

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

SCHIFF BAZI SÜBSTİTÜE YENİ
ASİMETRİK
FTALOSİYANİNLER

Mustafa MALKOÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

SCHIFF BAZI SÜBSTİTÜE YENİ ASİMETRİK
FTALOSİYANİNLER

Mustafa MALKOÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr. Fatma YÜKSEL

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.03.2011 tarih ve 2011/23..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22.08.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Muğlafa MALKOÇ tez çalışmasıKİMYA..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Fatma YÜKSEL

ÜYE : Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE : Doç. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/20... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: SCHIFF BAZI SÜBSTİTÜE YENİ ASİMETRİK FTALOSİYANİNLER

YAZAR ADI: MUSTAFA MALKOÇ

Ftalosiyanimler (Pc) 1928'den beri bilinen makrosiklik bileşiklerdir ve sahip oldukları fiziksel ve kimyasal kararlılıkları ve ilginç elektronik yapıları nedeniyle pigment, boya, katalizör olarak çok miktarda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çok değişik ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaları araştırmaktadır. Ftalosiyanimlere farklı özellikler kazandırmak için farklı süstituentler ve merkez metal atomları içeren ftalosiyanimler sentezlenmektedir. Bu sentezlerin asıl amacı üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, bilim dünyasına ve ülke ekonomisine katkı sağlayacak yeni bileşiklerin üretilmesidir.

Bu tez çalışmasında, schiff bazı süstitüe yan grup içeren yeni asimetrik ftalosiyanim bileşikleri ve bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması; elde edilen yeni ftalosiyanim bileşiklerinin spektroskopik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu yapılarda, ftalosiyanimine ait 18 π -elektron delokalizasyonunun, imin (C=N) grubu ile genişletilmesi ve bu sayede özellikle UV/Vis. spektrumlarında ilginç sonuçların bulunması beklenmektedir.

Çalışmada öncelikle başlangıç maddeleri olan 4-nitroftalonitril (**4**) sentezlenmiş ve ticari 4-tertbutilftalonitril ile asimetrik (A_3B) Zn ftalosiyanim (**9**) sentezlenmiştir. Sentezlenen asimetrik Zn ftalosiyanim $Na_2S \cdot 9H_2O$ ile asimetrik amino ftalosiyanimine (**10**) indirgenmiştir. Elde edilen asimetrik amino ftalosiyanim bileşiği 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile tepkimeye sokularak schiff bazı türevi 2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyaniminato)]-6-metoksifenol asimetrik ftalosiyanim (**11**) sentezlenmiştir. Daha sonra **11** bileşiği $ZnCl_2$ ile reaksiyona sokularak bis{2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyaniminato)]-6-metoksifenolat} çinko(II) dimerik ftalosiyanim bileşiği (**12**) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapısı; elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis, NMR ve kütle spektrumlarından elde edilen veriler ile aydınlatılmıştır.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: SCHIFF BASE SUBSTITUTED NEW PHTHALOCYANINES

AUTHOR: MUSTAFA MALKOÇ

Phthalocyanines (Pcs) are macrocyclic compounds known since 1928 and they are used in large amounts in dyes, pigments and catalysts because of their physical and chemical stability and interesting electronic structures. Addition to these, their use are being investigated in various advanced technological areas. Many phthalocyanines are being synthesized that have different substituents and central metal atoms in order to make them have different properties. The ultimate aim of these synthesis is to produce new compounds that have advanced physical and chemical properties which may contribute scientific world and national economy.

In this thesis, it is aimed to synthesize new asymmetric phthalocyanines having schiff base substituted side groups; to synthesize metal complexes of these new asymmetric phthalocyanines; to characterize the structures of these new asymmetric phthalocyanines and to investigate spectroscopic properties of these new asymmetric phthalocyanines. In these structures, it is intended to expand the 18 π -electron delocalization of phthalocyanine with imine (C=N) group and it is expected to find interesting results especially in UV/Vis. spectra.

In the study, firstly, starting compound 4-nitrophthalonitrile (**4**) and commercial 4-tertbutylphthalocyanine was reacted to synthesize (A₃B) Zn phthalocyanine (**9**). The synthesized asymmetric phthalocyanine was reduced to amino phthalocyanine (**10**) with Na₂S.9H₂O. The amino phthalocyanine was reacted with 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde to give schiff base derivative 2-[imino-(tri(t-butyl)phthalocyaninato)]-6-methoxyphenol zinc(II) (**11**). The synthesized schiff base derivative asymmetric phthalocyanine was reacted with ZnCl₂ to give bis{2-[imino-(tri(t-butyl)phthalocyaninato)]-6-methoxyphenolat}zinc(II) phthalocyanine (**12**). The structures of these compounds were characterized with the data obtained from FT-IR, UV-Vis, NMR and mass spectra.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam sayın Doç. Dr. Fatma YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Vefa AHSEN'e, Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Adem KILIÇ'a ve Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümündeki değerli hocalarıma ve çalışmalarım süresince deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Seçil Yavaş MALKOÇ'a, anneme, babama ve kardeşlerime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 108M500 numaralı proje (Çok Fonksiyonlu Ftalosiyanın-Salen Kompleksleri: Sentezi, Yapı Tayini, Optik ve Manyetik Özellikleri) kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Mühendislik Araştırma Grubu (MAG) çalışanlara teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	x
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Ftalosiyanimler	4
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Tanımı	4
2.1.2. Ftalosiyanimlerin Süstitüsüonu	6
2.1.2.1. Periferal Süstitüe Ftalosiyanimler	7
2.1.2.1.1. Periferal Okta-Süstitüe Ftalosiyanimler	7
2.1.2.1.2. Periferal Tetra-Süstitüe Ftalosiyanimler	8
2.1.2.2. Non-Periferal Süstitüe Ftalosiyanimler	9
2.1.2.2.1. Non-Periferal Okta Süstitüe Ftalosiyanimler	9
2.1.2.2.2. Non-Periferal Tetra Süstitüe Ftalosiyanimler	10
2.1.2.3. Simetrik Ftalosiyanimler	10
2.1.2.4. Asimetrik Ftalosiyanimler	11
2.1.2.5. Yarı Simetrik Ftalosiyanimler	13
2.1.3. Ftalosiyanimlerin Özellikleri	14
2.1.3.1. Ftalosiyanimlerin Kimyasal Özellikleri	14
2.1.3.2. Ftalosiyanimlerin Fiziksel Özellikleri	15
2.2. Schiff Bazları	16
2.2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri	16

2.2.2. Schiff Bazları Metal Kompleks Örnekleri	18
2.3. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	20
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	23
4. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR	26
5. DENEYSEL KISIM	28
5.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	28
5.1.1. 1,2-Bis (hekziloksi)-benzen (1) Sentezi	28
5.1.2. 1,2-Bis (hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (2) Sentezi	29
5.1.3. 4,5-bishekziloksi ftalonitril (3) Sentezi	30
5.1.4. 4-nitroftalimid (4) Sentezi	31
5.1.5. 4-nitroftalamid (5) Sentezi	32
5.1.6. 4-nitroftalonitril (6) Sentezi	33
5.2. Asimetrik Ftalosiyeninlerin Sentezi	34
5.2.1. 9,10,16,17,23,24-hekzahekziloksi-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (7)	34
5.2.2. 9(10),16(17),23(24)-tristertbutil-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (9)	35
5.2.3. 9(10),16(17),23(24)-tristertbutil-2-amino ftalosiyanimato çinko(II) Sentezi (10)	36
5.2.4. 2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenol çinko(II) Sentezi (11)	37
5.2.5. Bis{2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenolat} çinko(II) Sentezi (12)	38
6. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN YAPILARININ AYDINLATILMASI	39
6.1. 1,2-Bis (hekziloksi)-benzen (1) Bileşiği	39
6.2. 1,2-Bis (hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (2) Bileşiği	40
6.3. 4,5-bishekziloksi ftalonitril (3) Bileşiği	41
6.4. 9,10,16,17,23,24-hekzahekziloksi-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) (7) Bileşiği	42
6.5. 9(10),16(17),23(24)-tristertbutil-2-nitro	45

ftalosiyaninato çinko(II) (9) Bileşigi	
6.6. 9(10),16(17),23(24)-tristertbutil-2-amino	50
ftalosiyaninato çinko(II) (10) Bileşigi	
6.7. 2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyaninato)]-6-metoksifenol çinko(II)	56
(11) Bileşigi	
6.8. Bis{2-[imino-(tri(t-butil)ftalosiyaninato)]-6-metoksifenolat }	61
çinko(II) (12) Bileşigi	
7. TARTIŞMA	65
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyenin	DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene(1,5,5)
PcH₂	Metalsiz Ftalosiyenin	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PcM	Metalli Ftalosiyenin	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Nc	Naftaloftalosiyenin	UV/Vis.	Ultraviyole/Visible
Anc	Antrasenftalosiyenin	FT-IR	Fourier Transform Infrared
Phc	Fenantroftalosiyeninler	EI	Electron Impact
SubPc	Subftalosiyenin	ES	Electron Spray
SuperPc	Superftalosiyenin	NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
Pn	Ftalonitril	HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
Di	Diiminoizoindolin	TLC	Thin Layer Chromatography
Pan	Ftalik anhidrid	ES	Electron Spray
Pa	Ftalik asit	DMF	Dimetilformamit
Pi	Ftalimid	DMSO	Dimetilsülfoksit
Br	1,2-Dibromobenzen	Tosil-(Ts)	p-Toluensülfonil-
Cb	2-Siyanobenzamid	TFA	Trifloroasetik asit
Δ	Isı	PDT	Fotodinamik Terapi
DMAE	Dimetilaminoetanol	THF	Tetrahidrofuran
DBN	1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene		

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
1.1	Elektron alıcı ftalosiyanın ve subftalosiyanın örnekleri	2
1.2	Elektron verici ftalosiyanın ve subftalosiyanın örnekleri	2
2.1	Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın (M: Metal)	4
2.2	Sub Ftalosiyanın	5
2.3	Süper Ftalosiyanın	5
2.4	Ftalosiyanınların numaralandırılması	6
2.5	Periferel süstitüe ftalosiyanınların genel gösterimi	7
2.6	Non-periferel süstitüe ftalosiyanınların genel gösterimi	7
2.7	Okta süstitüe ftalosiyanınların genel gösterimi	8
2.8	1,4-Tetra Süstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri	9
2.9	2,3-Tetra Süstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri	9
2.10	Non-Periferel Tetra süstitüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri	10
2.11	Simetrik ftalosiyanınların genel gösterimi	10
2.12	Asimetrik ftalosiyanınların genel gösterimi	11
2.13	İki farklı ftalonitrille elde edilebilen altı farklı ftalosiyanının genel gösterimi	12
2.14	Yarı simetrik ftalosiyanınların genel gösterimi	13
2.15	İmin Bağı Oluşmu	16
2.16	N,N'-etilenbis(salisilideniminato)	18
2.17	[Co(Salen)] ₂	18
2.18	Geçiş metalleri ile izomer yapısında binükleer kompleksler oluşumu	19

2.19	Asimetrik tri-tert-butil-nitroftalosiyanin sentezi	20
2.20	Asimetrik tri-tert-butil-aminoftalosiyanin sentezi	20
2.21	Çift metalli kompleks sentezi	21
2.22	Çift metalli kompleksin X-ray gösterimi	22
3.1	Tez çalışması boyunca sentezlenen başlangıç maddeleri ve kodları	24
3.2	Tez çalışması boyunca sentezlenen ftalosiyanin bileşikleri ve kodları	25
5.1	1,2-bis(hekziloksi)-benzen (1) sentezi	28
5.2	1,2-bis(hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (2) sentezi	29
5.3	4,5-biskekziloksiftalonitril (3) sentezi	30
5.4	4-Nitro Ftalimid (4) sentezi	31
5.5	4-Nitro Ftalamid (5) sentezi	32
5.6	4-Nitro Ftalonitril (6) sentezi	33
5.7	9,10,16,17,23,24,-hekzahekziloksi-2-nitro ftalosiyaninato çinko(II) (7) sentezi	34
5.8	9(10),16(17),23(24),-tristertbutil-2-nitro ftalosiyaninato çinko(II) (9) sentezi	35
5.9	9(10),16(17),23(24),-tristertbutil-2-amino ftalosiyaninato çinko(II) (10) sentezi	36
5.10	Schiff bazı türevi asimetrik ftalosiyanin (11) sentezi	37
5.11	Dimerik ftalosiyanin (12) sentezi	38

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
4.1 Sentez, Ayırma ve Safılaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
4.2 Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	27
6.1 9 Numaralı Bileşimin Absorpsiyon Spektrumunda Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ)	49
6.2 10 Numaralı Bileşimin Absorpsiyon Spektrumunda Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ)	55
6.3 11 Numaralı Bileşimin Absorpsiyon Spektrumunda Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ)	60
6.4 12 Numaralı Bileşimin Absorpsiyon Spektrumunda Gözlenen Dalga Boyları (λ_{\max}) ve Ekstinksiyon katsayıları (ϵ)	64

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum	Sayfa
6.1 1 bileşiğinin IR spektrumu	39
6.2 2 Bileşiğinin IR spektrumu	40
6.3 3 Bileşiğinin IR spektrumu	41
6.4 7 Bileşiğinin IR spektrumu	42
6.5 7 Bileşiğinin alınan ilk kütle spektrumu	43
6.6 7 Bileşiğinin alınan ikinci kütle spektrumu	44
6.7 9 Bileşiğinin IR spektrumu	45
6.8 9 Bileşiğinin Kütle spektrumu	46
6.9 9 Bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	47
6.10 9 Bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	48
6.11 9 Bileşiğinin UV-Visible spektrumu	49
6.12 10 Bileşiğinin IR spektrumu	50
6.13 10 Bileşiğinin Kütle spektrumu	49
6.14 10 Bileşiğinin d-THF içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	50
6.15 10 Bileşiğinin d-THF içinde alınan D_2O değişimi yapılan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	53
6.16 10 Bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	54
6.17 10 Bileşiğinin UV-Visible spektrumu	55
6.18 11 Bileşiğinin IR spektrumu	56
6.19 11 Bileşiğinin Kütle spektrumu	57
6.20 11 Bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	58

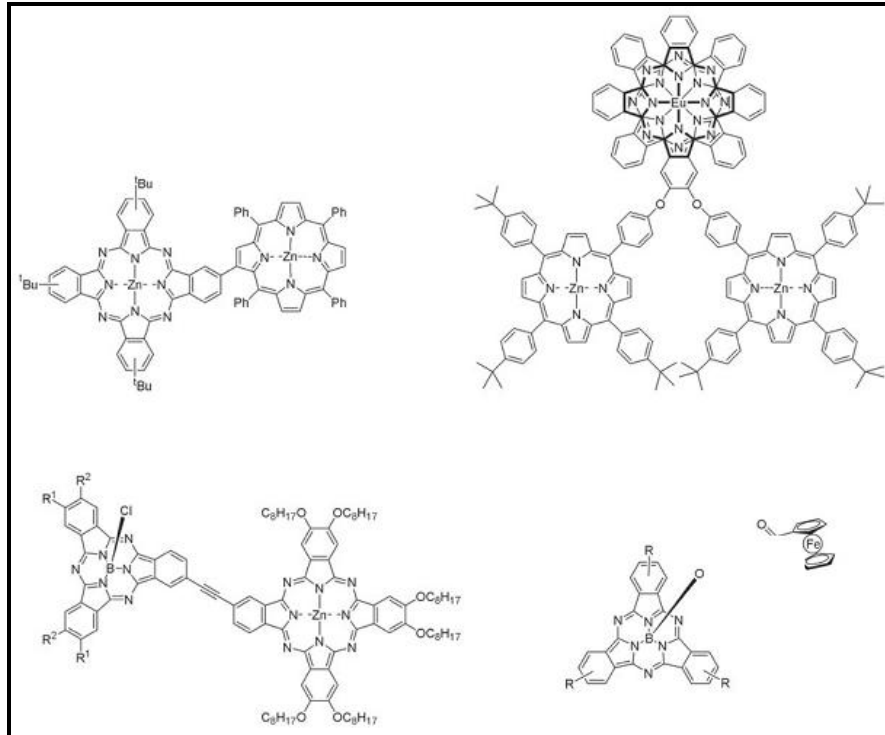
6.21	11 Bileşğinin CDCl ₃ içinde alınan D ₂ O değişimi yapılan ¹ H-NMR spektrumu	59
6.22	11 Bileşğinin UV-Visible spektrumu	60
6.23	12 Bileşğinin IR spektrumu	61
6.24	12 Bileşğinin Kütle spektrumu	62
6.25	12 Bileşğinin d-THF içinde alınan ¹ H-NMR spektrumu	63
6.26	12 Bileşğinin UV-Vis. spektrumu	64

1. GİRİŞ

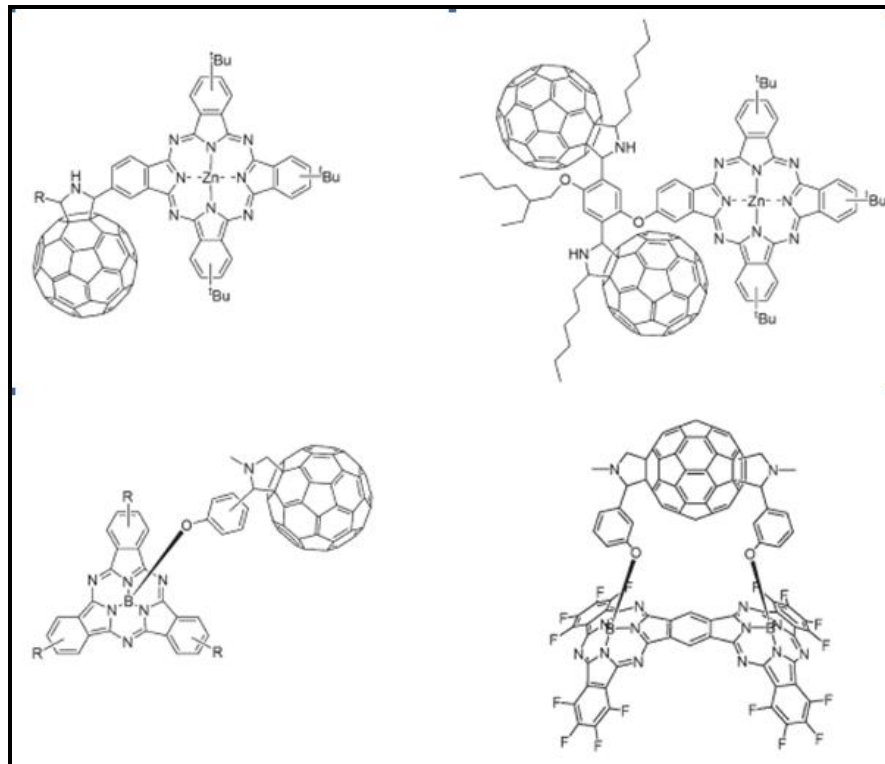
Ftalosiyanimler (Pc) 18 π -elektron sistemli aromatik makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler. Ftalosiyanimlerin orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki “naphtha” ve koyu mavi anlamındaki “cyanine” kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir.

Ftalosiyanimler, yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyanimlerin elektriksel iletkenlik, katalitik aktivite, elektrokromik özellik gibi değişik özelliklerin tespit edilmesi ftalosiyanimlere yeni uygulama alanları açmıştır. Malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyanimler [1;2] örneğin, ftalosiyanimlerin sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, non-lineer optik malzeme olarak [3;4], sıvı kristal olarak [5;6], moleküler yarı iletken olarak [7], elektrofotografide [8], optik veri depolamada [9], yakıt hücrelerinde [10], fotoelektrokimyasal hücrelerde [11], fotovoltajik hücrelerde [12;13], gaz sensör cihazlarında algılayıcı olarak [14], elektrokromik madde olarak [15] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak [16] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

Ftalosiyanimlerin üstün fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri onların çok-bileşenli enerji ve yük transfer sistemlerinde elektron alıcı (Şekil 1.1) ve elektron verici (Şekil 1.2) olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Üstün ışık depolama ve redoks özellikleri ftalosiyanimlerin fotoaktif moleküller içinde elektron sağlayıcı birimler olarak kullanılmasına yol açmıştır [17].



Şekil 1.1 Elektron alıcı ftalosiyanın ve subftalosiyanın örnekleri.



Şekil 1.2 Elektron verici ftalosiyanın ve subftalosiyanın örnekleri.

Fotofiziksel özelliklerini geliştirmek için ftalosiyanimlere ve ftalosiyanim türevlerine yukarıda görölen elektron verici gruplardan başka gruplar da bağlanmıştır.

Enerji ve elektron transferi yapabildikleri için ftalosiyanimlerin ileri teknoloji ürünleri olarak kullanılma potansiyeli yüksektir. Bu konu ile ilgili birçok alanda araştırmalar yapılmaktadır. Bu alanlar PDT, güneş pili, fotovoltajik hücreler, ışık emici cihazlar, optik bilgi depolayıcı cihazlar ve nonlineer optik malzemelerdir.

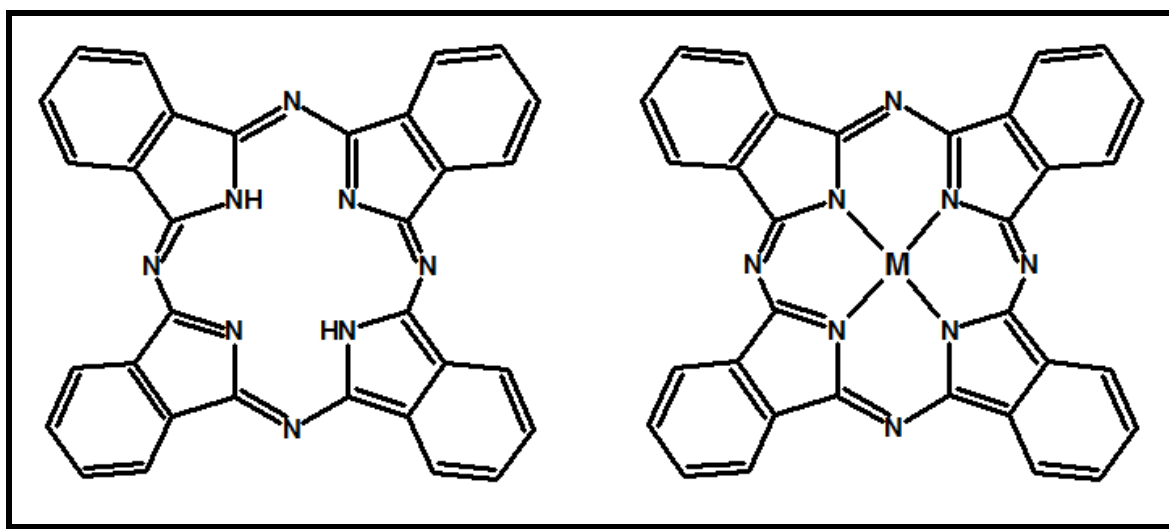
Günümüzün teknolojik ürünleri geçmişle karşılaştırıldığında hacimce daha küçük, daha dayanıklı ve daha güvenli olabilmektedir. Teknolojik ürünler sınıfına giren metallsiz ve metalli ftalosiyanimlere ilgi daha da artmakta ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyanimler

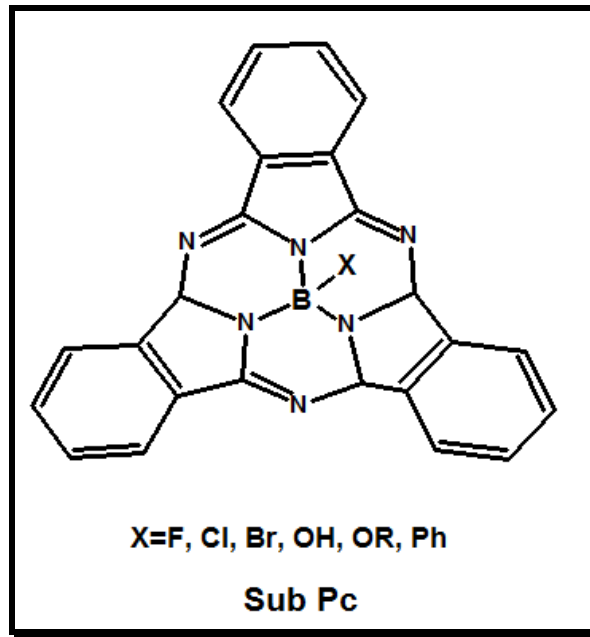
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Tanımı

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyanimler (Pc), 18 π -elektron sistemli aromatik makro halkalardır ve dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler (Şekil 2.1).

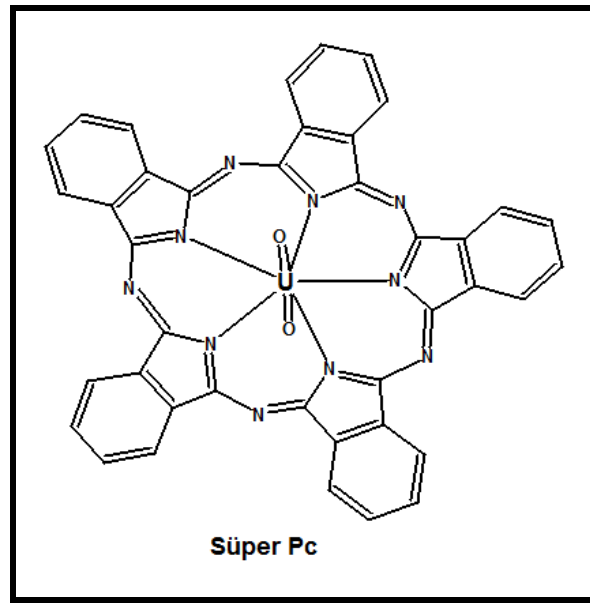


Şekil 2.1 Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanim (M: Metal).

Ftalosiyanimin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine olabilir. Genel olarak karşılaşılan kare düzlem komplekslerinde ftalosiyanim halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanimlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Lantanit ve aktinitlerle beraber iki ftalosiyanimin ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur [18;19;20]. Diğer sıra dışı ftalosiyanim halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyanimler (SubPc) (Şekil 2.2) [21;22] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyanimdir (SuperPc) (Şekil 2.3) [23;24].



Şekil 2.2 Sub-Ftalosiyenin.

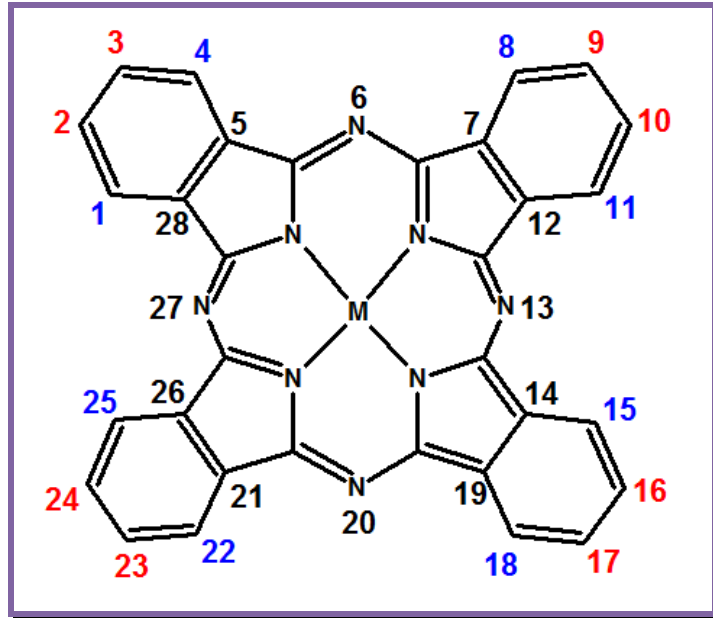


Şekil 2.3 Süper Ftalosiyenin.

Benzen çekirdeğinin yerine genişletilmiş π -sistemleri içeren bazı naftalen-Pc, antrasen (2,3-Anc) ve fenantren (9,10-Phc) Pc türevleri de ftalosiyenin ailesinin önemli üyelerindedir. Naftalen sistemi için iki tip makro halka, 1,2-naftolasiyanin (1,2-Nc) ve 2,3-naftalosiyenin (2,3-Nc) bilinmektedir.

2.1.2. Ftalosiyeninlerin Süstitüsüonu

Makrosiklik bir bileşik olan ftalosiyenin halkasında süstitüsüyon yapılabilecek 16 pozisyon vardır. Bunların 8'i periferel diğer 8'i de non-periferel olarak adlandırılır. Aşağıdaki şekilde kırmızı renk ile gösterilen bağlantı noktaları periferel; mavi renk ile gösterilenler de non-periferel bağlantı noktalarını göstermektedir (Şekil 2.4). Sentezlenen ftalosiyenin bileşğinin periferel pozisyonlarının (2,3,9,10,16,17,23,24 pozisyonları) veya non-periferel pozisyonlarının (1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonları) tamamı süstitüentlerle dolu olursa okta süstitüe ftalosiyenin; periferel pozisyonlarının yarısı [2(3),9(10),16(17),23(24) pozisyonları] veya non-periferel pozisyonlarının yarısı [1(4),8(11),15(18),22(25) pozisyonları] dolu olursa tetra süstitüe ftalosiyenin olarak adlandırılır.

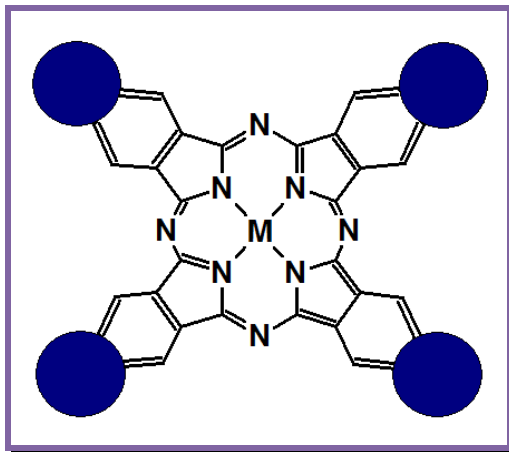


Şekil 2.4 Ftalosiyeninlerin numaralandırılması.

Bu süstitüentler makrosiklik yğınlar arasındaki uzaklığı arttırır ve onların çözünmelerini sağlar. Genelde tetra ve okta süstitüe ftalosiyeninler karşılaştırıldığında tetra süstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu davranışın başlıca nedeni tetra-süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta süstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferel süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının ayrılması mümkündür [25].

2.1.2.1. Periferel Süstitüe Ftalosiyeninler

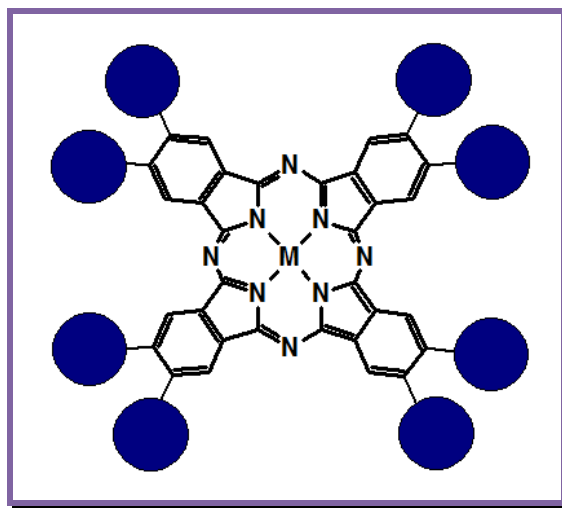
Süstitüentler ftalosiyenin halkasının 2,3,9,10,16,17,23,24 pozisyonlarına bağılysa okta-periferel olarak adlandırılırlar. Eğer süstitüentler ftalosiyenin halkasının 2(3),9(10),16(17),23(24) pozisyonlarına bağılysa tetra-periferel olarak adlandırılır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Periferel süstitüe ftalosiyeninlerin genel gösterimi.

2.1.2.1.1. Periferel Okta-Süstitüe Ftalosiyeninler

Periferel okta süstitüe ftalosiyeninler tek izomerlidir ve 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir (Şekil 2.6).

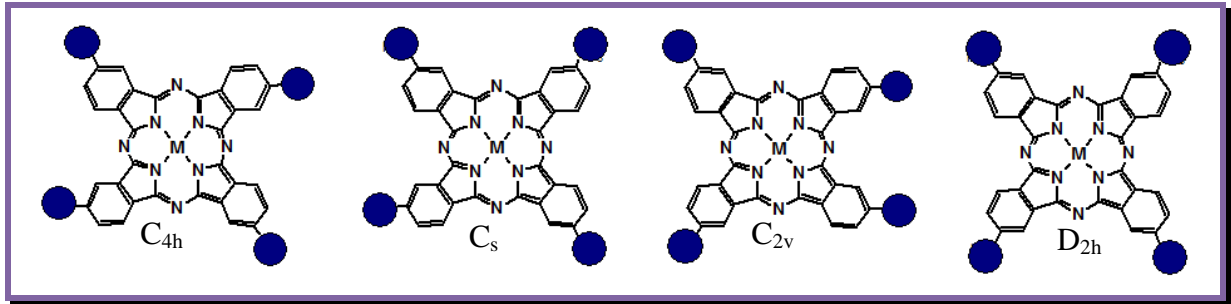


Şekil 2.6 Periferel Okta-Süstitüe ftalosiyeninlerin genel gösterimi

2.1.2.1.2. Periferal Tetra-Sübstitüe Ftalosiyeninler

Periferal tetra-sübstitüe ftalosiyeninler 4-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirler.

Periferal tetra sübstitüe ftalosiyeninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.7). Bu izomerlerin ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi) kullanılır. İzomerlerin oranları sübstitüe gruplara bağlı olarak değişir.

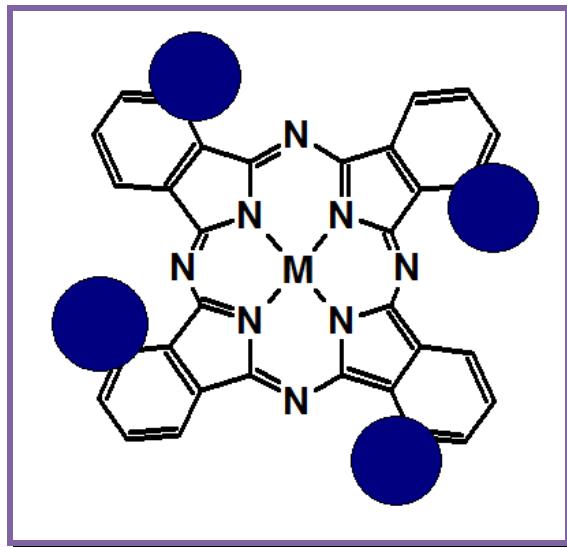


Şekil 2.7 Periferal-Tetra sübstitüe ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri.

Tetra sübstitüe ftalosiyeninler makrosiklik halkadaki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır. Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [26] diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [27].

2.1.2.2. Non-Periferal Sübstitüe Ftalosiyanimler

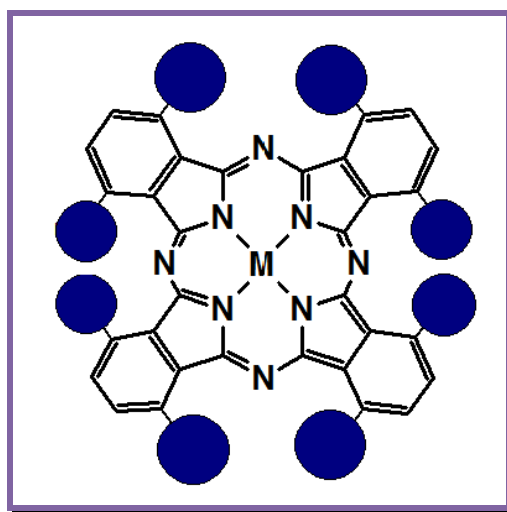
Sübstitüentler ftalosiyanim halkasının 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına bağlıysa okta-nonperiferal olarak adlandırılırlar. Eğer sübstitüentler ftalosiyanim halkasının 1(4),8(11),15(18),22(25) pozisyonlarına bağlıysa tetra-nonperiferal olarak adlandırılır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Non-periferal sübstitüe ftalosiyanimlerin genel gösterimi.

2.1.2.2.1. Non-Periferal Okta Sübstitüe Ftalosiyanimler

Non-Periferal okta-sübstitüe ftalosiyanimler tek izomerlidir ve 3,6-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir (Şekil 2.9).

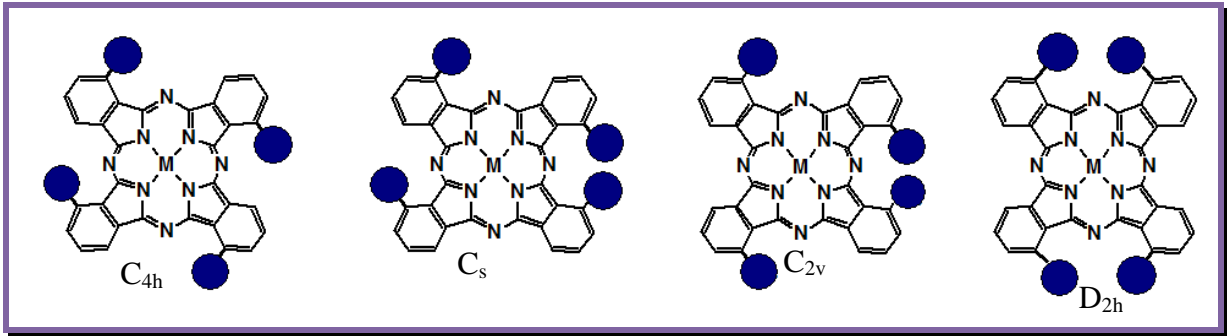


Şekil 2.9 Non-Periferal Okta-Sübstitüe ftalosiyanimlerin genel gösterimi

2.1.2.2.2. Non-Periferal Tetra Ftalosiyanimler

Non-Periferal tetra-sübstitüe ftalosiyanimler 3-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirler.

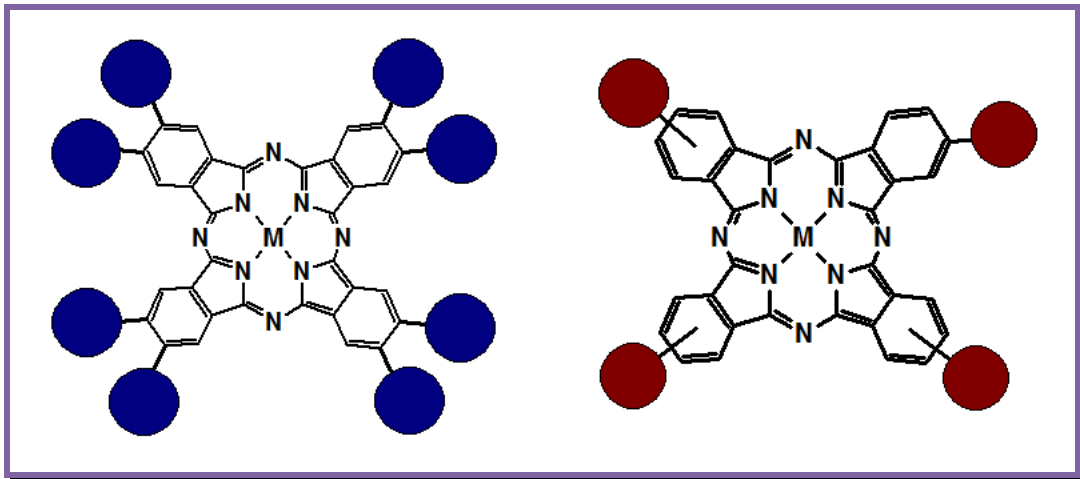
Non-Periferal tetra sübstitüe ftalosiyanimler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.10). Bu izomerlerin ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi) kullanılır. İzomerlerin oranları sübstitüe gruplara bağlı olarak değişir.



Şekil 2.10 Non-Periferal Tetra sübstitüe ftalosiyanimlerin yapısal izomerleri.

2.1.2.3. Simetrik Ftalosiyanimler

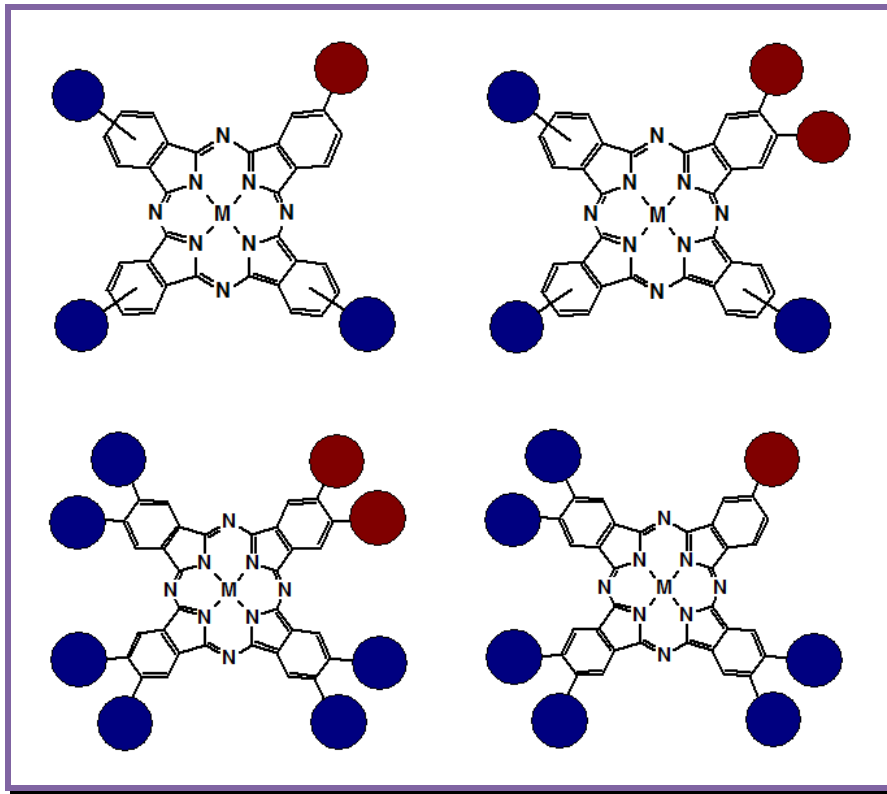
Ftalosiyanim halkasındaki sübstitüentlerin aynı olduğu durumlarda yapı simetrik olarak adlandırılır (Şekil 2.11). Tetra sübstitüe ftalosiyanimler izomer karışımı olduğu için her bir izomer yapının tamamıyla simetrik olduğu söylenemez. Ancak bu durum okta sübstitüe ftalosiyanimler için geçerli değildir; yapı tamamen simetriktir.



Şekil 2.11 Simetrik ftalosiyanimlerin genel gösterimi

2.1.2.4. Asimetrik Ftalosiyeninler

Ftalosiyenin halkasındaki süstitüentlerin farklılık gösterdiği durumlarda yapı asimetrik olarak adlandırılır (Şekil 2.12). Aşağıda sadece periferal pozisyon için asimetrik ftalosiyeninler çizilmiştir. Asimetrik ftalosiyeninler periferal olduğu gibi non-periferal de olabilirler. Bunun yanında başlangıç ftalonitrillerinden birisi periferal diğeri non-periferal pozisyonda süstitüent içeriyorsa sentezlenen asimetrik ftalosiyenin izomer sayısı artacaktır.

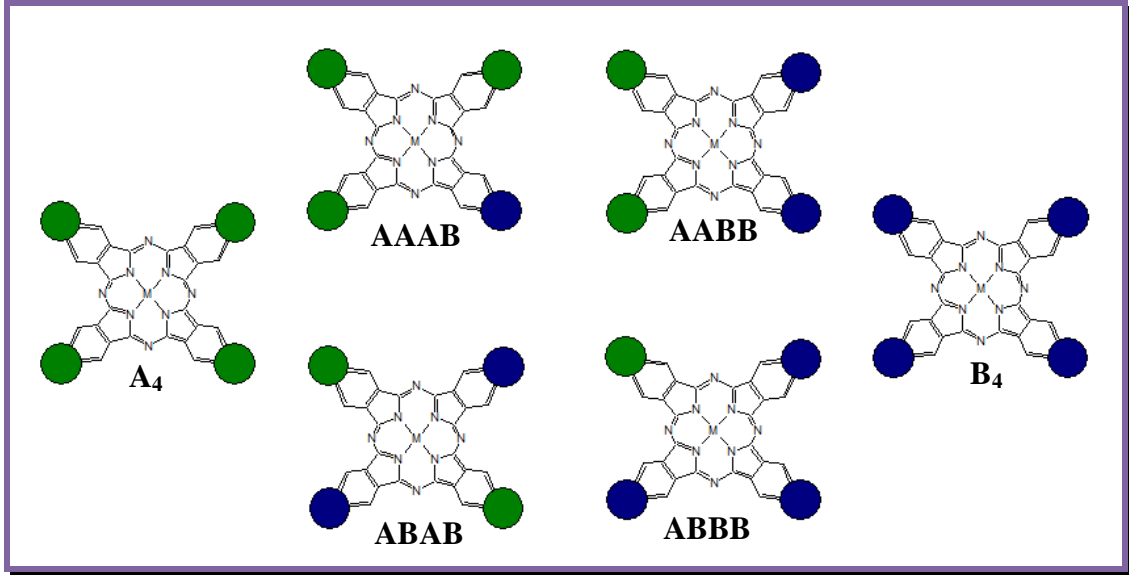


Şekil 2.12 Asimetrik periferal ftalosiyeninlerin genel gösterimi.

Düzensiz olarak süstitüe olmuş ftalosiyeninlerin, oligomer ve polimer sentezlerinde ve Langmuir-Blodgett (LB) film eldesinde uygulamaları vardır. Asimetrik veya düşük simetrik ftalosiyeninler, periferal pozisyonlardaki süstitüe grupların farklı olmalarından dolayı bu şekilde adlandırılmaktadırlar. Asimetrik ftalosiyeninler dört benzo biriminin birisinde farklı süstitüent içerirler ve sub-BPc'nin halka genişlemesi reaksiyonu ile hazırlanabilir [28].

Asimetrik ftalosiyenin sentezinde kullanılan en yaygın yol ftalonitril veya diiminoizindolin karışımının siklotetramerizasyonudur [29]. Teorik olarak iki farklı

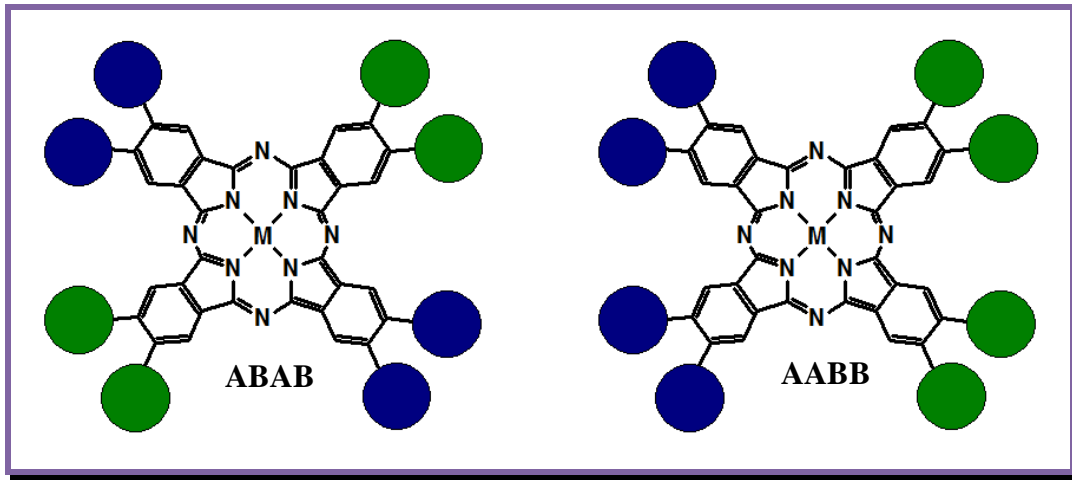
ftalonitrilden altı farklı ftalosiyanın oluşur [30] (Şekil 2.13). İstenen ftalosiyanın bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır. Başlangıç maddelerinin oranları kontrol edilerek istenen asimetrik ftalosiyanın verimi arttırılabilir. İki farklı tip sübstitüent içeren ftalosiyanın izomerleri farklı kromatografik özelliklerinden yararlanılarak birbirinden ayrılırlar.



Şekil 2.13 İki farklı ftalonitrille elde edilebilen altı farklı ftalosiyanın genel gösterimi.

2.1.2.5. Yarı Simetrik Ftalosiyanimler

Ftalosiyanim halkasındaki pozisyonların farklı süstitüentler tarafından eşit bir şekilde paylaşıldığı yapılardır (Şekil 2.14). Aşağıda sadece periferel pozisyon için çizim yapılmıştır. Bunun yanında non-periferel pozisyonlarda süstitüent içeren yarı simetrik ftalosiyanimler de vardır.



Şekil 2.14 Yarı simetrik ftalosiyanimlerin genel gösterimi.

2.1.3. Ftalosiyeninlerin Özellikleri

2.1.3.1. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıdadır. Metal içeren ftalosiyeninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenden dolayı metalsiz ftalosiyeninlerin elde edilmesinde ürün verimi metal içeren ftalosiyenlere kıyasla daha düşüktür. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyenin oluşumunu sağlar. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve süstitüentlerine bağlıdır [31].

Metalli ftalosiyeninlerin genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu metalden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir.

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200 °C'nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın sağlam olmasıdır. Ftalosiyeninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyeninden ayrılabilir.

Ftalosiyeninler porfirinlerle karşılaştırıldığında daha kolay yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi ftalosiyenin halkasında da şartlara bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir.

2.1.3.2. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyeninlerin iki önemli özelliğidir. Ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyenin rengi süstitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

Ftalosiyeninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [32]. En önemli kristal yapıları α -formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β -formudur. β -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşmaktadır. 200 °C' nin üzerinde ısıtma ile α -formu, daha kararlı olan β -formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metaloftalosiyeninlerde görülen diğer bir kristal yapısı da x-formudur. α -formunun öğütülmesiyle elde edilen PcH₂'nin x-formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını çoğaltmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur [33].

Pc bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 A° dur. Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 A°'dur. Metalli ftalosiyenin molekülün simetrisi D_{4h}, metalsiz ftalosiyenin molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır. Metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyel olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur [34].

2.2. Schiff Bazları

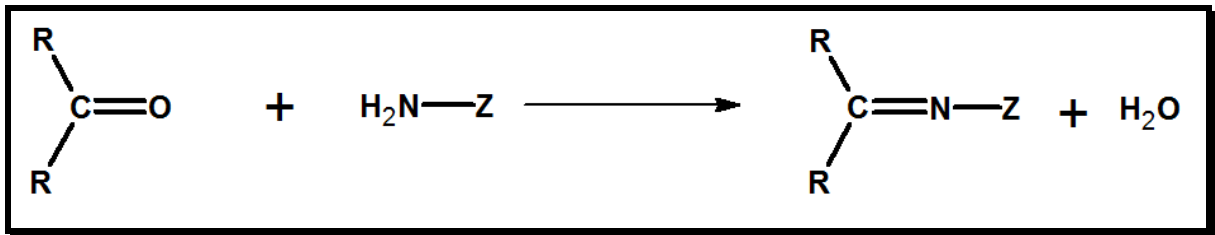
Hugo Schiff tarafından 1864'te bir primer amin ve aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı bir şekilde incelenmiştir [35]. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması lazımdır. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [36]. Schiff bazları $RCH=NR^1$ genel formülüyle de gösterilebilir.

Aldehitlerin primer aminlerle tepkimeye girmesiyle meydana gelen N-süstitüe iminler kararsızdır. Fakat azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlerde çift bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğu için bu bileşikler rezonanstan dolayı kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha kararlıdır [37].

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Yakın zamanda yapılan araştırmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indigenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği tespit edilmiştir [38].

2.2.1. Schiff Bazlarının Özellikleri

Schiff bazları, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondenzasyon ürünleridir. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondenzasyon sonucu meydana gelen karbon-azot çifte bağına (C=N) azometin veya imin bağı adı verilir (Şekil 2.15) [35].



Şekil 2.15 İmin Bağı Oluşumu.

(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

Schiff bazlar ilk defa 1860'da Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından elde edilmiştir [35]. Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır [39]. Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikleri birçok araştırmaya konu olmuştur.

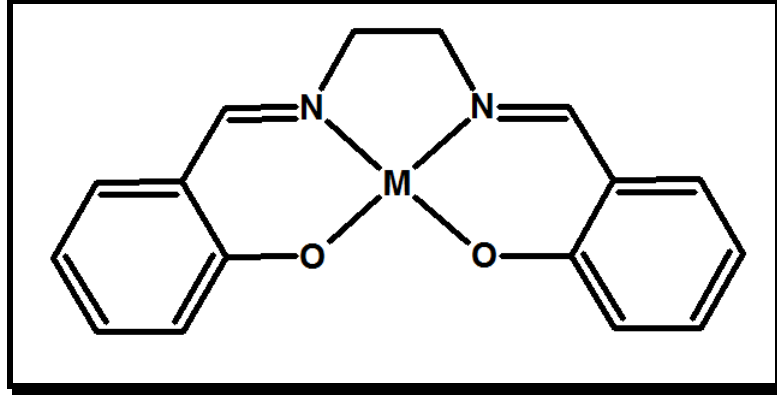
Aldehit ve aminlerin çeşitliliğinin fazla olması çok sayıda Schiff bazının elde edilebileceğini göstermektedir. Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli süstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda birçok çalışma yapılmıştır [40;41]. Ligandların özelliklerinin değişmesi süstitüentlerin Schiff bazındaki azotun bazlığını değiştirmesinin bir sonucudur. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da içerdikleri süstitüentlerden etkilenir. Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır [42].

Schiff bazlarının farklı kullanım alanlarına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Schiff bazları ile sentetik polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değiştiği görülmüştür [43]. Çeşitli azometin metal kompleksleri pigment olarak kullanılmaktadır [44]. Selüloz triasetat filmlerinin ışığa karşı dayanıklılığını poliazometinlerin artırdığı gözlenmiştir [45]. Sülfonamidli bazı Schiff bazlarının antibakteriyal aktivitelerinin incelenmiştir [46]. Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazol'un verdiği Schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmıştır [47].

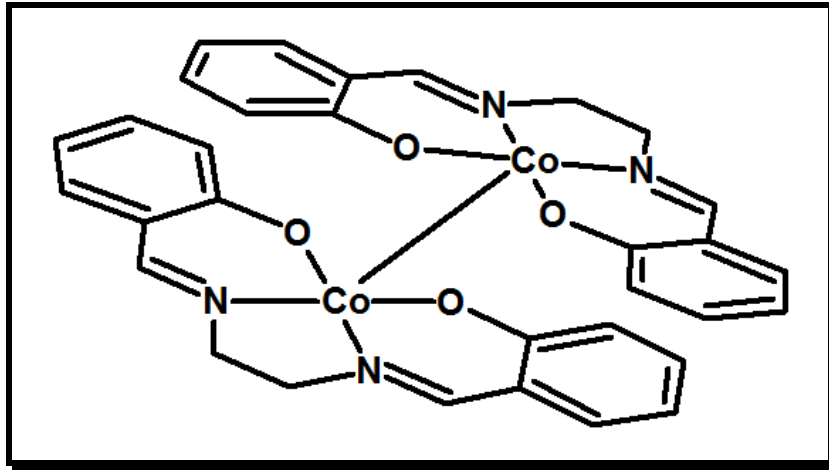
Bimetalik kompleksler biyolojik sistemlerde önemli bir katalitik rol oynamakta ve enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde iki metal merkezi arasında ilişkiyi oksijen atomunun köprü oluşturması sağlamıştır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri, kompleksler de avantajlıdır ve bu köprüler büyük, çok dişli ligandlarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir. Schiff Baz ligandlarının bir tür fenol-köprülü sınıfında olduğunu ve çok dişli ligandların, makrosiklik olmayan formları da her bir metal için, üç şelatlaşmış koordinasyon pozisyonunu vermekte olduğunu açıklanmıştır [48].

2.2.2. Schiff Bazları Metal Kompleks Örnekleri

Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19.yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir (Şekil 2.16).



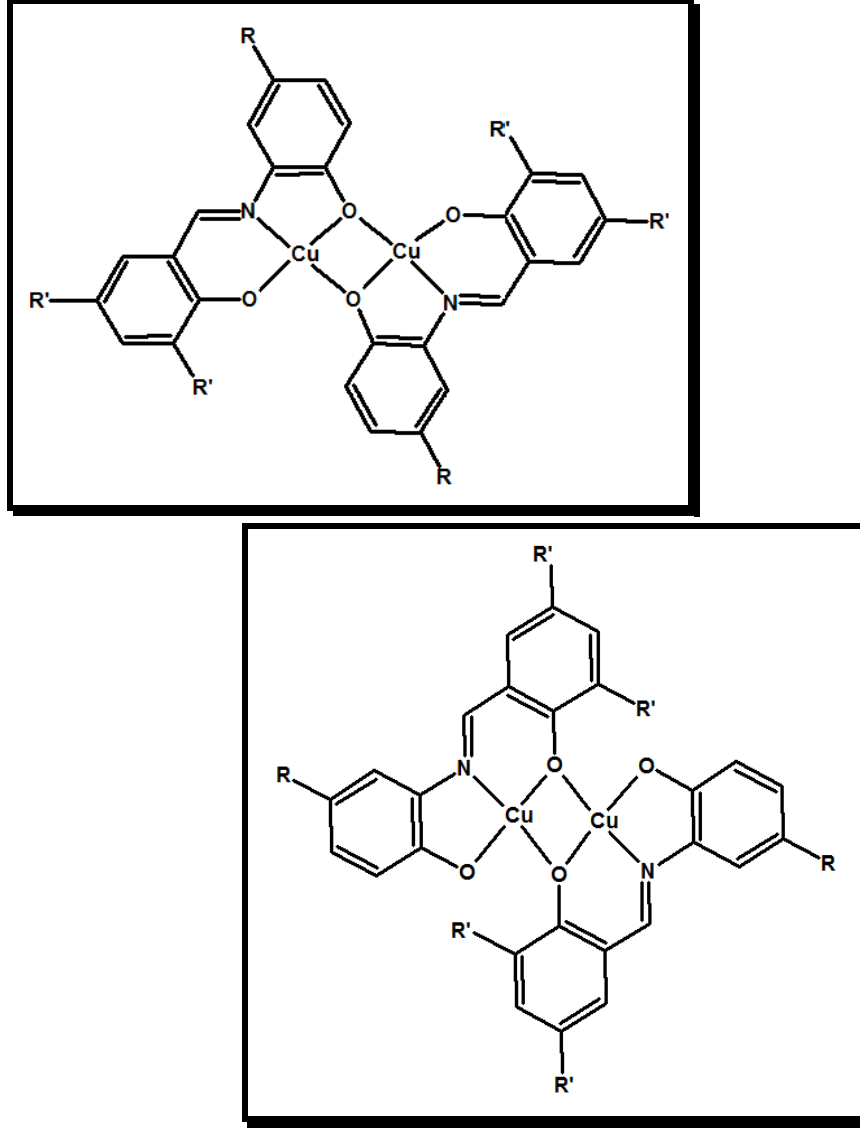
Şekil 2.16 N,N'-etilenbis(salisilideniminato).



Şekil 2.17 [Co(Salen)]₂.

[Co(Salen)]₂ monomerik yapıdan çok dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Şekil 2.17) [49].

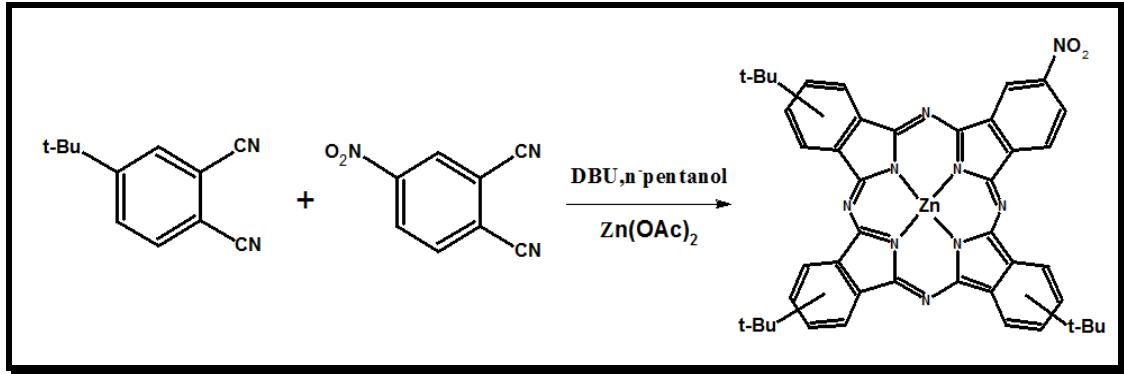
Geçiş metalleriyle sentezlenen binükleer komplekslerin izomerleri bulunmaktadır. Aşağıda iki Cu atomu içeren izomer yapıda binükleer bir kompleks görülmektedir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 Geçiş metalleri ile izomer yapısında binükleer kompleksler oluşumu.

2.3. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

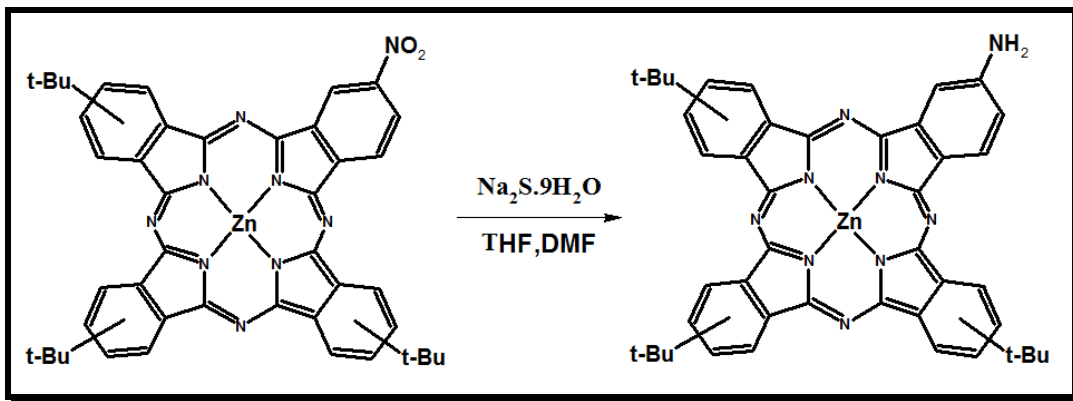
Tez çalışma konusu ile literatürde bulunan benzer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 2.19 Asimetrik tri(*t*-butil)-nitroftalosiyenin sentezi.

Svetlana V. Kudrevich [50] ve çalışma arkadaşları tarafından 4-nitroftalonitril ve 4-tert-butilftalonitrilin 1:3 oranında karıştırılarak -çinko asetat varlığında- DBU ve n-pentanol içinde kondenzasyon reaksiyonuyla monodan tetraya değişen nitroftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.19).

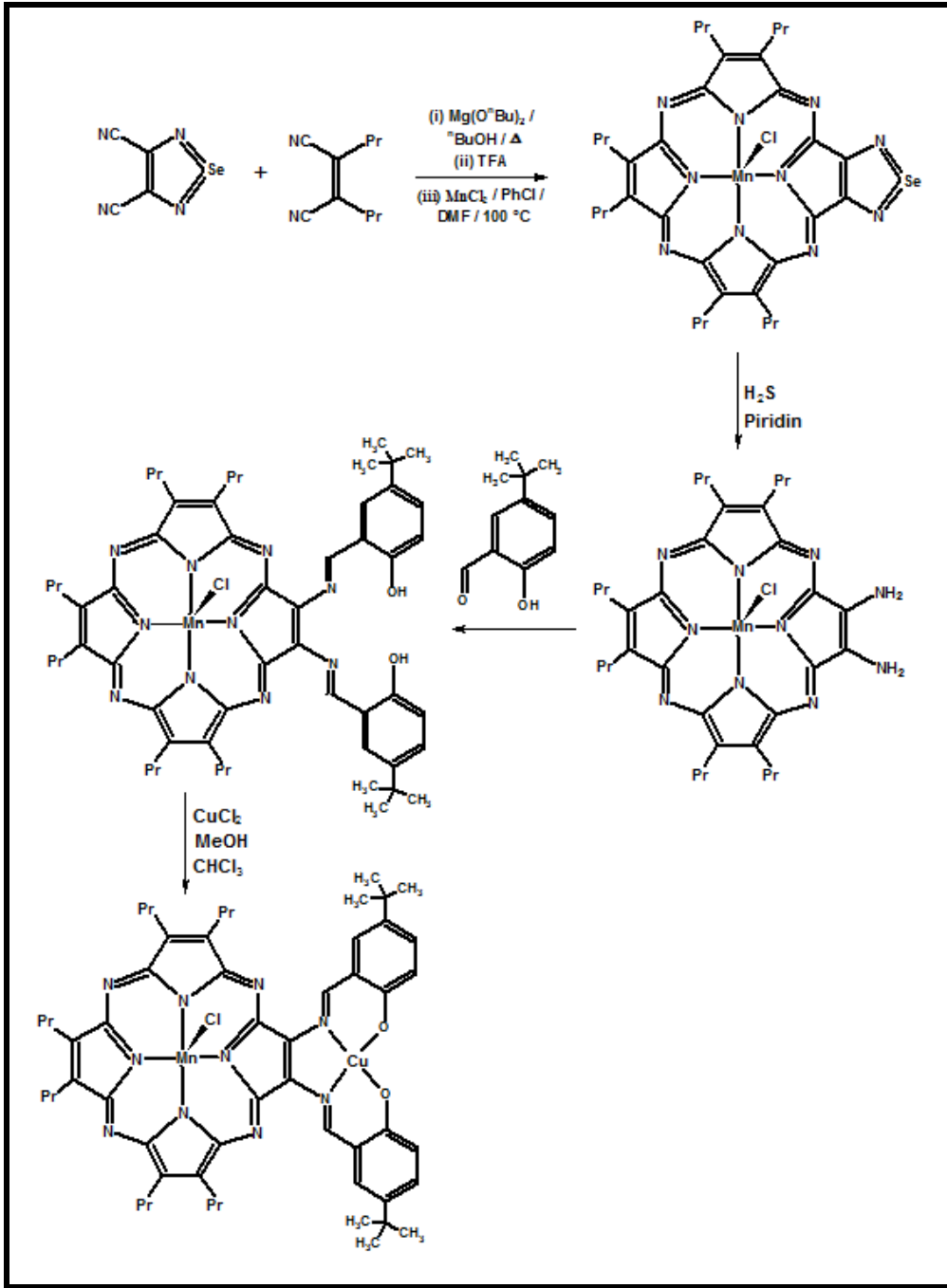
Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan reaksiyon karışımı iyice kurutulup DMF (dimetilformamit) içinde çözüldükten sonra $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ile muamele edilmiş ve monodan tetraya kadar değişen amino ftalosiyeninler sentezlenmiştir. Asimetrik nitro ftalosiyenin aksine daha polar olan asimetrik amino ftalosiyenin türevleri silika jel ile doldurulmuş kolon ile daha kolay ayrılmış ve saf monoaminoftalosiyenin bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Asimetrik tri-tert-butil-aminoftalosiyenin sentezi.

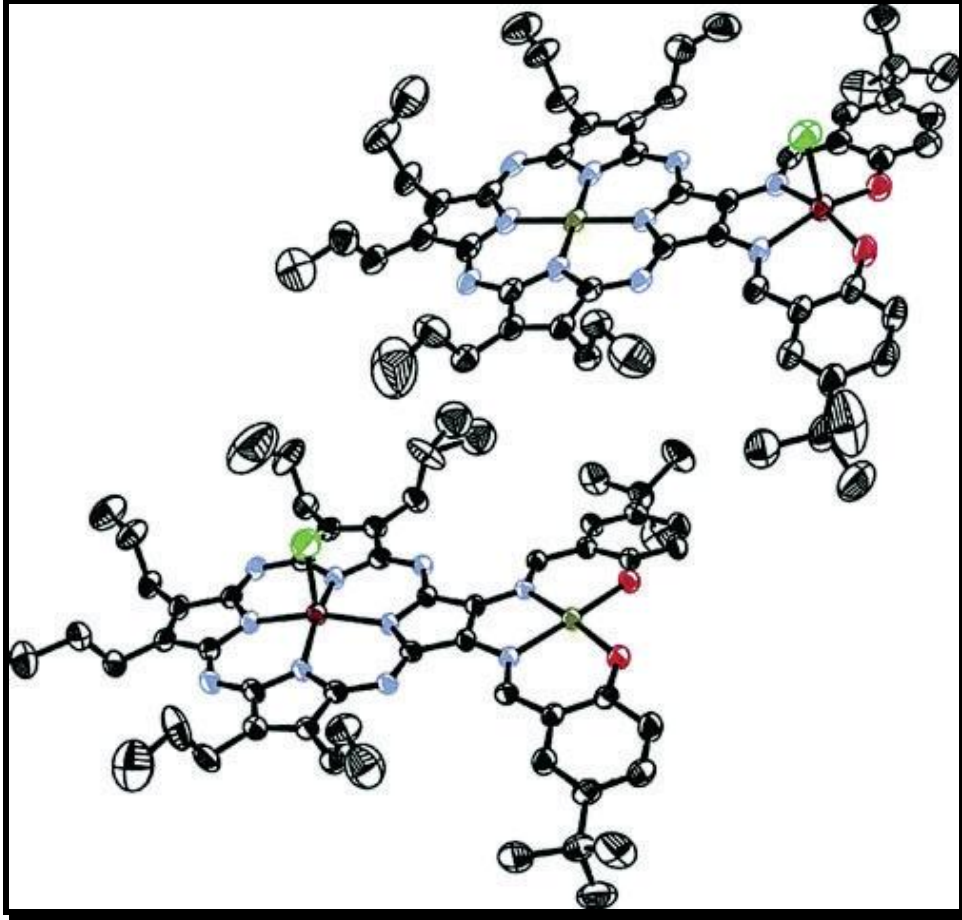
Sentezlenen ftalosiyanın bileşiği elemental analiz, UV-Vis, ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu ürünün kloroform çözücüsünde alınan UV-Vis spektrumundan maksimum absorpsiyonunun 686 nm olduğu gözlenmiştir.

Diğer bir çalışmada Matthew J. Fuchter ve çalışma arkadaşları tarafından çift metalli kompleks sentezlenmiştir (Şekil 2.21) [51].



Şekil 2.21Çift metalli kompleks sentezi

Bileşğin yapısı x-ışını kırınımı ile de aydınlatılmıştır (Şekil 2.22) [51].



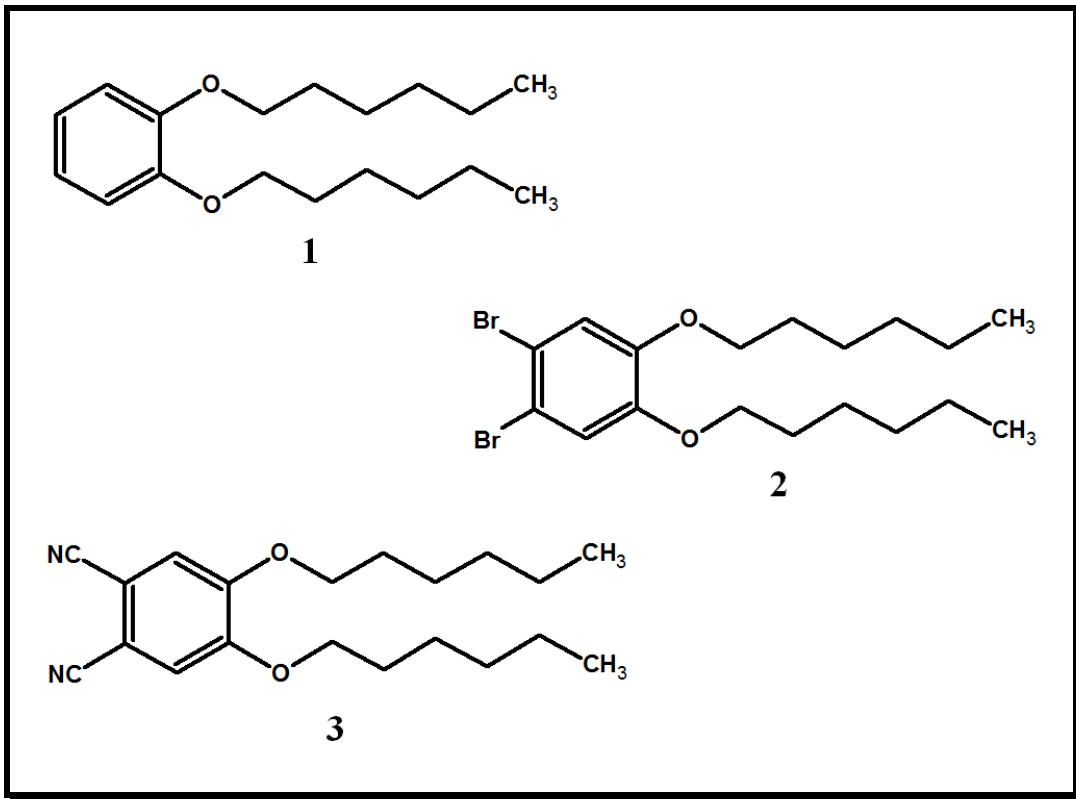
Şekil 2.22 Çift metalli kompleksin moleküler yapısı

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

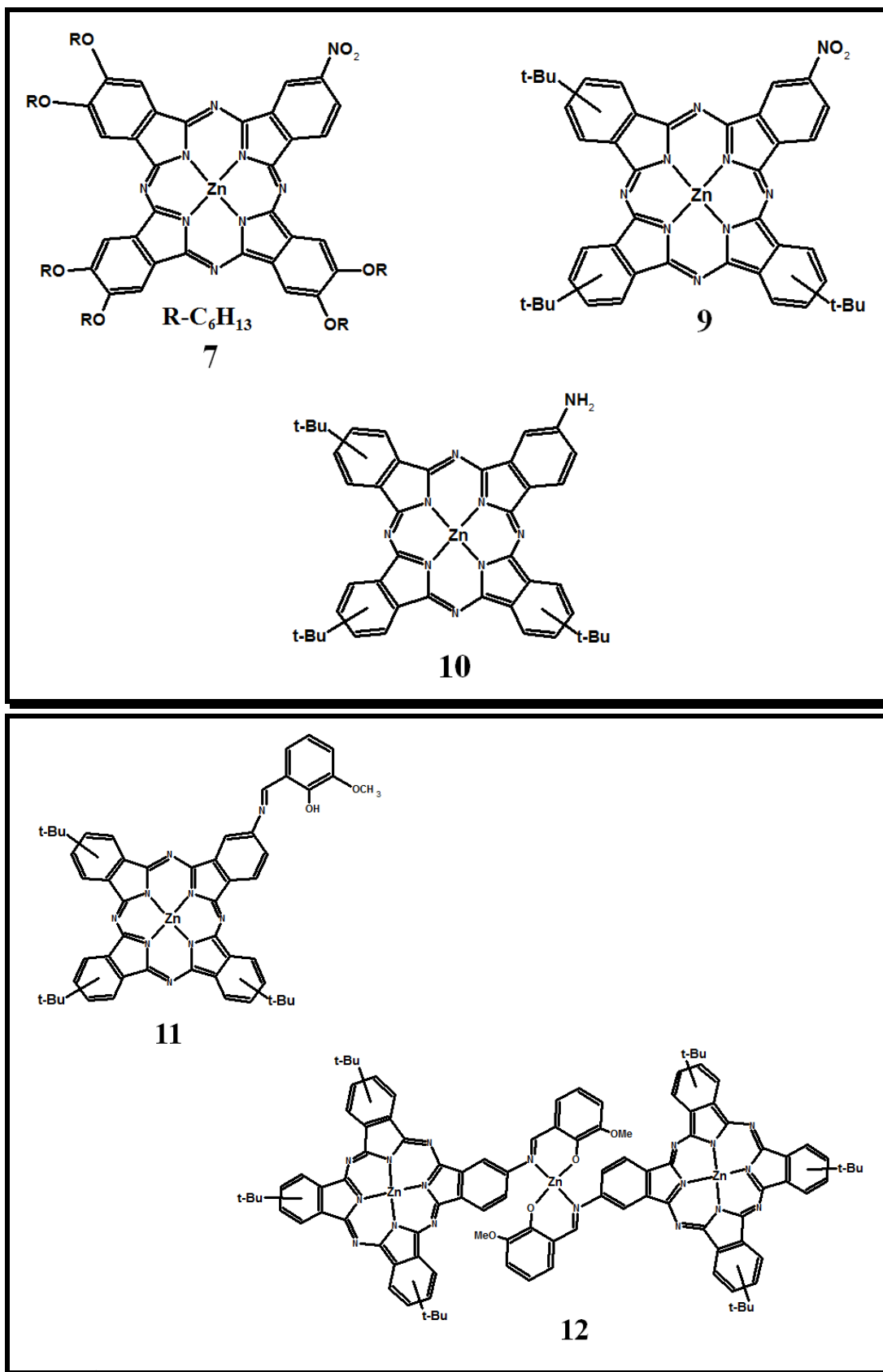
Teknolojik ürünler sınıfına giren metalli ve metallsiz ftalosiyanimler süstitüe grupların sağladığı farklı özellikler sayesinde gaz ve kimyasal sensör, sıvı kristal, non-lineer optik ve fotodinamik terapi (PDT) alanlarında geniş bir şekilde araştırılmaktadır. Bu bakımdan yeni ftalosiyanim türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir [52;53;54;55]. Ftalosiyanimlerin uygulama alanlarının her geçen gün artıyor olması, bu konuda çok sayıda bilimsel çalışmanın yapılmasını da beraberinde getirmiştir.

Süstitüe olmamış ftalosiyanim bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünmelerinden dolayı bu bileşiklerin uygulamalarında zorluklar yaşanmaktadır. Bu yüzden ftalosiyanim kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözümler ürünler elde etmektir. Sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden faydalanılmak istenen ftalosiyanimlerin protik ve aprotik farklı çözücülerde çözümler olması kullanım alanlarının genişlemesini hızlandırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, schiff bazı süstitüe yan grup içeren yeni asimetrik ftalosiyanim bileşikleri ve bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu yapılarda, ftalosiyanimine ait 18 π -elektron delokalizasyonunun, imin (C=N) grubu ile genişletilmesi ve bu sayede özellikle UV/Vis. spektrumlarında ilginç sonuçların bulunması beklenmektedir. Sentezlenen bu metal kompleksinin saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra UV-Vis. bölgedeki absorpsiyon özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3.1 Tez çalışması boyunca sentezlenen başlangıç maddeleri ve kodları



Şekil 3.2 Tez çalışması boyunca sentezlenen ftalosiyenin bileşikleri ve kodları

4. KULLANILAN MADDE ve CİHAZLAR

Tablo 4.1 Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Brom	Aldrich	207888	Saf
Sodyum Asetat	Merck	106268	Saf
1,8-diazabisiklo [5,4,0] undec-7-ene (DBU)	Fluka	33481	Saf
Bakır (I) Siyanür	Merck	841811	Saf
%26'lık Amonyum Hidroksit	JT BAKER	5378	Saf
Asetik Asit	Riedel-de Haen	27225	Saf
Hidroklorik Asit	Merck	1.00317	Saf
Fosfor pentaoksit	Merck	8.22321	Sentez için
Na ₂ SO ₄	Riedel-de Haen	13464	Susuz, saf
NaOH	Riedel-de Haen	06203	Saf pellet
Silikajel 60	Merck	7713	Kolon için, 0.063-0.200 mm
n-pentanol	Merck	8.04393	Sentez için
Etanol	Teknik		
Aseton	Teknik		
Diklorometan	Teknik		
Dimetil formamit	SIGMA	15440	Saf
H ₂ SO ₄	JT BAKER	5374	%95-97
Na ₂ CO ₃	Fluka		Saf
1-bromoheksan	Fluka	16970	Sentez için
4-tert-bütülfalonitril	Abcrab	135113	Saf
K ₂ CO ₃	JT BAKER	0204	Susuz
Sodyumtiyosülfat	Riedel-de Haen	13479	Saf
Sodyumhidrojen karbonat	Merck	1.06329	Saf
Sodyum asetat(susuz)	Merck	106268	Saf
1-methyl-2-pyrolidone (NMP)	Merck	8.06072	Saf
Katekol	Merck	822261	Saf

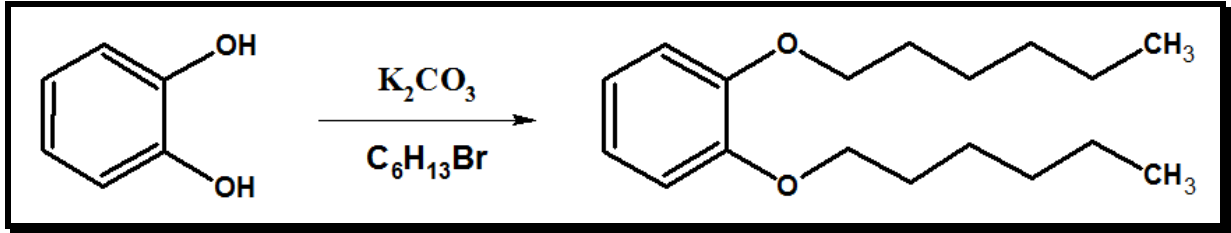
Tablo 4.2 Yapı Aydınlatma ve Sentez Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mikrodalga Hızlı Sentez Sistemi	Milestone Start S model 220V/50Hz.	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mekanik Karıştırıcı	Janke 8 Kunkel Ika RW-20	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

5.1.1. 1,2-Bis (hekziloksi)-benzen (1) Sentezi

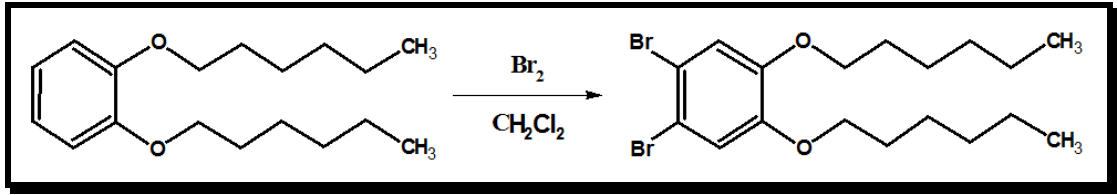


Şekil 5.1 1,2-Bis(hekziloksi)-benzen (1) sentezi.

1 numaralı bileşik literatüre [56] göre sentezlenmiştir. 250 ml'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde, 22 g (200 mmol) katekol 90 ml taze damıtılmış DMF içinde çözüldü. Reaksiyon karışımına 90 g (0.65 mol) K_2CO_3 kısım kısım ilave edildi. Daha sonra 56.2 ml (66.3g, 402 mmol) 1-bromohekzan reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon 5:3 Hekzan: CH_2Cl_2 yürütücü sisteminde ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. 2 gün sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi ve süzme yapıldı. Süzüntü alınarak diklorometan ve su ile ekstraksiyon yapıldı. Kahverengi-Kızıl renkli sıvı madde kolon kromatografisi ile 50:1 diklorometan:etanol yürütücü sisteminde kirliliklerden arındırıldı. Berrak sıvı madde alındı.

Kapalı formül: $C_{18}H_{30}O_2$. Ulaşılabilen verim: %78. Molekül ağırlığı: 278 g/mol.

5.1.2. 1,2-Bis (hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (2) Sentezi

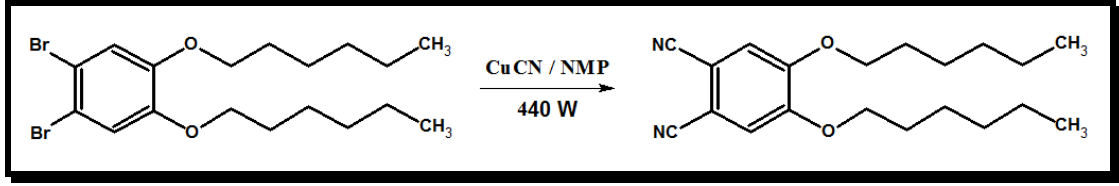


Şekil 5.2 1,2-Bis(hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (2) sentezi.

2 numaralı bileşik literatüre [56] göre sentezlenmiştir. 1000 ml'lik reaksiyon balonuna 25g (89 mmol) 1,2-bis(hekziloksi)-benzen (1) alındı ve 500 ml CH_2Cl_2 'de çözüldü. Bu karışım tuz-buz banyosunda $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve üzerine 100 ml CH_2Cl_2 'de çözülmüş 6 ml Br_2 (18g, 0.112 mol) sıcaklık $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde damlatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon rengi açılıncaya kadar sodyum tiyosülfat çözeltisi eklenerek brom fazlası nötrleştirildi. Organik faz CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Daha sonra derişik NaHCO_3 çözeltisi ile ekstrakte edildi. Daha sonra Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra açık sarı yağimsı madde elde edildi.

Kapalı formülü: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Br}_2$. Ulaşılabilen verim : %83. Molekül ağırlığı: 436 g/mol.

5.1.3. 4,5-Bishekziloksi ftalonitril (3) Sentezi

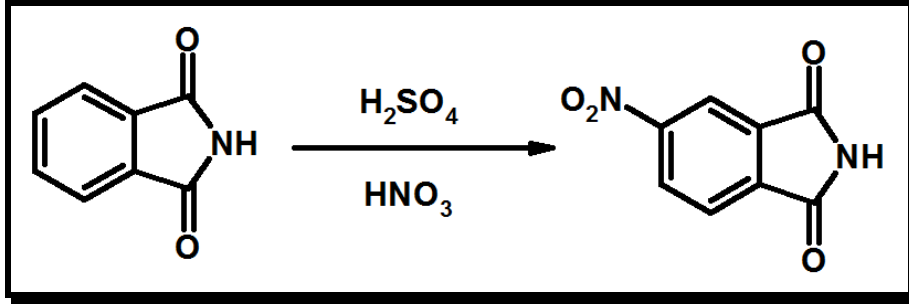


Şekil 5.3 4,5-Bishekziloksiftalonitril (3) sentezi.

3 numaralı bileşik literatüre [56] göre sentezlenmiştir. 500 ml'lik bir reaksiyon balonuna 25 g (57 mmol) 1,2-bis(hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (2) bileşiği ve 20.4g (228 mmol) CuCN ile 170 ml NMP eklendi ve mikrodalga fırın içindeki geri soğutucu sistemine takıldı. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 200 °C'de 440 W mikrodalga ışımına maruz bırakıldı. CH₂Cl₂ çözücüsünün yürütücü olarak kullanıldığı ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon takip edildi. 35 dakika sonra başlangıç maddesinin kalmadığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı %26'luk 350 ml amonyak içine döküldü ve 20 saat boyunca içinden hava geçirildi. Daha sonra süzüldü ve çökelek bol su ile nötralleşinceye kadar yıkandı. Çökelek CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve çözünmeyen kirlilikler süzülerek ayrıldı. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Yürütücü: 1:1 diklorometan:hekzan). Etanol içerisinde kristallendirilerek beyaz ürün elde edildi.

Kapalı formülü: C₂₀H₂₈N₂O₂. Erime noktası: 117-119 °C. Ulaşılabilen verim: %47. Molekül ağırlığı: 328 g/mol.

5.1.4. 4-Nitroftalimid (4) Sentezi

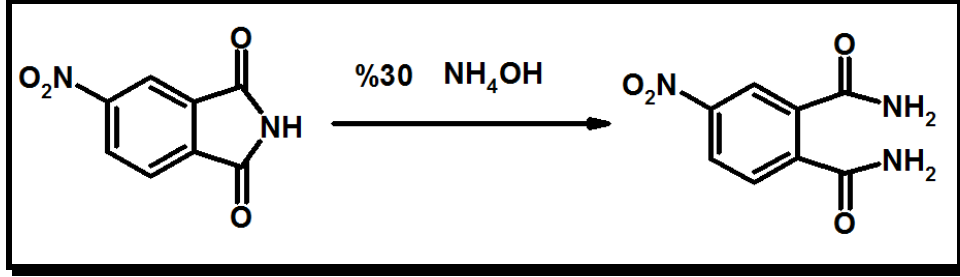


Şekil 5.4 4-Nitro ftalimid (4) sentezi.

4 numaralı bileşik literatüre [57] göre sentezlenmiştir. Bir beher içerisine 200 ml H_2SO_4 konuldu ve üzerine 50 ml %65'lik HNO_3 yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım $15^\circ C$ 'ye soğutulduktan sonra 40g (0.272 mol) ftalimid küçük porsiyonlar halinde ilave edildi. Karışım $35^\circ C$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra $0^\circ C$ 'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 1 kg buzun üzerine sıcaklık $15^\circ C$ 'nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti süzüldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Ele geçen katı madde 1,5 L etanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde $50^\circ C$ 'de kurutuldu. Elde edilen veriler literatür [57] ile uyumludur.

Kapalı formülü: $C_8H_4O_4N_2$. Erime noktası: $197-199^\circ C$. Ulaşılabilen verim %57'dir. Molekül ağırlığı: 192 g/mol.

5.1.5. 4-Nitroftalamid (5) Sentezi



Şekil 5.5 4-Nitro ftalamid (5) sentezi.

5 numaralı bileşik literatüre [57] göre sentezlenmiştir. 30 g (0.156 mol) 4-nitroftalimid (4) 210 ml %30'luk NH₄OH çözeltisine ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve soğuk saf suyla yıkandı. Alınan beyaz çökelti 150 ml THF ile karıştırıldı ve tekrar süzüldü. Elde edilen beyaz renkli katı madde vakum etüvünde, 50°C'de kurutuldu. Elde edilen veriler literatür [57] ile uyumludur.

Kapalı formülü C₈H₇O₄N₃. Erime noktası: 199°C. Ulaşılabilen verim: %88'dir. Molekül ağırlığı: 209 g/mol.

5.1.6. 4-Nitroftalonitril (6) Sentezi



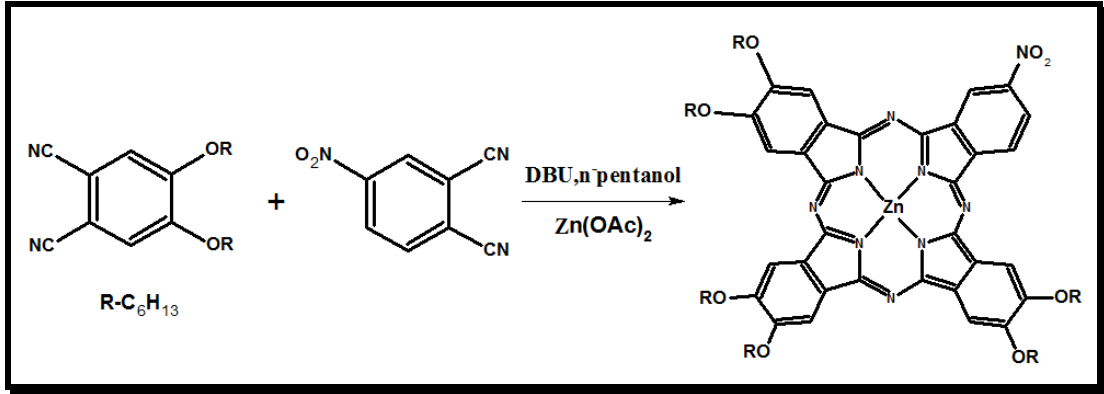
Şekil 5.6 4-Nitro ftalonitril (6) sentezi.

6 numaralı bileşik literatüre [57] göre sentezlenmiştir. 500 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 165 ml DMF konuldu. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 16,9 ml tiyonil klorür (0,23mol) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışım üzerine 20g (0.110 mol) 4-nitroftalamid (5) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve daha sonra 500 g buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde süzüldü. Katı madde önce %5'lik NaHCO₃ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde etüvde 65°C de kurutuldu. Erime noktası literatür [57] ile uyumludur.

Kapalı formülü C₈H₃O₂N₃. Erime noktası: 140°C. Ulaşılabilen verim %78'dir. Molekül ağırlığı: 173 g/mol.

5.2. Asimetrik Ftalosiyanın Sentezi

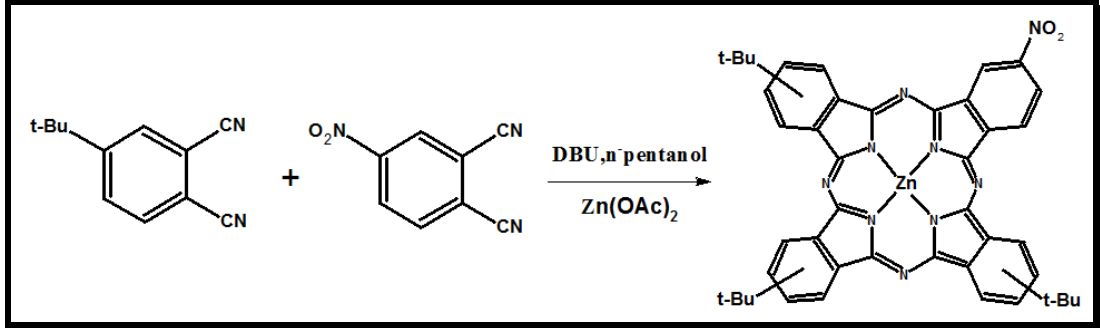
5.2.1. 9,10,16,17,23,24-Hekzahekziloksi-2-nitro ftalosiyano çinko(II) Sentezi (7)



Şekil 5.7 9,10,16,17,23,24,-Hekzahekziloksi-2-nitro ftalosiyano çinko(II) (7) sentezi.

25 ml'lik reaksiyon balonuna 200 mg (0.61 mmol) 4,5-bishekziloksifaloni-tril (3), 35 mg (0.2 mmol) 4-nitroftaloni-tril (6), 73.4 mg (0.4 mmol) kuru Zn(OAc)₂, 10 ml kuru n-pentanol ve 5 damla DBU konuldu. Reaksiyon karışımının içerisinde argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra 140 °C'de geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 8 saat ısıtıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendikten sonra karışım 300 ml etanol içine damlatılarak çöktürüldü. Çöken ürün santrifüjlenerek alındı ve etanolle yıkandı. Yapılan ince tabaka kromatografisi ile (yürütücü sistem: 70:1 diklorometan:etanol) asimetrik Pc'nin ve simetrik Pc'nin iç içe yürüdüğü gözlemlendi. Kapalı formülü C₆₈H₈₇N₉O₈Zn olan bu bileşik saf olarak elde edilemediği için verim hesaplanamadı. Molekül ağırlığı: 1223,4 g/mol.

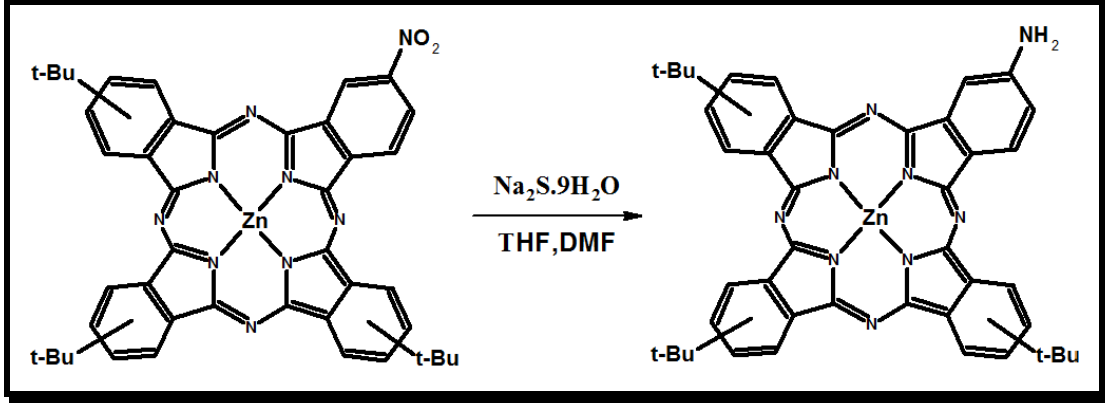
5.2.2. 9(10),16(17),23(24)-Tri(*t*-butil)-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) (9) Sentezi



Şekil 5.8 9(10),16(17),23(24)-Tri-*t*-butil-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) (9) sentezi

25 ml'lik reaksiyon balonuna 300 mg (1.62 mmol) ticari 4-tertbutilftalonitril, 93.6 mg (0.54 mmol) 4-nitroftalonitril (6), 200 mg $Zn(OAc)_2$, 10 ml n-pentanol ve 8 damla DBU konuldu. Reaksiyon karışımının içerisinde argon geçirilerek 10 dakika karıştırıldıktan sonra 140 °C'de geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 8 saat ısıtıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendikten sonra çözücü (n-pentanol) vakum altında distillenerek uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde ince tabaka kromatografisi ile 5:1 toluen:etilasetat sisteminde yürütülerek 9 no'lu bileşik saf olarak elde edildi. Kapalı formülü $C_{44}H_{39}N_9O_2Zn$ olan bu bileşik için erişilen verim % 29 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ürün mavimsi yeşildir. Molekül ağırlığı: 791,2 g/mol.

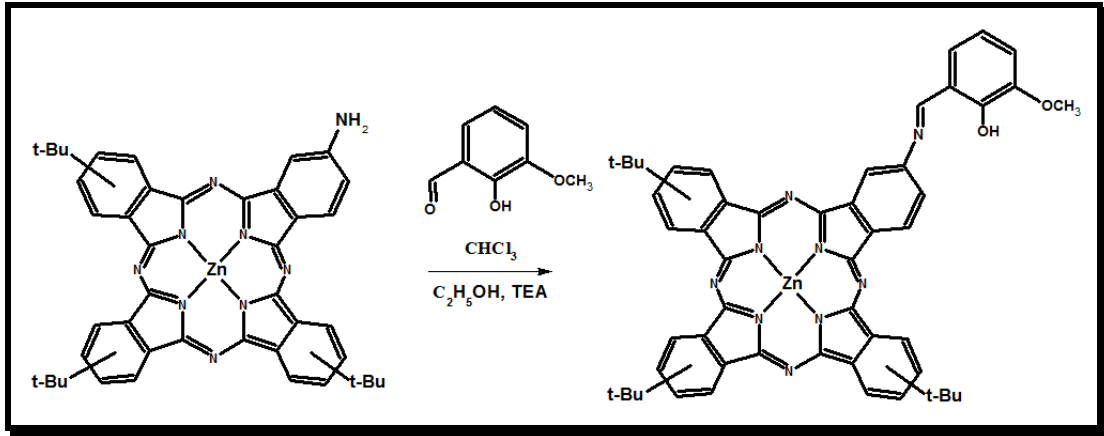
5.2.3. 9(10),16(17),23(24)-Tri-(*t*-butil)-2-amino ftalosiyano zinc(II) (**10**) Sentezi



Şekil 5.9 9(10),16(17),23(24)-Tri-(*t*-butil)-2-amino ftalosiyano zinc(II)(**10**) sentezi

25 ml'lik reaksiyon balonuna 50 mg (0.063 mmol) 9(10),16(17),23(24),-tristertbutil-2-nitro ftalosiyano zinc(II) (**9**), 91 mg (0.378 mmol) Na₂S·9H₂O, 3 ml kuru DMF ve 5 ml kuru THF konuldu. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında ısıtıldı. İnce tabaka kromatografisi kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan ürünler 5:1 toluen:etilasetat sisteminde ince tabaka kromatografisi ile ayrıldı ve **10** no'lu bileşik saf olarak elde edildi. Kapalı formülü C₄₄H₄₁N₉Zn olan bu bileşik için erişilen verim % 68 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ürün koyu yeşildir. Molekül ağırlığı: 761,2 g/mol.

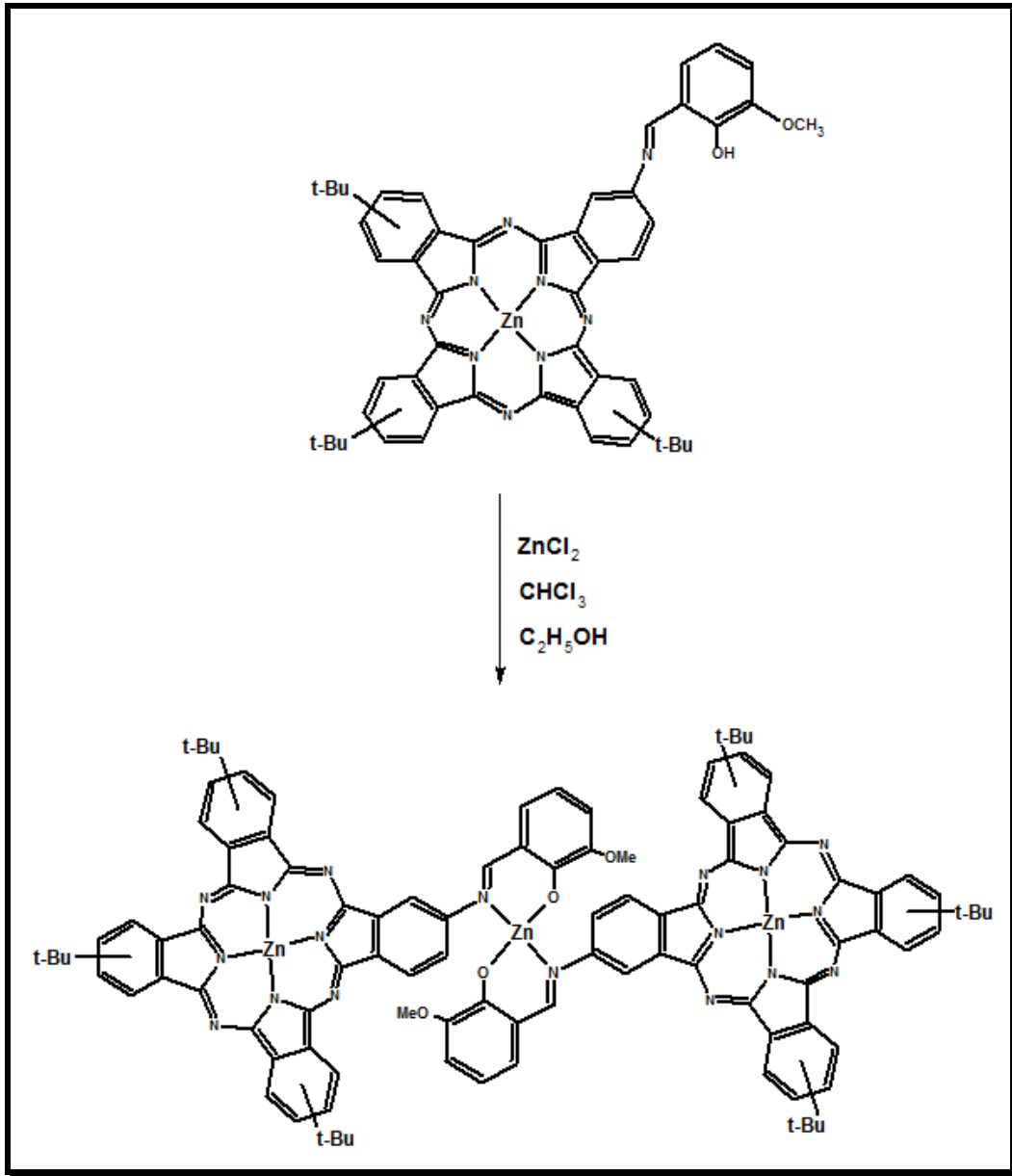
5.2.4. 2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenol (11) Sentezi



Şekil 5.10 2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenol (11) sentezi.

25 ml'lik reaksiyon balonuna 20 mg (0.026 mmol) 9(10),16(17),23(24)-tris-tertbutil-2-amino ftalosiyanimato çinko(II) (10), 50 mg (0.328 mmol) ticari 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2 ml kloroform, 1 ml etanol ve 3 damla TEA konuldu. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında tutuldu. İnce tabaka kromatografisi kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. Döner buharlaştırıcı ile kloroform ve etanol uzaklaştırıldı. Daha sonra etanol ile yıkandı ve böylece aldehitin fazlası uzaklaştırıldı. Oluşan ürünler 6:1 toluen:etilasetat sisteminde ince tabaka kromatografisi ile ayrıldı. İstenen 11 no'lu ürün temiz olarak elde edildi. Kapalı formülü C₅₂H₄₇N₉O₂Zn olan bu bileşik için erişilen verim % 38 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ürün yeşildir. Molekül ağırlığı: 894,4 g/mol.

5.2.5. Bis{2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenolat} çinko(II) (12) Sentezi

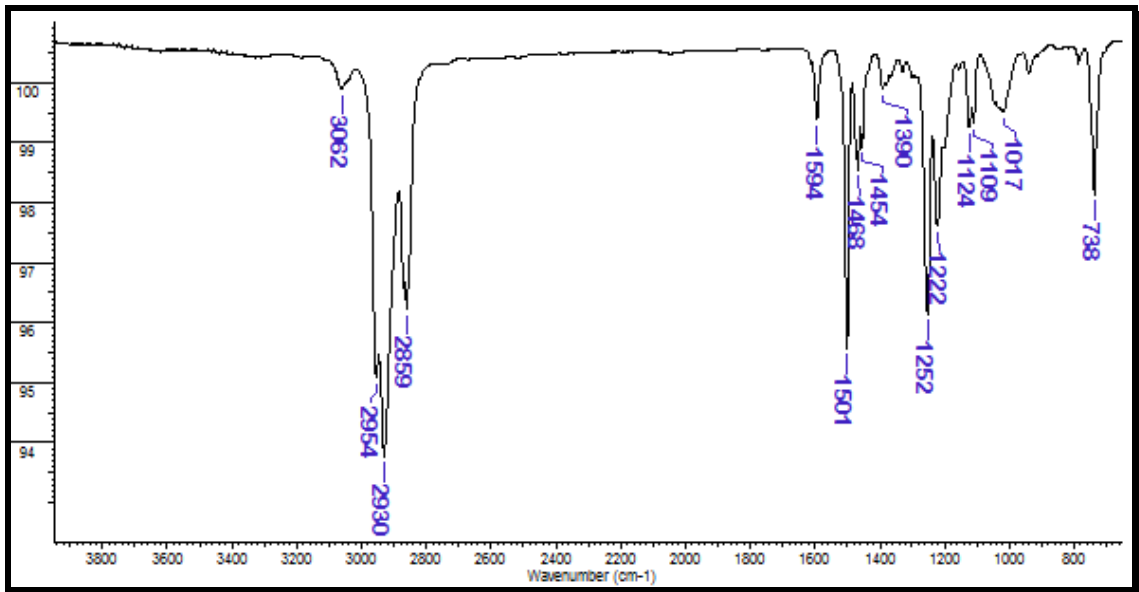
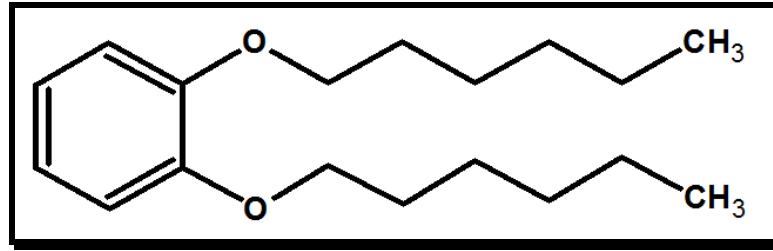


Şekil 5.11 Bis{2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenolat} çinko(II) (12) Sentezi

25 ml'lik reaksiyon balonuna 20 mg (0.022 mmol) (11), 4.58 mg (0.033 mmol) ZnCl₂, 2 ml kloroform ve 1 ml etanol konuldu. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında tutuldu. İnce tabaka kromatografisi kontrolü yapılarak reaksiyon sonlandırıldı. Döner buharlaştırıcı ile kloroform ve etanol uzaklaştırıldı. Oluşan ürünler 5:1 toluen:etilasetat sisteminde ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Kapalı formülü C₁₀₄H₉₂N₁₈O₄Zn₃ olan bu bileşik için erişilen verim % 19 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ürün yeşildir. Molekül ağırlığı: 1852,2 g/mol.

6. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN YAPILARININ AYDINLATILMASI

6.1. 1,2-Bis (hekziloksi)-benzen (1) Bileşiği

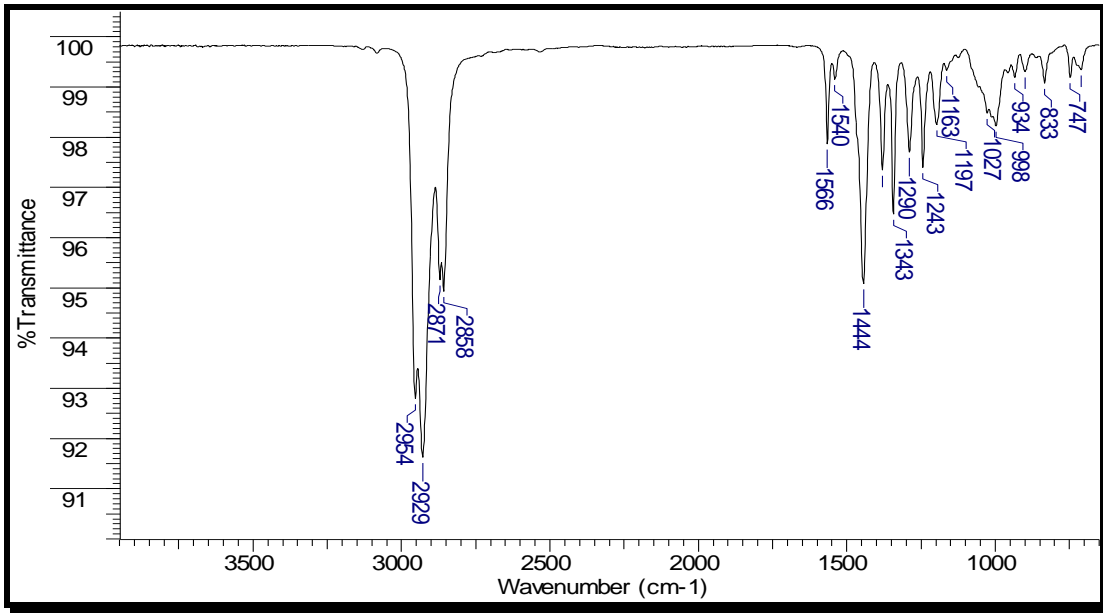
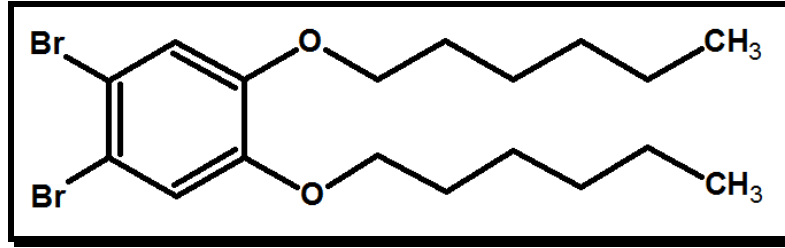


Spektrum 6.1 1 Bileşiğinin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu, ν (cm⁻¹): 3062 (aromatik CH gerilmesi), 2954, 2930, 2859 (alifatik CH gerilmesi), 1594 (C=C gerilmesi), 1252 (C_{ar}-O-C gerilmesi), 1124 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması düşünülen yapıyı desteklemektedir.

Elde edilen bu veriler **1** bileşiğinin yapısı ve literatür [56] ile uyumludur.

6.2. 1,2-Bis (hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (2) Bileşiği

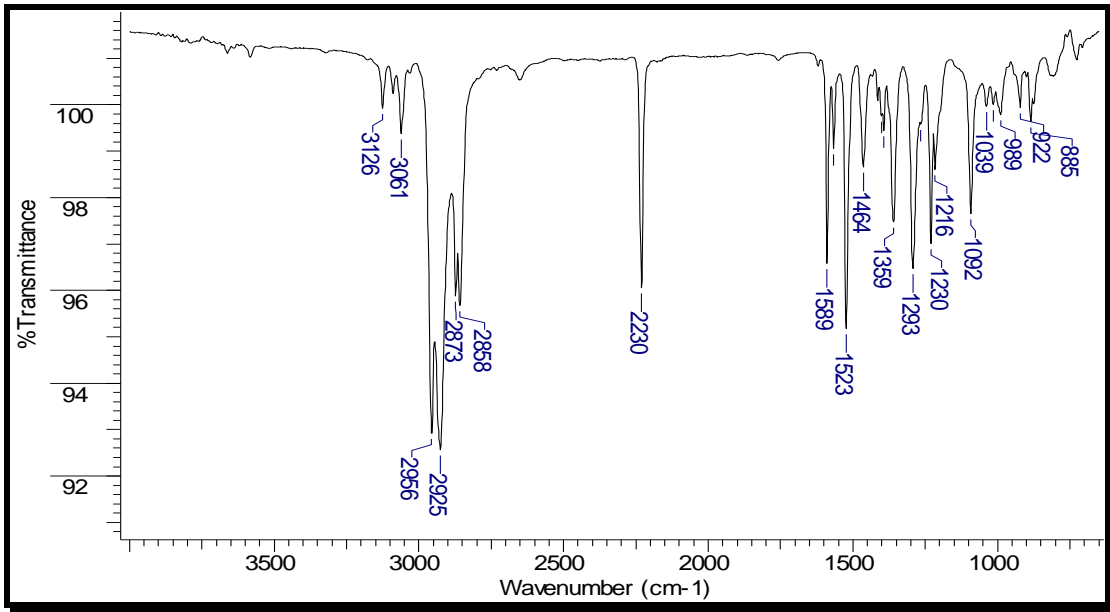
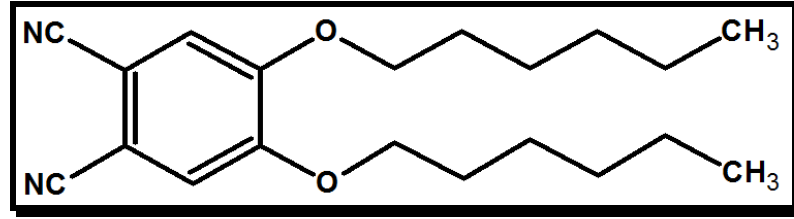


Spektrum 6.2 2 Bileşiğinin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu, ν (cm⁻¹): 3061 (aromatik CH gerilmesi), 2954, 2929, 2871, 2858 (alifatik CH gerilmesi), 1566 (C=C gerilmesi), 1243 (C_{ar}-O-C gerilmesi), 1197 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması düşünölen yapıyı desteklemektedir.

Elde edilen bu veriler 2 bileşiğinin yapısı ve literatür [56] ile uyumludur.

6.3. 4,5-Bishekziloksi ftalonitril (3) Bileşiği



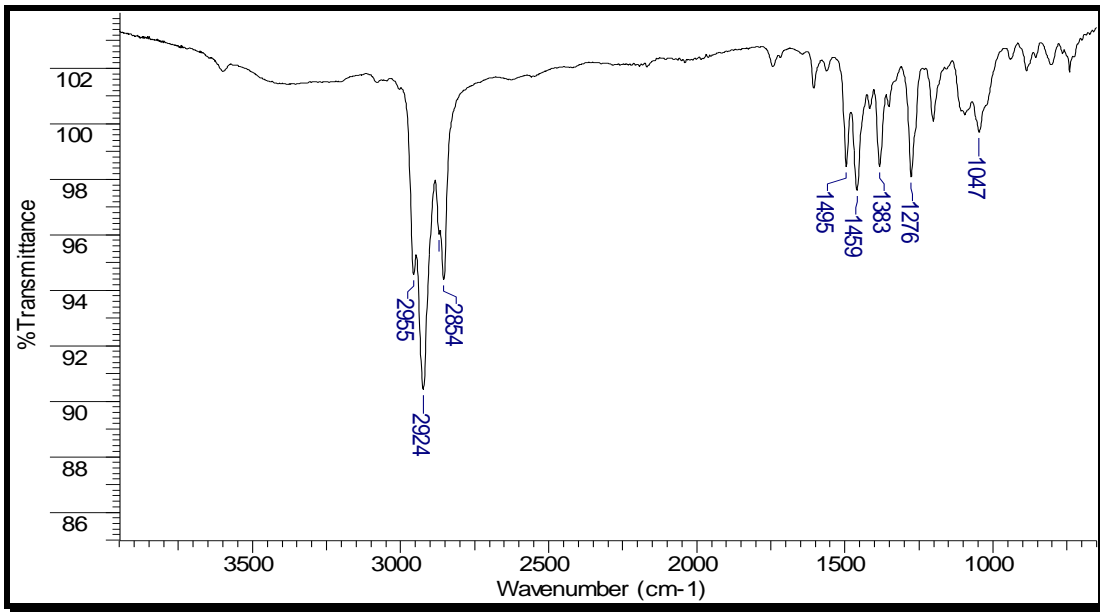
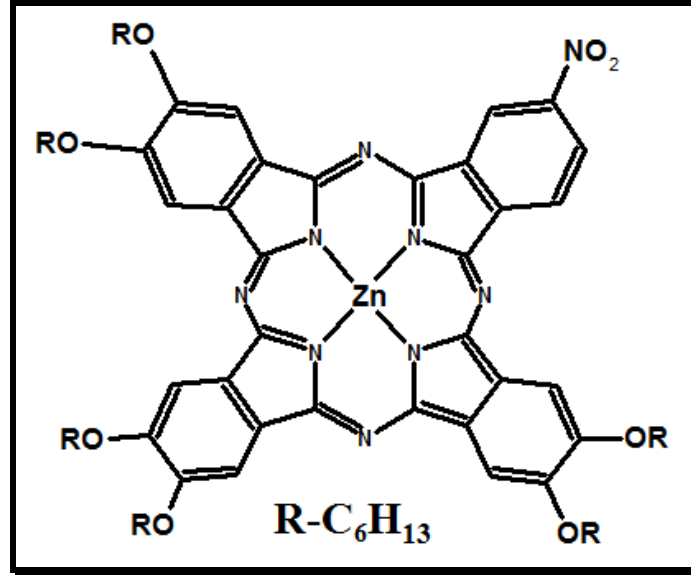
Spektrum 6.3 3 Bileşiğinin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu, ν (cm⁻¹): 3126, 3061 (aromatik CH gerilmesi), 2956, 2925, 2873, 2858 (alifatik CH gerilmesi), 2230 (CN gerilmesi), 1589, 1523 (C=C gerilmesi), 1293 (C_{ar}-O-C gerilmesi), 1092(C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması düşünölen yapıyı desteklemektedir.

Kapalı formölü C₂₀H₂₈N₂O₂ olan maddenin erime noktası 117-119 °C olarak bulunmuştur.

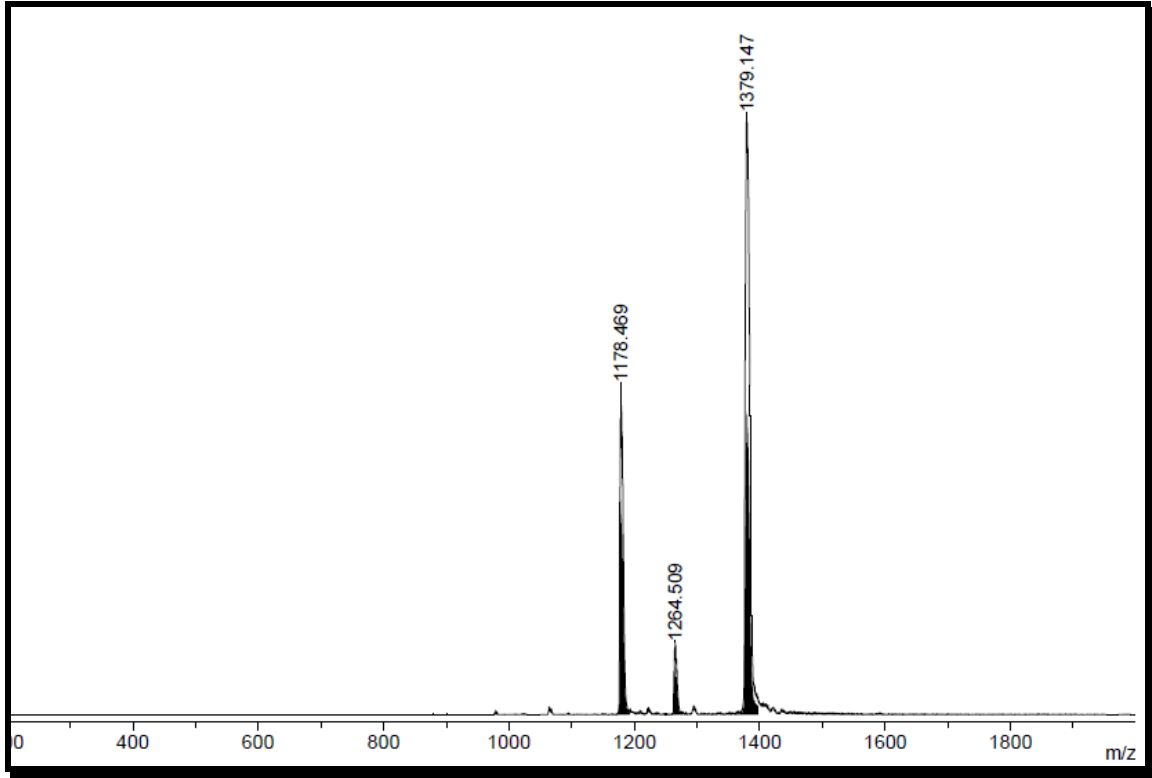
Elde edilen bu veriler 3 bileşiğinin yapısı ve literatür [56] ile uyumludur.

6.4. 9,10,16,17,23,24-Hekzaheksiloksi-2-nitroftalosiyaninato çinko(II) (7) Bileşiği

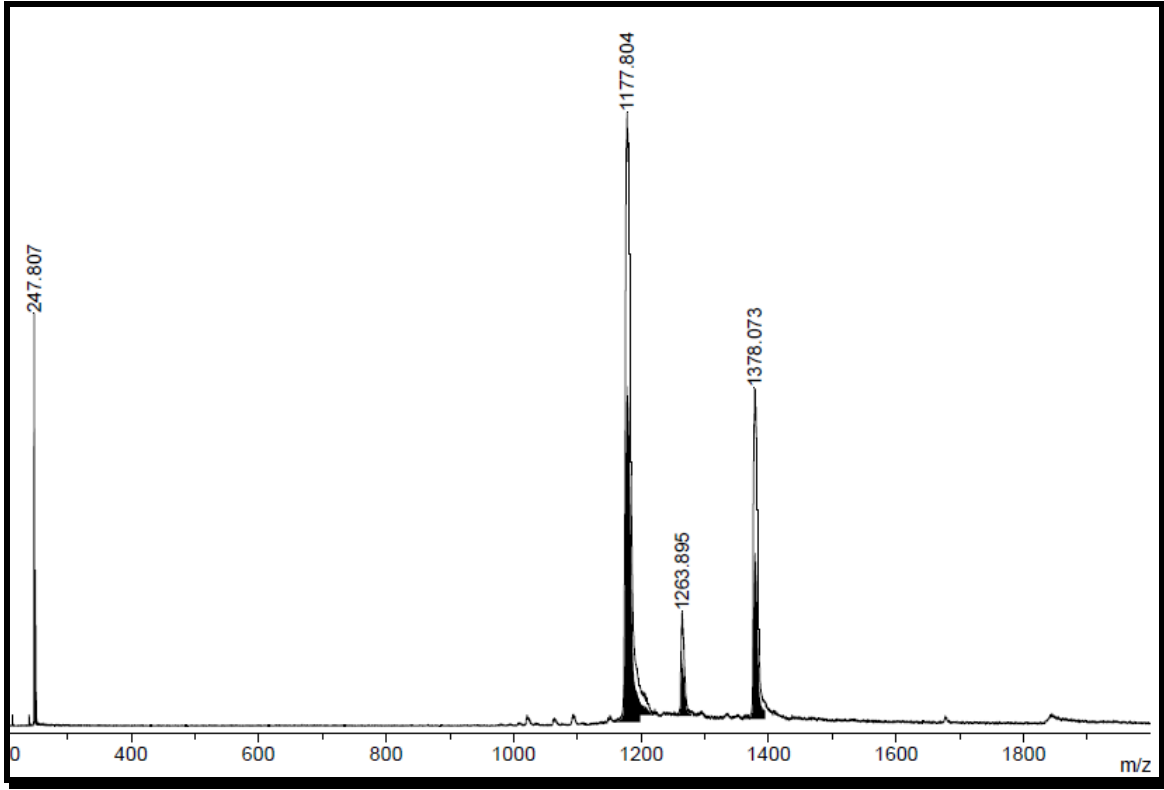


Spektrum 6.4 7 Bileşiğinin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu, ν (cm⁻¹): 3063 (aromatik CH gerilmesi), 2955, 2924, 2854 (alifatik CH gerilmesi), 1603 (C=N gerilmesi), 1495 (C=C gerilmesi), 1383(Ar-NO₂), 1276 (C_{ar}-O-C gerilmesi), 1096-1047 (C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması düşünölen yapıyı desteklemektedir.



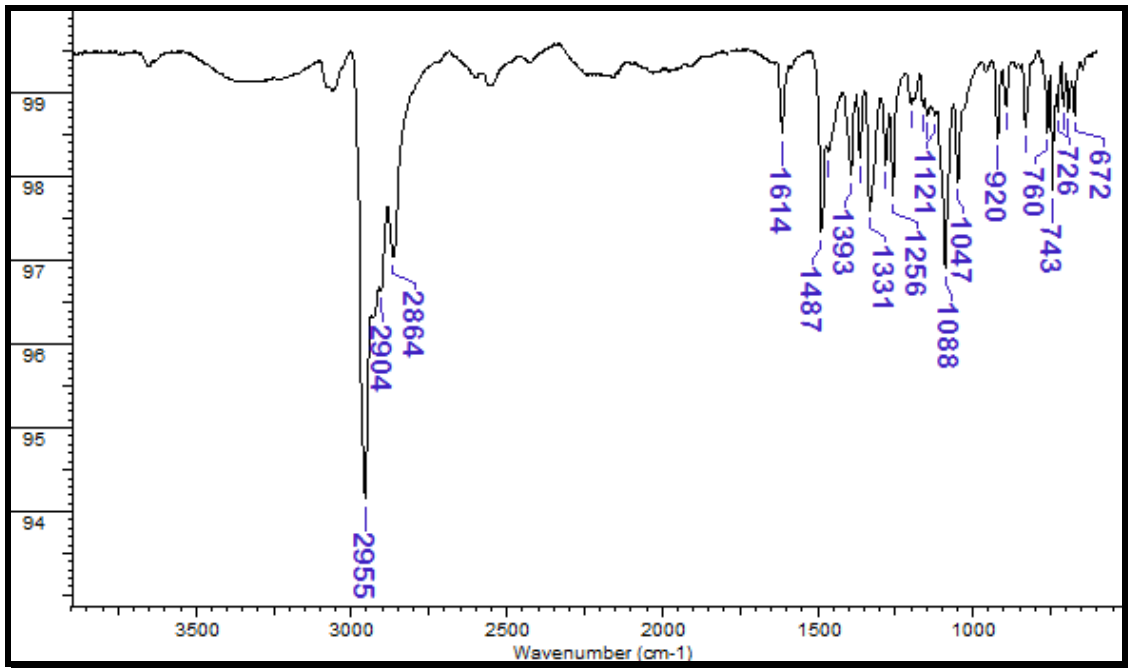
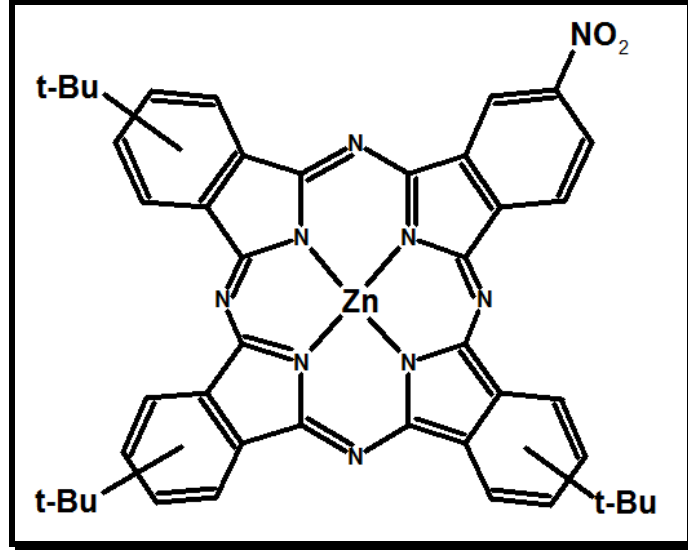
Spektrum 6.5 7 Bileşğinin alınan ilk kütle spektrumu



Spektrum 6.6 7 Bileşğinin alınan ikinci kütle spektrumu

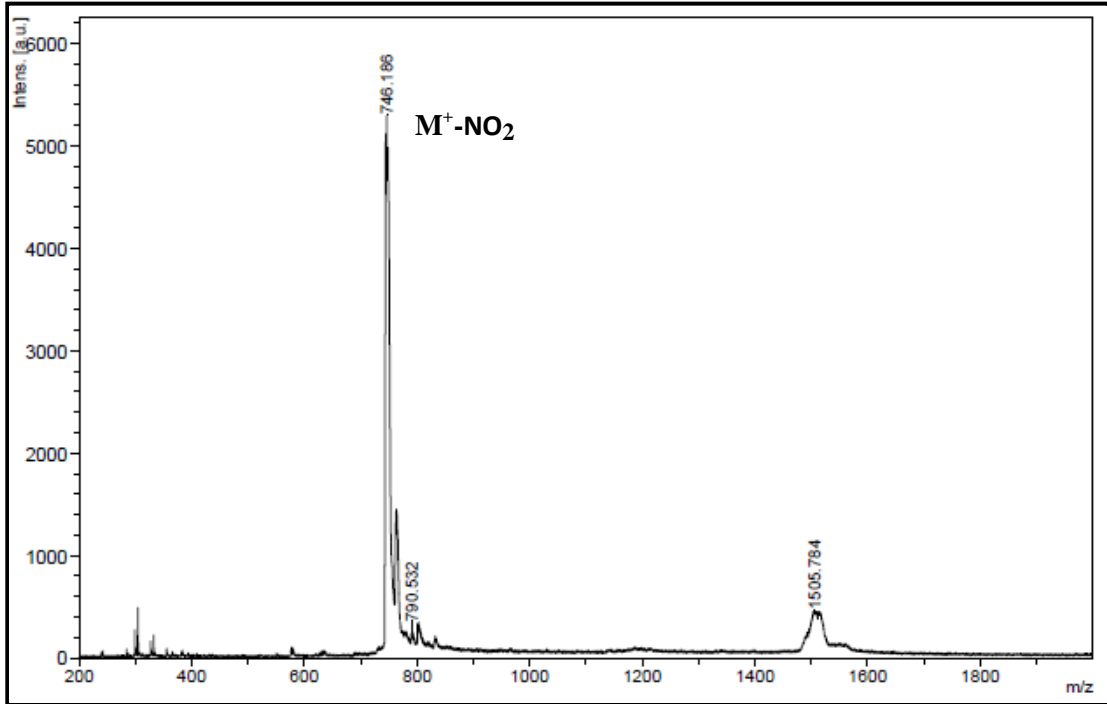
7 numaralı bileşik için yapılan kütle ölçümünde istenen 1223 piki gözlemlenmemiş, onun yerine NO_2 kopması ile oluşan 1178 piki ve $\text{M}+\text{K}'$ a ait olan 1263 piki ile simetrik okta-OR bileşğine ait 1378 piki gözlemlenmiştir (Spektrum 6.5). Devam eden temizleme işlemlerinden sonra yapılan ikinci kütle ölçümünde 1178 pikinin şiddeti artmış; simetrik okta-OR bileşğinin pikinin şiddeti azalmış fakat tamamen kaybolmamıştır (Spektrum 6.6). Asimetrik 7 bileşğinin temiz olarak elde edilememiştir.

**6.5.9(10),16(17),23(24)-Tri-(*t*-butil)-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) (9)
Bileşigi**



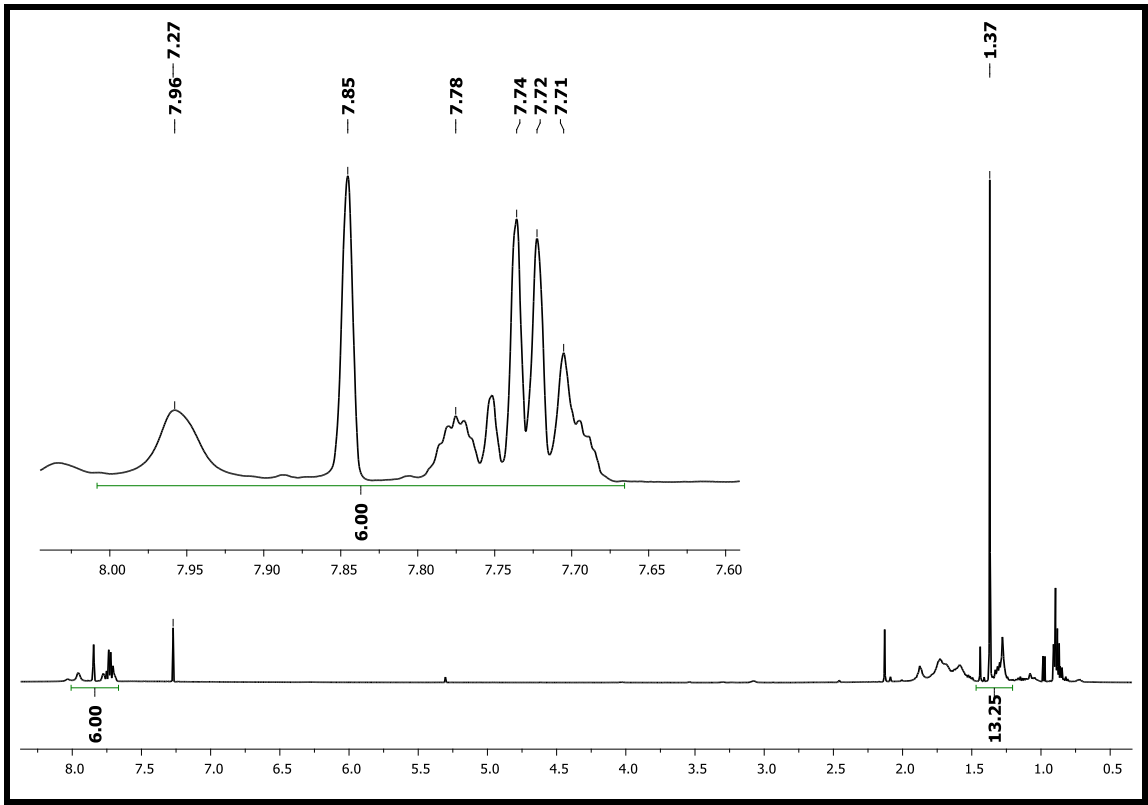
Spektrum 6.7 9 Bileşiginin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu, ν (cm⁻¹): 3050 (aromatik CH gerilmesi), 2955, 2904, 2864 (alifatik CH gerilmesi), 1614 (-C=N gerilmesi), 1487 (-C=C gerilmesi), 1393, 1332 (Ar-NO₂) 1088, 1047 (C-O-C), 920, 760, 743, 726, 672 piklerinin bulunması düşünölen yapıyı desteklemektedir.

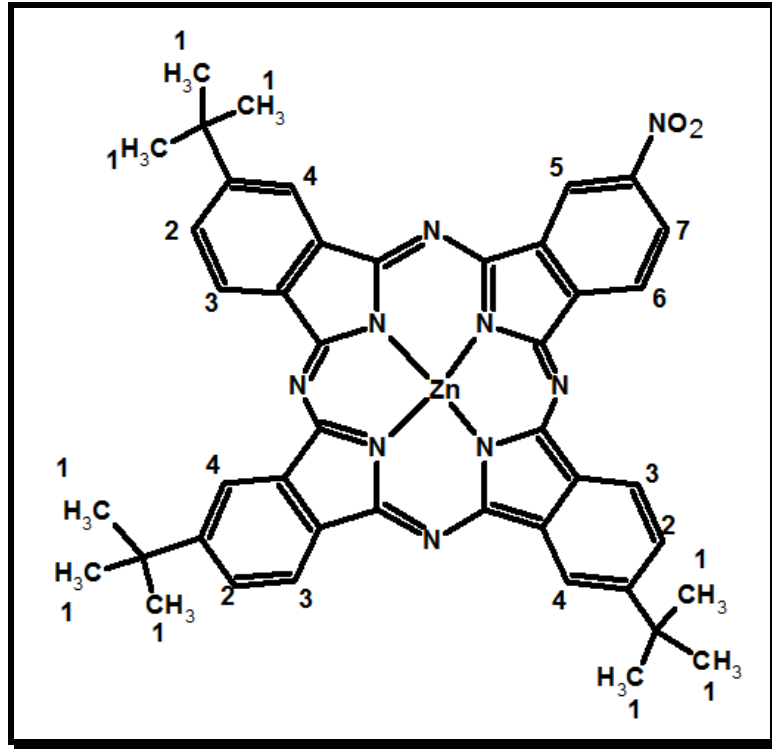


Spektrum 6.8 9 Bileşğinin kütle spektrumu.

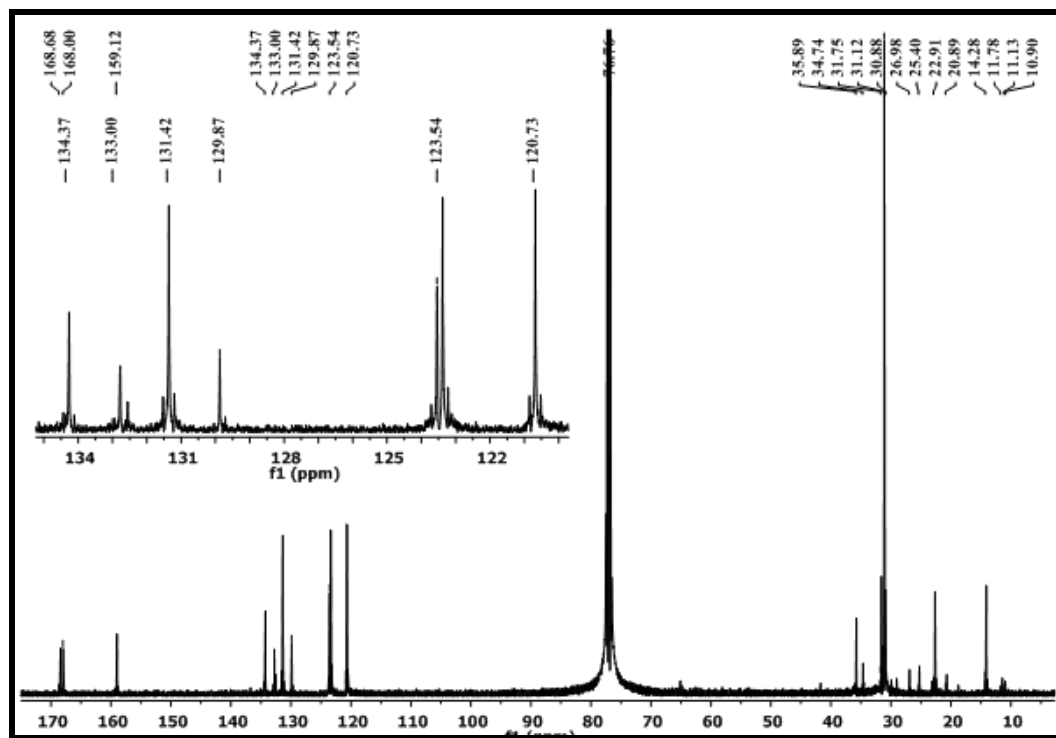
KÜTLE Spektrumu (MALDI-MS) m/z (%): 746.18 ($M^+ - NO_2$), 790.5 (M^+)



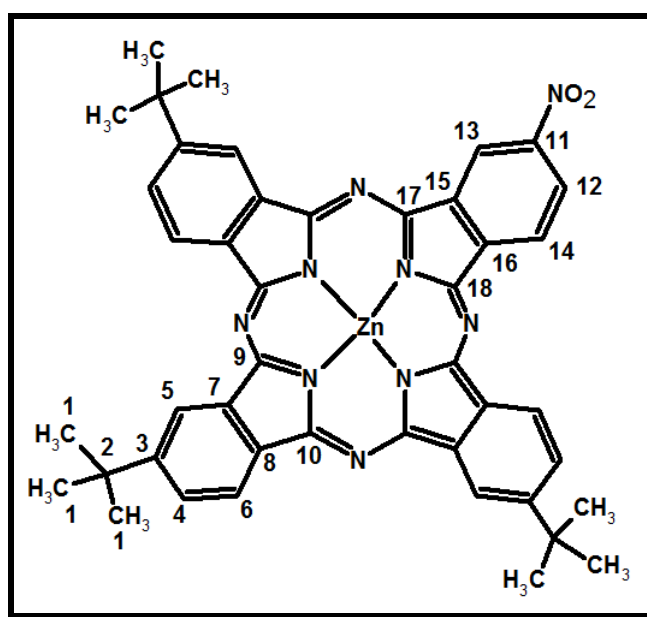
Spektrum 6.9 9 Bileşğinin $CDCl_3$ içinde alınan 1H -NMR spektrumu.



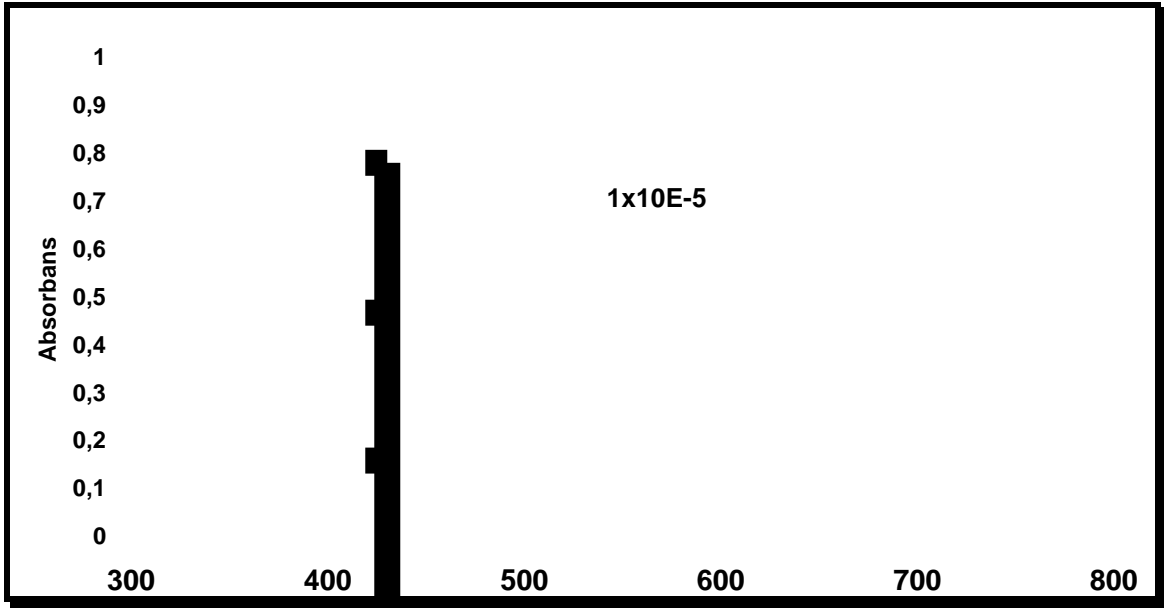
¹H-NMR Spektrumu, δ (ppm): Spektrum 6.9'da 9 numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. 1.37 ppm'de görülen tekli pik 27 adet alifatik protona aittir. 7.71 ppm ile 7.96 ppm arasında görülen pik çokluğu 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 ile numaralandırılan 12 aromatik CH protonuna aittir. Alifatik ve aromatik bölgenin integral alanlarının oranları 9 numaralı bileşiğin yapısına uymaktadır.



Spektrum 6.10 9 Bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.



^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 168.42 (N-C_{ar}-N), 168.00 (N-C_{ar}-N), 167.90 (N-C_{ar}-N), 159.00 (N-C_{ar}-N), 134.27, 132.78, 131.36, 129.87, 127.26, 127.22, 124.17, 123.54, 120.68, 34.67 (C(CH₃)₃), 31.29 (CH₃), 31.12 (CH₃), 22.65 (CH₃).



Spektrum 6.11 9 Bileşiğinin absorpsiyon spektrumu

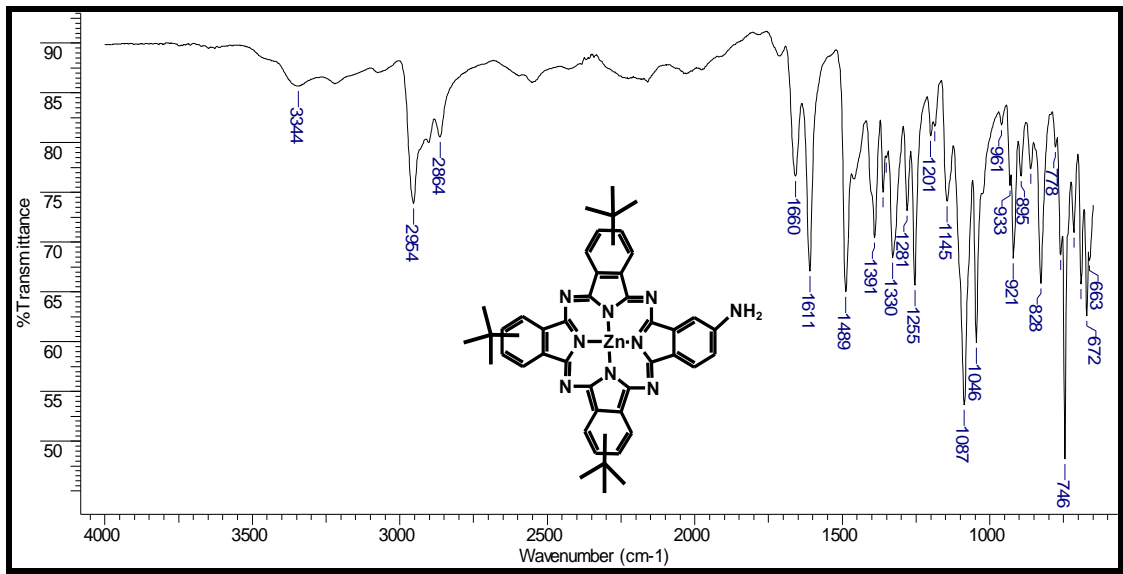
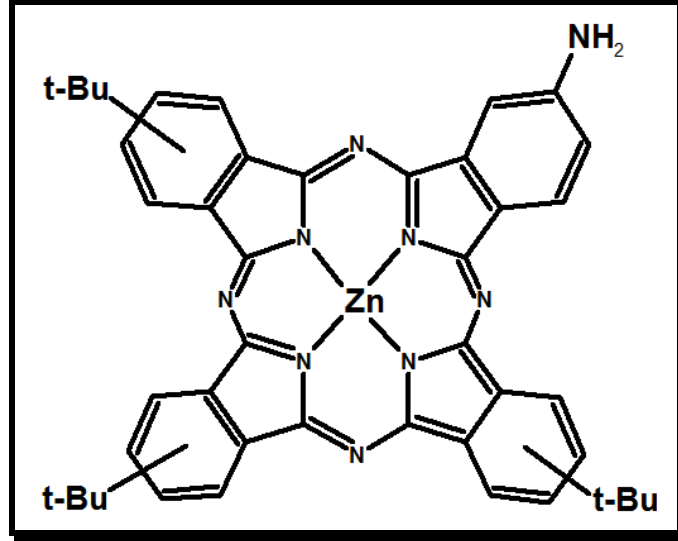
UV-Vis Spektrumu, λ_{\max} (nm): **9** bileşiği için THF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görülmektedir (Spektrum 6.11) Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 677 nm’de, Soret bandının ise 347 nm civarında görüldüğü gözlenmiştir.

Tablo 6.1 (9) numaralı bileşiğin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{\max}) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ)

Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $\times 10^4$
9	677	8.87
	347	5.23

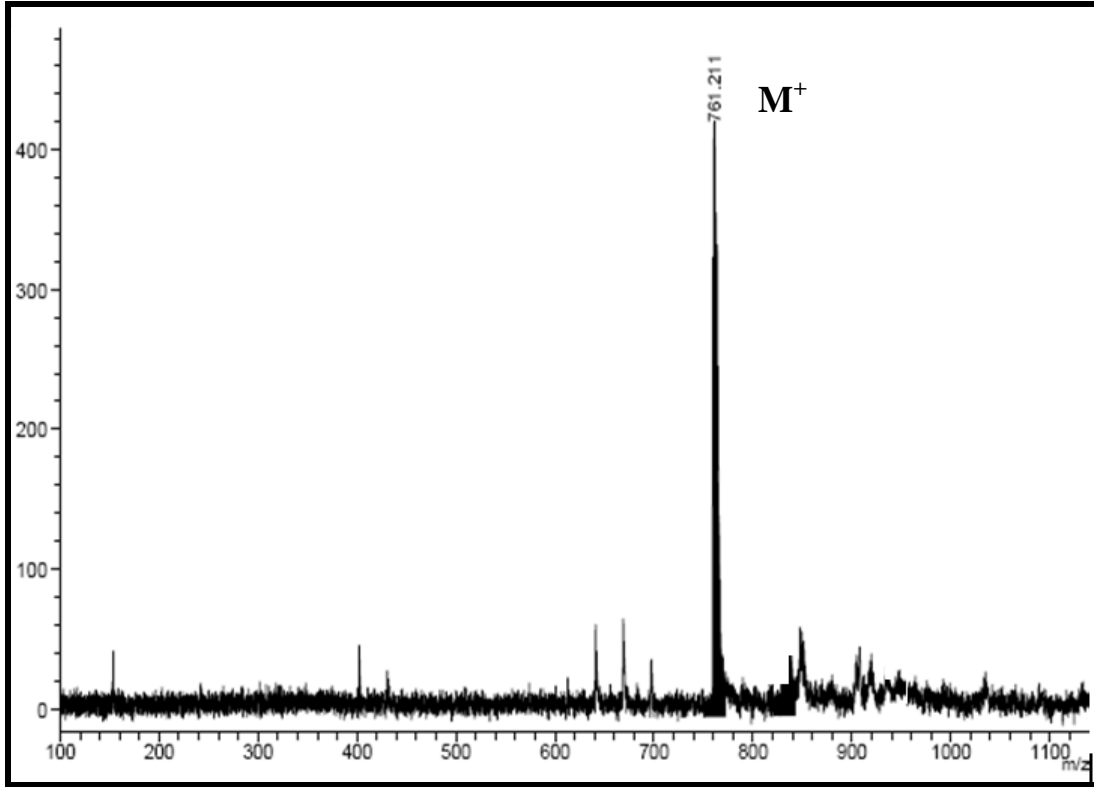
Elde edilen bu veriler **9** bileşiğinin yapısı ile uyumludur.

**6.6. 9(10),16(17),23(24)-tri-(*t*-butil)-2-amino ftalosiyaninato çinko(II)
(10) Bileşigi**



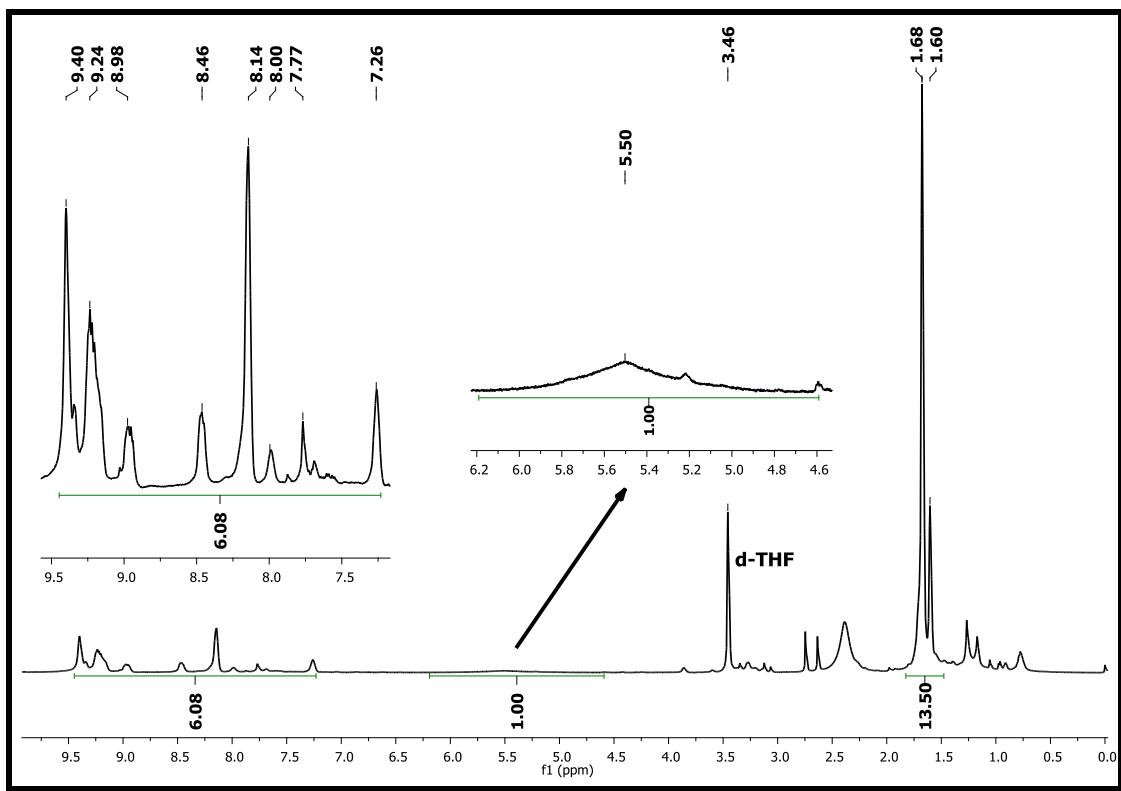
Spektrum 6.12 10 Bileşiginin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu, ν (cm⁻¹): 3344(-NH₂ gerilmesi), 3063 (aromatik CH gerilmesi), 2954, 2864(Alifatik CH gerilmesi), 1660 (-C=N), 1489 (C=C gerilmesi), 1391, 1330, 1281, 1255(C_{ar}-O-C gerilmesi),1087, 1046(C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması yapıyı desteklemektedir.

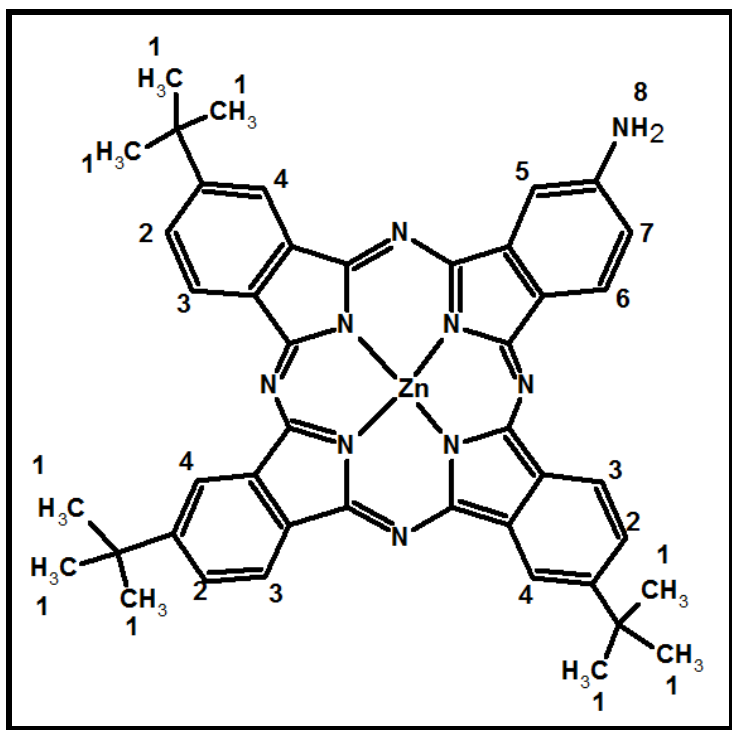


Spektrum 6.13 10 Bileşğinin kütle spektrumu.

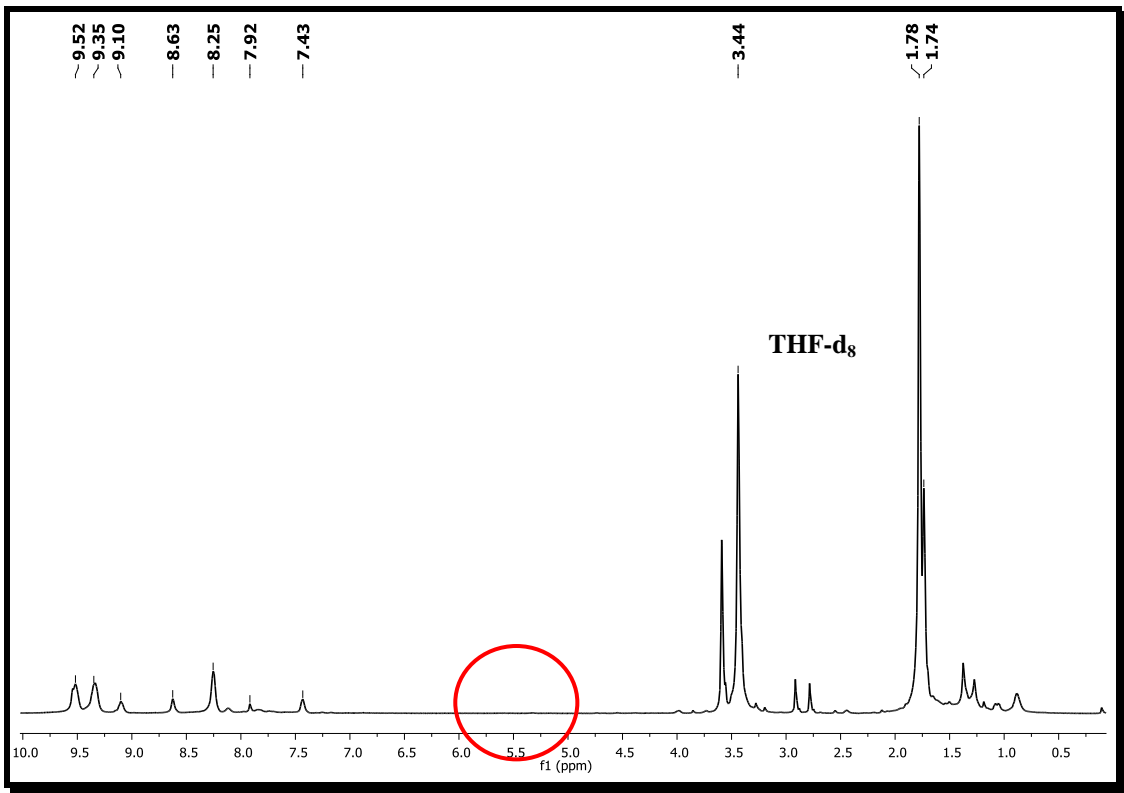
KÜTLE Spektrumu, (MALDI-MS) m/z (%): 761.2 (M⁺)



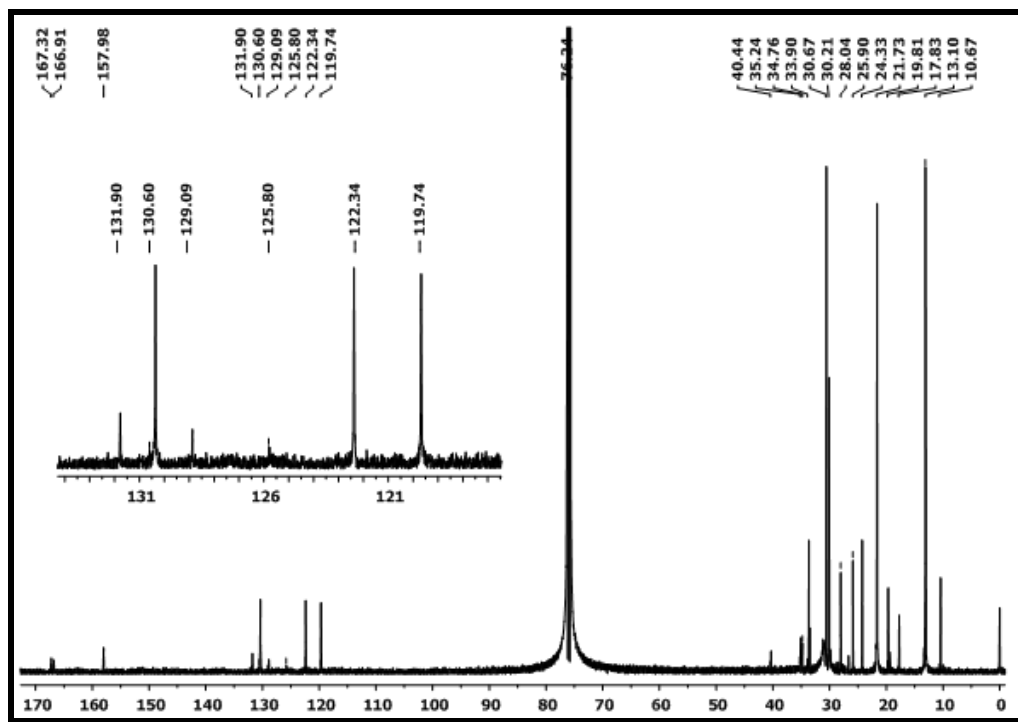
Spektrum 6.10 Bileşğinin THF-d₈ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu.



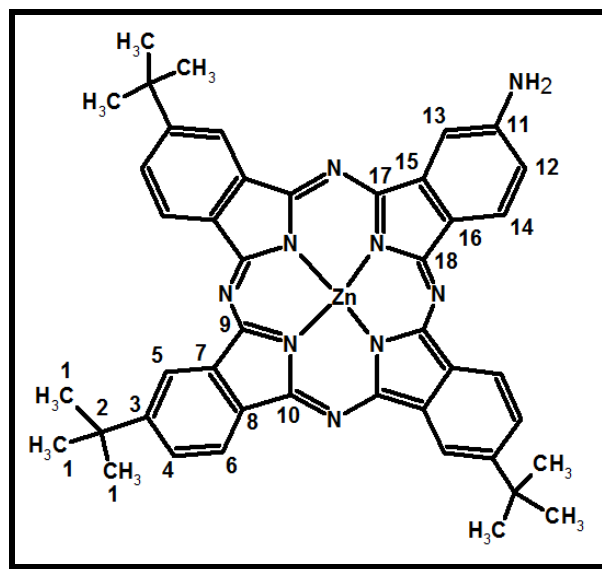
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, $\delta(\text{ppm})$: Spektrum 6.14'de **10** numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin THF- d_8 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. 1.68 ppm'de görülen tekli pik 1 ile numaralandırılan 27 tane alifatik protona, 5.50 ppm'de görülen geniş pik 8 ile numaralandırılan NH_2 protonlarına aittir. D_2O eklenerek tekrar alınan NMR ölçümünde 5.50 ppm'de görülen bu pik gözlemlenmemiştir (Spektrum 6.15). 7.26 ppm ile 9.40 ppm aralığında görülen pik çokluğu 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 ile numaralandırılan 12 aromatik protona aittir. Alifatik ve aromatik bölgenin integral alanlarının oranları 10 numaralı bileşiğin yapısına uymaktadır.



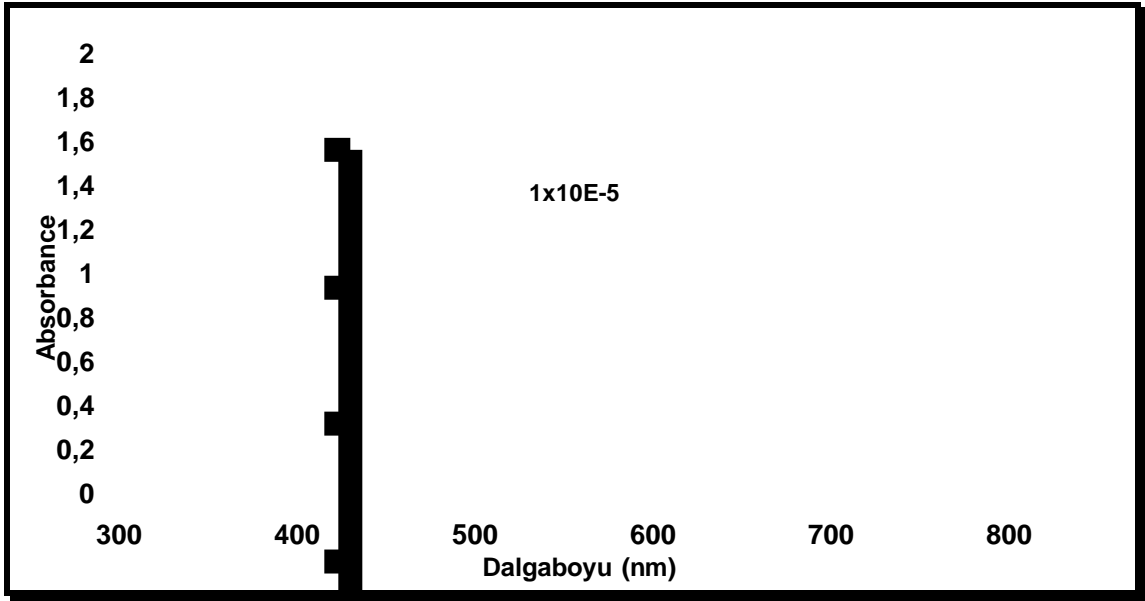
Spektrum 6.15 10 Bileşiğinin THF- d_8 içinde alınan D_2O değişimi yapılan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Spektrum 6.16 10 Bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan ^{13}C -NMR spektrumu.



^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 167.22 (N-C_{ar}-N), 166.79 (N-C_{ar}-N), 158.01 (N-C_{ar}-N), 131.78, 130.36, 128.85, 125.77, 122.38, 119.68, 118.36, 35.06 (C(CH₃)₃), 33.65 (C(CH₃)₃), 30.57 (CH₃), 28.04 (CH₃), 24.26 (CH₃), 21.64 (CH₃).



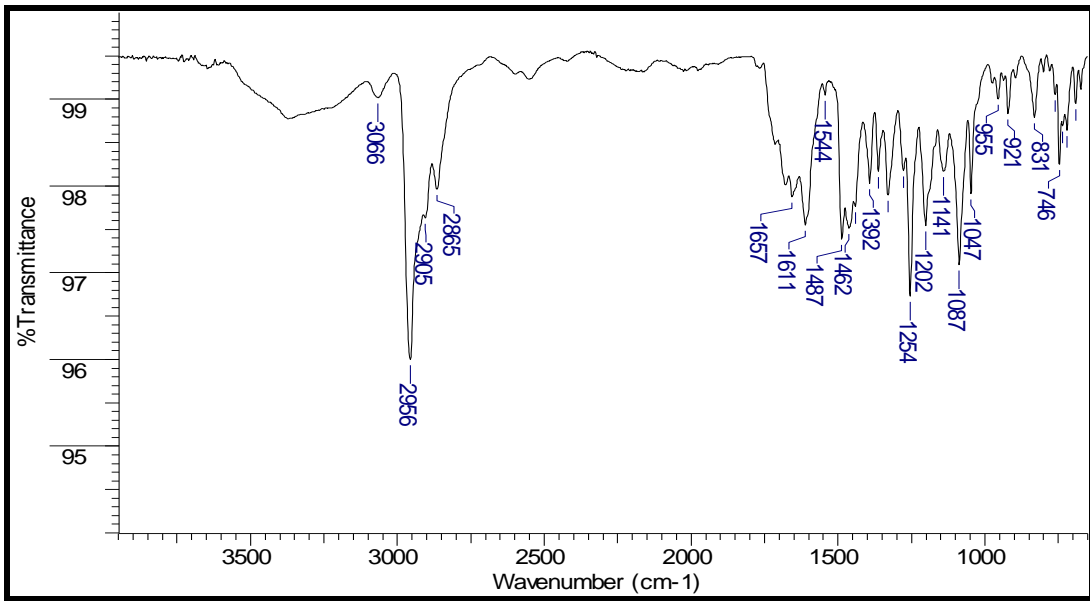
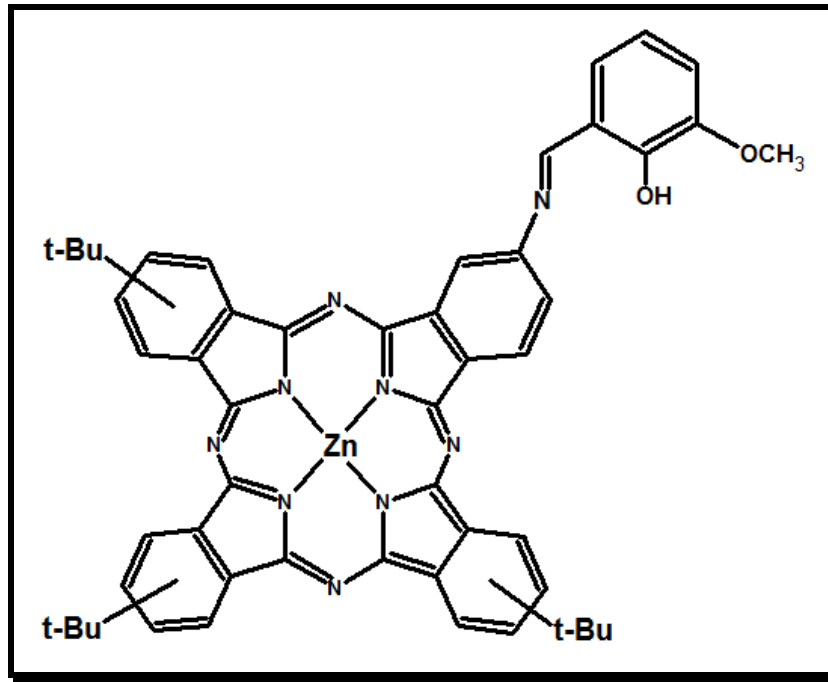
Spektrum 6.17 10 Bileşğinin absorpsiyon spektrumu

UV-Vis Spektrumu, λ_{\max} (nm): 10 bileşğii için THF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltilisinin absorpsiyon spektrumu görölmektedir (Spektrum 6.17) Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 686 nm'de, Soret bandının ise 351 nm civarında görüldüğü gözlenmiştir.

Tablo 6.2 10 numaralı bileşğinin UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{\max}) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ)

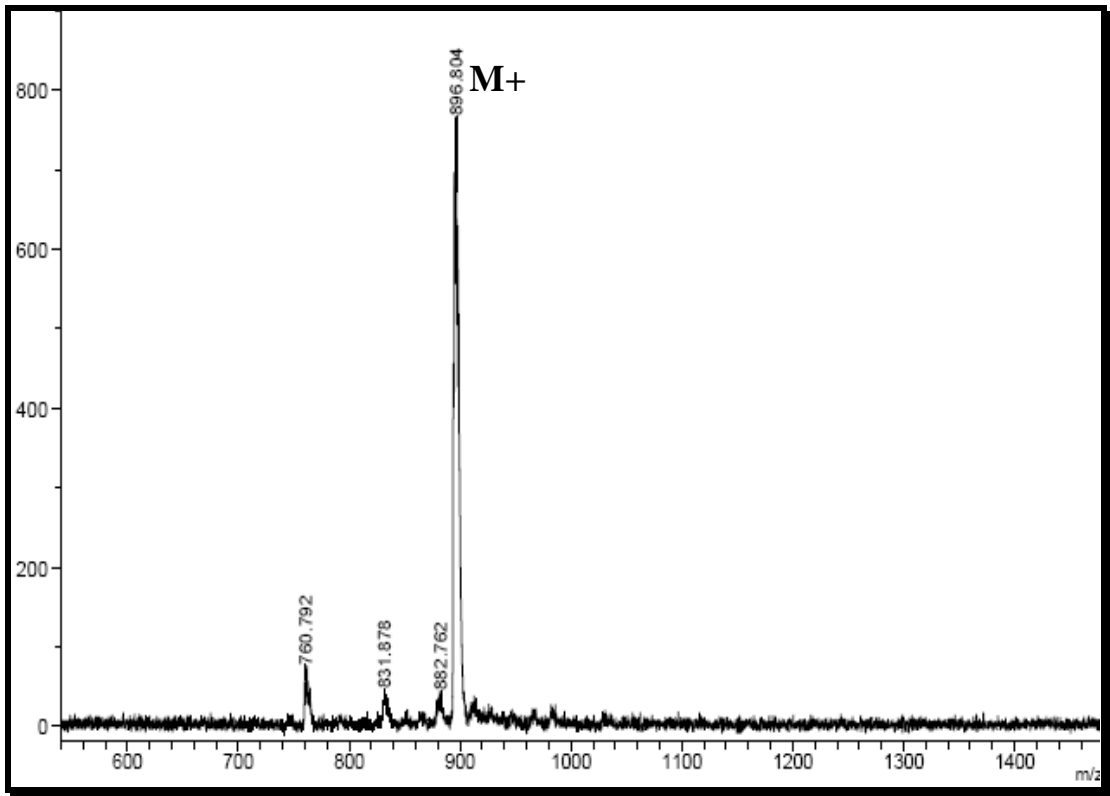
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $\times 10^4$
10	686 351	17.17 10.41

6.7. 2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyaninato)]-6-metoksifenol (11) Bileşiği



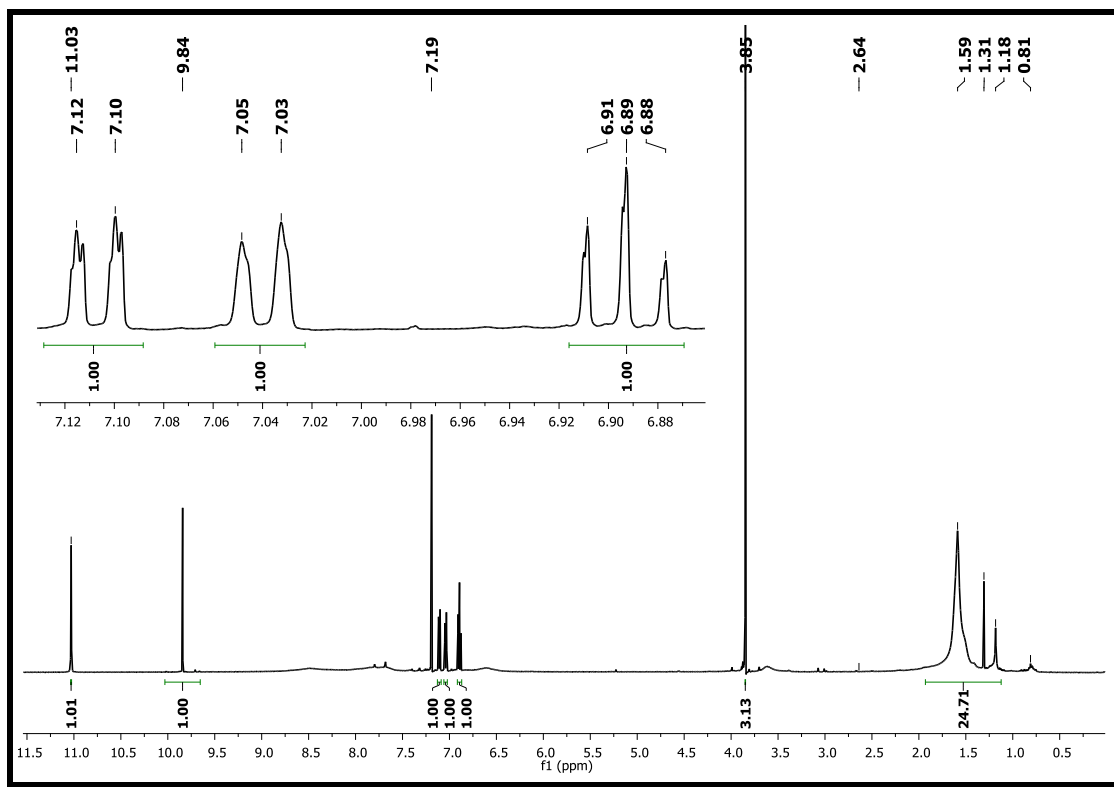
Spektrum 6.18 11 Bileşiğinin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu : ν (cm⁻¹): 3336 (Ar-OH), 3066 (aromatik CH gerilmesi), 2956, 2865 (Alifatik CH gerilmesi), 1657 (C=N gerilmesi), 1611(C=C gerilmesi), 1392, 1254, 1202(C_{ar}-O-C gerilmesi), 1087, 1047(C-O-C gerilmesi) piklerinin bulunması yapıyı desteklemektedir.

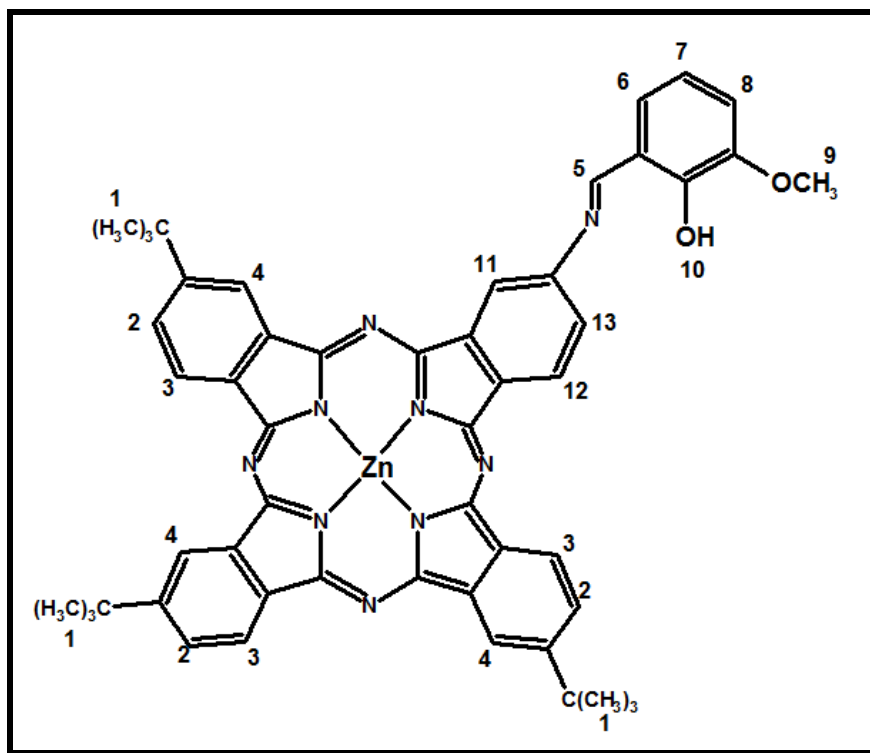


Spektrum 6.19 11 Bileşğinin kütle spektrumu.

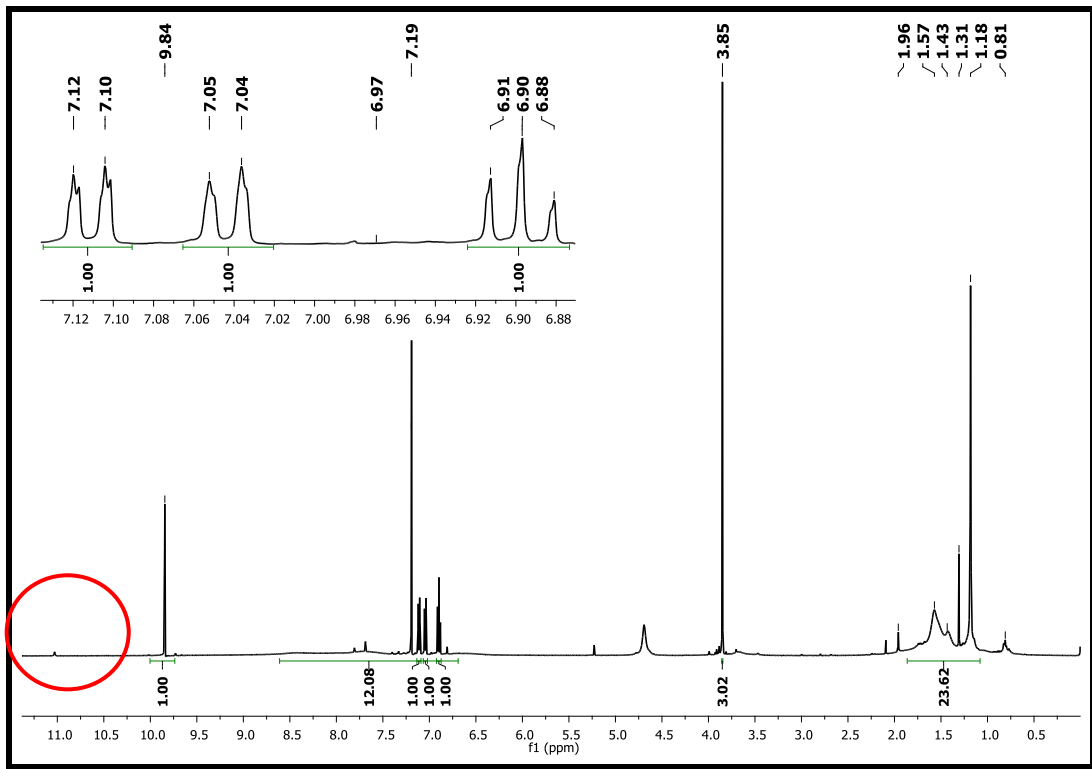
KÜTLE Spektrumu, (MALDI-MS) m/z (%): 896.8 (M⁺).



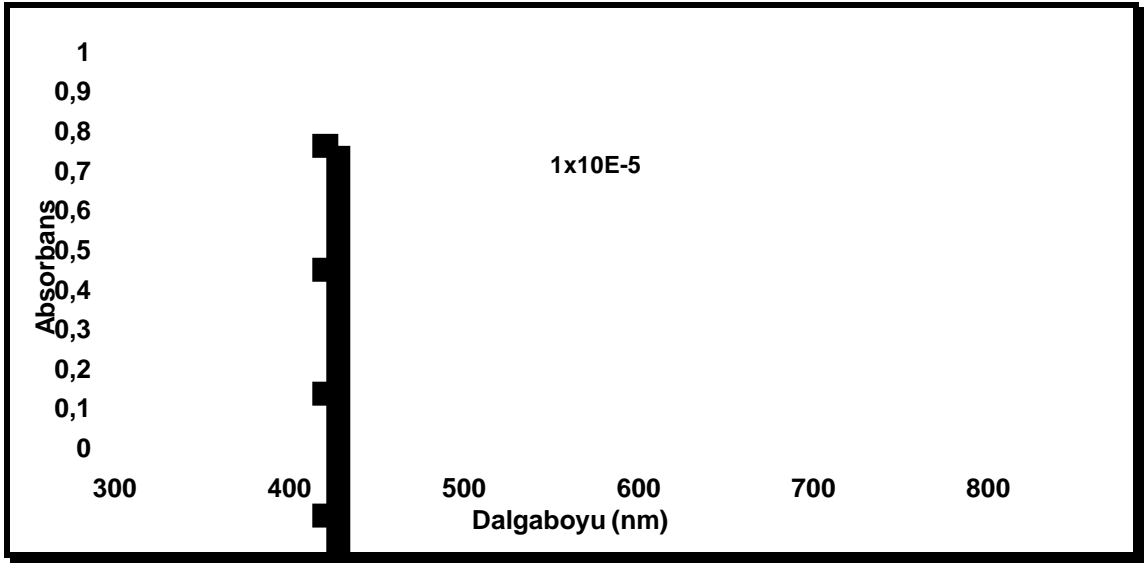
Spektrum 6.20 11 Bileşiminin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, $\delta(\text{ppm})$: Spektrum 6.20'de **11** numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. 1.18 ile 1.59 ppm aralığında görülen tekli pikler 1 ile numaralandırılan 27 adet alifatik protonlara aittir. 3.85 ppm'de görülen tekli pik ise 9 numaralı $-\text{OCH}_3$ protonlarına aittir. 6.89 ppm'de görülen üçlü pik 7 ile numaralandırılan aromatik CH protonuna aittir. 7.04 ppm ve 7.11 ppm'de görülen iki tane ikili pik sırasıyla 6 ve 8 no'lu aromatik CH protonlarına aittir. 6.0 ppm ile 9.0 ppm aralığında görülen çoklu pikler 2, 3, 4, 11,12 ve 13 ile numaralandırılan 12 aromatik protona, 9.84 ppm'de görülen tekli pik 5 no'lu $-\text{N}=\text{CH}-$ Schiff bazı protonuna, 11.03 ppm'de görülen tekli pik 10 no'lu OH protonuna aittir. D_2O eklendikten sonra alınan NMR ölçümünde bu pik gözlemlenmemiştir (Spektrum 6.21). Ftalosiyanine ait aromatik CH protonları 7.2-8.5 ppm aralığında beklenmektedir. Bu bölgede bazı pikler gözlemlense de agregasyondan dolayı netlik sağlanamamıştır. Yine de alifatik ve aromatik bölgelerin integral alanlarının oranı **11** no'lu bileşiğin yapısı ile uyumludur.



Spektrum 6.21 **11** Bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan D_2O değişimi yapılan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



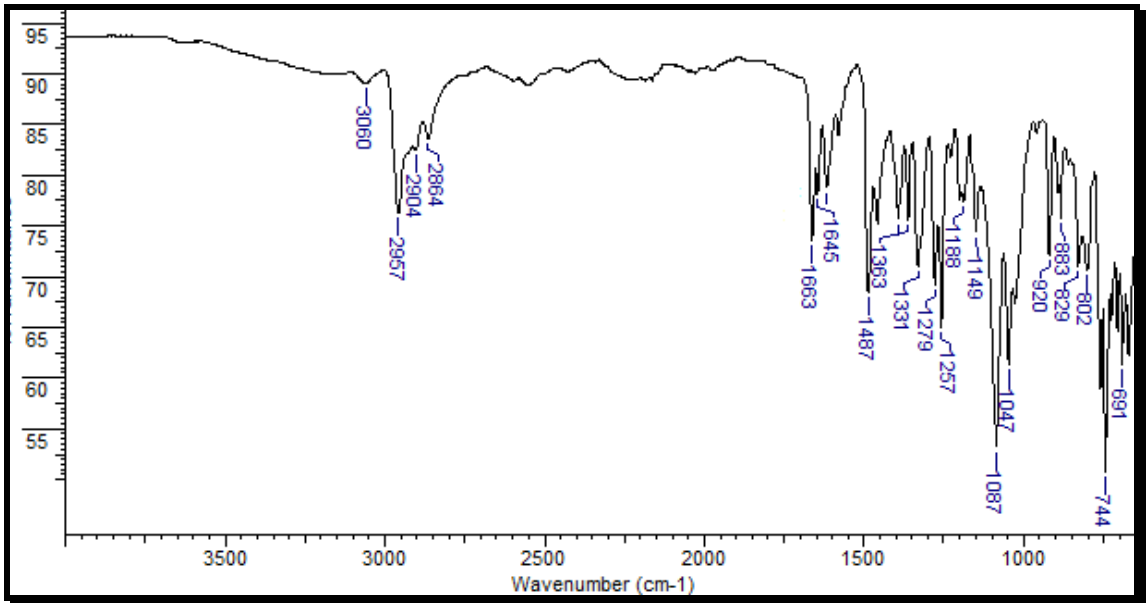
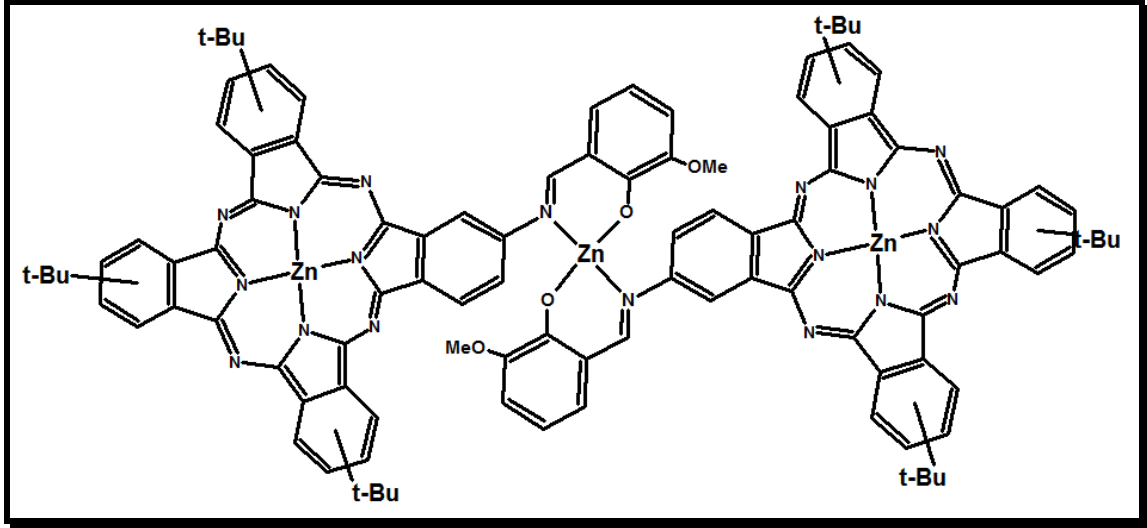
Spektrum 6.22 11 Bileşğinin absorpsiyon spektrumu

UV-Vis Spektrumu, λ_{\max} (nm): **11** bileşği için THF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görölmektedir (Spektrum 6.22) Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 682 nm'de, Soret bandının ise 350 nm civarında göröldüğü gözlenmiştir.

Tablo 6. 3 11 numaralı bileşğın UV-Vis ölçümlerinde gözlenen dalga boyları (λ_{\max}) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ)

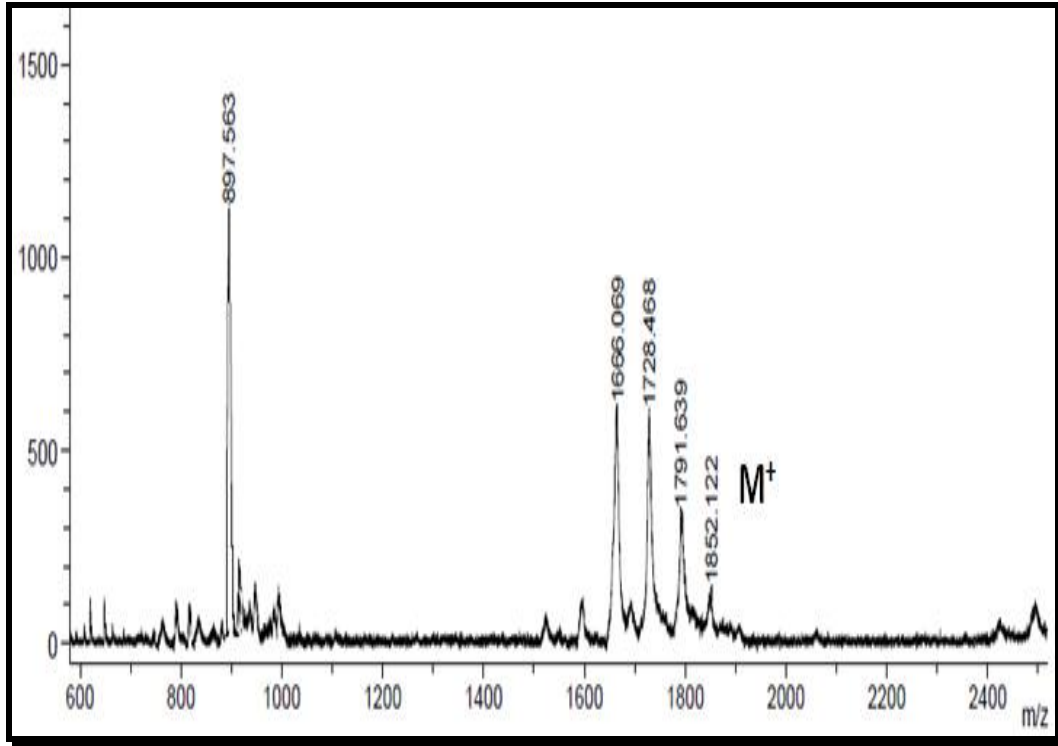
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)x 10^4
11	682	9.07
	350	6.21

**6.8. Bis{2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenolat}çinko(II)
(12) Bileşiği**



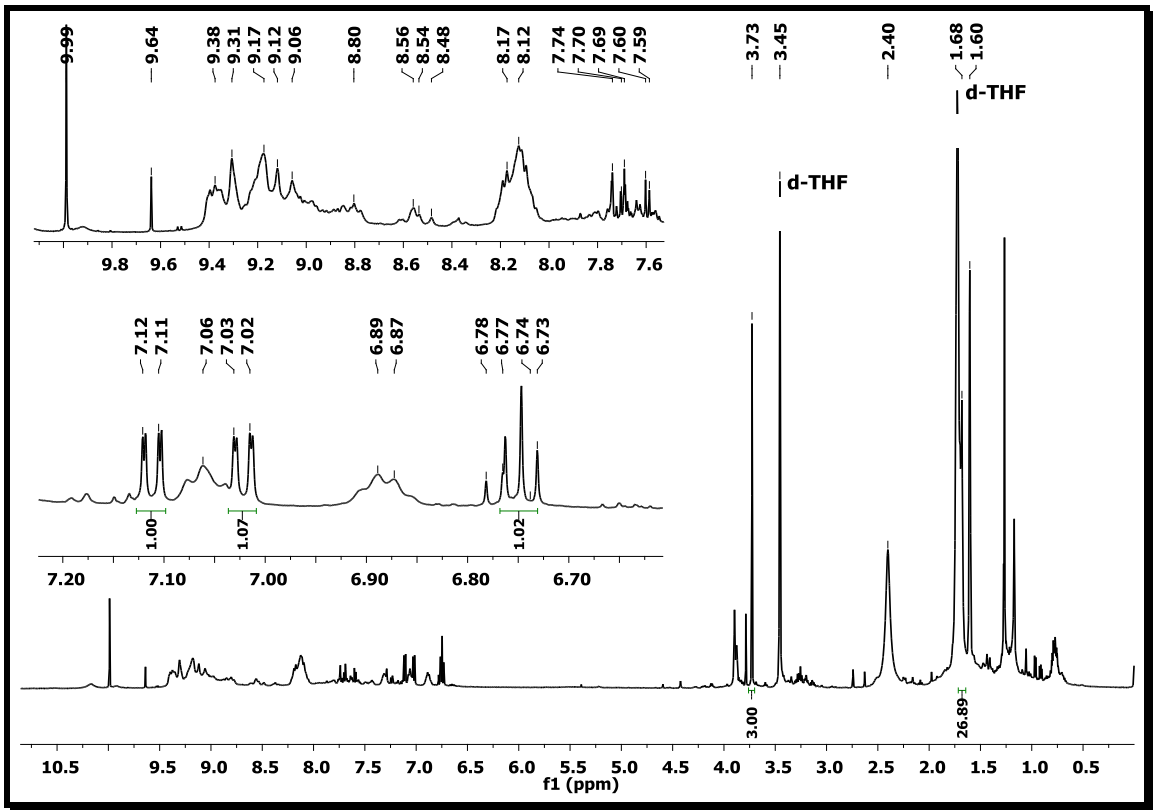
Spektrum 6.23 12 Bileşiğinin IR spektrumu.

FT-IR Spektrumu, ν (cm⁻¹): 3060 (aromatik CH gerilmesi), 2957, 2904, 2864 (Alifatik CH gerilmesi), 1663, 1645 (C=N gerilmesi), 1587 (C=C gerilmesi) 1363, 1331, 1279, 1257, (C_{ar}-O-C gerilmesi), 1087, 1047 (C-O-C gerilmesi), 920, 883, 802, 744 piklerinin bulunması yapıyı desteklemektedir.

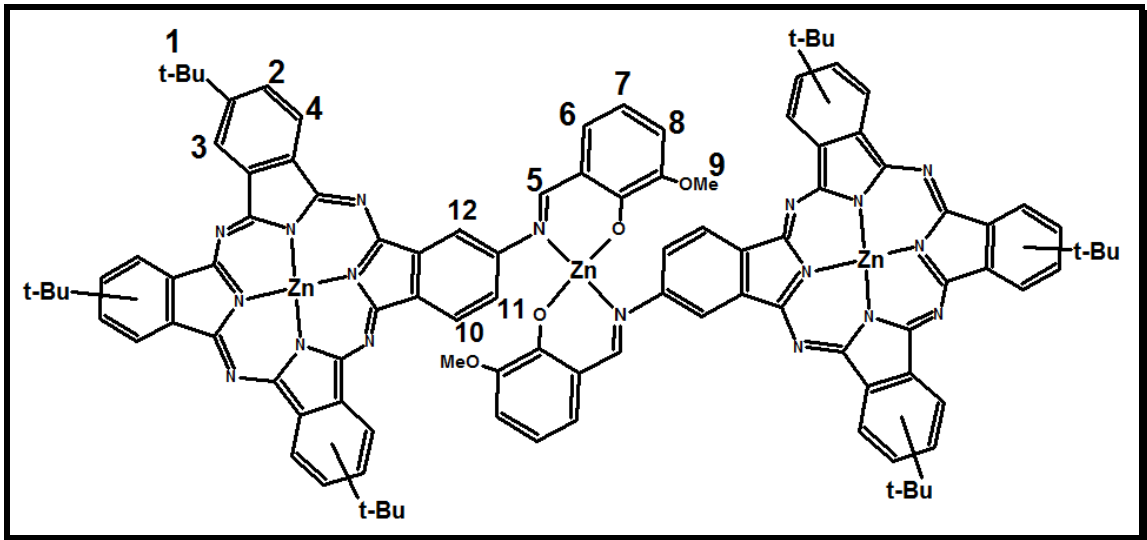


Spektrum 6.24 12 Bileşiginin kütle spektrumu.

KÜTLE Spektrumu, (MALDI-MS) m/z (%): 1852.2 [M⁺], 1791.6 [M-C₄H₉], 1728.4 [M-2(C₄H₉)], 1666.1 [M-3(C₄H₉)], 897.5.

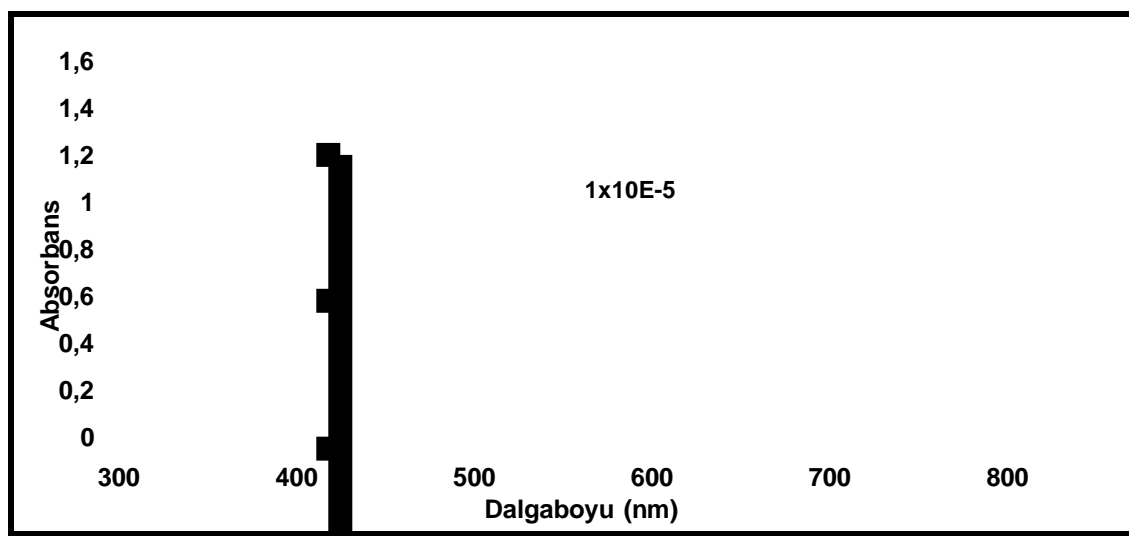


Spektrum 6.2 **12** Bileşiminin THF- d_8 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu $\delta(\text{ppm})$: Spektrum 6.25'de **12** numaralı dimerik ftalosiyanın bileşiminin THF- d_8 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. 1.60 ppm ve 3.45 ppm'de d-THF'in pikleri gözlemlenmiştir. 0.79 ppm ile 1.73 ppm aralığında görülen piklerin 1 ile numaralandırılan 54 alifatik protona ait olduğu düşünülmektedir. 3.73 ppm'de görülen pik 9 ile numaralandırılan 6 protona aittir. 6.73 ppm, 6.74 ppm ve 6.77 ppm'de görülen üçlü

pik 7 ile numaralandırılan 2 aromatik protona, 7.02 ppm ve 7.03 ppm'de görülen ikili pik 6 ile numaralandırılan 2 aromatik protona, 7.11 ppm ve 7.12 ppm'de görülen pikler 8 ile numaralandırılan 2 aromatik protona aittir. 9.99 ppm'de görülen pik 5 ile numaralandırılan 2 protona aittir. 7.59 ppm ile 9.38 ppm aralığında görülen pikler 2, 3, 4, 10, 11 ve 12 ile numaralandırılan 24 aromatik protona aittir. Alifatik ve aromatik bölgelerin integral alanlarının oranı **12** no'lu bileşiğin yapısı ile uyumludur.



Spektrum 6.3 12 Bileşiğinin absorpsiyon spektrumu

UV-Vis Spektrumu, λ_{\max} (nm): 12 bileşiği için THF içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon spektrumu görülmektedir (Spektrum 6.26) Bu spektrum incelendiğinde Q bandının 680 nm'de, Soret bandının ise 350 nm civarında görüldüğü gözlenmiştir.

Tablo 6.4 12 numaralı bileşiğin UV-Vis Gözlenen dalga boyları (λ_{\max}) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ)

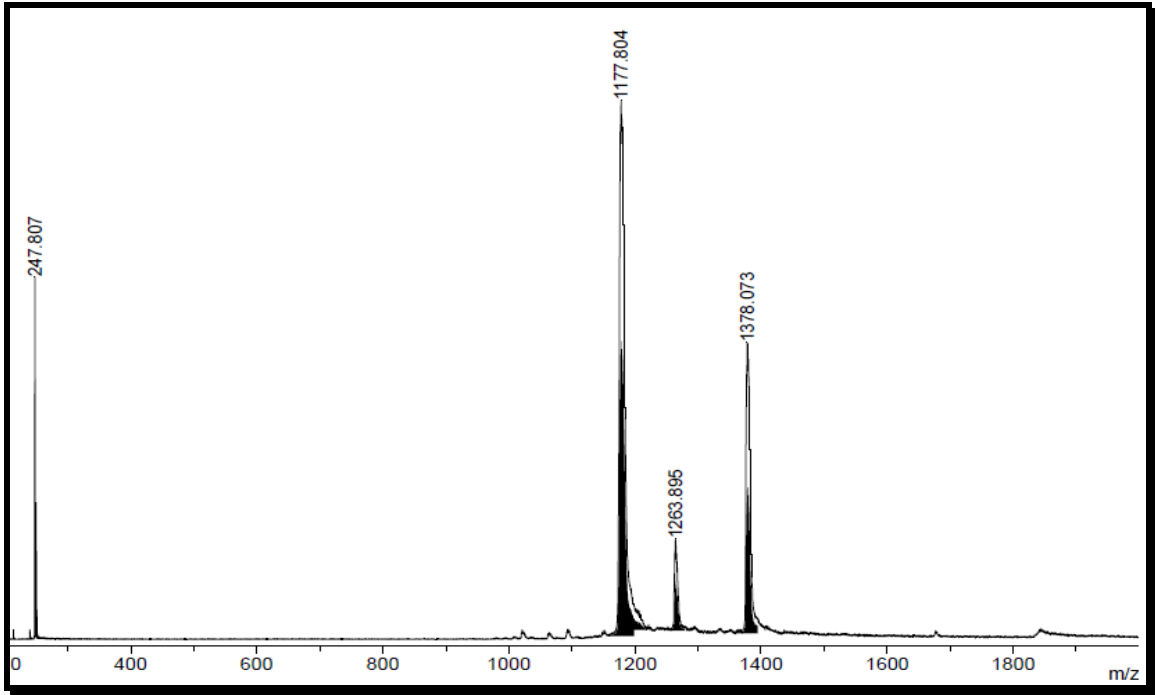
Bileşik	λ_{\max} (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $\times 10^4$
12	680	14.21
	350	7.99

7. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, optik veri depolama aygıtlarında ve OLED'lerde (organik ışık yayan diotlar) kullanılma potansiyeli bulunan dimerik asimetric ftalosiyanın bileşigi sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu bileşigin sentezi elde edilen schiff bazının $ZnCl_2$ tuzu ile reaksiyona sokulması ile gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada öncelikle, katekolden yola çıkılarak sırasıyla 1,2-bis(hekziloksi)benzen (**1**), 1,2-bis(hekziloksi)-4,5-dibromobenzen (**2**), 4,5-bishekziloksiftalonitril (**3**) ve ftalimidden yola çıkılarak sırasıyla 4-nitroftalimid (**4**), 4-nitroftalamid (**5**), 4-nitroftalonitril (**6**) başlangıç maddeleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen ilk asimetric ftalosiyanın türevi (**3**) ve (**6**) nitrillerinden yola çıkılarak sentezlenen 9,10,16,17,23,24,-hekzahekziloksi-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) (**7**) bileşigidir. İnce tabaka kromatografisi (yürütücü sistem: 70:1 diklorometan:etanol), kolon kromatografisi ve çözüp çöktürme gibi saflaştırma ve ayırma işlemleri uygulanmasına rağmen elde edilen bu asimetric ftalosiyanın (**7**) simetric yan üründen (okta -OR) ayırlanamamıştır. **7** numaralı bileşik için alınan kütle spektrumu aşağıdadır.



Asimetrik **7** bileşğinin simetrik ftalosiyanın türevi ile aynı R_f değerine sahip olduğu için temiz olarak elde edilememiştir. Bu yüzden heksil- süstitüe gruplarının *t*-butil grupları ile değıştirilerek simetrik türevinden farklı R_f değerine sahip asimetrik ftalosiyanın bileşğinin sentezi düşünölmüştür. *t*-butil süstitüe gruplarının bir diğer avantajı da farklı çözücüler içerisindeki çözünürlüğü yüksek olan asimetrik ftalosiyanınler ve dimerik ftalosiyanın türevlerinin elde edilebilmesidir.

4-nitroftalonitril (**6**) ve 4-tertbutilftalonitril bileşikleri kullanılarak $Zn(OAc)_2$ ve kuvvetli baz olarak 8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) varlığında *n*-pentanol içinde 9(10),16(17),23(24)-tri-(*t*-butil)-2-nitro ftalosiyanimato çinko(II) (**9**) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez karışımı önce 100:1 diklorometan:etanol yürütücü sisteminde kolon kromatografisi yapılarak kirliliklerden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 70:1 diklorometan:etanol sisteminde ince tabaka kromatografisi yöntemiyle istenen asimetrik ftalosiyanın bileşği (**9**) diğer ftalosiyanın türevlerinden ayrılarak temiz olarak elde edilmiştir. Bu bileşik için yapılan MALDI kütle spektroskopisi [kullanılan matrix: DHB (dihidroksibenzoikasit)] ölçümlerinde molekül iyon piki olan 791 piki küçük pik olarak gözlenmiştir, NO_2 grubunun kopmasıyla oluşan 746 piki ise temel piktir. Farklı çözücü ve farklı matrikslerde denenmesi bu sonucu değıştirmemiştir. Fakat 791 pikinin az da olsa

görülmesi maddenin sentezlendiğini gösterdiği için diğer moleküllerin sentezine devam edilmiştir.

9(10),16(17),23(24),-tris-*t*-butil-2-amino ftalosiyanimato çinko(II) (**10**) numaralı bileşiğin sentezinde iki yöntem izlenmiştir:

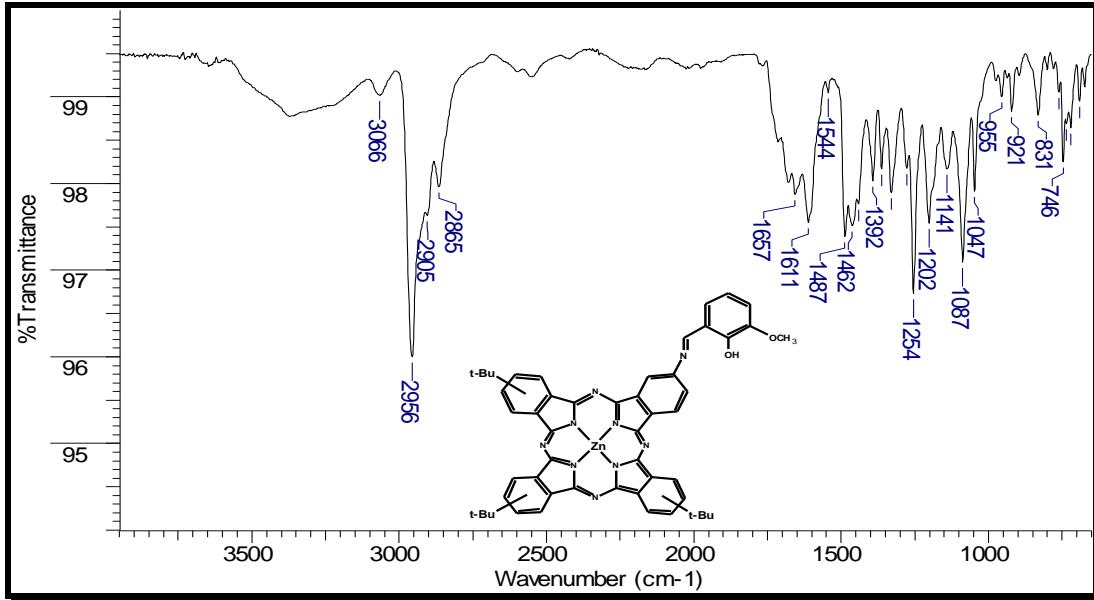
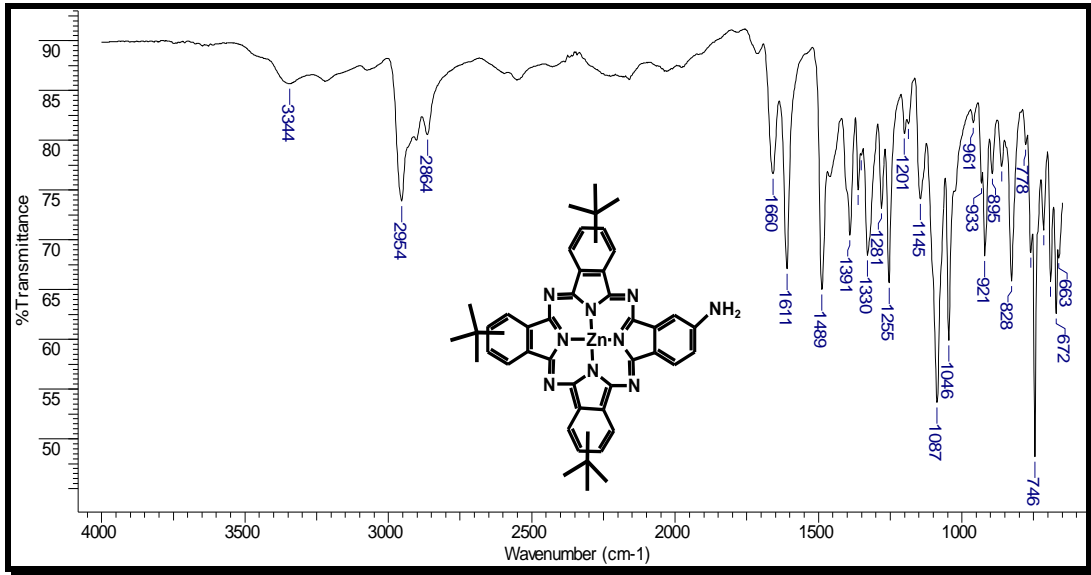
1) Önce yukarıda anlatıldığı gibi 4-nitroftalonitril (**6**) ve 4-tertbutilftalonitril bileşikleri kullanılarak DBU varlığında pentanol içinde geri soğutucu altında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonun sonlandırılmasından sonra yukarıda bahsedilen temizleme işlemleri yapılmış ve asimetric ftalosiyanimin temiz olarak elde edilmiştir. Sentezlenen (**9**) bileşiği Na₂S.9H₂O varlığında dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) içinde 9(10),16(17),23(24)-tri-*t*-butil-2-amino ftalosiyanimato çinko(II) (**10**)'a indirgenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan ftalosiyanimin türevleri karışımı önce kolon kromatografisi yöntemiyle kirliliklerden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 7:1 toluen:etilasetat sisteminde ince tabaka kromatografisi yöntemiyle diğer türevlerinden ayrılarak istenen asimetric ftalosiyanimin (**10**) temiz olarak elde edilmiştir.

2) Diğer yöntemde ise **9** no'lu asimetric ftalosiyaniminin sentezinden sonra herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamış sadece içindeki *n*-pentanol kuruluğa kadar çekilmiştir. Daha sonra bu ftalosiyanimin türevleri karışımı Na₂S.9H₂O varlığında dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) içinde 9(10),16(17),23(24)-tri-*t*-butil-2-amino ftalosiyanimato çinko(II) (**10**) a indirgenmiştir. Reaksiyon sonlandıktan sonra su ve CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon yapılmış, reaksiyona girmeyen Na₂S.9H₂O'un su fazına, asimetric ftalosiyanimin izomerlerinin de CH₂Cl₂ fazına geçmesi sağlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan çözücü uzaklaştırılmıştır. İstenen asimetric ftalosiyanimin bileşiği (**10**) 7:1 toluen:etilasetat sisteminde ince tabaka kromatografisi yöntemi ile diğer türevlerinden ayrılarak temiz olarak elde edilmiştir. Böylece **10** numaralı bileşik bir önceki yöntemle göre daha kısa sürede ve daha yüksek verimle elde edilmiştir.

Daha sonra amin fonksiyonel gruba sahip asimetric ftalosiyanimin **10** , 2 ml kloroform, 1 ml etanol ve 3 damla trietilamin (TEA) içinde ticari olarak temin edilen 2-hidroksi-3-

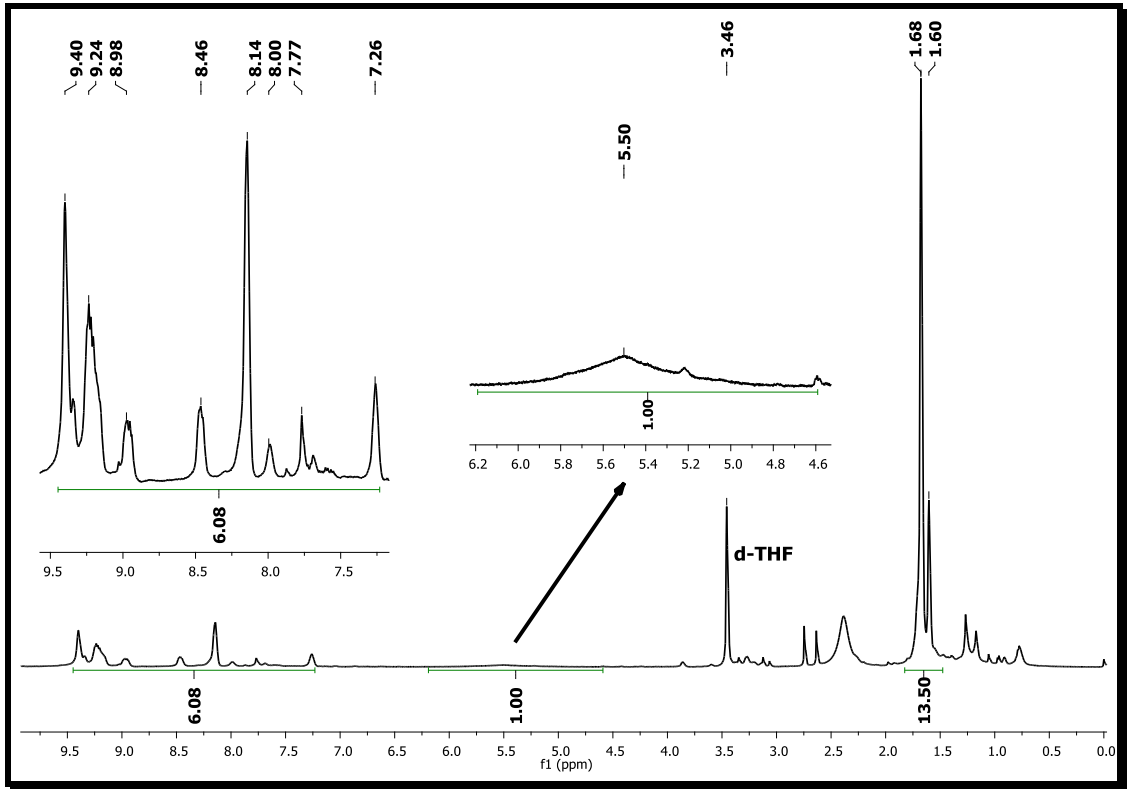
metoksibenzaldehit ile reaksiyona sokularak schiff bazı 2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyaninato)]-6-metoksifenol çinko(II) (**11**) sentezlenmiştir.

Aşağıda **10** ve **11** no'lu bileşiklerin IR spektrumları verilmiştir. **10** no'lu bileşiğe ait spektrumda 3344cm^{-1} 'de görülen pik NH_2 grubunun varlığını göstermektedir.

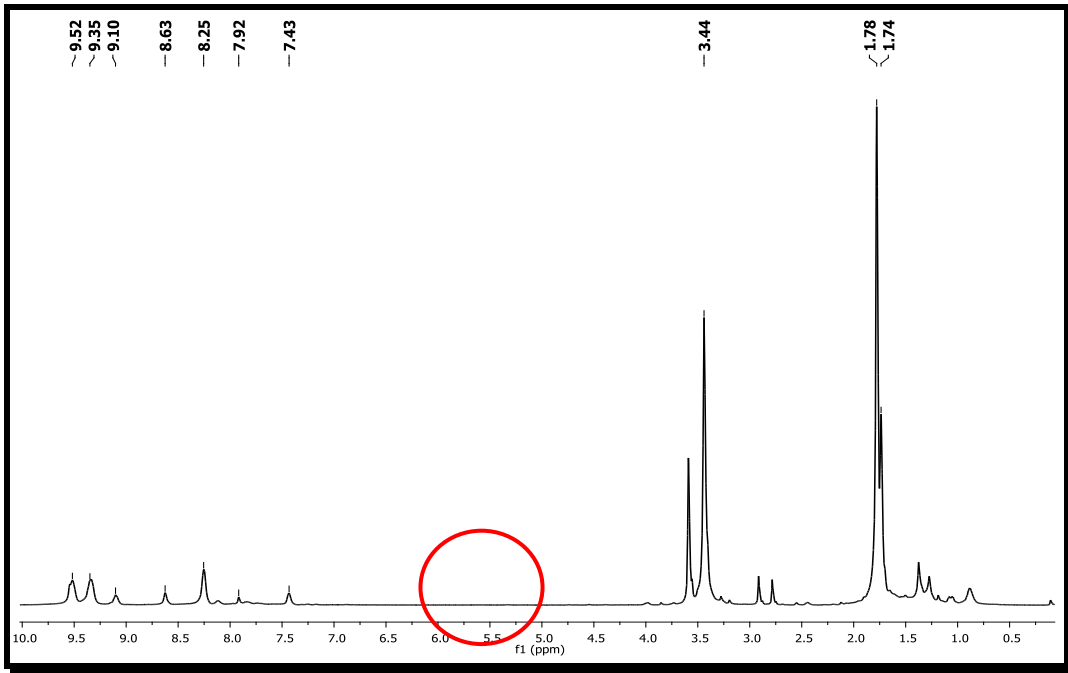


11 bileşiğinin IR spektrumunda ise $3100\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki farklılıklar oluşmuştur. Bu farklılıklar **11** no'lu bileşikte NH_2 grubunun yok olması ve OH grubunun bulunmasında kaynaklanmaktadır (3336 cm^{-1} 'de görülen pik bileşikteki aril OH grubunun varlığını göstermektedir).

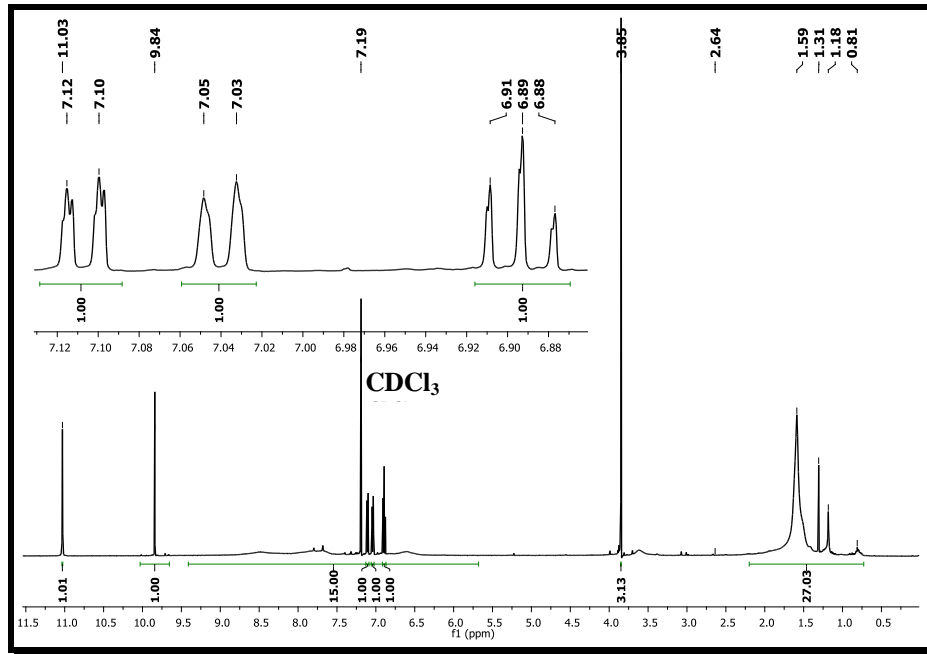
Sentezlenen **10** numaralı bileşinin yapı aydınlatmasında THF-d₈ içinde NMR spektrumundan da faydalanılmıştır. Alınan bu ölçümde aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi 5.50 ppm'de yayvan NH₂ piki gözlemlenmiştir.



Daha sonra **10** numaralı bileşinin THF-d₈ içerisinde D₂O değişimi yapılarak NMR spektrumu alınmıştır. Alınan bu spektrumda bir önceki spektrumda 5.50 ppm'de gözlenen yayvan NH₂ pikinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgular **10** numaralı bileşinin oluştuğunu göstermektedir.



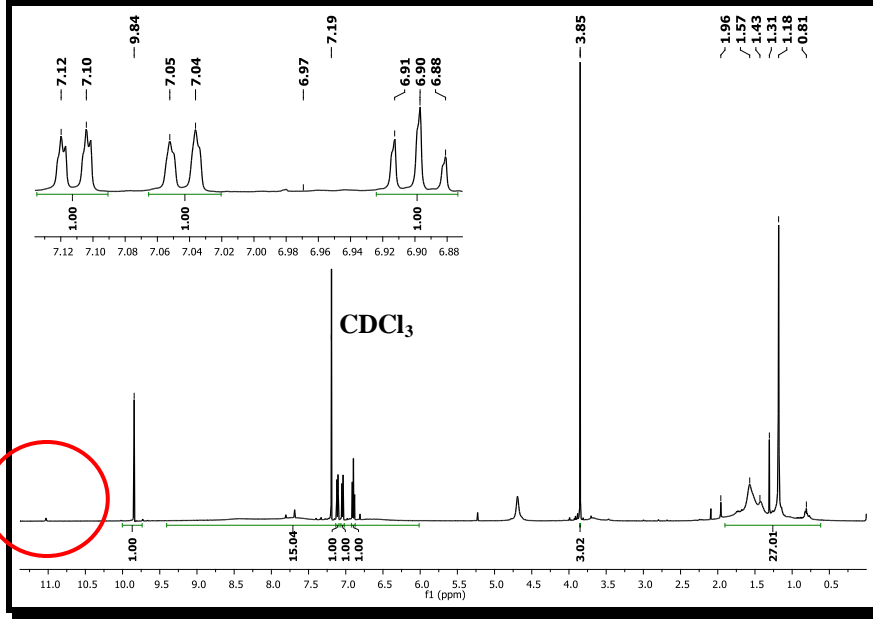
Sentezlenen **11** numaralı bileşiminin yapı aydınlatmasının tam olarak yapılabilmesi için önce CDCl_3 içinde NMR spektrumu alınmıştır. Alınan bu ölçümde aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi 11.03 ppm'de tekli OH piki gözlemlenmiştir.



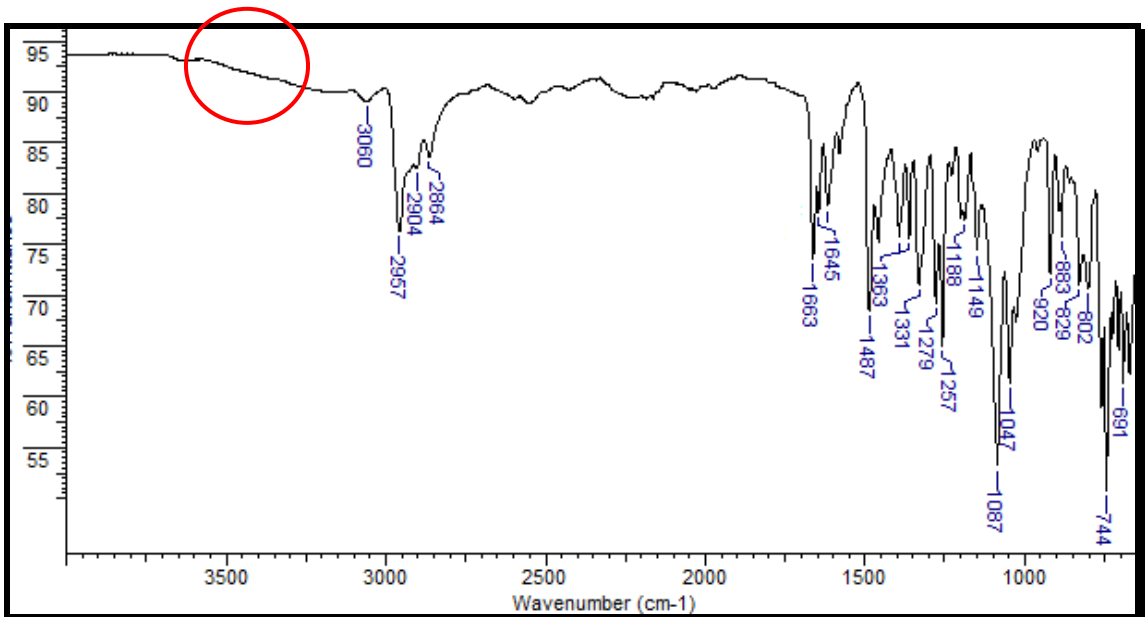
11 Bileşiminin CDCl_3 içinde alınan ^1H -NMR spektrumu

Daha sonra **11** numaralı bileşimin CDCl_3 içerisinde D_2O değişimi yapılarak NMR spektrumu alınmıştır. Alınan bu spektrumda bir önceki spektrumda 11.03 ppm'de gözlenen

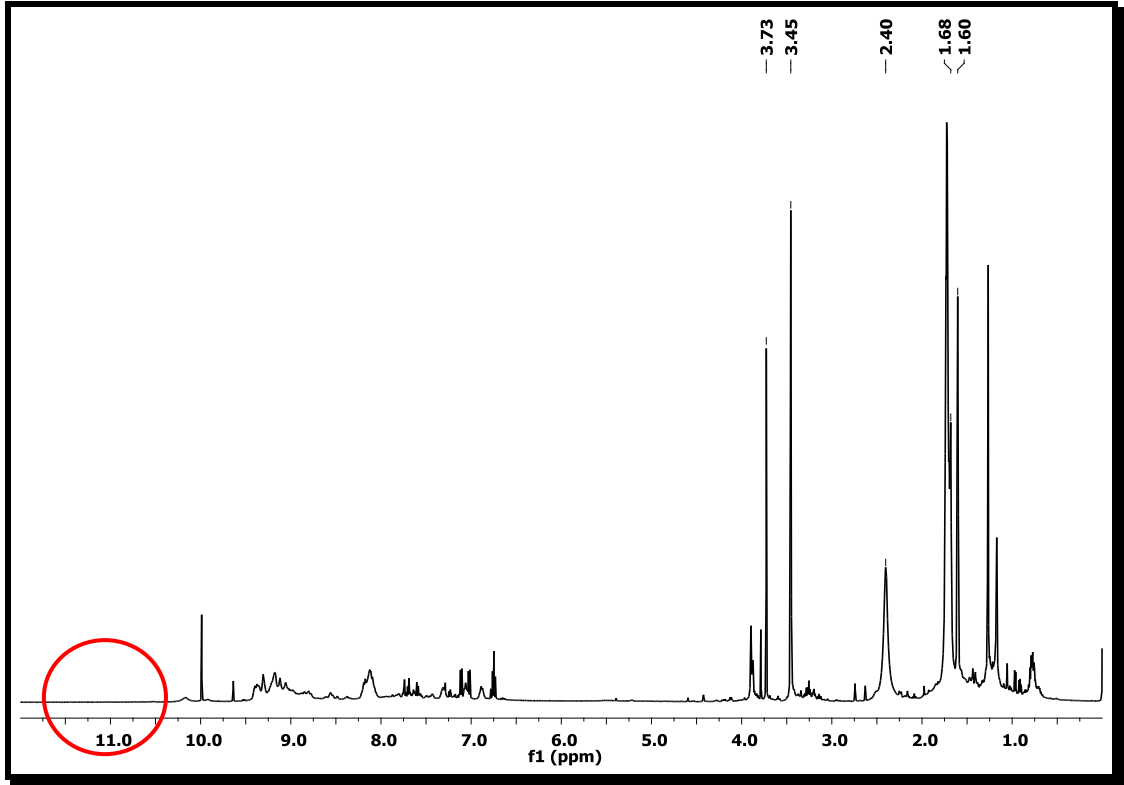
tekli OH pikinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgular **11** numaralı bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir.



Sentezlenen bu schiff bazı 2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenol çinko(II) (**11**) 2 ml kloroform ve 1 ml etanol ve 2 damla trietilamin (TEA) içinde ZnCl₂ ile reaksiyona sokularak dimerik ftalosiyanimin türevi bis{2-[imino-(tri(*t*-butil)ftalosiyanimato)]-6-metoksifenolat} çinko(II) (**12**) bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin kütle spektrumunda molekül iyon piki olan 1852 gözlenmiştir. Bunun yanında *t*-butil gruplarının kopmaları ile oluşan pikler de gözlenmiştir. Bu veriler elde edilmesi istenen dimerik asimetric ftalosiyanimin türevinin (**12**) oluştuğunu göstermektedir.



12 bileşiğinin IR spektrumu yukarıda görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde **11** bileşiğinin IR spektrumunda gözlenen 3336 cm^{-1} 'deki aril OH pikinin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu veriler Schiff bazı süstitüe asimetrik ftalosiyanın bileşiğinin (**11**) dimerik ftalosiyanın bileşiğine (**12**) dönüştüğünü desteklemektedir.



12 ile numaralandırılan dimerik ftalosiyanın bileşiğinin THF- d_8 içinde alınan ¹H-NMR spektrumu yukarıda görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde **11** numaralı bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumunda 11.0 ppm'de gözlenen OH pikinin kaybolduğu görülmektedir. Bu **12** bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında schiff bazı süstitüe asimetrik ftalosiyanın bileşiği (**11**) ve bu bileşiğin Zn(II) metali ile kompleks oluşturması sonucunda metal köprülü dimerik ftalosiyanın bileşiği (**12**) elde edilmiş ve tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Bu bileşikler literatürde bulunmayan özgün bileşiklerdir. **12** bileşiğinin dahi organik çözücülerde çözünürlüğünün olması bu bileşiklerin çeşitli uygulama alanlarında kullanılma potansiyellerini artırmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda tez kapsamında elde edilen bütün özgün bileşiklerin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri

incelenecek ve elde edilen bulgular uluslar arası hakemli saygın dergilerde makale olarak yayınlanacaktır. Bu tez çalışması 108M500 no'lu ve “*Çok Fonksiyonlu Ftalosiyanın-Salen Kompleksleri: Sentezi, Yapı Tayini, Optik ve Manyetik Özellikleri*” isimli Tübitak projesi ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Hanack M., Lang M., *Chemtracts*, 8, 131, 1995.
2. Davies J.E.D., MacNicol D.D., Vögtle F., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, Vol.9., Pergamon: Oxford, 283, 1996.
3. Nalwa H.S., Shirk J.S., *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Nevin W.A. ve Seymour P., *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467, 1986.
4. Simon J., Bassoul P., Norvez S., *New J. Chem.*, 13; 13, 1989.
5. Van der Pol J.F., Neeleman E., Zwikker J.W., Nolte R.J.M., Drenth W, Aerts J., Visser R., Picken S.J., *Liq. Cryst.*, 6, 577, 1989.
6. Engel M.K., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M., Simon J., *Liq. Cryst.*, 15, 709, 1993.
7. Simon J. ve Andre J., *Molecular Semiconductors*; Lehn, J.M.; Rees, C.W., Eds.; Chapter 3, Springer: Berlin, 73, 1985.
8. Gregory P., *High Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum, Chapter 7, New York, 59, 1991.
9. Kuder J.E., *Journal of Imaging Science*, 32; 51, 1998.
10. Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., *Synthesis*, 194, 1993.
11. Lever, A.B.P., Hempstead M.R., Leznoff C.C., Liu W., Melnik M., Nevin W.A. ve Seymour P. *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467, 1986.
12. Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D. ve Jaeger N.I. *J. Phys. Chem.*, 95: 1745, 1991.
13. Wöhrle D. ve Meissner D. *Adv. Mater.*, 3: 129, 1991.
14. Takano S., Enokida T. ve Kambata A. *Chem. Lett.*, 2037, 1984.
15. Law K.Y., *Chem. Rev.*, 93: 449, 1993.
16. Battenberg A., Breidt V.F., Vahrenkamp H. *Sensors & Actuators. B*, 1996: 30; 29.
17. Torres T., Hahn U., Claessens C., *The Chemical Record*, 2008.
18. Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G. ve Maitrot M., *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 5119, 1987.
19. Ahsen V., Gürek A.G., Luneau D. ve Pecaut J. *Inorg. Chem.*, 40: 18, 4793, 2001.
20. Andre J.-J., Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J., *J. Chem. Phys. Lett.*, 115: 463., 1985.
21. Kietaihl H., *Monatsh. Chem.*, 105, 405, 1974.

22. Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., del Rey B, Sastre A ve Torres T., *Synthesis*, 1139, 1996.
23. Day V.W., Marks T.J. ve Wachter W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4519, 1975.
24. Marks T.J. ve Stojakovic D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 1695, 1978.
25. Sommerauer M., Rager C., Hannack M., *J. Am. Chem. Soc.* 118; 10085, 1996.
26. Hanack M., Renz G., Strahle J., Schmid S., *Chem. Ber.*, 121, 1479, 1988.
27. Hanack M., Meng D., Beck A., Sommerauer M., Subramanian L.R., *J.*1993
28. Kobayashi N., Nakajima S. ve Osa T., *Inorganica Chimica Acta*, 210, 131, 1993.
29. Dulog L. ve Gittinger A., *Macromolekulare Chemie, Macromolecular*, 1993.
30. Pawlowski G. ve Hannack M., *Synthesis*, 287, 1980.
31. Leznoff C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1, New York, 1989.
32. Robertson J. M., *J. Chem. Soc.*, 615, 1935 .
33. Sharp J. H., Lardon M., *J., Phys. Chem.*, 72: 3230, 1968.
34. McKeown N. B., *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Un. Pres., Cambridge, 1998.
35. Schiff, H. 1869. "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Ann. Chem.* 150 197.
36. Patai S., *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, Wiley, New York, 238-247., 1970
37. Oskay, E., *Organik Kimya, Hacettepe Ünivr. Yayınları*, Ankara, A-42, 243., 1990
38. Birbiçer N., *Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi. S13.,1998
39. Pfeifer., "Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe". *Ann. Chem.* (492): 81.*Philadelphia* , 1977., 1932
40. Kılıç, E. and Gündüz, T., "Titrations in non-aqueous media. Part I. Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent" *Analyst*, III, 949, 1986.
41. Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. and Köseoğlu, F., "Titrations in nonaqueous media. Part XVII. Potantionmetric Investigations of effects of several electron donating and withdrawing substituents on basicity of azomethine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent", *Analyst*, 114, 475., 1989.
42. Marck, H. F. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3, 468., 1980

43. Bader, B.A., “*Heterocyclic Organic Pigments for Plastics*”, *Chem. Abst.*, 83, 1810.,1975.
44. Sul'din, A. V., Zalesov, v.s. and Sribnaya, L. L.,. “*Biological activity of some complexes of nitro compounds*”. *Chem. Abst.*, 88, 131040, 1976.
45. Rothkopf., H. W. And Woecherle, D. “*Azomethine metal-komplex pigments*”. *Chem. Abs.* (88) 84852, 1978.
46. Studzinskii. O.P., Polyakov, Y.N. and Ponomerava, R.P.. “*Use of polyazomethines for the photostabilization of cellulose triacetate*”, *Chem. Abst.* 112., 1984.
47. Csaszer, I., Marvay, I. and Hrczeg, O., “*Study of 5-Nitro-2-furaldehyde Derivatives, II.*”, *Chem. Abst.*, 107, 7153., 1987
48. Pilkington, N.H. and Robson, R., *Aust. J. Chem.*, 23, 11, 2225., 1970
49. Tümer., “*Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands*”, *Transition Met. Chem.*, 414., 1999.
50. Svetlana V. Kudrevich, Hasrat Ali and Johan E. van Lier., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1994.
51. Fuchter, M. J.; Zhong, C.; Zong, H.; Hoffman, B. M.; Barrett, A. G. M., 61, 235–255., 2008
52. Leznoff C.C., Lever, A.B.P. , *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol.1-4, New York, 1989-1996.
53. Ali, H. , van Lier, J. E. ,*Chem. Rev.*, 99, 2379, 1999.
54. Katrin, K. , Nihal, A. , Tracy, C.; David, B.; Hasan, M. , *Cancer Res.*, 60, 5984, 2000.
55. Phillips, D., *Pure Appl. Chem.*, 67, 117, 1995.*Phys. Chem.*, 95: 1745, 1991.
56. Ohta K., Jacquemin L., Sirlin C., Simon J., *New Journal of Chemistry* Vol.12, 751-754., 1988
57. Young J.G. and Onyebuagu W., *Journal of Organic Chemistry*, 1990; 55; 2155.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında doğan Mustafa MALKOÇ, ilk, orta ve lise eğitimini Kocaeli’de tamamlamıştır. 2007 yılında Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden mezun olmuştur. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.