

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ TİP PERİFERAL SÜBSTİTUE FTALOSYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**İrfan ACAR**

**TEMMUZ 2009**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ TİP PERİFERAL SÜBSTİTUE FTALOSYANİNLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**İrfan ACAR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Doktor (Kimya)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03/07/2009  
Tezin Savunma Tarihi : 23/07/2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halit KANTEKİN  
Jüri Üyesi : Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Atalay SÖKMEN  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami KARSLIOĞLU  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ahmet GÜL**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2009**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Bu çalışmada literatürde kayıtlı olmayan 12 tane yeni ftalosiyanın sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapıları, çeşitli spektroskopik ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Doktora çalışmamda gerek konu seçimi ve gerekse çalışmamın her aşamasında engin bilgi, tecrübe ve imkanlarından yararlandığım, her konuda yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN'e teşekkür eder saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam esnasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Öğr. Gör. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU'na ve bütün Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Tezimin yazım aşamasında ve  $^1\text{H}$  NMR ile  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarının alımında yardımları olan Sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Miraç Nedim MISIR'a, diğer spektroskopik ölçümlerde yardımcı olan Arş. Gör. Ahmet YAŞAR ve Uzm. Muammer ERDÖL'e teşekkür ederim.

Değerli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. H. Zeki GÖK ile Taşhan Lisesinin bütün idareci ve öğretmenlerine teşekkür ederim.

Tez izleme jürisi üyelerinden Sayın Doç. Dr. İsmail DEĞİRMENCİOĞLU ve Sayın Prof. Dr. Atalay SÖKMEN'e, doktora tez izleme raporlarımın incelenmesi ve değerlendirilmesindeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım ve yazımı sırasında her türlü yardım ve fedakarlığı göstererek destek veren eşim Zehra ACAR'a, tahsil hayatım boyunca desteklerini hiç eksik etmeyen sevgili anneme, babama ve ailemin diğer bütün fertlerine sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

İrfan ACAR  
Trabzon 2009

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Ftalosiyanınlar.....	2
1.3. Ftalosiyanınlar Adlandırılması.....	5
1.4. Mikrodalga'nın Tanımı ve Özellikleri.....	6
1.4.1. Mikrodalga'nın Sağladığı Kolaylıklar.....	8
1.5. Ftalosiyanınlar Elde Edilme Yöntemleri.....	8
1.5.1. Ftalik Asit Üzerinden.....	8
1.5.2. Ftalik Anhidrit Üzerinden.....	9
1.5.3. Ftalimidler Üzerinden.....	10
1.5.4. 2-Siyanobenzamid Üzerinden.....	11
1.5.5. Ftalonitriller Üzerinden.....	11
1.5.6. Diiminoizindolin Üzerinden.....	12
1.5.7. 1,2-Dibromobenzenden.....	13
1.5.8. Halka Büyümesiyle Subftalosiyanınlardan.....	14
1.5.9. Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyanınlardan.....	15
1.5.10. 1-İmino-3-metiltiyo-izindolin Üzerinden.....	16
1.5.11. Metal/Metal Değişimiyle Alkali-Metal Ftalosiyanınlardan.....	17
1.6. Ftalosiyanınlar Reaksiyonları.....	18
1.6.1. Sübstituentler ile Olan Reaksiyonlar.....	18
1.6.2. Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar.....	19
1.6.3. Katalitik Reaksiyonlar.....	19

1.6.4.	Polimerik Reaksiyonlar .....	20
1.7.	Ftalosiyeninlerin Fiziksel Özellikleri .....	20
1.8.	Ftalosiyeninlerin Genel Safılaştırma Metodları .....	20
1.9.	Ftalosiyeninlerin Çeşitleri .....	22
1.9.1.	Metalsiz Ftalosiyeninler .....	22
1.9.2.	Metalli Ftalosiyeninler .....	22
1.9.3.	Naftalosiyeninler .....	23
1.9.4.	Subftalosiyeninler .....	24
1.9.5.	Süperftalosiyeninler .....	25
1.9.6.	Asimetrik Ftalosiyeninler .....	25
1.9.7.	Çözünür Ftalosiyeninler .....	28
1.9.8.	Düşük Sıcaklıkta Sentezlenen Ftalosiyeninler .....	28
1.10.	Ftalosiyeninlerin Spektroskopik Özellikleri.....	29
1.10.1.	UV- Vis Spektroskopisi .....	29
1.10.2.	IR Spektroskopisi .....	31
1.10.3.	NMR Spektroskopisi .....	31
1.10.4.	Kütle Spektroskopisi .....	31
1.11.	Ftalosiyeninlerin Diğer Önemli Özellikleri.....	32
1.12.	Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları .....	33
1.13.	Ftalosiyeninlerde Agregasyon.....	37
1.14.	Sıvı Kristal Ftalosiyeninler.....	40
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	42
2.1.	Kullanılan Cihazlar .....	42
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler .....	42
2.3.	Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	43
2.3.1.	2-(1-naftiloksi)etanol Sentezi .....	43
2.3.2.	2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol Sentezi .....	43
2.3.3.	4-Nitroftalimid Sentezi .....	44
2.3.4.	4-Nitroftalamid Sentezi .....	44
2.3.5.	4-Nitroftalonitril Sentezi .....	44
2.4.	Orijinal Maddelerin Sentezi .....	45
2.4.1.	4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) Bileşiminin Sentezi .....	45
2.4.2.	Metalsiz Ftalosiyenin (2) Bileşiminin Sentezi .....	46

2.4.3.	Nikel(II) Ftalosiyenin (3) Bileşiminin Sentezi .....	47
2.4.4.	Çinko(II) Ftalosiyenin (4) Bileşiminin Sentezi .....	49
2.4.5.	Kobalt(II) Ftalosiyenin (5) Bileşiminin Sentezi .....	50
2.4.6.	Bakır(II) Ftalosiyenin (6) Bileşiminin Sentezi .....	52
2.4.7.	4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) Bileşiminin Sentezi .....	53
2.4.8.	Metalsiz Ftalosiyenin (8) Bileşiminin Sentezi .....	54
2.4.9.	Nikel(II) Ftalosiyenin (9) Bileşiminin Sentezi .....	56
2.4.10.	Çinko(II) Ftalosiyenin (10) Bileşiminin Sentezi .....	58
2.4.11.	Kobalt(II) Ftalosiyenin (11) Bileşiminin Sentezi .....	59
2.4.12.	Bakır(II) Ftalosiyenin (12) Bileşiminin Sentezi .....	61
3.	BULGULAR .....	63
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	68
5.	ÖNERİLER .....	75
6.	KAYNAKLAR .....	77
7.	EKLER .....	86

ÖZGEÇMİŞ

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, 2-(1-naftiloksi)etanol, 2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol ve 4-nitroftalonitril başlangıç bileşikleri kullanılarak, 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) ve 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen dinitril türevleri (1) ve (7) kullanılarak n-pentanol ve DBU ile metallsiz ftalosiyeninler (2) ve (8) sentezlendi. Mikrodalga fırında 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında sırası ile kuru NiCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> ve CuCl<sub>2</sub> tuzları kullanılarak nikel(II) ftalosiyenin (3) ve (9), çinko(II) ftalosiyenin (4) ve (10), kobalt(II) ftalosiyenin (5) ve (11), bakır(II) ftalosiyenin (6) ve (12) bileşikleri başlangıç dinitril bileşiklerinden sentezlendi. Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis, MS spektral verileri ile aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:**1-Naftol, Ftalonitril, Metallsiz Ftalosiyenin, Metalli Ftalosiyenin, Mikrodalga.

## SUMMARY

### The Synthesis and Characterization of New Type Peripherally Substituted Phthalocyanines

In this work, 4-[2-(1-naphthyloxy)ethoxy]phthalonitrile (1) and 4-{2-[2-(1-naphthyloxy)ethoxy]ethoxy}phthalonitrile (7) compounds were synthesized using 2-(1-naphthyloxy)ethanol, 2-[2-(1-naphthyloxy)ethoxy]ethanol and 4-nitrophthalonitrile as starting compounds. The metal-free phthalocyanines (2) and (8) were synthesized using dinitrile derivatives (1) and (7) with n-pentanol and DBU. Nickel(II) phthalocyanine (3) and (9), zinc(II) phthalocyanine (4) and (10), cobalt(II) phthalocyanine (5) and (11), copper(II) phthalocyanine (6) and (12) compounds were synthesized by the reaction of dinitrile compounds in the presence of 2-(N,N-dimethylamino)ethanol using dry NiCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> salts, respectively in microwave oven. The structures of the synthesized new compounds were identified by using elemental analysis, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis and MS spectroscopic data.

**Key Words:** 1-Naphtol, Phthalonitrile, Metal-free Phthalocyanine, Metallophthalocyanine, Microwave.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Metalli ftalosiyanın ve porfirin.....	3
Şekil 2. Metalli ftalosiyanınların ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal, c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç .....	4
Şekil 3. Ftalosiyanınların porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema .....	5
Şekil 4. Ftalosiyanın halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi .....	6
Şekil 5. 3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	9
Şekil 6. 4-Nitroftalik anhidrid üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	10
Şekil 7. Ftalimidler üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	10
Şekil 8. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	11
Şekil 9. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanın sentezi .....	12
Şekil 10. Diiminoizoidolin üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	13
Şekil 11. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	14
Şekil 12. Subftalosiyanınların ftalosiyanın sentezi .....	15
Şekil 13. Süperftalosiyanınların ftalosiyanın sentezi.....	16
Şekil 14. 1-İmino-3-metiltiyo-izoidolin üzerinden ftalosiyanın sentezi.....	16
Şekil 15. Metal/metal değişimiyle ftalosiyanın sentezi .....	17
Şekil 16. Ftalosiyanınların süstitüentler ile olan reaksiyonu .....	18
Şekil 17. Ftalosiyanınların merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları .....	19
Şekil 18. 1,2- ve 2,3-naftalosiyanın .....	24
Şekil 19. Bir subftalosiyanın örneği .....	24
Şekil 20. Süstitüe süperftalosiyanın sentezi.....	25
Şekil 21. Simetrik ftalosiyanınların dört yapısal izomeri .....	26
Şekil 22. İki ftalonitrilin kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyanın oluşumu.....	27
Şekil 23. 1,4- ve 2,3-süstitüe çözümler ftalosiyanınların .....	28
Şekil 24. 2, 9, 16, 23-Tetraneopentoksiftalosiyanınatoçinko bileşiği.....	29
Şekil 25. Metalsiz ftalosiyanınların(H <sub>2</sub> Pc) için beklenen UV-Vis spektrumu .....	30
Şekil 26. Metalli ftalosiyanınların(MPc) için beklenen UV-Vis spektrumu .....	30

Şekil 27. 1,10-di-sülfonato-18,26-di-ftalimidometil ftalosiyanın çinko-di-potasyum tuzunun yapısı .....	35
Şekil 28. Substitue grup olarak 18-crown-6'yı içeren PcCu'nun absorpsiyon spektrumunda çözücüye bağlı agregasyonun meydana getirdiği değişiklikler .....	38
Şekil 29. H <sub>2</sub> Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu .....	39
Şekil 30. H <sub>2</sub> Pc'nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (--) 25 ve (-) 50 °C'de elektronik absorpsiyon spektrumu .....	40
Şekil 31. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanınlerin formülleri.....	41
Şekil 32. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	46
Şekil 33. (2) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	47
Şekil 34. (3) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	48
Şekil 35. (4) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	50
Şekil 36. (5) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	51
Şekil 37. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	53
Şekil 38. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	54
Şekil 39. (8) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	56
Şekil 40. (9) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	57
Şekil 41. (10) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	59
Şekil 42. (11) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	60
Şekil 43. (12) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu .....	62

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet, $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) .....	64
Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri.....	65
Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektral değerleri.....	65
Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektral değerleri.....	66
Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z) .....	67
Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri .....	67

## SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
CD	: Kompakt disk
DBU	: 1,8-Diaza-bisiklo[5.4.0]undek-7-en
DMAE	: 2-(N,N-dimetilamino)etanol
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
e.n	: Erime noktası
g	: Gram
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
ICI	: Imperial Chemical Industries
IR	: Infrared spektroskopisi
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metalli ftalosiyenin
MS	: Kütle spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
Pc	: Ftalosiyenin
PDT	: Fotodinamik terapi
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
WORM	: Bir kez yazılıp çok kez okunabilen disk
$\delta_{\text{ppm}}$	: Kimyasal kayma değeri
CDCl <sub>3</sub>	: Döterokloroform
CoCl <sub>2</sub>	: Kobalt(II) klorür
CuCl <sub>2</sub>	: Bakır(II) klorür
CuCN	: Bakır(I) siyanür

$^{13}\text{C-NMR}$	: Karbon-13- nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$\text{cm}^{-1}$	: Dalga sayısı
$^1\text{H-NMR}$	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
$\text{HCl}$	: Hidrojen klorür
$\text{HNO}_3$	: Nitrik asit
$\text{H}_2\text{SO}_4$	: Sülfürik asit
$\text{KBr}$	: Potasyum bromür
$\text{K}_2\text{CO}_3$	: Potasyum karbonat
$\text{MgCl}_2$	: Magnezyum klorür
$[\text{M}]^+$	: Moleküler iyon piki
$\text{NaCN}$	: Sodyum siyanür
$\text{NaHCO}_3$	: Sodyum bikarbonat
$\text{NaOH}$	: Sodyum hidroksit
$\text{NiCl}_2$	: Nikel(II) klorür
$\text{NH}_3$	: Amonyak
$(\text{NO}_x)$	: Azot oksitler
$\text{PdCl}_2$	: Palladyum(II) klorür
$\text{P}_2\text{O}_5$	: Difosfor pentaoksit
$\text{R}$	: Alkil
$\text{SiCl}_4$	: Tetraklorosilan
$\text{SnCl}_2$	: Kalay(II) klorür
$\text{ZnCl}_2$	: Çinko(II) klorür
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	: Çinko(II) asetat

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Yapılarının karmaşık olmasından dolayı kompleks bileşikler olarak isimlendirilen “koordinasyon bileşikleri” ve bu bileşiklerin yapısını inceleyen bilim dalı olan “koordinasyon kimyası” 1950’lerden sonra hızlı gelişmeler kaydetmiştir [1]. Koordinasyon kimyasının bu derece hızlı gelişmesi organik ve anorganik kimya arasında bir köprü oluşturmuştur.

Koordinasyon bileşikleri, metal katyonu ya da metal atomu ile ligandlar arasındaki etkileşimler sonucu meydana gelmiştir ve koordinasyon kimyası, bu bileşiklerin yapısını incelemeyi amaç edinmiştir. Koordinasyon bileşikleri merkezde bir metal katyonu (Lewis asidi, akseptör) ve bu metal katyonunun yapısına göre farklı sayıda yüklü ya da nötr grupların (Lewis bazı, donör) merkez atomuna bağlanmasıyla meydana gelir. Bu şekilde oluşan maddeye “koordinasyon bileşiği” ya da “donör-akseptör” kompleksi adı verilir [2]. Koordinasyon bileşikleri hakkında 1950’li yıllara kadar Valens Bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikleri Kristal Alan Teori açıklayabilmiştir. Valens Bağ Teorisi, merkez atomunun valens (değerlik) orbitallerinin hibritleşmesinin varlığını ve bu etkileşim sonucunda oluşan sigma ( $\sigma$ ) bağlarını esas alır. Bu teori, katyonların valens sayısı kadar bağ oluşturabileceklerini açıklayabilmiştir. Ancak Kristal Alan Teoriye göre metal-ligand arasındaki bağı %100 iyonik bağ olarak kabul etmiştir. Valens bağ Teorisinin açıklayamadığı bazı özellikler bu sayede açıklanabilmiştir [3].

Koordinasyon bileşikleri; tekstil sanayiinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, ilaç sanayiinde, su geçirmezlik ve ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cevher zenginleştirmede, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayiinde ve suların sertliğinin giderilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki varlığı ve önemi de bilinmektedir. Günümüzün teknolojik ürünleri geçmişle mukayese edildiklerinde, daha dayanıklı, daha güvenli ve hacim olarak daha küçük olanı tercih edilmektedir.

Teknolojik olarak bir malzemenin istenen özellikte olması (iletkenlik, manyetik özellikleri, elektrik, optik vs.) başlangıç maddelerinin çok iyi seçimine ve başlangıçta iyi bir hedef tespitinin yapılmasına gereksinim duyar [4].

Ftalosiyeninler, 19.yüzyılın sonlarında tesadüfen bulunduktan sonra, yapılarının aydınlatılmasıyla büyük ticari önem kazanmışlardır. Isıya, ışığa ve kimyasal maddelere dayanıklı olarak bilinen bu bileşikler, mavi ile yeşil tonları arasındaki renklerde görülürler. Metalli ve metalsiz olmak üzere iki genel formülle gösterilen ftalosiyenin bileşikleri, porfirin bileşikleriyle de benzerlik gösterirler. Periferik pozisyonlarına çeşitli sübstituentlerin takılmasıyla istenilen özelliklerde ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilebilir.

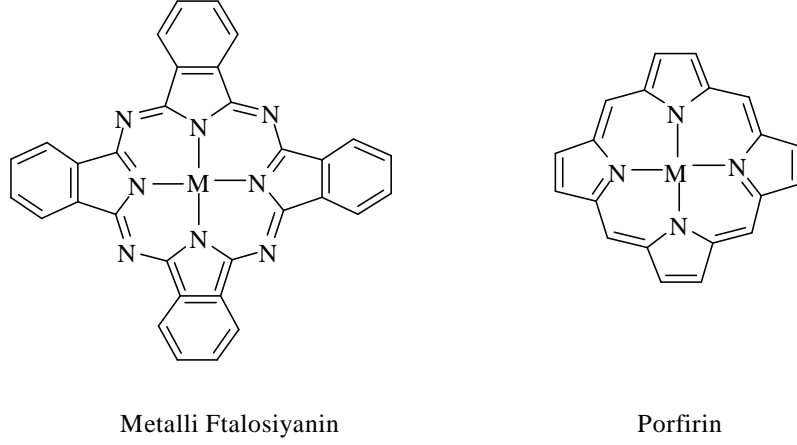
Sübstitue olmamış ftalosiyenin bileşiklerinin su ve organik bileşiklerdeki çözünürlüğü iyi değildir [5]. Yeni tip çözünür ve asimetric yapıli ftalosiyeninlerin sentezi, polinükleer, polimerik ve köprülü yapılarının sentezine farklı yaklaşımların geliştirilmesi, elektronik yapıları, redoks özellikleri ve fotokatalitik reaktiviteleri üzerine inceleme olanaklarını sağlamıştır [6].

Ftalosiyeninlerin çok geniş uygulama alanlarının olması, sentez ve ticari önemlerini de artırmaktadır. Uygulama alanlarına örnek olarak; kanserli hücrelerin tanı ve tedavisinde fotodinamik terapi için, fotovoltaiik hücre elemanları olarak enerji jeneratörleri için, sıvı kristal renkli ekran uygulamalarında, bilgisayar sisteminde veri depolama ve okunan-yazılan disklerde, benzinin oktan sayısını artırmada katalizör olarak, hidrokarbonları düşük sıcaklıklarda yükseltgemedede, fotoiletken olarak fotokopi makinelerinde, boyar madde olarak tekstilde, matbaa mürekkeplerinde, plastik ve alüminyum yüzeylerin boyanması gibi uygulama alanları bulunmaktadır [7].

## 1.2. Ftalosiyeninler

Ftalosiyeninler (Pc), tetrabenzoporfirazin içeren, 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip düzlemsel bir makrohalkadan oluşan koyu renkli bileşiklerdir. Ticari önemlerinden dolayı 1928 yılından bu yana en çok araştırma yapılan sentetik boyar madde sınıfını oluştururlar. Bu bileşikler parlak mavi, yeşil tonlardadırlar. Ftalosiyeninler, hemoglobin, klorofil a ve B<sub>12</sub> vitamini gibi bileşiklere yapısal olarak benzemesine rağmen, porfirin içeren bu bileşikler gibi doğada bulunmazlar. Bu mavi pigment ilk defa Londra'da 1907 yılında Braun ve Tcherniac adındaki araştırmacılar tarafında o-siyano benzamidin ftalamid ve asetik anhidritten sentezi esnasında yan ürün olarak sentezlenmiştir. En önemli özellikleri ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmalarıdır. Ftalosiyeninler, dört

diiminoizoindolin biriminin kondenzasyon ürünü oldukları için biçimsel yönden tetrabenzoporfirazinler olarak isimlendirilirler.



Şekil 1. Metalli ftalosiyanin ve porfirin

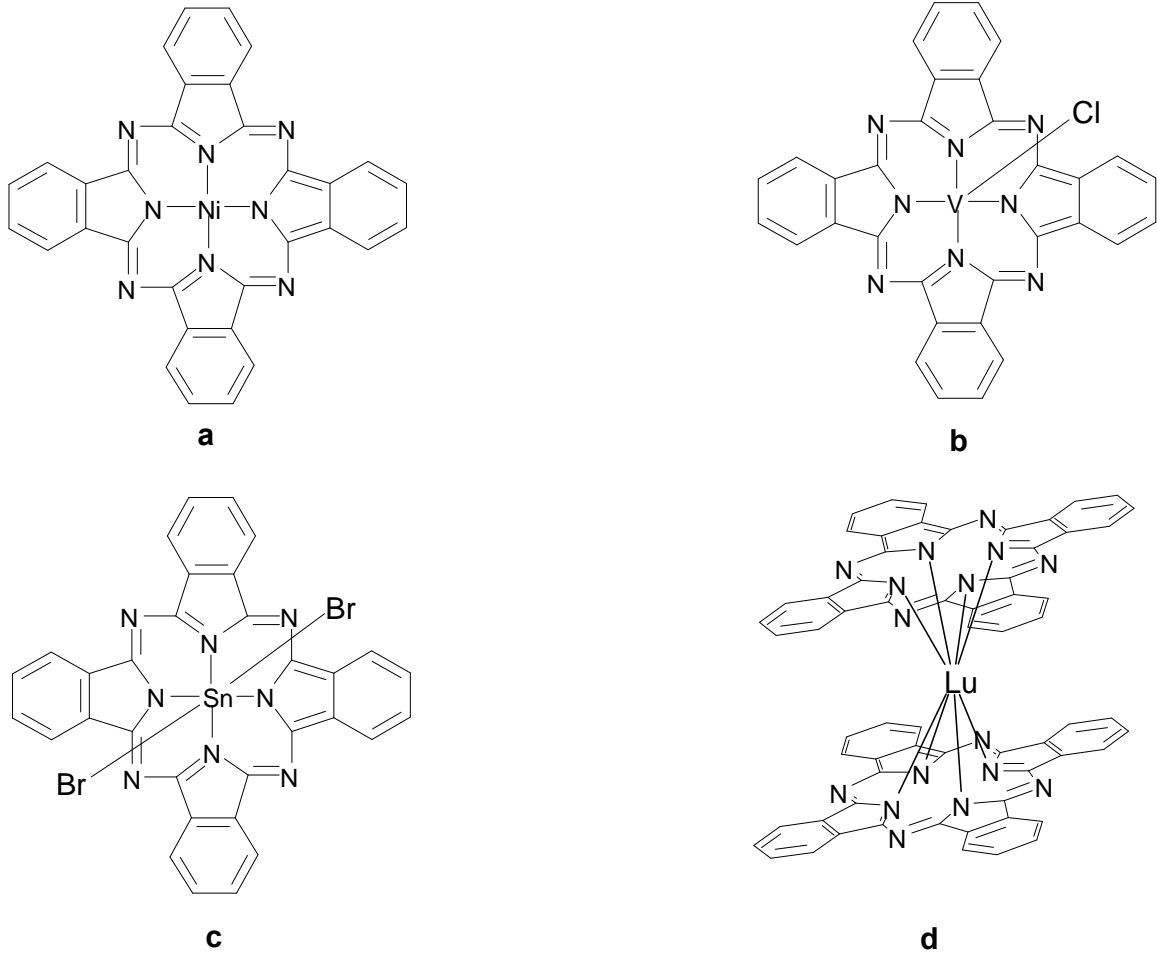
1927 yılında De Diesbach ve Von der Weid Fribourg Üniversitesindeki çalışmalarında o-dibromobenzen ile CuCN çözücü olarak piridin kullanıldığı ortamda reaksiyona sokarak benzeni nitrilemeye çalışırken mavi renkli bir ürünü %23 verimle elde etmişlerdir [8]. Bu kompleksin asitlere, bazlara ve yüksek sıcaklığa karşı son derece dirençli olduğu gözlemlenmiştir. 1928 yılında Grangemouth tesislerinde Scottish Dyes Ltd. şirketi tarafından ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimit üretilirken reaksiyon içeriğinde mavi-yeşil tonlarda bir safsızlık tespit edilmişti. Bu maddenin reaktördeki çatlaktan demir gövdeye sızan ftalimidin demirle yaptığı çok kararlı ve çözünmeyen pigment özelliği taşıyan bir ürün olduğu anlaşılmıştır. Bu ürün daha sonraları demir ftalosiyanin (FePc) olarak belirlenmiştir.

Scottish Dyes Ltd. şirketi Imperial Chemical Industries (ICI) şirketi tarafından satın alındıktan sonra ftalosiyaninler olarak bildiğimiz bileşiklerle ilgili olarak birçok ortak çalışmalar yapmışlardır. Ftalosiyanin bileşikleriyle ilgili ilk patent 1929 yılında Dandridge, Drescher ve Thomas tarafından alınmış ve yayınlanmıştır (British Patent 322, 169) [9].

İlk sentezlenen ftalosiyaninlerden yaklaşık 30 yıl sonra (ICI) şirketince desteklenen Linstead ve çalışma arkadaşları [10] metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapılarını [11] X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatmışlardır [12]. Metalsiz ftalosiyaninin yapısını daha iyi aydınlatmak amacıyla Linstead, elementel analiz, oksijenle bozunma ve ebüliyoskobik molekül kütlesi saptama gibi yöntemler kullanmıştır. Daha sonraları X-ışını kırınım analiz



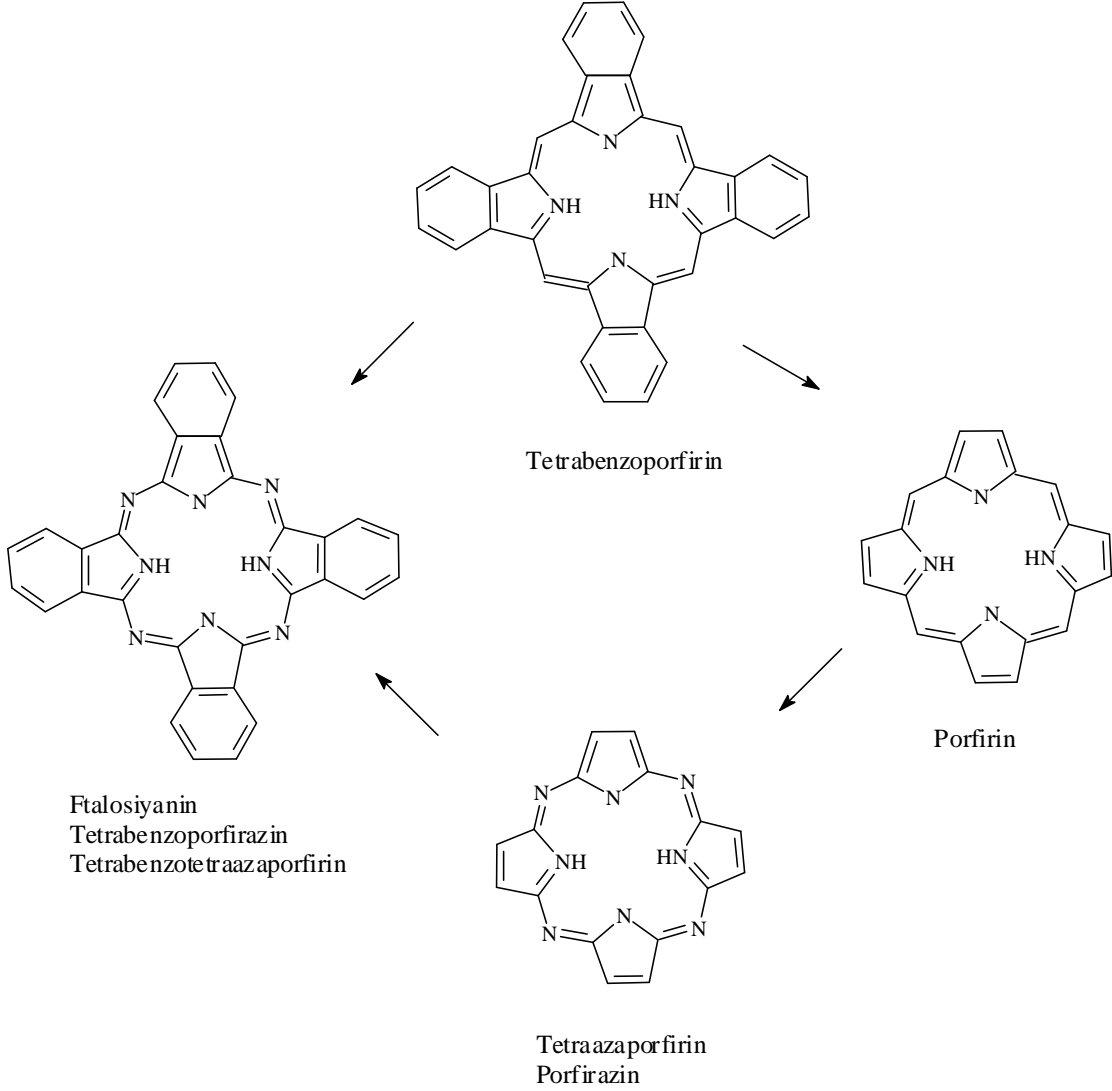
teknikleriyle ftalosiyenin merkez boşluğunun birçok metali alabilecek büyüklükte olduğu tespit edilmiştir [13]. Günümüze kadar yaklaşık 70 farklı element ftalosiyenlerde merkez atom olarak kullanılmıştır. Kare düzlem geometride olan ftalosiyenin koordinasyon sayısı dördür. Daha yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metallerle, karepiramit, tetrahedral ve oktahedral gibi yapılar oluşur. Ftalosiyenler, Lantanid ve Aktinidlerle sekiz koordinasyonlu sandviç tarzı kompleks oluştururlar [14].



Şekil 2. Metal ftalosiyenlerin ideal geometrileri a) 4 koordinasyonlu kare düzlem b) 5 koordinasyonlu kare piramidal c) 6 koordinasyonlu oktahedral d) 8 koordinasyonlu sandviç.

Ftalosiyenler (Pc) ilk defa 1935 yılında büyük çapta üretilerek piyasaya sunulmuştur. Yılda yaklaşık 1200 yayın ve patent ile günümüze kadar sürekli çalışılmış ve 50.000 tonun üzerinde üretilerek önemini her geçen gün artırmıştır [15].

Ftalosiyanimler, porfirin sisteminin türevleridirler ve tetrabenzotetraazaporfirin olarak isimlendirilirler. Porphirin halkası aynen ftalosiyanimin halkası gibi düzlemsel  $18\pi$  elektron sistemine sahiptirler.



Şekil 3. Ftalosiyanimlerin porfirin sistemi ile olan ilişkisini gösteren şema

### 1.3. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması

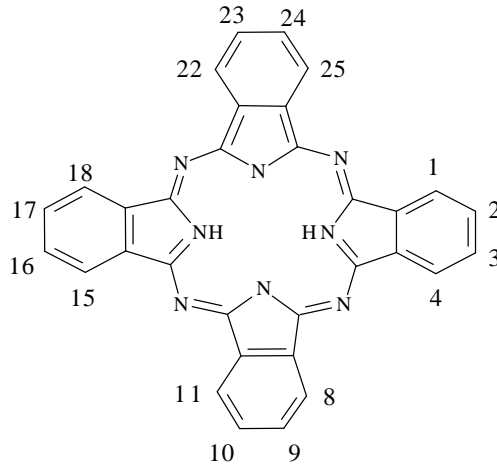
Metal içermeyen ftalosiyanimler “dihidrojen ftalosiyanim”, “serbest baz ftalosiyanim” ( $H_2Pc$ ) ya da yalnız ftalosiyanim ( $Pc$ ) olarak isimlendirilir.

Metal içeren ftalosiyanimlerde ( $MPc$ ), katyon ftalosiyaniminden önce yazılarak gösterilir (“ $NiPc$ ” gibi).

Ftalosiyenin halkasında kabul edilen numaralandırma sistemi aşağıdaki şekilde gösterildiği gibidir. Dört benzen halkası ünitesi üzerinde makrosiklik sübstitüsyon için 16 konum mevcuttur. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları, çevresel olmayan “non-peripheral” (np) konumlar, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları çevresel “peripheral” (p) konumlar olarak adlandırılır [13].

Dört izomerden oluşan peripheral olarak tetra-sübstitue olmuş bir ftalosiyenin “t” kısaltması ile belirtilir. Metalsiz tetra-terciyer-butil ftalosiyenin “H<sub>2</sub>Pc-t-tb” kısaltılmış gösterimi örnek olarak verilebilir. Makrohalkaya bağlanan sübstituentler kısaltılmış isimden (Pc) sonra kullanılır. Sıvı kristal bileşik 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-oktahekzil ftalosiyaninatonikel(II) “NiPc-onp-C<sub>6</sub>” olarak kısaltma ile gösterilir. Buradaki C<sub>6</sub> herbiri 6 tane karbon atomunu içeren (hekzil,-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) periferol olmayan sekiz alkil sübstitüenti gösterir.

Merkezi katyona bağlı eksen doğrultusundaki herhangi bir ligand “a” kısaltmasıyla iyondan önce yazılır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- oktadodesiloksiftalosiyaninatosisilyum(IV) dihidroksit, “a-(HO)<sub>2</sub>SiPc-op-OC<sub>12</sub>” kısaltmasıyla yazılan bir ftalosiyenin türevi örneği olarak gösterilir.



Şekil 4. Ftalosiyenin halkasında numaralandırma sisteminin gösterilmesi

#### 1.4. Mikrodalganın Tanımı ve Özellikleri

Reaksiyon ortamına ısıtma ile enerji verilmesi mikrodalga ışınlarla da sağlanabilmektedir. Mikrodalga ısıtmalar gaz fazlarından ziyade katı ve sıvı fazlar için

daha uygun olmaktadır [16]. Mikrodalga ışınlarıyla kimyasal reaksiyonların hızlarını en yüksek seviyeye çıkartmak mümkündür. Reaksiyon hızının artmasına, madde ışın etkileşmesi sonucu ısı transferinin anlık gerçekleşmesi neden olabilir (termal etki). Aynı zamanda reaksiyon hızının artmasına reaktif maddelerin moleküler düzeyde aktiflenmeleri de yol açabilir (termal olmayan etki ya da spesifik mikrodalga etkisi). Ancak genelde reaksiyon hız artışı termal etkiye dayandırılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar mikrodalga etkisiyle klasik yöntemlere göre daha kısa sürede gerçekleşmektedirler.

Arrhenius kinetik yasasına göre mikrodalga etkisini açıklayabiliriz. Bu yasaya göre reaksiyon hızını etkileyen faktörler; sıcaklık (T), çarpışma sıklığı (A) ve serbest aktivasyon enerjisi ( $\Delta G$ )'dir ( $K=Ae^{-\Delta G/RT}$ ).

Arrhenius yasasına göre sıcaklık her 10 °C artış gösterdiğinde reaksiyon süresi yarıya iner. 90 °C'de 6 Saat süren bir reaksiyonu 160 °C'de 3 dakikada sonlandırabiliriz. Normal ısıtma ile ulaşılabilen sıcaklıklara mikrodalga etkisiyle oluşturulan yüksek sıcaklıklara çıkılarak reaktiflerin daha kısa sürede ürüne dönüşmeleri sağlanmaktadır. Çarpışma sıklığı A moleküler hareketliliğin bir ölçüsüdür ve titreşim frekanslarına bağlıdır. Mikrodalga etkisiyle moleküler hareketlilik artırılarak A faktörü artırılmış olur. Sonuç olarak bu etkiyle reaksiyon hızlanacağından daha kısa sürede gerçekleşmesi sağlanmış olur. Aynı şekilde  $\Delta G$  aktivasyon enerjisi azaltılırsa reaksiyon hızı artmış olur. Mikrodalga ile gerçekleştirilen bir reaksiyonda moleküllerin düzenlenmesiyle entropide oluşacak artış serbest aktivasyon enerjisinde ( $\Delta G$ ) azalmaya sebep olarak reaksiyon hızlandırılmış olur.

Klasik ısıtma yöntemleriyle (yağ banyosu, ısıtıcı) gerçekleştirilen reaksiyonlar mikrodalga ışınlarıyla da gerçekleştirilebilir. Bunun için reaksiyon türüne göre farklı metotlar uygulanabilir. Çözücü ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarla katı hal reaksiyonlarını bunlara örnek gösterebiliriz.

Mikrodalgayı direkt olarak absorplayabilen polar çözücülerin reaksiyonları daha kısa sürelidir. Polar çözücülerin düşük mol kütleleri ve yüksek dielektrik sabitleri sebebiyle kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşabilirler. Apolar çözücüler mikrodalga ışınları absorplayamadıklarından ancak mikrodalga ile etkileşebilen materyallerle ısıtma sağlanabilir. Mikrodalga işlemlerinde kullanılan tipik çözücüler arasında su, aseton, metanol ve DMF gibi çözücüler vardır. Çözücü ortamındaki reaksiyonlar geri soğutucu altında yüksek sıcaklıklarda ya da basınç altında kapalı sistemlerde gerçekleştirilebilir [17].

Çözücsüz ortamlarda katı hal reaksiyonları mikrodalga ile de farklı koşullarda gerçekleştirilebilmektedir [18]. Reaksiyonun çözücsüz ortamda gerçekleşebilmesi için

reaktiflerin çok saf olması gerekmektedir. Mikrodalga ile yürütülecek çözücüsüz ortam reaksiyonlarında reaktif maddelerden biri polar olmalıdır. Reaksiyonların çözücüsüz ortamda mikrodalga ile güvenle uygulandığı birçok literatür örneği bulunmaktadır [19].

#### **1.4.1. Mikrodalganın Sağladığı Kolaylıklar**

Mikrodalga ışınlarının kullanılmasıyla sağlanan kolaylıklar; çok hızlı reaksiyon vermeleri, oluşan ürünlerin yüksek saflıkta olması, ürün veriminin yüksek olması ve klasik sentez metotlarını da kolaylaştırıp geliştirmesi gösterilebilir [20].

### **1.5. Ftalosiyanın Elde Edilme Yöntemleri**

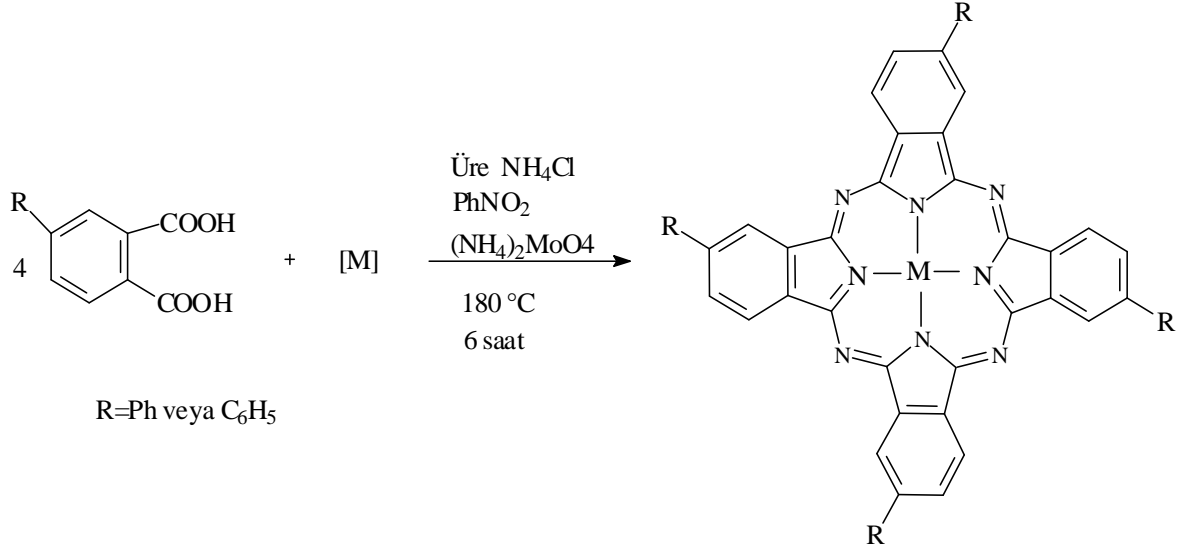
Geçmişten günümüze ftalosiyanın ve türevlerinin sentezlenmesinde birçok yöntem geliştirilmiştir. Günümüzde periyodik cetveldeki metallerin hemen hemen tümüyle ftalosiyanın sentezlenebilmektedir. Tek basamaklı bir reaksiyonda, genellikle yüksek kaynama noktalı çözücülerle, ftalamid, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril, o-siyanobenzamid, diiminoizindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden elde edilebilir.

Alkali-metal ftalosiyanın çözeltilisine, metal tuzu katılmasıyla metalli ftalosiyanın (MPc) elde edilebilirken, taze hazırlanmış alkali-metal ftalosiyanın çözeltilisine, hidroklorik asit, metanol ya da su gibi proton vericilerin ilavesiyle, metallsiz ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) alkali-metal ftalosiyanın metal değişimi yöntemiyle sentezlenebilmektedirler. Uygun sübstitue veya sübstitue olmayan başlangıç bileşiklerinin siklotetramerizasyonu sonucunda ftalosiyanın, aşağıda özetlendiği şekilde sentezlenebilmektedirler.

#### **1.5.1. Ftalik Asit Üzerinden**

4-Sübstitüe ftalik asit türevi, kobalt(II) sülfat heptahidrat, amonyum klorür, üre ve amonyum molibdat(VI), nitrobenzen içerisinde 180 °C'de 6 saat ısıtılır. Ham ürün soğutma işleminden sonra süzülür ve metanolle yıkama işlemine nitrobenzeni tamamen uzaklaştırana kadar devam edilir. Geriye kalan katı kısım NaCl ile doygun hale getirilmiş 1 M HCl çözeltilisine ilave edilir ve kısa bir süre ısıtılır [21]. Oda sıcaklığına soğutulur ve süzülür. Katı kısım 0.1 M NaOH çözeltilisinde 80 °C'de çözülür ve süzülür. Çözeltiye NaCl

ilave edilerek 80 °C’de amonyak çıkışı tamamlanuncaya kadar ısıtılır. Bu işlemler birkaç kez tekrarlanarak saflaştırma yapılır. Benzer şekilde diğer metali ftalosiyeninler de sentezlenebilir [22].

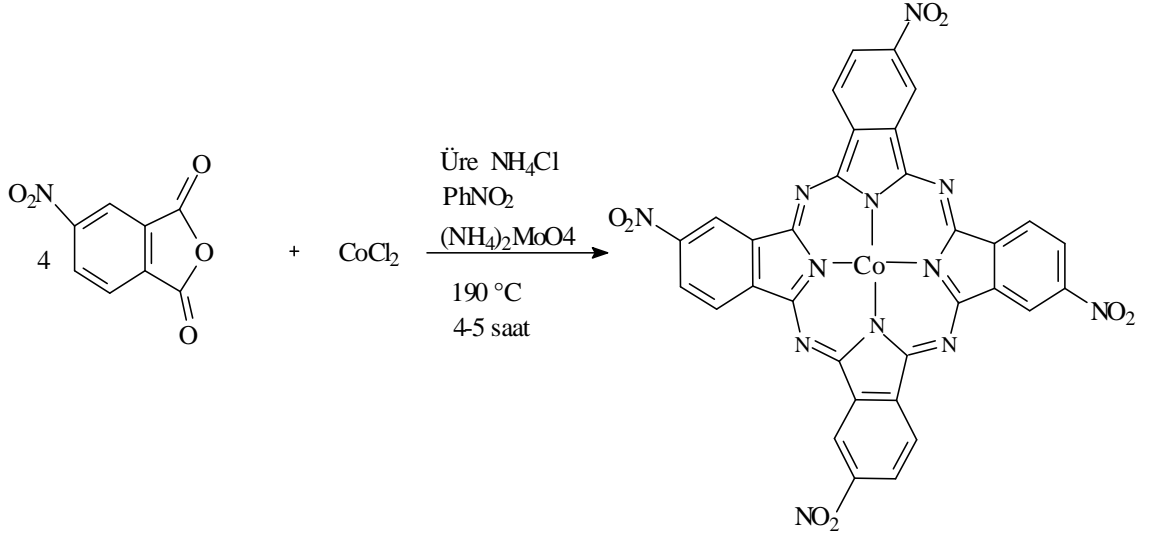


Şekil 5. 3-Fenilftalik asit üzerinden ftalosiyenin sentezi

### 1.5.2. Ftalik Anhidrit Üzerinden

Ftalik anhidrit türevleri, ftalosiyenin sentezi için tipik başlatıcı değildir. Bu tür maddelerin ftalosiyenin reaksiyonlarında kullanılmaları, reaksiyon süresince ftalonitril ya da ftalimid türevlerine dönüşerek, reaksiyonun bu türevler üzerinden yürümesinden ileri gelmektedir.

4-Nitroftalik anhidrit, üre ve CoCl<sub>2</sub> karışımı, katalizör olarak (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> varlığında nitrobenzen içerisinde 190 °C’de 4 saat karıştırılır. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra metanol ile yıkanır. Ele geçen ürün, önce 1M HCl ve ardından 1M NaOH çözeltileriyle kaynatılarak süzülür. Yıkama suları nötral oluncaya kadar su ile yıkanır. Metanol ile muamele edilen katı madde süzüldükten sonra vakumda 60 °C’de 6 saat kadar kurutulur [23].

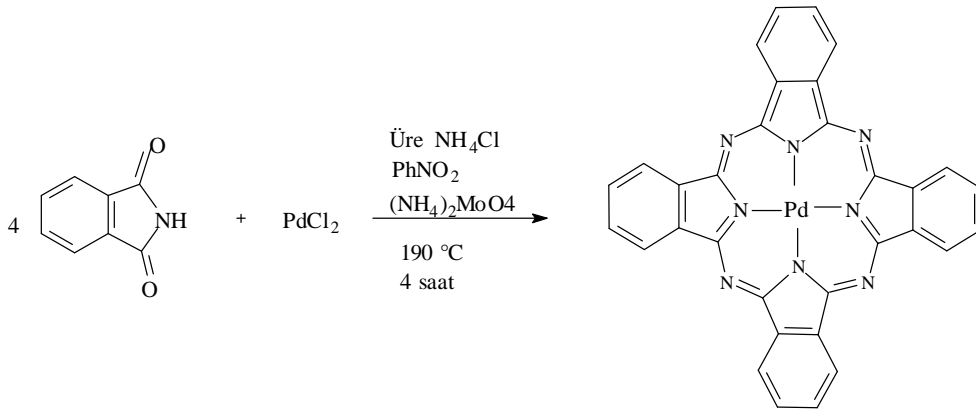


Şekil 6. 4-Nitroftalik anhidrit üzerinden ftalosiyenin sentezi

### 1.5.3. Ftalimidler Üzerinden

Ftalosiyenin sentezlerinin birçoğu, ftalimidler ile başlamaz. Reaksiyon süresince yüksek sıcaklıklarda, içerdikleri oksijenden dolayı metal-oksijen bağı oluşturabilirler [24].

Üre, PdCl<sub>2</sub> ve ftalimid karışımı, ftalimid miktarının %2'si kadar (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> katalizörü varlığında PhNO<sub>2</sub> içerisinde 4 saat reflaks edilir. Ele geçen ürün sırasıyla propan-2-ol, %2-3'lük NaOH ve , %2-3'lük HCl çözeltileriyle yıkanarak saflaştırılır. Ele geçen PdPc konsantre sülfürik asitten dört kez kristallendirilir [25].

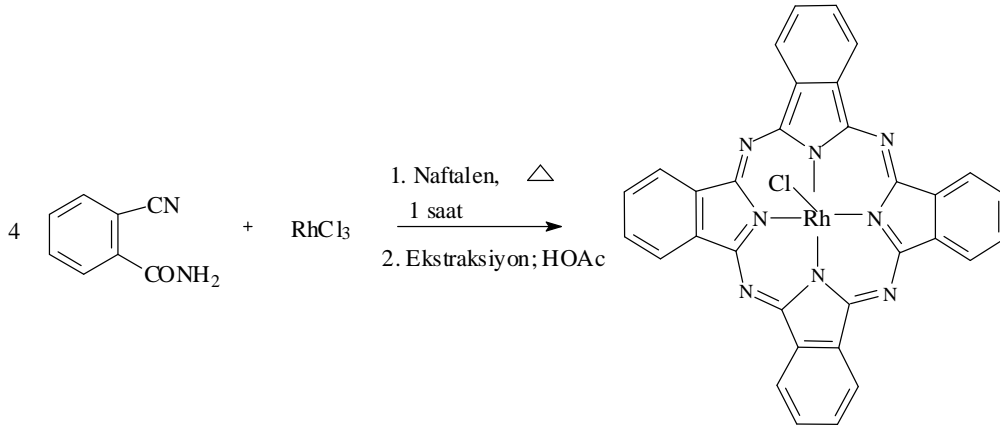


Şekil 7. Ftalimidler üzerinden ftalosiyenin sentezi

### 1.5.4. 2-Siyanobenzamid Üzerinden

Tesadüfi bir şekilde, ilk ftalosiyanın olarak bilinen CuPc, 2-siyanobenzamidin sentezi sırasında keşfedildi. Aynı zamanda sübstitüentsiz ftalosiyaninler, 2-siyanobenzamid kullanılarak sentezlenebilmiştir.

Bu sentezlerde 2-siyanobenzamid ve farklı metal tuzları ( $MCl_n = RuCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $OsCl_3 \cdot H_2O$ ,  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $SiCl_4$  ve  $RhCl_3$ ) kullanılarak, çeşitli metalli ftalosiyaninler sentezlenmiştir [26]. Naftalen,  $RhCl_3$  ve 2-siyanobenzamid karışımı 1 saat ısıtılır. Ele geçen mavi katı, glasiyal asetik asitle beraber renksiz bir çözelti oluşuncaya kadar soksile cihazında ekstrakte edilir. Reaksiyon ortamındaki asetik asit kalıntılarını uzaklaştırmak için  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat kurutulur [27].



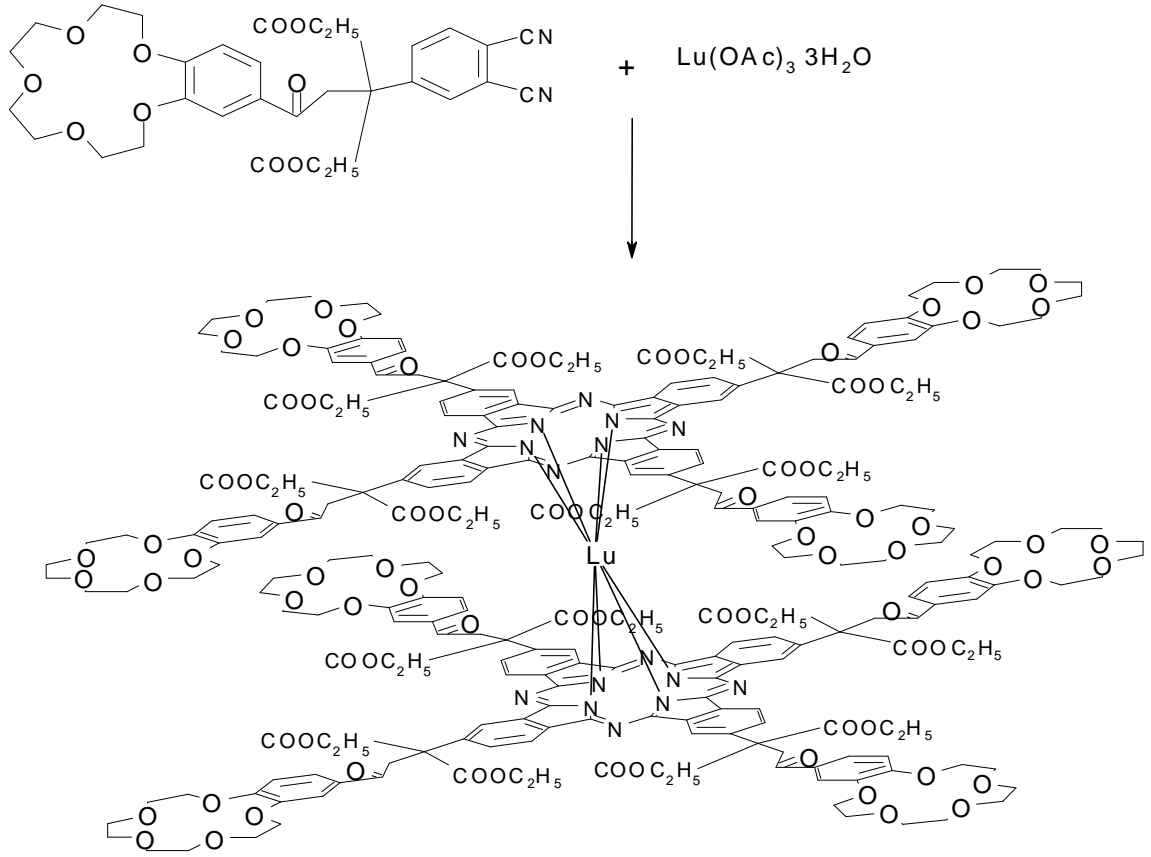
Şekil 8. 2-Siyanobenzamid üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.5.5. Ftalonitriller Üzerinden

Sübstitüent içermeyen ftalosiyaninler, ftalonitrilin metal tuzları, metal koordinasyon bileşikleri, metaller ve alaşımların reaksiyonlarından sentezlenebilmektedirler. Ftalonitrilin erime sıcaklığının üzerine çıkılarak çözücü içermeyen reaksiyonlarla gerçekleştirilir [28].

Koçak ve çalışma arkadaşlarının, ftalonitrillerden sentezlediği iki katlı ftalosiyanın buna örnek gösterilebilir. Dinitril türevi,  $Lu(OAc)_3 \cdot 3H_2O$ , DBU ve n-hekzanol ile birlikte azot gazı atmosferinde  $170\text{-}175\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 gün süreyle tepkimeye sokulduktan sonra, kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılıp çift katlı ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir [29].



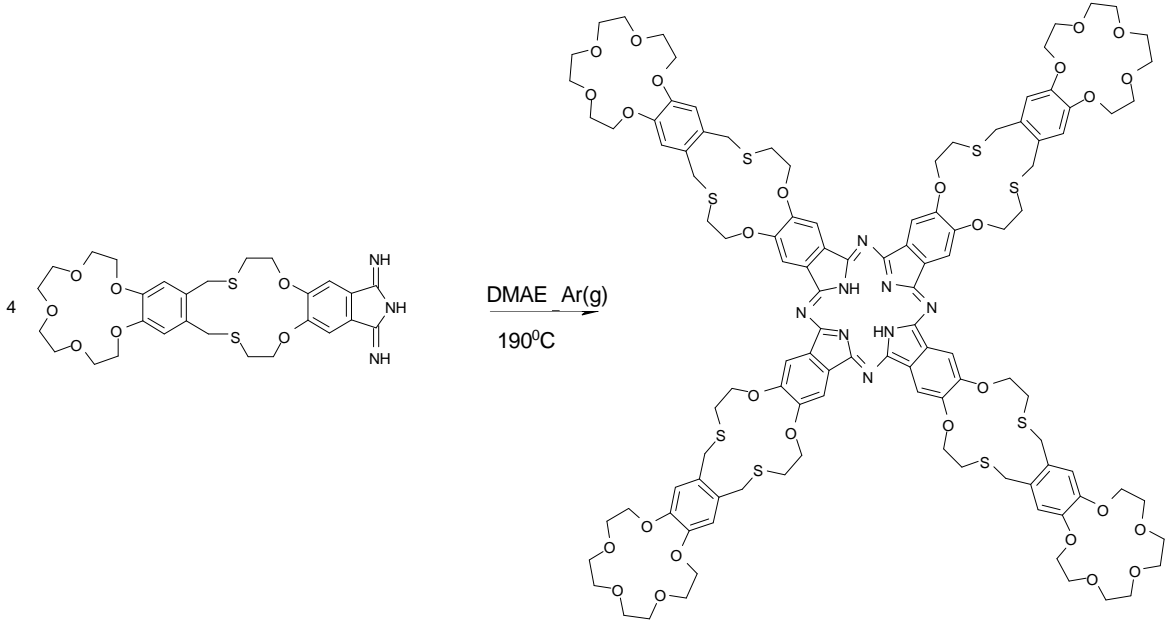


Şekil 9. Ftalonitriller üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.5.6. Diiminoizoindolin Üzerinden

İzoindolindiimin türevleri, ftalonitrillerin sodyum metoksit ve metanollü ortamda içerisinde amonyak gazı geçirilmesiyle sentezlenebilirler. Yeterli sıcaklığa ulaşıldığında, diğer reaktifler olmadan da ftalosiyanın elde edilebilir [30].

5,6-Disüstitue diiminoizoindolin ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol (DMAE) geri soğutucu altında argon gazı atmosferinde 48 saat kaynatılır. Soğutulan karışım etil asetat ile seyreltikten sonra süzülüp, sırasıyla etil asetat, dietil eter ve etanolle yıkanır. Saflaştırma işlemi kolon kromatografisiyle gerçekleştirilir [31].

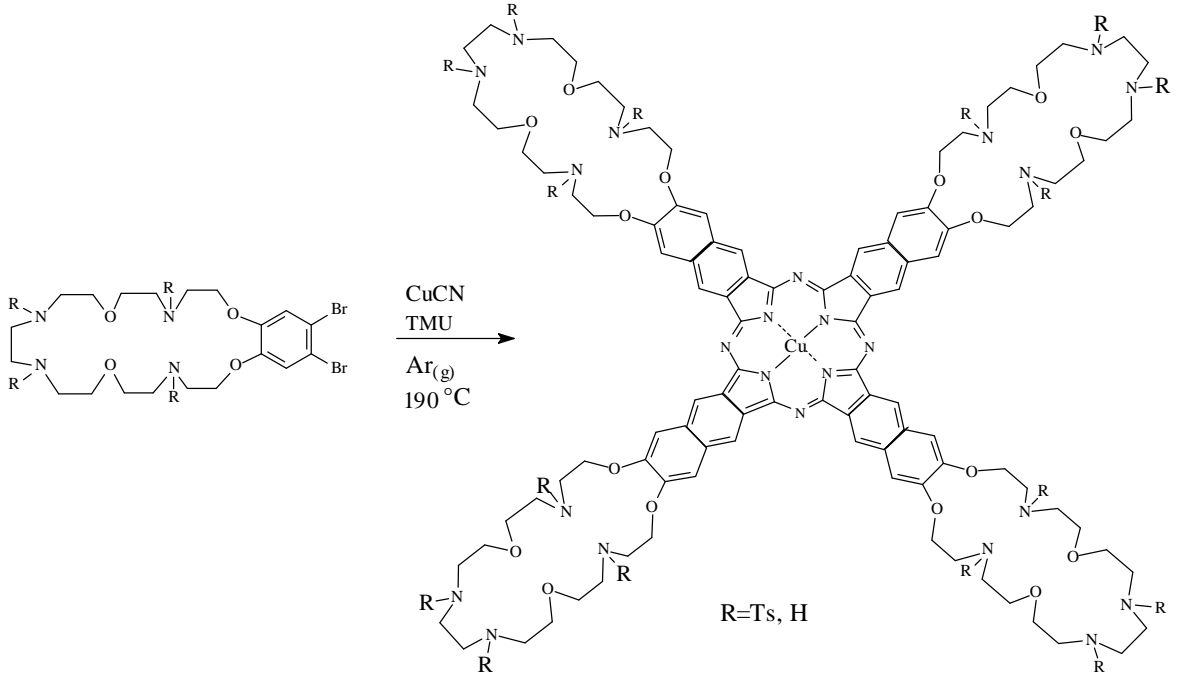


Şekil 10. Diiminoizoindolin üzerinden ftalosiyenin sentezi

### 1.5.7. 1,2-Dibromobenzenden

Rosenmund-von Braun yöntemiyle bakır(II) ftalosiyenin bileşiği, ftalonitril sentezleme aşamasında doğrudan elde edilebilmektedir. Bu yan ürün çoğunlukla ara ürün olarak sentezlenebilmektedir [32]. Reaksiyon ortamında dibromo bileşiği ve CuCN yanında, kinolin, DMF, piridin ve tetrametilüre gibi çözücüler kullanılmaktadır [33].

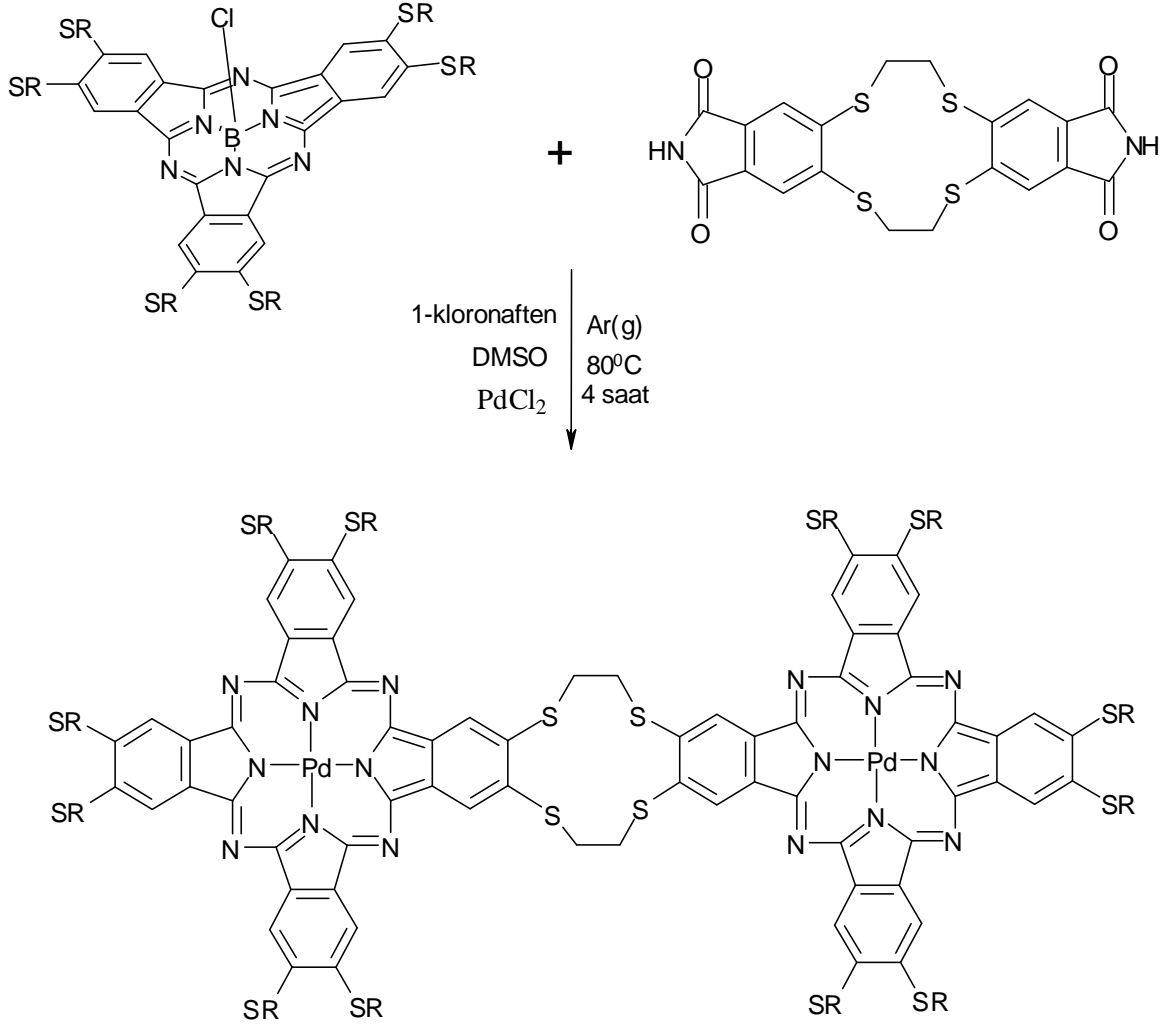
Dibromobenzen bileşiği, çözücü olarak kuru tetrametilüre varlığında CuCN ile argon atmosferinde 190 °C'de 8 saat ısıtıldıktan sonra etanol ile seyreltilir ve süzülür. Elde edilen katı ürün önce etanol sonra NaCN çözeltileriyle birkaç kez kaynatılarak, tepkimeye girmeden kalan reaktifler ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra kolon kromatografisi ile saflaştırılıp yeşil ürün elde edilir [34].



Şekil 11. 1,2-Dibromobenzen türevleri üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.5.8. Halka Büyümesiyle Subftalosiyaninlerden

Kloro[2, 3, 9, 10, 16, 17-hekzakis(hekziltiyo)-7, 12, 14, 19-tetraimino-2, 5-dinitrilo-5H tribenzo [c,h,m][1,6,11] triazasiklopentadesinato-(2)-N22,N23,N24)-(T-4)-bor (SubPc), izoindolin diimin bileşiği, susuz DMSO, PdCl<sub>2</sub> ve susuz 1-kloronaftalen'den oluşan karışım 80 °C'de 4 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, etanol ile yıkanarak yağimsı çökelti ayrılır. Bu mumsu çökelti sıcak etanol ile yıkanarak santrifüjlenir. Elde edilen yeşil ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılır [35].

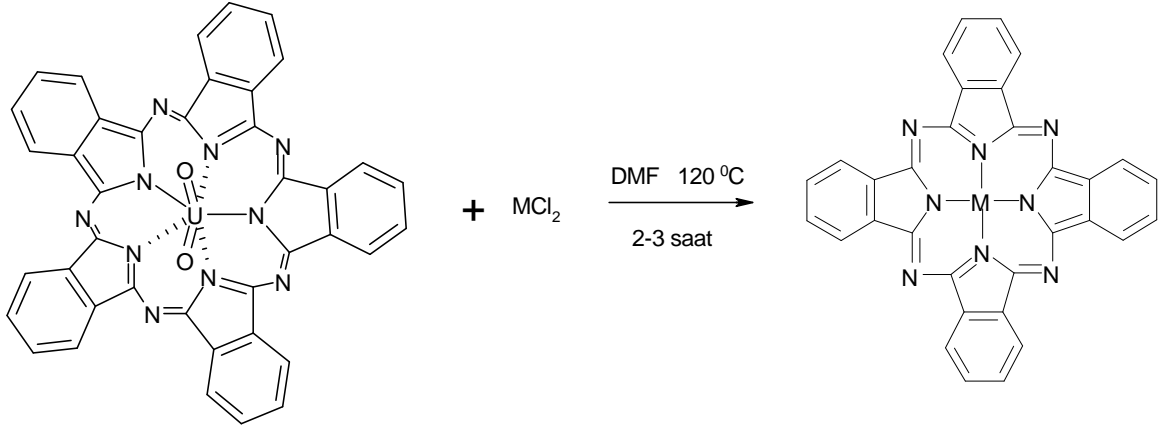


Şekil 12. Subftalosiyeninlerden ftalosiyenin sentezi

### 1.5.9. Halka Büzülmesiyle Süperftalosiyeninlerden

Beş üyeli bir süperftalosiyenin makrohalkası, asit ya da diğer metal iyonlarıyla, metallsiz ftalosiyenin ya da metalli ftalosiyeninler oluşturmak üzere büzülür. Bu tepkimenin bilimsel değeri sentezinden daha önemlidir.

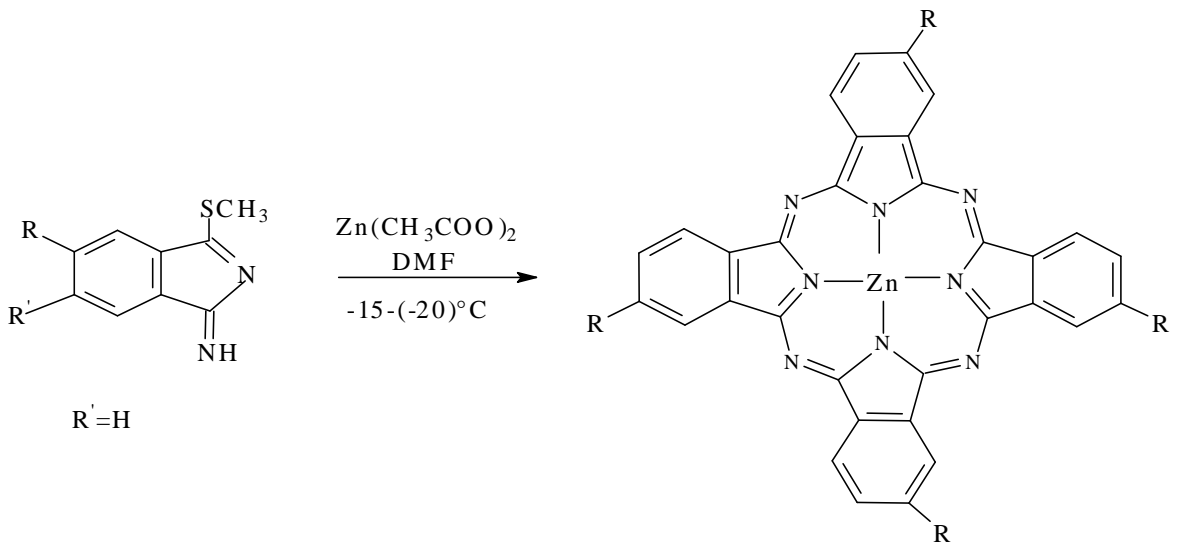
Susuz MCl<sub>2</sub> (CuCl<sub>2</sub> ya da SnCl<sub>2</sub>)'ün kuru DMF'deki çözeltisine, dioksouranyum (VI) süperftalosiyenin ilave edildikten sonra karışım azot atmosferinde 120 °C'de 3 saat ısıtılır. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ele geçen katı sırasıyla su, aseton ve etanol ile yıkanarak vakumda kurutulur [36].



Şekil 13. Süperftalosiyeninler üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.5.10. 1-İmino-3-metiltiyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Sentezi

Son yıllarda ftalosiyanınların  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar varan düşük sıcaklıklarda sentezlenebildiği ortaya çıkmıştır. 1-İmino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizoindolin'in DMAE'de oda sıcaklığında kondenzasyonundan 2, 9, 16, 23-tetraneopentoksiftalosiyanın, %5-18'lik bir verimle elde edilir. İzomerlerinin karışımından oluşan bir üründür. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde  $-15\text{--}(-20)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2, 9, 16, 23-tetraneopentoksiftalosiyanınato çinko(II) elde edilir [37].

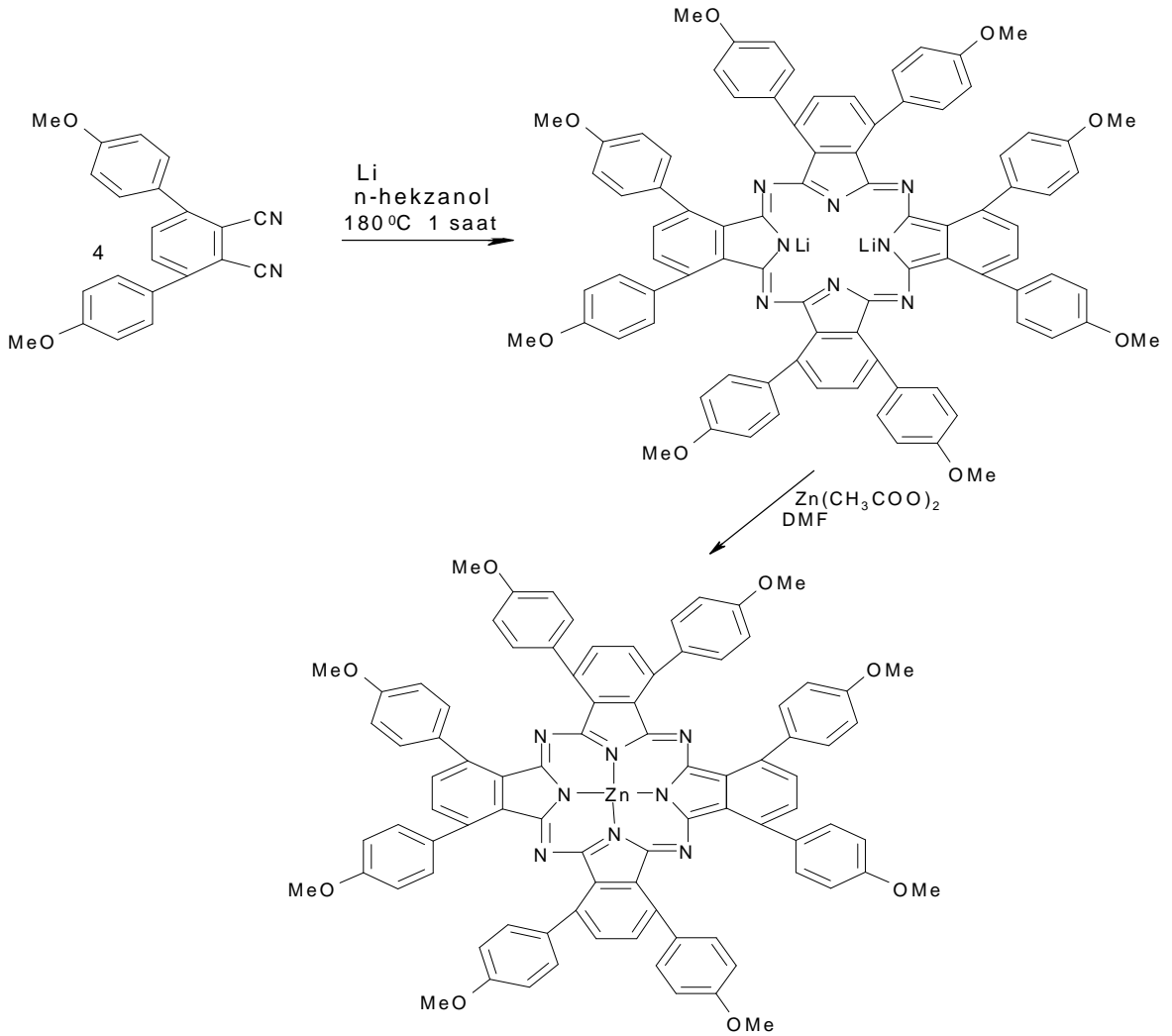


Şekil 14. 1-imino-3-metiltiyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın sentezi

### 1.5.11. Metal/Metal Değişimiyle Alkali Metal Ftalosiyanimlerden

Alkali-metal, genellikle uygun ftalosiyanimin pentan-1-ol gibi bir alkolde lityum ile reaksiyonundan elde edilir. Reaksiyon süresince yüksek sıcaklıklar gerekiyorsa, kaynama noktası daha yüksek olan oktan-1-ol kullanılır. Reaksiyon karışımı, istenen metal atomunu içeren bir bileşik ile riflaks edilerek istenen metalli ftalosiyanim elde edilir.

Ftalonitril türevi ile lityum hekziloksitin 180 °C'de n-hekzanol içerisinde 1 saat ısıtılmasıyla alkali-metal ftalosiyanim elde edilir. Ham ürün asetik asit ile protonlandıktan sonra kolondan saflaştırılır. Ele geçen kahverengi ürün, 20 ekivalent susuz  $Zn(CH_3COO)_2$  ile DMF içerisinde reaksiyona sokulur. Bir buçuk saat sonunda çözücü buharlaştırılıp kalıntı kolondan saflaştırılarak elde edilir [38].



Şekil 15. Metal/metal değişimiyle ftalosiyanimin sentezi

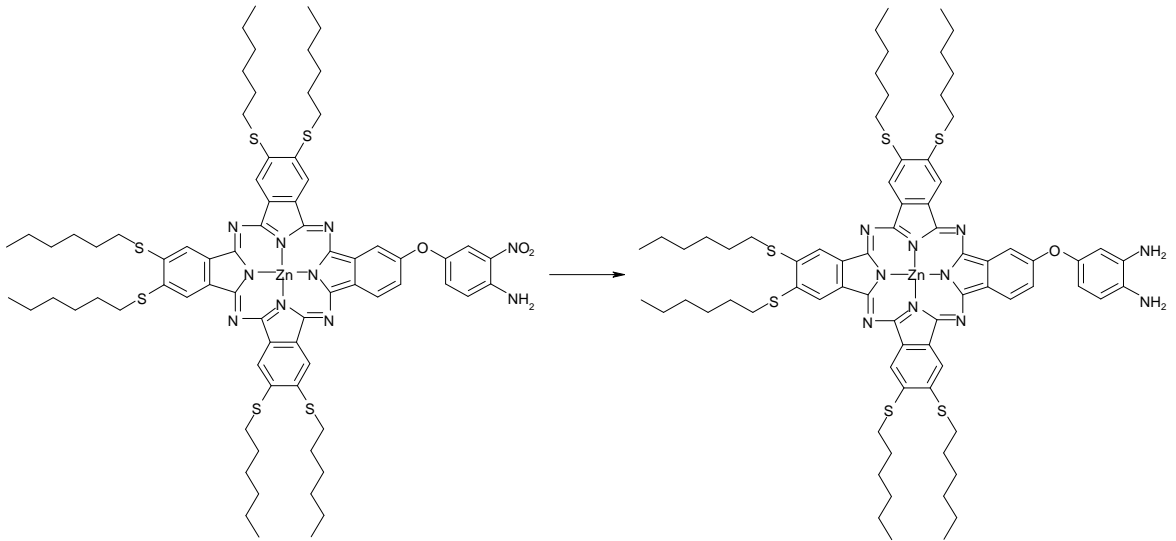
## 1.6. Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları

Çok kararlı bileşikler olarak bilinen ftalosiyeninler, kimyasal reaksiyonları sırasında makrosiklik yapılarını korurlar. Reaksiyonun gerçekleştiği şartlar makrosiklik yapının bozulmasına yol açacak kadar sert olursa, ürün verimi de beklenenden az olur. Genelde ftalosiyeninlerin reaksiyonları, diğer ftalosiyeninlerin sentezi gibi ifade edilebilir [39].

### 1.6.1. Sübstituentler ile Olan Reaksiyonlar

Yapılarındaki farklı fonksiyonel gruplu sübstituentlerden dolayı ftalosiyeninler, çeşitli reaksiyonlara maruz kalabilirler. Normalde yan gruplarla gerçekleştirilen reaksiyonlar, şayet arzulanan ürünler ftalik asit türevlerinden elde edilemiyorsa, ya da reaksiyonda ftalosiyenini ferrosen ve C<sub>60</sub> gibi ikinci bir moleküle, bir polimer veya silikajel gibi anorganik bir substrata katmak için kullanıyorsa başarılı olmuştur.

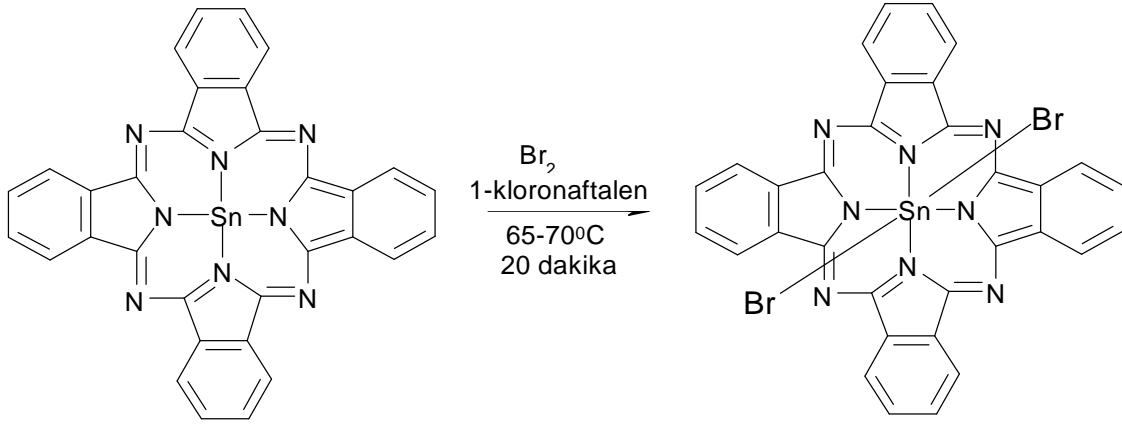
Bu reaksiyonlara örnek olarak Bekaroğlu ve çalışma arkadaşlarının 2-(4-amino-3-nitrofenoksi)-9, 10, 16, 17, 23, 24-hekza(hekziltiyo) ftalosiyeninato çinko(II) bileşiğinin, hidrazin hidrat ve %10'luk Pd/C'nun 18 saat dioksan içinde kaynatılması ile, ftalosiyenin bileşiğinin yan grubundaki NO<sub>2</sub>'i NH<sub>2</sub> gurubuna indirgemişlerdir. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutulup çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra ürün kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır [40].



Şekil 16. Ftalosiyeninlerin sübstituentler ile olan reaksiyonu

### 1.6.2. Merkezi Metal Atomu ile Olan Reaksiyonlar

Ftalosiyanimlerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi, hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Oksijen, tiyonil klorür, halojen ve siyanojen ile yükseltgenme sağlanabilir. Merkez iyonuna, aksiyal ligandlara ve periferel süstitüentlere bağlı olarak yükseltgenme değişmektedir. Merkez iyonunun yükseltgenmesi sonucu Q bandlarında hafif bir batokromik kaymaya neden olur. Örneğin, SnPc(II) ve Br<sub>2</sub> karışımı 1-kloronaftalenli ortamda 65-70 °C'de 20 dakika ısıtılırsa parlak mavi toz ürün SnPc(IV) elde edilir [41].



Şekil 17. Ftalosiyanimlerin merkezi metal atomu ile olan reaksiyonları

### 1.6.3. Katalitik Reaksiyonlar

Sahip oldukları düzlemsel  $\pi$ -elektron sistemleri nedeniyle ftalosiyanimler, B<sub>12</sub> vitamini ve sitokrom P450'ye benzeyen bileşik sınıfındadırlar. Bu sebeple hem katalitik hem de fotokatalitik özelliklerine olan ilgi artış göstermiştir. İlave aksiyal ligandları bağlama özelliği bulunan geçiş-metal(örnek olarak, demir, kobalt, rutenyum) ve metal (örneğin, alüminyum) kompleksleri, oksijen taşıyıcıları olarak, epoksitlenmelerin oksidasyon katalizörleri olarak, alkenlerin ketonlara oksidasyonlarında, aldehyitlerin asitlere ya da peroksi asitlere oksidasyonunda, fenol ve triol bileşiklerinin otooksidasyonlarında, hidroperoksitlerin ayrışma katalizörleri olarak ve halojenlendirme için katalizör olarak kullanılırlar. Düzlemsel yapıli kapsamlı elektron kabuğuna sahip platin ftalosiyanimlerde, katalitik özellik gösterirler [42,43,44].



#### 1.6.4. Polimerik Reaksiyonlar

Ftalosiyanın ihtiva eden polimerleri sentezlemek için farklı alternatifler vardır. Bunlar içerisinde en kolay yöntem, bir yan grubun vasıtasıyla polistiren türündeki bir zincire ftalosiyanın bağlanmasıdır [45]. Sadece demir atomu, oksijen ile dimerik bir köprü oluştururken, pirazin, tetrazin, diizosiyanobenzen ve siyanid gibi bidentat ligandlar ile bazı diğer geçiş metalleri sayesinde polimer oluşturulabilir [46]. Farklı bir metot ise ftalosiyanınlerin düzlemsel makrohalka yoluyla polimerize edilmesidir. Üçüncü bir yöntem olarak, taç eter ya da makrohalka arasında köprü vasıtası olarak dioksi-para- fenilen gibi grupların kullanılmasıdır [47].

#### 1.7. Ftalosiyanınlerin Fiziksel Özellikleri

Süstitue olmamış ftalosiyanınlerin ticari açıdan önemli sayılan  $\alpha$  ve  $\beta$ -kristal yapıları bulunmaktadır. Kristal yapısı, sentez özelliğine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu iki yapı arasında, çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık farkları mevcuttur.  $\beta$ -kristal şekli  $\alpha$ -yapısına göre termodinamik yönden daha kararlı kabul edilmektedir.  $\beta$ -yapısında metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapı gösterir ve sentez süresince organik çözücü kullanıldığında oluşur.  $\alpha$ -Yapısı ise, sentez süresince polar çözücüler kullanıldığında ve ftalosiyanın molekülleri daha sıkı düzende istiflendiğinde meydana gelir. Derişik sülfürik asit içinde çözünen ftalosiyanın bileşiğinin hızlıca seyreltilmesi ile  $\alpha$ -yapısının çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Aynı zamanda  $\alpha$ -yapısı, 200 °C ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında aromatik yapıli organik çözücülerle muamelesi sonucu  $\beta$ -yapısı elde edilir.  $\alpha$ -Kristal yapısının öğütülmesi sonucu X-kristal şekli elde edilir. X-ışını kırınımı yöntemiyle bu yapılar birbirinden ayrılabilir.

#### 1.8. Ftalosiyanınlerin Genel Saflaştırma Metodları

Metalli ve metalsiz ftalosiyanınler, soğuk ve derişik  $H_2SO_4$  içinde çözünmelerinin ardından buzlu suda tekrar çöktürülerek, ya da süblimasyon yöntemiyle saflaştırılabilirler. Ftalosiyanın bileşikleri 550 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklara ve asitlere karşı kararlılık gösterdiklerinden, bu klasik yöntemler saflaştırma için uygun olmaktadır [48]. Süstitue

ftalosiyeninler için, sübstitue gruplar arasındaki muhtemel dipol etkileşmelerden dolayı süblimasyon yöntemi uygunluk göstermez [49].

Diğer yandan bazı ftalosiyeninler (örneğin tetra-t-butilftalosiyenin ve 2,3-naftalosiyenin) derişik  $H_2SO_4$  içinde bozunurken, bazı ftalosiyeninlerin benzen halkaları sülfolanmakta veya çözünmektedirler. Bundan dolayı sübstitue ftalosiyeninlerin derişik  $H_2SO_4$  içinde çözünp tekrardan çöktürülmesi işlemleri arzulanan sonuçları vermemektedirler [50].

Çözünme problemine sahip ftalosiyeninlerin kristallendirme ve kromotografi yöntemleriyle saflaştırılma olanakları yoktur. Çözünebilen ftalosiyeninlere ise kristallendirme ve ekstraksiyon yöntemleriyle saflaştırma işlemleri uygulamak mümkündür.

Çözünürlüğü artırıcı yan grupların eklenmesiyle ftalosiyenin bileşiklerine aşağıda belirtildiği gibi çeşitli saflaştırma metotları uygulanabilmektedir. Bu metotlar;

1. Derişik sülfürik asitte çözüp, buzlu suda çöktürerek.
2. Amino gruplu ftalosiyeninler için derişik HCl'de çözüp seyreltik bazla çöktürerek.
3. Alümina kolondan geçirip çözücü uzaklaştırılması veya yeniden kristallendirerek.
4. Silikajel doldurulan kolondan normal, flaş ya da vakum yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla.
5. Jel geçirgenlik yöntemi ile.
6. Çözünmeyen ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkayıp safsızlıklarının uzaklaştırılması yöntemiyle.
7. Çözünür ftalosiyenin bileşiklerini çözünmeyen safsızlıklardan ayırmak için ekstraksiyon işlemini uygulayıp çözücünün buharlaştırılması ya da ekstrakte edilmiş ftalosiyenin yeniden kristallendirilmesiyle.
8. Süblimasyon işlemiyle
9. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ince tabaka kromatografisi (TLC) gibi diğer tekniklerle saflaştırılabilirler.

Amino sübstitue ftalosiyeninler, HCl asit içerisinde çözündükten sonra seyreltik bazla tekrar çöktürülmesi süresince, istenmeyen amino safsızlıkları hem çözünür hale gelebilir hem de ftalosiyeninle tekrardan çökebilir. Çözünür ftalosiyenin bileşikleri kromatografik yöntemlerle saflaştırılabilir. Ftalosiyeninlerin kuvvetli agregasyon özelliklerinden dolayı kolon kromatografisi ile ayrılan band saf sübstitue ftalosiyenin

yanında süstitue olmayan diğer ftalosiyanınleri de ihtiva edebilir. Sonuçta kolon kromotografisinden ya da TLC'den elde edilen tek bir leke saflık yönünden yeterli kabul edilmemektedir. Diğer spektroskopik yöntemlerle saflık derecesi belirlenmelidir. Jel geçirgenlik kromotografisi, molekülleri büyüklüklerine göre ayırabilmektedir. Bu yöntemle ayrılan moleküller, jel geçirgenlik kolonunun yapısında bulunan çapraz bağlı divinilbenzen-stiren jeli ile beraber ayrılabilirler. Bu sebeple oluşan çok az safsızlıkları da uzaklaştırmak için silika ya da alümina kolondan tekrardan saflaştırılmaları gerekir [51]. Çözünmeyen süstitue ftalosiyanınler, değişik çözücülerle muamele edilerek saflaştırılabilir. Ancak bu yöntemle çözünmeyen diğer safsızlıklar madde ile birlikte bulunur. Çözünür süstitue ftalosiyanınlerde uygun çözücülerle muamele edilerek veya ekstrakte edilerek saflaştırılabilirler. Bu işlem sürecinde safsızlıkların da ftalosiyanın bileşiği ile beraber çözünme ihtimali bulunmaktadır. Preparatif TLC yöntemiyle saflaştırmada maddenin geri kazanımının zorluğu yanında, çok az miktarlarla uygulama yapma ve verimin düşüklüğü dezavantaj olarak kabul edilmektedir.

## **1.9. Ftalosiyanın Çeşitleri**

### **1.9.1. Metalsiz Ftalosiyanınler (H<sub>2</sub>Pc)**

Ftalonitrillerden, genelde çözücünün kullanılıp kullanılmamasıyla metalsiz ftalosiyanınler sentezlenebilir [52]. En fazla kullanılan çözücüler, 1-pentanol ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol gibi hidrojen verici çözücülerdir [53]. DBU gibi bazik bir katalizör ürün verimini artırmak için kullanılmaktadır. Lityum ya da sodyum alkoksit bazları kullanıldığında ise, alkali metal ftalosiyanınleri oluşur. Bu alkali metal ftalosiyanın bileşiğine su ya da asit eklenirse serbest baz olan metalsiz ftalosiyanın meydana gelir. Çözücünün kullanılmadığı metalsiz ftalosiyanın eldesi için, ftalonitril ve hidrokinon yaklaşık 200 °C'de ısıtılır [54,55]. Bu yöntemlerden farklı olarak değişik metotlarla metalsiz ftalosiyanınler sentezlenebilmektedir.

### **1.9.2. Metalli Ftalosiyanınler (MPc)**

Ftalosiyanınlerin sentezinde gerekli olan şartlar, yapıya bağlanacak metalle moleküle bağlı yan grupların özelliklerine göre değişiklik gösterir. Süstitue olmamış

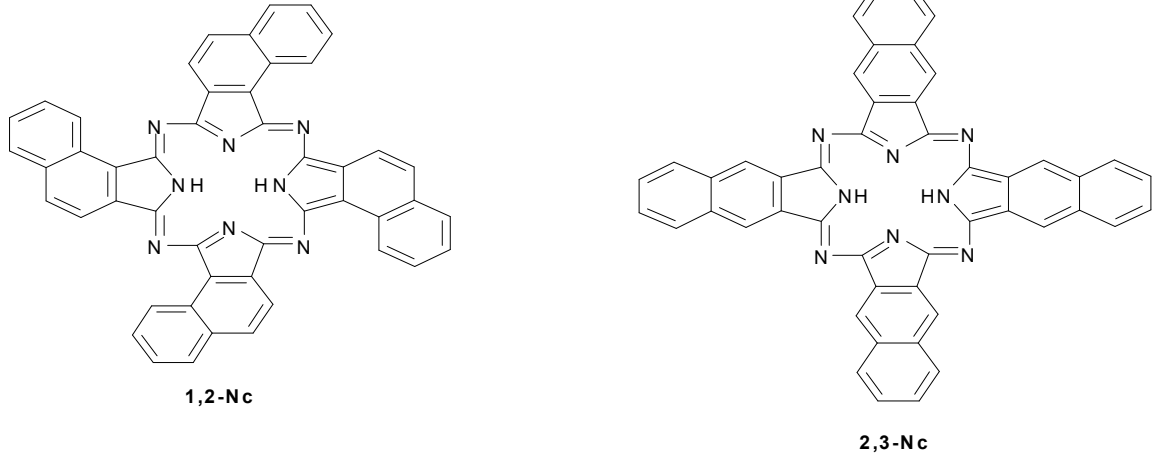
ftalosiyeninlerin sentezi, çözümlü süstitue türevlerine kıyasla daha zor şartlarda gerçekleşir. Aynı zamanda reaktiflerin çözümlülük artışı ile sentezlenen ürünün reaksiyona olumlu etkileri olabilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, reaksiyon için gerekli sıcaklık şartlarının düşürülmesini amaçlamaktadır [56]. Uygulanan işlemlerin çoğu, Linstead tarafından geliştirilen lityum metodu [5,10,48] ile Tomoda'nın yöntemiyle sentezlenmiştir [57,58]. Her iki reaksiyon türünde de, pentan-1-ol ya da benzer bir alkol çözümlü olarak kullanılmaktadır. Tomoda'nın yönteminde bir baz olarak katalitik miktarda 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) kullanılırken, Linstead'in yöntemindeki lityum alkoksitler, farklı metal tuzları ilavesiyle diğere bir metalli ftalosiyenin çeşidine dönüştürülebilir bir lityum ftalosiyenin ara ürününün oluşumuna sebep olur. Metalsiz ftalosiyenin bileşimi oluşturulmak istenirse sülfürik asitle muamele edilir.

Farklı merkez atomlar ( $H_2$ , Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Lu, gibi) içeren ftalosiyeninlerin sentezinde bu yöntemler kullanılırken, bütün metalli ftalosiyeninlerin sentezinde aynı sonuç elde edilemeyebilir.

### 1.9.3. Naftalosiyeninler (NPc)

İzoindol alt birimlerine benzo halkası eklenmesiyle naftaftalosiyeninler meydana gelir. Naftaftalosiyeninler, başlangıç naftalonitril bileşimine bağlı olarak iki şekilde elde edilebilirler. Eğer 1,2-naftalonitril bileşiminden başlanırsa, 1,2-naftaftalosiyenin (1,2-Nc), 2,3-naftalonitril bileşimi başlangıç maddesi olarak alınırsa 2,3-naftaftalosiyenin (2,3-Nc) elde edilir [59].

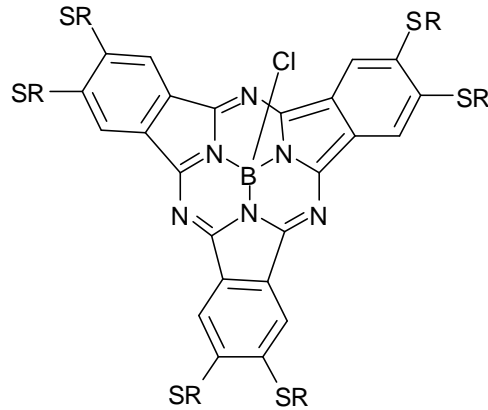
Ftalosiyeninlere benzer şekilde, ışık spektrumunda yaklaşık olarak 765-790 nm'de Q bandına ait şiddetli absorpsiyon bandı verirler. Moleküllerindeki fazladan  $\pi$  elektron sistemiyle oldukça dikkat çekicidirler. Ftalosiyenin türü bileşiklerin uygulama alanlarının çokluğuna rağmen, naftaftalosiyeninler yeterli ilgiyi görmemişlerdir. Çözümlülüklerinin azlığı ve elde edilme süreçlerindeki zorluk buna etken oluşturmaktadır. Yapılarında bulunan ilave  $\pi$  elektronları sayesinde, bu bileşiklerin foto ve elektriksel iletkenlikleriyle katalitik aktiviteleri etkilenmektedir [60].



Şekil 18. 1,2- ve 2,3-naftalosiyenin

#### 1.9.4. Subftalosiyaninler (SubPc)

Subftalosiyaninler ilk kez Ossko ve Meller tarafından ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyanundan 1972 senesinde sentezlenmiştir [61]. Subftalosiyaninler, ftalosiyaninlerin en düşük homolog serisini oluşturan ve üç diiminoizindolinin azot atomlarıyla bor atomuna bağlandığı düzlemsel olmayan kase şeklindeki aromatik makrosikliklerdir [62]. Subftalosiyaninler aromatik halkaya delokalize olmuş 14  $\pi$ -elektron sistemine sahip bileşiklerdir ve bundan dolayı UV-Vis spektrumunda 305 ve 565 nm civarında Q bandına benzeyen kuvvetli absorpsiyon bandı verirler.

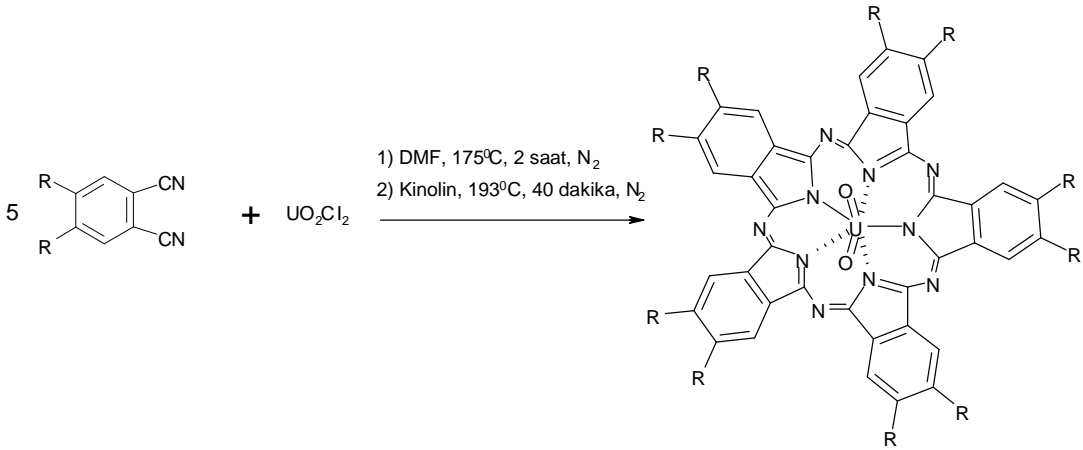


Şekil 19. Bir subftalosiyanin örneği

### 1.9.5. Süperftalosiyeninler

Yapısında beş tane siklik alt birimi bulunduran,  $22 \pi$ -elektron sistemine ( $4n+2$ ) sahip bir pentakis (diiminoizindolin) kompleksi, süperftalosiyeninler olarak bilinirler. Bu ftalosiyenin bileşikleri uranyumun pentagonal bipiramidal ya da hegzagonal bipiramidal geometride azot atomlarıyla koordine olmasıyla oluşurlar. Süperftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde 914 nm’de yoğun band, 810 nm’de bir omuz ve 420 nm’de yoğun bir band daha gözlenir. Bu bandlar diğer ftalosiyenin türlerinde gözlenen Soret ve Q bandlarının analoglarıdır.

Süperftalosiyenin bileşikleri, kuru DMF’li ortamda sübtitüe ftalonitril ile susuz  $UO_2Cl_2$ ’nin siklopentamerizasyonu ile sentezlenebilirler. Reaksiyon verimi çok düşük olup, genellikle izomerlerin karışımı halinde bulunurlar [63].



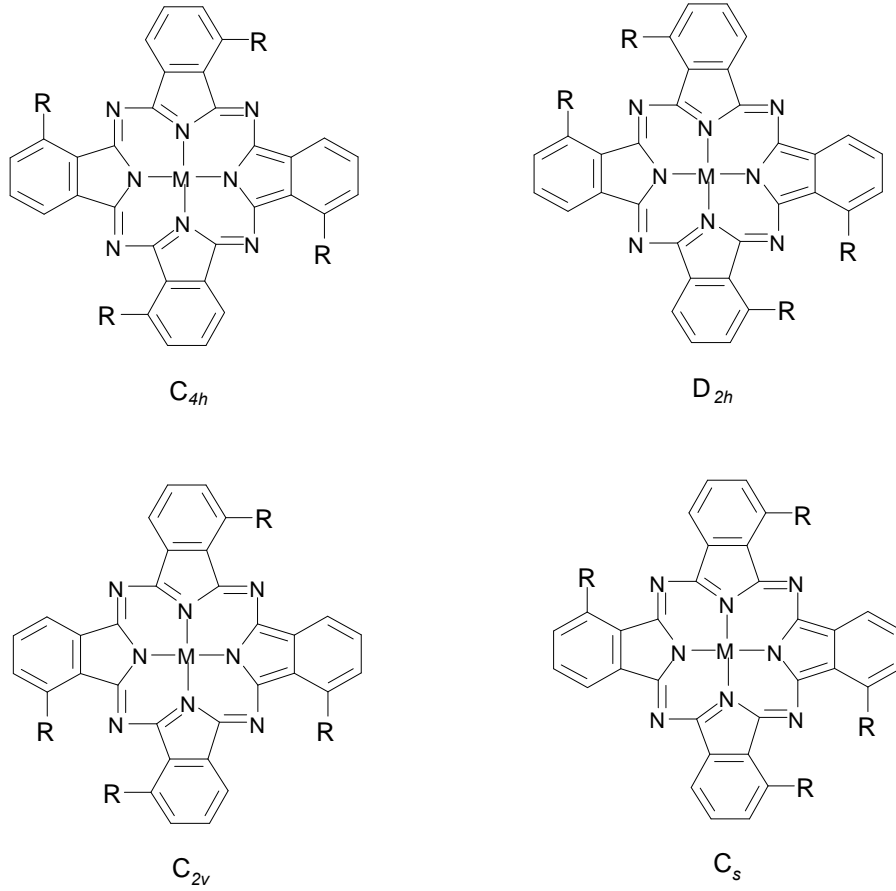
Şekil 20. Sübtitüe süperftalosiyenin sentezi

### 1.9.6. Asimetrik Ftalosiyeninler

Asimetrik sübtitüe ftalonitril türevinden başlanarak (3-, 4-, 3,4-, 3,5-, 3,4,5-, 3,4,6-sübtitüe) ya da iki farklı ftalonitril kullanılarak asimetrik ftalosiyeninler elde edilebilirler. Asimetrik monosübtitüe ftalonitriller, tetrasübtitüe ftalosiyeninlerin dört yapı izomerinin karışımını oluştururlar. Asimetrik sübtitüe ftalosiyenininin herhangi bir izomerini ayırabilmek ya da saf olarak sentezleyebilmek için birçok deneme yapılmasına rağmen, sadece iki durumda karışım ayrıştırılabilmıştır [64]. Hacimli sübtitüentlerin sterik engellemesinin kullanılması ile  $C_{4h}$  izomerinin sentezlenebilmesiyle beraber, ürün

karışımlarının kromatografi yöntemiyle ayrılmaları da mümkün olabilmektedir. Son yıllarda düşük sıcaklıklarda, 3-sübstitue ftalonitrillerle hacimli sübstituentler kullanılarak bazı 1,8,15,22-sübstitue saf izomerleri sentezlenebilmiştir.

Aynı sübstituentleri taşıyan diiminoizindolin birimlerine sahip ftalosiyanimler (tetra- yada oktasübstitue)'in aksine, iki tür ftalonitril kullanılarak elde edilen düşük simetrik ftalonitrillerin sayısı çok azdır.

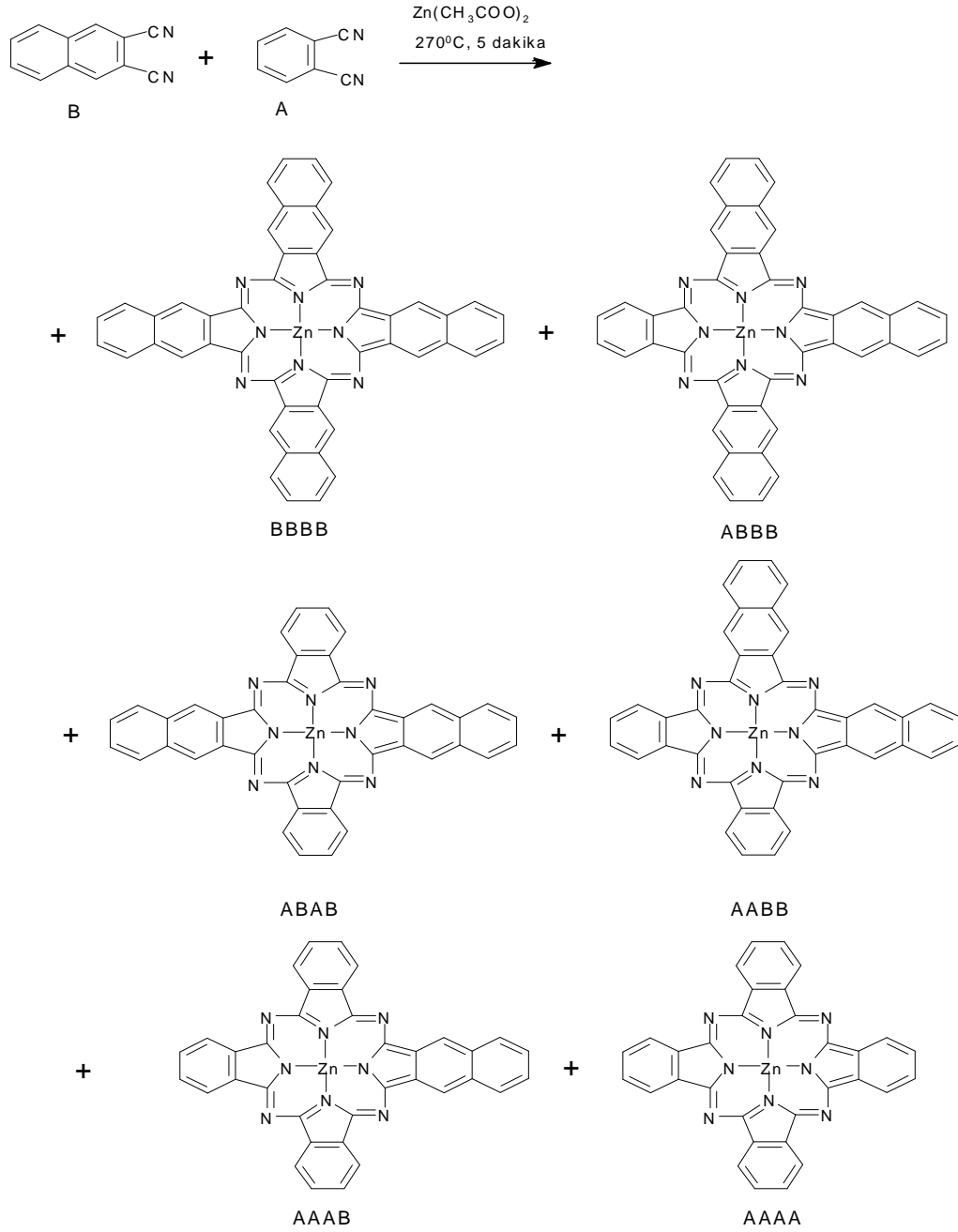


Şekil 21. Simetrik ftalosiyanimlerin dört yapısal izomeri

İki farklı izindolin birimi içeren asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için dört yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler:

1. Polimer destek yöntemi [65]
2. Subftalosiyanimlerin genişlemesi [66]
3. 1, 3, 3 - trikloroizindolin ve izindolindiimin reaksiyonu [37]
4. İstatistiksel kondenzasyonu takiben ürünlerin ayrılması [67]

İlk iki yöntemle yalnızca üç benzer ve bir farklı izoindolin biriminden oluşan tek bir ürün elde edilebilir. Üçüncü yöntemle, iki benzer izoindolin biriminden oluşan  $D_{2h}$  simetrisindeki doğrusal bir ürün sentezlemede kullanılır. Diğer bir asimetrik ftalosiyanın türü istatistiksel kondenzasyon yöntemiyle sentezlenir. Bu tür bir kondenzasyonda iki ftalonitril kullanılarak, altı farklı ftalosiyanın sentezlenebilir.



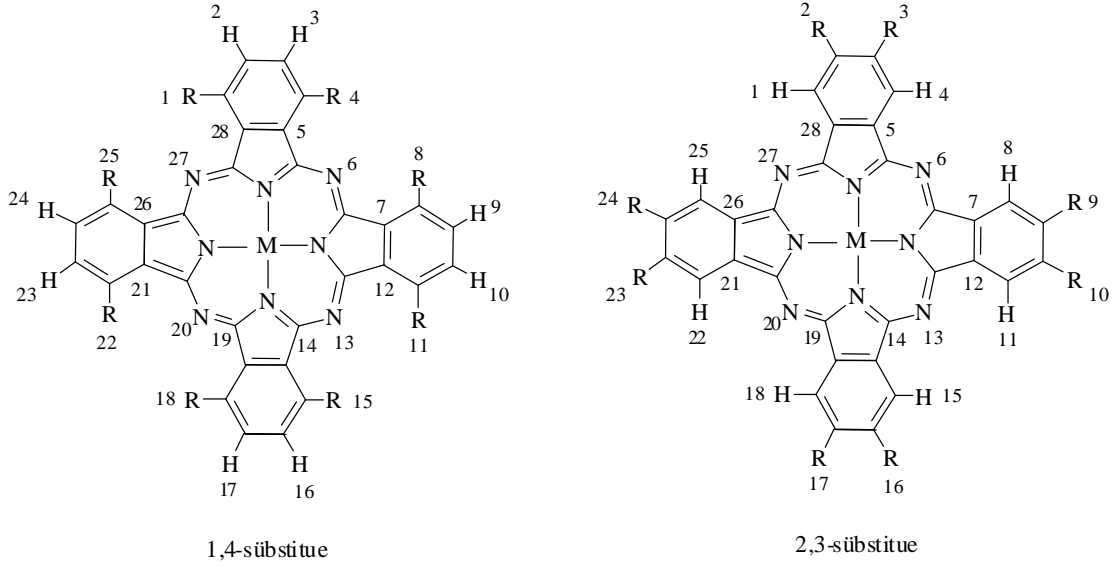
Şekil 22. İki ftalonitrilin kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyanın oluşumu



### 1.9.7. Çözünür Ftalosiyaninler

Bir makrohalkanın çevresine uzun zincirli, büyük moleküllerin bağlanması ya da merkezi metal atomuna aksiyal ligandların eklenmesi, ftalosiyaninlerin organik çözücülerde daha iyi çözünmesini sağlayabilir [68]. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- Ya da 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25- konumlarına süstituentlerin bağlanması oktasüstitue ftalosiyaninleri oluşturur ve sırasıyla 2,3- ve 1,4-süstitue ftalosiyaninler olarak isimlendirilirler.

Tetrasüstitue ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, oktasüstitue yapılarına kıyasla genelde daha yüksektir. Tetrasüstitue ftalosiyaninlerin dört yapı izomerinin bir karışımı olarak elde edilmeleri [69], katı halde oktasüstitue ftalosiyaninlerle kıyaslandıklarında daha düşük düzenlenme derecesine sahip olmalarına neden olur. Bu düşük düzenlenme derecesi, makrohalkanın çevresinden kaynaklanan düzenlenmelerden dolayı, yapıyı daha yüksek bir dipol momente ulaştırır. Bu yapı izomerleri birbirlerinden ayrıştırılabildiği ispatlanmıştır [64].

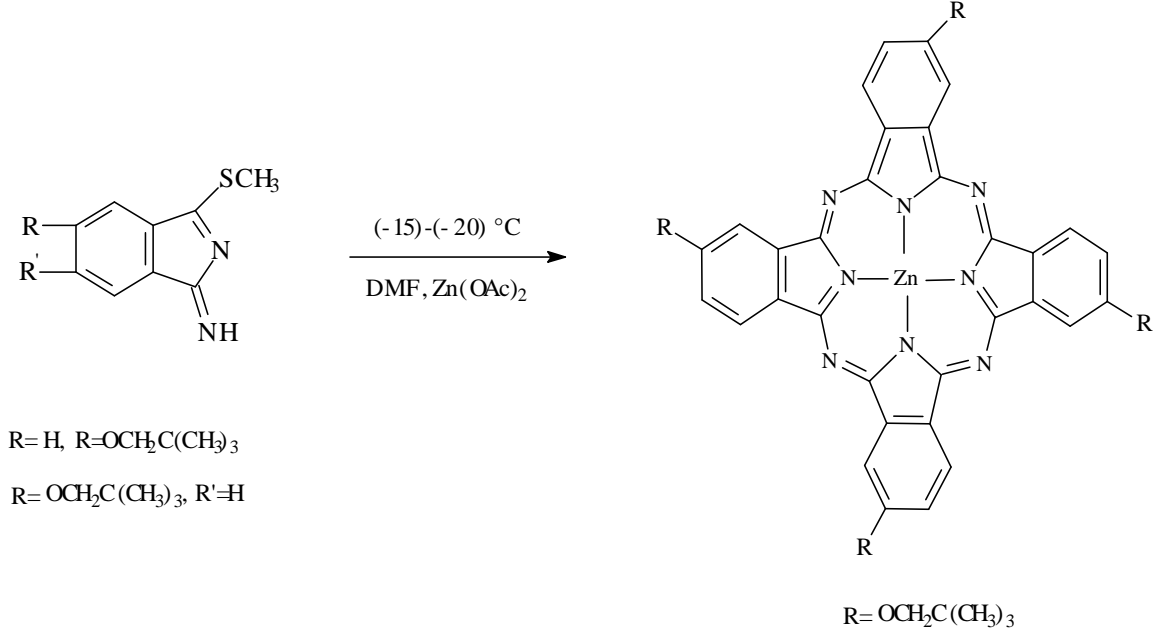


Şekil 23. 1,4- ve 2,3-Süstitue çözünür ftalosiyaninler

### 1.9.8. Düşük Sıcaklıkta Sentezlenen Ftalosiyaninler

1-İmino-3-metiltiyo-6-neopentoksiizindoleninin veya 1-imino-3-metiltiyo-5-neopentoksiizindoleninin 25 °C'de 2-(N,N-dimetilamino)etanol çözücü ortamında

ısıtıldığında %5-18 verimle 2,9,16,23-tetraneoptoksiftalosiyenin izomerlerinin bir karışımı olarak sentezlenmiştir. (-15)-(-20) °C'de çinko asetatla saf 2,9,16,23-tetraneoptoksiftalosiyenatoçinko %5-11 verimle sentezlenmiştir [70].



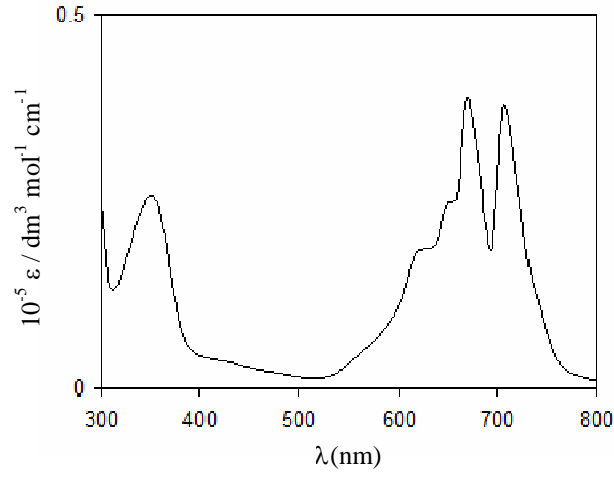
Şekil 24. 2, 9, 16, 23-Tetraneoptoksiftalosiyenatoçinko bileşiği

## 1.10. Ftalosiyaninlerin Spektroskopik özellikleri

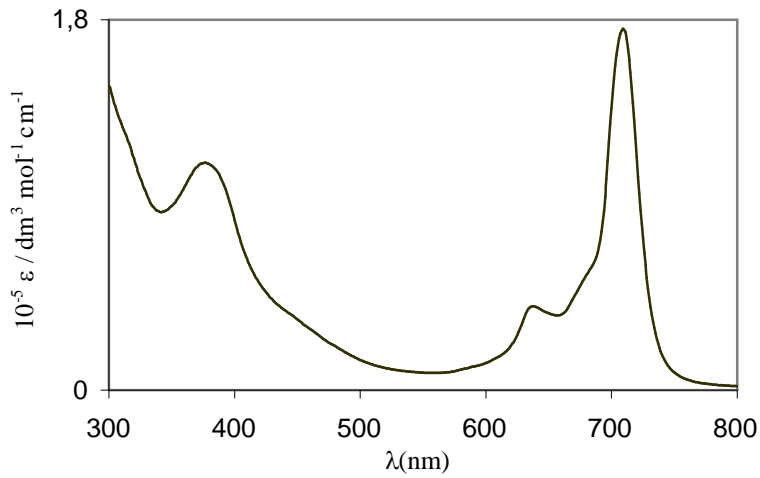
### 1.10.1. UV-Vis Spektroskopisi

Ftalosiyanin bileşikleri, görünür ışığı absorpladıklarından renkli maddeler olup çoğunlukla mavi ve yeşil renklere görünürler ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon bandları verirler. Organik çözücülerde  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M derişimlerde yapılan hesaplamalar neticesindeki ölçümlerde, 600-700 nm aralığında Q bandı olarak bilinen şiddetli  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin olduğu görülmektedir. Bu bölge, metali ve metalsiz ftalosiyaninlerin de ayırt edilmesinde kullanılan karakteristik bir bölgedir. Metali ftalosiyaninler 600-700 nm aralığında tek bir band oluştururken, metalsiz ftalosiyaninler bu bölgede iki eşit band oluştururlar. Q bandındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin şiddeti metal iyonuna göre de farklılık gösterebilir. 600 nm civarında gözlenen bandlar Q bandının titreşim tonlarıyla meydana gelir. Metali ftalosiyaninlerin kloroform içinde alınan spektrumları genellikle 675-710 nm aralığında kuvvetli bir bant, 610 nm'de zayıf bir bant ve 640 nm'de

omuz şeklinde kendini gösterir. 320-400 nm aralığında gözlenen  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri, ftalosiyanın bileşiklerinin karakteristik renklerinden kaynaklanan banttır ve B(Soret) bandı olarak isimlendirilir. Spektroskopik sonuçlar, kullanılan çözücünün polaritesi ve derişimine göre de farklılıklar gösterebilir. Çözücü derişiminin  $10^{-5} M$ 'dan düşük olduğu durumlarda 680-710 nm civarında gözlenen bandın şiddeti azalırken, derişimin artması agregasyon meydana getirdiğinden 600 nm civarında gözlenen bandın şiddetini artırır. Çözücü polaritesinin artışı 680 nm civarında gözlenen Q bandının şiddetini azaltırken, meydana gelen agregasyonla 640 nm civarında gözlenen omuz şeklindeki bandın şiddetini artırmaktadır [71].



Şekil 25. Metalsiz ftalosiyaninler ( $H_2Pc$ ) için beklenen UV-Vis spektrumu



Şekil 26. Metalli ftalosiyaninler (MPc) için beklenen UV-Vis spektrumu

### 1.10.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumları, gözlenen titreşim bantlarının fazlalığı ve makrosiklik yapının büyüklüğünden dolayı yorumlanmalarını zorlaştırır. Metalli ve metallsiz ftalosiyenin IR spektrumları çok benzer olmasına karşın, metallsiz ftalosiyenlerde  $3280\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir (-NH) titreşim bandının gözlenmesi önemli bir fark olarak gösterilebilir. Farklı metalli ftalosiyenin bileşiklerinin IR spektrumlarında gözlenen fark, aynı metalli ftalosiyenin bileşiklerinin  $\alpha$ - ve  $\beta$ - yapıları arasında gözlenen farktan çok değildir.

### 1.10.3. NMR Spektroskopisi

Makrosiklik  $\pi$ -elektron sistemleri sebebiyle, diğer büyük diyamanyetik halkalı yapılarda olduğu gibi ftalosiyenlerde,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında halka akım kaymalarını gösterirler [72]. Ftalosiyenin çekirdeğinde bulunan (-NH) protonlarının TMS'de daha yüksek alana kayması, düzlemsel yapıdaki 18  $\pi$ -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca aksiyal konumlara bağlanmış ligandların protonları daha yüksek alana doğru kayma değeri göstermektedirler. Makrosiklik yapıdaki protonların konumu ve mesafesi, yüksek alana kaymayı etkileyen faktörlerdir. Düzlemsel yapıdaki ftalosiyenlerin, değişik sıcaklık ve derişimlerde aromatik ve merkezi halka protonlarının agregasyon etkisiyle,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarının büyük kayma değeri gösterdiği belirlenmiştir [73]. İlave aksiyal ligandlarla veya 1,4 pozisyonlarına uzun zincirli alifatik yan gurupların bağlanmasıyla agregasyon engellenerek bu etki azaltılabilir.

### 1.10.4. Kütle Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşikleri kütle spektroskopisi ile de tayin edilebilmekte ve moleküler iyonların kararlılığı, moleküler parçalanma hakkında bilgiler vermektedir. Metalli ftalosiyenler  $[\text{M}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$  moleküler iyonlarını kütle spektrumlarında gösterirler.  $\text{M} = \text{Pt(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{La(II)}, \text{Cu(II)},$  ve  $\text{Ni(II)}$  olduğu durumlarda ftalosiyenin halkasının parçalanma ve metalin ayrılma durumu ilk beklenen durum değildir.  $[\text{M}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$  ftalosiyenin komplekslerinin yanında bir kısım trivalent

metal kompleksleri ([M(Pc)Cl] gibi) kütle spektrumunda [M = In(III), Al(III), Mn(III)], [M(Pc)Cl]<sup>+</sup> ve [M(Pc)Cl]<sup>2+</sup> stabil molekül iyonları görülür. Yüksek değerlikli komplekslerin kararlılıklarının önemli ölçüde metale bağlı olduğu tespit edilmiştir.

### 1.11. Ftalosiyanın Diğer Önemli Özellikleri

- Yüksek termik ve kimyasal kararlılıklarından dolayı havada 400-500 °C'lerde bile bozunmaya uğramazlar. Metal komplekslerinin önemli bir çoğunluğu 900 °C'den önce bozunmaz. Asitlere ve bazlara karşı da son derece dayanıklılık gösterirler. Kuvvetli oksidantlar (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle bozunmaya uğrayabilirler.

- Dört iminoizindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanınler oldukça gergin yapıldırlar. Metalli ftalosiyanınlerin eldesi sırasında metal iyonunun template etkisiyle ürün verimi arttığından, metalsiz ftalosiyanınlerin ürün verimi daha düşük olmaktadır.

- Ftalosiyanınler 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip olduklarından UV' de 600-700 nm'de  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan Q bandını ve 300-350 nm'de  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan B bandını gösterirler [74].

- Aromatik yapılı o-dikarboksilli asitlerden ya da bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden hazırlanabilirler. Ftalosiyanın sentezinin mümkün olabilmesi için, karboksil gruplarının doğrudan doymamış aromatik yapıya bağlı olmaları gerekir. Bununla birlikte siyano ya da karboksil gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çifte bağ bulunmalıdır.

- Yetmişten fazla farklı metal atomlarıyla metalli ftalosiyanınler elde edilebilmektedir. Ftalosiyanın bileşiklerinin çözünürlükleri, uygulanabilirlikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle suda çözünmezler ve organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin azlığı da önemli bir eksikliklerdir. Ftalosiyanın iskeletine uzun zincirli ve hacimli grupların eklenmesi genellikle çözünürlüğü artırır. Ayrıca simetrik yapılı okta ve tetrasüstitue ftalosiyanınlerin 4,5-pozisyonlarına sülfonil gruplarının eklenmesiyle de çözünürlükleri artar.

- Hemen hemen bütün ftalosiyanın bileşikleri kuvvetli yükseltgeyicilerle (nitrik asit, potasyum permanganat gibi) reaksiyona girdiğinde ftalimide dönüşürler. Bakır ftalosiyanın bileşiğinin seryum sülfatla yükseltgenme reaksiyonu kantitatif analizlerde kullanılır.

- Ftalosiyanın bileşikleri kolayca sülfolanabilirken, nitrik asitle bozduklarından nitrolanamazlar. Nitro türevlerinin eldesi için nitroftalonitril veya nitroftalimidin uygun

çözücüde metal tuzu ile ısıtılması en uygun yöntemdir. Nitroftalosiyanin bileşiği asitli ortamda kalay(II) klorür, sodyum sülfür veya sodyum hidrojen sülfür ile indirgenmesi sonucunda aminoftalosiyanin sentezlenir.

- Ftalosiyaninler mavi-yeşil renk tonlarında bulunur. Yapıdaki bağlı metaller ve süstitue guruplar ftalosiyaninlerin renkliliğinde belirleyicidir. Örneğin; bakır ftalosiyanin mavi renkli iken, sülfolanmış ve klorlanmış bakır ftalosiyanin ise yeşil tonlarda sentezlenir.

- Metalli ftalosiyaninler yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak davranırlar. Örnek olarak benzaldehitin hava ile benzoik asite yükseltgenmesi demir ftalosiyaninle sağlanabilir. Kobalt ve vanadyum ftalosiyaninler benzindeki kükürdün yükseltgenerek uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

- Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin bileşikleri de sentezlenebilmektedir. (-2) değerlikli ftalosiyanin bileşiği ile metal atomu iki bağ yapar ve geriye kalan bağlar ortamdaki uygun anyonlarca doyurulur. Buna demir(III) klorür ile ftalonitril reaksiyonundan klorodemir(III) ftalosiyanin eldesi örnek verilebilir.

- Ftalosiyanin bileşiğinin merkezini meydana getiren iminoizoindolinin hidrojen atomları, metal iyonuyla rahatlıkla yer değiştirerek metalli ftalosiyaninleri oluştururlar. Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliği önemli ölçüde merkez atomuna bağlıdır.

- Ftalosiyaninler, yapısal olarak yeşil yapraklı bitkilere renk veren klorofil ile kana renk veren hemin ile benzerlik gösterirler.

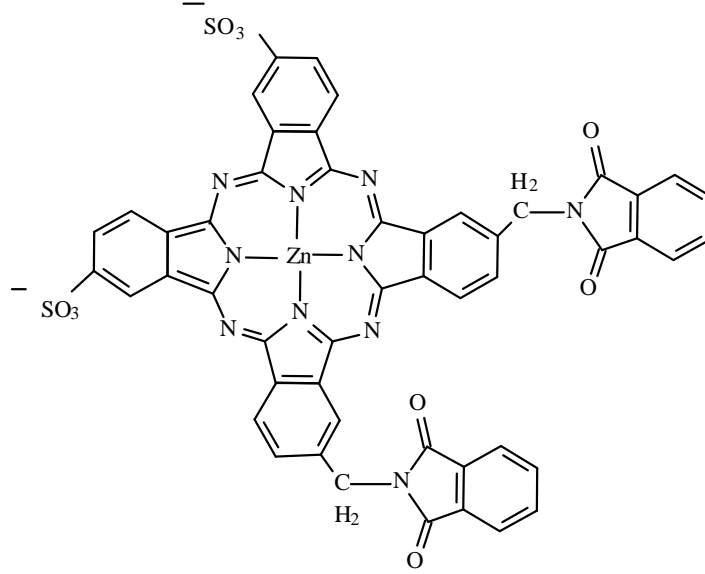
### 1.12. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyanin bileşiklerinin ilk sentezlendiği yıllarda çok üstün pigment özelliğine sahip olduğu anlaşılmıştır. İlk defa 1935 yılında manastır mavisi ticari adı ile bakır ftalosiyanin endüstriyel olarak üreilmeye başlanmıştır [75]. Çok iyi boyar madde olan ftalosiyaninler, mavi-yeşil tonları sayesinde sadece tekstil sanayinde değil aynı zamanda dolma kalem mürekkeplerinde ve metal ya da plastik yüzeylerin boyanmasında da kullanılmaktadırlar. Endüstride artan talep, ihtiyacın karşılanması için yılda tonlarca ftalosiyanin üretilmesine imkan sağlamaktadır.

Ftalosiyanin bileşiklerinin radyasyona karşı kararlılık göstermeleri nükleer kimya alanında kullanılmalarna da imkan sağlamıştır. Nötronla bombardımana tabi tutulan metalli ftalosiyaninlerin merkezi metal atomu zenginleştirilmiş radyonükleotidler elde

edilir ( $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Cu}$  gibi). Ftalosiyanınle şelatlaşmayan bu nükleotidler, sülfürik asitte çözülüp suda çöktürülerek metali ftalosiyaninden ayrıştırılır [76].

Ftalosiyanınlerin fotodinamik tedavilerde (PDT), kanserli hücrelerin bulunması ve iyileştirilmesinde kullanımları yeni ve umut verici bir yöntemdir. Periferal sübstitue ftalosiyanınler fotosensör olarak kullanılmaktadırlar. Bu özellikteki maddeler kanserli dokuya yerleşerek, oksijen varlığında lazer ışınları sayesinde aktif hale dönüştürülen singlet oksijenle kanserli doku yok edilir. Temel hal oksijen spinleri aynı yönde iki elektron bulundururken, uyarıldığında oluşan singlet oksijen farklı yönlerde iki elektron bulundurur. Bu durum singlet oksijeni temel hale göre daha yüksek enerjili ve daha kısa ömürlü yapar. Önceleri dimer ve oligomer hemotoporfirinler tedavi amaçlı kullanılmaktaydı. Ancak bu moleküllerin maksimum absorpsiyonları 400 nm civarında yapmaları, hastada enjeksiyonundan sonraki süreçte deri alerjileri gibi bazı olumsuzluklar oluşturmuştur. Ftalosiyanınler porfirinlere oldukça benzemelerine rağmen, ftalosiyanın bileşiklerine geçişte absorpsiyon bandı 650-700 nm civarında görülür. Ayrıca ftalosiyanınlerdeki 300-400 nm'deki absorpsiyon bandının düşük olması PDT çalışmalarına bir avantaj sağlar. Böylece hastaların derilerinde görülen alerjik reaksiyonlar önlenmiş olur [77]. Ftalosiyanınleri suda çözünür hale getirebilmek için, sülfonik asit ya da karboksilli asit gibi grupların periferal pozisyonlara takılması gerekmektedir [78]. Bu yöntemle sentezlenen ftalosiyanınler ise izomer karışımları oluşturarak saflaştırılmalarında zorluklar meydana gelmektedir [79]. İzomer karışımların saflaştırma güçlüklerinden etkilenmemek amacıyla, periferal pozisyonda herhangi bir grup bulundurmeyen, fakat metal üzerinde aksiyal konumlarda koordine olmuş ve suda çözünebilen ftalosiyanınler sentezlenebilmiştir [80,81].



Şekil 27. 1, 8-disülfonato-15,22-bis(ftalimidometil)ftalosiyanoçinko dipotasyum tuzunun yapısı

Bu çalışmalarda, ftalosiyanın halkasındaki merkezi metal iyonu, fotofiziksel özelliklerin incelenmesinde oldukça belirleyicidir. Çinko metalinin ışığa duyarlı madde geliştirilmesinde en iyi metallerden biri olduğu sonucuna varılmıştır. Bu metalin diğer avantajları ise, singlet oksijen üretebilmesinin yanında yalnızca (+2) yükseltgenme basamağında bulunması gösterilebilir. Bu sebeple yapının kesin olarak bilinmesine olanak sağlamaktadır [82,83,84,85].

Ftalosiyanın kompakt diskler (CD) üzerine yüksek yoğunlukta bilgi depolayabilmeleri, özellikle geçen 15 yıllık süre içinde bilgisayar ve müzik endüstrisi içinde önem kazandığını göstermektedir. Son araştırmalar ucuz yarı iletken diyot lazerlerinde kullanabilmek için uygun IR absorplayan boyalar sentezlenebilmesi üzerine yoğunlaşmıştır [86]. Ftalosiyanın yüksek kararlılıklarının yanında yarı iletken diyot lazerleri içinde kanıtlanan uygunlukları, bir kez yazılıp çok kez okunabilen disk (WORM) üzerine optik veri depolanmasında kullanılacak uygun malzemeler olarak görülmektedirler. İnce filme dönüştürülen ftalosiyanın bileşiği, malzeme üzerine uygulanan noktasal lazer ısıtma ile malzemeyi noktasal olarak süblimleştirerek, oluşturulan deliğin optik olarak fark edilip okuma ya da yazma işlemini gerçekleştirir.

Metalsiz ve metalli ftalosiyanınlar sensör cihazlarında tek ya da çoklu kristal tabakalar halinde kullanılarak azotoksit ( $\text{NO}_x$ ) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını seçerler [87].



Redoks-aktif merkez metal iyonu içeren ftalosiyanimler bazı reaksiyonlarda katalizör görevi görürler. Biyolojik olarak gerekli porfirin içeren stokrom P450 gibi metalli enzimlerle sıklıkla karşılaştırılırlar. Metalli ftalosiyanimlerin reaktif maddeleri çözelti fazında katalizlemesi homojen katalitik işlemdir. Aynı zamanda katı fazda gerçekleşen heterojen katalizleme işlemlerinde katalizörün geri kazanım kolaylığı oldukça önemlidir. Metalli ftalosiyanimlerin birçok yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Uygun metal kullanılarak yapılan komplekslerde oksijenin reaktifliği son derece artmaktadır. Ham petrol içindeki zehirli kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında FePc ya da CoPc'ler heterojen yükseltgeyici katalizörler olarak kullanılırlar. CoPc'li karbon elektrotlar üzerinde CO<sub>2</sub>'in önce CO'e daha sonra metanole elektrokimyasal olarak indirgenme reaksiyonu, SnPc ile SO<sub>2</sub>'in yükseltgenmesi ve çevre için tehdit unsuru olan klorlu aromatik bileşiklerin suda çözünür FePc-t-SO<sub>3</sub>H kullanılarak bertaraf edilmesi önemli reaksiyonlar olarak bilinir.

Ftalosiyanimlerin redoks özelliklerinden yararlanarak reklam ve akıllı panolarda kullanımları da bulunmaktadır. Böyle bileşikler elektrokromik bileşikler olarak adlandırılır. En çok bilinen elektrokromik ftalosiyanimler lantanidlerin bisftalosiyanimleridir. Kazuchika ve arkadaşlarının 1934 senesinde lutesyumbis(ftalosiyanim) türevlerinin elektrokromik özelliklerini incelemesi buna bir örnektir [88]. Bu çalışmada diklormetan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) içinde çözünen lutesyumbis(oktakisalkil) ftalosiyanim, elektrot olarak tetrabutylamonyum perkloratın kullanıldığı iki cam elektrotun arasına yerleştirilerek, belirlenen alanlara indirgen ve yükseltgen redoks potansiyelleri uygulanmasıyla renkli bir gül şekli meydana getirilmiştir.

Çok halkalı aromatik hidrokarbonların çoğu kanserojendir ve endüstriyel olarak reaktif boyama yöntemiyle pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyanim boyaların bu tür maddeleri absorplayabildikleri bilinmektedir. Bu yöntem su kirliliği analizinde de kullanılmaktadır. Aynı zamanda aromatik bileşiklerin ftalosiyanim bileşikleri üzerine çok iyi absorplanmaları, silikajelin ftalosiyanimlerle kaplanarak oluşturulan fazdan aromatik bileşikler kromatografik olarak ayrıştırılabilirler.

Görünür ışığı tutup kızılötesi (IR) ışınları geçiren optik filtrelerin yapımında da metalsiz ya da metalloftalosiyanimler kullanılmaktadır. Ayrıca havadaki kötü kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, non-lineer optik malzemelerde, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmalarda, sıvı kristal göstergelerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı

yağlayıcılarda, fotoiletken olarak kırmızıya duyarlı fotokopi uygulamalarında ve lazer boyalarında kullanımıyla ilgili yeni çalışmalar her geçen gün artarak devam etmektedir [7].

Gelecekte çalışılacak alanlar arasında ftalosiyanınlerin makrohalkasına redoks aktif maddelerin bağlanmasıyla ilgili çalışmalar örnek gösterilebilir. Ferrosen [89] ve sterik engellenmiş fenoller [90] ile yapılan deneysel araştırmalar sürdürülmektedir. Molekül içi yük aktarım gerçekleşebilmesi için hem d6n6r hem de aksept6r gurupların bağlı olması, y6ksek iletkenliğin sağlanması yapıyı 6ok ilgi 6ekici yapar. Fotovoltaik cihazların tasarlanmasında, ftalosiyanın bileşikleriyle yarı iletken ya da anorganik bileşiklerin karışımıyla oluşmuş malzemelerin 6zellikleri ve oluşumunun anlaşılması oldukça 6nemlidir [91]. Molek6ler yarı iletken C<sub>60</sub> gibi fullerenleri i6eren karışımın 6zerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. 6ok tabakalı değişken yapılar gelecekte daha 6ok ilgi uyandıracaktır [92]. Ayrıca 6ok yakın ge6mişte elektronik malzemelerin hızla k666lmüş olması, ftalosiyanın malzemelerle nano boyutta 6alışabilme imkanı oluşturmuştur. S6re6 bu hızla devam ederse yakın zamanda bilgisayar işlem par6aları bir ftalosiyanın bileşiği olacaktır.

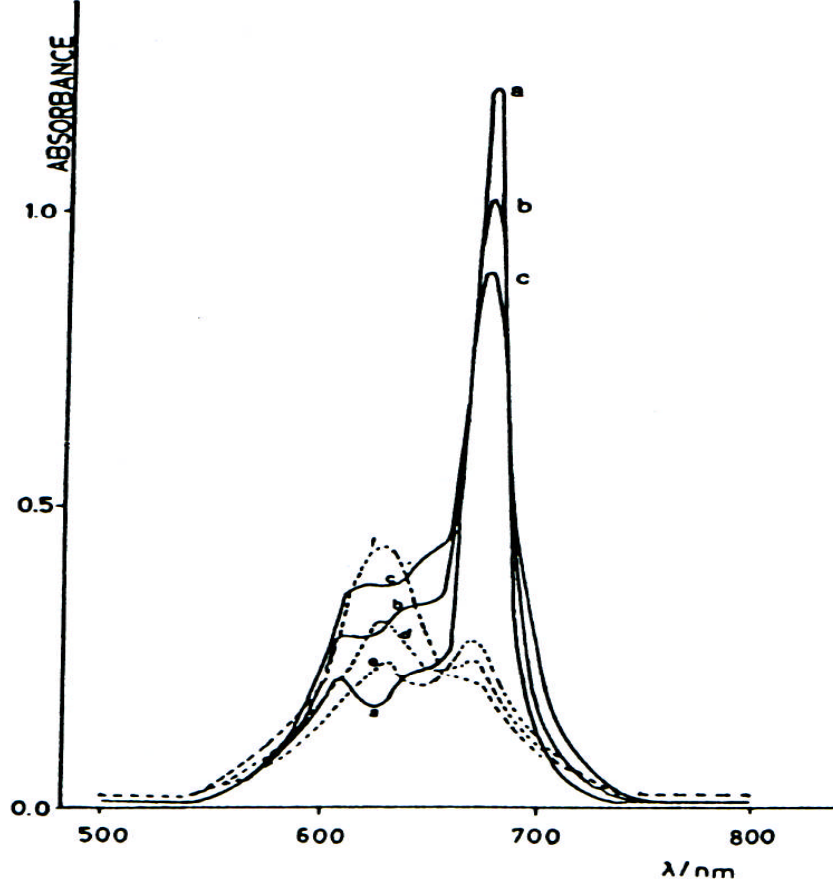
### 1.13. Ftalosiyanınlerde Agregasyon 6zellikleri

Ftalosiyanınlerin kendine has yapısal 6zellikleri, 66z6nebildiği 66z6c6n6n 6zelliği ve diğer fakt6rlere bağlı olarak dimer ya da oligomer yapılarının karışımı halinde bulunabilirler. İki ya da daha 6ok ftalosiyanın halkasının molek6ller arası 6ekim kuvvetleriyle istif oluşturması agregasyon olarak adlandırılır.

Ftalosiyanınlerde agregasyona neden olan etkenler: 66z6c6 etkisi, derişimin etkisi, faz hali (katı, sıvı, gaz), sıcaklık, merkez iyonun atom k6tlesi, merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması ile ftalosiyanınin metalsiz veya metalli ftalosiyanın oluşu ve makrosiklik yapı i6eren ftalosiyanınler i6in 66zelti ortamına katılan alkali ya da toprak alkali metal tuzlarının etkisi şeklinde ifade edilebilir. Ftalosiyanınlerde en ilgin6 66zelti 6zelliği olarak bilinen agregasyon, absorpsiyon spektrumlarında 6nemli değişikliklere yol a6ar.

Organik 66z6c6lerde iyi 66z6nebilen ftalosiyanınlerde 66z6c6 polaritesindeki artış, başka ifadeyle 66z6c6n6n dielektrik sabitinin b6y6mesi agregasyonda artışa sebep olur [93]. 66z6c6 polaritesinin artması, UV-Vis spektrumunda monomer yapılı ftalosiyanınlerin 720 nm'de g6r6len absorpsiyon bandlarının yoğunluğunda azalma

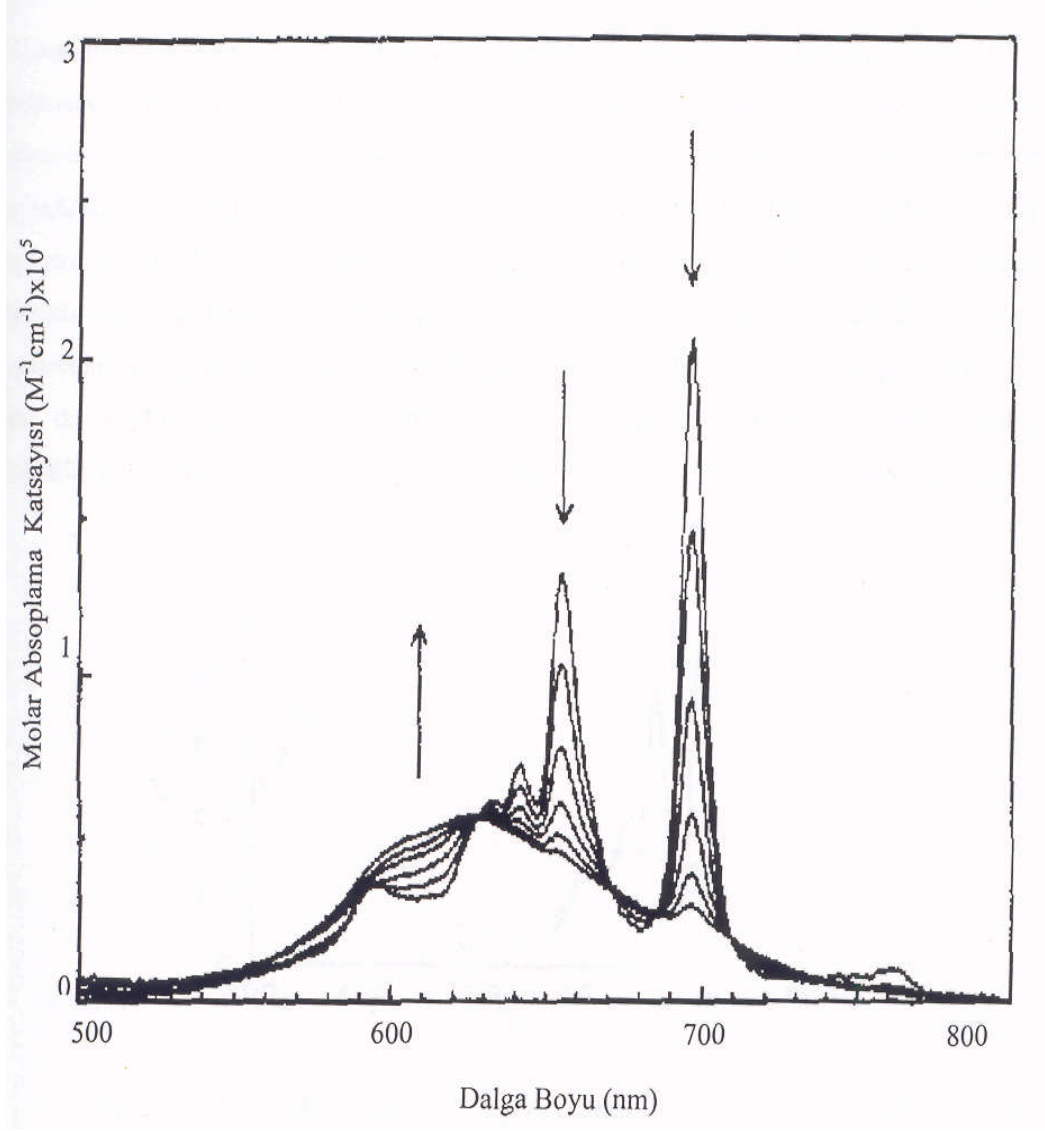
olurken, 630 nm civarında gözüken bandların yayvanlığı ve şiddeti artar. Çözücü polaritesinde azalması ya da dielektrik sabitinin düşmesi yukarda anlatılanların tersini ortaya koyar.



Şekil 28. Sübstitue grup olarak 18-crown-6'yı içeren CuPc'nin absorpsiyon spektrumunda çözücüye bağlı agregasyonun meydana getirdiği değişiklikler. a) kloroform b) diklorometan c) piridin d) etanol e) n-bütanol f) metanol. Burada kompleksler giderek artan oranda agregasyona uğramaktadırlar

DeneySEL çalışmalar konsantrasyon artışıyla agregasyon etkisinin de arttığını göstermiştir. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-oktakis-(3,7-dimetiloktoksi)ftalosiyaninin ( $H_2Pc$ ) dodekan çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda absorpsiyon spektrumu incelenmiştir (Şekil 29). Dodekanın çözücü olarak kullanılmasının amacı dielektrik sabitinin küçük olması dolayısıyla çözücü etkisiyle oluşacak agregasyonu bertaraf etmek içindir. Çözelti konsantrasyonu artınca 697 ve 655 nm'deki Q bandlarının şiddetinde azalma meydana gelirken, 600-625 nm'deki bandın şiddetinde ve yayvanlığında ise artış gözlenir [94].

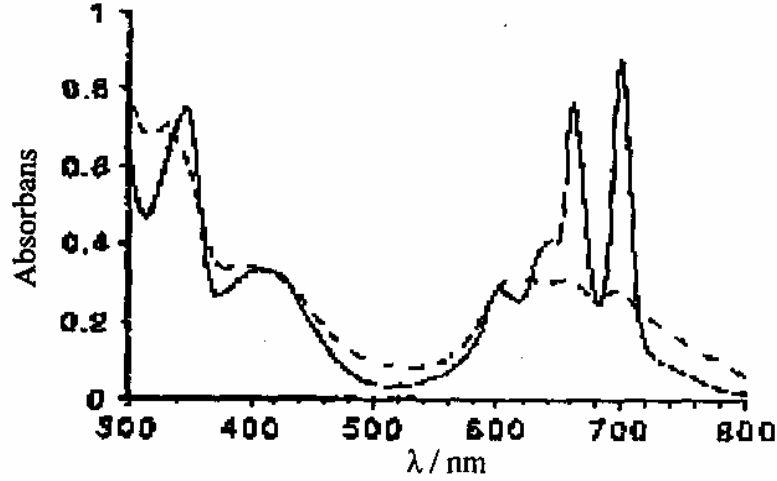
Bunun sebebi konsantrasyon artışı ile tanecikler arasındaki perdeleme etkisinin (screening effect) azalmasıdır.



Şekil 29. H<sub>2</sub>Pc'nin dodekan çözeltisinde konsantrasyona bağlı UV-Vis spektrumu konsantrasyon aralığı ( $7.74 \times 10^{-6}$ - $4.89 \times 10^{-4}$  M), okların yönü konsantrasyon artışını göstermektedir

Sıcaklıkla agregasyon ters orantılıdır. Sıcaklığın azaltılmasıyla agregasyonun arttığı gözlenmiştir. Lever ve çalışma arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda, 25 °C'de UV-Vis spektrumunda Q bandlarını 670 ve 720 nm civarında monomer halinde, -180 °C'ye soğuttuklarında ise bu bandları 650 nm civarında band yükseklikleri azalmış yayvan dimerler halinde gözlemişlerdir [95]. Bu konuyla ilgili benzer bir çalışmayı Nolte ve arkadaşları yapmışlardır. Bu çalışmada, sentezini gerçekleştirdikleri maddenin 25 °C'deki

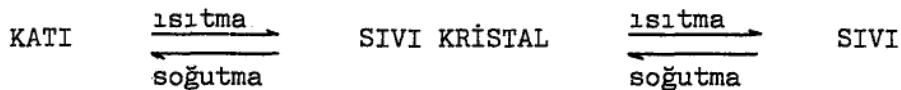
UV-Vis spektrumunu aldıklarında 614 nm’de yayvan bir band tespit etmişlerdir. Bu durum maddenin dimerleştiğini göstermektedir. Sıcaklığın 50 °C’ye çıkartılıp yeniden UV-Vis spektrumu alındığında 661 ve 700 nm’de yaklaşık aynı yüksekliğe sahip iki band gözlemlenmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla agregasyonun azalıp yapının monomer forma döndüğünün göstergesidir (Şekil 30) [96].



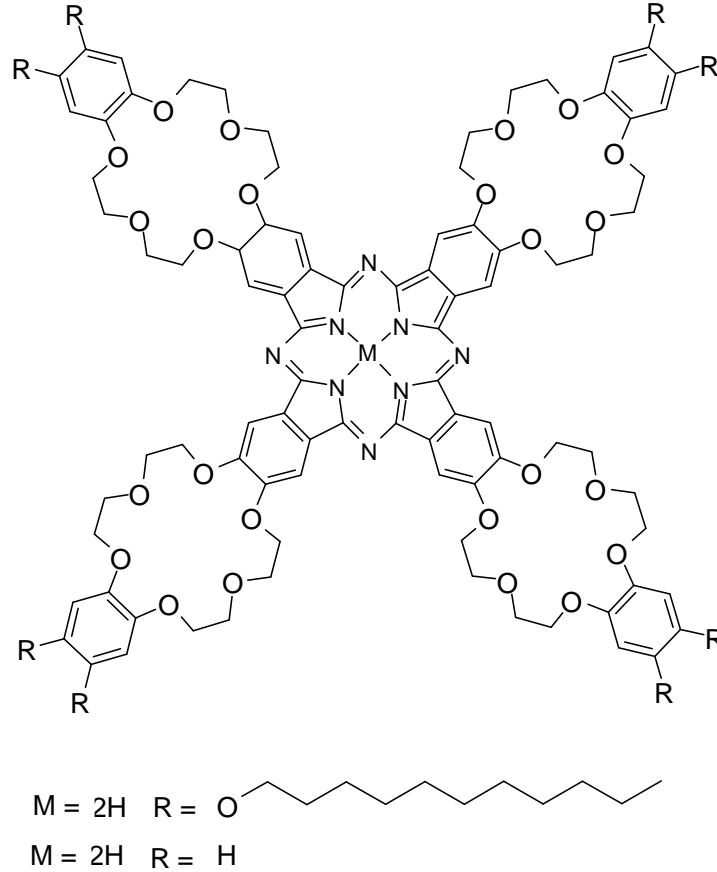
Şekil 30. H<sub>2</sub>Pc’nin kloroformda farklı sıcaklıklarda (---) 25 ve (-) 50 °C’de elektronik absorpsiyon spektrumu

#### 1.14. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler

Sıvı kristal hali maddenin katı ve sıvı hal özelliklerinin birleştiği, gaz, sıvı ve katı halinden başka farklı bir hali olarak düşünülmektedir. Sıvı kristaller, sıvılara ait akma ve damlacık oluşturma, katılara ait molekülleri arasında düzen oluşturma gibi ortak özelliklerinin yanında, sıvılarda ve katılarda görülmeyen normal manyetik veya elektriksel alan uygulanmasıyla mono kristaller oluşturmaları, sıcaklıkla renk değiştirme gibi kendilerine has özelliklere sahiptirler. Canlı ve cansız sistemlerde de görülen sıvı kristal yapısı, canlılarda hücre membranlarında ve vücut dokularında bulunmaktadır. Sıvı kristaller bir katının ısıtılmasıyla meydana gelir ve katı, çift kırınımlı, akıcı özellikte bir yapıya dönüşür. Bulanık sistem ısıtıldığında optik özellikleri aynı olan izotropik sıvı meydana getirir. Faz değişikliği aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Ftalosiyanimlere alkali metal iyonlarının eklenmesi, polimerleştirme ya da taç eter gruplarının eklenmesiyle, sıvı kristal ftalosiyanimler sentezlenebilir. Simon ve çalışma arkadaşları 1982 yılında yaptıkları çalışma sonucunda, sıvı kristal dizilimine imkan veren sekiz alkoksümetil zincirini ftalosiyanim molekülüne periferel sübstüent olarak bağlayarak bu konuyla ilgili yeni bir yaklaşım oluşturmuşlardır [97].



Şekil 31. Sıvı kristal özelliği gösteren ftalosiyanimlerin formülleri

Hidrokarbon zincirleri içermeyen türevler organik çözücülerde çözünmezken, hidrokarbon zinciri içeren türevlerin agregasyonu kuvvetlendirdiği ileri sürülmektedir [98]. Ftalosiyanim molekülüne periferel olarak ilave aromatik grupların eklenmesi agregasyonu artırmaktadır. Bu etki O'Brien ve çalışma arkadaşlarıncı, benziloksietoksi grupları bulunduran ftalosiyanimler üzerinde gösterilmiştir [99]. Bu bileşik, artan  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile su ve hava yüzeyleri arasında mükemmel filmler oluştururlar.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer 1600 FT-IR Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
NMR Spektrometresi	: Varian Mercury 200 MHz Spektrometresi (K.T.Ü. ve Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü)
UV-Vis Spektrofotometresi	: Unicam-UV2-100 UV-Vis Spektrofotometresi (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Kütle Spektrometresi	: Micromass Quatro LC/ULTIMA LC-MS MS (K.T.Ü. Kimya Bölümü)
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı (K.T.Ü. Kimya Bölümü)

### 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

1-Naftol, etil alkol, sodyum hidroksit, 2-kloroetanol, kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ ), hekzan, silikajel, 2-(2-kloroetoksi)etanol, DMF (dimetilformamit),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , ftalimid,  $\text{NH}_3$ , THF, tiyonil klorür,  $\text{NaHCO}_3$ , 4-nitroftalonitril, potasyumkarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), difosfor pentaoksit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), n-pentanol, 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), dietil eter, nikel(II) klorür, 2-(N,N-dimetilamino)etanol (DMAE),  $\text{CDCl}_3$ , çinko(II) asetat, kobalt(II) klorür, bakır(II) klorür, preparatif TLC plağı, mavi bant süzgeç kağıdı ve siyah bant süzgeç kağıdı. Kullanılan çözücüler, standart yöntemlere göre saflaştırılmıştır.

### 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

#### 2.3.1. 2-(1-naftiloksi)etanol Sentezi

500 ml'lik üç boyunlu bir balona 150 ml etil alkol kondu, üzerine 1-naftol (3 g, 20.8 mmol) ilave edildi ve 50 °C'lik yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiliye sodyum hidroksit (1.04 g, 26 mmol) ilave edildi. Sodyum hidroksitin çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 2 ml saf su ilave edildi ve çözünme tamamlanincaya kadar karıştırıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra azot gazı ile doyurulan reaksiyon içeriğine 2-kloroetanol'ün (2.09 g, 26 mmol) 30 ml etanoldeki çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla 30 dakika içinde damla damla ilave edildi. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ayarlandı ve geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımda oluşan tuzlar mavi banttardan süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen yağimsı kalıntı 300 ml kloroformda çözüldü, 30 ml %10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 200 ml'lik porsiyonlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen kahverengi yağimsı ham ürün hekzan:kloroform (1:2) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi sonunda kahverengi yağimsı ürün elde edildi. Verim: 2.43 g (% 62) [100].

#### 2.3.2. 2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol Sentezi

500 ml'lik üç boyunlu bir balona 150 ml etil alkol kondu ve üzerine 1-naftol (3 g, 20.8 mmol) ilave edildi ve N<sub>2</sub> atmosferinde 50 °C'lik yağ banyosunda geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiliye sodyum hidroksit (1.04 g, 26 mmol) ilave edildi. Sodyum hidroksitin çözünmesini kolaylaştırmak için reaksiyon karışımına 2 ml saf su ilave edildi ve çözünme tamamlanincaya kadar karıştırıldı. Çözünme tamamlandıktan sonra azot gazı ile doyurulan reaksiyon çözeltisine 2-(2-kloroetoksi)etanol'ün (3.23 g, 26 mmol) 30 ml etanoldeki çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla 30 dakika içinde damla damla ilave edildi. Damlatma işleminden sonra yağ banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye ayarlandı ve geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımda oluşan tuzlar mavi banttardan süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü kuruluğa kadar buharlaştırıldı.



Ele geçen yağımsı bakiye 350 ml kloroformda çözüldü, 30 ml %10'luk NaOH çözeltisi ve bunu takiben iki kez 200 ml'lik kısımlar halinde saf su ile yıkandı. Kloroform fazı  $MgSO_4$  ile kurutuldu. Kloroform düşük basınç altında evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen kahverengi yağımsı ham ürün hekzan:kloroform (1:2) çözücü sistemi kullanılarak silikajel ile dolu kolona yüklenerek saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi sonunda kahverengi yağımsı ürün elde edildi. Verim: 2.17 g (%45) [100].

### 2.3.3. 4-Nitroftalimid Sentezi

250 ml'lik bir beher içine 25 ml  $H_2SO_4$  kondu ve üzerine karıştırılarak 6.5 ml %65'lik  $HNO_3$  yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım  $15\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulduktan sonra ftalimid (5 g, 0.034 mol) küçük kısımlar halinde ilave edildi. Karışım  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Daha sonra karışım 150 g buza yavaş yavaş döküldü. Oluşan çökelti krozeden süzülür ve saf suyla yıkandı. Elde edilen katı madde 200 ml etanolde ısıtılarak çözüldü ve kristallendirildi, daha sonra da vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 5.87 g (%45), e. n:  $197-199\text{ }^\circ\text{C}$  [101].

### 2.3.4. 4-Nitroftalamid Sentezi

500 ml'lik tek boyunlu bir balona 4-nitroftalimid (5.7g, 29.6 mmol) ve 35 ml %30'luk  $NH_3$  kondu ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı krozeden süzülür ve katı madde saf suyla yıkandı. Katı maddeye 150 ml THF ilave edildi ve karıştırıldı. Beyaz katı madde krozeden süzülür ve vakum etüvünde  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Verim: 5.2 g (%84), e. n:  $198-199\text{ }^\circ\text{C}$  [101].

### 2.3.5. 4-Nitroftalonitril Sentezi

250 ml'lik üç boyunlu bir balona 50 ml kuru DMF kondu ve reaksiyon ortamının sıcaklığı buz banyosu ile  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlandı. Reaksiyon karışımı üzerine 5 ml tiyonil klorür sıcaklık  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlaveden sonra karışım oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Bu karışıma 4-nitroftalamid (5g, 23.9 mmol) yavaş

yavaş sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde ilave edildi. İlaveden sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı ve 150 g buza döküldü. Oluşan katı madde krozeden süzüldü. Elde edilen katı madde önce %5'lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle sonra birkaç kez soğuk suyla yıkandı. Elde edilen açık sarı renkli katı madde vakum etüvünde 65 °C'de kurutuldu. Verim: 3.35 g (%81), e. n: 193-194 °C [101].

## 2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) Bileşiğinin Sentezi

300 ml'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 2-(1-naftiloksi)etanol (2 g, 10.62 mmol), 35 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (1.83 g, 10.62 mmol) kondu. Karışım 50 °C' de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.39 g, 31.86 mmol) 2 saatte 8 eşit parça halinde ilave edildi. Karışımın çözünmüş oksijeni Schlenk sistemi yardımıyla giderildi. Reaksiyonun ilerleyişi kloroformda TLC plağı ile kontrol edilerek, reaksiyona azot atmosferinde 50 °C'de 72 saat devam edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım 100 g buza dökülerek 1 gün karıştırıldı. Çöken ham ürün süzülerek bol miktarda saf suyla yıkandı ve vakum etüvünde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. Elde edilen madde etanolden kristallendirilerek açık krem rengi madde elde edildi. Verim: 2.23 g (%67), e. n: 188-189 °C.

Elementel Analiz : C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Hesaplanan(%) : C: 76.42; H: 4.49; N: 8.91

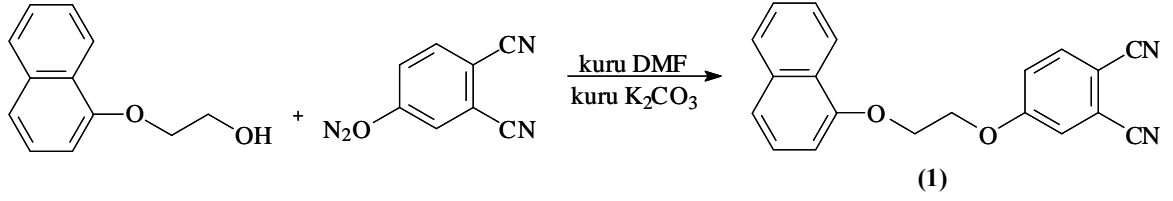
Bulunan(%) : C: 76.40; H: 4.52; N: 9.22

IR (KBr Tablet) , v/cm<sup>-1</sup> : 3071 (Ar-H), 2956-2890 (Alif. C-H), 2231 (C≡N), 1595, 1577, 1561, 1490, 1397, 1309, 1270, 1253, 1241, 1110, 1039, 883, 791, 780, 522.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) , : 8.26 (d, 1H, Ar-H), 7.84-7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.54-7.35 (m, 6H, Ar-H), 6.83 (d, 1H, Ar-H), 4.29 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 4.12 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-O).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) , : 156.28, 136.88, 136.50, 130.21, 129.65, 129.54, 128.65, 128.48, 127.81, 127.54, 127.51, 127.30, 123.74, 123.68, 122.74, 121.68, 114.48, 107.07, 71.57, 63.62.

MS (ES<sup>+</sup>), (m/z) : 314 [M]<sup>+</sup>



Şekil 32. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.2. Metalsiz Ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) (2) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (**1**) (300 mg, 0.95 mmol), üzerine 4 ml n-pentanol ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak reaksiyon içeriğinin çözünmüş oksijeni N<sub>2</sub> atmosferinde Schlenk sistemi yardımıyla giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup, yeşil renkli reaksiyon içeriğine 50 ml etanol ilave edilip 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülme ve sırasıyla su, etanol, dietil eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Bu işlem sonrasında toplanan fraksiyonlar TLC plağı ile kontrol edilip birleştirilerek çözücü düşük basınç altında evaporatörde 5 ml kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğutulan çözeltide çöken katı kısım süzülme, soğuk etanol ile yıkandı, vakum desikatöründe kurutuldu. Verim : 114 mg (%38).

Elementel Analiz : C<sub>80</sub>H<sub>58</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>

Hesaplanan(%) : C: 76.30; H: 4.64; N: 8.90

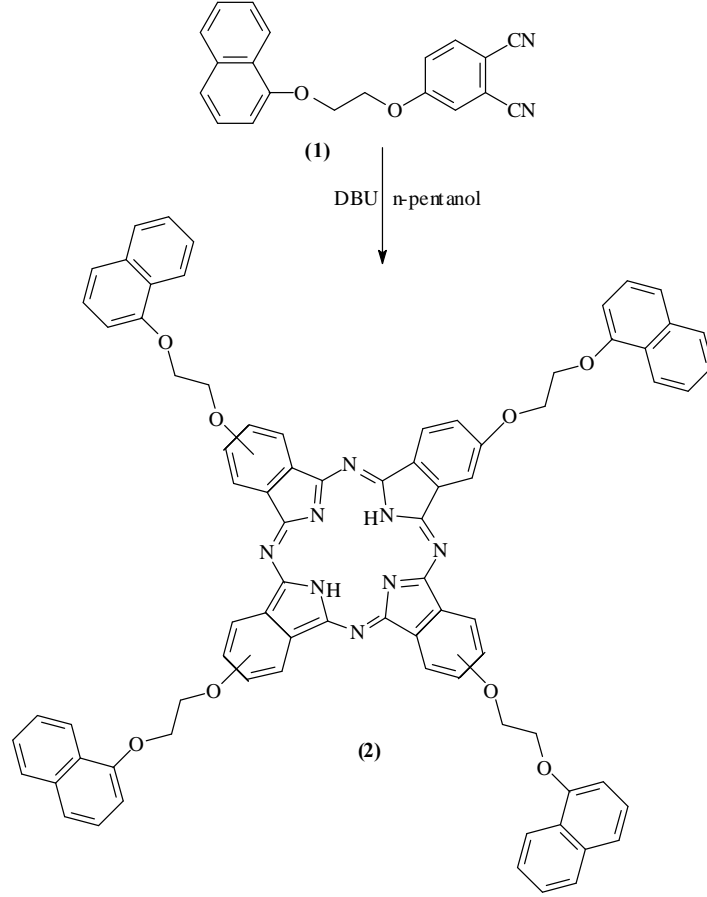
Bulunan(%) : C: 76.38; H: 4.74; N: 8.89

IR (KBr Tablet) , v/cm<sup>-1</sup> : 3274 (N-H), 3038 (Ar-H), 2921-2851 (Alif. C-H), 1637, 1595, 1574, 1519, 1461, 1262, 1226, 1091, 1004, 941, 769.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) , (δ:ppm) : 8.19 (m, 4H, Ar-H), 7.64 (m, 8H, Ar-H), 7.43-7.38 (m, 24H, Ar-H), 6.79 (m, 4H, Ar-H), 4.48 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-O), 4.13 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-O).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) , (δ:ppm) : 155.95, 135.70, 134.43, 132.42, 130.97, 129.85, 128.80, 128.64, 128.31, 127.44, 127.31, 127.18, 126.46, 126.27, 125.77, 121.97, 120.98, 105.01, 68.14, 66.71.

UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>), : 285 (5.16), 323 (4.97), 621 (4.78), 649 (4.85), 671 (5.10),  
 $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$  : 707 (5.11).  
 MS (ES<sup>+</sup>), (m/z) : 1299 [M+K+H]<sup>+</sup>

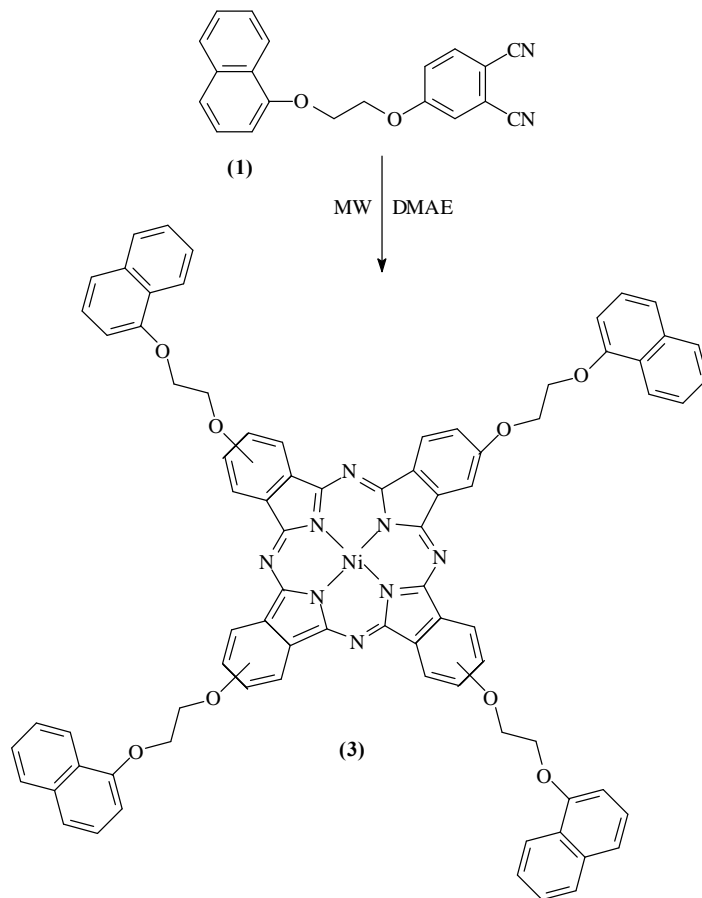


Şekil 33. (2) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

### 2.4.3. Nikel(II) Ftalosiyanın (3) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) (300 mg, 0.95 mmol), kuru NiCl<sub>2</sub> (31 mg, 0.24 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi. Bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli reaksiyon içeriğine 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülde, sırasıyla su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 195 mg (%62).

Elementel Analiz	: $C_{80}H_{56}N_8NiO_8$
Hesaplanan(%)	: C: 73.01; H: 4.29; N: 8.51
Bulunan(%)	: C: 73.02; H: 4.56; N: 8.18
IR (KBr Tablet) , $\nu/cm^{-1}$	: 3049 (Ar-H), 2917-2873 (Alif. C-H), 1594, 1577, 1463, 1396, 1319, 1267, 1236, 1094, 1064, 960, 770.
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 8.18 (d, 4H, Ar-H), 7.78-7.73 (m, 12H, Ar-H), 7.51-7.33 (m, 20H, Ar-H), 6.88 (d, 4H, Ar-H), 4.57 (m, 8H, $CH_2$ -O), 4.23 (m, 8H, $CH_2$ -O).
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 158.01, 135.30, 134.54, 132.42, 130.94, 128.82, 128.76, 128.68, 127.60, 127.42, 126.70, 125.66, 125.52, 121.70, 121.26, 119.73, 119.67, 105.00, 68.17, 66.30.
UV-Vis ( $CHCl_3$ ), $\lambda_{maks}(\log \epsilon)nm$	: 284 (5.14), 623 (4.71), 680 (5.08).
MS ( $ES^+$ ), (m/z)	: 1373 $[M+K+H_2O]^+$

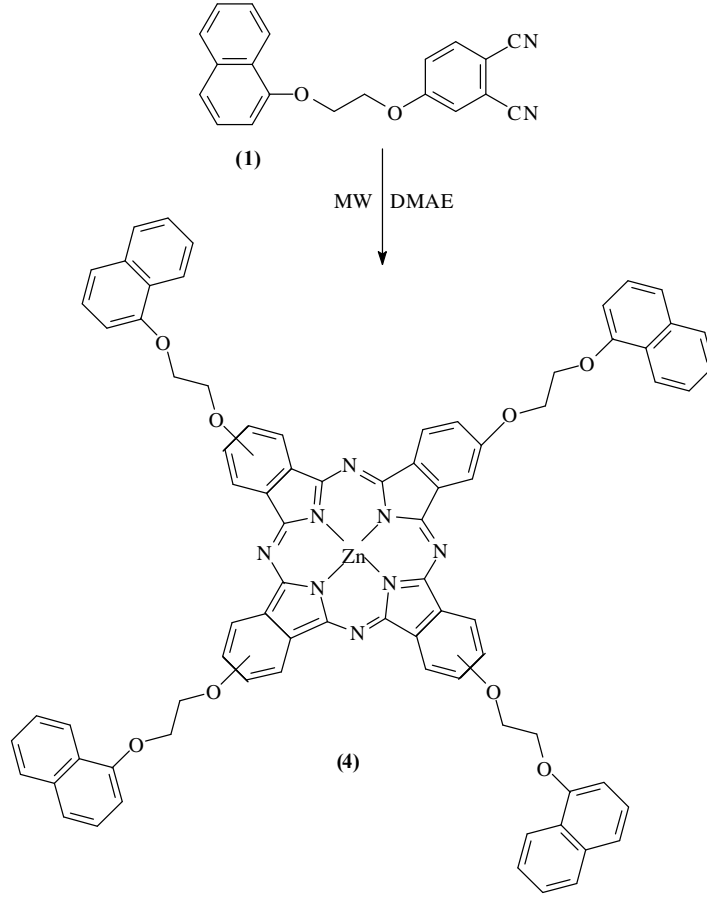


Şekil 34. (3) Bileşiğinin elde edilış reaksiyonu

#### 2.4.4. Çinko(II) Ftalosiyenin (4) Bileşiminin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (**1**) (300 mg, 0.95 mmol), kuru  $Zn(CH_3COO)_2$  (44 mg, 0.24 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzüldü, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 219 mg (%69).

Elementel Analiz	: $C_{80}H_{56}N_8O_8Zn$
Hesaplanan(%)	: C: 72.64; H: 4.27; N: 8.47
Bulunan(%)	: C: 72.85; H: 4.32; N: 8.87
IR (KBr Tablet) , $\nu/cm^{-1}$	: 3054 (Ar-H), 2924-2851 (Alif. C-H), 1597, 1577, 1459, 1378, 1269, 1121, 1072, 954, 771.
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 8.14 (d, 4H, Ar-H), 7.83-7.70 (m, 12H, Ar-H), 7.516-7.31 (m, 20H, Ar-H), 6.88 (d, 4H, Ar-H), 4.57 (m, 8H, $CH_2-O$ ), 4.21 (m, 8H, $CH_2-O$ ).
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 158.03, 135.31, 134.47, 132.45, 130.95, 129.65, 128.84, 128.74, 127.62, 126.70, 125.66, 125.54, 121.72, 121.30, 119.75, 119.69, 117.90, 105.05, 68.19, 66.33.
UV-Vis ( $CHCl_3$ ), $\lambda_{maks}(\log \epsilon)nm$	: 295 (5.11), 351 (4.93), 623 (4.62), 685 (5.10).
MS ( $ES^+$ ), (m/z)	: 1321 $[M-H]^+$

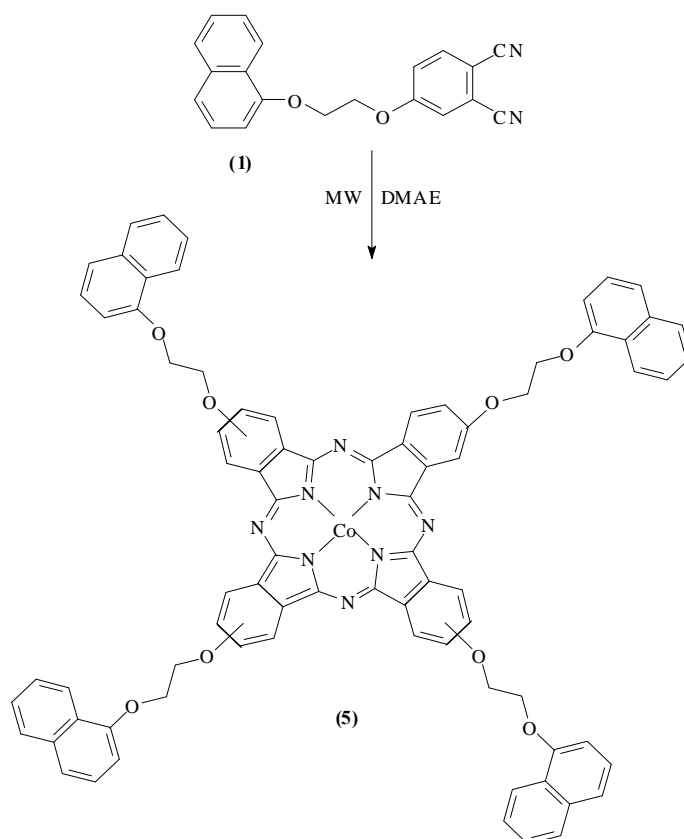


Şekil 35. (4) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.5. Kobalt(II) Ftalosiyenin (5) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) (300 mg, 0.95 mmol), kuru  $\text{CoCl}_2$  (31 mg, 0.24 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi. Bu sırada yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülde, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 205 mg (%65).

Elementel Analiz	: $C_{80}H_{56}CoN_8O_8$
Hesaplanan(%)	: C: 73.00; H: 4.29; N: 8.51
Bulunan(%)	: C: 73.05; H: 4.34; N: 8.32
IR (KBr Tablet) , $\nu/cm^{-1}$	: 3049 (Ar-H), 2922-2862 (Alif. C-H), 1595, 1577, 1462, 1378, 1268, 1237, 1103, 1072, 961, 771.
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 8.17 (bs, 4H, Ar-H), 7.85 (m, 12H, Ar-H), 7.66-7.40 (m, 20H, Ar-H), 6.96 (bs, 4H, Ar-H), 4.70 (m, 8H, $CH_2-O$ ), 4.38 (m, 8H, $CH_2-O$ ).
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 158.01, 135.42, 134.22, 132.56, 130.91, 128.80, 128.68, 128.40, 127.59, 127.38, 126.70, 125.74, 125.48, 121.70, 121.20, 119.70, 119.58, 105.46, 68.16, 66.24.
UV-Vis ( $CHCl_3$ ), $\lambda_{maks}(\log \epsilon)nm$	: 290 (5.09), 323 (4.85), 627 (4.63), 681 (5.07).
MS ( $ES^+$ ), (m/z)	: 1316 $[M]^+$



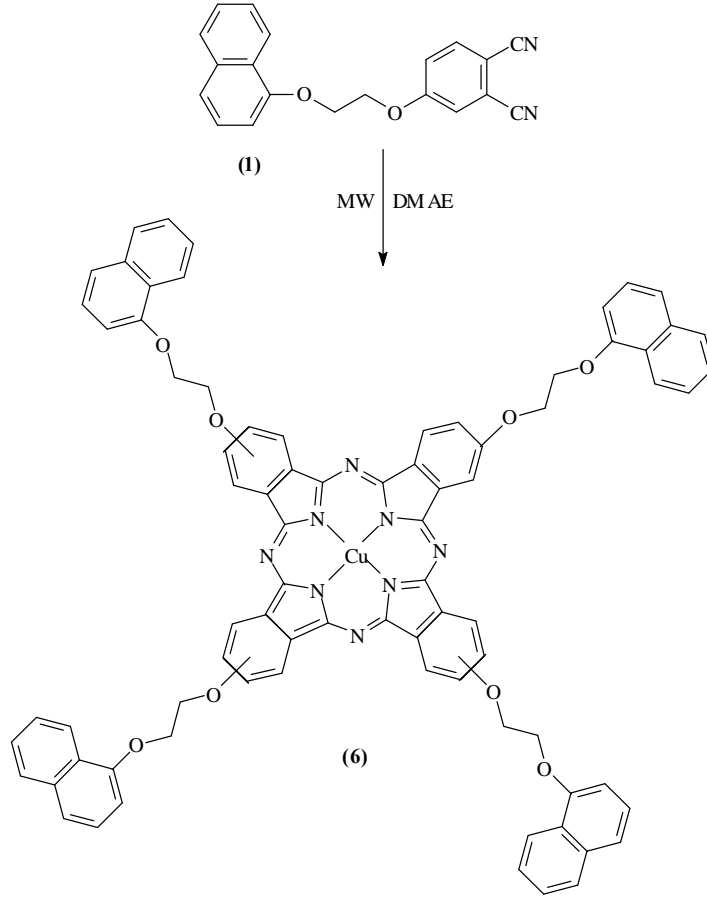
Şekil 36. (5) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu



### 2.4.6. Bakır(II) Ftalosiyenin (6) Bileşiminin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (**1**) (300 mg, 0.95 mmol), kuru CuCl<sub>2</sub> (32 mg, 0.24 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi. Bu süre sonunda yeşil renk oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzüldü, etanol, su, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 168 mg (%53).

Elementel Analiz	: C <sub>80</sub> H <sub>56</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
Hesaplanan(%)	: C: 72.74; H: 4.27; N: 8.48
Bulunan(%)	: C: 72.76; H: 4.44; N: 8.31
IR (KBr Tablet) , v/cm <sup>-1</sup>	: 3049 (Ar-H), 2950-2884 (Alif. C-H), 1595, 1577, 1489, 1465, 1397, 1264, 1240, 1109, 790, 774.
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>maks</sub> (logε)nm	: 295 (5.04), 321 (4.81), 623 (4.61), 685 (5.08).
MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)	: 1344 [M+Na+H] <sup>+</sup>

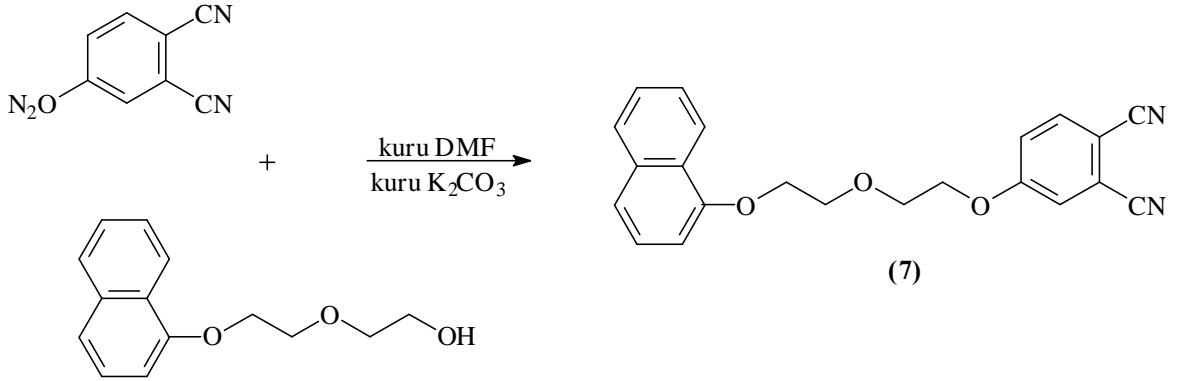


Şekil 37. (6) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.7. 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) Bileşiğinin Sentezi

300 ml'lik üç boyunlu bir balona azot atmosferinde 2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol (2 g, 8.62 mmol), 20 ml kuru DMF ve 4-nitroftalonitril (1.5 g, 8.62 mmol) kondu. Karışım 50 °C'de 10 dakika karıştırıldıktan sonra kuru  $K_2CO_3$  (3.6 g, 25.86 mmol) 2 saatte 8 eşit parça halinde ilave edildi. Karışımın çözülmüş oksijeni Schlenk sistemi yardımıyla giderildi. Reaksiyonun ilerleyişi kloroform:metanol (9.5:0.5) çözücü sisteminde TLC plağı ile kontrol edilerek, reaksiyona azot atmosferinde 50 °C'de 96 saat devam edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 100 g buza dökülerek 1 gün karıştırıldı. Çöken ham ürün süzülerek bol miktarda saf suyla yıkandı ve vakum etüvünde  $P_2O_5$  yanında kurutuldu. Elde edilen madde etanolden kristallendirilerek açık krem rengi madde elde edildi. Verim: 1.64 g (%53), e. n: 84-86 °C.

Elementel Analiz	: C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hesaplanan(%)	: C: 73.73; H: 5.06; N: 7.82
Bulunan(%)	: C: 73.76; H: 5.04; N: 7.97
IR (KBr Tablet) , v/cm <sup>-1</sup>	: 3053 (Ar-H), 2925-2868 (Alif. C-H), 2230 (C≡N), 1598, 1580, 1563, 1489, 1462, 1397, 1321, 1269, 1255, 1137, 1101, 1050, 967, 837, 794, 773.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) (δ:ppm)	: 8.22 (d, 1H, Ar-H), 7.82 (d, 1H, Ar-H), 7.57-7.36 (m, 5H, Ar-H), 7.19-7.09 (m, 2H, Ar-H), 6.82 (d, 1H, Ar-H), 4.35 (t, 2H, CH <sub>2</sub> -O), 4.24 (t, 2H, CH <sub>2</sub> -O), 4.05 (t, 4H, CH <sub>2</sub> -O).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) (δ:ppm)	: 161.75, 154.24, 134.95, 134.40, 127.49, 126.45, 125.77, 125.42, 125.13, 121.79, 120.56, 119.70, 119.23, 117.02, 115.68, 115.23, 107.08, 104.78, 70.02, 69.42, 68.57, 67.76.
MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)	: 358 [M] <sup>+</sup>



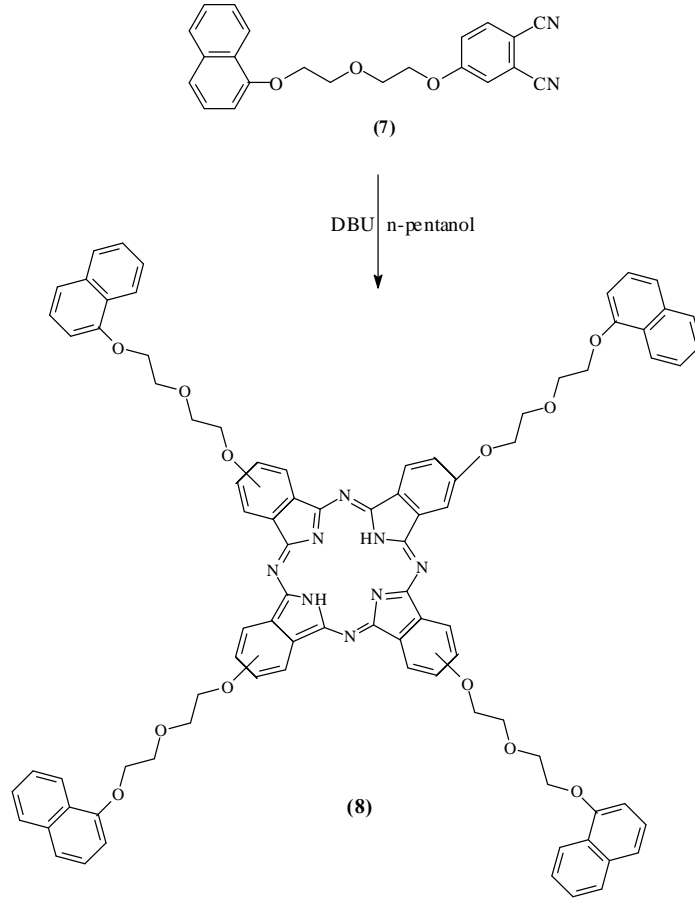
Şekil 38. (7) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

#### 2.4.8. Metalsiz Ftalosiyanın (H<sub>2</sub>Pc) (8) Bileşiğinin Sentezi

Bir Schlenk tüpüne, 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) (300 mg, 0.84 mmol), üzerine 4 ml n-pentanol ve 3 damla 1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) konularak karışımın azot gazı atmosferinde çözünmüş oksijeni birkaç kez giderildi. Reaksiyon karışımı azot gazı atmosferinde 160 °C'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup, yeşil renkli içeriğe 50 ml etanol ilave edilip 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülde, sırası ile su, etanol, dietil eter ile

yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ele geçen ham ürün kloroform:metanol (100:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Bu işlem sonrasında uygun fraksiyonlar birleştirilerek çözücü düşük basınç altında 10 ml'ye kadar evaporatörde buharlaştırıldı, soğutuldu ve çöken kısım süzüldü, katı kısım soğuk etanolle yıkandı ve ürün vakum desikatöründe kurutuldu. Verim : 105 mg (%35).

Elementel Analiz	: C <sub>88</sub> H <sub>74</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
Hesaplanan(%)	: C: 73.63; H: 5.20; N: 7.81
Bulunan(%)	: C: 73.56; H: 5.33; N: 7.77
IR (KBr Tablet) , v/cm <sup>-1</sup>	: 3291 (N-H), 3049 (Ar-H), 2925-2854 (Alif. C-H), 1613, 1577, 1463, 1393, 1378, 1270, 1240, 1122, 1073, 952, 771, 744.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) , (δ:ppm)	: 8.27 (bs, 8H, Ar-H), 7.76 (m, 8H, Ar-H), 7.45-7.28 (m, 16H, Ar-H), 7.16 (m, 4H, Ar-H), 6.82 (m, 4H, Ar-H), 4.33 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 4.08 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -O).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) , (δ:ppm)	: 161.62, 154.34, 136.92, 134.41, 127.40, 126.39, 125.76, 125.54, 125.19, 125.10, 121.92, 120.50, 120.43, 118.82, 117.16, 116.14, 104.84, 103.91, 70.03, 69.62, 68.20, 67.82.
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>maks</sub> (logε)nm	: 287 (5.17), 611 (4.71), 645 (4.86), 669 (5.08), 707 (5.12).
MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)	: 1436 [M+H] <sup>+</sup>



Şekil 39. (8) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu

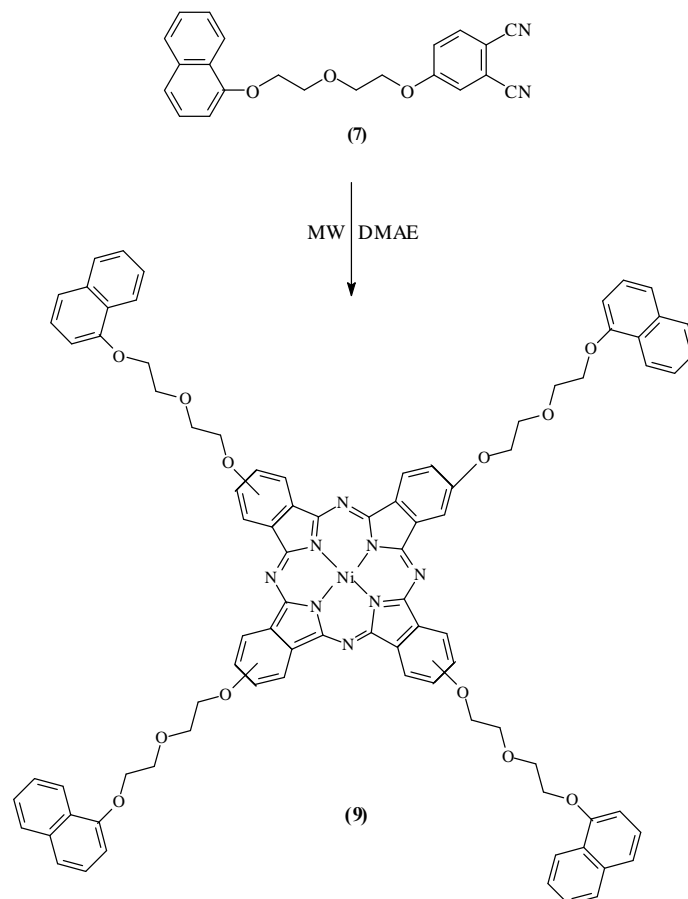
#### 2.4.9. Nikel(II) Ftalosiyanın (9) Bileşiğinin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) (300 mg, 0.84 mmol), kuru NiCl<sub>2</sub> (27 mg, 0.21 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülde, su, etanol, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (100:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 175 mg (%56).

Elementel Analiz : C<sub>88</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>12</sub>

Hesaplanan(%) : C: 70.83; H: 4.86; N: 7.51

Bulunan(%)	: C: 70.66; H: 4.93; N: 7.45
IR (KBr Tablet) , $\nu/\text{cm}^{-1}$	: 3054 (Ar-H), 2925-2855 (Alif. C-H), 1610, 1580, 1463, 1394, 1270, 1241, 1123, 1098, 1072, 963, 790, 771.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 8.15 (d, 4H, Ar-H), 7.69-7.61 (m, 8H, Ar-H), 7.33-7.28 (m, 24H, Ar-H), 6.76 (d, 4H, Ar-H), 4.28 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.04 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 172.76, 154.49, 135.04, 134.47, 127.47, 126.50, 125.79, 125.57, 125.20, 122.26, 121.81, 120.88, 120.71, 120.44, 119.76, 119.33, 108.61, 104.85, 70.11, 69.55, 68.44, 67.85.
UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ ), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$	: 295 (5.17), 625 (4.89), 677 (5.17).
MS ( $\text{ES}^+$ ), (m/z)	: 1491 $[\text{M-H}]^+$

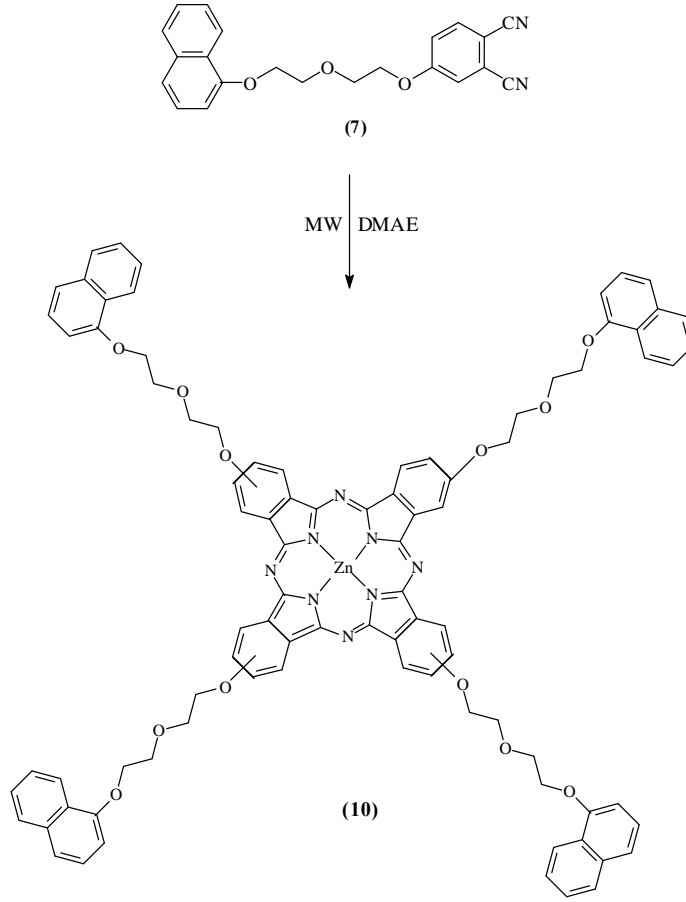


Şekil 40. (9) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.10. Çinko(II) Ftalosiyenin (10) Bileşiminin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (**7**) (300 mg, 0.84 mmol), kuru Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (39 mg, 0.21 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülde, etanol, su, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (100:4) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 208 mg (%66).

Elementel Analiz	: C <sub>88</sub> H <sub>72</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Zn
Hesaplanan(%)	: C: 70.51; H: 4.84; N: 7.48
Bulunan(%)	: C: 70.24; H: 4.89; N: 7.43
IR (KBr Tablet) , v/cm <sup>-1</sup>	: 3049 (Ar-H), 2925-2854 (Alif. C-H), 1596, 1580, 1463, 1395, 1359, 1269, 1240, 1100, 1056, 953, 771, 774.
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) , (δ:ppm)	: 8.18 (d, 4H, Ar-H), 7.71-7.60 (m, 8H, Ar-H), 7.41-7.32 (m, 20H, Ar-H), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 6.76 (d, 4H, Ar-H), 4.24 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -O), 4.04 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -O).
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) , (δ:ppm)	: 167.65, 158.00, 135.04, 134.47, 128.80, 127.85, 127.47, 126.43, 125.79, 125.62, 125.55, 125.23, 125.19, 121.94, 120.88, 120.59, 108.60, 104.82, 70.09, 69.67, 68.42, 67.88.
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>maks</sub> (logε)nm	: 289 (5.19), 357 (5.00), 619 (4.65), 687 (5.24).
MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)	: 1499 [M+H] <sup>+</sup>



Şekil 41. (10) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

#### 2.4.11. Kobalt(II) Ftalosiyanın (11) Bileşiğinin Sentezi

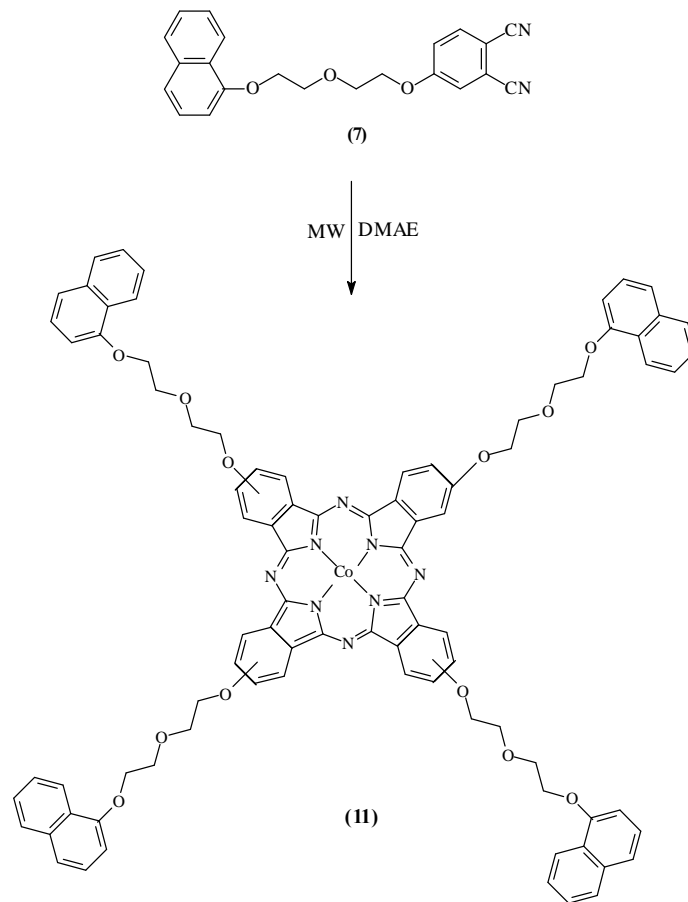
Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) (300 mg, 0.84 mmol), kuru  $\text{CoCl}_2$  (27 mg, 0.21 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oluştu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzülde, etanol, su, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (100:5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 195 mg (%62).

Elementel Analiz :  $\text{C}_{88}\text{H}_{72}\text{CoN}_8\text{O}_{12}$

Hesaplanan(%) : C: 70.82; H: 4.86; N: 7.51



Bulunan(%)	: C: 70.65; H: 4.66; N: 7.43
IR (KBr Tablet) , $\nu/\text{cm}^{-1}$	: 3049 (Ar-H), 2927-2862 (Alif. C-H), 1596, 1572, 1506, 1463, 1397, 1269, 1240, 1122, 1099, 1067, 962, 752.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 8.15 (d, 4H, Ar-H), 7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.38 (m, 12H, Ar-H), 7.25-7.14 (m, 16H, Ar-H), 6.82 (d, 4H, Ar-H), 4.27 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.06 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-O}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) , ( $\delta$ :ppm)	: 161.84, 154.44, 135.03, 134.46, 128.67, 127.57, 127.84, 126.50, 125.92, 125.78, 125.26, 122.36, 120.87, 119.73, 119.33, 117.59, 105.52, 104.82, 70.08, 69.52, 68.63, 67.85.
UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ ), $\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)\text{nm}$	: 295 (5.09), 613 (4.74), 679 (5.06).
MS ( $\text{ES}^+$ ), (m/z)	: 1492 $[\text{M}]^+$

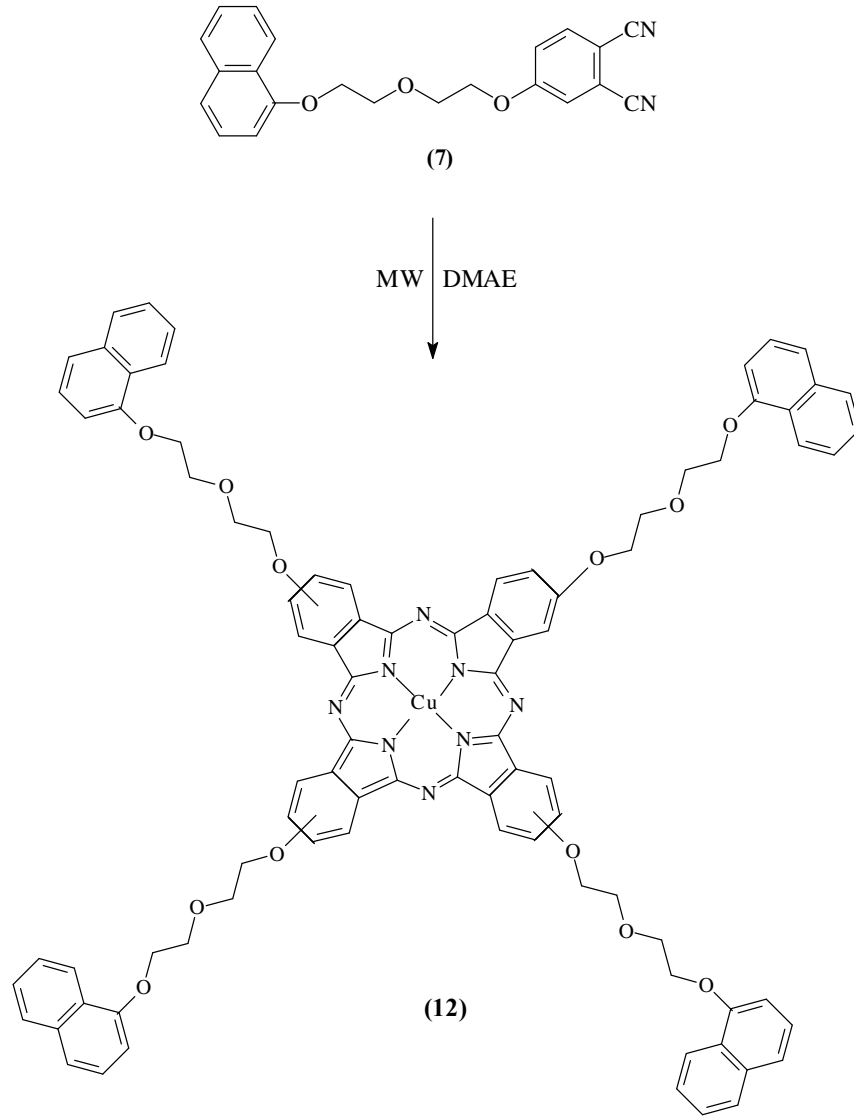


Şekil 42. (11) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 2.4.12. Bakır(II) Ftalosiyanın (12) Bileşiminin Sentezi

Mikrodalga fırında tek boyunlu 50 ml'lik bir balona, 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (**7**) (300 mg, 0.84 mmol), kuru CuCl<sub>2</sub> (28 mg, 0.21 mmol) ve 3 ml 2-(N,N-dimetilamino)etanol kondu. Balon içeriği mikrodalga fırında 175 °C, 350 W'da 8 dakika bekletildi ve renk yeşil oldu. Reaksiyon içeriği oda sıcaklığına soğutulup yeşil renkli içeriğe 40 ml etanol ilave edilip 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken ham ürün sıcakken süzüldü, etanol, su, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün kloroform:metanol (100:4) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 154 mg (%49).

Elementel Analiz	: C <sub>88</sub> H <sub>72</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
Hesaplanan(%)	: C: 70.60; H: 4.85; N: 7.48
Bulunan(%)	: C: 70.52; H: 4.91; N: 7.46
IR (KBr Tablet) , v/cm <sup>-1</sup>	: 3054 (Ar-H), 2927-2868 (Alif. C-H), 1646, 1595, 1577, 1508, 1452, 1396, 1269, 1240, 1132, 1100, 953, 793, 749.
UV-Vis (CHCl <sub>3</sub> ), λ <sub>maks</sub> (logε)nm	: 283 (5.06), 621 (4.66), 685 (5.01).
MS (ES <sup>+</sup> ), (m/z)	: 1498 [M+H] <sup>+</sup>



Şekil 43. (12) Bileşiğinin elde edilmiş reaksiyonu

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada 2-(1-naftiloksi)etanol, 2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol ve 4-nitroftalonitril başlangıç bileşikleri kullanılarak 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) ve 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) bileşikleri sentezlenmiştir. Elde edilen dinitril türevleri (1) ve (7) kullanılarak n-pentanol, DBU varlığında metallsiz ftalosiyanın (2,8), mikrodalga fırında 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında sırası ile kuru NiCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> tuzları kullanılarak nikel(II) ftalosiyanın (3,9), çinko(II) ftalosiyanın (4,10), kobalt(II) ftalosiyanın (7,11) ve bakır(II) ftalosiyanın (8,12) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel kısımda verilen IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz verileri kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklere ait UV-Vis spektrumları alınırken çözücü olarak kloroform kullanılmış, spektrumda ortaya çıkan  $\lambda_{max}$  değerleri saptanmış ve bu değerlere karşılık gelen log $\epsilon$  değerleri hesaplanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınırken çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri hazırlanarak alınmış ve bu spektrumlardaki karakteristik titreşimler değerlendirilmiştir. Ayrıca elementel analizleri yapılan yeni bileşiklerin yapıları LC-MS/MS tekniğine göre alınan kütle spektrumları ile desteklenmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-Vis ve kütle spektral verileri aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum değerleri (KBr, tablet,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Ar-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{N-H, bükül.})$	$\delta(\text{CH}_2\text{-O})$	$\delta(\text{Ar-O-C})$
(1)	-	3071	2956 2890	2231	-	1110 1039	1253
(2)	3274	3038	2921 2851	-	1637	1091 1004	1226
(3)	-	3049	2917 2873	-	-	1094 1064	1236
(4)	-	3054	2924 2851	-	-	1121 1072	1269
(5)	-	3049	2922 2862	-	-	1103 1072	1237
(6)	-	3049	2950 2884	-	-	1109 1095	1240
(7)	-	3053	2925 2868	2230	-	1101 1050	1255
(8)	3291	3049	2925 2854	-	1613	1122 1073	1240
(9)	-	3054	2925 2855	-	-	1123 1098	1241
(10)	-	3049	2925 2854	-	-	1100 1056	1240
(11)	-	3049	2927 2862	-	-	1122 1099	1240
(12)	-	3054	2927 2868	-	-	1132 1100	1240

Tablo 2. Sentezlenen orijinal bileşiklerin UV-Vis spektral değerleri

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\log \epsilon)$				
(2)	285(5.16)	323(4.97)	621(4.78)	671(5.10)	707(5.11)
(3)	284(5.14)	-	623(4.71)	680(5.08)	-
(4)	295(5.11)	351(4.93)	623(4.62)	685(5.10)	-
(5)	290(5.09)	323(4.85)	627(4.63)	681(5.07)	-
(6)	295(5.04)	321(4.81)	623(4.61)	685(5.08)	-
(8)	287 (5.17)	-	611 (4.71)	669 (5.08)	707(5.12)
(9)	295 (5.17)	-	625 (4.89)	677 (5.17)	-
(10)	289 (5.19)	357 (5.00)	619 (4.65)	687 (5.24)	-
(11)	295 (5.09)	-	613 (4.74)	679 (5.06)	-
(12)	283 (5.06)	-	621 (4.66)	685 (5.01)	-

Tablo 3. Sentezlenen orijinal bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektral değerleri

Bileşik	H- Aromatik	O-CH <sub>2</sub>
(1)	8.19 (4H), 7.64 (8H), 7.43-7.38 (24H), 6.79 (4H)	4.48 (8H), 4.13 (8H)
(2)	8.19 (4H), 7.64 (8H), 7.43-7.38 (24H), 6.79 (4H)	4.48 (8H), 4.13 (8H)
(3)	8.18 (4H), 7.78-7.73 (12H), 7.51-7.33 (20H), 6.88 (4H)	4.57 (8H), 4.23 (8H)
(4)	8.14 (4H), 7.83-7.70 (12H), 7.51-7.31 (20H), 6.88 (4H)	4.57 (8H), 4.21 (8H)
(5)	8.17 (4H), 7.85 (12H), 7.66-7.40 (20H), 6.96 (4H)	4.70 (8H), 4.38 (8H)
(7)	8.22 (1H), 7.82 (1H), 7.57-7.36 (5H), 7.19-7.09 (2H), 6.82 (1H)	4.35 (2H), 4.24 (2H), 4.05 (4H)
(8)	8.27 (8H), 7.76 (8H), 7.45-7.28 (16H), 7.16 (4H), 6.82 (4H)	4.33 (16H), 4.08 (16H)
(9)	8.15 (4H), 7.69-7.61 (8H), 7.33-7.28 (24H), 6.76 (4H)	4.28 (16H), 4.04 (16H)
(10)	8.18 (4H), 7.71-7.60 (8H), 7.41-7.32 (20H), 7.25 (4H), 6.76 (4H)	4.24 (16H), 4.04 (16H)
(11)	8.15 (4H), 7.69 (4H), 7.45-7.38 (12H), 7.25-7.14 (16H), 6.82 (4H)	4.27 (16H), 4.06 (16H)

Tablo 4. Sentezlenen orijinal bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektral değerleri

Bileşik	Ar-C	Ar-C $\equiv$ N	O-CH $_2$
(1)	156.28, 136.88, 136.50, 130.21, 129.65, 129.54, 128.65, 128.48, 127.81, 127.54, 127.51, 127.30, 123.74, 123.68, 122.74, 121.68, 107.07	114.48	71.57, 63.62
(2)	155.95, 135.70, 134.43, 132.42, 130.97, 129.85, 128.80, 128.64, 128.31, 127.44, 127.31, 127.18, 126.46, 126.27, 125.77, 121.97, 120.98, 105.01	-	68.14, 66.71
(3)	158.01, 135.30, 134.54, 132.42, 130.94, 128.82, 128.76, 128.68, 127.60, 127.42, 126.70, 125.66, 125.52, 121.70, 121.26, 119.73, 119.67, 105.00	-	68.17, 66.30
(4)	158.03, 135.31, 134.47, 132.45, 130.95, 129.65, 128.84, 128.74, 127.62, 126.70, 125.66, 125.54, 121.72, 121.30, 119.75, 119.69, 117.90, 105.05	-	68.19, 66.33
(5)	158.01, 135.42, 134.22, 132.56, 130.91, 128.80, 128.68, 128.40, 127.59, 127.38, 126.70, 125.74, 125.48, 121.70, 121.20, 119.70, 119.58, 105.46	-	68.16, 66.24
(7)	161.75, 154.24, 134.95, 134.40, 127.49, 126.45, 125.77, 125.42, 125.13, 121.79, 120.56, 119.70, 119.23, 117.02, 107.08, 104.78	115.68, 115.23	70.02, 69.42, 68.57, 67.76
(8)	161.62, 154.34, 136.92, 134.41, 127.40, 126.39, 125.76, 125.54, 125.19, 125.10, 121.92, 120.50, 120.43, 118.82, 117.16, 116.14, 104.84, 103.91	-	70.03, 69.62, 68.20, 67.82
(9)	172.76, 154.49, 135.04, 134.47, 127.47, 126.50, 125.79, 125.57, 125.20, 122.26, 121.81, 120.88, 120.71, 120.44, 119.76, 119.33, 108.61, 104.85	-	70.11, 69.55, 68.44, 67.85
(10)	167.65, 158.00, 135.04, 134.47, 128.80, 127.85, 127.47, 126.43, 125.79, 125.62, 125.55, 125.23, 125.19, 121.94, 120.88, 120.59, 108.60, 104.82	-	70.09, 69.67, 68.42, 67.88
(11)	161.84, 154.44, 135.03, 134.46, 128.67, 127.57, 127.84, 126.50, 125.92, 125.78, 125.26, 122.36, 120.87, 119.73, 119.33, 117.59, 105.52, 104.82	-	70.08, 69.52, 68.63, 67.85

Tablo 5. Sentezlenen bileşiklerin verim ve kütle spektrum değerleri (m/z)

Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Spektrum Değerleri	Reaksiyon Verimi
(1)	314	314 [M] <sup>+</sup>	% 67
(2)	1259	1299 [M+K+H] <sup>+</sup>	% 38
(3)	1316	1373 [M+K+H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	% 62
(4)	1322	1321 [M-H] <sup>+</sup>	% 69
(5)	1316	1316 [M] <sup>+</sup>	% 65
(6)	1320	1344 [M+Na+H] <sup>+</sup>	% 53
(7)	358	358 [M] <sup>+</sup>	% 53
(8)	1435	1436 [M+H] <sup>+</sup>	% 35
(9)	1492	1491 [M-H] <sup>+</sup>	% 56
(10)	1498	1499 [M+H] <sup>+</sup>	% 66
(11)	1492	1492 [M] <sup>+</sup>	% 62
(12)	1497	1498 [M+H] <sup>+</sup>	% 49

Tablo 6. Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri

Bileşik	Hesaplanan (Bulunan) Elementel Analiz Sonuçları (%)		
	C	H	N
(1)	76.42 (76.40)	4.49 (4.52)	8.91 (9.22)
(2)	76.30 (76.38)	4.64 (4.74)	8.90 (8.89)
(3)	73.01 (73.02)	4.29 (4.56)	8.51 (8.18)
(4)	72.64 (72.85)	4.27 (4.32)	8.47 (8.87)
(5)	73.00 (73.05)	4.29 (4.34)	8.51 (8.32)
(6)	72.74 (72.76)	4.27 (4.44)	8.48 (8.31)
(7)	73.73 (73.76)	5.06 (5.04)	7.82 (7.97)
(8)	73.63 (73.56)	5.20 (5.33)	7.81 (7.77)
(9)	70.83 (70.66)	4.86 (4.93)	7.51 (7.45)
(10)	70.51 (70.24)	4.84 (4.89)	7.48 (7.43)
(11)	70.82 (70.65)	4.86 (4.66)	7.51 (7.43)
(12)	70.60 (70.52)	4.85 (4.91)	7.48 (7.46)



#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

2-(1-naftiloksi)etanol [100], 2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol [100] ve 4-nitroftalonitril [101] literatürlerinde belirtildiği şekilde sentezlenmiş olan başlangıç maddeleri kuru DMF ortamında kuru  $K_2CO_3$  ile  $N_2$  atmosferinde (1:1) oranında reaksiyona sokulmuştur. Kristallendirme işleminden sonra 4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) bileşiği %67 verimle (e.n = 188-189 °C) ve 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) bileşiği ise %53 verimle (e.n = 84-86 °C) sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapısı IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. (1) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 1) başlangıç bileşiği olan 2-(1-naftiloksi)etanol ve (7) bileşiğinin IR spektrumunda (Ek Şekil 28) başlangıç bileşiği olan 2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol yapılarındaki 3442 ve 3449  $cm^{-1}$ 'deki alifatik OH gerilimlerinin kaybolması, yeni bileşiklere ait  $C\equiv N$  gerilim titreşim frekanslarının sırasıyla 2231 ve 2230  $cm^{-1}$ 'de ortaya çıkması amaçlanan (1) ve (7) bileşiklerinin yapısını IR yönünden desteklemektedir. (1) ve (7) Bileşiklerinin  $^1H$ -NMR spektrumlarında (Ek Şekil 2), (Ek Şekil 29) ve başlangıç maddesi 2-(1-naftiloksi)etanol ile 2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etanol bileşiklerinin  $\delta = 2.95$  ve  $\delta = 2.49$ 'da görülen OH protonuna ait yayvan singlet pikin kaybolması, alifatik ve aromatik protonlara ait piklerin beklenen yerlerde görülmüş olmaları yapıların oluşumunu desteklemektedir. (1) ve (7) Bileşiklerinin  $^{13}C$ -NMR spektrumlarında (Ek Şekil 3) ve (Ek Şekil 30)  $\delta = 114.48$  ve  $\delta = 115.68$  ppm'de ortaya çıkan karbon rezonansı nitril grubunun varlığını göstermektedir. Bunlara ilave olarak (1) ve (7) bileşiklerinin LC-MS/MS tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda (Ek Şekil 4) ve (Ek Şekil 31) karakteristik moleküler iyon pikleri  $m/z = 314 [M]^+$  ve  $m/z = 358 [M]^+$  olarak tespit edilmiştir. Bulunan elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içinde olması (1) ve (7) bileşiklerinin düşünülen yapılarını doğrulamaktadır.

4-[2-(1-naftiloksi)etoksi]ftalonitril (1) ve 4-{2-[2-(1-naftiloksi)etoksi]etoksi}ftalonitril (7) bir Schlenk tüpünde n-pentanol DBU varlığında azot gazı atmosferinde 24 saat 160 °C'de karıştırılarak ısıtılması ile metallsiz ftalosiyanın (2) ve (8) bileşikleri elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (2) silikajel yüklü kolondan sadece kloroform kullanılarak saflaştırıldı. Uygun fraksiyonlar TLC kontrolü ile birleştirilerek çözücü düşük basınç altında evaporatörde buharlaştırıldı. %38 verimle (2) nolu bileşik sentezlendi. (8) nolu

bileşik ise kloroform:metanol (100:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılmasıyla %35 verimle elde edildi. Başlangıç bileşiklerinin (1) ve (7) 2231 ve 2230  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{C}\equiv\text{N}$  gruplarına karşılık gelen şiddetli gerilim titreşim bandının metalsiz ftalosiyanın bileşikleri (2) ve (8) için alınan IR spektrumlarında (Ek Şekil 5) ve (Ek Şekil 32) gözlenmemesi, buna karşın ftalosiyanın halkasında 3274 ve 3291  $\text{cm}^{-1}$ 'de N-H gerilme titreşimlerinin görülmesi siklotetramerizasyon sonucu ilgili bileşiklerin oluştuğunu gösterir. Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin (2) ve (8)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ile ftalonitril başlangıç bileşiklerinin (1) ve (7)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında fazla fark olmamakla birlikte değerler şöyle sıralanabilir. (2) Nolu bileşik için aromatik protonlar; 8.19 (m, 4H, Ar-H), 7.64 (m, 8H, Ar-H), 7.43-7.38 (m, 24H, Ar-H), 6.79 (m, 4H, Ar-H), alifatik protonlar; 4.48 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.13 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ). (8) nolu bileşik için aromatik protonlar; 8.27 (bs, 8H, Ar-H), 7.76 (m, 8H, Ar-H), 7.45-7.28 (m, 16H, Ar-H), 7.16 (m, 4H, Ar-H), 6.82 (m, 4H, Ar-H) alifatik protonlar; 4.33 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4.08 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ). Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin (2) ve (8)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında (Ek Şekil 6) ve (Ek Şekil 33) metalsiz ftalosiyanın için karakteristik olan ftalosiyanın çekirdeğindeki  $-\text{NH}$  protonlarının gözlenmemesi agregasyon sebebiyle olabilir [102]. Metalsiz ftalosiyanın bileşiklerinin (2) ve (8)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarında (Ek Şekil 7) ve (Ek Şekil 34) başlangıç bileşiği (1)  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna ait  $\delta = 114.48$  ppm'deki karbon atomuna ait rezonansın kaybolması ve diğer karbon atomlarına ait rezonansların  $\delta = 155.95, 135.70, 134.43, 132.42, 130.97, 129.85, 128.80, 128.64, 128.31, 127.44, 127.31, 127.18, 126.46, 126.27, 125.77, 121.97, 120.98, 105.01, 68.14, 66.71$  ppm'de ortaya çıkması, (7) bileşiği için  $\text{C}\equiv\text{N}$  grubuna ait  $\delta = 115.68$  ppm'deki karbon atomuna ait rezonansın kaybolması ve diğer karbon atomlarına ait rezonansların  $\delta = 161.62, 154.34, 136.92, 134.41, 127.40, 126.39, 125.76, 125.54, 125.19, 125.10, 121.92, 120.50, 120.43, 118.82, 117.16, 116.14, 104.84, 103.91, 70.03, 69.62, 68.20, 67.82$  ppm'de ortaya çıkması önerilen (2) ve (8) yapılarını desteklemektedir. Metalsiz ftalosiyanın (2) ve (8) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroformda alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 8) ve (Ek Şekil 35),  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişlerine ait Q bantları (2) için  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 707 (5.11), 671 (5.10), 649 (4.85), 621 (4.78)$  nm'de (8) için ise  $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon) = 707 (5.12), 669 (5.08), 645 (4.86), 611 (4.71)$  nm'de gözlenmiştir. (2) Nolu bileşiğin Soret bandına ait absorpsiyon ise 323 (4.97) nm'de ortaya çıkmışken (8) nolu bileşiğe ait Soret bandı absorpsiyonu 287 (5.17) nm'de gözlenmiştir. (2) Nolu bileşikte 285 (5.16) nm'de gözlenen absorpsiyon ise naftil grubuna ait  $\pi\rightarrow\pi^*$

geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.  $D_{2h}$  simetrisine sahip monomerik metallsiz ftalosiyanınların 700 nm civarında şiddetli ve yarılmış Q bantları vermeleri karakteristik özelliklerindedir [103,104]. (2) ve (8) bileşiklerinin kaydedilen UV-Vis spektrumlarında şiddetli ve yarılmış Q bantlarının belirlenmesi bileşiklerin simetrisinin  $D_{2h}$  olduğunu göstermektedir. (2) ve (8) nolu bileşiklerinin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 9) ve (Ek Şekil 36) moleküler iyon piklerinin (2) nolu bileşik için  $m/z = 1299 [M+K+H]^+$  da, (8) nolu bileşik için  $m/z = 1436 [M+H]^+$  da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (2) ve (8) nolu bileşiklerin yapısını desteklemektedir.

Nikel(II) ftalosiyanın bileşikleri (3) ve (9), bir balonun içerisine sırasıyla (1) ve (7) bileşikleri, susuz  $NiCl_2$  ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında 175 °C'de 350 W'da 8 dakika ısıtılarak elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (3) sıra ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Silikajel yüklü kolonda çözücü olarak sadece kloroformla elüe edilerek kloroformun düşük basınçta buharlaştırılmasıyla %62 verimle (3) elde edildi. (9) nolu bileşik ise (kloroform: metanol) (100:3) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %56 verimle sentezlendi. Nikel(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (3) ve (9) IR spektrumları incelendiğinde (Ek Şekil 10) ve (Ek Şekil 37)  $C\equiv N$  gruplarına karşılık gelen şiddetli gerilim titreşimlerinin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyonu sonucu beklenen ürünlerin oluştuğunu gösterdi. (3) nolu bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumunda (Ek Şekil 11) aromatik protonlara ait pikler  $\delta = 8.18$  (d, 4H, Ar-H), 7.78-7.73 (m, 12H, Ar-H), 7.51-7.33 (m, 20H, Ar-H), 6.88 (d, 4H, Ar-H) ppm, alifatik protonlara ait pikler ise sırasıyla  $\delta = 4.57$  (m, 8H,  $CH_2-O$ ), 4.23 (m, 8H,  $CH_2-O$ ) ppm'de, (9) bileşiğinin  $^1H$ -NMR spektrumunda (Ek Şekil 38) aromatik protonlara ait pikler  $\delta = 8.15$  (d, 4H, Ar-H), 7.69-7.61 (m, 8H, Ar-H), 7.33-7.28 (m, 24H, Ar-H), 6.76 (d, 4H, Ar-H) ppm, alifatik protonlara ait pikler ise sırasıyla  $\delta = 4.28$  (m, 16H,  $CH_2-O$ ), 4.04 (m, 16H,  $CH_2-O$ ) ppm'de ortaya çıkmıştır. Nikel(II) ftalosiyanın (3) ve (9) bileşiklerinin  $^{13}C$ -NMR spektrumlarındaki karbon atomlarına ait sinyaller (Ek Şekil 12) (Ek Şekil 39) sırasıyla şöyledir. (3) nolu bileşik için  $\delta = 158.01, 135.30, 134.54, 132.42, 130.94, 128.82, 128.76, 128.68, 127.60, 127.42, 126.70, 125.66, 125.52, 121.70, 121.26, 119.73, 119.67, 105.00, 68.17, 66.30$  ppm'de, (9) nolu bileşik için  $\delta = 172.76, 154.49, 135.04, 134.47, 127.47, 126.50, 125.79, 125.57, 125.20, 122.26, 121.81, 120.88, 120.71, 120.44, 119.76, 119.33, 108.61, 104.85, 70.11, 69.55, 68.44, 67.85$  ppm'de ortaya çıkmıştır. Nikel(II)

ftalosiyenin (3) ve (9) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde kaydedilen UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 13) ve (Ek Şekil 40) (3) nolu bileşik için Q bandı,  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 680 (5.08) \text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve  $623 (4.71) \text{ nm}$ 'de omuz şeklinde zayıf bir absorpsiyon bandı, (9) nolu bileşik için Q bandı,  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 677 (5.17) \text{ nm}$ 'de şiddetli bir absorpsiyon ve  $625 (4.89) \text{ nm}$ 'de omuz şeklinde zayıf bir absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Metalli ftalosiyaninler için singlet Q bandı ve bunların metallsiz türlerinde yarılmış Q bandının gözlenmesi karakteristik özelliklerindedir [105]. Sübstitue ve sübstitue olmamış metalli ftalosiyaninlerde singlet Q bandının gözlenmesi, bu bileşiklerin  $D_{4h}$  simetrisine sahip olduğunu göstermektedir [106]. Nikel(II) ftalosiyanin bileşikleri (3) ve (9) UV-Vis spektrumlarında  $680 \text{ nm}$  ve  $677 \text{ nm}$ 'de gözlenen şiddetli tekli Q bandı, bileşiklerin  $D_{4h}$  simetrisine sahip olduğunun göstergesidir. Soret bandında gözlenen absorpsiyon bandı ise (3) nolu bileşik için  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 284 (5.14) \text{ nm}$ 'de, (9) nolu bileşik için  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 295 (5.17) \text{ nm}$ 'de ortaya çıkmıştır. Nikel(II) ftalosiyanin (3) ve (9) bileşiklerinin kütle spektrumlarında (Ek Şekil 14) ve (Ek Şekil 41), (3) nolu bileşik için  $[M+K+H_2O]^+$  piki  $m/z = 1373$ 'de, (9) nolu bileşik için  $[M-H]^+$  piki  $m/z = 1491$ 'de ortaya çıkmış olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum, önerilen (3) ve (9) nolu bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır.

Çinko(II) ftalosiyanin bileşikleri (4) ve (10), bir balonun içerisine sırasıyla (1) ve (7) bileşikleri, susuz  $Zn(CH_3COO)_2$  ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında mikrodalga fırında  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $350 \text{ W}$ 'da 8 dakika ısıtılmasıyla elde edildi. Ele geçen yeşil renkli ham ürün (4) sırası ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanarak saflaştırılıp %69 verimle (4) bileşiği elde edildi. (10) nolu bileşik ise (kloroform: metanol) (100:4) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %66 verimle elde edildi. Çinko (II) ftalosiyanin bileşiklerinin IR spektrumlarında (Ek Şekil 15) ve (Ek Şekil 42)'de (1) ve (7) nolu başlangıç dinitril bileşiklerinin  $C\equiv N$  fonksiyonel gruplarına ait  $2231$  ve  $2230 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilim titreşimlerinin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu istenilen bileşiklerin elde edildiğini doğrulamaktadır. Çinko(II) ftalosiyanin bileşiklerinden (4) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna ait (Ek Şekil 16) aromatik gruplardaki protonları  $\delta = 8.14$  (d, 4H, Ar-H),  $7.83-7.70$  (m, 12H, Ar-H),  $7.516-7.31$  (m, 20H, Ar-H),  $6.88$  (d, 4H, Ar-H), alifatik protonlar  $\delta = 4.57$  (m, 8H,  $CH_2-O$ ),  $4.21$  (m, 8H,  $CH_2-O$ ) ppm'de, (10) nolu bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna ait (Ek Şekil 43) aromatik gruplardaki protonları  $\delta = 8.18$

(d, 4H, Ar-H), 7.71-7.60 (m, 8H, Ar-H), 7.41-7.32 (m, 20H, Ar-H), 7.25 (m, 4H, Ar-H), 6.76 (d, 4H, Ar-H), bileşiğe ait alifatik protonlar  $\delta = 4.24$  (m, 16H, CH<sub>2</sub>-O), 4.04 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-O) ppm'de ortaya çıkmıştır. Çinko(II) ftalosiyanın (4) ve (10) bileşiklerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarındaki karbon atomlarına ait sinyaller (Ek Şekil 17) (Ek Şekil 44) sırasıyla şöyledir. (4) nolu bileşik için  $\delta = 158.03, 135.31, 134.47, 132.45, 130.95, 129.65, 128.84, 128.74, 127.62, 126.70, 125.66, 125.54, 121.72, 121.30, 119.75, 119.69, 117.90, 105.05, 68.19, 66.33$  ppm'de, (10) nolu bileşik için  $\delta = 167.65, 158.00, 135.04, 134.47, 128.80, 127.85, 127.47, 126.43, 125.79, 125.62, 125.55, 125.23, 125.19, 121.94, 120.88, 120.59, 108.60, 104.82, 70.09, 69.67, 68.42, 67.88$  ppm'de gözlenmiştir. Çinko(II) ftalosiyanın (4) ve (10) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 18) ve (Ek Şekil 45)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı (4) nolu bileşik için  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 685$  (5.10) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 623 (4.62) nm'de zayıf bir omuz şeklinde, (10) nolu bileşik için ise  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 687$  (5.24) (5.10) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 619 (4.65) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanın karakteristik özelliklerindedir [105]. Bu bileşikler için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D<sub>4h</sub> olduğunu göstermektedir [106]. Çinko(II) ftalosiyanın (4) bileşiğinin Soret bandına ait absorpsiyon,  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 351$  (4.93) nm'de, (10) nolu bileşiğin ise  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 357$  (5.00) nm'de gözlenmiştir. (4) ve (10) Nolu bileşiklerde sırasıyla 295 (5.11) ve 289 (5.17) nm'de kaydedilen absorpsiyonların naftil grubuna ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (4) ve (10) bileşiklerinin UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanın için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içindedir [107]. Çinko(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (4) ve (10) alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 19) ve (Ek Şekil 46) (4) nolu bileşik için  $m/z = 1321$  [M-H]<sup>+</sup> ve (10) nolu bileşik için  $m/z = 1499$  [M+H]<sup>+</sup> moleküler iyon piklerinin gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (4) ve (10) nolu bileşiklerin yapılarını desteklemektedir.

Kobalt(II) ftalosiyanın bileşikleri (5) ve (11), bir balonun içerisine sırasıyla (1) ve (7) bileşikleri, susuz CoCl<sub>2</sub> ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol varlığında konarak mikrodalga fırında 175 °C'de 350W'da 8 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil ham ürün (5) sırası ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Ham ürün silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanarak saflaştırılıp %65 verimle (5) nolu bileşik elde edildi. (11) nolu bileşik ise (kloroform: metanol) (100:5) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %62 verimle elde edildi. Co(II) ftalosiyanın

bileşiklerinin (5) ve (11) IR spektrumlarında (Ek Şekil 20) ve (Ek Şekil 47) başlangıç dinitril bileşiklerinin (1) ve (7) C≡N fonksiyonel gruplarına ait 2231 ve 2230 cm<sup>-1</sup>'deki gerilim titreşimlerinin kaybolması, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini göstermektedir. Kobalt(II) ftalosiyanın (5) ve (11) bileşiklerinden (5) nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 21) aromatik gruplardaki protonları  $\delta = 8.17$  (bs, 4H, Ar-H), 7.85 (m, 12H, Ar-H), 7.66-7.40 (m, 20H, Ar-H), 6.96 (bs, 4H, Ar-H) ppm, alifatik protonları  $\delta = 4.70$  (m, 8H, CH<sub>2</sub>-O), 4.38 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-O) ppm'de, (11) nolu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Ek Şekil 48) aromatik gruplardaki protonları  $\delta = 8.15$  (d, 4H, Ar-H), 7.69 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.38 (m, 12H, Ar-H), 7.25-7.14 (m, 16H, Ar-H), 6.82 (d, 4H, Ar-H) ppm, alifatik protonlar  $\delta = 4.27$  (m, 16H, CH<sub>2</sub>-O), 4.06 (m, 16H, CH<sub>2</sub>-O) ppm'de gözlenmiştir. Kobalt(II) ftalosiyanın (5) ve (11) bileşiklerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarındaki karbon atomlarına ait sinyaller (Ek Şekil 22) (Ek Şekil 49) sırasıyla şöyledir. (5) nolu bileşik için  $\delta = 158.01, 135.42, 134.22, 132.56, 130.91, 128.80, 128.68, 128.40, 127.59, 127.38, 126.70, 125.74, 125.48, 121.70, 121.20, 119.70, 119.58, 105.46, 68.16, 66.24$  ppm'de, (11) nolu bileşik için  $\delta = 161.84, 154.44, 135.03, 134.46, 128.67, 127.57, 127.84, 126.50, 125.92, 125.78, 125.26, 122.36, 120.87, 119.73, 119.33, 117.59, 105.52, 104.82, 70.08, 69.52, 68.63, 67.85$  ppm'de ortaya çıkmıştır. Kobalt(II) ftalosiyanın bileşiklerinin (5) ve (11) oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 23) ve (Ek Şekil 50)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandı (5) nolu bileşik için  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 681 (5.07)$  nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 627 (4.63) nm'de zayıf bir omuz, (11) nolu bileşik için ise  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 679 (5.06)$  nm'de şiddetli bir absorpsiyon 613 (4.74) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Singlet Q bandının gözlenmesi metalli ftalosiyanınlar için karakteristik bir özelliktir [105]. Bu bileşik için gözlenen singlet Q bandı bileşiklerin simetrisinin D<sub>4h</sub> olduğunu göstermektedir [106]. Kobalt(II) ftalosiyanın (5) ve (11) bileşiklerinden (5) nolu bileşik için Soret bandına ait absorpsiyon,  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 323 (4.85)$  nm, (11) nolu bileşik için  $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 295 (5.09)$  nm'de gözlenmiştir. (5) Nolu bileşikte 290 (5.09) nm'de gözlenen absorpsiyonun naftil grubuna ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (5) ve (11) nolu bileşikler için elde edilen UV-Vis spektrumlarının, metalli ftalosiyanınlar için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyumlu olduğunu göstermektedir [107]. Kobalt(II) ftalosiyanın (5) ve (11) bileşiklerinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 24) (Ek Şekil 51) moleküler iyon piklerinin (5) için m/z = 1316

[M]<sup>+</sup>'da, (11) için m/z = 1492 [M]<sup>+</sup>'da gözlenmesi ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (5) ve (11) bileşiklerinin yapılarını desteklemektedir.

Bakır(II) ftalosiyanın bileşikleri (6) ve (12), bir balonun içerisine sırasıyla (1) ve (7) bileşikleri, susuz CuCl<sub>2</sub> ve 2-(N,N-dimetilamino)etanol konarak mikrodalga fırında 175 °C'de 350W'da 8 dakika ısıtılmasıyla sentezlendi. Ele geçen yeşil ham ürün (6) sırası ile su, alkol ve eterle yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Silikajel yüklü kolondan, çözücü olarak sadece kloroform kullanarak saflaştırılıp %53 verimle (6) elde edildi. (9) nolu bileşik ise (kloroform: metanol) (100:4) çözücü sistemi ile preparatif TLC plağı kullanılarak saflaştırılıp %49 verimle elde edildi. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında (Ek Şekil 25) ve (Ek Şekil 52) başlangıç dinitril bileşiklerinin (1) ve (7) C≡N fonksiyonel gruplarına ait 2231 ve 2230 cm<sup>-1</sup>'deki gerilim titreşiminin gözlenmemesi, siklotetramerizasyon reaksiyon sonucu beklenen bileşiklerin elde edildiğini doğrulamaktadır. Bakır(II) ftalosiyanın (6) ve (12) bileşikleri paramanyetik Cu(II) merkez iyonu ihtiva ettiğinden <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları alınamamıştır. Bakır(II) ftalosiyanın (6) ve (12) bileşiklerinin oda sıcaklığında kloroform içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Ek Şekil 26) ve (Ek Şekil 53) π→π\* geçişlerinden kaynaklanan Q bandı (6) nolu bileşik için λ<sub>max</sub> (logε) = 685 (5.08) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 623 (4.61) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı, (12) nolu bileşik için λ<sub>max</sub> (logε) = 685 (5.01) nm'de şiddetli bir absorpsiyon ve 621 (4.66) nm'de zayıf bir omuz şeklinde absorpsiyon bandı olarak gözlenmiştir. Soret bandına ait absorpsiyon ise, (6) nolu bileşik için λ<sub>max</sub> (logε) = 321 (4.81) nm'de, (12) nolu bileşik için λ<sub>max</sub> (logε) = 283 (5.06) nm'de ortaya çıkmıştır. (6) Nolu bileşikte 295 (5.04) nm'de gözlenen absorpsiyonun naftil grubuna ait π→π\* geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (6) ve (12) bileşikleri için elde edilen UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyanınlar için elde UV-Vis spektrumu ile uyumlu ve D<sub>4h</sub> simetrisine sahip olduğu görülmektedir [105,106]. Bakır(II) ftalosiyanın (6) ve (9) nolu bileşiklerin LC-MS/MS tekniği ile alınan kütle spektrumlarında (Ek Şekil 27) (Ek Şekil 54) moleküler iyon piklerinin (6) nolu bileşik için m/z = 1344 [M+Na+H]<sup>+</sup> da, (12) nolu bileşik için m/z = 1498 [M+H]<sup>+</sup>'da gözlenmiş olması ve elementel analiz değerleri arasındaki uyum önerilen (6) ve (12) yapıları ile uyum içerisindedir.

## 5. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında literatürde kaydı bulunmayan 12 yeni bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunlardan dinitril türevleri (1) ve (7), 4-nitroftalonitril ile kuru DMF kullanılarak kuru  $K_2CO_3$ 'lu ortamda  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferinde sentezlenmiştir. (2) Ve (8) nolu metallsiz ftalosiyanimler, bir Schlenk tüpü içerisinde (1) ve (7) nolu bileşiklerin n-pentanol ve DBU ile birlikte  $N_2$  atmosferi altında 1 gün  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak ısıtılması sonucunda elde edilmiştir. Nikel(II) ftalosiyanim (3) ve (9) nolu bileşikleri, çinko(II) ftalosiyanim (4) ve (10) nolu bileşikleri, kobalt(II) ftalosiyanim (5) ve (11) nolu bileşikleri, bakır(II) ftalosiyanim (6) ve (12) nolu bileşikleri sırasıyla kuru  $NiCl_2$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $CoCl_2$  ve  $CuCl_2$  tuzlarının mikrodalga fırında 2-(N,N-dimetilamino)etanol kullanılarak  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , 350 W'da 8 dakika bekletilmesi sonucunda elde edildiler.

Ftalosiyanimlerin uygulama alanlarının genişliği, sentez ve ticari önemlerini her geçen gün artırmaktadır. Fotodinamik terapide (PDT) kanserli hücrelerin tanı ve tedavisinde, enerji santrallerinde fotovoltaiik hücre elemanı olarak, okunan-yazılan disklerde (CD) veri depolanmasında, katalizör olarak benzinin oktan sayısını artırmada, düşük sıcaklıklarda hidrokarbonların yükseltgenmesinde, fotoiletken olarak fotokopi makinelerinde kullanılmaları gibi teknolojik kullanım alanlarına uygulanabilmeleri büyük bir hızla artmaktadır. Kobalt(II) ftalosiyanimler, benzindeki kükürdün uzaklaştırılmasında ve ham petrol içindeki zehirli kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Sentezi gerçekleştirilen yeni kobalt(II) ftalosiyanim bileşiklerinin bu amaçlar için kullanılabileceği düşünülmektedir. Günümüzde renklendirici olarak bakır ftalosiyanimler kullanılmaktadır. Sentezlenen yeni bakır(II) ftalosiyanim bileşiklerinin boyar madde sanayiinde kullanılmalarının mümkün olabileceği düşünülmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyanim bileşiklerinin dezavantajlarından biri de organik çözücülerdeki sınırlı çözünürlükleridir. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyanim bileşiklerinde periferik pozisyondaki etoksi zincirinin artması organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin yaygın çözücülerde iyi çözümleri, pek çok uygulama alanına imkan sağlayabilir. Ftalosiyanim halkasına bağlanan etoksi zincirleri sayesinde ftalosiyanim molekülüne sıvı kristal dizilimi imkanı oluşturulabilir. Böylece sentezi gerçekleştirilen yeni ftalosiyanimlerin bünyesindeki etoksi köprüleri, ftalosiyanimlere sıvı kristal özelliği kazandırdığı düşünülerek sıvı kristal ekran uygulamaları için fırsat



oluşturabileceği dūřünölmektedir. Ftalosiyanınların 600-700 nm civarında maksimum absorbands vermeleri sayesinde, havadaki toz, bakteri ve virüs gibi kirleticilerin temizlenmesinde katalizör görevi görürler. Sentezlen yeni ftalosiyanın bileşiklerinin bu bölgede maksimum absorbands vermeleri, sözü edilen alanlarda kullanılmaları imkanını bulabilirler.

## 6. KAYNAKLAR

1. Bekaroğlu, Ö. , Koordinasyon Kimyası, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul, 1972.
2. Gündüz, T. , Koordinasyon Kimyası, A.Ü. , Fen Fakültesi Yayını, Ankara, 1976.
3. Smith, P.A.S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, W.A.Benjamin, II, Second Edition, New York, 1966.
4. Moser, F.H. and Thomas, A.L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC, Boca Raton, Florida, II., 1983.
5. Byrne, G.T., Linstead, R.P. and Lowe, A.R., Phthalocyanines. PartII. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide, J. Chem. Soc., (1934) 1017-1022.
6. Braun, A. and Tcherniac, J., Uber die Produkte der Eirwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 40 (1907) 2709-2714.
7. Thomas, A.L., Phthalocyanine Research and Applications, CRC Press, Florida 1990.
8. De Diesbach, H. and von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o- Dinitriles avec le Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 10 (1927) 886-887.
9. Dandridge, A. G., Drescher, H.A. and Thomas, J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.
10. Dent, C.E. and Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1934) 1027-1031.
11. Dent, C.E. and Linstead, R.P., Phthalocyanines. Part IV. The Structure of the Phthalocyanines, J. Chem., (1934) 1033-1037.
12. Robertson, J.M., An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-Free, Nickel, Copper and Platinum Complexes, J. Chem. Soc., (1935) 615-621.
13. Mc Keown, N.B., Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Pres, Cambridge, 1998.
14. Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5119-5122.

15. Melson, G.A., "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, ch. 7 (1979) 461-512.
16. Langa, F. ve Barra, E., Contemp. Org. Synth., (1997) 373-386.
17. Coquerel, Y. ve Rodriguez, J., Eur. J. Org. Chem., (2008) 1125-1132.
18. Batonow, G.M., Berezhetskaya, N.K., Kossy, I.A. and Magunov, A.N., Technical Physics Letters, 33 (2007) 530-533.
19. Lopy, A., Hamelin, J., Mathe, D., Synthesis, (1998) 1213.
20. Atalay, E., Yapısında Substitüe Salisilik Hidrazon-L,3-Tiazol Halkaları İçeren Yeni Metal-Free ve Metallo Ftalosiyanınların Mikrodalga Işık Ortamında Sentezi ve Kompleks Oluşumlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
21. Weber, J.H. and Busch, D.H., Complexes Derived From Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4, 4<sup>I</sup>, 4<sup>II</sup>, 4<sup>III</sup>-Tetrasulfophthalocyanine, Inorg. Chem., 4 (1965) 469-471.
22. Rollman, L.D. and Iwamoto, R.T., Electrochemistry, Electron Paramagnetic Resonance, and Visible Spectra of Cobalt, Nickel, Copper, and Metal- Free Phthalocyanines, in Dimethyl Sulfoxide, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1455-1463.
23. Metz, J., Schneider, O. ve Hanack, M., Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato) iron and -Cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts, Inorg. Chem., 23 (1984) 1065.
24. Kempa, A. and Dobrowolski, J., Palladium Phthalocyanine and Its Polymorphic Forms, Can. J. Chem., 66 (1988) 2553-2555.
25. Negrimowski, V.M., Derkacheva, V.M. and Kaliya, O.L., Luk'yanets, E.A., Phthalocyanines and Related Compounds. XXXII. Synthesis and Some Properties of Tetra- and Octa-Nitro-Substituted Phthalocyanines, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 61 (1991) 419-428.
26. Nyokong, T., Cyclic Voltammetry and Spectroelectrochemistry of Rhodium Phthalocyanines, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1994) 1359-1366.
27. Farrel, N.P., Murray, A.J., Thornback, J.R., Dolphin, D.H. and James, B.R., Phthalocyanine Complexes of Ruthenium(II), Inorg. Chim. Acta, 28 (1978) 144-146.
28. Kasuga, K., Ando, M. and Mormoto, H., The Radical Formation of Diphtalocyanine Complexes of Lanthanum(III), Neodymium(III) and Yttrium(III) with p-Benzo-Quinone, Inorg. Chim. Acta, 112 (1986) 99-101.

29. Koçak, M.B., Cihan, A., Gürsoy, S., Okur, A. İ., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., A New Double-Decker Lu(III) Diphthalocyanine with Eight Peripheral Benzo(15-crown-5) Units, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33 (2003) 1527-1533.
30. Mc Cragh, A. and Koski, W. S., The Phthalocyanine of Gold, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 2496-2497.
31. Bilgin, A., Ertem, B. ve Gök, Y., The Synthesis and Properties of New Metal-free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties, Supramol. Chem., 18, 4 (2006) 361-369.
32. Solov'eva, L. I., Luk'yanets, E. A., Phthalocyanines and Related Compounds XVII. Phthalocyanine-Tetra-4-and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR(Engl. Transl.), 50 (1980) 907-915.
33. Sarıgül, S. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of a (Phthalocyaninato) Copper(II) Complexes Symmetrically Substituted with eight Crown Ethers, Chem. Ber., 122 (1989) 291-292.
34. Yıldız, S.Z., Kantekin, H. ve Gök, Y., Synthesis and Characterization of Novel Metal-Free and Metallophthalocyanines Peripherally Fused to 24-Membered Tetraoxatetraaza Macrocycles, J. Porphyrins Phthalocyanines, 5 (2001) 367-375.
35. Gürek, A.G. ve Bekaroğlu, Ö., Tetrathia Macrocycle-bridge Dimeric with Hekzakis (alkylthio) Substituents and Network Polymer Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 1 (1997) 227-237.
36. Marks, T.J. ve Stojakovic, D.R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of the "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
37. Young, J. G. ve Onyebuagu, W., Synthesis and characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
38. Fukuda, T., Ishiguro, T. ve Kobayashi, N., Non-planar Phthalocyanines with Q-bands Beyond 800 nm, Tetrahedron Lett., 46 (2005) 2907-2909.
39. Gök, H.Z., Karışık Donörlü Makrosiklik Grup İçeren Yeni Ftalosiyanın Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
40. Özer, M., Altındal, A., Özkaya A.R, Bulut, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis, Characterization, and Electrical, Electrochemical and Gas Sensing Properties of A Novel Cyclic Borazine Derivative Containing Three Phthalocyaninato Zinc(II) Macrocycles, Synthetic Metals, 155 (2005) 221-231.

41. Kroenke, W.J. ve Kenney, M.E., A Series of Phthalocyaninotin Complexes, Inorg. Chem., 3 (1964) 251.
42. Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, 2, VCH, New York (1993) 197-222.
43. Capobianchi, A., Paoletti, A.M., Pennesi, G., Rossi, G., Caminiti, R. ve Ercolani, C., Ruthenium Phthalocyanine: Structure, Magnetism, Electrical Conductivity Properties, and Role in Dioxygen Activation and Oxygen Atom Transfer to 1-Octene, Inorg. Chem., 33 (1994) 4635-4640.
44. Cohen, T. ve Myers, M., Autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53 (1988) 460-462.
45. Ercolini, C., Floris, B., Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., in Properties and Applications 2, VCH, New York, (1993) 1-42.
46. Drechsler, U., Hanack, M., Atwood, J. L., Davies, J.E.D., Macnicol, D.D. ve Vögtle, F., in Comprehensive Supramolecular Chemistry, 9, Pergamon, Oxford, (1996) 283-312.
47. Ahsen, V., Yılmaz, E. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Properties of (18-crown-6)-Bridged Phthalocyanine Network Polymers, Makromol. Chem., 189 (1988) 2533-2534.
48. Barrett, P.A., Dent, C.E. ve Linstead, R.P., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719.
49. Pawlowski, G. ve Hanack, M., A Convenient Synthesis of Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1980) 287.
50. Elvidge, J.A. ve Golden, J.H., Conjugated Macrocycles. Part XXVIII. Adducts from Diiminozindoline and Arylene-m-diamines, and a New Type Cross-conjugated Macrocycle with Three-quarters of the Chromophore of Phthalocyanine, J. Chem. Soc., (1957) 700-709.
51. Nevin, W.A., Liu, W., Hempstead, M.R., Marcuccio, S.M., Melnik, M. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Synthesis, Aggregation, Electrocatalytic Activity, and Redox Properties of A Tetranuclear Cobalt Phthalocyanine, Inorg. Chem. 26 (1987) 891.
52. Kobayashi, N. ve Lever, A.B.P., Cation- or Solvent-Induced Supramolecular Phthalocyanine Formation: Crown Ether Substituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7433-7441.
53. Wöhrle, D., Eskes, M., Shigehara, K. and Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5-Di-substituted - 1,2- Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24 - Octasubstituted Phthalocyanines, Synthesis, (1993) 194-196.

54. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their <sup>1</sup>H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
55. Ahsen, V., Yilmazer, E., Ertaş, M. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Metal-Free and Metal Derivatives of A Novel Soluble Crown-Ether-Containing Phthalocyanine, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1988) 401.
56. Gök, Y. ve Yıldız, S.Z., The Synthesis and Characterization of Novel Copper(II) Phthalocyanines Substituted with Four 17-Membered Macrocyclic Ionophores, Polyhedron, 16 (1997) 2335-2339.
57. Tomado, A., Saito, S., Ogawa, S. ve Shiraishi, S., Synthesis of Phthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, Chem. Lett., (1980) 1277-1280.
58. Tomado, A., Saito, S. ve Shiraishi, S., Synthesis Of Metallophthalocyanines From Phthalonitrile with Strong Organic Bases, Chem. Lett., (1983) 313.
59. Kobayashi, N., in: Leznoff, C.C., Lever, A.B.P. (Eds.), Phthalocyanines-Properties and Applications, vol. 2 (Chapter 3), VCH, New York, 1992.
60. Gürek, A. ve Bekaroğlu, Ö., Octakis(alkylthio)-Substituted Phthalocyanines and Their Interactions with Silver(I) and Palladium(II) Ions, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1994) 1419-1423.
61. Meller, A. ve Ossko, A., Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, Monatsh. Chem., 103 (1972) 150.
62. Rauschnabel, J. ve Hanack, M., New Derivatives and Homologues of Subphthalocyanine, Tetrahedron Lett., 36 (1995) 1629.
63. Marks, T. J. ve Stojakovic, D. R., Large Metal Ion-Centered Template Reactions. Chemical and Spectral Studies of The "Superphthalocyanine" Dioxocyclopentakis (1-iminoisoindolinato) Uranium(VI) and Its Derivatives, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1695-1705.
64. Sommerauer, M., Rager, C. ve Hanack, M., Separation of 2(3),9(10),16(17), 23(24)-tetrasubstituted phthalocyanines with newly developed HPLC phases, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 10085-10093.
65. Leznoff, C.C., Svirskaya, P.I., Khouw, B., Cerny, R.L., Seymour, P. ve Lever, A.B.P., Syntheses of Monometalated and Unsymmetrically Substituted Binuclear Phthalocyanines and a Pentanuclear Phthalocyanine by Solution and Polymer Support Methods, J. Org. Chem., 56 (1991) 82-90.
66. Musluoğlu, E., Gürek, A., Ahsen, V., Gül, A. ve Bekaroğlu, Ö., Unsymmetrical Phthalocyanines with a Single Macrocyclic Substituent, Chem. Ber., 125 (1992) 2337-2339.

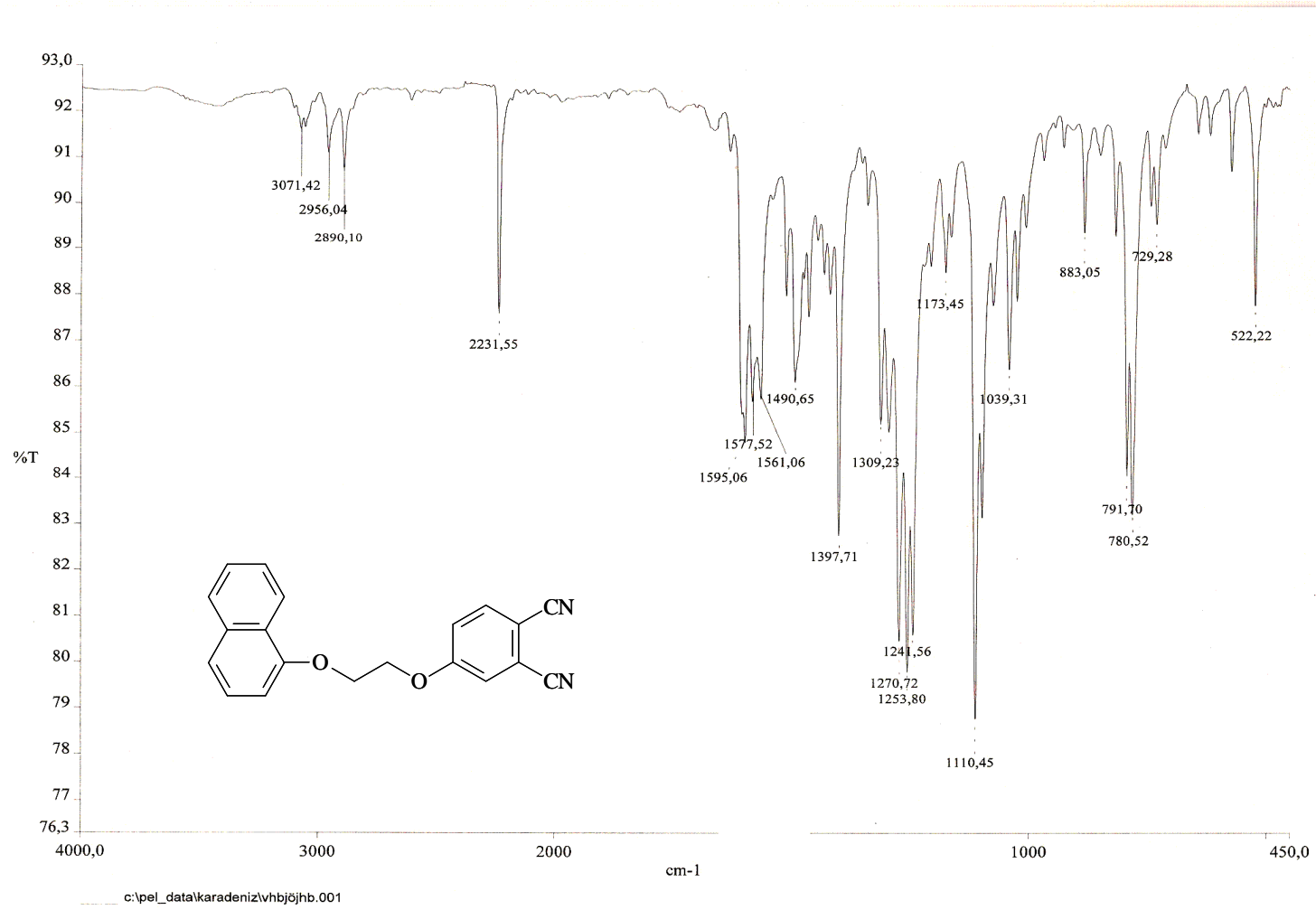
67. Linben, T.G. ve Hanack, M., Synthesis, Separation and Characterization of Unsymmetrically Substituted Phthalocyanines, Chem. Ber., 127 (1994) 2051-2057.
68. Kennedy, B.J., Murray, K.S., Zwack, P.R., Homborg, H. ve Kalz, W., Spin States in Iron (III) Phthalocyanines Studied by Mössbauer, Magnetic Susceptibility, and ESR Measurements, Inorg. Chem., 25 (1986) 2539-2545.
69. Schmid, G., Sommerauer, M., Geyer, M. ve Hanack, M., In Phthalocyanines: Properties and Applications: Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Eds., VCH: New York, 4 (1996) 1-18.
70. Greenberg, S. ve Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Can. J. Chem., 66 (1958) 3879.
71. Leznoff, C.C. ve Lever, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, Weinheim, Germany, (1989) 21-67.
72. Maskasky, J.E., Mooney, J.R. ve Kenney, M.E., Iron(II) Phthalocyanines as Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents for Amines, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 2132-2133.
73. Terekhov, D.S., Nolan, K.J.M., McArthur, C.R. ve Leznoff, C.C., Synthesis of 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octaalkynylphthalocyanines and The Effects of Concentration and Temperature on Their <sup>1</sup>H-NMR Spectra, J. Org. Chem., 61 (1996) 3034-3040.
74. Gouterman, M., Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Macrocycles, Academic Press, New York, 1977.
75. Coronshaw, C.T.J., Les Phthalocyanines, Endeavour., 1 (1942) 79-83.
76. Doğan, D., Yeni Çoklu Ftalosiyanın Sentez, Reaksiyon ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
77. Bench, B.A., The Synthesis and Reactivity of Novel Perfluorinated Phthalonitriles and Phthalocyanines, Doktora Tezi, Brown University, USA, 2001.
78. Darwent, J.R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. ve Richoux, M.C., Metal Phthalocyanines and Porphyrins as Photosensitizers for Reduction of Water to Hydrogen, Coord. Chem. Rev., 44 (1982) 83-126.
79. Ali, H., Langlois, R., Wagner, J.R., Brasseur, N., Paquette, B. ve van Lier, J.E., Biological Activities of Phthalocyanines. X. Synthesis and Analysis of Sulfonated Phthalocyanines, Photochem. Photobiol., 47 (1988) 713-717.
80. Charlesworth, P., Truscott, T.G., Brooks, R.C. ve Wilson, B.C., The Photophysical Properties of a Ruthenium-Substituted Phthalocyanines, J. Photochem. Photobiol. B., 26 (1994) 277.

81. Abrams, M.J., Platinum Metals Rev., 39 (1995) 14-18.
82. Griffiths, J., Schofield, J., Wainwright, M. ve Brown, S.B., Some Observations on The Synthesis of Polysubstituted Zinc Phthalocyanine Sensitisers for Photodynamic Therapy, Dyes and Pigments, 33 (1997) 65-78.
83. Ball, D.J., Wood, S.R., Vernon, D.I. ve Griffiths, J., The Characterization of Three Substituted Zinc Phthalocyanines of Differing Charge for Use In Photodynamic Therapy. A Comparative Study of Their Aggregation Photosensitising Ability In Relation to MTHPC and Polyhaematoporphyrin, J. Photochem. Photobiol. B., 45 (1998) 28-35.
84. Jori, G. ve Fabris, C., Relative Contributions of Apoptosis and Random Necrosis In Tumor Response to Photodynamic Therapy: Effect of The Chemical Structure of Zn(II)-phthalocyanines, J. Photochem. Photobiol. B., 42 (1998) 181-185.
85. Leznoff, C.C., Hu, M., McArthur, C.R., Qin, Y. ve van Lier, J.E., The Synthesis of 2,9,16,23- and 1,8,15,22- Tetrahydroxyphthalocyanines, Can. J. Chem., 72 (1994) 1990-1997.
86. Emmelius, M., Pawlowski, G. ve Vollman, H. W., Materials for Optical Data Storage, Angewandte Chem., Int. Ed., 28 (1989) 1445-1470.
87. Zhou, R., Josse, F., Göpel, W., Öztürk, Z.Z. ve Bekaroğlu, Ö., Review: Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors, Appl. Organometallic Chem., 10 (1996) 557-577.
88. Komatsu, T., Otha, K., Fujimoto, T. ve Yamamoto, I., Electrochromic Materials 1. Liquid Crystalline Behaviour and Electrochromism in Bis(octakis-n-alkylphthalocyaninato)lutetium(III) Complexes, J. Mat. Chem., 4 (1994) 533-536.
89. Cook, M. J., Liquid Crystalline Oligomeric and Polymeric Phthalocyanines, Adv. Mat., 7 (1995) 877.
90. Humberstone, P., Clarkson, G.J., McKeown, N.B. ve Treacher, K.E., Synthesis and Liquid Crystal Properties of Phthalocyanine Derivatives Containing Both Alkyl and Readily Oxidized Phenolic Substituents, J. Mat. Chem., 6 (1996) 315-322.
91. Imanishi, Y., Hattori, S., Hamada, T., Ishihara, S., Kakuta, A. ve Numata, S., Fabrication and Optical Properties of Phthalocyanine Multilayered Films, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 225 (1994) 35-44.
92. Li, Y.J., Sun, R.G., Lu, A., Fan, Y., Kiang, D.P. ve Zhang, L. G., Preparation and Characterization of C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>-Phthalocyanine Derivative Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films, Thin Solid Films, 248 (1994) 83- 85.
93. Sielcken, O.E., Van Tilborg M.M., Hendricks, R., Drenth, W. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Aggregation Behavior of Hosts Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4261-4265.

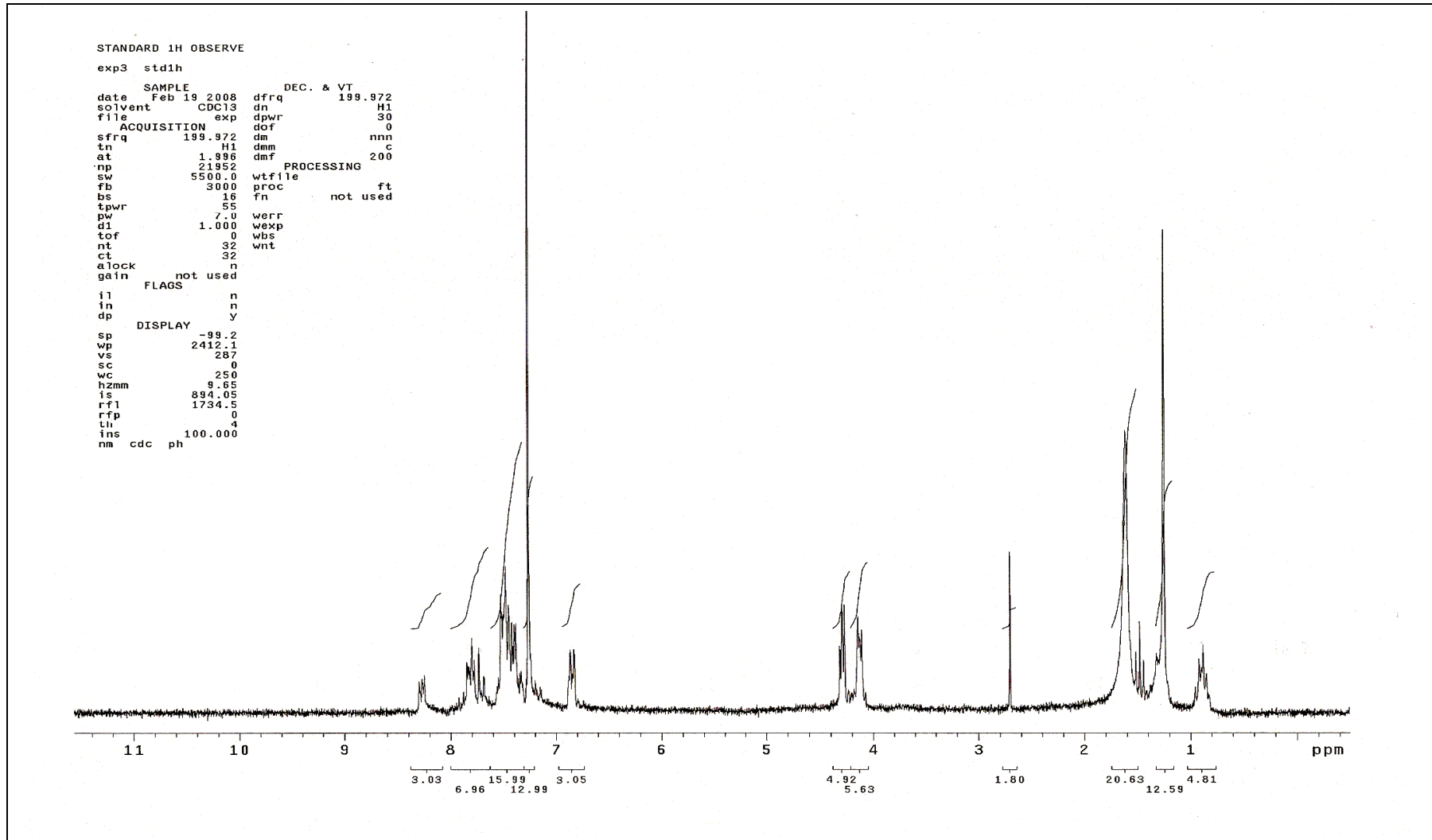


94. Schutte, W.J., Sluyters-Rehbach, M. ve Sluyters, J.H., Aggregation of an Octasubstituted Phthalocyanine in Dodecane Solution, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6069-6073.
95. Dodsworth, E.S., Lever, A.B.P., Seymour, P. ve Leznoff, C.C., Intramolecular Coupling in Metal-free Binuclear Phthalocyanines, J. Phys. Chem., 89 (1985) 5698-5705.
96. van Nostrum, C.F., Picken, S.J., Schouten, A.J. ve Nolte, R.J.M., Synthesis and Supramolecular Chemistry of Novel Liquid Crystalline Crown Ether-Substituted Phthalocyanines: Toward Molecular Wires and Molecular Ionoelectronics, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 9957-9965.
97. Pieckocki, C., Simmon, J., Skoulios, A., Guillon, D. ve Weber, P., Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5245-5247.
98. Engelkamp, H. ve Nolte, R.J.M., Molecular Materials Based on Crown Ether Functionalized Phthalocyanines, J. Porphyrins Phthalocyanines, 4 (2000) 454-459.
99. Smolenyak, P., Peterson, R., Nebesny, K., Törker, M., O'Brien, D.F. ve Armstrong, N.R., Highly Ordered Thin Films of Octasubstituted Phthalocyanines, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 8628-8636.
100. Bolchi, C., Catalano, P., Fumagalli, L., Gabi, M., Pallavicini, M., Pedretti, A., Villa, L., Vistoli, G. ve Valoti, E., Structure-affinity Studies for a Novel Series of Homochiral Naphtho and Tetrahydronaphtho Analogues of  $\alpha_1$  Antagonist WB-4101, Bioorganic Medicinal Chemistry, 12 (2004) 4937-4951.
101. Young, G.J. ve Onyebuagu, W., Synthesis and Characterization of Di-Disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
102. van Nostrum, C.F., Picken, S.J. ve Nolte, R.J.M., Construction of a Multiwired Molecular Cable of Micrometer Length by a Self-Assembly Process, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33 (1994) 2173-2175.
103. Whalley, J.M., Conjugated Macrocycles. Part XXXII. Absorption Spectra of Tetrazaporphins and Phthalocyanines. Formation of Pyridine Salts, J. Chem. Soc., (1961) 866.
104. Choi, M.T.M., Li, P.P.S. ve Ng, D.K.P., A Direct Comparison of the Aggregation Behavior of Phthalocyanines and 2,3-Naphthalocyanines Tetrahedron, 56 (2000) 3881.
105. Pullen, A.E., Faulmann, C. ve Cassoux, P., Synthesis and Investigation of Chalcogen Atom Substituted Dinitriles and Porphyrazines, Eur. J. Inorg. Chem., (1999) 269.

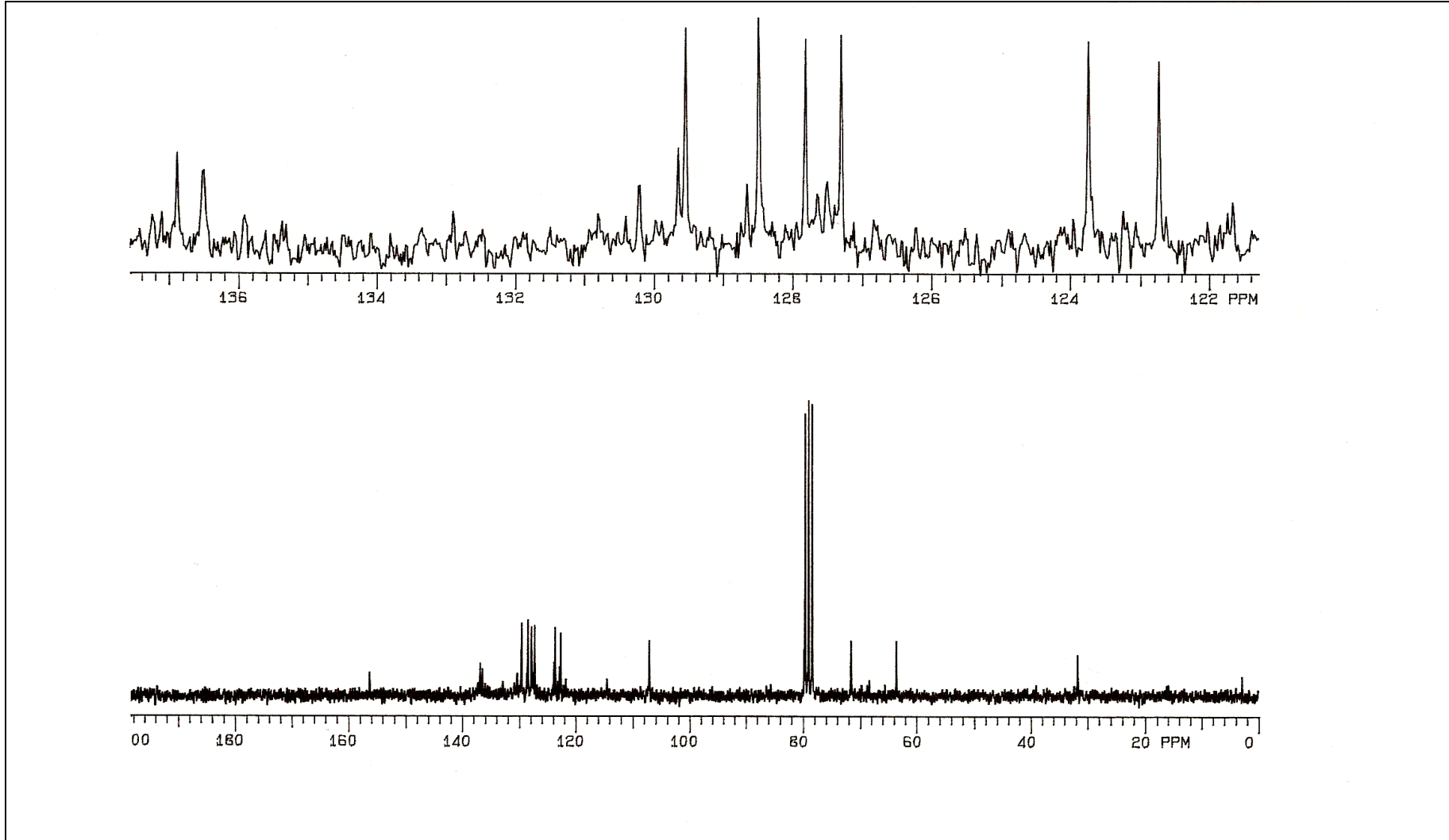
106. Takahashi, K., Kawashima, M., Tomita, Y. ve Itoh, M., Synthesis and Spectral and Electrochemical Properties of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutylthiophthalocyaninato Zinc(II), Inorg. Chim. Acta., 232 (1995) 69.
107. Ozoemena, K.I. ve Nyokong, T., Synthesis, Spectroscopy and Photochemistry of Octasubstituted Thiol-Derivatized Phthalocyaninatozinc(II) Complexes, Inorg. Chem. Comm., 6 (2003) 1192–1195.



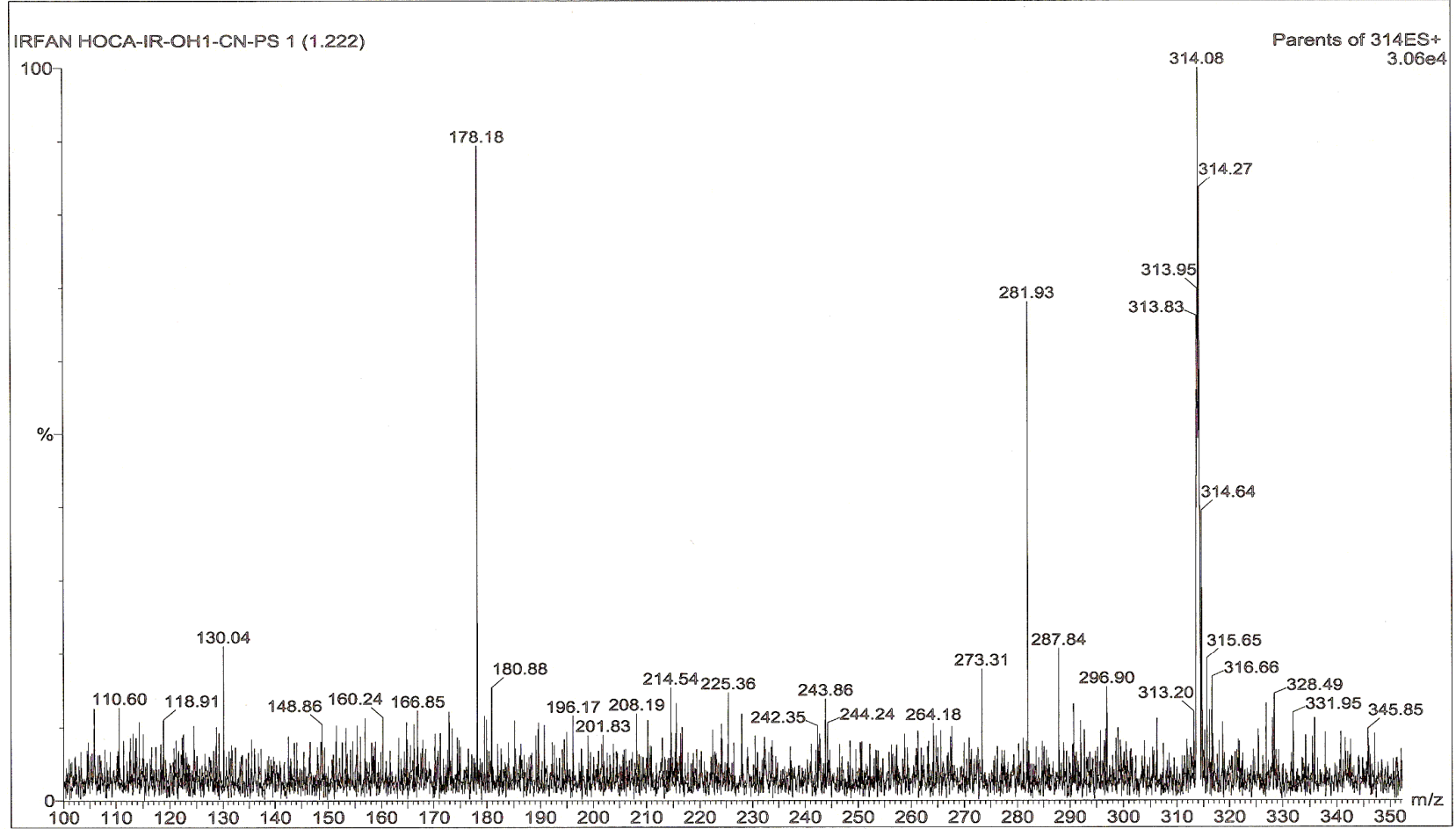
Ek Şekil 1. (1) Bileşiminin IR spektrumu



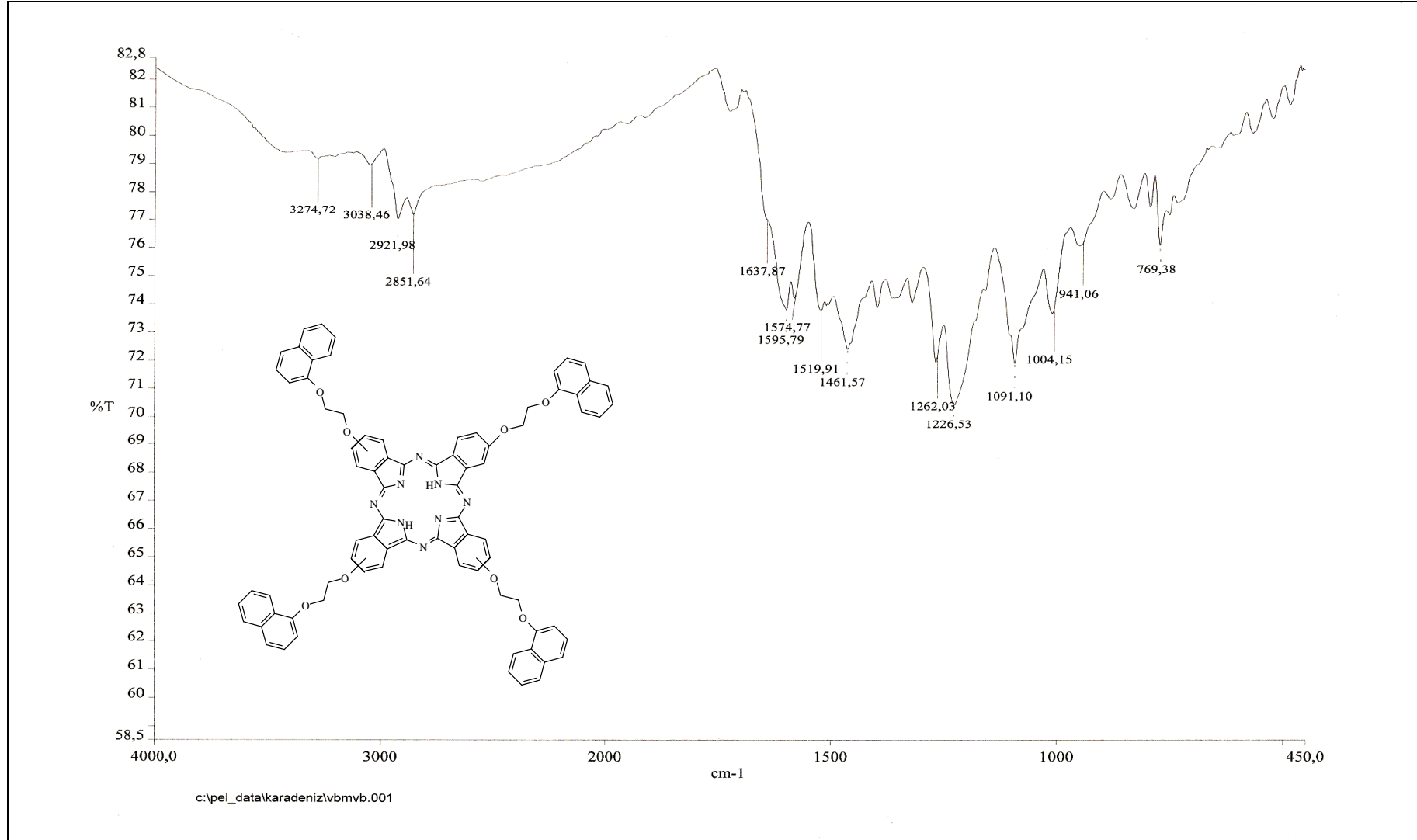
Ek Şekil 2. (1) Bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



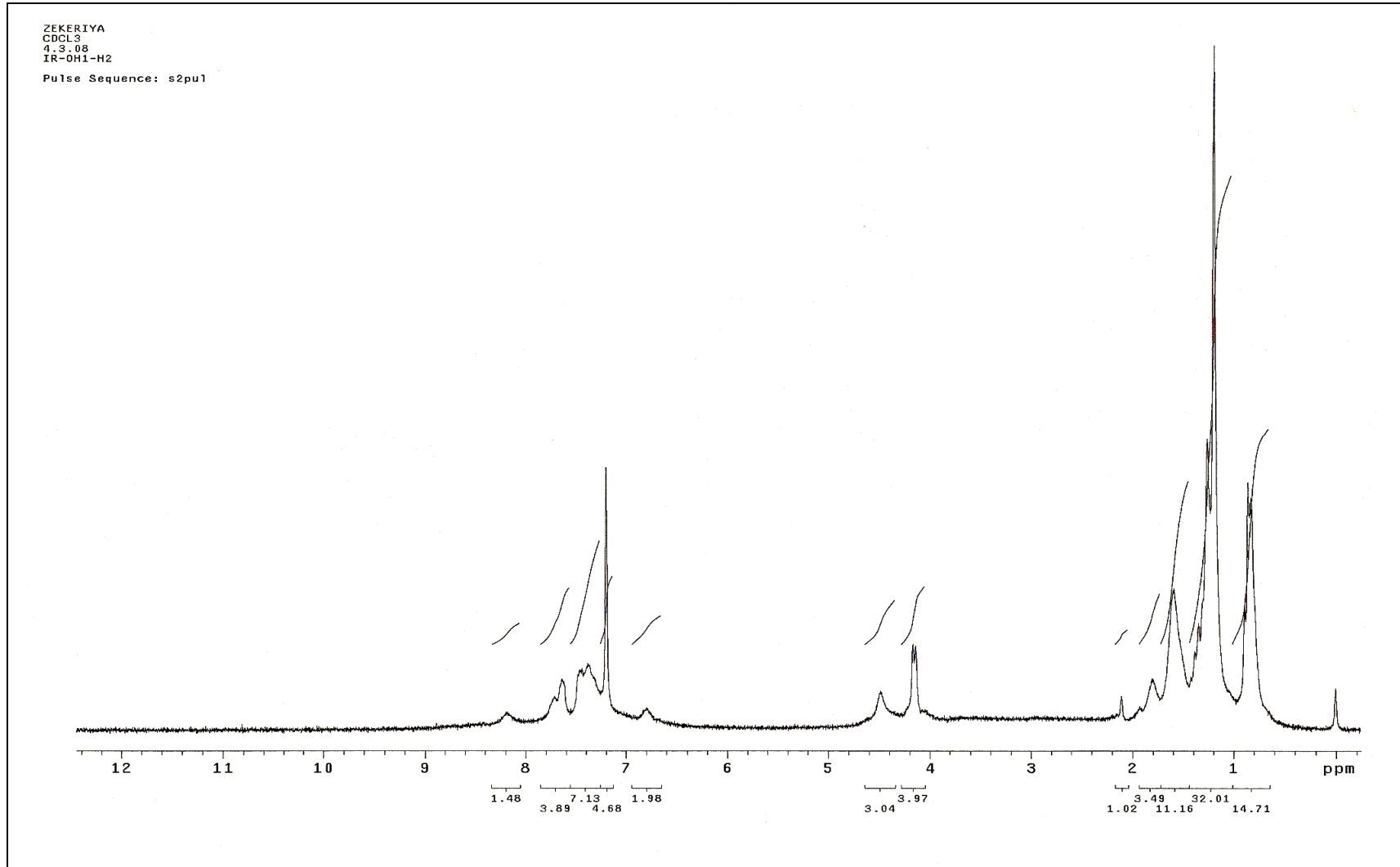
Ek Şekil 3. (1) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Ek Şekil 4. (1) Bileşğinin kütle spektrumu

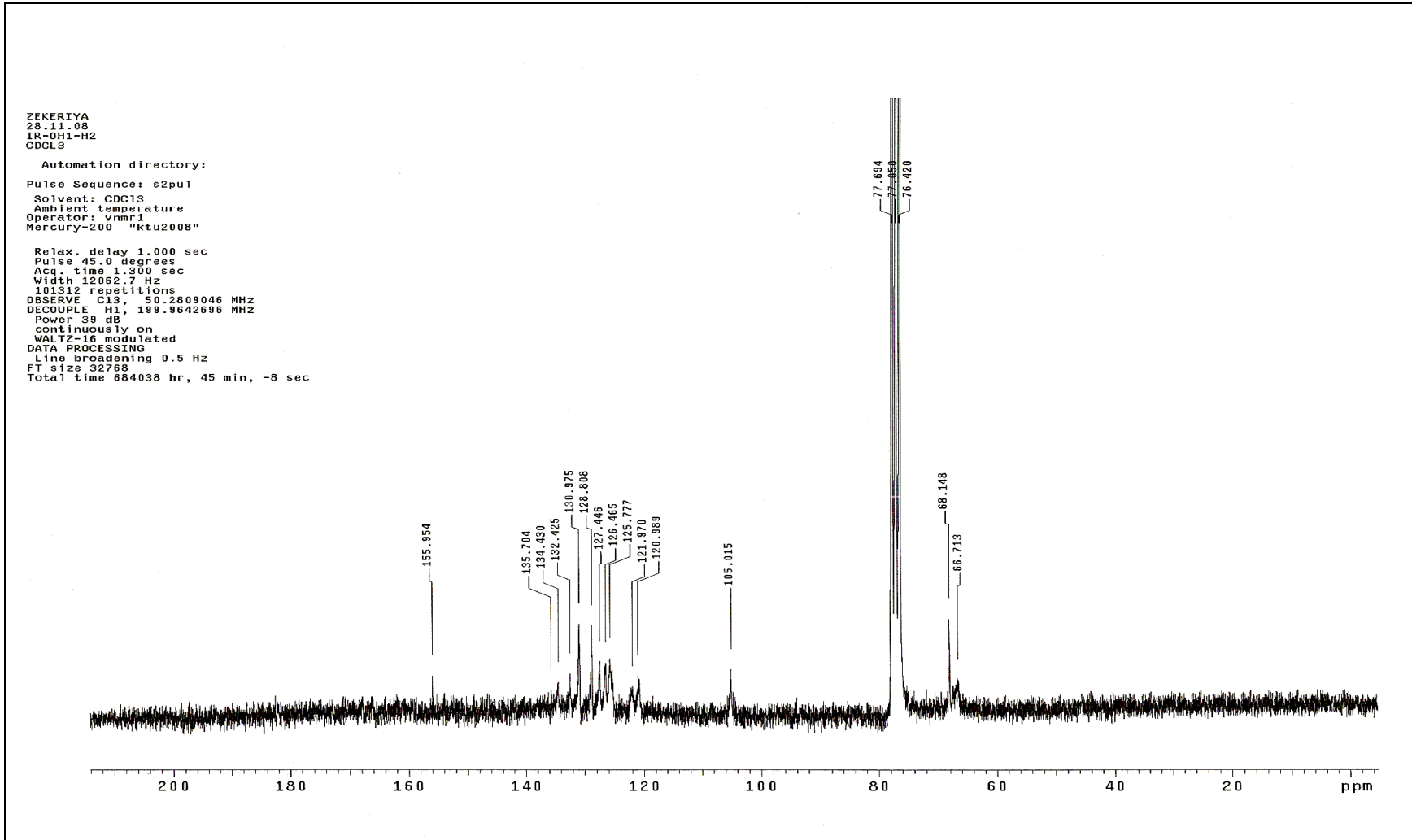


Ek Şekil 5. (2) Bileşiminin IR spektrumu

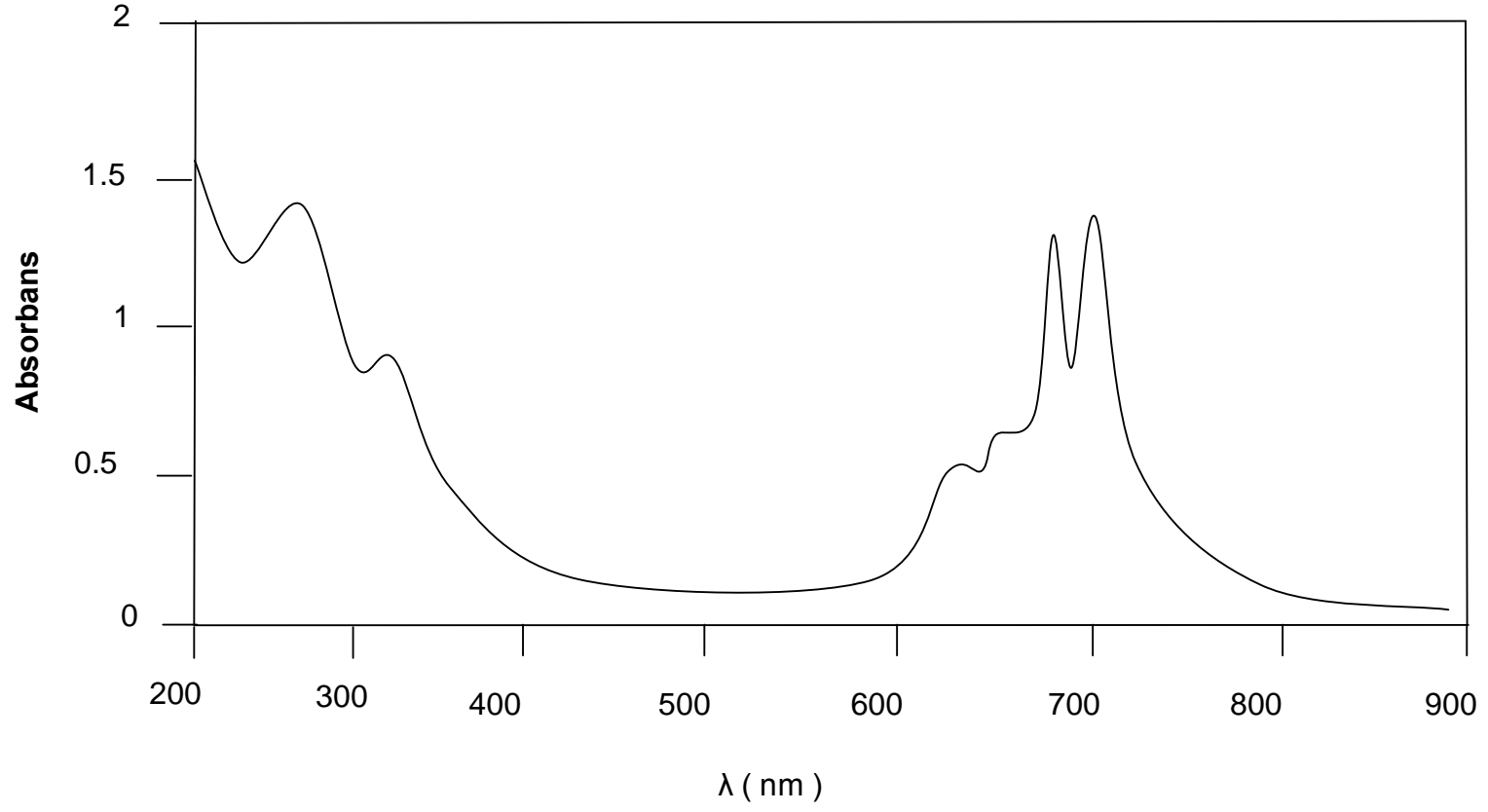


Ek Şekil 6. (2) Bileşğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

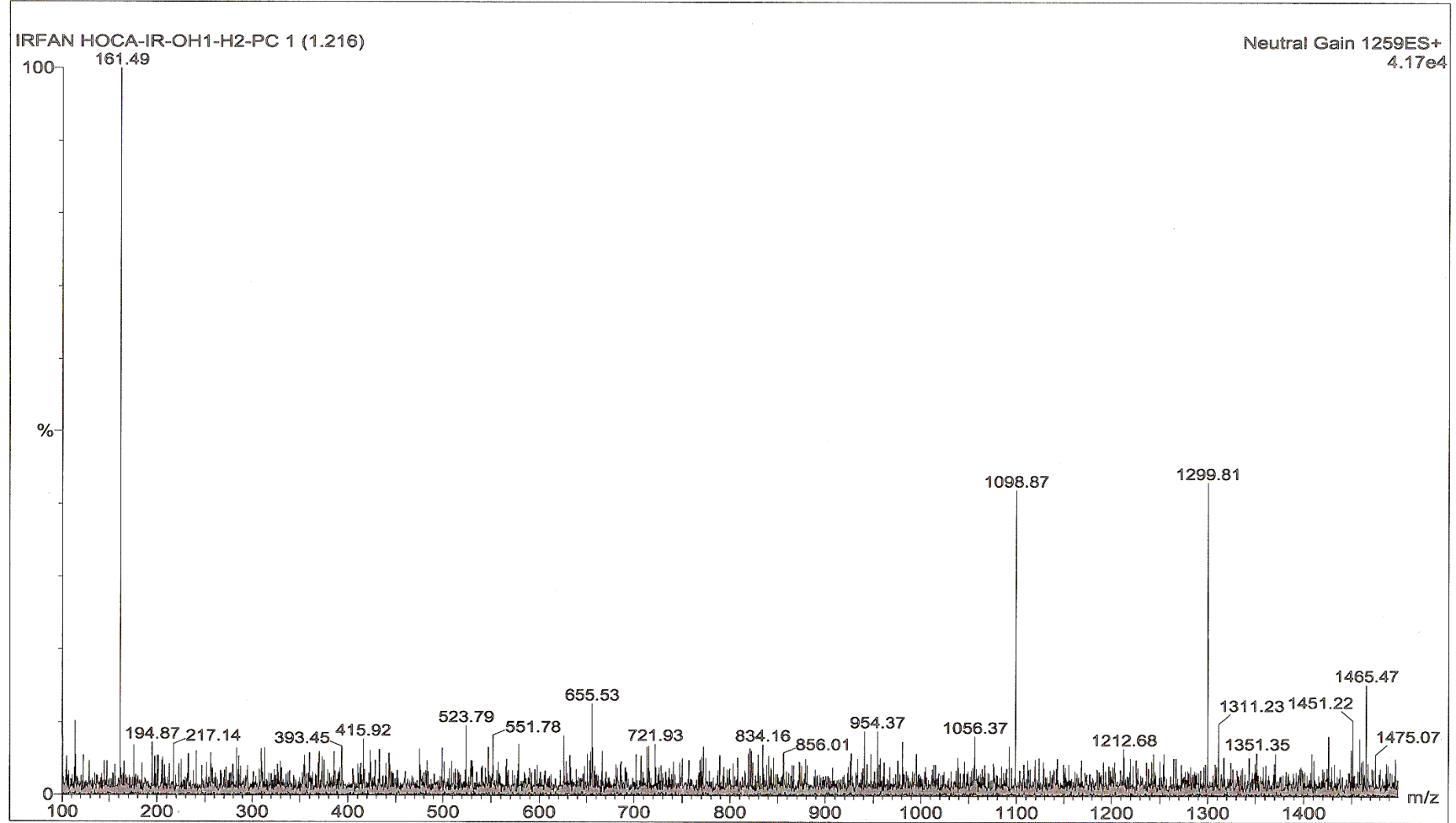




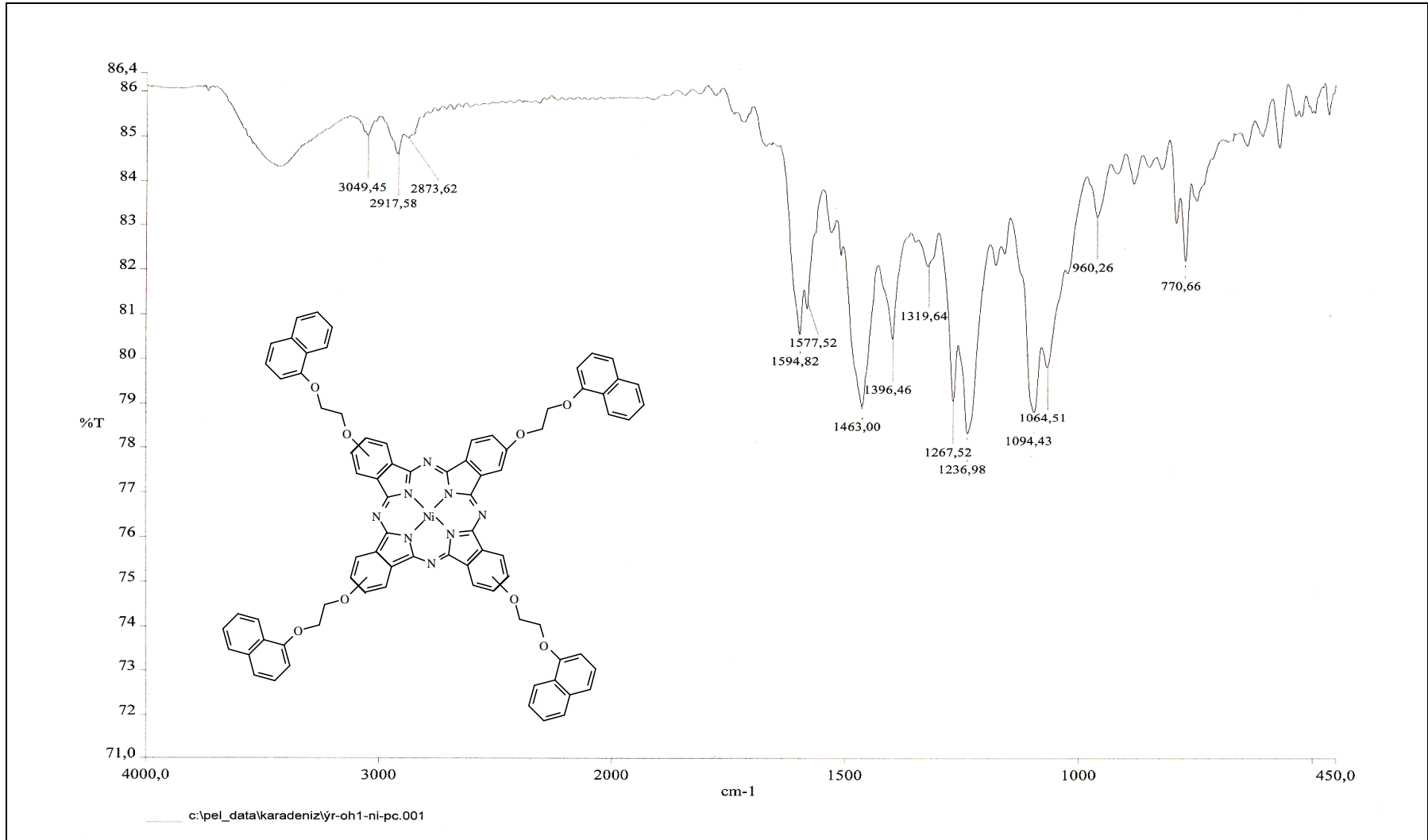
Ek Şekil 7. (2) Bileşğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



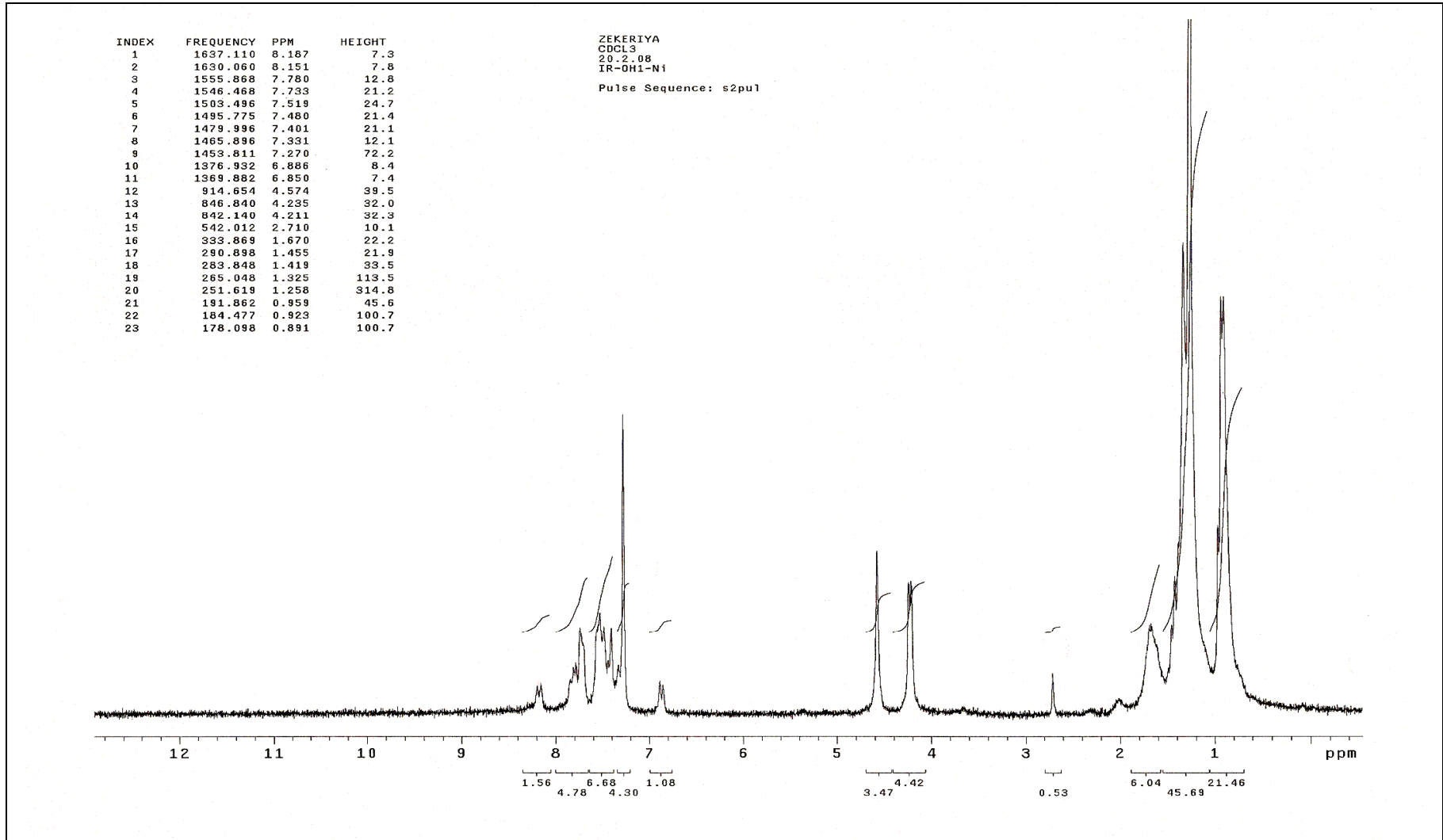
Ek Şekil 8. (2) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 9. (2) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 10. (3) Bileşğinin IR spektrumu



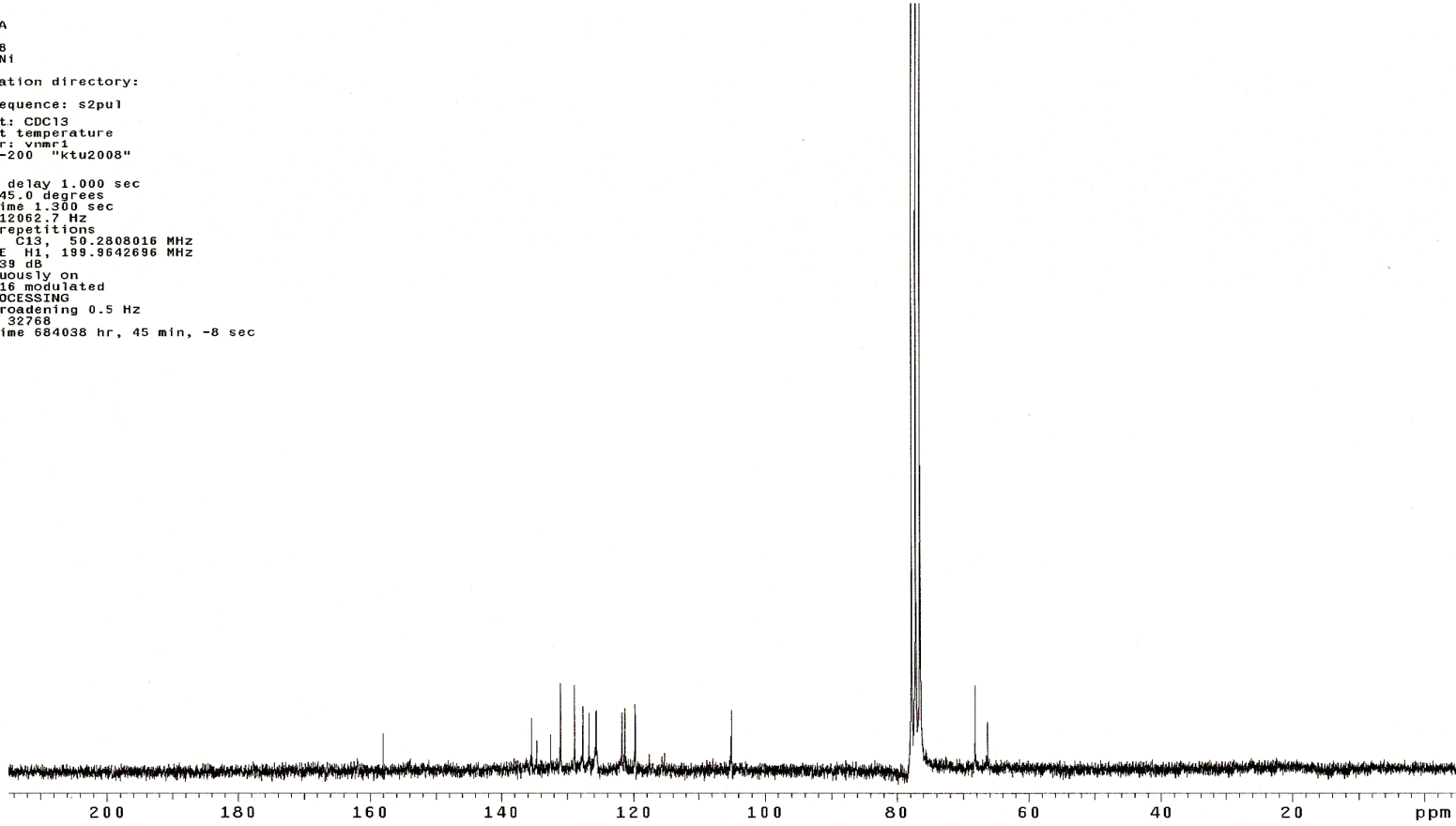
Ek Şekil 11. (3) Bileşğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

ZEKERIYA  
CDCL3  
10.11.08  
IR-OH1-N1

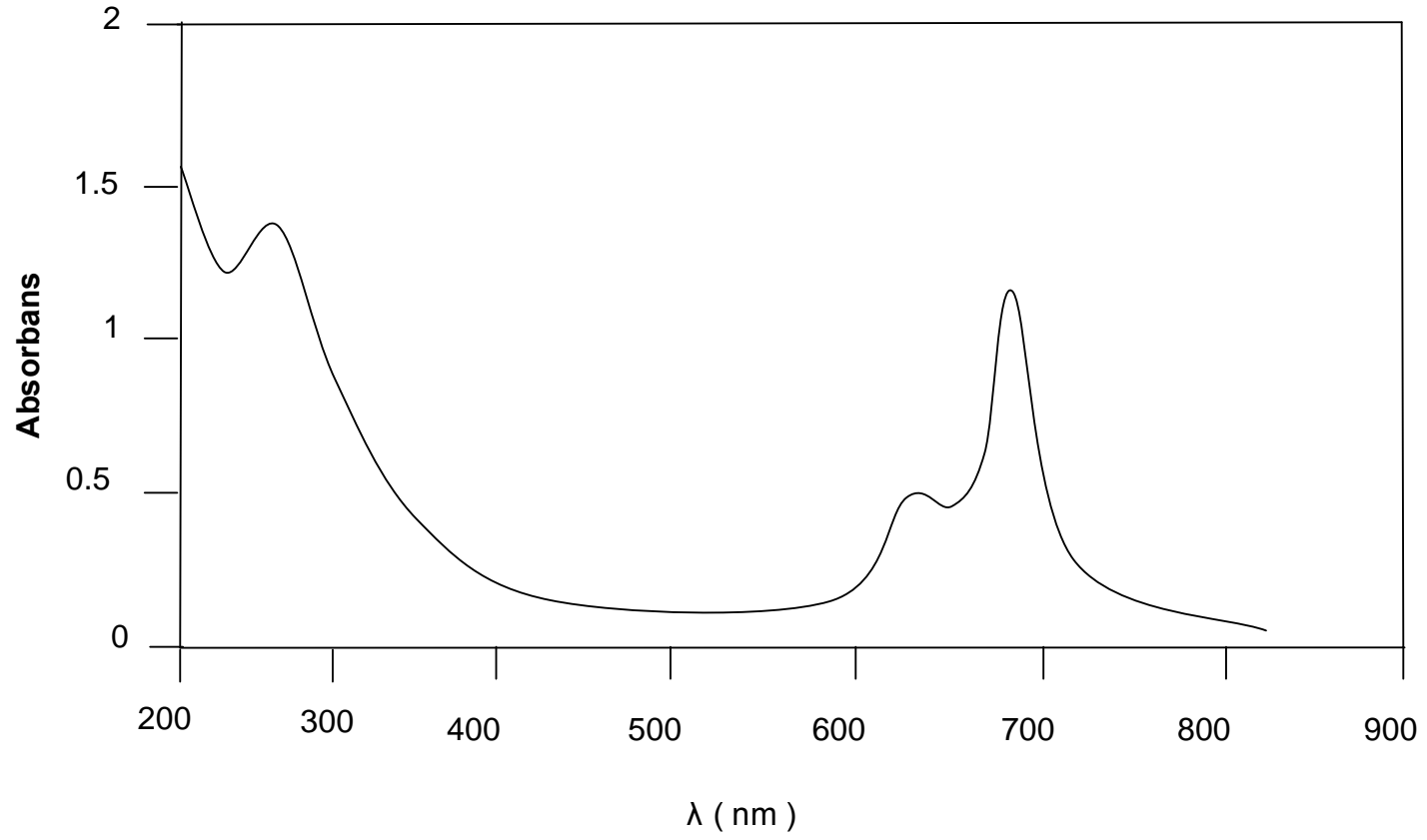
Automation directory:

Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: CDCl3  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
Mercury-200 "ktu2008"

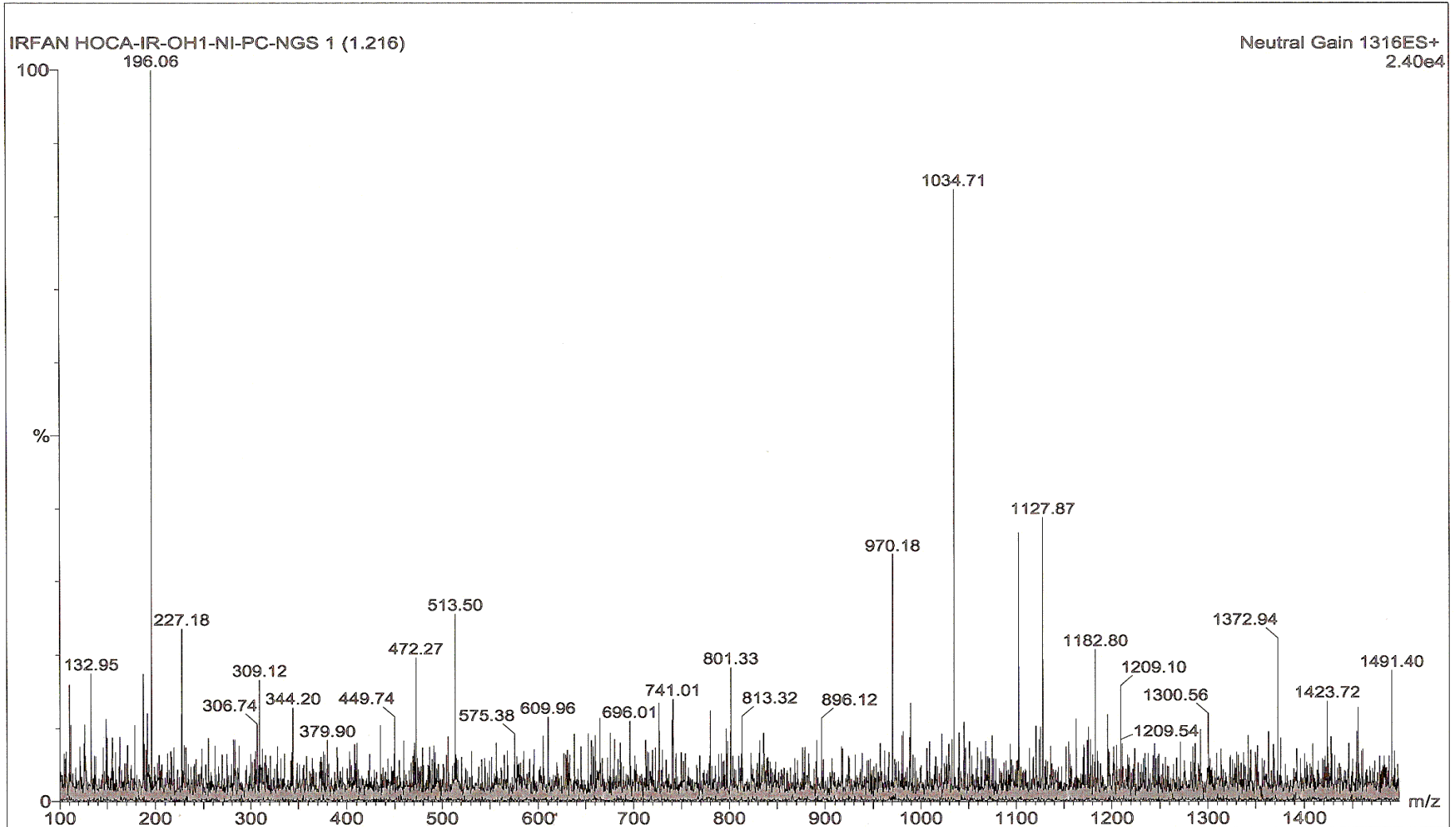
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 12062.7 Hz  
29504 repetitions  
OBSERVE C13, 50.2808016 MHz  
DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz  
Power 39 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 32768  
Total time 684038 hr, 45 min, -8 sec



Ek Şekil 12. (3) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

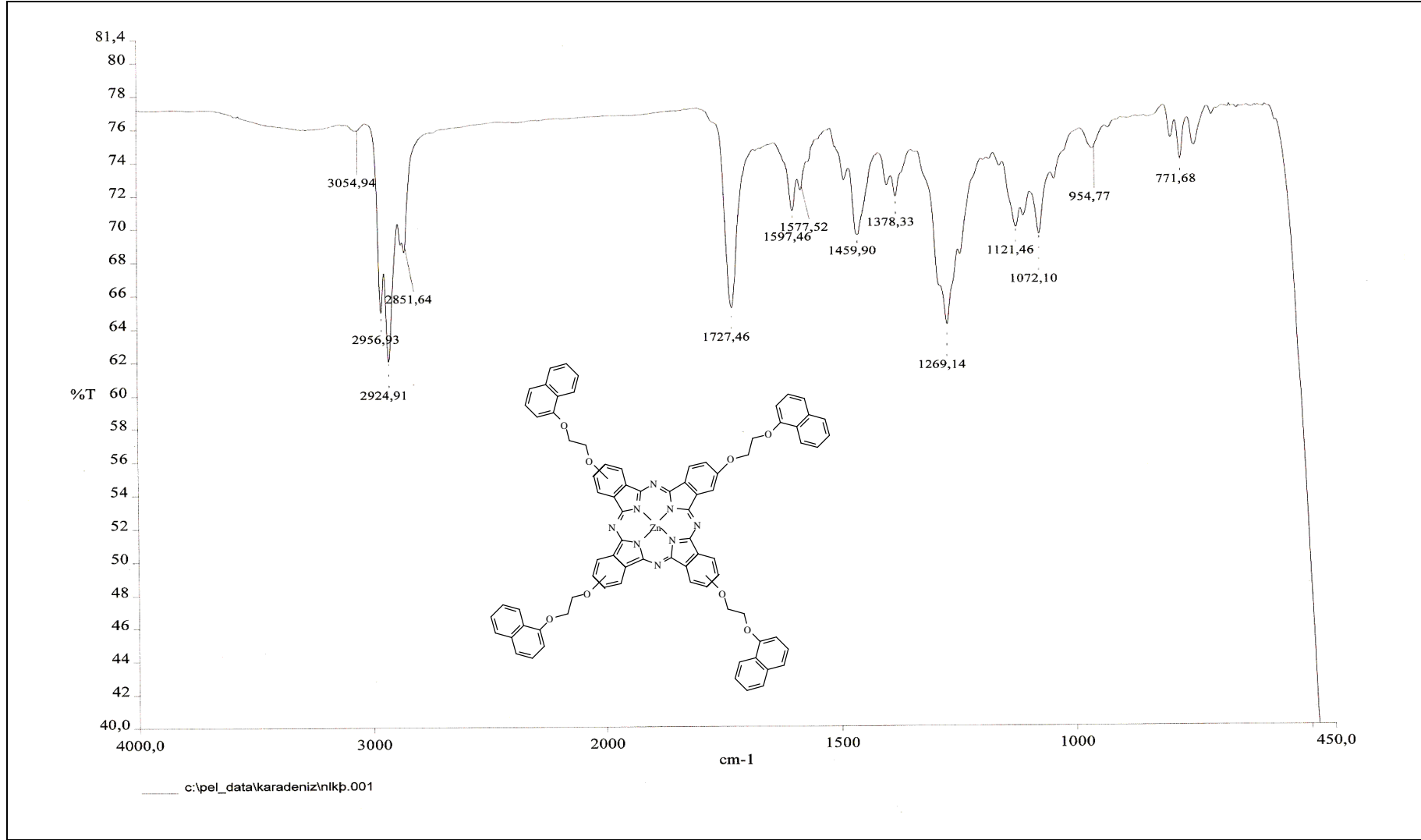


Ek Şekil 13. (3) Bileşğinin UV-Vis spektrumu

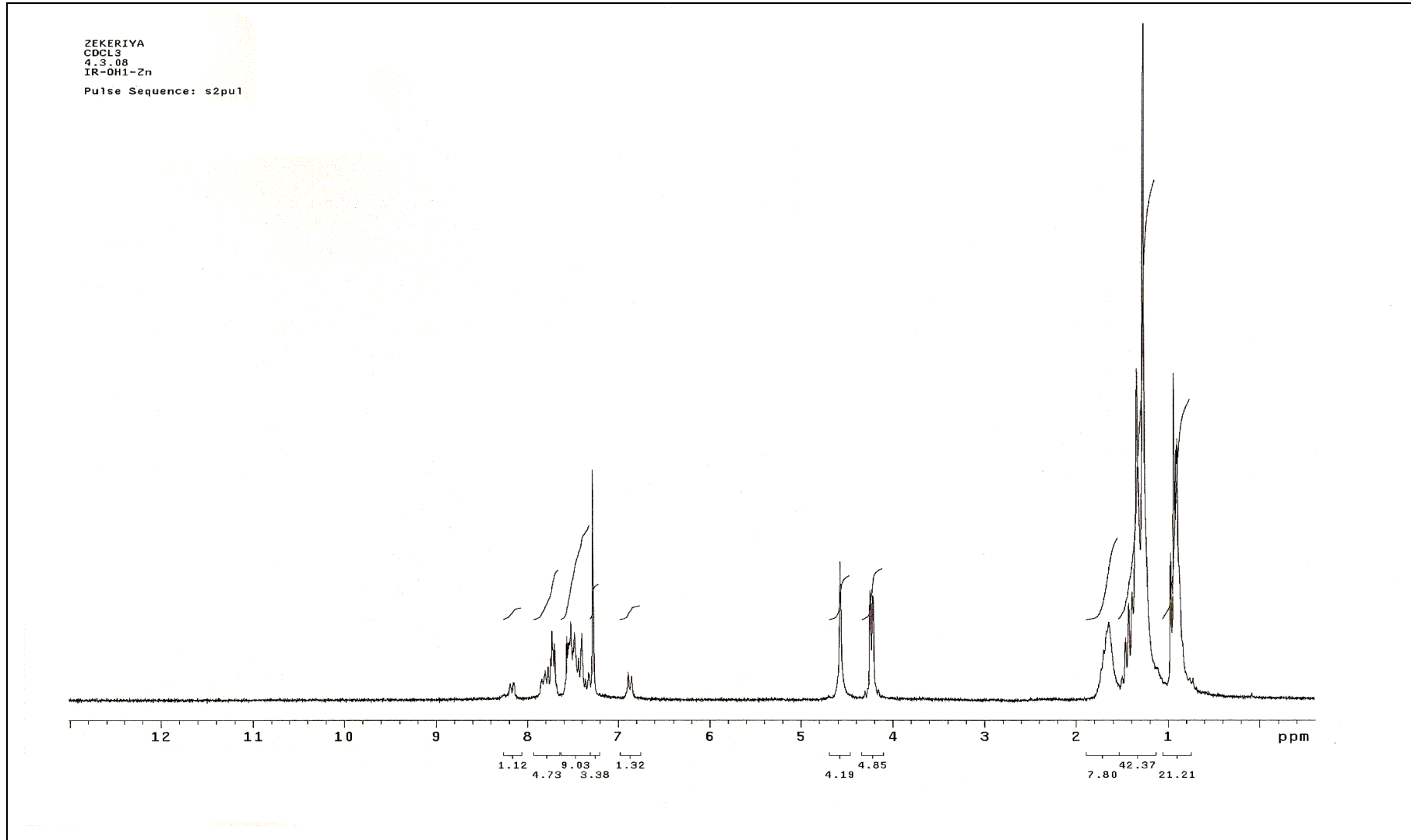


Ek Şekil 14. (3) Bileşğinin kütle spektrumu





Ek Şekil 15. (4) Bileşiminin IR spektrumu



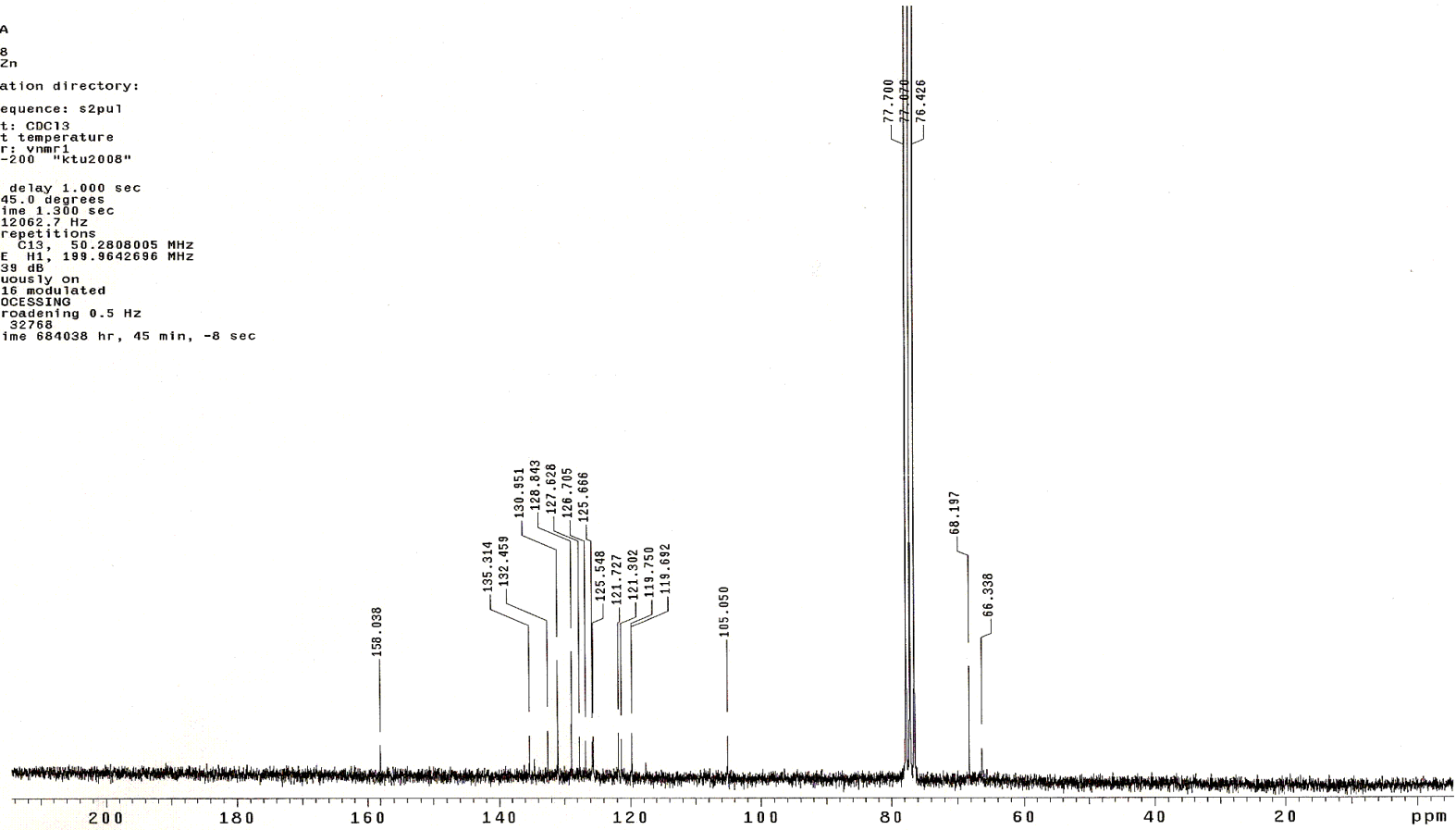
Ek Şekil 16. (4) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

ZEKERIYA  
CDCL3  
20.11.08  
IR-0H1-Zn

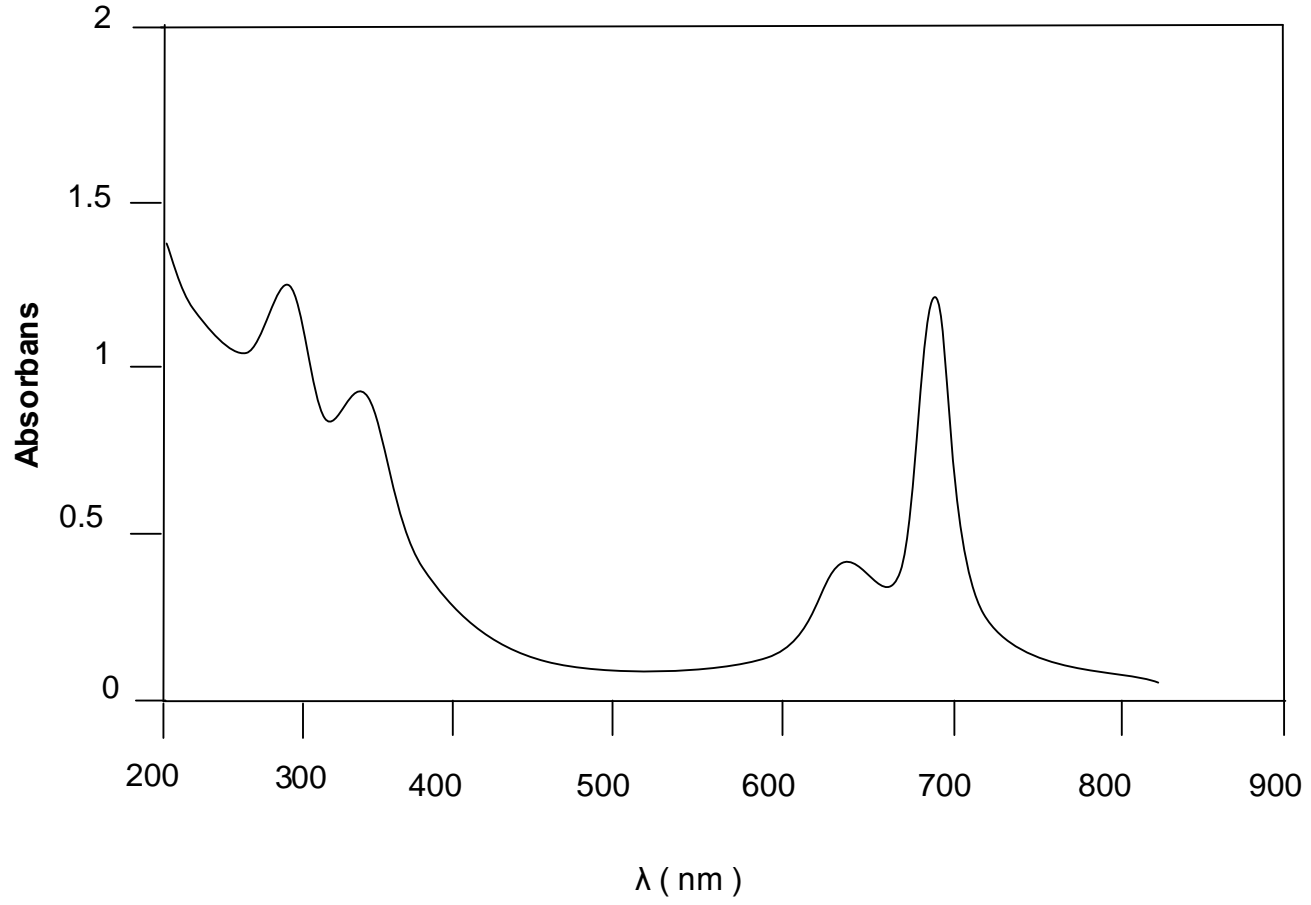
Automation directory:

Pulse Sequence: s2pul  
Solvent: CDCL3  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
Mercury-200 "ktu2008"

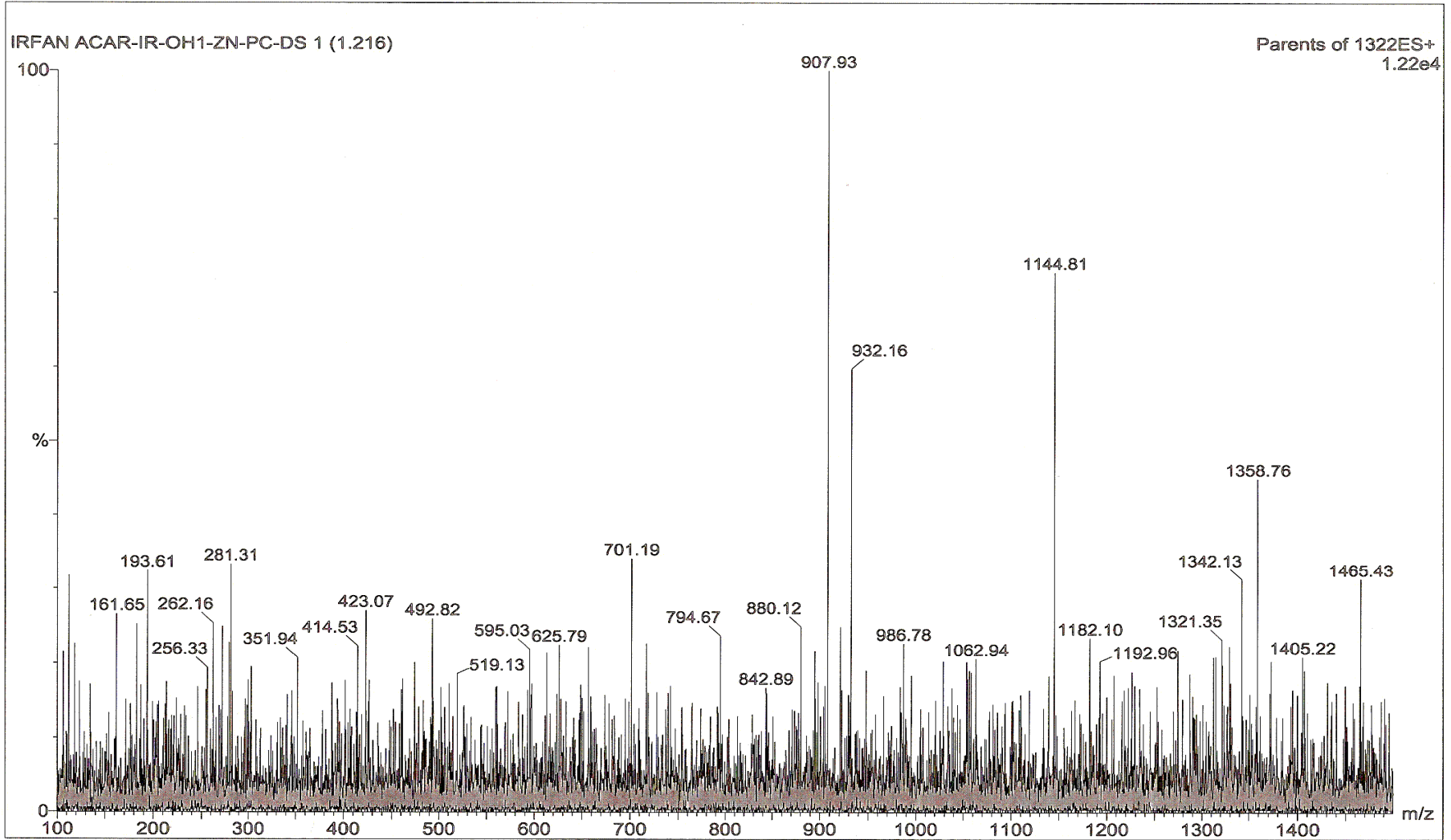
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 12062.7 Hz  
29152 repetitions  
OBSERVE C13, 50.2808005 MHz  
DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz  
Power 39 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 32768  
Total time 684038 hr, 45 min, -8 sec



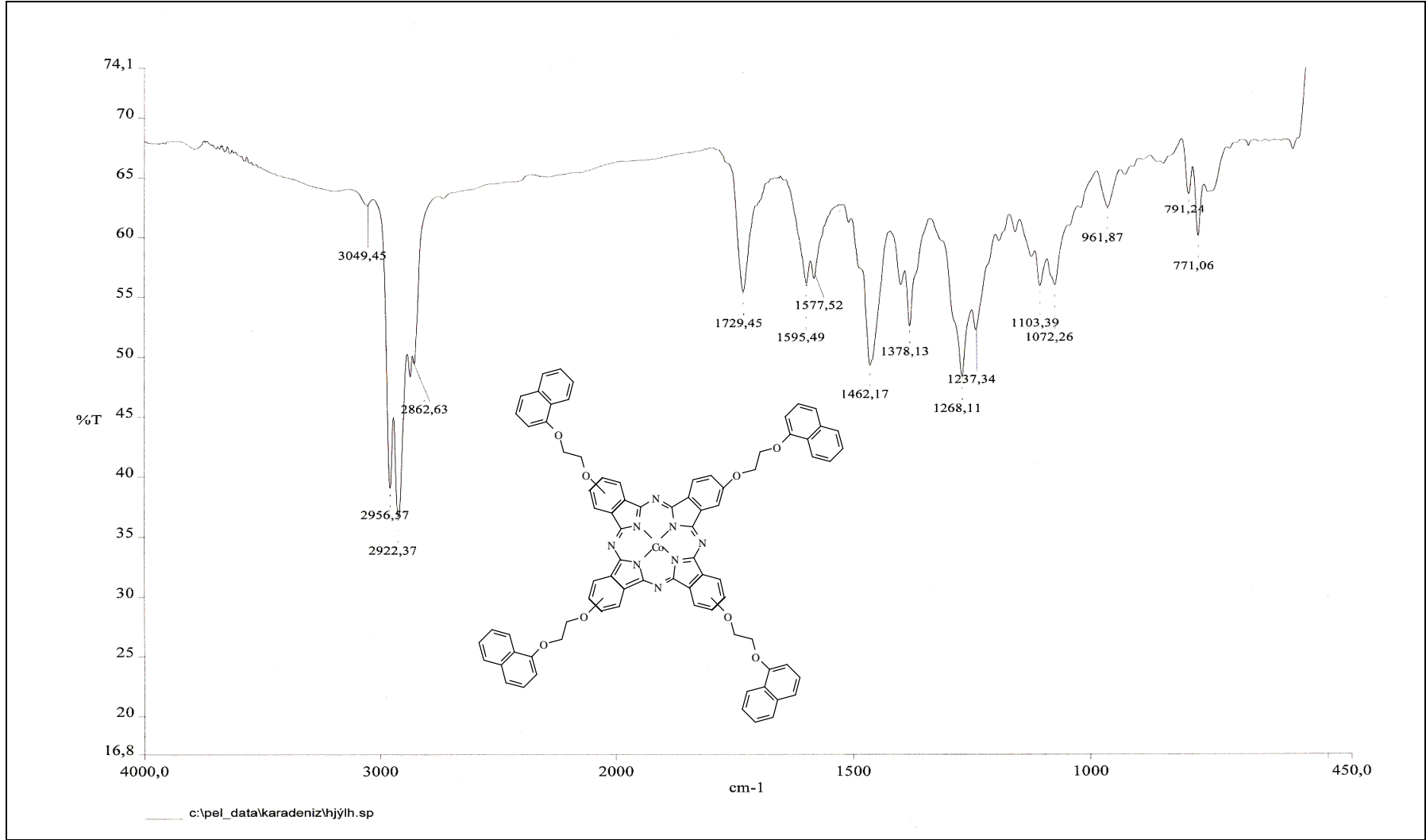
Ek Şekil 17. (4) Bileşiminin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



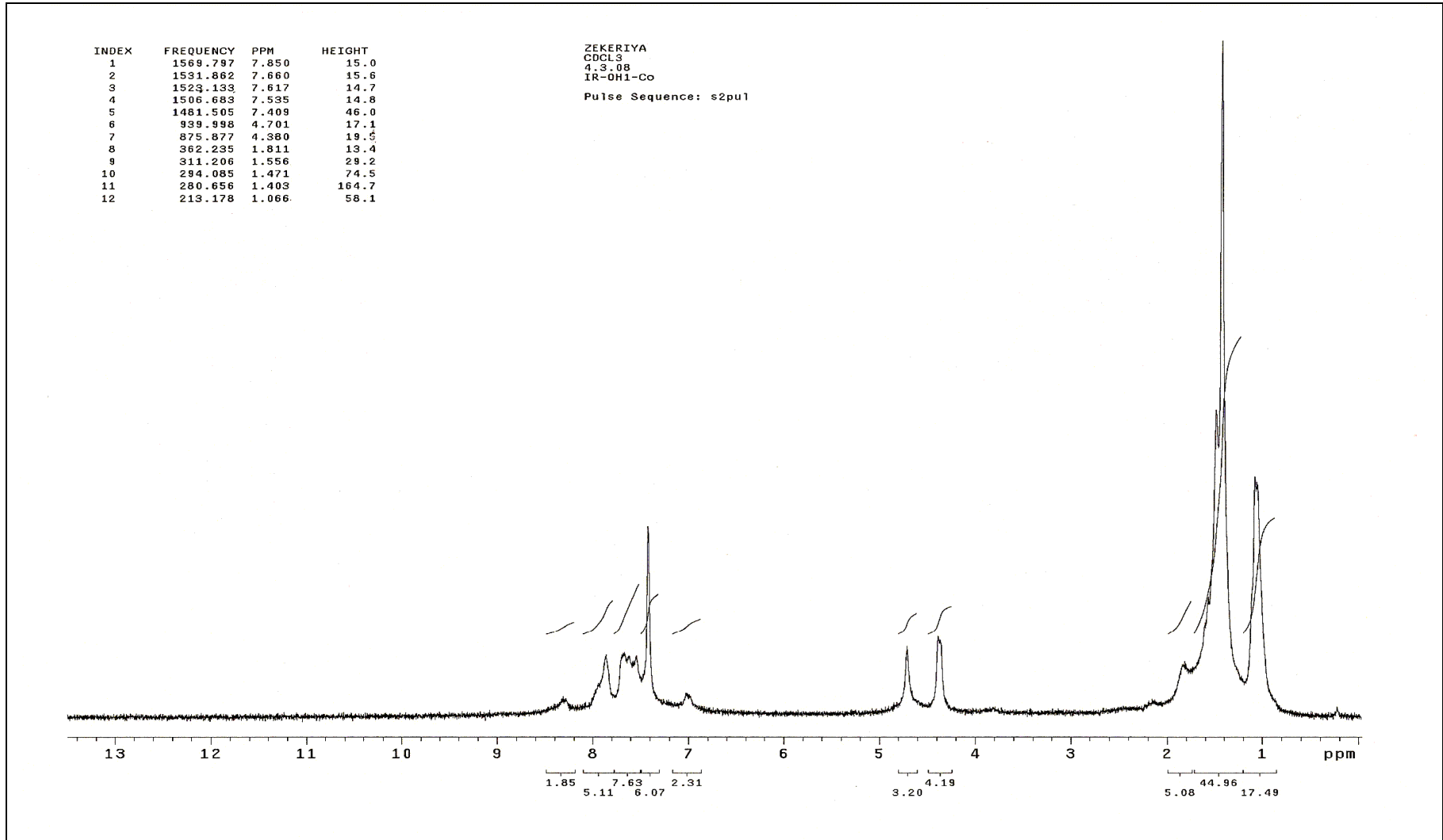
Ek Şekil 18. (4) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 19. (4) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 20. (5) Bileşiminin IR spektrumu



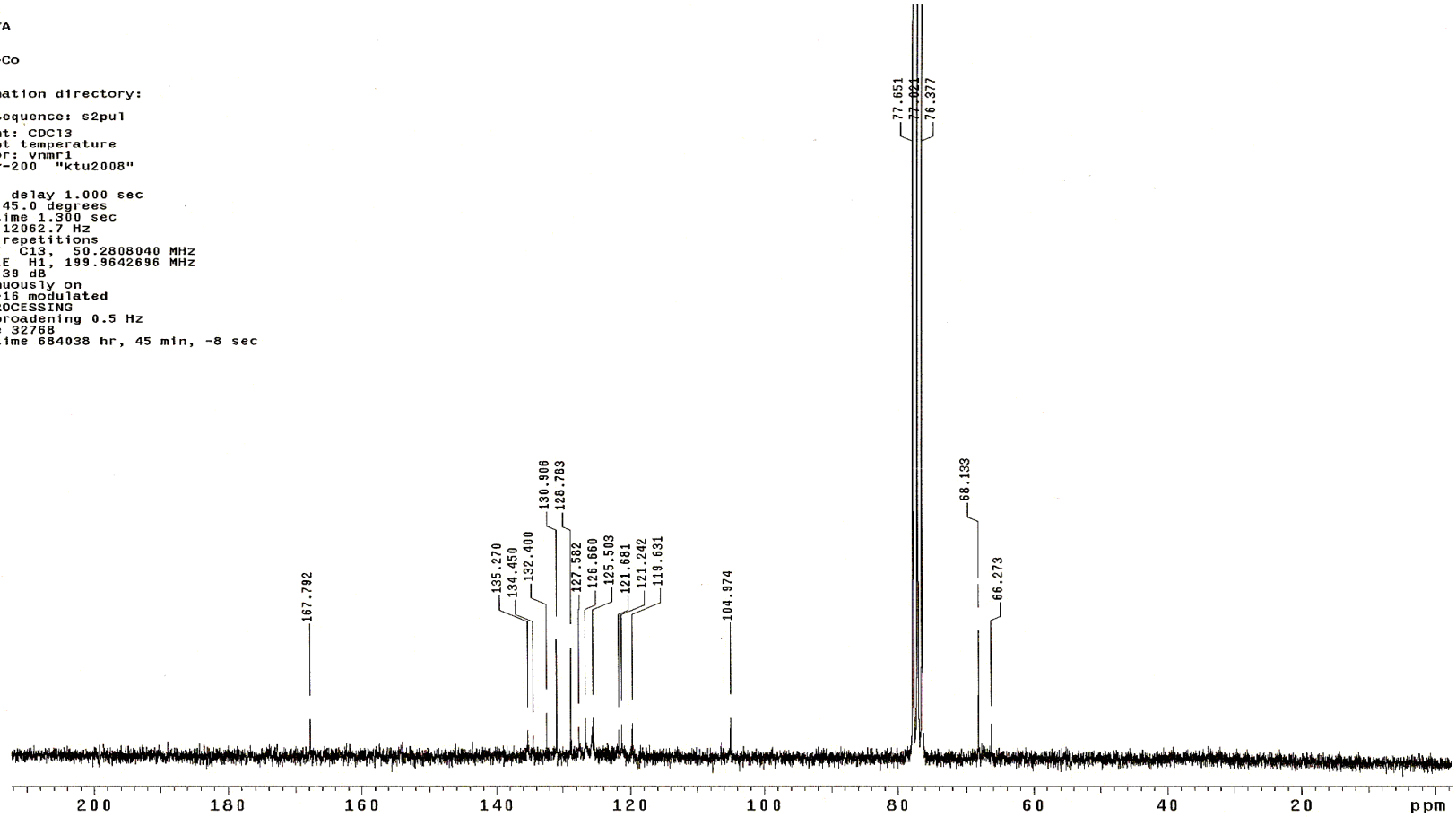
Ek Şekil 21. (5) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

ZEKERIYA  
CDCL3  
3.2.09  
IR-OH1-Co  
LKN=71

Automation directory:

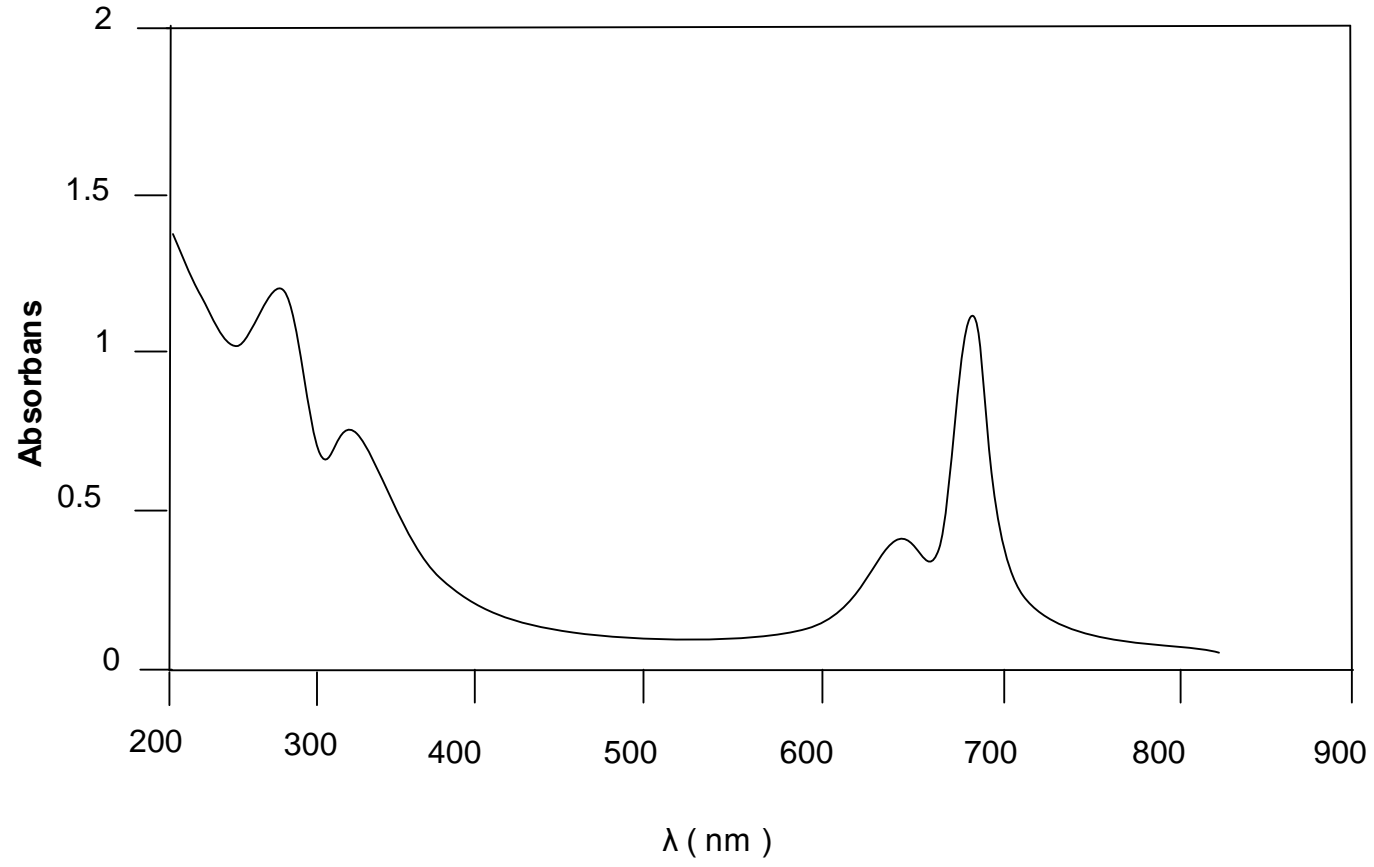
Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: CDCl3  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
Mercury-200 "ktu2008"

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 12062.7 Hz  
29456 repetitions  
OBSERVE C13, 50.2808040 MHz  
DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz  
Power 39 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 32768  
Total time 684038 hr, 45 min, -8 sec

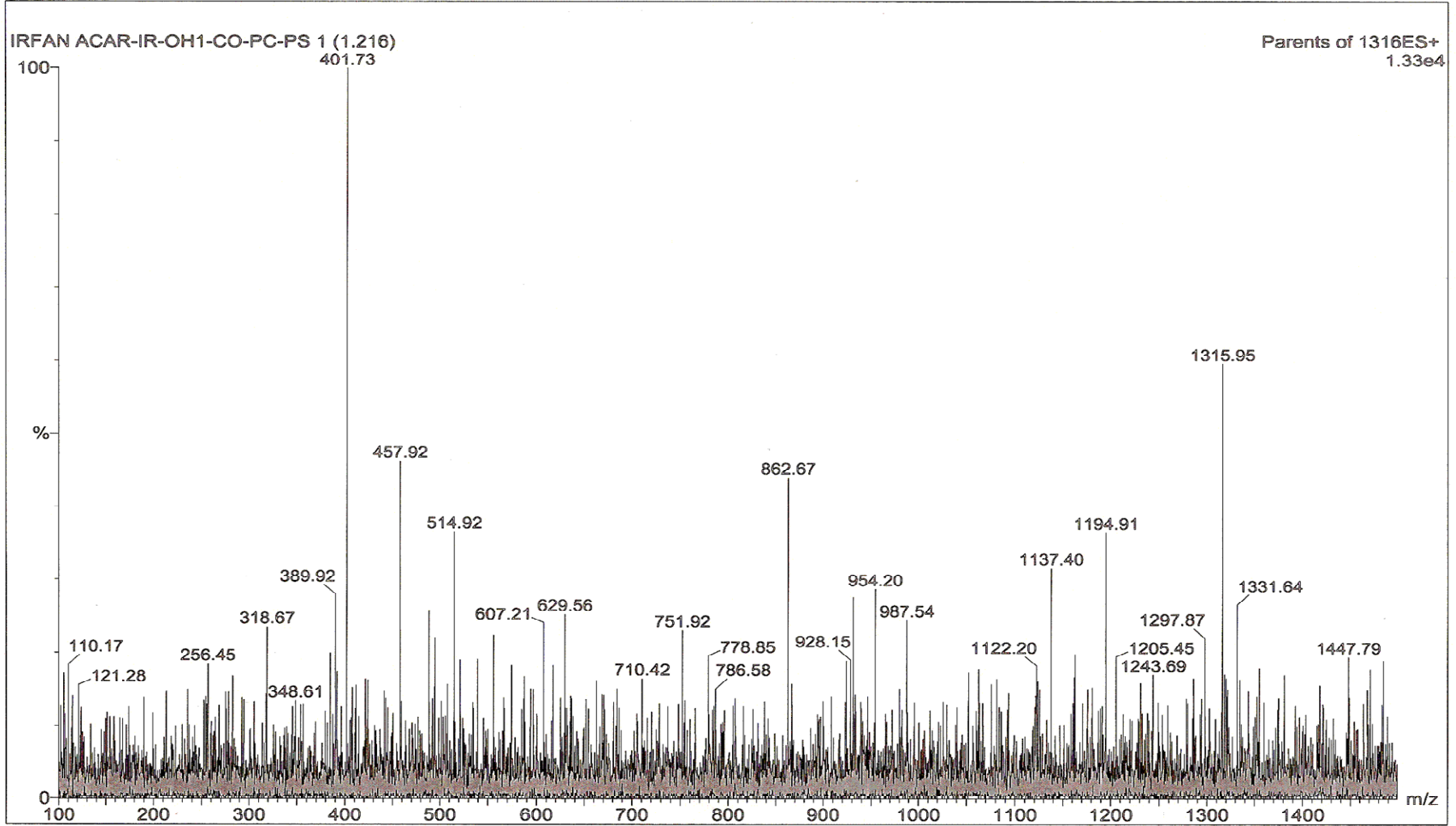


Ek Şekil 22. (5) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

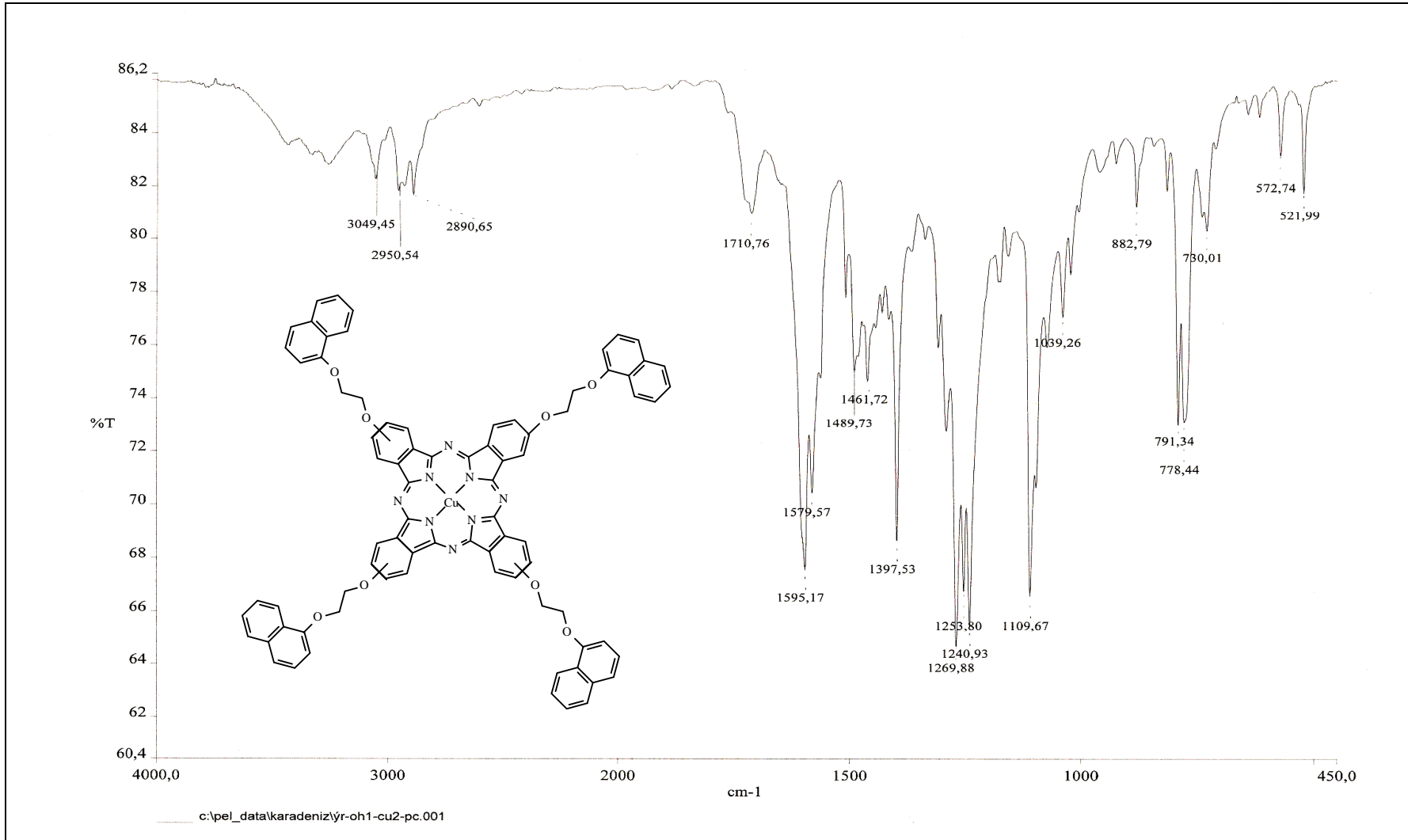




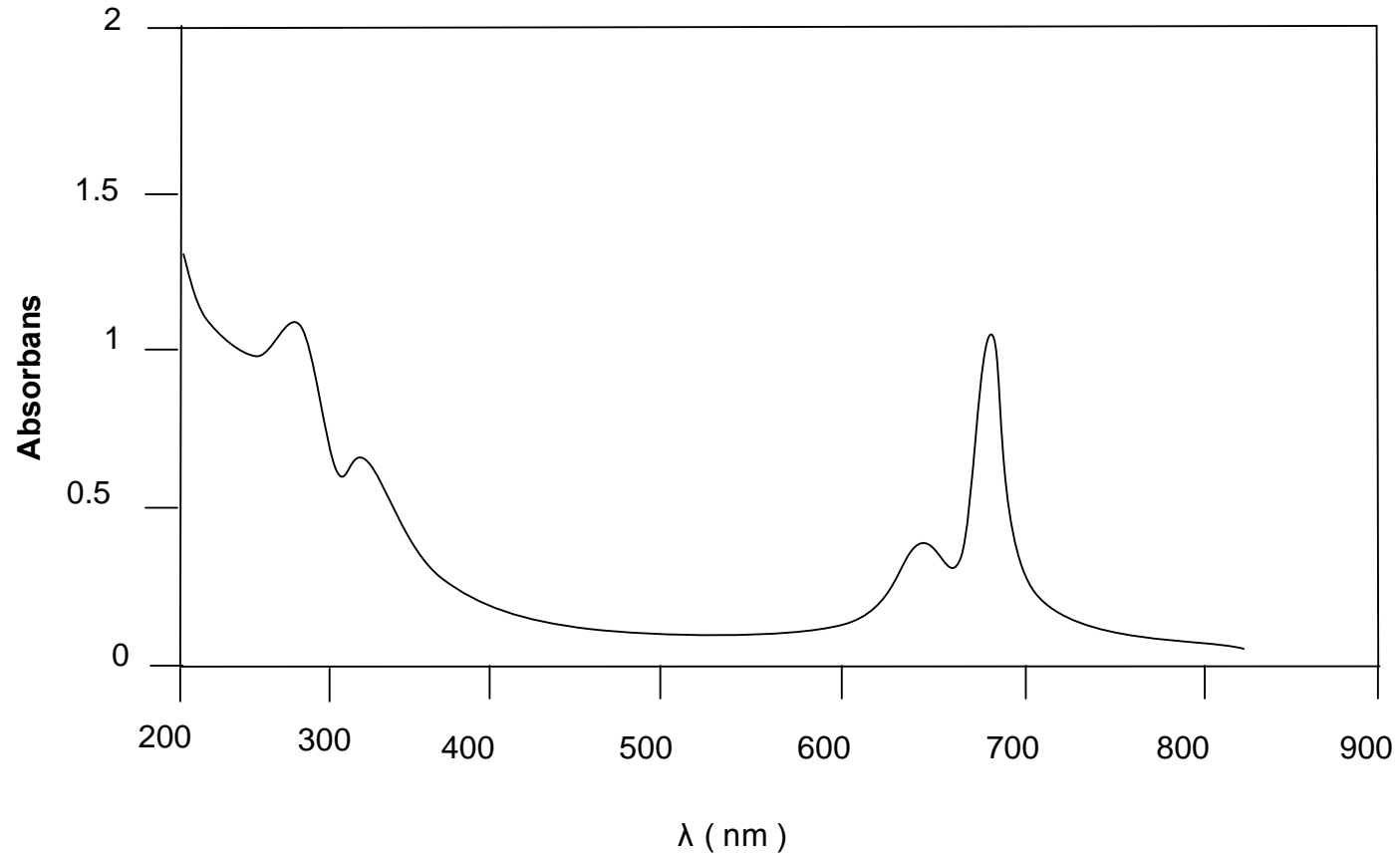
Ek Şekil 23. (5) Bileşğinin UV-Vis spektrumu



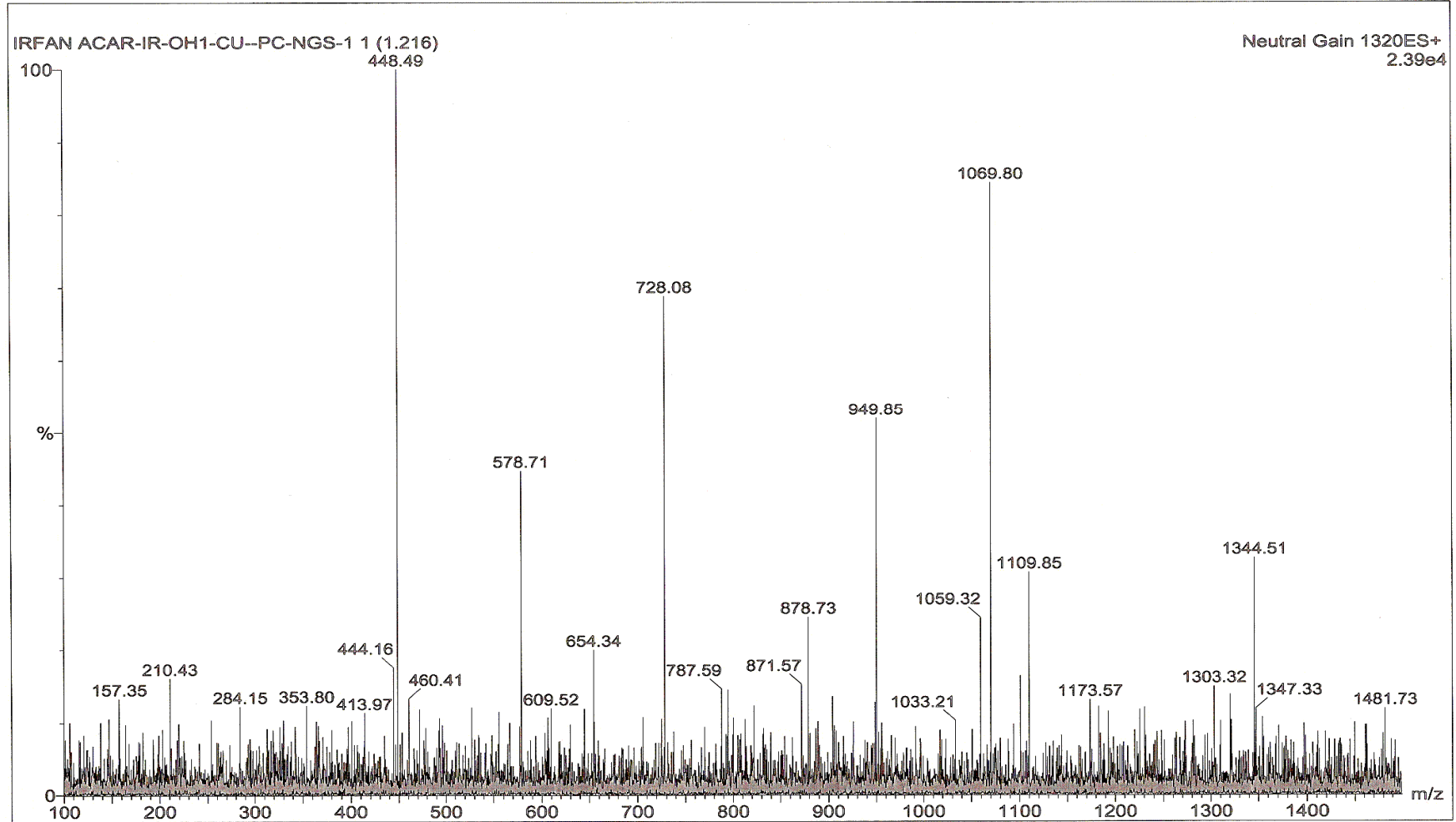
Ek Şekil 24. (5) Bileşiminin kütle spektrumu



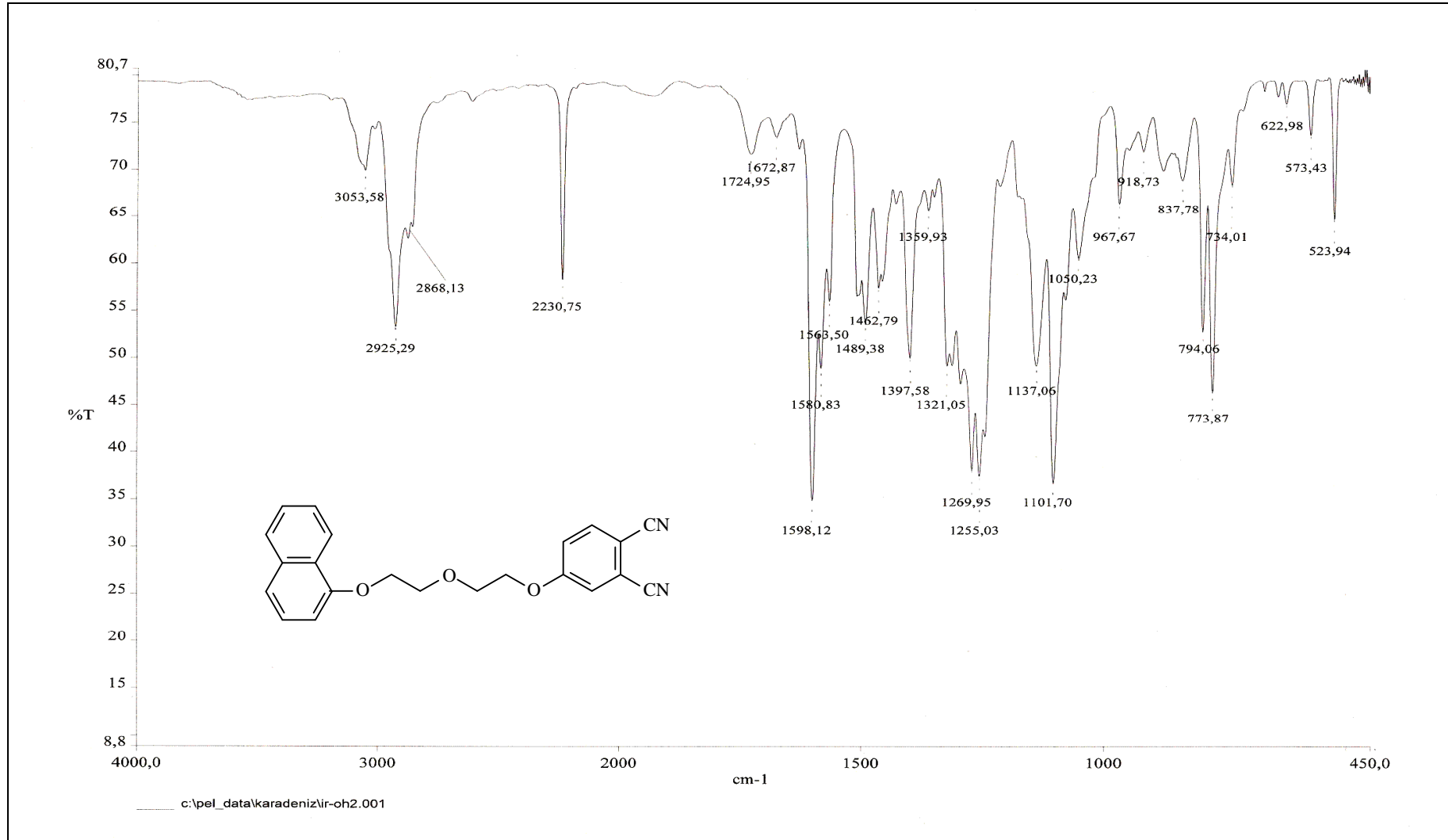
Ek Şekil 25. (6) Bileşiminin IR spektrumu



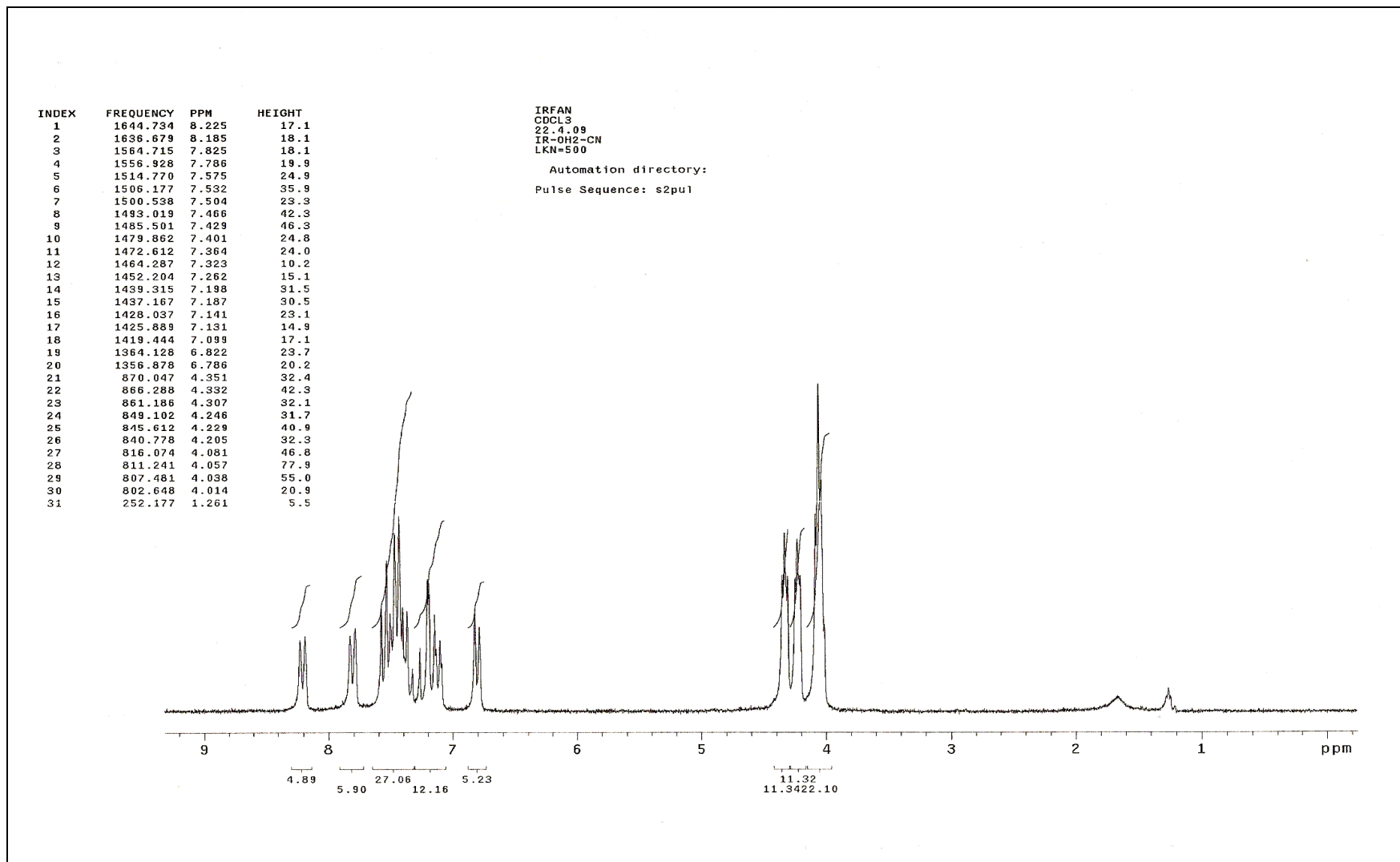
Ek Şekil 26. (6) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 27. (6) Bileşiminin kütle spektrumu



Ek Şekil 28. (7) Bileşiminin IR spektrumu

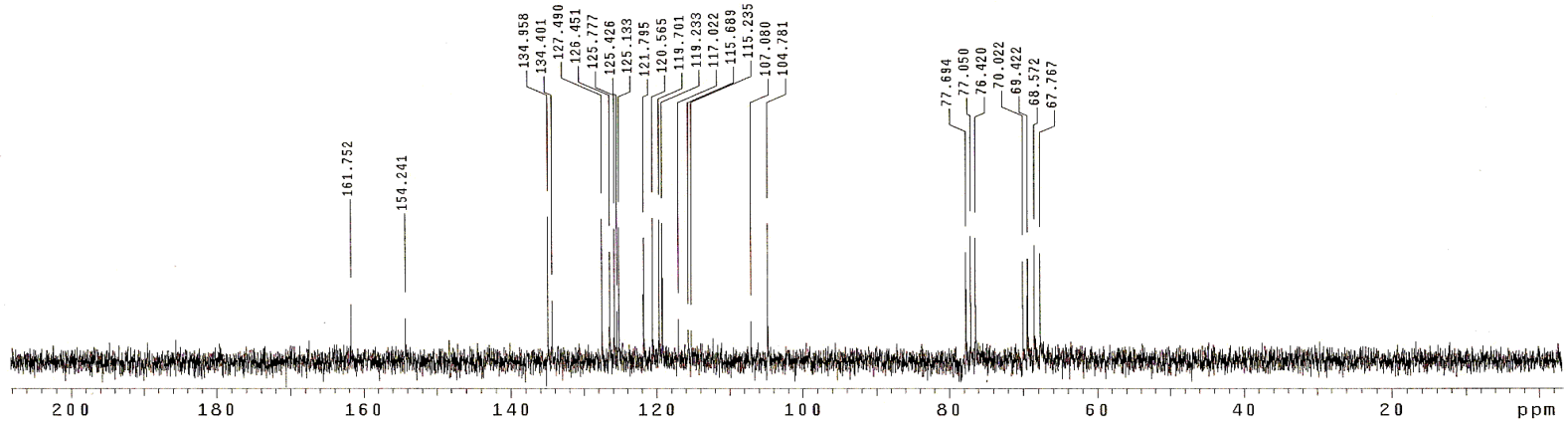
Ek Şekil 29. (7) Bileşinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

IRFAN  
CDCL3  
29.4.09  
IR-OH2-CN  
LKN=500

Automation directory:

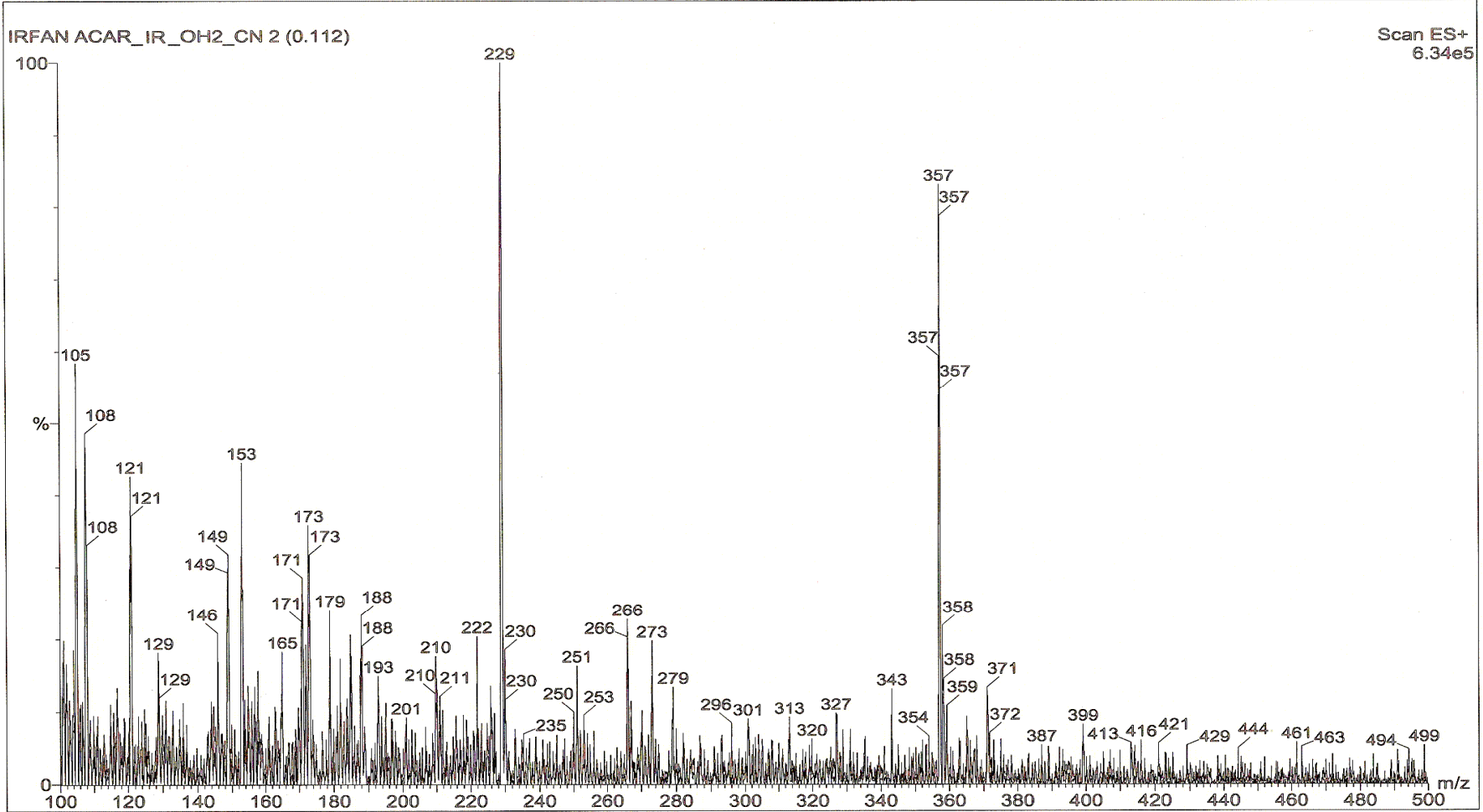
Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: DMSO  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
Mercury-200 "ktu2008"

Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 12062.7 Hz  
144 repetitions  
OBSERVE C13, 50.2808063 MHz  
DECOUPLE H1, 199.9652195 MHz  
Power 39 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 32768  
Total time 10 min, 30 sec

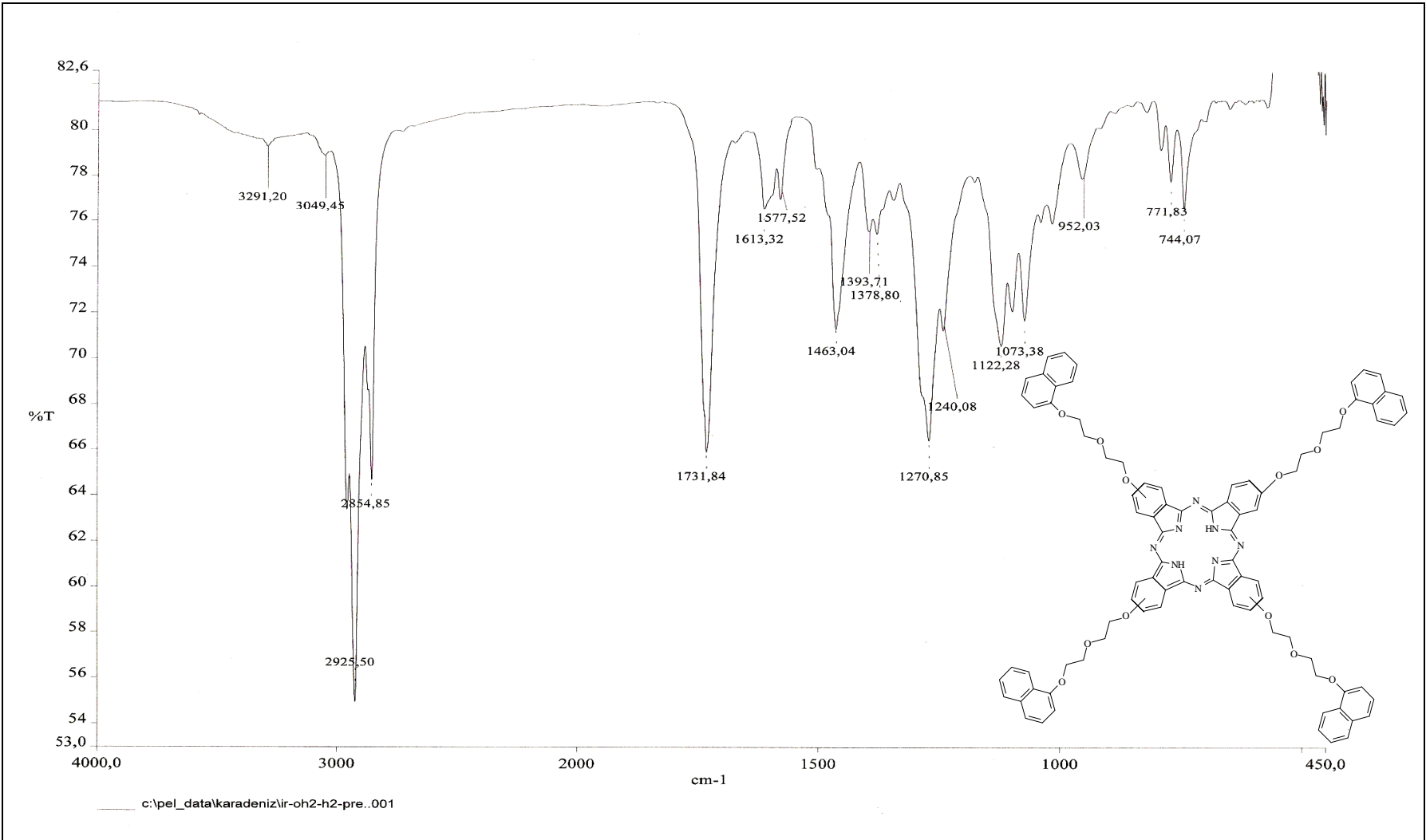


Ek Şekil 30. (7) Bileşğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

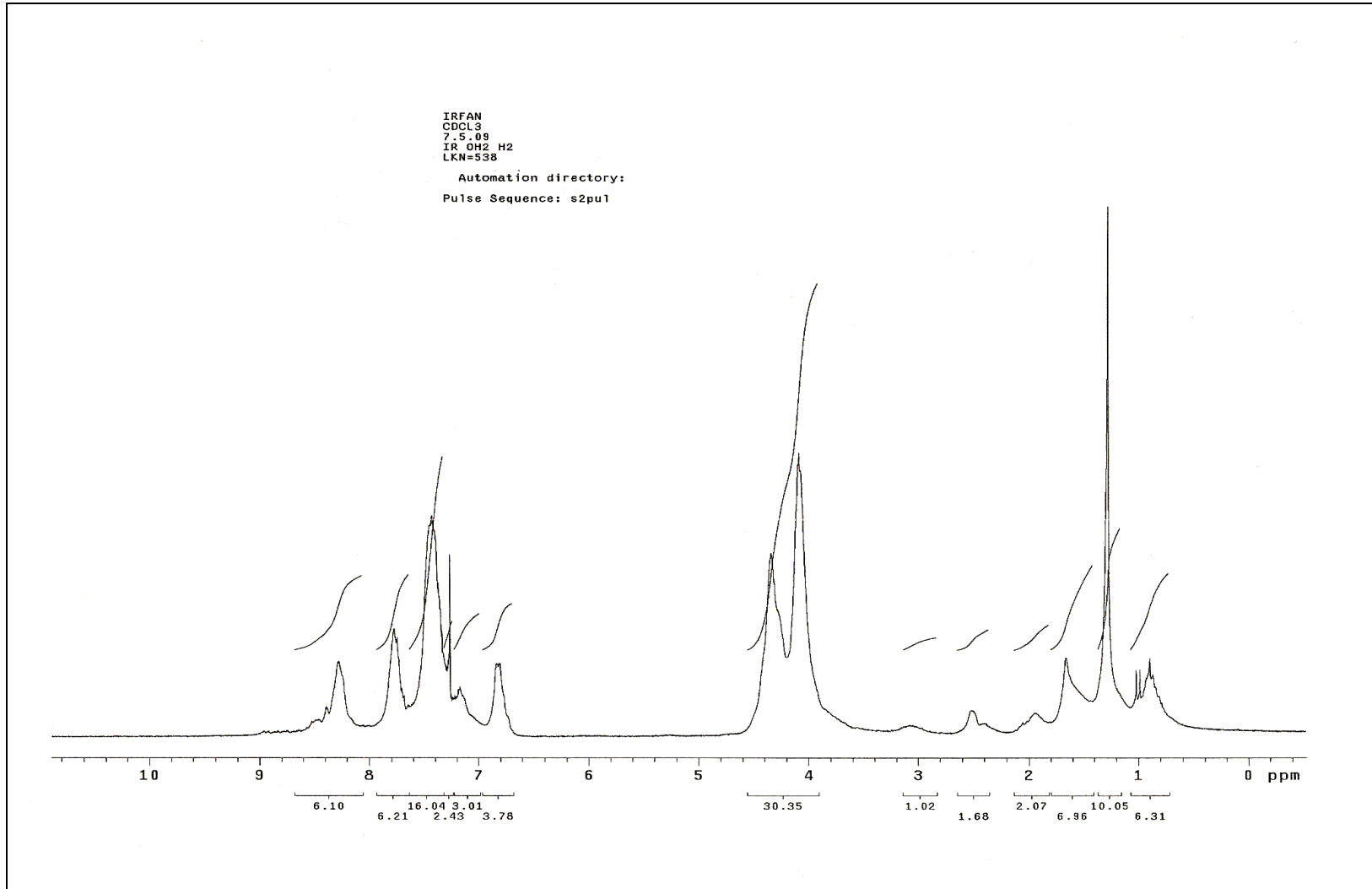




Ek Şekil 31. (7) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 32. (8) Bileşiminin IR spektrumu



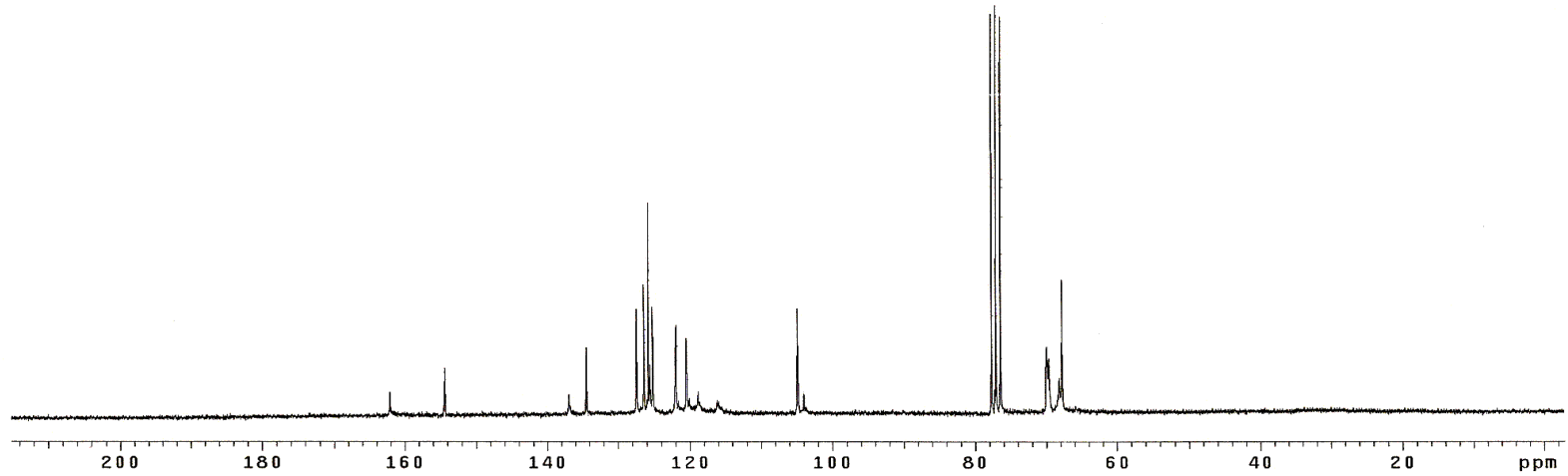
Ek Şekil 33. (8) Bileşiminin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

IRFAN  
CDCL3  
7.5.09  
IR 0H2 H2  
LKN=538

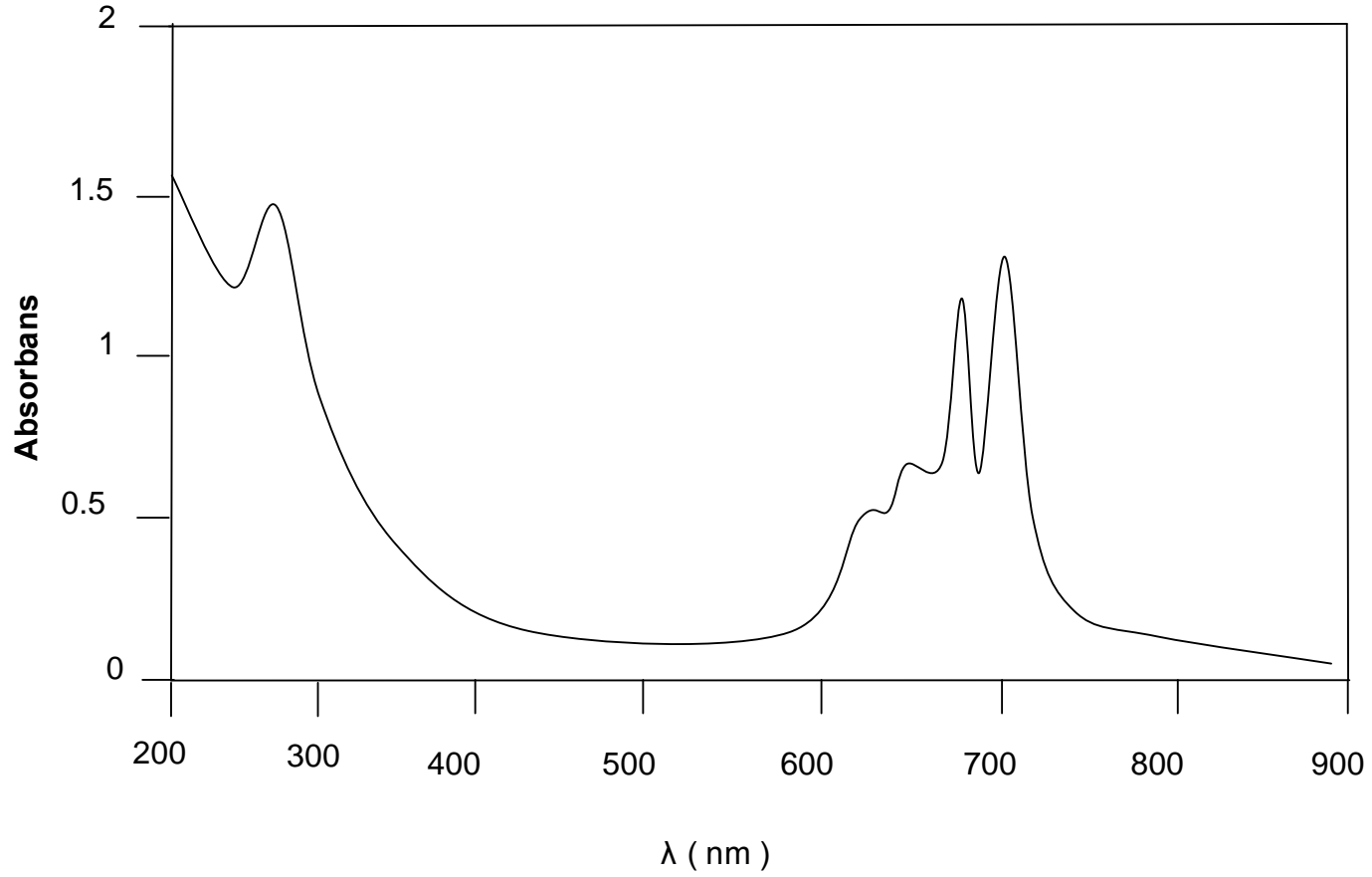
Automation directory:

Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: CDCl3  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
Mercury-200 "ktu2008"

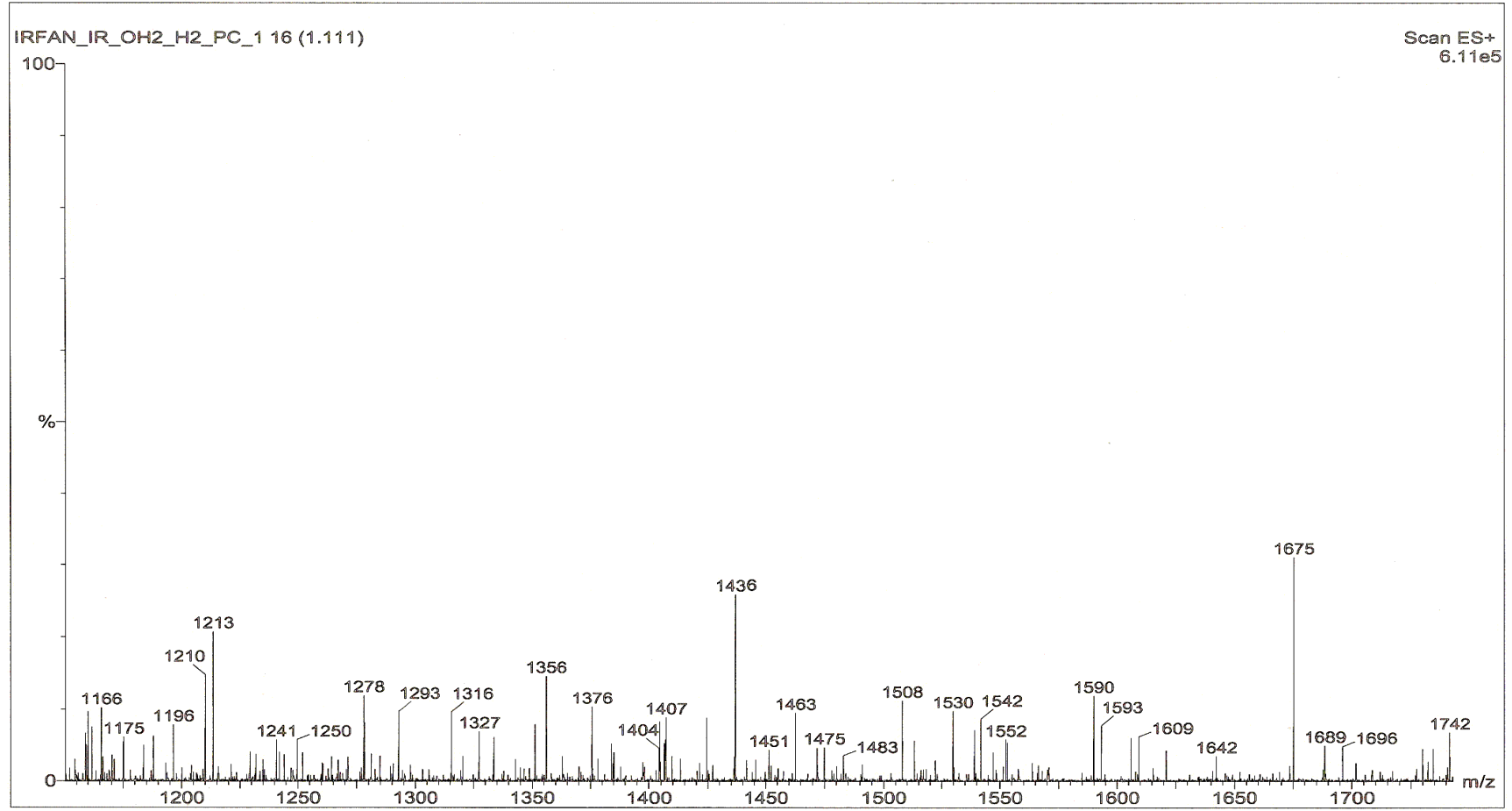
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 12062.7 Hz  
28288 repetitions  
OBSERVE C13, 50.2808052 MHz  
DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz  
Power 39 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 32768  
Total time 684038 hr, 45 min, -8 sec



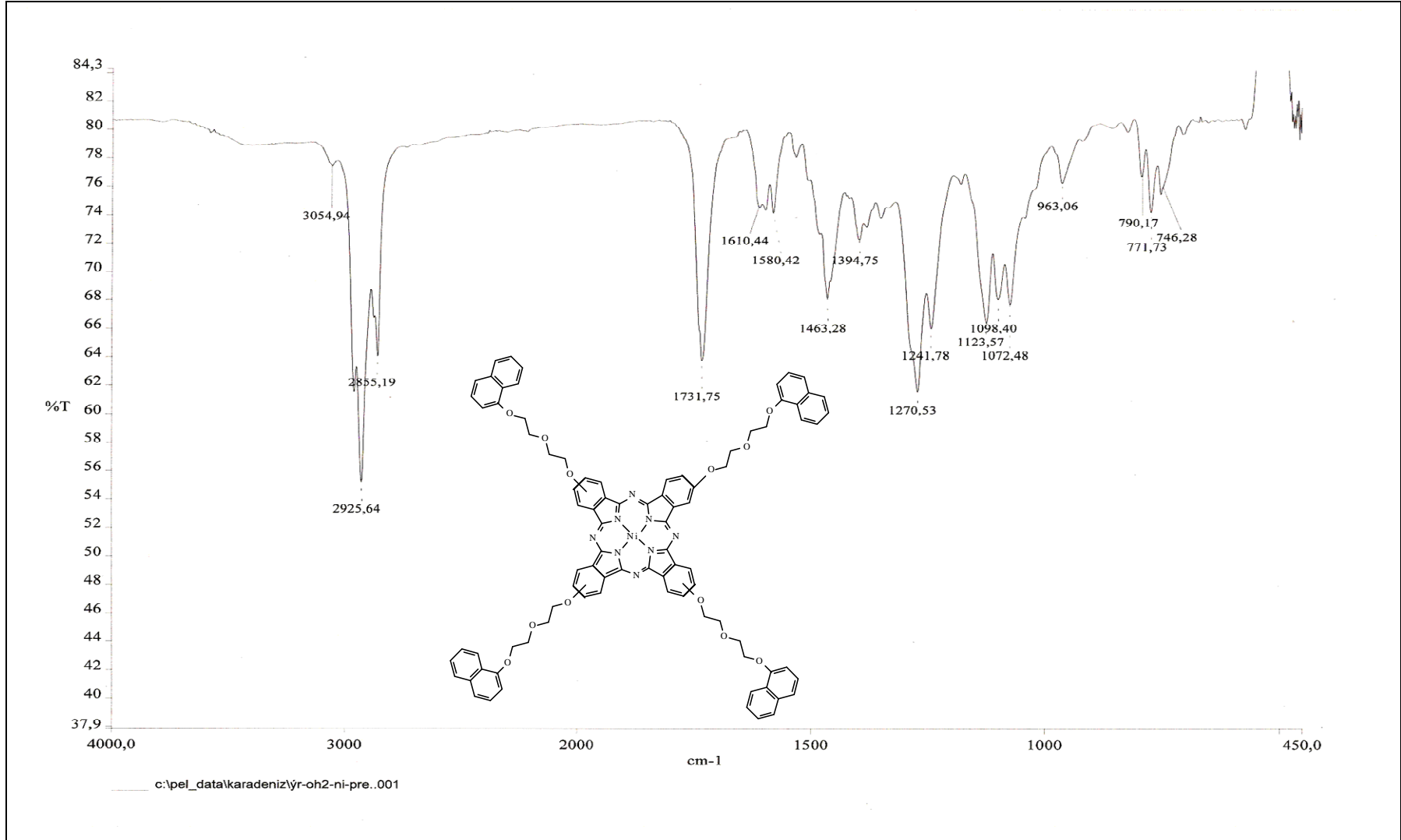
Ek Şekil 34. (8) Bileşiminin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



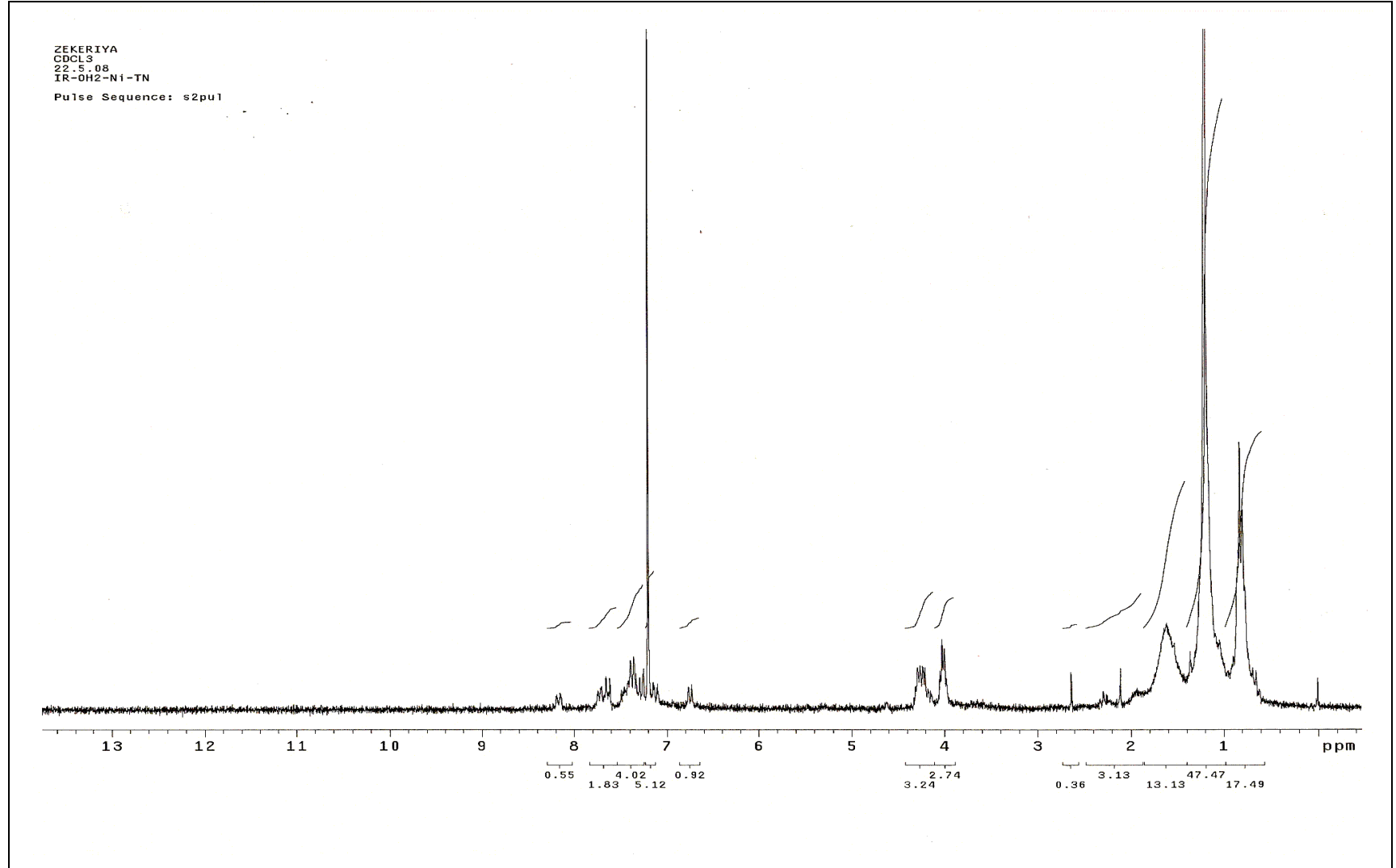
Ek Şekil 35. (8) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 36. (8) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 37. (9) Bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 38. (9) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

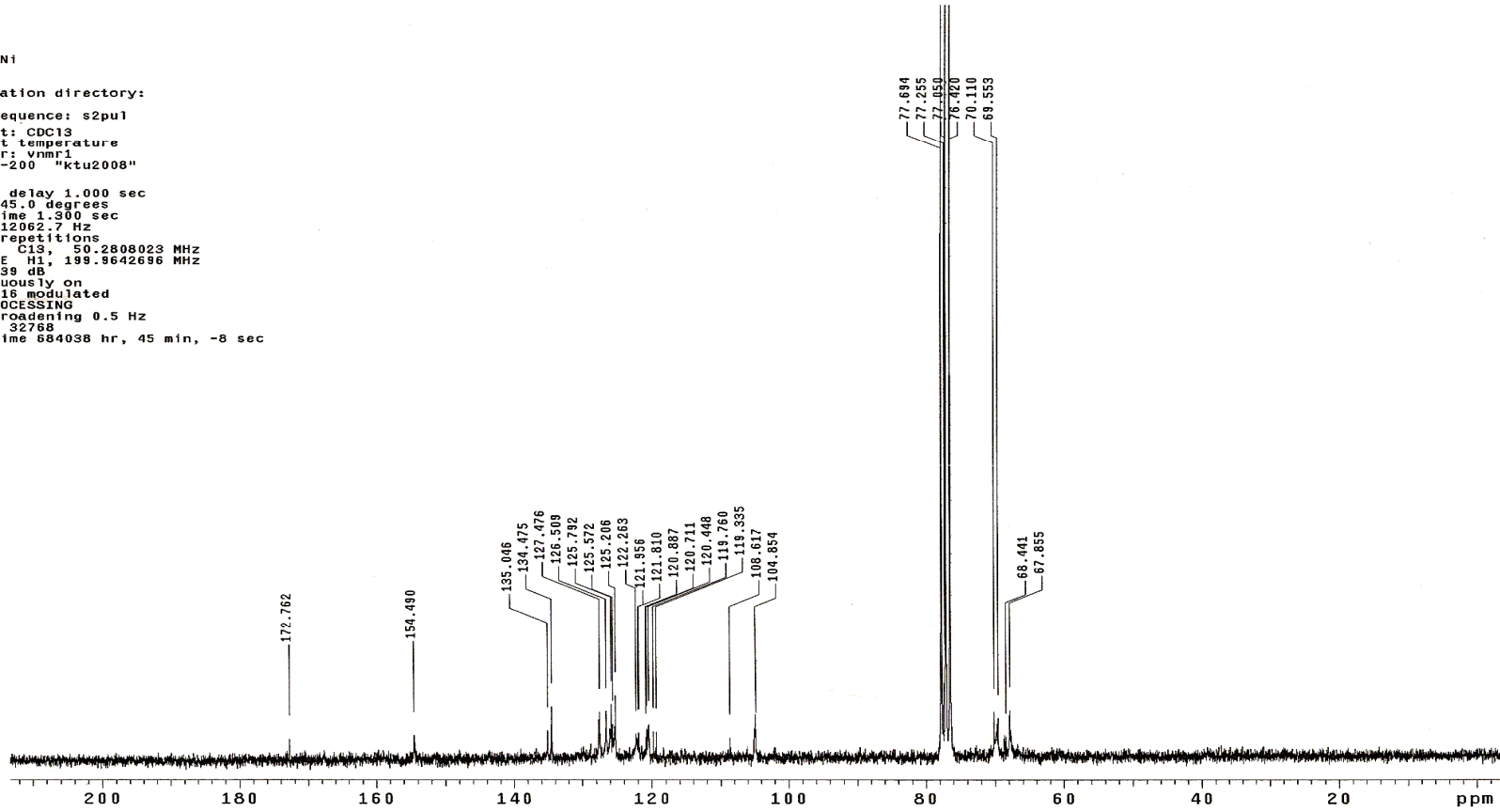


IRFAN  
CDCL3  
12.5.09  
IR\_OH2\_N1  
LKN-563

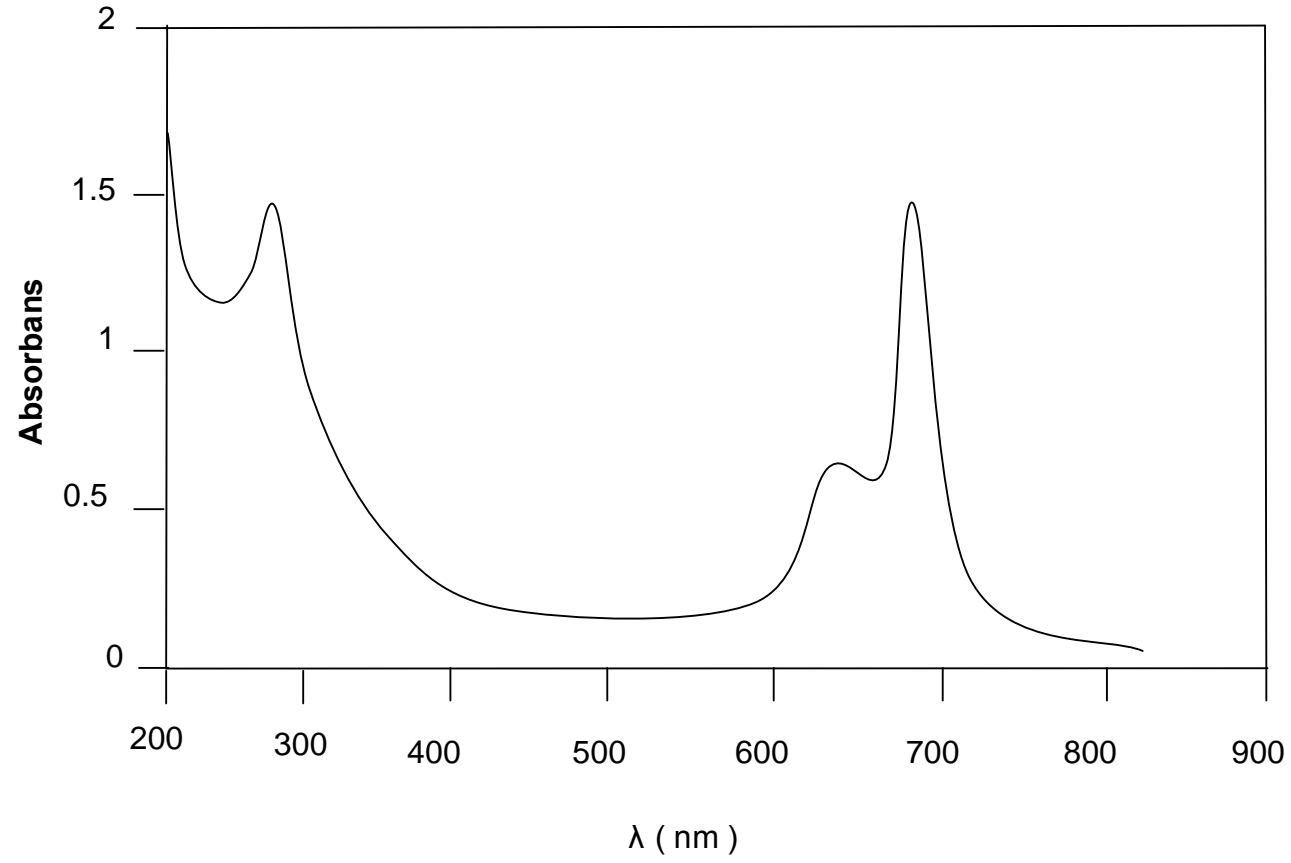
Automation directory:

Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: CDCl3  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
Mercury-200 "ktu2008"

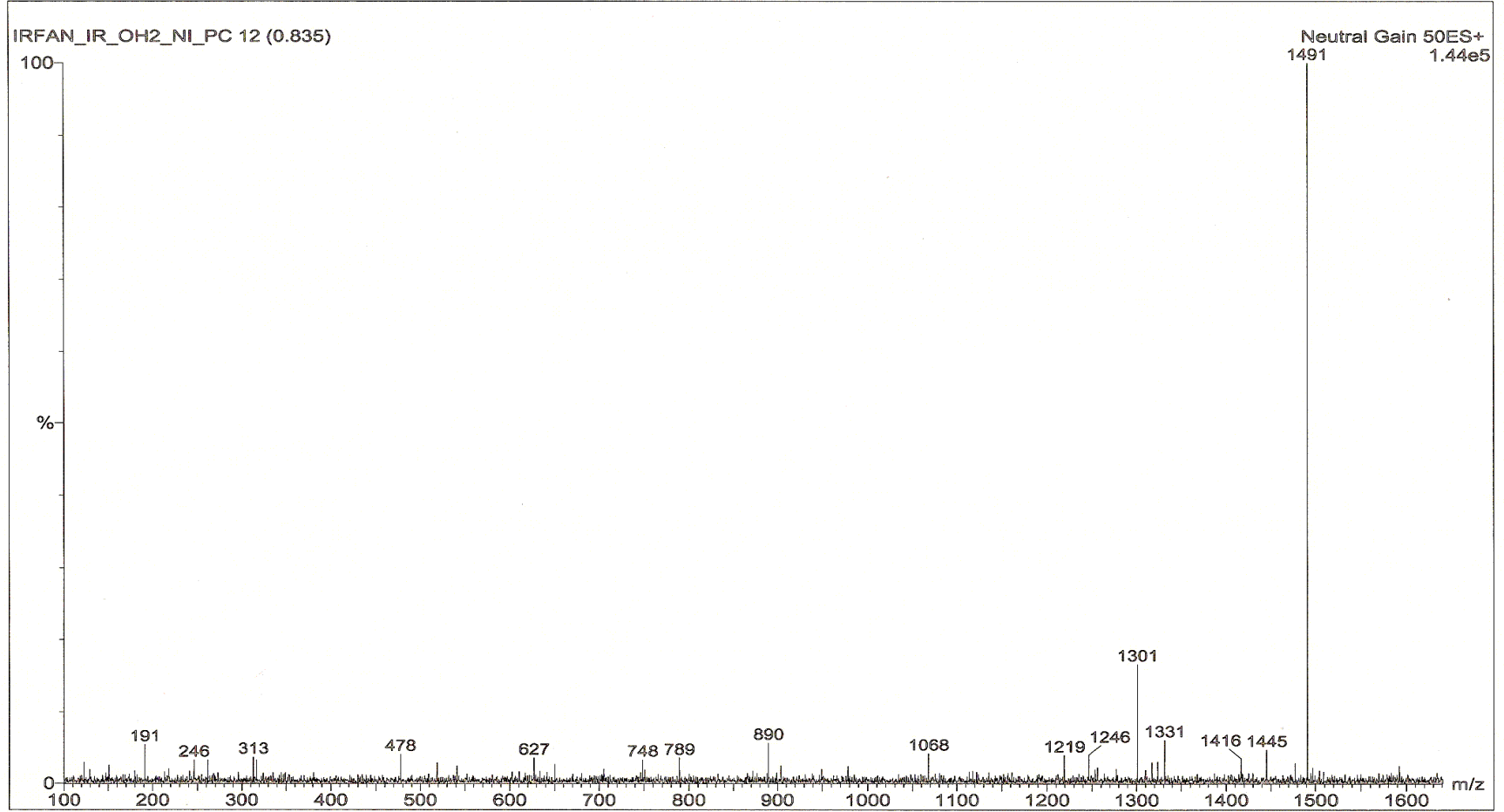
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 12062.7 Hz  
38864 repetitions  
OBSERVE C13, 50.2808023 MHz  
DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz  
Power 39 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 32768  
Total time 684038 hr, 45 min, -8 sec



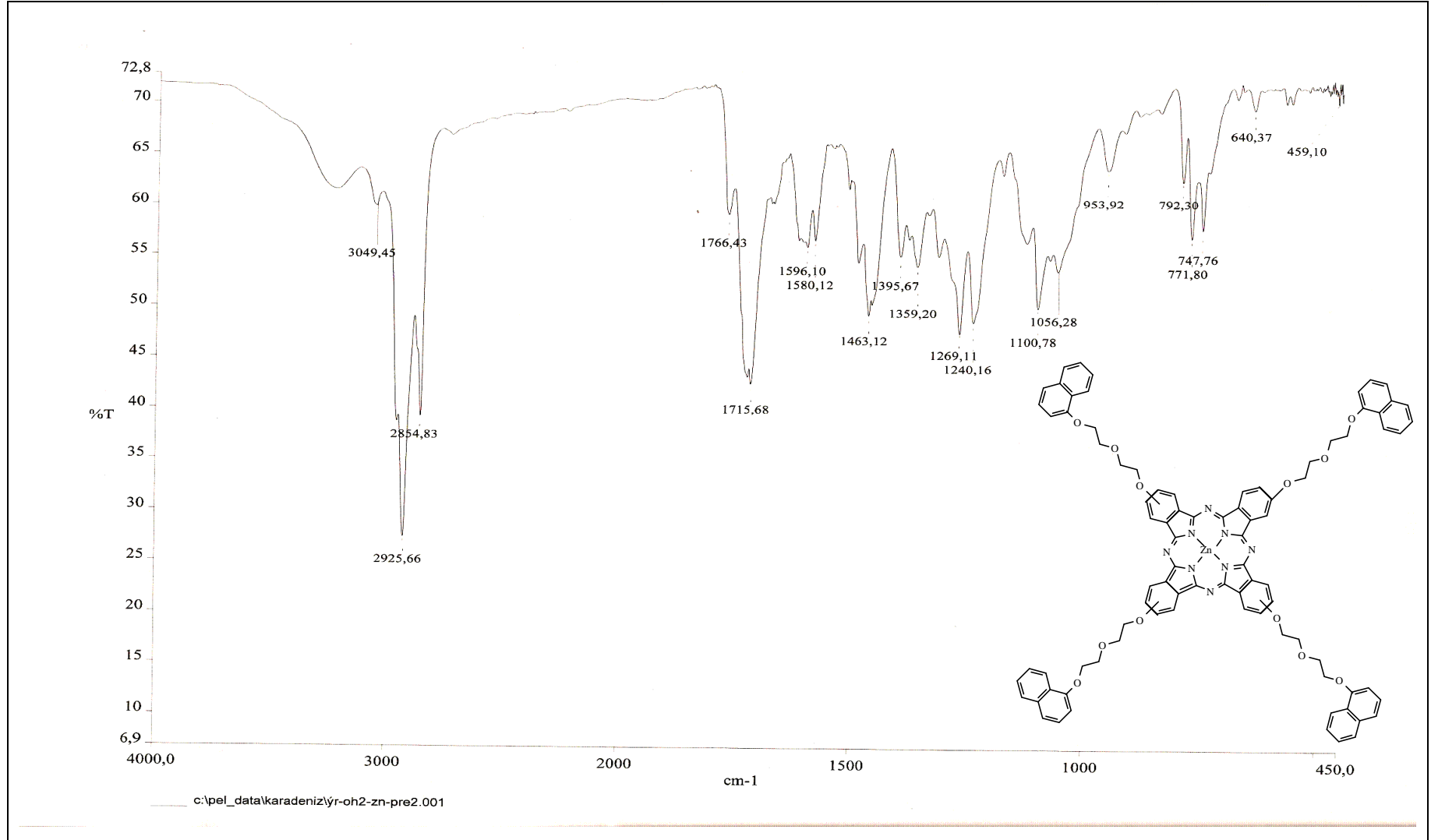
Ek Şekil 39. (9) Bileşinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



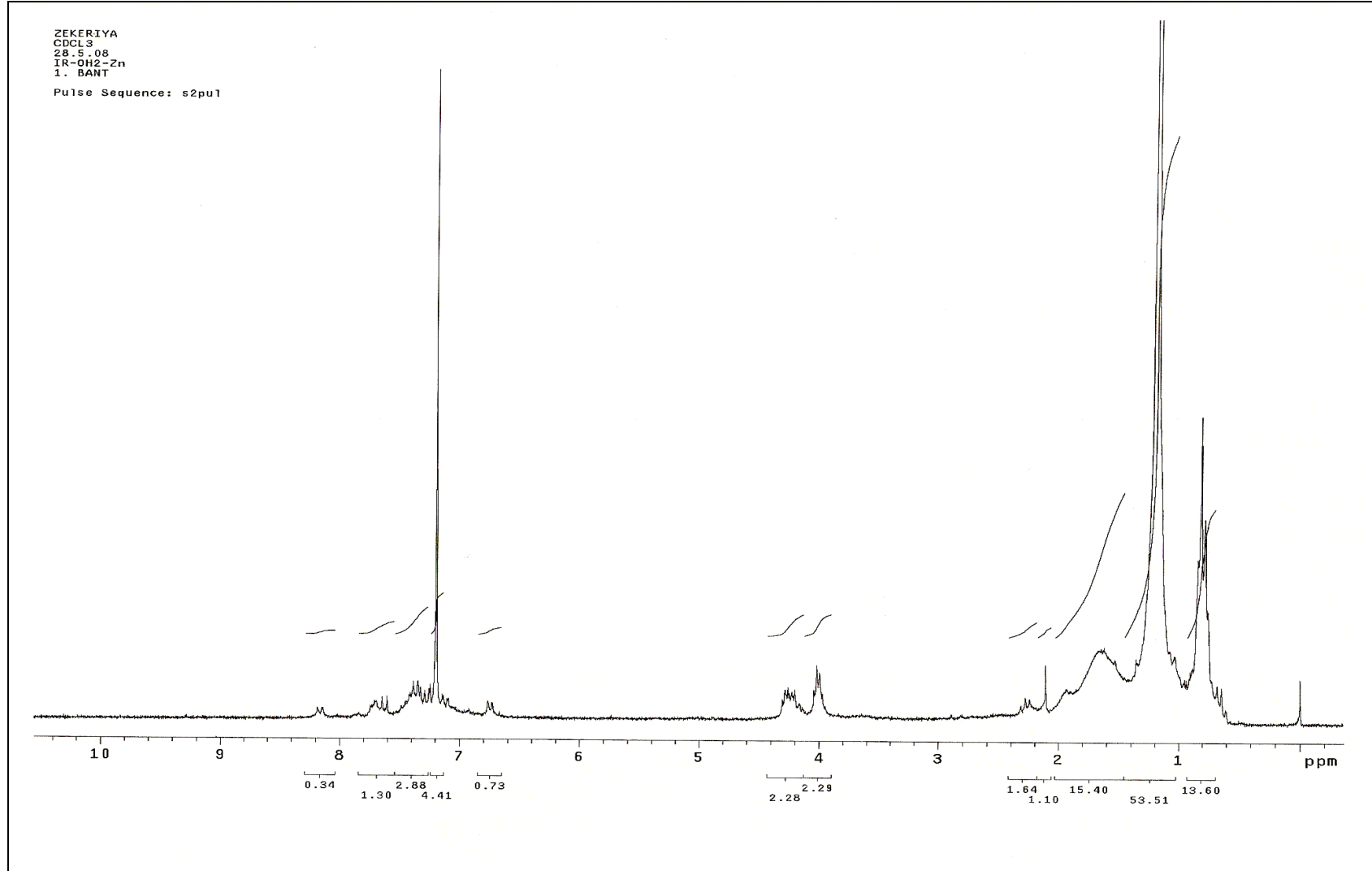
Ek Şekil 40. (9) Bileşğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 41. (9) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 42. (10) Bileşğinin IR spektrumu



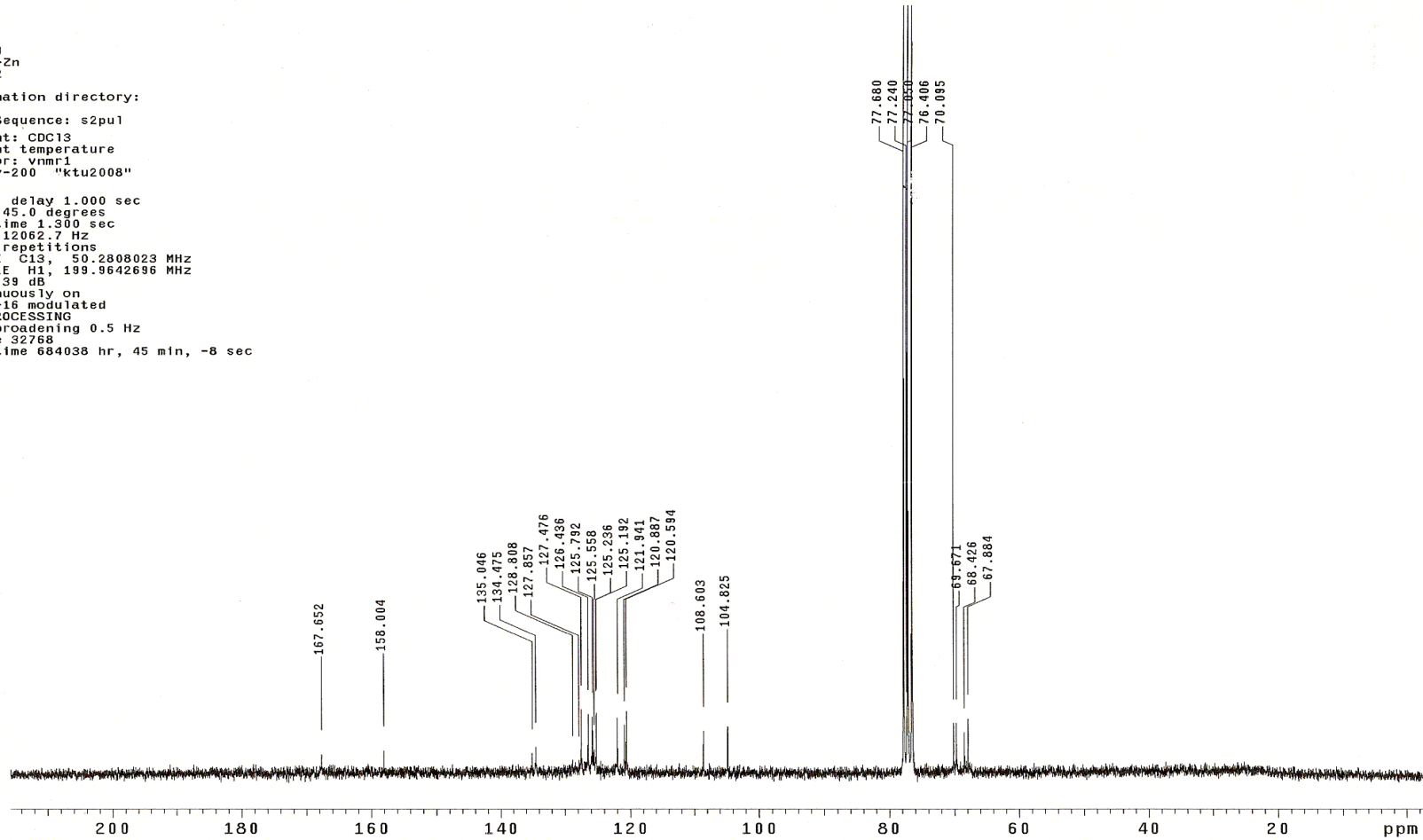
Ek Şekil 43. (10) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

IRFAN  
CDCL3  
24.3.09  
IR-OH2-Zn  
LKN=372

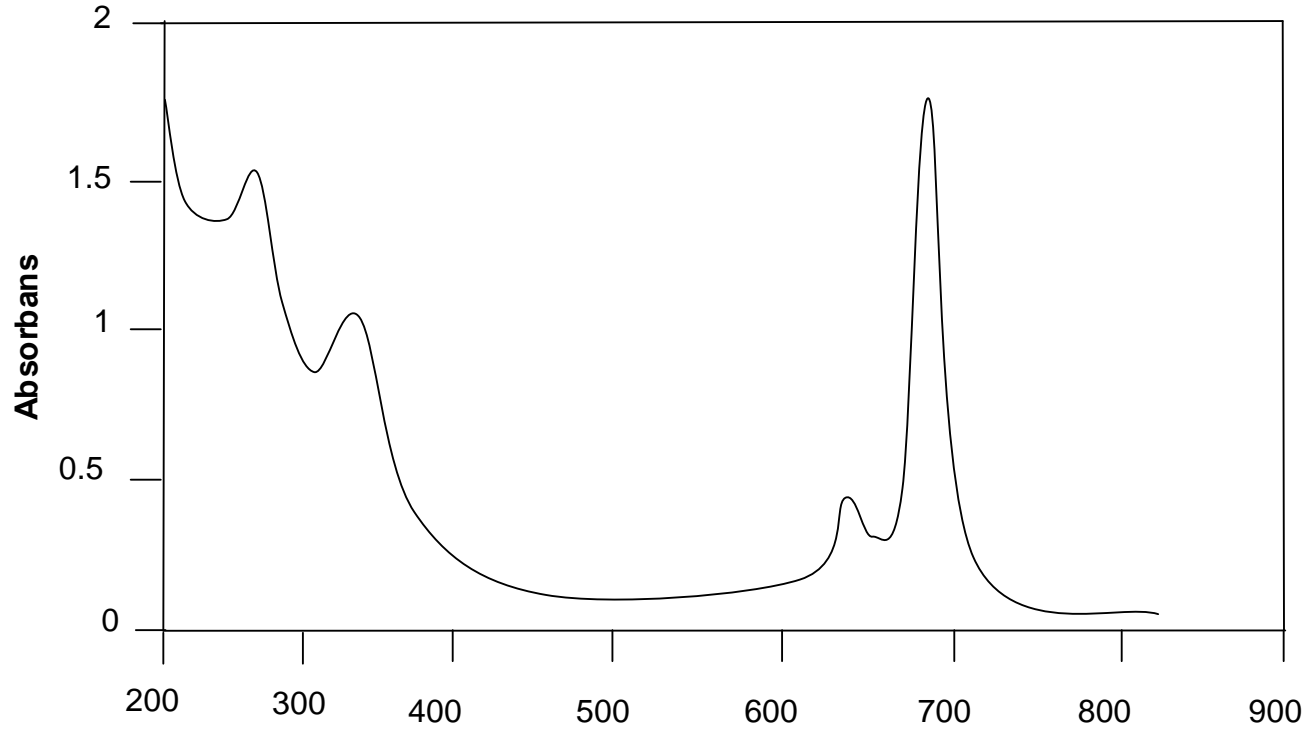
Automation directory:

Pulse Sequence: s2pu1  
Solvent: CDC13  
Ambient temperature  
Operator: vnmr1  
Mercury-200 "ktu2008"

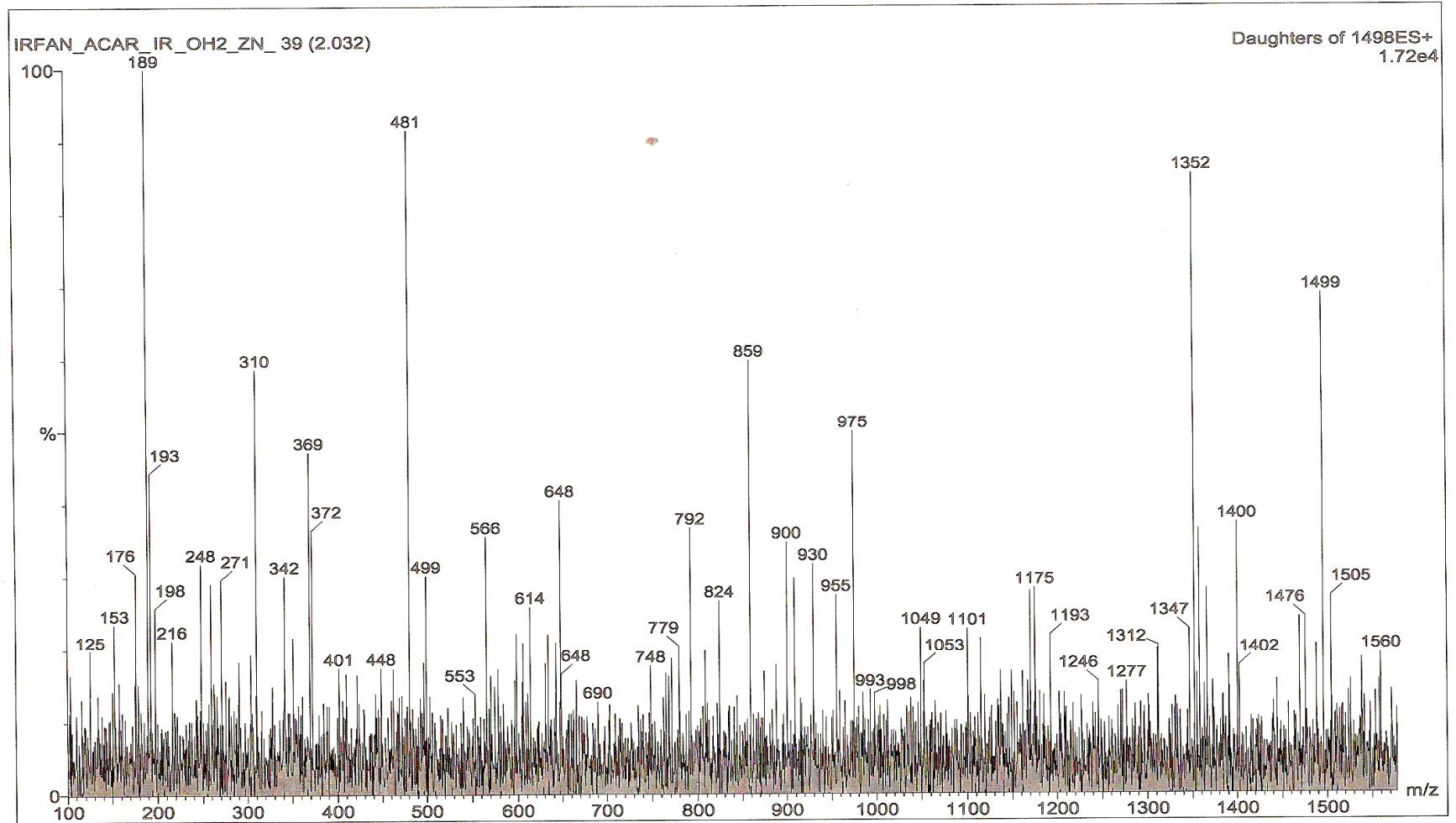
Relax. delay 1.000 sec  
Pulse 45.0 degrees  
Acq. time 1.300 sec  
Width 12062.7 Hz  
32528 repetitions  
OBSERVE C13, 50.2808023 MHz  
DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz  
Power 39 dB  
continuously on  
WALTZ-16 modulated  
DATA PROCESSING  
Line broadening 0.5 Hz  
FT size 32768  
Total time 684038 hr, 45 min, -8 sec



Ek Şekil 44. (10) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

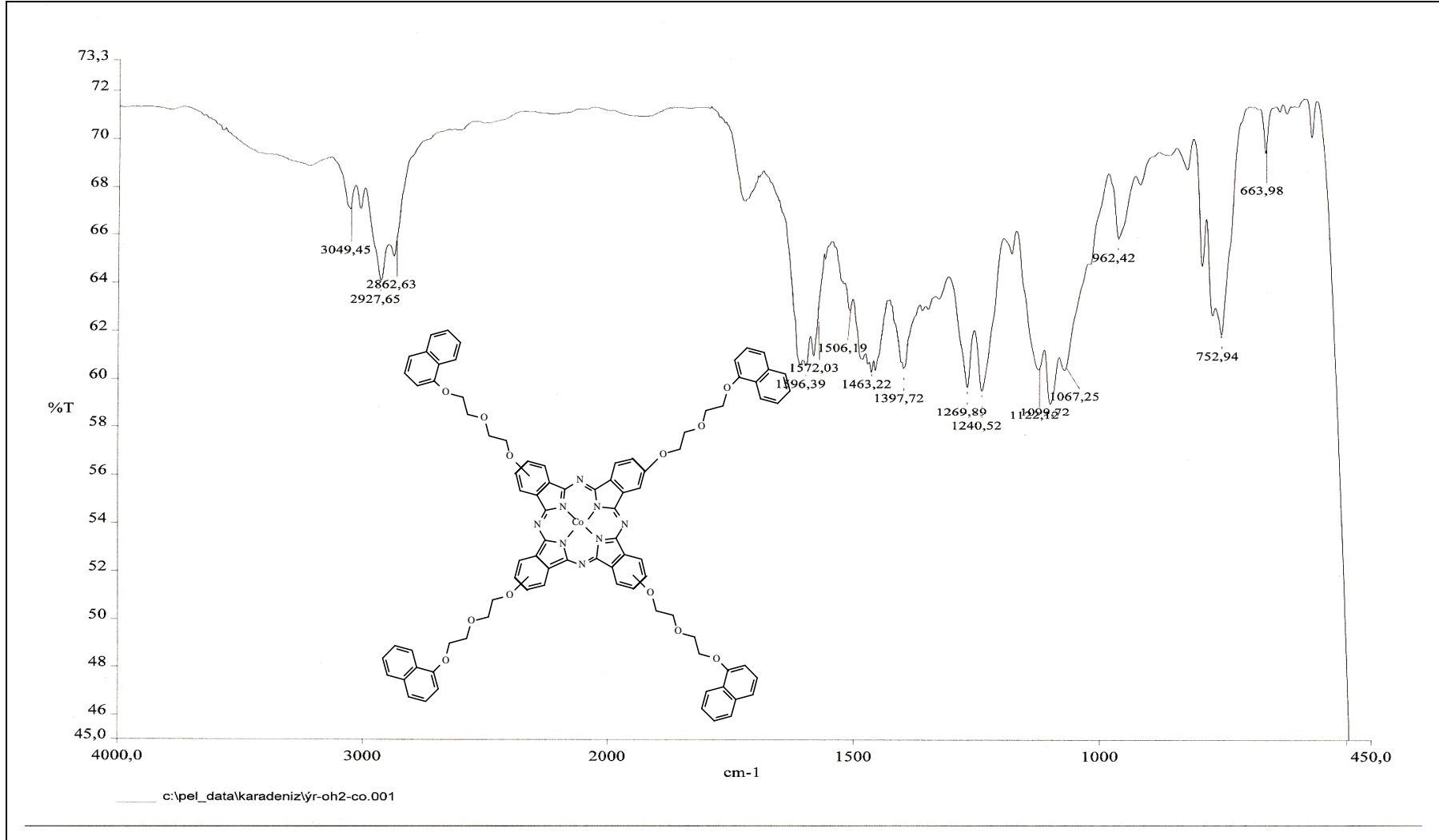


Ek Şekil 45. (10) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu ( nm )

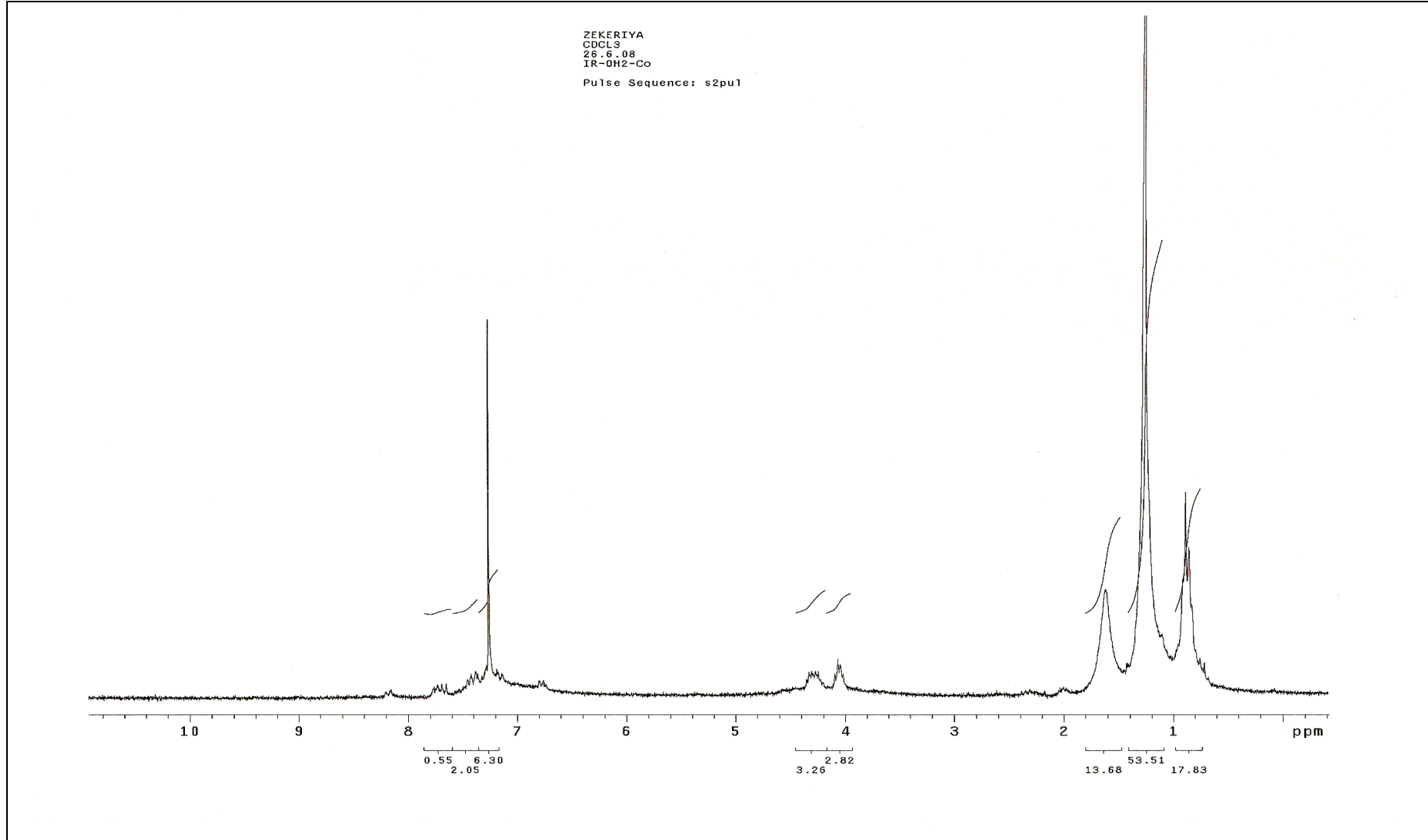


Ek Şekil 46. (10) Bileşinin kütle spektrumu

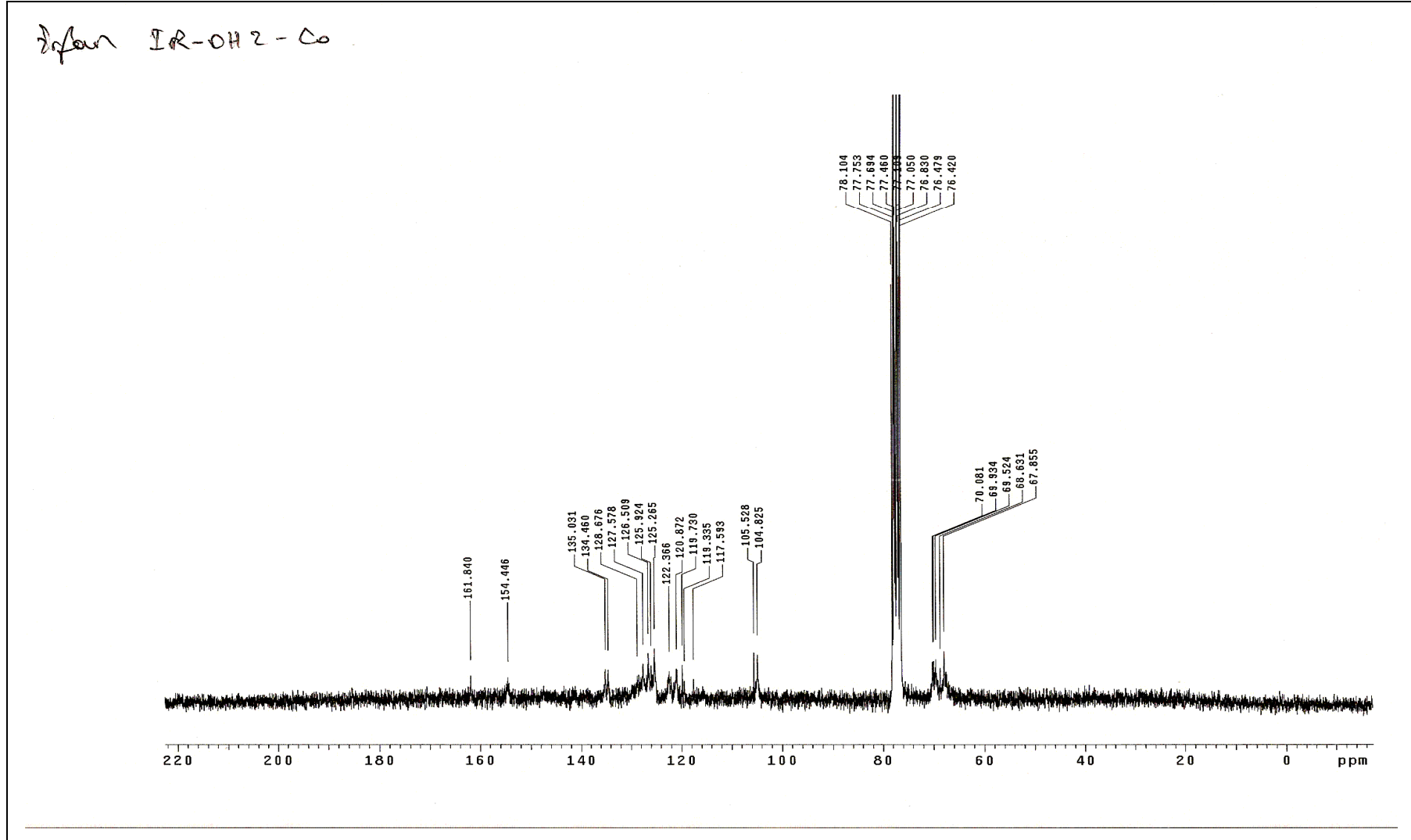




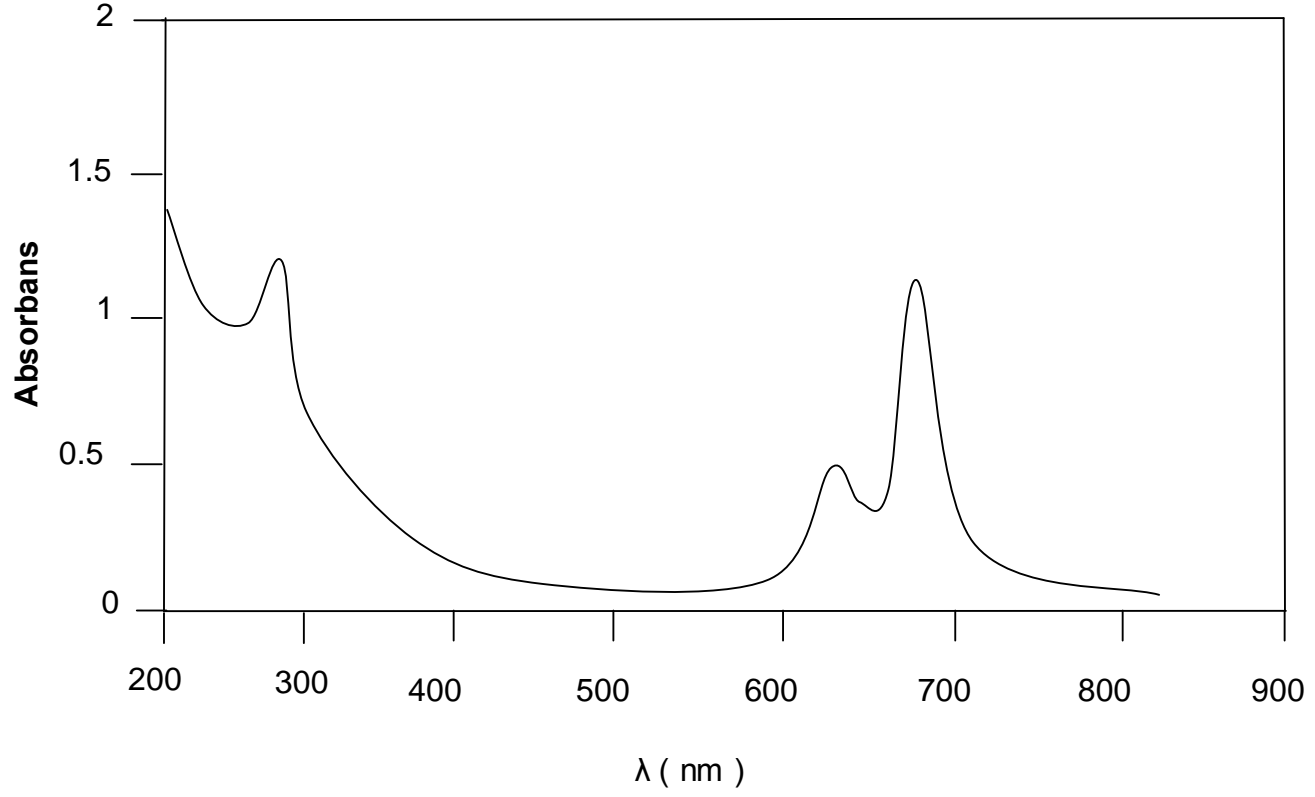
Ek Şekil 47. (11) Bileşiminin IR spektrumu



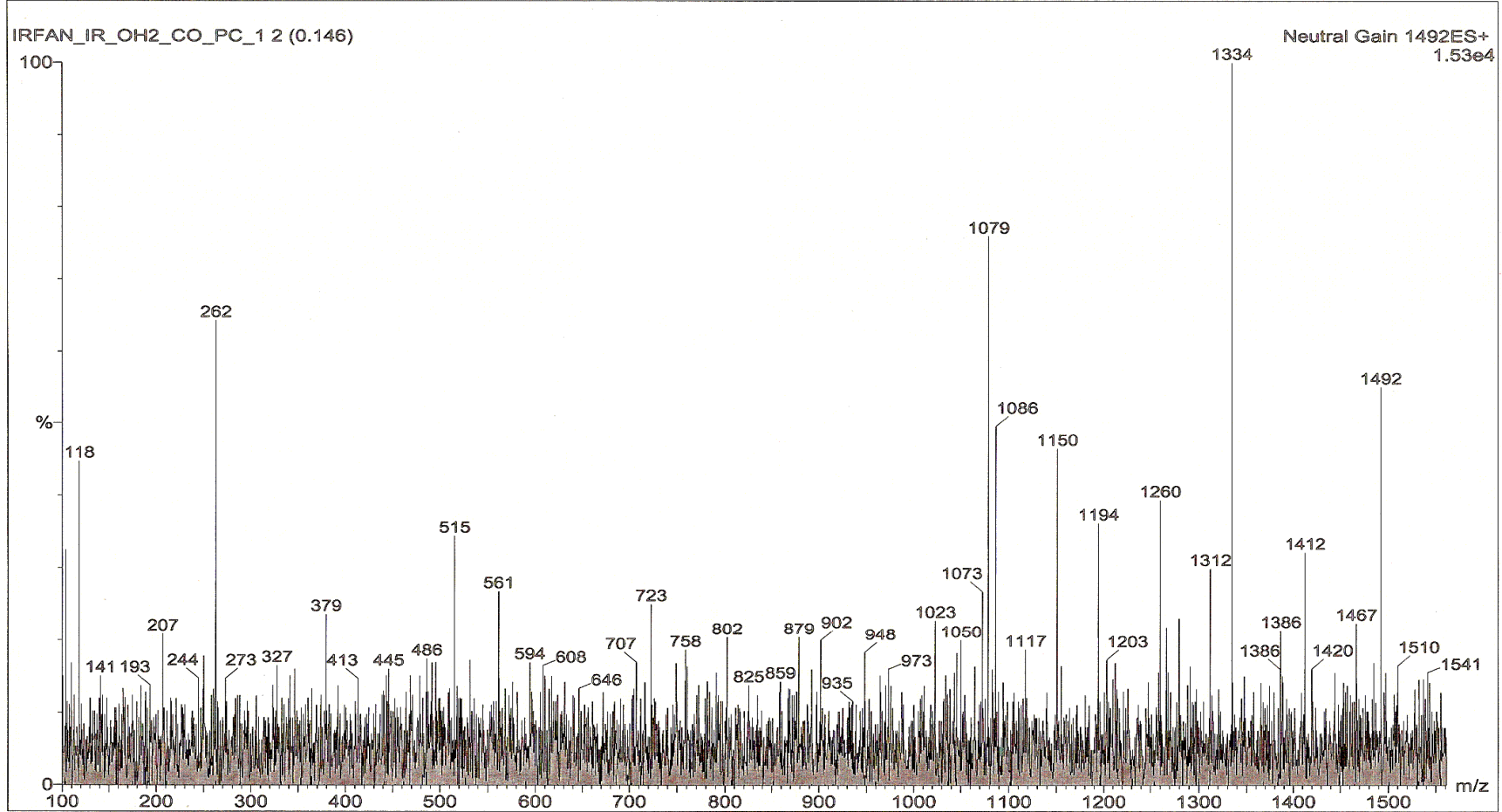
Ek Şekil 48. (11) Bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



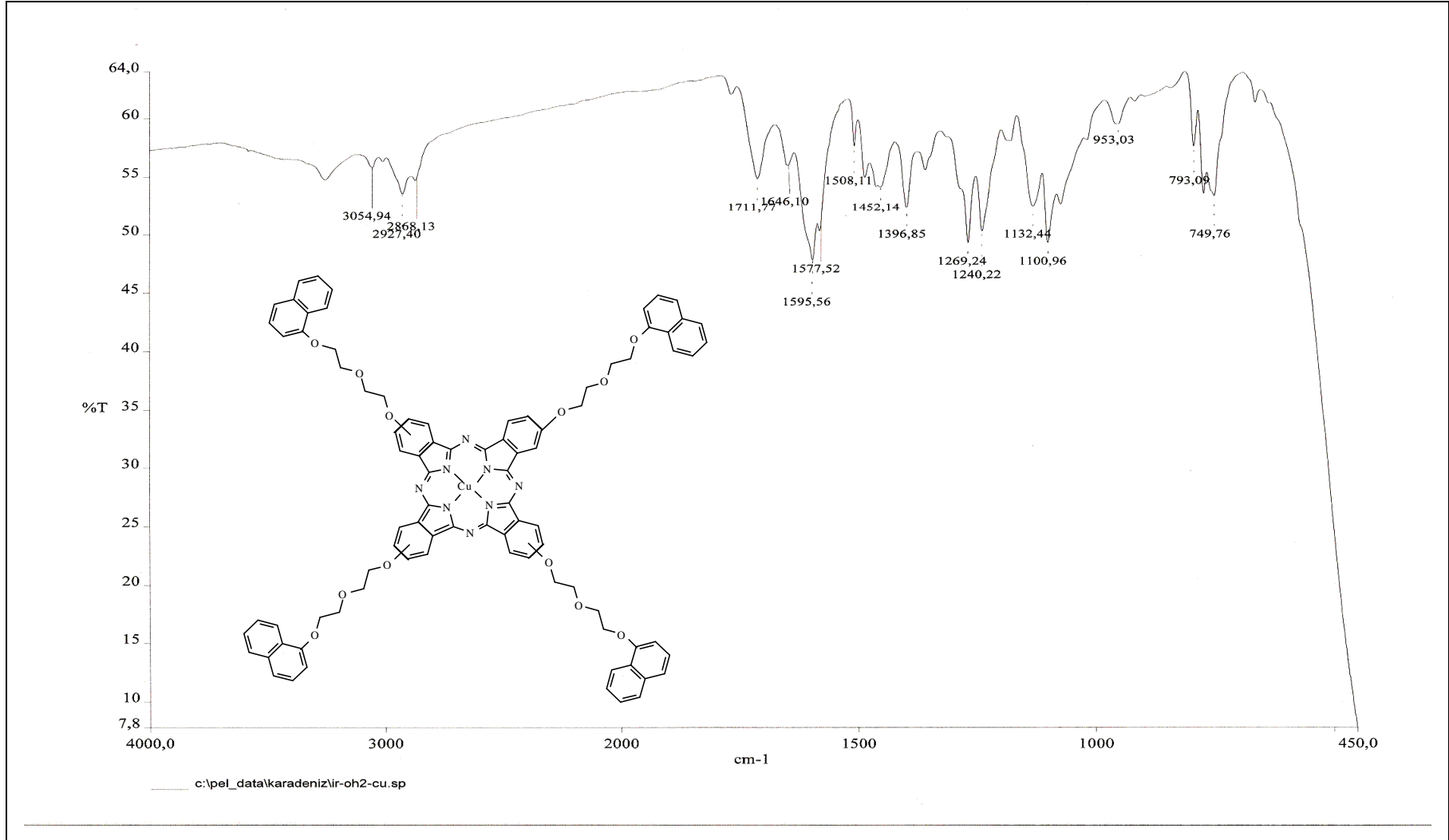
Ek Şekil 49. (11) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



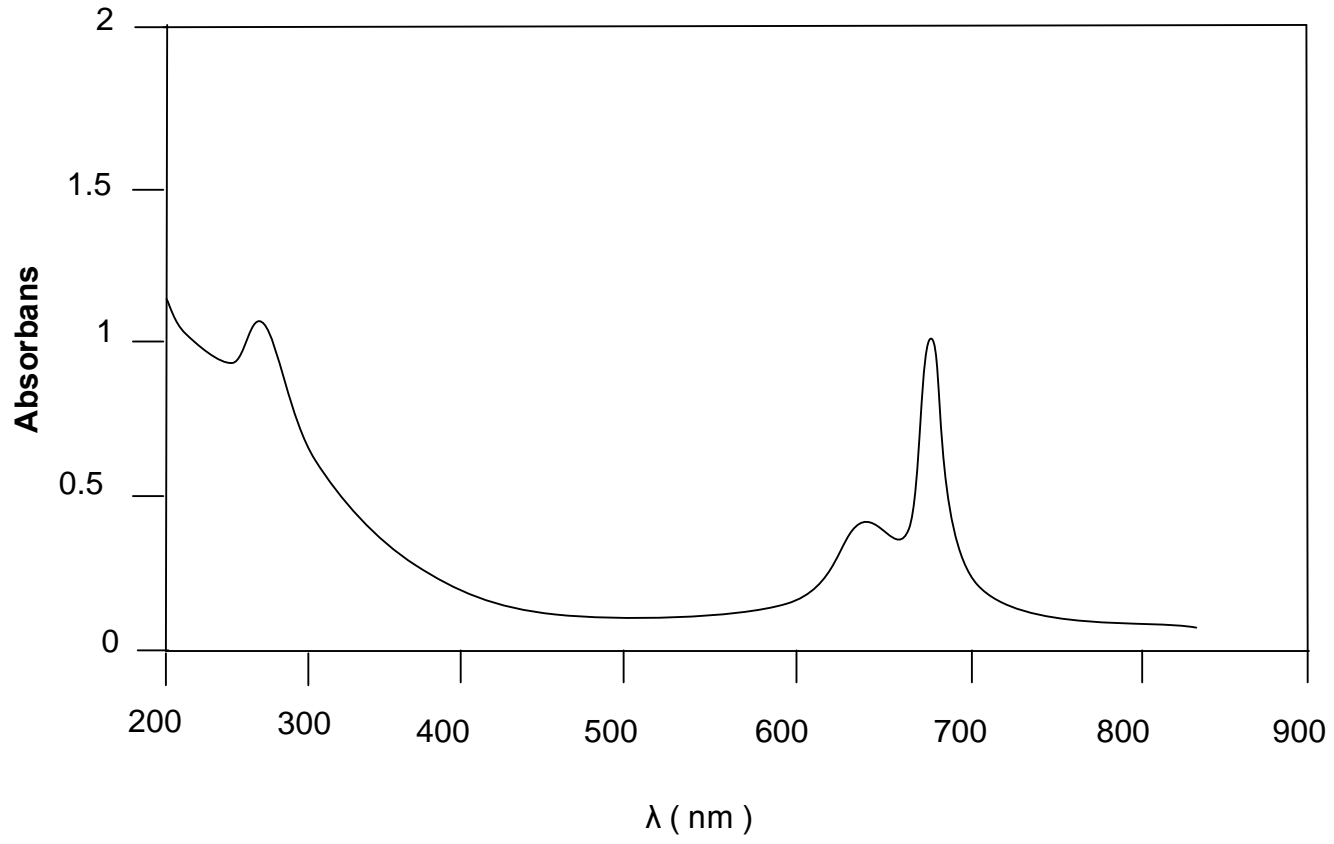
Ek Şekil 50. (11) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



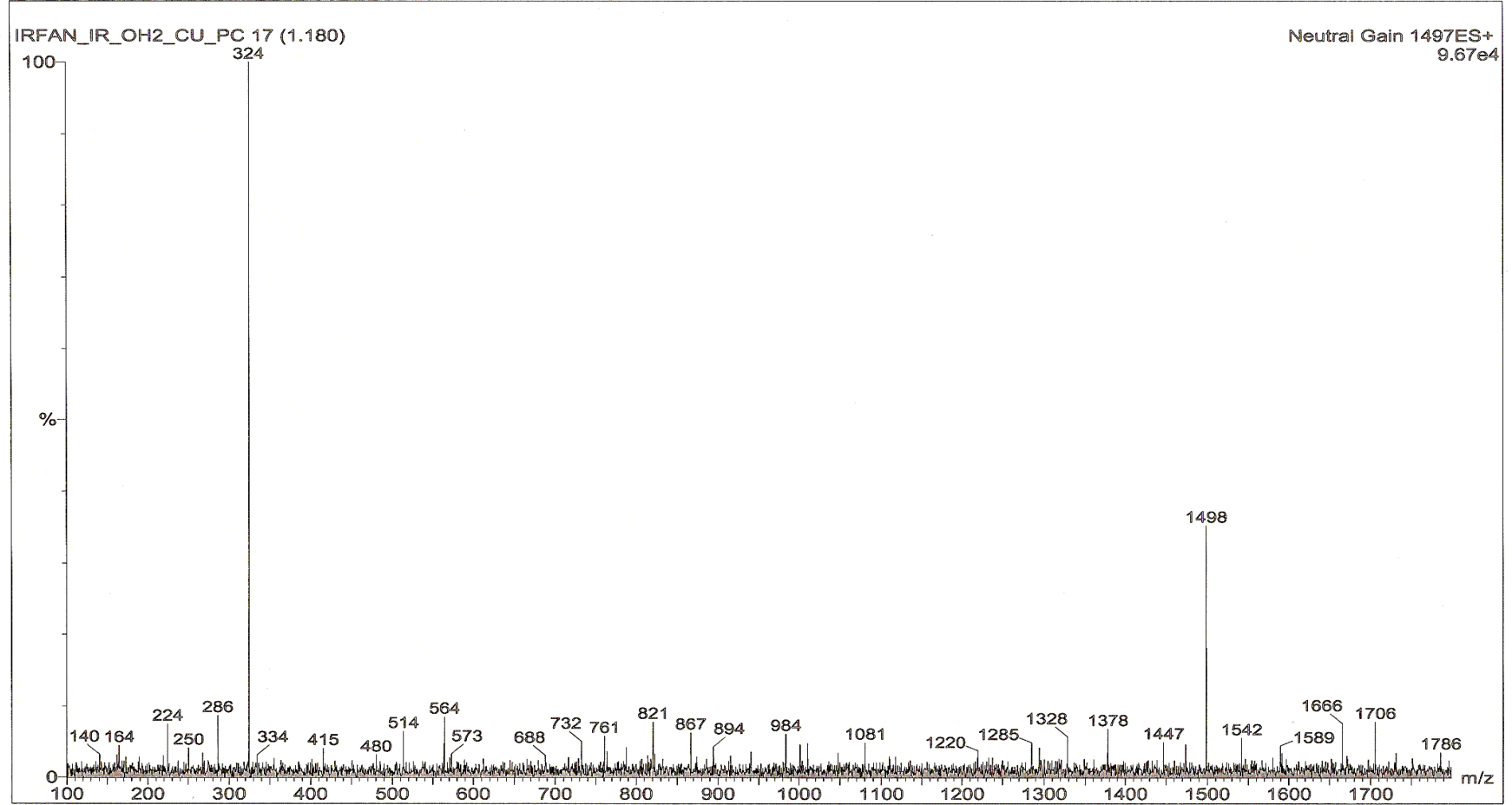
Ek Şekil 51. (11) Bileşinin kütle spektrumu



Ek Şekil 52. (12) Bileşiminin IR spektrumu



Ek Şekil 53. (12) Bileşiğinin UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 54. (12) Bileşinin kütle spektrum



## ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Trabzon'un Of ilçesi'ne bağlı Meyvalı köyünde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Of'ta tamamladı. 1995-1996 Eğitim-öğretim yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladığı Lisans öğrenimini 1999 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Kasım 1999'da Rize'ye öğretmen olarak atandı. Şubat 2001'de Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yatay geçiş yaptı. 2002 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı, aynı yıl Of Taşhan Lisesine kimya öğretmeni olarak atandı ve halen bu görevine devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babası olup, orta derecede İngilizce bilmektedir.