ise derişik sülfürik asit ilavesiyle H<sub>2</sub>Pc' nin sentezi mümkündür. Fakat bu sentez pek yaygın olarak kullanılmamaktadır.

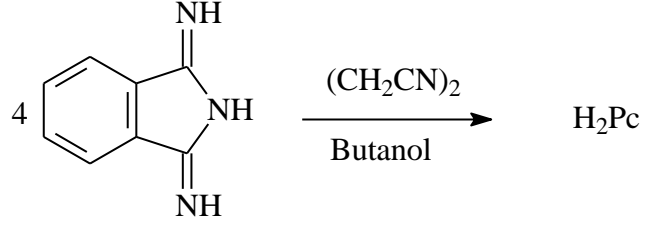
#### Metod 2.



Şekil 8. o-Dibromo benzenden CuPc nin sentezi

Ftalonitril (o-disiyanobenzen) ile metal veya metal oksitlerinin n-pentanol veya diğer alkoller içinde 135-140 °C de kaynatıldıktan sonra konsantre sülfürik asit ile muamelesi sonucu H<sub>2</sub>Pc nin sentezi mümkün olmaktadır. Ayrıca ftalonitrilin süksinonitril veya tetralin içerisinde ısıtılmasıyla da H<sub>2</sub>Pc sentezlenebilmektedir.

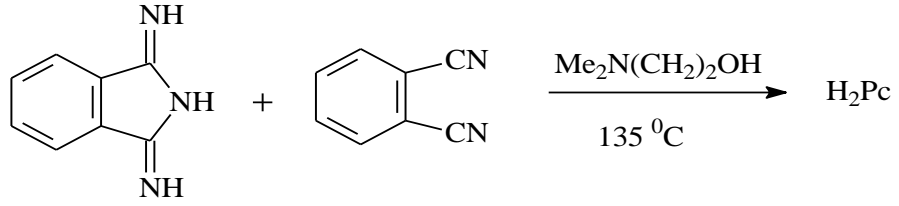
### Metod 3.



Şekil 9. 1,3-Diiminoisoindolden  $\text{H}_2\text{Pc}$  sentezi

1,3-diiminoisoindolinin ve süksinonitrilin bütanol içinde ısıtılmasıyla  $\text{H}_2\text{Pc}$  nin sentezi yapılmaktadır. Ayrıca, yine bu metod kullanılarak 1,3-diiminoisoindolinin 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde  $135^\circ\text{C}$  ye ısıtılmasıyla da  $\text{H}_2\text{Pc}$  nin sentezi mümkündür.

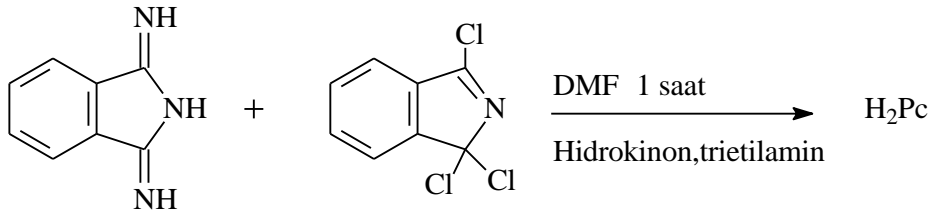
### Metod 4.



Şekil 10. Ftalonitril ve 1,3 diiminoisoindolden  $\text{H}_2\text{Pc}$  sentezi

Ftalonitrilin ve 1,3-diiminoisoindolinin 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde kaynatılmasıyla  $\text{H}_2\text{Pc}$  nin sentezi yapılabilmektedir.

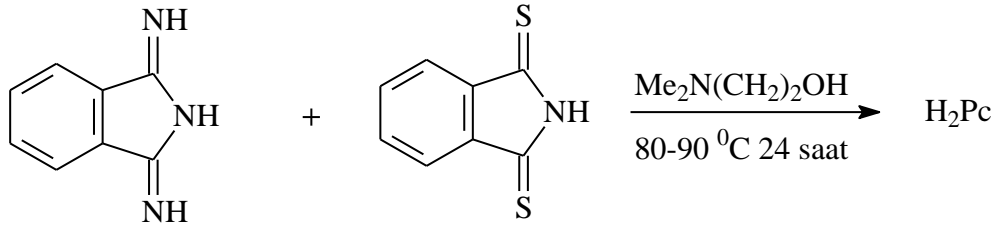
### Metod 5.



Şekil 11. 1,3-Diiminoisoindol ve 1,3,3-trikloroisoindolden  $\text{H}_2\text{Pc}$  sentezi

1,3-diiminoisoindolin ile 1,3,3'-trikloroisoindolinin DMF içerisinde bir saat karıştırıldıktan sonra ortama trietilamin ve hidrokinon ilavesi ile H<sub>2</sub>Pc elde edilebilir.

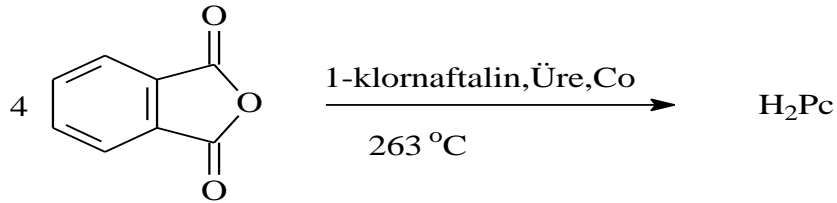
#### Metod 6.



Şekil 12. 1,3-Diiminoisoindol ve 1H-isoindol-1,3(2H)dithion dan H<sub>2</sub>Pc sentezi

1,3-diiminoisoindolin ve 1H-isoindol-1,3-(2H)dithion bileşiklerinin 1:1 veya 15:1 oranlarında 2-N,N-dimetilaminoetanol içerisinde 80-90 °C de 24 saat ısıtılmasıyla H<sub>2</sub>Pc nin sentezi mümkündür.

#### Metod 7.



Şekil 13. Ftalik anhidritten H<sub>2</sub>Pc sentezi

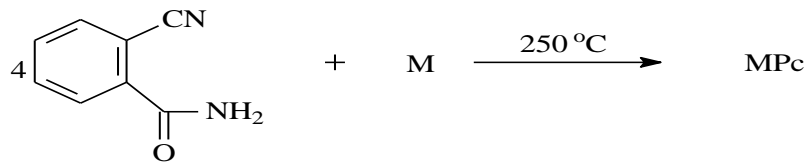
Ftalik anhidritin 1-klornaftalin içerisinde çözünmesi daha sonra da üre ve kobalt ilavesi edildikten sonra 263 °C ye kadar ısıtılmasıyla H<sub>2</sub>Pc nin sentezi mümkündür. Ayrıca ftalik anhidritin nitrobenzen içerisinde çözünmesi daha sonra üre ZnCl<sub>2</sub> ve katalizör olarak amonyum molibdat ilave edilerek çözeltinin kaynatılması sonucunda H<sub>2</sub>Pc nin sentezi mümkündür.



### 1.2.2.2. Metalli Ftalosiyenin Sentezi

Metalli ftalosiyenin bileşiklerinin sentezinde kullanılmakta olan metotlar aşağıda verilmiştir. Bu metotlar süstitüe grup içeren veya içermeyen metalli ftalosiyenin bileşiklerinin sentezinde de kullanılabilir. Zira süstitüentli ftalosiyenin bileşiklerinin sentezlenmesinde süstitüent çoğunlukla ftalonitril basamağında eklendiği için, siklotetramerizasyon sonunda her dört benzen üzerinde de aynı süstitüentleri bulunduran simetrik yapılar ortaya çıkmaktadır (Leznoff, 1996).

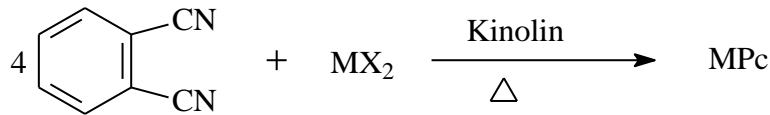
#### Metod 1.



Şekil 14. o-Siyanobenzamiddan metalli ftalosiyenin sentezi

o-siyanobenzamid ile metal tozlarını 250 °C ye ısıtmakla metal içeren ftalosiyeninlerin (MPc) sentezi mümkündür.

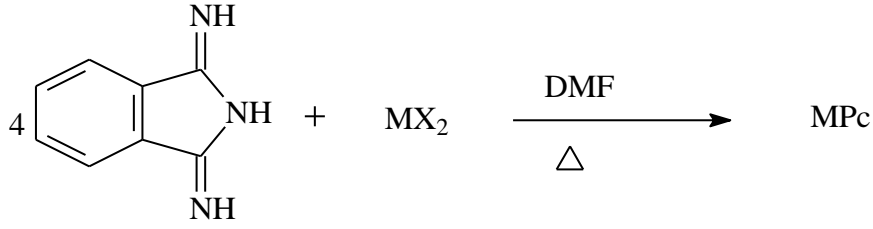
#### Metod 2.



Şekil 15. Ftalonitrilden metalli ftalosiyenin sentezi

Ftalonitril (o-disiyanobenzen) metal tuzları ile kinolin gibi yüksek kaynama noktalı sıvılar içerisinde kaynatılması veya ftalonitrilin metal tozları ile 250 °C ye kadar ısıtılmasıyla da metal içeren ftalosiyeninlerin (MPc) sentezi yapılabilir.

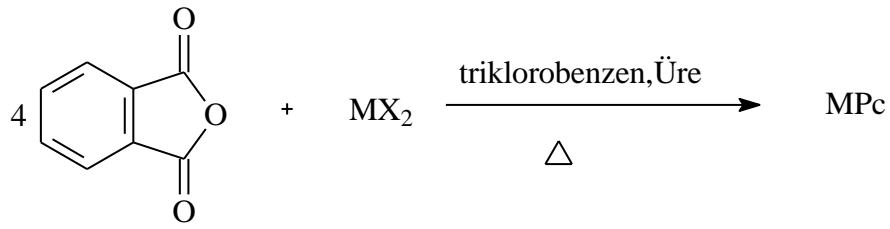
### Metod 3.



Şekil 16. 1,3-Diiminoisoindolden metalli ftalosiyanın sentezi

1,3-diiminoisoindolinin, N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde metal tuzlarının ilavesiyle çözeltinin kaynatılması sonucu metal içeren ftalosiyanınların (MPc) sentezi mümkündür.

### Metod 4.



Şekil 17. Ftalik anhidritten metalli ftalosiyanın sentezi

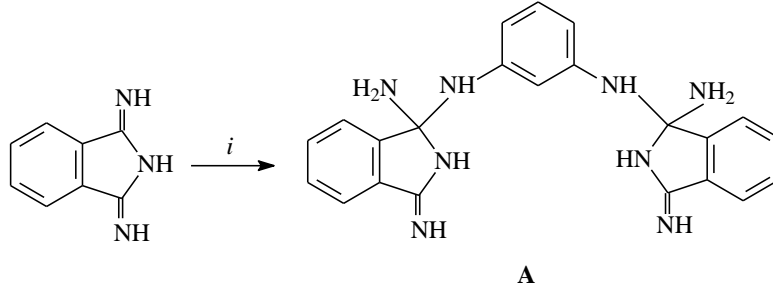
Ftalik anhidritin, triklorobenzen içerisinde metal tuzları ve üre ilave edilip, kaynatılarak metal içeren ftalosiyanınların (MPc) sentezi mümkündür.

Tüm bu sentez metodlarının kullanılması sonucunda periyodik cetveldeki metallerin hemen hemen tamamının ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi yapılmıştır.

### 1.2.3. Ftalosiyanınların Oluşum Mekanizmaları

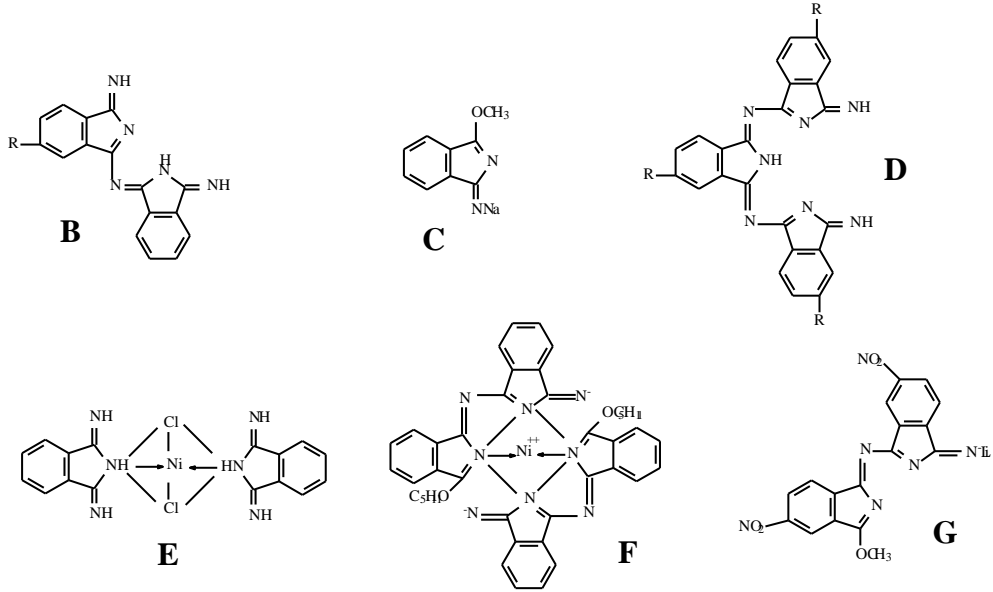
Ftalosiyanınların birçok sentez yöntemi vardır. Sentez yöntemlerinin bazılarında kararlı ara ürünler oluşabilir. Buna rağmen sentez yollarının hiçbiri için belirgin bir tepkime mekanizması öne sürülemedi. Şekil 17 deki gibi bir imid-amin kondenzasyonunda oluşan ürün bu iki bileşiğin kendi doğal yapısından kaynaklanır. Bu tepkimeye göre yeni oluşan ürün imin-amin (2:1) kondenzasyonuyla oluşturulup karakterize edilmiştir. Bu yüzden imid-imid kondenzasyonunda, belki bu şekilde

olabileceği ve ftalosyaninlerinde bu yolla oluşumunun gerçekleştiği düşünülebilir (Leznoff, 1996).



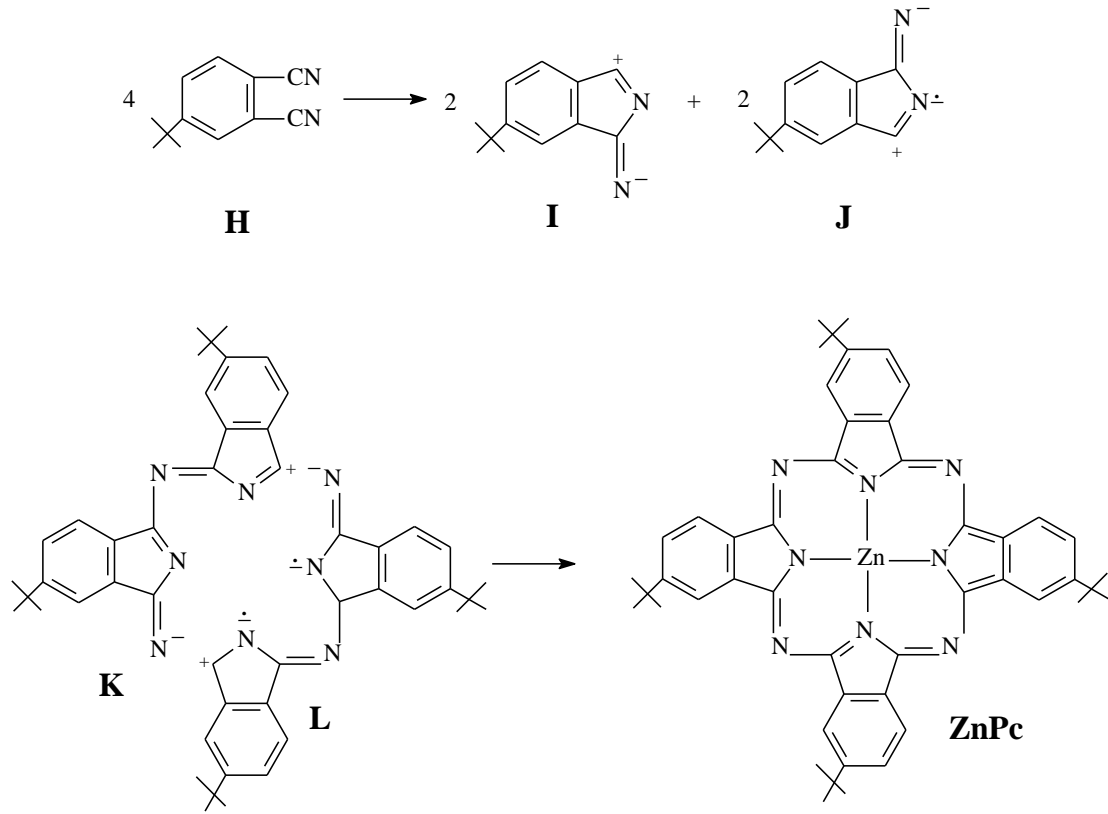
Şekil 18. İmid-amin kondenzasyon tepkimesi

1,3-Diiminoisoindol ve süstitüe dithioimidin karşılıklı kondenzasyonu yoluyla süstitüe ftalosyaninlerin sentezinde, dimerik B gibi tipik asiklik ara ürünlerin oluşumu öne sürülebilir (Şekil 18). Buna rağmen ara ürün olarak B ve D izole edilememiştir. Diğer bazı ara ürünler ise izole edilebilmiştir (C,E,F,G gibi) (Leznoff, 1996).



Şekil 19. Oluşabilen bazı ara ürünler

Diğer yandan tetra süstitüe ftalosyaninlerin sentezinde oluşum mekanizması için bazı varsayımlar sunulmuştur. Buna göre,  $Zn_{(k)}$  ile 4-butiltalonitrilin tepkimeye girmesi sonucu oluşan 2,9,16,23-tetra-t-butiltalosiyaniçinko(II) tek bir izomerden oluşmaktadır (Khanamiryan, 2000).



Şekil 20. ZnPc'nin öne sürülen oluşum mekanizması

Yüklü I, K ve radikal J, L ara ürünleri ZnPc'nin oluşumunun açıklanmasında önemli bir basamaktır. Buna rağmen ftalosiyanınların bir çok sentez yöntemlerinin olması, oluşum mekanizmalarının açıklanmasındaki zorlukları da beraberinde getirmiştir (Leznoff, 1996).

#### 1.2.4. Ftalosiyanınların Safılaştırılması

Ftalosiyanınlar klasik olarak süblimasyon veya derişik sülfürik asitle hazırlanan çözeltilerinin suyla veya buz ilavesi ile yeniden çöktürülmesi ile safılaştırılabilir. Ancak bu yöntem yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere dayanıklı sübtitüe gruplar içermeyen ftalosiyanınlere uygulandığı için fazla kullanılan bir yöntem değildir.

Ayrıca bu tür bileşiklerin çözünme problemi olması nedeniyle temel kristallendirme ve kromatografi yöntemleri ile safılaştırılması da mümkün değildir. Fakat bazı metalli ftalosiyanınler azda olsa çözündükleri çözücüler varsa ekstraksiyon ve yeniden kristallendirme metodları ile safılaştırılabilirler.

Süstitüe ftalosiyeninler daha çok organik molekül özelliği gösterdiklerinden bu maddelerin derişik sülfürik asit içinde çözünmeleri molekülün parçalanmasına neden olacağından bu yöntem pek kullanılmaz. Moleküldeki süstitüe grubun yapısına bağlı olarak moleküldeki dipol momentin ve de maddenin çözünlüğünün artması mümkündür. Polar çözücülerde çözünebilir ftalosiyeninleri saflaştırmanın en iyi yolu maddeyi alümina kolonundan kromatografik yolla saflaştırmaktır.

Ftalosiyeninler fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişik yöntemlerle saflaştırılabilirler. Bu doğrultuda ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında kullanılan en yaygın metotlar aşığıda verilmiştir.

- a) Derişik sülfürik asitdeki çözeltilerinin su veya buz ilavesiyle çöktürülmesi yöntemiyle saflaştırma. Ancak bazı ftalosiyeninler bu yöntemle tamamen saflaştırılamazlar.
- b) Amino- süstitüe ftalosiyeninler, konsantre HCl içinde çözelti haline getirilerek ve sulu baz çözeltileri yardımıyla yeniden çöktürmek suretiyle
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi sonrası çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile
- d) Silika-jel üzerinden kolon kromatografisinin normal, flaş veya vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasından sonra çözücünün buharlaştırılması veya kristallendirme ile
- e) Jel-permasyon yöntemiyle
- f) Çözünlüklük özellikleri az olan süstitüe ftalosiyeninler çeşitli çözücülerle yıkanarak safsızlıkların çözünlüp uzaklaştırılmasıyla
- g) Çözünebilir ftalosiyeninler, çözünmeyen safsızlıklardan çeşitli çözücülerle ile ekstrakte edilmesi ve bunu takiben çözücünün uzaklaştırılması ile
- h) Süblimasyon yöntemleri ile
- i) İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) teknikleri içeren diğer yöntemlerle saflaştırılabilirler

Yukarıda anlatılan yöntemlerin kullanılmasında bazı güçlükler vardır, derişik sülfürik asidin sakıncaları önceden bahsedilmiştir. Amino süstitüe ftalosiyeninlerin temizlenmesinde ise derişik HCl ile çözünlürleştirme işlemi sırasında diğer amino grubu içeren safsızlıklar da çözünlürleşmekte ve böylece saflaştırma mümkün olmamaktadır. Kromatografik yöntemlerle yapılan saflaştırmalar temel haldeki ftalosiyeninler için iyi sonuç vermektedir. Ancak ftalosiyeninler çoğunlukla agregasyon sonucu istiflenmiş durumdadır. Bu olay kromatografik yöntemlerden özellikle TLC ve kolon

kromatografisinde bantların birbirine girmesine ve tatbik edilen maddelerin ilerlemesine engel olmakta ve bu yöntemleri zorlaştırmaktadır. Jel-permasyon kromatografisinde ise polimerik ftalosiyanınların küçük molekül ağırlıklı safsızlıklarla çapraz bağlanma yaparak kolonları tıkamaları mümkündür. Bu nedenle bu yöntem uygulanmadan önce kolon kromatografisi ile ön temizleme işlemi yapılmalıdır. İyi çözünen ftalosiyanınlar için en iyi saflaştırma yöntemi “ekstraksiyon” olarak önerilmektedir (Leznoff, 1996).

## **1.2.5. Ftalosiyanınların Özellikleri**

### **1.2.5.1. Ftalosiyanınların Kimyasal Özellikleri**

Ftalosiyanınların eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitler ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direk bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir.

Ftalosiyanın molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu, yönlendirici (template) etkisi yaptığından metalli ftalosiyanın elde etmek için yürütülen reaksiyonlarda ürün verimi metalsiz ftalosiyanınlara göre daha yüksektir.

Ftalosiyanınların kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı  $1.35 \text{ \AA}$  olan boşluk çapından küçük yada büyük olduğunda ise metal atomları ftalosiyanınlardan kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyanınlar elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent (Na, K metalleri gibi) ftalosiyanınlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurur ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile işleme sokma sonucu metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanın elde edilebilir. Diğerlerinden farklı olarak lityum ftalosiyanın oda sıcaklığında alkolde çözünür ve diğer metal tuzları kullanıldığında tuzun katyonu ile Li yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyanın oluşur.

Kovalent (Cu, Zn metalleri gibi) ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Bazıları asal ortamda ve vakumda 400-500 °C sıcaklıkta bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanın arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle işleme sokulmalarıyla yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanın kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değeriği ftalosiyanın ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyanınlar genel olarak suda çözümezler. Elektrovalent ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünlükleri olmamasına rağmen kovalent ftalosiyanınlar 1-kloronaftalen, kinolin gibi bazı organik çözücülerde çözünlürler.

Bütün ftalosiyanınlar nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanın seryum sülfatlı ortamda kolaylıkla yükseltgenir ve özellikle bakır ftalosiyanınların miktar analizlerinde kullanılır. Metalli ftalosiyanınlar oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yapar. Ftalosiyanın varlığında sülfid artıklarının sülfatlara oksidasyonu reaksiyonunu katalizler. Ftalosiyanınlar kolaylıkla sülfolanır ama nitrik asitte bozduklarından nitrolanamazlar.

#### 1.2.5.2. Ftalosiyanınların Spektral Özellikleri

Ftalosiyanınlar renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyanınların, bilinen organik çözücülerde  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Aynı zamanda metalli ve metallsiz ftalosiyanınları ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metallsiz ftalosiyanınlar 600-700 nm aralığında iki eşit band veririrken, metalli ftalosiyanınlar tek bir band verirler.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre değişir. 600 nm dolaylarındaki absorpsiyon pikleri Q bandının titreşim tonlarının sonucudur. Genellikle metalli ftalosiyanınların kloroform içinde alınan spektrumlarında 675-710 nm aralığında şiddetli bir bant, 640 nm'de bir omuzve 610 nm'de zayıf bant gözlenir. Q bandından başka, 320-400 nm arasında da B-bandı (ya da Soret bandı) denilen absorpsiyon bandı  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanır, bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da mavimsi yeşil) renginin sonucudur. UV/vis spektrumları üzerinde çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak da farklılıklar meydana gelmektedir. Konsantrasyon yeterince düşük olduğunda ( $c < 10^{-5}$  M) sadece monomer yapı olmakta ve 680-710 nm civarında görülen absorpsiyon bandının şiddeti artmaktadır. Konsantrasyon artışı agregasyonu meydana getirdiğinden, dimer, trimer, vs. oluşumu sonucunda 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır. Metanol gibi polar çözücüler kullanıldığında 680 nm civarındaki Q bandının şiddeti

oldukça azalmakta 630-640 nm civarındaki omuz seklinde görülen bant, agregasyon sonucu şiddetlenmektedir (Leznoff, 1989)

Ftalosiyanın FT-IR spektrumları detaylı olarak incelenmiştir, fakat gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makrosiklik sistemin büyüklüğü tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirir. Metalli ve metalsiz ftalosiyanın FT-IR spektrumları çok benzerdir. Önemli bir fark ftalosiyanın iç kısmındaki (-NH) titreşimlerinden kaynaklanır. Metalsiz ftalosiyanın 3280 cm<sup>-1</sup>'de zayıf bir (-NH) bandı görülür.

Uygun çözücülerde çözünen ftalosiyanın sentezi, NMR ölçümlerinin yapılmasını mümkün kılmıştır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatik 18 $\pi$  elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki (-NH) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana kaymasıdır.

#### 1.2.6. Ftalosiyanın Agregasyonu

Çözelti içindeki ftalosiyanın absorpsiyon spektrumları iki ana bant içerir. Bunlar 350 nm civarında Soret bandı (B bandı) ve 670 nm civarında Q bandıdır. Serbest bazPc'lerde Q bandının dejenerasyonu sonucu Q bandı 655 ve 690 nm civarında iki şiddetli banda ayrılır. Bu pozisyondaki bantlara merkez metal atomunun etkisi küçüktür. Bu da geçişlerin kaynağının Pc gibi ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) ligand bazlı olduğunu söyleyen teoriyi kuvvetlendirir (Gouterman, 1959). Bu moleküllerin maksimum floresans emisyonu çok küçük bir Stokes kayması gösterir (Gouterman, 1961). Ftalosiyanın su içerisinde dimer oluşturmaya oldukça meyillidirler ve büyük hidrofobik iskeletin sulu ortamla temas etmekten kaçınma eğiliminin bir sonucu olarak daha yüksek sıralanmış kümeler oluştururlar (Hush, 1971). Metanol, etanol, piridin ya da dimetilsülfoksit gibi çözücülerin ilave edilmesi (Darwent, 1982) ile ya da katyonik misel içine alarak, disagregasyonun kolaylaştığı bilinmektedir. Alüminyum ftalosiyanın metanol içerisindeki maksimum absorpsiyon bandı 670 nm (Q bandı) civarındadır (Reddi, 1988). Üzerine su ilave edildiğinde ise, ikinci absorpsiyon bandı 640 nm civarında gözlenmiştir. Bu bant dimer absorpsiyonunu belirler (Henderson, 1984). Dimer absorpsiyonu Q-bandının molar ekstinsiyon katsayısında gözle görülür bir düşüşe neden olur. Karşılıklı iki düzlemsel makro halkadan oluştuğuna inanılan dimerler yaygın şekilde ya da sarmal konformasyonda bulunabilir. Spektral davranış moleküler dimerlere uygulanan exciton teori ile açıklanabilir (Kasha, 1965). Sonuç olarak dimerin singlet-singlet absorpsiyon spektrumu monomer absorpsiyonuna bağlı olarak maviye kayacaktır.

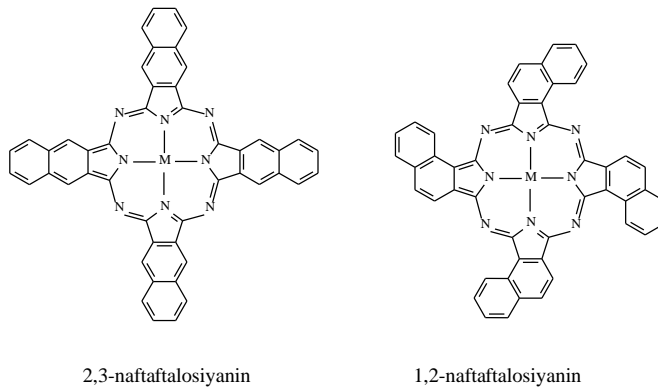


Ftalosiyanın dimerlerinin absorpsiyonu kümeleşme gösteren monomerlerden daha yüksek enerjide olur ama yasaklı kırmızıya kayma hali mevcuttur ve kompleks ortamında gözlenen söndürme fenomeni ile açıklanabilir. Hidrofilik gruplarla süstitüe olmuş ftalosiyanınlar düzleme dik bir şekilde istiflenirler. Agregasyon için bu itici kuvvet hidrofobik karakterdedir ve su ile temas etmemeye meyillidir. Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kayması (hipokromizm) ile gözlenir. İstiflenmiş Pc moleküllerinin disagresyonu organik çözücülerle (metanol, dimetilsülfoksit, piridin) ya da uygun konsantrasyonlarda deterjanlarla yapılabilir. Bu çözücülerde çözünmeyen lipofilik süstitüentli ftalosiyanınlar için benzen gibi çözücüler kullanılabilir. Dimerik agregasyon için tahmin edilen denge sabiti  $10^5-10^7 \text{ M}^{-1}$  arasındadır ve kompleksleştirici metale bağlıdır. Metallerin agregasyon sıralaması aşağıdaki sıralama şeklindedir.  $\text{Cu}>\text{H}>\text{Fe}>\text{Vo}>\text{Zn}>\text{Co}>\text{Al}$  [20].

## 1.2.7. Ftalosiyanın Türleri

### 1.2.7.1. Naftaftalosiyanınlar

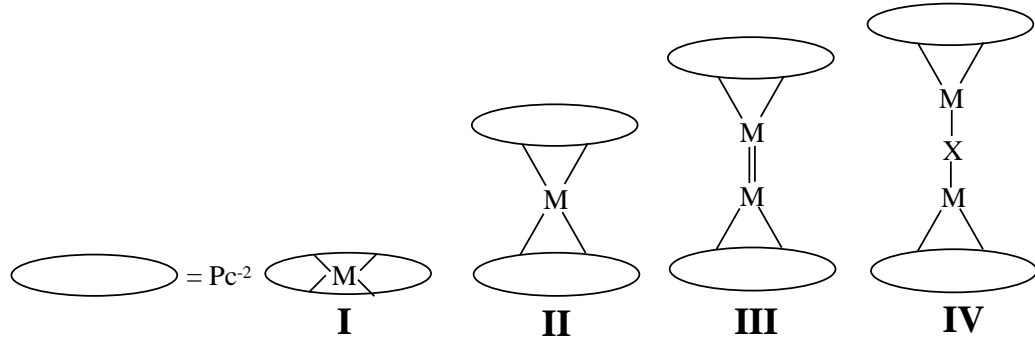
Naftaftalosiyanınlar şekil 21’de görüldüğü gibi her bir izoindol alt birimine bir benzo halkasının eklenmesiyle oluşurlar ve ışık spektrumunda yaklaşık 740-780 nm’de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon piki verirler. Naftaftalosiyanınlar genellikle koyu yeşil renkte kristalin bileşiklerdir. Kolayca süblimleşmezler ve genellikle kaynama noktası yüksek çözücülerde tekrar kristallendirilerek saflaştırılırlar. Naftaftalosiyanınlar ilave  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. İlave  $\pi$ -elektronlar sistemi naftaftalosiyanınların redox potansiyellerini, elektriksel iletkenliklerini, fotoiletkenliklerini ve katalitik aktivitelerini etkiler (Leznoff, 1996).



Şekil 21. Naftaftalosiyanınlar

### 1.2.7.2. Dimerik Ftalosiyeninler

Bazı geniş çaplı lantanidler (nadir toprak metalleri) metal katyonları iki ftalosiyenin halkasıyla ayrıcalıklı ve ilginç kompleksler yaparlar. Sandviç kompleks olarak adlandırılan bu yapılar, özellikle fiziksel bir özellik olan elektrokromizim açısından çok önemli özellikler gösterirler. Sandviç oligomerler on tane ftalosiyenin halkasının HgPc ile tepkimesinden oluşmuştur (George, 1992).



Şekil 22. Diftalosiyenin tiplerinin şematik gösterimi

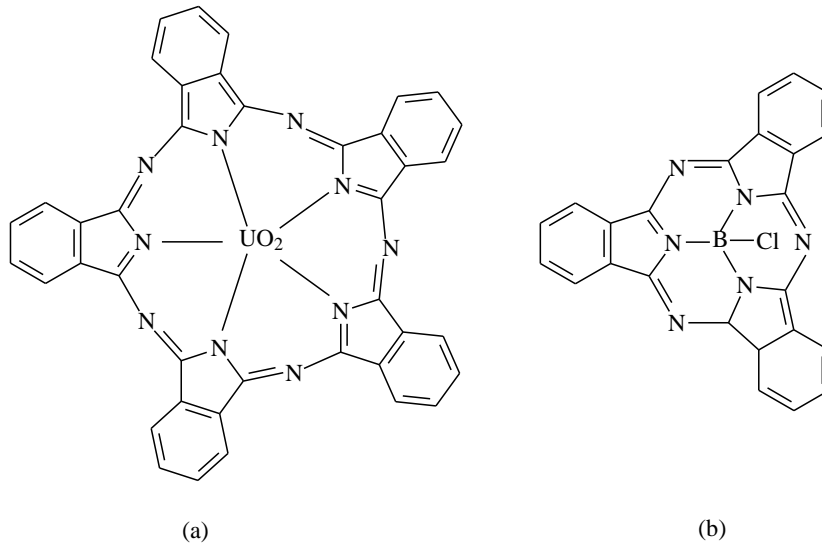
Tip III şeklinde gösterilen ftalosiyenlerle koordine olabilen metaller Mo, Re, Ru, Os, Rh ve Ir'dur. Ru'un  $[(PcRu)_2]_n$  ( $n=6$ ) şeklinde oligomerik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Tip IV şeklinde gösterilen ftalosiyenler ise oldukça ilginçtir. Koordine olabilen metallerin sayısı sınırlıdır (Cr, Mn, Fe, Ru). Kompleksleşmeyi oluşturan X; O, N ve C olabilir (Ercolani, 2000).

### 1.2.7.3. Süperftalosiyenin ve Subftalosiyeninler

Uranyum ve Bor'un koordinasyonunda ise daha değişik durum ortaya çıkar. Ftalosiyeninlerin ağabeyleri diye adlandırılan süperftalosiyeninler Uranyumun, küçük kardeşleri diye adlandırılan subftalosiyeninler ise Bor'un koordine olması ile elde edilmişlerdir (Leznoff, 1996).

Süper ftalosiyeninler dört tane iminoisindol yerine beş tane iminoisindolden oluşur (Şekil 2.6.3.1). Bu bileşikler uranyumoksit ve  $Sn^{4+}$  gibi geniş yarıçaplı katyonlarla template etkisi sonucu oluşur. Süperftalosiyeninler (SPcs); ftalonitril, susuz uranilklorür veya kalay (IV)klorürün DMF içinde  $170^{\circ}C$  sıcaklıkta 30-80 dakika ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Day, 1975; Marks, 1978).

Subftalosiyeninler ise sadece üç tane iminoisindol alt ünitesinden oluşur ve bor gibi küçük yarıçaplı katyonların template tepkimesiyle elde edilebilir (Şekil 22). Subftalosiyeninler (SubPcs); ftalonitril,  $BX_3$  ( $X= Cl, F, Br, C_6H_5$ )'ün 1-klornaftalin içinde  $240^\circ C$  sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilebilir (Geyer, 1996; Zykowski, 2000).



Şekil 23. a- Süperftalosiyenin (SPc)

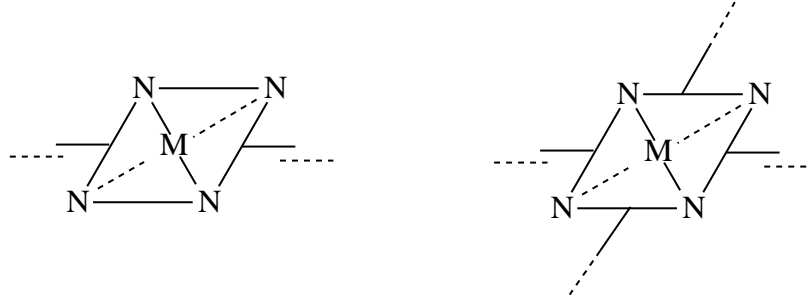
b- Subftalosiyenin (SubPc)

#### 1.2.7.4. Polimerik Ftalosiyeninler

Polimerik ftalosiyeninlerin sentez edilmesi yeni özellikte malzemeler için geniş bir kullanım alanı açmıştır. Metal iyonu, ligant ve polimerik grubun kombinasyonu, oluşan ftalosiyenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Hemoglobin molekülü bu kombinasyonun en güzel örneğidir. Dioksijenin geri dönüşümlü olarak bağlanması Fe(II)/porfirin/polimer kombinasyonunun sonucudur. Çeşitli tipte polimerik Pc lerin sentezi mümkündür, bunlardan bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Leznoff, 1996).

##### 1.2.7.4.1. A Tipi Polimerler

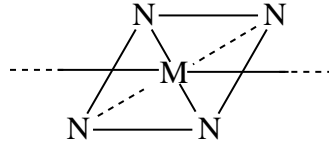
Bu tip polimerlerde ligant bir polimer ağının veya polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerlerin hemen hemen hiç çözünürlükleri yoktur. Ancak bazıları derişik sülfürik asitte çözünür. Bu tip ftalosiyeninler, yüksek termal stabilite, iyi katalitik özellik ve elektrokimyasal aktivite gösterirler (Leznoff, 1996).



Şekil 24. A tipi polimerler

#### 1.2.7.4.2. B Tipi Polimerler

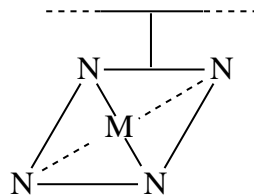
Ftalosiyanın molekülündeki metal atomu, polimer zincirinin bir parçasıdır. Bu tip polimerler, ftalosiyanın dizilme şekillerinden dolayı yüksek iletkenliğe sahiptir (Leznoff, 1996).



Şekil 25. B tipi polimerler

#### 1.2.7.4.3. C Tipi Polimerler

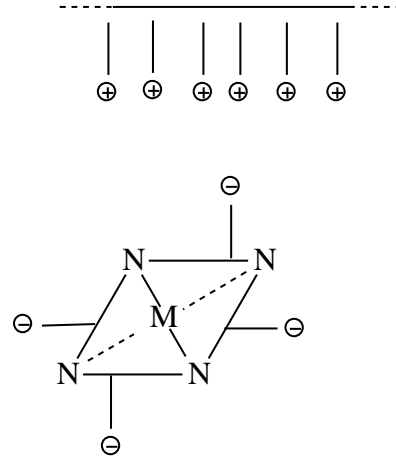
Bu tip polimerlerde ise, ftalosiyanın polimer zincirine ligant üzerinden kovalent bağla bağlıdır. Lineer polimerlerdeki bu bağlantı şekli elektron transferi ve fotoelektron transferi reaksiyonları gibi konularda araştırmaların yapılmasını sağlayacak, çözünür polimerlerin eldesini mümkün kılar (Leznoff, 1996).



Şekil 26. C tipi polimerler

#### 1.2.7.4.4. D Tipi Polimerler

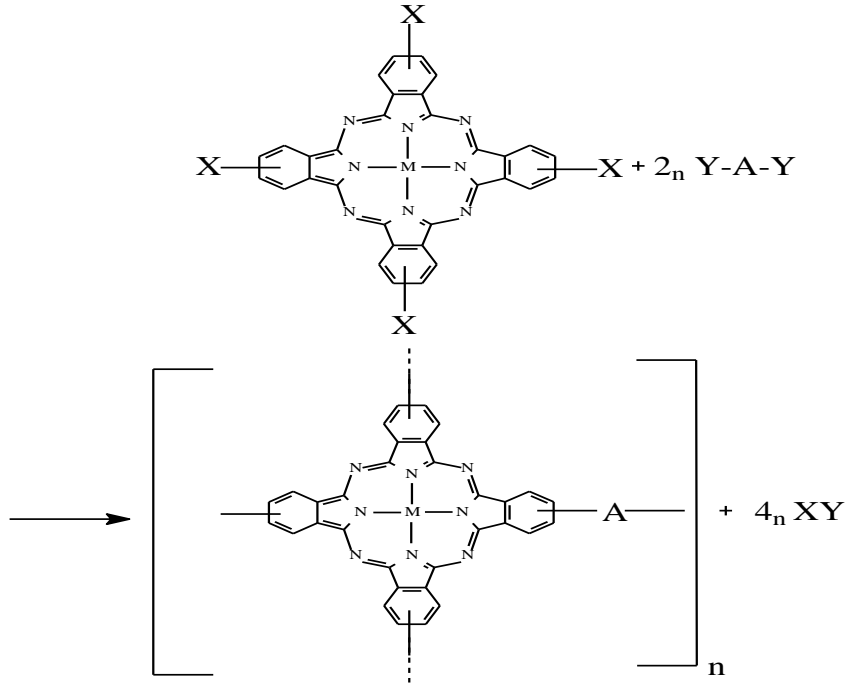
Bu tip polimerik ftalosiyanın oluşumu bir polimerik donör ligantla metal ftalosiyanın koordinatif olarak girişimi ile ya da yüklü bir polimer zincirinin yüklü bir ftalosiyanine elektrostatik olarak bağlanmasıyla gözlenir (Leznoff, 1996).



Şekil 27. D tipi polimerler

#### 1.2.7.4.5. E Tipi Polimerler

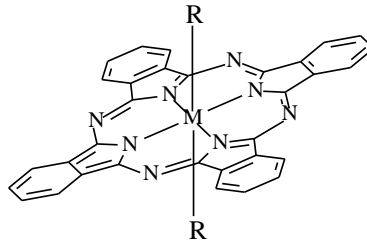
Bu en basit organizasyon, bir organik ya da inorganik polimer matrisi'ne içine fiziksel olarak Pc molekülünün alınmasıyla oluşur. Bu tip materyaller boyar madde, katalizör ve aktif elektrot yüzeyleri olarak ilginç maddelerdir. Bifonksiyonel gruplu aromatik tetrakarboksilik asit türevlerinin polisiklotertamerizasyonu sonucu polimerik ftalosiyaninler sentezlenmiştir (Leznoff, 1996).



Şekil 28. E tipi polimerler

#### 1.2.7.5. Eksenel Süstitüe Ftalosiyandinler

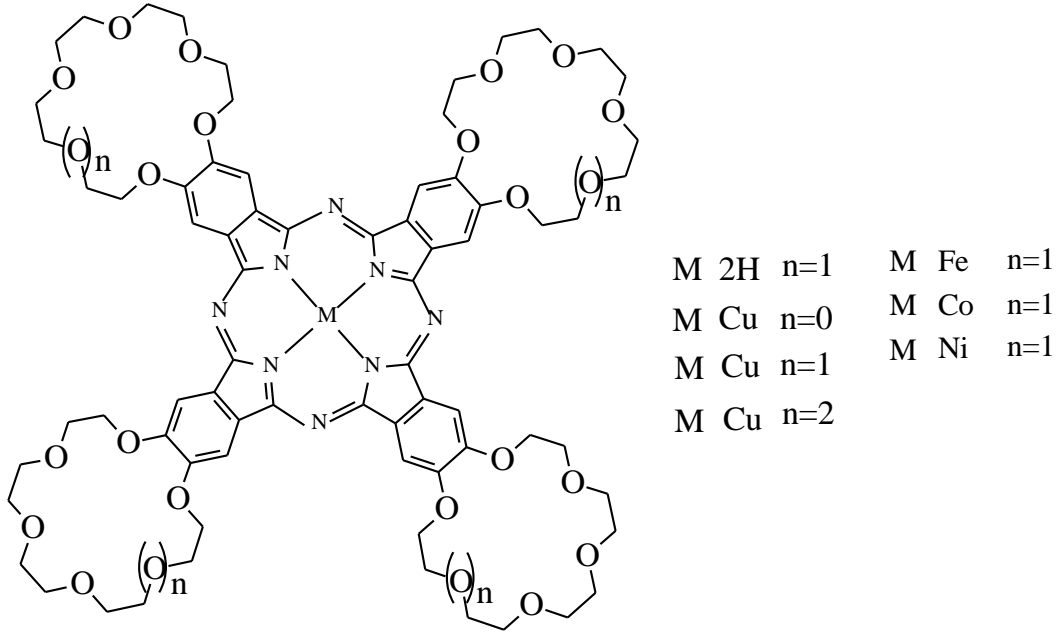
Bir metalli ftalosiyandinin merkez iyonuna aksenel ligantlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan aksenel süstitüsyon çözünürlüğü artırır ve yüz yüze moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa aksenel ligantlar kovalent bağlarla bağlanır. SiPc, GePc ve SnPc türevleri bu bileşiklere örnektir. Bundan başka, uygun ligantlar birçok merkez metal iyonuyla koordinasyon bağları oluşturur (Hanack, 1983). Böylece metalli ftalosiyandinlerin piridin ve kinolindeki çözünürlükleri artar.



Şekil 29. Eksenel liganlı ftalosiyandinler

### 1.2.7.6. Makro Halkalı Ftalosiyanimler

Sübstitüe grup olarak makrosiklik halka içeren ilk ftalosiyanimler, tetra (15-crown-5) sübstitüe ftalosiyanimlerdir. Bu bileşiklerden ilk olarak Cu ftalosiyanim türevi 1986 yılında Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışma ile bunlardan habersiz olarak Nolte ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada vardır. Daha sonra Bekaroğlu ve arkadaşları çalışmalarında 4',5'-m dibromobenzo(15-crown-5)'in kuru DMF içerisinde CuCN ile reaksiyonundan 4',5'-disiyanobenzo(15-crown-5) i ve bundan sonra hareketle metalsiz ftalosiyanim ile birlikte çeşitli metal ftalosiyanim türevlerini başarmışlardır (Ahsen, 1998).



Şekil 30. Crown eter halkası içeren sübstitüe ftalosiyanimler

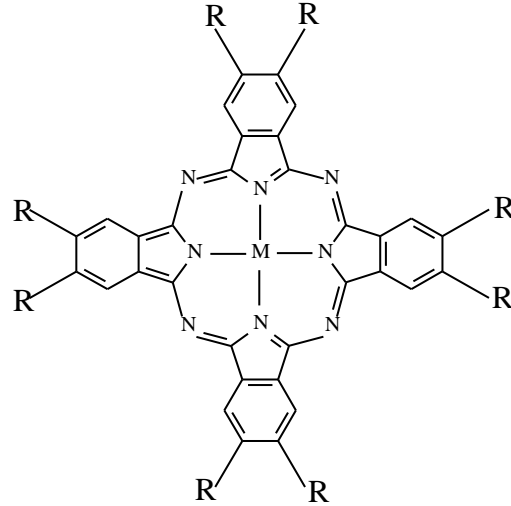
1990'lı yıllardan sonra özellikle Bekaroğlu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla 14-15 üyeli tetraaza makrosiklik içeren tetrasübstitüe ftalosiyanimlerin sentezi başarılmış ve elde edilen bileşiklerin içerdikleri makro siklik tetradent ligatların metal iyonları ile koordinasyonları ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir (Gürek, 1991; Gürek, 1994). Ağar ve arkadaşları da 11 -12 üyeli diaza, triaza, oksaditiyodiaza, oksatetatiyo makrosiklik gruplar içeren sübstitüe bakır ftalosiyanimlerin sentezi gerçekleştirmişlerdir (Ağar, 1995a, 1995b, 1996, 1999; Şaşmaz, 1998).

### 1.2.7.7. Asimetrik Ftalosiyeninler

Üzerinde farklı süstitüent gruplar bulunduran ftalosiyeninler, oligomer ve polimer sentezlerinde Langmuir-Blodget film yapımında kullanılırlar (Sastre, 1996). Asimetrik ftalosiyeninlerin pek çoğu sıvı kristal özellik gösterir. Asimetrik ftalosiyeninler iki veya daha fazla farklı ftalonitril türevlerinin kondenzasyonu ile izomer karışımları halinden elde edilmektedir, fakat bu izomerleri birbirinden ayırmak güçtür.

Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyeninler periferik pozisyonlardaki süstitüentlerin farklı olmasından dolayı bu şekilde adlandırılırlar. Bu tür asimetrik ftalosiyenin ve porfirazinler kendi kendine düzenlenme özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekmektedirler.

Asimetrik ftalosiyeninleri sentezlemek için başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar istatistiksel karışım yöntemi, polimer destekli sentez yöntemi ve subftalosiyenin yöntemidir.



Şekil 31. Asimetrik ftalosiyenin

Bu yöntemlerden en çok kullanılanı, istatistiksel karışım yöntemidir (Sastre, 1996). İki farklı süstitüent ftalonitrilin veya diiminoisoindolinin istatistiksel tepkimesine dayanmaktadır. Tabii bu şekilde elde edilen ftalosiyeninler bir izomerler karışımıdır (Sastre, 1996). İki başlangıç maddesinin birbirlerine göre oranları iyi kontrol edilerek istenilen asimetrik ftalosiyenin iyi verimle elde edilebilir. İstenilen asimetrik Pc standart kromatografi teknikleriyle reaksiyon karışımından ayrılabilir.



### 1.2.8. Ftalosiyanın Reaksiyonları

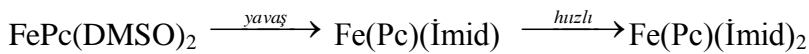
Ftalosiyanın reaksiyon kimyaları, sulu veya susuz ortamlardaki çözümleri ile ilgilidir. Metalik veya yarı metalik hazırlanmış olan ftalosiyanın oldukça düşük çözünürlükleri, kimyasal yönlerinin geliştirilmesi ve açıklanması için hiçte kolay değildir (Moser, 1983b).

#### 1.2.8.1. Ftalosiyanın Asit-Baz Reaksiyonları

Ftalosiyanın amfoterik özelliğe sahiptir. Örneğin, metallsiz ftalosiyanın içindeki iki tane imino protonlarını kaybederek anyon şeklini  $pc^{-2}$  alır. Mümkün olabilen protonlama siteleri içindeki bazik azot atomları ve onları destekleyen 4 tane köprü azot atomundan oluşur (Moser, 1983b). Buna rağmen metal içeren ftalosiyanın, metallsiz ftalosiyanın asitliği hakkında hiçbir etkisinin olup olmadığı bilinmeyen hacimli tetradentat ligandın basit tuzları şeklinde tanımlanabilir. İçteki azot atomlarının mümkün olan protonasyonu, tahminen elektrostatik itme veya sterik toplanmanın etkisiyle, tahmin edilen stereokimyasal değişmelere sahip olduğu, bilinen bazı porfirin türevlerinin protonasyonu da kısmen ilgilidir. Kondüktometrik ve spektrometrik teknikler kullanılarak, metallsiz ftalosiyanın bazı kuvvetli asit ve bazlarla reaksiyonları incelenmiştir. Kuvvetli bazların varlığında, metallsiz ftalosiyanın çözeltileri metalli ftalosiyanın spektrumuna benzer spektrumlar verdiği görülmüştür. Asit ilave edildiğinde ise ftalosiyanın çözeltilerin spektrumlarının normal hale döndüğü görülmüştür. Bu durum merkezdeki imino gruplarının geri dönüşümlü olarak protonasyonu ile ilgilidir. Klorosülfirik asit içinde metallsiz ftalosiyanın ve bakır ftalosiyanın çözeltilerinin elektriksel kondüktivite sonucu göstermiştir ki, her Pc molekülü dört klorosülfat iyonu ile tamamlanmıştır. İncelemelerde, bu asidik çözeltide sadece ftalosiyandeki 4 tane köprü azot atomu protonlanmıştır (Moser, 1983b).  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  M civarında yaygın organik çözücülerde çözünen ftalosiyanın, UV-VIS spektrumunda görünür bölgede yüksek molar absorbtivite katsayısı gösterirler ve bu konsantrasyonlarda ftalosiyanın reaksiyonu gözlemlenebilir. Genellikle şiddetli ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) bandı metal ftalosiyanın UV-VIS spektrumunda 600-700nm arasında gözlenirken, metallsiz ftalosiyanda yine bu bölgede yaklaşık olarak birbirine eşit olan iki band gözlenir. Metal içeren ve metal içermeyen ftalosiyanın bileşikleri bu özelliklerinden dolayı 600-700 nm bölgesinde spektrumlarına bakılarak kolaylıkla ayırt edilebilir. Fakat  $10^{-4}$ - $10^{-6}$ M konsantrasyonu civarında çözelti halinde ftalosiyanın dimerize olmaktadır (Moser, 1983b).

Metalsiz ftalosiyeninler ve sübstitüe olmamış metal ftalosiyeninler genellikle yaygın organik çözücülerde çözünmezler. Bununla birlikte, konsantre sülfürik asit gibi oldukça asidik ortamda çözünürler. Tahminen, piridinin bazik azot atomlarına benzer şekilde halkadaki 4 tane köprü azot atomlarının protonlanması şeklinde çözünmektedir. Bunun kanıtlarından biri; film haline getirilmiş ftalosiyenin konsantre HCl veya HBr içinde, gaz HCl veya HBr ile tepkimesinden Fe-ftalosiyenin köprü 4 azot atomunda sadece birisine, bir tane protonu bağladığı görülmüştür (FePc.HCl). Ftalosiyeninler çözelti içerisinde bu şekilde olabilmeleri için yüksek asidik çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek asidik ortamda, çeşitli Pc'lerin protonasyonunun derecesi için, 25°C de N<sub>2</sub> altında HSO<sub>3</sub>Cl çözeltisi içinde kondüktometrik ölçümleri yapılmış ve güvenilir değerler elde edilmiştir. SO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> iyonları, çözelti ortamlarında oldukça hareketlidir. Sonuçta, her bir metalsiz ftalosiyenin ve bakır ftalosiyenin molekülü için 4 tane SO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> iyonunun olduğu kondüktometrik ölçümlerle ispatlanmıştır. Bu durumda halkadaki 4 tane azot atomu protonlanmıştır. HSO<sub>3</sub>Cl'in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten daha asidik olduğu unutulmamalıdır (Moser, 1983b).

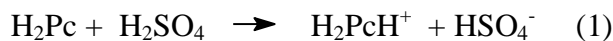
FePc aksial pozisyonundaki DMSO moleküllerinin imidazol ve N-sübstitüe imidazol ile yer değiştirdiği görülmüştür. Kare düzlemsel FePc'nin, DMSO içinde muhtemelen FePc(DMSO)<sub>2</sub> şeklinde çözüldüğü düşünülmektedir. İki tane çözücü molekülünün merkez atomuna bağlandığı ve aşağıdaki şekilde imid ile yer değiştirdiği düşünülmektedir (Moser, 1983b).



### 1.2.8.2. Sülfürik Asit İçinde Ftalosiyeninlerin Davranışı

Cu<sup>2+</sup> (CuPcCl<sub>15</sub>), Al<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup> ve V<sup>4+</sup> içeren metalik ftalosiyeninlerin, sülfürik asitin çeşitli konsantrasyonlarıyla nasıl etkileştiği incelenmiştir. Merkez atomuyla bağların kararlılığı ve HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, çözücünün çözme kapasitesinden bağımsızdır. Seyreltilmiş sülfürik asitteki serbest su molekülleri, metal atomlarıyla olan bağları zayıflattığı bilinmektedir (Moser, 1983b).

H<sub>2</sub>Pc'nin 17M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içindeki çözünürlüğü, 25°C' de tayin edilmiş ve aşağıdaki reaksiyon için denge sabiti tespit edilebilmiştir (Moser, 1983b).

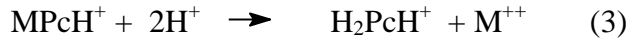


Kantitatif çalışmalar ise, 14-17 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde metal ftalosiyanınların hidroliziyle yapılmıştır.

15-17 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde metal ftalosiyanınların çözünürlüğünün denge sabiti aşağıdaki eşitliğe göre tespit edilmiştir.



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde metalik ftalosiyanının çözünmesi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir.



MgPc ve PbPc'nin sülfürik asit içindeki çözünürlük tayinleri, 17M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde yapılmıştır.

15-17 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde CuPc, CuPcCl<sub>15</sub>, ZnPc, ZnPcCl, CoPcCl ve AlPcCl(HSO<sub>4</sub>) ün çözünürlükleri ve denge sabitleri eşitlik (3)'e göre tayin edilmiştir.

Rh(III), Os(IV), Ga, Al, Ni, Co gibi VO, Zn, Pt, Pd ve Cu içeren ftalosiyanınların de çözünme kinetikleri çalışılarak, metal porfirinlere benzer olduğu tespit edilmiştir.

Ftalosiyanınlar, oleum ve klorosülfonik asit içinde, sülfürik asitten daha iyi çözülmüşlerdir. Oleum ve klorosülfonik asitte çözünürlüklerinin denge sabitleri de hesaplanmıştır (Braun, 1907).

Sülfürik asit içinde polimerik H<sub>2</sub>Pc, CuPc ve CoPc'nin kararlılığı ve çözünmesinin çalışması sonucunda polimerik metal ftalosiyanınların, monomerik ftalosiyanınlardan 2 ile 4 kat daha fazla zaman süresince H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde daha kararlı olduğu görülmüştür (Moser, 1983b).

Oc, V, Sn, Al, Ir, Rh, Ru, Ga içeren ftalosiyanınların hidrojen sülfatları ve Zn, Cu, Co, Pt, Pd ve Ni içeren ftalosiyanınlar için protonasyon dengesi, spektroskopik yöntemlerle sadece mono protonlanmış türleri olduğu şeklinde tayin edilmiştir.

% 43-96 lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 4,4',4'',4'''-tetrakarboksilik CuPc ve CuPc çözeltilerinin UV-VIS spektrumlarında her iki bileşik içinde birkaç tane protonasyon dengesi görülmektedir (Moser, 1983b).

### 1.2.9. Ftalosiyanınların Kullanım Alanları

Ftalosiyanınlar ilk eldelerinden beri bilim ve teknolojinin içerisinde olmuştur. Özellikle başlangıç maddelerinin bol ve ucuz olması ftalosiyanın bileşiklerinin hazırlanması için büyük bir kolaylık sağlamıştır. Ayrıca bu bileşikler bir çok teorik çalışma

için idealdir. Kimya bilim ve teknolojisinde yaygın olarak kullanılması, ticari kuruluşlar tarafından oldukça fazla ilgi görmesine sebep olmaktadır.

İlk ftalosiyanimler ticari olarak, 1935’de I.G.Farbenindustrie, Ludwigshaferi’de bakırfталosiyanimin üretimiyle başladı. Du Pont Company’de 1935’li yıllarda bu boyar maddenin üretimine başladı (Moser, 1983b). Fталosiyanimlerin endüstriyel özelliği ilk başlarda ICI çalışanları tarafından hemen fark edilmişti. Hatta 1935’te ticari ismi Monastral Fast Blue olan Bakır ftalosiyanimin üretimine başlamaları da bunu göstermektedir.

ICI yetkilileri ve İngiliz bilim adamları bu buluşu İngiliz Kimyasımın bir zaferi olarak görmüşlerdir. Bu önemli durumu açıklayan ve anlatan “ *The Discovery of a Pigment: The Story of Monastral Blue (1940)*” adlı eğlenceli bir bilimsel film bile yapmışlardır (McKeown, 1998).

Bakır ftalosiyanimin parlaklığının çok iyi olması,  $\alpha$ -tipi küçük partiküllü ftalosiyanimlerin, sülfürik asitte sülfolandırılmaları üretiminin geliştirilmesine sebep olmuştur. Suda çözünen ftalosiyanimler, temel olarak sülfolandırılmış ftalosiyanimleri ele almıştır. Daha sonraki yıllarda ise hızlı bir şekilde tekstil boyası olarak kullanılan reaktif boyaların gelişmesine neden olmuştur (McKeown, 1998).

1985 yılındaki ABD’deki veriler ftalosiyanim pigment ve boyalarının üretimini yıllık 6.400 ton ve on iki farklı ürün çeşidinin olduğunu göstermektedir. 1987 yılında ise yıllık üretim 47.000 ton’dur. Bugün endüstride sadece mavi ve yeşil renklendirici talebini karşılamak için dünya çapında binlerce ton ftalosiyanim üretilmektedir (80.000 ton/yıl) (Whörle, 2001). Aşağıda ftalosiyanimlerin yaygın olarak kullanıldıkları yerler görülmektedir.

- 1- Reversible gaz sensör özelliklerinden dolayı (kimyasal sensör) aygıt yapımında,
- 2- Elektronik cihazların imalatında,
- 3- Fталosiyanimlerin zengin  $\pi$  elektron sistemlerinden dolayı, kanser terapisi ve diğer uygulamalarda fotodinamik belirteç olarak (ZnPc, AlOHPc, R= -SO<sub>3</sub>H),
- 4- Optiksel olarak okuyucu/yazıcı diskler gibi uygulamalarda ve bilgileri depolama sistemlerinde (Bilgisayar Cd’lerinin yapımında),
- 5- Sülfür ayrılmasında katalizör olarak (Petrol Rafinerisinde)(CoPc R= -SO<sub>3</sub>H),
- 6- Elektrik akımı veren cihazlar için elektrokatalizör olarak,
- 7- Enerji jeneratörleri ve pil hücrelerinin yapımında,
- 8- Lazer boyaları ve yarı iletken malzeme olarak,

9- Fotokopi makinelerinde (TiOPc),

10- Renkli sıvı kristal yapımında,

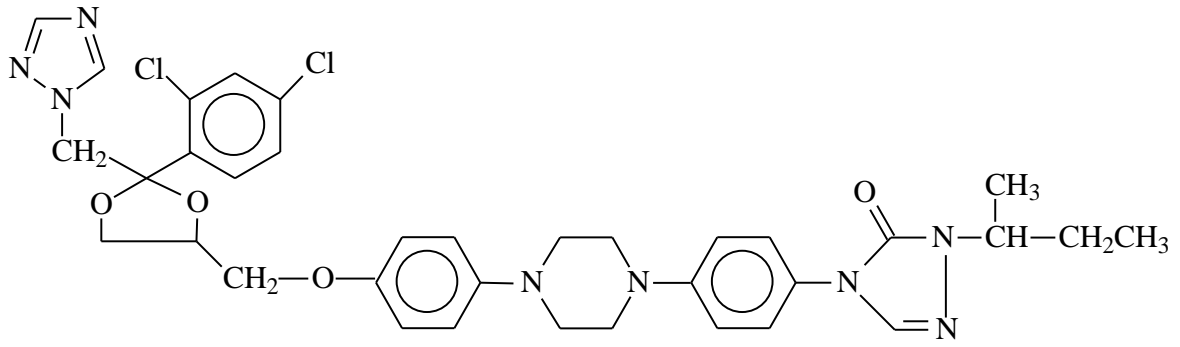
11- Polimerik davranışları ile petrokimya endüstrisinde ve pek çok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

Yukarıdaki açıklanan özellikler ve kullanım alanlarından dolayı ftalosiyanın hızla gelişen bir gelişim gösterdiği görülmektedir (Leznoff, 1996).

### **1.3. Triazol Bileşikleri**

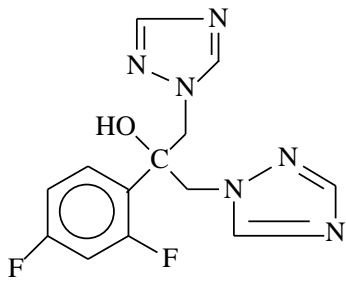
Enfeksiyonların tedavisinde etkili bir şekilde kullanılacak ve aynı zamanda yan etkileri de olabildiğince düşük olan yeni bileşiklerin sentezi bugün için organik kimyanın en önemli çalışma alanlarından birini oluşturmaktadır. Bazı durumlarda özellikle karaciğer ve böbrek fonksiyonları problemlili olan hastalarda antibiyotiklerin uzun süre kullanımları daha ileri sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Buna ilaveten, ilacın etkinliği-farmakoeconomik açıdan bakıldığında, yan etkileri düşük, güvenilirliği yüksek ve fiyatı makul seviyelerde olan ilaçların varlığı tercih konusu olmakta ve bu durum da araştırmacıları bu özelliklere sahip bileşiklerin sentezine yönlendirmektedir (Farghaly, 2000).

Heterosiklik sistemler birçok biyoaktif bileşiğin yapısını oluşturan temel bileşenlerdir. Bunlar arasında azot içeren heterosiklik sistemler değişik uygulama alanlarının varlığından dolayı bilim adamlarının ilgisini çekmektedir. Bu tür bileşiklerin kullanım alanları arasında patlayıcılar, yağlayıcılar, pestisitler ve özellikle kemoterapi sayılabilir (Chavez, 2009). Medisinal kimya açısından bakıldığında, antimikrobiyal bileşikler içinde azoller, güvenilirliklerinin ve terapötik etkilerinin yüksek oluşundan dolayı en çok kullanılan bileşik sınıfını oluşturmaktadır. Bunlar arasında Conazol'ler, örneğin Itrakonazol (1), Flukonazol (2) ve Ketokonazol (3) azol sınıfı ilaçların önemli bir grubudur (Yu, 2007; Gupta, 2007; Schiller, 2007; Ashok, 2007). Conazollerin diğer uygulama alanlarından biri de bitki koruma üzerinedir.



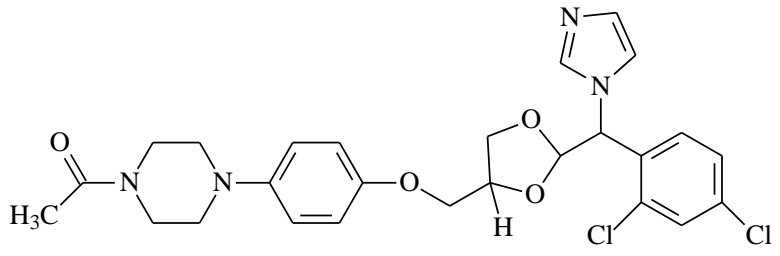
Itrakonazol

1



Flukonazol

2

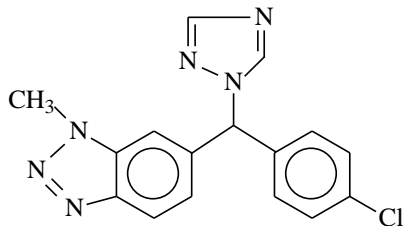


Ketokonazol

3

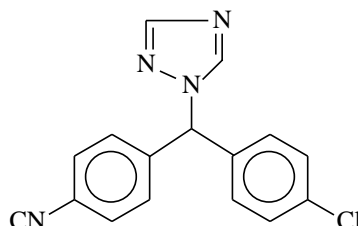
Şekil 32. Antimikrobiyal Bileşikler

1,2,4-Triazol halkası içeren bileşikler olan Vorozol (4), Letrozol (5) ve Anastrozol (6) bugün için kanser tedavisinde kullanılan etkili bileşiklerdir (Demirbas, 2004a; Cottineau, 2002).



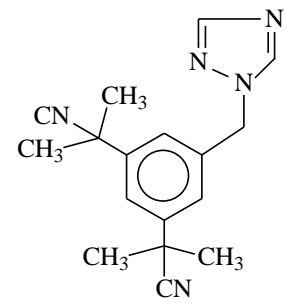
Vorozol

4



Letrozol

5

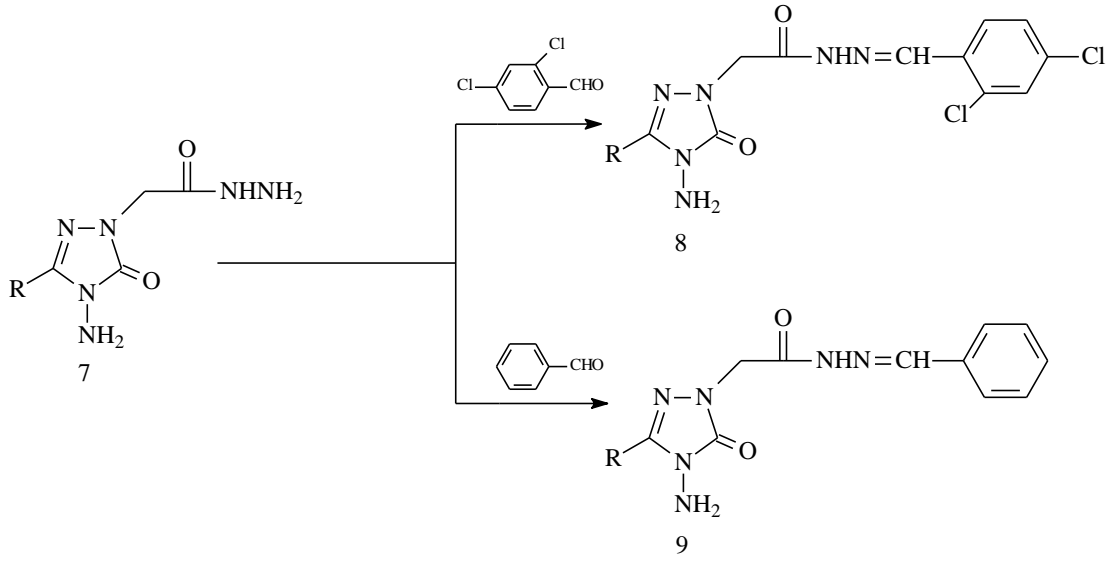


Anastrozol

6

Şekil 33. Kanser Tedavisinde Kullanılan Etkili Bileşikler

Günümüzde en çok ölümlle sonuçlanan hastalıklardan biri olan kanserin tedavisi için her ne kadar değişik yöntemler geliştirilmiş ve bu bağlamda değişik strüktürlere sahip bileşikler terapötik amaçlarla kullanılmakta ise de kanser en çok ölümlle sonuçlanan hastalıklardan biri olmaya devam etmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmaların birinde 1,2,4-triazol-5-on halkası içeren arilidenhidrazidler (8, 9) meme kanserine karşı etkili bileşikler olarak sentez edilmiştir (Şekil 34) (Demirbas, 2004b).



Şekil 34. Arilidenhidrazidlerin eldesi

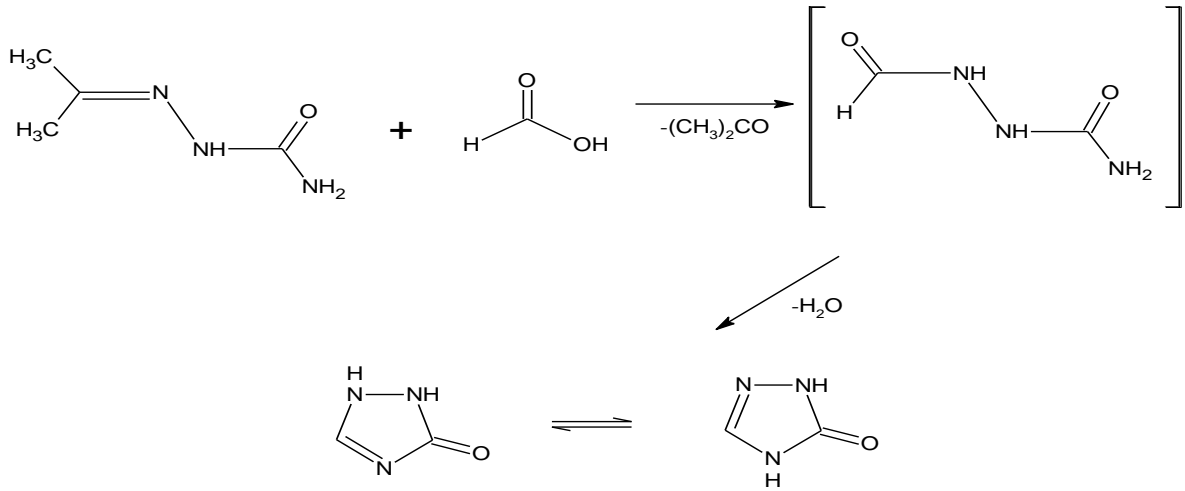
Son 50 yıldır 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin biyolojik ve farmakolojik özelliklerinden dolayı sentez çalışmaları ve karakterizasyonu oldukça yaygın olup, birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle bu bileşiklerin antimantar (Na Young, 2003; Birenda, 1984; Upanhayaya, 2004; Menozzi, 2001), kanser tedavisi (Smith, 2001), antitümör (Demirbas, 2002; Al-Soud, 2004), antitüberküloz ve antibakterial (Ram, 1988; Malbec, 1984) gibi potansiyel biyolojik özellikleri tespit edilmiş olup bu alanda çalışmalar sürmektedir.

Triazololler, bitkilerdeki çevresel ve kimyasal streslere karşı gösterilen toleransı artırma yeteneklerinden dolayı “bitkinin çok yönlü koruyucuları” olarak isimlendirilirler. Triazol türevi maddeler fungusit ve büyüme düzenleyici özelliklerinin yanı sıra bitkileri kuraklık, düşük ve yüksek sıcaklık, hava kirlenmeleri gibi çeşitli çevresel streslere karşı korumaktadır (Fletcher, 1985; Fletcher, 1988).

Triazol türevi bileşikler kloroplastlar üzerinde de etkilidir. Kloroplastların boyutlarının büyümesine ve klorofil sentezinin artmasına neden olurlar. Yapraklarda

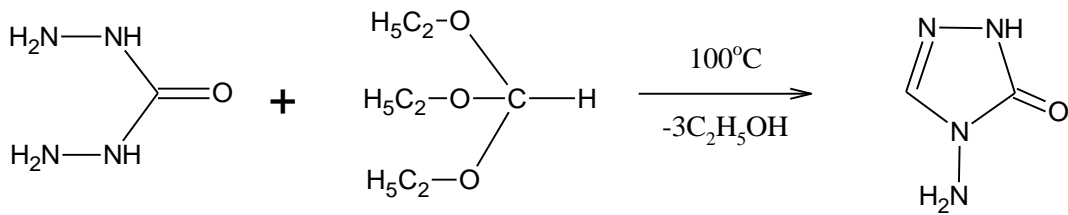
mezofil tabakasının kalınlaşmasına, iletim demetlerinin sayısının ve çapının artmasına da yol açtıkları bildirilmektedir. Paclobutrazol bitkilerde gövde uzamasını da azaltmasına rağmen gövdelerin daha gür ve sağlıklı olarak gelişmesini sağladığı bilinmektedir (Fletcher, 1990). Bu özelliğinden süs bitkisi yetiştiriciliğinde yararlanılmaktadır. Tek yıllık bitkilerin boylarının hızlı büyüüp çirkin görünmelerini önlemek ya da çok yıllık süs bitkilerinin vejetatif büyümelerini ve budama sıklığını azaltmak için kullanılmaktadır (David, 1992).

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği ilk kez aseton semikarbazonun susuz formik asit ile reaksiyonunda formil semikarbazid oluşumu üzerinden elde edilmiştir (Şekil 35) (Widmann, 1898).



Şekil 35. 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin eldesi

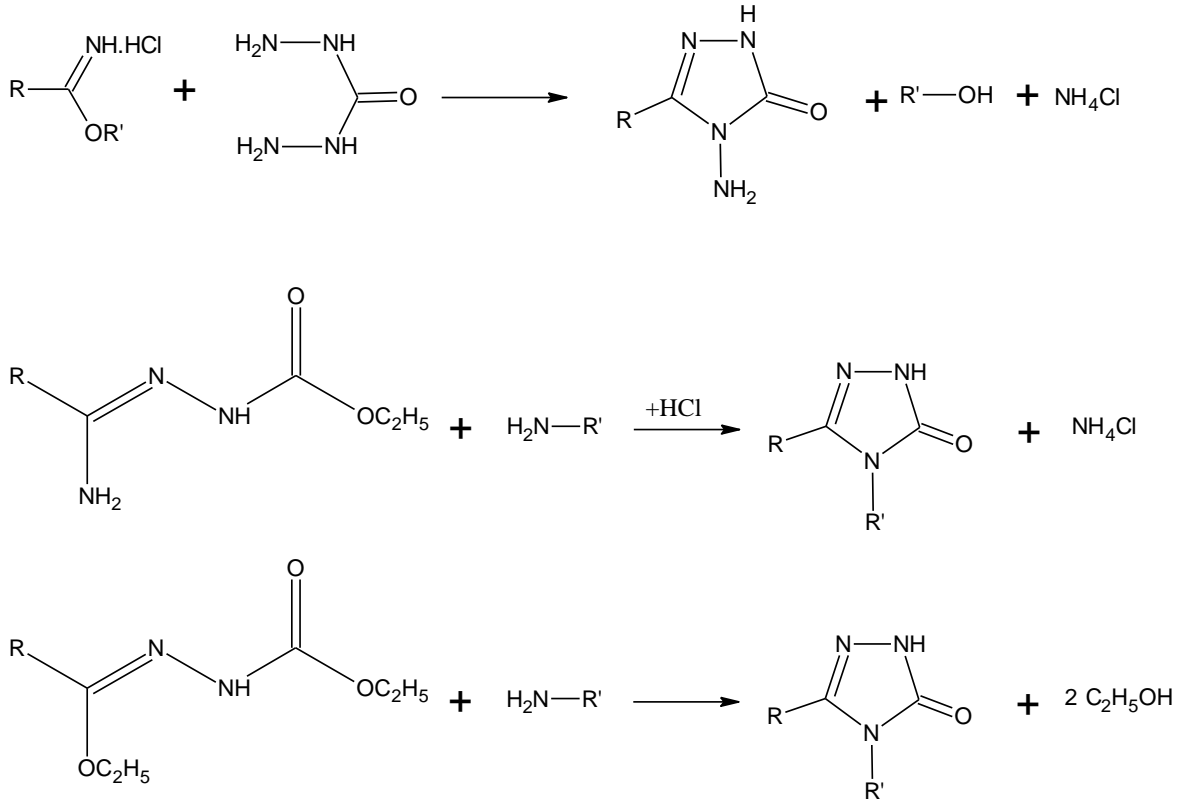
Daha sonraları karbohidrazidin etil ortoformat ile reaksiyonu sonucu yine triazol halkası içeren 4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir (Şekil 36) (Stolle, 1907).



Şekil 36. 4-Amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin elde reaksiyonu

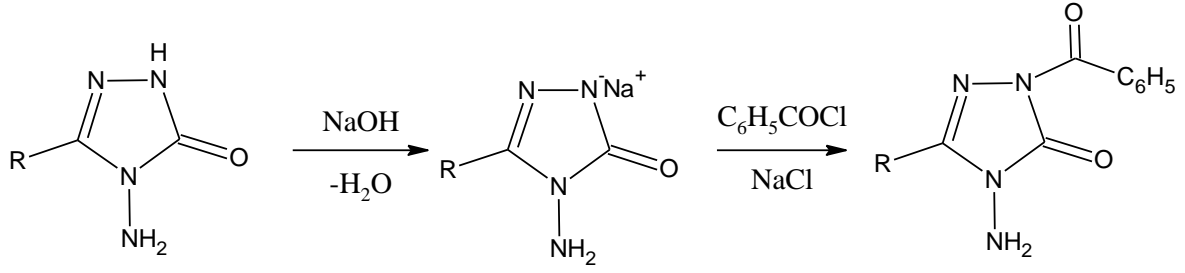


1,2,4-Triazol-5-on halkasının 3 pozisyonuna bağlı süstitüe grup içeren bileşikler sentezlemek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan birincisinde alkil (aril) imidat hidroklorürler karbohidrazid ile reaksiyona sokulmuş (Milcent, 1979), ikincisinde amid etoksikarbonil hidrazonlar amino grubu içeren bileşikler ile reaksiyona sokulmuş (İkizler, 1986) ve üçüncüsünde ise ester etoksikarbonil hidrazonlar yine amino grubu içeren bileşikler ile reaksiyona sokulmuş ve triazol bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 37) (İkizler, 1979).



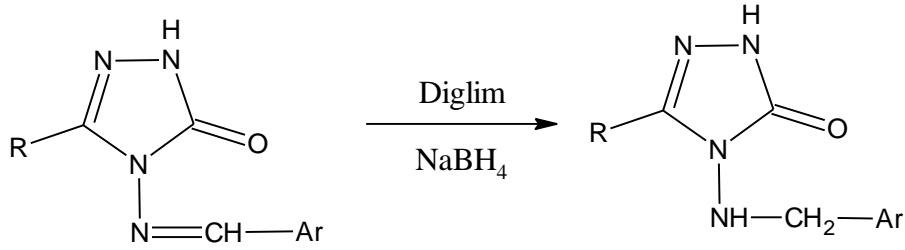
Şekil 37. 1,2,4-Triazol-5-on halkasının 3 pozisyonuna bağlı süstitüe grup içeren bileşiklerin sentezi

1,2,4-Triazol bileşiklerinin karbonil analoglarından olan 1,2,4-triazol-5-on halka sistemi üzerinde de pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan birisinde N-1 pozisyonunda kısmen asidik protonun bir bazla koparılması üzerinden Schotten-Bauman tipi bir reaksiyonla benzoil türevleri elde edilmiştir (Şekil 38) (Ugurluoglu, 2001).



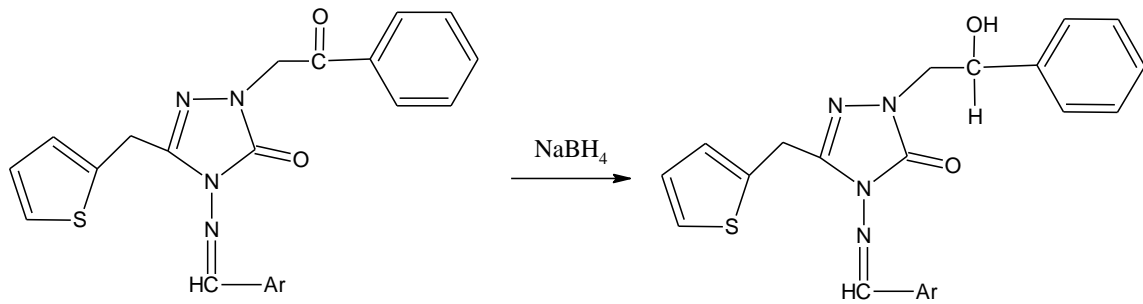
Şekil 38. Schotten-Bauman tipi bir reaksiyonla benzoil türevleri eldesi

3-Alkil-4-arilidenamino-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin indirgenme reaksiyonlarını içeren bir çalışmada ariliden amino fonksiyonu NaBH<sub>4</sub> kullanılarak aril amino fonksiyonuna dönüştürülmüştür. Reaksiyonda 5 pozisyonundaki karbonilin indirgenmeden etkilenmediği gözlenmiştir (Şekil 39) (Kahveci, 1998)



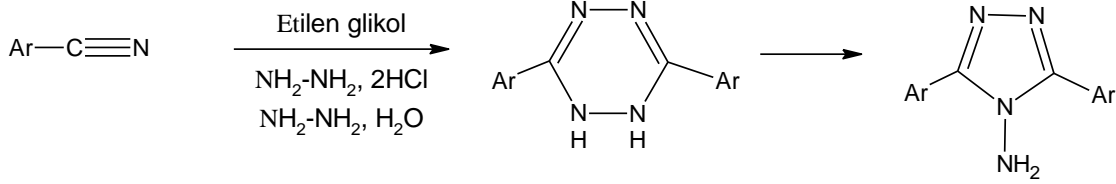
Şekil 39. Türevli 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise tamamı tiyofen içeren bir seri 3,5-disubstitue 4-arilidenamino-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri NaBH<sub>4</sub> kullanılarak farklı sıcaklık şartlarında indirgenme reaksiyonları incelenmiş ve reaksiyon sonucu 0°C ve oda sıcaklığında iki farklı indirgenme mekanizması ortaya konmuştur (Şekil 40) (Ünver, 2006).



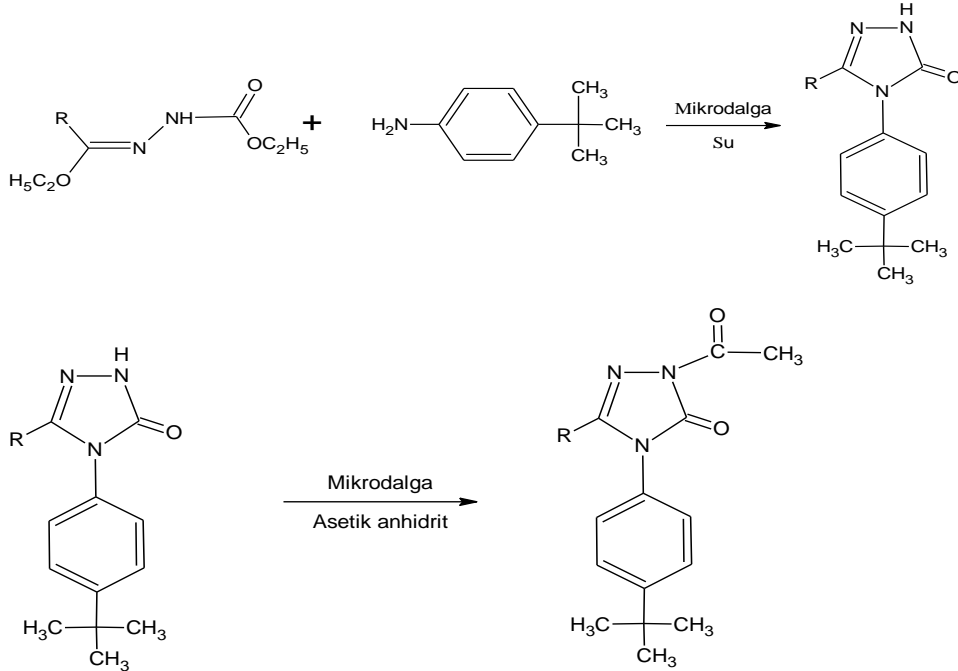
Şekil 40. Türevli 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları

1,2,4-triazol türevi bileşiklerin mikrodalga destekli sentez çalışmaları yakın zamanda yapılmış olup polar bir çözücü olan 1,2-etilenglikol içerisinde aromatik nitril bileşiklerinden 3,5-disüstitüe 4-amino-1,2,4-triazol bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 41) (Bentiss, 2000).



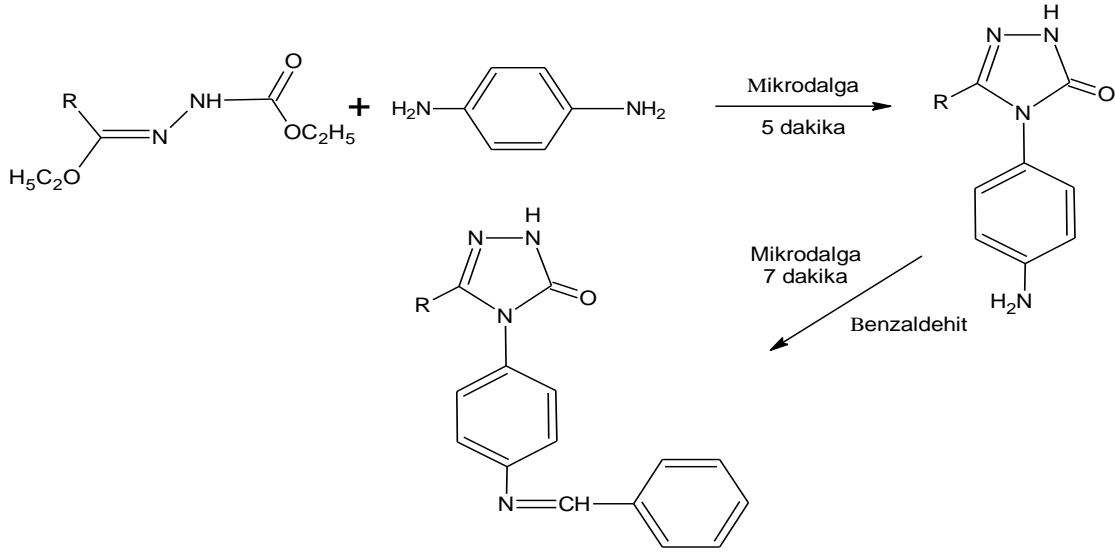
Şekil 41. 3,5-Disüstitüe 4-amino-1,2,4-triazol bileşikleri elde edilme reaksiyonları

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise 1,2,4-triazol-5-on türevi bileşikler mikrodalga ışımaya altında su içerisinde sentezlenmiştir. Bu amaçla çeşitli hidrazon türevleri p-tert-butil anilin ile su içerisinde mikrodalga ışımaya maruz tutulmuş ve karşılık gelen 3-alkil(aril)-4-(p-tert-butilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşikler asetik anhidrit ile yine mikrodalga ışımaya maruz tutulmuş ve triazol halkasının 1 nolu azotundan asetillendirme yapılmıştır (Şekil 42) (Menteşe, 2008).



Şekil 42. Triazol bileşiği eldesi ve asetillendirilmesi

Literatüre geçen bir diğer çalışmada ise yine mikrodalga ışımı kullanılarak shiff bazı içeren 1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 43) (Kahveci, 2008).

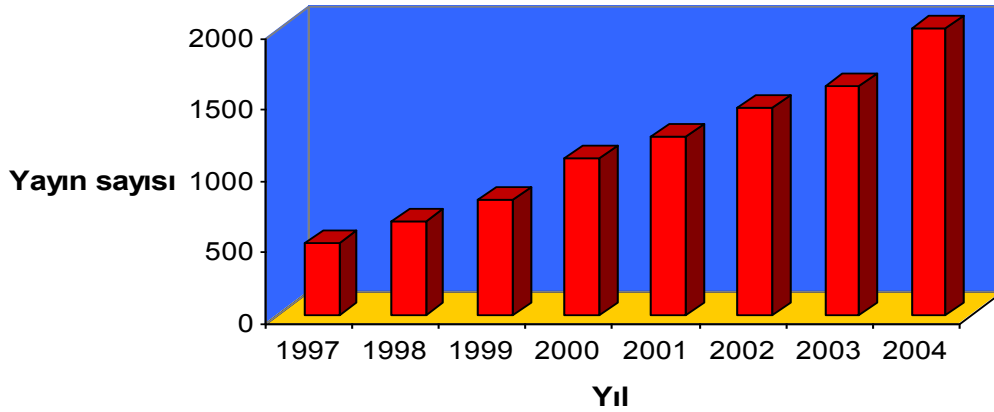


Şekil 43. Shiff bazı içeren 1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilme reaksiyonu

#### 1.4. Mikro Dalga Teknolojisi

1946 yılında radarla ilgili bir araştırma projesinde Dr.Percy Spencer magnetron denilen vakum tüpü üzerinde çalışırken mikrodalgayı keşfeder. Mikrodalga teknolojisinin organik kimyada kullanılması 1980'li yıllardan sonra mümkün olmuştur. Mikrodalga teknolojisinin bu yavaş gelişimi mikrodalga dielektrik ısıtma esasının anlaşılma güçlüğü, güvenlik yönü ve üretimine ilişkin kontrol eksikliğine bağlanmıştır. Her şeye rağmen 1990'ların ortasından buyana bu yöntem kullanılarak yapılan bilimsel yayınların sayısında önemli derecede artış görülmüştür (Tablo 1).

Tablo 1. 1997-2004 yılları arasında mikrodalga yöntemi ile yapılan kimyasal sentezlere ilişkin yayın sayısındaki artış.



Laboratuvarda enerji gereken kimyasal reaksiyonlar için alevli ve elektrikli ısıtıcılar kullanılır. Bu şartlarda birçok reaksiyon laboratuvar ve endüstriyel uygulamalarda saatler hatta günlerce sürebilir. Fakat ısıtma için mikrodalgalar kullanıldığında kimyasal reaksiyonlar çok kısa sürede tamamlanmaktadır.

Yakın zamanda mikrodalga ısıtma yöntemi Laboratuvardan çıkarak endüstriyel uygulamalar ile gündemde olacaktır. Bu ise daha kısa sürede, yüksek verimle ve daha ucuz üretim anlamına gelmektedir.

#### 1.4.1. Mikrodalga Yöntemi İle Organik Sentezler

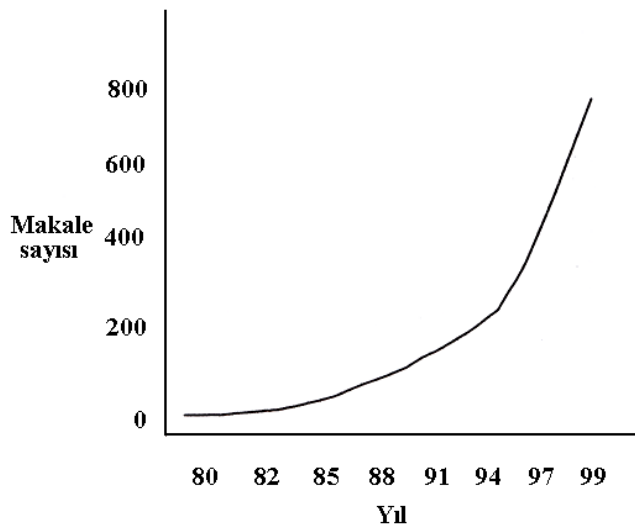
Elektromanyetik spektrumda mikrodalga radyasyon bölgesi infrared ve radyo dalgaları arasında bulunur. Mikrodalgalar  $1 \text{ mm}^{-1}$  m dalga boyunda (0,3 ve 300 GHz) haberleşme ve radar sistemleridir. Bu bölgedeki pek çok frekanslarda mikrodalga işlemi gerçekleşir. Genellikle karışıklıktan kaçınmak için ısıtma amaçlı kullanılan endüstriyel ve ev tipi mikrodalga cihazlarının dalga boyu 12,2 cm'ye ayarlanır ( 2,450 GHz).

Mikrodalgaların ısı gereçlerinde kullanılabildiği uzun süredir bilinmektedir. Aslında besinlerin ısıtılması için mikrodalga fırınların gelişimi 50 yıl öncesine dayanır. 1970'li yıllarda mikrodalga üretiminin yapımı geliştirilmekle birlikte basitleştirildi. Bunun sonucunda domestik mikrodalga fırınlarının çok miktarda üretilmesi ile birlikte fiyatları da

büyük ölçüde düşmüştür. Bundan başka ısıtma karakteri açısından çok önemli olan fırın hücrelerinin (iç hacminin) dizaynı 1980'li yılların sonuna kadar geliştirilememiştir.

Mikrodalga teknolojisinin organik kimyada kullanılması 1980'li yıllardan sonra mümkün olmuştur. Mikrodalga teknolojisinin bu yavaş gelişimi mikrodalga dielektrik ısıtma esasının anlaşma güçlüğü, güvenlik yönü ve üretimine ilişkin kontrol eksikliğine bağlanmıştır.

Her şeye rağmen 1990'ların ortasından buyana bu yöntem kullanılarak yapılan bilimsel yayınların sayısında önemli derecede artış görülmüştür (Şekil 44) .



Şekil 44. 1980-1999 yılları arasında mikrodalga yöntemi ile yapılan organik sentezlere ilişkin yayın sayısındaki artış

Bu artışın ana sebepleri:

1. Organik kimyada mikrodalga gereçlerinin ekonomik elverişliliği,
2. Güvenilirliği artıran çözücüsüz tekniğinin gelişimi,
3. Daha kısa reaksiyon zamanına karşı olan artan bir ilginin varlığıdır.

Genellikle çoğu organik reaksiyonlar yağ banyosu, kum banyosu ve ceketli geleneksel ısı transfer cihazları kullanılarak yapılmaktadır. Ancak bu ısıtma teknikleri oldukça yavaş ısıtma sağlar. Bundan başka bölgesel aşırı ısınmadan dolayı oluşacak ürünün, reaktifin ve reaktantların bozulmasına neden olabilir. Bunun aksine mikrodalga dielektrik ısıtmada, mikrodalga enerjisi kimyasal reaktöre doğrudan ulaşır. Yani

mikrodalga enerjisi reaksiyon kabının duvarlarından geçerek hem reaksiyon kabını ısıtır hem de reaktant ve çözücüyü ısıtır.

Eğer cihaz uygun bir şekilde dizayn edilmişse sıcaklık artışı numune üzerinden düzgün bir şekilde geçer. Bu nedenle daha az bozunma ürünü söz konusudur. Basınçlı sistem varlığında sıcaklığın hızlı bir şekilde geleneksel yöntemle kullanılan çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklığa ulaşılması mümkündür.

#### 1.4.2. Mikrodalgada Kullanılan Organik Çözücüler

Mikrodalga cihazlarının pek çoğunda frekans 2,45 GHz ayarlı olduğu için dielektrik sabiti sadece sıcaklıkla değişebilir. Bir çözücü ısıtıldığında dielektrik sabiti sıcaklığın artmasıyla azalır. Mikrodalga yardımıyla yapılan sentezlerde iyi bir ısıtma sağlamak için homojen bir karışım tercih edilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar organik sentezde iyonik çözücülerin apolar çözücülere bir alternatif olarak kullanılması hem çevre kirliliği hem de yeniden kullanılabilirliği bakımından avantajlı olduğunu göstermiştir. Mikrodalga destekli organik sentezlerde mükemmel dielektrik özellikleri olan iyonik çözücüler kullanıldığı zaman iyonik sıvılar mikrodalgayı çok etkili bir şekilde absorbe eder. Bu nedenle mikrodalga ısıtmada iyonik çözücüler çok elverişlidir. Mikrodalgada kullanılan bazı çözücülerin dielektrik sabiti aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Çözücü ve dielektrik sabitleri

Çözücü	Dielektrik Sabiti (Oda Sıcaklığı, ° C)
Hekzan	1,9
Benzen	2,3
Karbon Tetra Klorür	1,9
Kloroform	2,3
Asetik Asit	2,2
Etil Asetat	6,2
Tetra Hidro Furan	7,6
Metilen Klorür	9,1
Aseton	20,6
Etanol	24,6
Asetonitril	36

Dimetil Formamit	38,7
Dimetil Sülfoksit	47
Formik Asit	58
Su	80,4

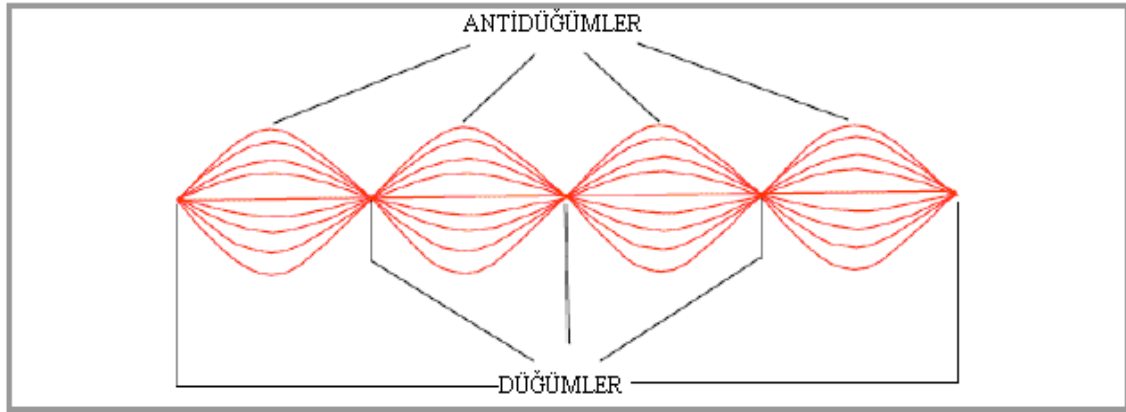
### 1.4.3. Kimyasal Sentez’de Kullanılan Mikrodalga Cihazları

Mikrodalga kullanımıyla gerçekleştirilen kimyasal sentezlerde pek çok öncü deneyler evlerde kullanılan mikrodalga fırınlarda gerçekleştirildi. Bununla birlikte, mikrodalga cihaz teknolojisindeki gelişmeler ve organik reaksiyonlar için tasarlanmış cihazların kullanımıyla araştırmalar kolaylaşmıştır. Kimyasal sentezde kullanılan mikrodalga cihazları iki kategoridedir.

1. Tek-mod mikrodalga cihazı
2. Çoklu-mod mikrodalga cihazı

#### 1.4.3.1. Tek-Mod Mikrodalga Cihazı

Tek-mod mikrodalga cihazının en önemli özelliği içerisinde bir sabit duran dalga deseninin oluşmasıdır. Sabit duran dalga deseni aynı genişliğe sahip farklı yönlere titreşen alanın engellenmesiyle gerçekleştirilir.

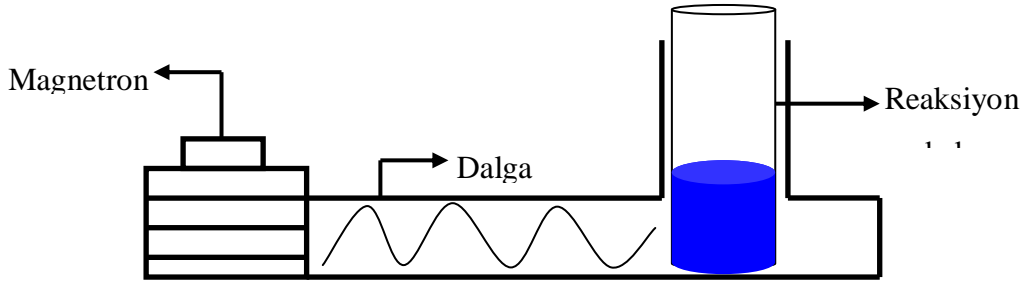


Şekil 45. Sabit duran dalga deseni

Bu dalga deseni mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu düğümler ve mikrodalga enerjinin en büyük olduğu antidüğümlerin bir düzeninden oluşur.



Mikrodalga enerji antidüğümlerde en büyük olduğundan mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılacak maddenin (çözücü karışımı, reaktifler) magnetron'dan uzaklığı iyi ayarlanmalı ve madde anti düğümlerle etkileşecek şekilde cihaz dizayn edilmelidir.



Şekil 46. Bir tek-mod mikrodalga sistemi

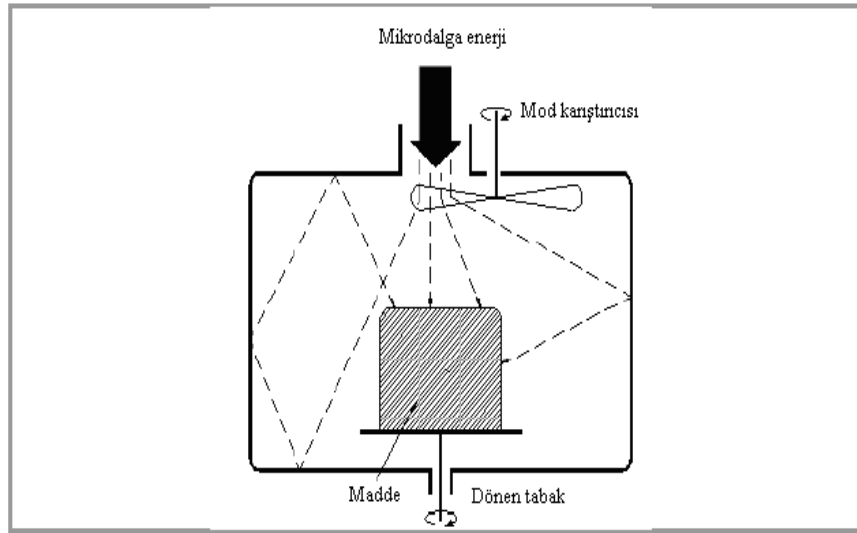


Şekil 47. Atmosferik şartlar ve kapalı basınç şartlarına göre sentez amaçlı üretilen bir tek-mod mikrodalga cihazı

Tek-mod Mikrodalga cihazlarının belirli avantajları vardır. Bunlar bir tek-mod mikrodalga cihazı homojen enerji dağılımı sağlar. Yüksek güç yoğunluğu sağlayarak hızlı ısıtmaya sebep olur. Küçük miktarlarla çalışma olanağı sağlar. Parametrelerin kontrolü ve tekrarlanabilirlik sebebiyle kimyasal sentez uygulamaları için kolaylık sağlar. Avantajlarının yanı sıra tek-mod mikrodalga cihazlarının dezavantajları da bulunmaktadır. Madde miktarı için hassastır. Küçük miktarlarla sınırlıdır. Bir defada sadece bir reaksiyon kabı ışınlarla maruz bırakılabilir.

#### 1.4.3.2. Çoklu-Mod Mikrodalga Cihazı

Alan dağılımının düzensiz olduğu mikrodalga sistemleri çoklu-mod mikrodalga cihazı olarak adlandırılır. Bir çoklu-mod mikrodalga cihazında amaç mümkün olduğu kadar ışın kaosu üretmektir. Oluşan bu kaos ne kadar büyük olursa mikrodalga ışın dağılımı o kadar yüksek olur ve cihaz içinde ısıtma etkisine maruz kalan bölge sayısı o derece artar. Şekil 48’de bir çoklu-mod mikrodalga sistemi görülmektedir.



Şekil 48. Bir çoklu-mod mikrodalga sistemi

Tek-mod mikrodalga cihazlarının aksine çoklu-mod mikrodalga cihazları ile aynı anda birden fazla reaksiyon kabı mikrodalga ışınlarla etkileştirilebilir. Gerektiğinde çoklu-mod sistemlerinde büyük miktarlarla çalışılabilir. Bu sistemlerde ısınan madde etrafında

yayılan ışımının kontrol edilememesi, düzensiz mikrodalga alan dağılımının sonucunda sıcak ve soğuk noktaların oluşumu dezavantaj oluşturmaktadır.

Kontrol ve tekrarlanabilirlikteki sorunlar sebebiyle çoklu-mod mikrodalga sistemleri daha çok analitik uygulamalar için kullanılmaktadır.



Şekil 49. Atmosferik şartlara göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı



Şekil 50. Kapalı basınç sistemine göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı

#### 1.4.4. Organik Sentezde Mikrodalganın Sağladığı Yararlar

Mikrodalga ısımanın kimyasal reaksiyonlarda etkili bir ısıtma kaynağı olduğu gözlenmiştir. Mikrodalga ısıtma, hem reaksiyon hızında hem de reaksiyon veriminde artış sağlamanın yanı sıra, çözücü kullanımını da azaltarak çevre dostu bir kimya ortaya çıkarmıştır. Mikrodalgaların organik senteze sağladığı yararlar aşağıda misallerle belirtilmiştir. Bunlar;

##### 1.4.4.1. Reaksiyon Hızında Artış

Klasik ısıtmaya göre mikrodalga ısıtma kimyasal reaksiyonların hızını 10 ile 1000 kat arasında hızlandırabilir. Mesela floresein sentezi klasik ısıtma metotları ile yaklaşık 10 saatte gerçekleştirilirken mikrodalga ısıtma ile sadece 35 dakikada gerçekleştirilmiştir (Tablo 3).

Tablo 3. Klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile yapılan reaksiyonların reaksiyon sürelerinin karşılaştırılması

REAKSİYON	KLASİK ISITMA	MİKRODALGA ISITMA
Floresein sentezi	600	35
Benzoin ile üre kondenzasyonu	60	8
Aspirin sentezi	130	1

##### 1.4.4.2. Hızlı Isıtma Kaynağı

Mikrodalga ısıtma ile ısıtma hızlı bir işlemdir ve önemli bir enerji tasarrufu sağlar. Çünkü mikrodalgalar reaksiyon kabını değil öncelikli olarak maddeyi ısıtır ve bu nedenle enerji tüketimi azdır.

##### 1.4.4.3. Yüksek Verim

Mikrodalga ısıtma ile kimyasal reaksiyonlarda klasik ısıtma metotlarına göre daha yüksek verim elde edilir. Mesela floresein'in mikrodalga ile sentezinde reaksiyon verimi %70'den %82'ye artış gösterir (Tablo 4).

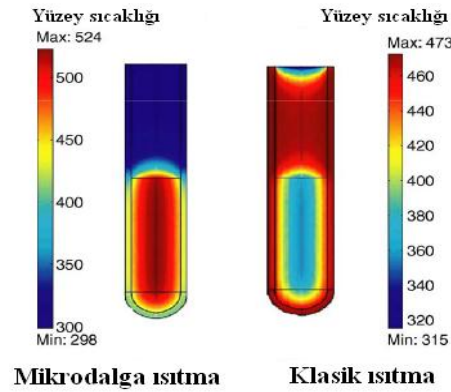
Tablo 4. Klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile yapılan reaksiyonların verimlerinin karşılaştırılması (%)

REAKSİYON	KLASİK	MİKRODALGA
Floresein sentezi	70	82
Benzoin ile üre kondensasyonu	70	73
Aspirin sentezi	85	92

#### 1.4.4.4. Homojen Isıtma

Mikrodalga ısıtma klasik ısıtma metotlarından farklı olarak karışımın her tarafına homojen ısıtma sağlar. Şekil 49'da mikrodalga ısıtmanın klasik ısıtmaya göre homojen bir ısıtma sağladığı görülmektedir. Klasik ısıtmada ilk önce reaksiyon kabı ısınır, sonra karışım ısınır. Bunun sonucu reaksiyon kabı ve karışım arasında daima bir sıcaklık farkı vardır.

Mikrodalga ısıtma durumunda sadece çözücü ve katı parçacıklarının uyarılmasıyla karışımın homojen ısınması gerçekleşir. Bu özellik bir mikrodalga fırında herhangi bir yere reaksiyon kaplarının konulmasında kimyacılar için kolaylık sağlar. Ayrıca eş zamanlı gerçekleştirilen çoklu reaksiyonlar ya da özdeş ısıtma şartları gerektiren büyük miktarlardaki reaksiyonlar için önemli bir katkı sağlar.



Şekil 51. Mikrodalga ve klasik ısıtmanın reaksiyon kabında oluşturduğu sıcaklığın karşılaştırılması

#### **1.4.4.5. Seçici Isıtma**

Seçici ısıtma mikrodalga ışıma ile farklı şekilde etkileşen maddeler prensibine dayanmaktadır. Bazı maddeler mikrodalgalara karşı geçirgen iken bazıları mikrodalgaları absorblar. Bu yüzden, mikrodalgalar böyle maddelerin bir karışımını ısıtmak için kullanılabilir. Mesela kükürt buharlarının uçuculuğu yüzünden klasik ısıtma ile haftalar gerektiren metal kükürt'ün oluşumu. Açık bir tüpte kükürt'ün hızlı ısınması kükürt'ün pis kokulu gazlarının oluşmasıyla sonuçlanır ve bir patlama meydana gelebilir. Mikrodalga ısıtmada kükürt mikrodalgalara karşı geçirgen olduğundan sadece metal ısınır. Bunun sonucunda reaksiyon bir patlama tehlikesi olmadan mikrodalga ısıtma ile çok daha hızlı gerçekleştirilebilir.

#### **1.4.4.6. Çevre Dostu Kimya**

Mikrodalga ile gerçekleştirilen reaksiyonlar klasik ısıtma metodlarından daha çevreci ve oluşan ürünler daha saftır. Mikrodalgalar direkt olarak bileşikleri ısıtır, bu yüzden kimyasal reaksiyonlarda çözücülerin kullanımı azaltılabilir ya da hiç kullanılmayabilir.

Ayrıca mikrodalgaların kullanımı toksik reaktifleri içeren kimyasal reaksiyonların son ürünleri için gerekli saflaştırma miktarının azalmasına da yol açar.

#### **1.4.5. Mikrodalganın Eksiklikleri**

Mikrodalga kimyasının eksiklikleri, belli miktarlarla çalışma yapılabilmesi, sınırlı uygulamaları ve kullanımının tehlikeli olması şeklinde sıralanabilir.

##### **1.4.5.1. Sınırlı Miktarda Çalışma Yapılabilmesi**

Mikrodalga cihazlarıyla yapılan sentezlerde, ancak belirli bir miktar kullanılarak çalışmalar yapılabilir.

##### **1.4.5.2. Kısıtlı Uygulama Alanı**

Mikrodalgayı ısıtma kaynaklı kullanmada belirli kısıtlamalar vardır. Örneğin sülfür gibi bazı maddeler mikrodalgayı absorbe etmeyip ışını geçirir.

##### **1.4.5.3. Kullanımda Güvenlik Tehlikesi**

Mikrodalga kullanımında özellikle uçucu reaktiflerle yapılan çalışmalarda istenmeyen patlamalar meydana gelebilir. Örneğin konsantre sülfürik asit içeren bir

reaksiyonda ortam sıcaklığı çok hızlı bir sürede 300°C'ye çıkabilir ve buda reaksiyon kabını eritip yüksek basınç sonucu patlama meydana getirebilir.

#### **1.4.5.4. Sağlıkta Güvenlik Tehlikesi**

Mikrodalgaların vücut içine etkimesinden dolayı sağlık bakımından da tehlikelidir. Mikrodalga düşük frekansta çalıştırıldığında sadece insan derisine etkinken, yüksek frekansta vücut organlarına etkiyebilir. Araştırmalarda mikrodalga ışınlarının vücut dokularını ve hücreleri dejenere ettiği görülmüştür.

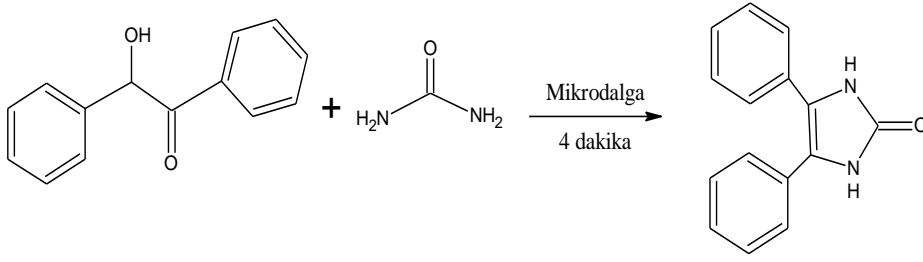
### **1.5. Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları**

Günümüzde çevre dostu reaktiflere ve şartlara artan ilgi var ve özellikle çözücüsüz ortam reaksiyonlarına artan ilgi daha da fazladır. Kimyasal sentez sırasında çözücü kullanımından kaçınılması çoğu zaman ürünün temiz, verimli ve ekonomik olarak değerli olmasına neden olur. Güvenlik oldukça artırılmış olur, çalışma büyük oranda kolaylaşır, çözücüler için harcanan masraflar giderilmiş olur ve en önemlisi de çoğu zaman reaksiyon aktivitesi ve seçiciliği artırılmış olur. Çözücüsüz ortam reaksiyon teknikleri genelde 3 başlık altında toplanır.

#### **1.5.1. Herhangi Bir Destek Ya Da Katalizör Kullanılmadan Yapılan Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları**

Bu teknikte başlangıç maddeleri alınarak hiçbir katkı maddesi ya da çözücü kullanılmadan reaksiyonlar gerçekleştirilir. Özellikle ev tipi mikrodalga cihazlarıyla ya da sentez tipi mikrodalga cihazları kullanılarak gerçekleştirilen organik tepkimelerde çözücüsüz ortam reaksiyonları güvenli olduğu için önem kazanmıştır. Çözücüsüz ortam kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sayısı artmasına rağmen, heterojen ısınma, karıştırma ve kesin sıcaklığı tespit edememek gibi teknik zorluklar ile karşılaşmaktadır.

Literatürdeki bir çalışmada benzoin ile üre ev tipi mikrodalga fırın ile mikrodalga ışıma maruz tutulduğunda 4,5-difenil 4-imidazolin-2-on elde edilmektedir. Reaksiyon, iki katı reaktantın iyice karıştırılmasıyla gerçekleşmiştir (Şekil 50) (Özil, 2009).

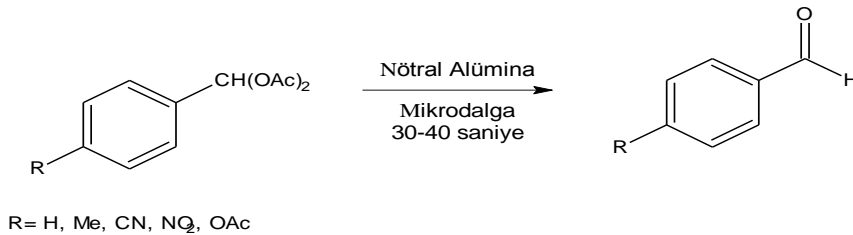


Şekil 52. 4,5-Difenil 4-imidazolin-2-on elde edilme reaksiyonu

### 1.5.2. Katı Destek Maddeleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları

Bu teknikte Alümina, Montmorillonit K10 kili gibi inorganik destekler veya dop edilerek hazırlanan materyaller üzerine reaktifler tutturulmuştur. Bu şekilde elde edilen geniş yüzey alanı, mikrodalga ısıtmayla da birleştirilince atmosferik basınç altında hızlı heterojen reaksiyonlar yapma imkânı sağlamıştır. Çözücüsüz şartlardaki reaksiyonlarda alümina, silika jel, kil, zeolit gibi yüzeylere absorplanan reaktifler mikrodalgaları absorplarırken; destek maddeleri mikrodalgaları absorplamadığı gibi geçişlerini de engellemezler. Alternatif bir teknik olarak mikrodalga ışımayı geçiren veya zayıfça absorplayan silika, alümina veya kil destekli anorganik materyaller kullanılmıştır. Bu reaksiyonlar gözenekli katı maddeler üzerinde hareketsiz halde bulunan substratlar için oldukça etkilidir ve geleneksel çözelti fazında gerçekleşen reaksiyonlardan avantajlıdır. Bunun nedeni aktif reaktif kısmında dağılmanın iyi olması, seçimli birleşme ve sonuç olarak etkili bir reaksiyon ortamının meydana gelmesidir. Bu destek maddelerin yeniden kullanılabilir hale getirilebilmesi ve çözücü uzaklaştırma gibi bir problem olmadığından dolayı çevre dostudur (Garrigues, 1996).

Genellikle katı madde üzerine substrat adsorbe edilir ve daha sonra mikrodalga ışımaya maruz tutulur. Örneğin diasetatlı aldehidin bozunmasına nötral alümina katalitik olarak yardım etmektedir (Şekil 50).



Şekil 53. Diasetatlı aldehidin bozunma reaksiyonu

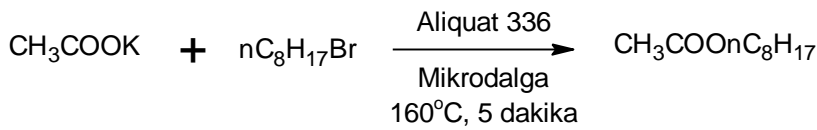


### 1.5.3. Faz Transfer Katalizörleri (FTK) Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

İki molekül arasında bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaksiyona giren moleküllerin birbiriyle temas etmesi gerekir. Bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunda nükleofil suda çözünen fakat diğer organik çözücülerde çözünmeyen bir anyon ve substrat da suda veya diğer polar çözücülerde çözünmeyen bir organik bileşik olduğunda reaktantlar birbiriyle temas edemezler. Böyle bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu zor yürür veya gerçekleşmez. Dolayısıyla farklı kimyasal karakterde iki reaktant söz konusu olduğunda, bu reaktantların aynı fazdaki çözünürlükleri reaksiyon vermek için uygun konsantrasyona ulaşmayabilir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için kullanılan yollardan birisi ikisini de çözen bir çözücü kullanmaktır. Diğer çözüm yolu ise uygun bir faz transfer katalizörü kullanmaktır (Shaabani, 1998).

Faz transfer katalizli reaksiyonlarda mikrodalganın aktivasyonu en iyi şekilde hissedilir ve katı-sıvı faz transfer katalizörüyle mikrodalga ışına için en iyi sonuç veren ortam meydana gelir. Organik sentezde birçok dönüşüm katı-sıvı faz transfer katalizörü ile çözücüsüz ortamda mikrodalga ışına kullanılarak atmosferik basınçta açık kaplarda gerçekleştirilebilir (Shaabani, 1999).

Örneğin potasyum asetat eşdeğer miktarda alkilleme reaktifi ile (örneğin alkil halojenür) kolaylıkla faz transfer katalizörü Aliquat 336 (10 mol %) ile alkillenebilir (Şekil 51). Bu reaksiyonda, zincir uzunluğu veya ayrılan grubun doğasından bağımsız olarak birkaç dakikalık mikrodalga ışına sonucu verim daima yüksek çıkmıştır. Bu proses 50 mmol ile 2 mol miktarlarında geniş kaplarda gerçekleştirilebilir.



Şekil 54. Potasyum asetatın alkillenme reaksiyonu

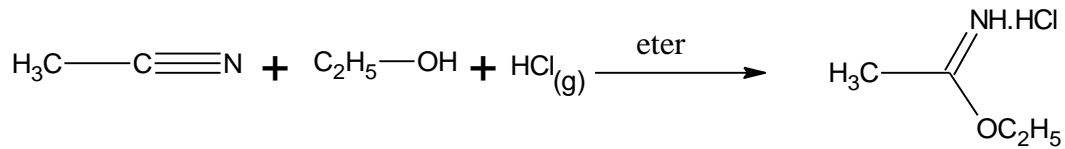
## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

Bu çalışmada kullanılan kimyasal reaktifler Fluka, Merck, Aldrich ve Lancaster firmalarından sağlanmış, çözücüler ise yurt içi ve yurt dışı kaynaklardan temin edilmiştir.

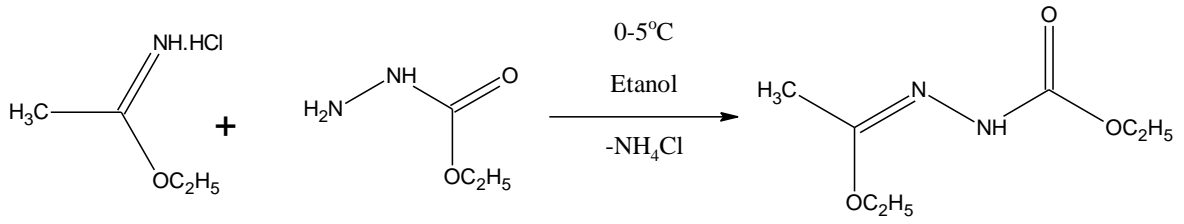
Mikrodalga ile sentez çalışmaları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında CEM Discover marka monomod mikrodalga cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları; Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Bruker 400 MHz NMR cihazında, IR spektrumları; Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Perkin Elmer 100 serisi IR spektrofotometresinde, Kütle Spektrumları; Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max kütle spektrofotometresinde, UV\VIS spektrumları; Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometresinde, TG/DTA spektrumları; Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 spektrofotometresinde, Erime noktaları ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında Stuart SMP30 erime noktası tayin cihazında alınmıştır.

Deneysel çalışmaların tümü Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk basamağında literatüre kayıtlı Pinner metodu kullanılarak aseto nitril bileşiğinden etil imido asetat hidroklorür elde edilmiştir (Pinner, 1892). Elde edilen bileşiğe ilişkin erime noktası literatürde verilen ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.



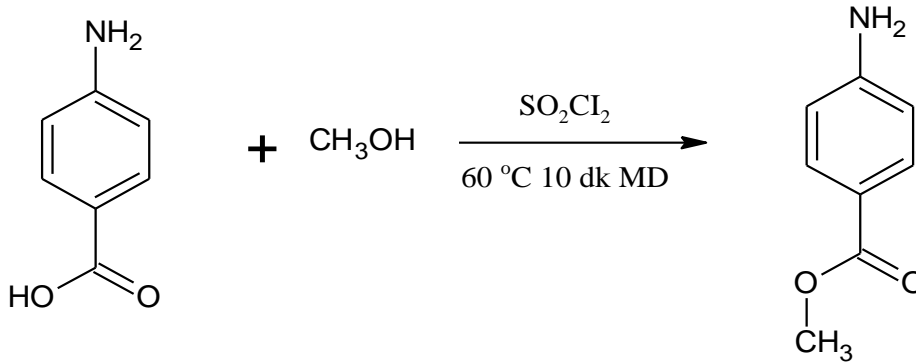
Yine literatürdeki yöntemle göre iminoester bileşiğinin etil karbazat ile etkileştirilmesinden etil asetat etoksikarbonil hidrazon bileşiği elde edilip erime noktası literatürde verilene göre karşılaştırılarak bir sonraki aşamaya geçilmiştir (Pesson, 1962).



Çalışmanın bir diğer basamağında literatürdeki kayıtlı olan metil 4-amino benzoat bileşiği, literatürdeki yöntemden farklı bir yöntemle (mikrodalga ile) ve daha uygun şartlarda sentezlenmiştir.

### 2.1. Metil 4-aminobenzoat Bileşiğinin Sentezi

0.5 g p-amino benzoik asit bir beher içerisinde 25 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  ile çözüldü. Daha sonra karışımın sıcaklığı buz banyosunda sıfır  $^\circ\text{C}$ 'ye düşürülerek üzerine 3.7 ml  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ilave edildi. Karışım bu şekilde 10 dakika karıştırıldıktan sonra 50 ml' lik bir balona alınarak açık sistemde  $60^\circ\text{C}$ , 300 W da 10 dakika mikrodalga uygulandı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamın asitliği pH kağıdı kontrolü ile nötrleşene kadar su içerisinde hazırlanmış  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ilave edildi ve sonra karışım ayırma hunisine alınarak etil asetat ile ekstrakte edildi. Daha sonra etil asetat içerisindeki maddeyi almak için evapore edildi ve kalan kuru madde sıcak suda kristallendirildi.

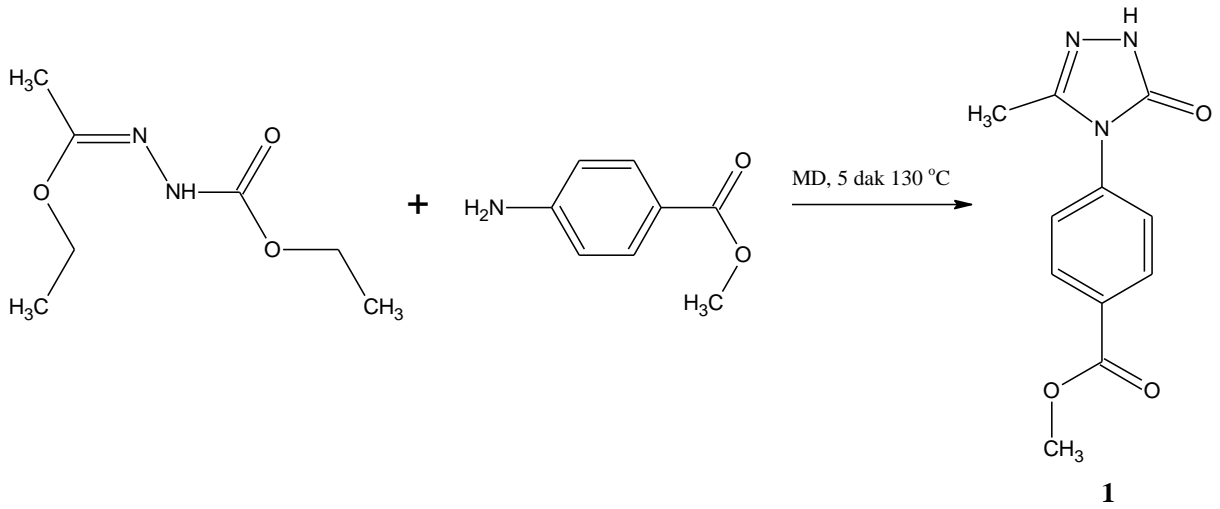


Verim: 0.54 g, %98

E.N: 110-112  $^\circ\text{C}$  (literatür 111-113) (Sheikha, 2010)

## 2.2. 4-(4-Metilbenzoat)-5-metil-3,4-dihidro-2H-1,2,4-triazol-3-on (1)

Bir beher içersine 0.870g (0.005 mol) hidrazon bileşiği ve 0.755g (0.005 mol) 4-amino metil benzoat bileşiği konularak spatül ile iyice ezilerek karıştırıldı. Karışım daha sonra kapalı bir kap içersine konularak basınç kontrolü altında 300 W, 130 °C sıcaklıkta 5 dakika süreyle mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildi (Etilasetat/Hekzan 3:1). Ele geçen ürün alkolde 3 defa kristallendirildi. Çöken beyaz madde süzülerek CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutulup bileşik 1 olarak tanımlandı.



Erime Noktası: 230-232 °C

Kapalı Formülü: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Molekül Ağırlığı: 233 g/mol

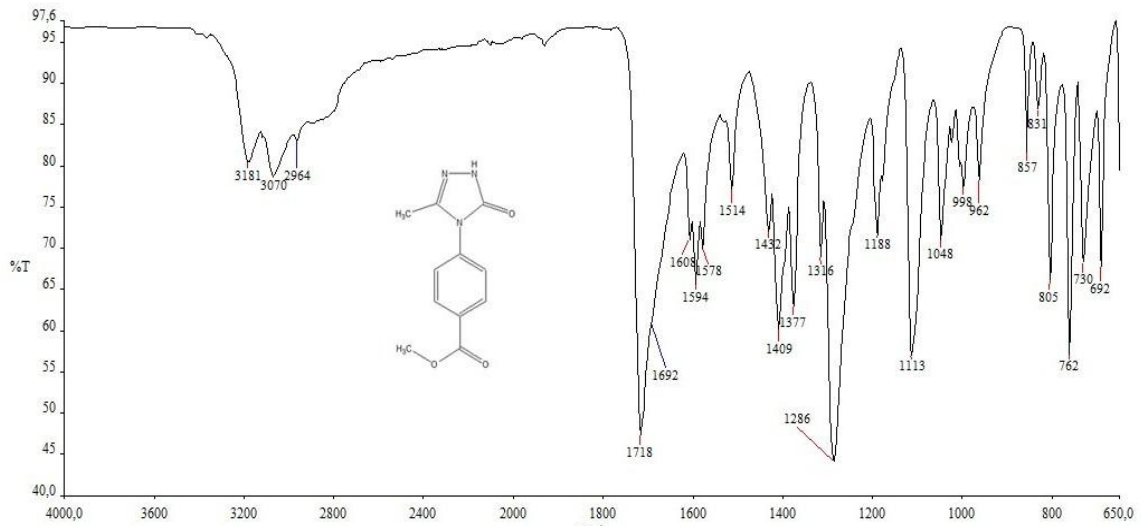
Verim: 0.885g, % 76

FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3181 (NH), 3070 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2964 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 1718 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1692 (C=O<sub>(ester)</sub>), 1594 (C=N), 1286 (C-O).

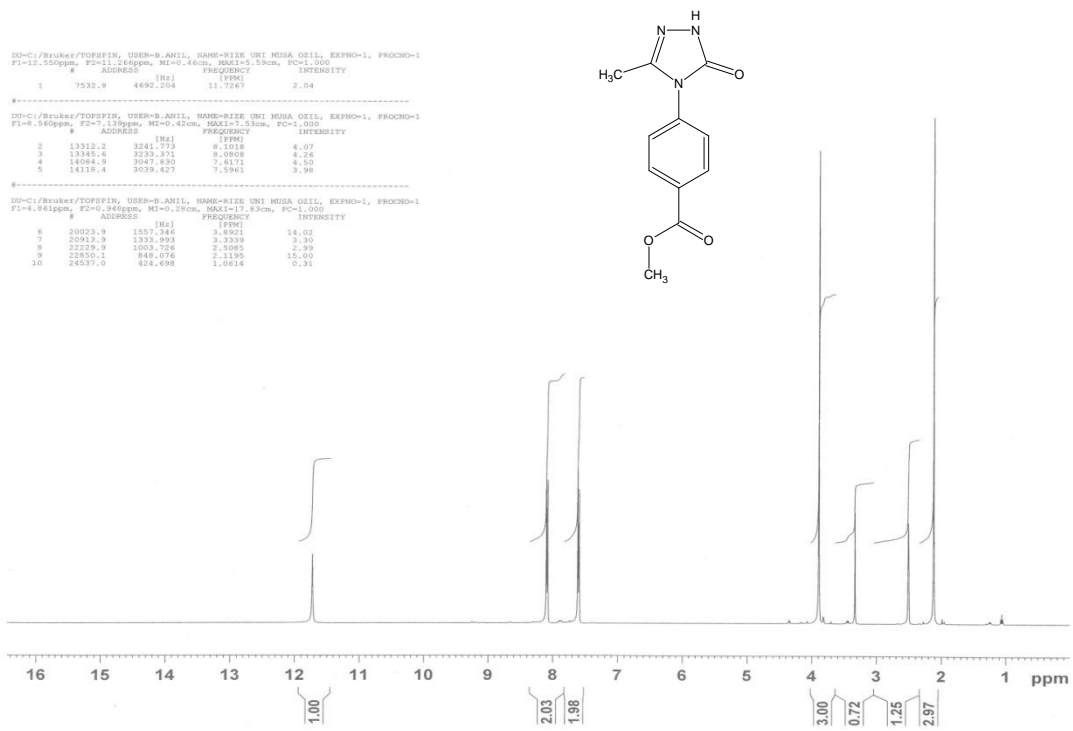
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) spektrum değerleri ( $\delta$ , ppm): 2.12 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), [7.59 (AA'XX', J=8.40), 8.10 (AA'XX', J=8.40)] Ar-CH, 11.75 (1H, s, -NH).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) spektrum değerleri ( $\delta$ , ppm): 12.96 (-CH<sub>3</sub>), 52.84 (-OCH<sub>3</sub>), 127.41, 129.60, 130.62, 130.67 (Ar-C), 143.88 (C=N), 154.34 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 166.00 (C=O<sub>(ester)</sub>).

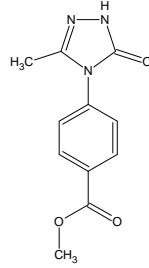
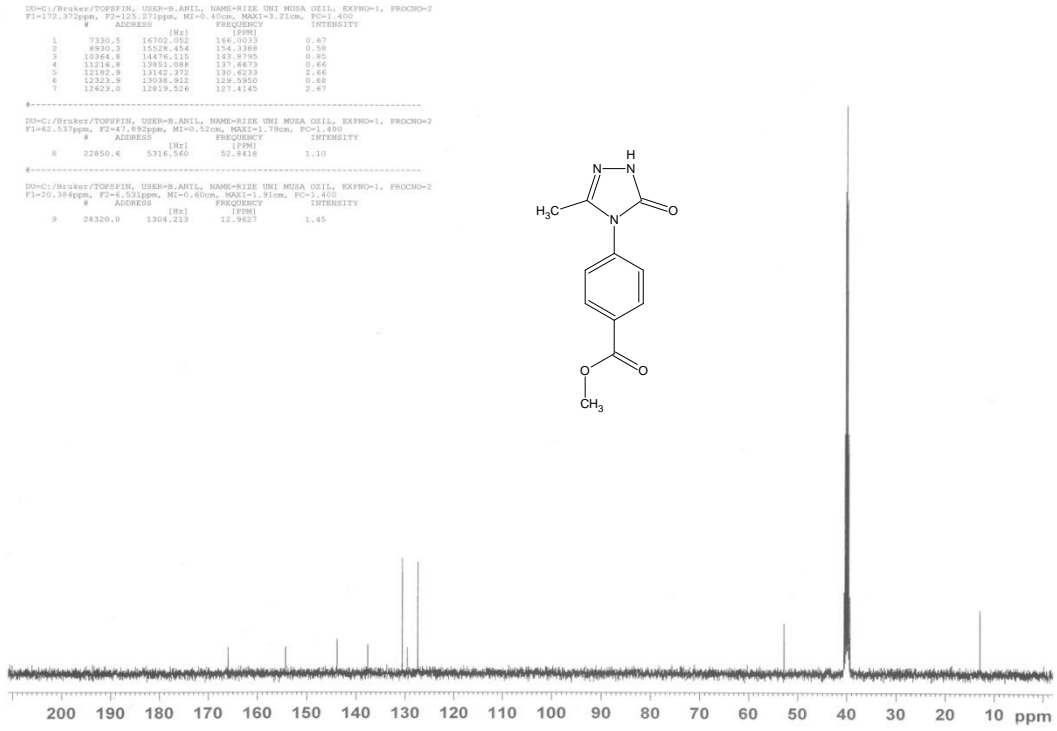
Kütle spektrumu: 234 [M+1]<sup>+</sup>, 256 [M+Na]<sup>+</sup>



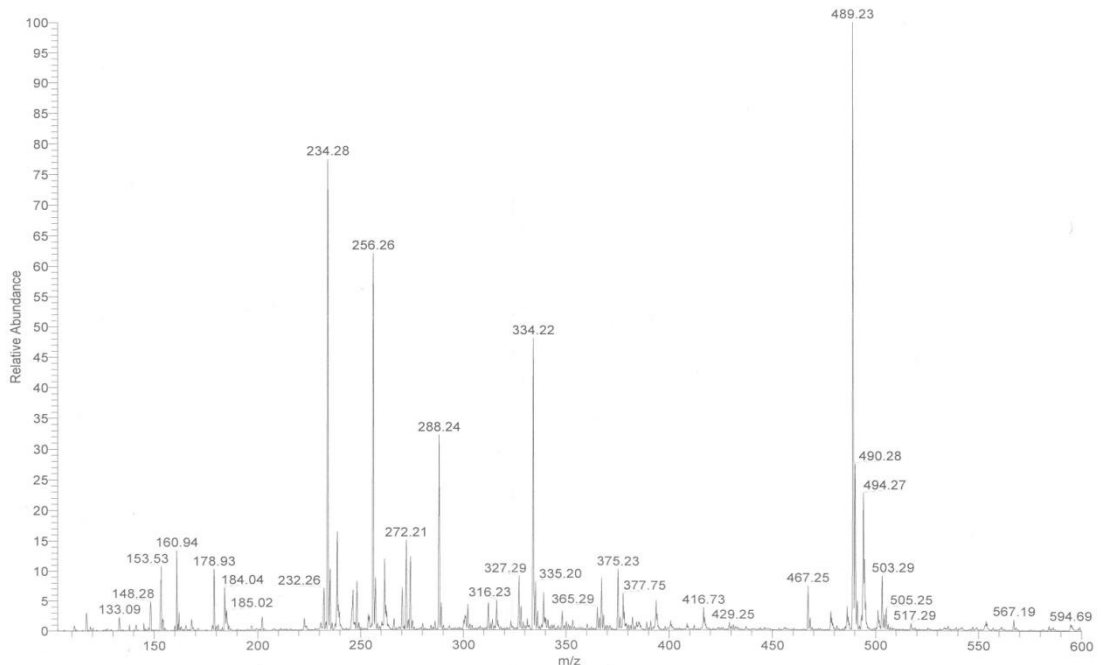
Şekil 55. Bileşik 1'in IR spektrumu



Şekil 56. Bileşik 1'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



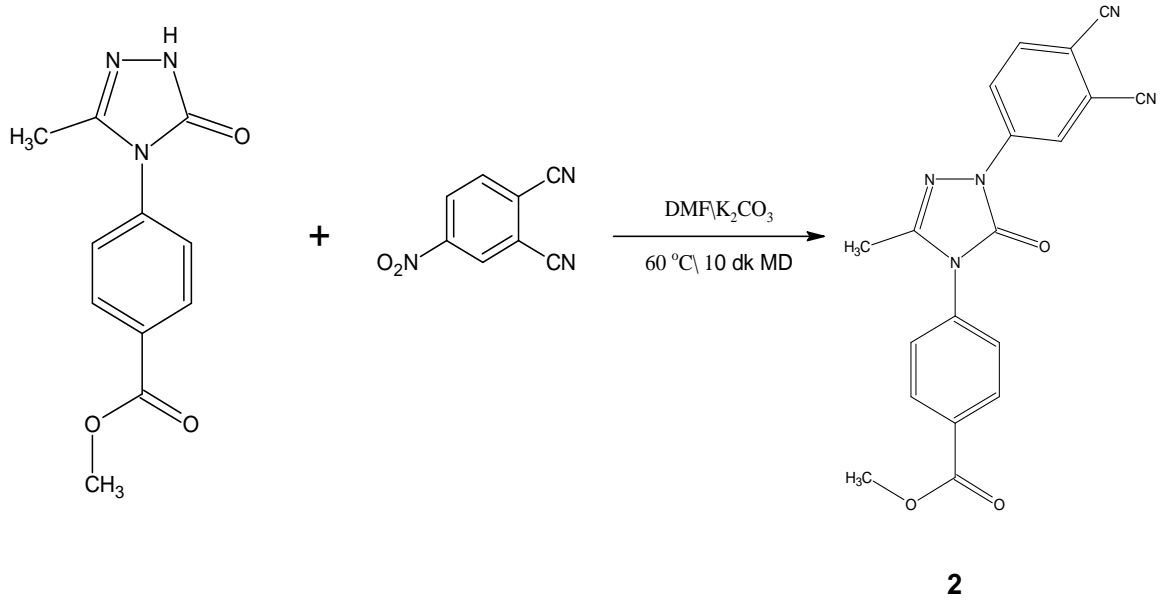
Şekil 57. Bileşik 1'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 58. Bileşik 1'in Kütle spektrumu

### 2.3. 2-(3,4-Disiyanofenil)-4-(4-metilbenzoat)-5-metil-3,4-dihidro-2H-1,2,4-triazol-3-on (2)

50 mL'lik bir balon içerisine 0.583g (0.0025 mol) bileşik 1 ve 0.433g (0.0025 mol) 4-nitro ftalonitril koyulup 10 mL N,N-Dimetilformamid'de çözüldü. Daha sonra açık sistemde 300 W, 60 °C de 10 dk mikrodalga uygulandı. Mikrodalga uygularken 2.5 dakikada bir 4 kısım halinde 0.250g (1.76 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltinin üzerine ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 500 mL buzlu suyun içine döküldü ve birkaç damla hidroklorik asit ile asitlendirildi. Oluşan çökelek süzülüp kurutuldu. Ham ürün etil asetat-petrol eteri ve alkol-suda iki kez saflaştırıldı. Daha sonra madde süzülerek CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutulup bileşik 2 olarak tanımlandı.



Erime Noktası: 224-226 °C

Kapalı Formülü: C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>, Molekül Ağırlığı: 359 g/mol

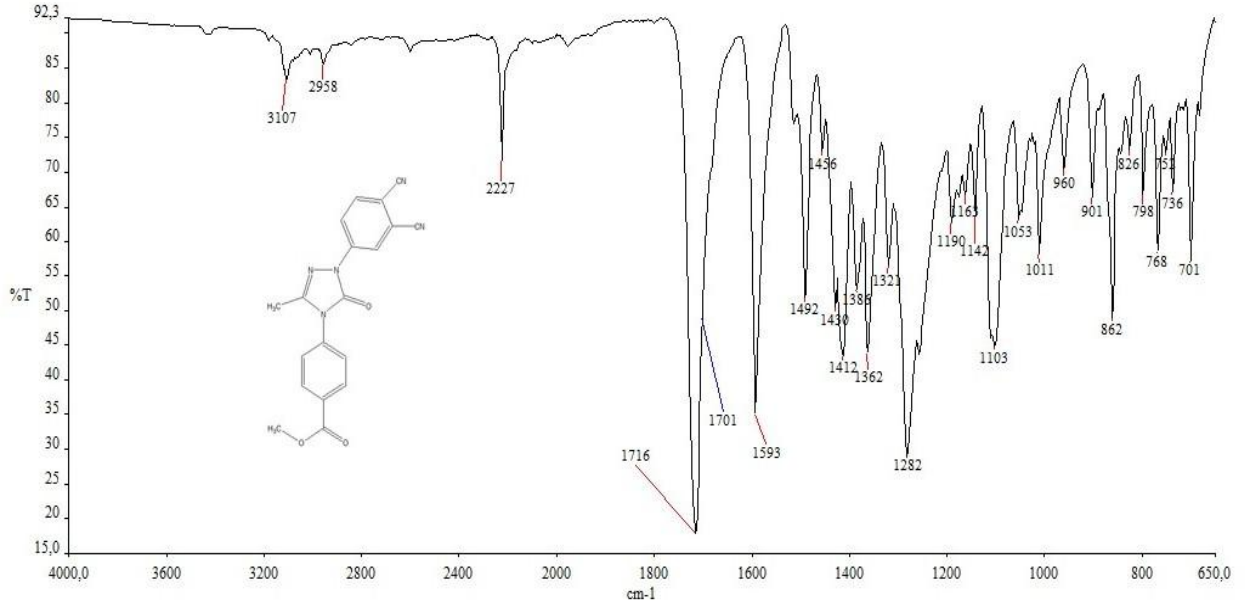
Verim: 0.795g, %89

FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3107 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2958 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 2227 (CN), 1716 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1701 (C=O<sub>(ester)</sub>), 1593 (C=N), 1282 (C-O)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrum değerleri ( $\delta$ , ppm): 2.30 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 3.97 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), [7.45 (AA'XX', J=8.40), 8.23 (AA'XX', J=8.40)] Ar-CH<sub>(ester)</sub>, [7.94 (1H, d, J=8.40, Ar-CH), 8.49 (1H, dd, J=8.40, J=8.80, Ar-CH), 8.55 (1H, d, J=8.80, Ar-CH)],

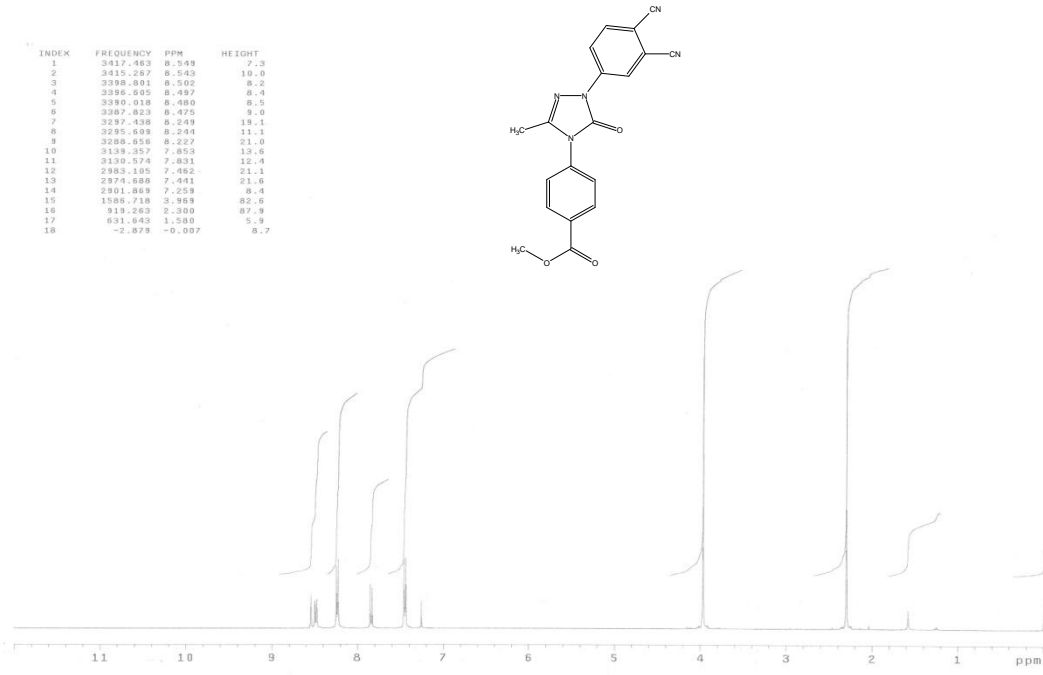
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrum değerleri ( $\delta$ , ppm): 13.04 ( $-\text{CH}_3$ ), 52.83 ( $-\text{OCH}_3$ ), 111.31, 117.22, 121.49, 122.29, 126.93, 131.54, 134.84, 135.75, 141.43 (Ar-C), 115.32, 115.60 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 145.84 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 151.19 ( $\text{C}=\text{O}_{(\text{triazol})}$ ), 165.91 ( $\text{C}=\text{O}_{(\text{ester})}$ )

Ktle Spektrumu: 382  $[\text{M}+\text{Na}]^+$

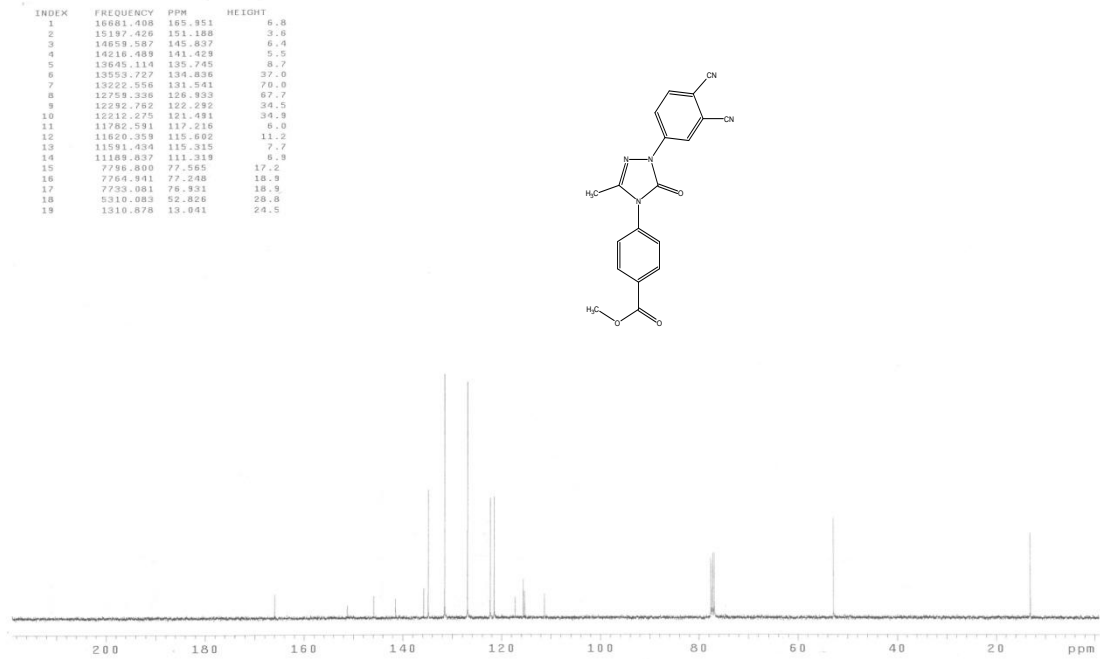


Şekil 59. Bileşik 2'nin IR spektrumu



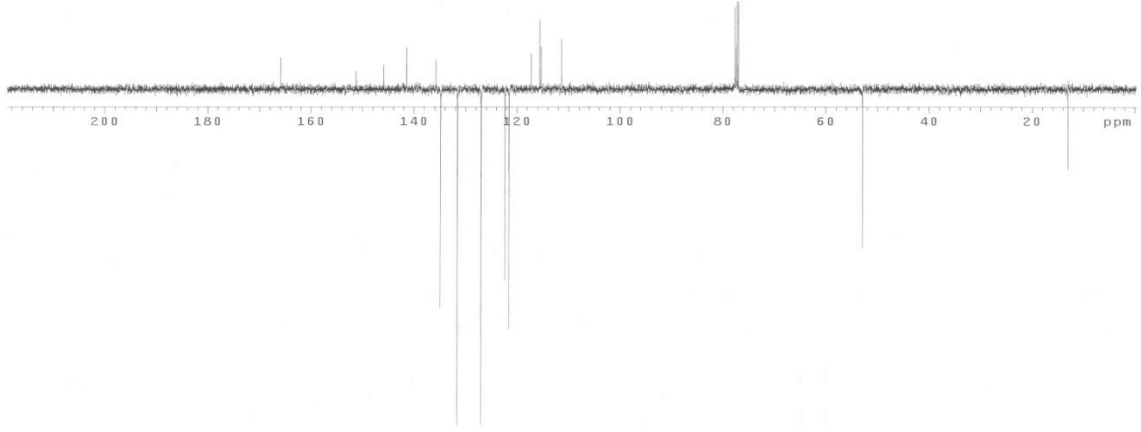
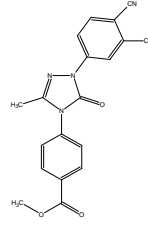


Şekil 60. Bileşik 2'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

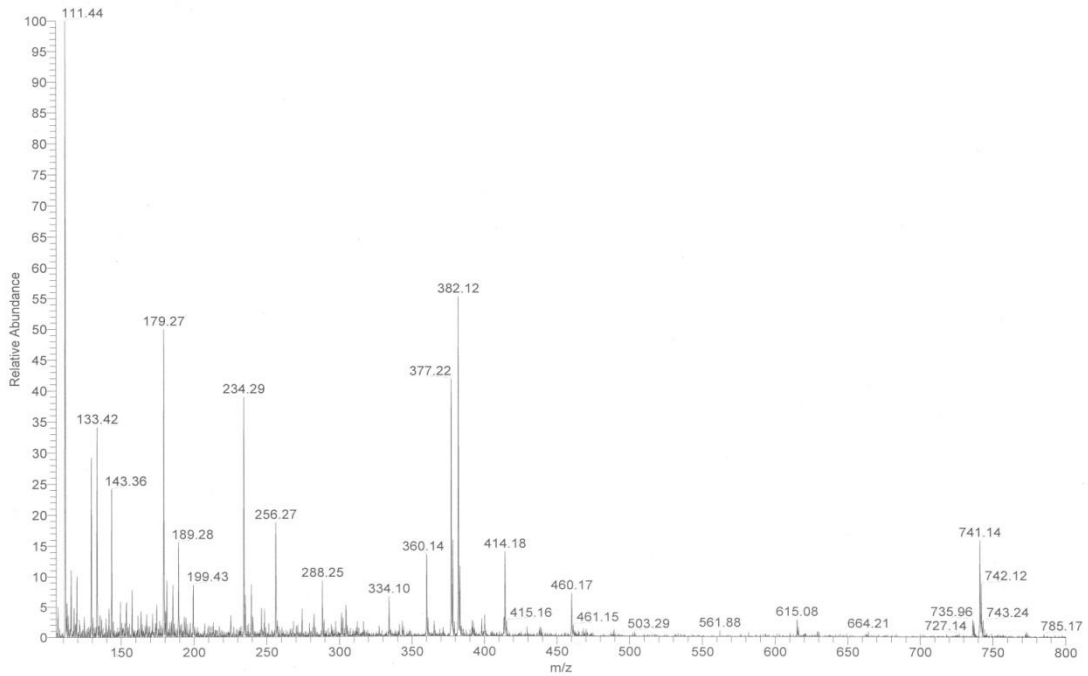


Şekil 61. Bileşik 2'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	16600.700	165.944	9.0
2	15196.737	151.181	5.2
3	14858.849	145.830	8.9
4	14216.330	141.428	11.8
5	13644.871	135.743	8.3
6	13554.078	134.838	-81.2
7	13222.180	131.538	-127.5
8	12759.071	126.930	-125.0
9	12293.664	122.300	-53.4
10	12212.027	121.488	-67.4
11	11783.242	117.223	10.0
12	11619.968	115.598	19.6
13	11590.975	115.310	12.0
14	11180.420	111.325	14.3
15	7796.762	77.564	23.1
16	7764.717	77.245	24.7
17	7732.673	76.927	24.7
18	5310.266	52.928	-44.4
19	1310.815	13.040	-22.4



Şekil 62. Bileşik 2'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu

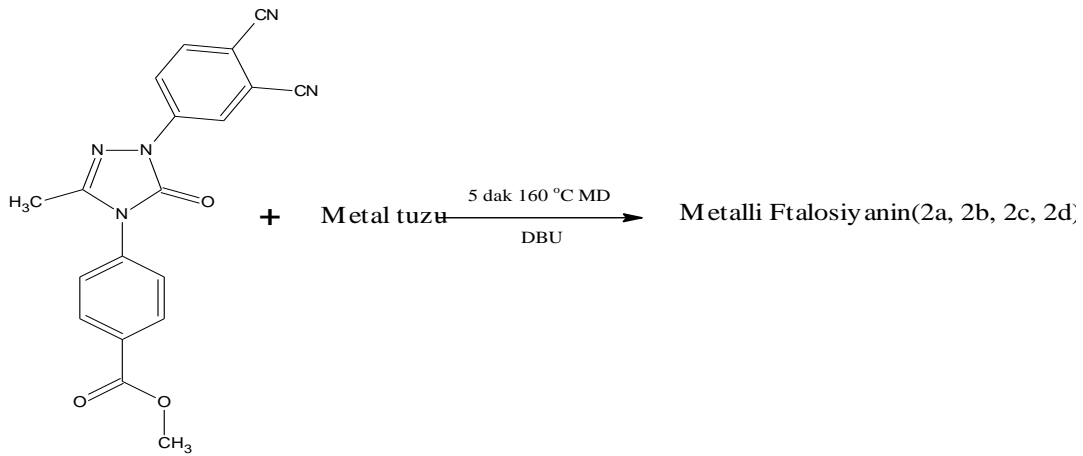


Şekil 63. Bileşik 2'nin Kütle spektrumu

## 2.4. Bileşik 2'den Metalli Ftalosiyeninlerin (2a, 2b, 2c, 2d) Sentezi

**1. Yöntem:** Bileşik 2'den yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn,) içeren ftalosiyeninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır. (0.090g, 0.25 mmol) bileşik 2 ve metal tuzlardan eşdeğer miktarda  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  (0.08 mmol) alınarak 2 ml dimetil aminoetanol (DMAE) içerisinde çözülerek kapalı 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve içerisine birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) ilave edildi. Sonra bu karışım  $160\text{ }^\circ\text{C}$  de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 ml buzlu suyun içine alındı, ortamı nötrleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve  $\text{CaCl}_2$  üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyeninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.

**2. Yöntem:** Bileşik 2'den yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn,) içeren ftalosiyeninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır. (0.090g, 0.25 mmol) Bileşik 2, metal tuzlardan eşdeğer miktarda  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  (0.08 mmol) ve birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) kapalı 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve bu karışım çözücüsüz ortamda  $160\text{ }^\circ\text{C}$  de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 ml buzlu suyun içine döküldü, ortamı nötrleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve  $\text{CaCl}_2$  üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyeninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Metal tuzu=  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Bileşik	Yöntem 1		Yöntem 2	
	Miktar (gram)	Verim (%)	Miktar (gram)	Verim (%)
2a	0.0310	32	0.0778	83
2b	0.0347	37	0.0807	86
2c	0.0291	31	0.0772	82
2d	0.0395	42	0.0829	88

Kobalt içeren ftalosiyanın (**2a**): Verim %83, elde edilen madde miktarı 0.0778g ve erime noktası E.N > 300°C dir.

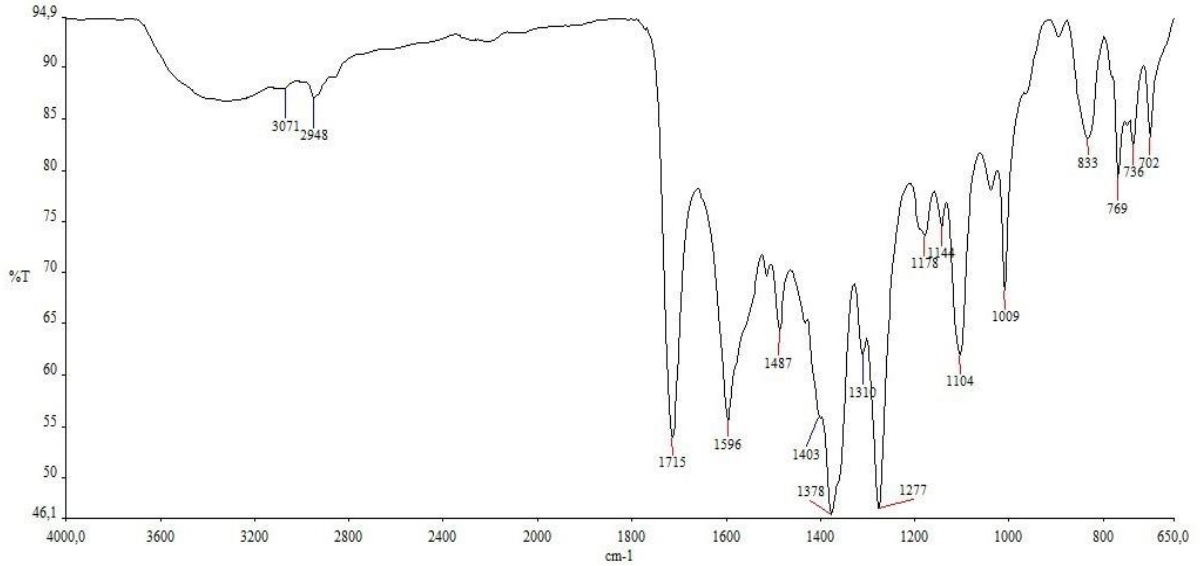
FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3071 ( $=\text{CH}_{\text{(aromatik)}}$ ), 2946 ( $-\text{CH}_{\text{(alifatik)}}$ ), 1715 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{(triazol)}}$ ), 1596 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1277 ( $\text{C}-\text{O}$ ).

UV/Vis  $\lambda_{\max}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 294, 625, 684

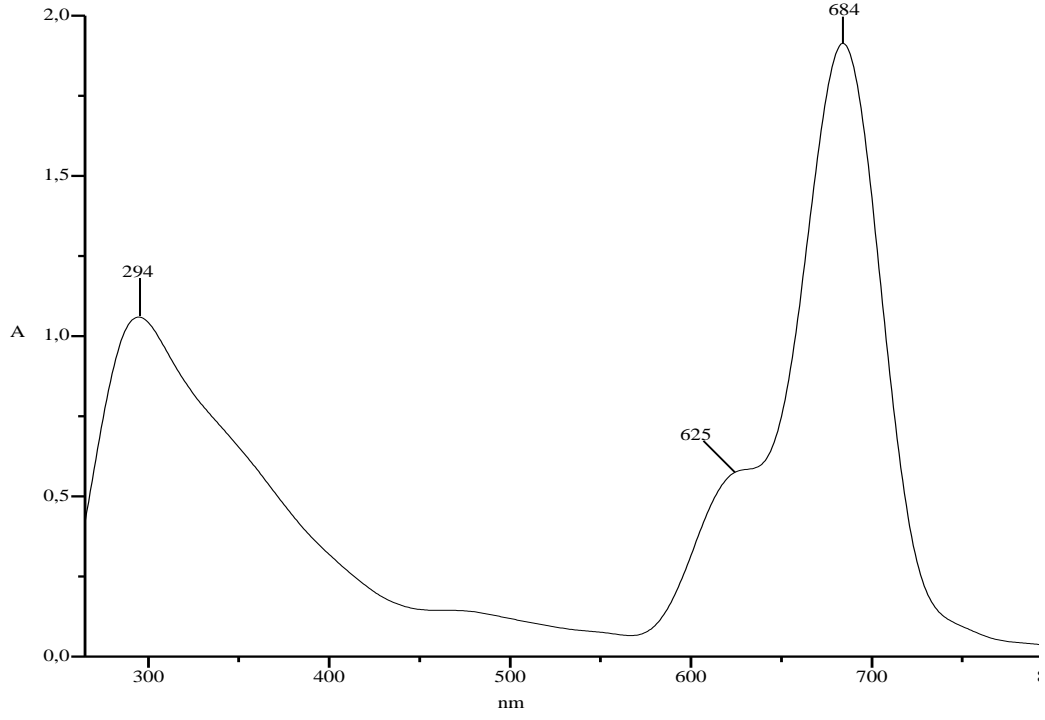
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 200-456

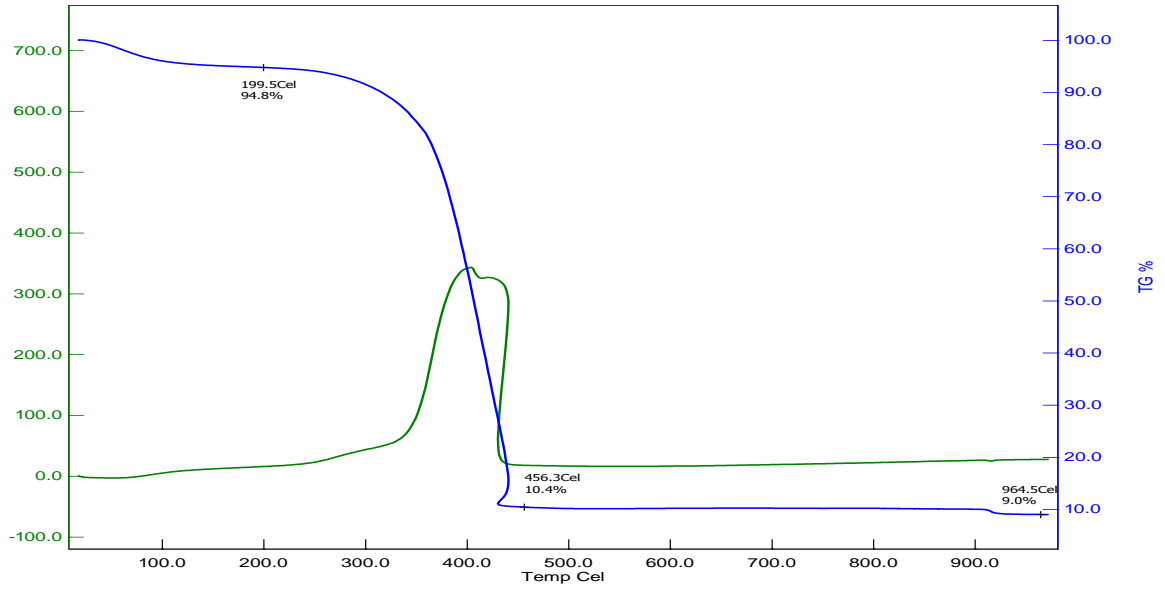
Bozunmadan kalan miktar (%): 9.0



Şekil 64. Bileşik 2a' nın IR spektrumu



Şekil 65. Bileşik 2a'nın UV/Vis spektrumu



Şekil 66. Bileşik 2a'nın TG/DTA spektrumu

Nikel içeren ftalosiyanın (**2b**): Verim %86, elde edilen madde miktarı 0.0807g ve erime noktası E.N > 300 °C dir.

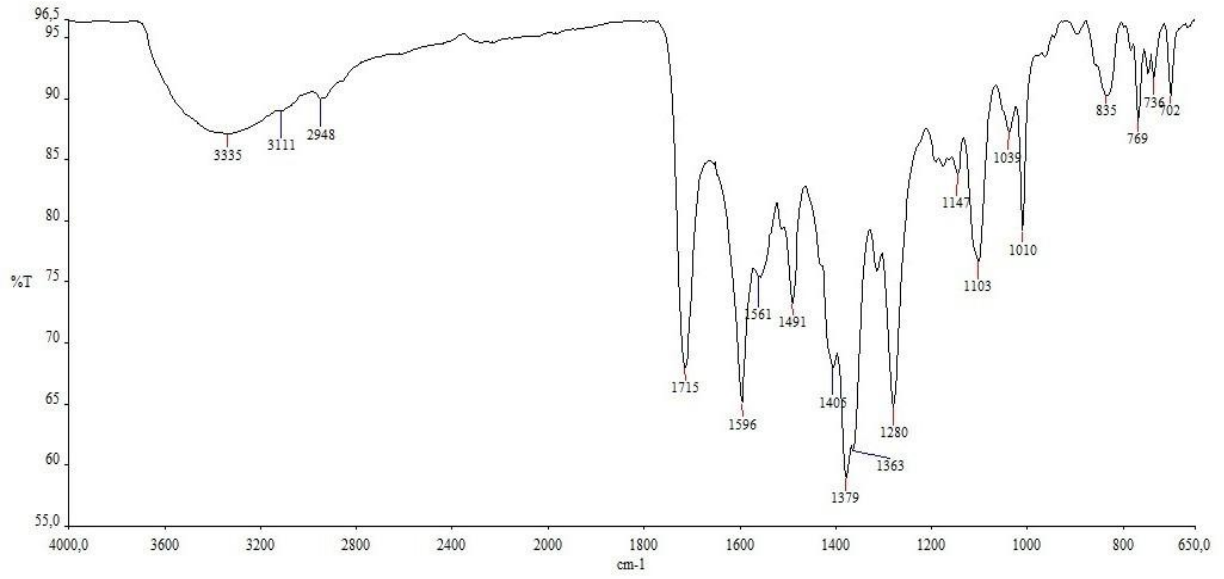
FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3111 ( $=\text{CH}_{\text{(aromatik)}}$ ), 2948 ( $-\text{CH}_{\text{(alifatik)}}$ ), 1715 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{(triazol)}}$ ), 1596 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1280 ( $\text{C}-\text{O}$ ).

UV/Vis  $\lambda_{\max}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 288, 609, 660

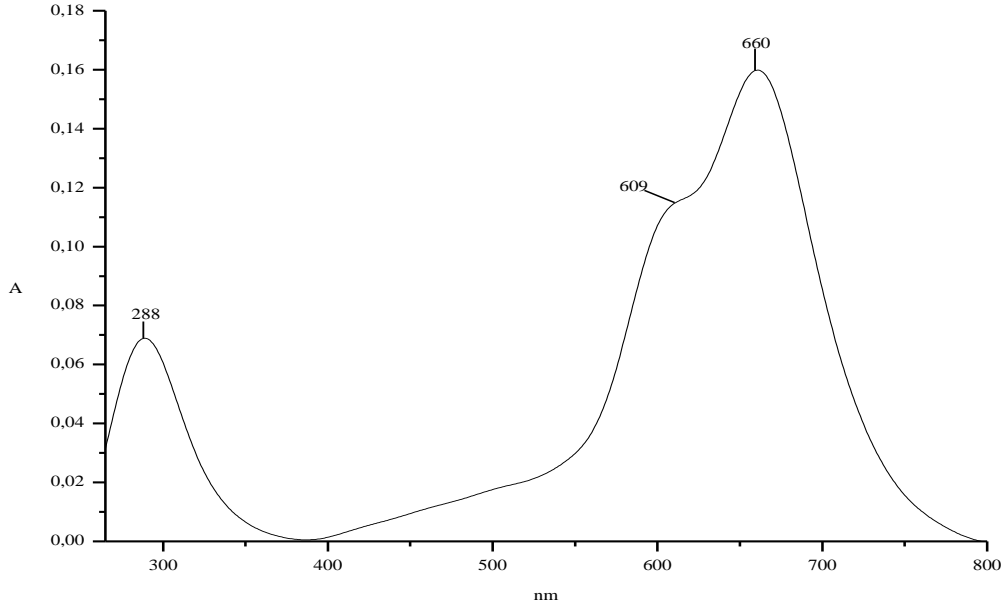
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı ( $^{\circ}\text{C}$ ): 239-424, 424-563

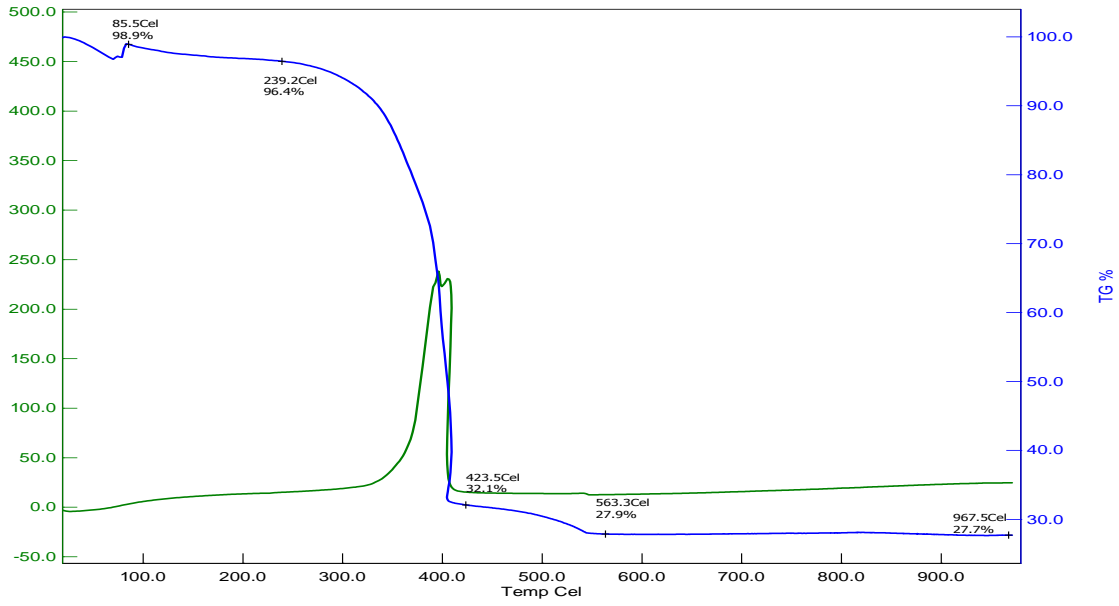
Bozunmadan kalan miktar (%): 27.7



Şekil 67. Bileşik 2b' nin IR spektrumu



Şekil 68. Bileşik 2b'nin UV/Vis spektrumu



Şekil 69. Bileşik 2b'nin TG/DTA spektrumu

Bakır içeren ftalosiyanın (**2c**): Verim %82, elde edilen madde miktarı 0.0772g ve erime noktası E.N > 300 °C dir.

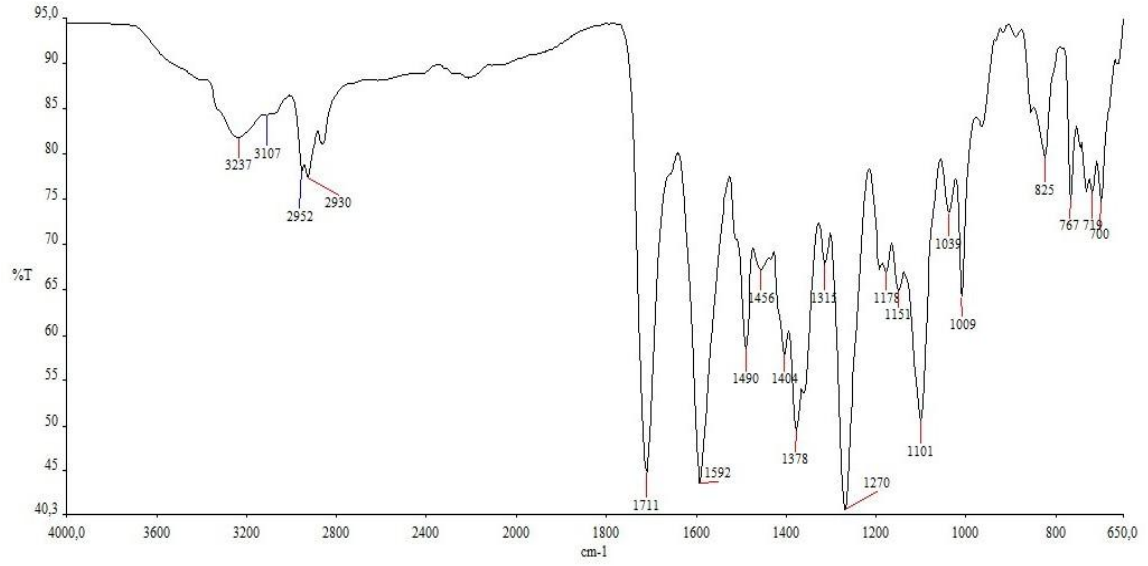
FTIR  $\nu_{max}/cm^{-1}$  : 3107 ( $=CH_{(aromatik)}$ ), 2952 ( $-CH_{(alifatik)}$ ), 1711 ( $C=O_{(triazol)}$ ), 1592 ( $C=N$ ), 1270 ( $C-O$ ).

UV/Vis  $\lambda_{\max}$ (nm)(DMF): 334, 633, 685

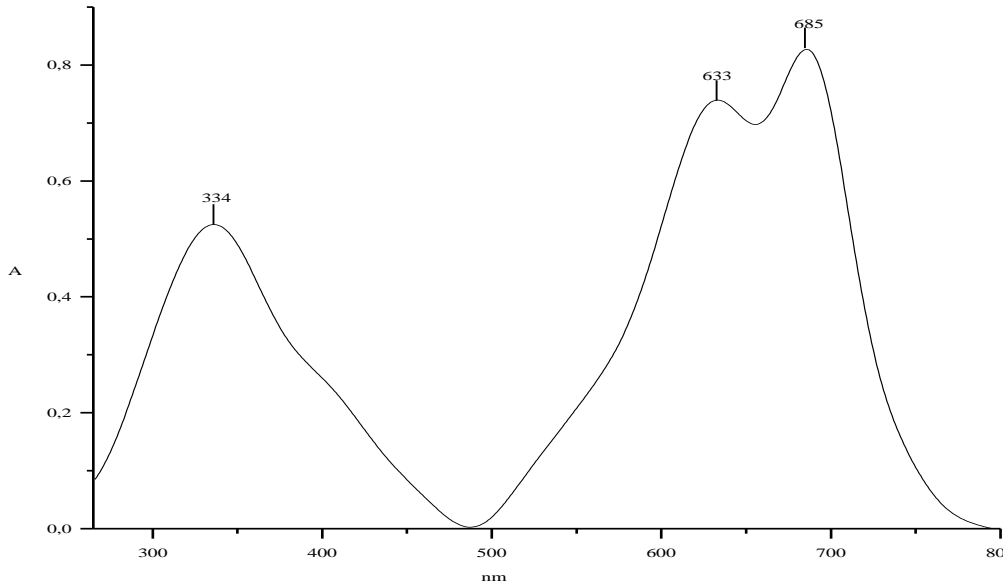
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı ( $^{\circ}\text{C}$ ): 177-378, 378-544

Bozunmadan kalan miktar (%): 24.6

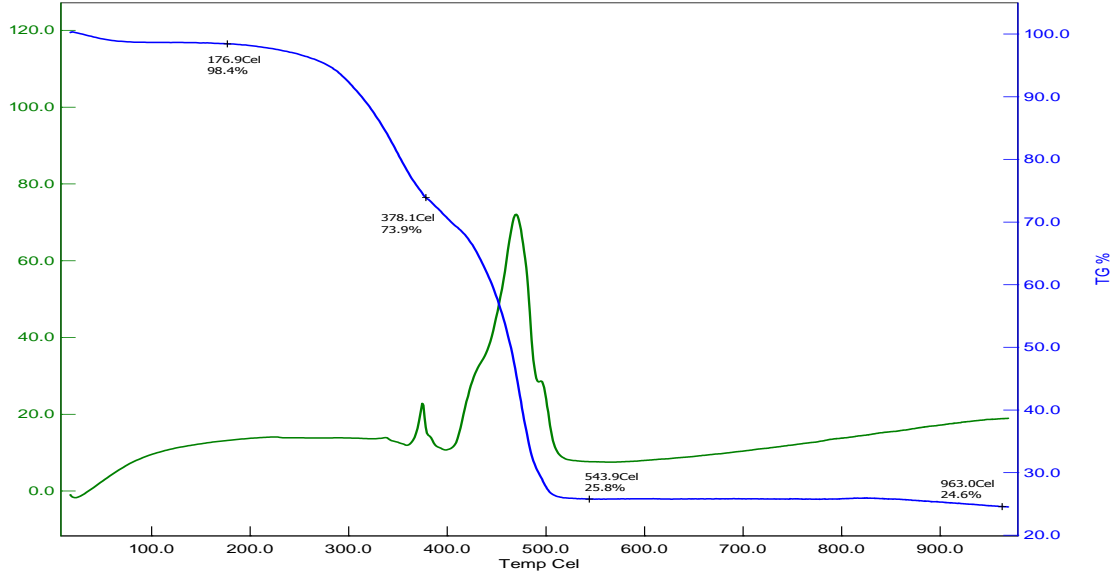


Şekil 70. Bileşik 2c' nin IR spektrumu



Şekil 71. Bileşik 2c' nin UV/Vis spektrumu





Şekil 72. Bileşik 2c'nin TG/DTA spektrumu

Çinko içeren ftalosiyanın (**2d**): Verim %88, elde edilen madde miktarı 0.0829g ve erime noktası E.N > 300 °C dir.

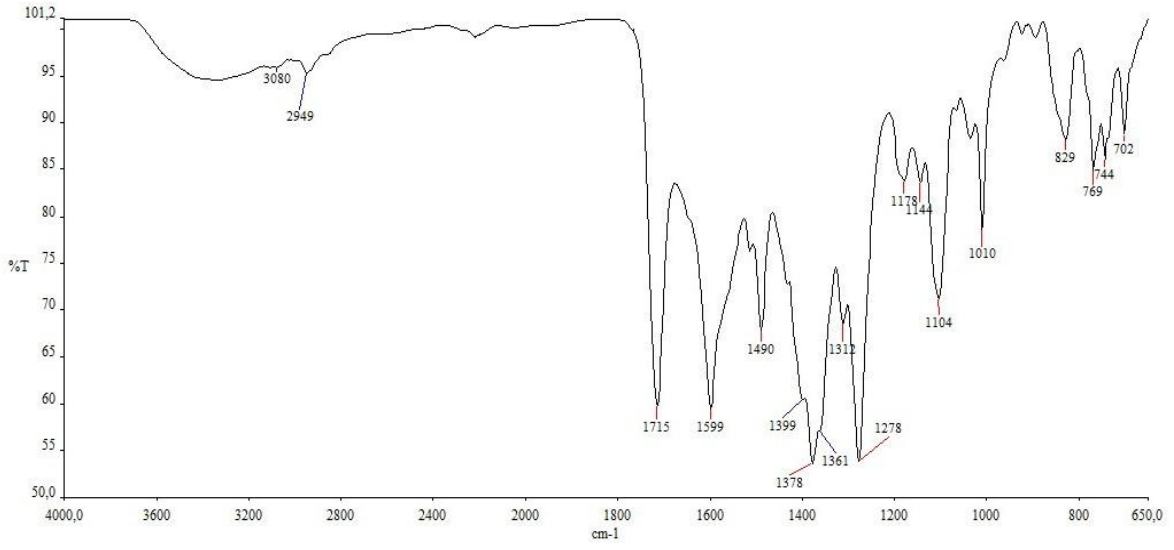
FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3080 ( $=\text{CH}_{\text{(aromatik)}}$ ), 2949 ( $-\text{CH}_{\text{(alifatik)}}$ ), 1715 ( $\text{C}=\text{O}_{\text{(triazol)}}$ ), 1599 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1278 ( $\text{C}-\text{O}$ ).

UV/Vis  $\lambda_{\max}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 288, 352, 620, 687

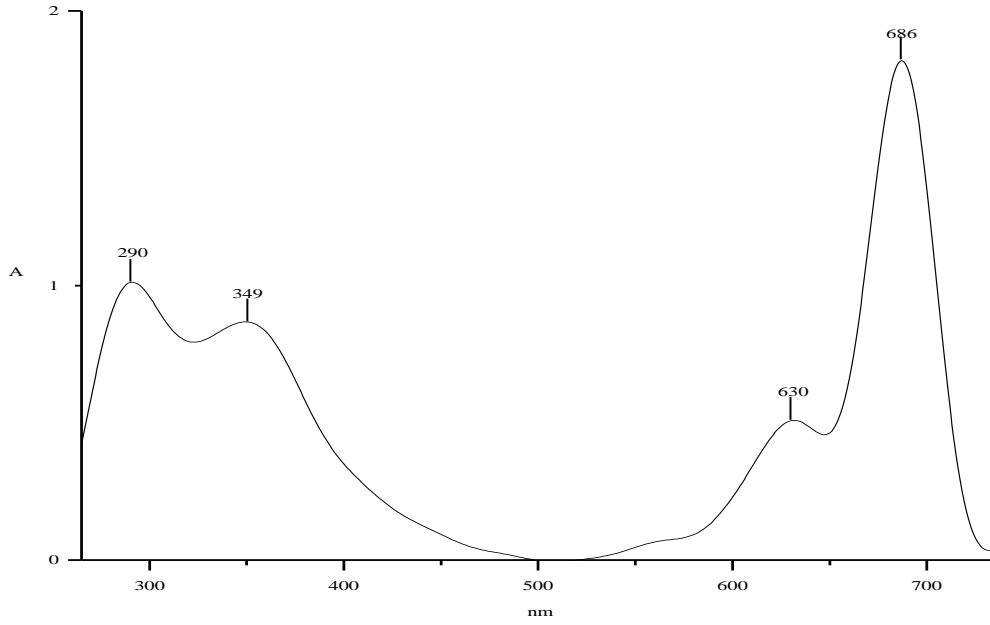
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 255-567

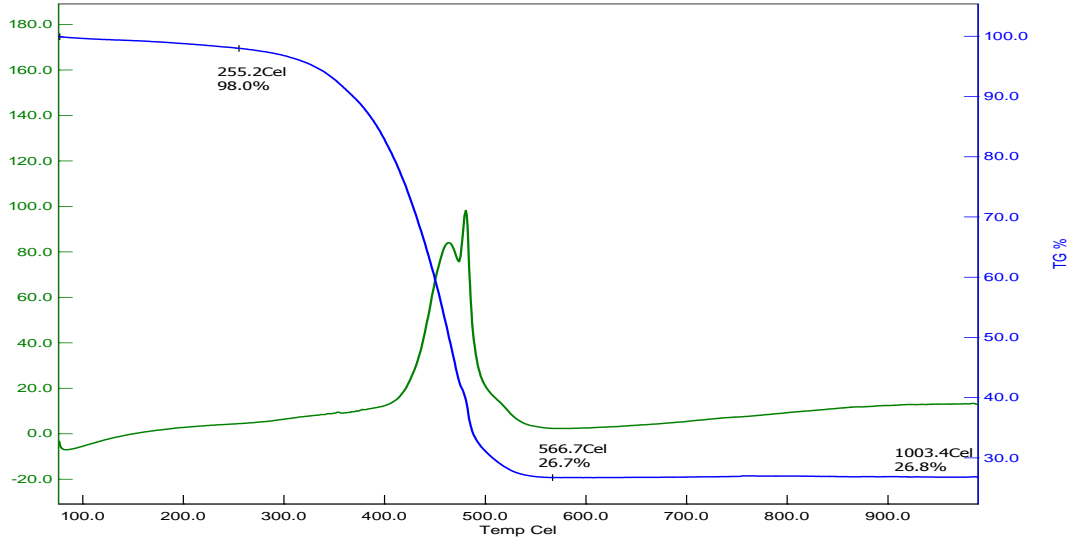
Bozunmadan kalan miktar (%): 26.8



Şekil 73. Bileşik 2d'nin IR spektrumu



Şekil 74. Bileşik 2d'nin UV/Vis spektrumu

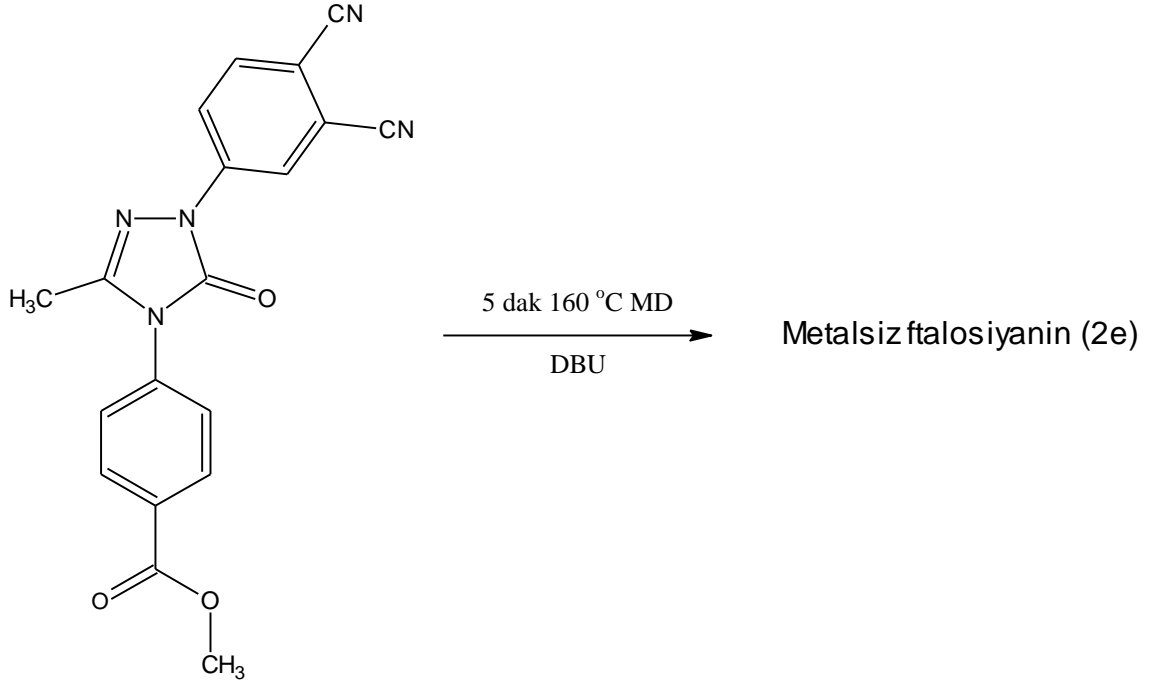


Şekil 75. Bileşik 2d'nin TG/DTA spektrumu

## 2.5. Bileşik 2'den Metalsiz Ftalosiyenin (2e) Sentezi

**1. Yöntem:** (0.090g, 0.25 mmol) Bileşik 2, 2 mL dimetil aminoetanol (DMAE) içerisinde çözülerek 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve içerisine birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) ilave edildi. Sonra bu karışım 160 °C de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 ml buzlu suyun içine alındı, ortamı nötrleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyeninler DMF ve DMSO da çözünmektedir

**2. Yöntem:** (0.090g, 0.25 mmol) Bileşik 2 ve birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve bu karışım çözücüsüz ortamda 160 °C de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 mL buzlu suyun içine döküldü, ortamı nötrleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyeninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Bileşik	Yöntem 1		Yöntem 2	
	Miktar (gram)	Verim (%)	Miktar (gram)	Verim (%)
2e	0.0261	29	0.0703	78

Metalsiz ftalosiyenin (**2e**): Verim %78, elde edilen madde miktarı 0.0703g ve erime noktası E.N > 300 °C dir.

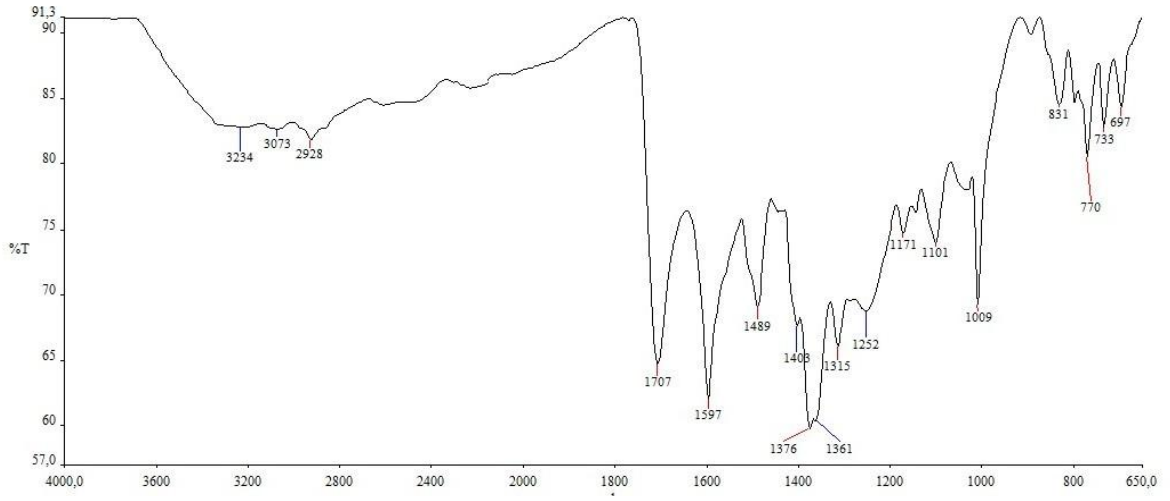
FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3234 ( $\text{NH}_{(2\text{HPC})}$ ), 3073 ( $=\text{CH}_{(\text{aromatik})}$ ), 2987 ( $-\text{CH}_{(\text{alifatik})}$ ), 1707 ( $\text{C}=\text{O}_{(\text{triazol})}$ ), 1597 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1252 ( $\text{C}-\text{O}$ ).

UV/Vis  $\lambda_{\max}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 325, 631, 701

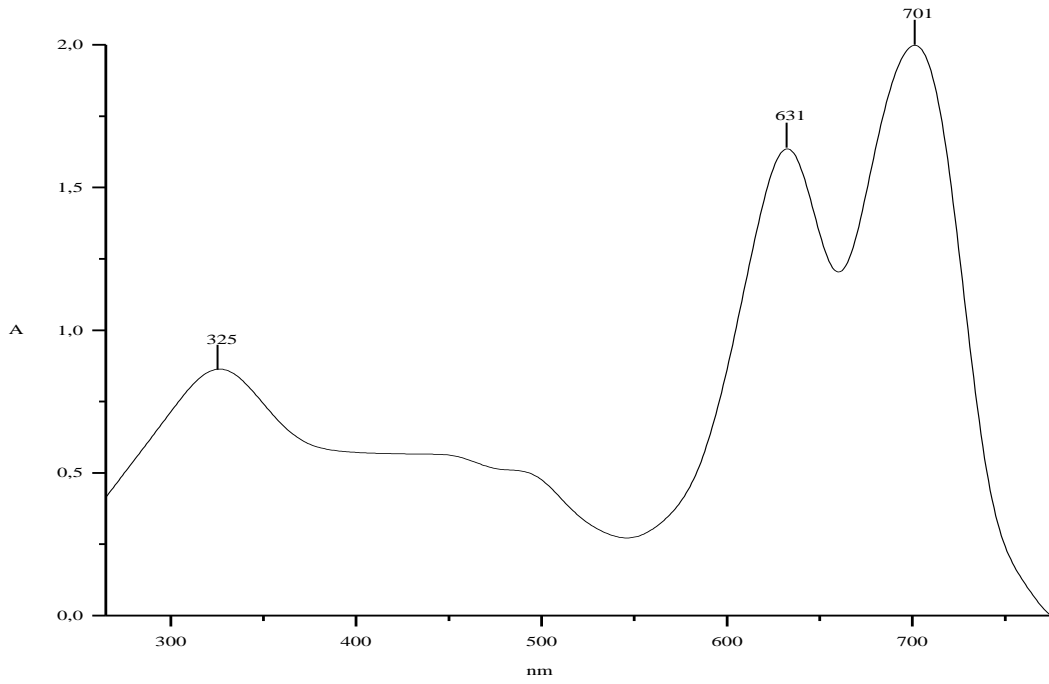
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 137-298, 298-641

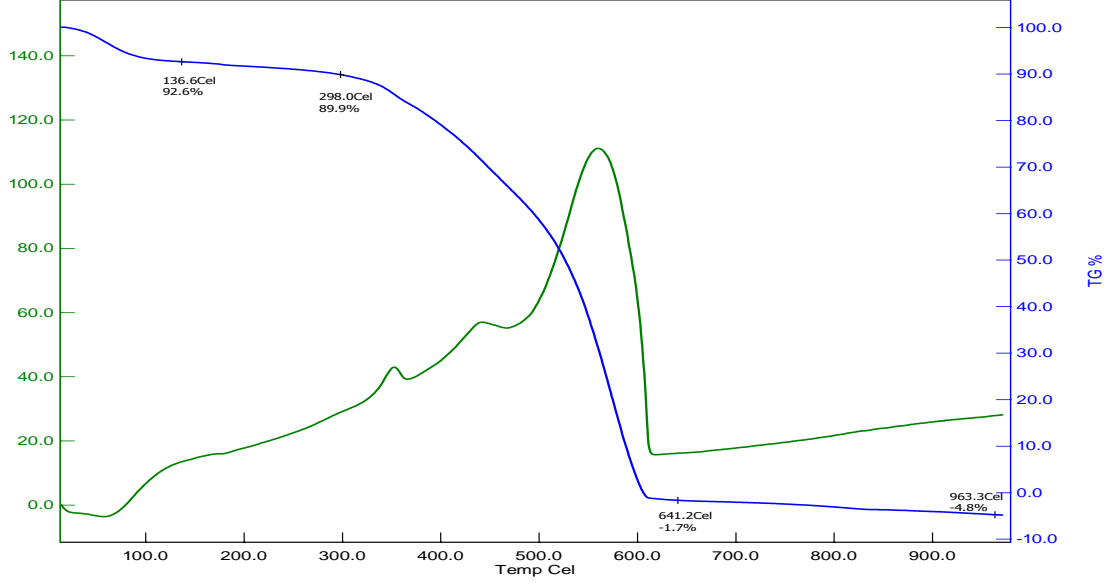
Bozunmadan kalan miktar (%): -4.8



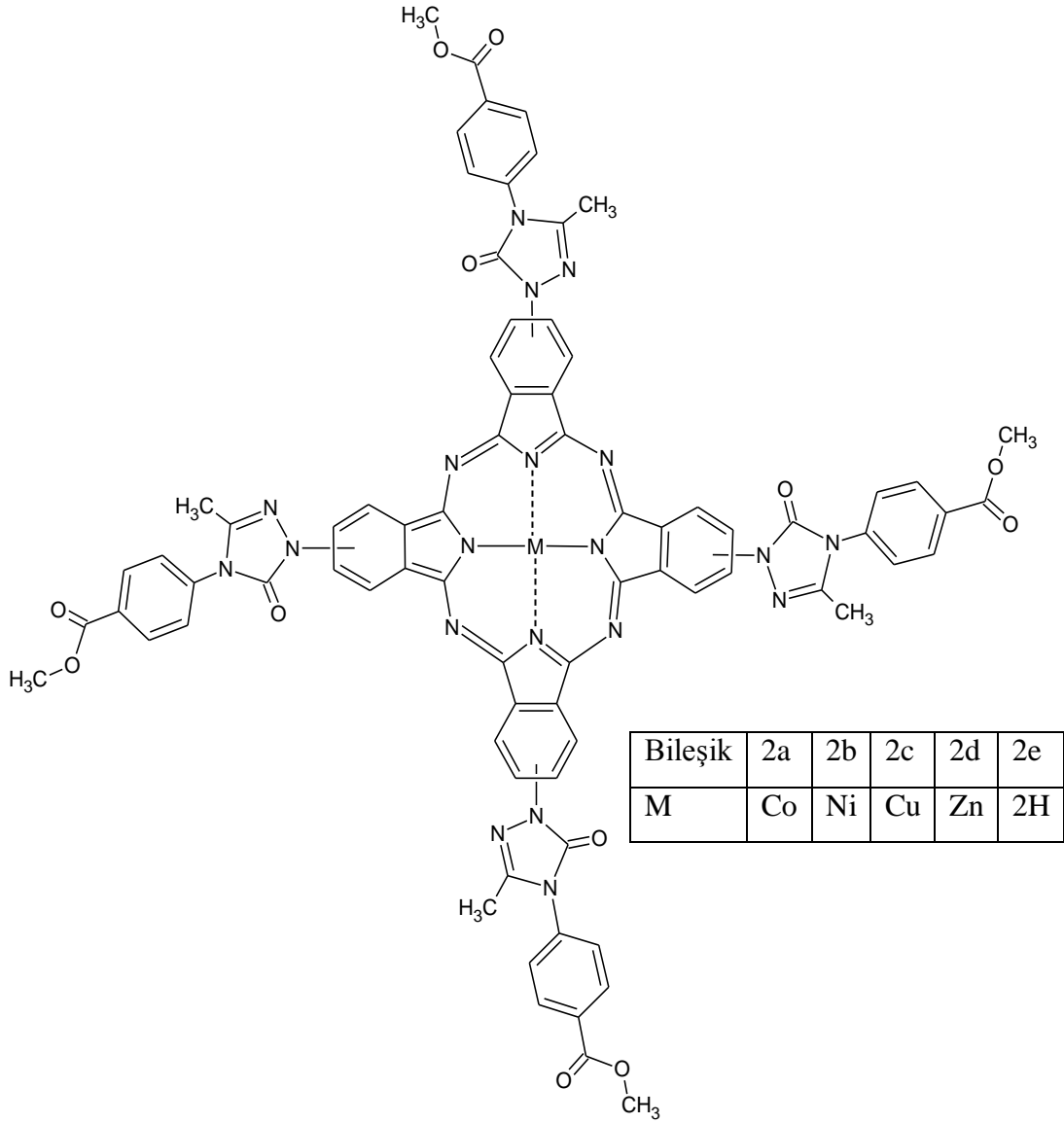
Şekil 76. Bileşik 2e'nin IR spektrumu



Şekil 77. Bileşik 2e'nin UV/Vis spektrumu



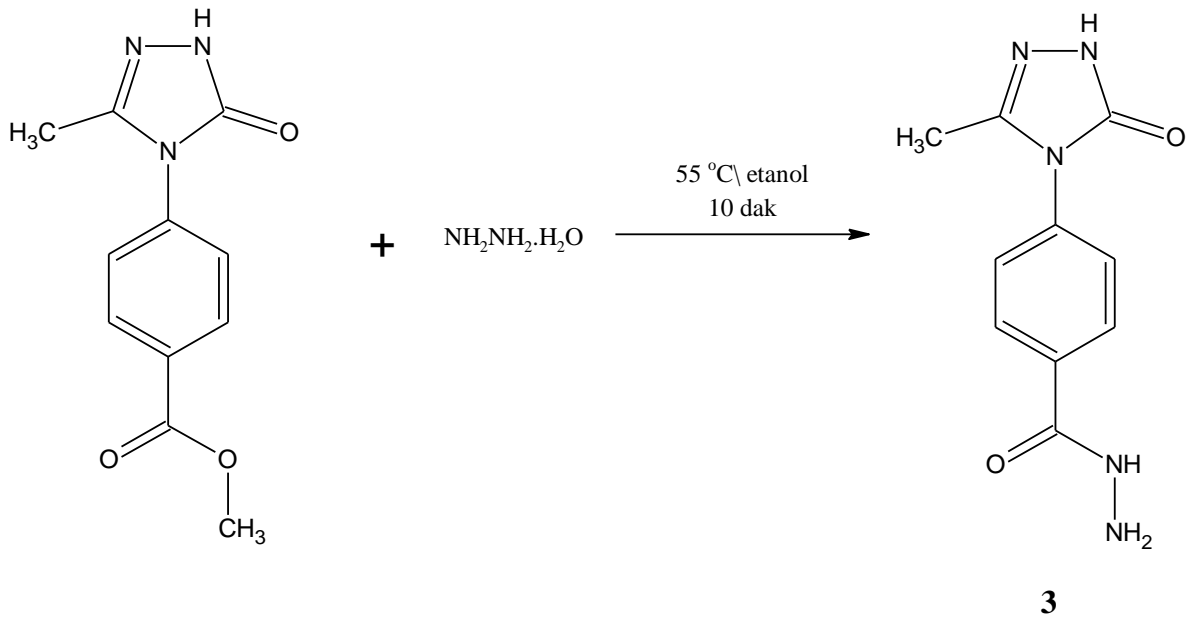
Şekil 78. Bileşik 2e'nin TG/DTA spektrumu



Şekil 79. Sentezlenen ftalosiyanınların (2a, 2b, 2c, 2d, 2e) genel şekli

## 2.6. 4-(4-benzohidrazid)-5-metil-3,4-dihidro-2H-1,2,4-triazol-3-on (3)

Yuvarlak dipli bir balon içerisinde 1.165g (0.005 mol) Bileşik 1 ve 10 mL susuz etanol konuldu. Üzerine 4.9 mL (0.1 mol) hidrazin hidrat ilave edilip 300 W, 55 °C sıcaklıkta 10 dk mikrodalga uygulandı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildi (Etilasetat/Hekzan 3:1). Oluşan nihai ürün sıcak alkolle alındı çöktürülüp süzülde ve etanol ile tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı ve CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutulup bileşik 3 olarak tanımlandı.



Erime Noktası: 236-238 °C

Kapalı Formülü: C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, Molekül Ağırlığı: 233 g/mol

Verim: 0.850 g, %73

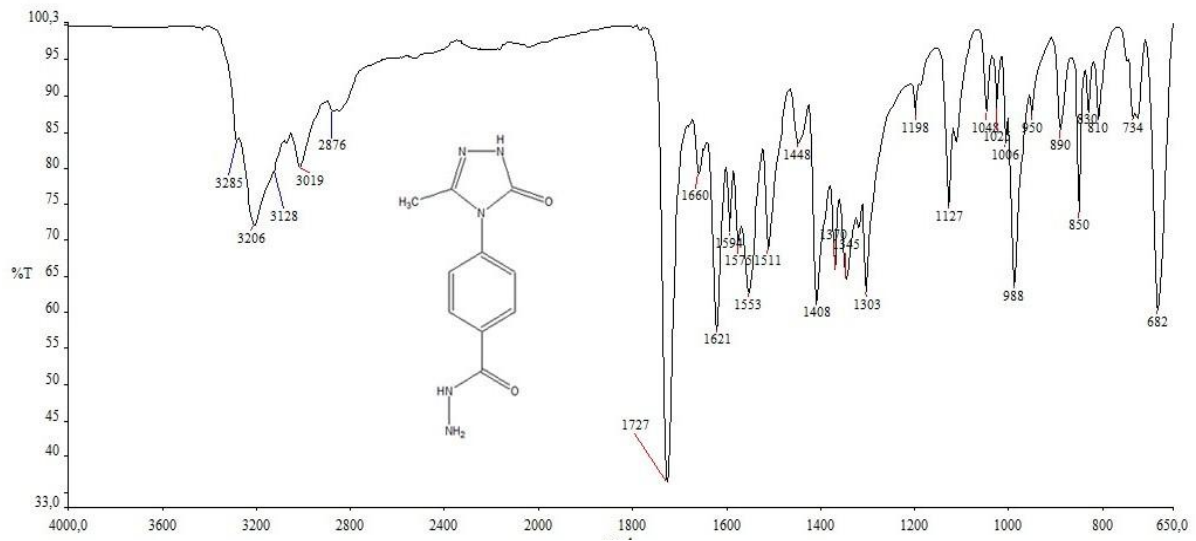
FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3285 (NH<sub>2</sub>), 3206 (NH), 3128 (NH<sub>(triazol)</sub>), 1727 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1660 (C=O<sub>(hidrazit)</sub>), 1621 (C=N).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) spektrum değerleri ( $\delta$ , ppm): 2.15 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), [7.51 (AA'XX', J=8.44), 7.94 (AA'XX', J=8.44)] Ar-CH, 4.55 (2H, s, -NH<sub>2</sub>), 9.90 (1H, s, -NH<sub>(hidrazit)</sub>), 11.67 (1H, s, -NH<sub>(triazol)</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) spektrum değerleri ( $\delta$ , ppm): 12.90 (-CH<sub>3</sub>), 127.20, 128.42, 133.48, 135.76 (Ar-C), 144.03 (C=N), 154.51 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 165.48 (C=O<sub>(hidrazit)</sub>).

Kütle spektrumu: 234 [M+H]<sup>+</sup>





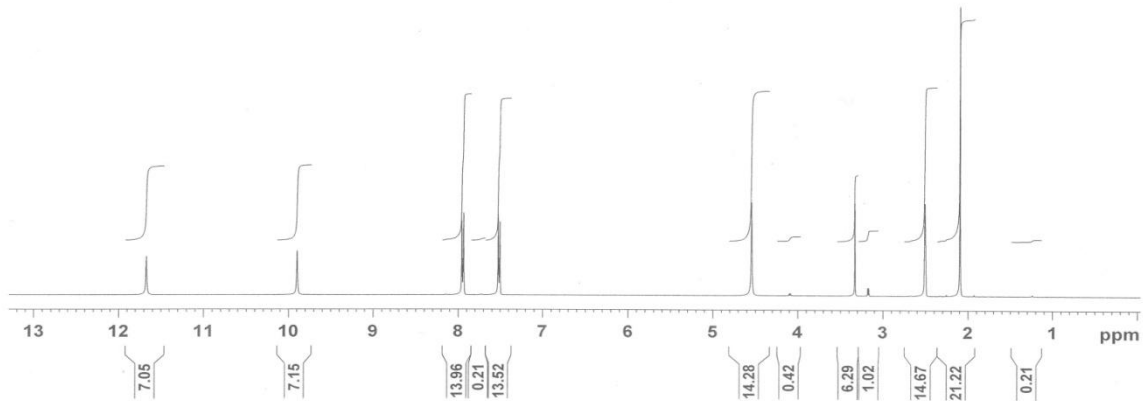
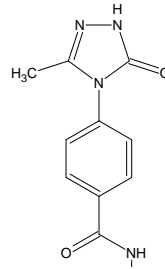
Şekil 80. Bileşik 3'ün IR spektrumu

DU=C:/Bruker/TOPEPIN, USER=B.ANIL, NAME=RZE UNI MIRA GRIL, EXPNO=3, PROCNO=2  
F1=11.969ppm, F2=7.360ppm, M1=0.52cm, MAX1=5.92cm, PC=1.050

#	ADDRESS	FREQ (Hz)	F1 (ppm)	INTENSITY
1	7620.2	4870.279	11.9715	1.99
2	10450.8	3959.887	9.9945	2.29
3	13542.2	3184.034	7.9975	3.86
4	13775.9	3175.592	7.9964	4.25
5	14232.3	3010.898	7.5247	4.17
6	14265.9	3002.415	7.5036	3.80

DU=C:/Bruker/TOPEPIN, USER=B.ANIL, NAME=RZE UNI MIRA GRIL, EXPNO=3, PROCNO=2  
F1=5.031ppm, F2=1.998ppm, M1=1.45cm, MAX1=15.00cm, PC=1.050

#	ADDRESS	FREQ (Hz)	F1 (ppm)	INTENSITY
7	18981.2	2819.032	4.2461	4.82
8	20917.2	1339.153	3.3318	4.77
9	22230.3	1003.666	2.5662	4.76



Şekil 81. Bileşik 3'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

```

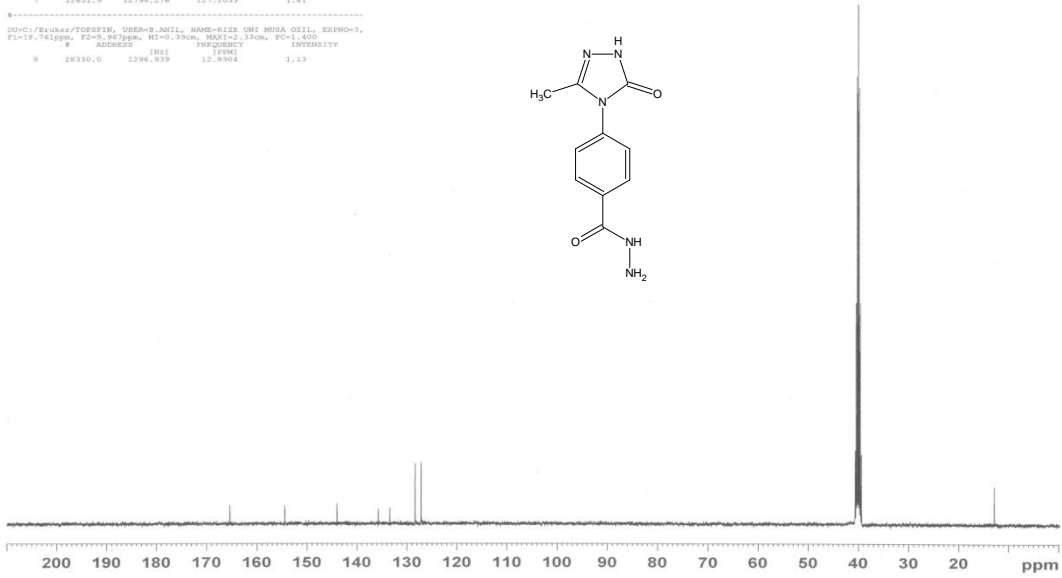
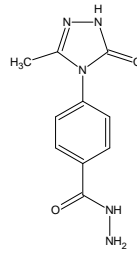
SD-C:/Bruker/TOFSPIN, USER=B.ANIL, NAME=812E UMI M02A QDIL, EXPNO=3,
F1=170.215ppm, F2=122.70ppm, MI=0.10cm, MAG=2.00cm, PC=1.400
# ADDRESS F1 F2 F3 F4 F5 F6 F7 INTENSITY
1 7402.0 16649.375 165.4813 0.58
2 8306.5 17547.865 164.5120 0.58
3 10344.0 18491.358 164.0310 0.62
4 11476.7 19438.828 155.7514 0.47
5 11791.4 19629.583 133.4739 0.82
6 12485.7 19701.199 128.4151 1.80
7 12651.9 12798.276 127.2033 1.81

```

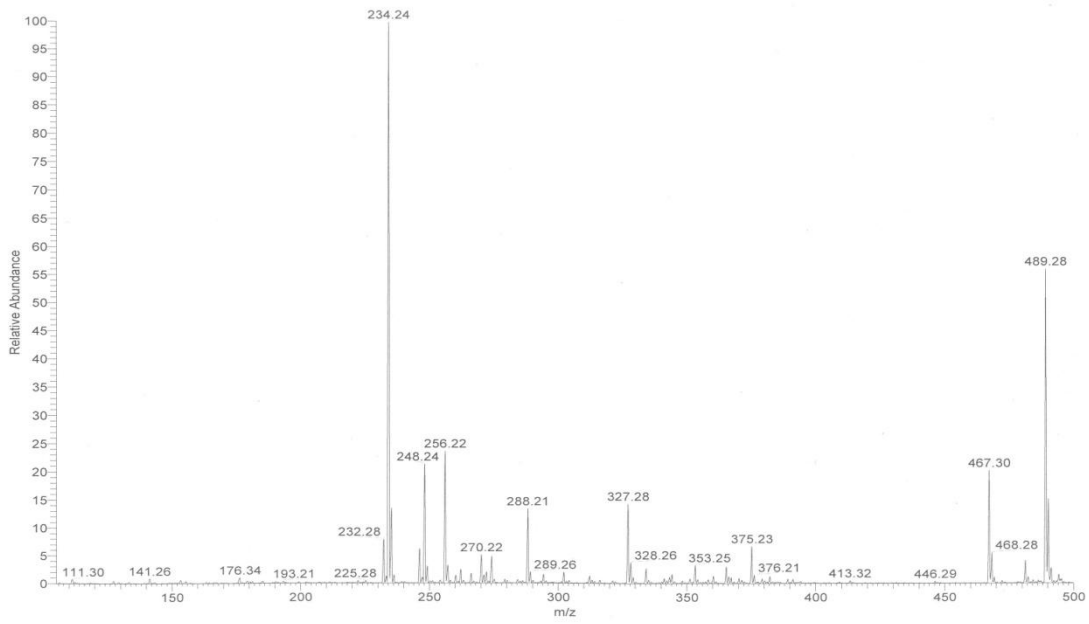
```

SD-C:/Bruker/TOFSPIN, USER=B.ANIL, NAME=812E UMI M02A QDIL, EXPNO=3,
F1=18.761ppm, F2=9.967ppm, MI=0.35cm, MAG=2.33cm, PC=1.400
# ADDRESS F1 F2 F3 F4 F5 F6 F7 INTENSITY
8 28330.0 1294.935 12.8904 1.13

```



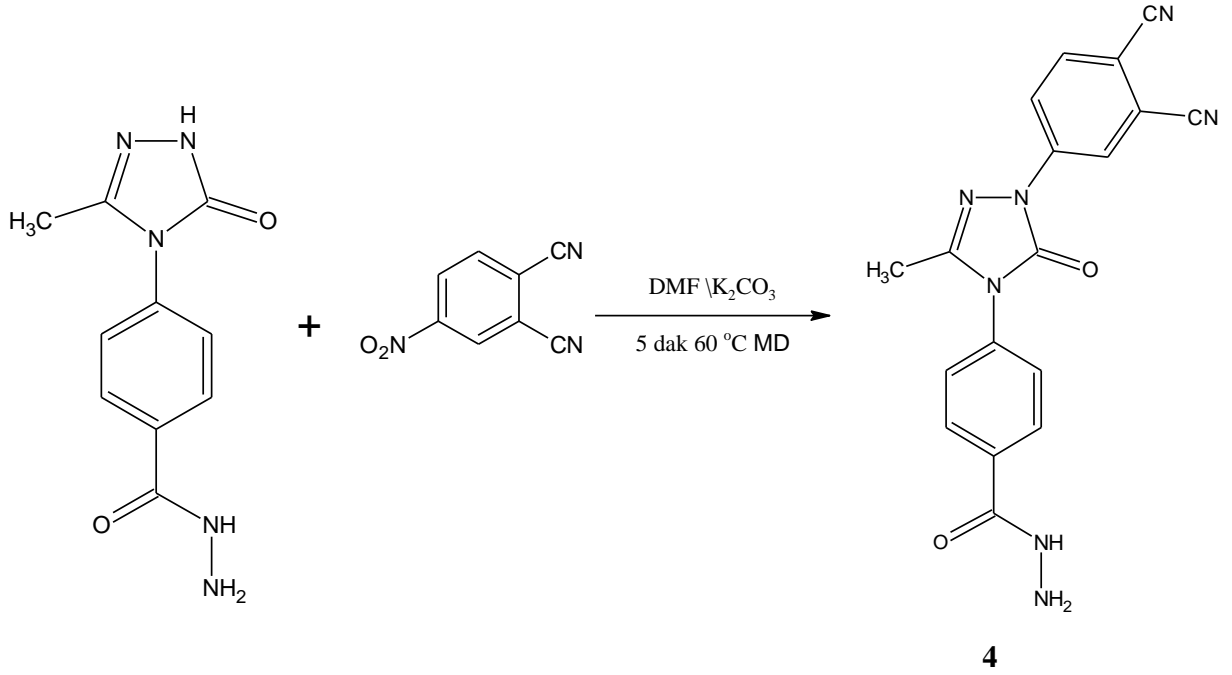
Şekil 82. Bileşik 3'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 83. Bileşik 3'ün Kütle spektrumu

## 2.7. 2-(3,4-disiyanofenil)-4-(4-benzohidrazid)-5-metil-3,4-dihidro-2H-1,2,4-triazol-3-on (4)

**1. Yöntem:** 35 mL'lik mikrodalga kabı içerisine 1.165g (0.005 mol) Bileşik 3 ve 0.865g (0.005 mol) 4-nitro ftalonitril konularak 3 ml N,N-Dimetilformamid'de çözüldü. Üzerine 0.829g (0.006 mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilip basınç kontrolü altında 300 W, 60 °C sıcaklıkta 5 dakika süreyle mikrodalga ışımaya maruz tutuldu ve kısım kısım toplamda 1.2 katı K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildi (Etilasetat/Hekzan 3:1). Karışım buzlu su dolu 500 mL'lik bir behere alınıp 1-2 damla asit ilavesi ile çöktürüldü. Bir gece bekletildikten sonra süzülde. Etil asetat-petrol eteri ve etanol-su ile ayrı ayrı kristallendirilerek saflaştırıldı ve CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu.



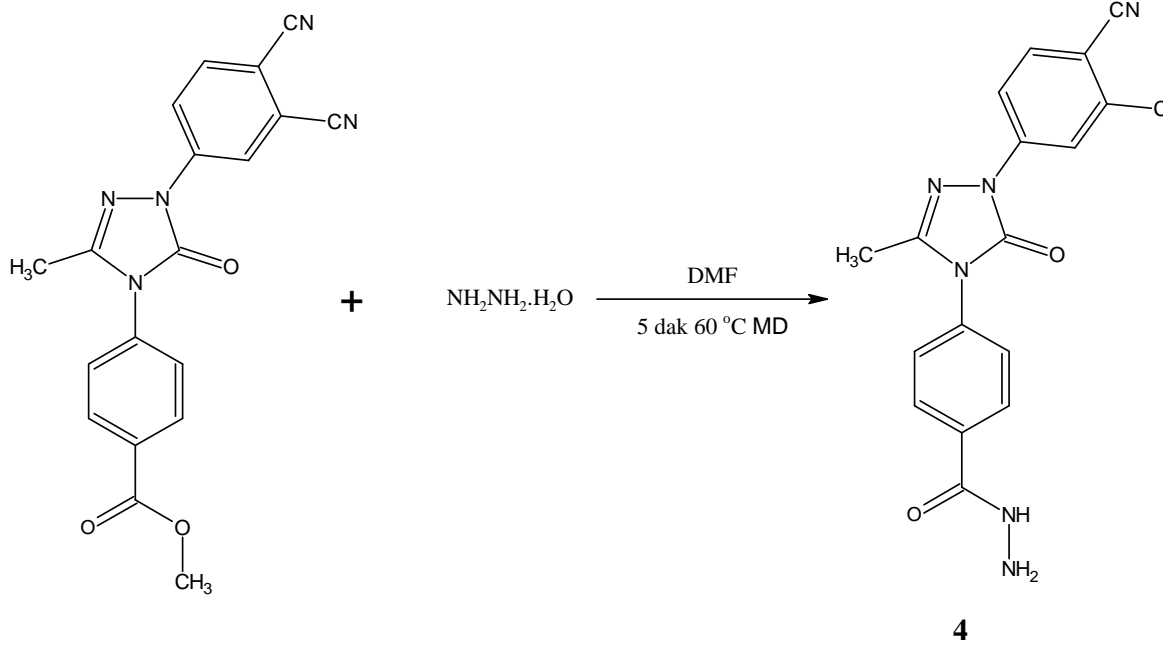
Erime Noktası: 195-197 °C

Kapalı Formülü: C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, Molekül Ağırlığı: 359 g/mol

Verim: 0.574 g, %32

**2. Yöntem:** 35 mL'lik mikrodalga kabı içerisine 1.795g (0.005 mol) Bileşik 2 konularak 3 mL N,N-Dimetilformamid'de çözüldü. Üzerine 4.9 mL (0.1 mol) hidrazin hidrat ilave edilip basınç kontrolü altında 300 W, 60 °C sıcaklıkta 5 dakika süreyle mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile

kontrol edildi (Etilasetat/Hekzan 3:1). Karışım buzlu su dolu 500 ml lik bir behere alınıp 1-2 damla asit ilavesi ile çöktürüldü. Bir gece bekletildikten sonra süzüldü. Etil asetat-petrol eteri ve etanol-su ile ayrı ayrı kristallendirilerek saflaştırıldı ve CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu.



Erime Noktası: 195-197 °C

Verim: 1,759 g, %98

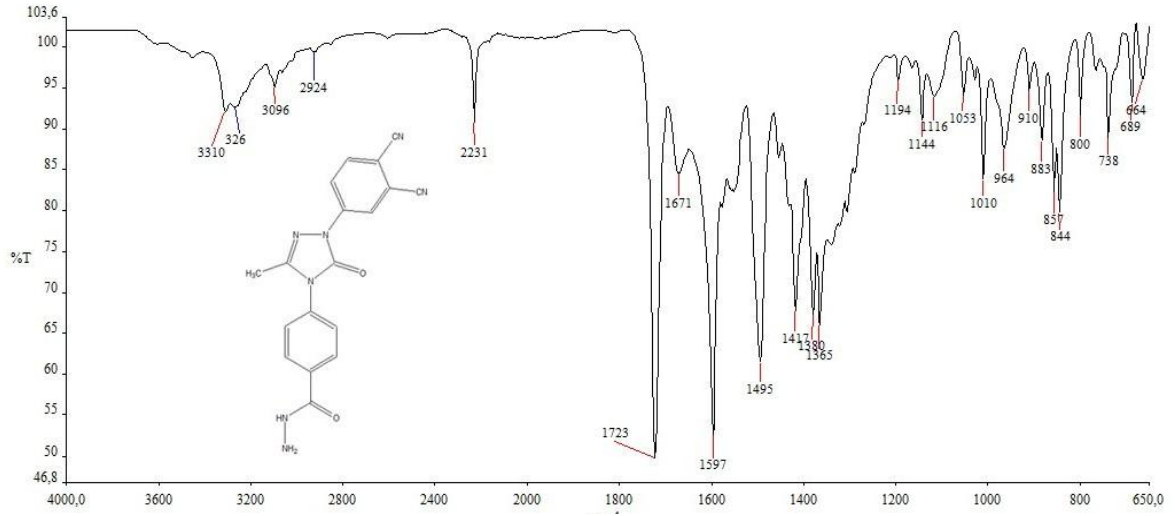
Kapalı Formülü: C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, Molekül Ağırlığı: 359 g/mol

FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3310 (NH<sub>2</sub>), 3269 (NH), 3096 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2924 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 2231 (CN), 1723 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1671 (C=O<sub>(hidrazit)</sub>), 1597 (C=N).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) spektrum değerleri (δ, ppm): 2.24 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 4.59 (2H, s, -NH<sub>2</sub>), [7.64 (AA'XX', J=8.20), 8.00 (AA'XX', J=8.20) Ar-CH<sub>(ester)</sub>], [8.24 (1H, d, J=8.74, Ar-CH), 8.42 (1H, d, J=8.74, Ar-CH), 8.53 Ar-CH], 9.94 (1H, s, -NH<sub>(hidrazit)</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) spektrum değerleri (δ, ppm): 12.84 (-CH<sub>3</sub>), 110.13, 121.68, 121.80, 127.76, 128.66, 134.57, 136.01, 141.52 (Ar-C), 116.05, 116.44 (C≡N), 147.13 (C=N), 151.34 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 165.35 (C=O<sub>(hidrazit)</sub>).

Kütle spektrumu: 359.9 [M+H]<sup>+</sup>

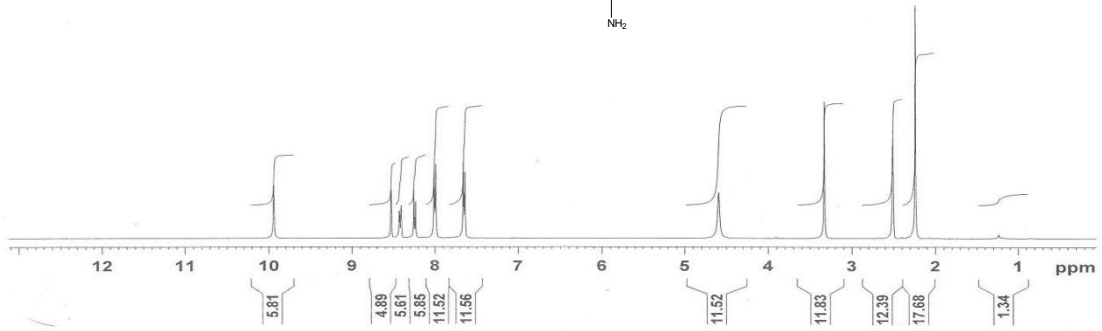
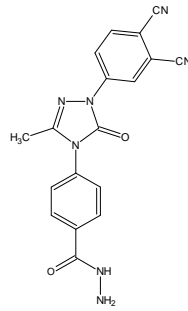


Şekil 84. Bileşik 4'ün IR spektrumu

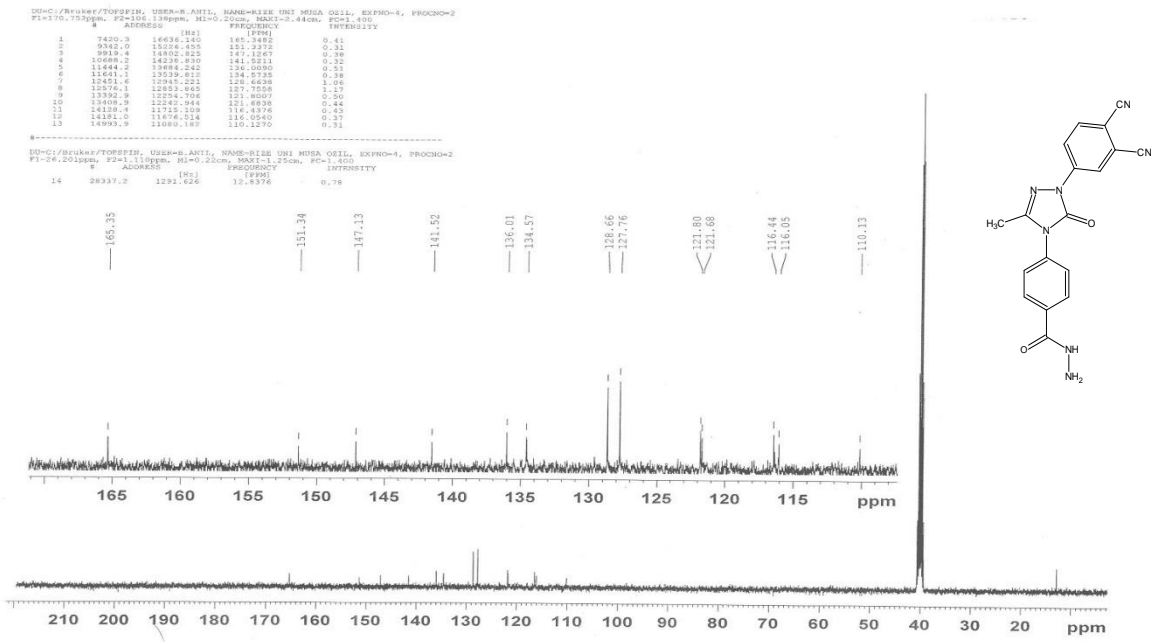
```

DU-C:/Bruker/TOPOSPIN USER=8.ANIL. NAME=IR1E UNF MUSA OZIL. EXPNO=4. PROCNO=1
PI=0.48ppm. F2=7.840ppm. MI=0.45cm. MAX1=137cm. PC=1.000
#-----#
# ADDRESS [Hz] FREQUENCY INTENSITY
1 10378.4 3977.922 8.4410 3.37
2 12433.1 3412.389 8.5277 3.25
3 12784.9 3374.096 8.4320 1.79
4 12819.7 3369.373 8.4107 2.12
5 13062.8 3304.073 8.2376 3.11
6 13098.8 3298.311 8.2356 2.37
7 13454.7 3206.002 8.0124 4.30
8 13487.6 3197.786 7.9919 4.39
9 14032.0 3064.636 7.6591 4.94
10 14050.7 3056.433 7.6386 4.24
#-----#
DU-C:/Bruker/TOPOSPIN USER=8.ANIL. NAME=IR1E UNF MUSA OZIL. EXPNO=4. PROCNO=1
PI=0.200ppm. F2=2.098ppm. MI=0.41cm. MAX1=15.40cm. PC=1.000
#-----#
# ADDRESS [Hz] FREQUENCY INTENSITY
11 18906.4 1637.353 4.9599 2.96
12 20819.3 1332.639 3.3305 6.78
13 22230.5 1003.146 2.9081 7.48
14 22642.4 895.171 2.2372 16.00
#-----#

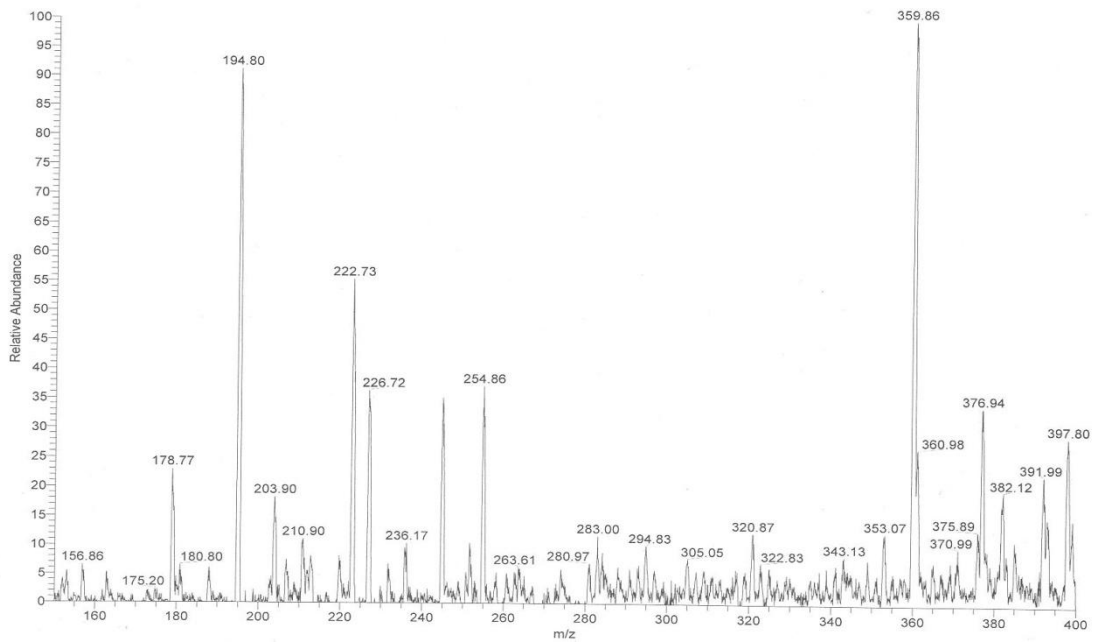
```



Şekil 85. Bileşik 4'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 86. Bileşik 4'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

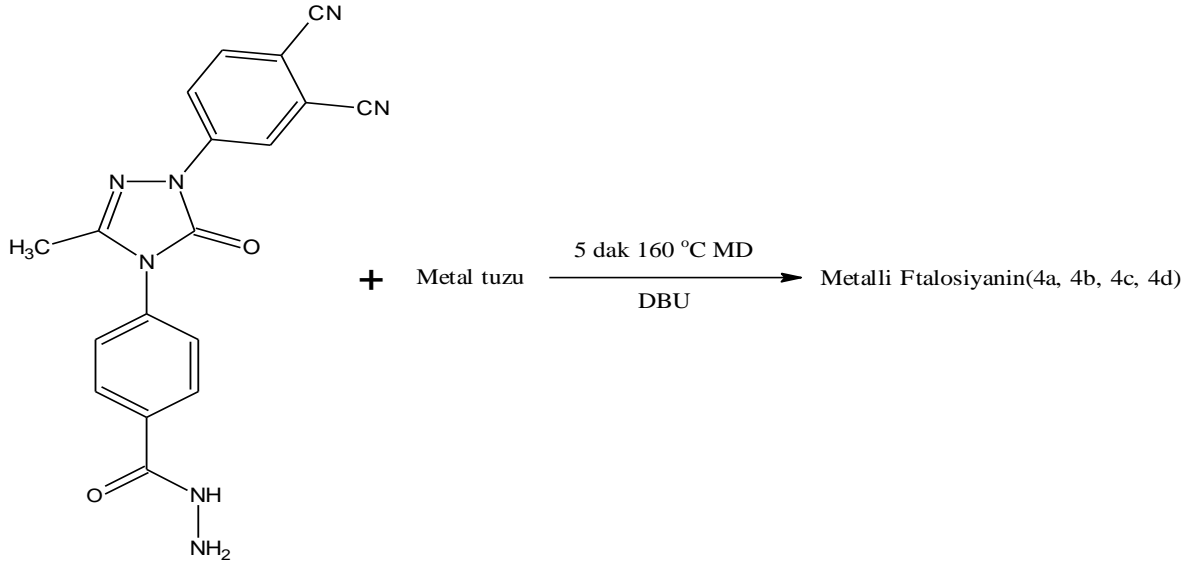


Şekil 87. Bileşik 4'ün Kütle spektrumu

## 2.8. Bileşik 4'ten Metalli Ftalosiyeninlerin (4a, 4b, 4c, 4d) Sentezi

**1. Yöntem:** Bileşik 4'ten yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn,) içeren ftalosiyeninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır. (0.090g, 0.25 mmol) Bileşik 4 ve metal tuzlardan eşdeğer miktarda  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  (0.08 mmol) alınarak 2 ml dimetil aminoetanol (DMAE) içerisinde çözülerek kapalı 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve içerisine birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) ilave edildi. Sonra bu karışım 160 °C de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 ml buzlu suyun içine alındı, ortamı nötürleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve  $\text{CaCl}_2$  üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyeninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.

**2. Yöntem:** Bileşik 4'ten yola çıkarak çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn,) içeren ftalosiyeninlerin sentezinde genel yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır. (0.090g, 0.25 mmol) Bileşik 4, metal tuzlardan eşdeğer miktarda  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  (0.08 mmol) ve birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) kapalı 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve bu karışım çözücüsüz ortamda 160 °C de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 ml buzlu suyun içine döküldü, ortamı nötürleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve  $\text{CaCl}_2$  üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyeninler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Metal tuzu= CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>

Bileşik	Yöntem 1		Yöntem 2	
	Miktar (gram)	Verim (%)	Miktar (gram)	Verim (%)
4a	0.0421	45	0.0796	85
4b	0.0450	48	0.0815	87
4c	0.0367	39	0.0781	83
4d	0.0489	52	0.0857	91

Kobalt içeren ftalosiyenin (**4a**): Verim %85, elde edilen madde miktarı 0.0796g ve erime noktası E.N > 300 °C dir.

FTIR  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  : 3235 (NH<sub>2</sub>), 3099 (NH), 3055 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2928 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 1708 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1598 (C=N).

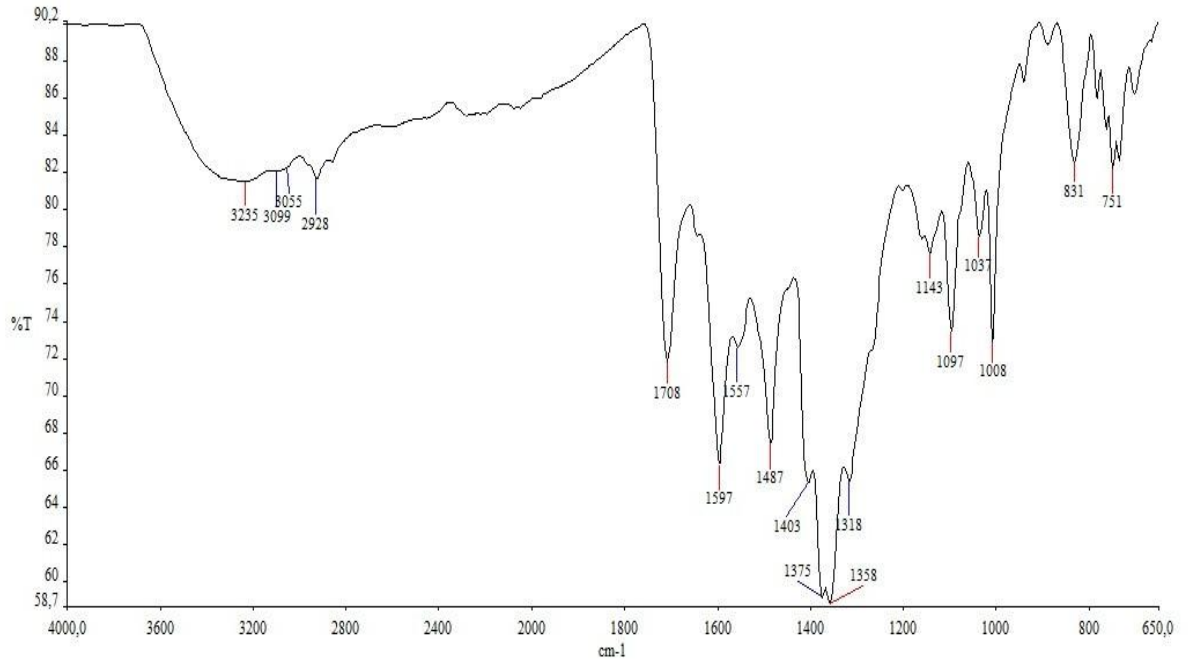
UV/Vis  $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 262, 623, 681

TGA/DTA verileri:

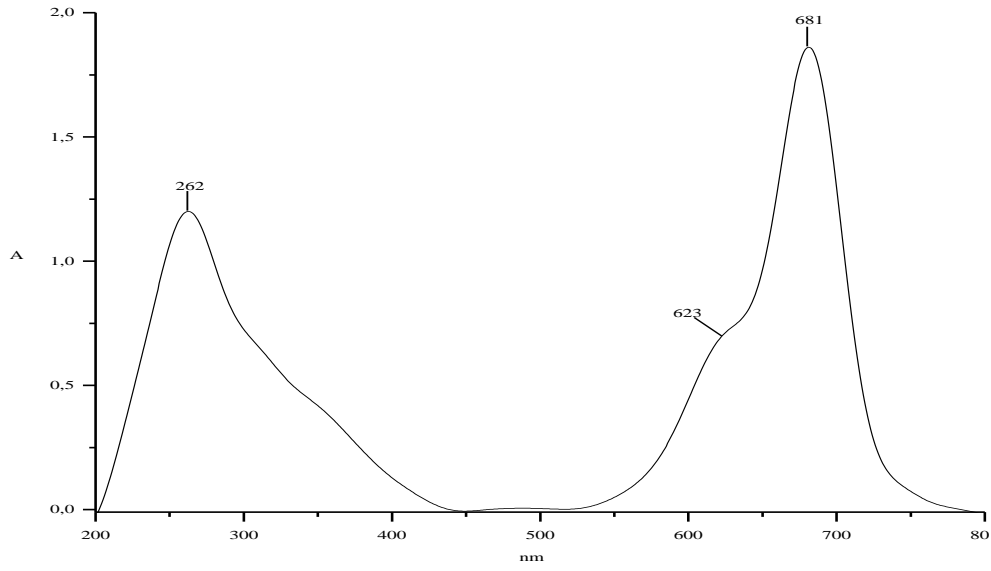
Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 226-556

Bozunmadan kalan miktar (%): 18.9

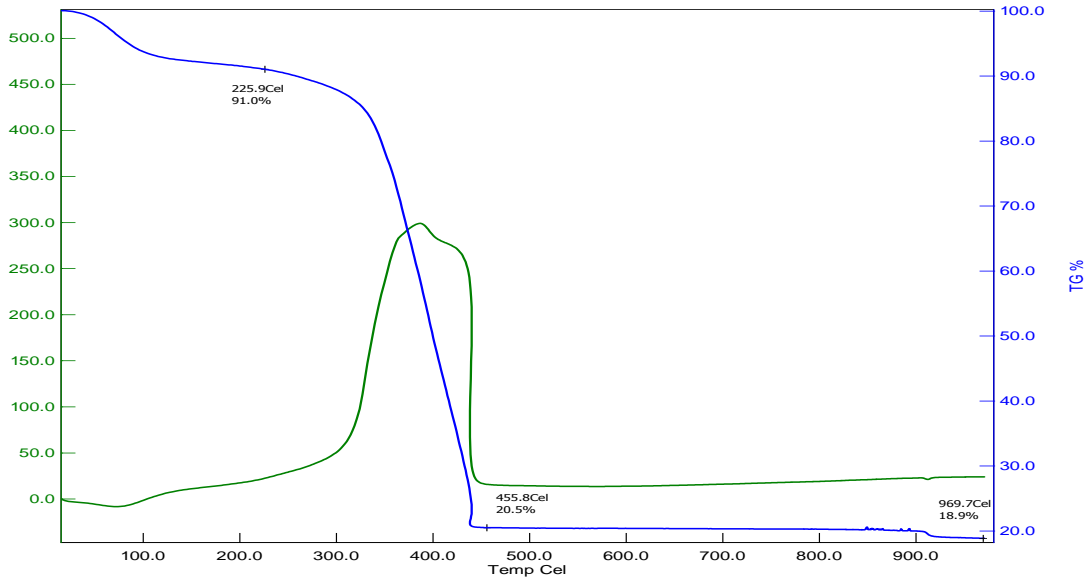




Şekil 88. Bileşik 4a'nın IR spektrumu



Şekil 89. Bileşik 4a'nın UV/Vis spektrumu



Şekil 90. Bileşik 4a'nın TG/DTA spektrumu

Nikel içeren ftalosiyanın (**4b**): Verim %87, elde edilen madde miktarı 0.0815g ve erime noktası E.N > 300°C dir.

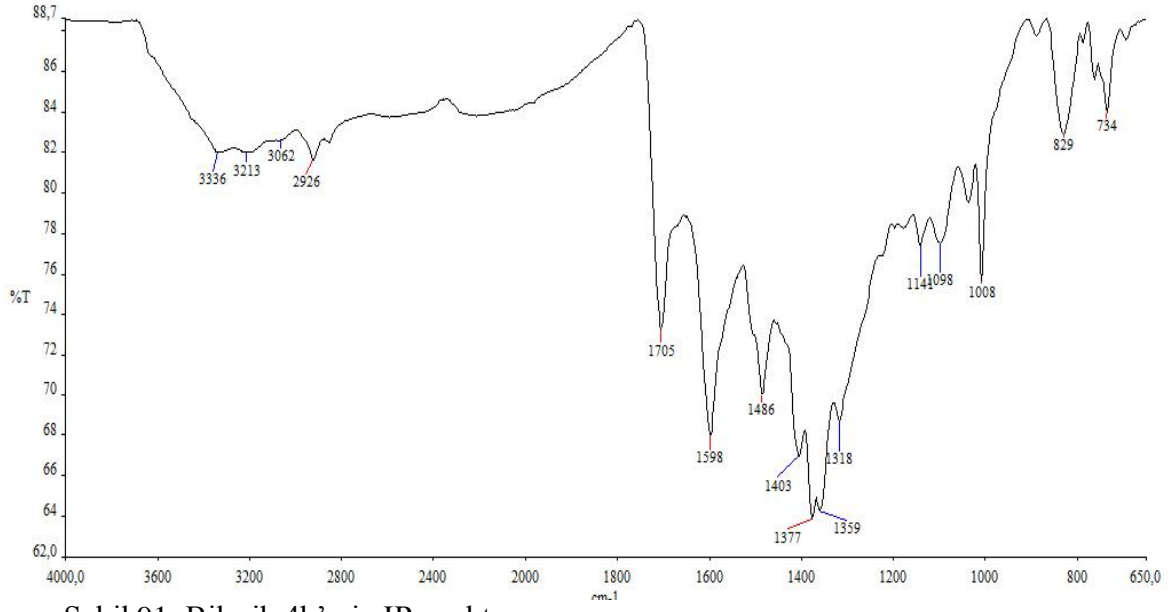
FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3336 (NH<sub>2</sub>), 3205 (NH), 3067 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2928 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 1707 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1597 (C=N).

UV/Vis  $\lambda_{\max}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 253, 632, 685

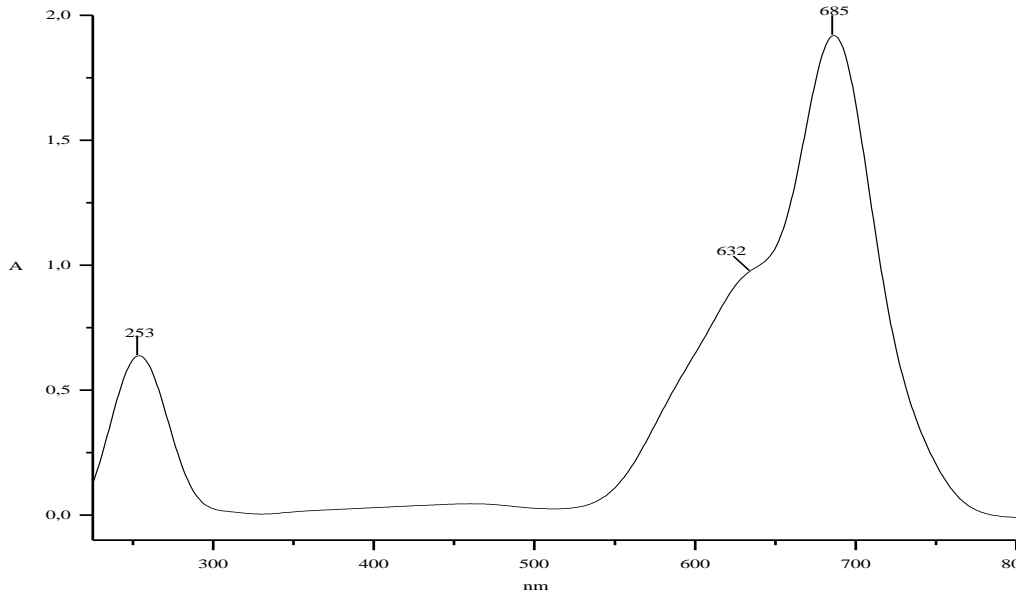
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 242-551

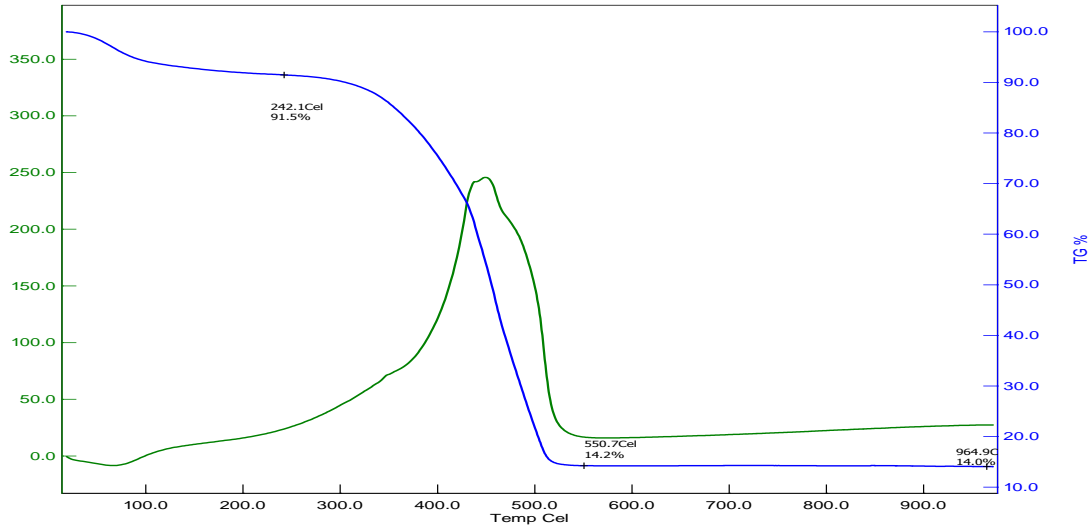
Bozunmadan kalan miktar (%): 14.0



Şekil 91. Bileşik 4b' nin IR spektrumu



Şekil 92. Bileşik 4b' nin UV/Vis spektrumu



Şekil 93. Bileşik 4b'nin TG/DTA spektrumu

Bakır içeren ftalosiyanin (**4c**): Verim %83, elde edilen madde miktarı 0.0781g ve erime noktası E.N > 300°C dir.

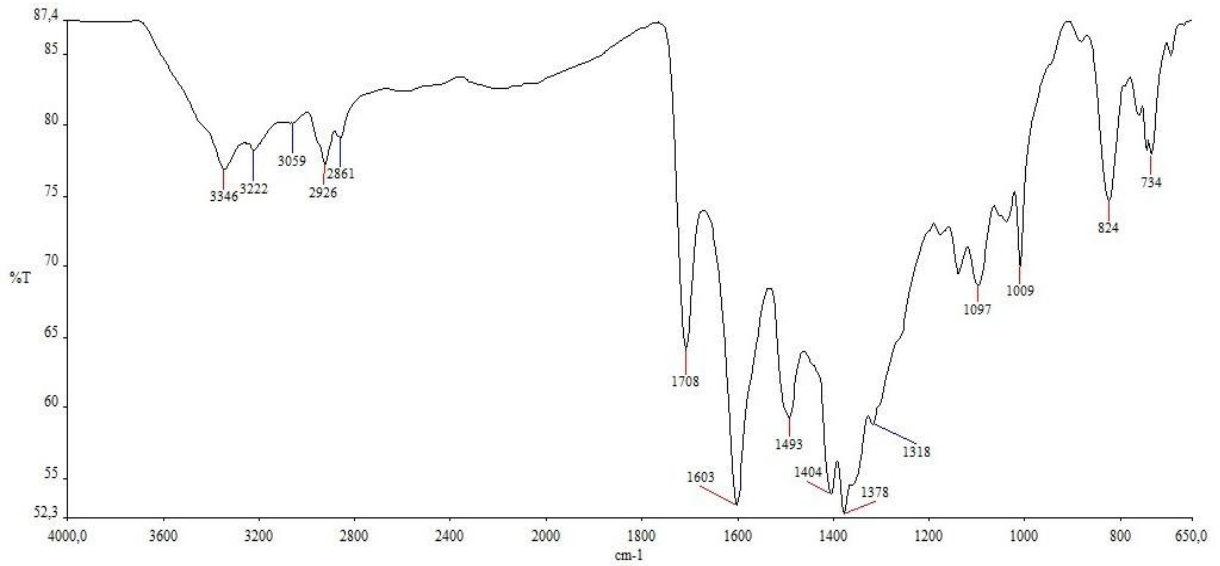
FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3346 (NH<sub>2</sub>), 3213 (NH), 3062 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2926 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 1705 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1597 (C=N).

UV/Vis  $\lambda_{\max}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 287, 628, 696

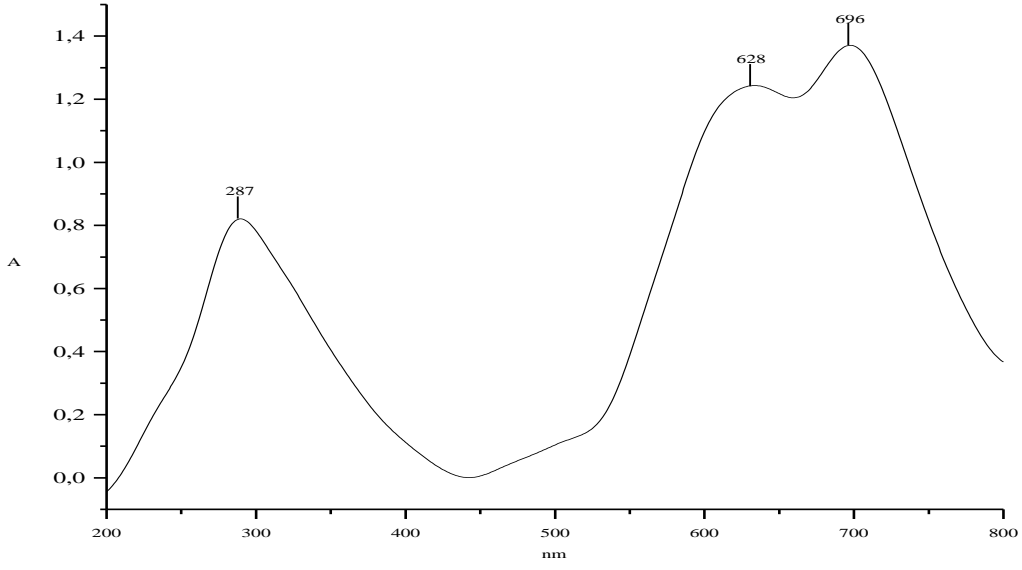
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 228-579

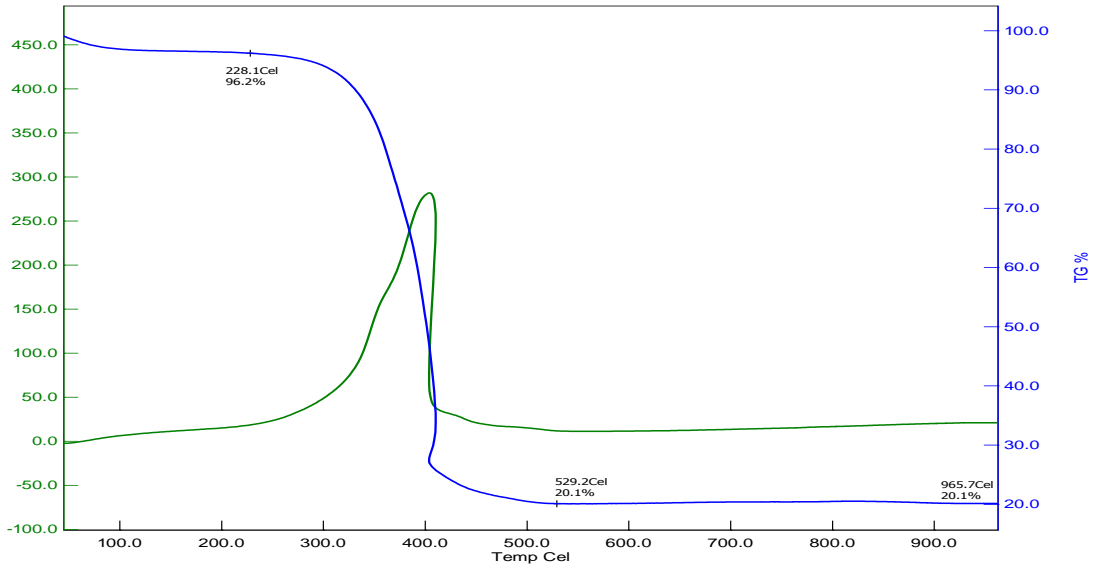
Bozunmadan kalan miktar (%): 20.1



Şekil 94. Bileşik 4c'nin IR spektrumu



Şekil 95. Bileşik 4c'nin UV/Vis spektrumu



Şekil 96. Bileşik 4c'nin TG/DTA spektrumu

Çinko içeren ftalosiyanın (**4d**): Verim %91, elde edilen madde miktarı 0.0857g ve erime noktası E.N > 300°C dir.

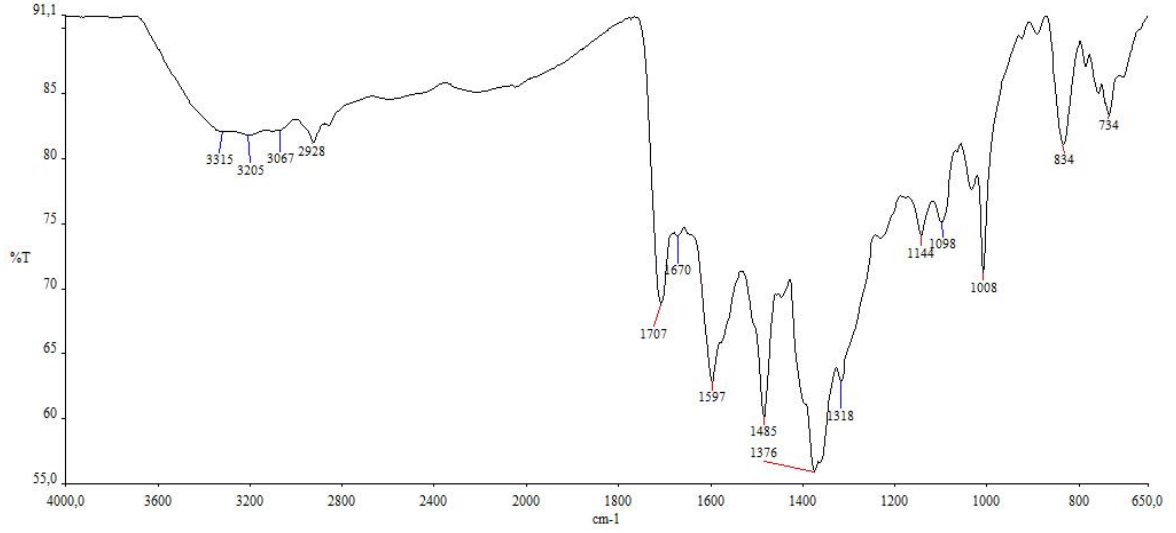
FTIR  $\nu_{max}/cm^{-1}$  : 3315 (NH<sub>2</sub>), 3222 (NH), 3059 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2926 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 1708 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1603 (C=N).

UV/Vis  $\lambda_{\max}$ (nm)(DMF): 271, 632, 693

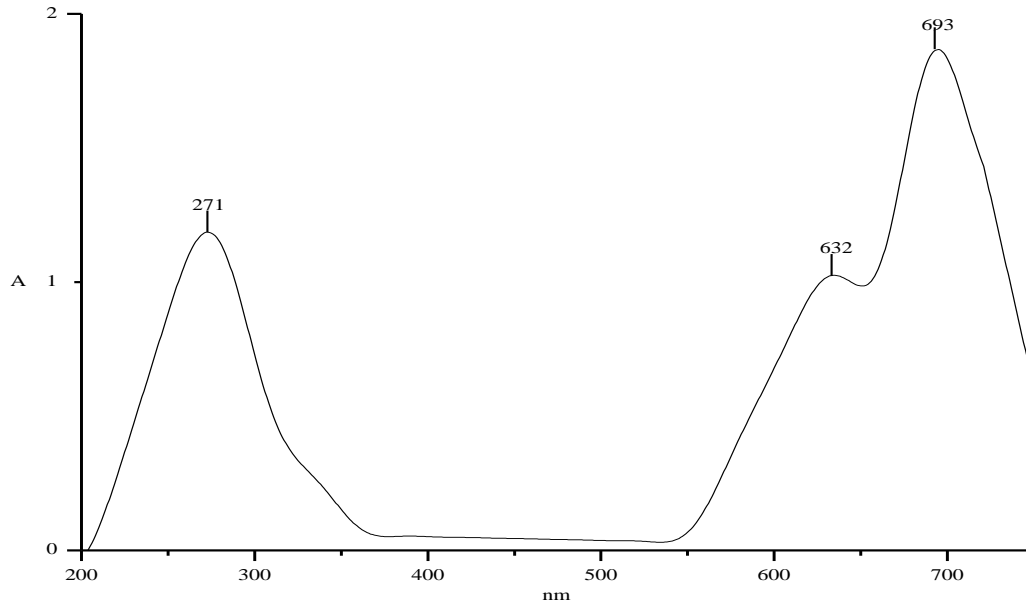
TGA/DTA verileri:

Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 277-577

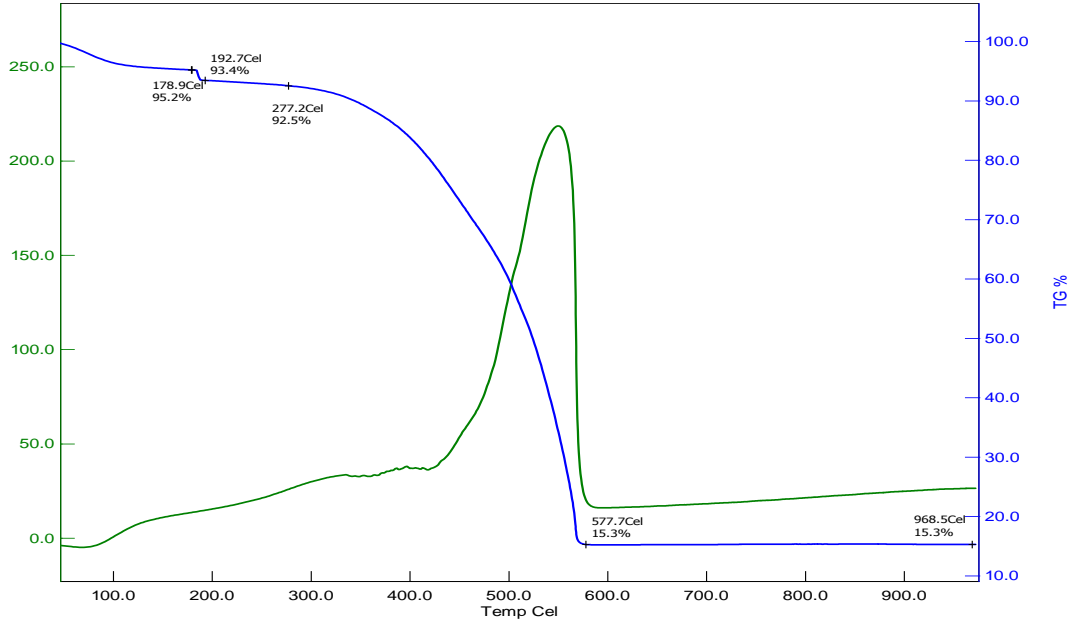
Bozunmadan kalan miktar (%): 15.3



Şekil 97. Bileşik 4d' nin IR spektrumu



Şekil 98. Bileşik 4d'nin UV/Vis spektrumu



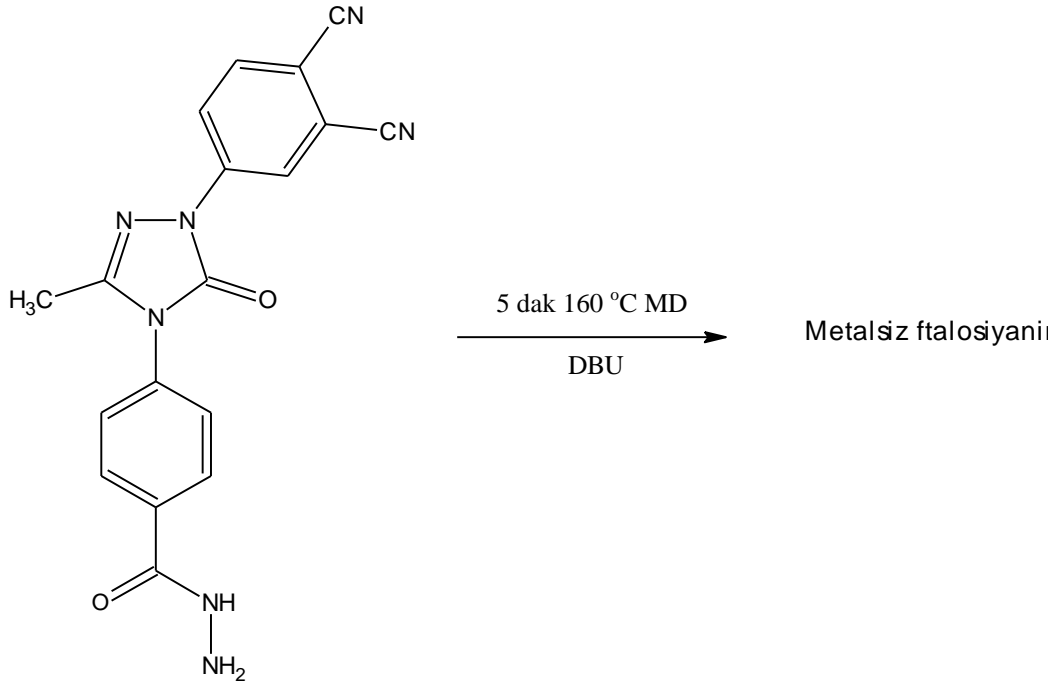
Şekil 99. Bileşik 4d'nin TG/DTA spektrumu

## 2.9. Bileşik 4'ten Metalsiz Ftalosiyanın (4e) Sentezi

(0.090g, 0.25 mmol) Bileşik 4, 2 mL dimetil aminoetanol (DMAE) içerisinde çözülerek 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve içerisine birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) ilave edildi. Sonra bu karışım 160 °C de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 ml buzlu suyun içine alındı, ortamı nötrleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve CaCl<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyaninler DMF ve DMSO da çözünmektedir

**2. Yöntem:** (0.090g, 0.25 mmol) Bileşik 4 ve birkaç damla 1,8 diazabisiklo [5,4,0]undek-7-en (DBU) 35 ml lik mikrodalga tüpüne konuldu ve bu karışım çözücüsüz ortamda 160 °C de 5 dakika boyunca 300 W da basınç kontrolü altında mikrodalgaya maruz bırakıldı. Karışım 300 mL buzlu suyun içine döküldü, ortamı nötrleştirmek için bir miktar HCl ilave edildi, yeşil renkte madde süzüldü bol suyla yıkandı ve kurutuldu. Yeşil ürün sıcak etil asetat, sıcak alkol, sıcak dietil eter ve sıcak kloroformda yıkandı ve CaCl<sub>2</sub>

üzerinde kurutuldu. Sentezlenen tüm ftalosiyanimler DMF ve DMSO da çözünmektedir.



Bileşik	Yöntem 1		Yöntem 2	
	Miktar (gram)	Verim (%)	Miktar (gram)	Verim (%)
4e	0.0343	38	0.0721	80

Metalsiz ftalosiyanın (**4e**): Verim %80, elde edilen madde miktarı 0.0721g ve erime noktası E.N > 300 °C dir.

FTIR  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  : 3338 (NH<sub>2</sub>), 3201 (NH), 3069 (=CH<sub>(aromatik)</sub>), 2927 (-CH<sub>(alifatik)</sub>), 1709 (C=O<sub>(triazol)</sub>), 1600 (C=N).

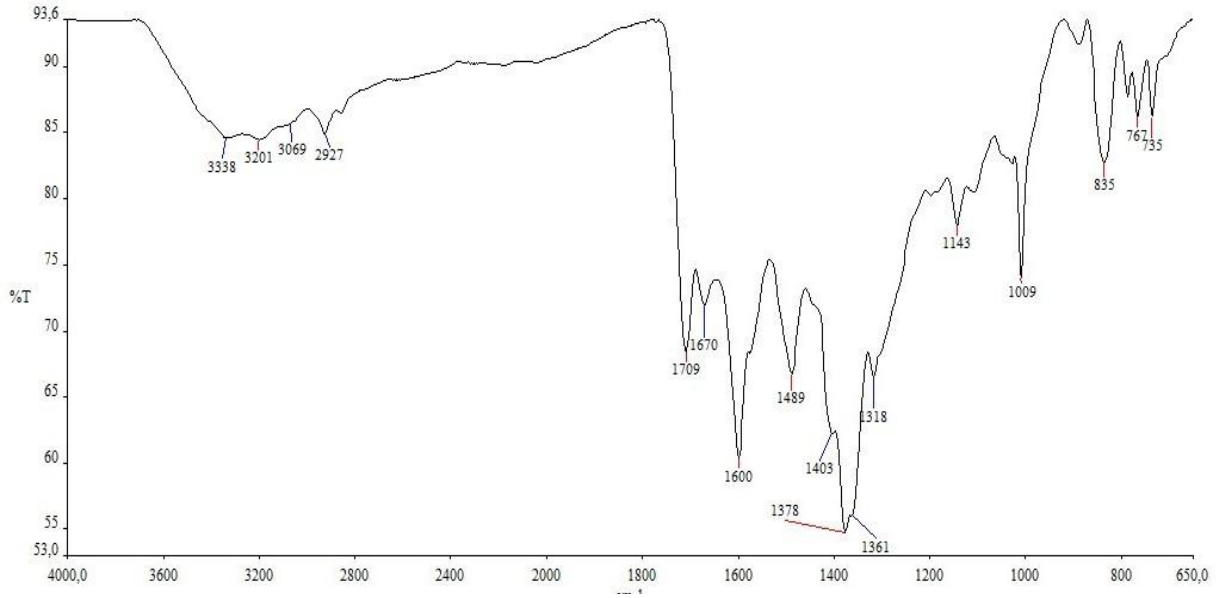
UV/Vis  $\lambda_{\max}(\text{nm})(\text{DMF})$ : 287, 627, 703

TGA/DTA verileri:

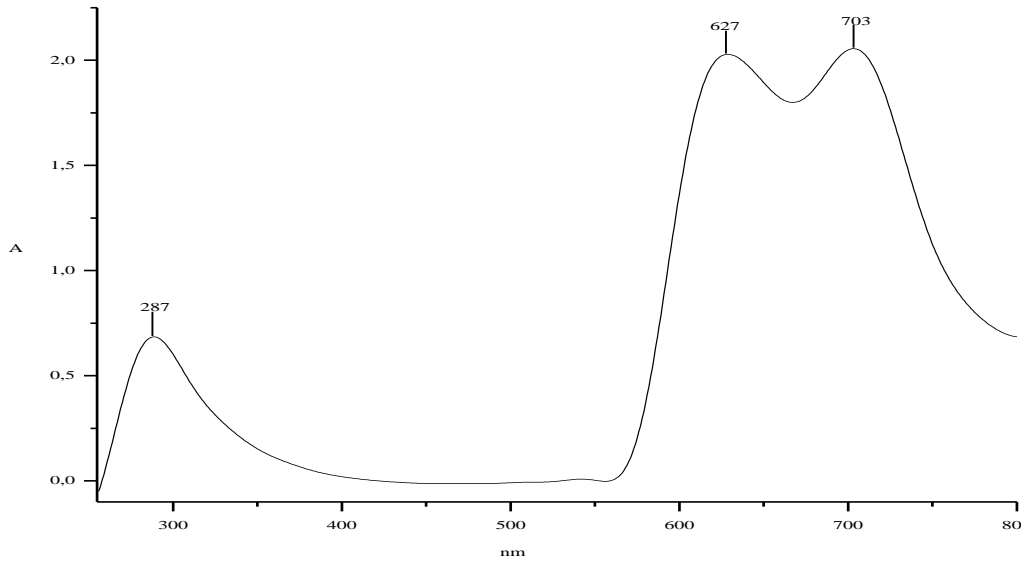
Bozunma sıcaklık aralığı (°C): 251-656

Bozunmadan kalan miktar (%): -3.9

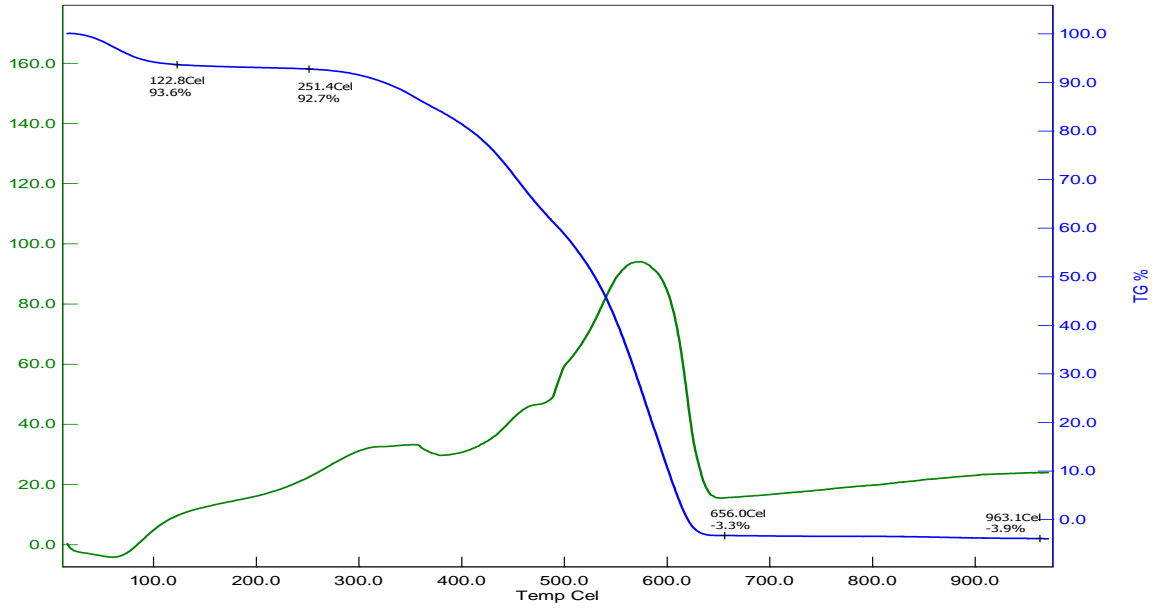




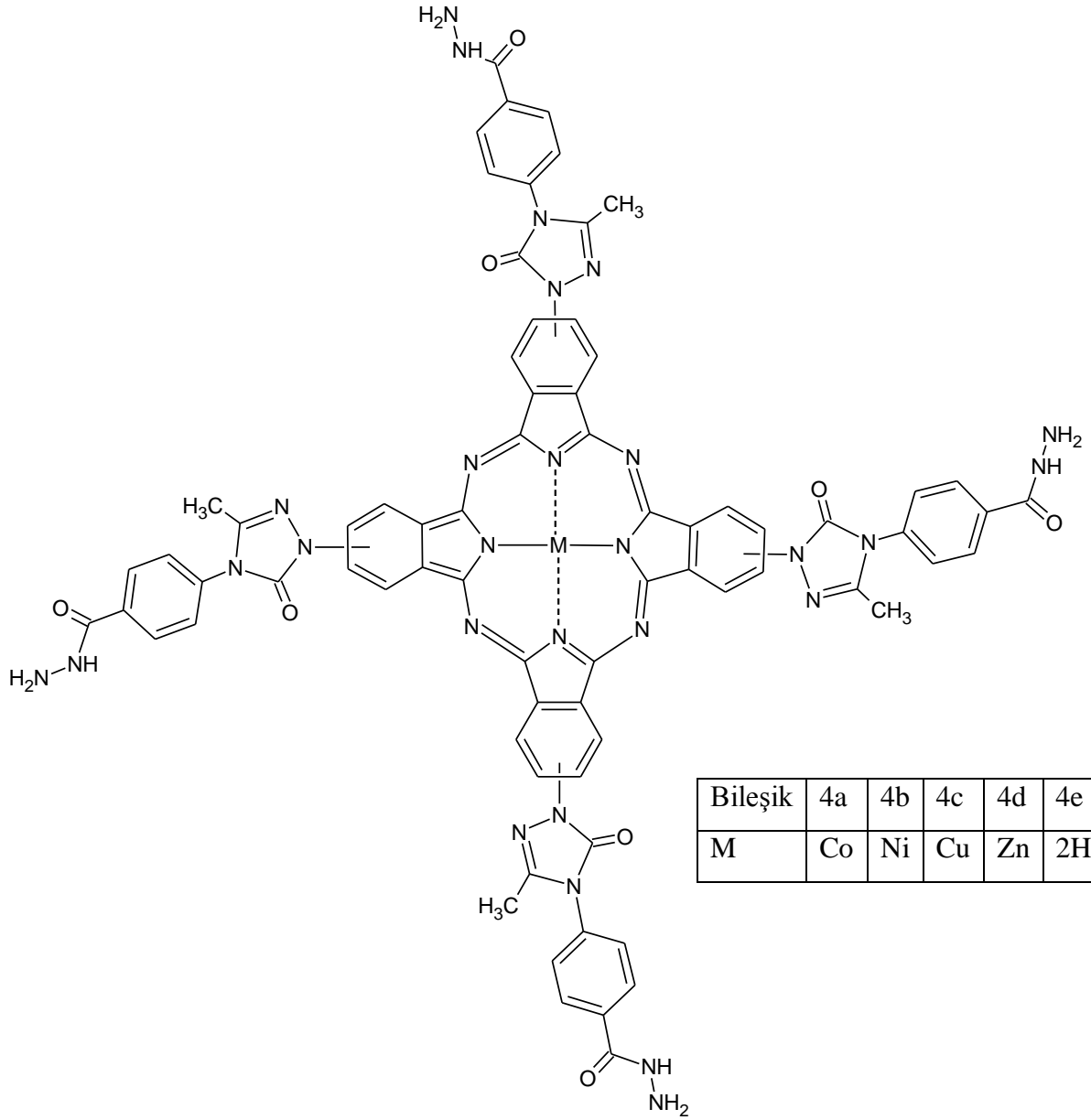
Şekil 100. Bileşik 4e' nin IR spektrumu



Şekil 101. Bileşik 4e' nin UV/Vis spektrumu



Şekil 102. Bileşik 4e'nin TG/DTA spektrumu



Şekil 103. Sentezlenen ftalosiyanınların (4a, 4b, 4c, 4d, 4e) genel şekli

### 3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında 4'ü triazol ve 10'u da ftalosiyanın bileşiği olmak üzere toplam 14 adet yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle, IR, UV/Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ve TG/DTA analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, literatürde var olan 4-amino metil benzoat bileşiği daha yüksek verimle ve daha kısa sürede yeni bir yöntemle elde edilmiştir. Daha sonra yine literatürdeki yönteme göre elde edilen hidrazon bileşiği ile 4-amino metil benzoat bileşiği mikrodalgada etkileştirilerek bileşik 1 elde edildi. Bileşik 1'in saflaştırılması etilalkol-su içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bileşik 1'in IR spektrumu incelendiğinde, 3181 cm<sup>-1</sup> de -NH bandı, 1718 cm<sup>-1</sup> de -C=O<sub>(triazol)</sub> bandı, 1692 cm<sup>-1</sup> de -C=O<sub>(ester)</sub> bandı, 1594 cm<sup>-1</sup> deki -C=N bandı ve 1282 cm<sup>-1</sup> de -C-O<sub>(metoksi)</sub> bandı görülmektedir. Bileşik 1'in IR spektrumundaki bu durum şu şekilde açıklanabilir; Bileşik 1'de -NH, -C=N ve biri triazol, diğeri esterin olmak üzere iki tane de -C=O olduğu görülmektedir. Bu durum bize halka kapanmasının gerçekleştiği ve bileşik 1'in oluştuğunu göstermektedir. Bu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve kütle spektrumları incelendiğinde bileşik 1'in oluştuğu kesinlik kazanmaktadır. <sup>1</sup>H-NMR'ında 11.75 ppm de -NH<sub>(triazol)</sub>, 7.59 ve 8.10 ppm de -CH<sub>(Ar-H)</sub>, 3.89 ppm de -OCH<sub>3</sub> ve 2.12 ppm de ise -CH<sub>3</sub> bantları görülmektedir. Bileşik 1'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde, 12.96 ppm de -CH<sub>3</sub>, 52.84 ppm de -OCH<sub>3</sub>, 127.41, 129.60, 130.62, 130.67 ppm de Ar-C, 143.88 ppm de -C=N, 154.34 ppm de -C=O<sub>(triazol)</sub> 166.00 ppm de -C=O<sub>(ester)</sub> pikleri görülmektedir. Ayrıca bileşik 1'in Kütle spektrumunda 234 [M+H]<sup>+</sup> ve 256 [M+Na]<sup>+</sup> pikleri görülmektedir. Elde edilen bütün spektroskopik verilerin Bileşik 1'in beklenen yapıda olduğunu destekler niteliktedir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, bileşik 1 ile 4-nitroftalonitril bileşiğinin K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında DMF içinde, mikrodalgaya maruz bırakılarak, nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi sonucu bileşik 2 elde edilmiştir. Bileşik 2'nin saflaştırılması etilasetat-petroleteri ve etilalkol-su içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bileşik 2'nin IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 1 de görülen 3181 cm<sup>-1</sup> deki -NH bandı kaybolmuştur ve 2227 cm<sup>-1</sup> de şiddetli -C≡N bandı görülmektedir. Bileşik 2'nin IR spektrumundaki bu durum şu şekilde açıklanabilir; bileşik 1 nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi verebilecek triazol halkasında -NH grubu içerir. Gerçekleştirilen tepkime sonucu triazol halkasındaki azota bağlı hidrojenle ftalonitril yer değiştirir. Yer değiştirmenin olduğu

bileşik 2'in  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve Kütle spektrumundan daha da iyi anlaşılmaktadır.  $^1\text{H}$ -NMR'ında bileşik 1 de 11.75 ppm de görülen triazol -NH sinyali kaybolmuştur. Bileşik 2'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, bileşik 1 de görülmeyen 115.32, 115.60 ppm de  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , 111.32, 121.49, 122.29, 126.93, 131.54, 134.84, 135.75, 141.43 ppm de Ar-C pikleri görülmektedir. Ayrıca bileşik 2'nin Kütle spektrumunda 382  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  piki görülmektedir. Elde edilen bütün spektroskopik verilerin Bileşik 2'nin oluştuğunu destekler niteliktedir.

Çalışmanın bir diğer aşamasında ise, bileşik 1 ile  $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  mikrodalgada etkileştirilerek yer değiştirme reaksiyonu ile bileşik 3 elde edilmiştir. Bileşik 3'ün saflaştırılması etilalkol-su içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bileşik 3'ün IR spektrumu incelendiğinde,  $3285\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{NH}_2$  bandı,  $3206\text{ cm}^{-1}$  de  $-\text{NH}_{(\text{hidrazin hidrat})}$  bandının görülmesi ve bileşik 1 de görülen  $1282\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{C}-\text{O}_{(\text{metoksi})}$  bandının kaybolması bize metoksi gurubu ile  $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  arasında yer değiştirmenin gerçekleştiğini büyük olasılıkla göstermektedir. Bu bileşiğin olup olmadığı  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında çok daha belirgin olarak görünmektedir. Bileşik 3'ün  $^1\text{H}$ -NMR'ında bileşik 2 de 3.97 ppm de görülen  $-\text{OCH}_3$  sinyali kaybolmuş ve bileşik 1 de görülmeyen 9.90 ppm de  $-\text{NH}_{(\text{hidrazinhidrat})}$  ve 4.55 ppm de  $-\text{NH}_2$  bantları görülmektedir. Bileşik 3'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, bileşik 1 de  $52.83\text{ ppm}$  de görülen  $-\text{OCH}_3$  piki kaybolmuştur. Elde edilen bütün spektroskopik verilerin bileşik 3'ün olumlu olduğunu destekler niteliktedir.

Çalışmanın bir diğer aşamasında ise, bileşik 4 iki farklı yöntemle elde edilmiştir. İlk yöntemde bileşik 3 ile 4-nitroftalonitril bileşiğinin  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında DMF içinde, mikrodalgaya maruz bırakılarak, nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimesi sonucu elde edilmiştir. İkinci yöntemde, bileşik 2 ile  $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  mikrodalgada etkileştirilerek yer değiştirme reaksiyonu ile bileşik 4 elde edilmiştir. Her iki yöntemle de hedeflenen bileşik elde edilmesine rağmen ilk yöntemde %32'lik bir verim, ikinci yöntemde ise %98'lik bir verimde ürün oluşması bileşik 4 için ikinci yöntemin daha kolay ve çok daha yüksek verimde sentezin gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşik 4'ün IR spektrumu incelendiğinde, bileşik 2 de  $1282\text{ cm}^{-1}$  de görülen sinyalin kaybolduğu ve  $3310\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{NH}_2$  bandı ve  $3269\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{NH}_{(\text{hidrazinhidrat})}$  bantlarının olduğu görülmektedir. Bu değerler yapının olduğunu büyük oranda doğrulamaktadır. Bileşik 4'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda ise, bileşik 2 de 3.97 ppm de görülen  $-\text{OCH}_3$  sinyalinin kaybolduğu, 9.94 ppm de  $\text{NH}_{(\text{hidrazinhidrat})}$  ve 4.59 ppm de  $\text{NH}_2$  sinyallerinin ortaya çıktığı görülmektedir. Bileşik 4'ün

<sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde, bileşik 2 de 52.83 ppm de görülen -OCH<sub>3</sub> pikinin kaybolduğu görülmektedir. Elde edilen bütün spektroskopik veriler bileşik 4'ün elde edildiğini destekler niteliktedir.

Bir sonraki aşamada, bileşik 2 ve bileşik 4'den metallsiz (2e, 4e) ve çeşitli metalleri (Co, Ni, Cu, Zn) içeren metalofthalosiyanimlerin (2a-d, 4a-d) sentezi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntemde bileşik 2'in ve bileşik 4'ün çeşitli metal tuzlarıyla (CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) ve metal kullanmadan 2-3 ml DMAE ve birkaç damla DBU ile mikrodalgaya maruz tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise bileşik 2'in ve bileşik 4'ün çeşitli metal tuzlarıyla (CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) ve metal kullanmadan sadece birkaç damla DBU ile çözücüsüz ortamda mikrodalgaya maruz tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemle elde edilen ftalosiyanimler ilk yöntemle göre çok daha kolay, ekonomik ve daha yüksek verimle elde edilmiştir. Bundan dolayı ftalosiyanimlerin eldesi ikinci yöntemle yapılmıştır. Ftalosiyanimlerin saflaştırılması çeşitli çözücüler ile (alkol, su, dietil eter, aseton ve etil asetat) yıkanarak gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanim bileşikleri, ftalonitril türevlerinin siklotetramerizasyonu sonucu sentezlenirler. Bunun sonucunda IR spektrumlarında var olan şiddetli -C≡N titreşim bandının kaybolması gerekmektedir. Sentezlenen ftalosiyanimlerin (2a-d, 4a-d) IR spektrumunda bileşik 2 de 2227 cm<sup>-1</sup> ve bileşik 4 de 2231 cm<sup>-1</sup> deki şiddetli -C≡N bandının olmaması ftalonitril bileşiğinin siklotetramerizasyona uğradığını ve ftalosiyanimlerinin oluştuğunu göstermektedir. Ftalosiyanim bileşiklerinin oluştuğunun en iyi göstergesi UV/Vis spektrumlarıdır. Sentezlenen tüm ftalosiyanimlerin (2a-e 4a-e), UV/Vis spektrumları DMF içinde alınmıştır. Ftalosiyanimlerin UV/Vis spektrumuna bakıldığında Q ve B bandında iki ayrı pik verdikleri görülmektedir. Bunlar ftalosiyanimlerin karakteristik pikleridir ve ftalosiyanimlerin oluştuğunun göstergesidir. Bunlardan biri UV bölgede yaklaşık 270 nm de B bandı, diğeri ise yaklaşık 676 nm Q bandıdır. Sentezlenen ftalosiyanimlerin TG/DTA verileri incelendiğinde ftalosiyanimlerde beklenen bozunma sıcaklıklarının 230-570 °C aralığında 1 veya 2 aşamada olduğu görülmüştür. Ayrıca TGA ile yapılan termal analiz ölçümlerinde metalli ftalosiyanimlerde (2a-d, 4a-d) bozunmadan kalan madde miktarlarının %9- 27.7 arasında olduğu, bozunmanın tamamlanmadığını ve buda metalli ftalosiyanim (2a-d, 4a-d) merkezlerindeki metallerin yüksek sıcaklıklarda oksitlendiğini göstermektedir. Metallsiz ftalosiyanimlerde (2e, 4e) ise merkezde metal olmadığından bozunmadan kalan madde

miktarının 0'a yakın olduğu gözlendi ve buda yapılan metallsiz ftalosiyenin hedeflenen yapıda olduğunu göstermektedir.

#### 4. ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında literatürde ilk kez triazol halkası içeren ftalosiyanınların çözücüsüz ortamda mikrodalga yardımcı sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen triazol türevli bileşikler (1-4) ve ftalosiyanın bileşikleri (2a-e, 4a-e) orjinal bileşiklerdir.

Elde edilen tüm bileşikler çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış ve açık yapıları IR, UV/Vis, ESI-MS, TG/DTA, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen spektroskopik veriler önerilen yapılarla uyum içerisinde dir.

Yapılan tüm sentez çalışmaları mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin kimyasal sentezlerde kullanılması klasik yöntemlere nazaran daha yeni olmasına karşın, yöntemin sağlamış olduğu kısa sürede reaksiyon oluşumu ve yüksek verim alma avantajları sayesinde kullanımı hızla artmaktadır.

Yapılan çalışmada triazol halkası içeren ftalosiyanınların sentezinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmesi hem çevremiz hemde ekonomik açıdan çok önem taşıdığından bu çalışma çözücüsüz ortamda ftalosiyanınların sentezine ilişkin çalışmaların sayısının artmasında öncü çalışmalardan biri olabilir.

Triazol halkası içeren ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu hakkındaki bu tez ilerde yapılacak araştırmalara öncü olacak çalışmalardandır. Farklı triazol halkası içeren maddelerin substituent olarak kullanılması ile yaygın çözücülerde daha iyi çözünen ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilip bu bileşiklerin çeşitli fiziksel, biyolojik ve tıbbi özellikleri incelenebilir. Monomerik yapıda olan ftalosiyanın bileşiklerinin yanında polimerik yapıda olan triazol halkası içeren ftalosiyanın bileşikleri de sentezlenip çeşitli özellikleri incelenebilir.



## 5. KAYNAKLAR

- Ağar, E., Batı, B., Erdem, E. and Özdemir, M., 1995a. Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyaninate Substituted With Tetraazamacrocycles and its Nonanuclear Complexes, Journal of Chemical Research, 5:16-17.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Akdemir, N. and Keskin, İ., 1999. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Four 15-membered Tetrathiaoxa Macrocyces, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 3:473–485.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Gümrükçüoğlu, İ.E., Özdemir, M., 1996. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Eight Azamacrocyle Groups. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 7:1243–1253.
- Ağar, E., Şaşmaz, S., Batı, B. and Özdemir, M., 1995b. Synthesis and Characterization Copper(II) Phthalocyanines Substituted With Four Aza Macrocyce Groups, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. 25:1165–1175.
- Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertuş, M. and Bekaroğlu, Ö., 1988. Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivates of Novel Soluble Crown Ether Containing Phthalocyanine. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 5:401–406.
- Al-Soud, Y.A., Al-Dweri M.N. and Al-Masoudi, N.A., 2004. Synthesis, antitumor and antiviral properties of some 1,2,4-triazole derivatives, II Farmaco, 59:774-783.
- Ashok, M., Holla, B. S. ve Poojary, B., 2007. Convenient one pot synthesis and antimicrobial evaluation of some new Mannich bases carrying 4-methylthiobenzyl moiety, European Journal of Medicinal Chemistry, 42:1095-1101.
- Barton, D.H.R., Rydon, H.N. and Elvidge, J.A., 1968. Reginald Patrick Linstead Bioraphical Memoirs of Fellows of the Royal Society, 14:309-347.
- Bentiss, F., Lagenée, M. and Barbry, D., 2000. Accelerated synthesis of 3,5-disubstituted 4-amino-1,2,4-triazoles under microwave irradiation, Tetrahedron Letters, 41: 1539-1541.
- Birenda, N.G., Katakya, J.S. and Baruah, J., 1984. Synthesis and Antibacterial Activity of 1-(2,4-Dichlorobenzoyl)-4-substitued Thiosemicarbazides, 1,2,4-Triazoles and Their Methyl Derivatives, Journal of Heterocyclic Chemistry, 21:1225-1229.
- Braun, A. and Tcherniac, T., 1907. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthlamid. Berichte der Deustchen Chemischen Gesullschaft, 40:2709–2714

- Chavez, D. E. ve Parrish, D. A., 2009. New Heterocycles from Tetrazines and Oxadiazoles, Journal of Heterocyclic Chemistry, 46:88-90.
- Cottineau, B., Toto, P., Marot, C., Aline, P. ve Chenault, J., 2002. Synthesis and hypoglycemic evaluation of substituted pyrazole-4-carboxylic acids, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 12:2105-2108.
- Cronshaw, C.J.T., 1942. Les Pthalocyanines. Endeavour, 1:79–83.
- Dandinge, A.G., Drescher, H.A.E. and Thomas, J., 1929. Dyes. British Patent, 322-169.
- Darwent, J.R.;Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, MC., 1982 “Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen“Cordination Chemistry Reviews, 44:83-126.
- David, A., Gilbertz and Latimer, J.G., 1992. Gowth of Flowering Annuals following Field Application of Daminozide and Paclobutrazol, SNA Research conference, Georgia, 32.
- Day, W.W., Mark, J.T. and Wachter, W.A., 1975. Large Metal Ion centered Template Reactions. A Uranyl Complex of Cyclopentakis (2-iminoisoindoline). Journal of American Chemical Society, 97:4519–4527.
- Demirbas, A., 2004a. A convenient synthesis of 3,6-disubstituted-1,4-dihydro-[1,2,4,5] tetrazines and preparation of new acetic acid derivatives containing 5-oxo-4-phenylamino-4,5-dihydro-[1,2,4]triazole, Turkish Journal of Chemistry, 28:311-323.
- Demirbas, N., Ugurluoglu, R. and Demirbas, A., 2002. Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-alkylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-ones and 3-Alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones as Antitumor Agents, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 10:3717-3723.
- Demirbaş, N., Karaoglu-Alpay, S., Demirbas, A. ve Sancak, K., 2004b. Synthesis and antimicrobial activities of some new 1-(5-phenylamino-[1,3,4] thiadiazol-2-yl)methyl-5-oxo-[1,2,4] triazole and 1-(4-phenyl-5-thioxo-[1,2,4] triazol-3-yl)methyl-5-oxo-[1,2,4] triazole derivatives, European Journal of Medicinal Chemistry, 39:793-804.
- Ercolani, C., 2000. Diphtalocyanine Metal Complexes and Their Anlogues. Journal of Porphyrins Phthalocyanines, 4:340–343.
- Farghaly, A. M., Bekhit, A. A. ve Park, J. Y., 2000. Design and synthesis of some oxadiazolyl, thiadiazolyl, thiazolidinyl, and thiazolyl derivatives of 1H-pyrazole as anti-inflammatory antimicrobial agents, Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem., 33: 53-57.
- Fletcher, R.A. and Hofstra, G., 1990. Improvement of uniconazole-induced protection in wheat seedlings, I. Plant Gowth Regul, 9:207-212.

- Fletcher, R.A. and Hofstra, G., 1988. Triazoles as potential plant protectants. In *Streol Biosynthesis Inhibitors: Pharmaceutical and Agricultural Aspects*, Ed; by Berg D. and Plempel M., Ellis Horwood Ltd., Cambridge England, 321-331.
- Fletcher, R.A., 1985. Plant growth regulating properties of sterol inhibiting fungicides. In: Prohitts (ed) *Hormonal regulation of plant growth and development*, Bot. Publ., India, 2:103-113.
- Galema, S.A. 1997. Microwave Chemistry, Chemical Society Reviews, 26:233-238.
- Garrigues, B., Laporte, C., Laurent, R., Laporterie, A. and Dubac, J., 1996. Microwave-Assisted Diels-Alder Reaction Supported on Graphite, Liebigs Ann. Chem., 5:739–741.
- George, R.D., Snow, A.W., Millan, P.F. and Burrows, V.A., 1992. Synthesis and Characterization of an oligomeric mercury-bridged phthalocyanine. Journal of the American Chemical Society, 114:8286–8287.
- Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., Rey, B.D., Sastre, A., Torres, T., 1996. Subphthalocyanines: Preparation Reactivity and Physical Properties, *Synthesis*, 1139–1151.
- Gouterman, M., 1961. “Spectra of porphyrins” Journal of Molecular Spectroscopy, 6:138
- Gouterman, M., 1959 “Study of the effects of substitution on the absorption spectra of porphin “ Journal of Chemical Physics, 30:1139-1161.
- Gupta, A., Unadkat, J. D. ve Mao, Q., 2007. Posaconazole: An extended-spectrum triazok antifungal agent, Journal of Pharmaceutical Sciences, 96:3226-3235.
- Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1991. Synthesis and Characterization of a new Copper(II) Phthalocyaninato Substituted With Four 15 Membered Tetraaza Macrocycles its Water- Soluble Pentanuclear Complexes. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 3367–3371.
- Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1994. Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 14-membered Tetraza Macrocycles, Chemische Berichte, 127:355–358.
- Hanack, M., Değer, S. and Large, A., 1983. Bisaxially Coordinated Macrocylic Transition Metal Complexes. Coordination Chemistry Reviews 83:115–136.
- Henderson, B.W.;Dougherty ,T.J., 1984. “Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours”, Doiron D.R and Gomer C.J. eds., Liss A.L. (Inc.), New York.
- Hush, N.S.; Woolsey, IS., 1971. “Electronic absorption spectra of phthalocyanine monomers and dimers “ MolecularPhysics, 21:465.

- İkizler, A.A. and Ün, R., 1979. Reaction of Ester Ethoxycarbonylhydrazones with some amine type compounds, Chim. Acta Turc, 7:269-290.
- İkizler, A.A., 1986. 1,2,4-Triazol-5-onlar ve hidrosamik asid türevlerinin üzerine bir çalışma, Doğa Tr. Kimya D.C., 10:34-39.
- Jacob, J., Chia, H.L. and Boey, F.C. 1995. Review Thermal ve Non-Thermal Interaction of Microwave Radiation with Materials. Journal of Materials Science, 30:5321-5327.
- Kahveci, B., 1998. Bazı 3-alkil-4-Ariliden amino-4,5-Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-on'ların Sentezi ve indirgenme Reaksiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kahveci, B., Özil, M., and Serdar, M., 2008. Microwave-Assisted Synthesis of Some 1,2,4-Triazol-5-one Derivatives, Heteroatom Chemistry, 19:38-42
- Kasha, M., Rawls, H.R., El-Bayoumi, M.A., 1965. "The exciton model in molecular spectroscopy", Pure And Applied Chemistry, 11:371-392.
- Khanamiryan, A.K., Bhardwaj, N., Leznoff, C.C., 2000. Towards n-alkylated phthalocyanines using 2,3,9,10,17,23,24-octaneopentoxypthalocyanine, Journal of Porphyrins and Phthalocyanine, 4:484-490.
- Kingston, H. and Haswell, J. 1997. Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications, Washington, DC, American Chemical Society, 774 p.
- Langa, F., Cruz, P.L., De La Hoz, A., Ortiz, A.D. and Barra, E.D. 1996. Microwave Irradiation: More Than Just a Method for Accelerating Reactions. Contemporary Organic Synthesis.
- Leznoff, C.C. ; Lever, A. B. P., 1989. Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim, Germany, 21-67.
- Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (Eds.), 1996. Phthalocyanines, Properties and Applications, VCH. Publishers, New York, vol.1 1989, vol.2 1993, vol.3 1993, vol.4
- Leznoff, C.C.;Lever, A.B.P.(Eds)., 1993. "Phthalocyanines: Properties and Applications" Vol.3, New York,USA.
- Loupy, A., Petit, A. and Bogdal, D., 2002. Microwaves in Organic Synthesis, (Ed.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- Malbec, F., Milcent, R., Vicart, P. and Bure, A.M., 1984. Synthesis of New Derivatives of 4-Amino-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one as Potential Antibacterial Agents, Journal of Heterocyclic Chemistry, 21:1769-1774.

- Marks, T.J., Stojakovic, D.R., 1978. Large Ion-Centered Template Reaction, Chemical And Spectral Studies of the “Superphthalocyanine” Dioxycyclopentakis (1-iminoisoinolato)uranium(VI). Journal of American Chemical Society, 100: 1695–1705.
- McKeown, N.B., 1998. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres, Cambridge, 193p.
- Menozzi, G., Mosti, L., Fossa, P., Misiu, C., Murcioni C. and Colla, P.L., 2001. Synthesis and Biological Evaluation of Azole Derivatives, Analogues of Bifonazole, with A Phenyl isoxazoly or Phenylpyrimidimyl Moiety, II Farmaco, 56:633-640.
- Menteşe, E., 2008. Bazı Yeni 1,2,4-Triazol-5-on Bileşiklerinin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize,
- Milcent, R., and Redeuilh, C., 1979. Synthese Diamino-4-aryl-3-triazol-1,2,4-ones-5, Journal of Heterocyclic Chemistry, 16:403-407.
- Moser, F.H. and Thomas, A.L., 1983a. The Phthalocyanines: Manufacture and Applications vol.2 1983, CRC Pres, Boca Raton, Florida. 157 p.
- Moser, F.H., Thomas, A.L., 1983b. The Phthalocyanines vol.1 “Properties the Phthalocyanines”, vol.2 “Manufacturing and Applications” Florida CRC Pres Inc.
- Na Young, M., Borgle, M., Pagniez, F., Baut, G. and Pape, P., 2003. Synthesis and antifungal activity of new 1-halogenobenzyl-3-imidazolymethylindole derivatives, European Journal of Medicinal Chemistry, 20:1-13.
- Oktay, A., Akın, O. ve Oguz, A. 1999. Seramiklerin Mikrodalga Enerjisi ile Kurutulması ve Sinterlenmesi. Elektrik Mühendisliği 6. Ulusal Kongre Kitabı, 11-17 Eylül, 1999.Bursa. 672- 675
- Özil, M., 2009. Mikrodalga Yöntemiyle Bazı Triazol Bileşiklerinin Katı Faz Ortamında Sentez ve İndirgenme Reaksiyonları, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Pesson, M., Dupin, S., Antoine, M., 1962. Emploide l’hyrazinocarbonate d’ethyle pour la Synthese, des Hydroxy-3 triazoles-1,2,4, Bull. Soc. Chim. France, 1364-1371.
- Pinner, A., 1892. Die imidoether und ihre Derivate, 1.Auflage, Oppenheim, Berlin.
- Ram, V.J. and Vlietinck, A.J., 1988. Synthesis and Pesticidal activities of Sulphides and Sulphones Derived from bis[4-Aryl 1,2,4-triazoline-5-thione-3-yl]alkane and 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione, Journal of Heterocyclic Chemistry, 25:253-259.
- Reddi, E.; Jori, G., 1988. ”Steady-state and time-resolved spectroscopic studies of photodynamic sensitizers-porphyrins and phthalocyanines “ Reviews of Chemical Intermediates, 10:241-268.

- Sastre, A., del Rey, B. and Torres, T., 1996. Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. Journal of Organic Chemistry, 61:8591-8597
- Schiller, S. D. ve Fung, H. B., 2007. Posaconazole: An extended-spectrum triazole antifungal agent, Clinical Therapeutics, 29:1862-1886.
- Shaabani, A. 1998. Synthesis of Metallaphthalocyanines Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation. Journal of Chemical Research (S), 672–673
- Shaabani, A., Bahadoran, F., Bagzir, A., Safani, N., 1999. Synthesis of Metallophthalocyanine under Solvent-Free And Using Microwave Irradiation. Iran Journal of Chemistry and Engineering, 18:104
- Sheikha, G.A., Khalaf, R.A., Albadawi, A.M., Albadawi, G., 2010. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Benzylamino-Methanone Based Cholesteryl Ester Transfer Protein Inhibitors, Molecules, 15:5721-5733.
- Smith, R.A., Barbosa, J., Blum, C.L., Bobko, M.A., Caringal, Y.V., Dally, R., Johnson, J.S., Katz, M.F., Kennure, N., Kinger-Wood, J., Lee, W., Lowinger, T.B., Lyons, J., Marsh, V., Rogers, D.H., Swartz, S., Walling T. and Wild, H., 2001. Discovery of Heterocyclic Ureas as a New Class of Rafkinase Inhibitors of a Second Generation Lead by a Combinatorial Chemistry Approach, Bioorganic&Med. Chem. Lett., 11:2775-2778.
- Stolle, R., 1907. Über führung von Hydrazinabkömmlingen, J. Prakt. Chem.75:416-432.
- Şaşmaz, S., Açar, E., Akdemir, N. and Keskin, İ., 1998. Synthesis and Characterization of New Phthalocyanines Containing Thio-Oxa-Ether Moities. Dyes and Pigments, 37: 223–230.
- Ugurluoglu, R., 2001. Bazı 3 – Alkil (Aril)-4- Akliliden (Ariliden ) Amino ve 3-Alkil(Aril)-4-Alkil(Aril) Amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-on Bilesiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi , Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Upanhayaya, R.S., Sinha, N., Jain, S., Kishore, N., Chandra, R. and Arora, S.K., 2004. Optically active antifungal azoles: synthesis and antifungal activity of (2R,3S)-2-(2,4-difluorophenyl)-3-(5-{2-[4-aryl-piperazine-1-yl]-ethyl}-tetrazol-2-yl/1-yl 9-1-[1,2,4]-triazol-1-yl-butan-2-ol, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 12:2225-2238.
- Ünver, Y., 2006 Metilen Köprülü Azollerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Whörle, D. 2001. Phthalocyanines in Macromolecular Phases-Methods of Syntesis and Properties of the Materials. Macromols. Rapid. Commun. 22:68-97.

- Widmann, O. and Cleve, A., 1898. Über das 3-Oxy-1,2,4-triazol und einige acylsemicarbazide, Ber. Dtsch. Chem.Ges, 31:378-381.
- Yu, L. T., Ho, M. T., Chang, C. Y. ve Yang, T. K., 2007. Asymmetric zinc-Reformatsky reaction of Evans chiral imide with acetophenones and its application to the stereoselective synthesis of triazole antifungal agents, Tetrahedron: Asim., 18:949-962.
- Zykowski, C.D., Kennedy, V.O., 2000. Compound in the Series From Boron Subphthalocyanine to Boron Subnaphthalocyanines. Journal of Prophyrins Phthalocyanines. 4:707–712.

## **ÖZGEÇMİŞ**

10.02.1986 tarihinde Erzurum-Şenkaya'da doğdu. İlkokulu Uğurlu Köyü İlkokulu, Ortaokulu Kömürlü Ortaokulu ve Liseyi Şenkaya Lisesi'nde okudu. 2005 yılında kazandığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm'ünden 2009 yılında birincilik derecesi ile mezun oldu. 2009 yılında Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans Eğitimine başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.