

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER YARDIMIYLA  
SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Cansu YİĞİT**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA**

**Mayıs 2015**

**T.C.**  
**SAKARYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMİN SÜBSTİTÜE FTALOSİYANİNLER YARDIMIYLA  
SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİN VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Cansu Yiğit**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**

**Bu tez 11 /06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirligi ile kabul edilmiştir.**

.....  
**Jüri Başkanı**

.....  
**Üye**

.....  
**Üye**

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Cansu YİĞİT

11.06.2015

## TEŐEKKÜR

Çalışmalarımda danışmanlığımı yapan ve her konuda yardımını, bilgisini ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA' ya sonsuz teőekkürler ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince çalışmalarım esnasında bilgilerini tereddüt etmeden bana aktaran ve deneyimlerinden yararlandığım, değerli hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ' a, teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan doktora öğrencileri Pınar ŐEN' e, Senem ÇOLAK' a ve Ertuğ YILDIRIM' a, yüksek lisans arkadaşlarım Gizem BOYOĞLU'na ve Emre KATIRCI' ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Destekleriyle her zaman yanımda olan tüm arkadaşlarıma özellikle Miraç BAŐOĐLU' na, Aygöl GÜLER' e ve Bahar ERGEZEN' e ve beni bu güne getiren, hiçbir desteği esirgemeyen babam Yusuf YİĞİT, annem Nermin YİĞİT ve abim Fatih YİĞİT' e çok teőekkür ederim.



2.2.2. Simetrik ftalosiyeninler .....	8
2.2.3. Asimetrik ftalosiyeninler .....	9
2.2.4. Sub ftalosiyeninler .....	10
2.2.5. Süper ftalosiyeninler .....	10
2.2.6. Sandviç ftalosiyeninler .....	11
2.3. Ftalosiyeninlerin Özellikleri .....	11
2.3.1. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri .....	12
2.3.2. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri .....	13
2.3.3. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri .....	14
2.3.3.1. Infrared spektroskopisi .....	14
2.3.3.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopi ..	15
2.3.3.3. UV- vis spektroskopisi .....	16
2.3.3.4. Kütle spektroskopisi .....	17
2.3.3.4. Floresans spektroskopisi .....	17
2.4. Ftalosiyeninlerin Kümeleşmesi .....	18
2.5. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları .....	19
2.5.1. Başlangıç maddesi ftalonitrillerin sentezi .....	20
2.5.2. Ftalosiyeninlerin sentez metotları .....	20
2.5.2.1. Metalli ftalosiyeninlerin sentezlenmesi .....	20
2.5.2.2. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentezlenmesi .....	21
2.6. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları .....	22
2.6.1. Boya ve pigment .....	22
2.6.2. Elektrofotografi .....	22
2.6.3. Katalizör .....	23
2.6.4. Kimyasal sensörler .....	23
2.6.5. Optik filtreler .....	23
2.6.6. Organik alan etkili transistörler (OFET) .....	24
2.6.7. Fotodinamik tedavi (PDT) .....	24
2.6.8. Nükleer kimya .....	25
2.6.9. Güneş pilleri .....	26
2.6.10. Işık yayan cihazlar ve optik veri depolama ortamı .....	26

### BÖLÜM 3.

SCHIFF BAZLAR .....	27
3.1. Schiff Bazların Özellikleri .....	27
3.2. Schiff Bazların Sentezi .....	28
3.2.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden Schiff bazı sentezi	28
3.2.2. Fenilidrazin veya hidrazinden Schiff bazı sentezi .....	29
3.3. Schiff Baz Komplekslerinin Sınıflandırılması .....	29
3.4. Schiff Bazı Metal Kompleksleri .....	31
3.4.1. Zn(II) kompleksleri .....	32
3.4.2. Cu(II) kompleksleri .....	32
3.4.3. Ni(II) kompleksleri .....	33
3.4.4. Mn(II) kompleksleri .....	33
3.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları .....	34

### BÖLÜM 4.

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	35
-------------------------	----

### BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	40
5.1. Kullanılan malzemeler .....	40
5.2. Kullanılan cihazlar .....	40
5.3. Spektroskopik Analiz Yöntemler .....	41
5.4. Katalitik Ağartma Yöntemi .....	41
5.5. ICP-OES Analizi .....	42
5.6. Bileşiklerin Sentezlenmesi .....	43
5.6.1. Tert-butil (2-(2-hidroetoksi)etil)karbamat (1) Sentezi .....	43
5.6.2. Tert-butil (2-(2-(3,4-disiyanofenoksi)etoksi)etil) karbamat (2) Sentezi .....	44
5.6.3. Tetrakis [tert-butil(2-(2-oksietoksi)etil) karbamat] ftalosiyano çinko(II) (3) Sentezi .....	45
5.6.4. Tetrakis [2-(2-oksietoksi) etanamin] ftalosiyano çinko(II) (4) Sentezi .....	46

5.6.5.Tetrakis[(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil)naftalen-2-ol] ftalo- siyanato çinko(II) (5) Sentezi .....	47
5.6.6.Bis [bis (((2-(2-oksietoksi) etil) imino) metil) naftalen-2-ol- çinko(II)] ftalosiyano çinko(II) (6) Sentezi .....	48
5.6.7.Bis[bis(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil)naftalen-2-ol-kobalt (III)] ftalosiyano çinko(II) (7) Sentezi .....	49
5.6.8.Bis[bis(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil)naftalen-2-ol-mangan (III)] ftalosiyano çinko(II) (8) Sentezi .....	50

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR .....	52
6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu .....	52
6.2. Sentezlenen Bileşiklerin Kinetik Yorumu .....	55
6.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Yorumu .....	56

## BÖLÜM 7.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	58
KAYNAKLAR .....	60
EKLER .....	67
ÖZGEÇMİŞ .....	88



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CHCl <sub>3</sub>	: Kloroform
DBU	: 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-en.
DCM	: Diklorometan
DMF	: N,N-dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EtOH	: Etanol
g	: Gram
H <sub>2</sub> Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Infrared Spektroskopisi
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Potasyum Karbonat
M	: Molarite
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
MPc	: Metal Ftalosiyenin
MS	: Kütle Spektroskopisi
R	: Alkil
Pc	: Ftalosiyenin
TFA	: Trifloro Asetik Asit
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	: Morötesi (Ultraviolet)- Görünür (Visible)
ZnCl <sub>2</sub>	: Çinko Klorür

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ftalosiyanın yapısı.....	3
Şekil 2.2. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın.....	4
Şekil 2.3. Ftalosiyanınlerin adlandırılması.....	4
Şekil 2.4. Pc'nin substitusyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması ....	5
Şekil 2.5. Periferal substitue ftalosiyanınlerin genel gösterimi.....	6
Şekil 2.6. Periferal okta-substitue ftalosiyanınlerin genel gösterimi.....	6
Şekil 2.7. Periferal tetra-substitue ftalosiyanınlerin yapısal izomerleri.....	7
Şekil 2.8. Non-periferal substitue ftalosiyanınlerin genel gösterimi.....	7
Şekil 2.9. Non-periferal okta-substitue ftalosiyanınlerin genel gösterimi.....	8
Şekil 2.10. Non-periferal tetra-substitue ftalosiyanınlerin yapısal izomerleri.....	8
Şekil 2.11. Simetrik ftalosiyanınlerin genel gösterimi.....	9
Şekil 2.12. Asimetrik periferal ftalosiyanınlerin genel gösterimi.....	9
Şekil 2.13. Sub ftalosiyanınlerin gösterimi.....	10
Şekil 2.14. Süper ftalosiyanınlerin gösterimi.....	10
Şekil 2.15. Sandviç ftalosiyanınlerin gösterimi.....	11
Şekil 2.16. Ftalosiyanınlerin kristal şekilleri.....	12
Şekil 2.17. Ftalosiyanın molekölünün geometrik yapısı a) Kare düzlemsel b) Kare tabanlı piramit c) Oktahedral altı koordinasyonlu.....	13
Şekil 2.18. PcH <sub>2</sub> 'nin $\alpha$ , $\beta$ ve x formundaki kristallerinin infrared spektrumlarının 700-800 cm <sup>-1</sup> bölgesi.....	15
Şekil 2.19. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınlerin UV-Vis spektrumları.....	16
Şekil 2.20. Penilen ve kininin absorpsiyon ve emisyon spektrumu.....	18
Şekil 2.21. Ftalosiyanınlerde olası agregasyon tipleri.....	18
Şekil 2.22. 4-nitroftalonitrilin genel sentez metodu .....	20
Şekil 2.23. Metalli ftalosiyanınlerinsentez yöntemleri.....	21
Şekil 2.24. Metallsiz ftalosiyanınlerin sentez yöntemleri.....	21
Şekil 2.25. Pigment olarak kullanılan bakır ftalosiyanınler.....	22

Şekil 2.26. Sandviç tipi LuPc <sub>2</sub> .....	24
Şekil 2.27. Fotodinamik terapinin aşamaları.....	25
Şekil 3.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden schiff bazi sentezi.....	28
Şekil 3.2. Fenilhidrazin veya hidrazinden Schiff bazi sentezi.....	29
Şekil 3.3. Salen (sal <sub>2</sub> en) ve Salpen (sal <sub>2</sub> ph) ligandının gösterimi.....	31
Şekil 3.4. Zn(II) kompleksinin tetrahedral yapısı.....	32
Şekil 3.5. Cu(II) kompleksinin a)Tetrahedral b)Oktahedral c)Kare düzlem yapisi .....	32
Şekil 3.6. Ni(II) kompleksinin a)Tetrahedral b)Oktahedral c)Kare düzlem yapısı .....	33
Şekil 3.7. Mn(II) kompleksinin oktahedral yapısı.....	33
Şekil 4.1. Tetra nitro çinko ftalosiyanın sentezi.....	35
Şekil 4.2. Tetra amino çinko ftalosiyanın sentezi.....	35
Şekil 4.3. Asimetrik Tri( <i>t</i> -butil)-nitroftalosiyanın sentezi.....	36
Şekil 4.4. Asimetrik Tri- <i>tert</i> -butil-aminofталosiyanın sentezi.....	36
Şekil 4.5. Kudrik tarafından sentezlenen 2-alkil İmidazol substitue ftalosiyanınler .....	36
Şekil 4.6. SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ve kitosan üzerine desteklenen FePcS heterojen katalizörün şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.7. FePcS'nin yapısı.....	37
Şekil 4.8. İki komşu ftalosiyanın molekülüne kovalent bağlanan bir dimer yapının stabilizasyonu.....	38
Şekil 4.9. Fe(II) ve Co(II) ftalosiyanın komplekslerinin sentezi.....	38
Şekil 4.10. Periferal konumlarında 4-[4-((E)-{[4-(dimetilamino)fenil]imino} metil)fenoksi] substituentler H <sub>2</sub> Pc, Zn ve Co ftalosiyanın komplekslerini sentezi.....	39
Şekil 4.11. H <sub>2</sub> Pc, Zn ve Co ftalosiyanın komplekslerini sentezi.....	39

## **TABLULAR LİSTESİ**

Tablo 3.1. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması.....	30
Tablo 5.1. ICP analizi sonuçları.....	42

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff baz, tetraamino çinko ftalosiyenin, dinükleer ftalosiyenin

Ftalosiyeninler mavi-yeşil renkli makrohalkalı bileşiklerdir. Tetraazaporfirinlere benzemekle birlikte ilave olarak 4 adet benzen halkası bulunur. Ftalosiyeninler düzlemsel ve delokalize 18  $\pi$ -elektron sistemine sahiptir. Ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri merkez metalinin ve substitue gruplarının doğası, konumu ve sayısına bağlıdır. Örneğin, ftalosiyeninlerin aminlerle substitusyonu ftalosiyeninlere ilginç özellikler katabilir. Çünkü aromatik diaminler düşük baziklik, protonasyon-deprotonasyon gibi özelliklerinden dolayı ftalosiyenin molekülüne farklı uygulama alanlarında avantaj kazandırabilirler.

Bu tez çalışmasında, Schiff bazı substitue yan grup içeren yeni asimetric ftalosiyenin bileşikleri ve bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk aşamada amin substitue ftalosiyeninler sentezlenmiş ve elde edilen ftalosiyenin kompleksleri amin fonksiyonel grupları üzerinden 2-hidroksinaftaldehit ile birlikte Schiff bazı yapısında şelatik ligand özelliğine sahip komplekslere dönüştürülmüştür. Ligand özelliğine sahip bu kompleksler kullanılarak Zn(II), Mn(II) ve Co(II) tuzları ile Schiff bazı kompleksler içeren dinükleer yapıli kompleksler sentezlenmiştir. Elde edilen dinükleer ftalosiyenin Schiff bazı komplekslerinin karakterizasyonları yapılarak katalitik özellikleri incelenmiştir.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE METAL COMPLEXES BY AID OF AMIN SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES**

## **SUMMARY**

Keywords: Schiff base, tetraamino zinc phthalocyanine, dinuclear phthalocyanine

Phthalocyanines are blue-green macrocyclic compounds. They are similar to tetraazoporphyrin but the main difference is that phthalocyanines consist of four more benzene ring in their structure. Pcs have linear and delocalize 18  $\pi$  electrons system. Phthalocyanine's physical and chemical structure depends on nature of the substituents and central metal atom, position and number of the substituents. For example, amine groups substitution in Pcs add interesting features because aromatic diamines gain advantage to Pcs in different application areas due to low basicity, protonation- deprotonation etc.

The aim of this thesis is the synthesis and characterization of new asymmetric Pc compounds including Schiff base moiety and these metal complexes. For this aim, Pcs substituted with amine groups were synthesized, firstly. Then, dinuclear Zn(II), Mn(II) and Co(II) complexes with Schiff bases derived from amine group on Pc with 2-hydroxy-naphthaldehyde were synthesized and characterized. The catalytic properties of these dinuclear metal complexes were investigated.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler (Pc) dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyonundan oluşan ve 18  $\pi$ -elektron sistemine sahip aromatik yapıda makro halkalardır [1]. Orijinal isimleri Yunanca mineral yağı anlamına gelen "naphtha" ve koyu mavi anlamına gelen "cyanine" kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır ve renkleri değişken olup maviden sarımsı yeşile kadar farklılık göstermektedir [2].

Ftalosiyanimler, çok farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilirler. Substituentler üzerinden türevlendirildiklerinde hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri değişir. Ftalosiyanimlerin özelliklerinde değişim yapabilmenin diğer bir yolu da bağlanan metalde değişiklik yapmaktır. Ftalosiyanimlere bağlanan her farklı metal, ftalosiyanimlerin özelliklerini değiştirir ve kendi özelliklerini verir [3].

Substitue ya da fonksiyonel ftalosiyanimler doğrudan ve dolaylı olarak elde edilebilir. Substitue ftalosiyanimler, çok küçük parçacık boyutundadırlar , birçok organik çözücü içinde daha kolay çözünür olma eğilimindedirler. Çözünür olma eğilimlerinden dolayı, yeni uygulamalarda daha çok tercih edilir [4].

Fotodinamik tedavi ilaçları, optik ve elektronik özellikler, fotooksidasyon için katalizör, fotokopiler için fotoğraf iletken maddeler, deodorantlar, germisidler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [5]. Son yıllarda, ftalosiyanimlerin kullanımı için yarı iletken cihazlar, fotovoltaiik güneş piller, elektrofotografi, reaktifiyeye cihazları, Langmuir-Blodgett filmleri, gaz sensörleri, sıvı kristaller ve elektrokatalitik reaktifler gibi yeni alanlar bulunmaktadır [6].

## **BÖLÜM 2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Ftalosiyeninler**

#### **2.1.1. Ftalosiyeninlerin tarihçesi**

Ftalosiyeninler 20. yüzyılda keşfedilmiştir ve ilk kromofor türevlerindedir. 1907 yılında siyanobenzamidin sentezi sırasında kararlı kompleks yapıda yan ürün olarak ilk defa ortaya çıkmışlardır [7].

1928 yılında ftalosiyeninlerin yapılarının aydınlatılmasının sağlanması, ftalik anhidritten ftalimid üretimi ile başlamıştır [8]. Daha sonra 1934 yılında Linstead ve grubu, metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin yapısının aydınlatılması sağlamıştır. Metalli ftalosiyeninlerin yapılarının aydınlatılmasından sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonları kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyenin sentezi yapılmıştır [9].

Periferel ya da nonperiferel konumda substituent içermeyen ftalosiyeninler genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Ftalosiyeninlerde ki bu düşük çözünürlük hatta çözünmezlikten dolayı ftalosiyeninlere karşı olan akademik ilgiyi bir süre sonra azaltmıştır. Fakat daha sonra 1960'da yapılan çalışmalar sonucunda ftalosiyeninlerin çözünür türevleri sentezlenmiştir [10].

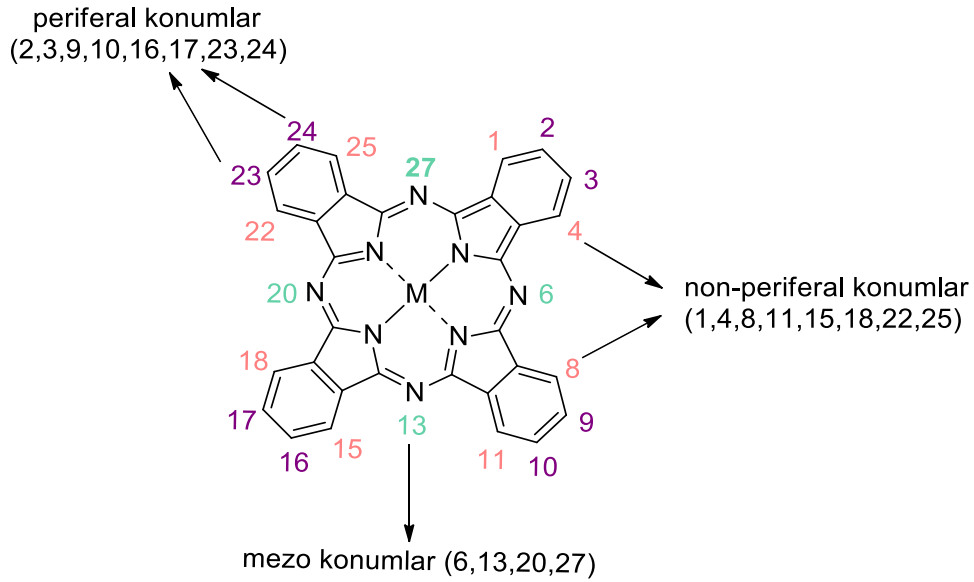
1980'lerden günümüze, Fransa (Simon), Almanya (Hanack-Wöhrle), Kanada (Leznoff), Hollanda (Nolte), Japonya (Kobayashi), İspanya(Torres), Türkiye (Bekaroğlu), İngiltere (Cook) ve ABD'deki (Snow) araştırma grupları çözünürlük, ışık absorpsiyonu, kendiliğinden düzenlenme, film oluşturma gibi özelliklere sahip yeni tip ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalarına devam etmektedirler [11].



### 2.1.2. Ftalosiyeninlerin tanımı

Tetrazabenzotetraazaporfirin olarak da isimlendirilebilen ftalosiyeninler dört iminoizindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler [12, 13].

Ftalosiyeninlerde bulunan dört benzo grubunun delokalizasyonu  $\pi$  elektron yoğunluğunu artırarak ftalosiyeninlerin elektronik spektrumlarının düşük enerji seviyesine kaymasına neden olurlar [14]. Ftalosiyeninleri porfirin sistemlerinden ayıran özelliği dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur (Şekil 2.1.) [15].

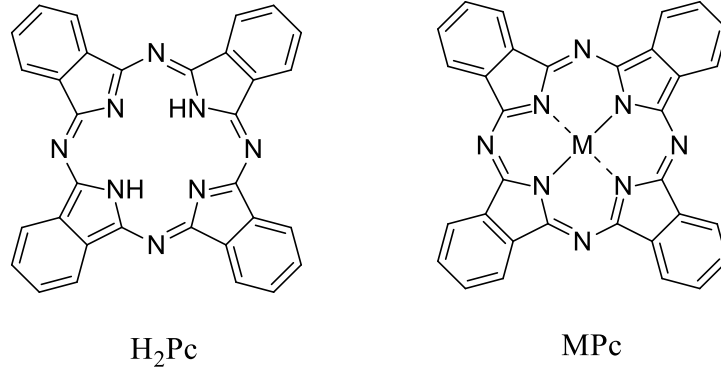


Şekil 2.1. Ftalosiyeninlerin yapısı

Genellikle metallsiz ftalosiyeninlerin sentezinde, ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, izoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla da ftalosiyeninler elde edilebilir [16].

Metalli ftalosiyeninlerin sentezlenmesi, ftalosiyenin molekülünün merkezi olan izoiminoindolin hidrojen atomlarının metal iyonuyla kolaylıkla yer

değiştirilmesiyle gerçekleşir. Bağlanmak istenen metal iyonu template etki yaparak ürün veriminin yükselmesini sağlar (Şekil 2.2.) [17].

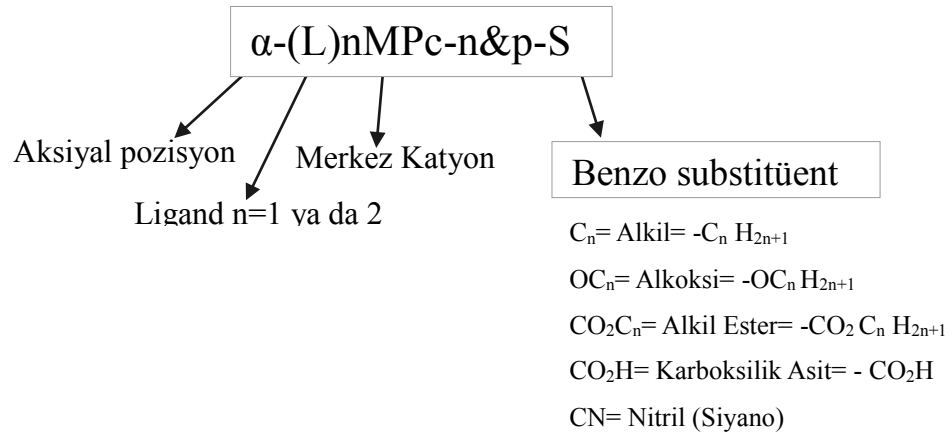


Şekil 2.2. Metalli ve metallsiz ftalosiyanın

### 2.1.3. Ftalosiyanın adlandırılması

Ftalosiyanın adlandırılması sırasında bir çok etken göz önünde bulundurulmalıdır (Şekil 2.3.). Bunlar:

1. Substitue grupların periferal pozisyonda ya da non-periferal pozisyonlarında olup olmadıklarına bakılması
2. Metal bağlanmış ftalosiyanın, eğer ligand varsa ligandın adlandırmada göz önünde bulundurulması
3. Ftalosiyanın substitue gruplarının okta pozisyonunda mı yoksa tetra pozisyonunda mı olduklarına bakılması

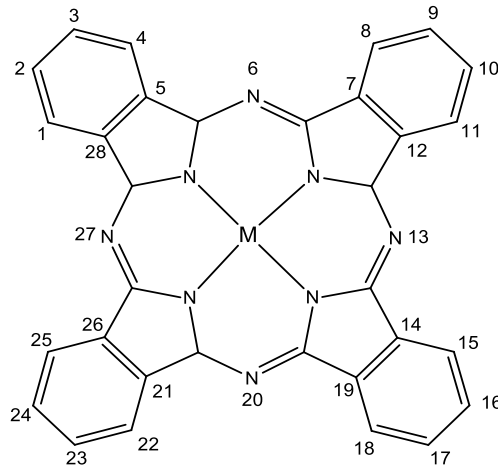


Şekil 2.3. Ftalosiyanın adlandırılması

## 2.2.Ftalosiyeninlerin Sınıflandırılması

### 2.2.1. Ftalosiyeninlerin substitusyonu

Makrosiklik yapılu ftalosiyenin halkasında substitusyon yapılabilecek 16 kısım vardır. Bu substitusyon kısımların 8' i periferel, 8' i de non-periferel olarak isimlendirilir. Periferel kısımlar şekil 2.4.'de 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralarıyla gösterilir, non-periferel kısımlar ise 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralarıyla gösterilmektedir (Şekil 2.4.). Halkada periferel ve non-periferel konumdaki benzen kısımlarına substituentlerin bağlanmasıyla ftalosiyenin çözünürlükleri büyük oranda artar.



Şekil 2.4. Pc'nin substitusyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması

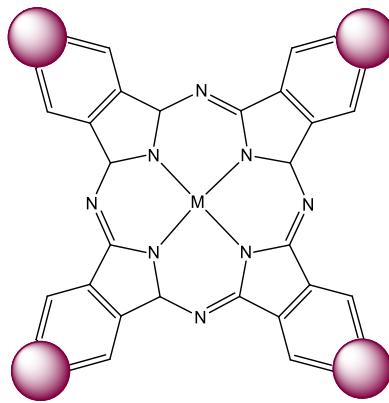
Ftalosiyenin bileşikleri sentezlendikten sonra eğer periferel pozisyonlarının veya non-periferel pozisyonlarının hepsi substituentlerle dolu olursa okta-substitue ftalosiyenin; periferel pozisyonlarının veya non-periferel pozisyonlarının yarısı dolu olursa tetra-substitue ftalosiyenin olarak isimlendirilir [18].

Bağlanan substituentler makrosiklik yığınlar arasında uzaklığı artırır ve yığınlar arası uzaklık arttığı için ftalosiyeninlerin çözümlerini sağlar. Tetra-substitue ve okta-substitue ftalosiyeninler çözünürlükleri bakımından karşılaştırıldığında tetra-substitue ftalosiyeninlerin daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Çözünürlüğün fazla olmasının başlıca nedeni tetra-substitue

ftalosiyaninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta-substitue ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır [18].

### 2.2.1.1. Periferel substitue ftalosiyaninler

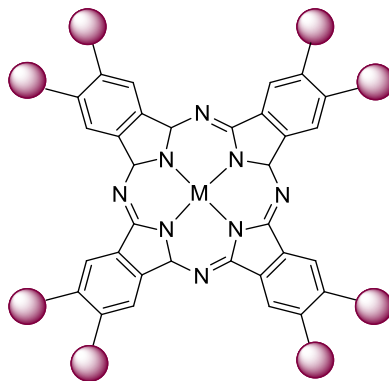
Substituentler ftalosiyanin halkasının 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarına bağlıysa periferel substitue ftalosiyanin olarak adlandırılırlar (Şekil 2.5.) [14].



Şekil 2.5. Periferel substitue ftalosiyaninlerin genel gösterimi

#### 2.2.1.1.1. Periferel okta-substitue ftalosiyaninler

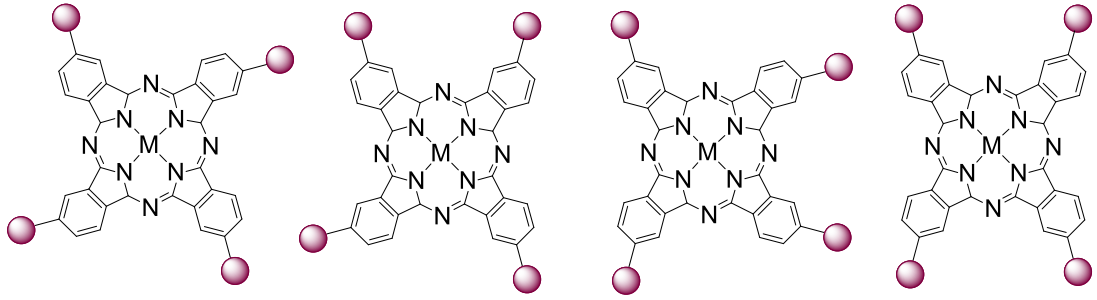
Substituentler ftalosiyanin halkasında 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarına bağlıysa okta-substitue ftalosiyanin olarak adlandırılırlar. Periferel okta-substitue ftalosiyaninler tek izomerlidir ve 4,5-disubstitue ftalonitrillerden hazırlanabilir(Şekil 2.6.) [14].



Şekil 2.6. Periferel okta-substitue ftalosiyaninlerin genel gösterimi

### 2.2.1.1.2. Periferel tetra-substitue ftalosiyeninler

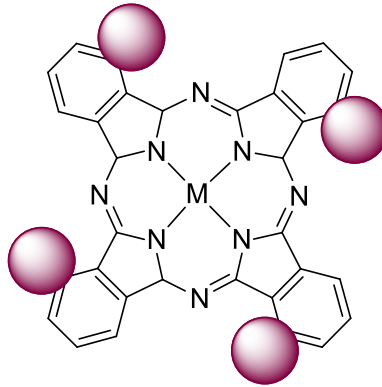
Substituentler ftalosiyenin halkasında 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) pozisyonlarına bağlıysa tetra-periferel olarak adlandırılır. 4-substitue ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirler ve dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.7.). Bağlanan substituentlerin pozisyonlarına göre fiziksel ve kimyasal özellikleri değişiklik gösterir. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için başlıca kullanılacak olan iki metottan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir. İzomerlerin oranları substitue gruplara bağlı olarak değişir [19].



Şekil 2.7. Periferel tetra-substitue ftalosiyeninlerin yapısal izomerleri

### 2.2.1.2. Non-periferel substitue ftalosiyeninler

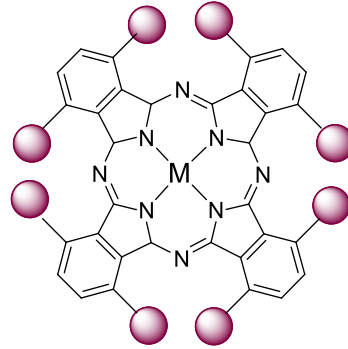
Substituentler ftalosiyenin halkasının 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarına bağlıysa non-periferel substitue ftalosiyeninler olarak adlandırılırlar (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Non-periferel substitue ftalosiyeninlerin genel gösterimi

### 2.2.1.2.1. Non-periferal okta-substitue ftalosiyanimler

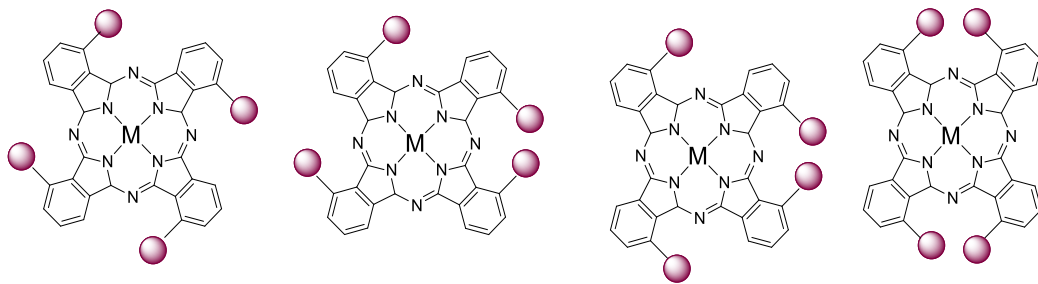
Substituentler 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarına bağlıysa non-periferal okta-substitue ftalosiyanimler olarak adlandırılır ve tek izomerlidirler. 3,6-disubstitue ftalonitrillerden hazırlanabilirler (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Non-periferal okta-substitue ftalosiyanimlerin genel gösterimi

### 2.2.1.2.2. Non-periferal tetra-substitue ftalosiyanimler

Substituentler ftalosiyanim halkasının 1(4), 8(11), 15(18), 22(25) pozisyonlarına bağlıysa tetra non-periferal olarak adlandırılır. 3-substitue ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirler ve dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.10.)[20].

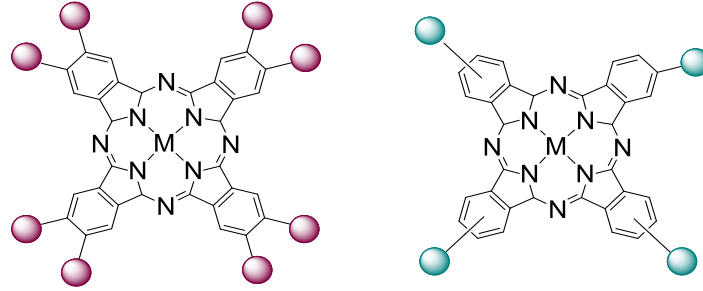


Şekil 2.10. Non-periferal tetra-substitue ftalosiyanimlerin yapısal izomerleri

### 2.2.2. Simetrik ftalosiyanimler

Ftalosiyanim halkasındaki substituentlerin aynı olduğu durumlarda yapı simetrik olarak adlandırılır. Simetrik ftalosiyanimler sentezlenmeden önce seçilecek

fonksiyonel grup belirlenmelidir. Tetra-substitue ftalosiyanimler izomer karışımı olduğu için her bir izomer yapının tamamıyla simetrik olduğu söylenemez. Ancak bu durum okta-substitue ftalosiyanimlerde geçerli değildir ve yapı tamamen simetrikdir (Şekil 2.11.) [20].

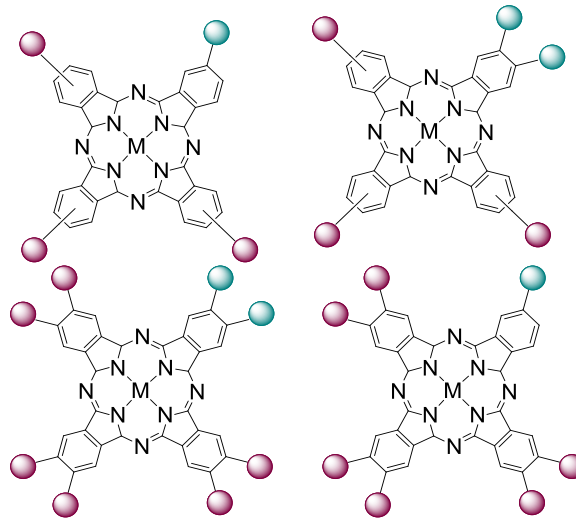


Şekil 2.11. Simetrik ftalosiyanimlerin genel gösterimi

### 2.2.3. Asimetrik ftalosiyanimler

Ftalosiyanim halkasındaki dört iminoizindolin biriminden birisinde diğer üç birimden farklı bir substitue grubun bulunduğu yapılar asimetrik ftalosiyanim olarak adlandırılır. Asimetrik ftalosiyanimler periferal ve non-periferal olabilirler.

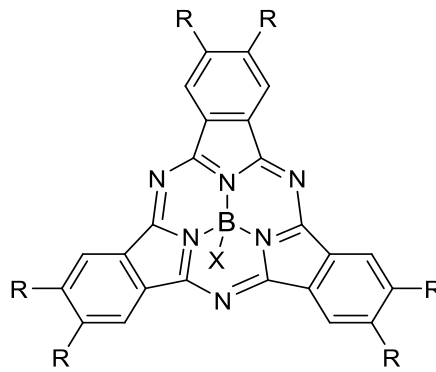
Asimetrik ftalosiyanimlerin sentezinde genellikle iki farklı başlangıç maddesinden yola çıkılarak iki farklı izoindolin ünitesi içeren maddeler oluşur. Sentezlenmek istenen ürüne göre farklı sentez yöntemleri uygulanır. İstenen ftalosiyanim bunların arasından kromatografik yöntemle ayrılır (Şekil 2.12.) [21].



Şekil 2.12. Asimetrik periferal ftalosiyanimlerin genel gösterimi

### 2.2.4. Sub ftalosiyanimler

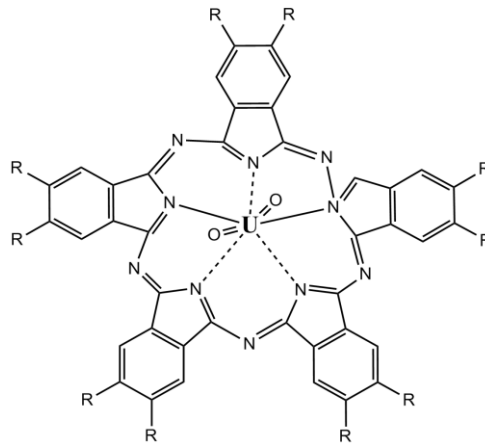
1972 yılında sub-ftalosiyanimler ftalonitril ile bor halojenürlerin reaksiyonundan elde edilmiştir. Düzlemsel olmayan 14  $\pi$  elektron sistemine sahip kase biçimli aromatik makrosiklik yapılardır. UV-Vis spektrumunda şiddetli pikler verirler. Bu pikler 305 nm ve 565 nm civarındadır. Optiksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı bu alanlardaki kullanımları geniştir (Şekil 2.13.) [22, 23, 29].



Şekil 2.13. Sub ftalosiyanimlerin gösterimi

### 2.2.5. Süper ftalosiyanimler

Süper ftalosiyanimler merkezinde Uranyum iyonu bulunduran, beş iminoizindolin ünitesinden oluşmuş ftalosiyanimlerdir. 22  $\pi$  elektron sistemine sahiptirler ve  $(4n+2) \pi$  kuralına uyarlar. Güneş pilleri ve fotodinamik terapide kullanımları mümkündür (Şekil 2.14.) [22, 28].

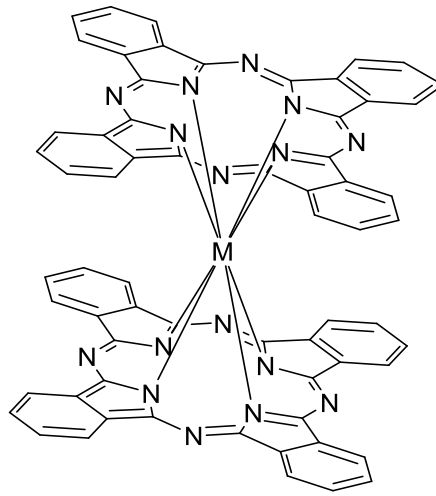


Şekil 2.14. Süper ftalosiyanimlerin gösterimi



### 2.2.6. Sandviç ftalosiyanimler

İki ftalosiyanim halkasının birbirlerine, yüksek koordinasyon sayısına çıkabilen civa, titanyum, kalay, bizmut gibi metallerin veya nadir toprak metallerinin bağlanmasıyla elde edilen ftalosiyanimlere sandviç tipi ftalosiyanim denir. Ftalonitrilin bahsedilen metallerin tuzlarıyla 350 °C sıcaklığa ısıtılmasıyla sentezlenebilir (Şekil 2.15.) [23, 28].



Şekil 2.15. Sandviç ftalosiyanimlerin gösterimi

### 2.3. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

Ftalosiyanimlerin periferik konumdaki substituentlerine bağlı olarak çözünürlüğü, fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi çeşitli özellikleri değiştirilebilmektedir.

Ftalosiyanimler eğer substitue grup içermezse sudaki ve genel organik çözücülerdeki çözünürlükleri azalmaktadır. Suda çözünebilen ftalosiyanimler COOH, CONHR, Cl gibi özel gruplar içeren ftalosiyanimlerdir. Makro halkanın çevresel pozisyonlarına uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplar bağlanarak veya merkez atoma aksiyal konumda ligandlar eklenerek ftalosiyanimlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, arttırılabilir [2].

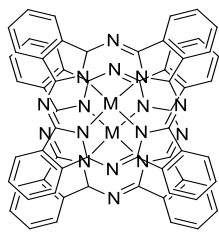
### 2.3.1. Ftalosiyeninlerin fiziksel özellikleri

Ftalosiyeninlerin kararlılıkları ve renkleri en belirgin fiziksel özellikleridir. Renklilik genellikle ftalosiyenlerdeki kimyasal ve kristal yapıya bağlı olarak maviden yeşile kadar değişim göstermektedir. Örneğin; Bakır ftalosiyenin rengi substitue klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

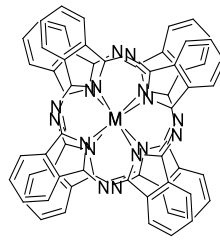
Merkeze bağlanan metallerin çeşitliliği, substituentlerin karakteristiklikleri ve bağlanma şekilleri gibi durumlardan dolayı ftalosiyenin yapısında renk ve kararlılık değişimlerinin yanı sıra optik, elektriksel, manyetik ve mekanik özellikleri vb. gibi diğer fiziksel özelliklerinde de farklılıklar meydana gelir [22].

400-500 °C ye kadar bozunmadan kalabilen, dayanıklı yapıya sahip ftalosiyeninlerin belirli bir erime noktaları bulunmamaktadır.

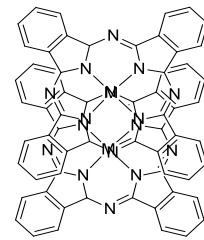
Ftalosiyeninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir. En önemli kristal yapıları termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$ -formu ve  $\alpha$ -formudur.  $\beta$ -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olacak şekilde oktahedral bir yapı oluşturur.  $\alpha$ -formu ise daha sıkı, üst üste istiflenmiş ftalosiyenin moleküllerinden oluşmaktadır [26].  $\alpha$ -formu 200 °C'nin üzerine ısıtıldığında daha kararlı olan  $\beta$ -formuna dönüşür. Diğer bir kristal yapı ise metallsiz ve düzlemsel metaloftalosiyenlerde görülen x-formudur. X-formu,  $\alpha$ -formunun öğütülmesiyle elde edilmektedir ve optoelektronik uygulamaların foto duyarlılığını çoğaltmasından ve Infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur (Şekil 2.16) [25, 29].



$\alpha$ -Kristal Şekli



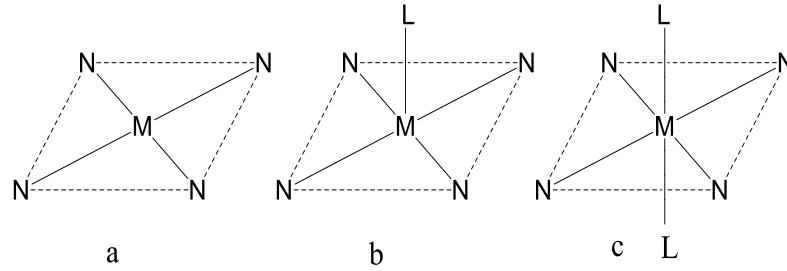
$\beta$ -Kristal Şekli



X Kristal Şekli

Şekil 2.16.Ftalosiyeninlerin kristal şekilleri

Ftalosiyenin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma ise  $0,3 \text{ \AA}$ ' dur. İç oyğunun çapı  $1,35 \text{ \AA}$  olan ftalosiyenin bileşiğinin kalınlığı ise yaklaşık olarak  $3,4 \text{ \AA}$ ' dur. Metalli ftalosiyenin bileşiği  $D_{4h}$  simetrisindedir ve kare düzlemsel yapıdadır. Çeşitli moleküllerin aksenel olarak metale bağlanmasıyla beş koordinasyonlu kare piramit yapı veya altı koordinasyonlu oktahedral yapı meydana gelir (Şekil 2.17.) [24, 26, 27, 29].



Şekil 2.17. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısı a) Kare düzlemsel b) Kare tabanlı piramit c) Oktahedral altı koordinasyonlu

### 2.3.2. Ftalosiyeninlerin kimyasal özellikleri

Ftalosiyenin moleküllerinin yapıları oldukça gergindir ve dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşurlar. Metalli ftalosiyenin oluşturulurken ftalosiyenin molekülünün merkezini oluşturan izoiminoindolin hidrojen atomları ile metal iyonu kolay bir şekilde yer değiştirir. Ftalosiyenin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve substituentlerine bağlıdır [29, 30].

Genel olarak metalli ftalosiyeninler, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipe ayrılırlar. Oyuk çapının ve metal iyonunun çapının uygun olması metalli ftalosiyeninlerin kararlılığını etkilemektedir. Eğer metallerin çapı Pc halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olursa, metal iyonu ftalosiyenin halkasından ayrılabilir. Substitue olmayan ftalosiyeninler boşluklarında Na, Li, K, Ca, Mg ve Ba gibi alkali ve toprak alkali metallerini içerirlerse organik çözücülerde çözünmezler ve vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, seyreltik anorganik asitlerle, sulu alkollerle, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu ftalosiyaninden ayrılır ve metalsiz ftalosiyeninler elde edilir. Bu ftalosiyeninlere "Elektrovalent Ftalosiyeninler" denir.

Kovalent ftalosiyeninlerin kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha karardır. Elektrovalent ftalosiyeninler substitue olmamışlarsa bile kloronaftalen ve kinolin gibi çözücülerde ısıtılarak çözünebilirler. Bazı tür elektrovalent ftalosiyeninler vakumda 200 °C' nin üstündeki sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışında diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde metal ile ftalosiyenin halkası arasındaki bağ sağlam olmasından dolayı yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz.

Ftalosiyeninler kolayca yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi bazı şartlara bağlı olarak ftalosiyenin halkasında da tersinir veya tersinmez olarak gerçekleşebilir. Ftalosiyeninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir [29].

### 2.3.3. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri

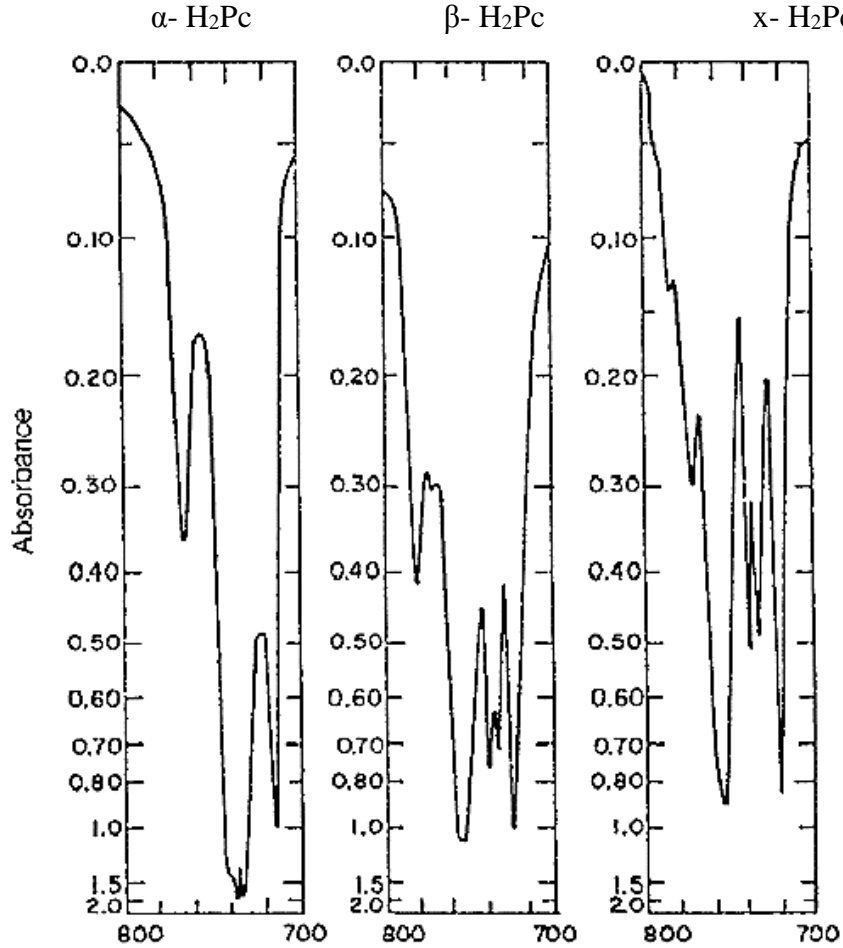
#### 2.3.3.1. Infrared spektroskopisi

Çözünürlükleri iyi olmadığından, ftalosiyenin bileşiklerinin Infrared spektrumlarından alınan bilgiler oldukça önemlidir. M(II)Pc' ler  $D_{4h}$  simetri grubuna sahiptir, metalsiz ftalosiyeninler ise daha düşük olan  $D_{2h}$  simetri grubuna sahiptir ancak aktif Infrared band sayısı daha fazladır [31].

PcH<sub>2</sub>' lerin Infrared spektrumlarında yaklaşık 1650–1200 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülen bandlar C-C ve C-N titreşimlerine aittir.

Farklı kristal yapıya sahip ftalosiyeninlerde IR spektrumları arasında da farklılıklar gözlenir. Ancak bu spektrum farklılıkların belirlenmesi, ftalosiyenin bileşiminin hangi formda olduğunun belirlenmesi ve formlar arası değişimin denetlenmesi gibi güçlüklerden dolayı oldukça zordur. Genellikle,  $\beta$ -formu,  $\alpha$ -formundan daha fazla band gösterir. Bu iki formun spektrumları arasında görülen en belirgin farklardan biri  $\beta$  formunun, diğer formlardan daha düşük dalga

sayısında N-H gerilme ( $\nu$ N-H) bandı vermesidir. Diğer fark ise,  $\beta$  formunda 700–800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde belirgin farklılıklar gözlenmesidir (Şekil 2.18.) [29, 31].



Şekil 2.18.  $\text{PcH}_2$ 'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  formundaki kristallerinin infrared spektrumlarının 700-800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi

### 2.3.3.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Organik çözücüler içinde, substitue olmamış metalli ve metallsiz ftalosiyanınların çözünürlüğü az olduğundan bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden etkin bir şekilde faydalanılamamaktadır. Ancak ftalosiyanınların substitue gruplar sayesinde çözünürlüklerinin artması ile bu yöntem kullanışlı hale gelmiştir [31].

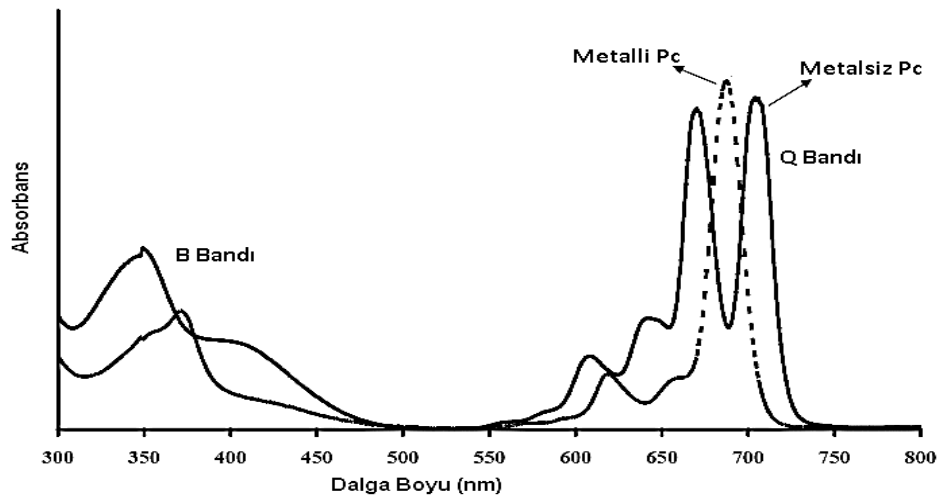
Makrohalkalı  $\pi$ -elektron sistemi nedeniyle ftalosiyanınlar, diğer büyük diamanyetik halkalı yapıların  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda gözlenen kaymaları

göstermemektedirler. Ftalosiyeninlerin aromatik proton sinyalleri, düşük alanda görülmektedir. Aksiyal olarak bağlı olan ligandların proton sinyalleri yüksek alana doğru büyük bir kayma göstermektedir. Agregasyon sebebiyle düzlemsel ftalosiyeninlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkezi halka proton sinyallerinde büyük bir kayma gösterdiği saptanmıştır. Eğer agregasyon, ilave aksiyal konumdaki ligandlarla veya 1,4-pozisyonlarda uzun yan zincirlerle engellenebilirse, bu etki azalabilmektedir [23].

### 2.3.3.3. UV-Vis spektroskopisi

Ftalosiyeninler,  $\pi$  elektronlarınca zengin olduklarından dolayı UV-vis spektrumlarında 2 karakteristik bant göstermektedirler. Ftalosiyeninlerin ultraviyole ve görünür bölgede çözelti içinde alınan absorpsiyon spektrumlarında görülen en önemli bant 650-750 nm' de  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Q bandıdır. Bu bölgede metallsiz ftalosiyeninlerde eşit çift Q bantları, metalli ftalosiyeninlerde ise tek ve daha şiddetli bir bant şekilde olan Q bandı görülür.

Ftalosiyeninlerin UV-Vis. Spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan diğeri de 300 nm civarında görülen  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen Soret (B bandı) bandıdır. Bu geçişler, çözücü cinsi, süstitüentler, metal iyonu ve değerliğine göre farklılıklar gösterir (Şekil 2.19) [2, 32].



Şekil 2.19. Metallsiz ve metalli ftalosiyeninlerin uv-vis spektrumları (Q ve Bbandları)

#### 2.3.3.4. Kütle spektroskopisi

Kütle spektrumu, numunedeki bileşiklerin kolaylıkla hareket edebilen iyonlara (gaz fazına) dönüştürülmesi ve bu iyonların kütle/yük oranına göre sıralanmasıyla elde edilir. Bir kütle spektrumu kimyasal yapı hakkında önemli bilgiler verir. Analizi yapılacak numunenin, UV ışını absorbe edebilen matriks bileşikleriyle belli oranlarda karıştırılarak üzerine kontrollü lazer atışı yapılmasına dayanmaktadır.

Metal ftalosiyanın komplekslerinin yapı tayinlerinde ftalosiyanın halkasının parçalanmaması önemlidir. Bu yüzden metal kompleksleri parçalanmaya uğramadan, metal kaybı olmadan ya da parçalanma minimuma indirilerek tespit edilmesi için maldi tekniği tercih edilen bir tekniktir [33].

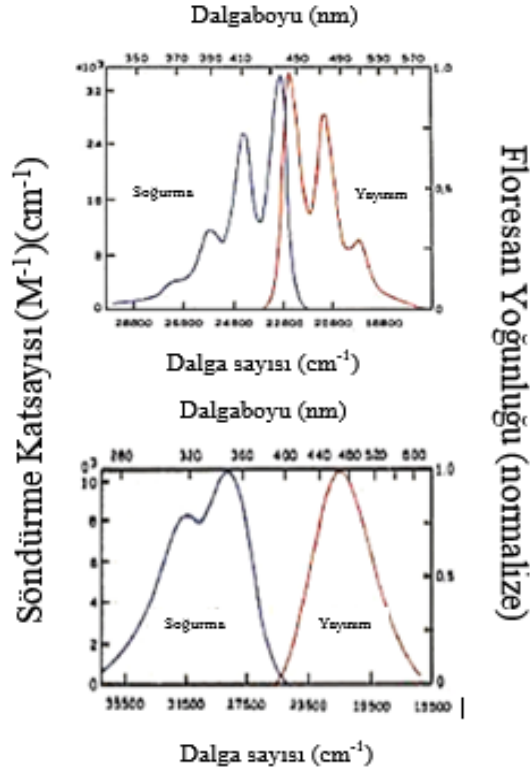
#### 2.3.3.5. Floresans spektroskopisi

Lüminesans pigmentler gelen ışını absorplar ve sonra daha uzun dalga boyuyla düşük enerjili ışınlar döndürür. Eğer absorplanan ışın yakın-UV bölgesine yakın fakat görünür bölgede değilse, yansıyan ışın görünür bölgeye düşer ve böylece görünür bölgenin yoğunluğu artar. Bu aslında floresans ışını denen ışındır ve hafif parlaktır. Floresans maddeler inorganiktir ve genellikle UV ışını ile uyarıldığında ışın yayan metallerdir. İyi bilinen yaygın floresans maddeler çinko sülfürdür ve birleşik çinko ve kadmiyum sülfürler gündüz floresans maddeler olarak bilinir [33].

Metalli ftalosiyanınlar kırmızı görünür bölgede yoğun emilimi veren fotosensitizan eğilimlere sahiptir. Bu kritere çinko, alüminyum ya da silikon gibi ftalosiyanınlarla diamanyetik metallere kullanılarak ulaşılabilir.

Floresans spektroskopisi UV absorpsiyon spektroskopisiyle benzer kısımlara sahiptir. UV ve floresans arasında en belirgin farklardan birisi kaynaktır. UV-is numunenin transmittans veya absorbansını ölçer, Floresans ise yoğunluk, spektrumu, ömrü ve polarizasyonunu ölçer.

Floresan spektroskopisi hem emisyon hem de uyarma spektrumları olarak kaydedilir fakat veri genellikle emisyon spektrumları olarak sunulur (Şekil 2.20.) [33].



Şekil 2.20. Perilen ve kininin absorpsiyon ve emisyon spektrumu

#### 2.4. Ftalosiyanın Kümeleşmesi

İki veya daha fazla ftalosiyanın halkasının moleküller arası çekim kuvveti sayesinde üst üste yığılması sonucunda kümeleşme (agregasyon) meydana gelir. Bu yığın halindeki ftalosiyanın halkası kümelerine agregat adı verilir. Ftalosiyanın halkaları moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı eğer yüz yüze istiflenirse "H tipi" kümeleşme, yan yana istiflenirse "J tipi" kümeleşme oluşturabilirler. Böylece moleküller dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde bulunabilirler (Şekil 2.21.).



Şekil 2.21. Ftalosiyaniplerde olası agregasyon tipleri



Agregasyon oluşumu, UV-Vis. spektrumlarında absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına (maviye kayma) ve genişlemesine yol açar. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında ise agregasyon sonucu daha yayvan pikler meydana gelir ve eşleşmeler gözlenemez [2, 35].

Ftalosiyaninlerde agregasyon oluşumuna bazı faktörler etki eder. Bunlar:

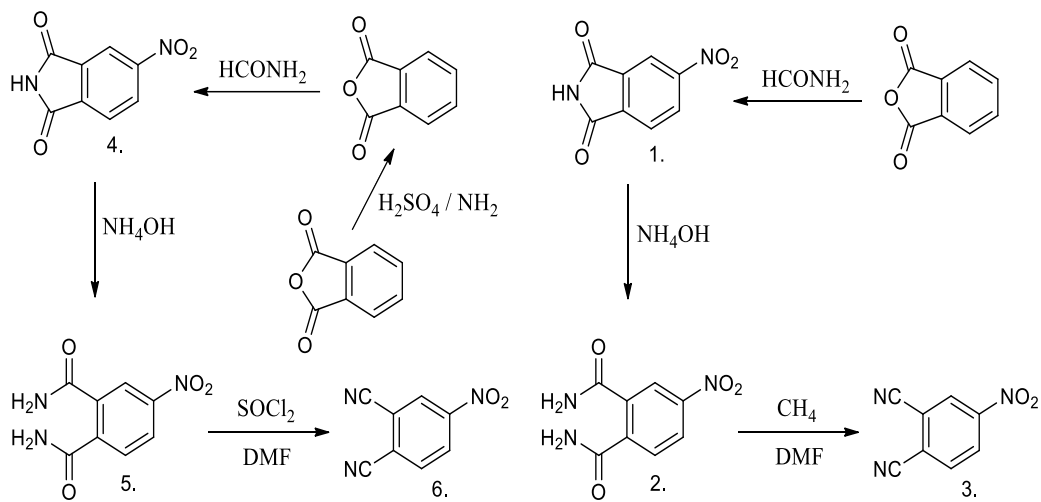
- Konsantrasyon etkisi: Ftalosiyanin molekülünün çözelti içinde konsantrasyonunun artmasıyla, moleküller birbirine yaklaşacağı için agregasyon artabilir [34, 35].
- Çözücü etkisi: Kullanılan çözücünün polar karakteri arttıkça ya da dielektrik sabiti büyüdükçe agregasyon artar.
- Merkez iyon: Merkez iyonun atom ağırlığının artması agregasyonu artırır. Ayrıca merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması agregasyonu etkilemektedir.
- Sıcaklık: Sıcaklık arttıkça moleküller birbirinden uzaklaşacağı için agregasyon azalır.
- Ftalosiyaninin metalsiz ya da metalli (Co, Zn, H<sub>2</sub>, Bi, Mg, vb.) oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyaninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlar agregasyonu etkilemektedir [37].

## 2.5. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metotları

Ftalosiyaninler aromatik yapıdadırlar ve ftalosiyaninlerde halka oluşum mekanizmaları tam olarak aydınlatılamamıştır. Fakat bununla ilgili birçok çalışmalar yapılmıştır ve sentez mekanizmaları sunulmuştur. Ftalosiyaninler substitue gruplara göre simetrik, asimetrik ve yarı simetrik yapılara dönüştürülebilir. Bu yapıların sentezlenmesi de, istenen yapıya göre substitue grupların miktarlarında değişiklik yapılarak sağlanmaktadır [20,38].

### 2.5.1. Başlangıç maddesi ftalonitrillerin sentezi

Ftalosiyanimlerin sentezlenmesinde kullanılmasından dolayı ftalonitriller önemli kimyasal bileşiklerdir. Yapılarında iki tane -CN grubu bulunduran aromatik yapılarıdır. Pc sentezinde en sık kullanılan başlangıç ftalonitrilleri olan 3-nitroftalonitril ve 4-nitroftalonitrildir ve aşağıda şekil 2.22.'de 4-nitroftalonitrilin sentez yöntemi verilmektedir.



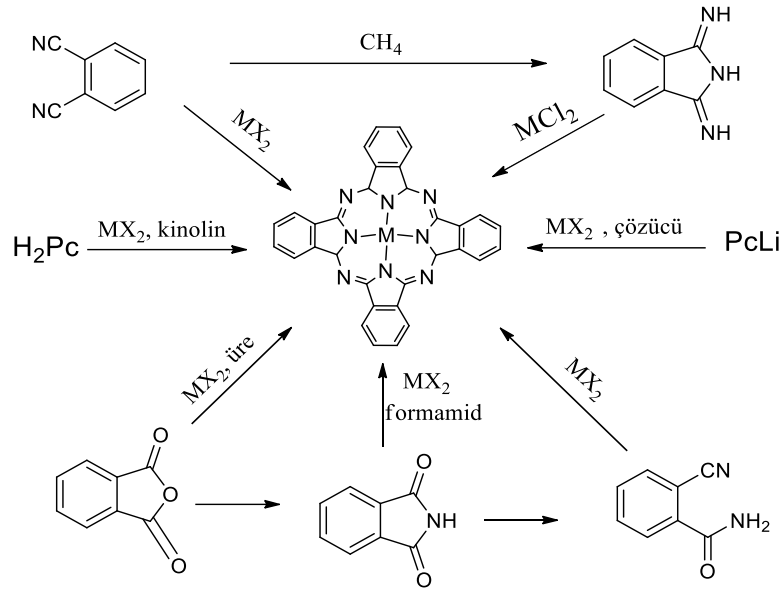
Şekil 2.22. 4-nitroftalonitrilin genel sentez metodu

### 2.5.2. Ftalosiyanimlerin sentez metotları

Ftalosiyanimlerin sentezlenmesi sırasında yapılacak ilk iş fonksiyonel grubu belirlemektir. Daha sonra seçilmiş olan fonksiyonel grup ftalonitril ile substitue edilmelidir. Son olarak substitue ftalonitril tetramerizasyon metodu kullanılarak simetrik ftalosiyanimler elde edilir [20, 38].

#### 2.5.2.1. Metalli ftalosiyanimlerin sentezlenmesi

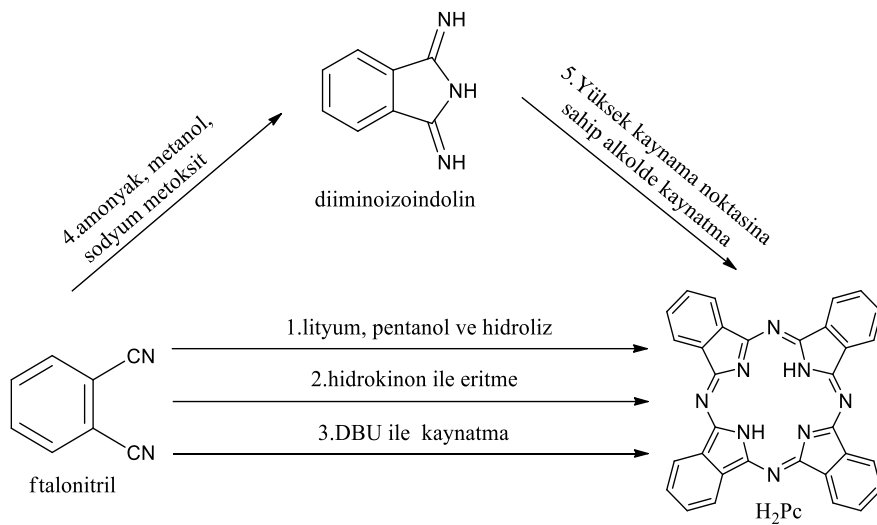
Metalli ftalosiyanimlerin bilinen birkaç sentez yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan birisi metal tuzları kullanılarak yapılan sentez işlemidir, diğeri ise ftalik anhidrit ve ftalimidin metal tuzları ve azot kaynağı yardımı ile sentezlenmesi işlemidir. Ayrıca,  $\text{H}_2\text{Pc}$ 'nin yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerde metal tuzları yardımıyla sentezlenmesidir (Şekil 2.23.) [28].



Şekil 2.23. Metalli ftalosiyanın sentez yöntemlerinin gösterimi

### 2.5.2.2. Metallsiz ftalosiyanın sentezlenmesi

Metallsiz ftalosiyanın sentezlerinde genellikle çıkış bileşiği 1,2-disiyanobenzen (ftalonitril) dir. Ftalonitrillerin siklotetramerleşmesi sonucu çözücü ortamında veya çözücsüz ortamda sentezler gerçekleştirilmektedir. Metallsiz ftalosiyanın sentezlenirken alkali veya toprak alkali metaller kullanılmaktadır (Şekil 2.24.) [28].



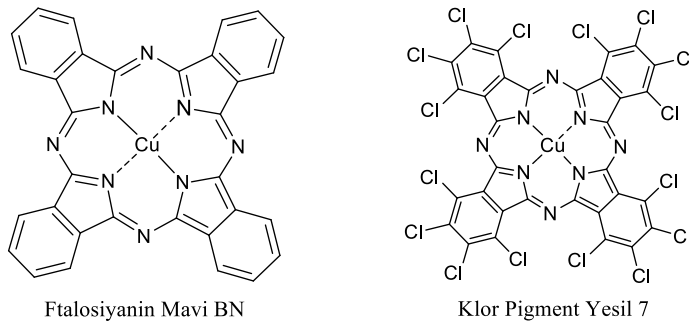
Şekil 2.24. Metallsiz ftalosiyanın sentez yöntemlerinin gösterimi

## 2.6. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

### 2.6.1. Boya ve pigment

Bakır metali içeren ftalosiyeninler oldukça kararlı ve canlı renklere sahip olan yapılardır. İlk defa olarak 1935 yılında Monasral Blue ticari ismi kullanılarak CuPcler ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde en çok üretilen sentetik renklendiricilerden birisidir.

Metalli ftalosiyeninler B bantlarındaki absorpsiyon farklılıklarından kaynaklı olarak sarı-yeşil renklere sentezlenmektedirler. Bunun yanı sıra substitusyonların derecesine bağlı olarak batokromik kaymalara neden olan substituentlerin yapıya ilavesiyle mavimsi-yeşil ve yeşil renkte ftalosiyeninler sentezlenebilmektedir. Yeşil renk sağlayan ve arabalarda popüler renklere olan Klor Pigment Yeşil 7 kodlu klorlu CuPc örnek olarak verilebilir (Şekil 2.25.) [39].



Şekil 2.25. Pigment olarak kullanılan bakır ftalosiyeninler

### 2.6.2. Elektrofotografi

Özellikle lazer baskı alanlarında ve fotokopi işlemlerinde yaygın olarak kullanılan bir teknoloji olan elektrofotografi, ışık ve elektriğin kullanımı ile görüntü oluşturma işlemine denir.

Ftalosiyeninler görüntü oluşturma ve fotoiletken teknolojilerinde kullanılan ana bileşiklerdir. Renkli fotokopi cihazlarında ve lazer yazıcıların tonerlerinde Cl-Pigment Mavi 15 kodlu bakır ftalosiyenin pigmenti kullanılmaktadır. Modern

lazer yazıcılarda görüntünün oluşturulmasında kullanılan materyaller arasında en etkili olan madde titaniloksiftalosiyanın tip IV polimorfudur [40].

### **2.6.3. Katalizör**

Katalizörler, homojen ve heterojen olmak üzere iki ayrı sınıfta değerlendirilmektedirler. Heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha az etkili olmalarına rağmen dönüşüm işlemi bitiminde kolaylıkla ortamdan alınabildikleri için endüstriyel işlemlerde daha sık kullanılmaktadırlar [41].

Önemli kimyasal reaksiyonların birçoğunda, redoks aktif merkez metal iyonuna sahip olan metali ftalosiyanınler katalizör olarak kullanılmaktadır. Metalli ftalosiyanınler katalizör olarak kullanılırken katı fazda veya çözelti ortamında kullanılabilirler. Metalli ftalosiyanınler çözelti fazındayken ortamda birçok reaksiyon ve reaksiyona giren madde de bulunabilmektedir. Katı fazda olduğu işlemlerde ise, katalizörün geri kazanılabilmesi ve geri dönüşümünün kolaylığı nedeniyle oldukça tercih edilen bir yöntemdir [28, 42].

### **2.6.4. Kimyasal sensörler**

Ftalosiyanınler sensör olarak da görev yapabilmektedirler. Özellikle nikel ftalosiyanınlerden yapılan özel filmlerin çok geniş bir sıcaklık aralığında ozona karşı iyi bir sensör olarak davranabildiği araştırmalar sonucu ortaya konulmuştur [43, 44].

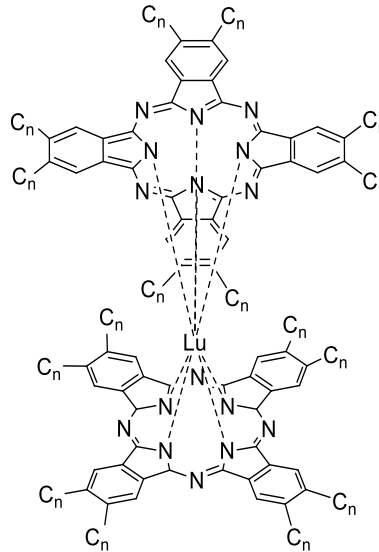
### **2.6.5. Optik filtreler**

Monomerik ftalosiyanınler optik filtre uygulamalarında da kendilerine kullanım alanı bulmaktadır. Fotokimyasal karalılık ve spektral absorpsiyonları nedeniyle bu alanlarda uygulanabilirler.

Pc bileşiklerinin termoplastik ve termoset polimerlere uygulanmasıyla istenilen şekil ve boyutlarda kesilerek işlenebilen esnek optik filtre üretimine olanak tanınmıştır [44].

### 2.6.6. Organik alan etkili transistörler (OFET)

Ftalosiyanimler organik alan etkili transistörlerin aktif birer bileşenleridir. OFETler moleküler elektronikte kullanım alanı bulmaktadır. İlk olarak tasarlanmış ftalosiyanimin tabanlı transistörler yarı iletken LuPc (Şekil 2.26.) ve yalıtkan ZnPc' den oluşmuş olan iki katlı yapılardır. Ayrıca daha sonra ftalosiyanimlerin doğal yük taşıma özelliklerinin incelenmesi ve yüksek hareketlilik belirlenmesi için tek kristal ve submikrometre boyutlu tek kristal-sıralı CuPc kuşakları sentezlenmiş ve bunun yardımıyla düşük eşik voltajlı OFET cihazları üretilmiştir [45].

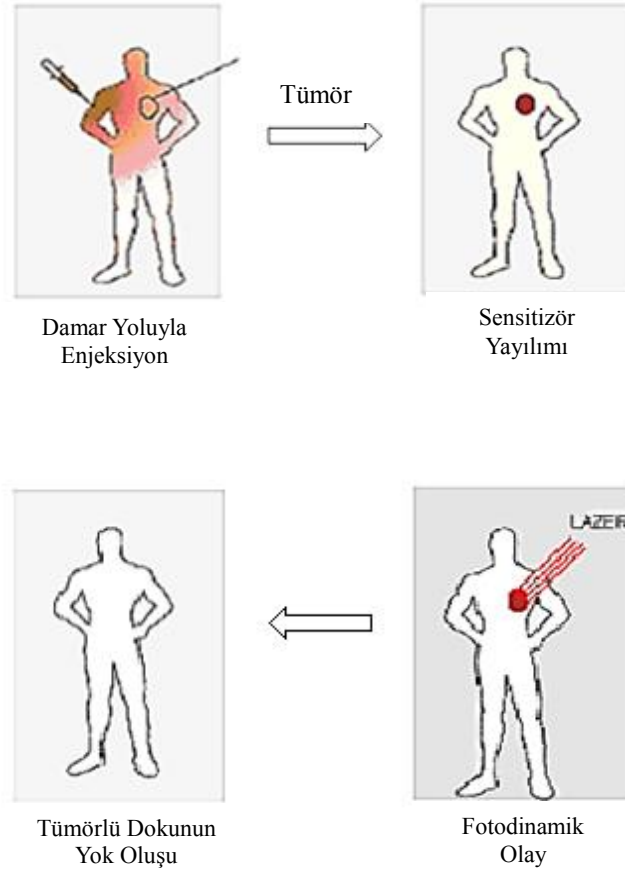


Şekil 2.26. Sandviç tipi LuPc<sub>2</sub>

### 2.6.7. Fotodinamik tedavi (PDT)

Fotodinamik Terapi (PDT) kanser, cilt, kalp ve damar hastalıklarının tedavisinde kullanılmakta olan bir yöntemdir. PDT yönteminde fotosensitizer yani ışığa duyarlı maddeler vücuda alınır ve hedef dokuya ışın uygulamasına başlanır. Işın uygulamasının ardından fotonlu doku seçilerek yok edilir. PDT yönteminin

seçimli olması; fotosensitizer konsantrasyonunun hedef dokuda ve çevresindeki normal dokularda farklı olmasıdır. Sadece yok edilmek istenen hedef dokunun seçilmesine imkan sağladığından PDT; cerrahi, kemoterapi ve radyasyon terapisi gibi diğer tedavi yöntemlerinde daha üstün özellikler sergilemektedir (Şekil 2.27.) [46].



Şekil 2.27. Fotodinamik terapinin aşamaları

Ftalosiyanimler PDT işlemlerinde uzun dalga boylu ışığı kuvvetli şekilde absorpladıklarından ve 400-600 nm arasındaki ışığı kuvvetli bir şekilde absorplayıp güneş ışığına olan duyarlılığı azalttıklarından çok düşük dozlarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca, sülfolanmış çinko ftalosiyanim ve alüminyum ftalosiyanimler enjeksiyon için gerekli olan suda-çözünür olma gerekliliğini sağladıklarından PDT uygulamaları için uygun birer fotosensitizerlerdir [47].

### 2.6.8. Nükleer kimya

Ftalosiyenin bileşikleri, iyonlaşabilen atomlardan veya iyonlaşabilen moleküllerden elektron koparmak için yeterli enerji taşıyan iyonlaştırıcı radyasyona karşı yüksek kararlılığa sahip oldukları için nükleer kimyada da kendine uygulama alanı bulmuştur. Özellikle metalli ftalosiyeninlerin nötronlarla ışınlanması sonucu merkez metal atomundan radyonükleoidler üretilir [28, 48].

### 2.6.9. Güneş pilleri

Ftalosiyeninler yüksek derecede foton biriktirdiğinden, zengin redoks kimyasına sahip olduğundan ve p-tipi yarı iletkenliğin özelliklerini sağladığından, 700 nm civarında yüksek uyarılma sağlayan bileşiklerdir. Pc bileşikleri yüksek kararlılığa, yüksek LUMO seviyesine ve nispeten yüksek boşluk hareketliliğine sahip olmaları nedeniyle, güneş enerjisini dönüştürme sistemlerinde üzerine çok fazla çalışma gerçekleştirilen bileşik sınıflarıdır [49].

### 2.6.10. Işık yayan cihazlar ve optik veri depolama ortamı

Son zamanlarda lineer ana zincire ve çoklu taşıyıcı iletim yapısına sahip ftalosiyenin bileşikleri, LEDler ve fotoelektrik dönüştürücülerde kendilerine uygulama alanı bulmaya başlamış ve bunun üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Ayrıca bunun yanında iki farklı okuma/yazma dalga boylu Pc esaslı optik veri kayıt alanı sistemleriyle ilgili çalışmalar da bulunmaktadır. Ftalosiyenin ve subftalosiyenin boyalar CD teknolojilerinin kritik bileşenlerini oluşturmaktadır [50].



## BÖLÜM 3. SCHIFF BAZLAR

İlk kez 1864 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff bazları" adı verilir. Sonraki yıllarda da bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı bir şekilde incelenmiştir. Schiff bazlarının ilk kullanımları 1930' lar da Pfeiffer ve arkadaşları tarafından olmuştur. Schiff bazları, aminotiyoller, aminofenoller, aminoasitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit gibi çeşitli grupların katılmasından türetilebilir [24].

### 3.1. Schiff Bazların Özellikleri

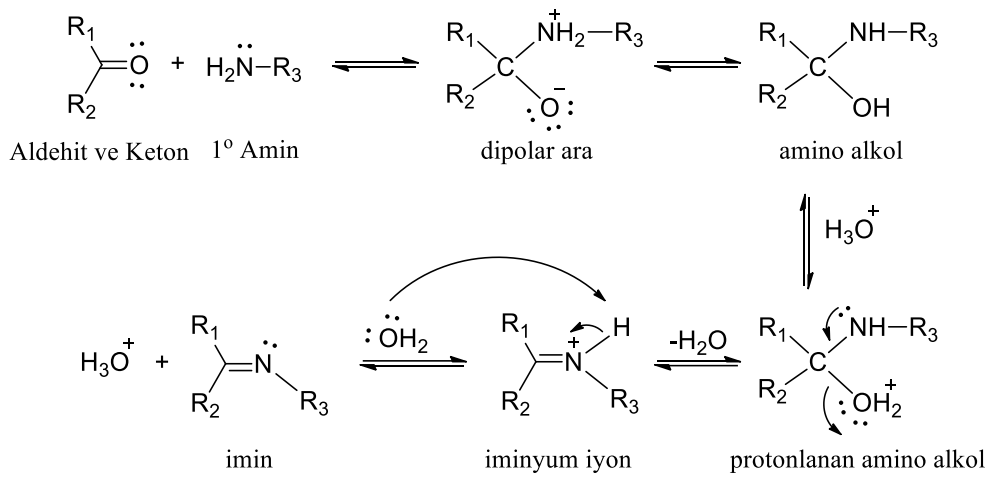
Schiff bazı iyi bir azot donör ligandı ( $>C=N-$ ) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir ya da daha fazla elektron çifti vermektedir. Schiff bazının kararlı yapıda 4, 5 veya 6 koordinasyonlu kompleksler oluşturabilmesi için, tercihen hidroksil grubu olan azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grup bulundurması gerekmektedir. Schiff bazları  $RCH=NR_1$  genel formülüyle gösterilebilir, bu formülde R ve  $R_1$  alkil veya aril substituentleridirler [51, 52].

Aldehit ve aminlerin çeşitliliğinin fazla olması çok sayıda Schiff bazının elde edilebileceğini göstermektedir. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan *N*-substitue iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan *N*-substitue iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır [53].

## 3.2. Schiff Bazların Sentezi

### 3.2.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden Schiff bazı sentezi

Schiff bazlarının sentezi için en yaygın metot, aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonudur ve primer amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılması sonucu su ayrılmasıyla elde edilebilirler (Şekil 3.1.) [54].



Şekil 3.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden schiff bazı sentezi

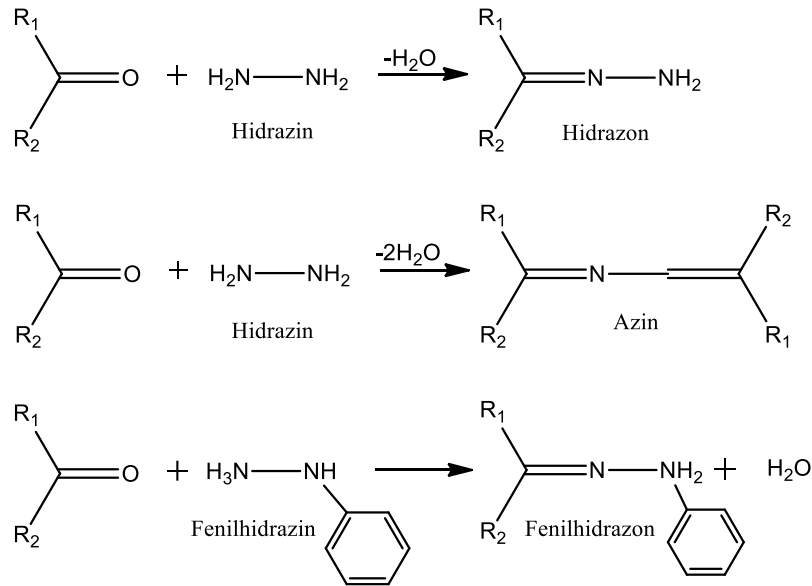
Bu tip reaksiyonlarda ürün çeşitliliğini sağlamak amacıyla primer, sekonder ve tersiyer aminler sentezde kullanılabilir. Ürün oluşumu denge tepkimesi üzerinden gerçekleşir. Verimin artması için tepkimenin sağa ilerlemesi gerekir. Bu da Schiff bazı eldesi sırasında reaksiyon ortamında ürün olarak oluşan H<sub>2</sub>O polar karakterde olduğu için, reaksiyondaki çözücünün apolar karakterde olması ile sağlanabilir. Reaksiyonun ilk basamağında ortam çok asidik olursa aminin nükleofilliği azalır ve reaksiyon yavaşlar. Reaksiyonun ikinci basamağında ise düşük pH hidroksil grubunun protonlanması ile su çıkışını hızlandırır dolayısıyla reaksiyon hızlanır. Bu yüzden Schiff bazlarının sentezi genellikle pH 4-5 aralığında daha hızlı gerçekleşmektedir [54].

Azot atomuna bir hidrojen atomunun bağlı olduğu iminlerin aksine primer aminlerden oluşan Schiff bazları daha karardır. Genellikle, aldehitteki sterik

engelin ketonlara oranla daha az olmasından dolayı ketonlarla gerçekleştirilen tepkimeler aldehitlerden daha yavaştır ve keton ile yapılan sentezlerde daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun zaman gerekmektedir [54].

### 3.2.2. Fenilhidrazin veya hidrazinden Schiff bazı sentezi

Aldehit ve ketonların hidrazin ya da fenilhidrazin ile reaksiyonlarıdır. Hidrazin ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda 1 mol su çıkışı ile hidrazon 2 mol su çıkışıyla ise azin oluşur. Ayrıca fenilhidrazinlerle reaksiyon sonucunda da fenilhidrazonlar elde edilir (Şekil 3.2.) [55].



Şekil 3.2. Fenilhidrazin veya hidrazinden schiff bazı sentezi

### 3.3. Schiff Bazı Komplekslerinin Sınıflandırılması

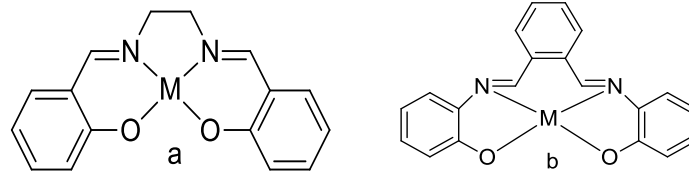
Schiff bazlarının ligandları ve metal komplekslerinin sınıflandırılması, bileşiğin sahip olduğu donör atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: ON, ONO, ONN, ONNO, ONS, SNNS, NNNN donör atom sistemine sahip olanlardır [55]. Bu donör atom modellerine uygun örnekler aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 3.1. Schiff bazı komplekslerin sınıflandırılması

Tipi	Özellikleri	Molekül Şekli
<i>ON</i>	Salisilaldehit ile anilinden oluşur. İki dişlidir ve metanollü ortamda kararlı olarak elde edilebilmektedir	
<i>ONO</i>	2-amino-4-klor fenol ile asetilasetondan oluşur. Üç dişlidir.	
<i>ONN</i>	N-(glisil)- $\alpha$ -pikolilamin, salisilaldehitten oluşur.	
<i>ONNO</i>	Substitue salisilaldehitten oluşan Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi "salen" dir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir, geçiş elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir.	
<i>ONS</i>	2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan üç dişli ve dibazi özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir	
<i>SNNS</i>	Gliksal ile 2-tiyol anilinden oluşur. Dört dişlidir.	
<i>NNN</i>	Üç dişli ligand olarak davranan 2,6-bis(3, 4, 5-trimetil-pirazol)piridin molekülü örnek olarak verilebilir.	
<i>NNNN</i>	N,N'-bis (2-aminobenzoil) etilendiamin ile salisilaldehitten oluşan N,N'- bis (2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin ligandı örnek verilebilir.	

### 3.4. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Schiff bazların metal kompleksleri, 19.yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir. Diğer bir iyi bilinen Schiff bazı ligand örneği salpen olarak bilinmektedir (Şekil 3.3.) [14].



Şekil 3.3. Salen (sal2en) ve Salphen (sal2ph) ligandının gösterimi

Schiff bazlarının yani iminlerin en karakteristik özelliklerinden birisi yapısında bulunan  $-C=N$  grubunun, metal iyonları ile kompleks oluşturmasıdır. Oluşan kompleks bileşiklerinin özellikleri sentezde kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [57].

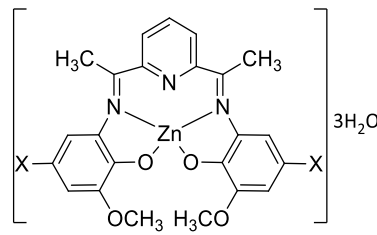
Amin veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir [58].

Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Bu çalışmalarda Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 veya 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu belirlenmiştir. Schiff bazı komplekslerinin sentezinde en çok kullanılan metot; önce ligandın sentezi, ardından iki değerlikli ( $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  ve  $VO^{+2}$ ) metal iyonları ile komplekslerinin oluşturulması yöntemidir [58]. Metal komplekslerin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi, aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondensasyonu, aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur. [60, 61].

Aromatik Schiff bazları ve onların değişik metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin oksidasyon, hidroliz, elektro-indirgenme ve parçalanma reaksiyonlarında katalitik aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Katalitik oksidasyon reaksiyonları en eski ve ticari olarak en önemli reaksiyonlar arasındadır [59].

### 3.4.1. Zn(II) Kompleksleri

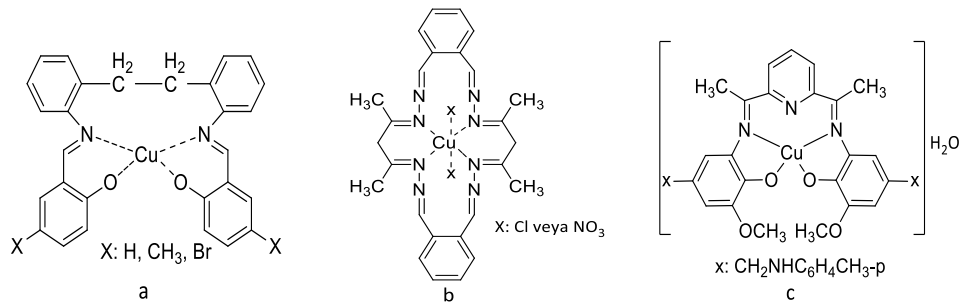
Schiff bazlarının Zn(II) kompleksleri antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı bu kompleksler üzerine yapılan çalışmalara ilgi artmaktadır. Bu sistemlerde genellikle Zn(II) iyonları N ve O gibi donör atomlarla dörtlü koordine olur ve yalancı tetrahedral yapıda koordinasyon geometrisine sahiptir (Şekil 3.4.) [62].



Şekil 3.4. Zn(II) kompleksinin tetrahedral yapısı

### 3.4.2. Cu(II) Kompleksleri

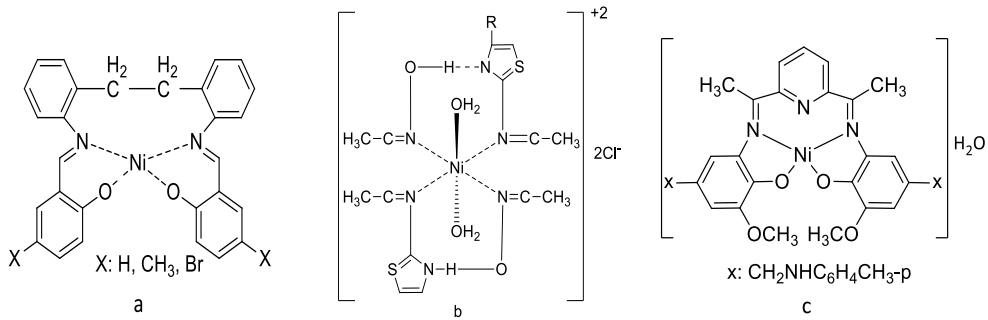
Bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite göstermelerinden dolayı kompleksler üzerine yürütülen çalışmalar artan bir şekilde devam etmektedir. Cu(II) kare düzlem, tetrahedral ve oktahedral yapıda kompleksler verebilir (Şekil 3.5.) [62].



Şekil 3.5. Cu(II) kompleksinin a)Tetrahedral b)Oktahedral c)Kare düzlem yapısı

### 3.4.3. Ni(II) Kompleksleri

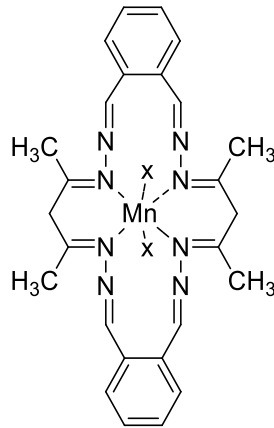
Ni(II) komplekslerinin kimyası birçok yükseltgenme basamağı göstermesinden dolayı ilgi çekicidir. Farklı oksidasyon basamağına sahip böyle kompleksler biyoinorganik kimyada ve redoks enzim sistemlerinde kuvvetli bir role sahiptir veya katalizör olarak davranır. Tetrahedral, kare düzlem, oktahedral yapıda olabilir (Şekil 3.6.) [62].



Şekil 3.6. Ni(II) kompleksinin a) Tetrahedral b) Oktahedral c) Kare düzlem yapısı

### 3.4.4. Mn(II) Kompleksleri

Mangan iyonları birçok mikroorganizmalarda, bitkilerde, hayvanlarda biyolojik redoks enzim sistemlerinde önemli rol oynar ve kimi durumlarda katalizör olarak işlev görür bu yüzden önemli bir çalışma alanı sunmaktadır. Tetrahedral veya oktahedral yapıda kompleksler oluşturabilir (Şekil 3.7.) [62].



Şekil 3.7. Mn(II) kompleksinin oktahedral yapısı

### 3.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

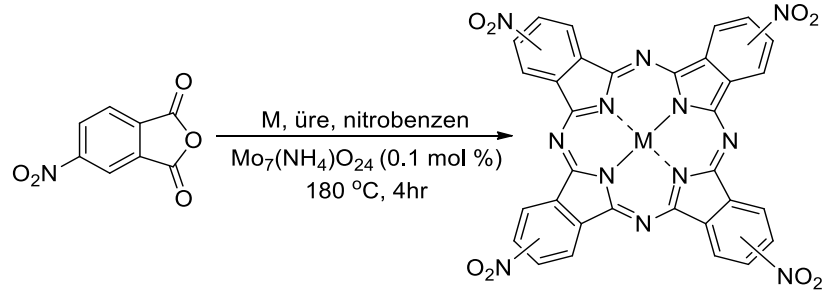
Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerine çalışılan ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniş bir alana sahip olan komplekslerdir. Bu çalışma alanları şu şekilde belirtilebilir:

- Bazı ilaçların hazırlanmasında ve tarımda kullanılmaktadır.
- Serbest Schiff bazı ligandları ve onların metal kompleksleri bakterilerin, mantarların ve mayaların biyolojik aktivitelerini engelleyici özelliklere sahiptir. Schiff bazlarının metal kompleksleri, ligandlarına göre bu engellemeyi daha etkin olarak gerçekleştirmektedir [63].
- Yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boyar maddelerin üretiminde, boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır.
- Elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde kullanılmaktadır [57].
- Katalitik uygulamalarda, Schiff bazı metal kompleksleri özellikle yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılmaktadır.
- Kozmetik ve polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak, ayrıca poli-Schiff bazlarının sıvı doğal kauçuğun korunmasında ve özellikle fotokimyasal bozunmaya karşı direncinin arttırılmasında etkin bir rol oynadığı görülmüştür [63].
- Analitik kimyada ve sıvı kristal teknolojisi gibi çeşitli dallarda çok çalışılan bileşiklerdir [57].
- Schiff bazı komplekslerinin ayrıca anti kanser aktivitesi gösterme özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadele de reaktif olarak kullanımı araştırılmaktadır. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak görev yapmaktadır [64].

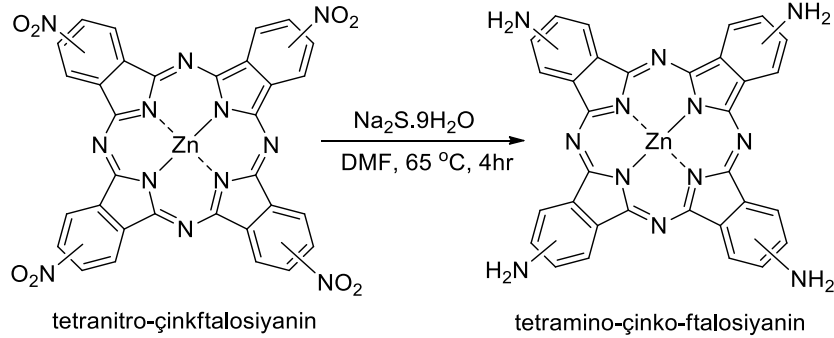


## BÖLÜM 4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Alzeer ve arkadaşları metalsiz ve tetra substitue çinko ftalosiyanınların sentezi üzerine yaptıkları çalışmada, tetra nitro çinko ftalosiyanınlar 4-nitroftalik anhidrit üre, çinko klorür ve amonyum molibdat kullanılarak üretmişlerdir (Şekil 4. ve Şekil 4.2. ) [65].

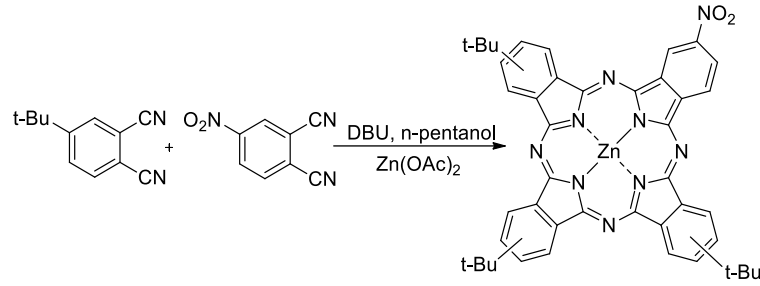


Şekil 4.1. Tetra nitro çinko ftalosiyanın sentezi



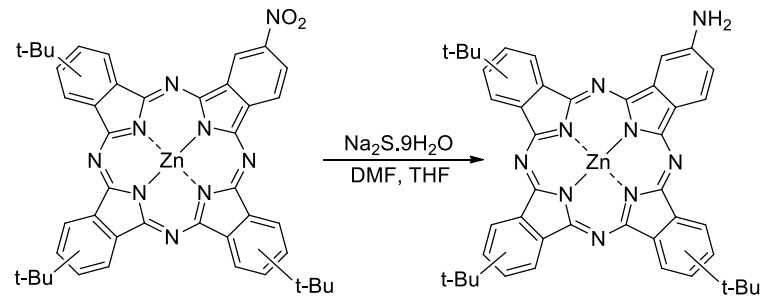
Şekil4.2. Tetra amino çinko ftalosiyanın sentezi

Svetlana V. Kudrevich ve çalışma arkadaşları tarafından 4-nitroftalonitril ve 4-tert-butylftalonitrilin 1:3 oranında karıştırılarak çinko asetat varlığında- DBU ve n-pentanol içinde kondenzasyon reaksiyonuyla monodan tetraya değişen nitro ftalosiyanın bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 4.3.) [66].



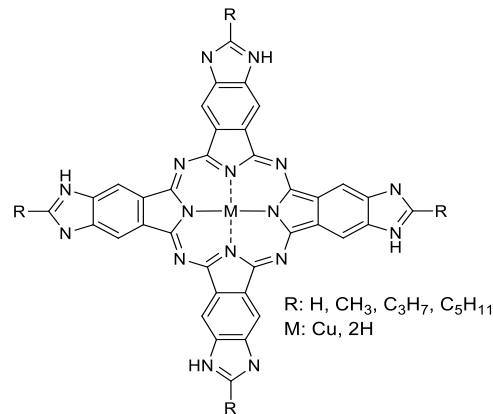
Şekil 4.3. Asimetrik Tri(*t*-butil)-nitroftalosiyinin sentezi

Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan reaksiyon karışımı iyice kurutulup DMF (dimetilformamid) içinde çözüldükten sonra  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ile muamele edilmiş ve monodan tetraya kadar değişen amino ftalosiyininler sentezlenmiştir (Şekil 4.4.) [66].



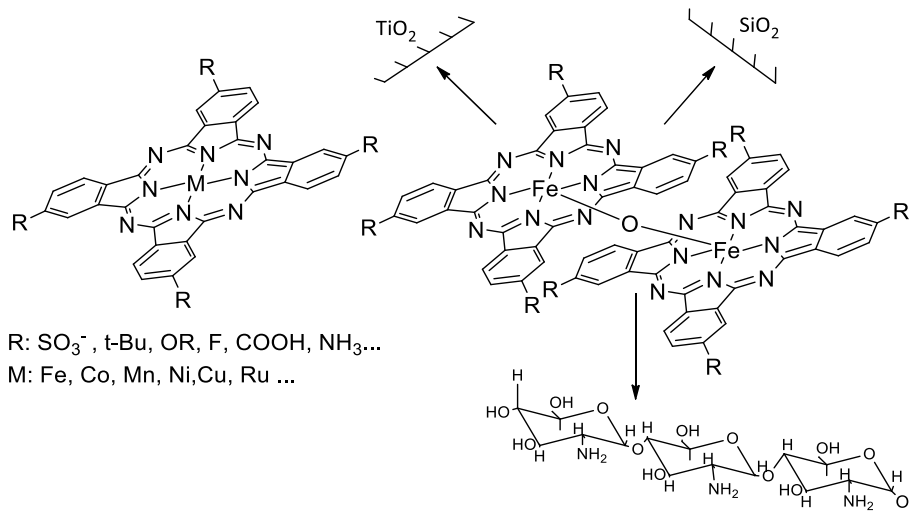
Şekil 4.4. Asimetrik Tri-*tert*-butil-aminoftalosiyinin sentezi

Kudrik ve arkadaşları, 4,5-diaminoftalonitrilin formik, asetik, bütirik veya hekzanoik asit ile reaksiyonu sonucu elde ettikleri 2-alkil-5,6-disiyanobenzimidazol türevlerini kullanarak metalsiz ve bakır ftalosiyinin sentezlemişlerdir (Şekil 4.5.) [67].



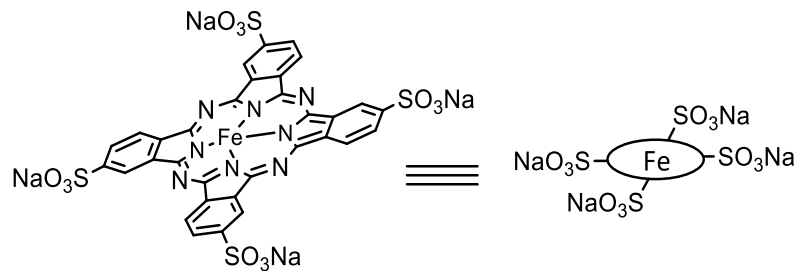
Şekil 4.5. Kudrik tarafından sentezlenen 2-alkil imidazol substitue ftalosiyininler

Sorokin ve arkadaşları, seçici oksidasyon ve ağartma için çok yönlü katalizör olarak Fe, Mn, Ru, Cr, V, Ti v.b. geçiş metalleri kullanarak metali ftalosiyanimler sentezlemişlerdir. Sentezlenen metali ftalosiyanimler, homojen MPC katalitik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde uygulanmış olmakla birlikte, heterojen katalizörler uygulama ve reaksiyondan ortamından ayırma açısından önemli avantajlar sağlamıştır. Ayrıca, geri kazanılan heterojen katalizörün tekrar kullanılabilmesi sağlanmıştır (Şekil 4.6.) [68].

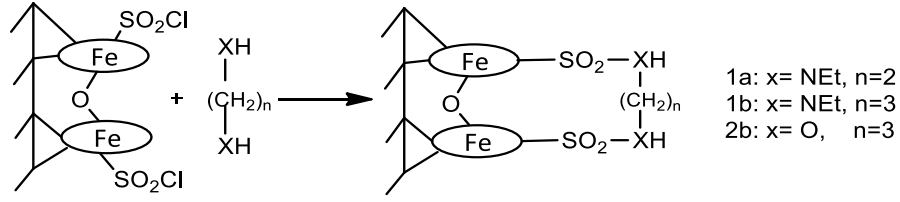


Şekil 4.6.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve kitosan üzerine desteklenen FePcS heterojen katalizörün şematik gösterimi

Yine Sorokin ve arkadaşları, aromatik bileşiklerin katalitik oksidasyonlarda kullanmak için metali ftalosiyanimin (Fe(III)-Pc) içeren heterojen katalizörler sentezlemişlerdir. Kovalent olarak bağlı dimerik formdaki Tetrasülfo substitue Fe(III) ftalosiyanimin (FePcS)'in monomerik formuna göre katalitik olarak daha aktif olduğunu tespit etmişlerdir. Silika destekli, dimerik ftalosiyanimin molekülünün, diamin gruplarıyla bağlı formunun katalitik olarak daha seçici, aktif ve daha stabil olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.) [69].

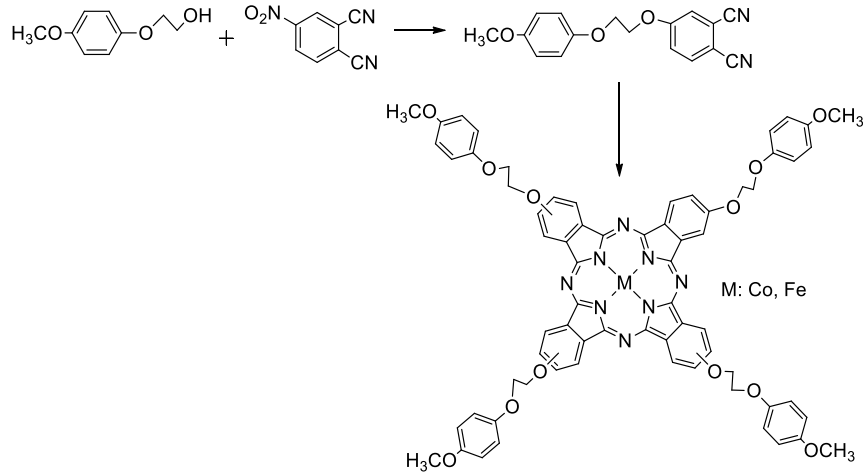


Şekil 4.7. FePcS'nin yapısı



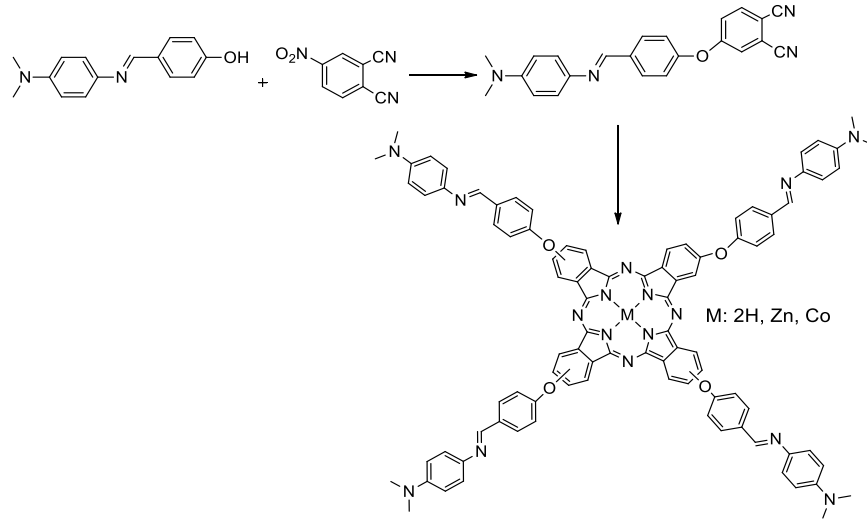
Şekil 4.8. İki komşu ftalosiyanın molekülüne kovalent bağlanan bir dimer yapının stabilizasyonu

Saka ve arkadaşları, periferal tetra-substitue Co(II) ve Fe(II) ftalosiyanın komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu komplekslerin, farklı oksidantlar kullanılarak sikloheksanın oksidasyonundaki katalizör etkisini test etmişlerdir. Çalışma sonucunda ve Fe(II) ftalosiyanınin yüksek ürün verimi ve seçicilik açısından daha iyi bir katalizör olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 4.9.) [70].



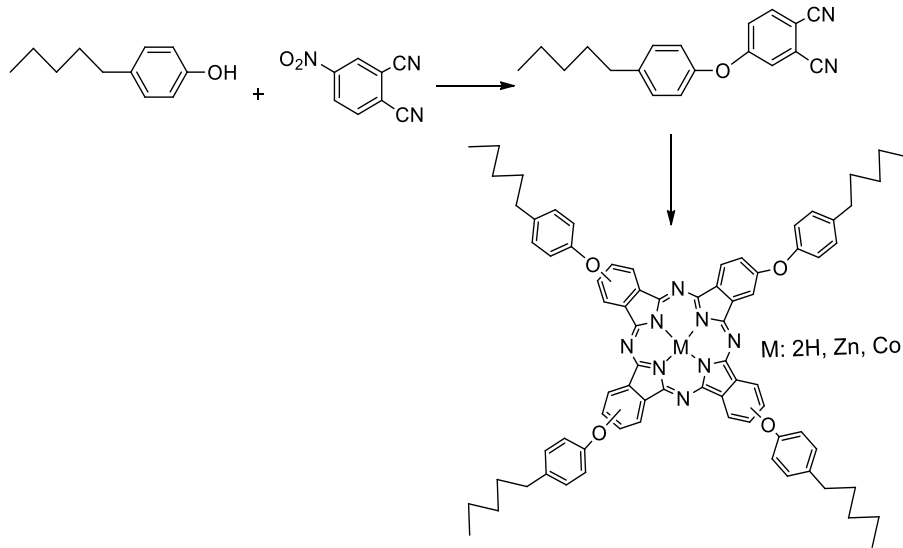
Şekil 4.9. Fe(II) ve Co(II) ftalosiyanın komplekslerinin sentezi

Bıyıklıoğlu ve arkadaşları, periferal konumlarında 4-[4-((E)-{[4-(dimetilamino) fenil]imino}metil)fenoksi] substituentler bulunan H<sub>2</sub>Pc, Zn ve Co ftalosiyanın komplekslerini sentezlemişlerdir ve bu komplekslerin farklı çözücülerde agregasyon davranışlarını gözlemlemek için çalışma yürütmüşlerdir. Ayrıca Co ftalosiyanın kompleksinin 4-nitrofenolün oksidasyonunda katalizör olarak etkisini incelemişlerdir ve yüksek verim, kısa reaksiyon süresi ve ucuz reaktifler sayesinde metodun uygun olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 4.10.) [71].



Şekil 4.10. Periferel konumlarında 4-[4-(E)-{4-(dimetilamino)fenil]imino}metil]fenoksi] substituentler  $H_2Pc$ , Zn ve Co ftalosiyenin komplekslerini sentezi

Kantekin ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada metallsiz ve metalli ftalosiyaninleri ( $Zn(II)-Pc$  ve  $Co(II)-Pc$ ) sentezlemişlerdir ve peroksit ( $H_2O_2$ ), tert-butil hidroperoksit (TBHP) ve m- kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) gibi farklı oksidantlar kullanarak  $Co(II)-Pc$ 'nin sikloheksanın oksidasyonundaki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, katalizördeki minimum tahribat, yüksek seçicilik ve dönüşümden dolayı TBHP'in en iyi oksidant olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 4.11.) [72].



Şekil 4.11.  $H_2Pc$ , Zn ve Co ftalosiyenin komplekslerini sentezi

## **BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD**

### **5.1. Kullanılan Malzemeler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde; 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-(2-aminoetoksi)etanol, di-terciyel butil dikarbonat, dimetilsülfoksit (DMSO), diklorometan (DCM), dimetilformamid (DMF), dimetiletanolamin (DMAE), tetrahidrofuran (THF), trifloroasetik asit (TFA), 1,8-diazabisikloundek-7-en (DBU), morin hidrat, hidrojen peroksit (%50), NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dietiler, heksan, trietilamin, etanol, metanol, aseton, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, LiCl<sub>2</sub>, KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

### **5.2. Kullanılan Cihazlar**

- Manyetik Karıştırıcı: Heidolph MR Hei-Standard
- <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrometresi: Varian Mercury Plus 300 Mhz (SAÜ)
- IR Spektrofotometresi: Perkin-Elmer Spektrum-Two (SAÜ)
- Uv-Vis Spektrofotometresi: Shimadzu UV-2401 Pc spektrofotometresi (SAÜ)
- Kütle Analizi: Micro-Mass Quatro LC/ULTIMA/LC-MS/MS Spektrofotometresi (GYTE-Kocaeli)
- Maldi-TOF Kütle analizi: Bruker micrOTOF (Germany) Electospay Ionisation-mass Spektrofotometresi (GYTE-Kocaeli)
- Floresans Spektrometresi: HITACHI F-2710 FL 4J1 spekt. (SAÜ)
- Erime Noktası: Stuart SMP 10 (SAÜ)
- ICP-OES Spektrometresi: SPECTRO ARCOS (SAÜ)

### 5.3. Spektroskopik Analiz Yöntemleri

<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrometresi ile yapılan analiz alışmalarında CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub> (MERCK) çözücüler kullanıldı. Spektrumların sıfır ayarları TMS(Tetrametil silan) bileşiğine göre yapıldı. NMR spektrumlarının yorumlanmasında MESTREC programından yararlanıldı. IR spektrofotometresi ile birlikte PIKE MIRacle™ diamond ATR cihazı kullanılmış olup spektrumlarda IR solution programında ATR correction fonksiyonu uygulandı. Uv spektrumlarının ölçümünde 1 cm genişliğinde kuvarz küvetler kullanıldı. Kütle analizlerinde 70 eV FAM ve MALDI yöntemleri kullanıldı. Spektrumların yorumlanmasında ChemDraw Ultra 12.0 programından yararlanıldı.

### 5.4. Katalitik Ağartma Yöntemi

Ağartma maddelerinin ağartma performansı yıkama koşulları, ağartma aktif türleri ve lekelerin tipine bağlıdır. Doğal lekeler genelde kromoforlar, gıda maddeleri ve katkı karışımını içerir. Ağartma işlemindeki oksidasyon reaksiyonları çok karmaşıktır ve yukarıda belirtilen parametrelerden pozitif ya da negatif olarak etkilenebilir. Bu yüzden, ağartma performansının değerlendirilmesi ticari olarak temin edilebilir lekeler ve standart kumaşlarda kullanılmaktadır.

Oksidasyon işleminde Morin boyanın ağartılması işleminin takibi spektrofotometrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışmalarda kullanılan yöntem, spektral değişiklikleri izleme ve yüzde olarak boyanın ağartma oranının belirlenmesini sağlamaktadır. Deneyler her bir katalizör için tekrarlandı. Ölçümlerin sonunda, ağartma oranı ve zamana karşı absorbans değişiklikleri grafik haline getirildi. Boyanın ağartması renksizleştirme yüzdesi olarak ifade edilir ve şu denklem ile hesaplandı.

$$\% \text{Boya Ağartma} = [(Abs_{411 \text{ nm at } 0} - Abs_{411 \text{ nm at } t}) / Abs_{411 \text{ nm at } 0}] \times 100$$

A<sub>0</sub> ve A<sub>t</sub> morinin 0 ve t zamanındaki absorbansıdır.

Deneysel bir amber kap içerisinde gerçekleştirildi. Karbonat tamponunun gerekli miktarı (pH:10.3) ( $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) her bir deneme için reaksiyon kabı içine eklendi. Çözeltilerin sıcaklığı su banyosu ile  $25\text{ }^\circ\text{C}$  de sabitlendi. Reaksiyon kabı sürekli olarak karıştırma işlemini sağlamak için manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Çözeltiye morin, katalizör ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  sırasıyla  $80\text{ }\mu\text{M}$ ,  $10\text{ }\mu\text{M}$  ve  $10\text{ mM}$  konsantrasyonlarda ilave edildi. UV-Vis spektrofotometresindeki kuvarz küvete reaksiyon çözeltisini aktarmak için peristaltik pompa kullanıldı. Tampon çözeltisindeki morinin başlangıç absorbansı katalizör ve hidrojen peroksit ilave edilmeden önce ölçüldü ve morinin ağartması daha sonra  $411\text{ nm}$  absorbansta azalmalar olarak takip edildi. UV-Vis ve reaksiyon kabı arasında çözelti karışımının sürekli dolaşımı sağlandı ve spektrofotometrede kinetik-tarama programı ile 5 dakika aralıklarla spektral değişimi kaydedildi.

### 5.5. ICP-OES Analizi

Sentezlenen dinükleer Schiff bazı metal komplekslerinin metal içeriğinin tayin edilmesinde ICP-OES spektrometresi kullanılmıştır. Elde edilen kompleksler öncelikle 1-2 mL nitrik asit içerisinde yakılmış ve ultra saf su ile istenilen hacme (10 mL) tamamlanarak sabit hacimde çözeltiler elde edilmiştir. 0,5 M, 1M, 2 M, 5 M ve 10 M 25 mL standart çözeltileri hazırlanmış ve ICP-OES cihazı ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. ICP ölçümleri sonucunda elde edilen veriler aşağıda tablo 5.1.' de verilmiştir.

Tablo 5.1. ICP analizi sonuçları

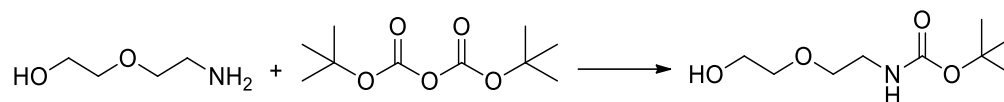
Metal Kompleksler	Metal İçeriği	Beklenen (mg)	Bulunan (mg)	% Miktar
Co(III)-Zn(II)	Co	0,0674	0,0649	96,2
	Zn	0,0372	0,0352	94,6
Mn(III)-Zn(II)	Mn	0,1040	0,1030	99
	Zn	0,0315	0,0306	97,1
Zn(II)-Zn(II)	Zn	0,1150	0,1170	101,7

ICP-OES ölçümleri sonucunda ki verilerde komplekslerin metal içeriklerinin beklendiği gibi olduğu yapılan % hesaplamaları ile belirlenmiş ve kütle analizleri sonucunda elde edilen verilerle desteklenerek sentez işlemlerinin doğru şekilde gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.



## 5.6. Bileşiklerin Sentezi

### 5.6.1. Tert-butil (2-(2-hidroetoksi) etil) karbamat (1) Sentezi

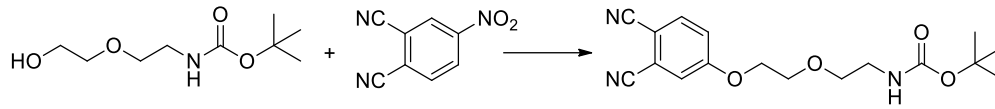


8.75 g (40.10 mmol) di-terciyel butil dikarbonat 100 mL tek boyunlu balonda 50 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine 4.20 g (40.10 mmol) 2-(2-amino etoksi)etanol ilave edildi. Bir süre karıştırıldıktan sonra CO<sub>2</sub> gaz çıkışı gözlemlendi. Gaz çıkışı sonlanınca balona geri soğutucu takıldı ve su giriş-çıkışı sağlandı. Karışım 4 saat boyunca reflux edildi ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün açık sarı renkli viskoz bir sıvı halinde elde edildi. Ürünün saflığı TLC kontrolü ile gerçekleştirildi ve ham ürünündeki safsızlıklar EtOAc çözücü fazı ile Silica-gel F254 F60 kolon kullanılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen renksiz viskoz sıvı; 15.3 g, %verim= 89.70. Molekül formülü, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>; molekül kütlesi (hesaplanan): 205.25 g/mol; elementel analiz; (hesaplanan): C, 52.67; H, 9.33; N, 6.82; O, 31.18.

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)v<sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>): 3347 ν(O-H), 2977-2871 ν(-C-H), 1687 ν(C=O), 1523 ν(C-NH), 1365-1249 ν(C-C), 1168 ν(C-O-C).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ, ppm 5.33(1H, s, N-H), 3.75(2H, t, HN-CH<sub>2</sub>), 3.57(4H, m, Aliph.-CH<sub>2</sub>), 3.35(2H, t, OH-CH<sub>2</sub>), 3.15(1H, b, -OH), 1.45(s, 9H-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ, ppm 146.9, 85.4, 72.5, 70.4, 61.6, 40.5, 28.6, 27.5.

### 5.6.2. Tert-butil (2-(2-(3,4-disiyanofenoksi)etoksi)etil) karbamat (2) Sentezi

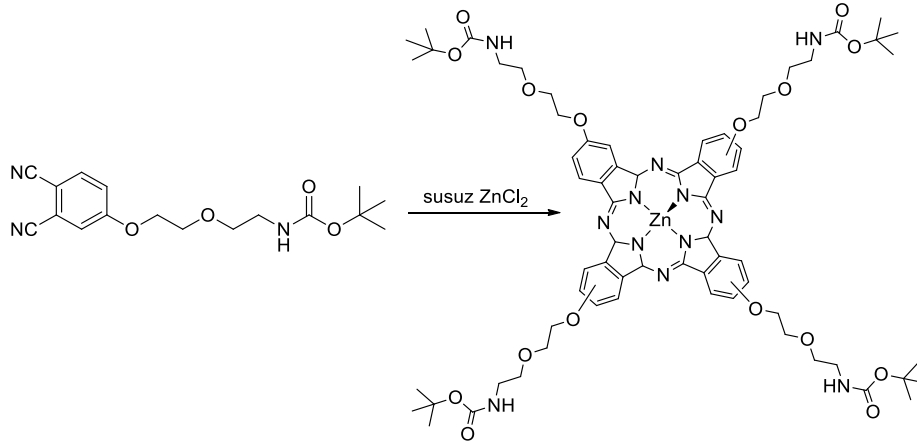


2.11 g (0.01 mmol) 4-nitroftalonitril ve 2.50 g (0.01 mmol) tert-butil (2-(2-hidroetoksi)etil) karbamat (1) 40 mL kuru DMSO'da çözüldü. Bir süre oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra içerisine 2.5 saat ara ile 5 porsiyon olacak şekilde 1.60 g (0.01 mmol) kuru  $K_2CO_3$  ilave edildi. Reaksiyon 72 saat oda sıcaklığında devam ettirildi. 72 saat sonunda reaksiyon karışımı buz-su karışımının üzerine döküldü ve hızlı bir şekilde karıştırılarak kahverengi-sarı renkte çökelti elde edildi. Vakum yardımıyla süzme işlemi yapılarak ham ürün alındı ve önce soğuk su ile daha sonra soğuk etanol ile birkaç kere yıkanarak ürünün temizlenmesi sağlandı. Ürünün saflığı TLC (3/4, THF/Hegzan) ile kontrole dilerek bir sonraki aşama için yeterli saflıkta olduğu anlaşıldığından vakum destikatöründe kurutularak saklandı. Elde edilen sarımtırak katı ham ürün 2.37 g, %verim=58. Molekül formülü,  $C_{17}H_{21}N_3O_4$ ; molekül kütlesi (hesaplanan): 331.37, (bulunan):  $[M^+]$ , 331.02 g/mol; elementel analiz; (hesaplanan): C, 61.62; H, 6.39; N, 12.68; O, 19.31. E.N: 70 °C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3371  $v(NH)$ , 3116-3080  $v(Ar-CH)$ , 2984-2892  $v(Alif.C-H)$ , 2231  $v(C\equiv N)$ , 1668  $v(C=O)$ , 1597  $v(C=C)$ , 1520  $v(C-NH)$ , 1321-1242  $v(C-C)$ , 1128  $v(C-O-C)$ .

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$ , ppm 7.75 (1H Ar- CH), 7.35(1H, d, N-H), 7.30 (2H, m, Ar-CH), 3.40-4.30 (8H, m, Alif. CH) 1.55 (9H, m, Alif- $CH_3$ ).  
 $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$ , ppm 162.1, 156.1, 135.5, 119.9, 119.7, 117.6, 115.9, 115.5, 107.7, 70.8, 69.0, 68.7, 41.2, 40.4, 28.6.

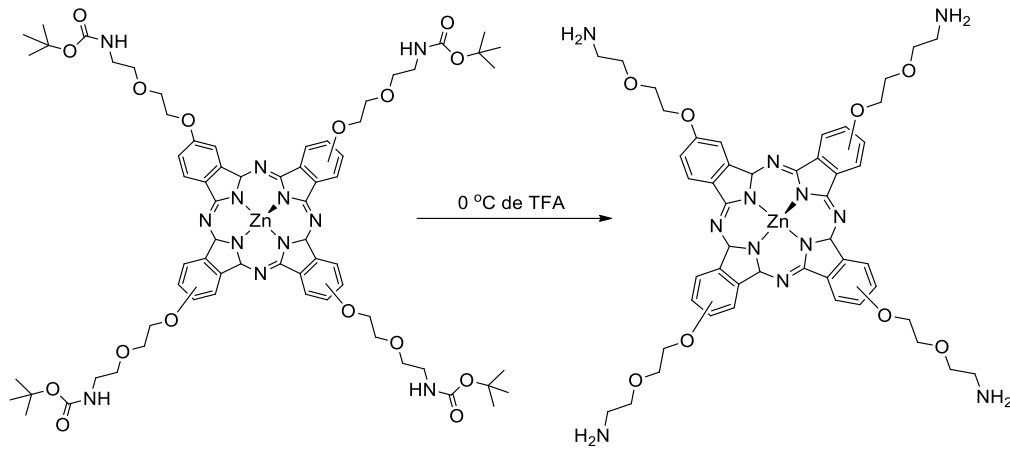
### 5.6.3. Tetrakis [tert-butil(2-(2-oksietoksi)etil) karbamat] ftalosiyano çinko(II) (3) Sentezi



4.00 g (12.04 mmol) tert-butil (2-(2-(3,4-disiyanofenoksi)etoksi)etil) karbamat (2) ve 0.44 g (3.20 mmol)  $ZnCl_2$  5 mL kuru DMAE içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 0.5 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra içerisine 6 damla DBU damlatıldı. Reaksiyon karışımı 140 °C de Argon atmosferi altında 24 saat reflux edildi. 24 saat sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve karışıma 1:1 oranında metanol/su karışımı ilave edilerek ürünün çökmesi sağlandı. Elde edilen ham ürün santrifüj işlemi ile ayrıldı ve metanol ile birkaç kere yıkanarak vakum destikatöründe kurutuldu. Elde edilen yeşil renkli katı 2.84 g ve %verim=71. Molekül formülü,  $C_{68}H_{88}N_{12}O_{16}Zn$ ; molekül; elementel analiz; (hesaplanan): C, 58.55; H, 6.36; N, 12.05; O, 18.35, Zn, 4.69. E.N: 205 °C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3334  $v(NH)$ , 3068  $v(Ar-CH)$ , 2974-2870  $v(Alif.C-H)$ , 1693  $v(C=O)$ , 1646  $v(-HC=N)$ , 1606  $v(-HC=C)$ , 1514  $v(C-NH)$ , 1487-1238  $v(C-C)$ , 1165-1041  $v(-C-O)$ . UV-Vis  $\lambda_{max}(DMF)/nm(Log\epsilon)$ : 680(4.95), 611(4.28), 356(4.67).

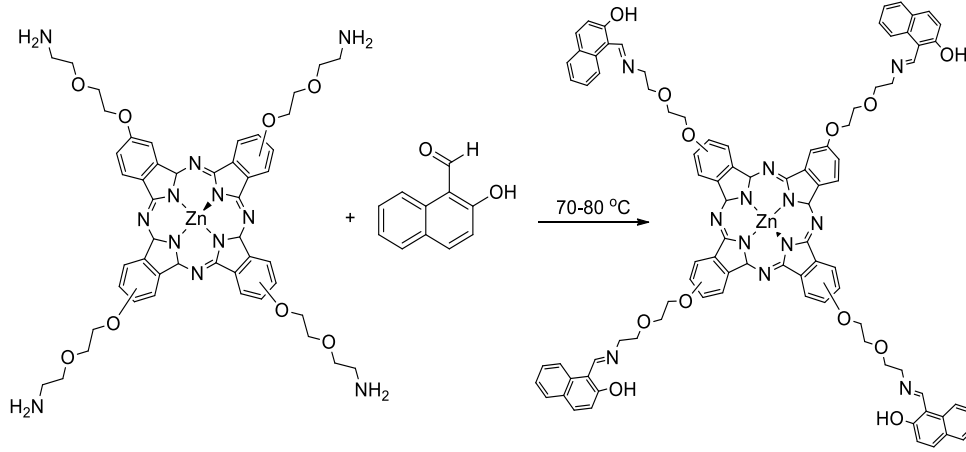
#### 5.6.4. Tetrakis [2-(2-oksietoksi)etanamin] ftalosiyanoato çinko(II) (4) Sentezi



1.80 g (1.20 mmol) tetrakis[tert-butil (2-(2-oksietoksi)etil) karbamat] ftalosiyanoato çinko(II) (3) 30 mL DCM içerisinde çözüldü. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosunun içerisinde yerleştirildi ve çözelti sıcaklığının 0 °C'nin altına düşmesi sağlandı. Soğutulan çözeltiye 9 mL (96 mmol) TFA ilave edildi. Reaksiyon önce tuz-buz banyosunda sonra oda sıcaklığında 48 saat boyunca sürdürüldü. 48 saat sonunda çözelti evapore edildi. Buharlaştırma işlemi sonunda balonda kalan yeşil renkli viskoz sıvı üzerine 2N NaOH ilave edilerek ürünün çökmesi sağlandı. Çöktürülen ham ürün santrifüj işlemi ile ayrıldı. Metanol ile yıkanarak temizlendi ve vakum destikatöründe kurutuldu. Elde edilen mavi-yeşil renkli katı 0.79g ve %verim=64. Molekül formülü,  $C_{48}H_{56}N_{12}O_8Zn$ ; molekül kütlesi (hesaplanan): 992.36 g/mol, (bulunan),  $[M^+ - 1]$ : 991.13 g/mol; elementel analiz; (hesaplanan): C, 57.98; H, 5.68; N, 16.90; O, 12.87, Zn, 6.57. E.N: >300 °C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3361, 3304  $v(NH_2)$ , 3066  $v(Ar-CH)$ , 2925-2867  $v(Alif.C-H)$ , 1645  $v(-HC=N)$ , 1605  $v(-HC=C)$ , 1486-1334  $v(C-C)$ , 1116-1039  $v(-C-O)$ . UV-Vis  $\lambda_{max}$ (Piridin)/nm(Log $\epsilon$ ): 685.5(4.63), 617.5(4.10), 359(4.50).

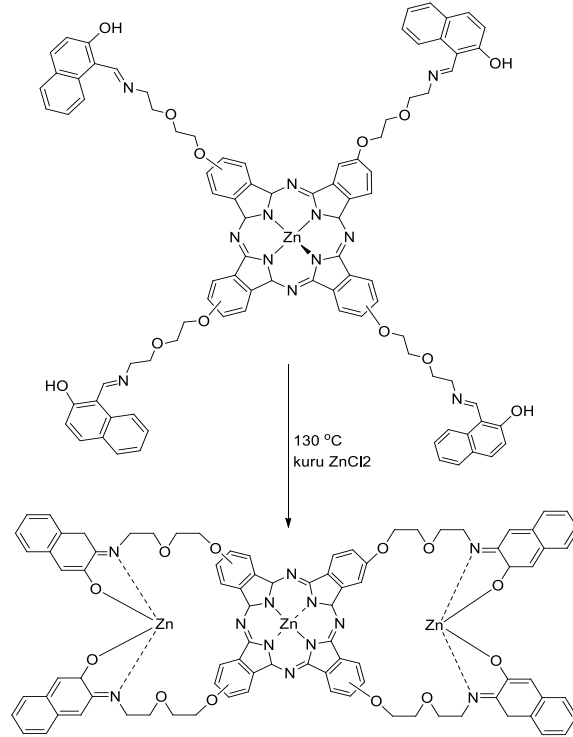
### 5.6.5. Tetrakis [(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil) naftalen-2-ol] ftalosiyano çinko(II) (5) Sentezi



1.20 g (1.20 mmol) tetrakis [2-(2-oksietoksi)etanamin] ftalosiyano çinko(II) (4) ve 0.96 g (6.00 mmol) 2-hidroksinaftaldehit 70-80 °C sıcaklıkta su banyosu içerisinde kuru kuruya 30 dk. karıştırıldı. Karıştırma sonunda kuru karışıma 1:1 oranında metanol/su ilave edilerek aynı anda hem ürünün çökmesi hem de temizlenmesi sağlandı. Elde edilen ham ürün santrifüj işlemi ile ayrıldı ve kuruması için vakum destikatörüne kondu. Elde edilen mavi-yeşil renkli katı 1.44 g ve %verim=74. Molekül formülü,  $C_{92}H_{80}N_{12}O_{12}Zn$ ; molekül kütlesi (hesaplanan): 1611.10 g/mol (bulunan),  $[M^{+3}]$ : 1614.14g/mol; elementel analiz; (hesaplanan): C, 68.59; H, 5.01; N, 10.43; O, 11.92, Zn, 4.06. E.N:>300 °C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3374  $v$ (Ar-OH), 3053  $v$ (Ar-CH), 2930-2870  $v$ (Alif.C-H), 1634  $v$ (-HC=N), 1605  $v$ (-HC=C), 1486-1334  $v$ (C-C), 1116-1039  $v$ (-C-O). UV-Vis  $\lambda_{max}$ (DMF)/nm(Log  $\epsilon$ ): 679.5(4.73), 614(4.12), 355(4.53).

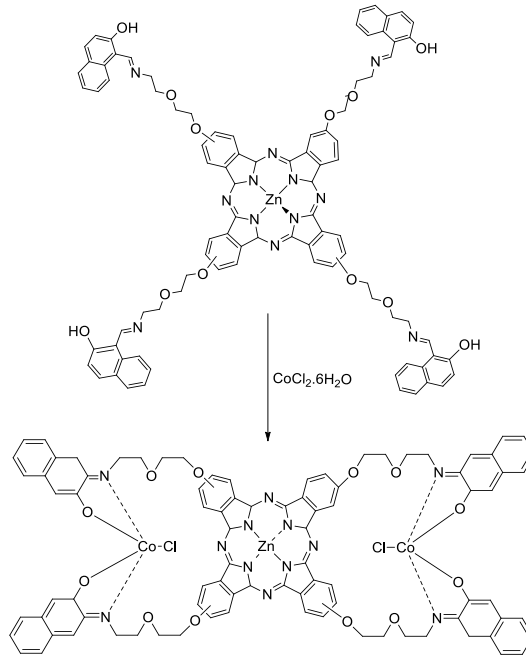
### 5.6.6. Bis [bis(((2-(2-oksietoksi)etil)imino metil) naftalen-2-ol-çinko(II)] ftalosiyano çinko(II) (6) Sentezi



0.50 g (0.30 mmol) tetrakis [(Z),(E)-1-(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil)naftalen-2-ol] ftalosiyano çinko(II) (6) 5 mL DMF içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 30 dk. karıştırıldıktan sonra üzerine 0.08 g (1.40 mmol) KOH ilave edildi ve yaklaşık 30 dk. daha karıştırma işlemine devam edildi ve sonra çözeltiliye 0.02 g (1.40 mmol) kuru ZnCl<sub>2</sub> ilave edildi. Reaksiyon karışımı 130 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında 10 saat boyunca reflux edildi. 10 saat sonunda çözelti içerisine bol miktar metanol eklenerek ürünün çökmesi sağlandı. Çöken ham ürün santrifüj işlemi ile ayrıldı ve vakum destikatöründe kurutuldu. Elde edilen mavi-yeşil renkli katı 0.38 g ve %verim=70. Molekül formülü, C<sub>88</sub>H<sub>76</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Zn<sub>3</sub>; molekül kütlesi(hesaplanan): 1689.76 g/mol, (bulunan), [M<sup>+</sup>+1]: 1690.61 g/mol; elementel analiz; (hesaplanan): elementel analiz (hesaplanan): C, 62.55; H, 4.53; N, 9.95; O, 11.36; Zn, 11.61. E.N: >300 °C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3363  $\nu$ (H<sub>2</sub>O-OH), 3056  $\nu$ (Ar-CH), 2927-2870  $\nu$ (Alif.C-H), 1606  $\nu$ (-HC=C), 1487-1338  $\nu$ (C-C), 1117-1058  $\nu$ (-C-O). UV-Vis  $\lambda_{\max}$ (DMF)/nm(Log  $\epsilon$ ): 679(4.68), 615(4.13), 356(4.53).

### 5.6.7. Bis[bis(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil) naftalen-2-ol-kobalt(III)] ftalosiyano çinko(II) (7) Sentezi

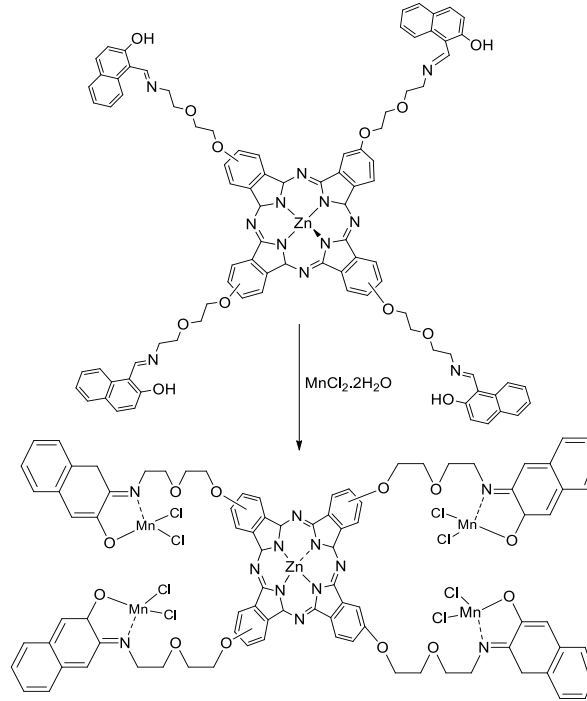


0.50 g (0.30 mmol) tetrakis [(Z),(E)-1-(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil) naftalen-2-ol] ftalosiyano çinko(II) (7) 5 mL DMF içerisinde çözüldü. Bir süre karıştırılıp tam çözünmesi sağlandıktan sonra üzerine 0.08 g (1.40 mmol) KOH ilave edildi. Reaksiyon balonundan Ar gazı geçirildi ve karıştırma işlemine 30 dk. daha devam edildi. Karıştırmadan sonra 0.03 g (1.40 mmol) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartıldı ve çözelti içerisine ilave edildi. Reaksiyona balonu yağ banyosuna yerleştirildi ve 130 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında 10 saat boyunca refluks edildi. 10 saat sonunda 0.06 g (1.40 mmol) LiCl tartılıp çözeltiye eklendi. Balon içerisinden 1 saat boyunca hava geçirildi ve sonra sıcaklık 150 °C ye ayarlanarak 1-2 saat daha refluks işlemine devam edildi. Reaksiyon sonunda balon içerisine metanol ilave edilerek ham ürün çöktürüldü ve santrifüj işlemi ile ayrılarak vakum destikatöründe kurutuldu. Elde edilen yeşil renkli katı ürün 0.45 g ve %verim=84. Molekül formülü, C<sub>88</sub>H<sub>76</sub>C<sub>12</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Zn; molekül kütlesi

(hesaplanan):1747 g/mol, (bulunan),  $[M^{+}+2Na]$ :1793 g/mol; elemental analiz (hesaplanan): C, 60.47; H, 4.38; Cl, 4.06; Co, 6.74; N, 9.62; O, 10.99; Zn, 3.74. E.N: > 300 °C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3381  $v(H_2O-OH)$ , 3059  $v(Ar-CH)$ , 2926-2869  $v(Alif.C-H)$ , 1605  $v(-HC=C)$ , 1487-1336  $v(C-C)$ , 1089-1055  $v(-C-O)$ . UV-Vis  $\lambda_{max}$ (Piridin)/nm(Log  $\epsilon$ ): 686(4.75), 619(4.34), 355(4.65).

### 5.6.8. Bis [bis(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil) naftalen-2-ol-mangan(III)] ftalosiyanato çinko(II) (8) Sentezi



0.20 g (0.01 mmol) tetrakis[(Z),(E)-1-(((2-(2-oksietoksi)etil)imino) metil) naftalen-2-ol]ftalosiyanato çinko(II) (8) 3 mL DMF içerisinde çözüldü. Bir süre karıştırılıp iyi çözünmesi sağlandıktan sonra üzerine 0.30 g (1.40 mmol) KOH ilave edildi. Reaksiyon balonuna argon-vakum yapıldı. 30 dk. daha karıştırmaya devam edildikten sonra karışıma 0.09 g (1.40 mmol)  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  ilave edildi. Reaksiyon yağ banyosunda 130 °C sıcaklıkta argon atmosferi altında 10 saat boyunca reflüks edildi. 10 saat sonunda 0.024 gr (1.40 mmol) LiCl tartılıp balona eklendi. Balon içerisinde 1 saat boyunca hava geçirildi ve sıcaklık



150 °C ayarlanıp 1-2 saat daha refluks işlemine edildi. Reaksiyon sonunda balon içerisine metanol konularak ürünün çökmesi sağlandı ve çöken koyu yeşil ham ürün santrifüj işlemi ile ayrılarak vakum destikatöründe kurutuldu. Elde edilen katı ürün 0.17 g ve %verim=81. Molekül formülü,  $C_{88}H_{76}Cl_2Mn_2N_{12}O_{12}Zn$ ; molekül kütlesi (hesaplanan): 2062 g/mol), (bulunan),  $[M^+ + 3H_2O]$ : 2125 g/mol; elementel analiz (hesaplanan): C, 60.75; H, 4.40; Cl, 4.08; Mn, 6.32; N, 9.66; O, 11.04; Zn, 3.76. E.N: >300 °C

FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3334  $\nu(H_2O-OH)$ , 3068  $\nu(Ar-CH)$ , 2925-2870  $\nu(Alif.C-H)$ , 1606  $\nu(-HC=C)$ , 1486-1332  $\nu(C-C)$ , 1087-1044  $\nu(-C-O)$ . UV-Vis  $\lambda_{max}(DMF)/nm(Log \epsilon)$ : 684(4.76), 617(4.26), 360(4.63).

## BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

### 6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

Sentezlenen (1) bileşiğinin FTIR ve NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) spektrometrelerinden yararlanılarak yapısı aydınlatılmıştır (EK A1-A2). Elde edilen spektrumlardaki sonuçlar literatürdeki verilerle uyum göstermiştir [73, 74]. Elde edilen ürün saflığı yeterli olduğundan bir sonraki aşamaya geçilmiştir ve 4-nitroftalonitril ile kondenzasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur.

Sentezlenen (2) bileşiği literatürde bulunmadığından karakterizasyonu için FTIR, MS ve NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) spektrometrelerinden yararlanılmıştır. FTIR spektrumunda  $3371\text{ cm}^{-1}$ 'de NH gerilme,  $3116\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik CH gerilme,  $2984\text{-}2892\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme,  $2231\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme ve  $1668\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C}=\text{O}$  gerilme pikleri gözlenmiştir (EK B1.). (2) nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında beklenen kimyasal kayma ve yarılmalara uygun pikler gözlenmiştir. (1) nolu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR'nda  $3,15\tau$  te gözlenen OH pikinin kaybolması,  $7,75$  ve  $7,30$  arasında aromatik CH piklerinin görülmesi hedeflenen molekülün olduğu şeklinde yorumlanmıştır (EK B2.). Ayrıca (2) nolu bileşiğin kütle analizi sonuçları  $331,02\text{ m/z}$ 'de pik gözlenmesi (2) nolu bileşiğin istenen saflıkta sentzlendiğini göstermiştir (EK B3).

Sentezlenen (3) nolu bileşiğin karakterizasyonunda FTIR spektrumunda (2) nolu bileşik ile uyumlu olarak görülen  $3334\text{ cm}^{-1}$ 'de NH gerilmeleri,  $1693\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen  $\text{C}=\text{O}$  gerilmeleri ve ilave olarak  $3068\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen aromatik CH gerilmeleri belirtilen yapının oluştuğunu göstermiştir (EK C4). Ayrıca (3) nolu bileşiğin DMF içerisinde  $1\times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyonunda hazırlanan çözeltisinin absorpsiyon analizi sonucunda  $680\text{ nm}$  ve  $355\text{ nm}$ 'deki maksimumların ftalosiyaninlere ait karakteristik Q ve B bantlarına karşılık geldiği düşünülmüştür

(EK C1). DMF içerisinde  $1 \times 10^{-6}$  M- $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda numunelerin yapılan agregasyon çalışması sonucunda bu konsantrasyon aralığında ftalosiyanın bileşiğinin agrega olmadığı ve çalışmaya uygun olduğu gözlenmiştir (EK C2). Bunun sonucunda yapılan 680 nm ve 800 nm’ de agregasyon çalışmalarında çizilen eğim çizgisinin  $R^2$  değerleri sırasıyla 0,9947 ve 0,6264 olarak bulunmuş ve 800 nm’ de bileşiğin agrega olmaya başladığı görülmüştür (EK C3).

Sentezlenen (4) nolu bileşiğin karakterizasyonunda FTIR, MS, UV-Vis spektrometrelerinden yararlanılmıştır. FTIR spektrumunda  $3361 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3304 \text{ cm}^{-1}$ ’ de gözlenen yarıma  $\text{NH}_2$  gerilimine,  $3066 \text{ cm}^{-1}$ ’ de aromatik CH gerilimine,  $2925-2867 \text{ cm}^{-1}$ ’ de alifatik CH gerilimine,  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ’ de C=C gerilimine ait olduğu düşünülmüştür. (3) ve (4) nolu bileşiklerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (3) nolu bileşikte  $1693 \text{ cm}^{-1}$ ’ de görülen C=O gerilmesine ait pikin kaybolması ve  $3361 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3304 \text{ cm}^{-1}$ ’ de yeni piklerin gözlenmesi karbamat grubunun ayrıldığını göstermektedir (EK D4). Kütle analizi sonuçları FTIR sonuçlarını desteklemekte olup  $991.36 \text{ m/z}$ ’ de bulunan pik  $[\text{M}^+-1]$ ’ e karşılık gelmektedir (EK D5). Ayrıca  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda piridinde hazırlanan numunenin absorpsiyon ölçümü sonucunda 685 nm ve 359 nm’de gözlenen maksimum piklerin ftalosiyanın karakteristik Q ve B bantları olduğu belirlenmiştir (EK D1). Agregasyon çalışması için piridin içerisinde  $1 \times 10^{-6}$  M- $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında numuneler hazırlanmış ve yapılan ölçümler Q bandı şiddetinin konsantrasyona bağlı olarak azaldığını ve ftalosiyanın bileşiğinin bu konsantrasyon aralığında kümeleşmediğini göstermiştir (EK D2). Bunun sonucunda yapılan 685 nm ve 800 nm’ de agregasyon çalışmalarında çizilen eğim çizgisinin  $R^2$  değerleri sırasıyla 0,9956 ve 0,8956 olarak bulunmuş ve 800 nm’ de bileşiğin agrega olmaya başladığı görülmüştür (EK D4).

Sentezlenen (5) nolu bileşiğin FTIR spektrumunda  $3374 \text{ cm}^{-1}$ ’ de OH gerilme,  $3053 \text{ cm}^{-1}$ ’ de aromatik CH gerilme,  $2930-2870 \text{ cm}^{-1}$ ’ de alifatik CH gerilme,  $1631 \text{ cm}^{-1}$ ’ de Schiff bazı yapısında bağlı bulunan naftaldehit grubunun oluşturduğu C=N gerilme pikleri görülmüş ve bunun literatür verisiyle uyumlu olduğu belirlenmiştir (EK E2) [75]. FTIR spektrumunda diğer görünen pikler;  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ’ de C=C gerilme pikleri olarak yorumlanmıştır. (4) nolu bileşik ile

karşılaştırıldığında 3361-3304  $\text{cm}^{-1}$ ' de görülen  $\text{NH}_2$  yarıma piklerinin kaybolması ve 3374  $\text{cm}^{-1}$ ' de OH pikinin görülmesi istenilen yapının elde edildiği yönünde yorumlanmıştır.  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda DMF içerisinde alınan UV-Vis ölçümü sonucu elde edilen grafikte Q bandında 679.5 nm'deki maksimum pik ve B bandında 355 nm' deki maksimum pikin ftalosiyanimlere özgü karakteristik pikler olduğu tespit edilmiştir (EK E1).

Sentezlenen (6) nolu bileşiğin karakterizasyonu FTIR, MS ve UV-Vis spektrometrelerinden yararlanılarak yapılmıştır. FTIR spektrumunda 3363  $\text{cm}^{-1}$ ' de OH gerilme, 3056  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik CH gerilme, 2927-2870  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik CH gerilme, 1606  $\text{cm}^{-1}$ ' de C=C gerilme pikleri görülmüştür. (5) nolu bileşik ile karşılaştırıldığında (6) nolu bileşiğin Infrared spektrumunda 1631  $\text{cm}^{-1}$ ' de pikin kaybolması ve 3350  $\text{cm}^{-1}$ ' deki OH gerilimlerinin zayıflaması dinükleer schiff bazı ftalosiyanim kompleksinin oluştuğunu düşündürmüştür (EK F4). Yapılan kütle analizi sonuçlarında 1690.61 m/z' de bulunan pik  $[\text{M}^++1]$ ' e karşılık gelmektedir ve yapının oluştuğu yönünde yorumlanmıştır (EK F5). DMF içerisinde  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda hazırlanan numunenin absorbans ölçümleri ile 679 nm ve 356 nm' de gözlenmiş olan piklerin ftalosiyanimlerin Q ve B bandında gözlenen karakteristik piklerle uyumlu olduğu belirlenmiştir (EK F1).  $1 \times 10^{-6}$  M- $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyon aralığında DMF içerisinde hazırlanan numunelerin agregasyon çalışması sonucunda Q bandında maksimum pik şiddetini konsantrasyonun azalmasına bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Grafiğin yorumlanması sonucunda ftalosiyanim bileşiğinin bu konsantrasyon aralığında çalışmaya uygun olduğu ve agrega olmadığı sonucuna varılmıştır (EK F2). Bunun sonucunda yapılan 679 nm ve 800 nm' deki agregasyon çalışmalarında çizilen eğim çizgisinin  $R^2$  değerleri sırasıyla 0,9944 ve 0,9633 olarak bulunmuş ve 800 nm' de bileşiğin agrega olmaya başladığı görülmüştür (EK F3).

Sentezlenen (7) nolu bileşiğin karakterizasyonu FTIR, MS ve UV-Vis spektrometrelerinden yararlanılarak yapılmıştır. FTIR spektrumunda 3381  $\text{cm}^{-1}$ ' de OH gerilme, 3059  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik CH gerilme, 2926-2869  $\text{cm}^{-1}$ ' de alifatik CH gerilme, 1605  $\text{cm}^{-1}$ ' de C=C gerilme pikleri görülmüştür. (7) ve (5) nolu bileşiklerin Infrared spektrumları karşılaştırıldığında (5) nolu bileşikte 1631  $\text{cm}^{-1}$ '

de gözlenen pikin (7) nolu bileşiğin spektrumunda  $1655\text{ cm}^{-1}$ ' e kayması ve  $3350\text{ cm}^{-1}$ ' deki OH gerilimlerinin zayıflaması istenilen dinükleer Schiff baz ftalosiyenin kompleksinin oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır (EK G4). Kütle analizi sonuçları FTIR ile elde edilen verilerle uyumlu olup  $1793\text{ m/z}$ ' de bulunan pik  $[M^++1]$ ' e karşılık gelmektedir (EK G5).  $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyonda DMF içerisinde hazırlanan numunenin absorbans ölçümleri sonucu  $686$  ve  $355\text{ nm}$ ' de gözlenmiş olan piklerin ftalosiyeninlerin karakteristik Q ve B bandı olduğu belirlenmiştir (EK G1).  $1 \times 10^{-6}\text{ M}$ - $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyon aralığında piridinde hazırlanan numunelerin kümeleşmesini kontrol etmek için yapılan UV-Vis çalışması sonucunda elde edilen grafik Q bandındaki maksimum pik şiddetinin doğru orantılı olarak azaldığını göstermiş ve bu konsantrasyon aralığında ftalosiyenin bileşiğinin kümeleşmediği belirlenmiştir (EK G2). Bunun sonucunda yapılan  $686\text{ nm}$  ve  $800\text{ nm}$ ' deki agregasyon çalışmalarında çizilen eğim çizgisinin  $R^2$  değerleri sırasıyla  $0,9877$  ve  $0,8366$  olarak bulunmuş ve  $800\text{ nm}$ ' de bileşiğin agrega olmaya başladığı görülmüştür (EK G3).

Sentezlenen (8) nolu bileşiğin FTIR spektrumunda  $3334\text{ cm}^{-1}$ ' de OH gerilme,  $3068\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatik CH gerilme,  $2925\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik CH gerilme,  $1606\text{ cm}^{-1}$ ' de C=C gerilme pikleri görülmüştür. (5) nolu bileşiğin Infrared spektrumu ile karşılaştırıldığında (8) nolu bileşiğin IR spektrumunda  $1631\text{ cm}^{-1}$ ' de pikin  $1656\text{ cm}^{-1}$ ' e kayması ve  $3350\text{ cm}^{-1}$ ' deki OH gerilimlerinin zayıflaması sentezlenmek istenen dinükleer Schiff baz ftalosiyenin kompleksinin oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır (EK H2). Ayrıca (8) nolu  $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyonda DMF içerisinde hazırlanan çözeltisinin UV-Vis ölçümleri sonucunda  $680\text{ nm}$ ' de ve  $355\text{ nm}$ ' de gözlenen maksimum piklerin ftalosiyeninlerin karakteristik Q ve B bantlarına uygun olduğu belirlenmiştir (EK H1). Kütle analizi sonuçları FTIR ile elde edilen verilerle uyumlu olup  $2125\text{ m/z}$ ' de bulunan pik  $[M^++3,5\text{ H}_2\text{O}]$ ' e karşılık gelmektedir (EK H3).

## 6.2. Sentezlenen Bileşiklerin Kinetik Yorumu

Farklı metaller kullanılarak komplekslerin katalitik ağartma aktivitesi değiştirilebilmektedir. Bu çalışmada metal iyonu olarak Mn(III) ve Co(III)

kullanıldı. Oksidasyon işlemi morinin ağartma performansını karakterize etmede kullanılan hidrojen peroksiti aktive etmede kullanılmak üzere sentezlenen (7) ve (8) numaralı ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik aktivitesi araştırıldı. Ek G6. ve Ek H4.' de metallerin morinin ağartılması üzerine etkileri gösterilmektedir. Hidrojen peroksitin eklenmesi ile ağartma işlemi başladığında, absorbanın kademeli olarak azalması morinin oksidatif degradasyonunu göstermektedir. Ancak, 350 nm' nin aşağısında absorbanstaki artış aktif katalitik türün oluşumunu göstermektedir. 300 nm' nin aşağısında pik yoğunluğu katalitik degradasyondan dolayı artmaktadır. Elde edilen veriler sonucunda Mn(III) ve Co(III) ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında ve ağartma üzerine etki incelendiğinde Co(III) ftalosiyanınla yapılan çalışmada 40. dakikadan sonra morin miktarında azalma görülmektedir ve morinin renksizleştiği gözlemlenmektedir. Ancak buna karşılık Mn(III) ftalosiyanınla yapılan çalışmada 40. dakikada hala morinin kaldığını ve morinin ağartmasının 90. dakikaya kadar devam ettiği görülmektedir. Buradan Mn(III) ftalosiyanınin ağartma etkisinin Co(III)' e göre daha yavaş olduğu görülmektedir.

### 6.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Yorumu

Yapılan deneysel çalışmada  $10^{-5}$  M ve  $10^{-6}$  M konsantrasyonlarda (3), (4) ve (6) nolu bileşiklerin floresans davranışları farklı çözücüler içerisinde gözlemlenmiştir. Elde edilen verilerde uyarılan (3), (4) ve (6) nolu bileşikler ışın yoluyla uyarılmaları sonucunda enerji kazanarak temel halden uyarılmış hale geçmektedir ve buldukları halden tekrar temel hale dönmeleri sırasında kazandıkları enerjiyi ışıma yaparak geri vermektedirler. Bu geri yansıma sırasında yayılan enerji daha düşük enerjide olduğundan alınan ölçümler sonucunda elde edilen grafiklerde daha uzun dalga boyuna kayma gözlenmektedir. Bu kırmızıya kaymada stokes etki olarak ifade edilmektedir. (3) nolu bileşik  $10^{-5}$  M konsantrasyonda 330 nm' de uyarılmıştır ve 409 nm' de yayılım yapmıştır. Gözlenen stokes kayma 79 nm' dir.  $10^{-6}$  M konsantrasyonda 306 nm de uyarılmış ve 387 nm' de yayılım yapmıştır. Gözlenen stokes kayma 81 nm' dir (EK C5). (4) nolu bileşik  $10^{-5}$  M konsantrasyonda 368 nm' de uyarılmış 438 nm' de yayılım yapmıştır. Gözlenen stokes kayma 70 nm dir.  $10^{-6}$  M konsantrasyonda 360 nm' de

uyarılmış ve 422 nm' de yayınımlıdır. Gözlemlenen stokes kayma 62 nm' dir (EK D6). (6) nolu bişleşik her iki konsantrasyonda da 364 nm' de uyarılmış ve 410 nm' de yayınımlıdır. Gözlenen stokes kayma 46 nm' dir (EK F6).

## BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hedeflenen dinükleer Schiff bazı grubu içeren ftalosiyanın komplekslerin sentezi için reaksiyon planına göre ilk aşamada amin grubu korunmuş amino etoksi etanol sentezlenmiş ve bunun FTIR ve NMR yöntemleri kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlar literatür verileriyle uyumlu olduğundan bir sonraki aşamaya geçilmesine karar verilmiştir.

Reaksiyon planının ikinci aşamasında 4-nitro ftalonitril ile (1) nolu bileşik reaksiyona sokulmuş ve (2) nolu bileşiğin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin karakterizasyonunda FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS spektroskopik yöntemleri kullanılmış elde edilen veriler hedeflenen bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. (2) nolu bileşik kullanılarak BOC-NH-Pc-Zn ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiş olup bu kompleksin karakterizasyonunda spektrofotometrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmesi planlanan Schiff bazı ligandı özelliğine sahip ftalosiyanın komplekslerinin elde edilmesi için (3) nolu bileşiğin BOC koruma grubu koparılarak NH grupları NH<sub>2</sub> serbest amin haline dönüştürülmüş ve böylelikle ftalaldehit ile birlikte Schiff bazı ligandı özelliğine sahip metaloftalosiyanın (5 nolu bileşik) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez planının son aşamasında (5) nolu bileşik ve Zn(II), Mn(II) ve Co(II) klorür tuzları kullanılarak periferik Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün komplekslerin karakterizasyonunda FTIR, MS ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Karakterizasyon sonucu elde edilen bulgular beklentileri karşılamış olup reaksiyon planına uygun olarak hedeflenen moleküller elde edilmiştir.

Elde edilen dinükleer Schiff bazı ftalosiyanın komplekslerinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> li ortamda morinin oksitadif ağartmasındaki katalitik etkisi araştırılmıştır. Yapılan katalitik aktivite ölçümleri sonucunda Co(III) ve Mn(III) komplekslerinin oksidatif



ağartması karşılaştırılmıştır ve Co(III) dinökleer Schiff bazı ftalosiyanın bileşiğinin daha iyi katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen veriler sonucunda sentezlenen Co(III)-Zn(II) dinökleer Schiff bazı kompleksinin oksidatif katalizöru olarak kullanılabileceği görölmüştür. Bu veriler ışığında dinökleer olarak farklı metal kullanılarak katalitik etki gösterebilecek yeni komplekslerin sentezlenebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca bu komplekslerin yüksek molar absorptivite katsayılarına sahip olmalarından dolayı farklı uygulama alanları bulunabileceği düşünölmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] ODABAŞ Z., ALTINDAL, A., SALİH, B., BULUT, M., BEKAROĞLU, Ö., *Tetrahedron Lett.*, 48, 6326-6329, 2007.
- [2] PÜR, B., "Yeni Asimetrik Ftalosiyanimler", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 2011.
- [3] ALTUN, S., ALTINDAL, A., ÖZKAYA, A., R., BULUT, M., BEKAROĞLU, Ö., *Tetrahedron Lett.*, 49 4483–4486, 2008.
- [4] ZOLLINGER, H., *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley, 2003.
- [5] KOBAYASHI, N., OGATA, H., NONAKA, N., LUK'YANETS, E.A., Effect of peripheral substitution on the electronic absorption and fluorescence spectra of metal-free and zinc phthalocyanines. *Chemistry*, 9(20): p. 5123-34, 2003.
- [6] CHRISTIE, R.M., R.S.o. Chemistry, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry. 7. Brehmer, L., Molecular semiconductors. Photoelectrical properties and solar cells. *Acta Polymerica*, 37(2):p. 129-129, 1986, 2001.
- [7] THOMAS, A.L., *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.
- [8] DE DIESBACH, H., VON DER WEID, E., *Helv. Chim. Acta*, 1927, 10, 886.
- [9] LINSTEAD, R.P., Lowe A.R., *J. Chem. Soc.*, 1934; 1031.
- [10] ANDRE, J.-J., HOLCZER, K., PETIT, P., RIOU, M.T., CLARISSE, C., EVEN, R., Fourmigue M. ve Simon J.J. *Chem. Phys. Lett.*, 1985; 115: 463.
- [11] KADISH, K., M., SMITH, K., M., GUILARD, R., *The Porphyrin Handbook*, vol. 15/Phthalocyanines: Synthesis, 61.

- [12] TUREK P., PETIT, P., SIMON, J., EVEN, R., BOUDJEMA, B., GILLAUD, G., MAITROT, M. J. Am. Chem. Soc., 1987; 109: 5119.
- [13] AHSEN, V., GÜREK, A.G., LUNEAU, D., PECAUT, J. Inorg. Chem., 2001; 40: 18,4793.
- [14] MALKOÇ, M., "Schiff Bazı Substitue Yeni Asimetrik Ftalosiyeninler", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 2011.
- [15] ALTUN, S., "Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu" Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2011.
- [16] MOSER, F., H., Thomas A. L., The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
- [17] LEVER, A.B., P., Adv. Inorg. Radiochem,7, 1965.
- [18] SOMMERAUER, M., RAGER C., HANNACK, M., J. Am. Chem. Soc. 118; 10085, 1996.
- [19] HANACK, M., MENG, D., BECK, A., Sommerauer M., Subramanian L.R., J.1993.
- [20] KÖÇ, M., "Asimetrik Amfifilik Çinko Ftalosiyeninler", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 2011.
- [21] DULOG, L., GITTINGER, A., Macromolekulare Chemie, Macro molecular Chemistry, 194: 394, 1993.
- [22] DUR, E., "Etil 7-oksokumarin-3-karboksilat Türevi Bazı Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [23] ALTUN, S., "Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2011.
- [24] BİLEN, S.B., "Fonksiyonel Gruplara Sahip Ftalosiyeninlerin Sentezi", Yüksek Lisan Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [25] SHARP, J.H., LARDON M., J. Phys. Chem., 1968; 72: 3230.

- [26] FISCHER, M. S., TEMPLETO Dh, ZALKIN, A., Calvin, M., Structure and Chemistry of Porphyrins-Crystal and Molecular Structure of Monohydrated Dipyrindinated Magnesium Phthalocyanin Complex, Journal of the American Chemical Society, 93, 11, 2622,1971.
- [27] MOONEY, J.R., CHOY, C.K., KNOX, K., KENNEY, M.E., Determination of sipc-o-sime bond angle common to shift-reagent compounds (ch<sub>3</sub>)<sub>3</sub>sio-3(pcsio)ch<sub>3</sub>(ch<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (chi=1-5) by an induced shift technique and determination of structure of pcsi osi(ch<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 2 by x-ray crystallography, Journal of the American Chemical Society, 97, 11, 3033-3038, 1975.
- [28] KÖYLÜBAY., K.F., "Bazı Alfa ve Beta Substitue Ftalosiyanın Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu", Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [29] TUNCEL., S., "Periferal Okto-Amino Ftalosiyanın Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, , Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 2006.
- [30] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.1, New York, 1989.
- [31] COOK, M. J., Spectroscopy of New Materials, vol. 22, Ed: Clark R. J. M., Hester R. E., John Wiley&Sons., England, 1993.
- [32] MACK, J., STILLMAN, M. J., The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) vol 16, pp 43, Academic press, USA, 2003.
- [33] KOBAYASHI, N.. FUKUDA, T. "Recent Progress in Pthalocyanine Chemistry: Synthesis and Characterization", Functional Dyes, Dung-Hoon Kim (Editor), 1-45, 2006.
- [34] SÖNMEZ, Y., "Synthesis And Characterization Of Tetranitro And Tetraamino Zinc Phthalocyanines And Their Combinations With Mica-Titania Pigment", Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014.
- [35] SNOW, A., W., The Porphyrin Handbook, phthalocyanines: Properties and Materrials, (Eds. Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.) vol 17, pp 129, Academic press, USA, 2003.
- [36] Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A 20 Phthalocyanines, 213, 1992.

- [37] SIELCKEN, O.E., VAN TILBORG, M.M., ROKS, M.F.M., HENDRIKS, R., DRENTH, W., NOTLE, R.M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4261-4265, 1987.
- [38] KOBAYASHI, N., KONDO R., NAKAJIMA, S.I., OSA, T., *J. Am. Chem. Soc.* 112, 9640-9641, 1990.
- [39] GREGORY, P., Industrial applications of phthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 432-437, 2000.
- [40] ENOKIDA, T., HIROHASHI, R. J., NAKAMURA, T., Polymorphs of oxotitanium phthalocyanine and their applications for photoreceptors. *J. Imag. Sci.*,34, 234-242, 1990.
- [41] KAYA. ÇELENK, E., "Yeni ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Fotodinamik Terapi, İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi " Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2010.
- [42] KARAOĞLU. PEKBELGİN, H.R., " Dietilaminofenoksi Grupları İçeren Oktasubstitue Ftalosiyeninler", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2012.
- [43] GEORGE, R.D., Phthalocyanines as Thin Film Chemical Sensors, Doktora Tezi, Arizona State University, USA, 1993.
- [44] GÖBEL, Y., "Yeni bir Ftalosiyenin ve Metal Bileşimlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu " , Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2008.
- [45] TANG, Q., LI, H., HE, M., HU, W., LIU, C., CHEN, K., ZHU, D., Low Threshold Voltage Transistors Based on Individual Single-Crystalline Submicrometer-Sized Ribbons of Copper Phthalocyanine. *Adv. Mater.*,18, 65-68, 2006.
- [46] BONNETT, R., Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 24, 19-33, 1995.
- [47] TABATA, K., FUKUSHIMA, K., ODA, K., OKURA, I., Selective Aggregation of Zinc Phthalocyanines in the Skin. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 4, 278-284, 2000.
- [48] MCKEOWN, N., B.: "Phthalocyanine Materials synthesis Structure and Function", 6, Cambridge University Press, New York, 1998.

- [49] ROSTALKI, J., MEISSNER, D., Photocurrent spectroscopy: a new method for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n junction solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 63, 37-47, 2000.
- [50] UEHARA, M., EPO Patent No. WO2006/075724. Munich: European Patent Office, 2006.
- [51] ÇELİK, C., "2-Amino Piridin Esaslı Schiff Bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Kahraman Maraş, 1999.
- [52] KARACA, F., " Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 2010.
- [53] OSKAY, E., Organik Kimya. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-42, Ankara, 1990.
- [54] CENGİZ, N., "The Reaction of Aromatic Aldehydes With Amino Alcohols", Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007.
- [55] KARAOĞLU, K., "Bis-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Donör Düzenlenmesi İçeren İki Yeni Makroasiklik Schiff Bazı Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2009.
- [56] DEDE, B., "Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2007.
- [57] BİRBİÇER, N., "Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
- [58] WASIAK, W., URBANIAK, W., *Journal of Chromatography A.*, 757, 137-143, 1997.
- [59] ULUÇAY, İ., E., "Doğal Bileşikler Usnik Asit ve Naringenin Silika-Jele Bağlanması ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi: Katı Faz Ekstraksiyon Özellikleri ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2013.

- [60] KOÇER., S., "Liken Metaboliti Usnik Asitin Bazı Aril-Aminofenoller İle Schiff Bazları Türevleri Ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Antimutajenik Ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2012.
- [61] KRYGOWSKI, T., M., WOŹNIAK, K., ANULEWICZ, R., PAWLAK, D., KOŁODZIEJSKI, W., GRECH, E., SZADY, A., Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding In 5-Nitro-Nsalicylideneethylamine, *Journal Physical Chemistry A*, 101, 9399-9404, 1997.
- [62] BARAN, T., "Heterosiklik ve Amino Asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı Ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2009.
- [63] TUNA, M., "Poli Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2011.
- [64] KAZANCI, A., "Polimer Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010.
- [65] ALZEER, J., P., J., C., Roth, and N.W. Luedtke, An efficient two-step synthesis of metal-free phthalocyanines using a Zn(ii) template. *Chemical Communications*, 2009. 0(15): p. 1970-1971.
- [66] SVETLANA, V. KUDREVICH, HASRAT A. and JOHAN E. VAN LIER., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1994.
- [67] KUDRIK, E., V., SHAPOSHNIKOV G., P., *Mendeleev Comm.*, 1999: 2;45.
- [68] SOROKIN, A., B., KUDRIK. E., V., (2011). Phthalocyanine Metal Complexes: Versatile Catalysts for Selective Oxidation And Bleaching. *Catalysis Today*, 159, 37-46.
- [69] SOROKIN, A.B. MANGEMATIN, S., PERGRALE. C.(2002). Selective Oxidation of Aromatic Compounds With Dioxygen and Peroxides Catalyzed By Phthalocyanine Supported Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182–183, 267–281.
- [70] SAKA, E., T., BIYIKLIOĞLU, Z.(2013). Co(II) And Fe(II) Phthalocyanines: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity on Cyclohexene Oxidation With Different Oxygen Source. *Journal of Organometallic Chemistry* 745-746, 50-56.

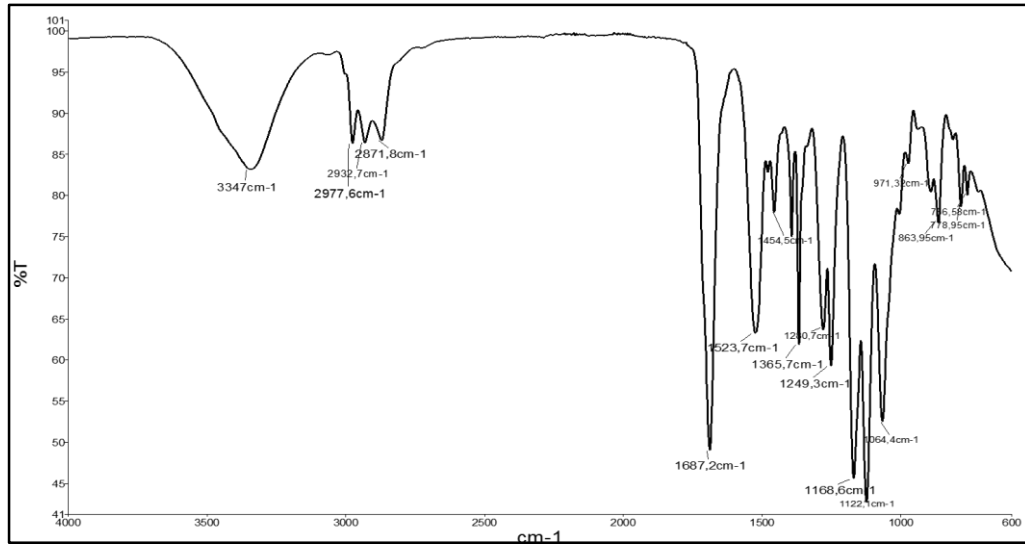
- [71] BIYIKOĞLU, Z., SAKA, E., T., BAYRAK, R., KANTEKİN, H., ACAR, İ.(2013). Novel metal-free, Metallophthalocyanines And Their Quaternized Derivatives: Synthesis, Spectroscopic Characterization And Catalytic Activity of Cobalt Phthalocyanine in 4-nitrophenol Oxidation. *Polyhedron* 50,345-353.
- [72] KANTEKİN, H., BIYIKOĞLU, Z., SAKA, E., T., GÖKÇE, S. (2013). Syntesis, Characterization of Metal-Free, Metallophthalocyanines and Catalytic Activity of Cobalt Phthalocyanine in Cyclohexene Oxidation. *Sythetic Metals* 176,108-115.
- [73] CRUZ-MORALES, J., GUADARRAMA, P., (2005). Syntesis, Characterization and Computational Modeling of Cyclen Substituted With Dendrimeric Branches. Dendrimeric an Marocyclic Moieties Working Together in a Collective Fashion. *Journal of Molecular Structure* 779, 1-10.
- [74] MUNOZ, F. ve arkadaşları.(2009). Green Glycosylation Using Ionic Liquid to Prepare Alkly Glycosides for Studying Carbohydrate-Protein Interacions By Spr. *Green Chemistry* 11,373-379.
- [75] JI, Y., QIAN, Y. (2014). High Selectivty Up-Converted Fluorescence Turn-On Probe for Zn <sup>2+</sup> Based on PAMAM Hydroxy-Naphthalene Schiff-Bases (C=N) Half-Organic Quantum Dots. *The Royal Society of Chemistry* 4, 25510-25519.



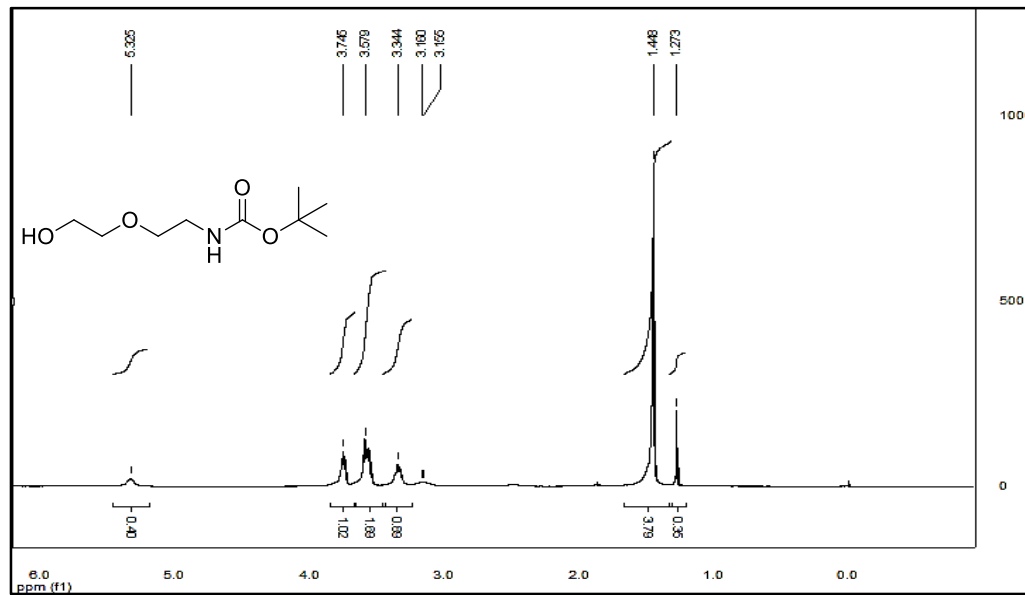
## EKLER

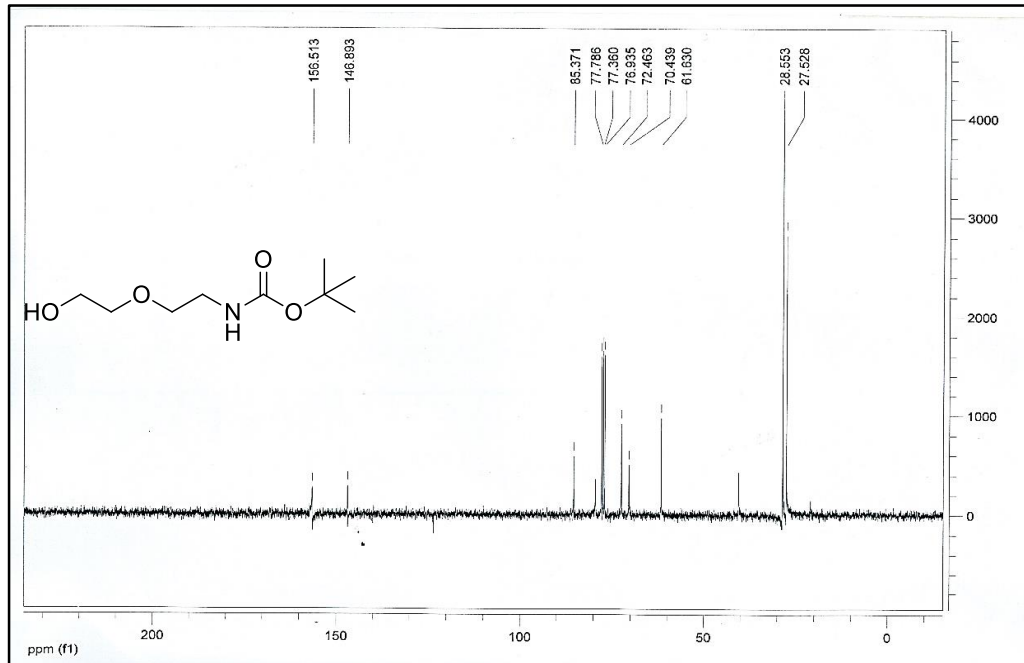
### EK A. Tert-butil (2-(2-hidroetoksi)etil) karbamat (1) Spektrumları

#### EK A1. (1) Bileşiminin IR spektrumu



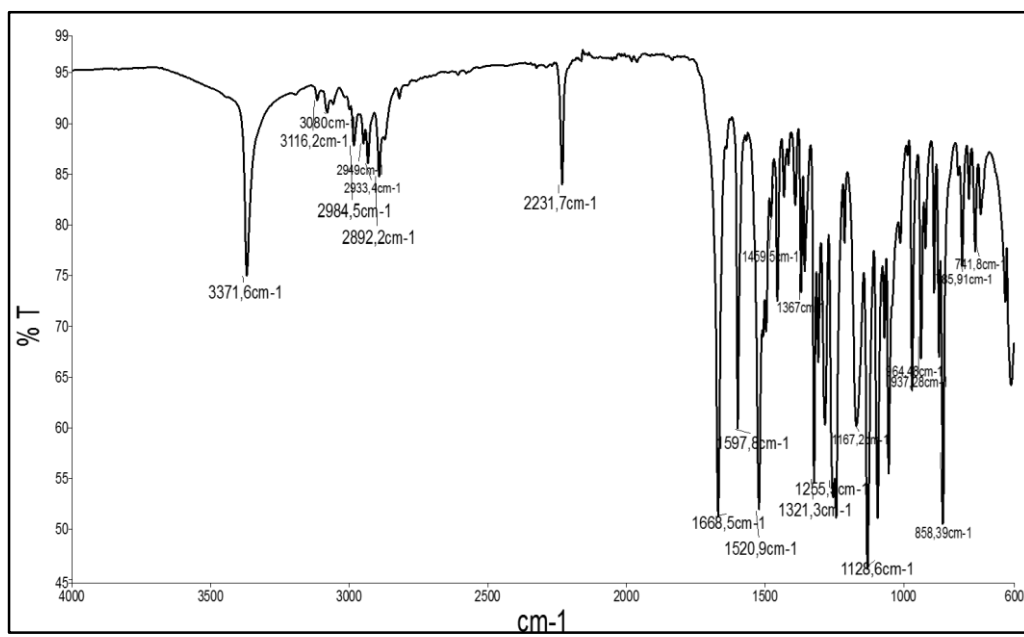
#### EK A2. (1) Bileşiminin $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu

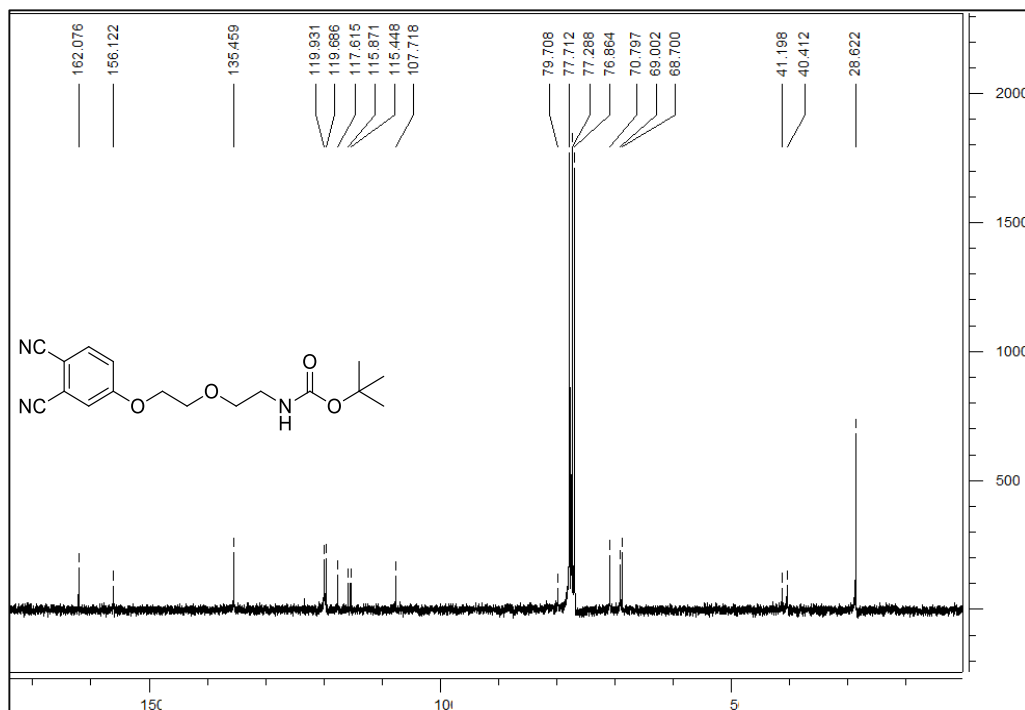
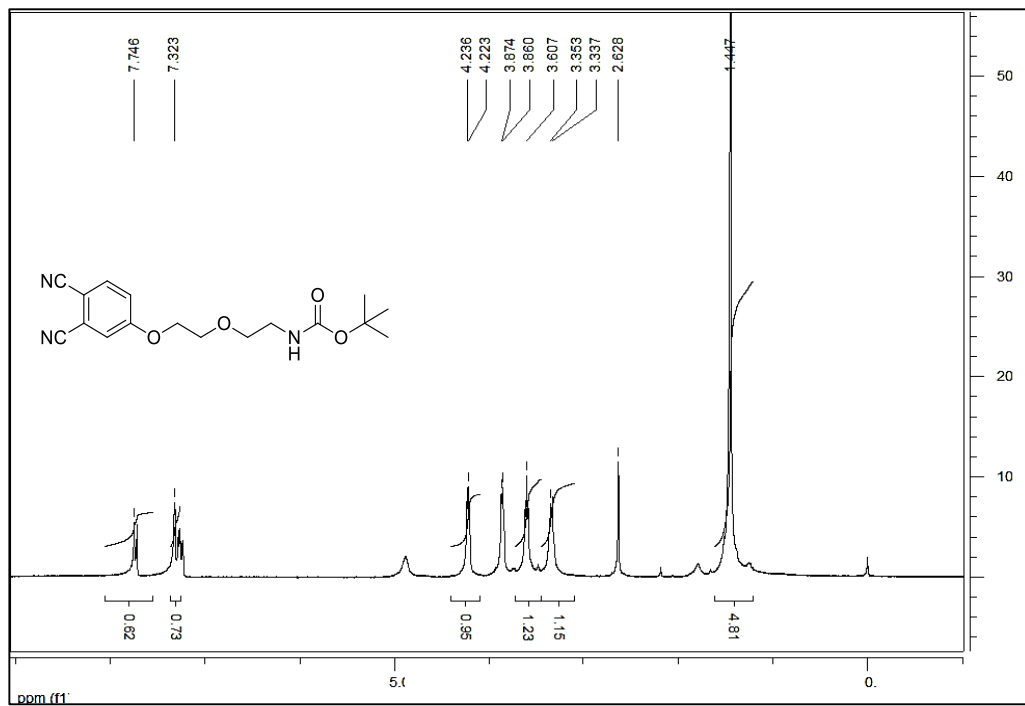


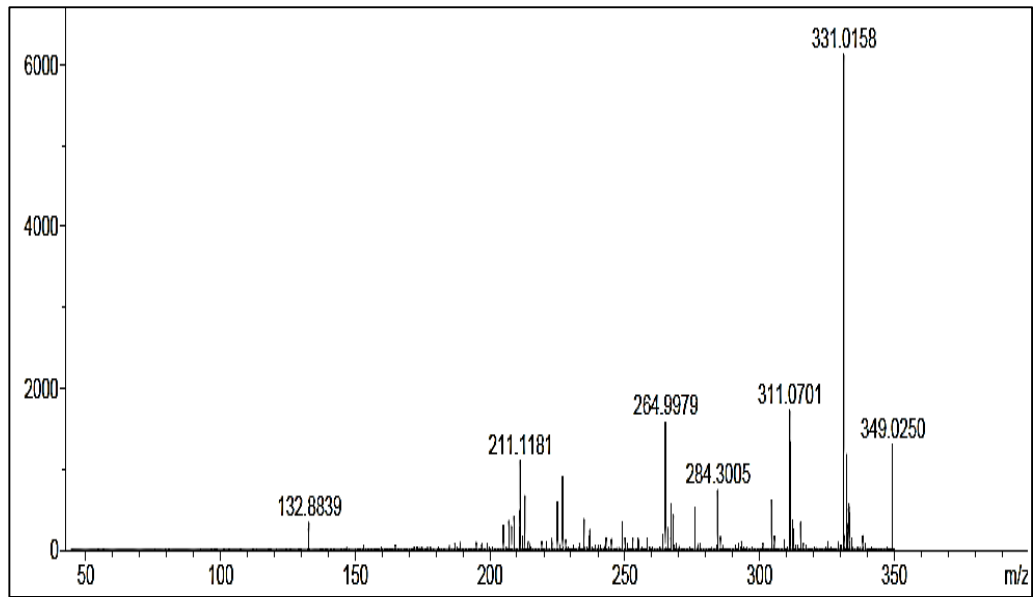
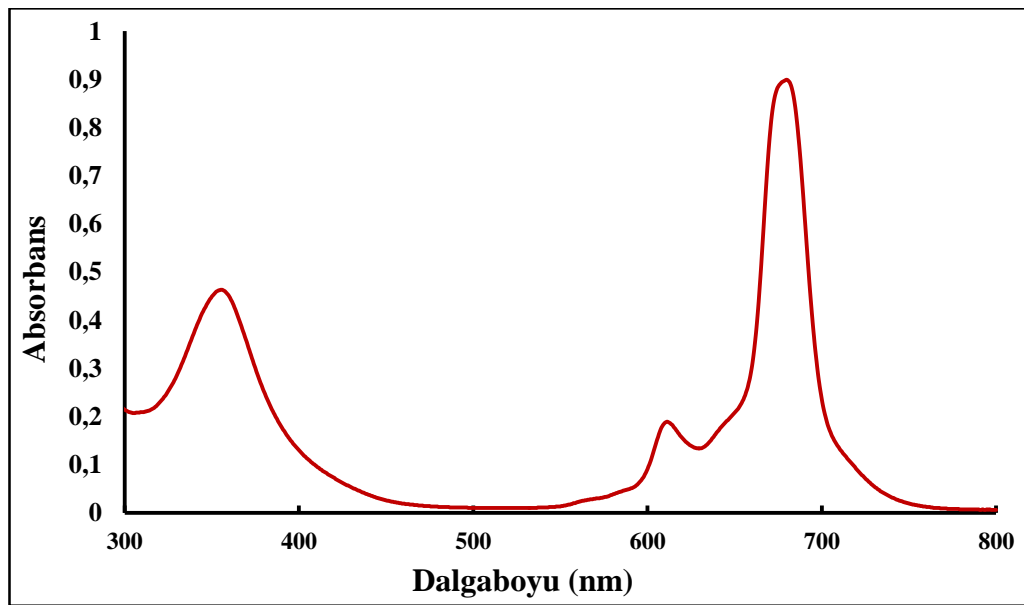


## EK B. Tert-butyl (2-(2-(3,4-disiyanofenoksi)etoksi)etil) karbamat (2) Spektrumları

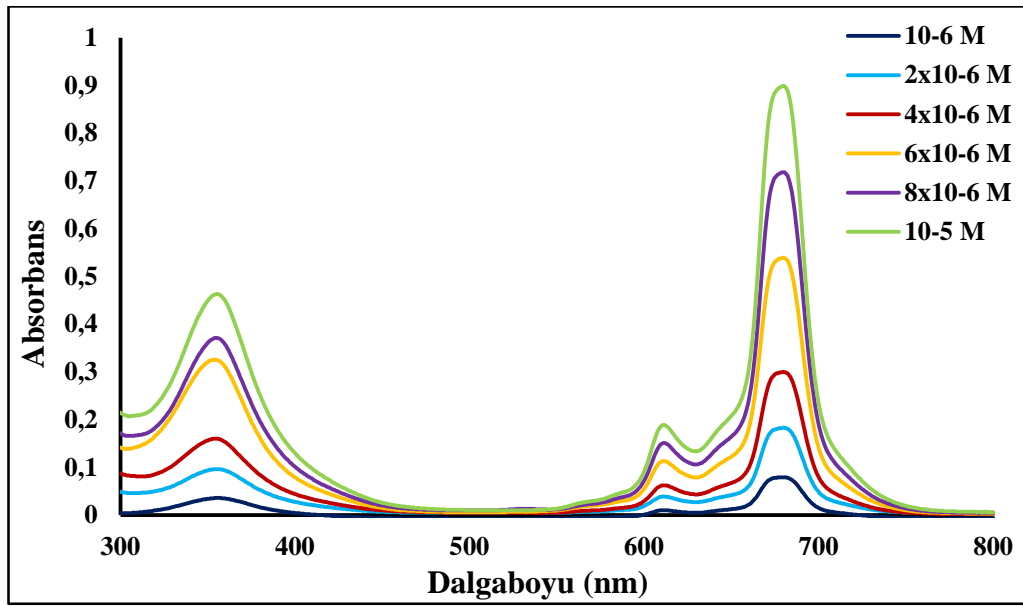
### EK B1. (2) Bileşiminin IR spektrumu



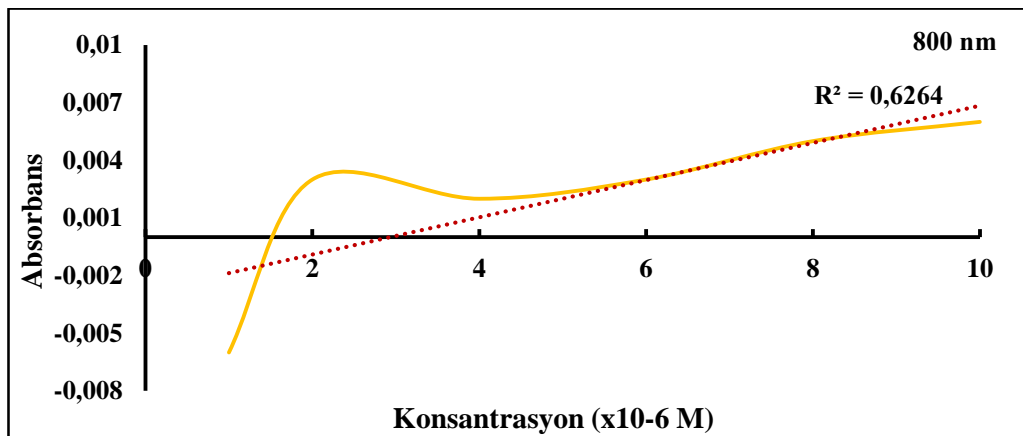
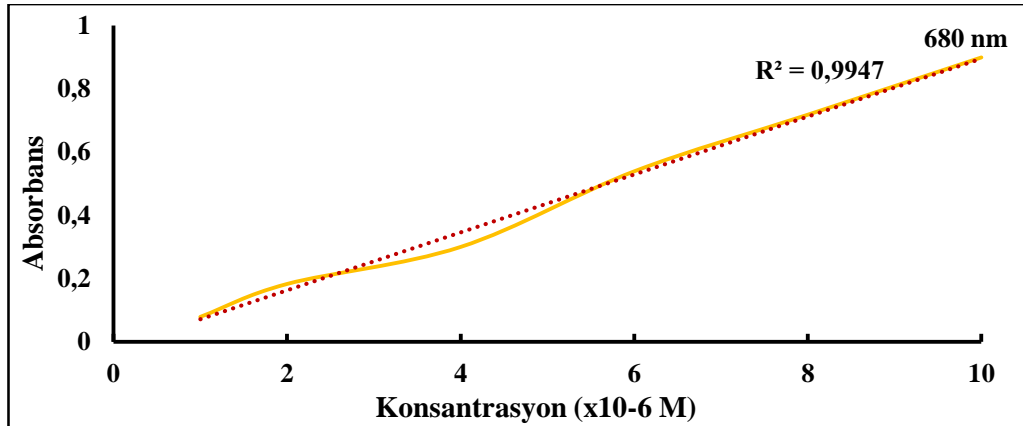
EK 2. (2) Bileşinin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**EK B3. (2) Bileşğinin kütle spektrumu****EK C. Tetrakis [tert-butil(2-(2-oksietoksi)etil) karbamat] ftalosiyano çinko  
(II) (3) Spektrumları****EK C1. (3) Bileşğinin UV spektrumu**

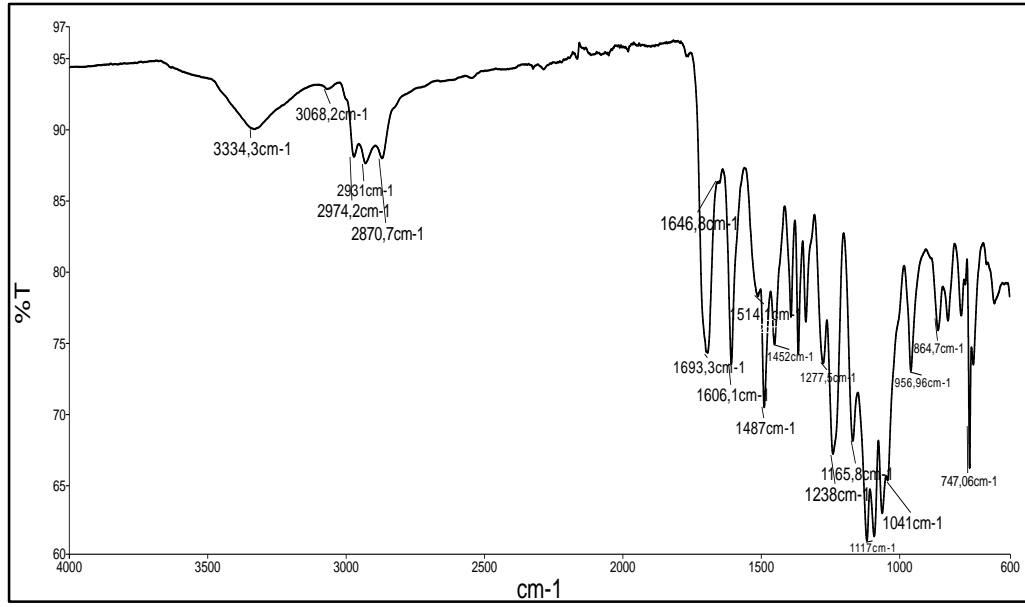
**EK C2. (3) Bileşiminin kümeleşme çalışması spektrumu**



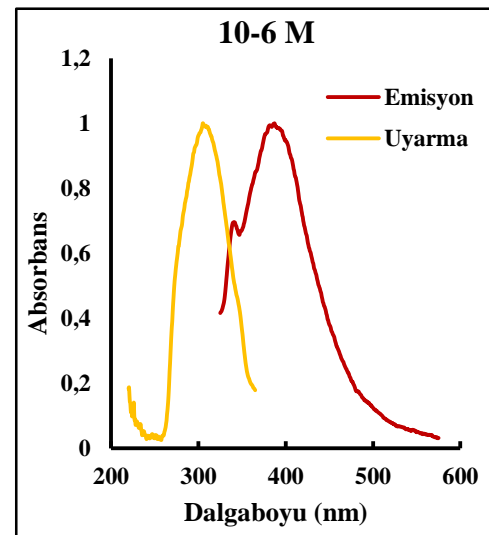
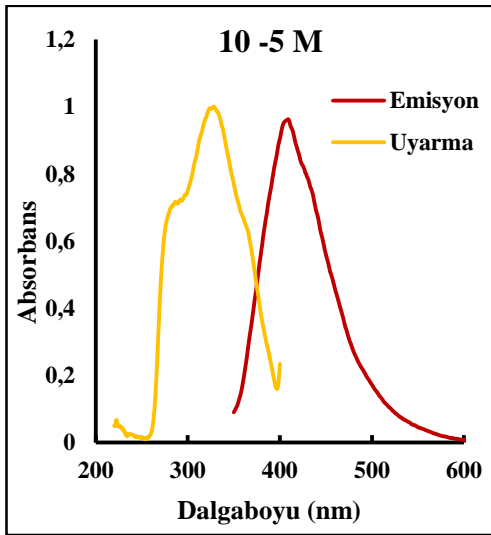
**EK C3. (3) Bileşiminin 680 nm ve 800 nm deki kümeleşme spektrumları**



### EK C4. (3) Bileşinin IR spektrumu

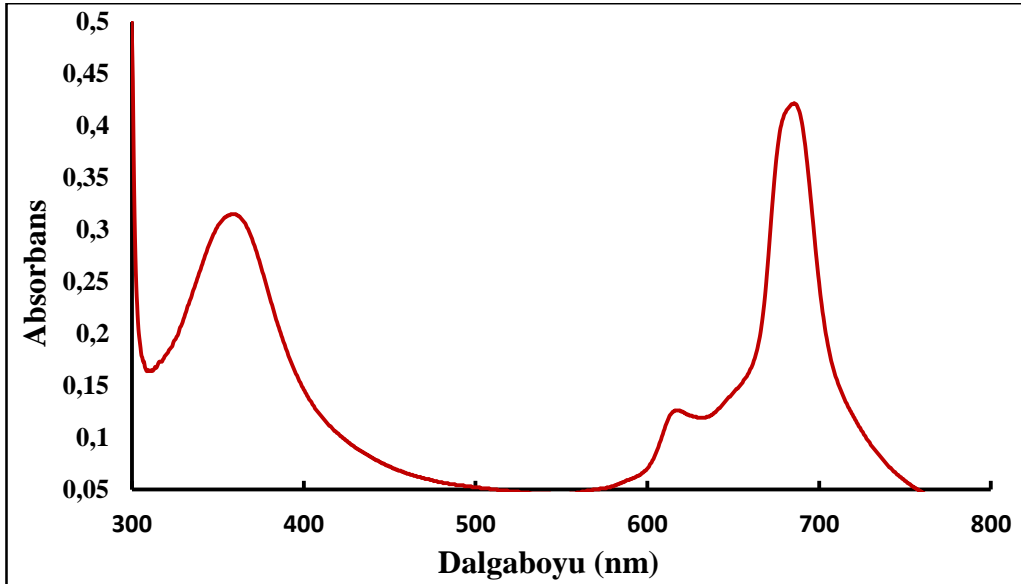


### EK C5. (3) Bileşinin floresans spektrumu

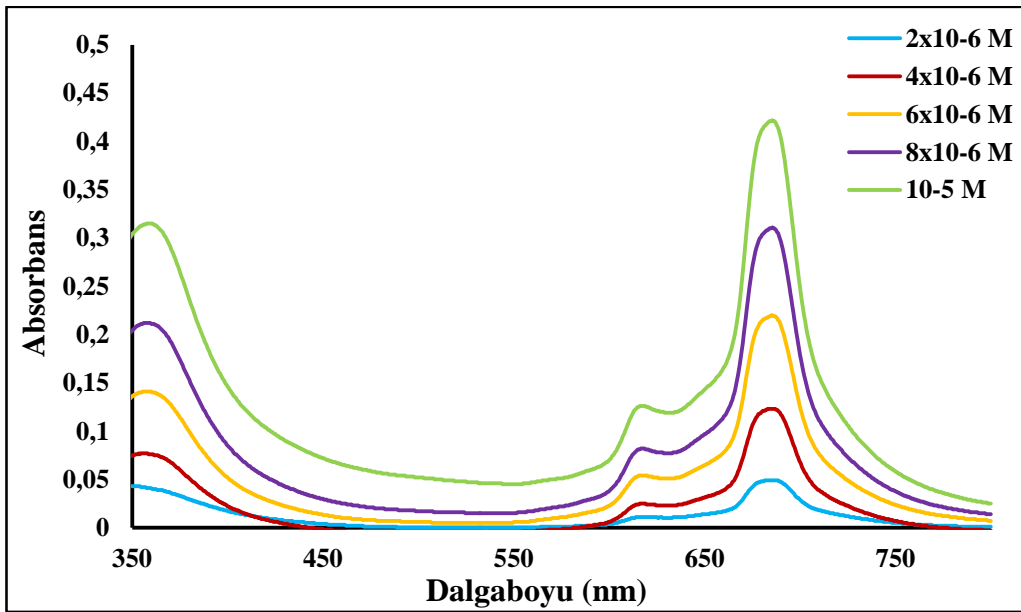


**EK D. Tetrakis[2-(2-oksietoksi) etanamin] ftalosiyano çinko(II) (4)  
Spektrumları**

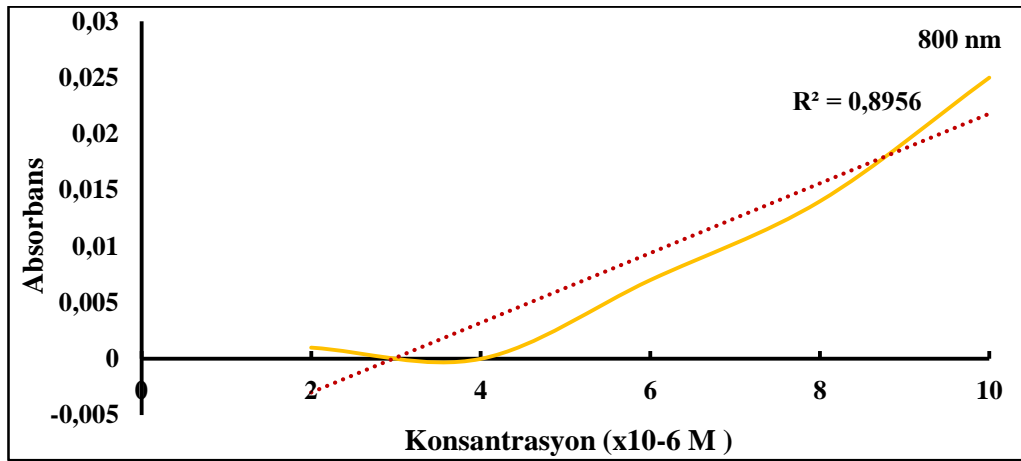
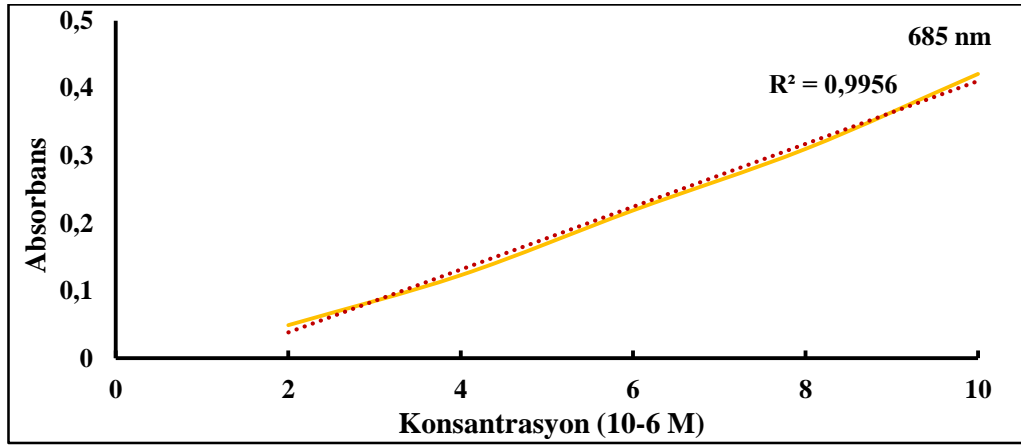
**EK D1. (4) bileşğinin UV-Vis spektrumu**



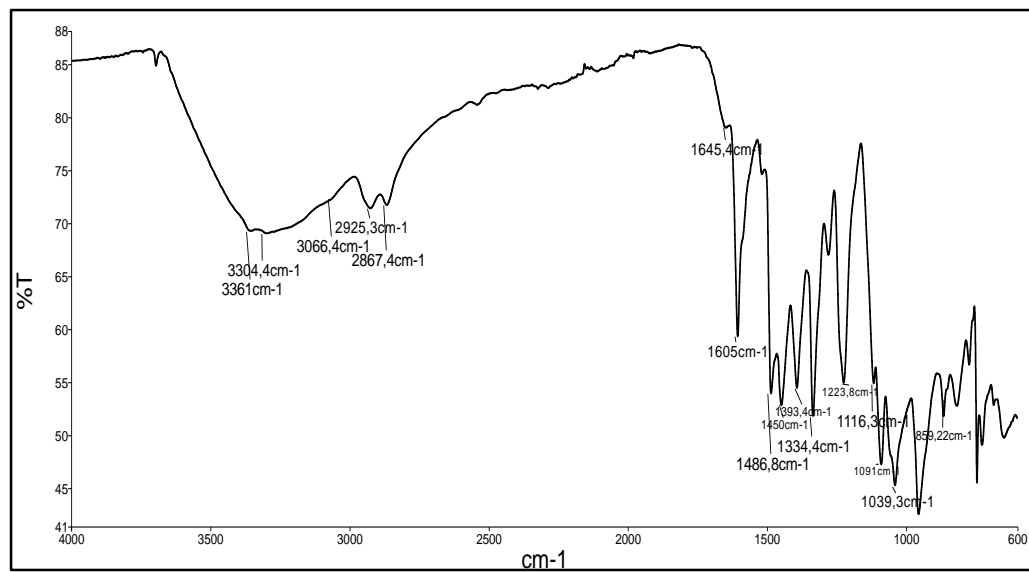
**EK D2. (4) bileşğinin kümeleşme çalışması spektrumu**



**EK D3. (4) bileşiminin 685 nm ve 800 nm deki kümeleşme spektrumları**

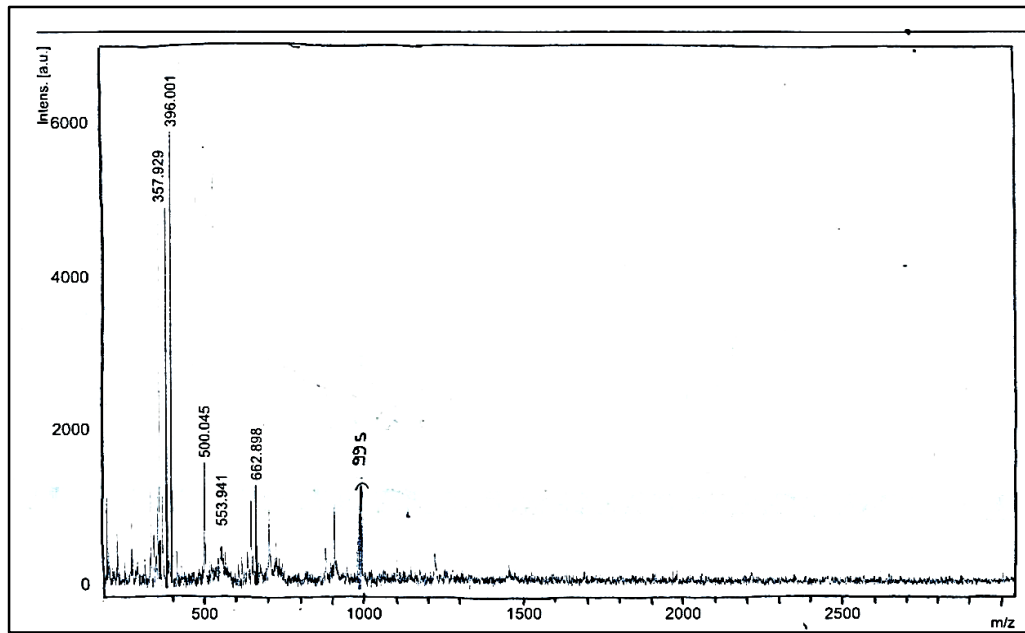


**EK D4. (4) bileşiminin IR spektrumu**

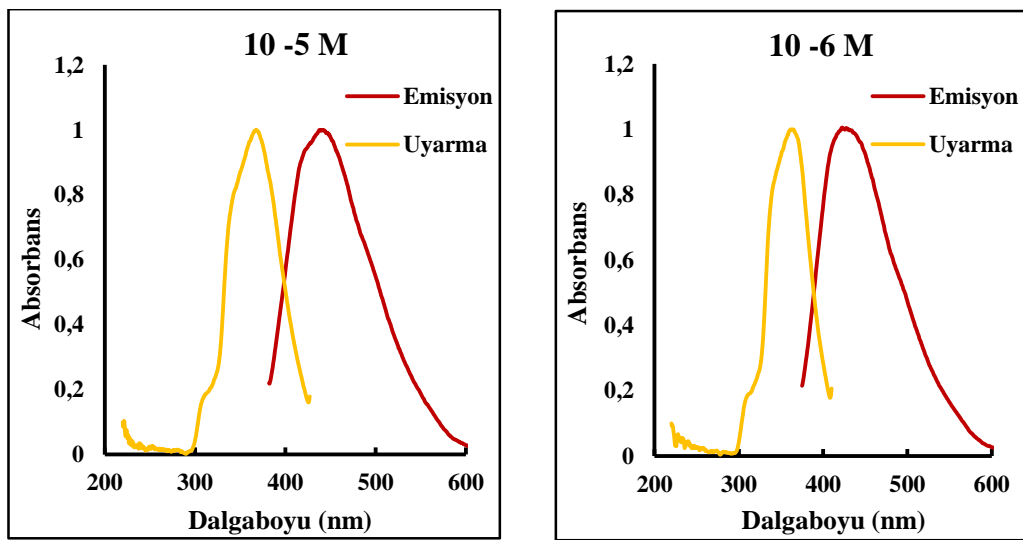




#### EK D5. (4) bileşğinin kütle spektrumu

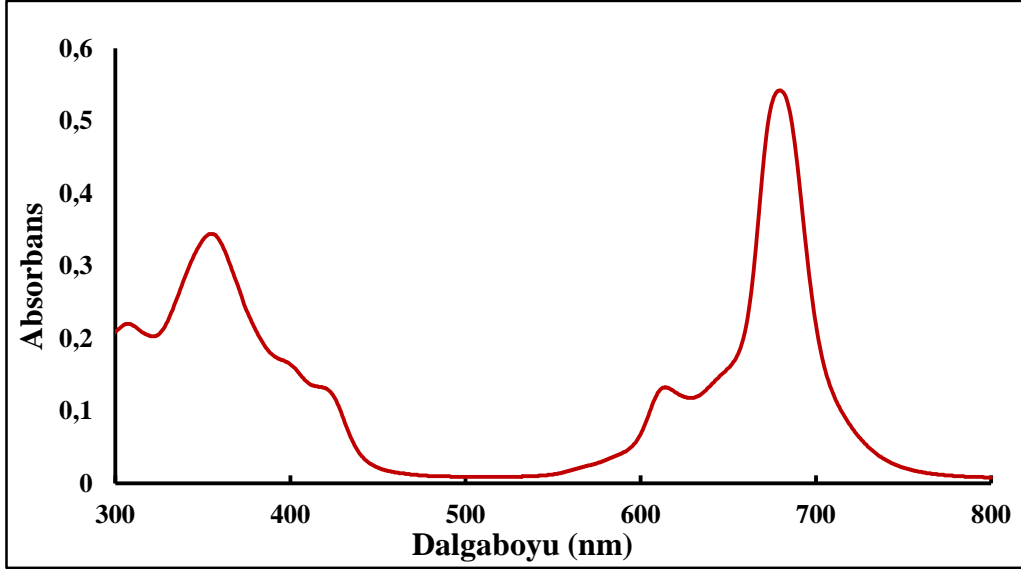


#### EK D6. (4) bileşğinin floresans spektrumu

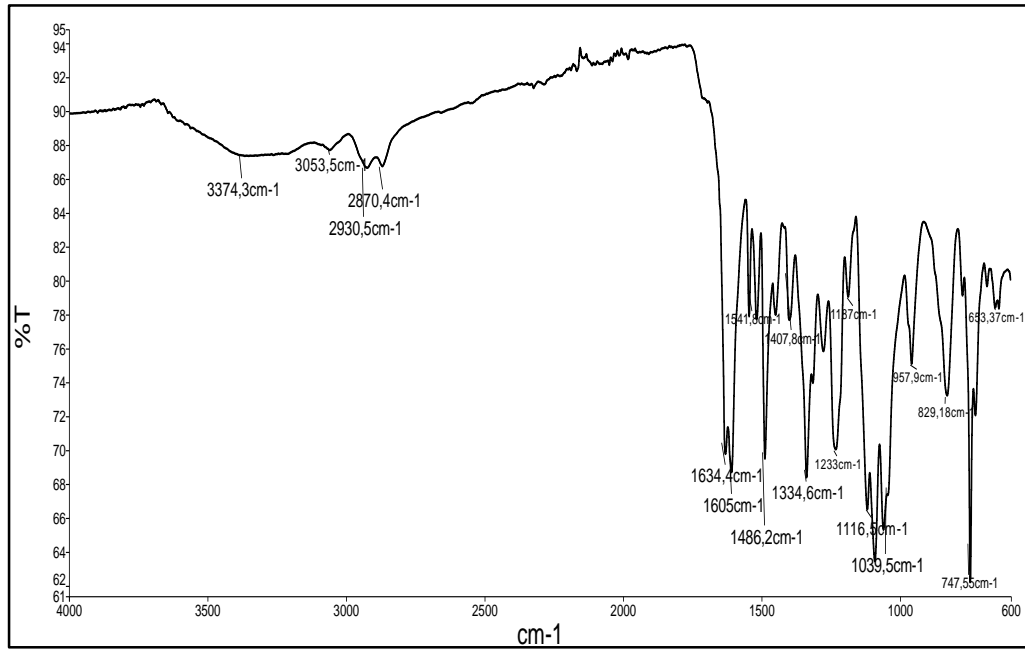


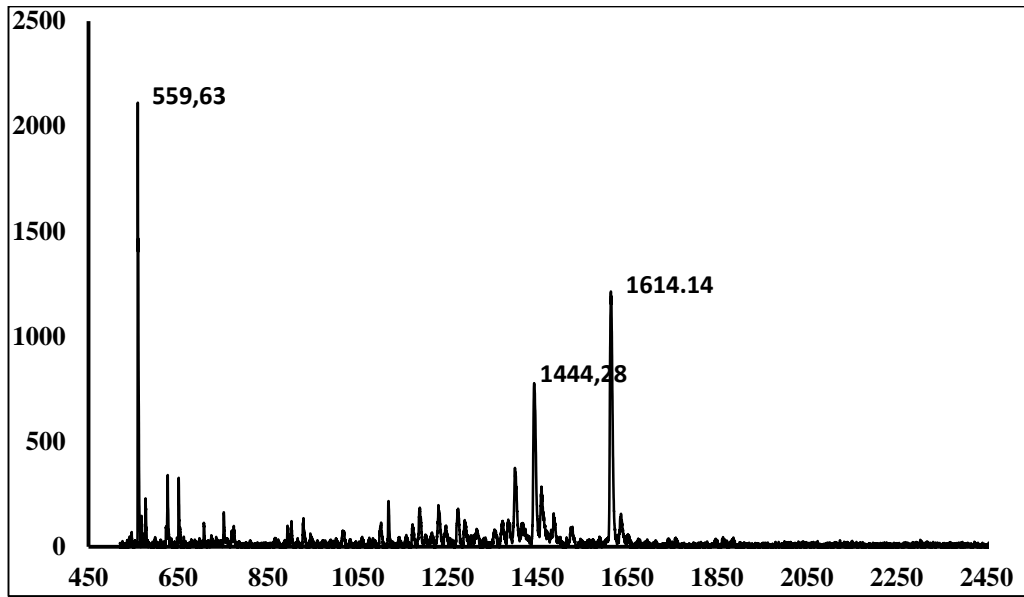
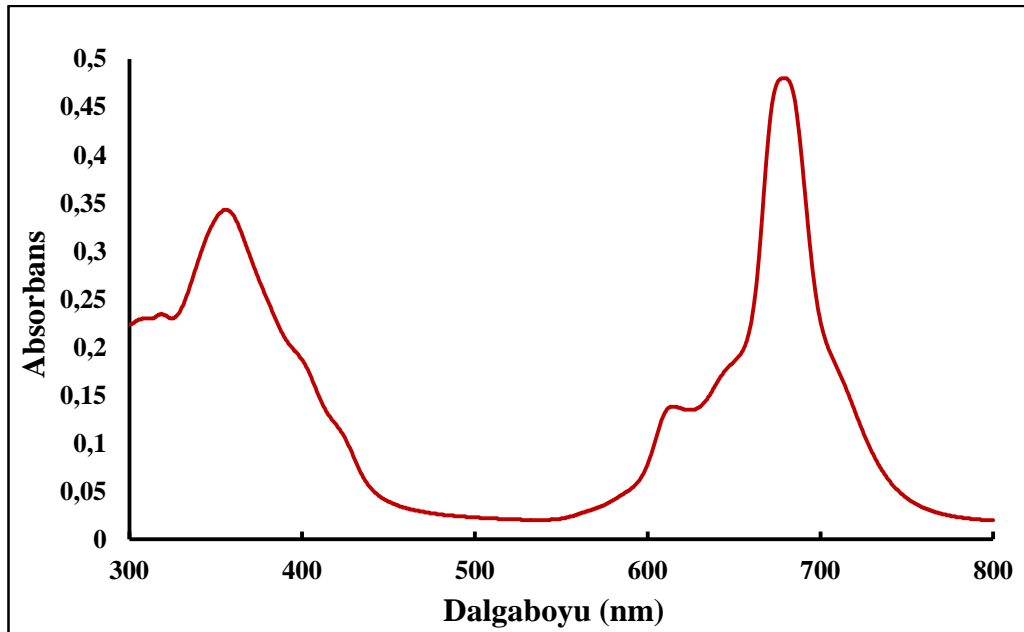
**EK E. Tetrakis[(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil)naftalen-2-ol] ftalo-  
siyanato çinko(II) (5) Spektrumları**

**EK E1. (5) bileşğinin UV-Vis spektrumu**

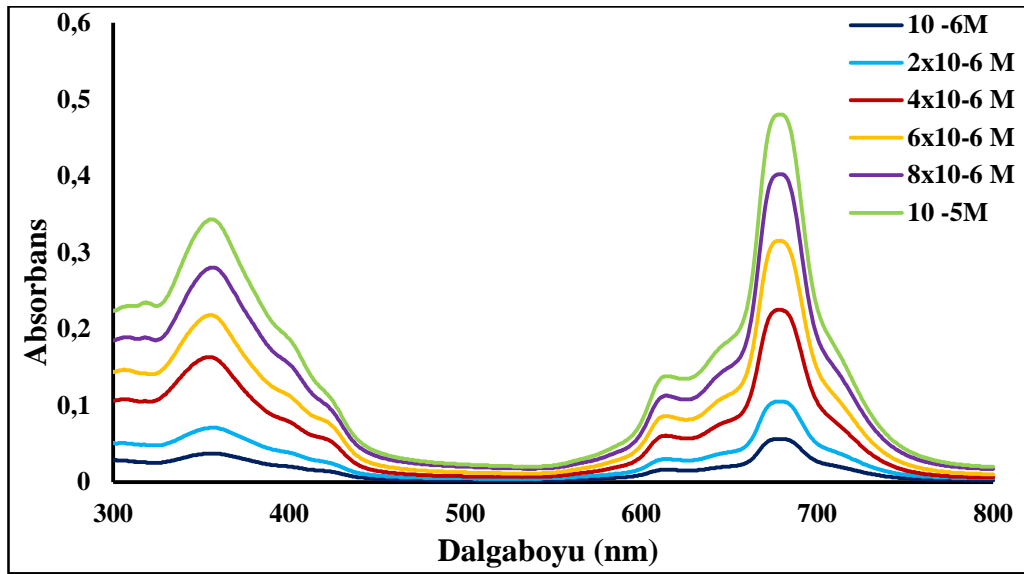


**EK E2. (5) bileşğinin IR spektrumu**

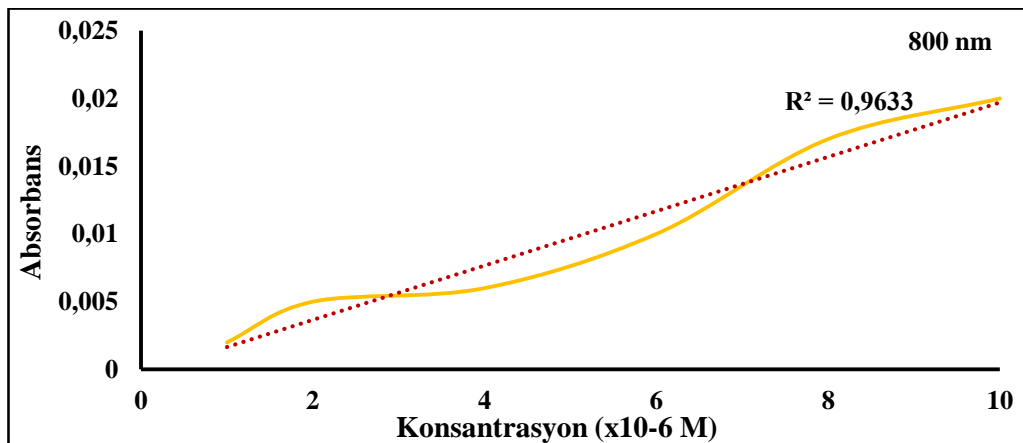
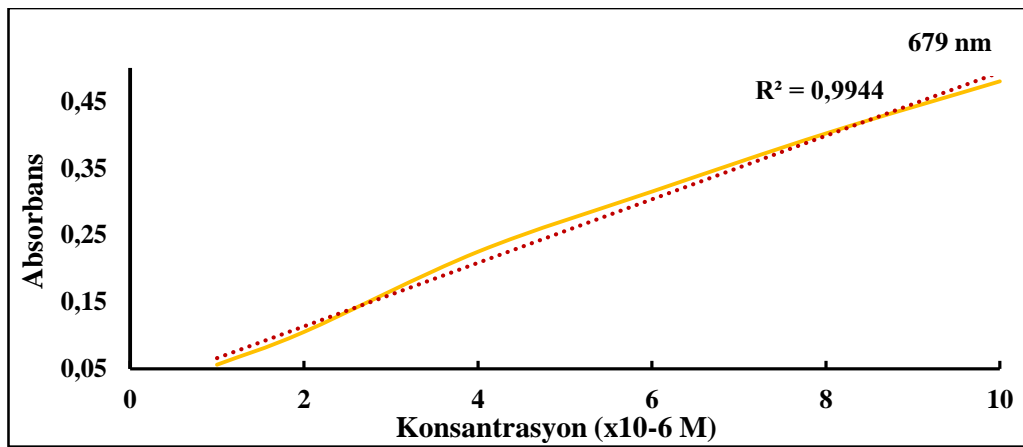


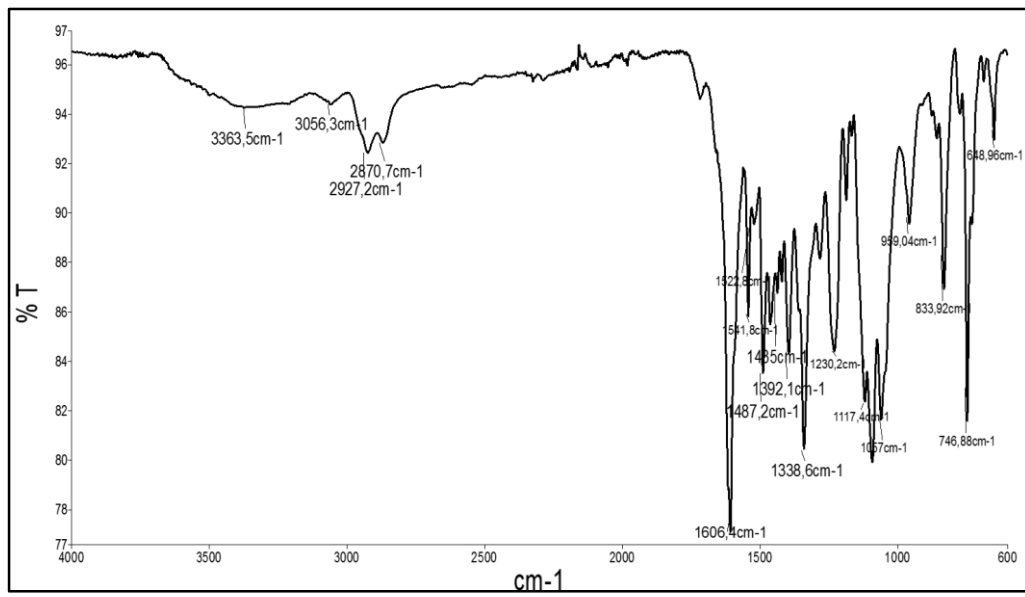
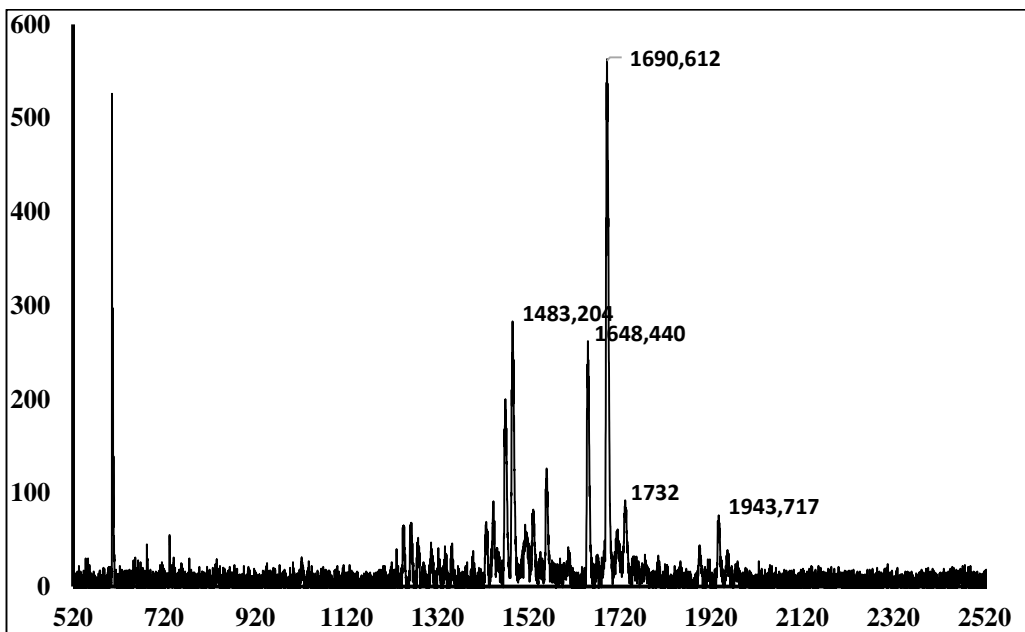
**EK E3. (5) bileşğinin kütle spektrumu****EK F. Bis [bis(((2-(2-oksetoksi)etil)imino)metil) naftalen-2-ol-çinko(II)] ftalosiyano çinko(II) (6) Spektrumları****EK F1. (6) Bileşğinin UV-Vis spektrumu**

EK F2. (6) Bileşiminin kümeleşme çalışması spektrumu

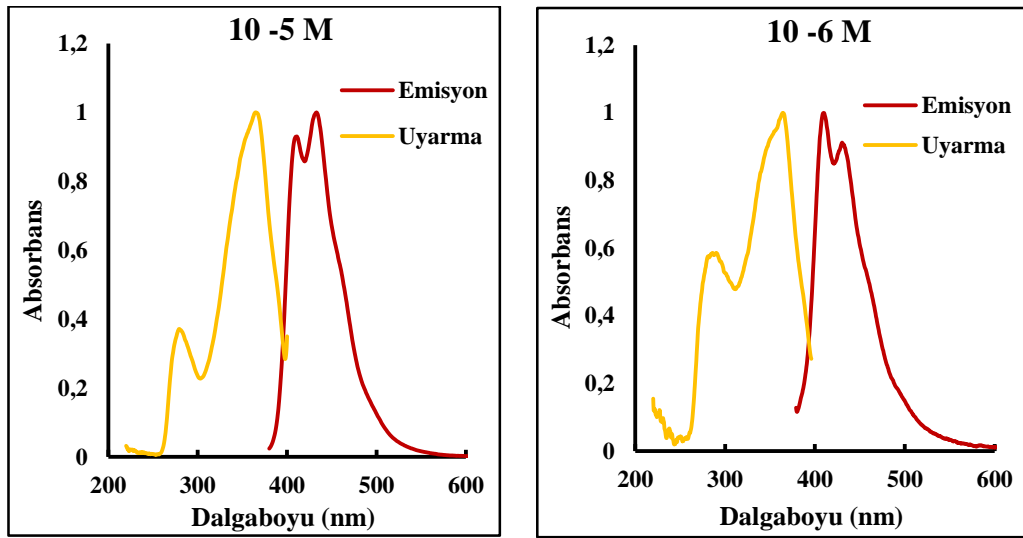


EK F3. (6) Bileşiminin 679 nm ve 800 nm deki kümeleşme spektrumları



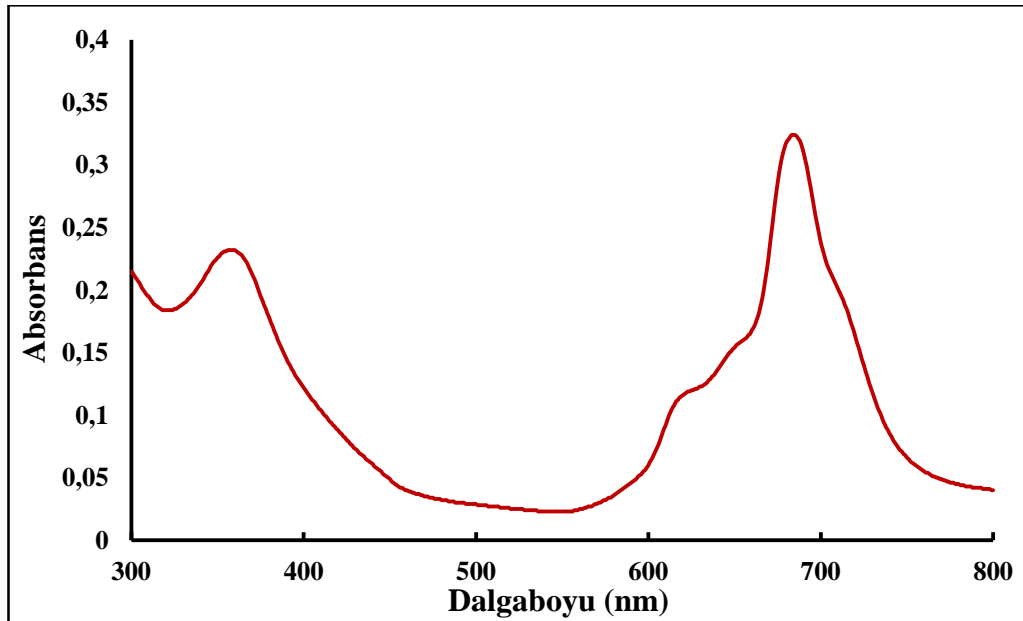
**EK F4. (6) Bileşğinin IR spektrumu****EK F5. (6) Bileşğinin kütle spektrumu**

**EK F6. (6) Bileşğinin floresans spektrumu**

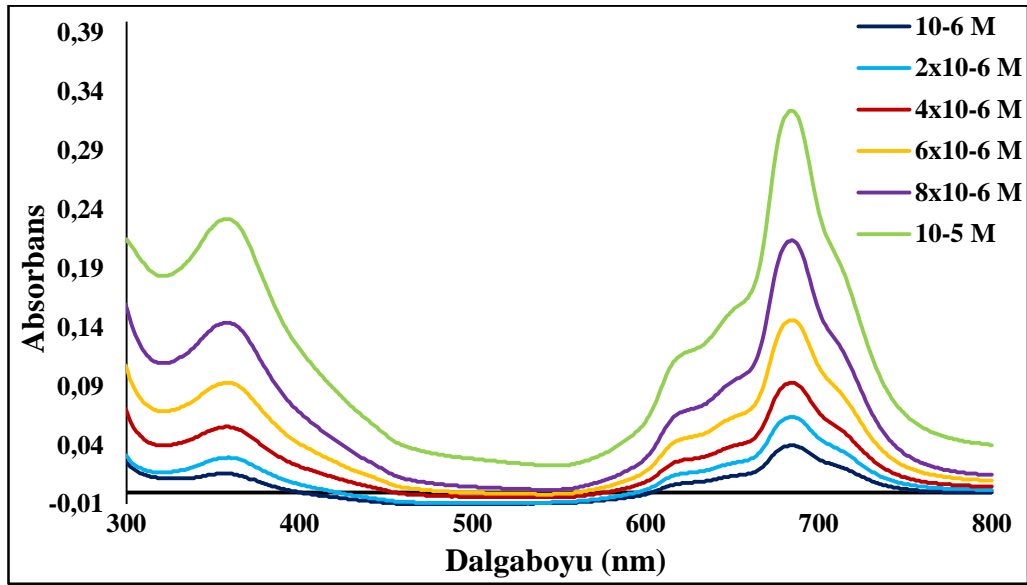


**EK G. Bis[bis(((2-(2-oksi)etil)imino)metil) naftalen-2-ol-kobalt(II)]  
ftalosiyano çinko(II) (7) Spektrumları**

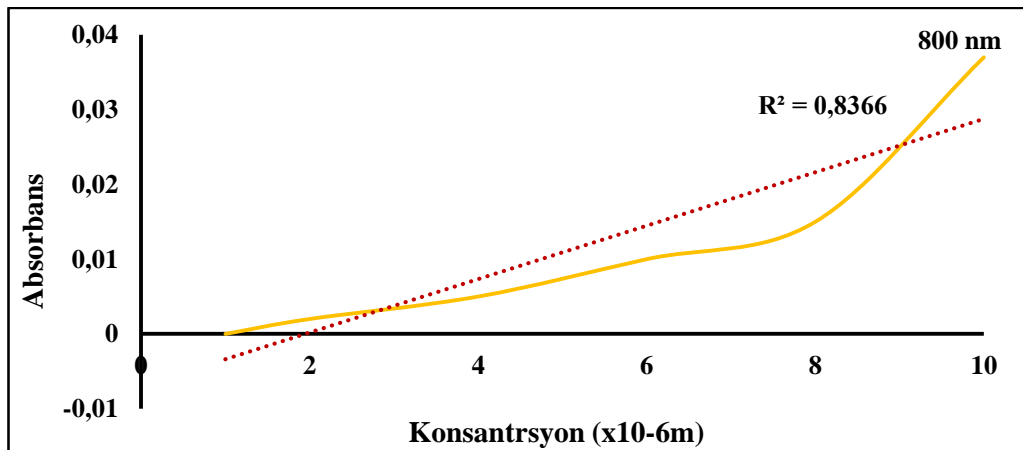
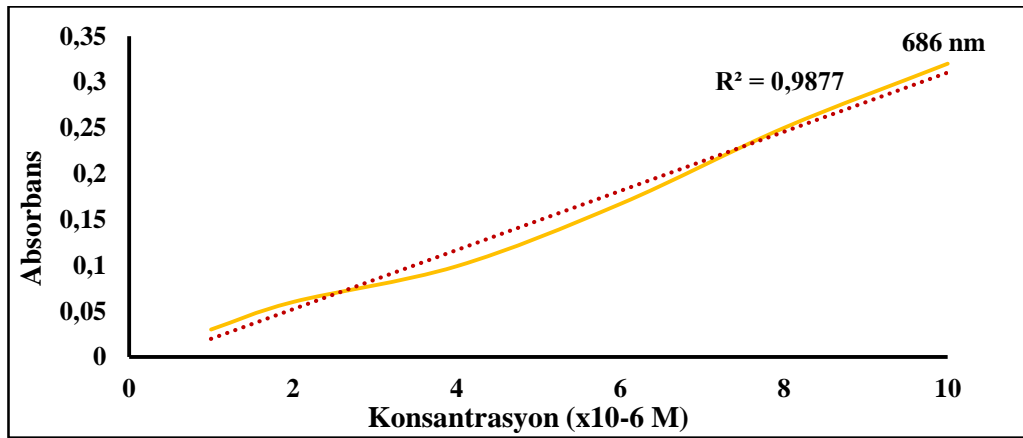
**EK G1. (7) Bileşğinin UV-Vis spektrumu**

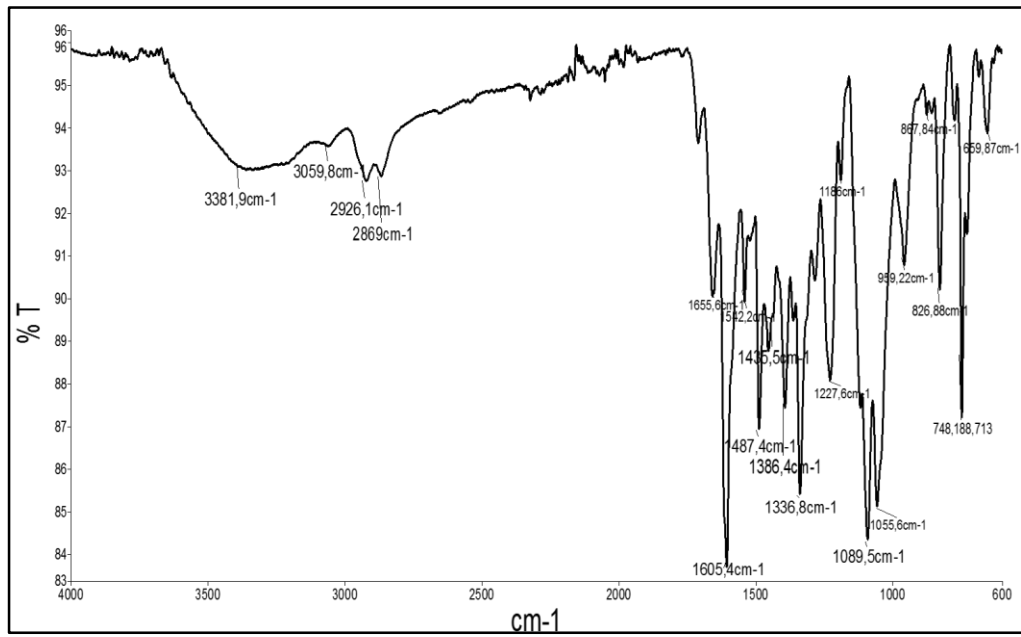
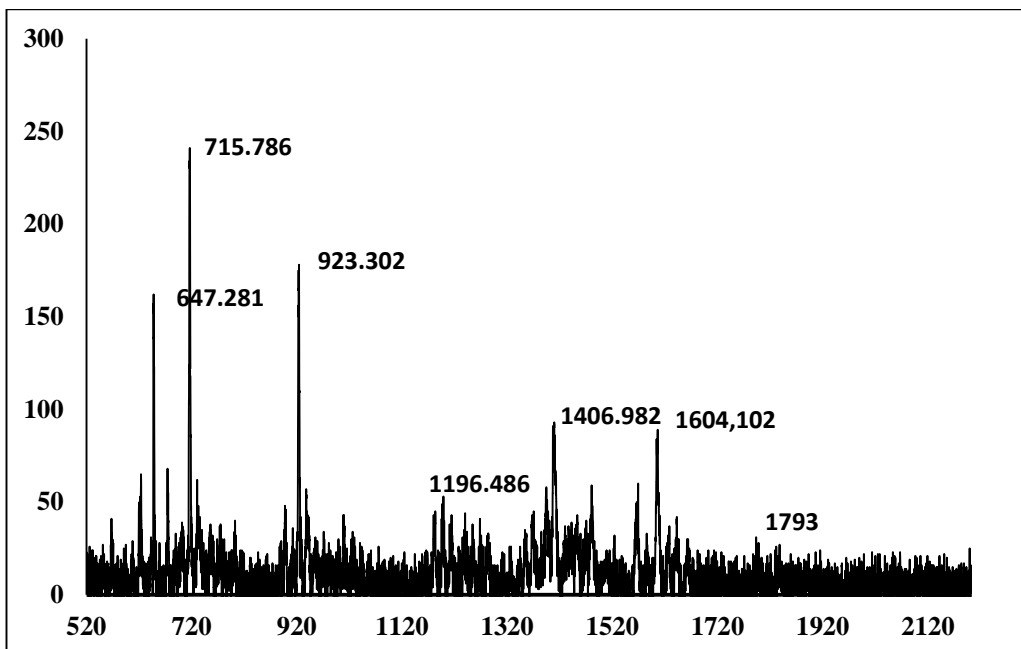


EK G2. (7) Bileşiminin kümeleşme çalışması spektrumu



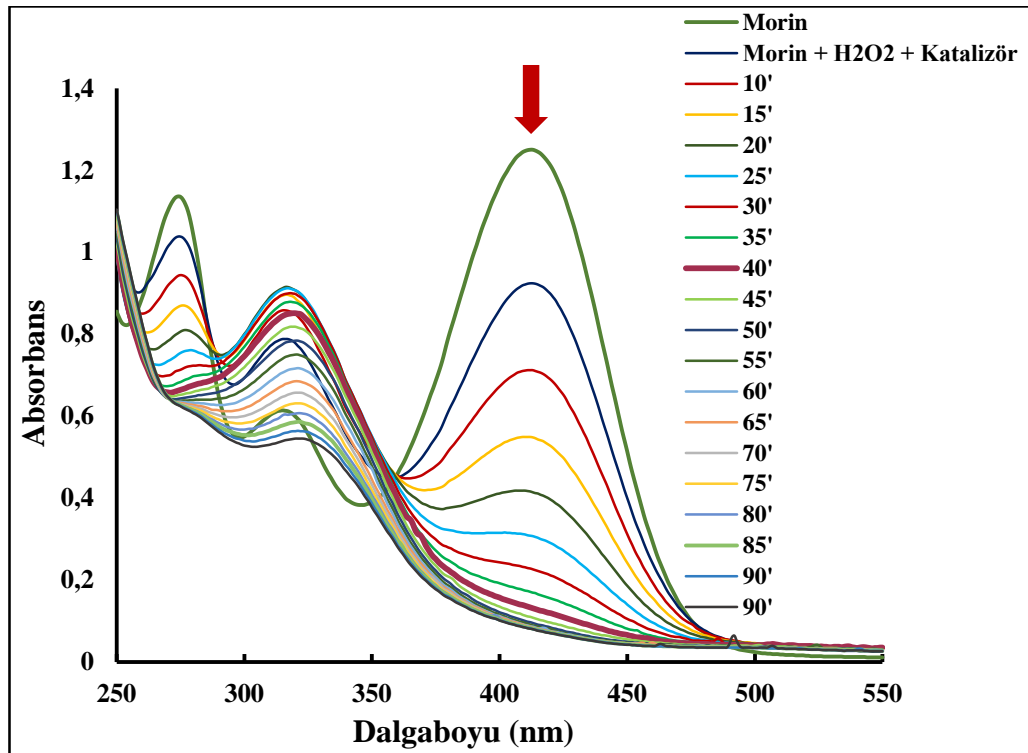
EK G3. (7) Bileşiminin 686 nm ve 800 nm deki kümeleşme spektrumları



**EK G4. (7) Bileşinin IR spektrumu****EK G5. (7) Bileşinin kütle spektrumu**

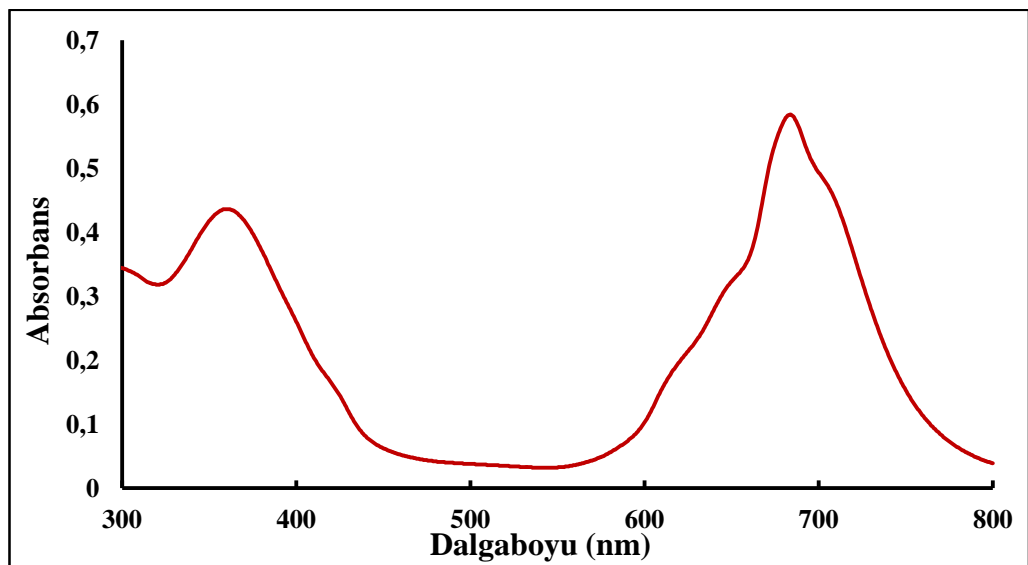


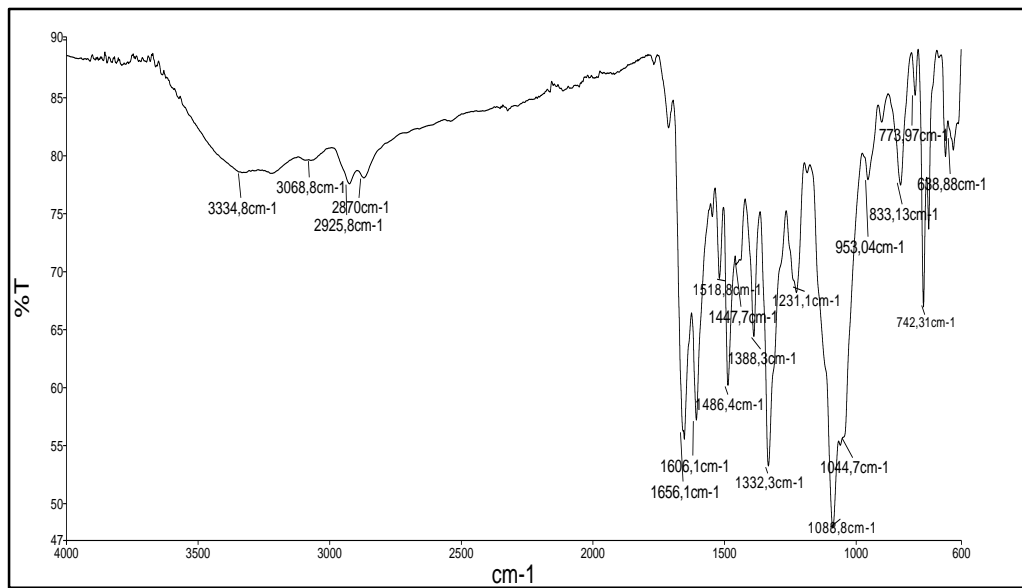
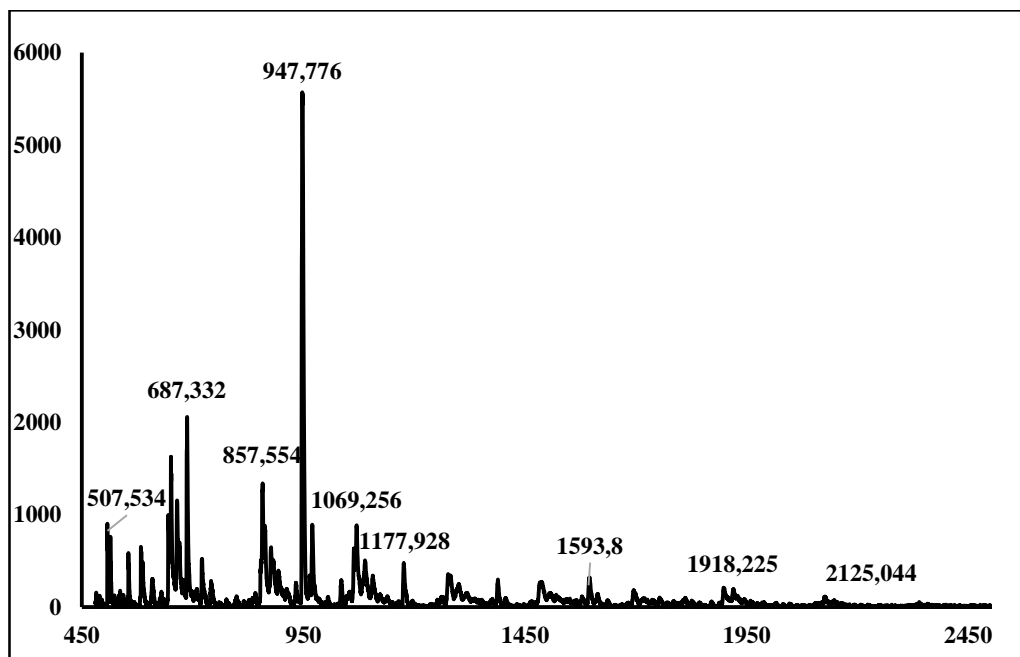
**EK G6. (7) Bileşiminin katalitik ölçüm spektrumu**



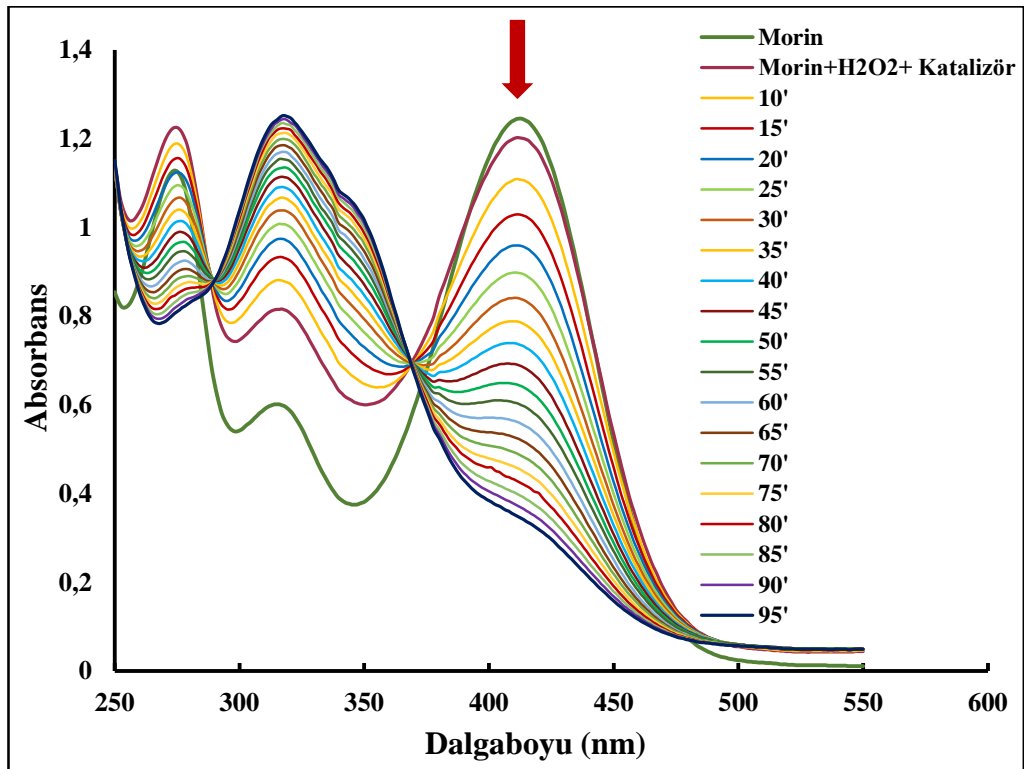
**EK H. Bis[bis(((2-(2-oksietoksi)etil)imino)metil) naftalen-2-ol-mangan(II)] ftalosiyano çinko(II) (8) Spektrumları**

**EK H1. (8) Bileşiği UV-Vis spektrumu**



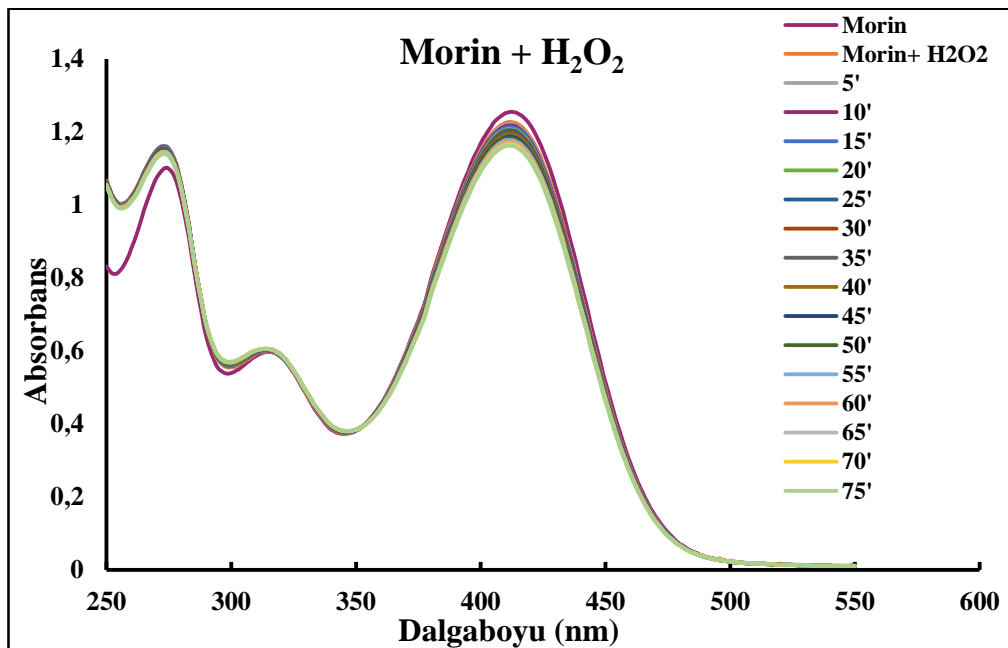
**EK H2. (8) Bileşiği IR spektrumu****EK H3. (8) Bileşiği kütle spektrumu**

**EK H4. (8) Bileşiği katalitik ölçüm spektrumu**

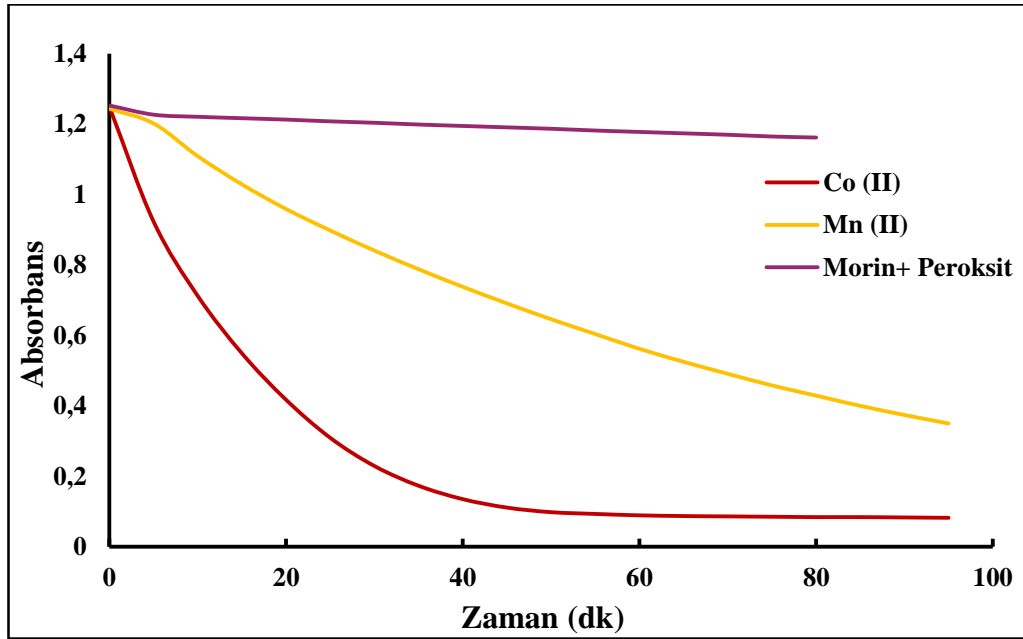


**EK I. (7) ve (8) nolu komplekslerin % ağartma karşılaştırmaları**

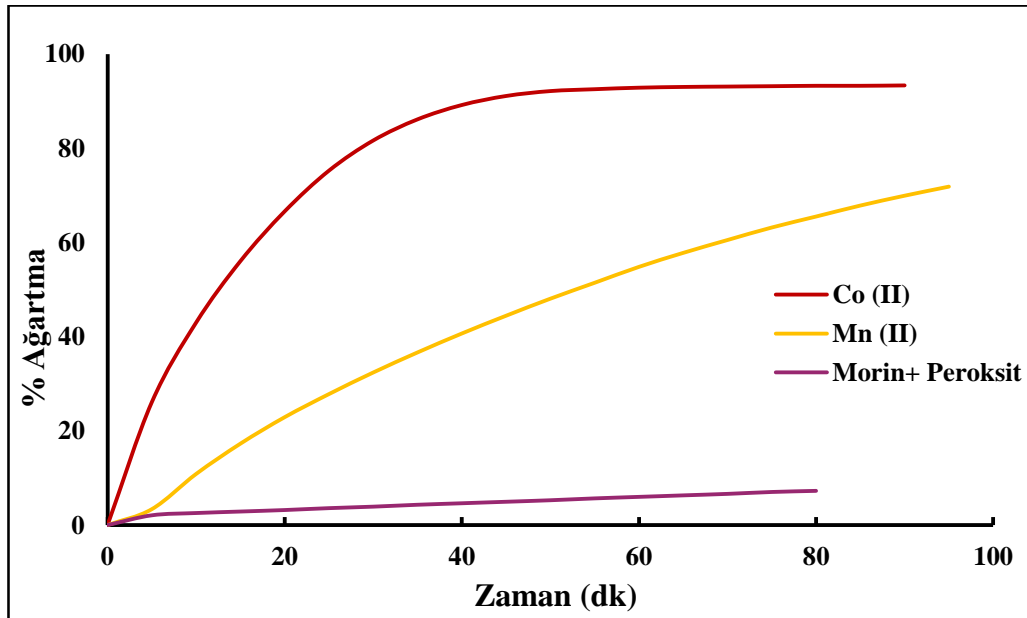
**EK II. Morin + Peroksit ağartma grafiği**

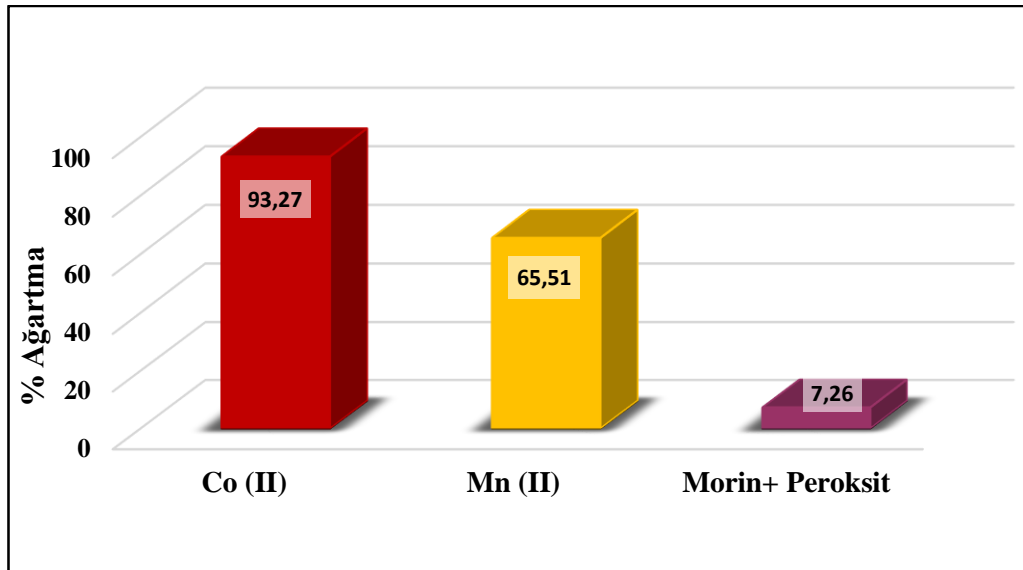


**EK I2. Morinin zamana bağı olarak 411 nm de absorbans değışim grafiği**



**EK I3. Morinin zamana bağı olarak 411 nm de % ağartma grafikleri**





## **ÖZGEÇMİŞ**

Cansu YİĞİT, 20. 08. 1991 de Sakarya'da doğdu. İlköğretim eğitimini Ahmet Akkoç İlköğretim Okulunda, orta eğitimini Dr. Nuri Bayar İlköğretim okulunda ve lise eğitimini 80. Yıl Cumhuriyet lisesinde tamamladı. 2009 yılında başladığı SAÜ Kimya bölümünü 2013 yılında bitirdi.