

**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TETRA 5-METİL-2-(2-FENİLPROPAN-2-İL)SİKLOHEKZİLOKSİ
SÜBSTİTÜENTLİ METALLİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAZIRLAYAN
Bedrettin SAVAŞ**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ**

**HAZİRAN-2009
KARS**

Bedrettin SAVAŞ'ın Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Tetra 5-Metil-2-(2-Fenilpropan-2-İl)Sikloheksiloksi Sübstitüentli Metalli Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Karakterizasyonu" adlı çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy..... ile kabul edilmiştir.

...../...../2009

	Adı Soyadı	İmza
Başkan	:	
Üye	:	
Üye	:	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2009 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdullah DOĞAN
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	I
ÖZET	III
SUMARRY	IV
TEŞEKKÜR	V
KISALTMALAR	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Ftalosiyeninler.....	3
2.2 Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri.....	4
2.3 Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri.....	6
2.4 Spektroskopik özellikleri.....	7
2.5 Ftalosiyeninlerin elektronik özellikleri.....	9
2.6 Ftalosiyeninlerin saflaştırma yöntemleri.....	11
2.7 Ftalosiyeninlerin uygulama alanları.....	12
2.8 Ftalosiyeninlerin başlıca sentez yöntemleri.....	13
2.9 Yakın zamanlarda sentezlenen bazı ilginç substituentli ftalosiyeninler	15
2.9.1 Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyeninler.....	15
2.9.2 Galaktoz ihtiva eden ftalosiyeninler.....	16
2.9.3 Polimerik ftalosiyeninler.....	17
2.9.4 Top tipi supramoleküler metallo ftalosiyeninler.....	18
2.9.5 Yüksek çözünürlüklü ftalosiyeninler.....	19
2.9.6 Dendrimerik ftalosiyeninler.....	20
2.9.7 Taç eter substituentli ftalosiyeninler.....	21
2.9.8 Multinükleer metallo ftalosiyeninler.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aletler.....	23
3.2 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il) sikloheksiloksi) Ftalonitril (1) Eldesi.	24

3.3Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)Ftalosiyanimato] Çinko(II) (2).....	25
3.4Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)Ftalosiyanimato] Magnezyum (II) (3) Eldesi.....	26
4. BULGULAR	29
4.1 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)Ftalonitril (1).....	29
4.2 Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)Ftalosiyanimato] Çinko(II) (2).....	29
4.3Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi) Ftalosiyanimato] Magnezyum (II) (3).....	30
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	31
6. KAYNAKLAR	32
7. EKLER	35
8.ÖZGEÇMİŞ	49

ÖZET

Bu çalışmada yeni ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Önce 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril başlangıç maddesi olarak sentezlenmiştir. Sonra bu ftalonitril bileşiği metal tuzlarıyla DBU varlığında siklotetramerizasyonu ile Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyanimato] Çinko(II), Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyanimato] Magnezyum (II) ftalosiyenin elde edildi.

Bu yeni bileşiklerin yapıları elemental analiz ve UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR MALDI-MS spektrumları ile karakterize edilmiştir.

SUMMARY

In this study, characterization and synthesis of novel phthalocynines compounds has been aimed. First as starting materials 4-(5-methyl-2-(2-phenylpropane-2-yl)cyclohexyloxy)phthalonitrile compound was synthesised. Thus cyclotetramerization of this phthalonitrile compound in presence of metals salts and DBU give the desired Tetrakis-(5-methyl-2-(2-phenylpropane-2-yl)cyclohexyloxy)phthalocyninato] zinc (II), tetrakis[(5-methyl-2-(2-phenylpropane-2-yl)cyclohexyloxy magnesium (II).

The structure of these new compounds have been characterized by UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MALDI-MS spectra and elemental analysis.

TEŞEKKÜR

5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi substitüentli ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlendiği bu yüksek lisans tez çalışması, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında yapılmıştır.

Bu çalışmamızda yeni ftalosiyanınların sentezi için literatüre uygun biçimde başlangıç maddeleri sentezlenmiş. Bu başlangıç maddesi kullanılarak yeni ligand eldesine geçilmiştir. Buradan da farklı metal tuzları kullanılarak 5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi substituentli simetrik metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları mikroanaliz, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve MALDI-MS spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım, değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Desteğinden dolayı Kafkas Üniversitesi Araştırma Fonuna (2008-FEF-022) teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında benimle değerli bilgilerini paylaşan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e teşekkür ederim.

Ayrıca yakın ilgisini gördüğüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, sayın Dr. Hacı BAYKARA'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Haziran 2009

Bedrettin SAVAŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Pc	Ftalosiyenin
PcH₂	Metalsiz Ftalosiyenin
MPc	Metalli Ftalosiyenin
DBU	1,8- diazobisiklo[5,4,0] undek-7- en
DMF	Dimetilformamid
MS	Kütle Spektrumu
IR	Kızıl Ötesi
M	Molar
VIS	Görünür
NMR	Nükleer Magetik Rezonans
UV	Mor Ötesi
THF	Tetrahidrofuran
Mmol	millimol

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 1.1. Metalsiz ve metalli ftalosiyanın (a ve b).....	2
Şekil 2.1. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısı.....	3
Şekil 2.2. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları(Qbandı)	7
Şekil 2.3. Ftalosiyanınların ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler.....	10
Şekil 2.4. Ftalosiyanınların başlıca sentez yöntemleri.....	13
Şekil 2.5. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanın.....	15
Şekil 2.6. Galaktoz ihtiva eden ftalosiyanın.....	16
Şekil 2.7. Polimerik ftalosiyanın.....	17
Şekil 2.8. .Top tipi metalo ftalosiyanın.....	18
Şekil 2.9. Yüksek çözünürlüklü ftalosiyanınlar.....	19
Şekil 2.10. Dendrimerik ftalosiyanın.....	20
Şekil 2.11. Taç eter substituentli ftalosiyanın.....	21
Şekil 2.12. Multinükleer metalo ftalosiyanınlar.....	22
Şekil 3.1. 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi) Ftalonitril (1).....	24
Şekil 3.2.Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi) Ftalosiyani nato] Çinko(II) (2).....	25
Şekil 3.3.Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi) Ftalosiyani nato] Magnezyum (II) (3).....	27
Şekil 7.1. 1 Bileşiğinin TG si.....	36
Şekil 7.2. a) 1 Bileşiğinin ¹³ C- NMR Spektrumu.....	37
Şekil 7.2. b) 1 Bileşiğinin ¹³ C- NMR Spektrumu.....	38
Şekil 7.3. 1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 7.4. 1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	40
Şekil 7.5. 2 Bileşiğinin CHCl ₃ 'deki Elektronik Spektrumu.....	41
Şekil 7.6. 2 Bileşiğin ¹ H-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 7.7. 2 Bileşiğin IR Spektrumu.....	43

Şekil 7.8. 2 Bileşiğinin MALDI-MS Spektrumu.....	44
Şekil 7.9. 3 Bileşiğinin CHCl ₃ deki Elektronik Spektrumu.....	45
Şekil 7.10. 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	46
Şekil 7.11. 3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	47
Şekil 7.12. 3 Bileşiğinin MALDI-MS Spektrumu.....	48

1. GİRİŞ

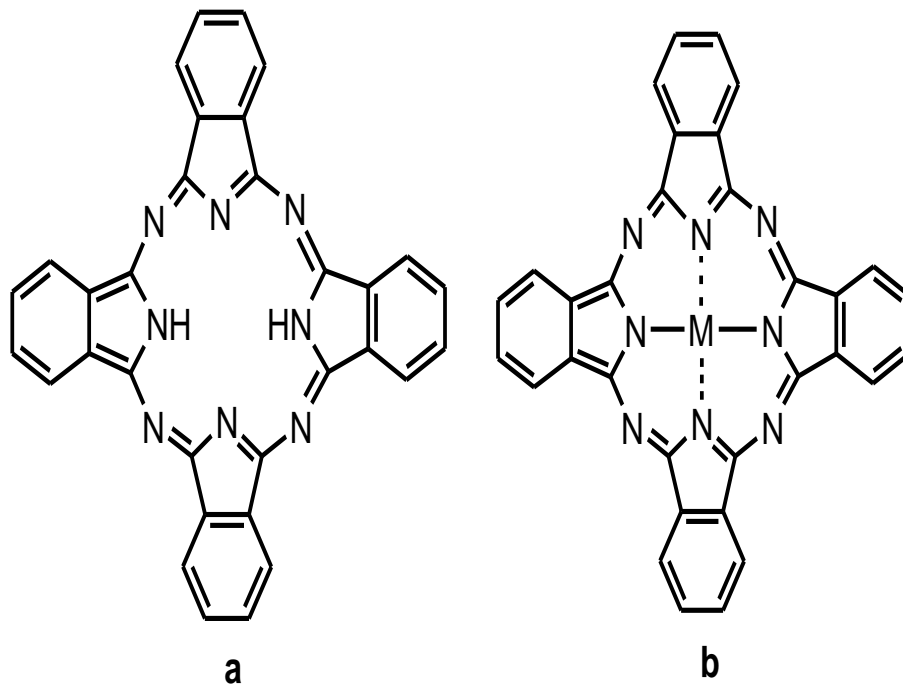
Ftalosiyanın ilk kez 1907'de Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırıcı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir [1].

Ftalosiyanınlerin(Pc) orijinal adı Yunancadaki mineral yağı anlamındaki naphtha ve koyu mavi anlamındaki cyanine kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir.

Ftalosiyanınler tetrabenzoporfirazin içeren koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından sonra en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluştururlar. En önemli özellikleri, kuvvetli oksitleyici reaktifler dışında kimyasal maddelere, ısıya ve ışığa karşı dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyanınlerin kullanım alanları hergeçen gün giderek artmaktadır.

Ftalosiyanınler boya ve pigment olarak matbaa mürekkeplerinde, plastiklerin, alüminyum yüzeylerin boyanmasında, tekstilde kullanılan en önemli endüstriyel ürünlerdir [2,3]. Ancak bu kullanım alanı açısından çözünürlüğün az olması dezavantaj olarak problem oluşturmaktadır. Bu amaçla suda ve organik çözücülerde çözünür ftalosiyanınler elde etmek için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir.

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



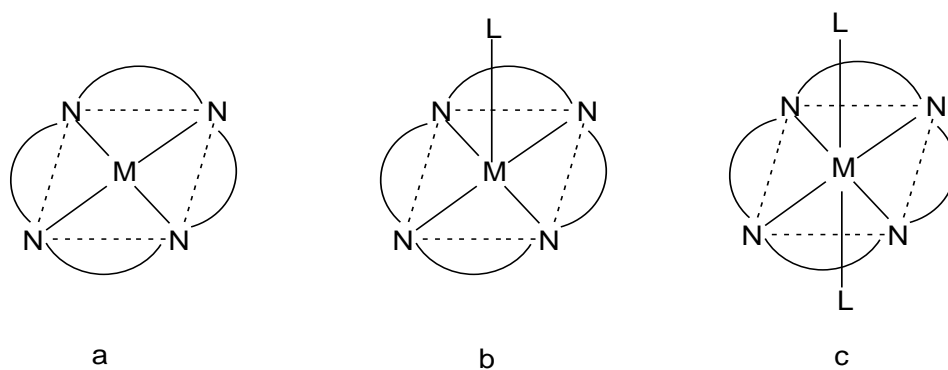
Şekil. 1.1. a) Metalsiz Ftalosiyanin (PcH₂), **b)** Metalli Ftalosiyanin (PcM)

Bu çalışmamda; yeni ve çözünür ftalosiyaninlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için 4-(5-metil-2(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi) ftalonitril sentezlendi. Bu ftalonitril türevi kullanılarak 5-metil-2(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi substitüe Zn(II) ve Mg(II) kompleksleri sentez edilmiştir

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanınlar

Ftalosiyanınlar 18 π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. Ftalosiyanınlar yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B₁₂ gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyanınlar tetrabenzotetraazaporfirinlerdir ve dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünleridir. Ftalosiyanınlar, Porfirinlerle yapısal olarak benzerdir. Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metali ftalosiyanın sentezlenmiştir. Dört adet benzen ünitesi üzerinde 16 reaktif nokta bulunması sonucu şaşırtacak kadar çok sayıda bileşik hazırlanmıştır. Bugüne kadar ftalosiyanınlarda merkez atom olarak 70'den fazla farklı element kullanılmıştır. Ftalosiyanın liganları metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanın halkasının koordinasyon sayısı dördür. Ftalosiyanınların daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanır. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, hidroksil ya da piridin gibi ligandlarla aksel olarak koordine olur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Ftalosiyanın Molekülünün Geometrik Yapısı

- (a) Kare düzlem, dört koordinasyonlu
- (b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- (c) Oktahedral, altı koordinasyonlu

2.2. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyeninler, aromatik *o*-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değilse ftalosiyenin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca ftalosiyenin sentezi için gerekli olan diğer bir şart da karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmasıdır.

Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindolin çekirdeğinden oluşmuştur. Ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyenin oluşumunu sağlar.

Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesinde ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağladığından, metal içeren ftalosiyeninlerin eldesinde de ürün verimi metalsiz ftalosiyenlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.

Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metal içeren ftalosiyeninlerin kararlılığı ise, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyenin oyuk çapına uygun olmasıyla gerçekleşir. Metallerin iyon çapı, ftalosiyenin molekülünün oyuk çapından önemli derecede büyük veya küçük olduğunda metal atomları ftalosiyeninlerden kolayca ayrılabilir.

Metallo ftalosiyeninlerin genel olarak elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyeninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyenin elde edilir. Lityum ftalosiyenin diğerlerinden farklı olarak alkol içinde oda sıcaklığında çözünür ve diğer metal tuzları ile muamele edildiğinde, tuzun katyonu ile lityum yer değiştirir ve yeni bir ftalosiyenin oluşur [4].

Kovalent ftalosiyenin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Bazı türleri inert ortamda vakumda 400–500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblimleşir. Nitrik asit dışında anorganik asitlerle muamele edildiklerinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni, metal ile ftalosiyenin arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır [4].

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyenin komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metalin (+2) değerliği ftalosiyenin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyeninler genel olarak suda çözünmezler. Elektrokovalent ftalosiyeninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşılık, kovalent türde olanlar bazı organik çözücülerde çözünürler. Buna karşılık ftalosiyeninlere çeşitli gruplar takılmasıyla çözünürlükleri artırılabilir. Bütün ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olarak ftalimide dönüşürler [4].

2.3. Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri

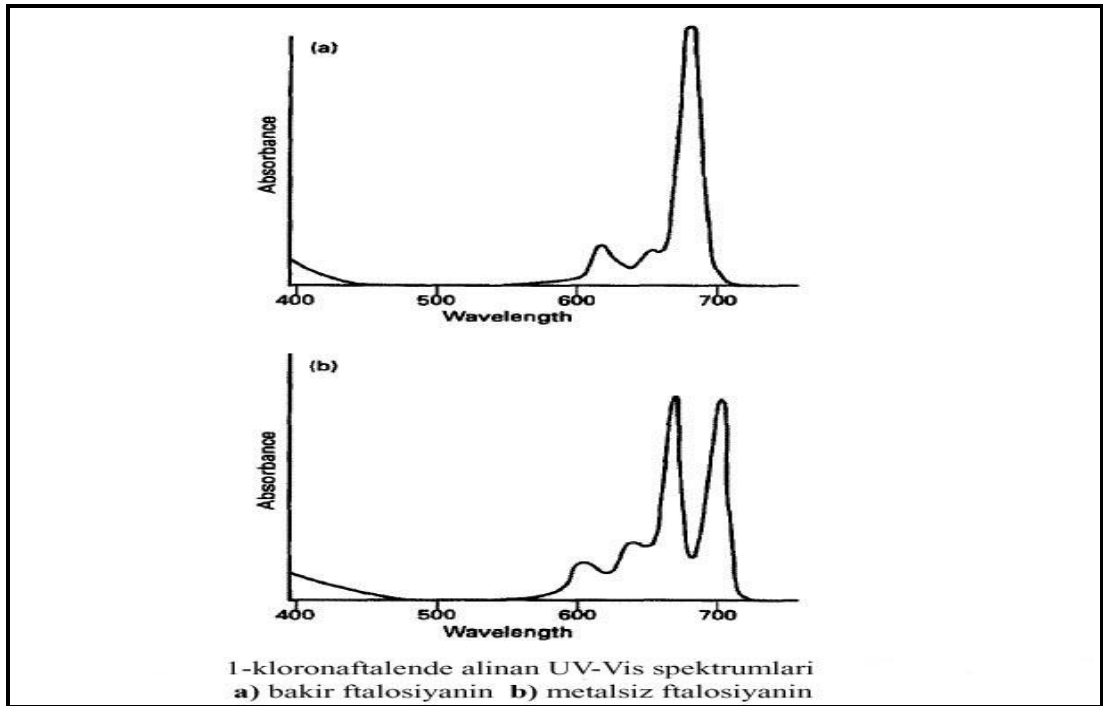
Suda çözünebilmesi için özel grup (COOH, CONHR, Cl, v.s) içeren ftalosiyeninler hariç, ftalosiyeninler suda çözünmezler. Süstitüe grup içermeyen ftalosiyeninlerin genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri de azdır. Ftalosiyeninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar süstitüe ederek veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenilerek arttırılabilir [5,6]. Bu süstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı artırır ve ftalosiyeninlerin çözünmelerini sağlar.

Genelde tetra ve oktasüstitüe ftalosiyeninler karşılaştırıldığında tetra süstitüe ftalosiyeninlerin okta süstitüe benzerlerine göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür [7]. Bu davranışın başlıca nedeni tetra süstitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri [8] ve simetrik oktasüstitüe ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrikli izomerler makrosiklikliğin periferik süstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler [9].

Süstitüe olmamış metalleri ftalosiyeninler, bazı özellikleri bakımından genel olarak ikiye ayrılırlar. İlk gruptakiler Na, Li, K, Ca, Ba, Cd ftalosiyeninlerdir. Bunlar organik çözücülerde çözünmezler, vakumda ve yüksek sıcaklıkta buharlaştırılmazlar. Asidik veya sulu ortamda metalleri ftalosiyenine bozunurlar. Diğer metalleri içeren ikinci grup metalleri ftalosiyeninler ise kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde orta derecede sıcaklıkla çözünürler ve vakumda 600 °C'nin altında bozunmaksızın süblime olabilen oldukça kararlı bileşiklerdir [10].

2.4. Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyanın tarihçesi ilginç spektral özellikleri ile başlar. Porfirinler ve ftalosiyanınlar, konjuge π -elektron sistemi içeren ve kuvvetli aromatik özellik gösteren makrosiklik bileşiklerdir. Bu özellikleri ile ftalosiyanınlar, diğer spektroskopik özellikleri yanında, UV-Vis spektroskopisinde çok ilginç özellikler sergilerler. Boyar madde olarak kullanılabilen bu bileşiklerin, renk derinlikleri bu özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Molar absorptivite katsayıları çoğu kez 10^5 lt/mol.cm'yi geçen bu maddeler, görünür bölgenin sonu olan 670 nm civarında absorpsiyon yaparlar. π - π^* geçişlerinden kaynaklanan bu absorpsiyona Q bantları denir ve ftalosiyanınlar için karakteristiktir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Metalli ve metallsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları (Q bandı)

Moleküldeki diğer geçişlere ait pikler çok daha zayıf ve görünür bölgede mavinin başlangıcı olan 340 nm civarında gözlenirler. B bantları olarak isimlendirilen bu pikler de ftalosiyanimler için karakteristiktir

Ftalosiyanimlerin UV-Vis spektrumları, molekülün değerlik elektronlarının geçişleri sayesinde meydana gelir. Bu spektroskopi tekniği porfirin ve ftalosiyanimlerin karakterizasyonunda çok önemli bir yöntemdir [10]. Ftalosiyanimlerin çözünmesinde çoğunlukla halkayı veya merkezdeki metal atomunu ilgilendiren bir redoks reaksiyonunun söz konusu olduğu düşünülmektedir. Metalli ftalosiyanimlerin halka sistemi ve metal atomu ile ilgili olan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları hoş renklere sahip çözeltilerin ortaya çıkmasında etkilidir. Bu reaksiyonlar özellikle çözeltideki renk tonları üzerinde etkilidir.

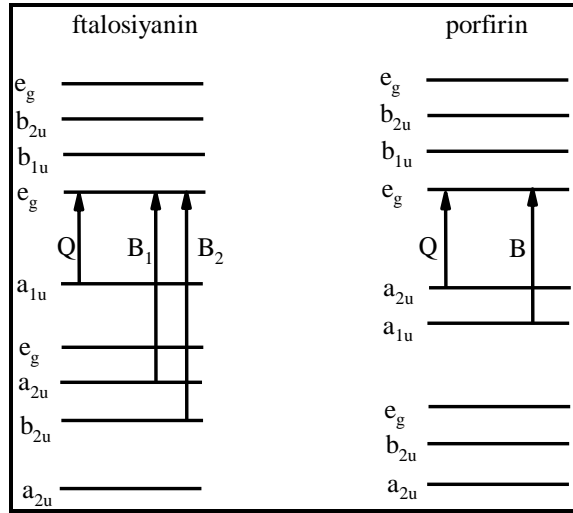
Ftalosiyanimlerin spektral özellikleri, kimyasal ve elektronik özellikleri konusunda yapılan çalışmaların esasını oluşturur. Özellikle agregasyon, metal atomu ile ftalosiyanim halkası arasındaki yük transferi ve merkez atomunun oksidasyonu gibi özellikler, ftalosiyanimlerin spektroskopik yöntemlerle incelenen fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleridir [11]. Ftalosiyanimlerde görülen agregasyon, absorpsiyon spektrumunda belirgin değişikliklere yol açmaktadır.

Ftalosiyanimler, makrosiklik π -elektron sistemi nedeniyle diğer büyük diyamanyetik halkalı yapıların $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen kaymaları gösterirler. Ftalosiyanimlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyel konumda bağlı olan ligandların protonları yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Yüksek alana kayma, makrosiklik protonların pozisyonuna ve mesafesine bağlıdır. Ayrıca agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyanimlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka protonlarının büyük bir kayma değeri gösterdiği saptanmıştır [12].

2.5. Ftalosiyeninlerin Elektronik Özellikleri

Ftalosiyeninlerin optik, elektrik ve fotokimyasal özellikleri molekülün elektronik yapısı ile ilgilidir ve bu özelliklerin incelenmesi, elektronik spektrumdaki değişiklikler sayesinde yapılmaktadır. Ftalosiyeninlerin bu spektrumları, kristal haldeki numuneden, ince film halindeki numuneden, çoğu ftalasiyaninler için çözültiden veya buhar fazı ölçümlerinden elde edilmektedir. Ftalosiyenin moleküllerinin optik özellikleri molekülün x, y veya z doğrultusunda polarizlenmesi sonucu belirli simetrik haller almasından ibarettir. Moleküldeki bu değişiklikler, elektronik geçişlerdeki ve dolayısıyla absorpsiyon spektrumlarındaki farklılıklar olarak ortaya çıkarlar [10]. Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumunda UV ve Vis bölgede ortaya çıkan keskin piklerin sayısı bağ ve anti bağ orbitalleri arasında meydana gelen ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlere bağlıdır. Benzer elektronik geçişler porfirin, porfirazin ve yüksek doymamışlığa sahip makrosiklik ligandlarda da gözlenir.

Aşağıda da gösterildiği gibi (Şekil 2.3) porfirin ve ftalosiyenin halkalarının absorpsiyonlarında Q ve B bantlarının ortaya çıkmasına neden olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Ayrıca bu elektronik yapılar optik özellikler açısından yüksüz metaller için temel halin $^1A_{1g}$ simetrisinde olduğunu açıklarken, π^* halinde bu simetrilerin $^1A_{2u}$ veya 1E_u simetrilerinden biri olabileceğini gösterir [10].



Şekil 2.3. Ftalosiyenin ve porfirinlerin absorpsiyon spektrumlarında Q ve B bantlarına neden olan elektronik geçişler

Ftalosiyenin için a_{1u} ve a_{2u} HOMO' ları çoğunlukla tespit edilirken, porfirin için a_{1u} ve a_{2u} HOMO' ları dejenere haldedir ve e_g LUMO ile etkileşim halindedir (10). Porfirinlerle ftalosiyeninler arasında değinilmesi gereken önemli bir farklılık ise ftalosiyenin halkasında bağlı durumda bulunan pirol ünitesindeki dört imino azotudur. Azo metin gruplarındaki dolu bağ yapmamış orbitaller uyarılmış halde $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sebep olmakta ve bu da ftalosiyeninlerin redoks fotokimyasal özellikleri ve elektronik geçişlerdeki Q ve B bantlarının genişliklerinin artışından sorumlu olmaktadır.

Ftalosiyeninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için molekül orbital enerji düzeyi diyagramında elektronların dizilişleri ve temel ve uyarılmış hallerinin anlaşılması önem kazanmaktadır [13].

2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ftalosiyenin ve onun metalli türevlerinde ; süblimasyonla ve derişik asitte çözüp buzda çöktürme ile saflaştırma yapılmaktadır. Bu klasik saflaştırma yöntemlerinin uygulanabilirliği ftalosiyenin bileşiklerinin kuvvetli asitlere karşı olan dayanıklılığına ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında gösterdikleri karalılıklara bağlıdır. Bunlara ilave olarak bu maddelerin çoğunun çözünlüklerinin çok az olması yeniden kristallendirme ve kromatografik yöntemlerinin kullanılmasını imkansız kılar. Bu tür bileşikler için süblimasyon ve H₂SO₄'de çözüp çöktürme işlemleri de uygulanamadığından sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak saflaştırma yapılabilmektedir [14].

Süstitüe ftalosiyeninler için öngörülen saflaştırma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- a) Derişik H₂SO₄'de çözdükten ve süzdükten sonra , soğuk suda veya buzlu suda yeniden çöktürme,
- b) Amino süstitüe ftalosiyeninleri derişik hidroklorik asit ile suda çözünlür hale getirip organik kirlilikleri ekstrakte ettikten sonra, seyreltik bazla çöktürme,
- c) Alümina üzerinden kolon kromatografisi ve çözücünün uçurulması ,
- d) Normal, flaş yada vakum metodlarını kullanarak silikajel üzerinden kolon kromatografisi yapıldıktan sonra çözücünün uçurulması,
- e) Safsızlıkları uzaklaştırıp, saflaştırılmış ftalosiyeninleri elde etmek üzere çözünmeyen substitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerde yıkama,
- f) İnce tabaka kromatografisi.

2.7. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

1. Sıvı kristal görüntüleyici uygulamalarında ve lazer boyalarında
2. Enerji üretiminde ve fotovoltaik pil üretiminde
3. Kanser tedavisinde ve diğer medikal uygulamalarda fotodinamik araç olarak
4. Optik bilgisayar okuyucu ve yazıcıları ile bilgi depolama sistemleri içeren uygulamalarda
5. Sıvı kristal ekran olarak
6. Katalizör olarak
7. Alüminyum, PVC, epoksi reçinesi, plastik ve yanmaz plastik malzemenin renklendirilmesinde, matbaa mürekkebi yapımında, tekstil boyalarında, kağıt, sabun, deterjan ve çimentonun renklendirilmesinde ve indikatör yapımında kullanılmaktadırlar [10].

Metal içeren ftalosiyanın sentez yöntemleri ise şöyle sıralanabilir

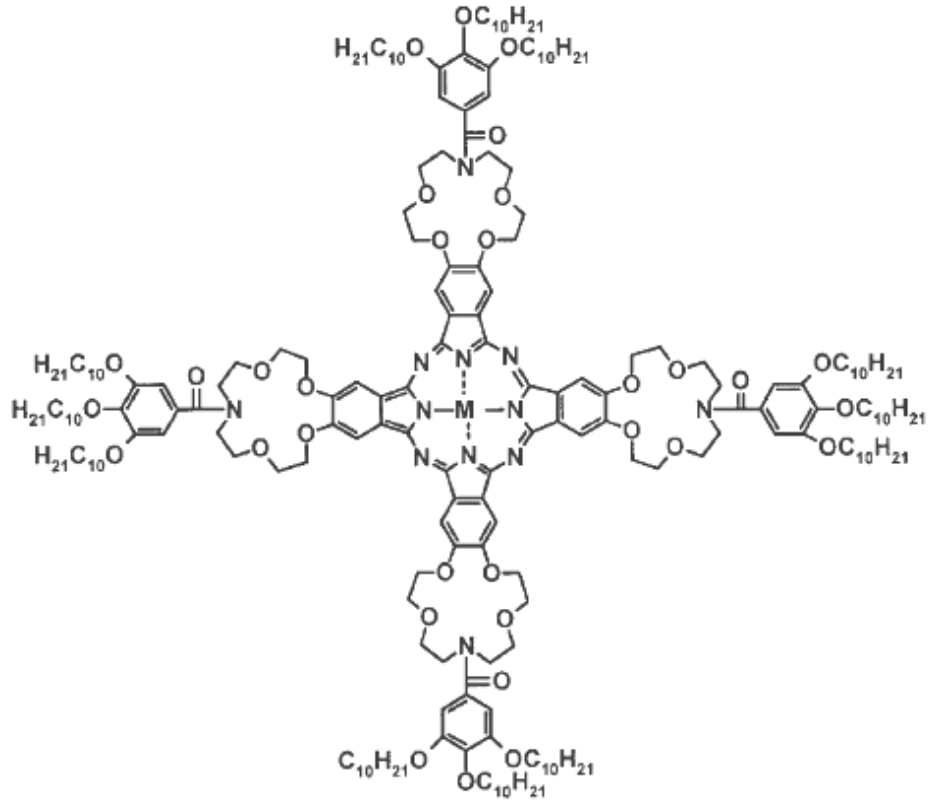
- a-) Ftalonitril veya bunun substitusyon ürünleri ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonlarından,
- b-) Ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların substitusyon ürünlerinin, inert çözücü içinde amonyum molibdat katalizörü yardımıyla metal veya metal tuzu ve üre ile olan reaksiyonundan,
- c-) o-dihalojen içeren aromatik bileşikler ile metal siyanürlerin reaksiyonlarından,
- d-) Metalsız ftalosiyaninlere metal ilavesi veya metallo ftalosiyaninlesin uygun şartlarda metalin başka bir metalle yer değiştirilmesinden,

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon birden fazla basamakta ilerlemekte ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [16]. Ftalosiyaninler klasik olarak ftalonitril, disiyanobenzen, siyanobenzamit, ftalamit ve ftalik asit bileşiklerinin metal tuzlarıyla beraber yüksek kaynama noktalı bileşiklerde kaynama noktasında, uzun süre kaynatılmasıyla elde edilebildiği gibi mikrodalga yardımcı sentez metodu kullanılarak da elde edilebilir. Mikrodalga ile sentez yöntemi klasik termal işlemlere alternatif olarak gelişmektedir. Bunun sebebi mikrodalga yardımcı yapılan sentezlerin daha seçici, doğrudan, hızlı, kontrol edilebilir ve daha yüksek verimli olmasıdır [17].

2.9. Yakın Zamanlarda Sentezlenen Bazı İlginç Substituentli Ftalosiyanimler

2.9.1 Sıvı Kristal Özelliği Gösteren Ftalosiyanimler

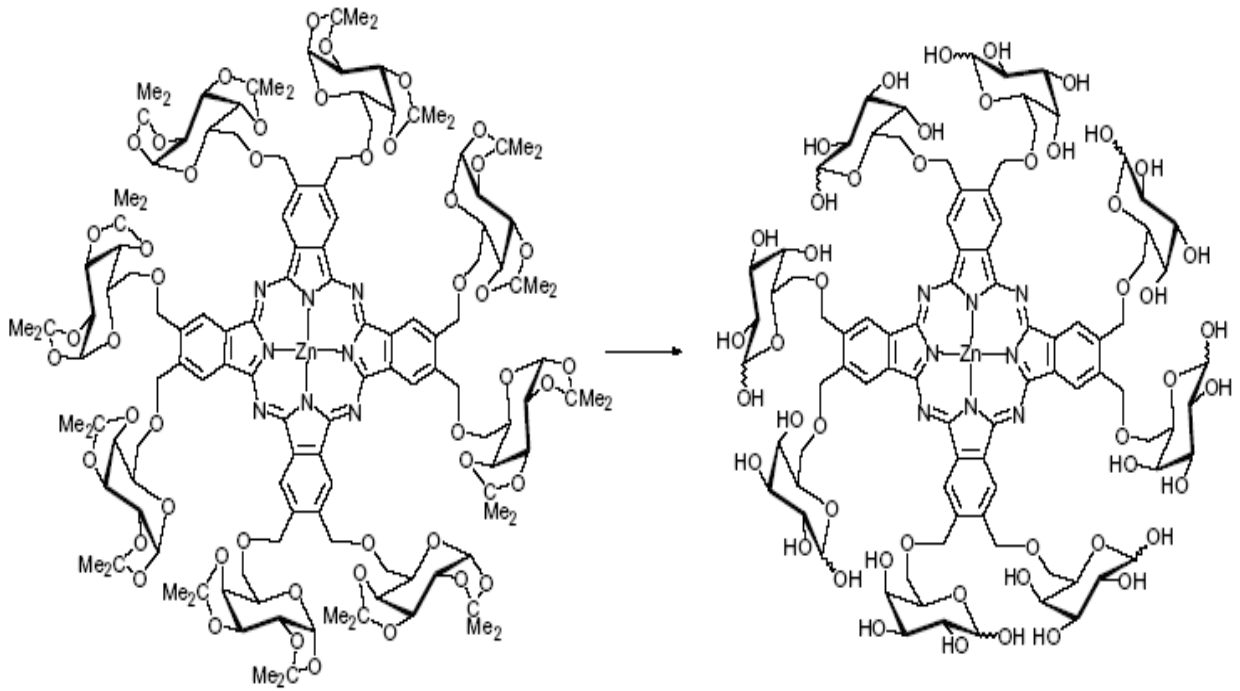
Son yıllarda yapılan çalışmalardan ftalosiyanimlerin sıvı kristal davranışlarının yoğun bir şekilde incelendiği görülmektedir [18,19]. Bu da ftalosiyanimlere yeni bir kullanım alanı oluşturmaktadır. Bununla ilgili aşağıda şekli ve formülü verilen yeni bir bileşik (Şekil 2.5.) Fatma Yılmaz ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır [20].



Şekil 2.5. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanim

2.10.2. Galaktoz İhtiva Eden Ftalosiyaninler

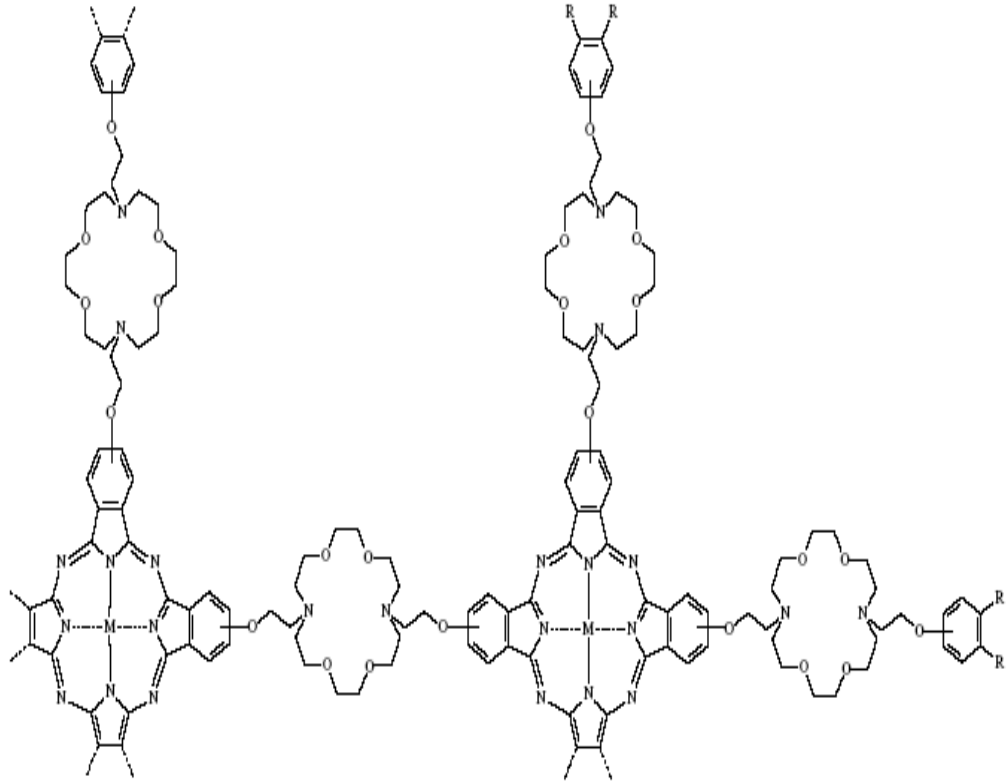
Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve iyileştirilmesinde çok yeni ve umutlandırıcı bir yöntemdir. Galaktoz substituentli bir ftalosiyaninin sentezi Ana R.M.Soaresh ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. (Şekil 2.6.) [21].



Şekil 2.6. Galaktoz ihtiva eden ftalosiyanin

2.10.3. Polimerik Ftalosiyanimler

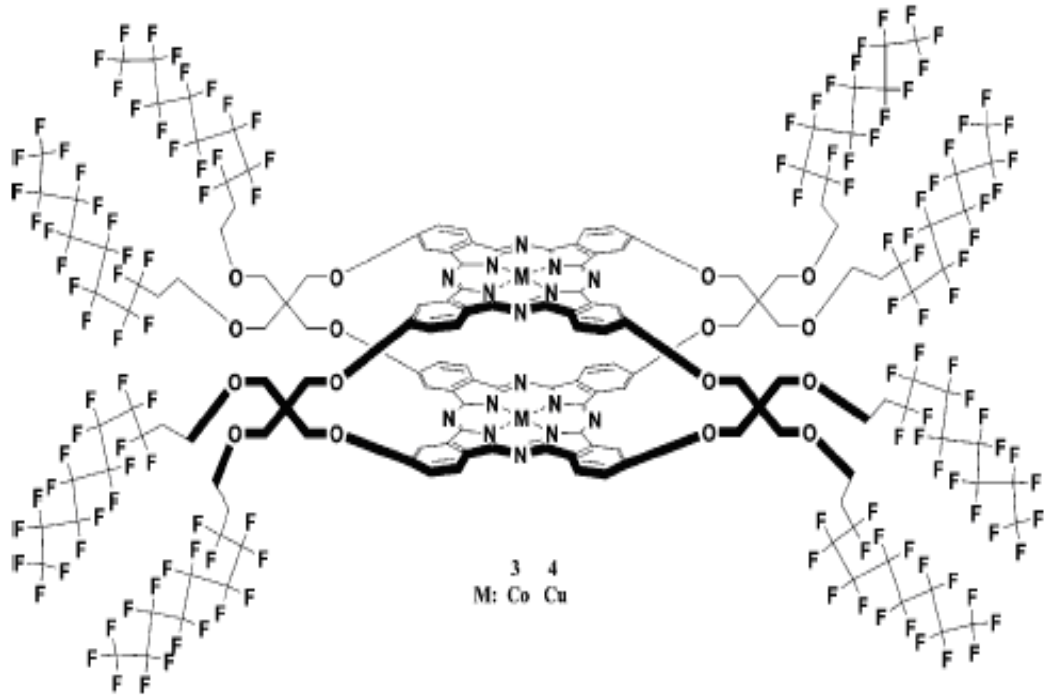
Literatürde çok sayıda polimerik yapıda ftalosiyanimlere rastlamak mümkündür. Bu tip ftalosiyanimlere aşağıdaki örnek verilebilir [22].



Şekil 2.7. Polimerik Ftalosiyanim

2.10.4. Top Tipi Supramoleküler Metalloftalosiyeninler

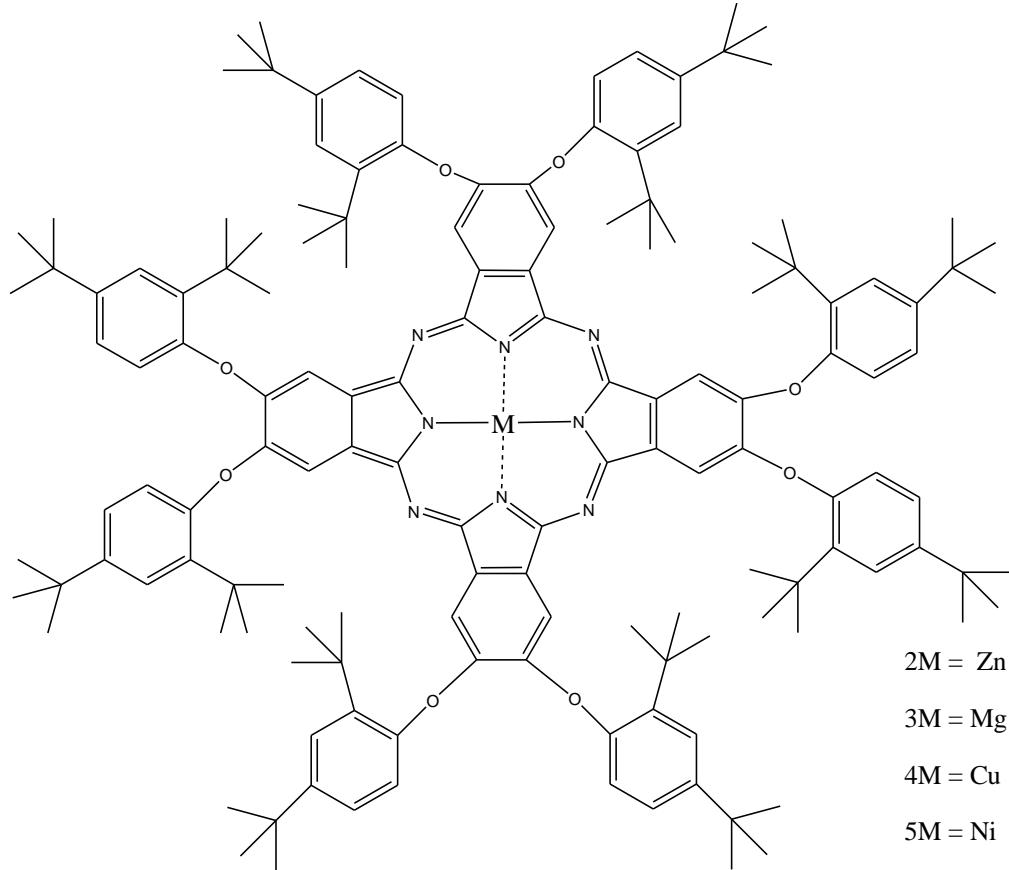
Son zamanlarda ilginç bir görünümde olan top tipi ftalosiyeninler Bekaroğlu grubu tarafından çalışılmaktadır. Bu tip ftalosiyeninlere ilginç bir örnek aşağıda verilmiştir [23].



Şekil 2.8. Top tipi metalo ftalosiyenin

2.10.5. Yüksek Çözünürlüklü Ftalosiyaninler

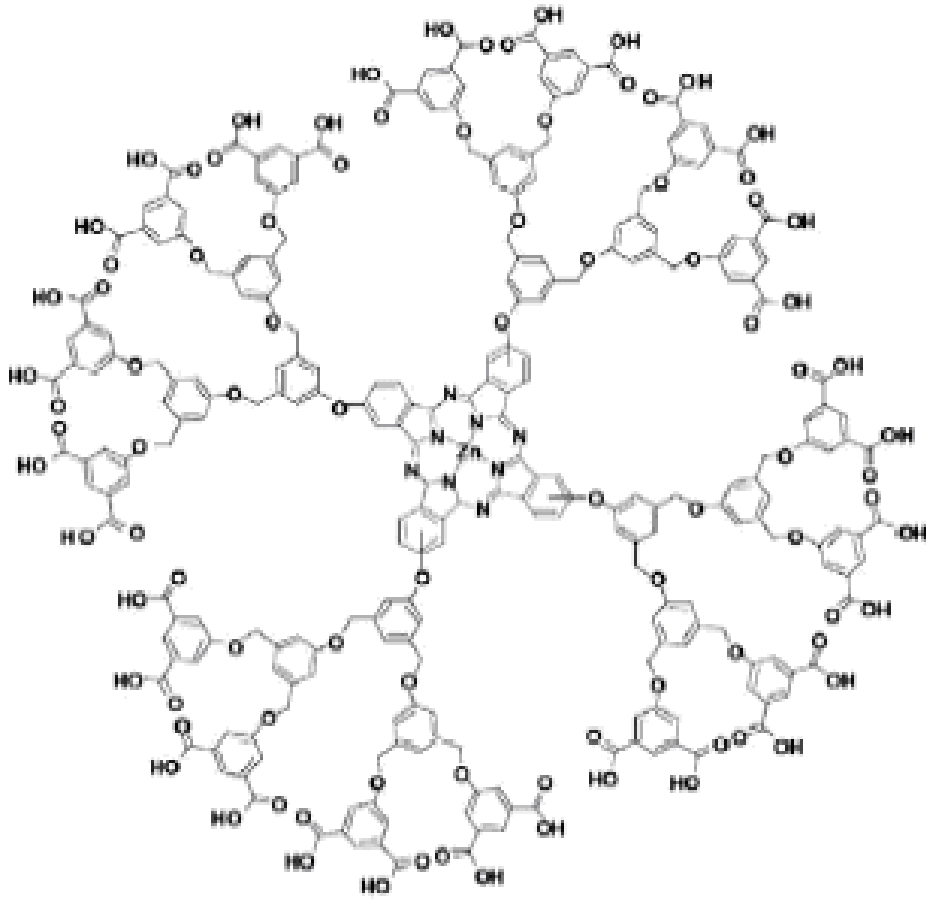
Ftalosiyaninlerin kullanım alanlarını sınırlayıcı faktörlerin başında çözünürlük gelmektedir. Bu sorunun aşılması için yoğun çalışmalar sürmektedir. Bu alanla ilgili yapılan çalışmalara bir örnek aşağıda gösterilmiştir [24].



Şekil 2.9. Yüksek çözünürlüklü Ftalosiyaninler

2.10.6.Dendrimerik Ftalosiyeninler

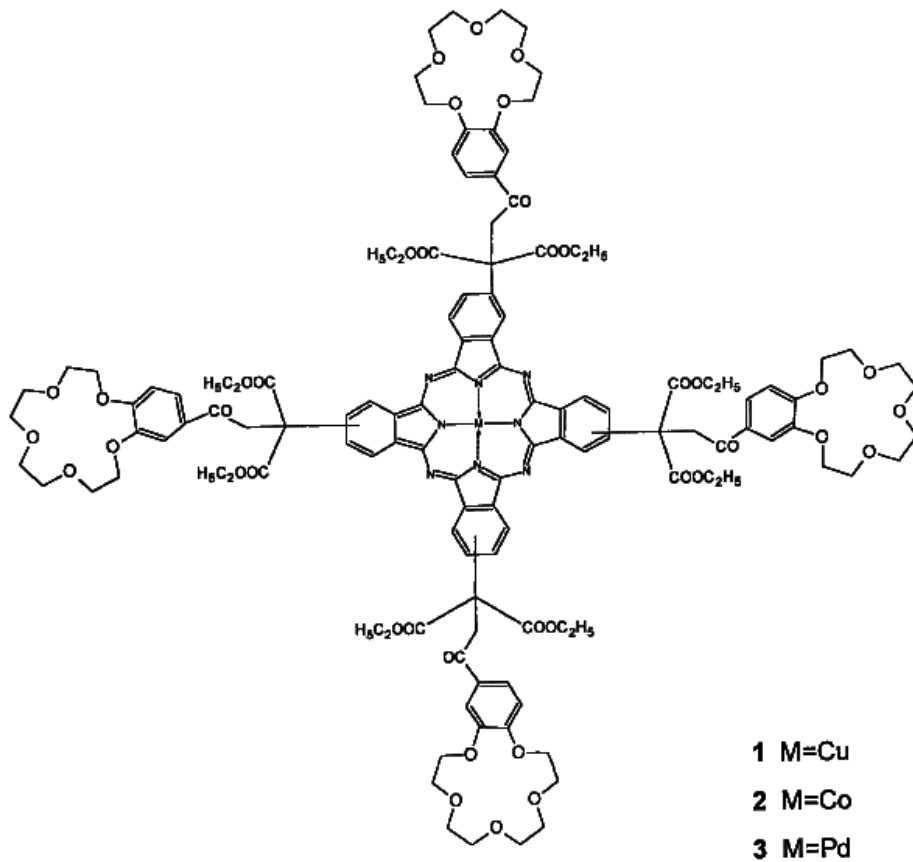
Ftalosiyenin bileşikleri arasındaki yeri çok yeni olmasına rağmen dendrimerik ftalosiyeninlerin sentezi ile ilgili çok sayıda sentez bulunmaktadır. Fotodinamik terapi çalışmaları için seçilen bir örnek aşağıdaki şekilde görülmektedir [25].



Şekil 2.10. Dendrimerik ftalosiyenin

2.10.7. Taç Eter Substituentli Ftalosiyanimler

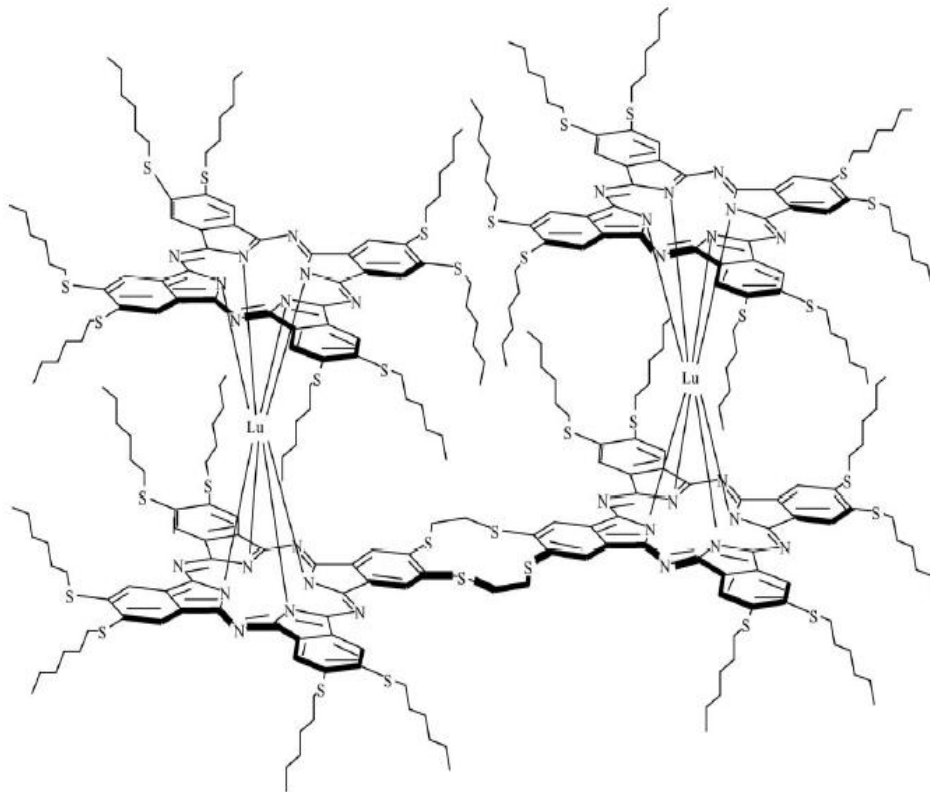
Taç eterlerin ftalosiyanimlere bağlanması ilk defa Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır [26]. Daha sonraları bununla ilgili olarak çok sayıda çalışma yapılmıştır. Basit yapıları di-alkil eterler, alifatik ve alisiklik taç eterler kararlıdır. Taç eterlerin termal kararlılıkları oldukça fazladır. Dibenzo-18-crown-6 bozunmaksızın 380 °C'da damıtılabilir. Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eter türevleri klasik taç eterlerden daha reaktiftirler. Aza türevleri kuvvetli bazdır ve asitlerle reaksiyona girip tuz oluştururlar [27,28]. Taç eterlerin en dikkate değer bir özelliği de alkali, toprak alkali ve amonyum iyonları ile çok kararlı kompleksler oluşturabilmeleridir [29]. Aşağıda taç eter grubunu ihtiva eden bir sentez Makbule Koçak ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [30].



Şekil 2.11. Taç eter substituentli ftalosiyanim

2.10.8. Multinükleer Metalloftalosiyanimler

Sentezlenen çok çekirdekli ftalosiyanimler literatürlerde sıkça rastlanmaktadır. Bu tip yapılar ilginç özellik göstermektedirler. Özer Bekaroğlu ve çalışma grubu tarafından ilk olarak taç eterlerin ftalosiyanimlere bağlanmasından beri çok çeşitli ftalosiyanimler sentezlenmiştir. Bunlar taç eterli, tetraaza-makrohalka içeren, uzun zincir alkaliler, alkiltiya substituentli, dendrimerik, supramolekular, triazin, asimetrik ve simetrik, polimerik, dimerik yapıda sentezi içermektedir. Multinükleer metalloftalosiyanimlerin sentezine ilginç bir örnek Ahmet Altındal ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir.(Şekil 2.12.) [31].



Şekil 2.12. Multinükleer Metalloftalosiyanimler

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tezin hazırlanması için yapılan deneysel çalışmalar Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sentez kısmı tamamlandıktan sonra yapı tayini için diğer üniversitelerin enstrümental analiz laboratuvarlarında faydalanılmıştır.

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aletler

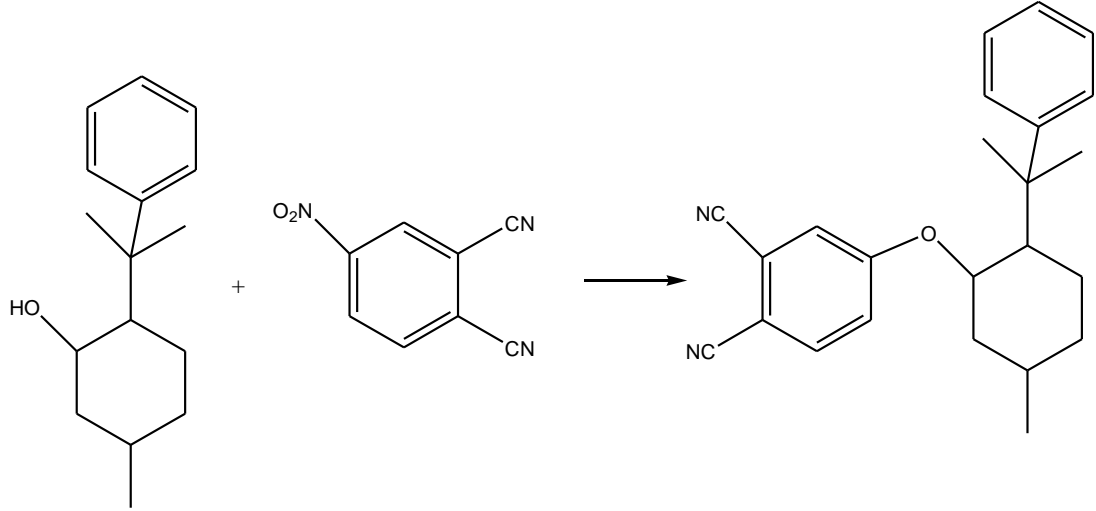
Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; Merck, Fluka, Acros ve J.T. Baker firmalarından temin edilmiştir. Çözücülerin saflaştırılması ve kurutulması bilinen metotlarla gerçekleştirilmiştir [32].

Çalışmalarda potasyum karbonat, sodyum bikarbonat, sodyum sulfat,5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksanol, 4-nitroftalonitril,dimetil formamid, hekzanol, 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-en(DBU), kloroform,diklormetan, etil asetat, tetrahidrofuran, aseton, etanol, dietileter, moleküler sieves, Çinko klorür, Magnezyum klorür, Potasyum bromür, azot gazı gibi maddeler kullanılmıştır.

Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar;

- Erime Noktası Tayin Cihazı
- FT-Infrared Spektrofotometresi
- NMR Spektrofotometresi
- UV-Visible Spektrofotometresi
- Kütle Spektrometresi

3.2. 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril (1) Eldesi



Şekil 3.1. 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril (1)

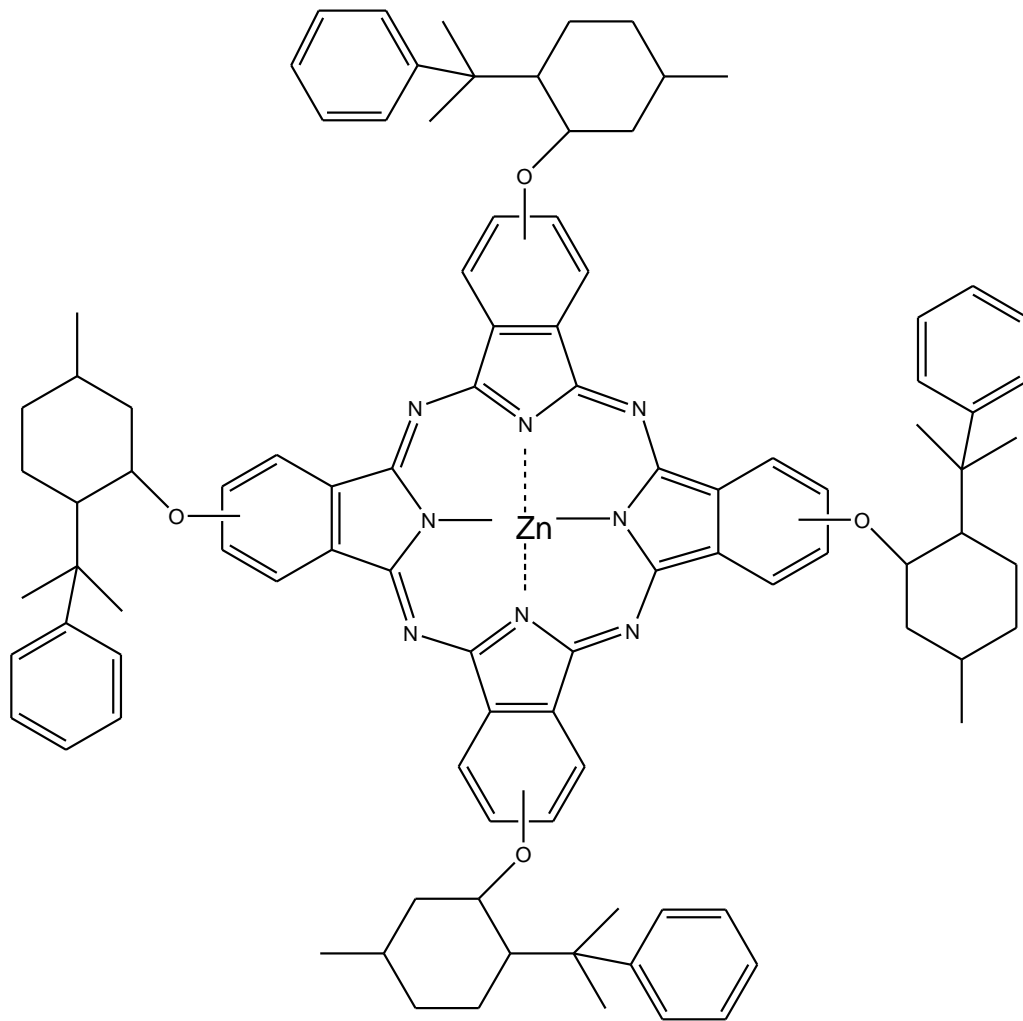
1.73g, 0.01mol 4-nitroftalonitril 25 cm³ dimetilformamid içinde çözüldü ve azot atmosferinde 2,32 g , 0.01 mol 5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksanol ilave edildi. 15 dakika karıştırıldıktan sonra porsiyonlar halinde iki saat içinde 5,5 g kuru potasyum karbonat ilave edildi. Reaksiyon karışımına oda sıcaklığında 24 saat devam edildi. Sonra reaksiyon durduruldu ve karışım 100 ml su üzerine ilave edildi ve diklor metan ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar birleştirildi. Ham ürün önce % 5lik sodyum bikarbonatla ve sonra saf su ile yıkandı. Daha sonra susuz sodyum sulfat ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ürün etanolda kristallendirildi. Bileşiğin kapalı formülü: C₂₄H₂₆N₂O ve verim 1,17g (%33)'dir. E.n 152-153 °C.

Bileşiğe ait spektrumlar ektedir. 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril bileşiğine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir (C₂₄H₂₆N₂O).

Hesaplanan:	C: 80.41	H: 7.31	N: 7.81
Bulunan :	C: 80.37	H: 7.33	N: 7.80

3.3.Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyanimato]

Çinko(II) (2) Eldesi



Şekil 3.2.Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyanimato]

Çinko(II) (2)

0.0895 g 0.25 mmol 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril ve 0,0085 g $ZnCl_2$ 1,5 ml 1-hekzanol içinde azot altında çözüldü. Ortama 0,05 ml DBU ilave edildi. Sonra azot atmosferinde 24 saat 160 °C de reaksiyona devam edildi. Sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Su ile bir kez yıkandı ve filtre

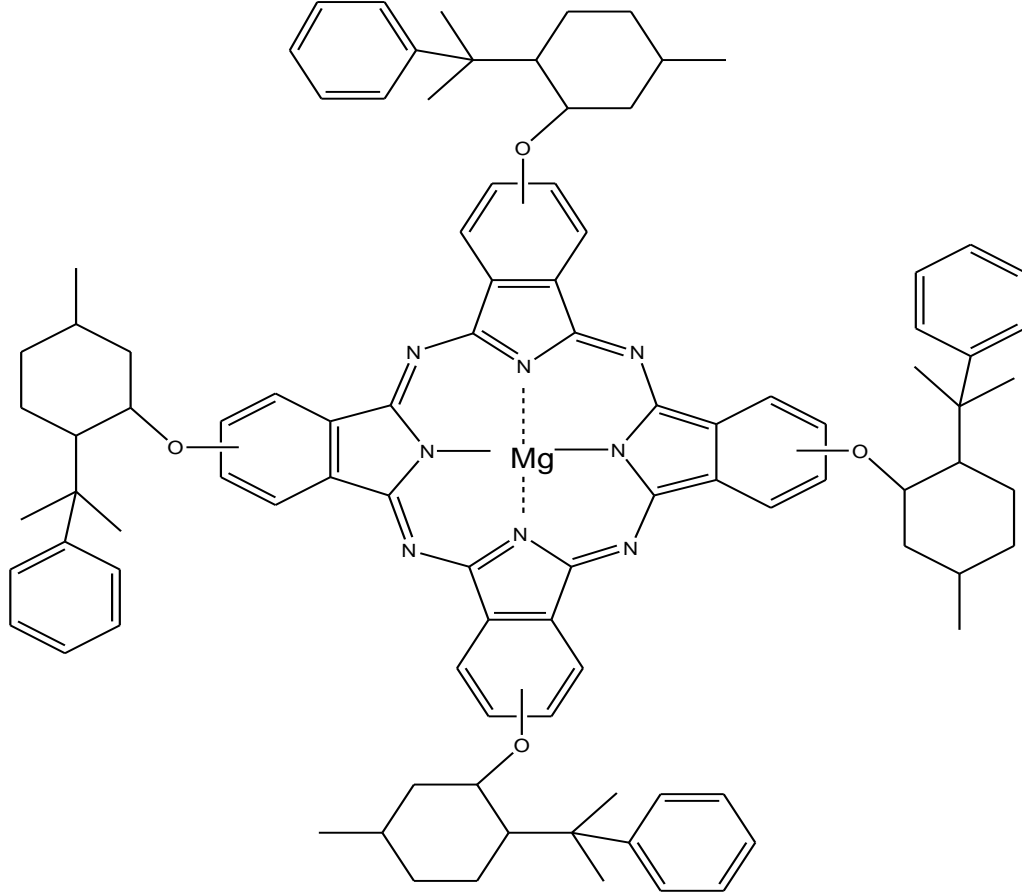
edildi. Böylelikle reaksiyona girmeyen metal tuzları uzaklaştırıldı. Daha sonra kloroform çözünenleri alındı ve etanol ile çöktürüldü.

Ürün kloroform, diklorometan, aseton, tetrahidrofuran (THF), etil asetat ve dimetilformamid (DMF) de çözünmektedir. Bileşiğin kapalı formülü: $C_{96}H_{104}N_8O_4Zn$ ve verim 0,038g (%41)'dir.

Bileşiğe ait spektrumlar ektedir. Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi) ftalosiyanimato] Çinko(II) (2) bileşiğine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir ($C_{96}H_{104}N_8O_4Zn$).

Hesaplanan:	C: 76.90	H: 6.99	N: 7.47
Bulunan :	C: 76.91	H: 6.97	N: 7.45

3.4. Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyanimato] Magnezyum (II) (3) Eldesi



Şekil 3.3. Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyanimato] Magnezyum (II) (3)

0,0895 g, 0,25 mmol 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril ve 0,013 g $MgCl_2$ 1,5 ml 1-hekzanol içinde azot altında çözüldü. Ortama 0,05 ml DBU ilave edildi. Sonra azot atmosferinde 24 saat 160 °C de reaksiyona devam edildi. Sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Su ile bir kez yıkandı ve süzülde. Böylelikle reaksiyona girmeyen metal tuzları uzaklaştırıldı. Daha sonra kloroform çözünenleri alındı ve etanol ile çöktürüldü. Ürün kloroform, diklorometan, aseton, tetrahidrofuran, etil asetat ve dimetilformamid de çözünmektedir. Bileşiğin kapalı formülü: $C_{96}H_{104}MgN_8O_4$ ve verim 0,041g (%45)'dir.

Bileşige ait spektrumlar ektedir. Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il) sikloheksiloksi) ftalosiyanimato]Magnezyum (II) bileşigine ait elemental analiz sonuçları aşağıda verilmiştir ($C_{96}H_{104}MgN_8O_4$).

Hesaplanan:	C: 79.07	H: 7.19	N: 7.68
Bulunan :	C: 79.10	H: 7.17	N: 7.70

4. BULGULAR

4.1. 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi) Ftalonitril (1)

IR spektrum (cm^{-1}): 3057, 2966, 2945, 2922, 2842, 2229, 1596, 1500, 1477, 1458, 1368, 1326, 1254, 1127, 1087, 1020, 1001, 856, 841, 768, 703, 548, 526.

^1H NMR (DMSO): δ = 7.61- 7.56 (1H, d, Ar-H), 7.27-7.17 (4H, s, Ar-H), 6.74-6.65 (3H,m, Ar-H), 4.17-4.06 (1H,m, alifatik OCH_2), 2.22-1.48(4H, m, alifatik CH_2), 1.27(4H, s, alifatik CH_2), 1.65-0.99 (6H,d, CH_3 alifatik), 0.95-0.91 (3H, d, CH_3 alifatik).

^{13}C NMR (DMSO): δ = 160.2, 150.7, 135.1, 127.9, 125.5, 125.2, 119.7, 119.4, 117.2, 115.8, 115.4, 106.2, 79.2, 77.6, 77.0, 76.3, 51.5, 39.8, 39.7, 34.4, 31.2, 28.4, 26.5, 25.2, 21.7.

Bu bileşiğe ait IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşimleri 2229 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimleri 1596 cm^{-1} e gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait gerilme titreşimleri 3057 cm^{-1} 'de gözlenmektedir ki buda beklenen yapıyı desteklemektedir.

^1H -NMR spektrumunda beklendiği gibi aromatik protonlara ait kimyasal kaymalar 7,61–6.65 ppm aralığında bileşiği ait aromatik protonları göstermektedir. 4.17-0,91 ppm aralığında da alifatik protonlara ait pikler görülmektedir. Buda beklenen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca ^{13}C -NMR spektrumunda da bu bileşiğin yapısını teyit etmektedir. Bileşiğin elementel analiz sonuçları da beklenen yapıya uyumlu görülmektedir.

4.2. Tetrakis[(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyanimato]

Çinko(II) (2)

IR spektrum (cm^{-1}): 2950,2917, 1604, 1484, 1384, 1278, 1223, 1119, 1089, 1042, 993, 817, 746, 696 UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} nm (log ϵ): 683 (5.09), 615 (4.40) ve 355

(4.80). ^1H NMR (DMSO): δ = 7.27-7.26 (Ar-H), 4.11(OCH), 2.05-1.59 (halka-protonları), 1.26-1.21(alifatik CH_2 , CH_3). MALDI-TOF-MS m/z: 1498[M]⁺.

Bu bileşiğin eldesi için 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril, ZnCl_2 tuzu ile DBU varlığında hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürün ayırma yöntemi ile saflaştırıldı. Bu bileşiğe ait IR spektrumunda $-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşimlerinin 2229 cm^{-1} de ki piki kaybolmuştur. Bu da bileşiğin ftalosiyanine dönüştüğü dair önemli bir göstergedir. Diğer bantlarda beklendiği gibi kaymalar olmuştur. Bu bileşiğin UV görünür bölge spektrumları incelendiğinde ftalosiyanın yapıları için karakteristik olan Q ve B bandları görülmektedir. Bu bileşiğin kloroform da alınan UV spektrumunda Q bandı 683, 615 ve B bandı 355 nm de gözlenmiştir. ^1H -NMR spektrumu ise aromatik bölgede geniş bant olarak gözlenmiştir.

4.3. Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalosiyaninato] Magnezyum (II) (3)

IR spektrum (cm^{-1}):2924, 1617, 1485, 1244, 1093, 1045, 998, 763, 699, 617, 481
UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} nm (log ϵ): 683 (5.45), 616 (4.81) ve 352 (5.26). ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.26-7.22 (Ar-H), 4.10(OCH), 2.17-2.05 (halka-protonları), 1.61-1.19(alifatik CH_2 , CH_3). MALDI-TOF-MS m/z: 1459[M]⁺.

Bu bileşiğin eldesi için 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril MgCl_2 tuzu ile DBU varlığında hekzanol içinde reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürün ayırma yöntemi ile saflaştırıldı. Bu bileşiğe ait IR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilim titreşimlerinin 2229 cm^{-1} de ki piki kaybolmuştur. Bu da bileşiğin ftalosiyanine dönüştüğü dair önemli bir göstergedir. Diğer bantlarda beklendiği gibi kaymalar olmuştur. Bu bileşiğin UV görünür bölge spektrumları incelendiğinde ftalosiyanın yapıları için karakteristik olan Q ve B bandları görülmektedir. Bu bileşiğin kloroform da alınan UV spektrumunda Q bandı 683, 616 ve B bandı 352 nm de gözlenmiştir. ^1H NMR spektrumu ise aromatik bölgede geniş bant olarak gözlenmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada öncelikle tasarlandığı gibi başlangıç maddesi olarak 4-(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il)sikloheksiloksi)ftalonitril sentezlendi. Bu ftalonitril türevinin sentezi kuru dimetil formamid ortamında ve potasyum karbonat varlığında azot altında gerçekleştirildi. Bileşiğin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik veriler beklenen yapıyı teyid etmektedir. Daha sonra bu yeni ftalonitril türevinin yeni tip ftalosiyonin bileşikleri sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Yeni ftalosiyonin bileşikleri bu ftalonitrilin siklotetramerizasyon ile metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir. Bu amaç için sırayla $ZnCl_2$, $MgCl_2$ ile reaksiyona sokularak metalli Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il) sikloheksiloksi) ftalosiyanimato] çinko(II) (**2**), Tetrakis [(5-metil-2-(2-fenilpropan-2-il) sikloheksiloksi) ftalosiyanimato] Magnezyum(II) (**3**) ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir. Bu metalli ftalosiyanın bileşikleri iyi verim ile elde edilmiştir.

Özellikle bu ftalosiyanın bileşikleri oluşurken başlangıç maddesinde mevcut olan IR spektrumunda 2229 cm^{-1} deki $C\equiv N$ gerilim titreşimleri piki tamamen kaybolmuştur. Bu durum ftalosiyanın bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca ftalosiyanın bileşikleri UV görünür bölgede karakteristik Q ve B bandlarına sahip olan bileşiklerdir ve bileşiklerin metal bağlanmasına bağlı olarak Q bandında tek ve keskin pik olarak gözlenirken metallsiz ftalosiyanın durumunda bu keskin pikin yarılma olarak ortaya çıktığı gözlenmektedir.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin UV bandları incelendiğinde (**2**) bileşiğin Q ve B bandları (683,615 ve 355 nm), (**3**) bileşiğinin Q ve B (683,616 ve 352 nm) de gözlenmiştir. Bu durum beklenen yapıları desteklemek açısından önemli göstergeleri oluşturmaktadır. Ftalonitril türevi ve ftalosiyanın bileşiklerinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile elemental analiz sonuçları ve ayrıca kütle spektrumları bu yapıları desteklemektedir.

Sonuç olarak; Yüksek lisans çalışması olarak literatüre yeni ftalonitril türevi ve metalli ftalosiyanın bileşikleri kazandırılmıştır.

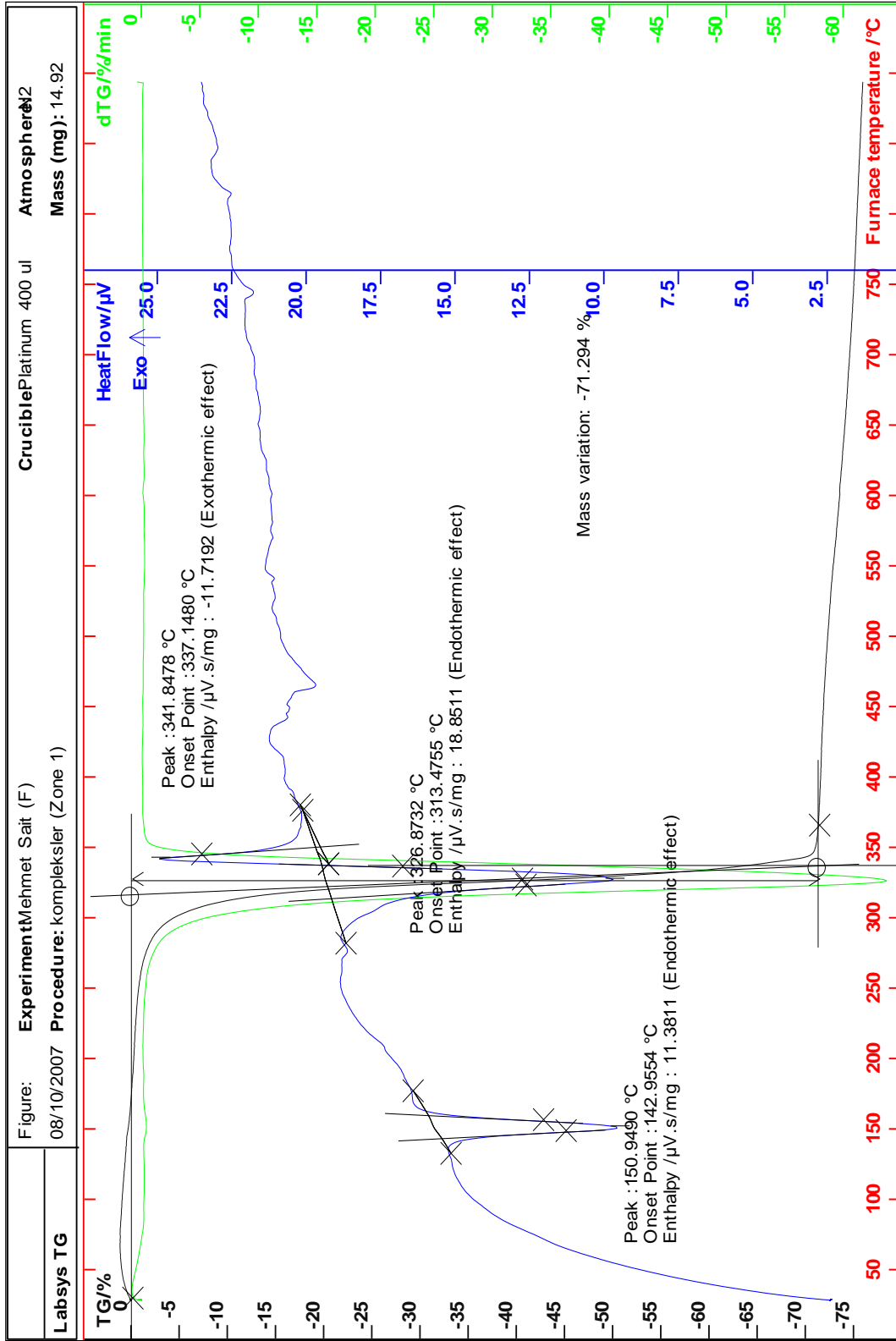
6. KAYNAKLAR

- [1] Gregory, P., "High technology applications of organic colorants Plenum Press", New York, pp.293; (1991)
- [2] Moser, F.H., Thomas, A.L., "The Phthalocyanines, Manufacture and Applications", CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, (1983).
- [3] De Diesbach, H., Von der, Weid E., "Symmetrically and Unsymmetrically phthalocyanines", Helv. Chim. Acta, 10: 886.(1927).
- [4] Ayhan, M.M., "Non peripheral substitution", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü 20-21 (2005).
- [5] Dennis, K. P. Ng., "Dendritic phthalocyanines: Synthesis, photophysical properties and aggregation behavior", Comptes Rendus Chimie, 6, 903. (2003).
- [6] Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Inorganic Chemistry, 25,2539, (1986).
- [7] Eberhardt, W. ve Hanack, M., "Spectroscopic and thermal properties of phenoxy cyclotriphosphazene substituted", Synthesis, 95 (1997).
- [8] Hanack M. Ve Lang M. Advanced Materials, 6,819 (1994).
- [9] Sommerauer, M., Rager C. ve Hannack M., "The synthesis of triphenylphthalocyanines and their analogues", J. Am. Chem. Soc. 118 (1996).
- [10] Yıldız, S.Z., "Yeni 24 üyeli azot-oksijen karışık dönörlü simetrik ftalosiyanınların sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, KTÜ, Trabzon,(2000).
- [11] Minor, P.C., Gouterman, M. ve Lever A.B.P., "Cyanide with iron (II) hexadecachlorophthalocyanine", Inorg.Chem., 24.1894 (1985).
- [12] Day, V.W., Marks, T.J. ve Wachter, W.A., "Large metal ion centered template reactions uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindole)", J. Am. Chem. Soc, 97,4519 (1975).
- [13] Lee, L.K, Sabelli, N.H. ve Le Breton, P.R., "Journal of physical chemistry", 86,(1982).

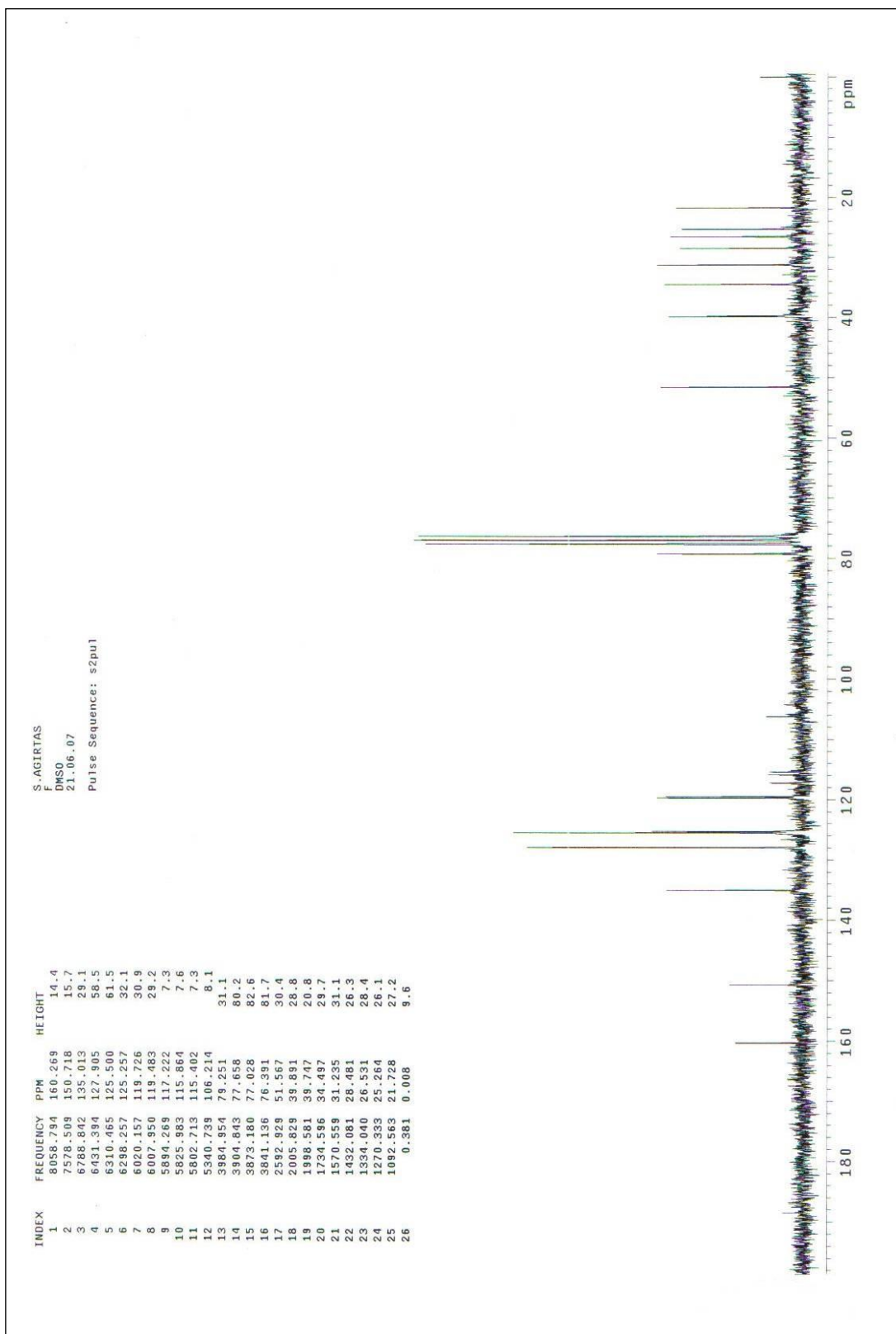
- [14] Gürek, A. G., “Tetratiya - Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 39–41 (1996).
- [15] Lezennof, C.C., Lever, A.B.P., “ Phthalocyanines Properties and Application”, VCH, weihelm, Chl, pp. 1-54 ve 133- 289, (1989).
- [16] Gürek, A. G., Durmuş, M. ve Ahsen, V., “Synthesis and mesomorphic properties of tetra and okta substituted phthalocyanines”, New. J. Chem., 28, (2004).
- [17] Lui, M. O., Tai C.– H., Wang, W.- Y., Chen, J. – R., Hu, A. T., and Wei, T. – H. J., “Microwave-assisted synthesis and reverse saturable absorption of phthalocyanines and porphyrins ” Organometallic: Chem. 689, 1078- 1084 (2004).
- [18] Donders, C. A., Liu, S.-X., Loosli, C., Sanguinet, L., Neels, A. and Decurtins, S., “Synthesis of tetrathiafulvalene-annulated phthalocyanines Tetrahedron” 62 3543-3549, (2006).
- [19] Deibel, C., Janssen, D., Heremans, P., De Cupere, V., Geerts, Y., Benkhedir, M.L., and Adriaenssens, G.J., “Charge transport properties of a metal-free phthalocyanine discotic liquid crystal”, Organic Electronics, 7, 495-499 (2006).
- [20] Yılmaz, F., Atilla, D., Ahsen, V., “Synthesis and liquid-crystalline behaviour of Ni(II) and Zn(II) phthalocyanines with peripheral monoazacrown ethers” Polyhedron 23 1931- 1937 (2006).
- [21] Ana, R.M., Soares, Joao.P.C., Tome, Maria G.P.M.S., Neves, Augusto C., Tome, Jose A.S.Cavaleiro, Tomas Torres; Carbonhydrate Research 344, 507-510, (2009).
- [22] Bilgin, A., Yağcı, Y., Mendi, M., Yıldız, Y., “Synthesis and characterization of new polymeric phthalocyanines with diaza-18-crown-6 macrocycles through ethyleneoxy bridges”, Polyhedron 26, 617-625. (2007).
- [23] Özer, M., Altındal, A., Özkaya A.R. ve Bekaroğlu Ö., “Ball type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units; chemosensors for SO₂ and electrocatalysts for oxygen reduction”, Dalton Transactions, 3175-3181 (2009).

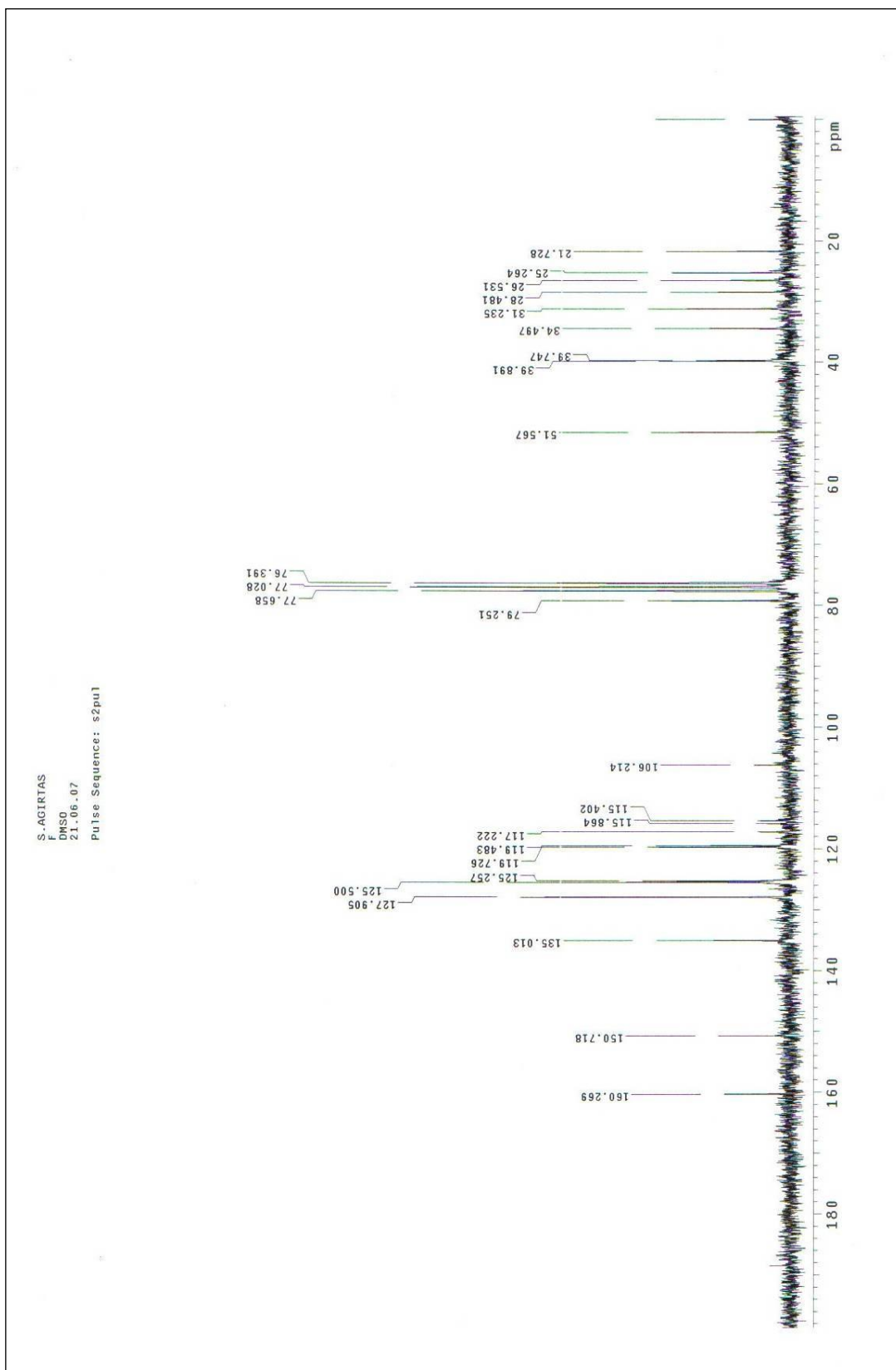
- [24] Ağırtaş, M.S., “Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butly substituents”, *Dyes and Pigments* 79 ,247-251 (2008).
- [25] Nishiyama, N., Nakagishi, Y., Morimoto, Y., Lai, P.S., Miyazaki, K., Urano, K., Horie, S., Kumagai, M., Fusushima, S., Cheng, Y., Jang, W.D., Kikuchi, M., Kataoka, K., “Enhanced photodynamic cancer treatment by supramolecular nanocarriers charged with dendrimer phthalocyanine”, *Journal of Controlled Release*, 133, 245-251 (2009).
- [26] Sarıgül, S., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and properties of A(sphthalocyaninato) Copper (II) complex symmetrically substituted with -8-crown ethers”, *Chem. Ber.* 122 291- 292 (1989).
- [27] Okur, A. İ., Gül, A., Cihan, A., Tan, N., and Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and properties of phthalocyanines substituted with -4-crown ethers”, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 20(10) 1399- 1412 (1990).
- [28] Gürek, A.G., Ahsan, V., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis and characterization of a new copper (II) phthalocyaninate substituted with 15-membered tetraazamacrocycles and its water soluble pentanuclear complexes”, *J.Chem.Soc.Dalton*, 3367-3371, (1991)
- [29] Weber, E., and Vögtle, F., “Crown type compounds an introductory overview”, *Top Curr. Chem.*,: 98;1 (1981).
- [30] Koçak, M., Cihan, A., Okur, A. İ., Gül, A., Bekaroğlu, Ö., “Novel crown ether-substituted phthalocyanines”, *Dyes and Pigments* 45 9- 14 (2000).
- [31] Altındal, A., Abdurrahmanoğlu, Ş., Bulut, M., Bekaroğlu, Ö., “Charge transport mechanism in bis(double-decker lutetium (III) phthalocyanine)(Lu₂Pc₄) thin film”, *Synthetic Metals* 150, 181-187 (2005).
- [32] Perin, D.D., Armarego, W.L.F., “Purification of chemicals”, Pergamon Press; Oxford. (1988).

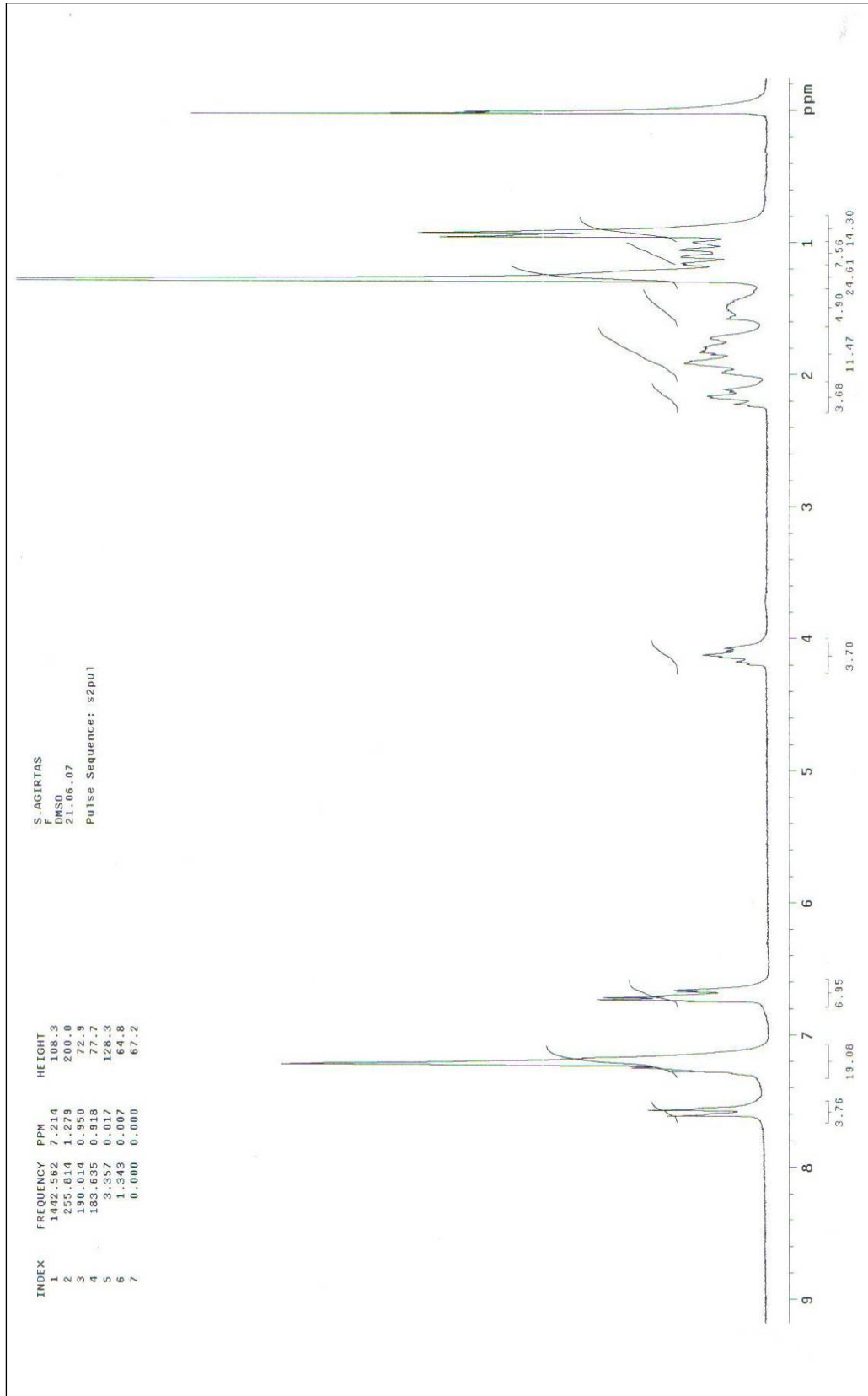
7. EKLER



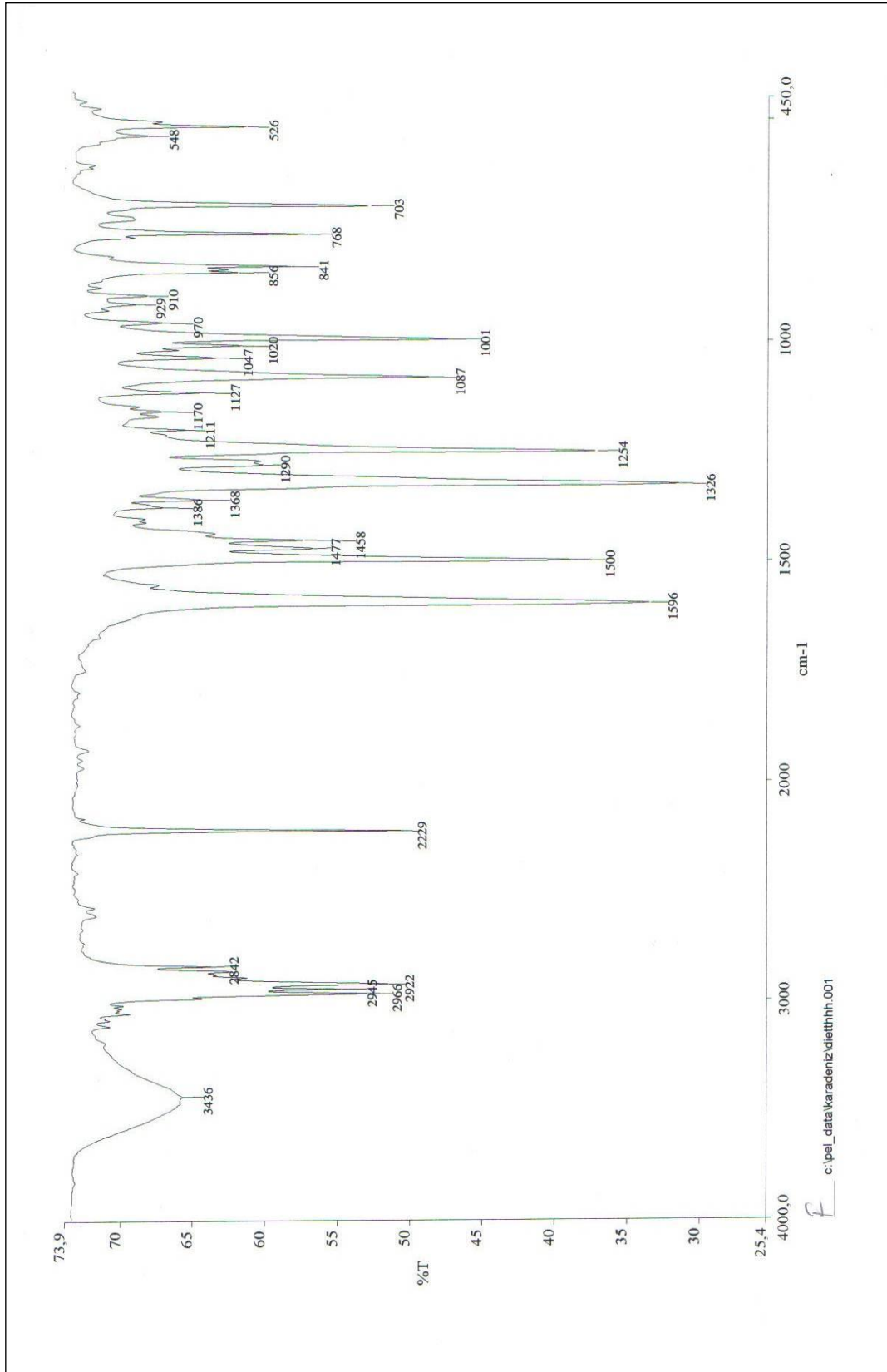
Şekil 7.1. 1 Bileşinin TG si

Şekil 7.2. a) 1 Bileşiğinin ^{13}C -NMR

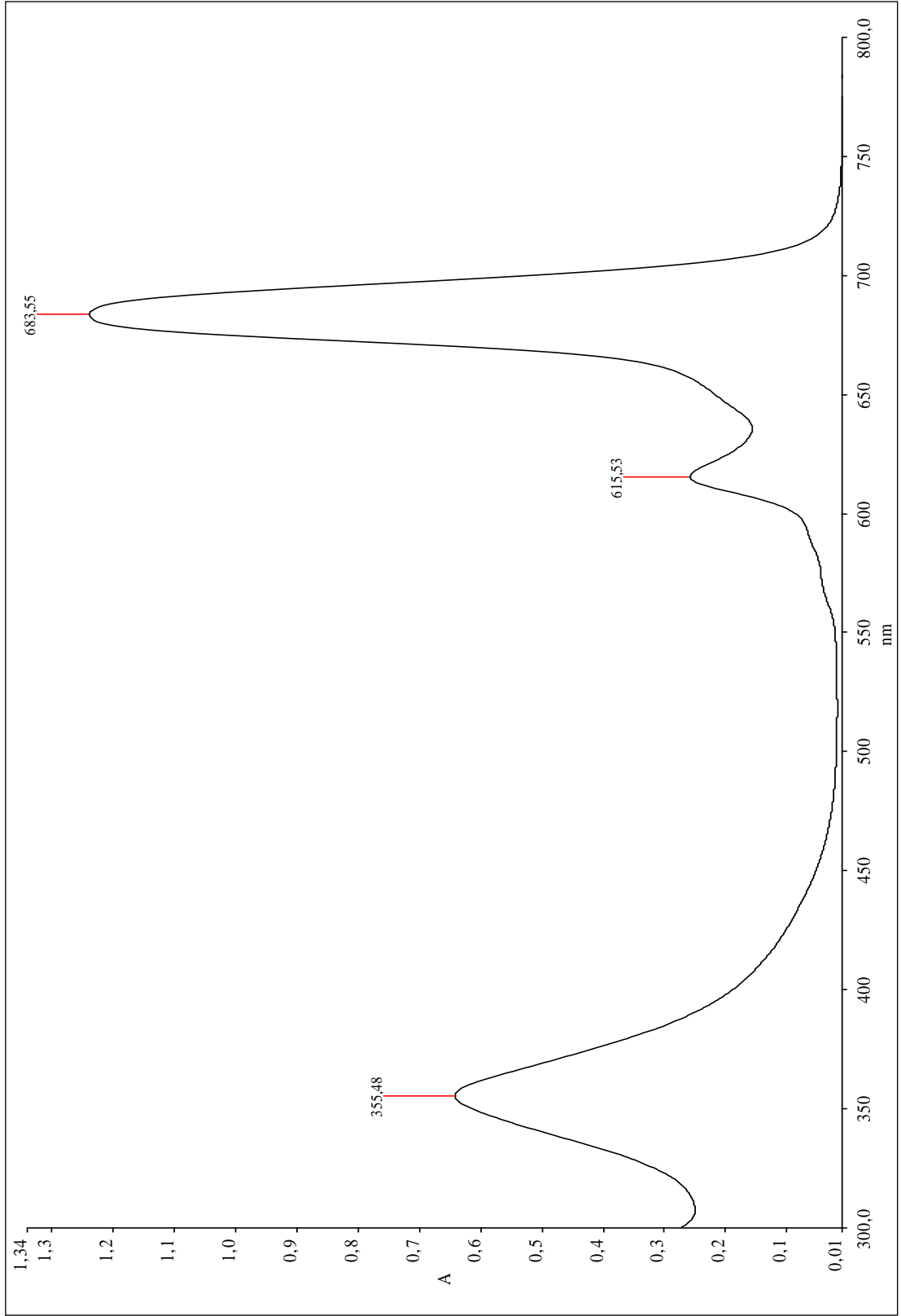
Şekil 7.2. b) 1 Bileşiğinin ^{13}C -NMR



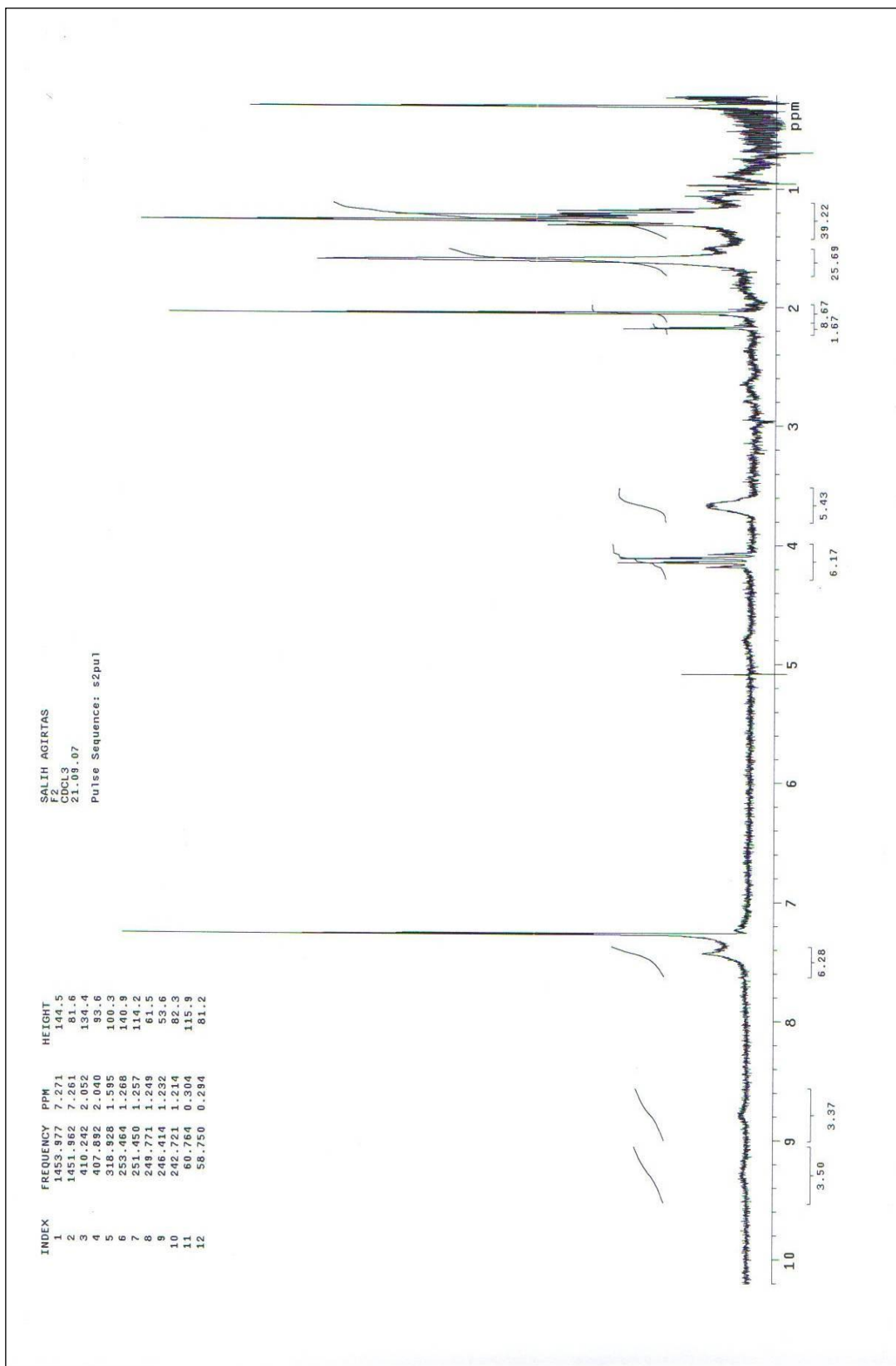
Şekil 7.3. 1 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

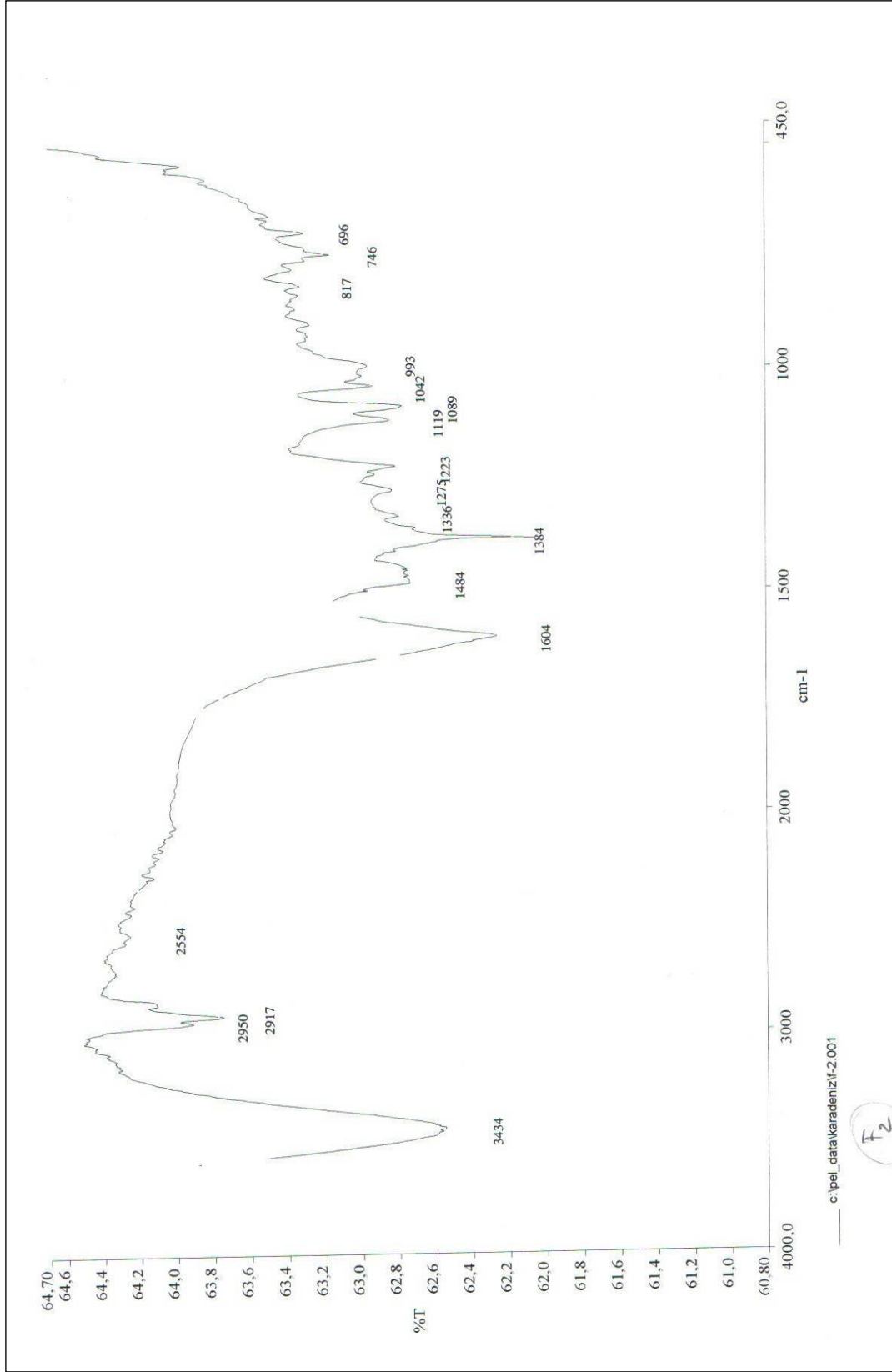


Şekil 7.4. 1 Bileşiğinin IR spektrumu

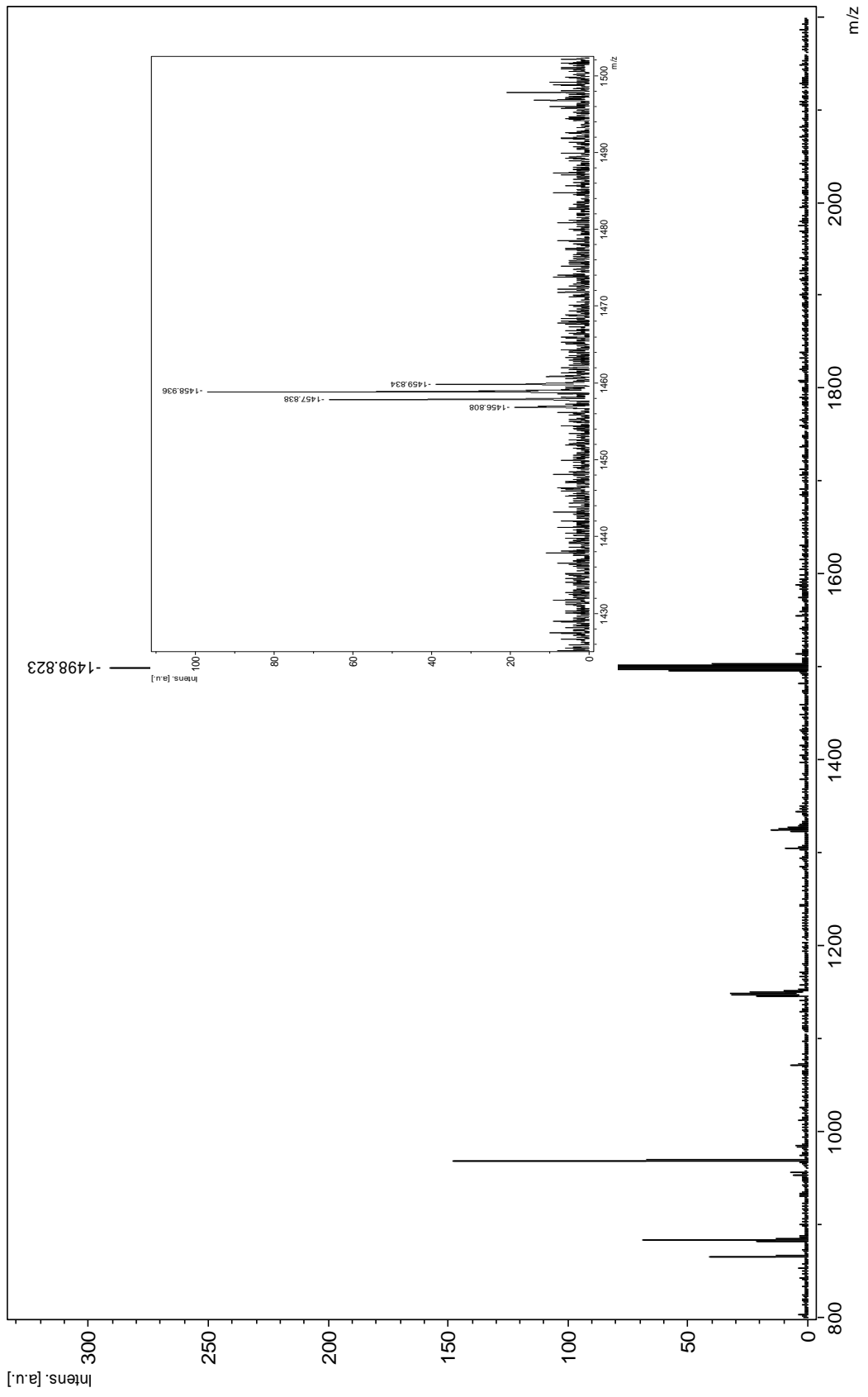


Şekil 7.5. 2 Bileşiğinin CHCl_3 'deki elektronik spektrumu

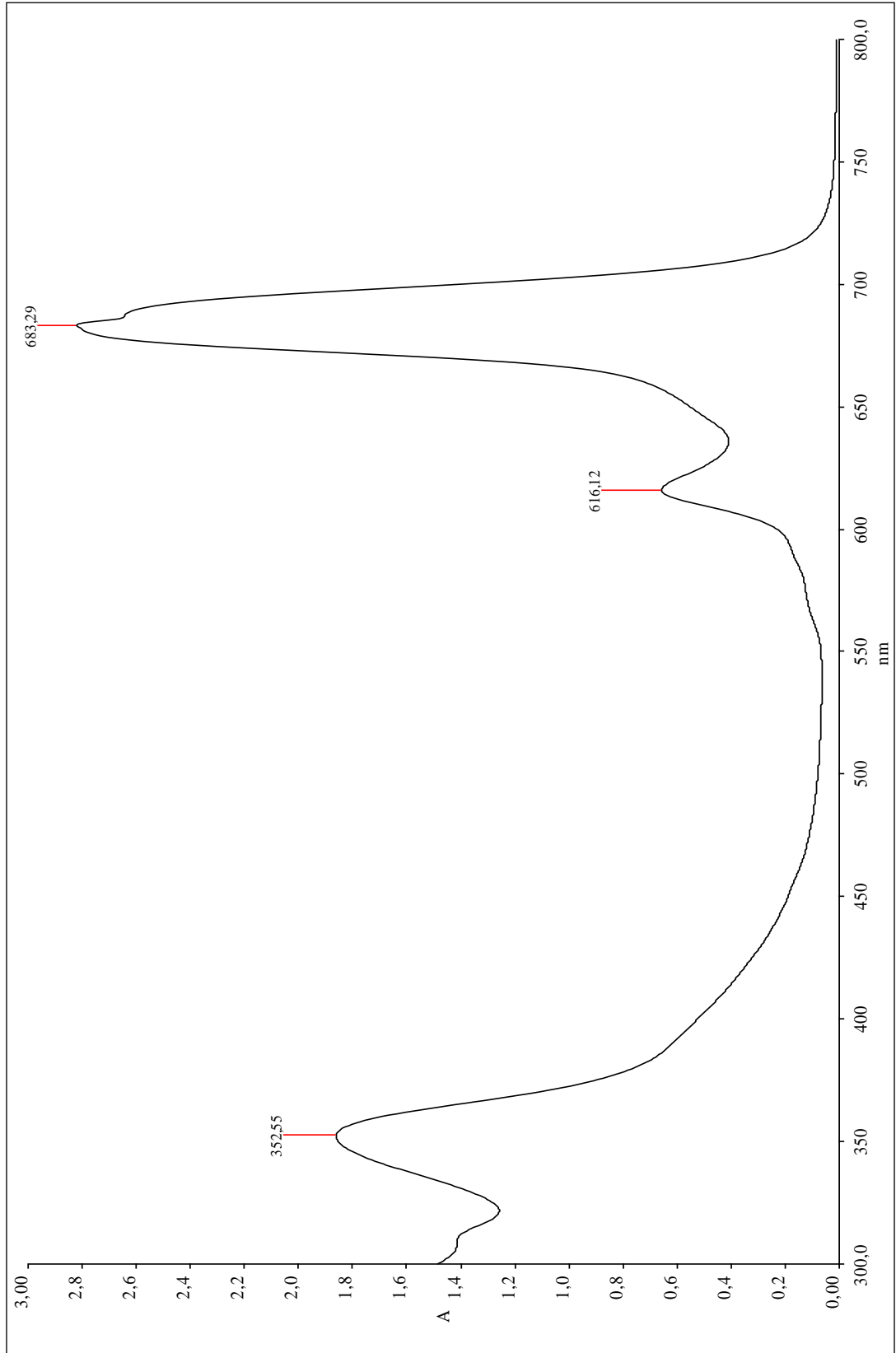
Şekil 7.6. 2 bileşiğin ¹H-NMR spektrumu



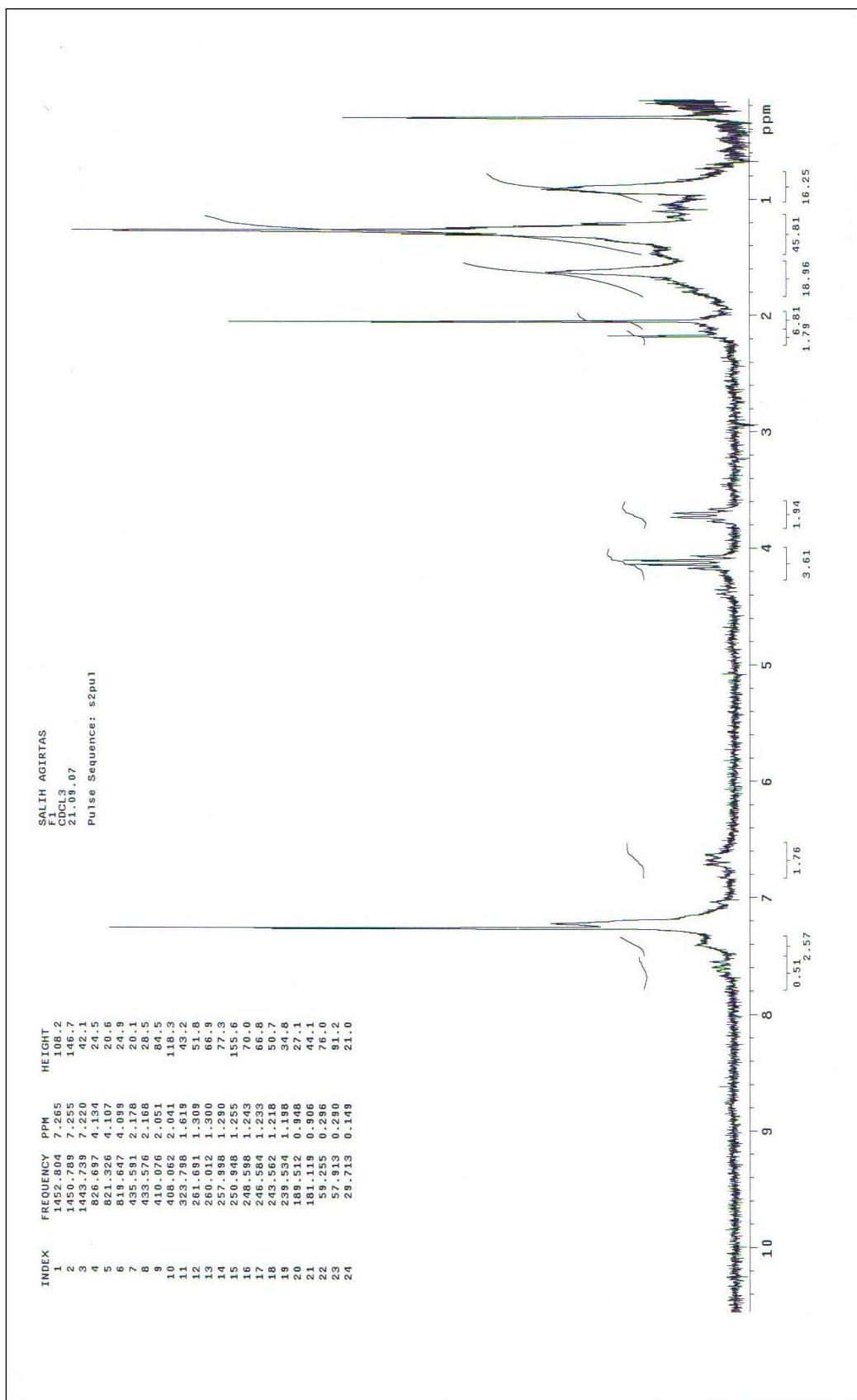
Şekil 7.7. 2 bileşiğin IR spektrumu

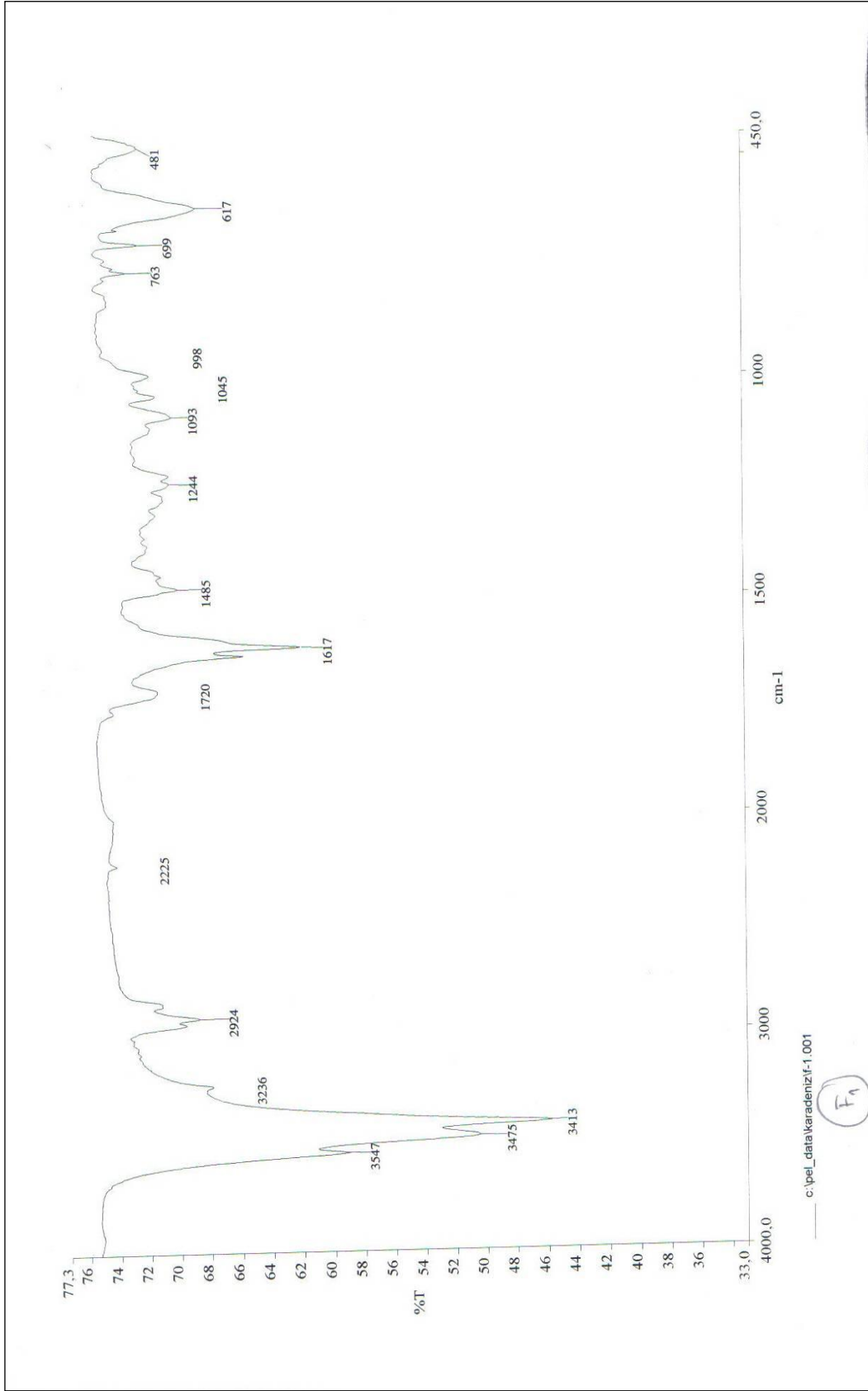


Şekil 7.8. 2 Bileşiğinin MALDI-MS Spektrumu

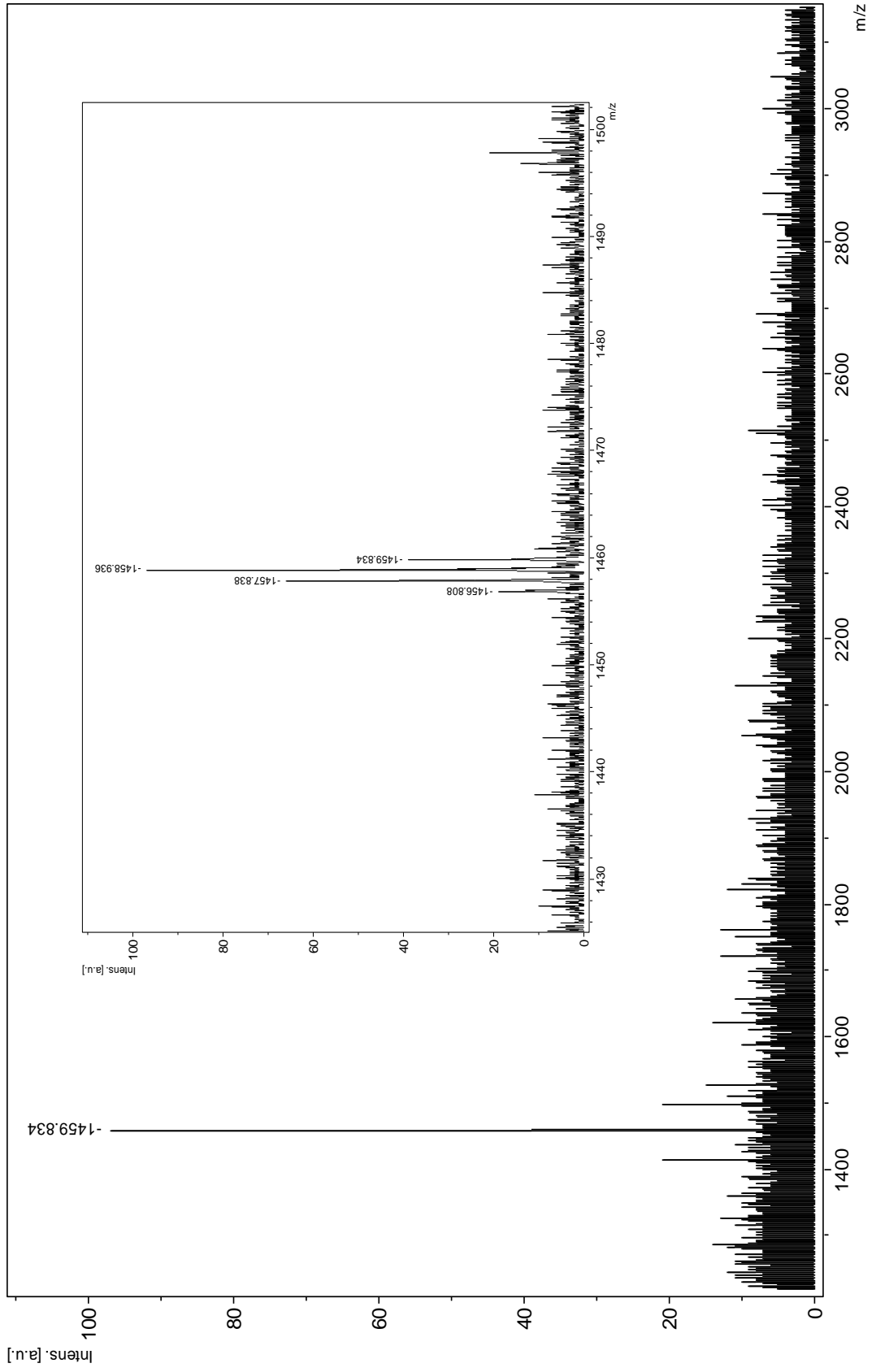


Şekil 7.9. 3 Bileşiğinin CHCl_3 deki elektronik spektrumu

Şekil 7.10. 3 Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 7.11. 3 Bileşiminin IR spektrumu



Şekil 7.12. 3 Bileşiğinin MALDI-MS Spektrumu

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Bedrettin SAVAŞ

Doğum Yeri : Kars DİGOR

Doğum Tarihi : 01.02.1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (kurum ve yıl)

Lise : Kars Cumhuriyet Lisesi

Lisans : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Yüksek Lisans : Kafkas Üniversitesi