



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**(2,3-DİMETOKSİ)FENOKSİ GRUPLARI İÇEREN
ALFA VE BETA SÜBSTİTÜE METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Betül Nur BALKAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Zafer ODABAŞ

İSTANBUL, 2017



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**(2,3-DİMETOKSİ)FENOKSİ GRUPLARI İÇEREN
ALFA VE BETA SÜBSTİTÜE METALLİ VE
METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Betül Nur BALKAŞ

520813008

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Zafer ODABAŞ

İSTANBUL, 2017

MARMARAÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Betül Nur BALKAŞ'ın "(2,3-Dimetoksi)fenoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı tez çalışması, 20 Haziran 2017 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Zafer ODABAŞ (Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Ümit SALAN (Üye)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ (Üye)

Gebze Teknik Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18.07.2017..... tarih ve 2017.116.02.....sayılı kararı ile Betül Nur BALKAŞ'ın Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Uğur YAŞI

İçindekiler	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iii
ÖZET.....	iv
Yenilik Beyanı.....	vi
Sembol Listesi.....	vii
Kısaltmalar.....	viii
Şekil Listesi.....	ix
BÖLÜM 1	
1 Giriş ve Amaç.....	1
BÖLÜM 2	
2 Genel Bilgiler.....	2
2.1 Ftalosiyenin Keşfi.....	2
2.2 Ftalosiyenin Yapı Özellikleri.....	3
2.3 Ftalosiyenin Genel Sentez Yöntemleri.....	5
2.3.1 Metalli ftalosiyenin sentezi.....	6
2.3.2 Metalsiz ftalosiyenin sentezi.....	6
2.3.3 <i>o</i> -Syanobenzamitten ftalosiyenin sentezi.....	7
2.3.4 Ftalik asitten ftalosiyenin sentezi.....	7
2.3.5 Ftalicanhidritten ftalosiyenin sentezi.....	8
2.3.6 1,2-Dibromobenzen türevlerinden ftalosiyenin sentezi.....	8
2.3.7 Tetrasüstitüe ftalosiyeninler.....	9
2.3.8 Oktasüstitüe ftalosiyeninler.....	10
2.4 Diğer Ftalosiyenin Çeşitleri.....	10
2.4.1 Subftalosiyeninler (SubPc).....	10
2.4.2 Superftalosiyeninler (SuperPc).....	11
2.4.3 Sandviç tipi ftalosiyeninler.....	12
2.5 Ftalosiyeninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	12
2.6 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması.....	14
2.7 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	14
2.8 Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri.....	15
2.8.1 UV-Vis spektroskopisi.....	15
2.8.2 FT-IR spektroskopisi.....	16
2.8.3 NMR spektroskopisi.....	17
2.8.4 MALDI-TOF spektroskopisi.....	17
BÖLÜM 3	
3 Materyal ve Yöntem.....	19
3.1 Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi.....	19
3.1.1 3-Nitroftalimit sentezi.....	19
3.1.2 3-Nitroftalamit sentezi.....	19
3.1.3 3-Nitroftalonitril sentezi.....	19
3.1.4 4-Nitroftalimit sentezi.....	20
3.1.5 4-Nitroftalamit sentezi.....	20
3.1.6 4-Nitroftalonitril sentezi.....	21
3.1.7 4-Aminoftalonitril sentezi.....	21
3.2 Ligantların Sentezi.....	21
3.2.1 (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) sentezi.....	21
3.2.2 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) sentezi.....	24

3.2.3	4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) sentezi.....	27
3.3	Ftalosiyenin Sentezleri.....	30
3.3.1	(E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) ligandından ftalosiyenin sentezi.....	30
3.3.2	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (4) sentezi....	30
3.3.3	3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiminin Cu (5), Co (6) ve Zn (7) ftalosiyenin komplekslerinin sentezi.....	33
3.3.3.1	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyeninatobakır(II) (5) sentezi.....	34
3.3.3.2	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalosiyeninatokobalt(II) (6) sentezi.....	36
3.3.3.3	1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyeninatoçinko(II) (7) sentezi.....	39
3.3.4	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (8) sentezi...	41
3.3.5	4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiminin Cu (9), Co (10) ve Zn (11) ftalosiyenin komplekslerinin sentezi.....	44
3.3.5.1	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyeninatobakır(II) (9) sentezi.....	45
3.3.5.2	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyeninatokobalt(II) (10) sentezi.....	47
3.3.5.3	2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyeninatoçinko(II) (11) sentezi.....	50
BÖLÜM 4		
4	Bulgular ve Tartışma.....	53
4.1	(E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1).....	53
4.2	3-(2,3- Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2).....	55
4.3	4-(2,3- Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3).....	63
BÖLÜM 5		
5	Sonuç.....	71
KAYNAKLAR		72

ÖNSÖZ

Bu çalışma Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada oksijen köprüsüyle halkaya 2,3-dimetoksifenoksi grubu bağlı metali (Cu, Co, Zn) ve metalsiz ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir ve ardından saflaştırılan ftalosiyanın kimyasal, fiziksel ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

Çalışmalarım süresince benden bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, güler yüzlü tavırları ve öğretici yönlendirmeleri ile çalışmalarımda bana her daim destek olan saygı değer hocalarım Sayın Doç. Dr. Zafer Odabaş ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Selçuk Altun'a teşekkür ederim.

Bu süreçte birlikte çalıştığım sevgili arkadaşlarım Esra Altun ve Gözde Eren'e teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, her daim benim arkamda duran, benden maddi manevi hiçbir desteği esirgemeyen aileme ithaf ederim.

ÖZET

(2,3-DİMETOKSİ)FENOKSİ GRUPLARI İÇEREN ALFA VE BETA SÜBSTİTÜE METALLİ VE METALSİZ FTALOSİYANİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ftalosiyaninler yaklaşık yüz yıl önce tesadüfen keşfedilen makromoleküllerdir. Ftalosiyanin ismi ilk kez 1933 yılında Profesör Linstead tarafından metalli ve metalsiz ftalosiyaninler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [1]. Ftalosiyaninler yapısal olarak B₁₂ vitamini, hemoglobin ve klorofil A gibi porfirin bileşiklerine benzerler, fakat porfirin gibi doğada bulunmazlar [2,3].

Ftalosiyaninler yüksek kararlılığa ve yoğun renklere sahiptirler. Bu özelliğinden dolayı boya endüstrisinde yaygın kullanıma sahiptirler [2]. Bununla birlikte ftalosiyaninlerin fotodinamikterapi, güneş pilleri, fotovoltatik hücre, kimyasal ve gaz sensörleri gibi çok farklı kullanım alanları da bulunmaktadır [1].

Bu çalışmada 2,6-dimetoksifenoksi ve 2,3-dimetoksifenoksi grupları içeren ligantlardan ftalosiyanin bileşikleri sentezlenmiştir. Azo (-N=N-) köprülü 2,6-dimetoksifenoksi grubu içeren başlangıç maddesi kullanılarak herhangi bir ftalosiyanin sentezlenemediği için çalışma okso (-O-) köprülü 2,3-dimetoksifenoksi grubu içeren başlangıç bileşikleri ve onlardan alfa ve beta sübstitüe metalli (Cu, Co, Zn) ve metalsiz ftalosiyaninler sentezleri ile devam etmiştir. Başlangıç bileşikleri ve ftalosiyaninlerin yapısı proton nükleer magnetik rezonans (¹H-NMR), karbon nükleer magnetik rezonans (¹³C-NMR), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi(UV-Vis), Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), uçuş zamanlı, matriks destekli lazer iyonlaştırıcı (MALDI-TOF) kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca derişim ve çözücü farkı ile ftalosiyaninlerin elektronik spektrumlarındaki değişimler incelendi.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALPHA AND BETA SUBSTITUTED METALLO AND METAL-FREE PHTHALOCYANINES BEARING 2,3-DIMETHOXYPHENOXY GROUPS

Phthalocyanines are macromolecules that have been discovered by chance for almost a century. Phthalocyanine name was first used by Professor Linstead in 1933 to describe the class of metal phthalocyanines and their derivatives [1]. Phthalocyanines are structurally similar to porphyrin compounds such as Vitamin B₁₂, haemoglobin and chlorophyll but they are not found in nature like porphyrin [2,3].

Phthalocyanines have high stability and dense colours. Due to this feature they have widespread use in the dye industry [2]. In addition, there are many different uses of phthalocyanines such as photodynamic therapy, solar cells, photovoltaic cells, chemical and gas sensors [1].

In this study, synthesize phthalocyanine compounds from starting materials containing 2,6-dimethoxyphenoxy and 2,3-dimethoxyphenoxy groups. The study continued with the synthesis of the oxygen bridged phthalocyanines containing the 2,3-dimethoxy groups because the azo-ligand containing 2,6-dimethoxyphenoxy group didn't convert to any Pc. Alpha and beta substituted metallo- and metal-free phthalocyanines were synthesized by using the starting materials containing 2,3-dimethoxyphenoxy group. The structure of the ligands and phthalocyanines were characterized by using the spectroscopic methods of proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), carbon nuclear magnetic resonance(¹³C-NMR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), matrix-assisted laser ionization mass spectroscopy (MALDI-TOF-MS). Changes in the electronic spectra of Pcs with concentration and solvent difference were examined.

Yenilik Beyanı

- (1) (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril
- (2) 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril
- (3) 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril
- (4) 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanin
- (5) 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatobakır(II)
- (6) 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II)
- (7) 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatoçinko(II)
- (8) 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanin
- (9) 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatobakır(II)
- (10) 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II)
- (11) 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatoçinko(II)

Sembol Listesi

- $^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
 δ : Kimyasal kayma
 λ_{max} : Maksimumdalga boyu
R : Alkil grubu
 ϵ : Epsilon



Kısaltmalar

A	: Absorbans
CHCl₃	: Kloroform
THF	: Tetrahidrofur
DBU	: 1,8-Diazabisiklo(5.4.0)undek-7-ene
DBN	: 1,5-Diazabisiklo(4.3.0)non-5-ene
DMF	: N,N-dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DCM	: Diklorometan
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
E.N	: Erime Noktası
Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
SubPc	: SubFtalosiyenin
SuperPc	: Süper Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
MALDI-TOF	: Uçuş Zamanlı, Matriks Destekli Lazer İyonlaştırıcı

Şekil Listesi

Sayfa

Şekil 2.1: Pc, Porfirin, Heme grubu (Hemoglobin), B ₁₂ vitamini ve Klorofil A'nın kimyasal yapıları.....	4
Şekil 2.2: Periferel, Non-periferel ve Mezo konumları belirtilen Pc'lerin genel yapısı.....	4
Şekil 2.3: Pc'lerin genel sentezi.....	6
Şekil 2.4: H ₂ Pc sentez şeması.....	7
Şekil 2.5: <i>o</i> -Siyanobenzamitten Pc sentezi.....	7
Şekil 2.6: 4-Nitroftalik asitten Pc sentezi.....	8
Şekil 2.7: Ftalikanhidritten Pc sentezi.....	8
Şekil 2.8: 1,2-Dibromobenzen türevlerinden Pc sentezi.....	9
Şekil 2.9: Alfa Tetrasüstitüe Pc sentezi.....	9
Şekil 2.10: Beta Tetrasüstitüe Pc sentezi.....	10
Şekil 2.11: Oktasüstitüe Pc sentezi.....	10
Şekil 2.12: SubPc sentezi.....	11
Şekil 2.13: SuperPc sentezi.....	11
Şekil 2.14: Sandviç Pc yapısı.....	12
Şekil 2.15: Pc kompleksindeki π elektron sisteminin elektron yoğunluğu haritasının X-ışını kırınım tekniği ile elde edilen görüntüsü.....	13
Şekil 2.16: β -FePc, β -PbPc ve β -CoPc komplekslerinin X-ışını kırınım modelleri.....	13
Şekil 2.17: Metalli ve Metalsiz Pc'lerin UV- <i>Vis</i> spektrumu.....	16
Şekil 2.18: Pc'lerin MALDI-TOF spektroskopisi.....	17
Şekil 3.1: 3-Nitroftalimit sentezi.....	18
Şekil 3.2: 3-Nitroftalamit sentezi.....	18
Şekil 3.3: 3-Nitroftalonitril sentezi.....	19
Şekil 3.4: 4-Nitroftalimit sentezi.....	19
Şekil 3.5: 4-Nitroftalamit sentezi.....	19
Şekil 3.6: 4-Nitroftalonitril sentezi.....	20
Şekil 3.7: 4-Aminoftalonitril sentezi.....	20
Şekil 3.8: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin sentezi.....	21
Şekil3.9: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	22

Şekil 3.10: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.11: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	23
Şekil 3.12: 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) sentezi.....	24
Şekil 3.13: 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin kristal görünümü.....	24
Şekil 3.14: 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	25
Şekil 3.15: 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	25
Şekil 3.16: 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	26
Şekil 3.17: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) sentezi.....	27
Şekil 3.18: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril(3) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 3.19: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 3.20: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	28
Şekil 3.21: (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) ligandından ftalosiyanın sentezi.....	29
Şekil3.22: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (4) bileşiğinin sentezi.....	29
Şekil 3.23: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (4) bileşiğinin 1.00x10 ⁻⁴ M, 0.50x10 ⁻⁴ M ve 0.25x10 ⁻⁴ M konsantrasyonda CHCl ₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu	30
Şekil 3.24: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 3.25: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (4) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	31
Şekil 3.26: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanınatobakır(II) (5) bileşiğinin sentezi.....	32
Şekil 3.27: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanınatobakır(II) (5) bileşiğinin 1.00x10 ⁻⁵ M, 0.50x10 ⁻⁵ M ve 0.25x10 ⁻⁵ M konsantrasyonda CHCl ₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu.....	33
Şekil 3.28: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanınatobakır(II) (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 3.39: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis- (2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanınatobakır(II) (5) bileşiğinin MALDI-TOF-MS Spektrumu.....	34

Şekil 3.30: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt(II) (6) Sentezi.....	34
Şekil 3.31: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt(II) (6) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	35
Şekil 3.32: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt(II) (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 3.33: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt(II) (6) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	36
Şekil 3.34: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatocuinko(II) (7) bileşiğinin sentezi.....	37
Şekil 3.35: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatocuinko(II) (7) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-4} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu.....	38
Şekil 3.36: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatocuinko(II) (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 3.37: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatocuinko(II) (7) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	39
Şekil 3.38: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (8) bileşiğinin sentezi.....	40
Şekil 3.39: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (8) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-4} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	41
Şekil 3.40: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (8) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 3.41: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (8) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	42
Şekil 3.42: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatobakır(II) (9) bileşiğinin sentezi.....	43
Şekil 3.43: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatobakır(II) (9) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	44
Şekil 3.44: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatobakır(II) (9)	

bileşğinin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 3.45: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatobakır(II) (9) bileşğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	45
Şekil 3.46: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatokobalt(II) (10) sentezi.....	45
Şekil 3.47: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatokobalt(II) (10) bileşğinin $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu.....	46
Şekil 3.48: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatokobalt(II) (10) bileşğinin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 3.49: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatokobalt(II) (10) bileşğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	47
Şekil 3.50: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatocuinko(II) (11) sentezi.....	48
Şekil 3.51: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatocuinko(II) (11) bileşğinin $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumları.....	49
Şekil 3.52: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatocuinko(II) (11) bileşğinin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 3.53: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatocuinko(II) (11) bileşğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	50
Şekil 4.1: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşğinin farklı çözücülerde çözünmesiyle elde edilen çözeltilerin renkleri.....	51
Şekil 4.2: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) 10^{-4}M DMSO içerisindeki çözeltilisinin ısıya bağılı değışimini gösteren UV-Vis spektrumu.....	52
Şekil 4.3: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşğinin FT-IR değerleri.....	52
Şekil 4.4: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ değerleri.....	53
Şekil 4.5: 3-(2,3- Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşğinin FT-IR değerleri.....	53
Şekil 4.6: 3-(2,3- Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) $^1\text{H-NMR}$ değerleri.....	54
Şekil 4.7: 3-(2,3- Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri.....	55

Şekil 4.8: 3NH ₂ Pc (4), 3NCuPc (5), 3NCoPc (6), 3NZnPc (7) bileşiklerinin 0.5x10 ⁻⁵ M derişimdeki THF içerisindeki çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırmaları.....	56
Şekil 4.9: 3NZnPc (7)'nin CHCl ₃ içerisindeki UV-Vis spektrumunda gözlenen protonasyon bandı.....	56
Şekil 4.10: 3N Ligant (2) ve Pc'lerinin (4, 5, 6, 7) FT-IR spektrum karşılaştırmaları.....	57
Şekil 4.11: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (4) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	58
Şekil 4.12: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatobakır(II) (5) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	59
Şekil 4.13: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt(II) (6) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	60
Şekil 4.14: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatoçinko(II) (7) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	61
Şekil 4.15: 4-(2,3- dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin FT-IR değerleri.....	62
Şekil 4.16: 4-(2,3- dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin ¹ H-NMR değerleri.....	62
Şekil 4.17: 4-(2,3- dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin ¹³ C-NMR değerleri.....	63
Şekil 4.18: 4NH ₂ Pc (8), 4NCuPc (9), 4NCoPc (10), 4NZnPc (11) bileşiklerinin 0.5x10 ⁻⁵ M derişimdeki THF içerisindeki çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırmaları.....	64
Şekil 4.19: 4N Ligant (3) ve Pc'lerinin (8, 9, 10, 11) FT-IR spektrum karşılaştırmaları.....	64
Şekil 4.20: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (8) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	65
Şekil 4.21: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatobakır(II) (9) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	66
Şekil 4.22: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt(II) (10) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	67
Şekil 4.23: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatoçinko(II) (11) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu.....	68

BÖLÜM 1

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Ftalosiyanin (Pc)'ler doğada bulunan porfirinlere yapısal olarak benzeyen fakat doğal olarak bulunmayan makromoleküler bileşiklerdir. 1900'lü yıllarda ilk defa tesadüfen bulunan bu bileşiklerin kararlı yapıları, değişik fiziksel ve güçlü pigment özellikleri sayesinde farklı alanlarda kullanılmışlardır [1-3].

Bu çalışmada 2,6-dimetoksifenoksi ve 2,3-dimetoksifenoksi grupları içeren başlangıç bileşiklerinden literatürde bulunmayan yüksek çözünürlüğe sahip yeni Pc moleküllerinin sentezi tasarlanmıştır. Halkaya azot köprüsü ile bağlanan 2,6-dimetoksifenoksi grubu içeren başlangıç bileşiği herhangi bir Pc'ye dönüşmediği için çalışma 2,3-dimetoksifenol grupları içeren oksijen köprülü ligantlar kullanılarak yeni Pc moleküllerinin sentezi ile devam etmiştir. Alfa ve beta süstitüe metali ve metalsiz Pc'ler sentezlenmesi ve bu süstitüsyon değişikliklerinin Pc moleküllerinin fiziksel, kimyasal ve spektral özelliklerini değiştirmiştir. Literatüre kazandırılan bu orijinal, yüksek çözünürlüğe sahip Pc moleküllerinin birçok uygulama alanlarında yer bulması amaçlanmış ve yeni bileşiklerin kullanılabileceği çeşitli uygulama alanlarına uygunluk gösterip göstermediği ile ilgili bir seri çalışma devam etmektedir.

BÖLÜM 2

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Ftalosiyanın Keşfi

Pc ismi ilk kez 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejindeki Profesör Reginald P. Linstead tarafından metalli ve metallsiz Pc'ler ve bunların türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlama amacıyla kullanılmıştır [1].

1907 yılında Londra'daki South Metropolitan Gas Company şirketinin çalışanları Braun ve Tcherniac yüksek sıcaklık kullanılarak ftalimid ile asetik asitten o-siyanobenzamid sentezlerken yan ürün olarak mavi renkli bir bileşiğin oluştuğunu rapor etmiştir. 1927 yılında da Fribourg Üniversitesinde çalışan De Diesbach ve Von der Weid o-dibromobenzen ile bakır(I)siyanürü (CuCN) piridin geri akışı altında reaksiyona sokarak ftalonitril yapmaya çalışırken %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişler ve bu ürünün çok kararlı olduğunu görmüşlerdir. 1928 yılında da Scottish Dyes Ltd. şirketinin araştırmacıları ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretimi esnasında reaksiyon ortamında mavi-yeşil renkli bir safsızlık üzerine yapılan incelemeler sonucunda bu safsızlığın reaktörün camındaki bir çatlaktan, dışarıdaki demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı ve çok kararlı bir ürün olduğuna aynı zamanda çözünmeyen pigment özelliği taşıdığı anlaşılmıştır. Bu bileşiğin yoğun rengi ve yüksek kararlılığı, boya endüstrisinde kullanılmasını sağlamıştır. Bu durum Scottish Dyes Ltd. firmasından Dandrigde, Drescher ve Thomas'ın Pc olarak bilinen bileşik sınıfının ilk patentini almasını sağlamıştır [2,3].

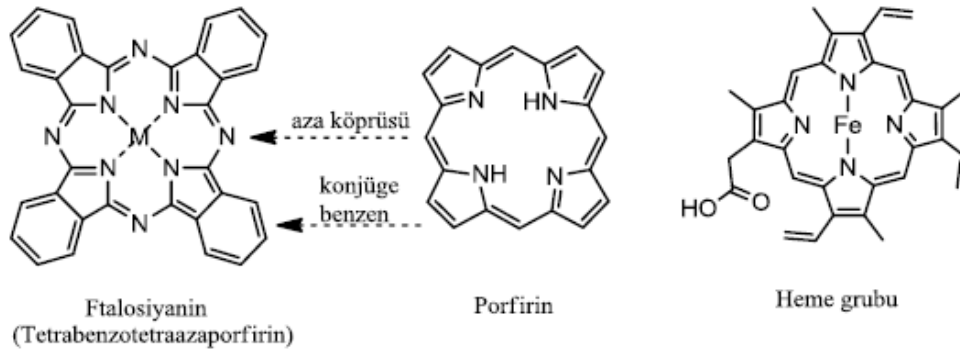
Pc'ler günümüzde yüksek miktarda üretimi yapılan en önemli endüstriyel ürünlerden biri haline gelmiştir. Suda çözünen ilk Pc boyası Pc'lerin polisülfonat türevleri olup diğer türevleri de piridil Pc türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü olanlarıdır [4]. Şu anda tüm dünyada üretilmekte olan CuPc ışığa, kimyasallara ve ısıya dayanıklılığı gibi uygun özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Mavi pigment olan CuPc, endüstriyel olarak tekstil, plastik, boyama ve belki de en önemlisi baskı mürekkebi olarak kullanılmaktadır [5].

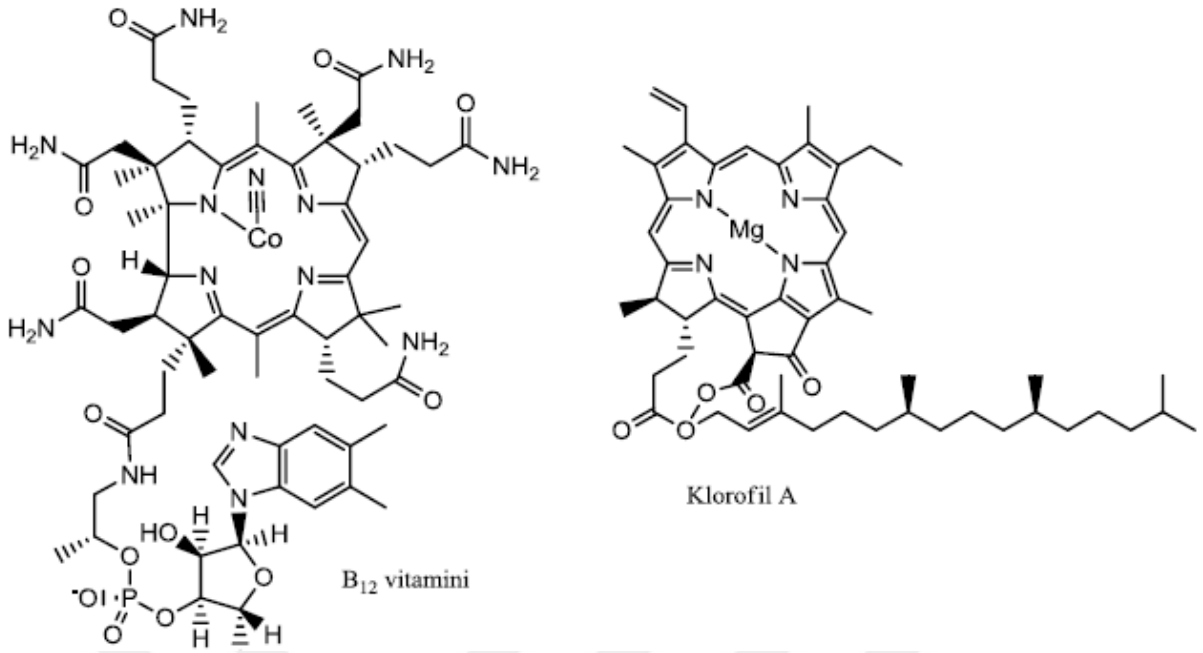
Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element, Pc merkez atomu olarak kullanılmıştır. Hemen her metal veya germanyum, bor, arsenik ve silisyum gibi bazı yarı-metaller veya fosfor gibi ametaller Pc merkez atomu olarak kullanılmaktadır [5,6].

2.2 Ftalosiyenin Yapı Özellikleri

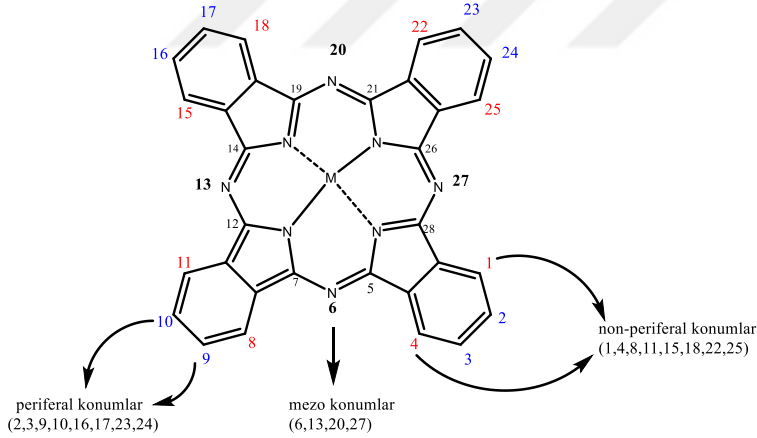
Pc'ler yapısal olarak B₁₂ vitamini, kana rengini veren hemoglobin ve yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil A gibi porfirin bileşiklerine benzerler fakat porfirinler gibi doğada bulunmazlar [7]. Yapısal olarak bakıldığı zaman, Pc makrohalkası, porfirinden farklı olarak; iminoizoindolin birimlerinin arasında ve pirol birimine konjuge olmuş bir benzen halkası ile aza köprüleri bulunan tetrabenzotetraazaporfirin veya dört izoindolin ünitesinin kondenzasyon ürünleri olarak düşünülebilir [8,9]. Porfirinde olmayan fakat Pc yapısında bulunan dört tane konjuge benzen halkaları delokalize olan π elektron yoğunluğunu artırır. Bu yoğunluk porfirinlere göre Pc'lerin elektronik spektrumlarında kırmızıya kayma yani düşük enerjiye doğru kaymaya neden olur [10]. Pc molekülünün merkezinde bulunan iki hidrojen atomu ile periyodik tablodaki hemen her gruptaki metaller yer değiştirerek metal-Pc olarak bilinen bileşik gruplarını oluştururlar. Bu metallerin cinsi Pc'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirir [11].

Aynı zamanda Pc'lerde pirol birimine konjuge olmuş benzen halkasının 2 ve 3 (periferik konum) veya 1 ve 4 pozisyonlarındaki (non-periferik konum) süstitüsyonbu makromoleküllerin hem kimyasal, hem fiziksel hem de spektral özelliklerini değiştirir [12].





Şekil 2.1: Pc, Porphirin, Heme grubu (Hemoglobin), B₁₂ vitamini ve Klorofil A'nın kimyasal yapıları



Şekil 2.2: Pc'ler Periferal, Non-periferal ve Mezo konumları

Pc'lerde non-periferal, periferal, mezo konumları ile merkez metalin aksiyel pozisyonlarına farklı süstitüenler bağlanarak değişik kimyasal ve fiziksel özellikler gösteren yeni makromoleküller tasarlanabilir. Pc halkasındaki substitüent sayısının ve pozisyonunun Pc özelliklerine katkısının anlaşılabilmesi için UV-Vis absorpsiyon spektrumları çok önemli göstergelerdir. Bu spektrumlar karşılaştırılarak sistematik çalışmalar yapılabilmekte ve değişkenlerin etkileri takip edilebilmektedir [9].

Yeniden düzenlenmeye elverişli olmaları ve düzenlenme sonucu birtakım özelliklerinin (ısı, ışık, sıcaklık, asidik ve bazik ortamlara dayanıklılık, ince film olabilme özelliği, farklı agregasyon eğilimleri) Pc'lerin geniş uygulama alanlarında kullanılmasına neden olmuştur. Bu özelliklere ilaveten singlet oksijen üretme özelliği Pc'lerin fotodinamik terapide, OLED (organik ışık yayan diyotlar) ekran üretiminde, gaz sensörlerinde, ışığı elektriğe dönüştürmesi ile güneş pilleri yapımı gibi yeni uygulama alanlarında da kullanılmalarına olanak sağlamıştır [9,12].

Pc'ler Şekil 2.2 de gösterilen ve kabul edilmiş halka sisteminin üzerindeki numaralandırma kullanılarak adlandırılır. Benzen ünitelerinin üzerinde makrosiklik substitüsyon için 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferal (p),1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) yerlerdir. Genel olarak dört izomerden oluşan tetra-substitue Pc'leri ifade etmek için t kısaltmaları kullanılır. Örneğin tetra-terciyer-butil çinko Pc, ZnPc-t-tb olarak kısaltılır. Periferal veya periferal olmayan okta(o)-substitüe Pc'lerden oluşan önemli maddeler vardır. Bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterirler. Örneğin 1,4,8,11,15,18,22,25-oktaheksilftalosiyanimato Nikel(II), NiPc-onp-C6 olarak kısaltılırlar ve C6 herbiri altı karbon atomu içeren sekiz periferal olmayan alkil substitüentlerini gösterir (heksil, -C₆H₁₃gibi) [3].

2.3 Ftalosiyaniminlerin Genel Sentez Yöntemleri

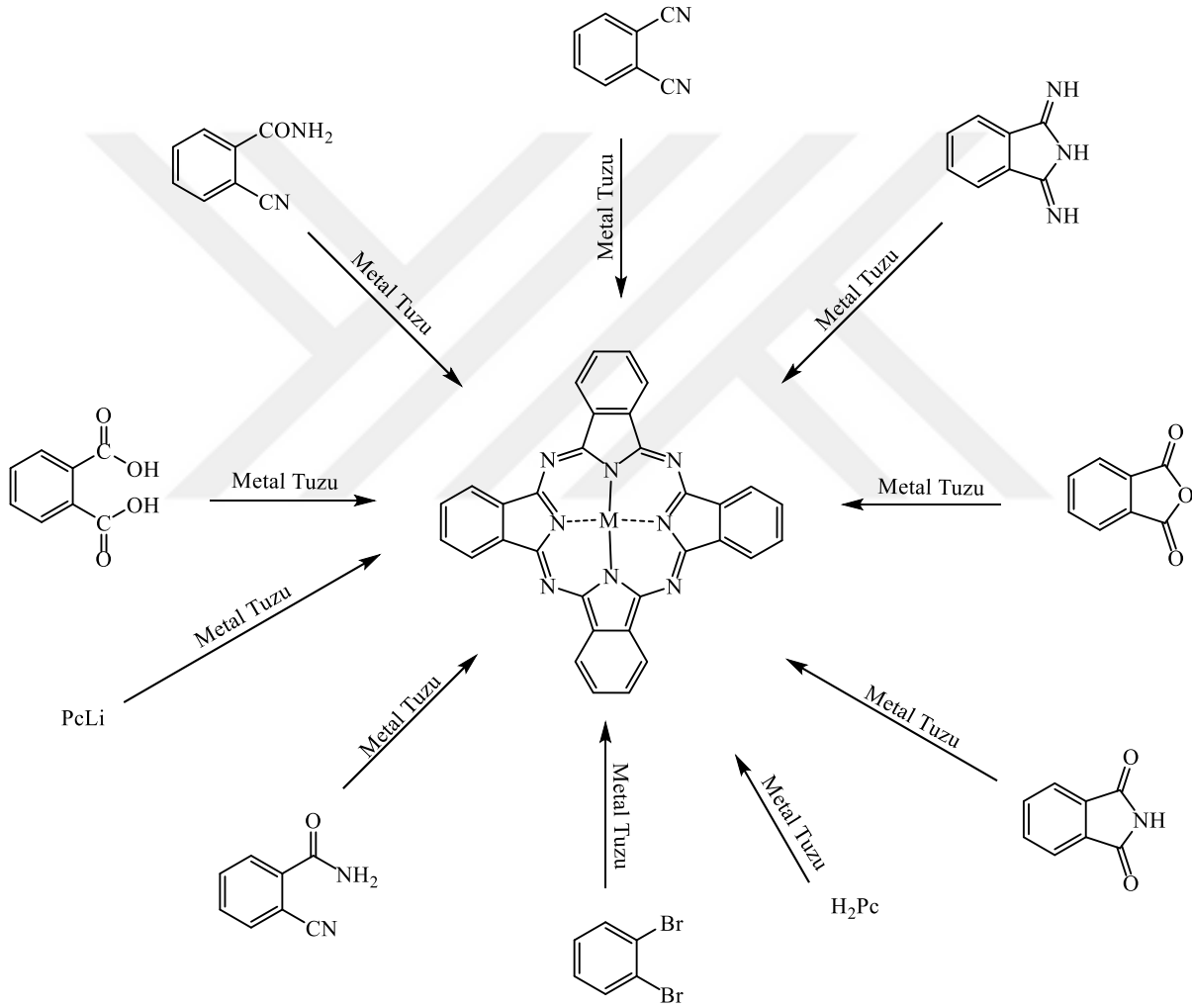
Metalsiz Pc'ler, alkali metal alkolatlar ile ftalonitril veya DBN, DBU gibi kuvvetli bazlarla ftalonitril arasında oluşan reaksiyonlardan elde edilirler. Metalli Pc'lerin kovalent ve elektrovalent olmak üzere genellikle iki tipi vardır. Elektrovalent Pc'ler genel olarak organik çözücülerde çözünürler ve alkali/toprak alkali metallerini içerirler. Elektrovalent metalli Pc'lerden metal çıkarılması ile de metalsiz Pc'ler sentezlenebilir. Bu yöntem metalsiz Pc'lerin sentezinde kullanılan en uygun yöntemdir [13,14].

Metal içeren Pc'ler ise ftalonitril veya bunun substitüsyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan veya ftalimid, ftalikanhidrit veya bunların substitüsyon ürünlerinin inert ortamda çözücü içerisinde amonyum molibdat katalizörü sayesinde metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan elde edilebildiği gibi o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonundan da sentezlenebilirler. Pc'ler genel olarak metalsiz Pc'lere metal ilavesi veya metalli Pc'lerin uygun şartlarda metalinin başka bir metal ile yer değiştirmesinden elde edilirler. Bu sentez yöntemlerinin hepsinde karşılaşılan

ortak özellik ise, reaksiyonun birden fazla basamakta yürümesi ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir [3].

2.3.1 Metalli ftalosiyanınların sentezi

Metalli Pc'ler ftalonitril, diiminoizindolinin metal tuzları kullanılarak siklotetramerizasyonundan sentezlenebilirler. Ayrıca metalli Pc'ler H₂Pc'nin kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda da sentezlenebilirler [5].

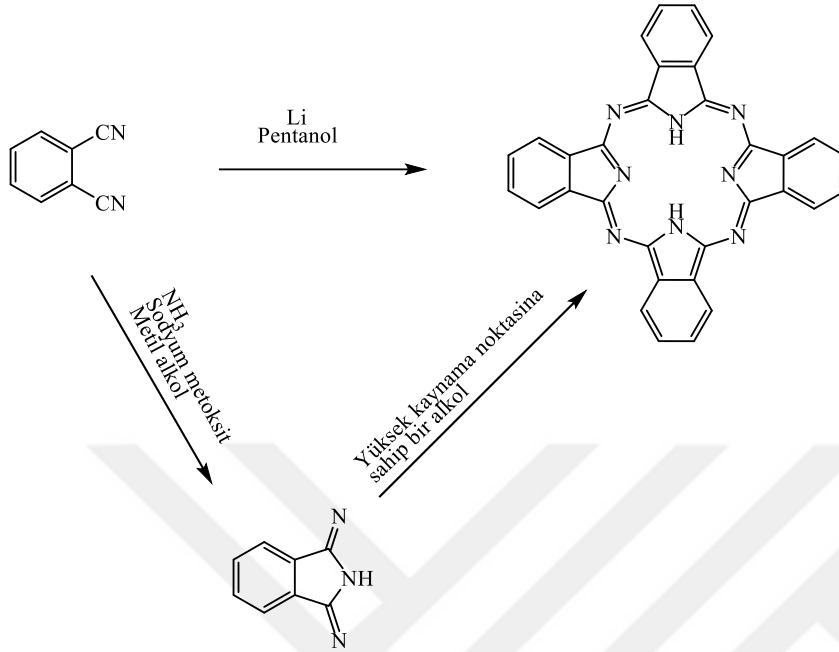


Şekil 2.3: Pc'lerin genel sentezi

2.3.2 Metalsiz ftalosiyanınların sentezi

Pc'ler çeşitli ftalik asit türevlerinden sentezlenebilirler fakat endüstriyel olarak ftalik anhidritten elde edilmesi daha ekonomiktir. Bununla beraber laboratuvar ortamında daha saf ürünler elde edebilmek adına daha çok ftalonitrilden Pc sentezi tercih edilmektedir.

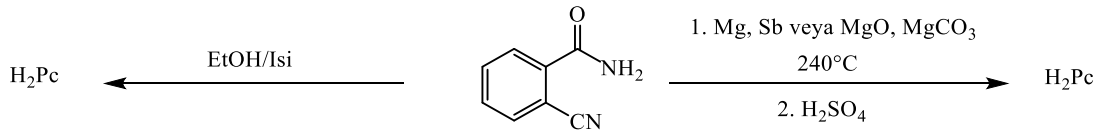
Ftalonitrilden H₂Pc (metalsiz Pc) elde etmek için çeşitli halka kapanma yöntemleri kullanılmaktadır. Ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonu ile oluşan diiminoizindolin H₂Pc'yi oluşturur. [5,14].



Şekil 2.4: H₂Pc Sentez Şeması

2.3.3 *o*-Siyanobenzamitten ftalosiyanın sentezi

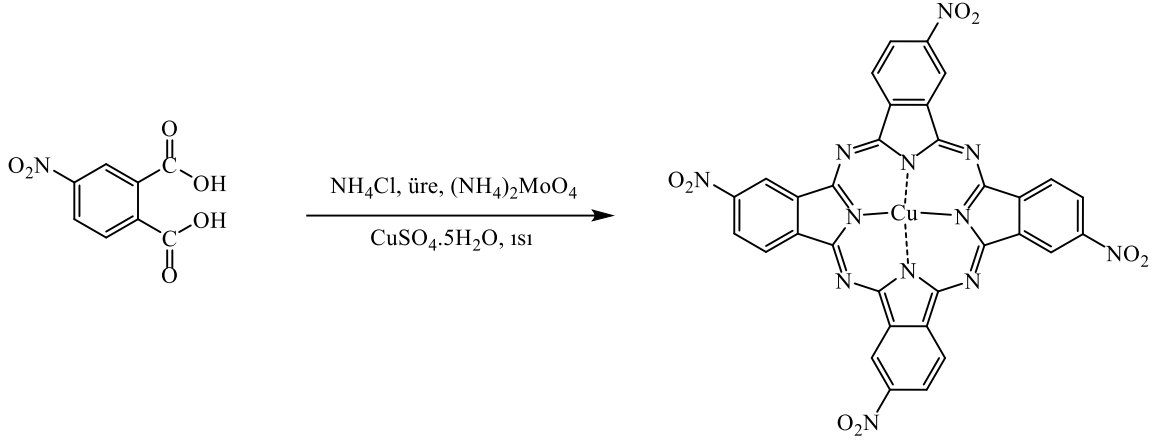
Pc'lerin ilk sentezi *o*-siyanobenzamidin etanol ile reaksiyonundan düşük verimle gerçekleştirilmiştir. Rengi mavi olan bu bileşiğin verimini magnezyum, antimon metalleri veya magnezyum karbonat, magnezyum oksit gibi magnezyum tuzları ile 230°C'nin üzerine çıkararak arttırılmıştır. %40 verime ulaşılan çalışmada soğuk derişik H₂SO₄ ile metalli Pc metalsiz hale getirilebileceği de belirtilmiştir [15,16].



Şekil 2.5: *o*-Siyanobenzamitten Pc sentezi

2.3.4 Ftalik asitten ftalosiyanın sentezi

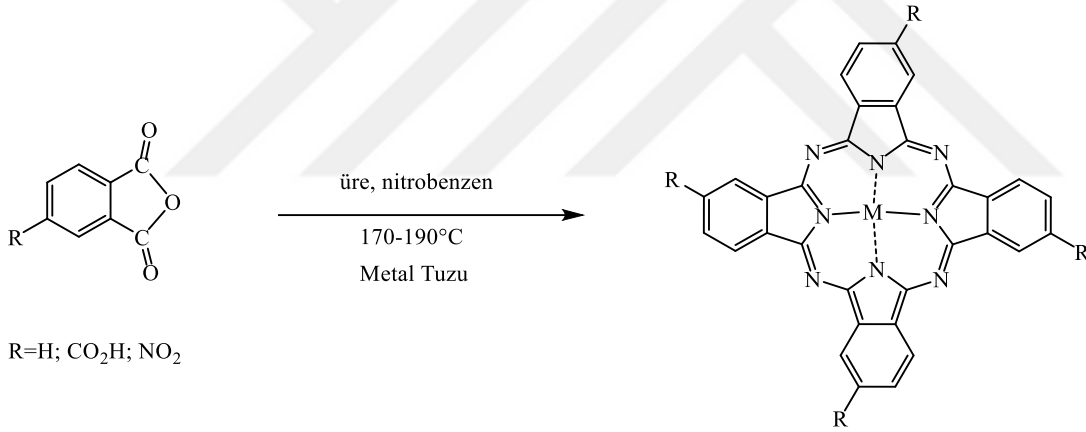
Bir ftalik asit türevi olan 4-nitroftalikasitin 185°C'de üre, CuSO₄.5H₂O, amonyum molibdat katalizörlüğünde nitroftalik asidin çözülmesi ile 2,9,16,23-tetranitroftalosiyano bakır(II) sentezlenir [5].



Şekil 2.6: 4-Nitroftalik asitten Pc sentezi

2.3.5 Ftalikanhidritten ftalosiyenin sentezi

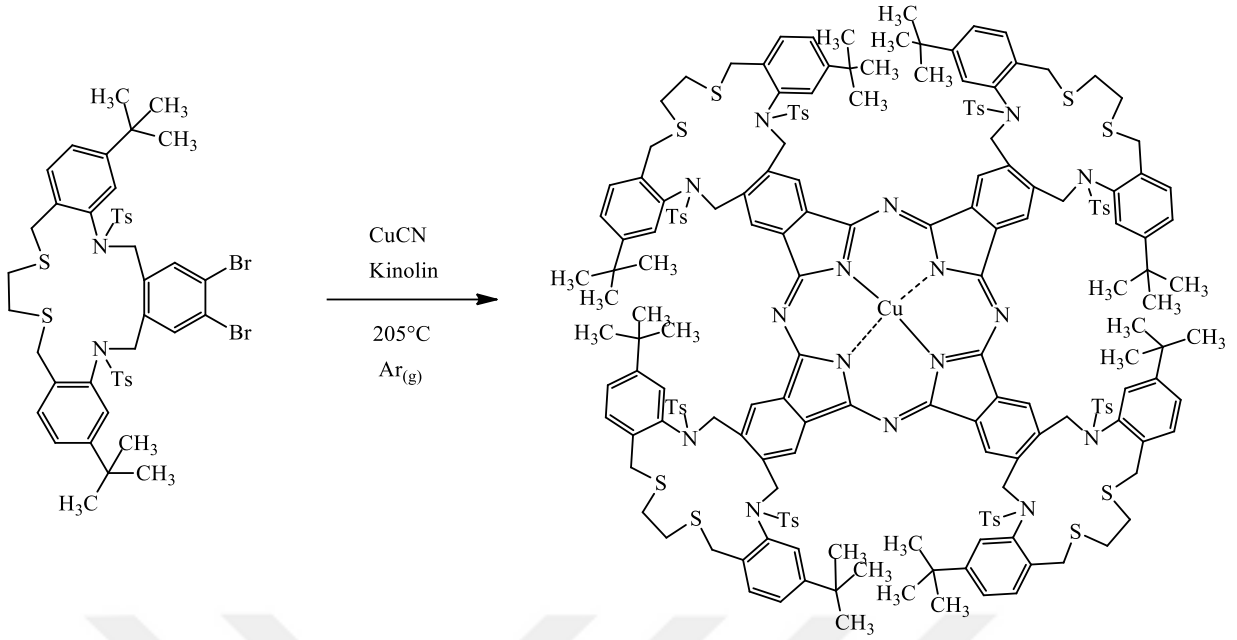
Ftalikanhidrit nitrobenzen içerisinde üre, amonyum molibdat ve metal tuzu varlığında 170-190°C’de ısıtılarak Pc sentezlenebilir [17-19].



Şekil 2.7:Ftalikanhidritten Pc sentezi

2.3.6 1,2-Dibromobenzen türevlerinden ftalosiyenin sentezi

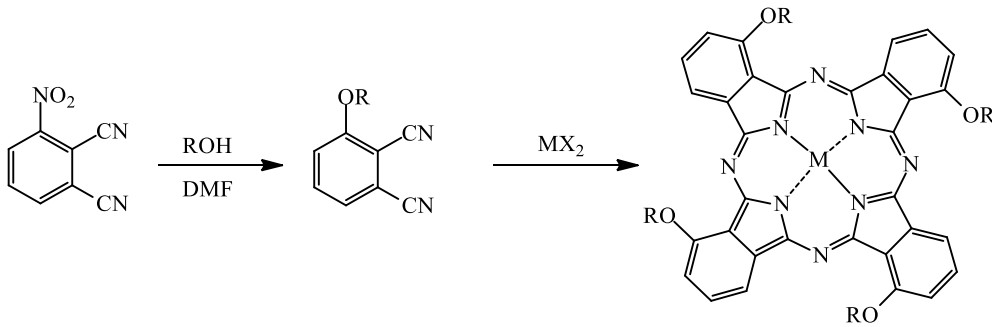
Pc sentez metodlarından birisi de aromatik *o*-dibromo bileşikleri ile yapılan Pc sentezlerdir. 1,2-dibromobenzen türevlerinin Rosenmund Von Braun reaksiyonu ile Pc’ye dönüşmesi ile Pc’ler sentezlenebilir [20,21].



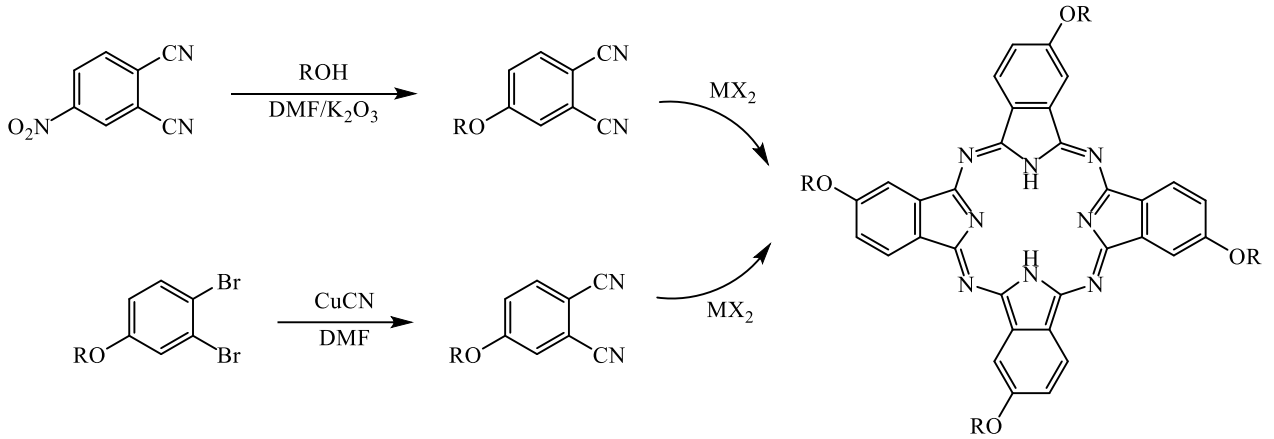
Şekil 2.8:1,2-Dibromobenzen türevlerinden Pc sentezi

2.3.7 Tetrasübstitüe ftalosiyanın sentezi

Periferal veya non-periferal pozisyonlarında dört adet sübstitüent bulunduran Pc'ler tetrasübstitüe Pc'ler olarak adlandırılır. Tetra sübstitüe Pc'ler sübstitüentlerin periferal ya da non-periferal pozisyonlarına bağlanmasına göre değişik izomere sahip olurlar. Bu izomerler fiziksel ve kimyasal özellik bakımından farklılık gösterirler [12,22].



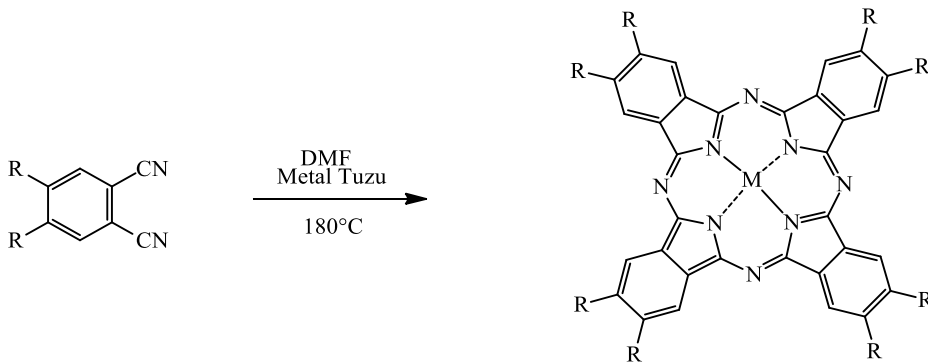
Şekil 2.9:Alfa tetrasübstitüe Pc sentezi



Şekil 2.10: Beta Tetrasübstitüe Pc sentezi

2.3.8 Oktasübstitüe ftalosiyenin sentezi

Periferal veya non-periferal pozisyonlarında sekiz adet süstitüent içeren Pc'ler oktasübstitüe Pc'ler olarak adlandırılır. Genel olarak 4,5-disübstitüe ftalonitrilden sentezlenen oktasübstitüe Pc'lerin tetrasübstitüe Pc'lere göre çözünlükleri daha düşüktür. Bunun nedeni olarak katı hal kararlılıklarının ve molekül kütlelerinin tetrasübstitüe Pc'lere göre yüksek olması ve tetrasübstitüe Pc'lerin makrosiklik çevresinde bulunan süstitüenlerinin simetrik olmayan düzenlemeleri, oktasübstitüe Pc'lere göre daha yüksek dipol momente sahip olmaları gösterilmektedir [23].



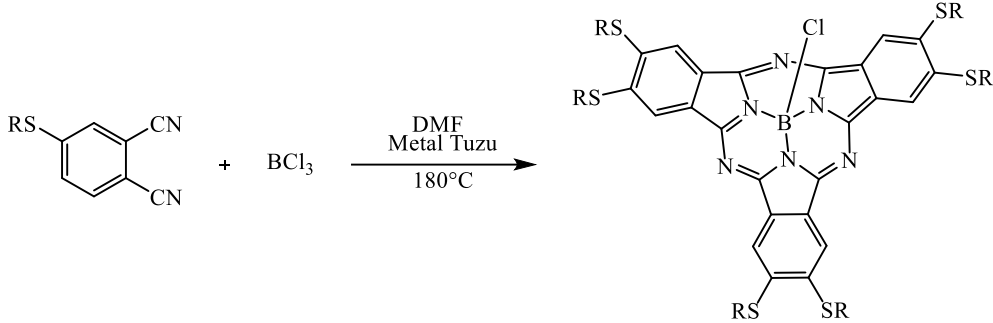
Şekil 2.11:Oktasübstitüe Pc sentezi

2.4 Diğer Ftalosiyenin Çeşitleri

2.4.1 Subftalosiyeninler (SubPc)

SubPc'ler düzlemsel olmayan, mor renkli, 14π elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Ftalonitril ile bor triklorürün reaksiyonu sonucu oluşan SubPc'ler non-lineer

optik özelliklerden ve büyük absorpsiyon katsayısına sahip olduklarından dolayı ışığa duyarlı cihazların yapımında tercih edilmektedir. Elektriksel ve optik özelliklerinin öne çıktığı SubPc'ler aynı zamanda absorban katsayısının büyük olması sayesinde parlak renklidir [24].

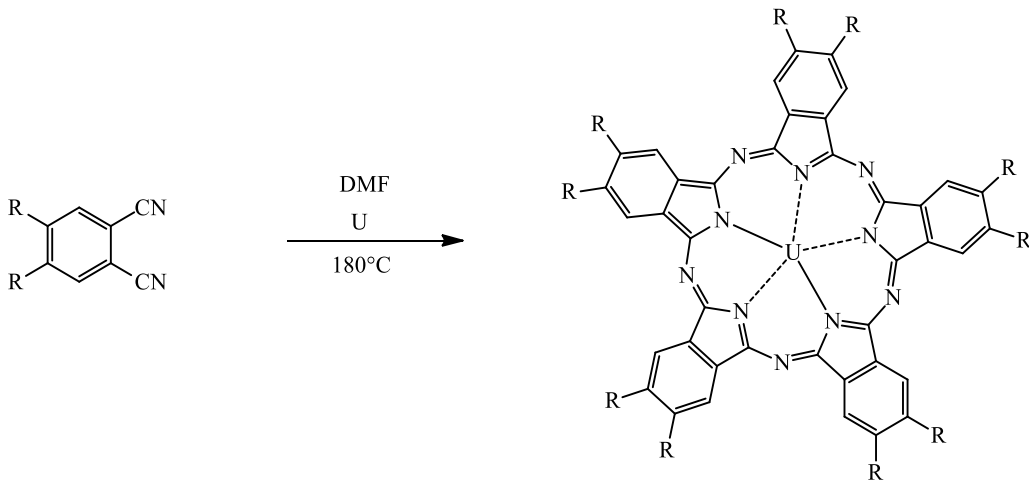


Şekil 2.12:SubPc sentezi

2.4.2 Süperftalosiyaninler (SuperPc)

SuperPc'ler ftalonitrilin uranil atomu varlığında beş izoindolin içeren makro halka şeklini alarak oluşan bileşiklerdir. 22π elektron sistemine sahip olan SuperPc'ler 914 nm civarında gösterdikleri absorpsiyon sayesinde güneş pili ve fotodinamik terapi alanlarında kullanılmaya elverişlidir [25].

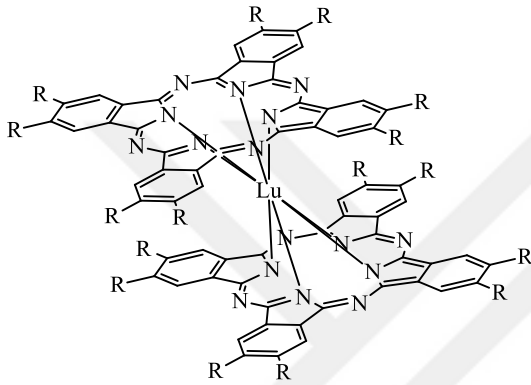
Genellikle Pc'lerde metal ve azot atomları arasındaki bağ uzunluğu 1.8-2.05 Å iken SuperPc 'lerde uranil ile azot atomları arasındaki bağ uzunluğu 2.5-2.6 Å arasındadır. Bu yüzden halka gerginliğinden dolayı SuperPc'ler kolayca halka küçülmesine uğrayarak metalli veya metallsiz Pc'lere dönüşebilmektedir [26].



Şekil 2.13:SuperPc sentezi

2.4.3 Sandviç tipi ftalosiyanimler

Sandviç Pc'ler ftalonitrilin, kalay veya lantanitler, indiyum, titanyum gibi yüksek koordinasyon sayısına çıkabilen metallerin tuzları ile 350°C de ısıtılmasıyla iki Pc halkasının birbirine bağlanması sonucu oluşurlar. Sandviç Pc'ler olarak adlandırılan bu kompleksler DBU gibi kuvvetli bazik ortamda ftalonitril ile uyumlu olan lantanit asetat tuzunun eriyik fazdaki reaksiyonu ile hazırlanırlar [27,28]. Bu kompleksler ile yapılan X ışını difraksiyonu çalışmaları lantanit metal iyonu (M^{3+}) içeren sandviç tipli bileşiklerin Pc halkalarında bulunan izoindol azotlara koordine olmuş bağ sayısının 8 olduğunu göstermiştir [24].



Şekil 2.14:Sandviç Pc yapısı

2.5 Ftalosiyanimlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1. Pc'lerin en önemli özellikleri kararlı olmaları ve renkleridir. Pc'lerin merkezindeki atomların farklı olabilmeleri, süstitüentlerin yapıya bağlanma şekilleri ve karakteristik özellikleri bu kompleks bileşiklerin fiziksel, kimyasal ve spektral özelliklerinin çeşitlenmesine sebep olmaktadır [29].

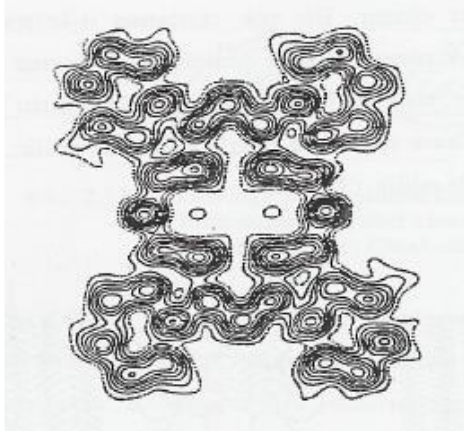
2. Pc'nin merkezinde bulunan metal atomunun farklılığı genellikle Pc'lerde renk farklılığı meydana getirmektedir. Mesela mangan Pc soğukta kahverengi iken sıcakta yeşildir veya kobalt ve çinko Pc'lerin rengi daha parlaktır. Kalay ve kurşun Pc'lerin renklerinin de kirli yeşil olması yine bu metal atomlarının karakteristik özelliklerinin bir sonucudur [30].

3. Pc'lerin kristal yapısı çeşitli X ışını teknikleri, Taramalı Tünellemeli Mikroskopi (STM), Alan Emisyon Mikroskopisi, Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskopi (HREM) gibi teknikler kullanılarak karakterize edilebilir [31]. X ışınları teknikleri sayesinde metalsiz Pc'lerde π elektron sisteminin elektronik delokalizasyonu bulunabilmektedir [29,32].

4. Pc'lerin kristal formlarını α , β ve X kristal formları olarak sınıflandırabiliriz. Alfaformu, üst üste istiflenmiş Pc moleküllerinden oluşurken beta formu, metal atomunun komşu azotla oktahedral yapıda olması ile oluşur. X kristal formu ise α kristalinin öğütülmesi sonucu elde edilir [5,33].

5. Kimyasal ve termal kararlılığa sahip olan Pc'ler havada 400-500°C'ye kadar önemli oranda bir bozulmaya uğramazlar. Kuvvetli asitler ve kuvvetli bazlara karşı dayanıklı olan Pc'ler sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makrohalka bozunmasına uğrarlar [34].

6. Pc'ler hem büyük hem de düzlemsel yapıda oldukları için moleküller kolayca kümelenirler. Böylece Pc'ler organik çözücülerde ve suda çok az çözünürler [35]. Pc'lerin düşük çözünürlükte olması avantajlı bir durum değildir. Pc'lerin çözünürlüğünü arttırmak için Pc' iskeletinin çevresel pozisyonlarına uzun zincirli veya hacimli gruplar eklenebilir, bu sayede çözünürlük artırılır [36].



Şekil 2.15:Pc kompleksindeki π elektron sisteminin elektron yoğunluğu haritasının X-ışını kırınım tekniği ile elde edilen görüntüsü



Şekil 2.16: β -FePc, β -PbPc ve β -CoPc komplekslerinin X-ışını kırınım modelleri

2.6 Ftalosiyeninlerin Saflaştırılması

Pc'lerin yüksek sıcaklıklara ve kuvvetli asitlere dayanıklı olmaları sayesinde saflaştırma işlemlerinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Sübstitüe olmamış metalli ve metallsiz Pc'ler genel olarak süblimasyon yöntemi veya derişik sülfürik asit içerisinde çözülerek tekrar buzlu suda çöktürülmesi yöntemi ile saflaştırılırlar [37].

Çözünmeyen metalli Pc'ler çeşitli çözücüler ve su ile yıkanarak saflaştırılabilirken, çözünebilen metalli Pc'ler kristallendirme ve ekstraksiyon yöntemi ile de saflaştırılabilirler [38].

Pc'lerin saflaştırma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [6].

- Derişik sülfürik asit içerisinde çözerek buzlu su içinde çöktürülmesi ile,
- Amino sübstitüe Pc'lerin derişik HCl'de çözülerek sulu bazla çöktürülmesi ile,
- Jel geçirgen kromatografisi ile,
- Çözünmeyen Pc bileşiklerini çeşitli çözücülerle yıkayarak içinde bulunan çözünebilir safsızlıkların uzaklaştırılması ile,
- Alümina üzerinden kolon kromatografisi uygulanması ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirilmesi ile,
- Silikajel üzerinden normal, flaş veya vakum metotları kullanılarak kolon kromatografisi ve çözücünün buharlaştırılması veya yeniden kristallendirilmesi ile Pc'ler saflaştırılabilmektedir.

2.7 Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

Pc'ler, yoğun mavi-yeşil rengi, ışık, ısı, sıcaklık, asidik ve bazik ortamlara dayanıklılığı, kimyasal kararlılığı, sık kullanılan çözücülerde çözünebilmesi gibi üstün özellikleri sayesinde pek çok alanda kullanılırlar.

Pc'lerin kullanım alanlarından bir kısmını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Pc'ler, sahip oldukları kararlı mavi-yeşil tonlarındaki renkler sayesinde ilk olarak boyar madde sektöründe kullanılmışlardır. Endüstriye uygunluğu açısından Pc'ye sülfö grupları eklenerek ilk su ve polar çözücülerde çözünür Pc'ler sentezlenmiştir. Bu sayede Pc'ler inkjet, mürekkep, tekstil alanlarında kullanılmaya başlanmıştır [39-41]

- Metalli Pc'ler nonlinear optik ve yarı iletkenlik özellikleri gösterdiğinden dolayı özel elektronik ve yapısal karakteristikleri ile çok amaçlı sentetik elektroaktif maddeler olarak kullanılırlar. Sentetik elektroaktif madde terimi hem elektromagnetik alan hem de statik elektrik alan altında özel bir aktiviteye sahip olan sentetik organik moleküller yada makromolekülleri kapsarlar. Polimerler, yük transfer kompleksleri, metalli makrohalkalar ve ferroelektrik sıvı-kristaller bu çeşit maddelere örnek olarak verilebilir [42].
- Pc'lerin tanecik boyutları film oluşturmaya elverişlidir. Bu alanda genellikle asimetrik süstitüe Pc'ler kullanılır [43]. İnce katı Pc filmlerinin yüzeyleri Pc'lerin foto iletkenlik ve yarı iletkenlik özelliklerini değiştiren küçük gaz moleküllerini absorblar Pc'ler bu gazlar için kimyasal sensör olarak ta kullanılabilir [44,45]. Aynı zamanda Pc bileşikleri optik kayıt materyallerinde fotoiletken olarak kullanılmaktadır [46].
- Pc'ler fotodinamik terapide de kullanılmaktadır. Işığa duyarlı ajanların önceden yerleştirildiği tümör/doku üzerine spesifik dalga boyundaki infrared ışığın gönderilmesi işlemine fototerapi denmektedir [47]. Fotodinamik kanser tedavisinde substitue fotosensitizer olarak kullanılan Pc kompleksleri tümörlü dokunun üzerine yerleşerek oksijenli ortamda infrared ışığı ile aktif hale gelmesiyle oluşan singlet oksijen tarafından yok edilir. Diğer yandan Pc'lerin suda çözünmemesi fotosensitif madde olarak kullanımlarını sınırlamaktadır [48].
- Pc'ler periferel pozisyonlarına alkil, alkoksi, taç eterler ve oligo yan zincirleri bağlanmasıyla termotropik sıvı kristal özelliğini kazanırlar. Sıvı kristal yapısında olan Pc'ler tek boyutlu iletkenlerdir bu sayede dijital cihaz ekranları, dijital saatler, bilgisayar ekranları, havacılık sanayinde ve otomobil sektörü gibi alanlarda kullanılabilirler [36].
- Pc'ler çok sayıda önemli reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. Özellikle redoks-aktif merkez metal iyonları içeren Pc'ler birçok reaksiyonu hızlandırırlar. Mesela kobalt veya kristal demir Pc'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılırlar [35].

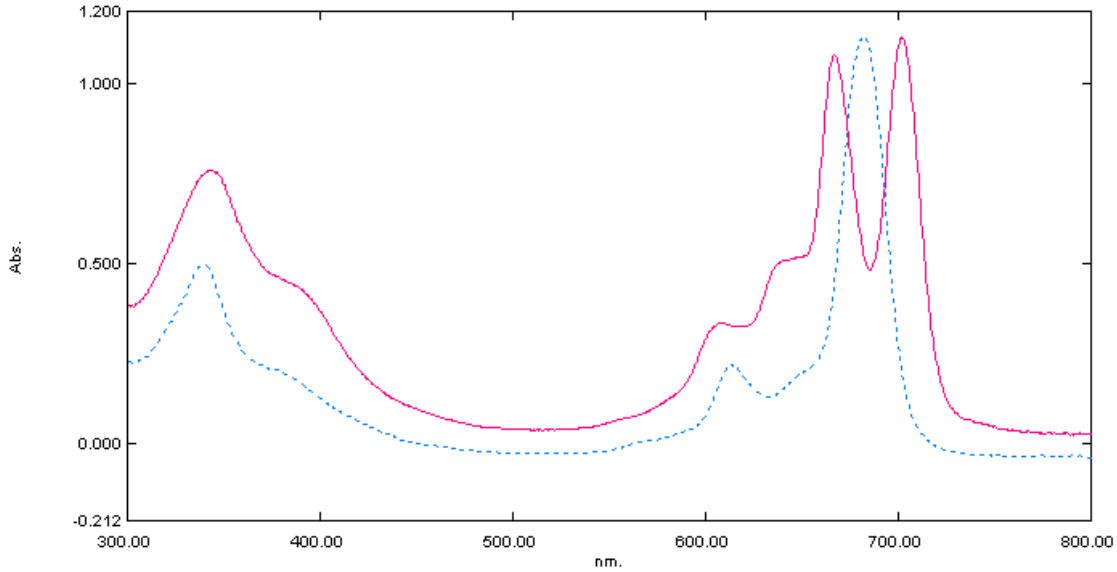
2.8 Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

2.8.1 UV-Vis Spektroskopisi

Pc'ler π elektronları bakımından zengin olduklarından dolayı UV-Vis spektrumunda farklı absorpsiyon bantları oluştururlar. Bu pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow n^*$ geçişleri sonucu meydana gelmektedir. Bunlar,

- Q bantları 720-500 nm
- B veya soret bantları 420-285 nm'dir.

Q ve B bantları Pc bileşikleri için karakteristiktir [49]. Q bantları Pc'lerin metalli yada metalsiz olduklarını anlamada önemli bir yol göstericidir. UV-Vis spektrumunda metalli Pc'ler tek bir bant verirken, metalsiz Pc'ler moleküler simetriden dolayı yarılmış bir pik meydana getirirler. Böylece Pc'lerin oluşup oluşmadığı veya metal içerip içermediği kolaylıkla anlaşılabilir [6]. Ligant-metal veya metal-ligant arasındaki yük transferinden kaynaklanan ilave bantlarda bazı moleküllerin spektrumlarında gözlenebilmektedir [5].



Şekil 2.17: Metalli ve Metalsiz Pc'lerin UV-Vis spektrumu

2.8.2 FT-IR spektroskopisi

FT-IR spektroskopisi fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılır. Fonksiyonel grup bölgesi olarak adlandırılan $4000-1300 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki kısa dalga boyu bölgesidir. $-\text{NH}$, $-\text{OH}$ ve $-\text{C}=\text{O}$ gibi önemli gruplara ait karakteristik gerilme bantları bu bölgede gözlenmektedir. $1300-909 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge ise spektrumun parmak izi bölgesi diye

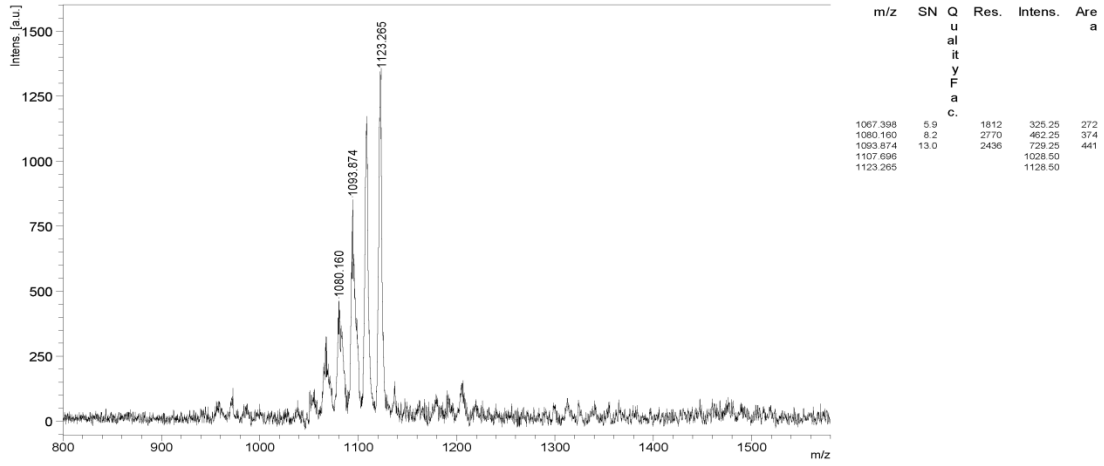
adlandırılır. Bu bölgede moleküllerin birbiriyle etkileşimleri sonucu oluşan titreşimler olduğundan absorpsiyonlar oldukça karmaşıktır. 909-650 cm^{-1} arasındaki bölge ise aromatik yapılara ait bantları göstermektedir [6]. Pc'ler kompleks yapılar olması IR'de yapı analizini zorlaştırmaktadır. Metalsiz Pc'lerin spektrumunda 3280⁻¹ civarında zayıf bir (-NH) bandı bulunurken metalli Pc'lerde bu pik bulunmamaktadır [9,12].

2.8.3 NMR spektroskopisi

Pc bileşikleri 18π elektron sisteminin etkisi ile geniş diamanyetik halka kayması gösterirler. Pc'lerin aromatik protonlar ile aksiyel konuma bağlı ligantların proton sinyalleri düşük alanda gözlenir [5]. Metalsiz Pc'lerin -NH protonları TMS'den daha yüksek alana kayarak negatif bölgede bile gözlenebilirler [50].

2.8.4 MALDI-TOF spektroskopisi

Bir molekülü oluşturan parçacıkların molekül kütlelerine karşılık gelen iyon kütlelerinin grafiğine kütle spektrumu denir. Kütle spektrumunda x-eksenindeki değerler spektrumu alınan molekülden meydana gelen her bir parçacığın kütle/yük oranını ifade ederken y-eksenindeki değerler ise spektrumu alınan molekülden meydana gelen her bir iyonun kütle/yük miktarını ifade eder. İyonların kütle-yük miktarına ilişkin bilgiler molekül yapısı hakkında yorum yapmamızda yardımcı olurlar [51]. Yüksek molekül ağırlıklarına sahip sentetik organik ve bioorganik bileşiklerin kütle analizlerinde diğer yöntemlere göre daha hassas iyonlaşma yapıldığı için Maldi-Tof spektroskopi kullanılmaktadır. İyonlaştırmanın daha yumuşak yapılması ile Pc'deki metal atomu Pc'den ayrılmadan kütleleri tespit edilebilmektedir [52,53].



Date of Acquisition 2016-12-07T15:10:29.000

Performed by

Viewed by



File Name D:\Data\bcosu\BB7-BETA_DHB\0_H1111

Date / Sign

Date / Sign

printed:12/7/2016 3:11:50 PM

Şekil 2.18:Pc'lerin MALDI-TOF spektroskopisi

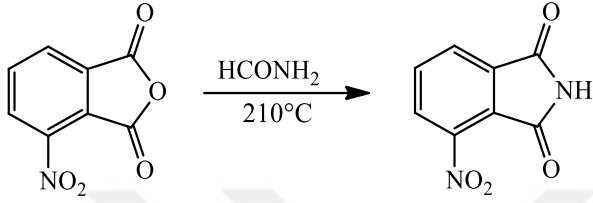
BÖLÜM 3

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

3.1.1 3-Nitroftalimit sentezi

22 g 3-Nitroftalik anhidrit ve 35 mL formamid ile kullanılarak 14 numaralı literatüre göre sentezlendi.

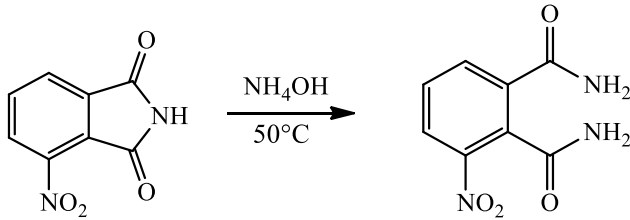


Şekil 3.1: 3-Nitroftalimitsentezi

Molekül Formülü: C₈H₄O₄N₂, **Molekül Kütlesi:**176.02 g, **Ürün Miktarı:** 20.1 g, **Verim:** % 91.3, **Erime Noktası:** 213°C

3.1.2 3-Nitroftalamit sentezi

19.2 g 3-Nitroftalimit ile 55 mL %25 lik NH₄OH çözeltisi kullanılarak 14 numaralı literatüre göre sentezlendi.

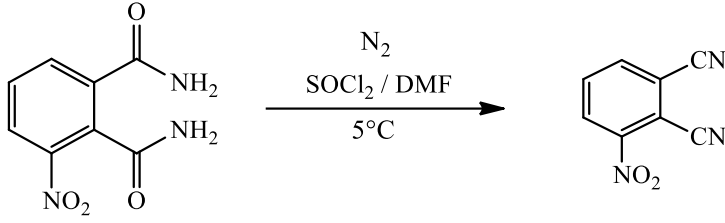


Şekil 3.2: 3-Nitroftalamitsentezi

Molekül Formülü: C₈H₇O₄N₃, **Molekül Kütlesi:**209.40 g, **Ürün Miktarı:**16.52 g, **Verim:**% 86.04, **Erime Noktası:** 223°C

3.1.3 3-Nitroftalonitril sentezi

14.0 g 3-Nitroftalamit 150 mL DMF ile 95 mL SOCl₂ kullanılarak 14 numaralı literatüre göre sentezlendi.



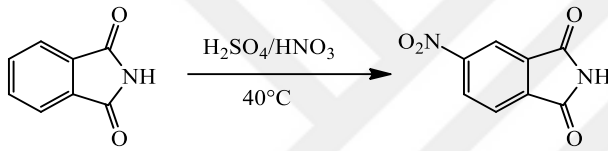
Şekil 3.3: 3-Nitroftalonitril sentezi

Molekül Formülü: C₈H₃O₂N₃, **Molekül Kütlesi:** 173.02 g, **Ürün Miktarı:** 12.8 g,

Verim: % 91.4, **Erime Noktası:** 165°C

3.1.4 4-Nitroftalimit sentezi

30 g ftalimit 50 mL derişik nitrik asit ile 200 mL derişik sülfürik asit kullanılarak 14 numaralı literatüre göre sentezlendi.



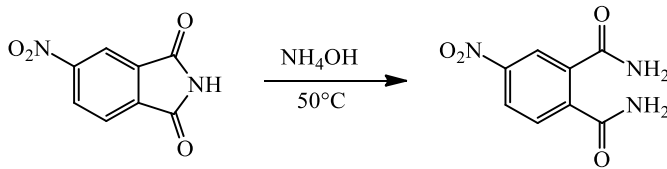
Şekil 3.4: 4-Nitroftalimit sentezi

Molekül Formülü: C₈H₄N₂O₄, **Molekül Kütlesi:** 192.13 g, **Ürün Miktarı:** 35g,

Verim: %87.5, **Erime Noktası:** 195°C

3.1.5 4-Nitroftalamit sentezi

30 g 4-Nitroftalimit ile 200 mL %25 lik NH₄OH kullanılarak 14 numaralı literatüre göre sentezlendi.



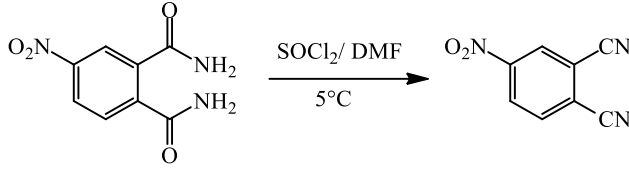
Şekil 3.5: 4-Nitroftalamit sentezi

Molekül Formülü: C₈H₇N₃O₄, **Molekül Kütlesi:** 209.16g, **Ürün Miktarı:** 28.7 g,

Verim: %80.6, **Erime Noktası:** 197°C

3.1.6 4-Nitroftalonitril sentezi

25 g 4-Nitroftalamit, 140 mL DMF ile 14.5 mL SOCl₂ kullanılarak 14 numaralı literatüre göre sentezlendi.



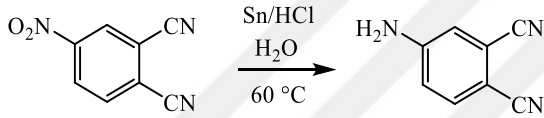
Şekil 3.6: 4-Nitroftalonitril sentezi

Molekül Formülü: C₈H₃O₂N₃, **Molekül Kütlesi:** 173.02 g, **Ürün Miktarı:** 21.1 g,

Verim: %84.4, **Erime Noktası:** 141°C

3.1.7 4-Aminoftalonitril sentezi

4.30 g 4-nitroftalonitril, 19.98 g SnCl₂, 10 mL su ve 90 mL HCl kullanılarak 24 numaralı literatüre göre sentezlendi.



Şekil 3.7: 4-Aminoftalonitril Sentezi

Molekül Formülü: C₆H₇N₃O₂, **Molekül Kütlesi:** 153.14g, **Ürün Miktarı:** 1.45 g,

Verim: % 40.28, **Erime Noktası:** 180°C

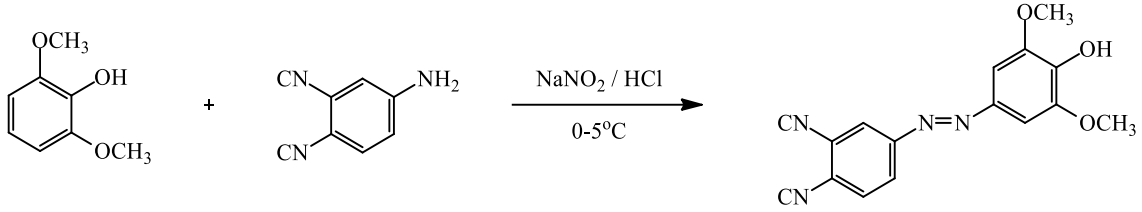
3.2. Ligantların Sentezi

3.2.1. (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) sentezi

0.77 g 4-aminoftalonitril maddesi 8.6 mL HCl, 5 mL su ve 1 mL sülfürik asit karışımında çözüldü (1. Çözelti). Başka bir erlende 2 mL suyun içerisinde 0.40 g (NaNO₂) sodyum nitrit'in çözülmesi sağlandı (2. Çözelti). Reaksiyon sıcaklığı 0-5°C' de sabit tutularak 1.çözeltinin üzerine 2. çözelti yavaş yavaş ilave edildi. İlavenin ardından bu yeni çözelti 0-5°C' de 2 saat daha karıştırılıp diazolama reaksiyonunun tamamlanması beklendi.

Diğer bir erlende 0.83 g 2,6-dimetoksifenol bileşiği 83.50 mL %10 lüksodyum hidroksit çözeltisi içerisinde 80°C'ye kadar ısıtılarak çözüldü. Çözelti daha sonra oda

sıcaklığına (25°C) getirilip daha önce hazırlanan diazonyum çözeltisine sıcaklık 0-5°C geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi ve 12 saat daha bu koşullarda karıştırıldı. Sonra karışım süzüldü. Elde edilen katı maddenin saflığı TLC ile kontrol edildi. Elde edilen **1** no'lu kenetleme bileşiği dolgu maddesi olarak silika jel ve yürütücü çözücü olarak ta CHCl₃ kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saflaştırılan bileşiğin UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR analizleri yapılarak molekül yapısı aydınlatıldı.

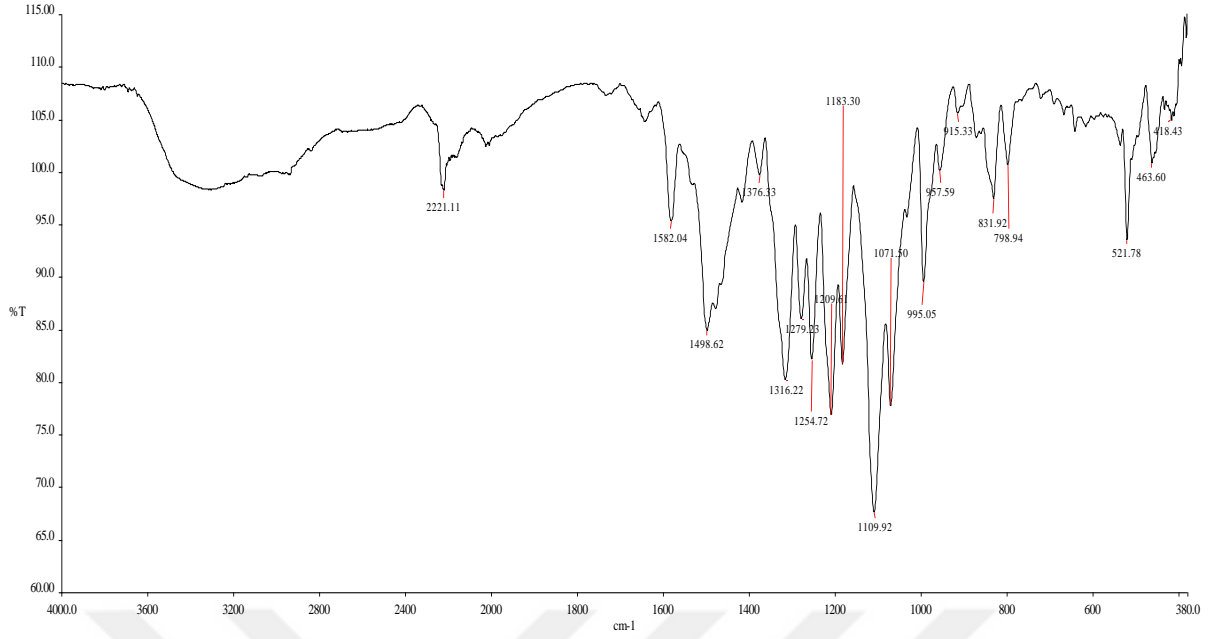


Şekil 3.8: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (**1**) bileşiğinin sentezi

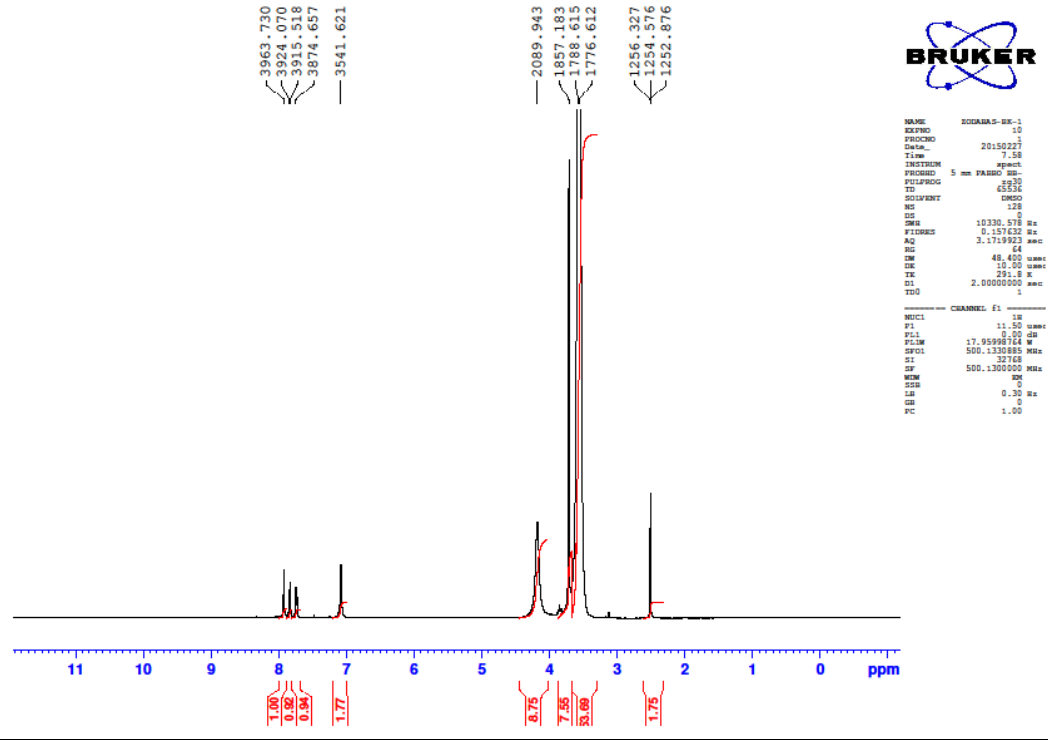
Molekül Formülü: C₁₆H₁₂N₄O₃, **Molekül Kütlesi:** 308,29 g, **Ürün Miktarı:** 0,71 g, **Verim:** % 92,2, **Erime Noktası:** >300°C, **Çözünürlük:** Metanol, Etanol, Asetik Asit, THF, DMSO, DMF, NH_{3(aq)}, Aseton

IR $\gamma_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3306.30, 3060.33, 3041.79, 2916.95, 2865.04, 2836.28, 2221.11, 1582.04, 1498.62, 1376.33, 1316.22, 1279.23, 1254.72, 1209.61, 1183.30, 1109.92, 1071.50, 995.05, 957.59, 915.33, 831.92, 798.94, 521.78, 463.60, 418.43

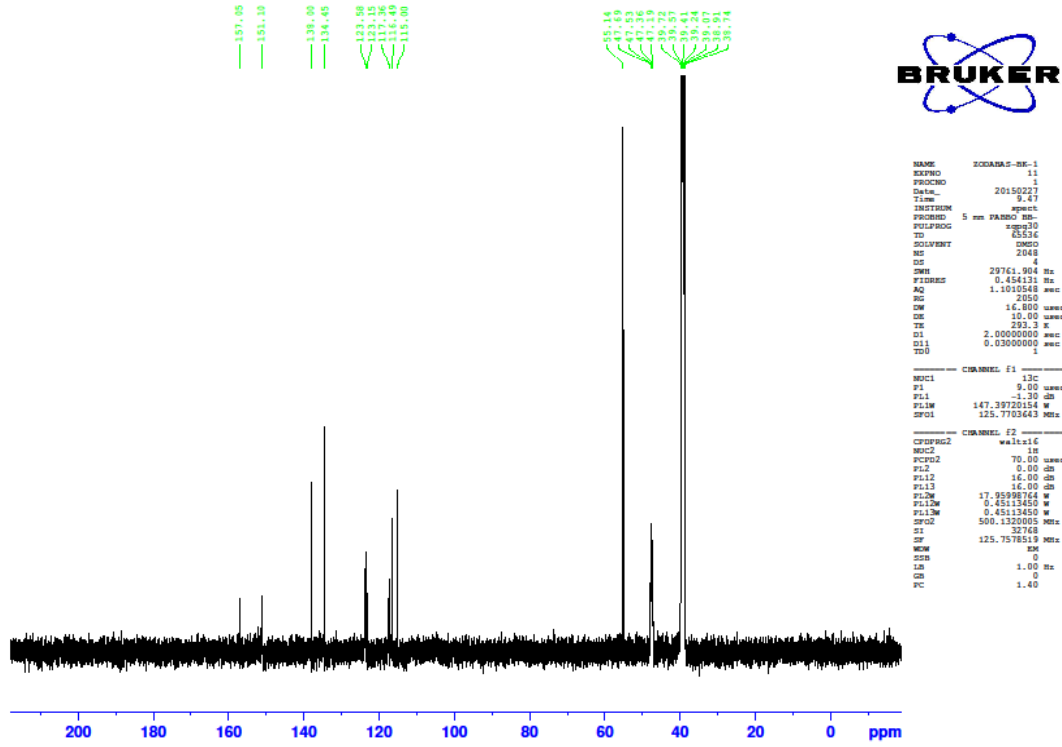
¹H-NMR (d-DMSO): δ , ppm 3.71 (s), 4.12 (bs), 7.08 (s), 7.74 (d, $J = 8.51$ Hz), 7.84 (d, $J = 8.51$ Hz), 7.93 (s).



Şekil3.9: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin FT-IRspektrumu



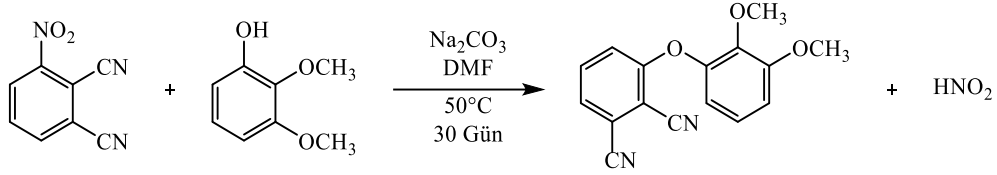
Şekil 3.10: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.11: (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (**1**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

3.2.2 3-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (**2**) sentezi

1.73 g 3-Nitroftalonitril, 1.4 mL 2,3-dimetoksifenol ve Na_2CO_3 bir balona alındı. Üzerine 10 mL DMF eklenip ve vakum alındı, aluminyum folyo ile sarılarak 1 hafta oda sıcaklığında karıştırıldı. 1 hafta sonra TLC ile reaksiyonun bitip bitmediği kontrol edildi, reaksiyon bitmediği için 1 hafta da 50°C 'de reaksiyonun karışması sağlandı. Reaksiyon bitmediği için 2 hafta aynı sıcaklıkta yeniden karıştırıldı. Sonunda reaksiyon karışımı büyük bir beherde hazırlanan buzlu su içerisine döküldü. Ardından 50 mL etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Üst faz bir balonda toplandı. Maddenin etil asetata geçmesini kolaylaştırmak için bu karışım içerisine 5 g NaCl eklenerek sulu kısım doyunlaştırıldı. Etil asetatlı kısım bir balonda toplandı ve CaCl_2 üzerinde kurutuldu. Ardından etil asetat uçuruldu ve elde edilen maddeye TLC yapıldı. Maddenin TLC de saf olmadığı anlaşıldığında ham ürün CHCl_3 ile yeniden çözüldü. Sonra Na_2CO_3 ile 200 mL doymuş çözelti hazırlandı. 100 er mL lik kısımlar halinde 2 kez ekstraksiyon yapıldı. Alt tarafta toplanan CHCl_3 fazı susuz CaCl_2 ile kurutuldu. En son kuru bir balona CHCl_3 fazı alınıp rotadan geçirildi. Bu balon oda sıcaklığında bırakıldı ve bir hafta sonra kehribar rengi kristaller oluştuğu gözlemlendi.



Şekil 3.12:3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) sentezi



Şekil 3.13:3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin kristal görünümü

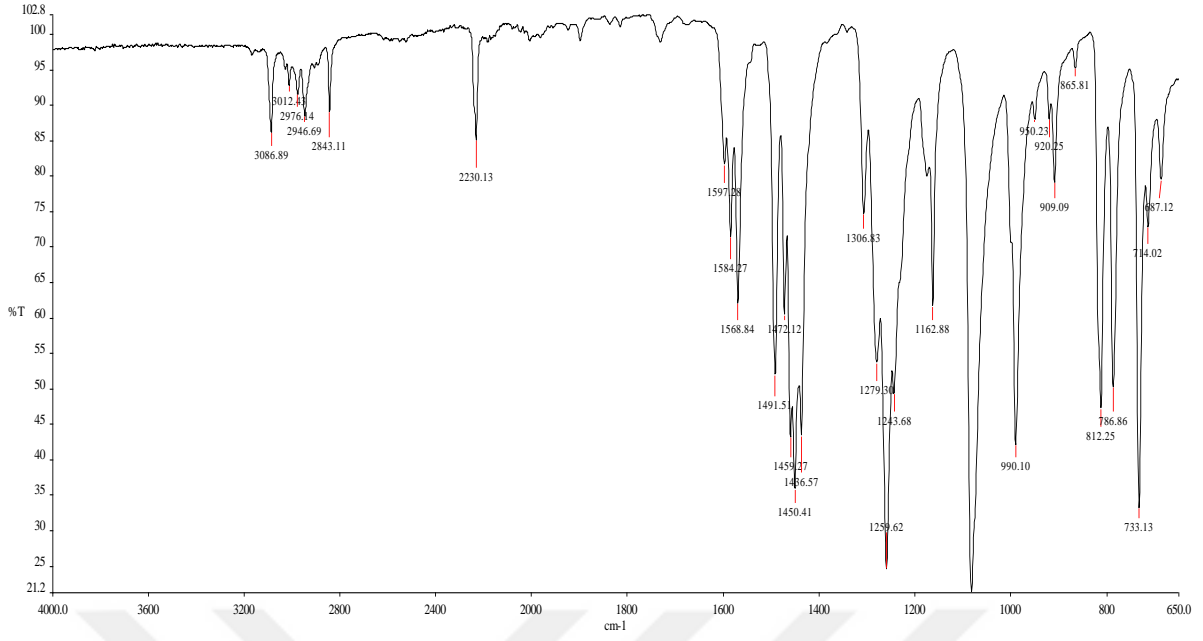
Molekül Formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, **Molekül Kütlesi:** 280.28 g, **Ürün Miktarı:** 0.61g,

Verim: % 35.7, **Erime Noktası:** 109.5°C , **Çözünürlük:** THF, CHCl_3 , DMF, DMSO

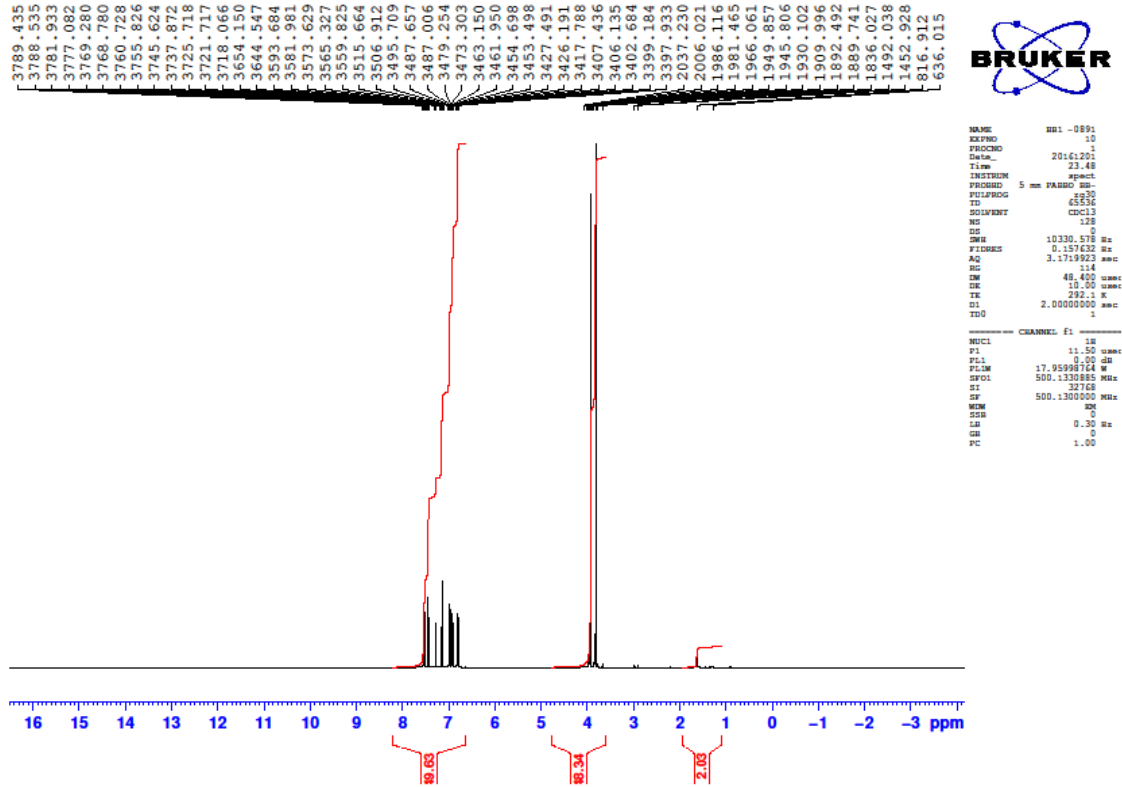
IR $\gamma_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3086.61, 3012.43, 2976.11, 2946.41, 2843.01, 2230.04, 1597.27, 1584.20, 1568.77, 1491.44, 1472.06, 1459.24, 1450.36, 1436.52, 1306.79, 1279.24, 1259.54, 1243.63, 1162.85, 1082.45, 990.03, 950.26, 920.29, 909.06, 865.73, 812.23, 786.85, 733.09, 713.96, 687.14.

$^1\text{H-NMR}$ (*d*-DMSO): δ , ppm 3.82 (s), 3.93 (s), 6.80 (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 6.91 (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 6.97 (d, $J = 8.67\text{ Hz}$), 7.15 (t, $J = 8.35\text{ Hz}$), 7.44 (d, $J = 8.35\text{ Hz}$), 7.54 (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 8.67\text{ Hz}$).

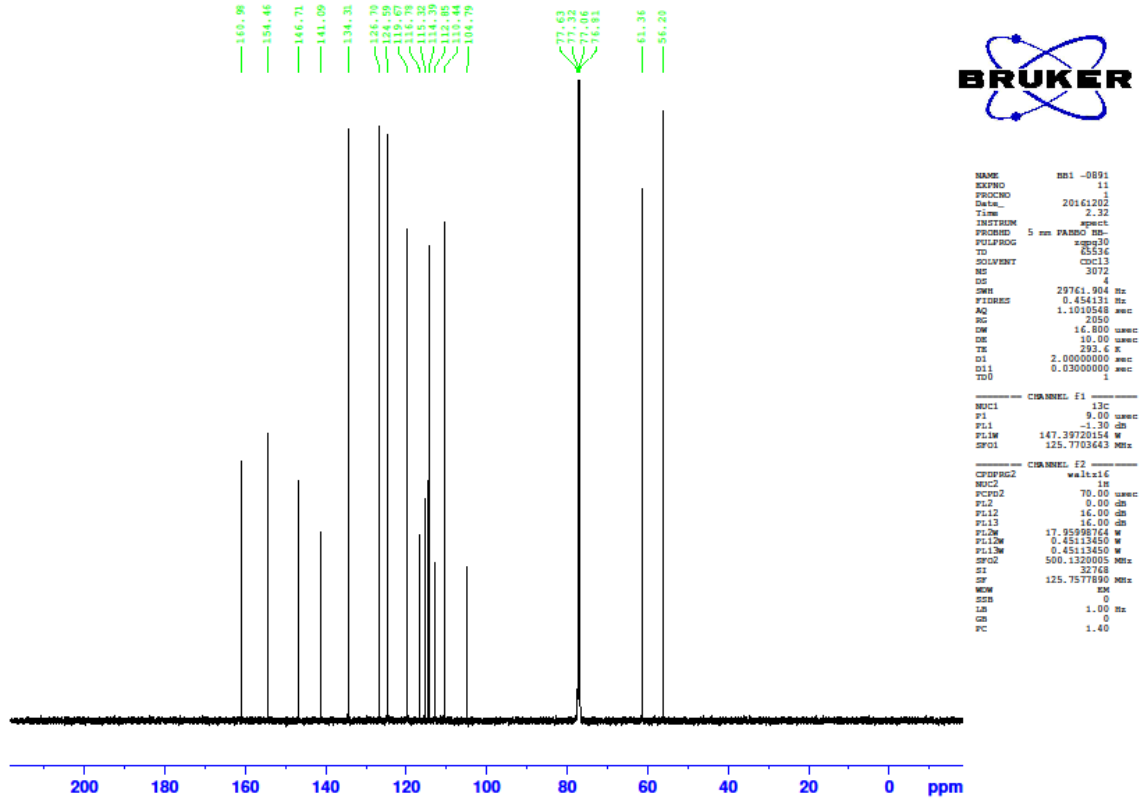
$^{13}\text{C-NMR}$ (*d*-DMSO): 56.2, 61.4, 110.4, 112.3, 119.7, 114.3, 115.4, 116.8, 124.6, 126.7, 134.3, 141.1, 146.7, 154.5, 161.0



Şekil 3.14:3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin FT-IR spektrumu



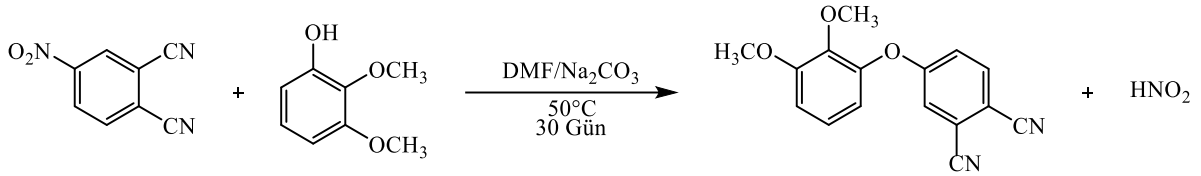
Şekil 3.15:3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.16:3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

3.2.3 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril(3) Sentezi

1.73 g 4-Nitroftalonitril, 1.40 mL 2,3-dimetoksifenol ve NaCO_3 vakumlu bir balona alındı. Üzerine 10 mL DMF eklenip manyetik balık ile vakum alınıp alüminyum folyo ile sarılarak 1 hafta oda sıcaklığında karıştırıldı. 1 hafta sonra TLC ile reaksiyonun bitip bitmediği kontrol edildi, reaksiyon bitmediği için 1 hafta da 50°C 'de reaksiyonun karışması sağlandı. Reaksiyon bitmediği için 1 hafta aynı sıcaklıkta yeniden karıştırıldı. Sonunda reaksiyon karışımı büyük bir beherde hazırlanan buzlu su içerisine döküldü. Ardından 50 mL etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Üst faz bir balonda toplandı. Maddenin etil asetata geçmesini kolaylaştırmak için bu karışım içerisine 5 g NaCl eklenerek sulu kısım doygunlaştırıldı. Etil asetatlı kısım bir balonda toplandı ve CaCl_2 üzerinden kurutulan organik fazın rotadan etil asetatı çekildi. TLC ile içinde fenolik başlangıç bileşiği tespit edildiğinden ham bileşik kloroform ile çözüldü. Sonra Na_2CO_3 ile 200 mL doymuş çözelti hazırlandı ve 100 er mL lik kısımlar ile 2 kez ekstraksiyon yapıldı. Alt tarafta toplanan CHCl_3 fazı susuz CaCl_2 ile kurutuldu. En son kuru bir balona CHCl_3 rotada çekildi. Bu balon oda sıcaklığında bırakıldı ve bir hafta sonra kahverengi kristal formundaki maddeler olduğu gözlemlendi ardından bu kristal yapıdaki maddeler heksanda yıkandı. Ardından saflaştırılmış madde kurutulup yapısı karakterize edildi



Şekil 3.17: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) sentezi

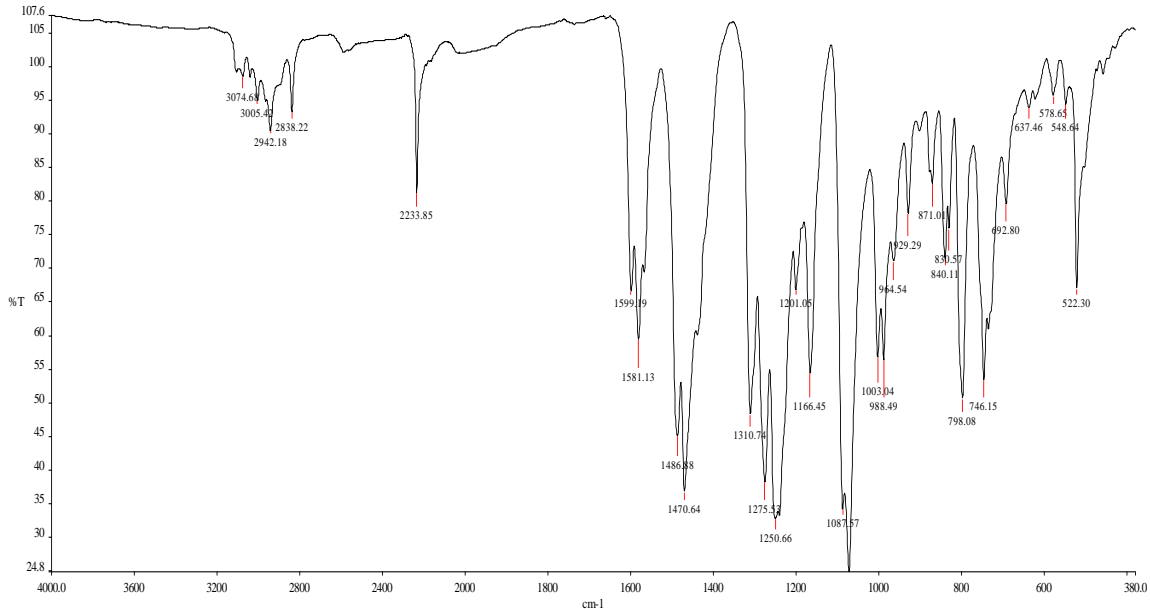
Molekül Formülü: C₁₆H₁₂N₂O₃, **Molekül Kütlesi:** 280.28 g, **Ürün Miktarı:** 0.92 g,

Verim: % 53.18, **Erime Noktası:** 69.5°C, **Çözünürlük:** THF, CHCl₃, DMF, DMSO

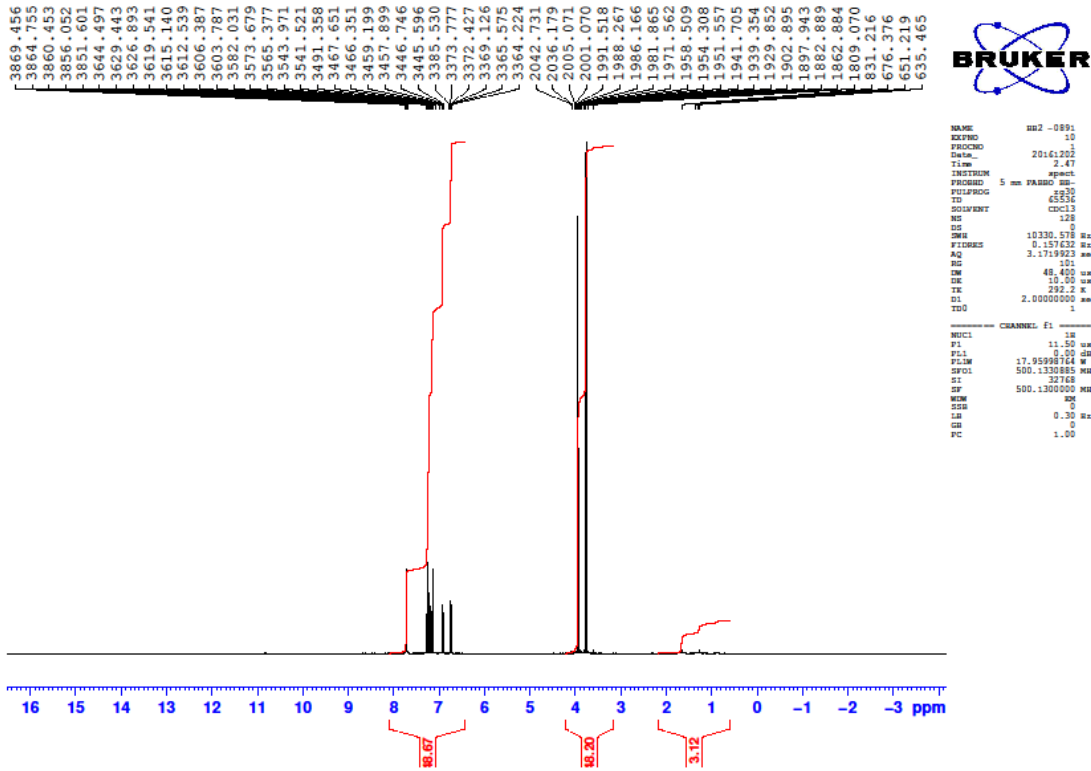
IR $\gamma_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3074.68, 3005.42, 2942.18, 2838.22, 2233.85, 1599.19, 1581.13, 1486.88, 1470.64, 1310.74, 1275.53, 1250.66, 1201.05, 1166.45, 1087.57, 1072.29, 1003.04, 988.49, 964.54, 929.29, 871.01, 840.11, 830.57, 798.08, 746.15, 692.80, 637.46, 578.65, 548.64, 522.30.

¹H-NMR (d-DMSO): δ , ppm 3.77 (s), 3.94 (s), 6.74 (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 6.93 (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 7.15 (t, $J=8.35\text{ Hz}$), 7.22 (dd, $J = 8.67\text{Hz}$, $J = 2.52\text{ Hz}$), 7.26 (d, $J=2.52\text{ Hz}$), 7.72 (d, $J = 8.67\text{ Hz}$).

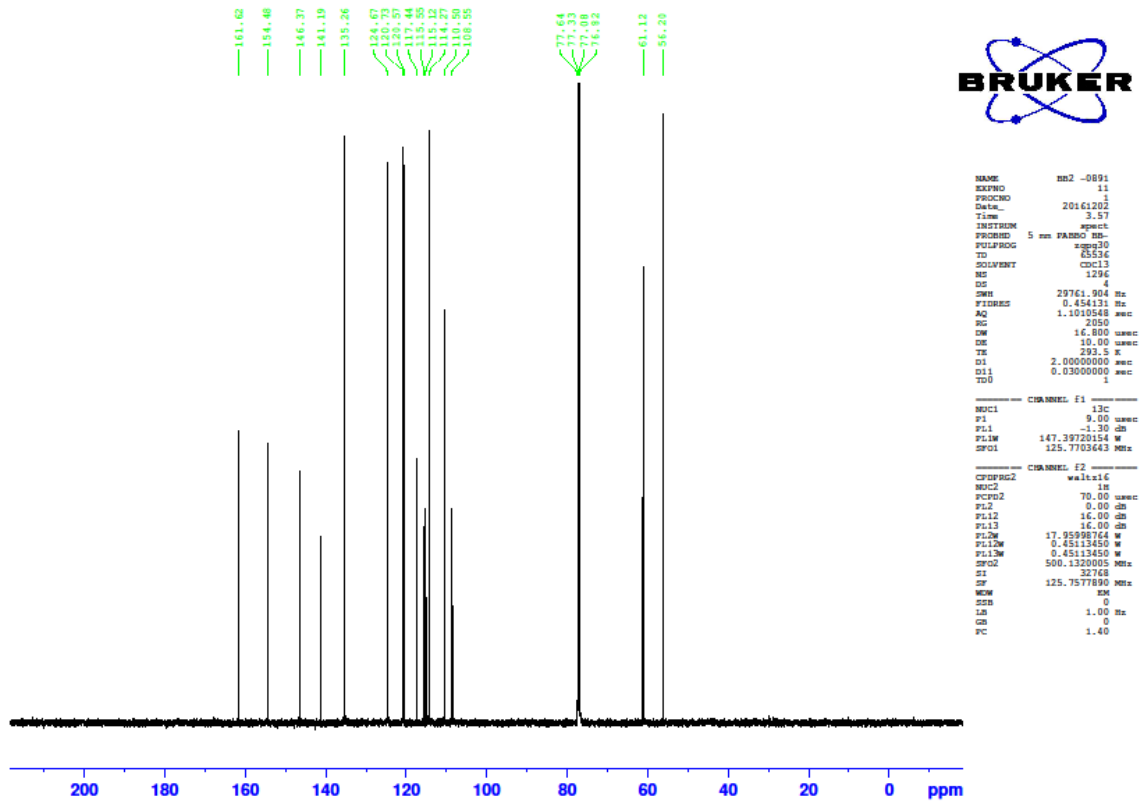
¹³C-NMR (d-DMSO): 56.2, 61.1, 110.5, 108.6, 114.3, 115.1, 115.6, 117.5, 120.6, 124.7, 120.7, 135.3, 141.2, 146.4, 154.6, 161.7.



Şekil 3.18: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.19: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

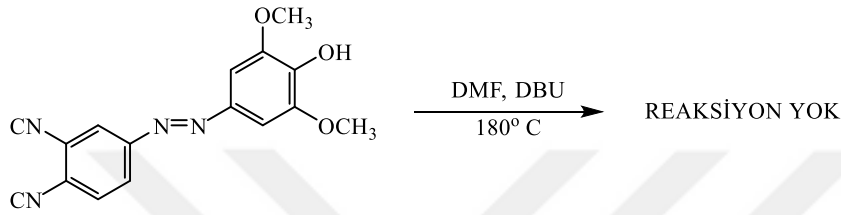


Şekil 3.20: 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

3.3 Ftalosiyenin Sentezleri

3.3.1 (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) ligandından ftalosiyenin sentezi

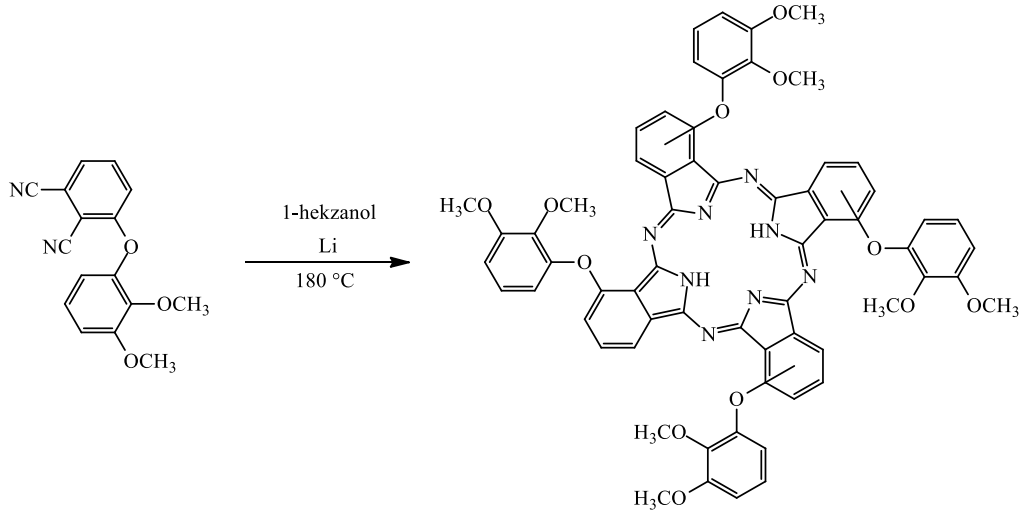
100 mg (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril DMF de çözülür üzerine DBU eklenerek yüksek sıcaklıkta karıştırılır. 180°C’de herhangi bir renk değişimi olmadığı için sıcaklık yavaşça arttırılarak 350°C’lere kadar yükseltildi fakat yine de Pc’ye dönüş gözlenmedi. TLC sonucunda da reaksiyonun olmadığı anlaşıldı.



Şekil 3.21: (E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril(1) bileşiğinden ftalosiyenin sentezi

3.3.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (4) sentezi

100 mg 3-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiği 2 mL 1-hekzanol içinde çözüldü üzerine 50 mg lityum eklendi ve manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 180°C ye kadar ısıtıldı. Renk değişimi tamamlandıktan sonra tedbiren 3 dk daha ısıtma işlemine devam edildi. Karışım 70 mL asetik asit ve 30 mL su karışımı ile çöktürüldü. Süzülüp kurutulan ürün Soxhlet aparatında asetik asit, su ve metanol ile temizlendi. Saflaştırma işlemi ardından ürün kurutulup molekül yapısı karakterize edildi.



Şekil3.22:1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**4**) sentezi

Molekül Formülü: C₆₄H₅₀N₈O₁₂, **Molekül Kütlesi:** 1122.35 g, **Ürün Miktarı:** 0.47 g,

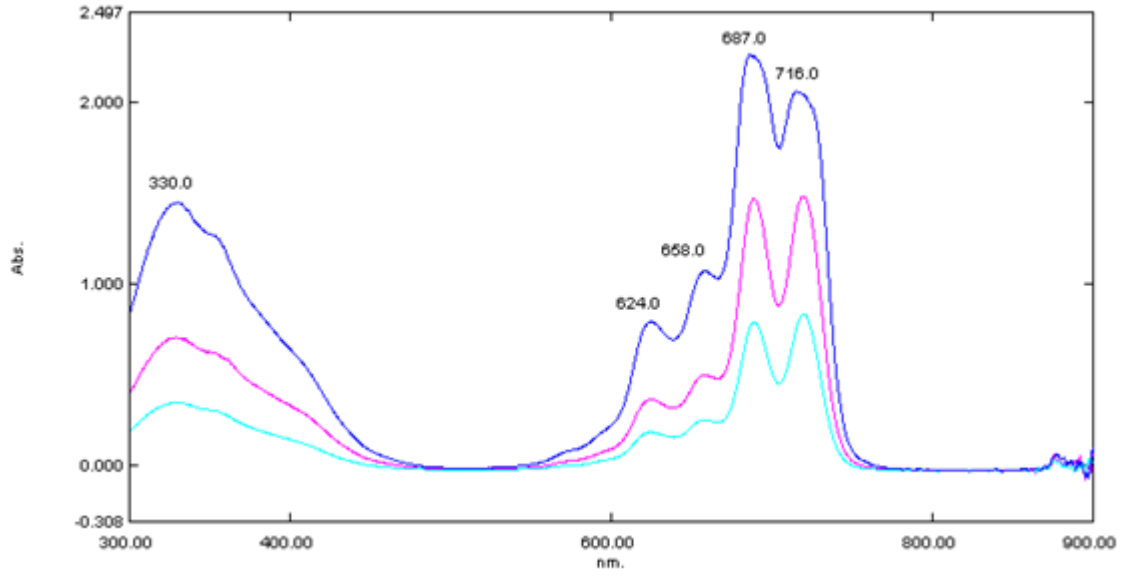
Verim: % 47, **Çözünürlük:** CHCl₃, DMF, THF, Toluen

UV-Vis (CHCl₃, 10⁻⁴M): λ_{max} (nm) (log ε): 716.00 (4.31), 687.00 (4.35), 658.00 (4.03), 624.00 (3.89), 330.00 (4.16).

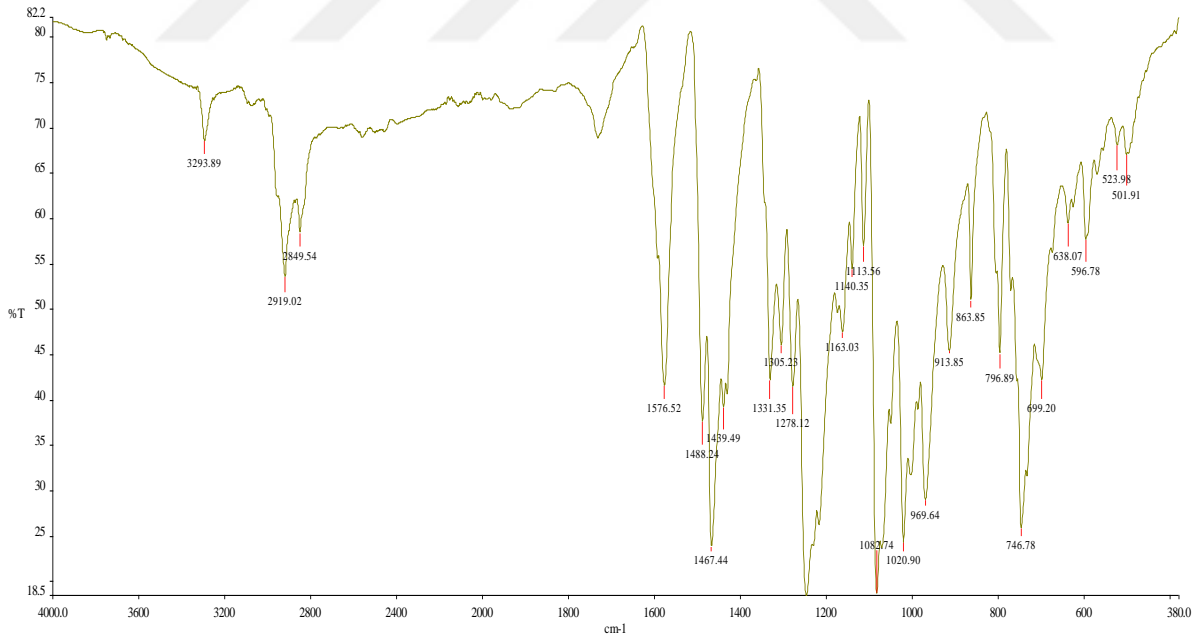
IR γ_{max}(cm⁻¹): 3293.89, 2919.02, 2849.54, 1576.52, 1488.24, 1467.44, 1439.49, 1331.35, 1305.23, 1278.12, 1246.50, 1163.03, 1140.35, 1113.56, 1082.74, 1020.90, 969.64, 913.85, 863.85, 796.89, 746.78, 699.20, 638.07, 596.78, 523.98, 501.91.

MS (MALDI-TOF-MS) m/z: 1057.07 (M-2OCH₃-2H)⁺, 1109.56 (M-CH₃+H)⁺, 1123.51(M)⁺

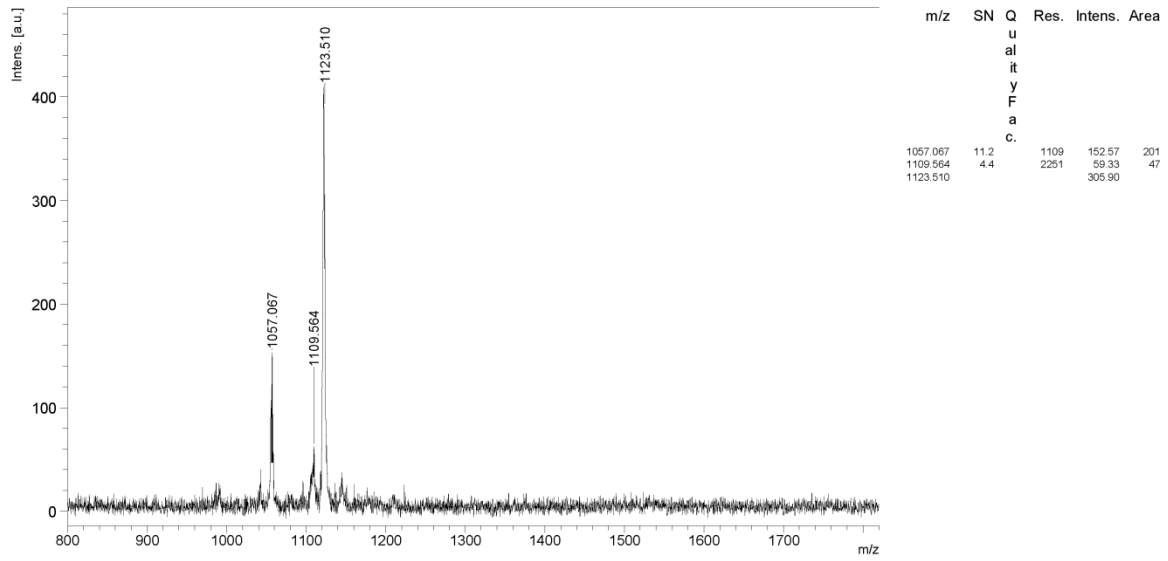
Erime Noktası : >300 °C



Şekil 3.23:1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyani (4) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-4} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 3.24:1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyani (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Date of Acquisition 2016-12-07T15:07:57.000

File Name D:\Data\bcosut\BB3-ALFA_DHB\0_A211

Performed by	Viewed by
Date / Sign	Date / Sign

Performed by	Viewed by
Date / Sign	Date / Sign



printed:12/7/2016 3:08:36 PM

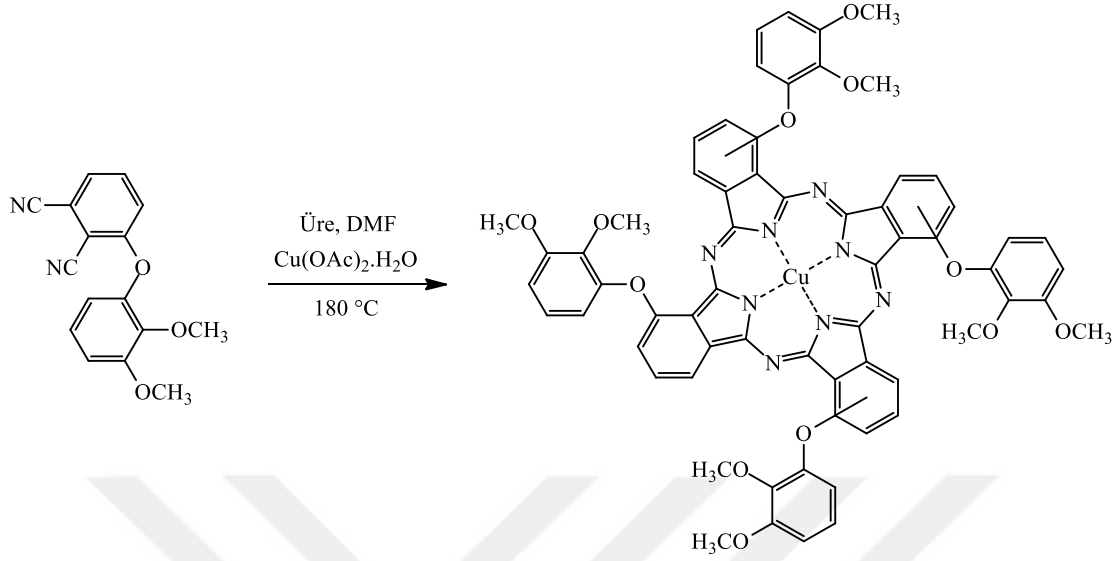
Şekil 3.25:1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (4) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

3.3.3 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiğinin Cu (5), Co (6) ve Zn (7) ftalosiyenin komplekslerinin sentezi

100 mg 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril ve 50 mg metal tuzu ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) üzerine 25 mg üre ve 2 mL DMF eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 180°C ye kadar ısıtıldı. Renk değişimi tamamlandıktan sonra tedbiren 3 dk daha ısıtma işlemine devam edildi. Karışım 70 g asetik asit ve 30 g su karışımı ile çöktürüldü. Süzülüp kuruyan ürün Soxhlet aparatında asetik asit, su ve metanol ile saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi ardından ürün kurutulup molekül yapısı UV-Vis, IR ve MALDI-TOF ile karakterize edildi.

3.3.3.1 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II)

(5) Sentezi



Şekil 3.26: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (5) sentezi

Molekül Formülü: $\text{C}_{64}\text{H}_{48}\text{CuN}_8\text{O}_{12}$, **Molekül Kütlesi:** 1183.27 g, **Ürün Miktarı:** 0.35 g,

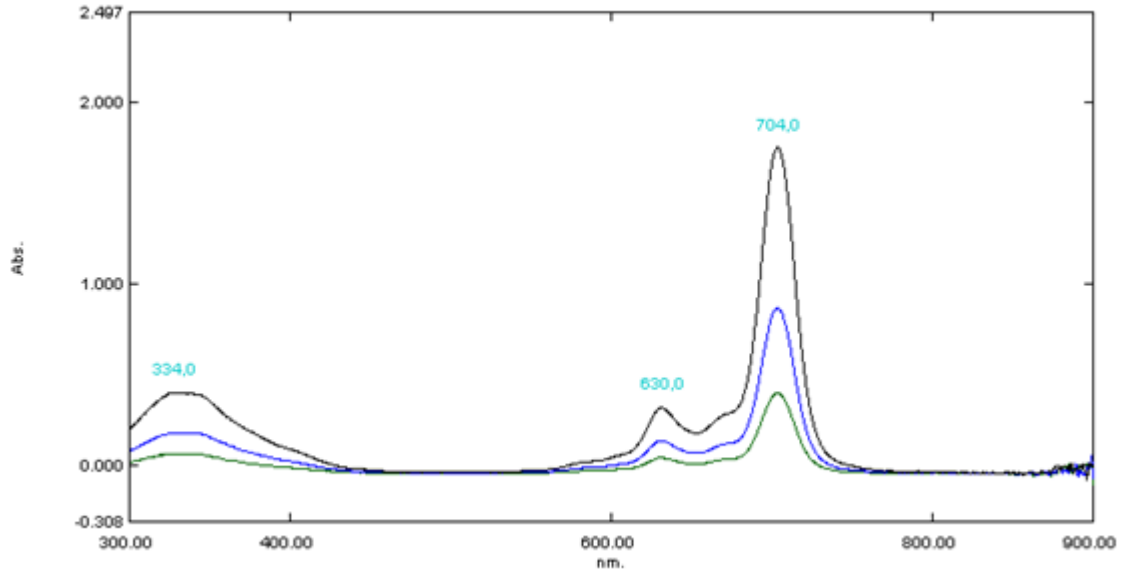
Verim: % 35, **Çözünürlük:** CHCl_3 , DMF, THF, Toluen.

UV-Vis (CHCl_3 , 10^{-5}M): λ_{max} (nm) (log ϵ): 704.0 (5.24), 630.0 (4.50), 334.0 (4.59).

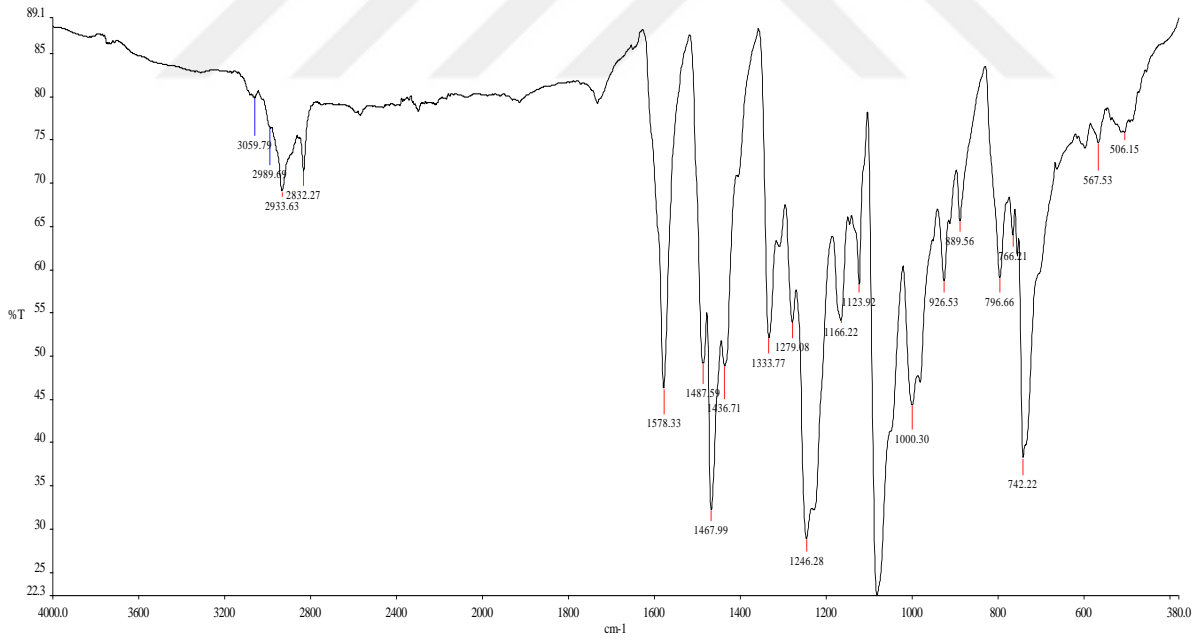
IR $\gamma_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3059.79, 2989.69, 2933.63, 2832.27, 1578.33, 1487.59, 1467.99, 1436.71, 1333.77, 1279.08, 1246.28, 1166.22, 1123.92, 1081.95, 1000.30, 926.53, 889.56, 796.66, 766.21, 742.22, 567.53, 506.15.

MS (MALDI-TOF) m/z : 1184.24(M)⁺, 1205.71 (M+Na)⁺.

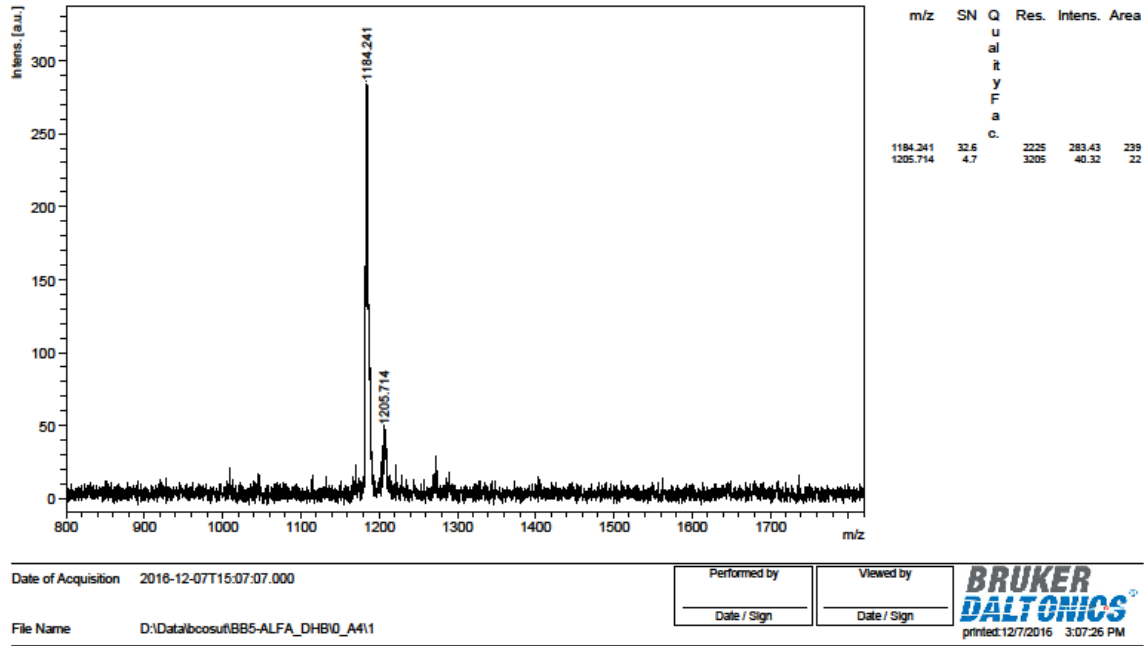
Erime Noktası : >300 °C



Şekil 3.27:1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (5) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu

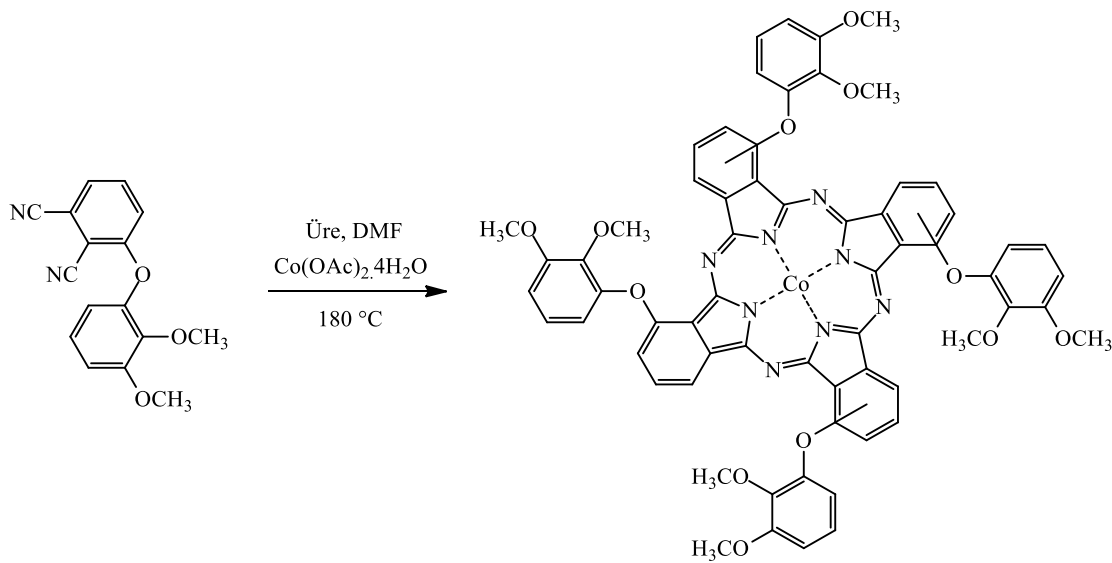


Şekil 3.28:1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (5) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.29: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatobakır(II) (5) bileşiğinin MALDI-TOF-MS Spektrumu

3.3.3.2 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (6) sentezi



Şekil 3.30: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (6) Sentezi

Molekül Formülü: C₆₄H₄₈CoN₈O₁₂, **Molekül Kütlesi:** 1179.27 g, **Ürün Miktarı:** 0.32 g,

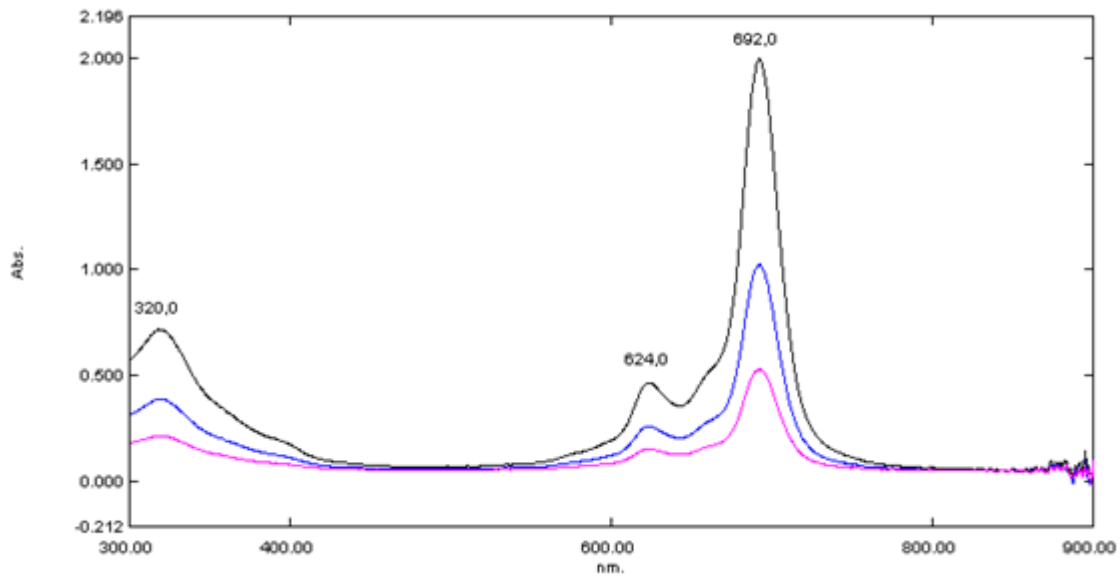
Verim: % 32, **Çözünürlük:** CHCl₃, DMF, THF, Toluen.

UV-Vis (CHCl₃, 10⁻⁵M): λ_{max} (nm) (log ε): 692.0 (5.29), 624.0 (4.67), 320.0 (4.85).

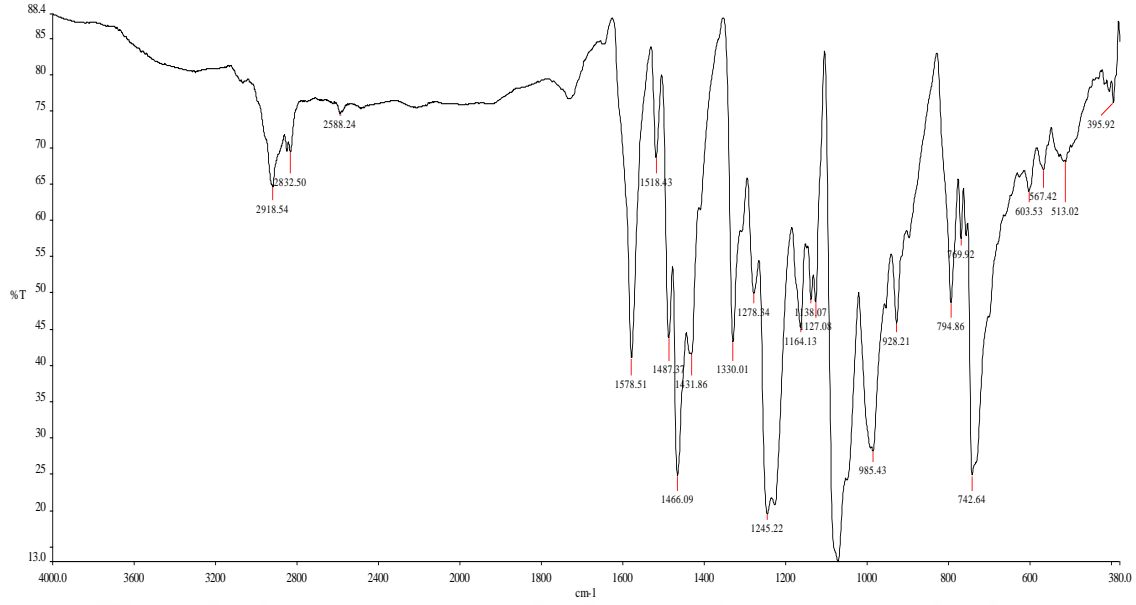
IR γ_{max}(cm⁻¹): 3065.64, 3050.72, 2918.54, 2850.61, 2832.50, 2588.24, 1578.51, 1518.43, 1487.37, 1466.09, 1431.86, 1330.01, 1278.34, 1245.22, 1164.13, 1138.07, 1127.08, 1071.78, 985.43, 928.21, 794.86, 769.92, 742.64, 603.53, 567.42, 513.02, 395.92.

MS (MALDI-TOF) m/z: 1179.95(M)⁺, 1196.37 (M+H₂O)⁺, 1266.38 (M+5H₂O)⁺, 1284.56 (M+6H₂O)⁺.

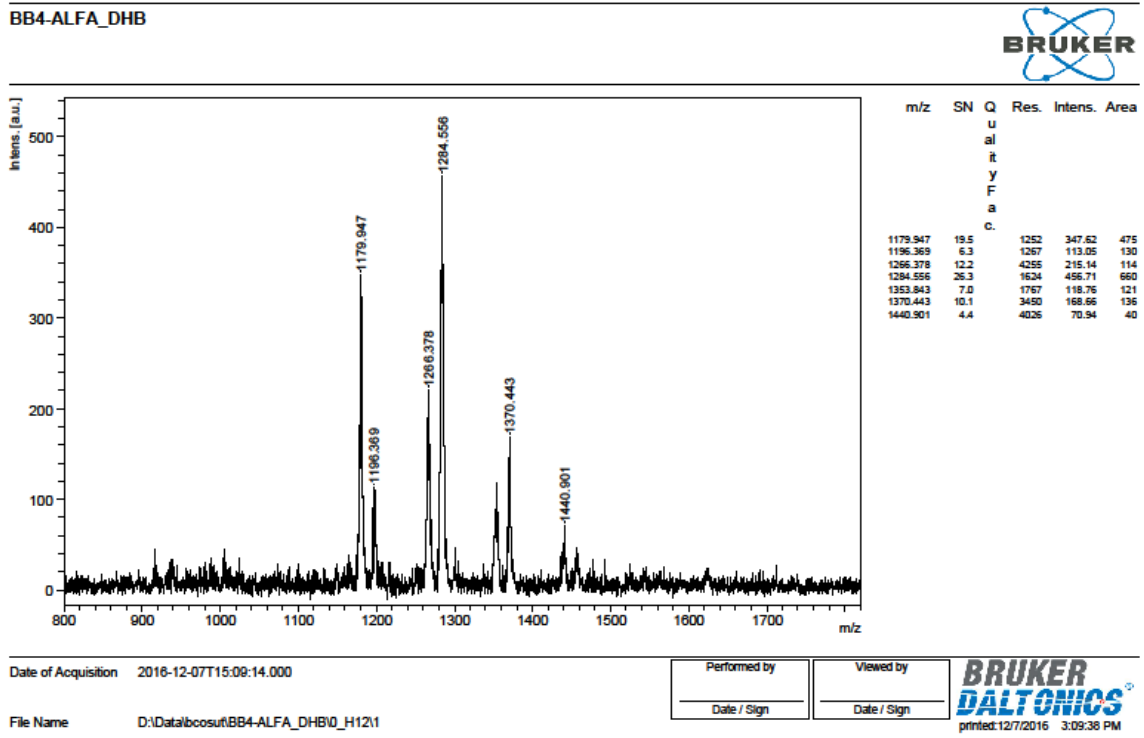
Erime Noktası : >300 °C



Şekil 3.31: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (6) bileşiğinin 1.00x10⁻⁵M, 0.50x10⁻⁵M ve 0.25x10⁻⁵M konsantrasyonda CHCl₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu



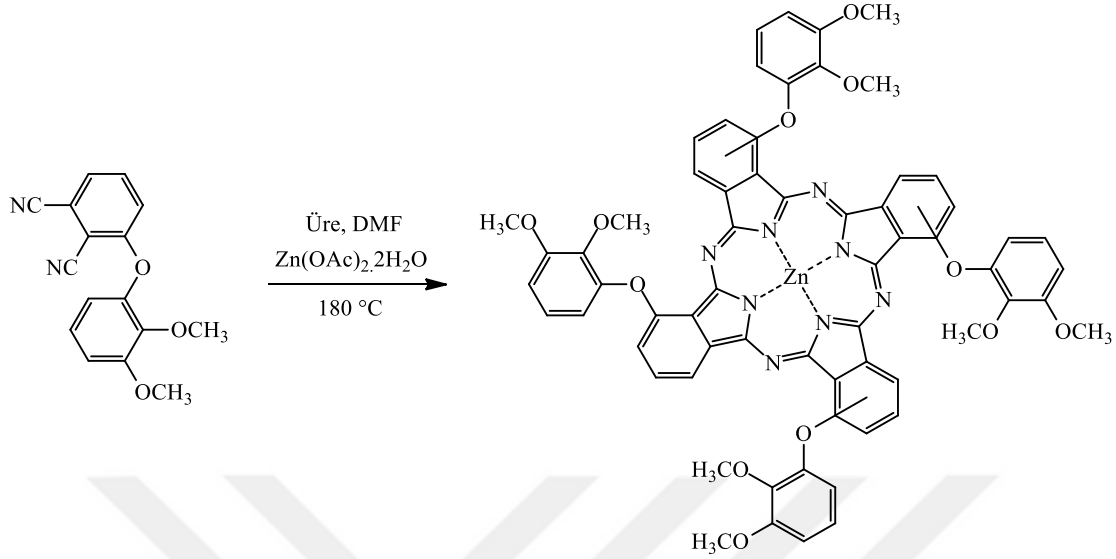
Şekil 3.32: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (6) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.33: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (6) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

3.3.3.3 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatoçinko(II)

(7) sentezi



Şekil 3.34: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatoçinko(II) (7) sentezi

Molekül Formülü: $C_{64}H_{48}N_8O_{12}Zn$, **Molekül Kütlesi:** 1184.27 g, **Ürün Miktarı:** 0.34 g,

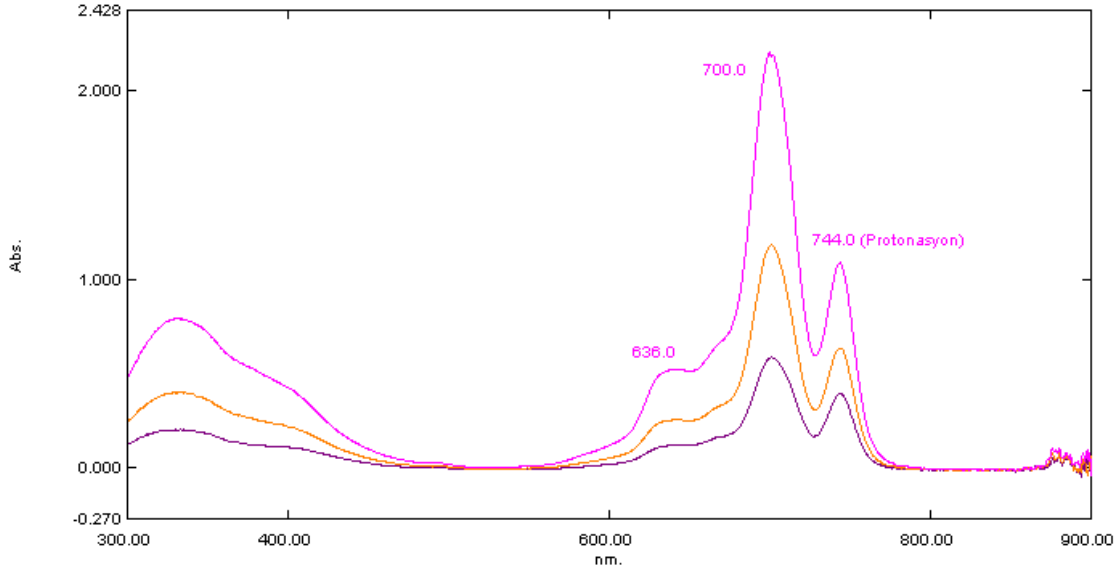
Verim: % 34, **Çözünürlük:** $CHCl_3$, DMF, THF, Toluen.

UV-Vis ($CHCl_3$, $10^{-4}M$): λ_{max} (nm) (log ϵ): 744.0 (4.04) (Protonasyon), 700.0 (4.34), 636.0 (3.71).

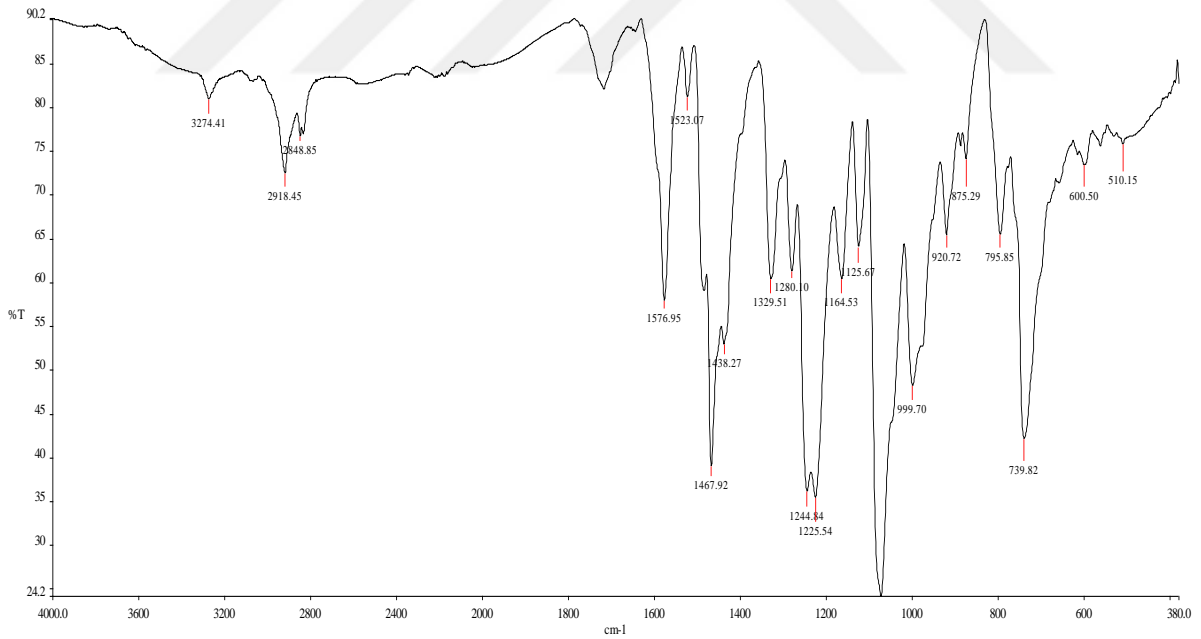
IR $\gamma_{max}(cm^{-1})$: 3274.41, 3067.86, 3049.88, 2918.45, 2848.85, 2834.09, 1576.95, 1523.07, 1467.92, 1438.27, 1329.51, 1280.10, 1244.84, 1225.54, 1164.53, 1125.67, 1073.06, 999.70, 920.72, 875.29, 795.85, 739.82, 600.50, 510.15.

MS (MALDI-TOF) m/z : 1173.14 ($M-CH_3+H$)⁺, 1185.56(M)⁺, 1272.27 ($M+5H_2O$)⁺

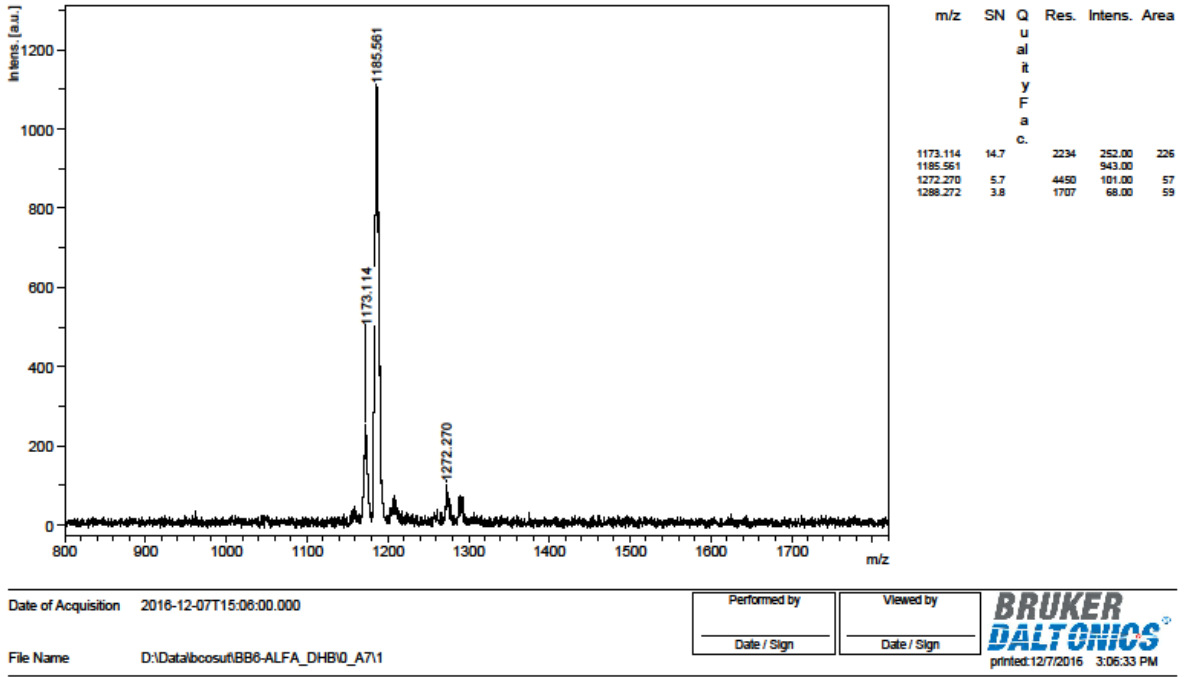
Erime Noktası : >300 °C



Şekil 3.35: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (7) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-4} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu



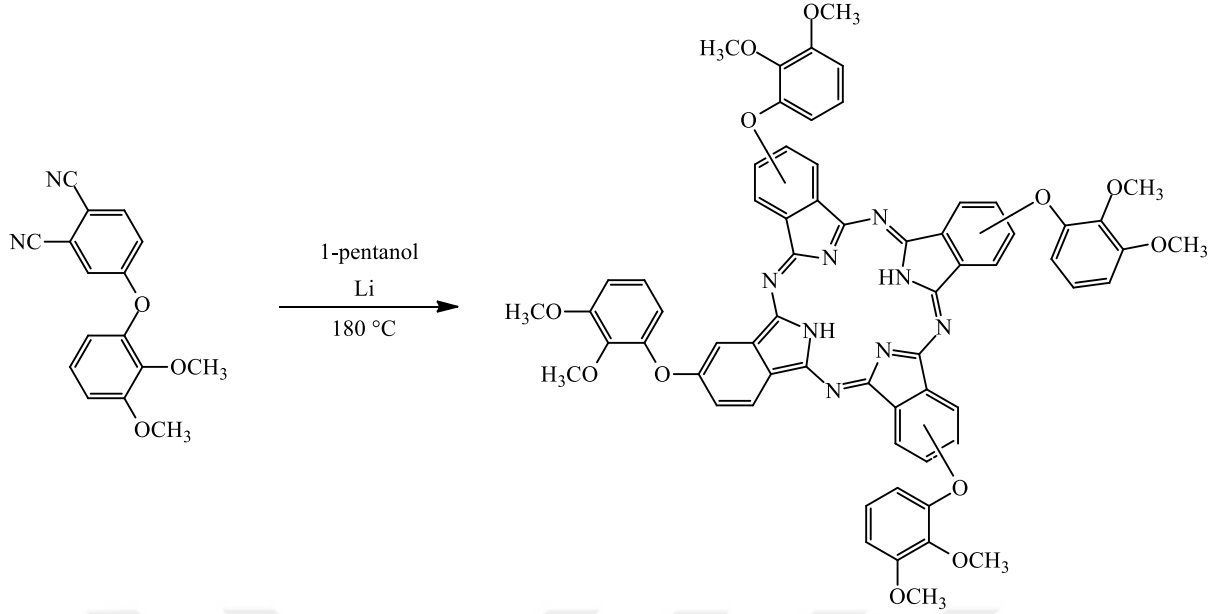
Şekil 3.36: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (7) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.37: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanoçinko(II) (7) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

3.3.4 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanın (8) sentezi

100 mg 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiği 2 mL 1-pentanol içinde çözüldü üzerine 50 mg lityum eklendi ve manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 180 °C ye kadar ısı tabancası ile ısıtıldı. Renk değişimi tamamlandıktan sonra tedbiren 3 dk daha ısıtma işlemine devam edildi. Karışım 70 mL asetik asit ile 30 mL su karışımı ile çöktürüldü. Süzülüp kuruyan ürün Soxhlet aparatında asetik asit, su ve metanol ile temizlendi. Saflaştırma işlemi ardından ürün kurutulup molekül yapısı IR, MALDI-TOF ve UV spektroskopisi ile karakterize edildi.



Şekil 3.38: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**8**) sentezi

Molekül Formülü: C₆₄H₅₀N₈O₁₂, **Molekül Kütlesi:** 1122.35 g, **Ürün Miktarı:** 0.54 g,

Verim: % 54

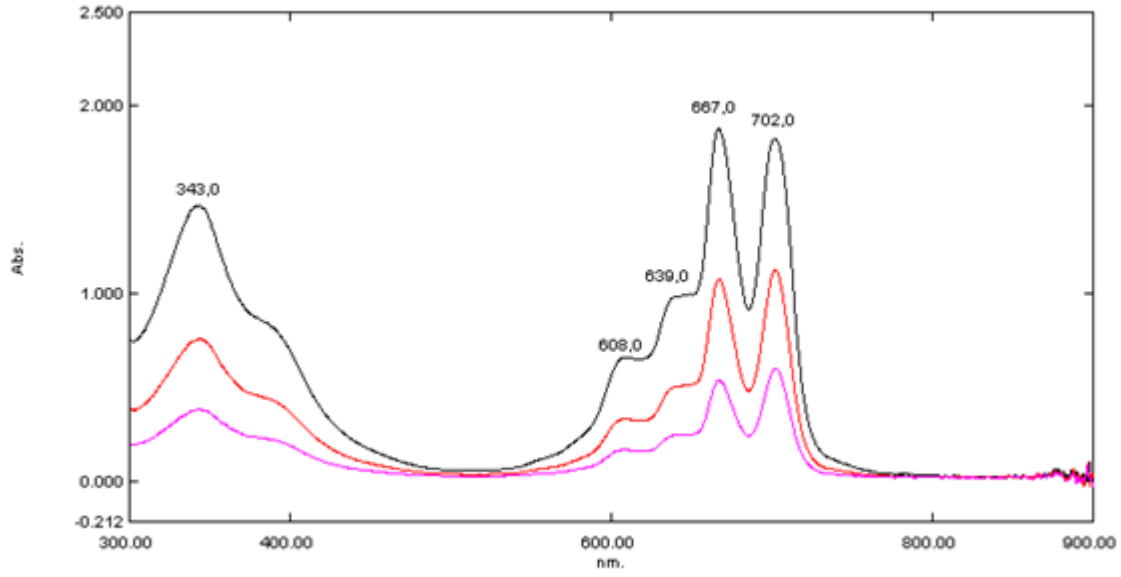
Çözünürlük: CHCl₃, DMF, THF, Toluen.

UV-Vis (CHCl₃, 10⁻⁴M): λ_{max} (nm) (log ε): 702.0 (4.26), 667.0 (4.27), 639.0 (3.99), 608.0 (3.82), 343.0 (4.17).

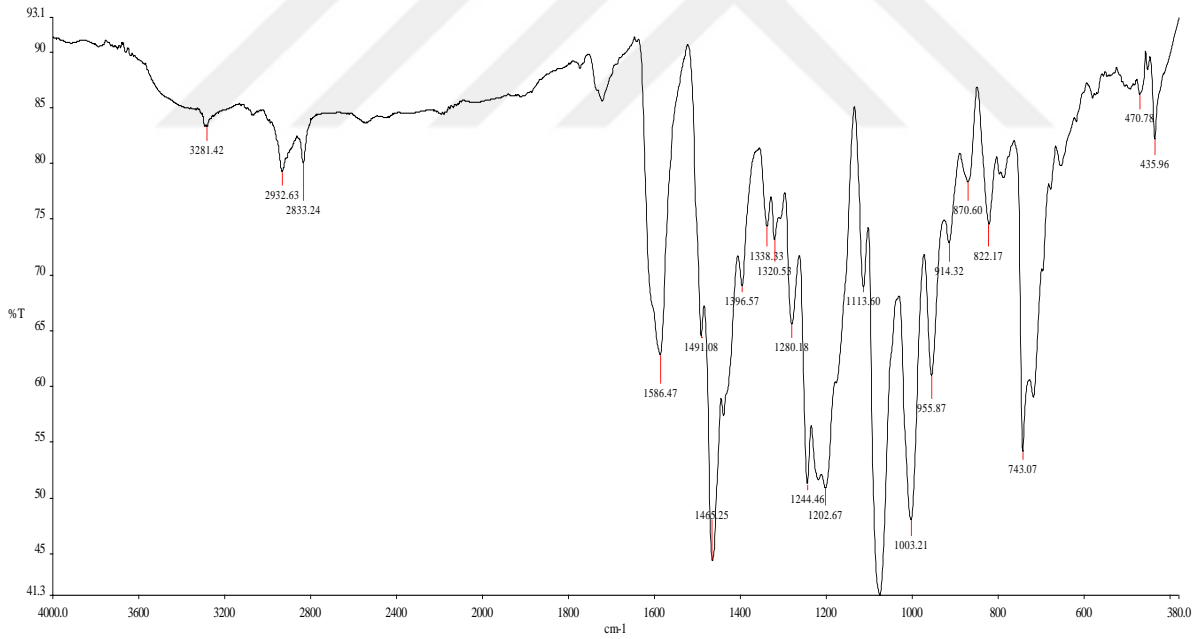
IR γ_{max}(cm⁻¹): 3281.42, 3065.34, 3058.41, 3044.56, 2932.63, 2909.99, 2833.24, 1586.47, 1491.08, 1465.25, 1396.57, 1338.33, 1320.53, 1280.18, 1244.46, 1202.67, 1113.60, 1075.46, 1003.21, 955.87, 914.32, 870.60, 822.17, 743.07, 470.78, 435.96.

MS (MALDI-TOF-MS) m/z: 1080.16 (M-3CH₃)⁺, 1093.87 (M-2CH₃)⁺, 1123.27(M)⁺.

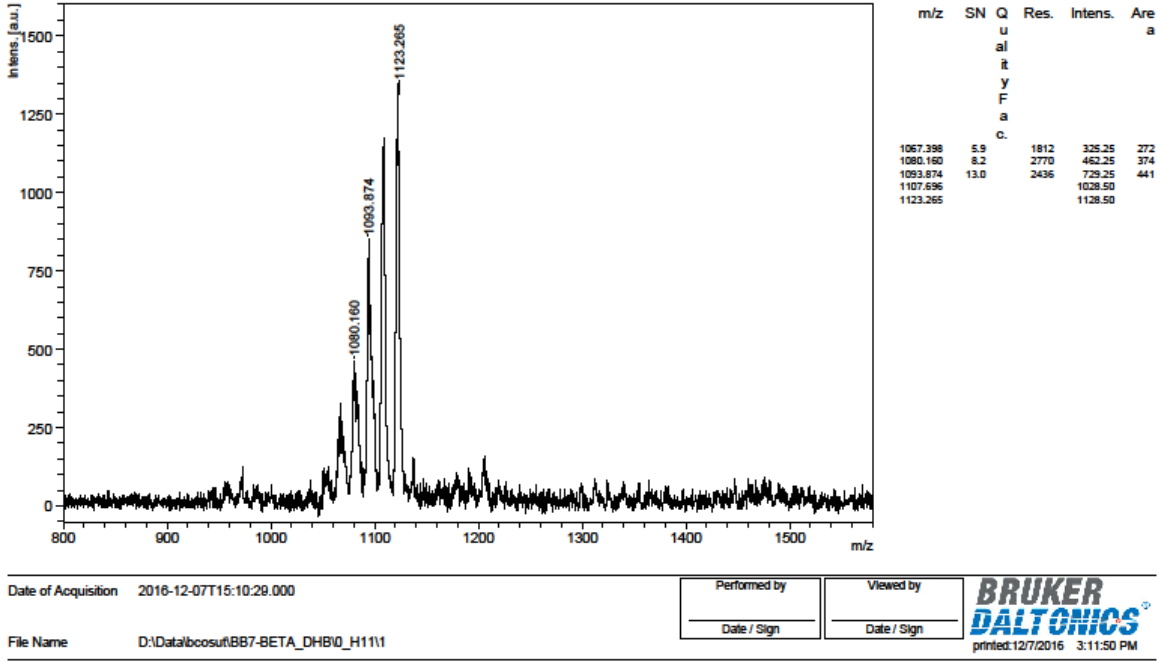
Erime Noktası : >300 °C



Şekil 3.39: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**8**) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-4} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-4} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 3.40: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**8**) bileşiğinin FT-IR spektrumu



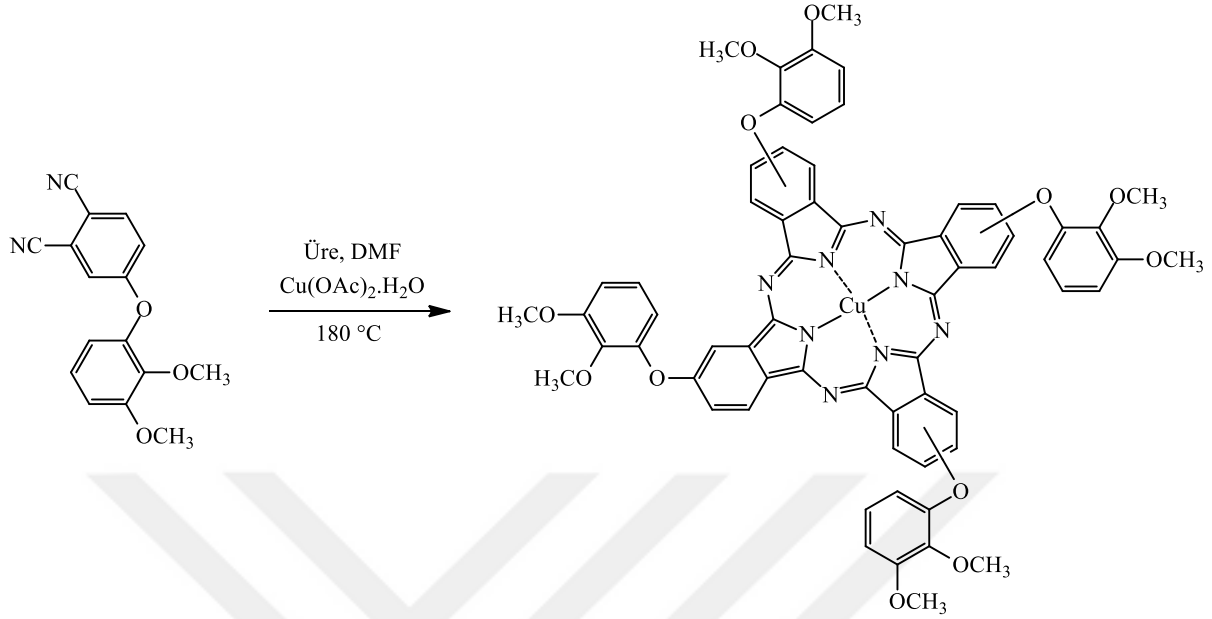
Şekil 3.41: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (8) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

3.3.5 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril bileşiğinin Cu (9), Co (10) ve Zn (11) ftalosiyenin komplekslerinin sentezi

100 mg 4-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril ve 50 mg metal tuzu ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) üzerine 25 mg üre ve 2 mL DMF eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 180 °C ye kadar ısı tabancası ile ısıtıldı. Renk değişimi tamamlandıktan sonra tedbiren 3 dk daha ısıtma işlemine devam edildi. Karışım 70 mL asetik asit ile 30 mL su karışımı ile çöktürüldü. Süzülüp kuruyan ürün Soxhlet aparatında asetik asit, su ve metanol ile saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi ardından ürün kurutulup IR, MALDI-TOF ve UV spektroskopisi ile karakterize edildi.

3.3.5.1 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II)

(9) sentezi



Şekil 3.42: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (9) sentezi

Molekül Formülü: C₆₄H₄₈CuN₈O₁₂, **Molekül Kütlesi:** 1183.27 g, **Ürün Miktarı:** 0.46 g,

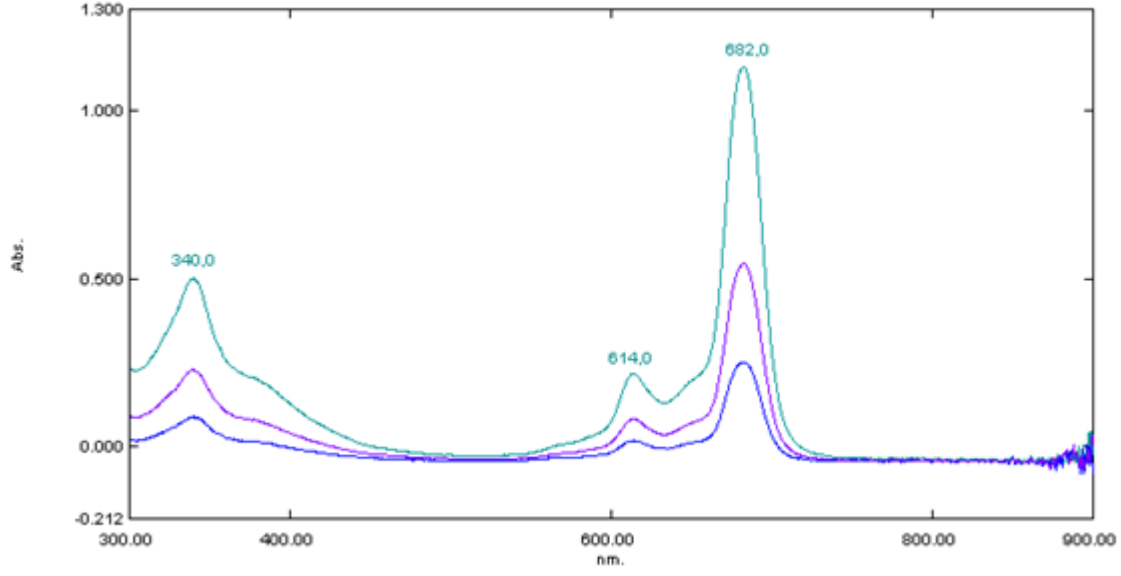
Verim: % 46, **Çözünürlük:** CHCl₃, DMF, THF, Toluen.

UV-Vis (CHCl₃, 10⁻⁵M): λ_{max} (nm) (log ε): 682.0 (5.05), 614.0 (4.34), 340.0 (4.69).

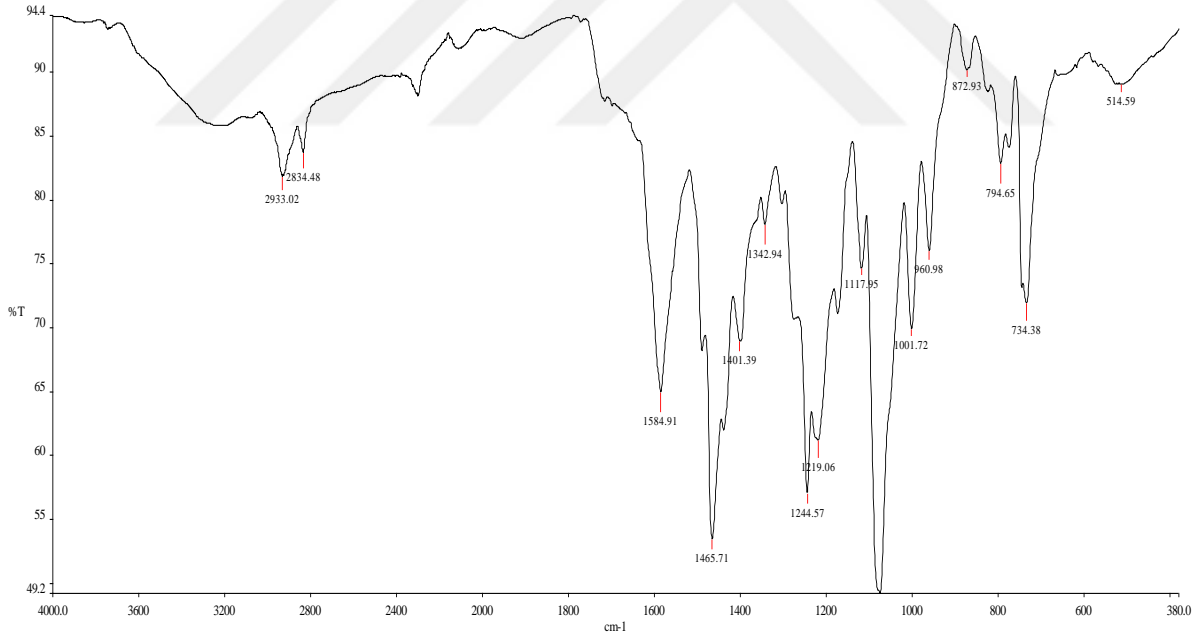
IR γ_{max}(cm⁻¹): 3069.64, 3052.42, 3028.60, 2933.02, 2903.45, 2834.48, 1584.91, 1465.71, 1401.39, 1342.94, 1244.57, 1219.06, 1117.95, 1075.10, 1001.72, 960.98, 872.93, 794.65, 734.38, 514.59.

MS (MALDI-TOF-MS) m/z: 1184.68(M)⁺.

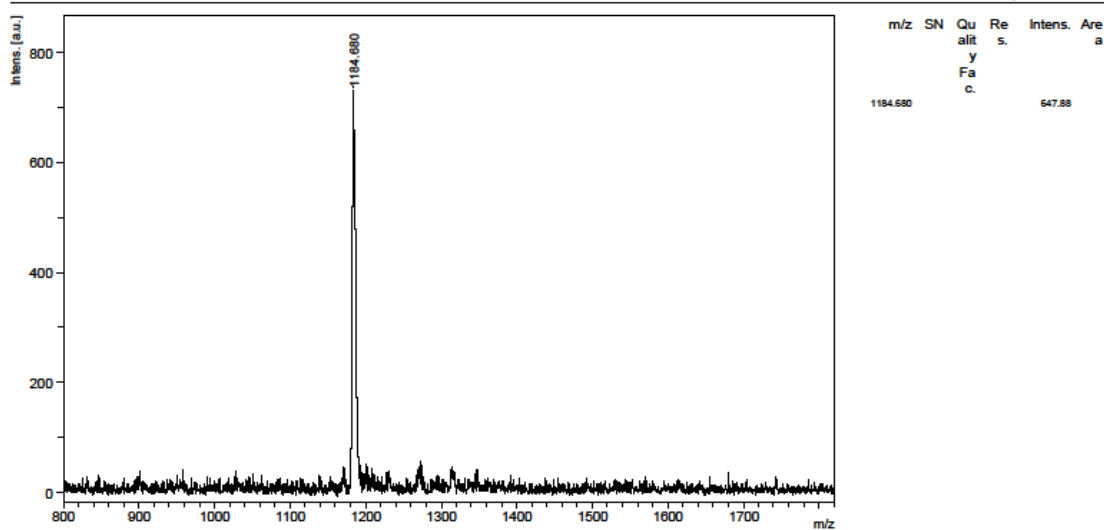
Erime Noktası : >300 °C



Şekil 3.43:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatobakır(II) (9) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 3.44:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatobakır(II) (9) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Date of Acquisition 2016-12-07T15:03:56.000

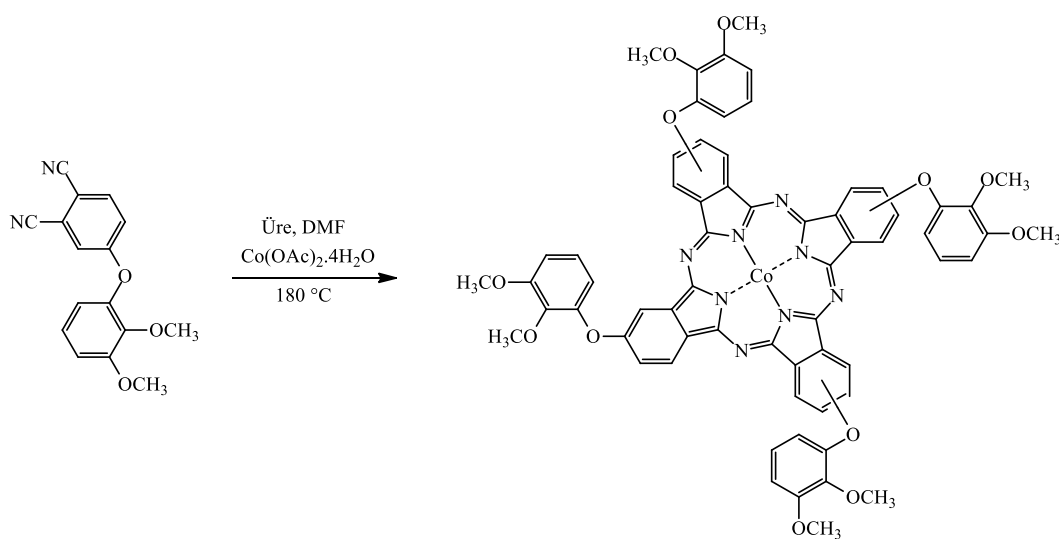
File Name D:\Data\bcosuit\BB9-BETA_DHB\0_A10\1

Performed by	Viewed by
Date / Sign	Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:12/7/2016 3:04:14 PM

Şekil 3.45: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (9) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

3.3.5.2 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (10) sentezi



Şekil 3.46: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (10) sentezi

Molekül Formülü: C₆₄H₄₈CoN₈O₁₂, **Molekül Kütlesi:** 1179.27 g, **Ürün Miktarı:** 0.57 g,

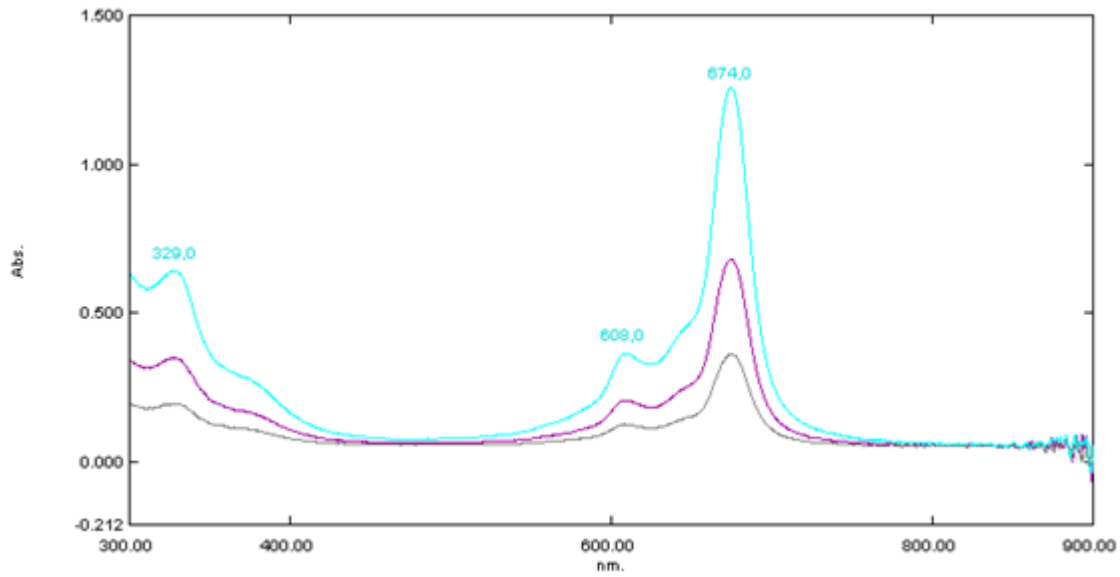
Verim: % 57, **Çözünürlük:** CHCl₃, DMF, THF, Toluen.

UV-Vis (CHCl₃, 10⁻⁵M):λ_{max} (nm) (log ε): 674.0 (5.09), 608.0 (4.56), 329.0 (4.81).

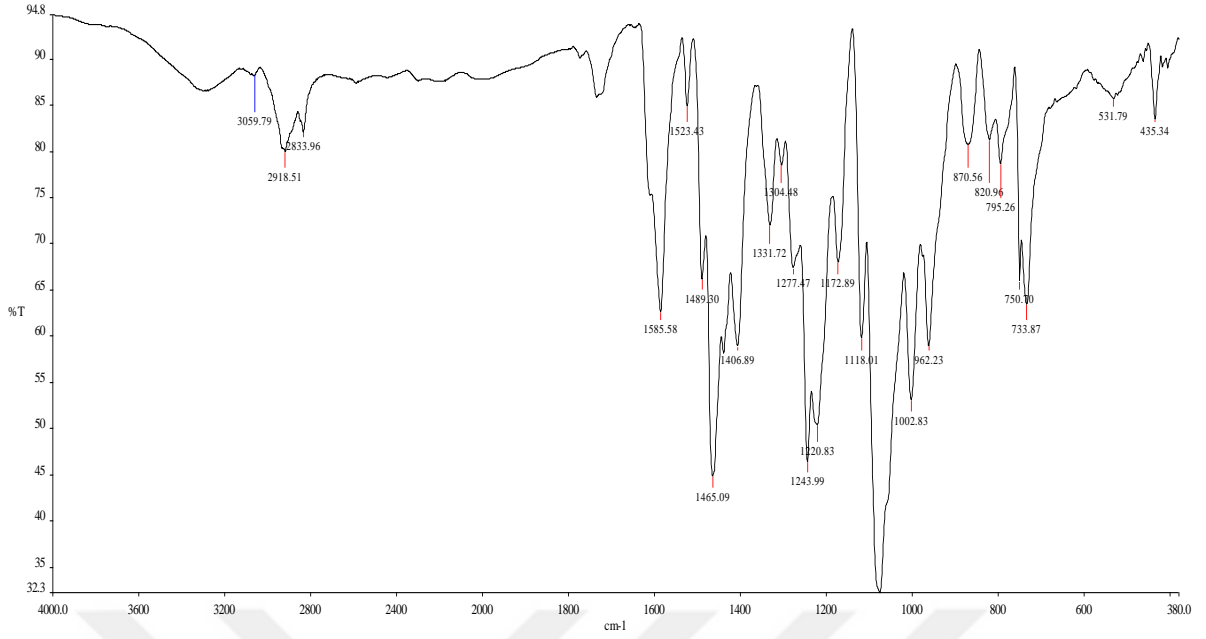
IR γ_{max}(cm⁻¹):3059.79, 2918.51, 2833.96, 1585.58, 1523.43, 1489.30, 1465.09, 1406.89, 1331.72, 1304.48, 1277.47, 1243.99, 1220.83, 1172.89, 1118.01, 1075.41, 1002.83, 962.23, 870.56, 820.96, 795.26, 750.70, 733.87, 531.79, 435.34.

MS (MALDI-TOF-MS) m/z: 1180.09(M)⁺, 1265.48 (M+5 H₂O), 1368.26 (M+10 H₂O).

Erime Noktası : >300 °C

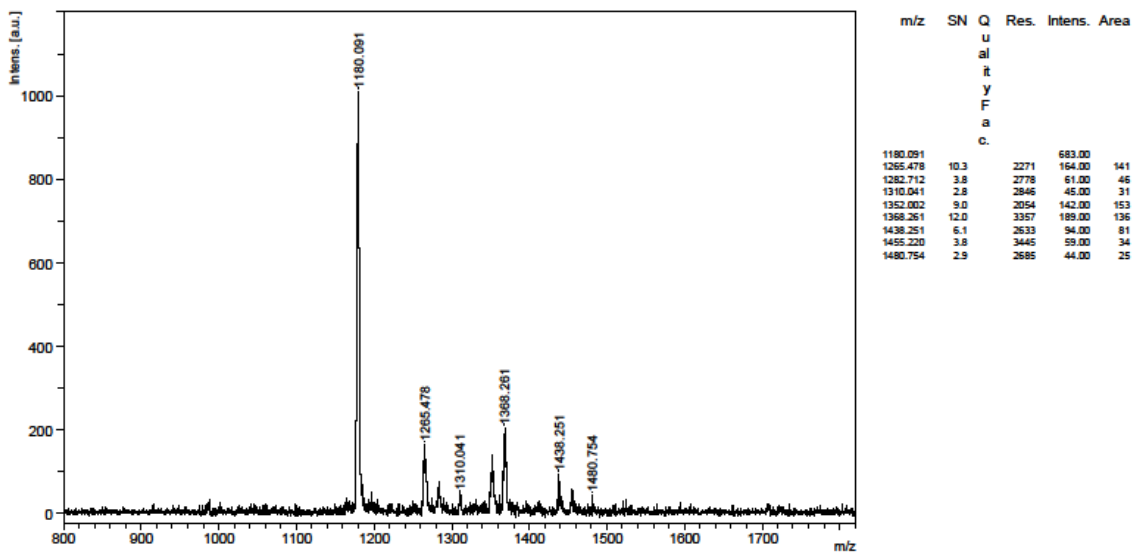


Şekil 3.47: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (10) bileşiğinin 1.00x10⁻⁵M, 0.50x10⁻⁵M ve 0.25x10⁻⁵M konsantrasyonda CHCl₃ içerisindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 3.48:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (10) bileşiğinin FT-IR spektrumu

BB8-BETA_DHB



Date of Acquisition 2016-12-07T15:04:49.000

File Name D:\Data\bcosu\BB8-BETA_DHB\Q_A81

Performed by

Viewed by

Date / Sign

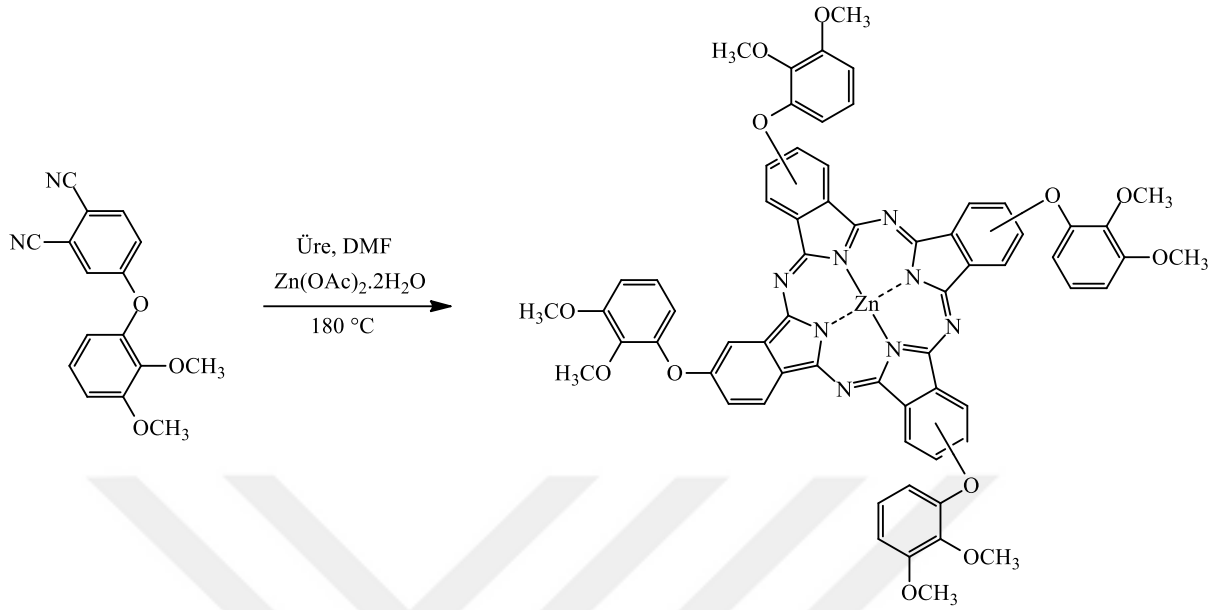
Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:12/7/2016 3:05:15 PM

Şekil 3.49:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaninatokobalt(II) (10) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

3.3.5.3 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanimatoçinko(II)

(11) Sentezi



Şekil 3.50: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (11) Sentezi

Molekül Formülü: C₆₄H₄₈N₈O₁₂Zn, **Molekül Kütlesi:** 1184.27 g, **Ürün Miktarı:** 0.38 g,

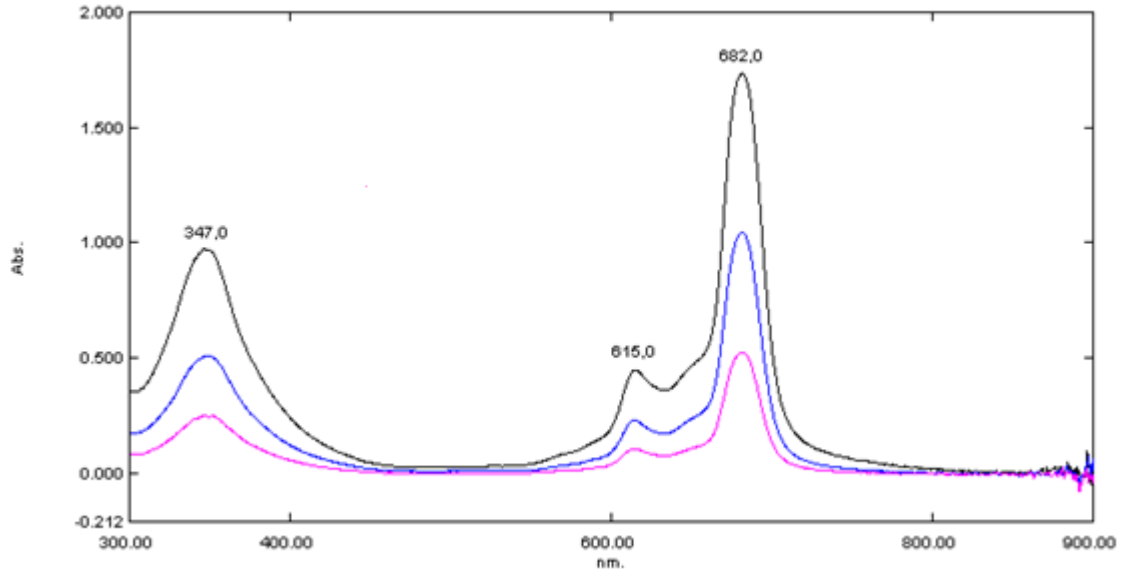
Verim: % 38, **Çözünürlük:** CHCl₃, DMF, THF, Toluen.

UV-Vis (CHCl₃, 10⁻⁴M): λ_{max} (nm) (log ε): 682.0 (5.24), 615.0 (4.65), 347.0 (4.99).

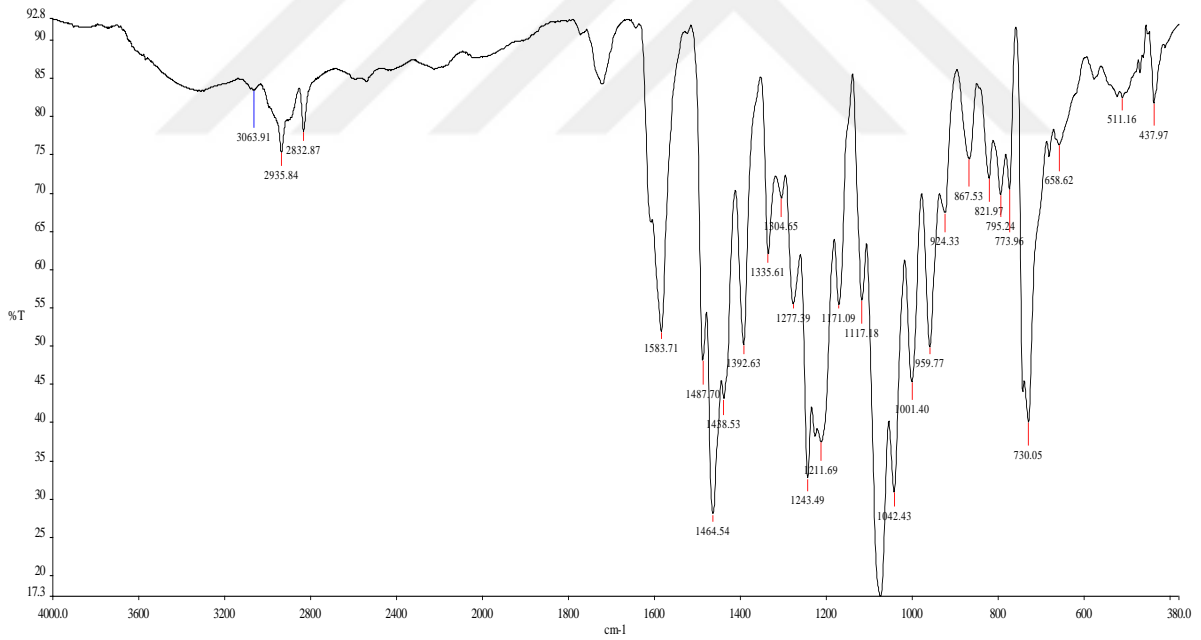
IR γ_{max}(cm⁻¹): 3063.91, 2935.84, 2832.87, 1583.71, 1487.70, 1464.54, 1438.53, 1392.63, 1335.61, 1304.65, 1277.39, 1243.49, 1211.69, 1171.09, 1117.18, 1074.16, 1042.43, 1001.40, 959.77, 924.33, 867.53, 821.97, 795.24, 773.96, 730.05, 658.62, 511.16, 437.97.

MS (MALDI-TOF-MS) m/z: 1185.18(M)⁺.

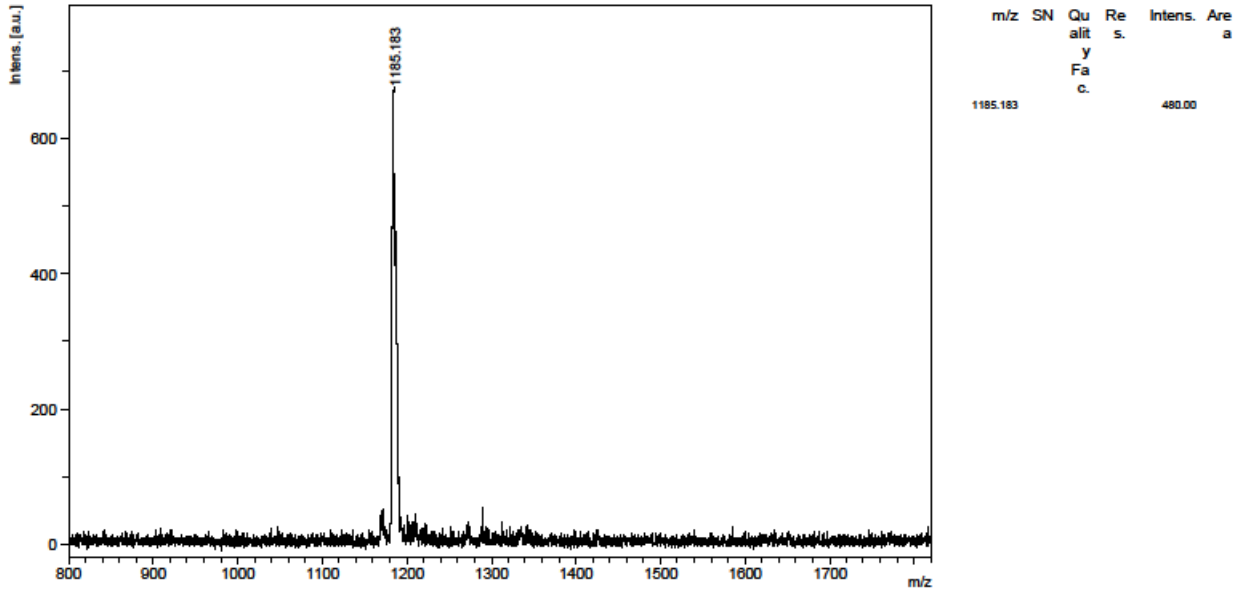
Erime Noktası : >300 °C



Şekil 3.51:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (11) bileşiğinin $1.00 \times 10^{-5} \text{M}$, $0.50 \times 10^{-5} \text{M}$ ve $0.25 \times 10^{-5} \text{M}$ konsantrasyonda CHCl_3 içerisindeki UV-Vis spektrumu



Şekil 3.52:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanimatoçinko(II) (11) bileşiğinin FT-IR spektrumu



Date of Acquisition 2016-12-07T15:02:23.000

File Name D:\Data\bcosut\BB10-BETA_DHB\0_A12\1

Performed by

Date / Sign

Viewed by

Date / Sign


printed:12/7/2016 3:03:09 PM

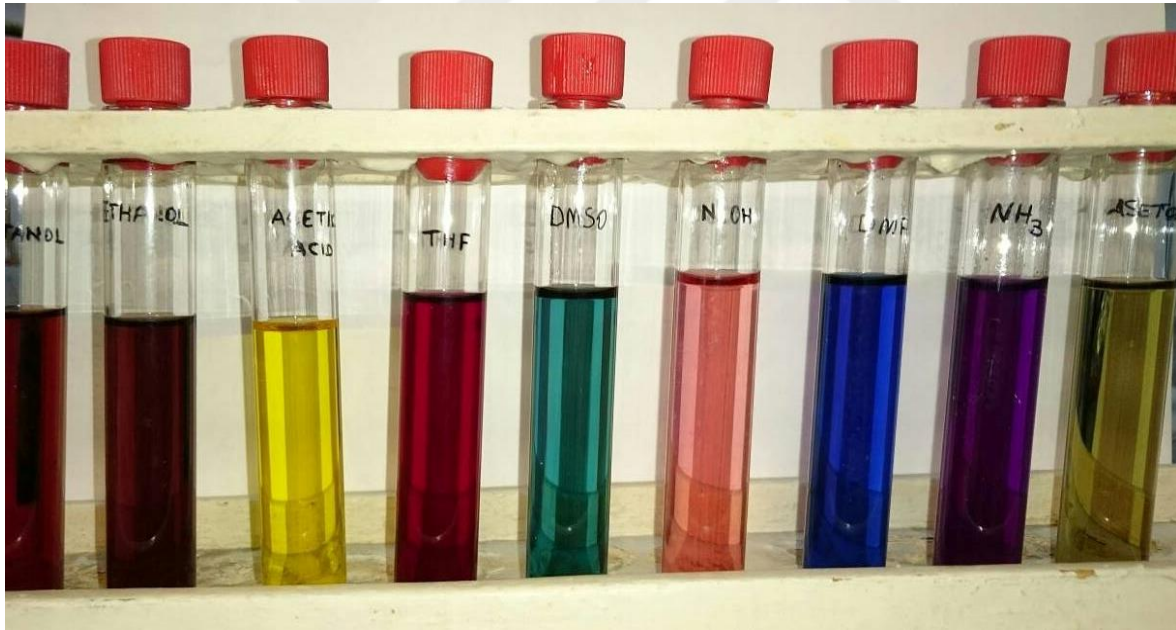
Şekil 3.53:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (11) bileşğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

BÖLÜM 4

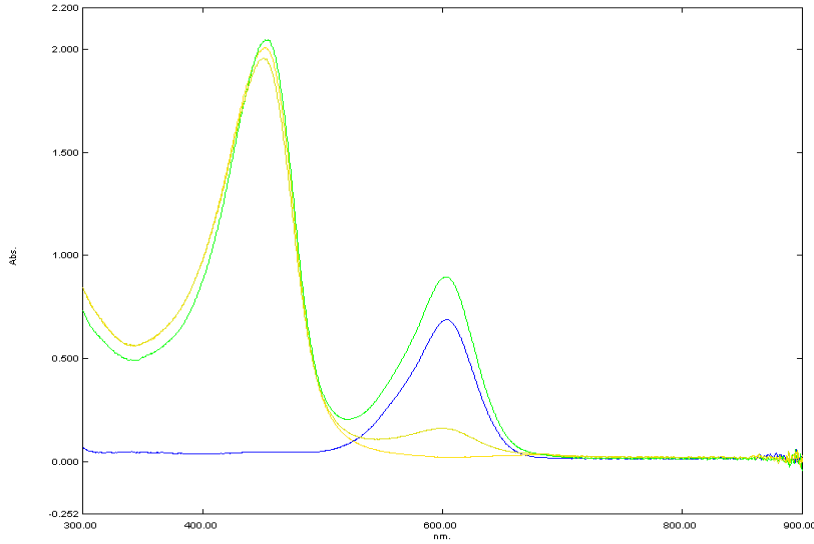
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1)

Bu çalışmada (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril(1) bileşiği sentezlenmiş ve bu başlangıç bileşiği ile metalli ve metallsiz Pc'ler sentezlenmeye çalışılmıştır. Azo köprülü başlangıç bileşiğinin sentezlendiği FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopi teknikleri ile doğrulanmış, fakat bu bileşik ile yapılan Pc denemelerinde başarı elde edilememiştir. Bununla birlikte bu bileşikle ilgili çözünürlük denemelerinde ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Bu madde hemen hemen farklı tüm çözücülerle farklı renkte çözeltiler oluşturmuş, hatta bazı çözeltilerde sıcaklık değişimi ile çözelti renk değiştirmiştir. Örneğin, (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin DMSO içerisindeki çözeltisinin rengi mavi iken ısıtıldıkça renk sarıya dönüşmüştür. Bu renk dönüşümü UV-Vis spektroskopi ile takip edilmiş, mavi-yeşil-sarı renk geçişlerinin dalga boyları değişimleri de gözlenmiştir.

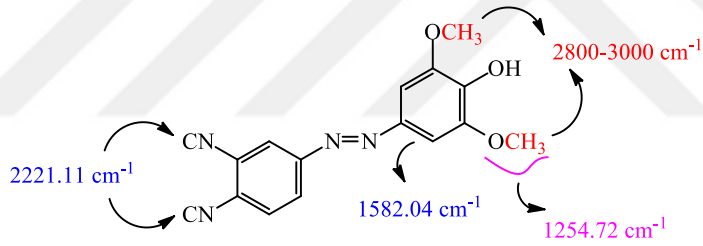


Şekil 4.1:(E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (1) bileşiğinin farklı çözücülerde çözünmesiyle elde edilen çözeltilerin renkleri. Çözücüler soldan sağa; metanol, etanol, asetik asit, THF, DMSO, NaOH_(aq), DMF, NH_{3(aq)}, aseton.



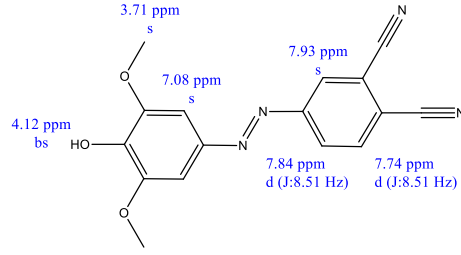
Şekil 4.2:(E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (**1**) 10^{-4} M DMSO içerisindeki çözeltisinin ısıya bağlı değişimini gösteren UV-Vis spektrumu

Oda sıcaklığında mavi olan çözelti ısıtıldıkça sarıya dönmektedir. Her bir aşamadaki (mavi-yeşilin yeşili-yeşil-sarı) renk değişimleri grafikte ilgili renkler ile belirtilmiştir.



Şekil 4.3:(E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (**1**) bileşiğinin FT-IR değerleri.

FT-IR spektrumundan alınan 2221.11 cm^{-1} deki $-\text{CN}$, 1582.04 cm^{-1} deki $-\text{C}=\text{C}$, $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ deki bantlar $-\text{CH}_3$ ve 1254.72 cm^{-1} de de aromatik gruba bağlı $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ pikleri (**1**) numaralı başlangıç bileşiğinin molekül yapısını desteklemektedir.

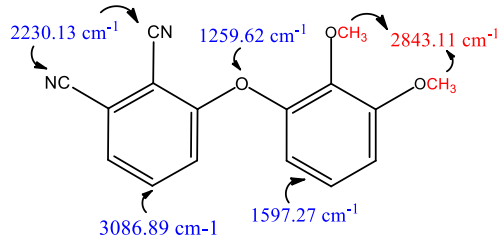


Şekil 4.4:(E)-4-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (**1**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ değerleri.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki 3.71 ppm (s), 4.12 (bs), 7.08 ppm (s), 7.74 ppm (d, $J = 8.51$ Hz), 7.84 ppm (d, $J = 8.51$ Hz), 7.93 ppm (s) (**1**) numaralı bileşiğe ait pikler tasarlanan molekül ile sentezlenen molekülün aynı molekül olduğunu doğrulamıştır.

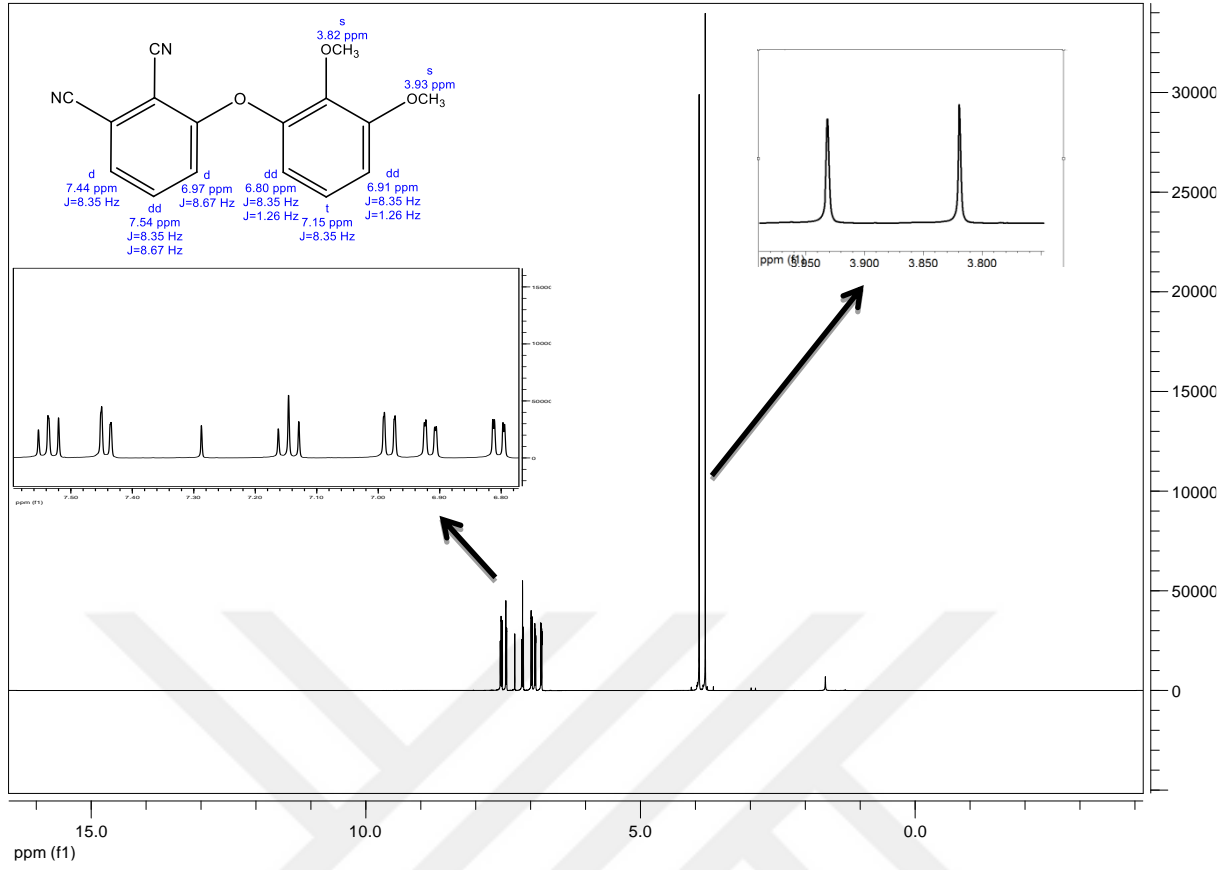
4.2 3-(2,3- Dimetoksifenoksi)ftalonitril (**2**)

Bu çalışmada 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (**2**) ve bu başlangıç bileşiğinden farklı Pc'ler sentezlenmiştir. Ligantın oluşumu FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopi metotları ile Pc'lerin oluşumu ise UV-Vis, FT-IR ve MALDI-TOF spektroskopi metotları ile doğrulanmıştır.



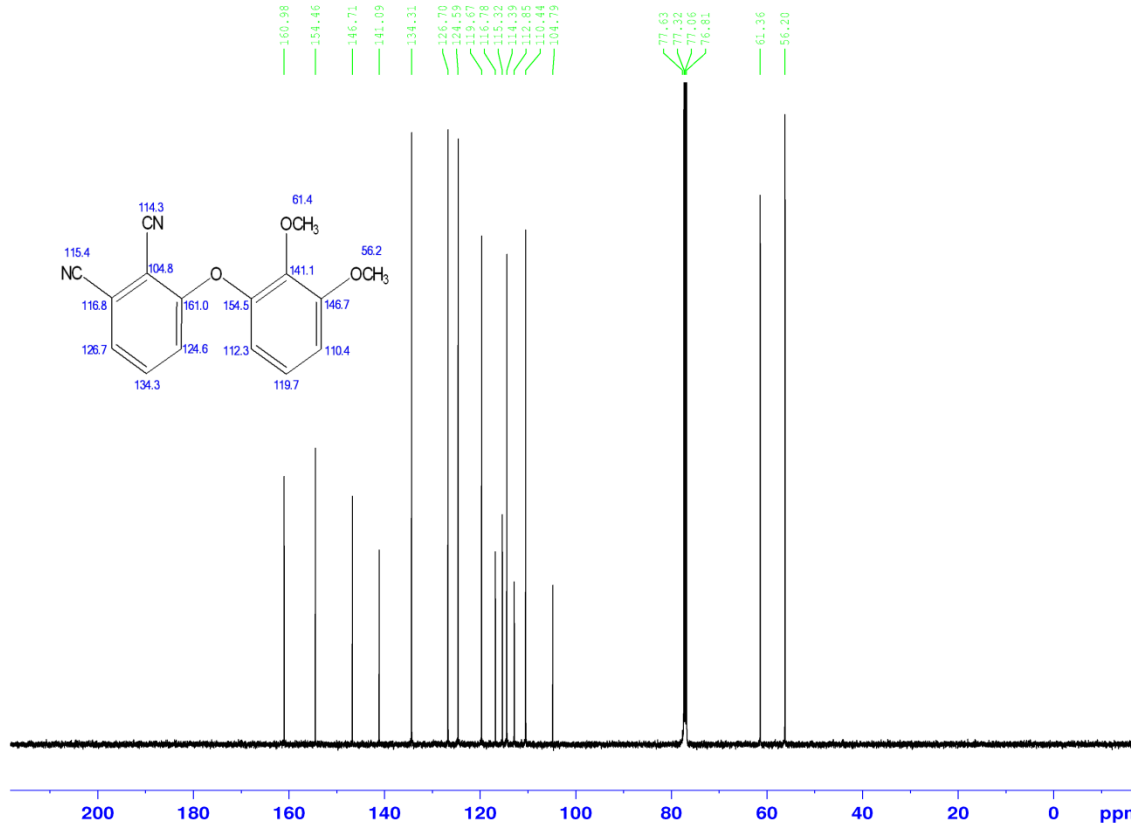
Şekil 4.5: 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (**2**) bileşiğinin FT-IR değerleri

FT-IR ölçümlerinde 1259.62 cm^{-1} de gelen C-O-C pikleri okzo köprüsü kurulduğunun kanıtıdır. 1597.27 cm^{-1} deki aromatik C=C gerilmelerini gösterirken -CN gerilmeleri 2230.13 cm^{-1} de, alifatik -CH₃ gerilmeleri 2843.11 cm^{-1} de ve aromatik -CH gerilmeleri de 3086.89 cm^{-1} de çıkarak 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril'in molekül yapısındaki bu grupların varlığını doğrulamaktadır.



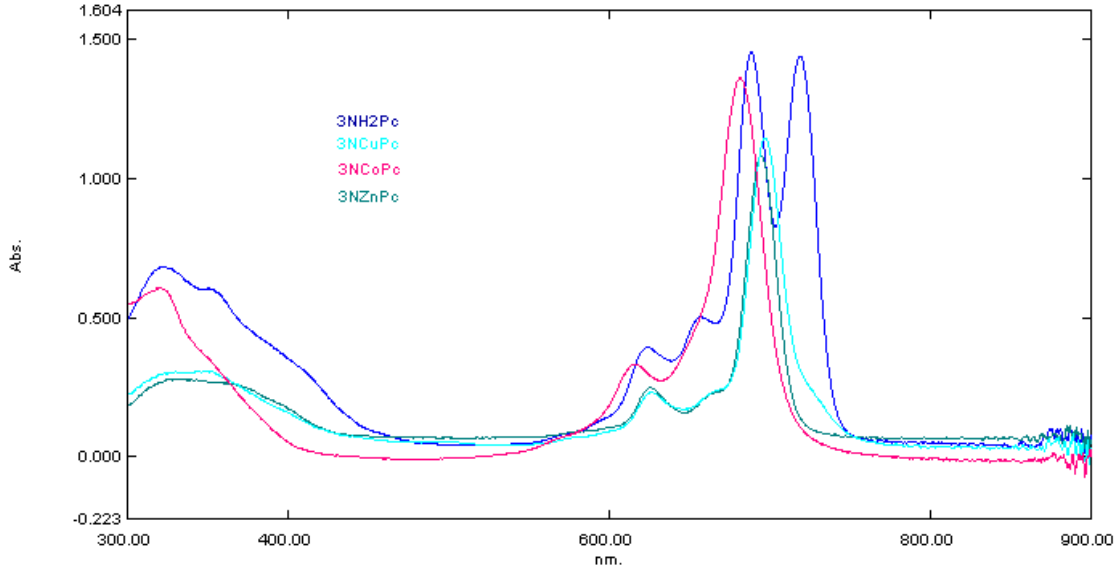
Şekil 4.6: 3-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) ¹H-NMR değerleri

¹H-NMR spektrumundaki 3.82 ppm (s), 3.93 ppm (s), 6.80 ppm (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 6.91ppm (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 6.97 ppm (d, $J = 8.67\text{ Hz}$), 7.15 ppm (t, $J = 8.35\text{ Hz}$), 7.44ppm (d, $J = 8.35\text{ Hz}$), 7.54 ppm (dd, $J = 8.35\text{Hz}$, $J = 8.67\text{ Hz}$) (2) numaralı bileşiğe ait pikler tasarlanan molekül ile sentezlenen molekülün aynı molekül olduğunu göstermiştir.



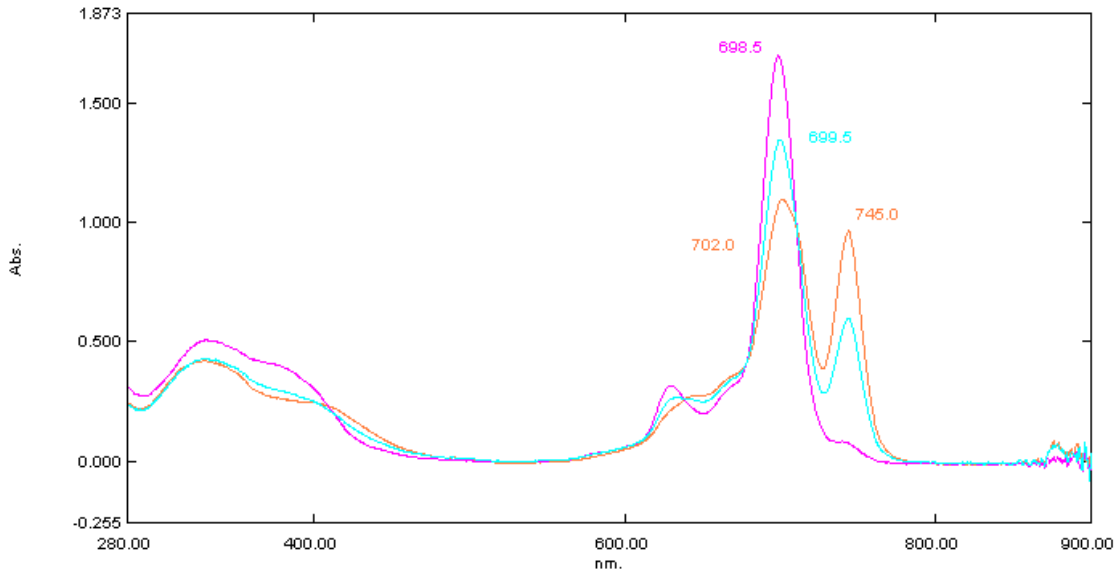
Şekil 4.7: 3-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (2) ¹³C-NMR değerleri

¹³C-NMR spektrumundaki 56.2, 61.4, 110.4, 112.3, 119.7, 114.3, 115.4, 116.8, 124.6, 126.7, 134.3, 141.1, 146.7, 154.5, 161.0 (2) numaralı bileşiğe ait pikler bileşiğe ait molekül yapının doğru olduğunu desteklemiştir.



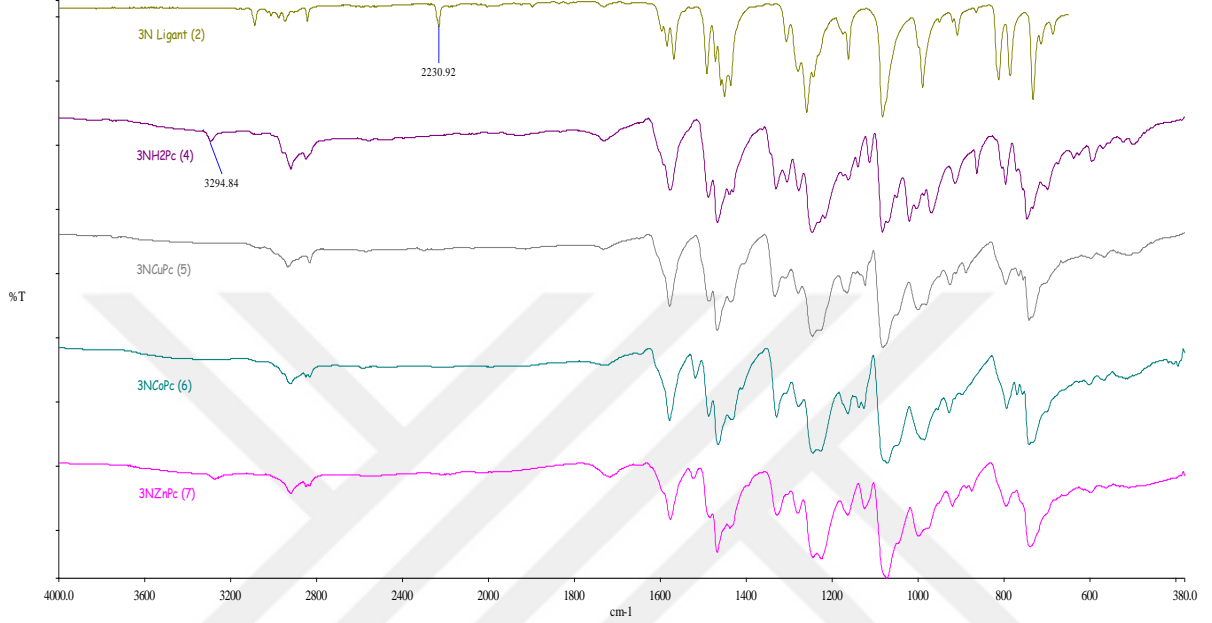
Şekil 4.8: 3NH₂Pc (**4**), 3NCuPc (**5**), 3NCoPc (**6**), 3NZnPc (**7**) bileşiklerinin 0.5x10⁻⁵M derişimdeki THF içerisindeki çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırmaları.

Sentezlenen Pc bileşiklerinin 0.5x10⁻⁵M derişimdeki THF içerisindeki çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında Pc'lere ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Metallsiz Pc (3NH₂Pc **4**) de 688.00 nm ve 719.00 nm lerede ikiye yarılma gözlenirken metalli Pc'lerin (**5**, **6**, **7** sırası ile) 697.00 nm, 682.00 nm, 695.00 nm de karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Bileşiklere ait UV-Vis spektrumları bileşiklerin hem Pc oluştuğunu hem de metalli ve metallsiz Pc'lerin farkını ortaya koymuştur.



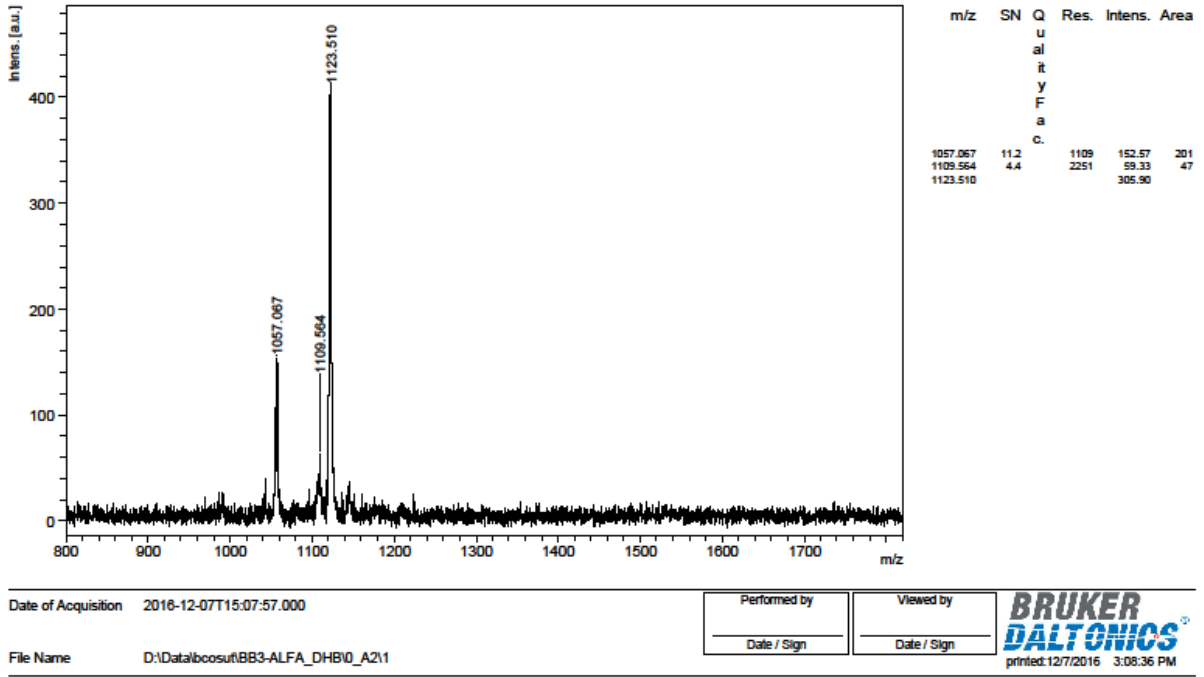
Şekil 4.9: 3NZnPc'nin CHCl₃ içerisindeki UV-Vis spektrumunda gözlenen protonasyon.

$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ CHCl_3 içerisindeki 3NZnPc (**7**) çözeltisinin UV-Vis spektrumunda 745.00 nm de ekstra bir pik gözlenmiş bu bandın çözeltide Pc molekülünün asidik çözücü tarafından protonlandığı düşünülmüştür. Çözeltiye yavaş yavaş susuz Na_2CO_3 eklenmesi ile bu protonasyon pikinin şiddeti azaltılmış ve sonunda ise neredeyse yok edilmiştir. Bu gözlem bu pikin çözücüdeki asidik safsızlıklardan kaynaklandığını ispatlamıştır.



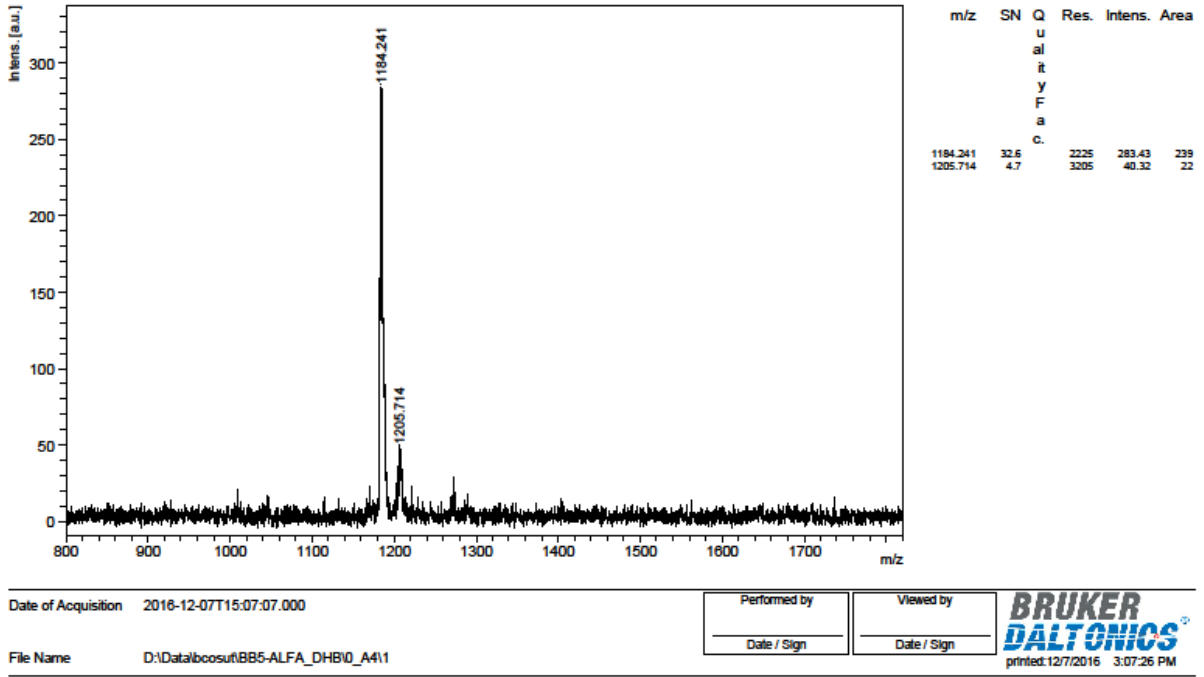
Şekil 4.10: 3N Ligant (**2**) ve Pc'lerinin (**4, 5, 6, 7**) FT-IR spektrum karşılaştırmaları

3N Ligant (**2**) ve Pc'lerinin (**4, 5, 6, 7**) FT-IR spektrumlarının karşılaştırmasında ligantta görülen 2230.92 cm^{-1} deki nitril piki diğer spektrumlarda gözlenmemektedir. Nitril pikinin ortadan kaybolması ligantın Pc'ye dönüşünü desteklemektedir. Metalsiz Pc'de (**4**) $-\text{NH}$ gerilmesinden dolayı 3294.84 cm^{-1} de ekstra bir pik gözlenmektedir. Metalli Pc'lerde bu pik yoktur ve spektrumun geriye kalan kısımları oldukça birbirine benzemektedir.



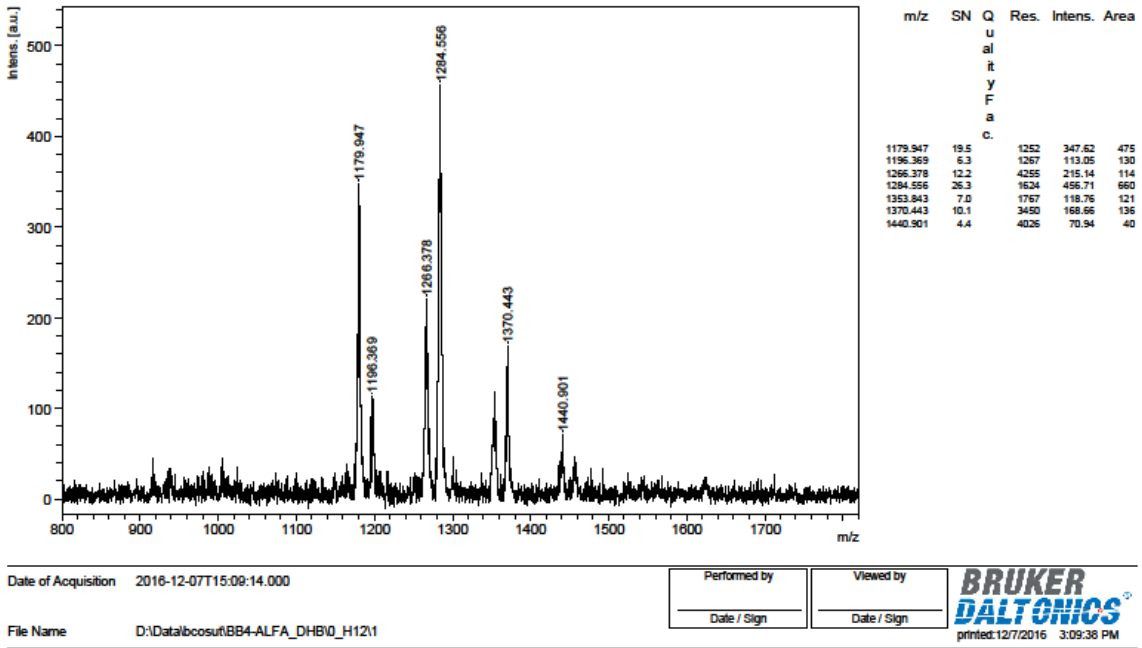
Şekil 4.11: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**4**) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**4**) MALDI-TOF-MS spektrumunda görülen 1109.56 (M-CH₃+H)⁺ piki bileşikten bir tane CH₃ grubu koparken 1 tane H⁺ atomu bağlandığını, 1057.07 (M-2OCH₃-2H)⁺ piki yapıdan 2 tane -OCH₃ grubu ile 2 tane H atomu koptuğunu ve 1123.51(M)⁺ piki de bileşiğin molekül yapısının doğru olabileceğini göstermektedir.



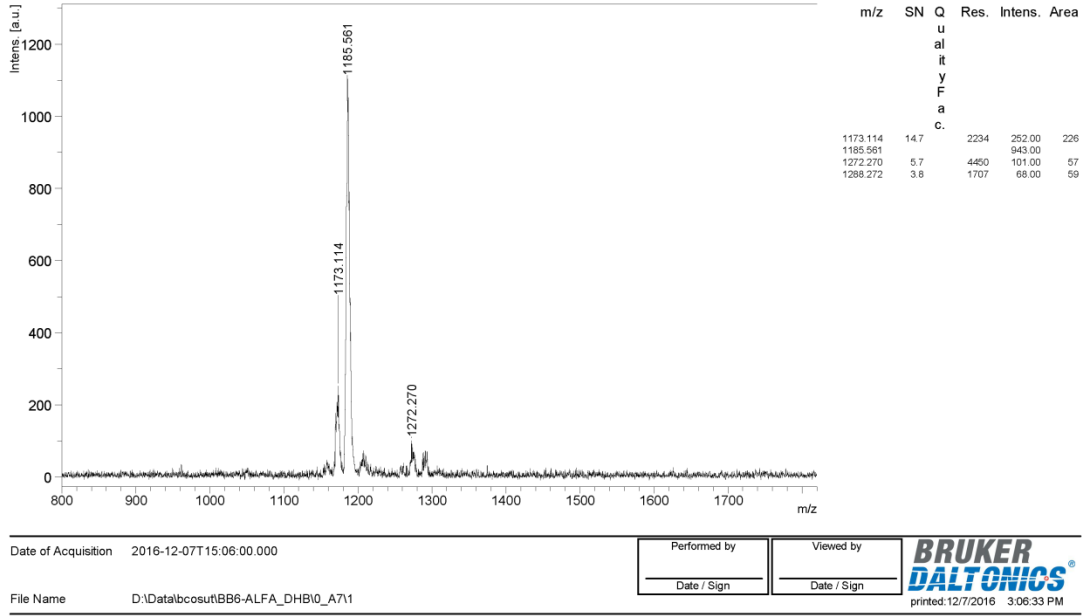
Şekil 4.12:1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (5) bileşiğinin MALDI-TOF-MS Spektrumu

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatobakır(II) (5) MALDI-TOF-MS spektrumundan görülen 1184.24 (M)⁺ piki bileşiğin doğru bir şekilde sentezlendiğini, 1205.71 (M+Na)⁺ piki de yapının Na atomu bağladığını göstermektedir.



Şekil 4.13: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (6) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatokobalt(II) (6) MALDI-TOF-MS spektrumunda görülen 1179.95(M)⁺piki bileşiğin doğru bir şekilde sentezlendiğine, 1196.37 (M+H₂O)⁺ piki yapıya bir tane H₂O, 1266.38 (M+5H₂O)⁺ ve 1284.56 (M+6H₂O)⁺ pikleri ise yapıya 5 ve 6 tane H₂O grubu bağlandığını göstermektedir. Bu sonuç bu maddenin nem çekici (higroskopik) özelliğinin yüksek olduğunu ve desikant madde olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

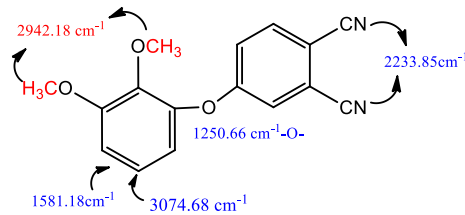


Şekil 4.14: 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (7) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniatoçinko(II) (7) MALDI-TOF-MS spektrumunda görülen 1173.14 (M-CH₃+H)⁺ piki yapıdan bir CH₃ grubu koparken bir H⁺ grubunun bağlandığı, 1185.56 (M)⁺ piki bileşiğin doğru bir şekilde sentezlendiğini ve 1272.27 (M+5H₂O)⁺ piki de yapıya 5 tane 5H₂O molekülünün bağlandığını dolayısıyla az önce 3N CoPc (6) için yapılan yorumların bu madde içinde geçerli olduğunu göstermektedir.

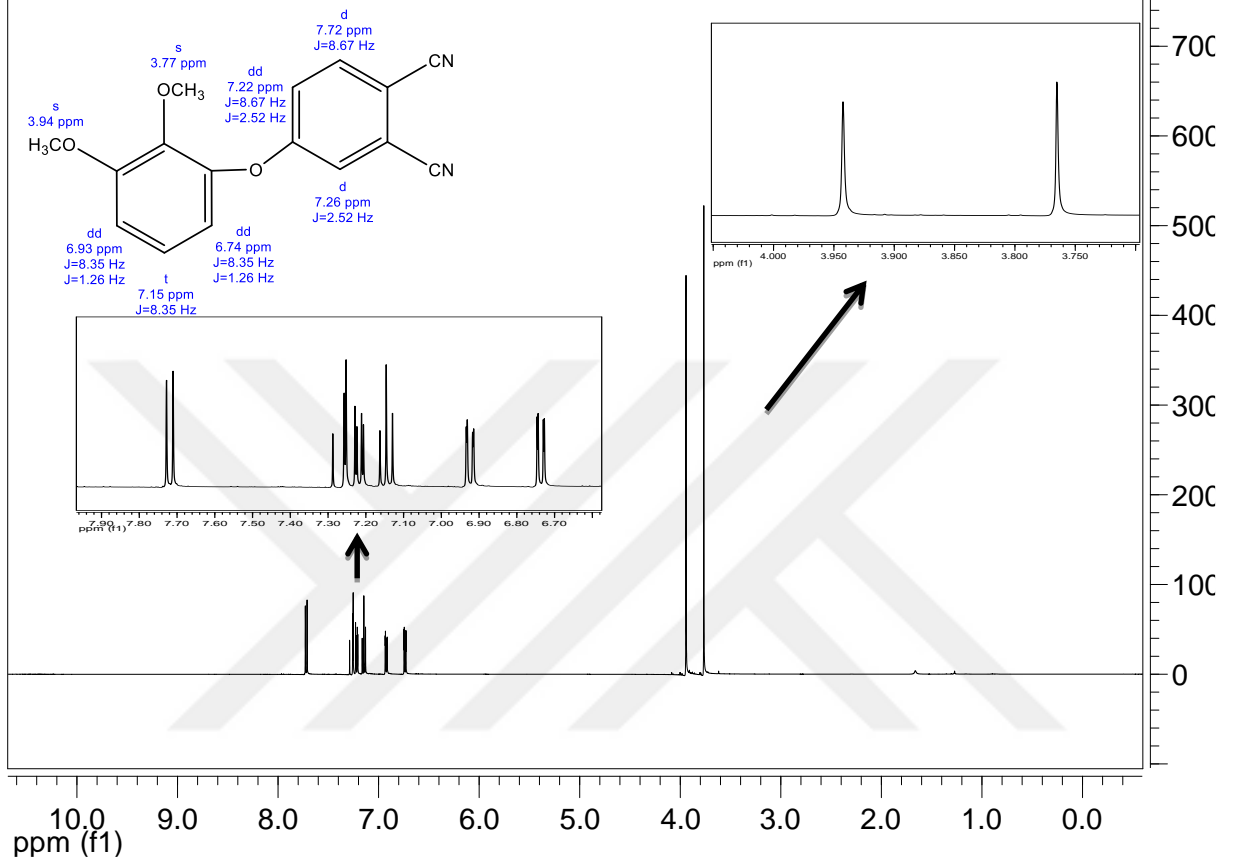
4.3 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (3)

Bu çalışmada 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) ve bu başlangıç bileşiğinden metalli ve metallsiz Pc'ler sentezlenmiştir. Ligantın oluşumu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopi metotları ile Pc'lerin oluşumu ise UV-Vis, FT-IR ve MALDI-TOF spektroskopi metotları ile doğrulanmıştır.



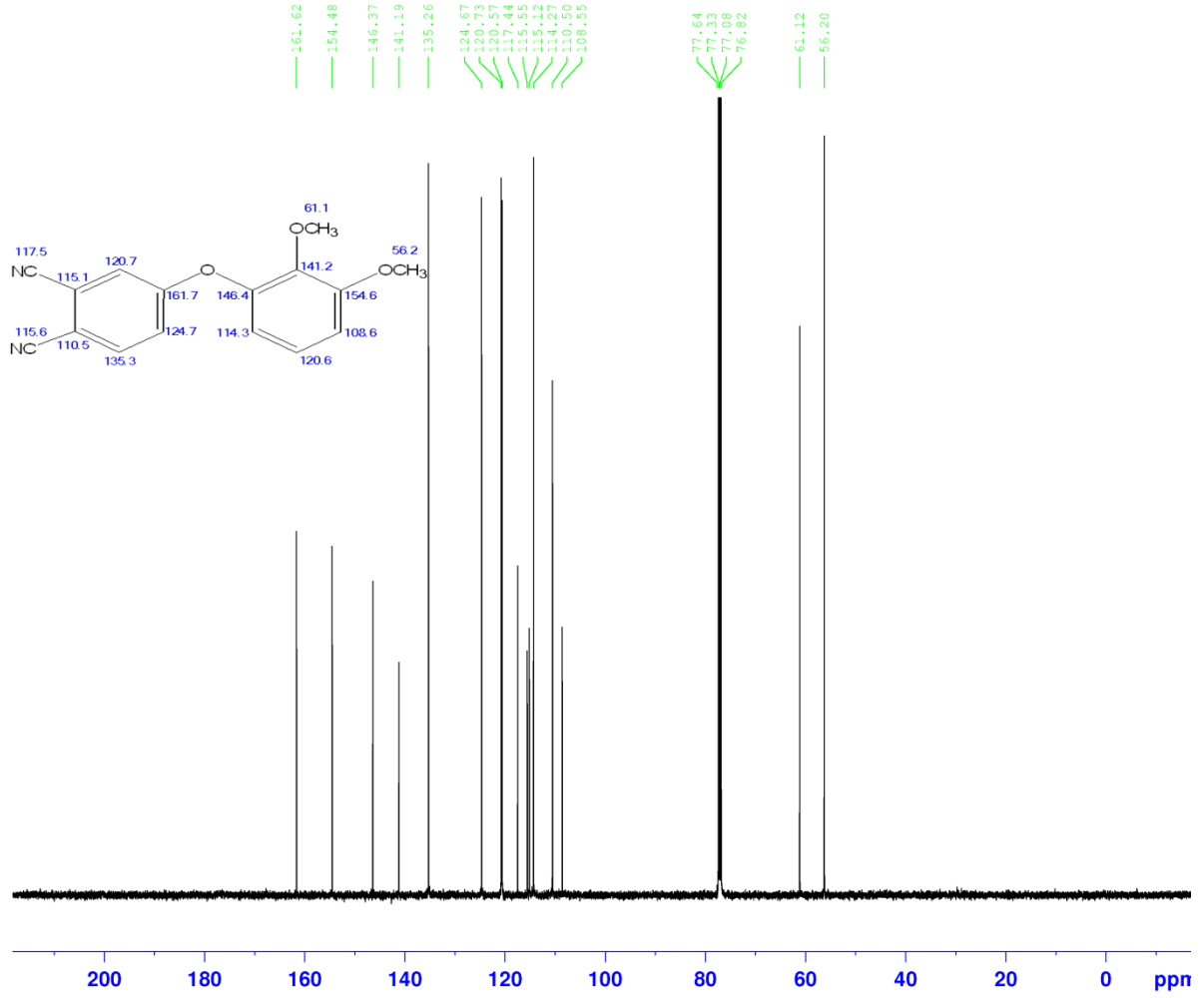
Şekil 4.15: 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin FT-IR değerleri.

FT-IR ölçümlerinde 1250.66 cm^{-1} de gelen C-O-C pikleri okzo köprüsü kurulduğunu, 1581.18 cm^{-1} deki aromatik C=C gerilmelerini gösterirken $-CN$ gerilmeleri 2233.85 cm^{-1} de, alifatik $-CH_3$ gerilmeleri 2942.18 cm^{-1} de ve aromatik $-CH$ gerilmeleri de 3074.68 cm^{-1} de gözlenmiş bu sonuç bileşiğin molekül yapısını desteklemektedir.



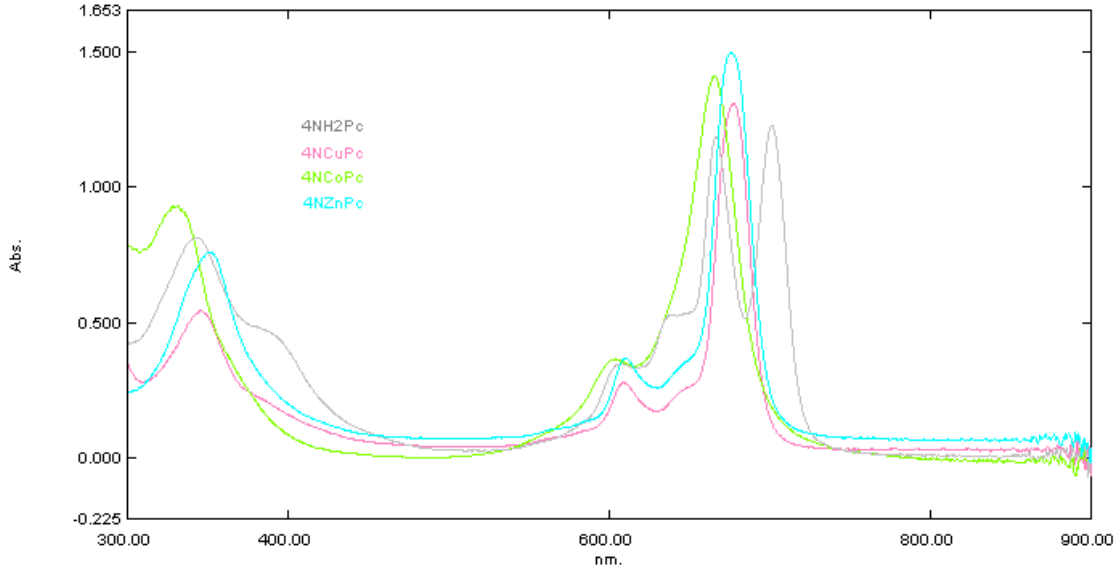
Şekil 4.16: 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ değerleri

4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (3) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki 3.77 ppm (s), 3.94 ppm (s), 6.74 ppm (dd, $J = 8.35\text{ Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 6.93 ppm (dd, $J = 8.35\text{ Hz}$, $J = 1.26\text{ Hz}$), 7.15 ppm (t, $J=8.35\text{ Hz}$), 7.22 ppm (dd, $J = 8.67\text{ Hz}$, $J = 2.52\text{ Hz}$), 7.26 ppm (d, $J= 2.52\text{ Hz}$), 7.72 ppm (d, $J= 8.67\text{ Hz}$) (3) numaralı bileşiğe ait pikler tasarlanan molekül ile sentezlenen molekülün aynı molekül olduğunu doğrulamıştır.



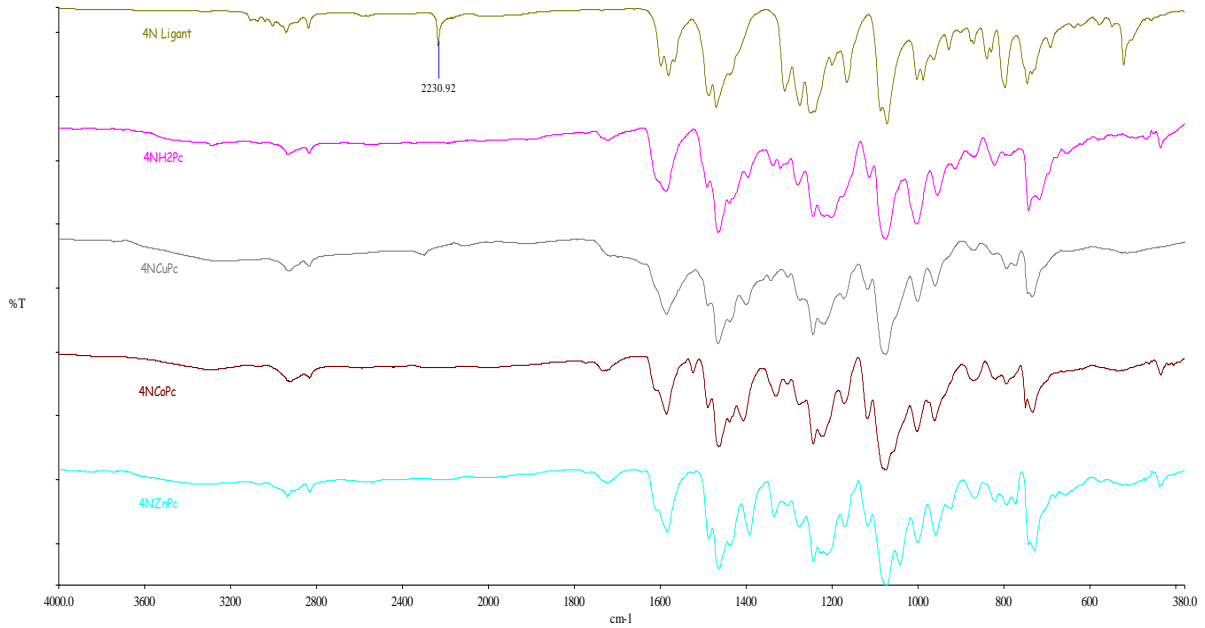
Şekil 4.17: 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiğinin ¹³C-NMR değerleri

Aynı bileşiğe ait (**3**) ¹³C-NMR spektrumundaki 56.2, 61.1, 110.5, 108.6, 114.3, 115.1, 115.6, 117.5, 120.6, 124.7, 120.7, 135.3, 141.2, 146.4, 154.6, 161.7 (**3**) numaralı bileşiğe ait pikler bileşiğin molekül formülünün reaksiyon ile belirtilen teorik yapıyla eşleştiğini göstermektedir.



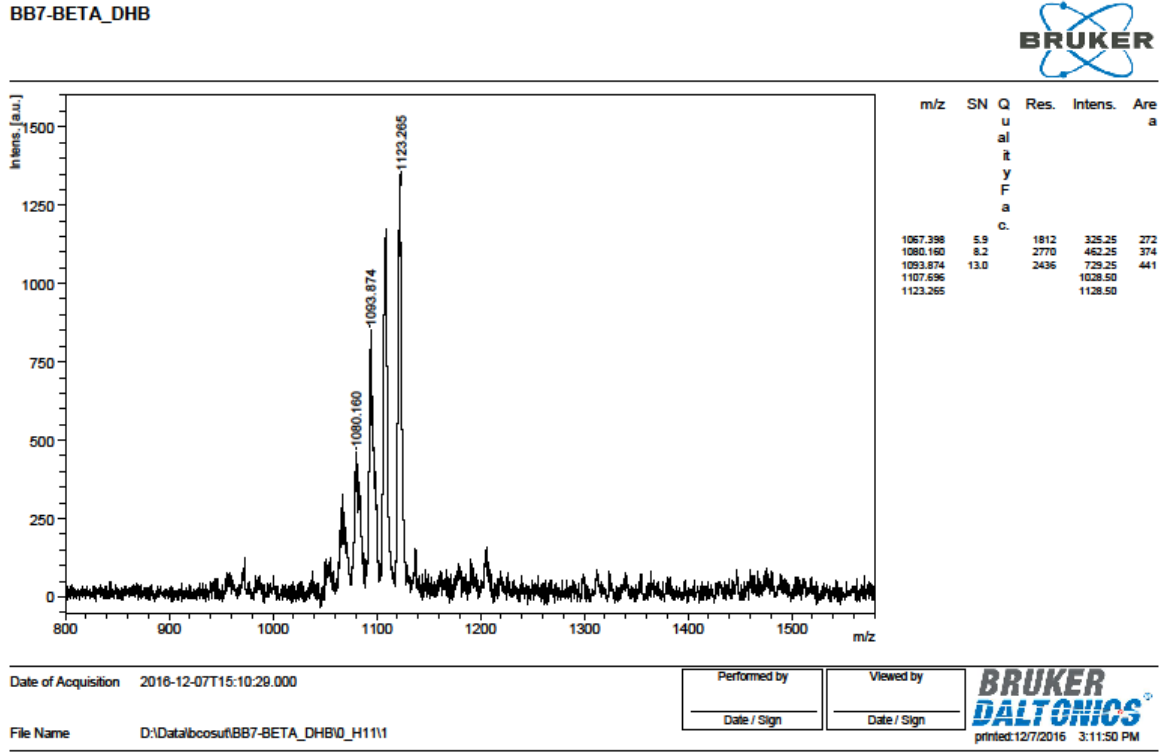
Şekil 4.18: 4NH₂Pc (**8**), 4NCuPc (**9**), 4NCoPc (**10**), 4NZnPc (**11**) bileşiklerinin 0.5x10⁻⁵M derişimdeki THF içerisindeki çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırmaları.

Sentezlenen Pc bileşiklerinin 0.5x10⁻⁵ M derişimdeki THF içerisindeki çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında Pc'lere ait karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Metallsiz Pc (4NH₂Pc **8**) de 666.00 nm ve 701.00 nm lerde ikiye yarılma gözlenirken metalli Pc'lerin (**9**, **10**, **11** sırası ile) 677.00 nm, 666.00 nm, 676.00 nm de karakteristik Q bantları gözlenmiştir. Bileşiklere ait UV-Vis spektrumları bileşiklerin hem Pc oluştuğunu hem de metalli ve metallsiz Pc'lerin farkını ortaya koymuştur.



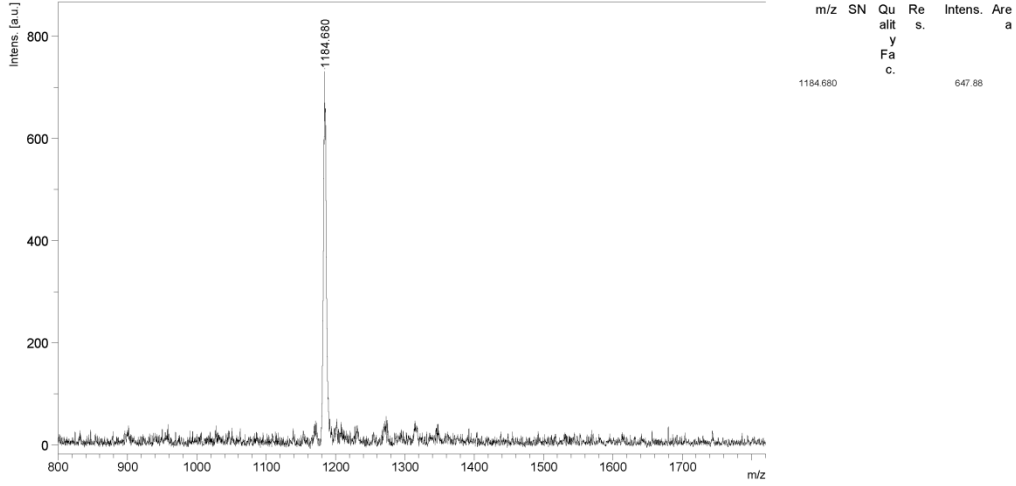
Şekil 4.19: 4N Ligant (**3**) ve Pc'lerinin (**8**, **9**, **10**, **11**) FT-IR spektrum karşılaştırmaları.

4N Ligant (**3**) ve Pc'lerinin (**8**, **9**, **10**, **11**) FT-IR spektrumlarının karşılaştırmasında ligantta görülen 2230.92 cm^{-1} deki nitril piki diğer spektrumlarda gözlenmemektedir. Nitril pikinin ortadan kaybolması ligantın Pc'ye dönüştüğünü, diğer olması gereken gruplara ait bandlar ve metallsiz Pc'deki ekstra -NH bandı tasarlanan molekül ile sentezlenen moleküllerin aynı moleküller olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 4.20:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**8**) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyenin (**8**) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumunda görülen $1080.16\text{ (M-3CH}_3\text{)}^+$ pik lazerin etkisi ile yapıdan 3 tane CH_3 ve $1093.87\text{ (M-2CH}_3\text{)}^+$ piki yapıdan 2 tane CH_3 grubunun koptuğunu ve 1123.27 (M)^+ te görülen pikte tasarlanan molekül ile sentezlenen molekülün aynı molekül olduğunu doğrulamıştır.



Date of Acquisition 2016-12-07T15:03:56.000

File Name D:\Data\bcsut\BB9-BETA_DHB\0_A10\1

Performed by

Date / Sign

Viewed by

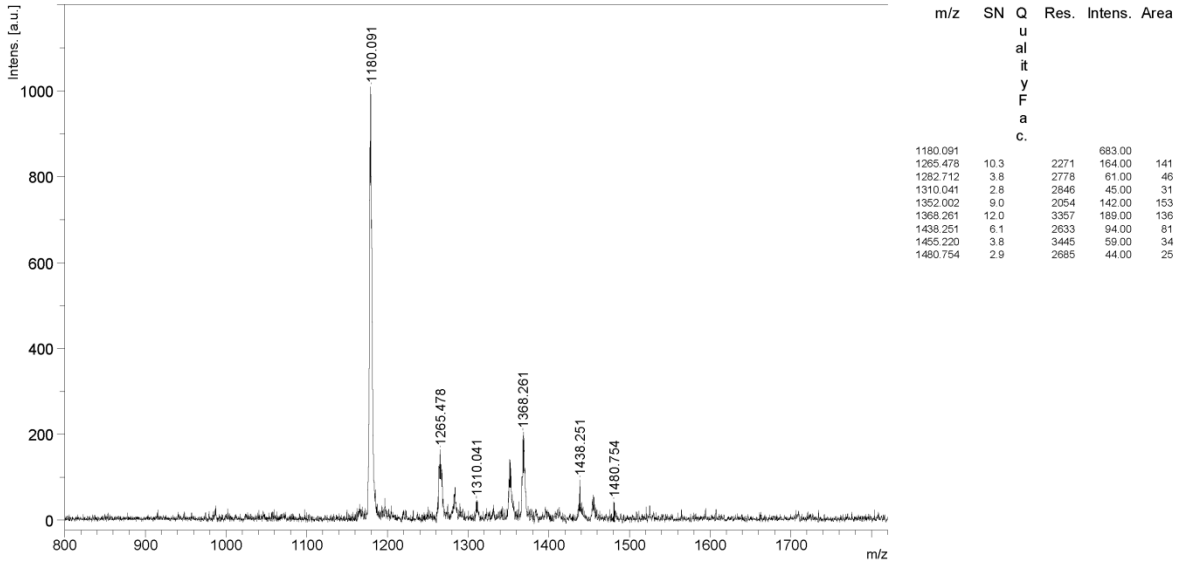
Date / Sign



printed:12/7/2016 3:04:14 PM

Şekil 4.21:2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatobakır(II) (9) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyaniyatobakır(II) (9) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumunda görülen 1184.68(M)⁺ piki tasarlanan molekül ile sentezlenen molekülün aynı molekül olduğunu doğrulamıştır.



Date of Acquisition 2016-12-07T15:04:49.000

File Name D:\Data\bcosut\BB8-BETA_DHB\0_A8\1

Performed by
Date / Sign

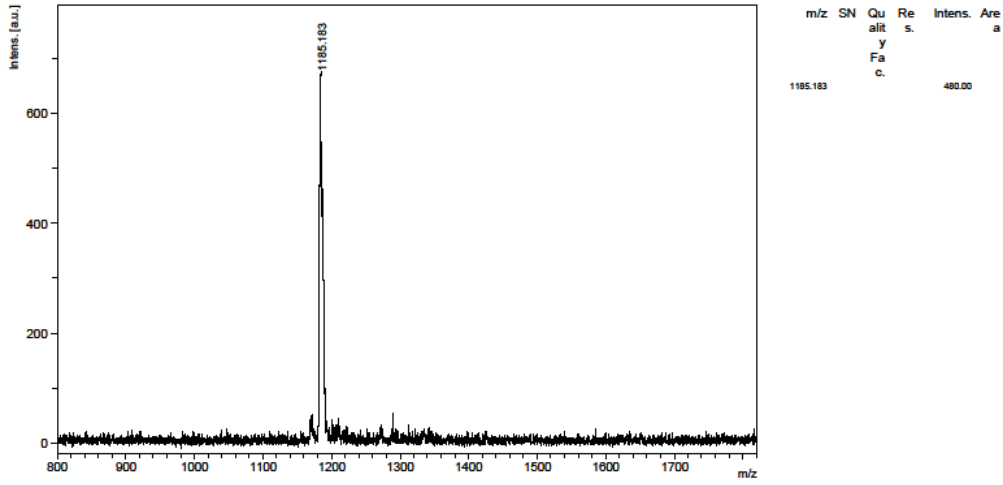
Viewed by
Date / Sign



printed:12/7/2016 3:05:15 PM

Şekil 4.22: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanatokobalt(II) (10) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

MALDI-TOF-MS spektrumunda görülen 1180.09(M)⁺ piki tasarlanan molekül ile sentezlenen molekülün aynı molekül olduğunu doğrulamıştır. 1265.48 (M+5H₂O) ve 1368.26 (M+10H₂O) pikleri sentezlenen bileşiğinin su ile kompleks oluşturduğunu ve bu bileşiğin de analogları olan alfa izomerleri gibi son derece higroskopik olduğunu göstermektedir.



Date of Acquisition 2016-12-07T15:02:23.000

File Name D:\Data\boosut\BB10-BETA_DHB\0_A1211

Performed by

Viewed by

Date / Sign

Date / Sign


printed: 12/7/2016 3:03:09 PM

Şekil 4.23: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanoçinko(II) (**11**) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumu

2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalosiyanoçinko(II) (**11**) bileşiğinin MALDI-TOF-MS spektrumunda görülen 1185.18(M)⁺deki pik tasarlanan molekül ile sentezlenen molekülün aynı molekül olduğunu doğrulamıştır.

BÖLÜM 5

5. SONUÇ

Bu çalışmada öncelikle başlangıç bileşikleri olarak (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)-diazanilftalonitril (**1**), 3-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (**2**) ve 4-(2,3-dimetoksifenoksi)-ftalonitril (**3**) sentezlendi. Azo köprülü (E)-4-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)diazanilftalonitril (**1**) bileşiği sıcaklık ve çözücülere verdiği tepkilerden dolayı bir pH sensörü olarak kullanılabileceği üzerinde duruldu. Tezimizin amacı yüksek çözünürlüklü Pc sentezleri olduğu için ve bu başlangıç bileşiği Pc'ye dönüşmediğinden tez çalışmasına benzer yapıdaki başka başlangıç bileşikleri ile devam edildi. Böylece 2,3-dimetoksifenol ile 3- ve 4-nitroftalonitril bileşikleri ile 3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (**2**) ve 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (**3**) bileşikleri sentezlendi.

3-(2,3-Dimetoksifenoksi)ftalonitril (**2**) ve 4-(2,3-dimetoksifenoksi)ftalonitril (**3**) bileşiklerinin katı halleri amber renginde ve kristal formunda elde edilmiştir. Bu bileşikler kullanılarak elde edilen Pc'lerin THF, DMF, Toluene ve CHCl₃'te kolayca çözüldükleri gözlenmiş ve bunun üzerine UV-Vis ölçümleri bu çözücüler ile gerçekleştirilmiştir. Pc'lerin katı halleri ve çözeltilerinin renkleri canlı ve nettir. Düşük konsantrasyondaki çözeltilerinin bile şiddetli renk verdikleri gözlenmiştir. Bu özellikleri sayesinde elde edilen Pc'ler boya endüstrisinde pigment olarak kullanılabilecek niteliktedirler. Sübstituent ve metal pozisyonlarındaki değişimler UV-Vis spektrumlarını da değiştirdiği gözlenmiştir. Pc'lerin her bir sübstitüsyon ve metal değişikliğinde farklı özellikler göstermesi farklı alanlarında kullanılabilmesi açısından umut vaat etmektedir.

Tüm bu özellikler dikkate alındığında tez çalışmamız, teknolojik uygulamalar için kimyasal ve fiziksel özellikleri araştırılarak hangi uygulama alanlarında kullanılabileceği tespit edilerek literatüre kazandırılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Ağdır, B.: “Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2016).
- [2] Ok, S.: “Synthesis of Asymmetrically Substitued Fluorinated Phthalocyanines”, Master of Science, York University, Chemistry, Toronto, Canada, (2006).
- [3] Kulac, D.: “4-Nitrokatekol’den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanınların Sentez ve Özelliklerinin Tayini” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006).
- [4] “Phthalocyanines”, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 20, (1992), 213.
- [5] Herrmann, G.F.: Shortt, F.: Sturdy, L.A.: Thornton, S.R.: Willams, A.L.: "Methods of Organic Chemistry", New York, 9,(1998), 717.
- [6] Albay, A.: “ 4-kloro-3-nitrofenol Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006).
- [7] Ceyhan, T.: “Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyanınların Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1997).
- [8] Gürsoy, S.: “ Yeni Substitüe Ftalosiyanınların Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1999).
- [9] Altun, S.: “Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2011).
- [10] Terekkov, D.S.: “The synthesis of Halogenated Phthalocyanines and Their Us efor the Synthesis of Mononuclear and Binuclear Phthalocyanines”, Doctor of Philosophy, York Universty, Toronto, Canada, (1997).
- [11] Moser, F, H.: “ Thomas, L, A.: “Phthalocyanine Compounds”, USA (1963).
- [12] Eren, G.: “5,6,7,8-Tetrahidro-2-Naftoksi Grupları İçeren Alfa Ve Beta Sübstitüe Metalli Ve Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2016).
- [13] Leznoff, C.C.: "Syntheses of Metal-Free Substitued Phthalocyanines", *Phthalocyanines Properties and Application*, (1989).

- [14] Alemdar, A.: “7-Okso-3-(2-Kloro-4-Florofenil) Kumarin Sübstitüentleri İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2009).
- [15] Braun, A.: Tcherniac, J.: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, (1907), 2709.
- [16] Byrne, G. T.: Linstead, R. P.: Lowe, A. ,R.:*J. Chem. Soc.*, (1934), 1017.
- [17] Boston, D. R.: Bailar, J. C.: *Inorganic Chem.*, 11, (1972), 1578.
- [18] Shirai, H.: Maruyama, A.: Kobayashi, K.: Hojo, N.: Urushidu, K.:*Makromol. Chem.*, 181, (1980), 575.
- [19] Metz, J.: Schneider, O.: Hanack, M.: *Inorganic Chem.*, 23, (1984), 1065.
- [20] Sen, P.: “Yeni Tip Ftalosiyenin Senyezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [21] Hamuryudan, E.: Bekaroglu, Ö.: *J. Chem. Research*, (1993), 460.
- [22] Çamur, M.: Bulut, M., F.: Kandaz, M.: Güney, O.:*Polyhedron*, 28, (2009), 233.
- [23] Durmuş, M.: Nyokong T.:*Polyhedron*, 26, (2007), 2767.
- [24] Şahin, S.: “Azo veya Oksijen Köprüsü ile Halkaya Bağlı Dimetoksibenzen Sübstitüentleri İçeren Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2014).
- [25] Furuyama, T.: Ogura, Y.: Yoza, K.: Kobayashi N.:*Angewandte Chemie*,51, (2012), 11110.
- [26] Day, V. W.: Marks, T. J.: Wachter, W. A.:*Journal of American Chemical Society*, 97, (1975), 4519.
- [27] Odabaş, Z.: Altındal, A.: Özkaya, A. R.: Bulut, M.: Salih, B.: Bekaroğlu, Ö.: *Polyhedron*, 26, (2007), 3505.
- [28] Sesalan, F. U.: Okur, A. İ.:*Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, (1999), 1525.
- [29] Dur, E.:“Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat Türevi Bazı Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu”, FBE, Marmara Üniversitesi, İstanbul (2009).
- [30] Özgür, N.: “Alkil Zincirleri İle sübstitüe Asimetrik Ftalosiyenin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2012).
- [31] Bağdır, B.:“Yeni Ftalosiyenin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, FBE, İstanbul, (2006).

- [32] Cai, J.: Wang, J.: Huang, J.: Chen, N.: | The ring-substituted phthalocyanines and its metal complexes: Crystal structure of 1, 4,8, 11, 15, 18, 22, 25-octabutoxyphthalocyanine copper(II), *Chinese Science Bulletin*, 47, (2001), 644.
- [33] Atilla, D.: “Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, (2002).
- [34] Gürek, A.G.: “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyeninler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (1996), 33.
- [35] Greenberg, S.: Lever, A. B. P.: Leznoff, C. C.: *Can. J. Chem.*, 66, (1998), 1059.
- [36] Garcia, J.: Gonzalez, A.: Torres, T.: *Tr. J. Of Chemistry*, 22, (1998), 23.
- [37] Yılmaz, Ö.: “Yeni tip Okso- Titanyum (IV) Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, (2006).
- [38] Thompson, J.A.: Murata, K.: Miller, D.C.: Stanton, J.L.: Broderick, W.E.: Hoffman, B.M.: *J.A. Inorg. Chem*, 32, (1993), 3546.
- [39] Jain N. C.: *Journal of Chemical Sciences*, 2, (2012), 1.
- [40] Jimheng, C.: Liping, W.: Qingguo, H.: Liamheng, W.: Shuokui, H.: “Reducing Degradation Of Azo Dye By Zero-Valent Iron In Aqueous Solution Pollution Control and Resources Reuse” National Key Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing Chemosphere, 210093 P. R. China, 38, (1999), 565.
- [41] Mathews, S. J.: Chaitanya, K. S.: Giribabu, L.: Venugopal, R. S.: *Elsevier Materials Letters*, 61, (2007), 4426.
- [42] Çamur, M.: Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit Türevi Ftalosiyenin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).
- [43] Wang, S.: Gan, Q.: Zhang, Y.: Li, S.: Xu, H.: Yang, G.: *Chem Phys Chem*, 7, (2006), 935.
- [44] Battisti, D.: Aroca, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 1201.
- [45] Hu, W.: Liu, Y.: Xu, Y.: Liu, S.: Zhou, S.: Zeng, P.: Zhu, B. D. : *Sensors and Actuators B*, 56, (1999), 228.
- [46] Ben-Hur, E.: Henderson, B.W.: Dougherty, T.J., Editors : Photodynamic therapy, Basic Principles and Clinical Applications, Newyork, MarcelDekker, (1992).
- [47] Chen, J.: Chen, N.: Huang, J.: Wang, J.: Hunag, N.: *Inorganic. Chem. Comm.* 9, (2006) 313.

- [48] Rosenthal, I: *Photochem. Photobiol.*, 53, (1991), 859.
- [49] Ađar, E.: Őařmaz, S.: Ađar, A.:*Turk J. Chem.*, 23,(1999),131.
- [50] Ően, P.: “Yeni tip Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2005).
- [51] Graham, S. T. W: Craig, B. F.: “Organik Kimya(Türkçe Çevirisi)”,Gürol Okay & Yılmaz Yıldırım, Literatür Yayınları, (2002), 403.
- [52] Henari, F.: Davey, A.: Blau, W.: Haisch, P.:Hanack, M., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, (1999), 331.
- [53] Kobayashi, N., Fukuda, T.:*Functional Dyes*, (2006).



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Betül Nur BALKAŞ

Doğum Yeri: Kadıköy/İSTANBUL

Doğum Tarihi: 25.01.1991

E-Posta : betul_balkas@hotmail.com

EGİTİM DURUMU:

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2008-2012

Hatice Bayraktar Lisesi 2004-2007

POSTERLER:

1) (2,3-Dimetoksi)Fenoksi Grupları İçeren Alfa ve Beta Sübstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Betül Nur BALKAŞ, Zafer ODABAŞ, Selçuk ALTUN (2017). IV. Ulusal Spektroskopi Kongresi. Yalova, Türkiye, (2017).