

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

**SİKLOHEKZEN HALKASI İÇEREN METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus MERCAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Arif BARAN

Ekim 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİKLOHEKZEN HALKASI İÇEREN METALLİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus MERCAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 31/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof Dr. Arif BARAN

Jüri Başkanı

Prof. Dr. Halil İbrahim
UGRAŞ

Üye

Doç. Dr. Mehmet
NEBİOĞLU

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 şekilde 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.

Yunus MERCAN

31.10.2017

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca bilgi ve desteğini esirgemeyen danıŐman hocam sayın Prof. Dr. Arif BARAN' a teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sedat SEVMEZLER 'e, Gökay AYDIN' a, Furkan ÖZEN' ne, Tahir SAVRAN' a ve ismini sayamadığım tüm arkadaşlarıma teŐekkürü borç bilirim.

Bu alıŐma SAÜ Bilimsel AraŐtırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiŐtir. (Proje No: 2016-50-01-021).

Bu tez çalıŐmasının yapılmasında maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik AraŐtırma Kurumu (TÜBİTAK)' na (Proje No:113Z699) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
KISALTMALAR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	2
2.1. Ftalosiyanın Tarihçesi ve Yapısı.....	2
2.2. Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3. Ftalosiyanın Spektral Özellikleri	5
2.4. Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri	5
2.4.1. Metalli ftalosiyanın sentezi	6
2.4.2. Metalsiz ftalosiyanın sentezi.....	8
2.4.3. Tetrasüstitüe ftalosiyanın sentezi	8
2.4.4. Oktasüstitüe ftalosiyanın sentezi.....	10
2.4.5. Sandviç ftalosiyanın sentezi	12
2.4.6. Hekzadekasüstitüe ftalosiyanın sentezi.....	13
2.5. Ftalosiyanın Oluşum Mekanizmaları.....	14
2.6. Ftalosiyanın Saflaştırma Yöntemleri	14
2.7. Ftalosiyanın Türleri.....	15
2.7.1. Metal içeren ftalosiyanın (MPc)	15

2.7.2. Metal içermeyen ftalosiyeninler (H ₂ Pc).....	15
2.7.3. Naftaftalosiyeninler.....	16
2.7.4. Subftalosiyeninler.....	16
2.7.5. Süperftalosiyeninler	17
2.7.6. Polimerik ftalosiyeninler	18
2.7.7. Asimetrik ftalosiyeninler.....	20
2.7.8. Azaftalosiyeninler	21
2.8. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	21
2.8.1. Boyar madde	21
2.8.2. Katalizör	21
2.8.3. Sensör	22
2.9. Literatürde Yapılan Çalışmalar	23

BÖLÜM 3.

DENEYSEL KISIM.....	29
3.1 Materyal ve Metot	29
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	29
3.1.2 Spektroskopik çalışmalar	29
3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	29
3.2.1. Sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol (2) sentezi.....	29
3.2.1.1. Sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol (2) karakterizasyonu	30
3.2.2 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)] difatonitril'in (4) sentezi	31
3.2.2.1 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]- difatonitril'in karakterizasyonu.....	31
3.2.3. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)] difatonitril'in kobalt (Co) kompleksinin sentezi.....	32
3.2.3.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]- difatonitril'in kobalt (Co) kompleksinin karakterizasyonu	33

3.2.4. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)] difatonitril'in çinko (Zn) kompleksinin sentezi.....	34
3.2.4.1 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]- difatonitril'in çinko (Zn) kompleksinin Karakterizasyonu	35
3.2.5. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)] difatonitril'in bakır (Cu) kompleksinin sentezi	35
3.2.5.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]- difatonitril'in bakır (Cu) kompleksinin karakterizasyonu	36

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
KAYNAKLAR	38
EKLER	41
ÖZGEÇMİŞ	55

KISALTMALAR

Å	: Angstrom
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
L	: Ligand
MS	: Kütle Spektroskopisi
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
np	: Non-periferal Süstitüsyon
p	: Periferal Süstitüsyon
PDT	: Fotodinamik Terapi
Pc	: Ftalosiyenin
Ph	: Fenil Grubu
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV-VIS	: Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. A-Porfirin, B-Porfirazin, C-Tetrabenzoporfirin, D-Ftalosiyanın.....	2
Şekil 2.2. Metalsiz ftalosiyanın bileşiğinin moleküler yapısı	3
Şekil 2.3. Periferel ve periferel olmayan konumlar	4
Şekil 2.4. Metalli ve metalsiz ftalosiyanınların UV-Vis spektrumları.....	5
Şekil 2.5. Ftalosiyanın sentezi için bazı başlangıç maddeleri.....	6
Şekil 2.6. Metalli ftalosiyanınların sentez yöntemleri	7
Şekil 2.7. Metalsiz ftalosiyanınların sentez yöntemleri	8
Şekil 2.8. Tetrasübstitüe ftalosiyanınların sentezi.....	9
Şekil 2.9. 4,5-Dikloro ftalonitril sentezi.....	10
Şekil 2.11. Non-periferel okta-sübstitüe ftalosiyanınların sentezi	12
Şekil 2.12. Sandviç tipi ftalosiyanın	13
Şekil 2.14. İmid-imin kondenzasyon tepkimesi	14
Şekil 2.15. Metal içeren ftalosiyanın.....	15
Şekil 2.16. Metal içermeyen ftalosiyanın.....	16
Şekil 2.17. Naftaftalosiyanın.....	16
Şekil 2.18. Subftalosiyanın	17
Şekil 2.19. Süperftalosiyanınlar	18
Şekil 2.20. Polimerik ftalosiyanınlar.....	19
Şekil 2.21. Subftalosiyanın yöntemi ile asimetrik ftalosiyanın sentezi	20
Şekil 2.22. Azaftalosiyanınlar	21

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, metalli ftalosiyenin, sikloheksen

Yeni disüstitüe ftalonitril türevi 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)-bis(oksi)]difatonitril (**4**) kuru DMF' de, K₂CO₃ varlığında sikloheksa-4-en-1,2-diyildimetanol (**3**) ve 4-nitroftalonitrilin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile hazırlandı.

Metalli ftalosiyeninler (**4a**, **4b**, **4c**) [Co(Ac)₂.4H₂O, Zn(Ac)₂.2H₂O, Cu(Ac)₂.H₂O] tuzları 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril maddesi ile DMF' li ortamda reaksiyona sokularak metalli ftalosiyenin kompleksleri elde edildi.

Yeni sentezlenmiş bileşiklerin yapıları IR, UV/Vis, ¹H- ¹³C- NMR spektroskopileri ve MALDI-TOF kütle spektrometrisi ile karakterize edildi.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLIC PHTHALOCYANINES CONTAINING CYCLOHEXENE RING

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, metallophthalocyanine, cyclohexen.

A new disubstituted phthalonitrile derivative the 4,4'-[(cyclohex-4-ene-1,2-diylbis(methylene)bis(oxy)]diphthalonitrile (**4**) was prepared by a nucleophilic reaction of 4-nitrophthalonitrile with cyclohex-4-ene-1,2-diyl dimethanol (**3**) in dry DMF in the presence of K_2CO_3 .

The metallophthalocyanines (**4a**, **4b**, **4c**) were prepared by the reaction of the 4,4'-[(cyclohex-4-ene-1,2-diylbis(methylene)bis(oxy)]diphthalonitrile (**4**) material [$Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$] by reacting with salts in the medium was obtained DMF.

The structures of the newly synthesized compounds have been confirmed and characterized by FT-IR, UV/VIS, 1H -NMR and MALDI-TOF mass spectrometry.

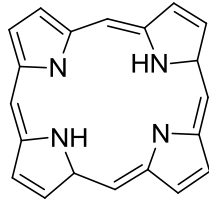
BÖLÜM 1. GİRİŞ

İlk olarak bilimsel makalelere ftalosiyanınların kazandırılması 1934 yılında Linstead ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Ftalosiyanınlar 18 π -elektronuna sahip yapısının merkezinde metal grupları bulunan makro moleküllerdir. Elektro-optik özellik göstermesinin nedeni genellikle yeşil ve mavi renklerinin olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı yazıcılarda fotokopi cihazlarında ve buna benzer çalışmalarda boyar madde olarak kullanılır. Periyodik cetvelde bulunan hemen hemen tüm metaller ftalosiyanınların merkezinde bulunan iki hidrojen atomuyla kolaylıkla yer değiştirebilir. Elektrokimyasal ve fizikokimyasal özellikleri halkalarına bağlı süstitüentlerin veya merkezde yer alan metalin değiştirilmesiyle farklılık gösterir [1]. Bu özelliklerinden dolayı ftalosiyanınlar ısıya, kimyasallara ve oksidasyona karşı dirençlidir. En önemli özelliklerinden biri güçlü oksitleyici olmalarıdır. Ftalosiyanınlar koordinasyon bileşiklerin bir üyesi olan tetrapirel türevidir. Bir metalin template etkisiyle tümüyle sentetik olan ftalosiyanınlar meydana gelir. Ortamdaki metal iyonun template etkisi ile metalli ftalosiyanınların ürün veriminin artmasına katkıda bulunur [2]. Uygun süstitüe başlangıç maddelerinden yola çıkılarak ftalosiyanınların özellikleri geliştirilir. Süstitüentlerin çeşitli olmasıyla ftalosiyanınların bağlanma şekilleri ve simetrisi değişebilir. Ayrıca merkezdeki metal iyonun değişmesiyle ftalosiyanınların kimyasal ve fiziksel özellikleri farklılık gösterir [3]. Makrosiklik halkaya süstitüe olan gruplarla ftalosiyanınların elektronik sistemleri değiştirilebilir. Bu hidrofobik gruplar sayesinde ftalosiyanınların organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırır. Çok fazla farklı element ve katyonik grup ftalosiyanınların halkalarına koordine bağlanır ve komplekslerin fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Ftalosiyanınlar alüminyum, matbaa mürekkeplerinde, tekstilde baskı boyamada, sentetik elyafın renklendirilmesinde kullanılmasının yanı sıra tıpta, lazerlerde, yağlayıcı maddelerde ve benzeri alanlarda kullanılabilir.

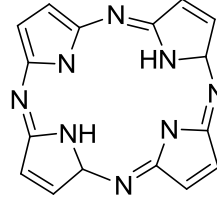
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyanın Tarihçesi ve Yapısı

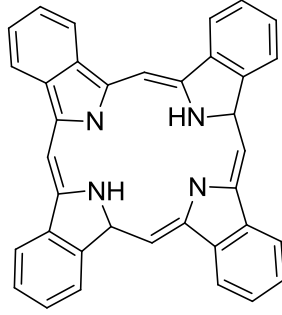
Tetraisindolinin önemli bir bileşiği olan ftalosiyanınlar 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından bulunmuştur. Dört iminoizodolin gruplarından oluşan ftalosiyanınlar genellikle tüm metallerle bağlanacak büyüklükte boşluğu olan ve boyar madde olarak da kullanılabilen sentetik yollarla elde edilen makro moleküllerdir [4].



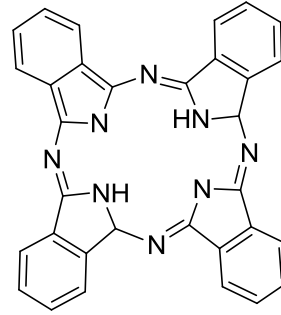
A



B



C

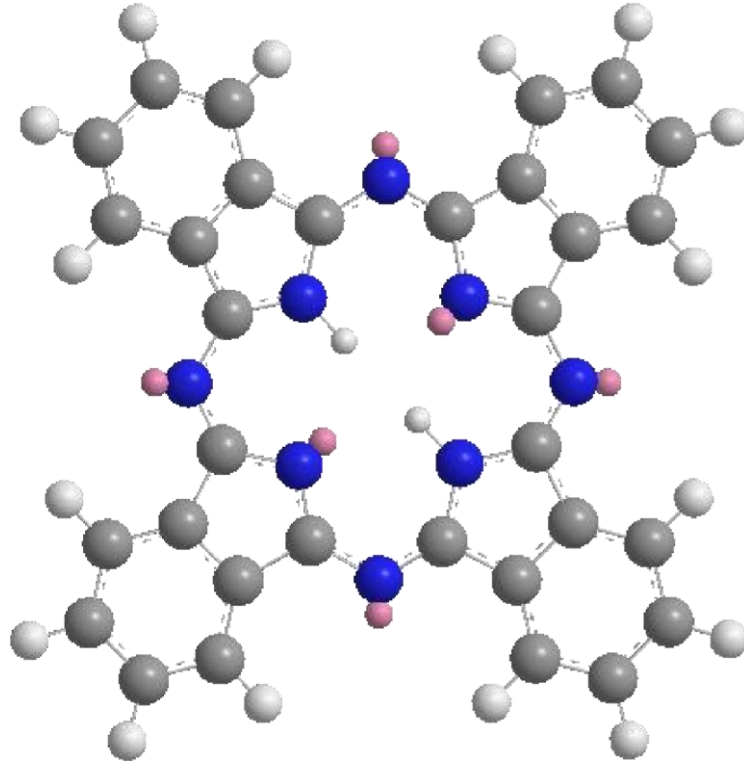


D

Şekil 2.1. A-Porfirin, B-Porfirazin, C-Tetrabenzoporfirin, D-Ftalosiyanın [4].

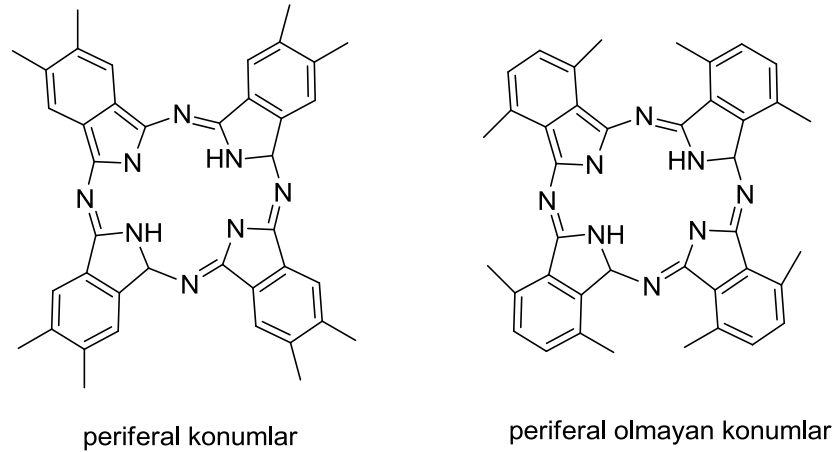
Ftalosiyanınlar imono izoindolin birimleri ve porfirindeki pirol birimine konjuge olmuş benzen halkalarıyla azotun koordine bağlanarak azo köprüleri oluşturur. Halka merkezindeki metallerin değişmesiyle ftalosiyanınların kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı olur. Yapısına katılan azo nitrojenleriyle ftalosiyanınlar ısı ve oksidasyona karşı daha güçlü kalmasını sağlar. Ftalosiyanınların su ve farklı çözücülerdeki çözünürlüğünü agresyonun artması ve azalması belirler. Ftalosiyanınlar izoindol

halkalarının değişik olmalarına göre simetrik ve asimetric geometrik yapıda olabilir. Tetra süstitüe ftalosiyaninler düzgün kristal yapılarda olmadıkları için çözünürlüğü yüksektir. Ftalosiyaninlerin sulu çözeltilerdeki çözünürlüğünü artmasını yapısında bulunan sülfü ve kuarterner amonyum grupları belirler [5-6].



Şekil 2.2. Metalsiz ftalosiyanin bileşiminin moleküler yapısı [5-6].

Periferel ve non-periferel olmak üzere ftalosiyaninler iki aktif uca sahiptir. Bu aktif uçlara yeni gruplar bağlayarak ftalosiyaninler türevlendirilebilir. Periferel kısımlara bağlanan büyük gruplar ftalosiyaninlerin makro halkalar arasındaki mesafeyi artırarak çözücülerde çözünmesini sağlar. Ftalosiyaninlerin makro halkalar arasında agregasyon meydana gelir. Bu agregasyon makro halkalar arasındaki uzaklığı azaltır. Bunun nedeni ftalosiyaninlerin konjuge π -elektronun sistemini ihtiva etmesidir. Ftalosiyaninlerde özgün fiziksel kimyasal özellikler elde etmek istiyorsak periferel non-periferel ve merkez metalin aksiyel konumlarına farklı süstitüe gruplar bağlayabiliriz. Ftalosiyaninlerin merkezindeki metalleri değiştirerek ve periferel kısımlarına farklı gruplar takılarak hem fiziksel ve kimyasal özellikleri hem de çözücülerde çözünmesi sağlanır [7].



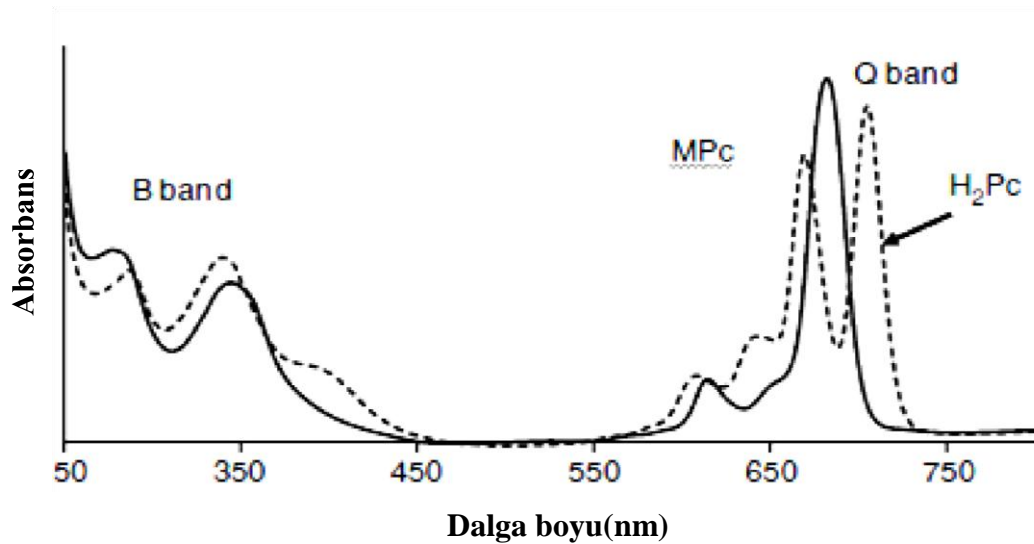
Şekil 2.3. Periferel ve periferel olmayan konumlar [7].

2.2. Ftalosiyanın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyanınler o-dikarboksilli asitler veya bu asitlerin türevleri olan amid, imid ve nitril kullanılarak elde edilir. Ancak ftalosiyanınlerin elde edilmesi için karboksil ve siyano grupları bulunduran karbon atomlarında çift bağ olması gerekir. Ftalosiyanınlerin yapısında bulunan dört isoindolin hidrojen atomunu metal iyonlarıyla değiştirerek oldukça gergin yapıda metalli ftalosiyanınleri meydana getirir. Metalli ftalosiyanınler doğrudan metal iyonun template etkisi olduğu için metalli ftalosiyanınler metallsiz ftalosiyanınlere göre daha yüksek bir ürün veriminde gerçekleşir. Ftalosiyanınlerin kimyasal özelliği merkezdeki atom belirler. Merkezdeki atomun iyon çapı 1.35 Å'den büyük ve küçük olduğunda ftalosiyanınler metal atomlarından rahatlıkla ayrılır. Süstitüe grupların elektron çekici ve elektron verici özelliklerine göre ftalosiyanınlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişir [8]. İsomorfik kristal yapıda olan ftalosiyanınler α -yapısı ve β -yapısına sahip olduğundan çözünürlük, renk, termodinamik bakımından farklılık gösterir. Sentez aşamasında polar çözücü kullanılırsa α -yapısı organik çözücüler kullanılırsa β -yapısı meydana gelir. Ftalosiyanınler D_{4h} molekül simetrisine sahip olup molekül kalınlığı 3,4 Å civarındadır. Ftalosiyanınlerin renklerini bağlanan metal grupları ve süstitüent yapılar belirler. Ftalosiyanınlerin lüminesans özelliği yanında makro halkalı sistemin büyük olması ve iç kısımlardaki –NH titreşimleriyle kolaylıkla metalli ve metallsiz ftalosiyanınler FT-IR spektrumunda ayırt edilir. Ayrıca ftalosiyanınler NMR ölçümleriyle karakterizasyonu belirlenebilir.

2.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Ftalosiyeninler “Mor Ötesi Görünür Alan” (UV-Vis) elektronik spektrumlarında $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine denk gelen iki karakteristik pik verir. Ftalosiyeninlerin absorpsiyon spektrumları 350 nm civarında olursa B bandı 650-700 nm arasında olursa Q bandıdır. Buda ftalosiyeninlerin metalli ya da metallsiz mi olduğunu gösterir. Metalli ftalosiyeninler D_{4h} simetrisinde olduğu için tek pik verirken oysaki metallsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetriye sahiptir ve Q bandında iki pik verir. Bunun sebebi ise metalli ftalosiyeninlerin metal ile bağ yapacak dört azot atomu varken metallsiz ftalosiyeninlerin azot atomlarıyla bağ yapacak sadece iki hidrojenin olmasıdır [9].



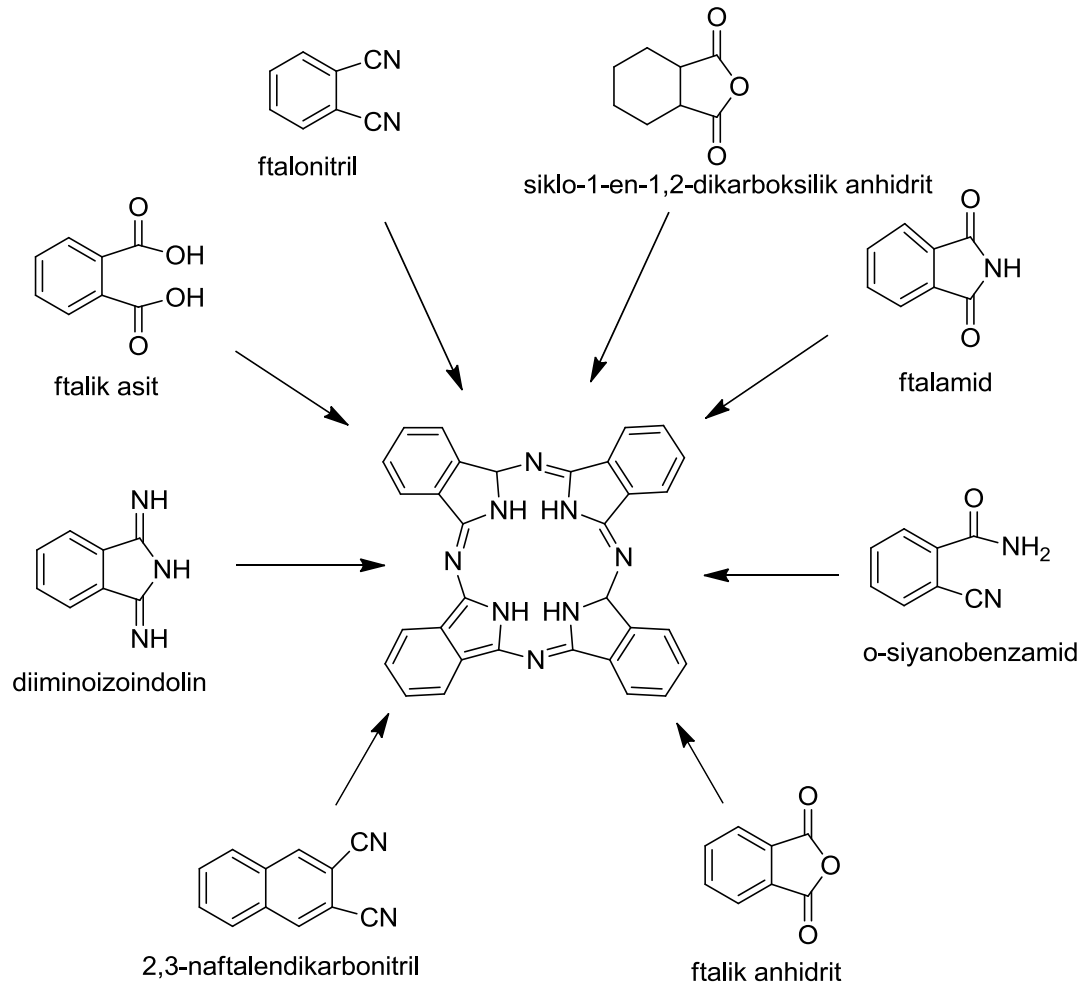
Şekil 2.4. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları [9].

Ftalosiyeninlerin spektroskopik özellikleri merkez metal atomu, periferel ve non-periferel bağlı ligandlar, agregasyon ve molekül simetrisi etkilemesinden dolayı farklılık gösterebilir [10].

2.4. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyeninler bir metal tuzu varlığında ve kaynama noktası yüksek bir çözücü içinde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimit, siyanobenzamid, ftalonitril ve diiminoisindolin gibi dikarboksilik asit türevlerinden elde edilir [11]. Hemen her metalle kompleks yapan ftalosiyeninler alkali-metal değişimiyle metalli ftalosiyeninler sentezlenir. Sentez

esnasında hidroklorik asit, su veya metanol gibi proton vericiler ilave edilirse metallsiz ftalosiyenin elde edilir. Ftalosiyenin elektronik davranışını başlangıç maddesi ve yan ürünlerin etkilememesi için sentez aşamasında uzaklaştırılması gerekir. Ftalosiyenin başlangıç bileşiklerin çözücü içinde çözünerek reflaks sıcaklığında yapılmasının yanında farklı sentez yöntemleri de kullanılabilir. Başlangıç bileşiklerindeki fonksiyonel gruplar taşıyan atomlar arasında çift bağ olması sentez için önemlidir.

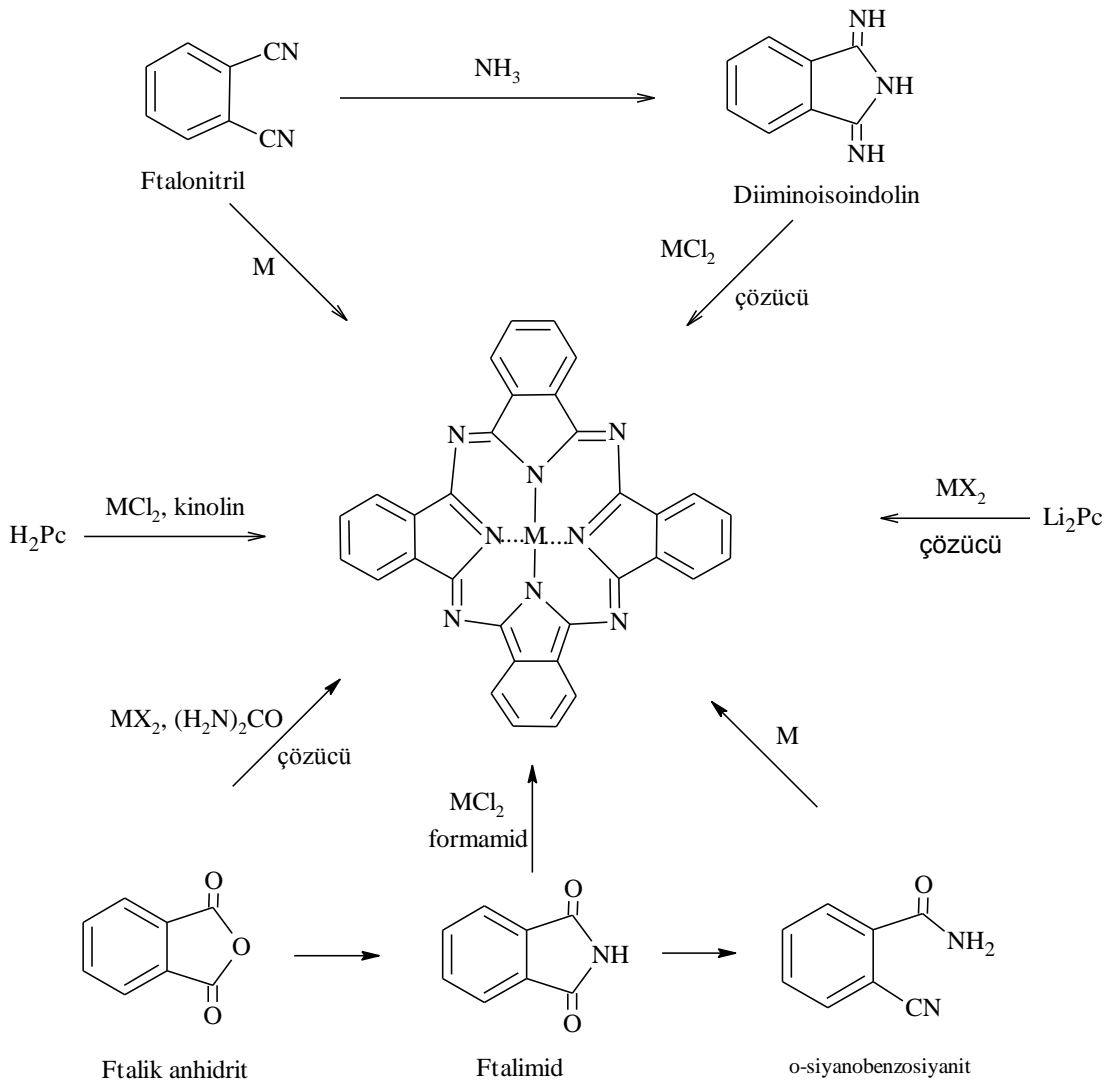


Şekil 2.5. Ftalosiyenin sentezi için bazı başlangıç maddeleri [11].

2.4.1. Metalli ftalosiyenin sentezi

Metalli ftalosiyenin kaynama noktası yüksek olan aromatik solventlerde ftalonitril yada diiminoisoindolinin metal tuzlarıyla olan siklotetramerizasyonu sonucu oluşur. Genellikle template etki gösteren metal iyonları kullanılır. Çünkü reaksiyon şartları

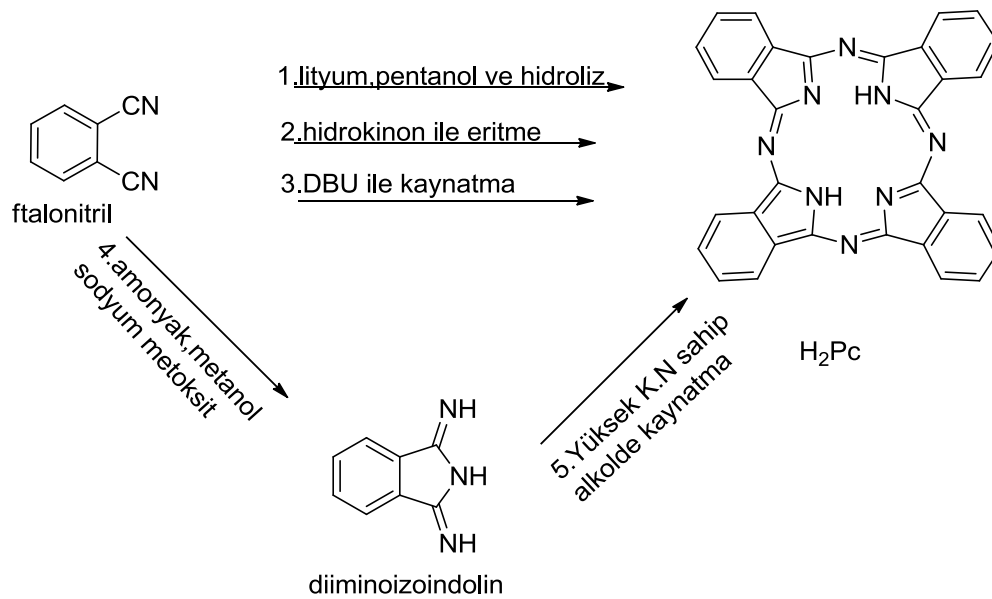
başlangıç maddelerin sübstituentlerine bağlı olduğu kadar metale bağlı olarak da farklılık gösterir. Metalli ftalosiyanimler metal tuzu ve üre gibi azot kaynağı varlığında başlangıç maddeleri olarak da kullanılan ftalik anhidrit veya ftalimid ile reaksiyonundan sentezlenir. Ayrıca metalli ftalosiyanimler metalsiz ftalosiyanimlerin uygun bir metal tuzuyla reaksiyonundan da elde edilebilir. Metallemenin olması için reaksiyon esnasında kloronaftalen veya kinolin gibi daha yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücüler kullanılır. Verimin artmasında metal iyonun etkisi olduğu için metalli ftalosiyanimlerin verimi daha yüksektir. Metalli ftalosiyanimlerin genel sentezi (Şekil 2.6.) gösterilmiştir [12].



Şekil 2.6. Metalli ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri [12].

2.4.2. Metallsiz ftalosiyeninlerin sentezi

Metallsiz ftalosiyeninler başlangıç bileşiği olan ftalonitrilin yüksek sıcaklıkta karıştırılmasıyla meydana gelen siklotetramerleşmeyle oluşur. Ftalonitrilden farklı siklotetramerizasyonlarla metallsiz ftalosiyenin elde etmek mümkündür. Ftalonitrilin n-pentanol içinde çözülmüş lityum metali çözeltisiyle ısıtılmasından da elde edilebilir. Diğer başlangıç maddesi olan diiminoisoindolin ftalonitrilin amonyakla reaksiyonuyla meydana gelir ve ılımlı şartlarda metallsiz ftalosiyeninlere dönüştürülür. Ayrıca ftalonitrilin hidrokinonun erime noktasındaki siklotetramerizasyonu ve n-pentanol içinde 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBU) siklotetramerizasyonu sonucunda metallsiz ftalosiyeninler oluşur. Ftalonitrilin n-pentanol ya da diğer alkollerde sodyum ve lityumla etkileşmesiyle oluşturduğu disodyum ftalosiyenin asitle metallsiz ftalosiyeninlere dönüştürülür. Bunun nedeni alkali ve toprak metalli ftalosiyeninlerin asit protonuyla kolayca yer değiştirmesidir (Şekil 2.7.) [13].

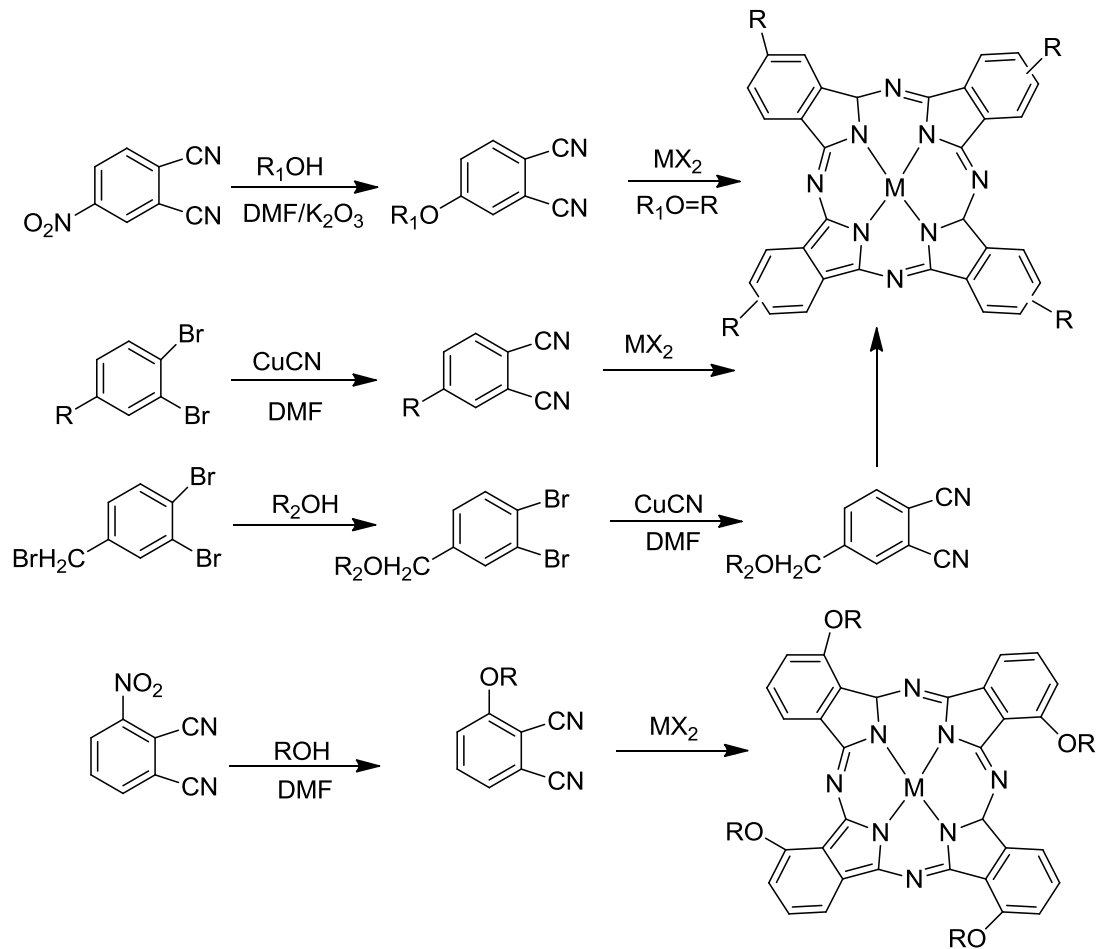


Şekil 2.7. Metallsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri [13].

2.4.3. Tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi

Periferal veya non-periferal konumlarında dört adet sübstitüent ihtiva eden tetra sübstitüe ftalosiyeninler dört yapısal izomerin karışımı olarak sentezlenir. Periferal ve non-periferal konumlara sübstitüentlerin bağlanma şekillerine göre tetra sübstitüe

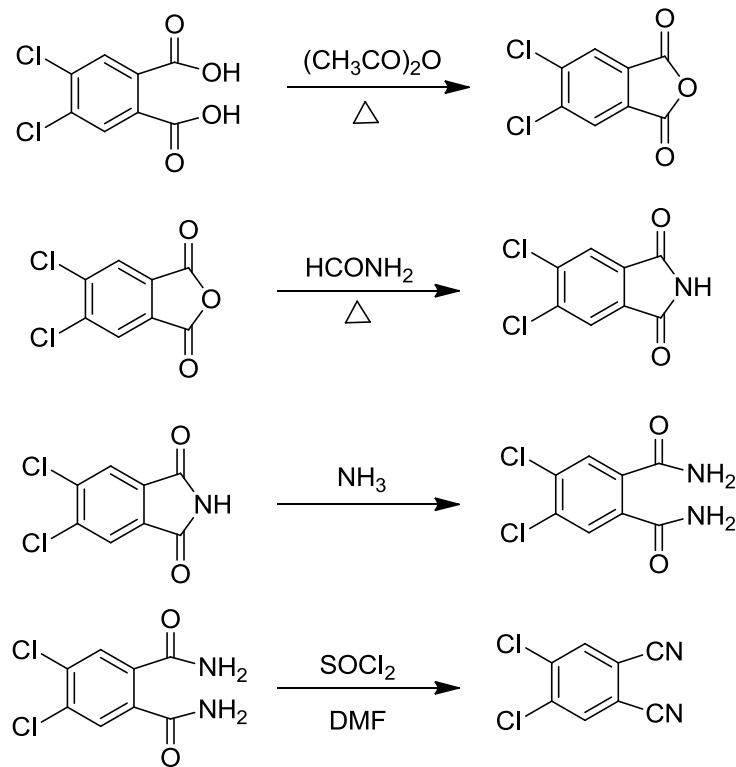
ftalosiyaninler farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösteren izomerler elde edilir. Ftalimidden yola çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşiği baz katalizli ortamda nükleofilik yerdeğiştirmeyeyle periferal konumda tetrasüstitüe ftalosiyaninler sentezlenir. Benzer şekilde 3-nitroftalonitril bileşiğinin baz eşliğinde nükleofilik yer değiştirmesi ile non-periferal tetrasüstitüe ftalosiyaninler sentezlenir. Monosüstitüe bir başlangıç maddesinin siklotetramerizasyonu ile D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} , C_5 simetrilerine sahip dört izomer karışımı elde edilir. Bu izomer karışımları belli oranda olup bu oran metal iyonun ve periferal süstitüentlerin yapısına bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu izomerler kromatografik veya seçici sentez yöntemiyle ayrılabilir. İzomer karışımların kristal düzeni çözünlüğünü artmasını sağlasa da çözünlük ve agregasyon özellikleri birbirine çok benzer olduğu için bu izomerleri ayırmak zordur. Tetra süstitüe ftalosiyaninlerin genel sentez yöntemleri (Şekil 2.8.) gösterilmiştir [14].



Şekil 2.8. Tetrasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [14].

2.4.4. Oktasüstitüe ftalosiyenin sentezi

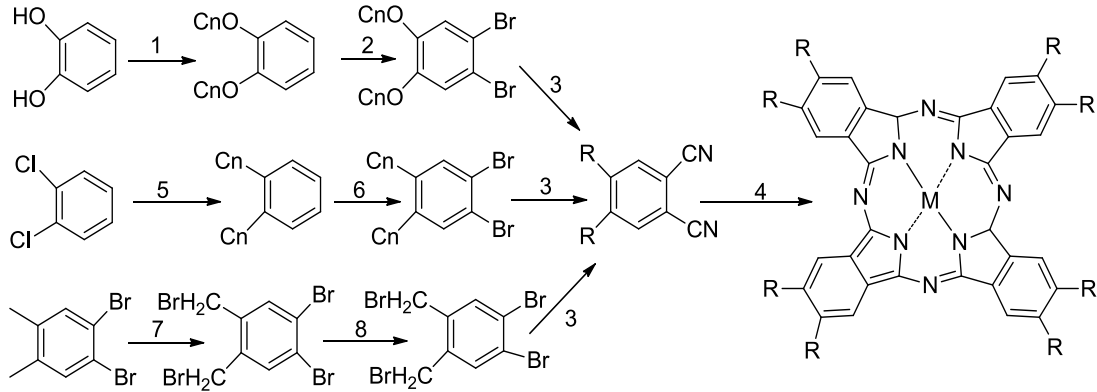
Periferal ve non-periferal konumlarında 8 tane süstitüent bulunduran okta süstitüftalosiyeninler 4,5-disüstitüftalonitrilden iki metotla elde edilir. İlk metotta, 4,5-dikloroftalonitril dört aşamada 4,5-dikloroftalik asit başlangıç maddesinden sentezlenir. Disüstitüftalonitril ile 4-nitroftalonitril aynı şartlarda reaksiyona koyularak 4,5-dikloroftalonitril elde edilir. İkinci metotta, 4,5-dibromo-o-ksilen N-bromosüksinimid ile bromlanır ve oluşan 1,2-brometil-4-5-dibrombenzen uygun nükleofillerle benzen halkasına bağlı brom grupları nitrile çevrilir. İlk metotta verim yüksek olduğundan daha çok kullanılmaktadır. Tetra süstitüftalosiyeninlere göre daha düşük çözünürlüğü olsa da katı hal kararlılıkları yüksektir. Düşük çözünürlüğü, makrosiklik çevresindeki süstitüentlerin simetri düzenlemesiyle düşük dipol momente sahip olmasıdır [15].



Şekil 2.9. 4,5-Dikloro ftalonitril sentezi [15].

Periferal okta-süstitüftalosiyeninler, tek izomerli ftalosiyeninler olup 4,5-disüstitüftalonitrillerden hazırlanırlar. Alkil zincirli türevleri organik çözücülerde çözünür ve kolumnar sıvı kristal oluşturur. Aromatik grup ile esnek alkil zinciri

arasındaki bağlayıcı gruplar 4,5-dialkilftalonitrilin sentezi için önemlidir. DMF içinde 1-2dibromobenzen bakır (I) siyanür ile bromun yer değiştirmesiyle ftalonitril elde edilir. Gerçekleşen reaksiyonda ftalosiyanın ürünlerine dikkat edilmediği takdirde bakır safsızlıkları ile kirli olarak elde edilebilir. Okta-süstitüe ftalosiyanın genel sentez şeması (Şekil 2.10.) gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Okta-süstitüe ftalosiyanın genel sentezi [15].

1. Uygun alkil halojenür, potasyum hidroksit ve faz transfer katalizörü, 100 °C.
2. Brom, diklorometan, 0 °C.
3. Bakır(I) siyanür (CuCN), dimetilformamid, geri soğutucu altında kaynatma (150 °C).
4. Ftalonitrilsiklotramerizasyonu.
5. Uygun alkil grignard reaktifi, nikel katalizör, dietileter, geri soğutucu altında kaynatma, 48 saat.
6. Brom, demir katalizörü, diklormetan, 24 saat.
7. N-bromsüksinamid, ışık, benzoil peroksit, karbontetraklorür.
8. Uygun alkol, baz katalizör.

R = -OC_nH_{2n+1}; MPc-op-OCn,

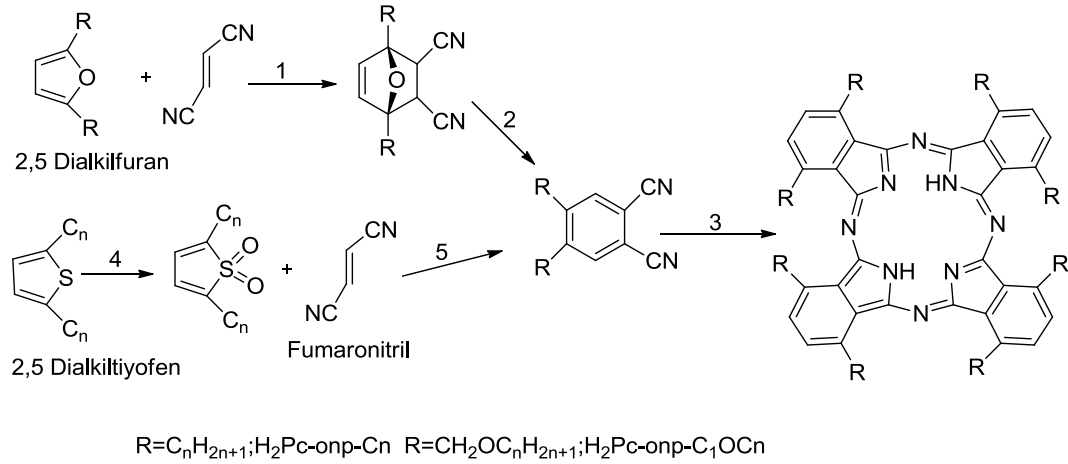
R = -C_nH_{2n+1}; MPc-op-Cn,

R = -CH₂OC_nH_{2n+1}; MPc-op-C1OCn,

R = -O(CH₂CH₂O)_nCH₃; MPc-op-(OE)_nC₁

Non-periferale okta-alkilsüstitüe ftalosiyanınlar sıvı kristal yapıya sahip olup iki metotla elde edilir. Uygun 2,5-dialkilfuran ve tiyofenden reaksiyon için gerekli olan 3,6-dialkilftalonitriller sentezlenir. Reaksiyonda fumaronitril ile beş üyeli heterohalka

arasında Diels-Alder halka katılması meydana gelir. MPc-onp-Cn'lerin sentezi için tiyofen daha etkilidir ama furan ise daha kontrol edilebilir. Furan, asimetrik ftalosiyanın ve karboksilik asit veya alkol ihtiva eden ftalonitrillerin sentezinin önemli bir basamağını oluşturur. Ayrıca MPc-onpCOC_n hazırlanmasında kullanılmaktadır. Non-periferel okta-süstitüe ftalosiyanın sentezi (Şekil 2.11.) gösterilmiştir.

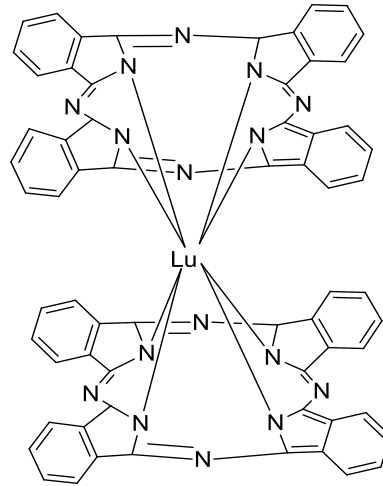


Şekil 2.11. Non-periferel okta-süstitüe ftalosiyanın sentezi [15].

1. Aseton, 0 °C
2. Lityum bis(trimetilsilil)amit, tetrahidrofuran, -78 °C, sulu çalışma.
3. Lityum, pentanolde geri soğutucu altında kaynatma buna takiben sulu hidroliz
4. Klorobenzoik, diklormetan, 200 °C.

2.4.5. Sandviç ftalosiyanın sentezi

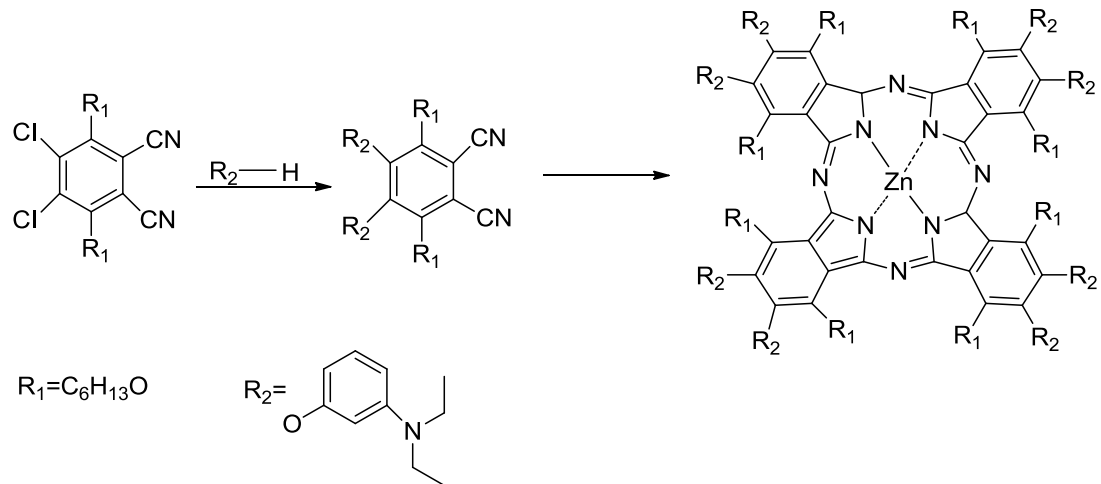
Lantanit metal iyonları ve kalay, cıva, titanyum, indiyum, bizmut gibi yüksek koordinasyon sayısına ulaşan metal tuzları ftalonitrile bağlanarak iki ftalosiyanın halkalı kompleksler oluşturur. Sandviç kompleks olarak isimlendirilen bu ftalosiyanın kompleksleri arasında kuvvetli elektronik etkileşimler olduğu için farklı özelliklere ve kararlı nötral yapıya sahip olurlar (Şekil 2.12.) [16].



Şekil 2.12. Sandviç tipi ftalosiyanın [16].

2.4.6. Hekzadekasüstitüe ftalosiyanınların sentezi

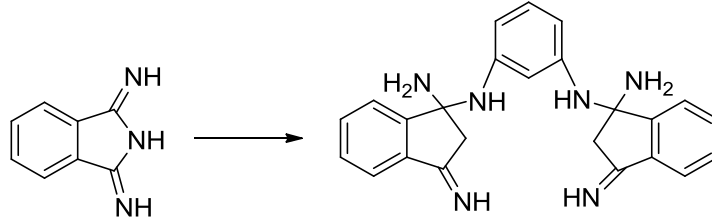
Hekzadekasüstitüe ftalosiyanınlar 3,5-dihidroksi-4,5-dikloro ftalonitril başlangıç maddesinden yola çıkarak sentezlenir ve periferal non-periferal konumlarında 8 tane süstitüent ihtiva eder. Tetrasüstitüe ftalonitril bileşiğinden istenen ana molekülü sentezlemek için önce uygun reaktifler varlığında tetrasüstitü ftalonitril elde edilmelidir (Şekil 2.13.) [16].



Şekil 2.13. Hekzadekasüstitüe ftalosiyanın sentezi [16].

2.5. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmaları

Ftalosiyeninlerin sentez yöntemlerinde belli bir tepkime oluşum mekanizması yoktur. Bir imid-amin kondenzasyonu ile oluşan ürün belli imin-amin oranları ile meydana gelir ve bu iki bileşiğin yapısını içerir. Ftalosiyeninlerin bu şekilde oluşarak meydana geldiği varsayılabilir.



Şekil 2.14. İmid-imin kondenzasyon tepkimesi [16].

Sentez yöntemlerinde bazı kararlı ara ürünlerde oluşmaktadır. Sübstitüe ftalosiyeninlerin 1,3-diiminoisoindol ve dithioimidin kondenzasyonu sonucunda oluşan ara ürünler izole olabilmektedir. Sentez yöntemlerinin fazla olması oluşum mekanizmalarının aydınlatılmasında problem olmamakla beraber belli tepkime mekanizmaları öne sürülebilir.

2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

Ftalosiyeninlerin saflaştırılmasında birçok yöntem vardır. Sübstitüentsiz ftalosiyeninler sülfürik asit veya süblimasyon yöntemiyle çözülür ve daha sonra su veya bazla çöktürülerek saflaştırılır. Sübstitüe ftalosiyeninler aynı yöntemle saflaştırılmaktadır. Çünkü sübstitüe ftalosiyeninler yüksek sıcaklıkta ve asit varlığında bozunmaya uğramasıdır. Daha çok kristallendirme ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılırlar. Sübstitüe grupların çözünürlüğü artırmasıyla farklı saflaştırma yöntemleri kullanılabilir [17].

1. Kolon kromatografisi
2. Jel geçirgen kromatografisi
3. Çözünürlük farkı ve farklı çözücülerde yıkama
4. Süblimasyon yöntemi ve asitle çözme buzda çöktürme

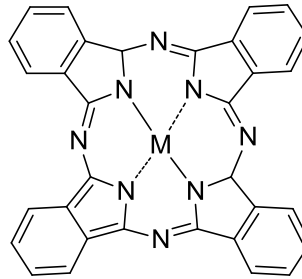
5. Sıcak ekstraksiyon veya çözücülerde çöktürme
6. HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi)

Bu yöntemlerle ftalosiyaninler kristallenme, çözünme ve çözünmeme, çökmelerine veya molekül boyutlarına göre saflaştırılır.

2.7. Ftalosiyaninlerin Türleri

2.7.1. Metal içeren ftalosiyaninler (MPc)

Ftalosiyaninlerin makro halkaların etrafındaki süstitüentler ve yapısına katılan metaller sentez için önemlidir. Süstitüentsiz ftalosiyaninler süstitüenlerin termal duyarlıklarından dolayı süstitüe ftalosiyaninlere göre sentezleri zor şartlarda olmaktadır. Başlangıç maddesinin çözünürlüğü reaksiyon gerçekleşmesinde olumlu etki gösterir. Ftalonitril ya da diiminoisindolinin metal tuzlarıyla siklotetramerizasyonu sonucu metalli ftalosiyaninler elde edilir. Kullanılan metal tuzların çeşitlendirilmesi ile merkez atomun değişikliğine ve farklı metalli ftalosiyaninlerin elde edilmesi sağlanabilir.

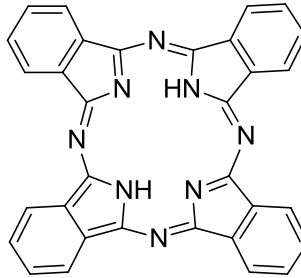


Şekil 2.15. Metal içeren ftalosiyanin [17].

2.7.2. Metal içermeyen ftalosiyaninler (H₂Pc)

Metalsiz ftalosiyaninler 1-pentanol,2-(dimetilamino)etanol gibi çözücüler içinde ftalonitrillerin yüksek sıcaklıkta karıştırılması ile elde edilirler [18]. Reaksiyonda lityum veya sodyum alkoksit gibi bazlar kullanılmaktadır. Bunun nedeni reaksiyon sonucunda oluşan alkali metal ftalosiyaninlerin asit varlığında metal ile asit protonun rahatlıkla yer değiştirmesidir. Ftalonitrilin hidrokinon erime noktasındaki

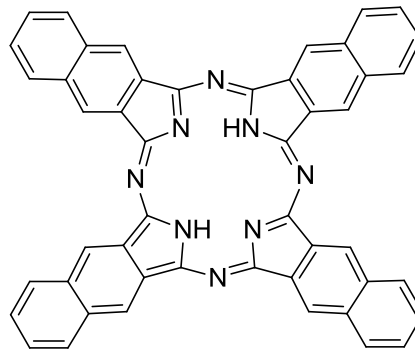
siklotetramerizasyonu ile çözücüsüz olarak da metallsiz ftalosiyanimler elde edilebilir. Metallsiz ftalosiyanim türevleri farklı sentezlerle elde etmek mümkündür.



Şekil 2.16. Metal içermeyen ftalosiyanim [18].

2.7.3. Naftaftalosiyanimler

Naftaftalosiyanimler bir ftalosiyanim türevi olup makrosiklik yapıya sahiptir ve dört benzoizindolin grubu ihtiva eder. Naftaftalosiyanimlerin izoindolin grupları çözünürlüğü artırması yanında absorpsiyon aralıkları geniştir. Ayrıca naftaftalosiyanimler yeşil renkte kristale sahip olup kristallenme ile saflaştırılabilir. Naftaftalosiyanimler ince film veya güneş hücreleri gibi konularda incelenmektedir [19].

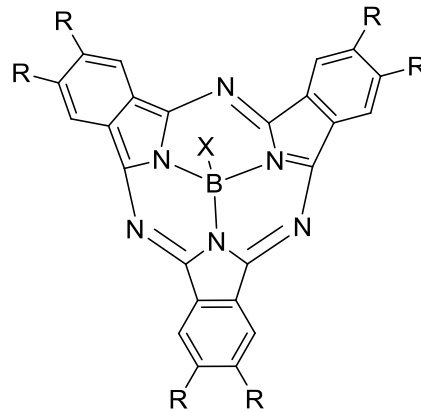


Şekil 2.17. Naftaftalosiyanim [19].

2.7.4. Subftalosiyanimler

Subftalosiyanimler bor atomuna üç diiminoizindolindeki azot atomların bağlanmasıyla en düşük homologlara sahip 14π -elektron sistemli düzlemsel olmayan aromatik makro halkalardır. Subftalosiyanimler delokalize 14π -elektron sistemi içerip UV-vis spektrumunda pikler verir ve floresans özellikler gösterir. Subnaftaftalosiyanimler, subftalosiyanimlerin bir türevi olup 20π -elektron içeren

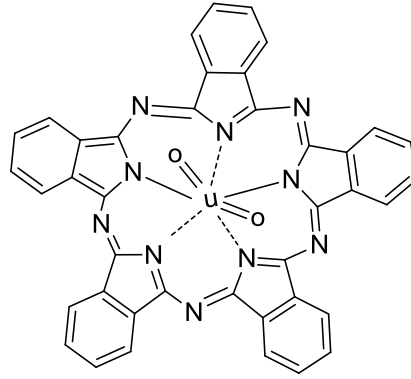
konjuge sistemlere sahiptir. Her ikisi de parlak renkli maddelerdir ve UV-vis spektrumlarında pikler verirler. Subftalosiyeninler optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı optik data depolayıcı, düzlemsel olmayan optikler, enerji ve elektron transferindeki potansiyel uygulamalarda kromofor olarak ele alınabilirler. Subftalosiyeninler geniş absorpsiyon katsayısına sahiptir ve ışıkla çalışan cihazların yapımında kullanılabilirler. Subftalosiyeninler yüksek çözünürlük ve düşük agregasyon içermesinin yanında dimer yapılarına da sahiptirler [20].



Şekil 2.18. Subftalosiyenin [20].

2.7.5. Süperftalosiyeninler

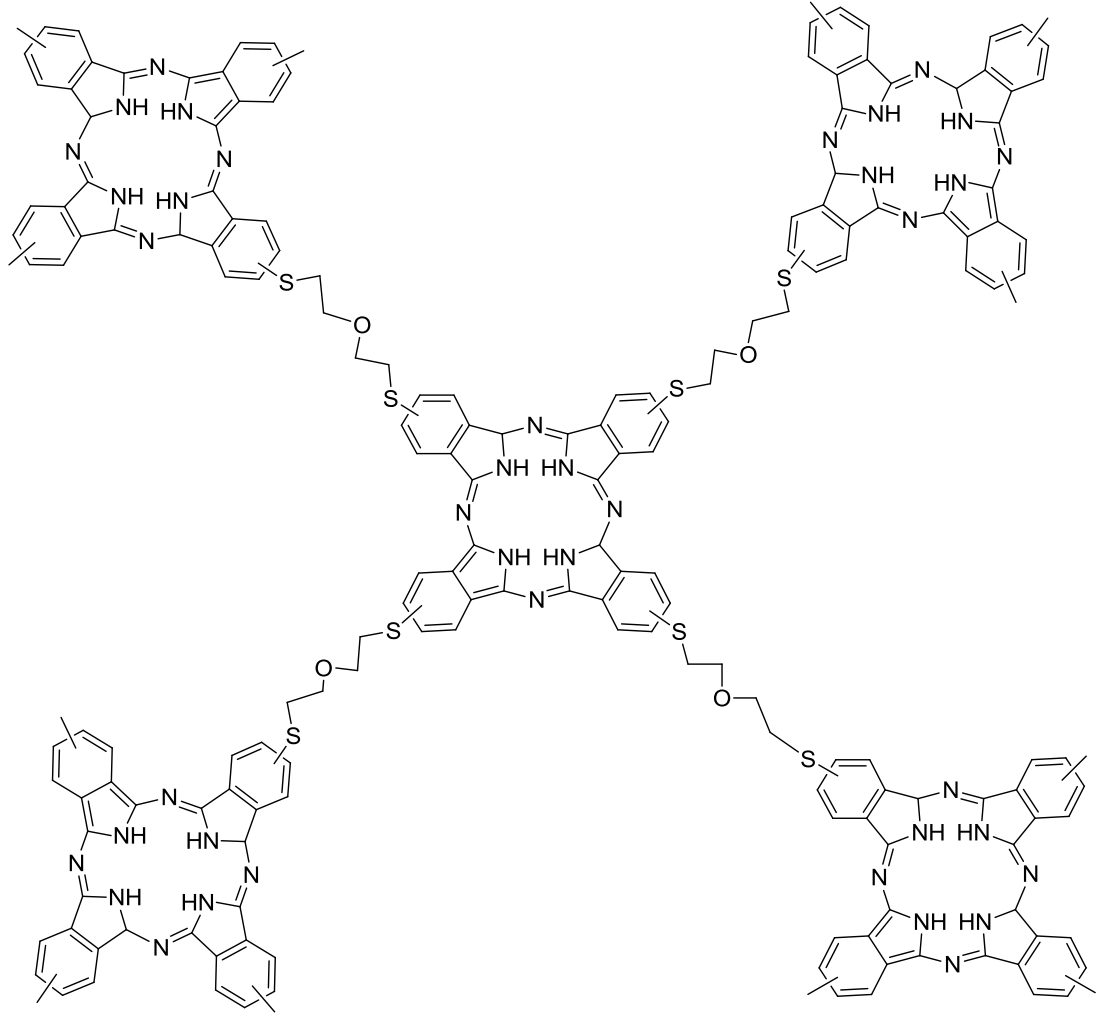
Süperftalosiyeninler susuz uranyum klorürün o-disiyanobenzen reaksiyonu sonucu oluşan beş alt birimli siklik birim içeren pentakis(diiminoizoindol) komplekslerdir. Ftalosiyeninlerin çekirdeğindeki azot atomları uranyum atomuyla koordine bağlanarak süperftalosiyeninleri oluşturur. Süstitüe ftalonitrillerin nemsiz DMF yada kinolin içinde UO_2Cl_2 ile siklopentamerizasyonu sonucu süperftalosiyeninler izomer karışımları şeklinde elde edilirler. Süperftalosiyeninler asit varlığında bir iminoizoindol halkasını kaybederek dört adet iminoizoindol grubu içeren ftalosiyeninlere dönüşürler. Ayrıca Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} gibi iyonların süperftalosiyenin yapısındaki uranyum ile yer değiştirerek dört birimli iminoizoindol içeren ftalosiyeninleri meydana getirir. Süperftalosiyeninler yapısında beş alt birimli iminoizoindol grubunu içermesi halka artmasına buda UV-vis görünür bölgede kırmızıya kaymaya neden olur [21].



Şekil 2.19.Süperftalosiyanimler [21].

2.7.6. Polimerik ftalosiyanimler

Polimerik ftalosiyanimler 1,2,4,5-tetrasiyanobenzen gibi bifonksiyel tetrakarbonil monomerlerin farklı çeşitte diftalonitril türevleriyle metal ile polisiklopolimerizasyonu sonucunda farklı renklere meydana gelirler. Polimerik ftalosiyanimlerin molekül ağırlıkları büyüktür ve termal kararlılıklarından dolayı düşük moleküllü ftalosiyanimlere göre yüksek iletkenliklere sahiptirler [22].

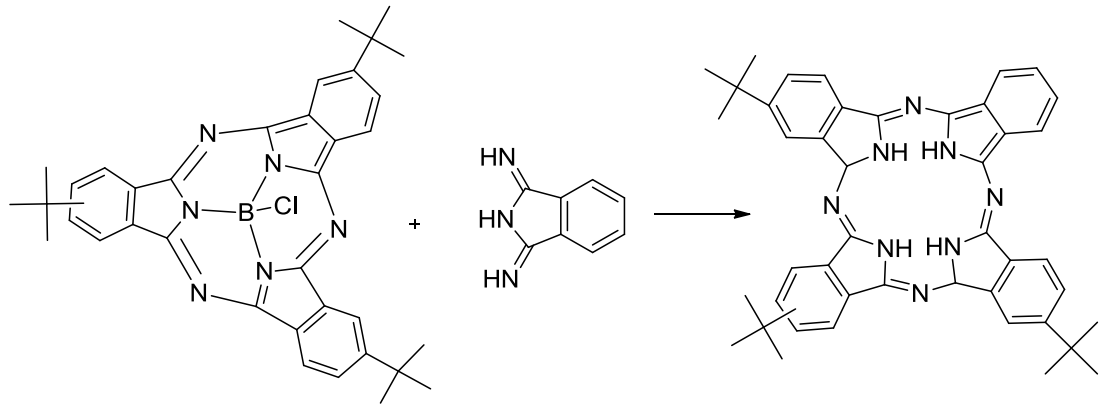


Şekil 2.20. Polimerik ftalosiyanimler [22].

Polimerik ftalosiyanimlerin saflaştırılmasında Soxhlet cihazı kullanılır. Soxhlet cihazında tepkimeye girmeyen monomer türevleri ve oluşan yan ürünler organik çözücü veya asit varlığında ayrılmaktadır. Polimerik ftalosiyanimlerin sentezinde reaktantlar belli stokiometrik oranlarda alınarak reaksiyona koyulur ve ftalosiyanimin dianyonik formu oluşur. Metal ihtiva eden polimer ftalosiyanimler H_2SO_4 varlığında metalsiz polimer ftalosiyanimlere dönüşür. Polimer ftalosiyanimler organik çözücülerde çözünürlüğü azdır.

2.7.7. Asimetrik ftalosiyanimler

Asimetrik ftalosiyanimler asimetrik süstitüe bir ftalonitril ya da iki farklı ftalonitril türevlerin kondenzasyonu sonucu izomer karışımları halinde sentezlenir. Asimetrik monosüstitüe ftalonitriller dört yapısal izomer karışımlarını meydana getirirler. Asimetrik ftalosiyanimlerin periferal konumlarında farklı süstitüentler vardır ve düzenleme özellikleri bulunur. İki farklı izoindolin ihtiva eden asimetrik ftalosiyanimlerin sentezi için üç yöntem bulunur. Bu yöntemler sırasıyla istatistiksel kondenzasyon, polimerik destek yöntemi ve subftalosiyanim yöntemleridir. Polimerik destek ve subftalosiyanim yöntemi ile periferal grupların üçü aynı bir tanesi farklı olan tek ürün sentezlenir. Subftalosiyanim yöntemi ile asimetrik ftalosiyanim sentezi (Şekil 2.21.) gösterilmiştir [23].

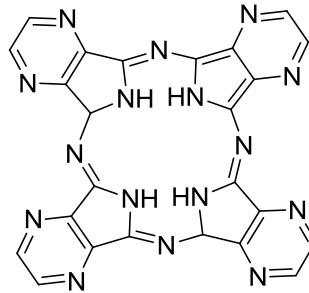


Şekil 2.21. Subftalosiyanim yöntemi ile asimetrik ftalosiyanim sentezi [23].

İstatistiksel kondenzasyon yönteminde ise iki farklı ftalonitrilin kondenzasyonu sonucu altı farklı ftalosiyanim sentezlenir. Bu yöntemlerden günümüzde en çok kullanılanı ise istatistiksel kondenzasyon yöntemidir.

2.7.8. Azaftalosiyeninler

Azaftalosiyeninler dört pirazin halkasının porfirazin ile halka oluşturması sonucunda sentezlenirler. Sentetik boya olan azaftalosiyeninler ftalosiyeninlerin aza analogları olup benzen karbonları azot atomuyla yer değiştirerek oluşurlar. Yapıda fazla azot atomun olması makro halkaların polarlığını artırdığı için diğer ftalosiyeninlere göre daha iyi çözünmektedir. Ayrıca halkadaki azotun varlığı azaftalosiyeninlerin boya, fotodinamik terapi gibi alanlarda kullanılmasını sağlar [24].



Şekil 2.22. Azaftalosiyeninler [24].

2.8. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

2.8.1. Boyar madde

Ftalosiyeninler kararlı mavi-yeşil renklerinden dolayı boyar madde sentezinde önemli yer tutar. Azareaktif boyalar, sülfür boyaları, vat boyalar, direkt ve reaktif boyalar ve suda çözünen boyalarda kullanılırlar. Sülfü grupların eklenmesiyle ftalosiyeninlerin çözünürlüğü artar. Bu da ftalosiyeninlerin tekstil, mürekkeplerde, plastik ve metal yüzey boyalama işlemlerinde kullanılmasını sağlar [25].

2.8.2. Katalizör

Kimyasal reaksiyonlarda ftalosiyenin bileşikleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Oksidasyon reaksiyonlarında ftalosiyenin bileşikleri kullanılarak katalizleme gerçekleştirilir. Bazı metalli ftalosiyeninler reaksiyon sonucunda katı fazda bulunur ve bu da katalizörün geri kazanımı için önemlidir. Demir ve kobaltlı ftalosiyeninler ham

petrol içindeki tiyollerini ortamdan uzaklaştırılmasında yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır.

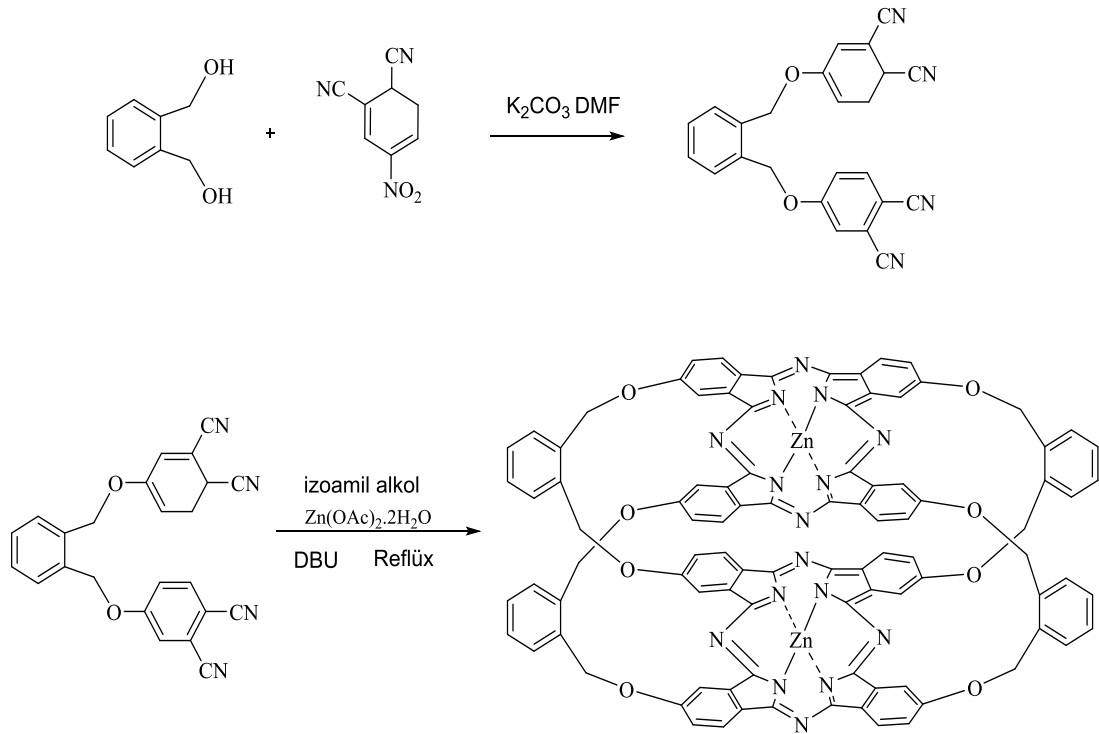
2.8.3. Sensör

Ftalosiyanimlerin optik ve elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerden dolayı sensör olarak kullanılmaktadırlar. İletkenlik özelliklerini değiştiren kimyasallara karşı dirençli ftalosiyanimler sensör olarak kullanılıp bu değişimlerin oda sıcaklığında gerçekleşmesi ftalosiyanimlerin optik ve elektrokimyasal sensörler de kullanılmasını sağlar. Ftalosiyanimlerin ısıya ve kimyasallara dayanıklı olması sensör olarak kullanılmasını sağlayan özelliklerindedir.

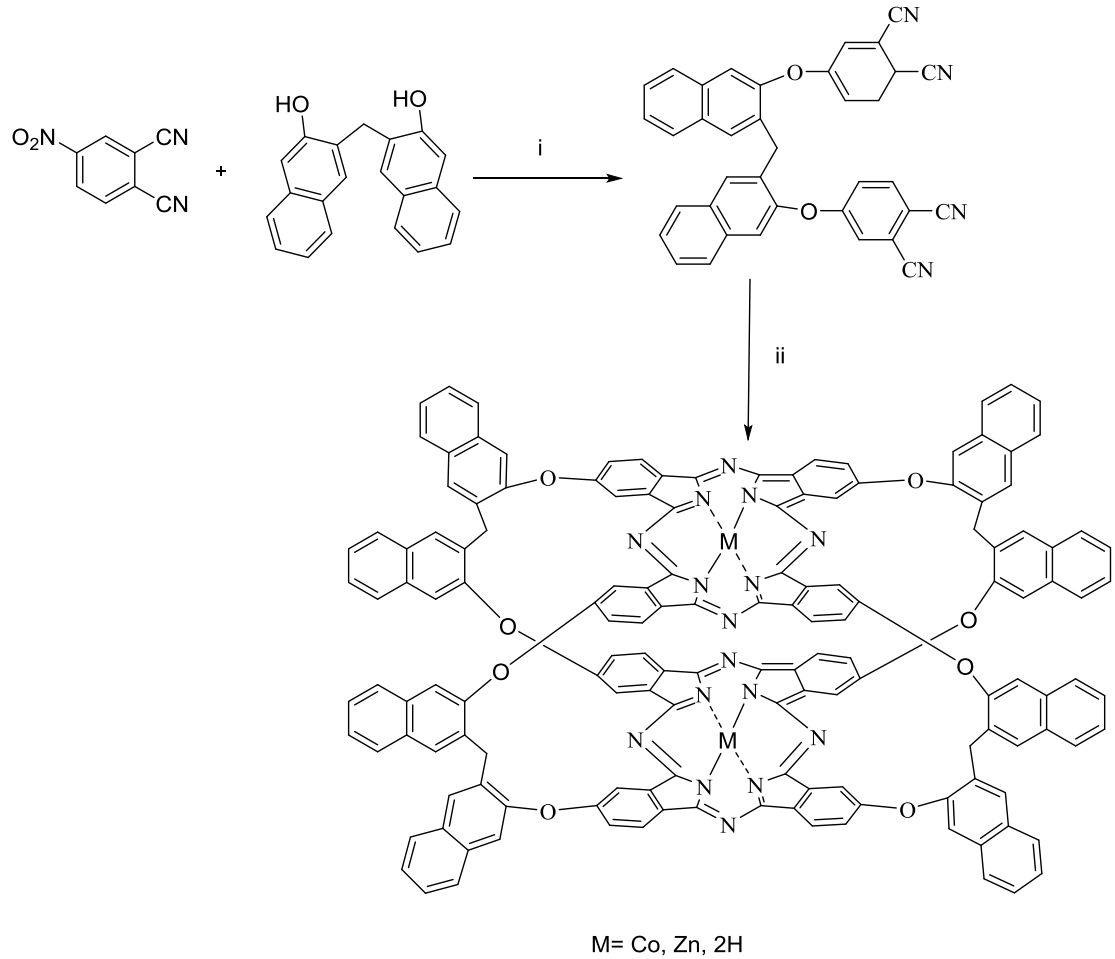
Bunlardan başka ftalosiyanimler nonlineer optik cihazlarda, optik veri depolamada, moleküler yarı iletken olarak, sıvı kristal, elektrokromik görüntüleme ve fotodinamik terapide olmak üzere birçok alanlarda kullanılmaktadır.

2.9. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Alexander Yu. Tolbin ve arkadaşlarını yapmış olduğu bu çalışmada 1,2-bis(hidroksimetil) benzen ve 4-nitroftalodinitrilden 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)benzeni sentezledikten sonra top tipi metalli ftalosiyanin kompleksi elde etmiştir [26]

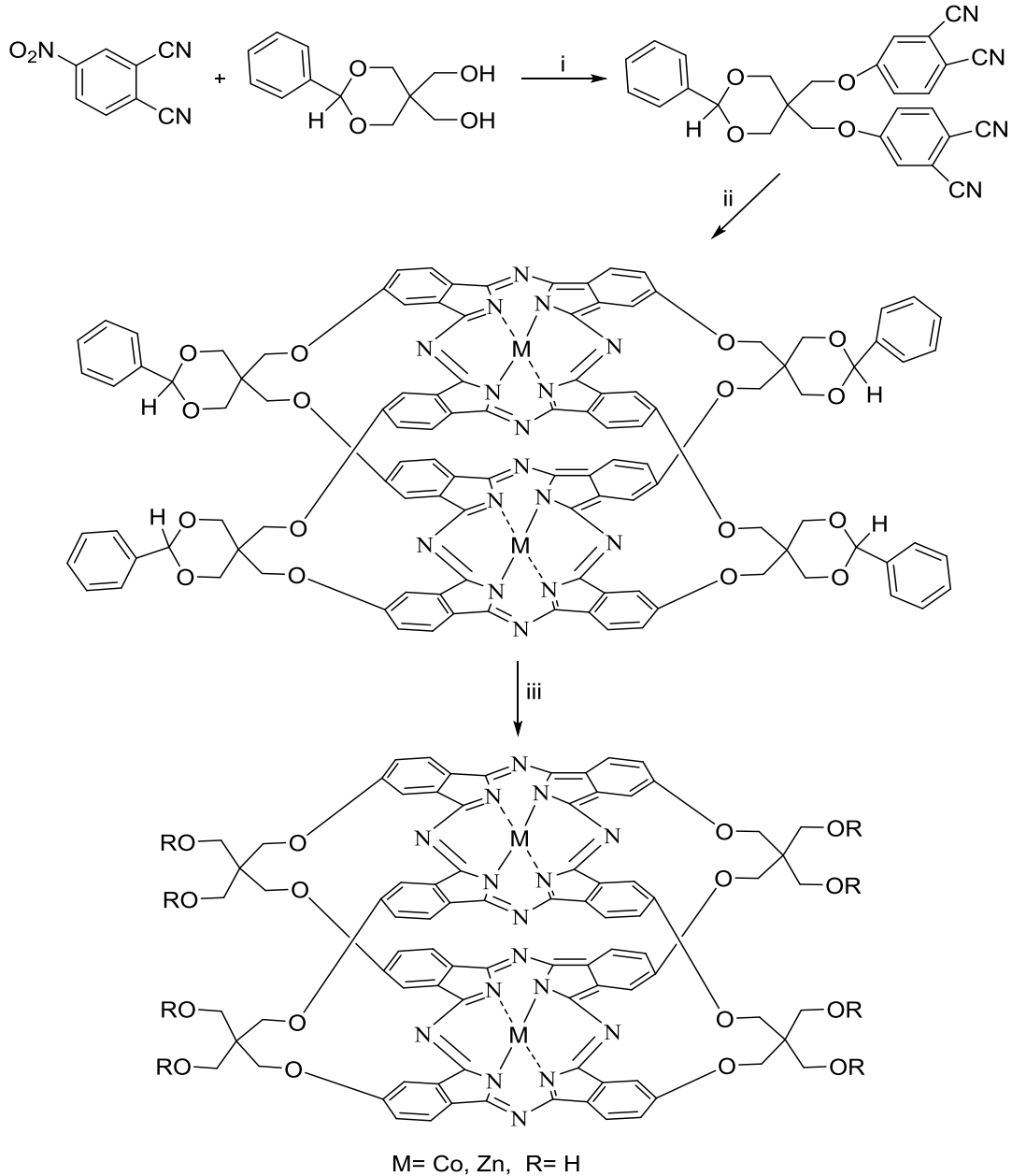


Odabas, Z ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada 5-nitro-phthalonitrile ile 1,10-methylene-di(2-naphtol) reaksiyona sokularak bisftalolonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin metalli ve metallsiz ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir [27].



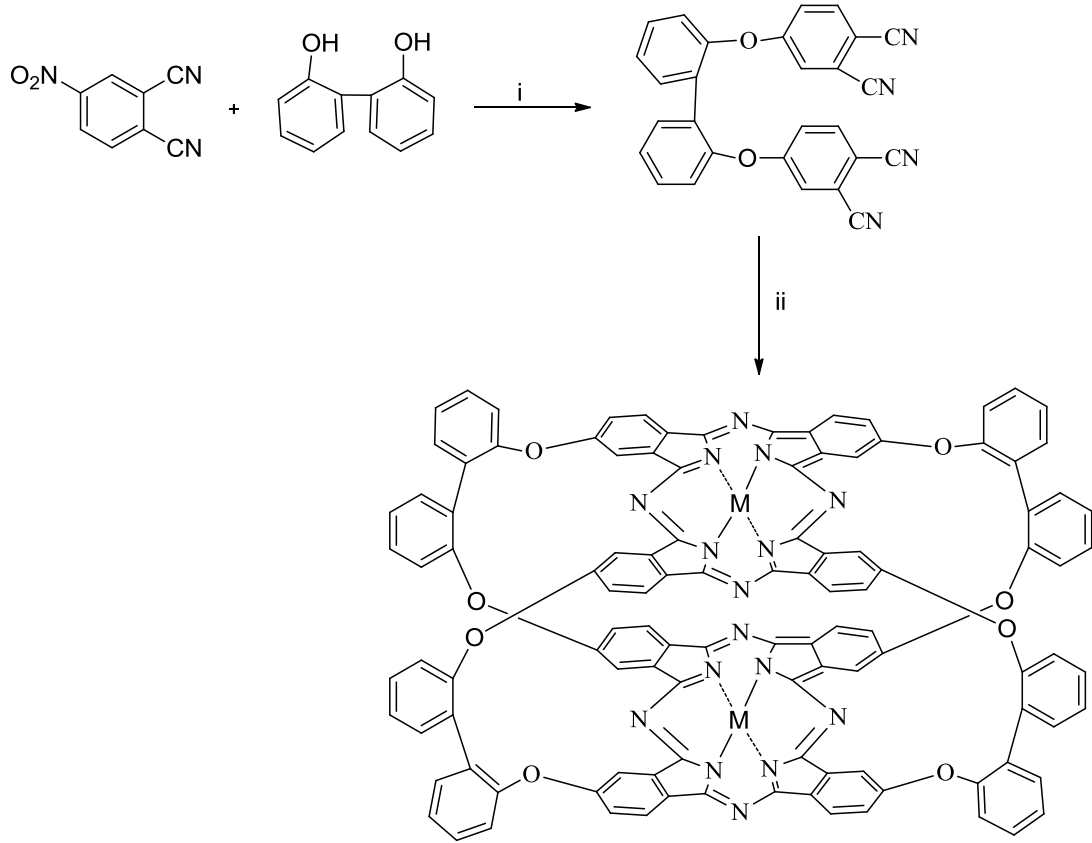
(i) K_2CO_3 , DMSO; (ii) a: Li, 1-pentanol, N_2 ; 170 °C, b: $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; 280 °C, c: $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$; 280 °C.

Özer, M. ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada 4-nitro-ftalonitril ile (2-fenil-1,3-dioksan-5,5-diil)dimetanol reaksiyona sokularak 4,4'-(((2-fenil-1,3-dioksan-5,5-diyl)bis(metilen))bis(oksi))diftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin top tipi metalli ve metalsiz ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir. Monoasetal gruplarının hidrojenasyonlanması sonucu suda çözünebilir ftalosiyanın elde edilmiştir [28].



(i) K_2CO_3 , DMSO; (ii) a: Li, 1-pentanol, N_2 ; 170 $^{\circ}C$, b: $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; 280 $^{\circ}C$, c: $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$; 280 $^{\circ}C$. (iii) H_2 , Pd/C(10%), KOH (20%)

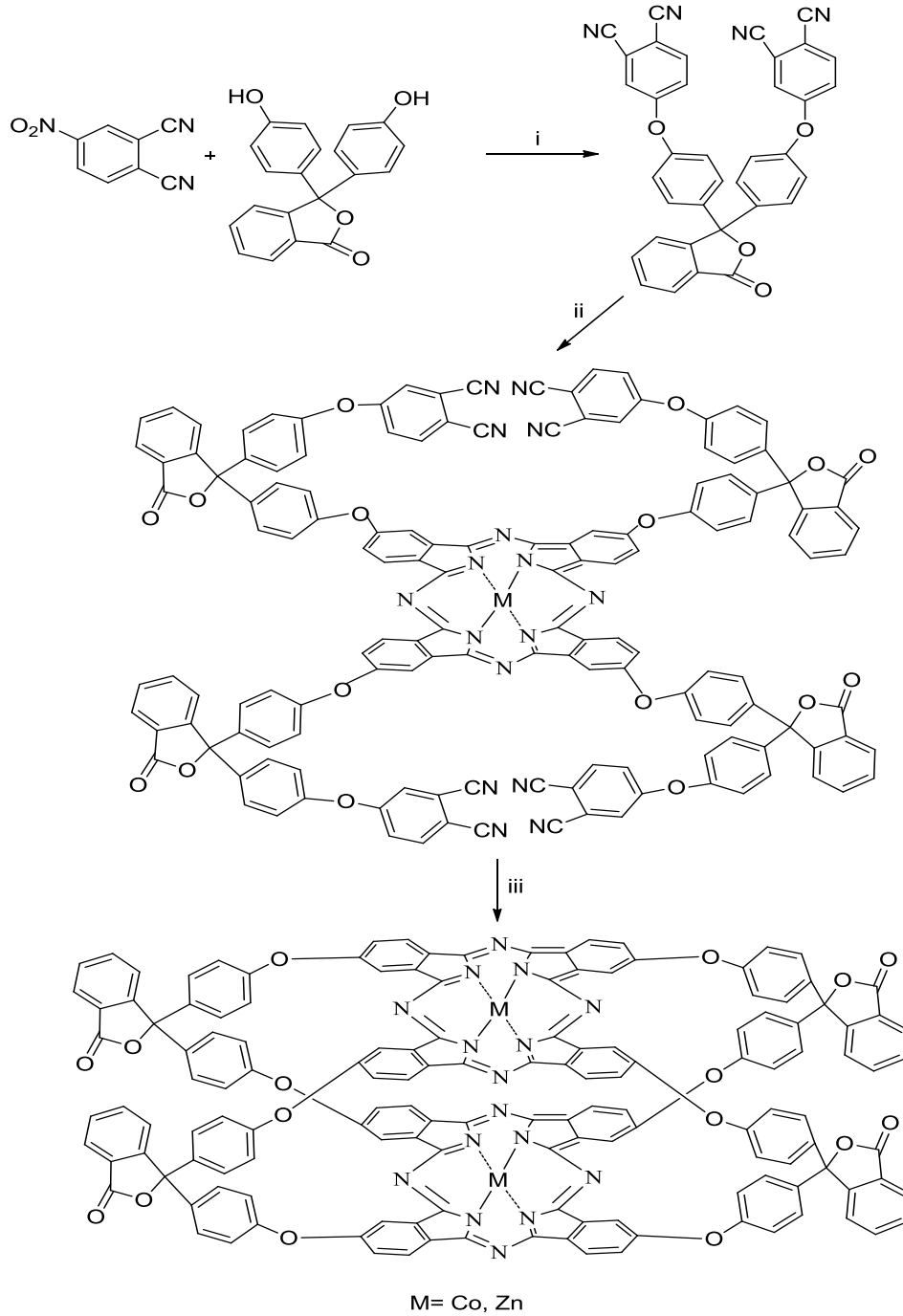
Aysun Bakır'ın yapmış olduğu bu çalışmada 4-nitro-ftalonitril ile 2,2'-bifenol reaksiyona sokularak 4,4'- [1,1'-bifenil]-2,2'-diyilbis(oksi)diftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin top tipi metalli ve metallsiz ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir [29].



M= Co, Zn, 2H

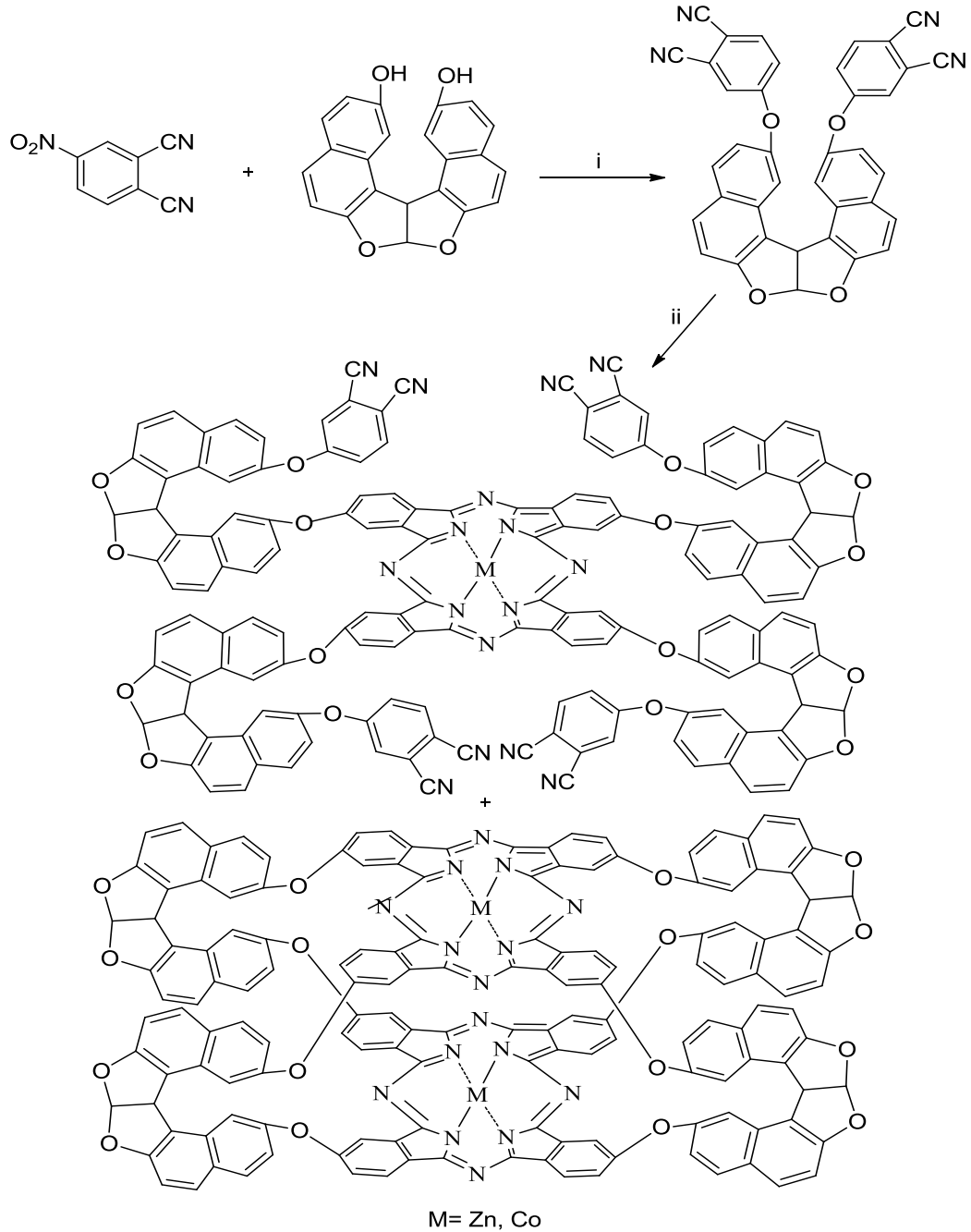
(i) K_2CO_3 , DMF(ii) a: N_2 ; $170\ ^\circ C$, b: $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; $280\ ^\circ C$, c: $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$; $280\ ^\circ C$.

Altun S ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada 4-nitro-phthalonitrile ile 3,3-bis (4-hidroksifenil) izobenzofuran-1 (3H) –on reaksiyona sokularak bisftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra metal tuzların aşırı miktarı ile top tipi metalli ve metallsiz ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir [30]



(fi) $K_2CO_3; N_2$, DMSO, rt 24h; (ii) $Zn.(Ac)_2.2H_2O$ veya $Co (Ac)_2.4H_2O$; $320\ ^\circ C$, 5min;
 (iii) $Zn(Ac)_2.2H_2O$ veya $Co(Ac)_2.4H_2O; N_2$, DMF, reflaks sıcaklığı, 24h

Odabas, Z ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada 5-nitro-phthalonitrile ile 7a, 14c-dihidronafto [2,1-b] nafto [1', 2': 4,5] -furo [3,2-d] furan-2,13-diol reaksiyona sokularak 4,4' - ((7a, 14c-dihidronafto [2,1-b] nafto [1', 2': 4,5] furo [3,2-d] furan-2,13-diil) bis (oksi)) diftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin metalli ve metallsiz ftalosiyenin komplekleri elde edilmiştir [31].



(i) K_2CO_3 , DMSO; (ii) a: $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; $300^\circ C$; b: $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$; $280^\circ C$

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal ve Metot

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

4-nitroftalonitril, cis-1,2,3,6-tetrahidroftalik anhidrit, K_2CO_3 , DBU, $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ Aldrich firmasından THF, DMF n-hekzan, kloroform, diklormetan, aseton Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Spektroskopik çalışmalar

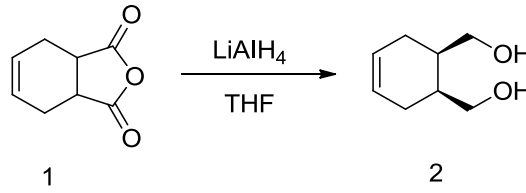
FT-IR spektrumları, Sakarya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde ANTI UNICOM-Mattson 1000 FT-IR Spektrometresi ile alındı. Ultraviyole spektrumları için UNICOM UV-2 Spektrometresi cihazı kullanıldı. NMR spektrumları, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Marka 300 MHz'lik NMR Spektrometresi ile alındı. Kütle spektrumları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde MALDI-MS (Bruker microflex LT MALDI-TOF MS) kütle spektrometresi ile alındı.

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

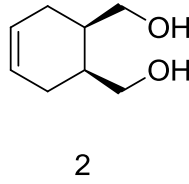
3.2.1. Sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol (2) sentezi

2500 mL'lik çift boyunlu bir balon içinde $LiAlH_4$ (20.58 g, 542.24 mmol, 1.1 ekiv.) yaklaşık 600 mL THF ile $0^\circ C$ 'de çözüldü. 500 mL tek boyunlu bir balon içinde yaklaşık 450 mL THF kullanılarak cis-1,2,3,6-tetrahidroftalicanhidrit **1** (75 g, 492.94 mmol) çözülüp 500 mL damlatma hunisine eklendi. Daha sonra (N_2) gazı ile inert

yapılan 0 °C'deki reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Damlama bittikten sonra reaksiyon reflüks sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reflüks bitiminde reaksiyon balonu 0 °C'ye soğutuldu ve son ürün karışımı derişik Na₂SO₄ çözeltisi ile yavaş yavaş hidroliz edildi. Hidrolizle beyazlaşan ham ürün THF ile 4,5 kez süzölüp çözücü evaporatörde uçuruldu. Sonuçta sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol **1** (68.00 g, 478,21 mmol, % 85) renksiz açık sarı vizkoz sıvı madde elde edildi.



3.2.1.1. Sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol (2) Karakterizasyonu



2 bileşiminin; FTIR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla Ek 1, Ek 2 ve Ek 3'de verilmiştir.

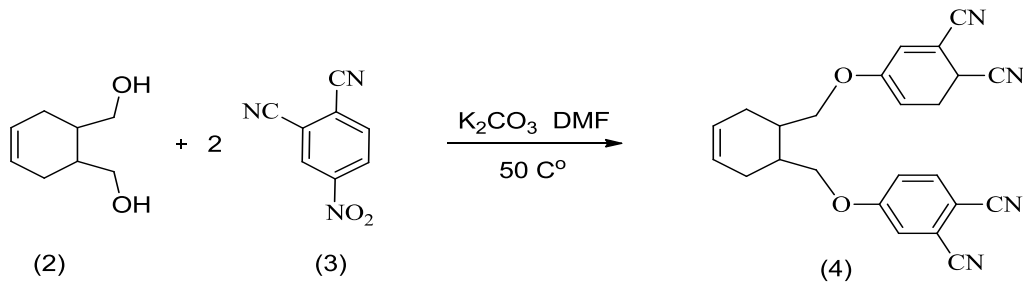
IR (KBr, cm⁻¹) 3312, 3022, 1033.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.62 (s, 2H), 3.76-7.70 (m, 2H), 3.72-3.55 (m, 4H), 2.20-1.98 (m, 6H).

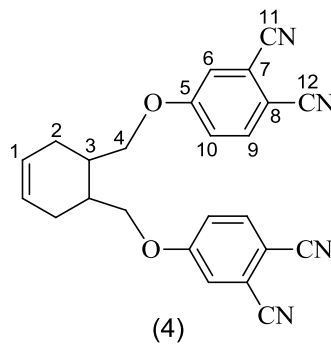
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 125.8, 63.7, 37.4, 27.1.

3.2.2. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril'in (4) sentezi

Sikloheksa-4-en-1,2-diyildimetanol (1.0 g, 7.03 mmol), 4-nitroftalonitril (2.44 g, 14.06 mmol) oda sıcaklığında 50 mL kuru DMF içinde çözünene kadar karıştırıldı. Ardından K_2CO_3 (1.94 g, 14.06 mmol) porsiyonlar halinde ilave edilerek, azotlu ortamda, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat karıştırıldı. Tepkime sonlandırıldı ve 250 g buzlu suya döküldü. Saf suyla nötralleşene kadar yıkandı, kurumaya bırakıldı. Katı krem rengi madde elde edildi. Verim: 2.36 g (85%). Molekül ağırlığı: 394.43 g/mol. Molekül formülü: $C_{24}H_{20}N_4O_2$.



3.2.2.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril'in karakterizasyonu



4 bileşiğin; FTIR, UV, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Ek 4, Ek 5, Ek 6, ve Ek 7'de verilmiştir.

FT-IR max/cm^{-1} : 3109, 3075 (Ar-H); 2937 (Alifatik C-H), 2234 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1654 ($\text{C}=\text{C}$); 1561, 1490 (Ar-C=C).

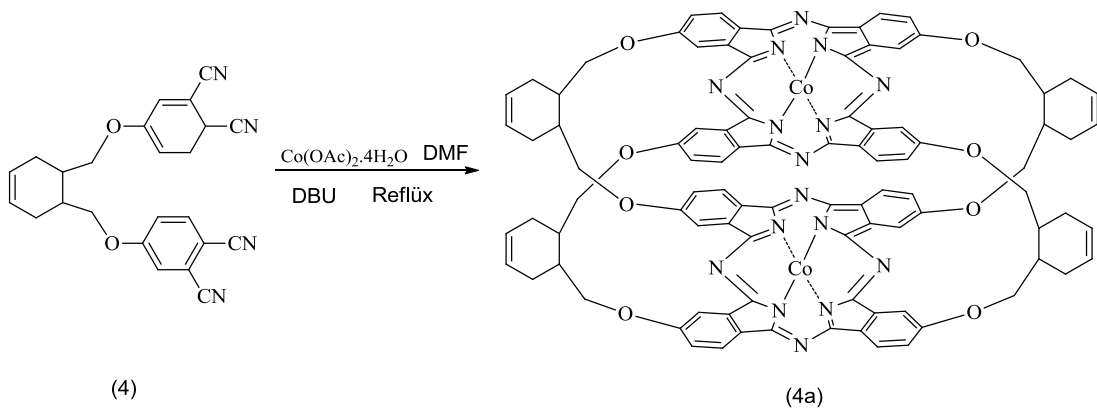
Bileşiminin DMF’de alınan UV spektrumu incelendiğinde; 680 nm’de Q bandı ($\pi-\pi^*$) ve 306 nm’de B bandı ($n-\pi^*$) gözlenmektedir.

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$): δ ppm 7.73 (d, 2H, H^{10}), 7.29 (s, 2H, H^6), 7.18 (d, 2H, H^9), 5.73 (s, 2H, H^1), 4.14 (q, 4H, H^4), 2.64 (m, 2H, H^3) ve 2.13 (t, 4H, H^2).

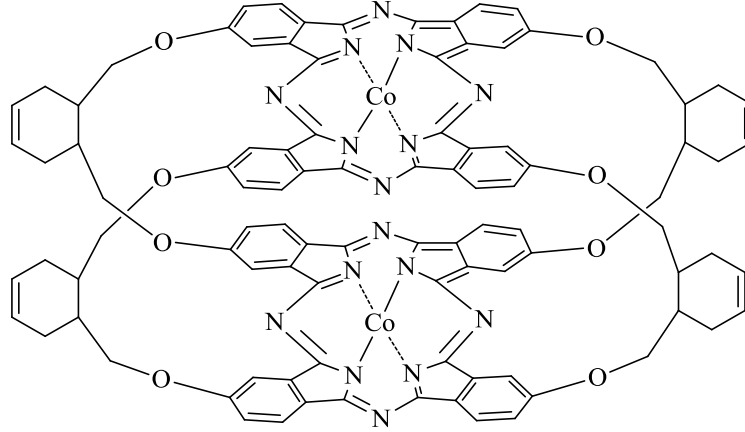
^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$): 162.4 C5, 135.5C9, 125.9 C1, 119.8 C10, 119.6 C6, 117.6 C11, 117.4 C12, 115.6 C7, 107.0 C8, 70.2 C4, 37.3 C3, 26.6 C2.

3.2.3. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril’in kobalt (Co) kompleksinin sentezi

4 bileşiği (0.2 g, 0.5 mmol), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.06 g, 0.25 mmol) ve katalitik miktarda 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene (DBU) ile 15 ml kuru DMF içerisinde azot ortamında 24 saat geri soğutucuda altında reflaks edildi. Ardından ortam sıcaklığına soğuyan bileşik, buzlu suda çöktürüldü. Çöken ftalosiyanın filtreden süzülde ve saf su ve etanol ile reaksiyona girmemiş reaktantlar ve yan ürünler kalmayana (berrak süzüntüye ulaşana kadar) kadar yıkandı. Madde kurutuldu. Yeşil renkli madde elde edildi. Molekül ağırlığı: 1695.57 g/mol. Verim: 0.19 g (23%). Erime noktası: $>300\text{ }^\circ\text{C}$. Molekül formülü: $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Co}_2$.



3.2.3.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril'in kobalt (Co) kompleksinin Karakterizasyonu



(4a)

4a bileşiğinin; FTIR, UV, MALDI-TOF kütle spektrumları sırasıyla Ek 8, Ek 9, ve Ek 10'da verilmiştir.

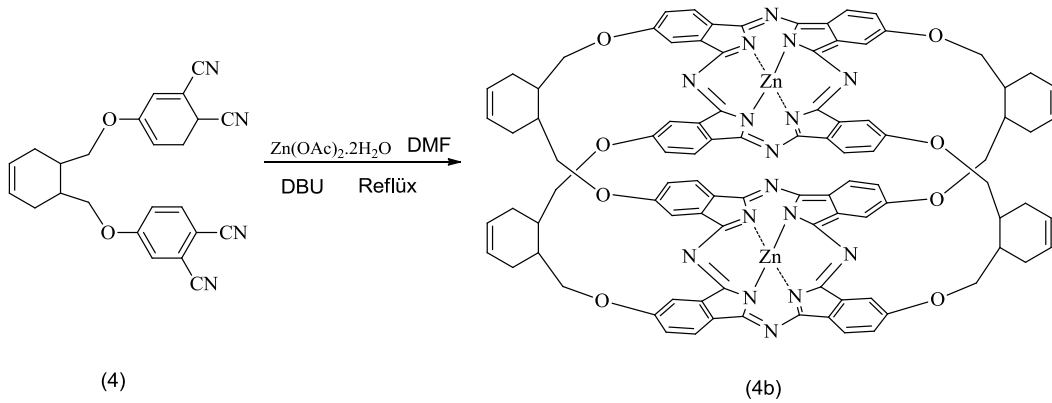
FT-IR (DMF) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3023 (arom.C-H); 2971, 2923 (alifatik C-H); 1736 (C=N); 1654 (C=C); 1607, 1502, 1459 cm^{-1} (Ar-C=C). UV-vis (DMF), λ_{\max} , nm (log ϵ): 680 (4.66), 622 (4.20), 350 (4.52). Anal.Calcd. (%) for $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Co}_2$: C, 67.49; H, 4.25; N, 13.12. Found: C, 67.45; H, 4.19; N, 13.16 %. MS (MALDI-TOF) m/z: 1695.75 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4a bileşiğinin DMF'de alınan UV spektrumu incelendiğinde; 672 nm'de Q bandı ($\pi-\pi^*$) ve 303 nm'de B bandı ($(n-\pi^*)$ gözlenmektedir.

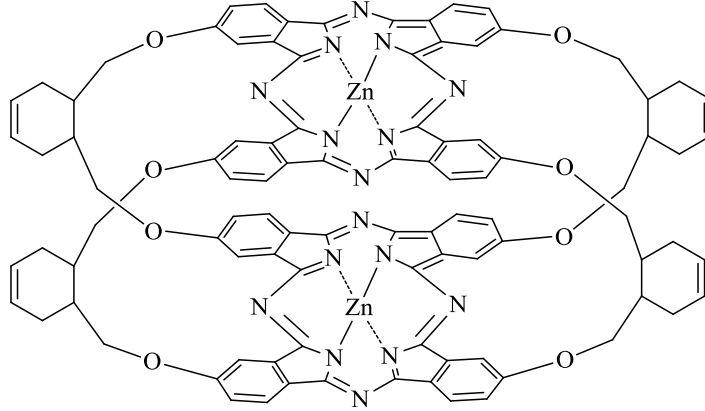
4a bileşiğinin MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğin molekül ağırlığı sentezlenen molekülün ağırlığıyla uyuşmaktadır. Bileşiğinin molekül ağırlığı 1694.54 g/mol iken moleküler iyon piki 1695.75 $[\text{M}+\text{H}]^+$ gözlemlendi.

3.2.4. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril'in çinko (Zn) kompleksinin sentezi

4 bileşiği (0.2 g, 0.5 mmol), $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.046 g, 0.25 mmol) ve katalitik miktarda 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene (DBU) ile 15 ml kuru DMF içerisinde azot ortamında 24 saat geri soğutucuda altında reflaks edildi. Ardından ortam sıcaklığına soğuyan bileşik, buzlu suda çöktürüldü. Çöken ftalosiyanın filtreden süzülmesi ve saf su ve etanol ile reaksiyona girmemiş reaktantlar ve yan ürünler kalmayana (berrak süzünüye ulaşana kadar) kadar yıkandı. Madde kurutuldu. Yeşil renkli madde elde edildi. Molekül ağırlığı: 1708.46 g/mol. Verim: 0.17 g (20%).. Erime noktası: >300 °C. Molekül formülü: $C_{96}H_{72}N_{16}O_8Zn_2$.



3.2.4.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril'in çinko (Zn) kompleksinin Karakterizasyonu



(4b)

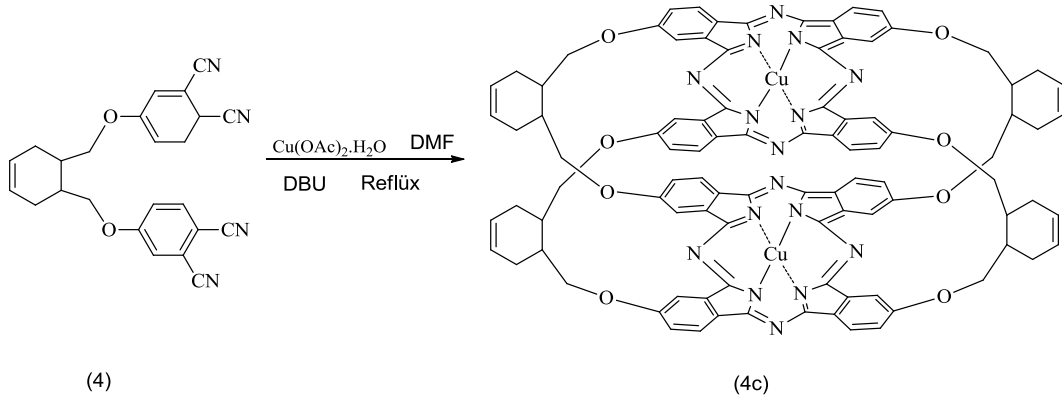
4b bileşiğın; FTIR, UV, spektrumları sırasıyla Ek 11 ve Ek 12'de verilmiştir.

FT-IR (DMF) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3069 (arom.C–H); 2928, 2858 (alifatik C–H); 1724 (C=N); 1653 (C=C); 1502, 1438 cm^{-1} (Ar–C=C). UV–vis (DMF), λ_{\max} , nm (log ϵ): 680 (4.66), 622 (4.20), 350 (4.52). Anal.Calcd. (%) for $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Zn}_2$: C, 67.49; H, 4.25; N, 13.12. Found: C, 67.55; H, 4.17; N, 13.18 %.

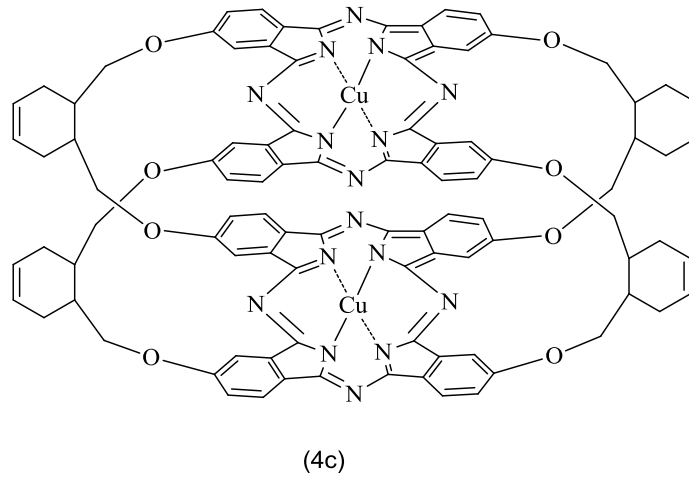
4b bileşiğının DMF'de alınan UV spektrumu incelendiğinde; 682 nm'de Q bandı (π - π^*) ve 346 nm'de B bandı ($(n-\pi^*)$ gözlenmektedir.

3.2.5. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril'in bakır (Cu) kompleksinin sentezi

4 bileşiği (0.2 g, 0.5 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.05 g, 0.25 mmol) ve katalitik miktarda 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene (DBU) ile 15 ml kuru DMF içerisinde azot ortamında 24 saat geri soğutucuda altında reflaks edildi. Ardından ortam sıcaklığına soğuyan bileşik, buzlu suda çöktürüldü. Çöken ftalosiyanın filtreden süzöldü ve saf su ve etanol ile reaksiyona girmemiş. reaktantlar ve yan ürünler kalmayana (berrak süzöntüye ulaşana kadar) kadar yıkandı. Madde kurutuldu. Yeşil renkli madde elde edildi. Molekül ağırlığı: 1704.79 g/mol. Verim: 0.13 g (16%). Erime noktası: >300 °C. Molekül formülü: $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Cu}_2$.



3.2.5.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril'in bakır (Cu) kompleksinin karakterizasyonu



4c bileşiğın; FTIR, UV, spektrumları sırasıyla Ek 13, ve Ek 14'de verilmiştir.

FT-IR (DMF) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3072 (arom.C–H); 2929, 2861 (alifatik C–H); 1727 (C=N); 1655 (C=C); 1502, 1498 cm^{-1} (Ar–C=C). UV–vis (DMF), λ_{\max} , nm (log ϵ): 680 (4.66), 622 (4.20), 350 (4.52). Anal.Calcd. (%) for $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Cu}_2$: C, 67.49; H, 4.25; N, 13.12. Found: C, 67.46; H, 4.20; N, 13.16 %.

4c bileşiğının DMF'de alınan UV spektrumu incelendiğinde; 680 nm'de Q bandı (π - π^*) ve 299 nm'de B bandı ($(n-\pi^*)$) gözlenmektedir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ftalosiyanın elde edilmesinde kullanılan yöntemlerin başında ftalonitril türevlerinin tetramerleşmesidir. Bu çalışmada 4-nitroftalonitril ile sikloheksa-4-en-1,2-diyildimetanol (**3**) K_2CO_3 varlığında DMF çözücüsünde argon atmosferinde reaksiyona sokularak 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]difatonitril (**4**) bileşiği için ince tabaka ve kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %79 verimle elde edildi. **4** bileşiğinin karakterizasyonu FT-IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Yapının oluştuğu FT-IR spektrumu, 1H NMR spektrumundaki integral yüksekliklerinin uyumlu olması ve ^{13}C -NMR spektrumundan yapının oluştuğu kanaatine varıldı. Elde edilen **4** bileşiği ilk olarak $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ ve $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzları ile reaksiyona sokuldu. **4** bileşiğinin $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ ile olan reaksiyonlarından ftalosiyanın metal kompleksleri elde edildi. **4** bileşiğinin $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ metal tuzu ile yapılan reaksiyondan saf ve yapısı aydınlatılabilen metalli ftalosiyanın kompleksi elde edilemedi. Elde edilen metalli ftalosiyanın komplekslerinin (**4a**, **4b**, **4c**) verimleri % 5 ile % 10 arasında değişmektedir. Kompleksi gerçekleştiği düşünülen ürünlerin karakterizasyon çalışmalarında ilk olarak FT-IR daha sonra UV-Vis ve MALDİ-TOF teknikleri kullanılarak karakterizasyonları gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin DMF'de alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde metalli ftalosiyanın Q-bantları 672 nm ile 682 nm aralığında, B bantlarının ise 299-346 nm aralığında yer aldığı görülmektedir. Sentezlenen ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarına ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler $3109-3023\text{ cm}^{-1}$, aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler $1607-1438\text{ cm}^{-1}$ gözlenmektedir. Sentezlenen maddelerin çözünürlükleri çok düşük olduğundan sadece **4a** bileşiğinin kütle spektrumu alınabilmiştir. Bu bileşiğin kütle spektrumu incelendiğinde molekül iyon piki 1695.75 [M+H]^+ şeklinde görülmektedir.

KAYNAKLAR

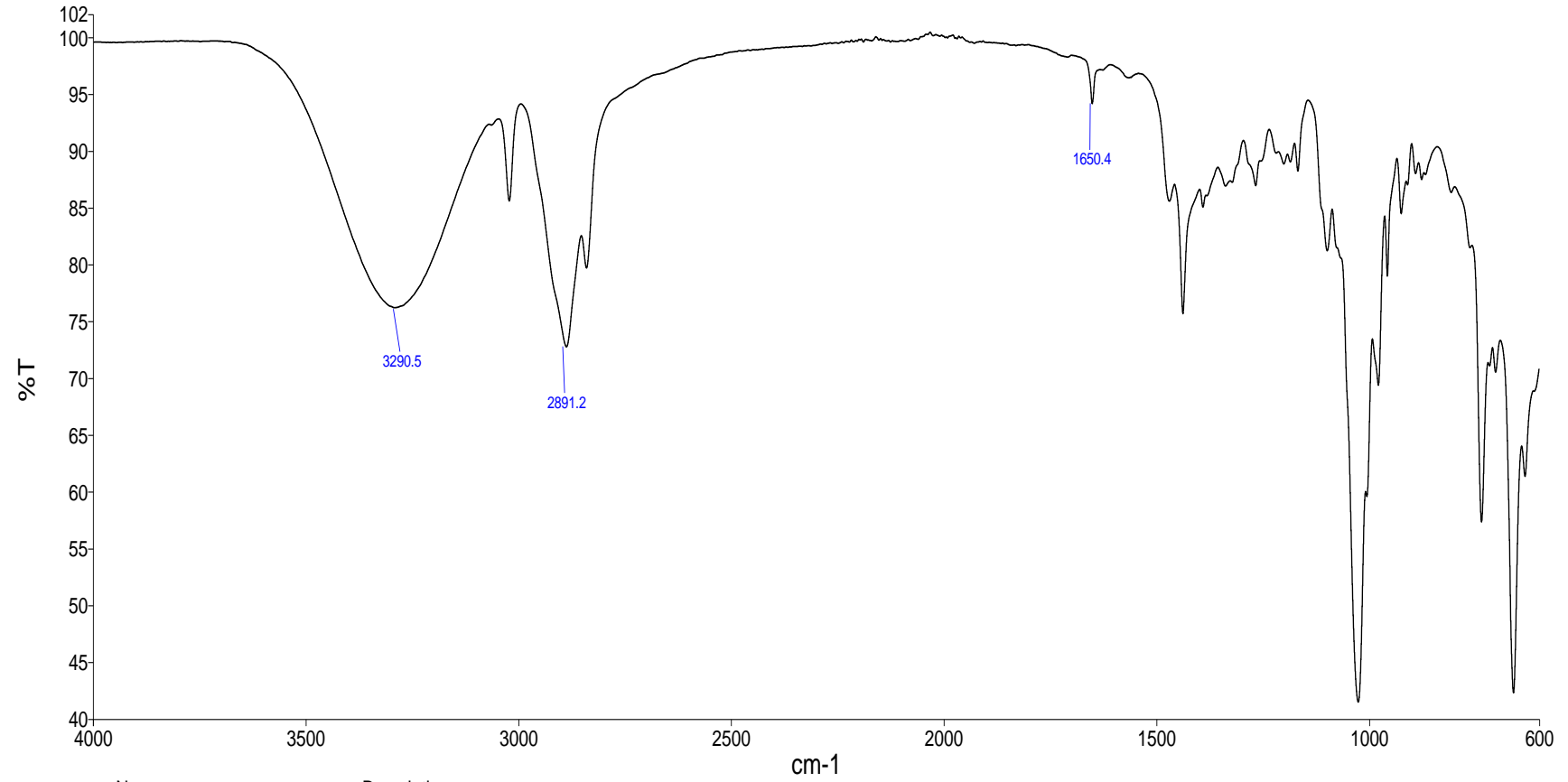
- [1] Esenpinar, A., Durmuş, M., Bulut, M., Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties. *Journal Photochemistry and Photobiology A.*, 213, 171-179, 2010.
- [2] Nosrum, C.F.V., ve Nolte, R.J.M., Functional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrines, *J. Chem. Commun.*, 21: 2385-2392, 1996.
- [3] Kadish K.M., Smith K.M.R., Guilard, (Eds.) *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Synthesis of phthalocyanine precursors*, Academic press, California, vol. 15, Chapter 97, 2003.
- [4] Sobbi, A.K., Wöhrle, D., ve Schlettwein, D.J., “Photochemical Stability of Various Porphyrins In Solution and As Thin – Film Electrodes”, *J. Chem. Soc-Perkin Trans. II*, 3: 481 – 488, 1993.
- [5] H Dinçer, A., Gül, A., Koçak, M.B., A Novel Route to 4-chloro-5-alkyl Phthalonitrile and Phthalocyanines Derived from It, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 8, 1204-1208, 2004.
- [6] Bayır, Z.A., Synthesis and Characterization of Novel Soluble OctaCationic Phthalocyanines, *Dyes and Pigments*, 65, 235-242, 2005.
- [7] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications* VCH, Publishers 1-4, Weinheim, New York, 27-44, 1989-1996.
- [8] Marks, T.J., ve Stojakovic, D.R., “Large Metal of Centered Template Reactions – Chemical and Spectral Studies of The ‘Superphthalocyanine’ Dioxocyclopentakis (1 İminoisojndolinato) Uranium (VI) and Its Derivatives.”, *J. Am. Chem – Soc.*, 100 (6): 4695 – 1705, 1978.
- [9] Lever, A.B.P., Pickens, S.R., Minor, P.C., Licoccia, S., Ramaswamy, B.S., Magnell, K., Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials, *Journal of the American Chemical Society*, 103, 6800-6806, 1981.

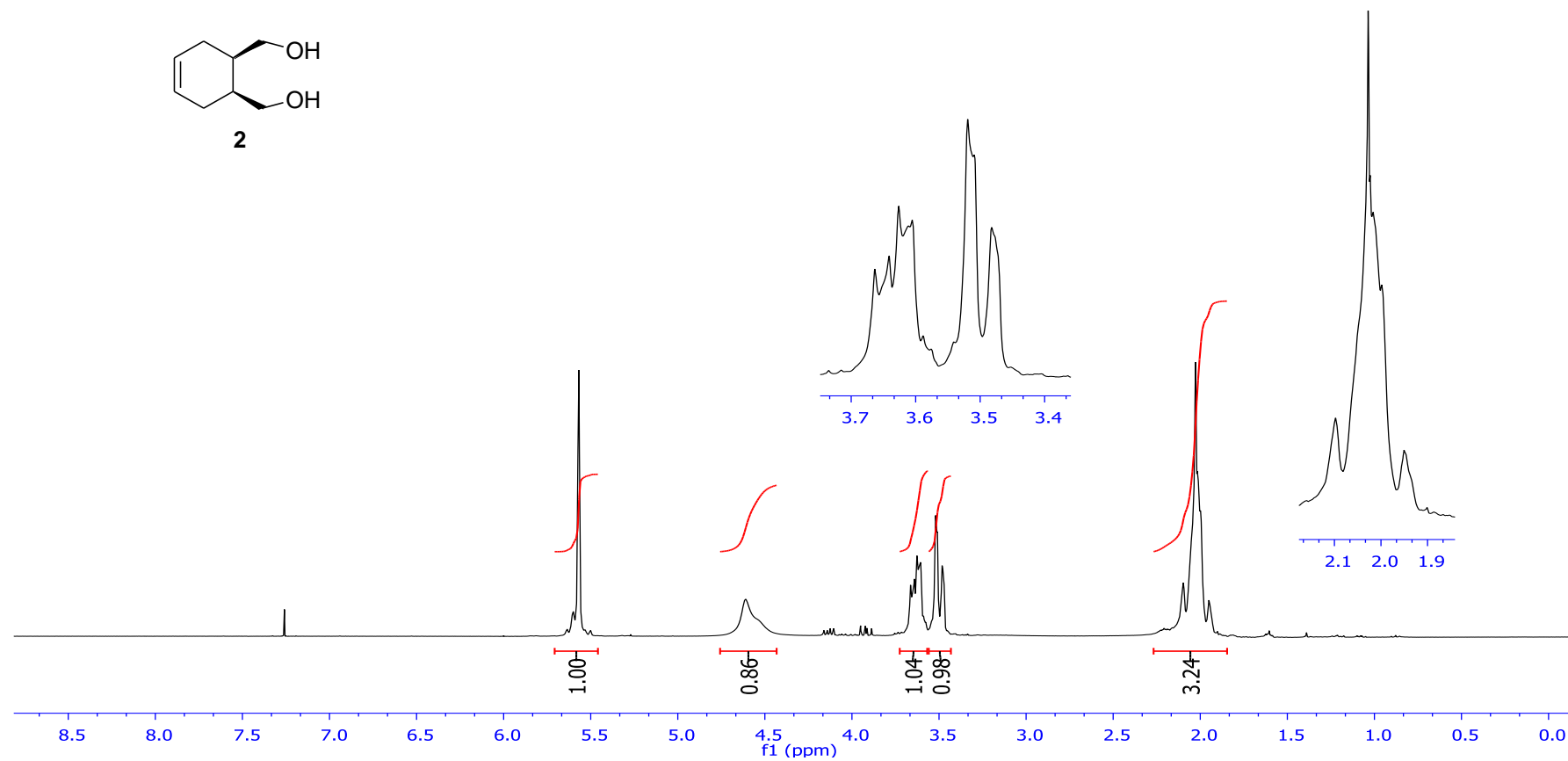
- [10] Makarov, S.G., Suvorova, O.N., Litwinski, C., Ermilov, E.A., Roeder, B., Tsaryova, O. Duels, T., Woehle, D., . Linear and rectangular trinuclear phthalocyanines, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4, 46–552, 2007.
- [11] Gürek, A.G., “Tetratiya-Makrohalkaları İçeren Yeni Tip Ftalosiyanimler”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 33-77, 1996.
- [12] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Williams, A.L., “Methods of Organic Chemistry”, New York, 9, 717-833, 1998.
- [13] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Application, VCH, Publishers 1-4, Weinheim, New York, 5-50, 1989-1996.
- [14] George, R.D., Snow, A.W., Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetraalpha-substituted phthalocyanines, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32, 2, 495-498, 1995.
- [15] Nicolet, B.H., Bender, J.A.,(1941). 3-nitrophthalic anhydride, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 410, 1941.
- [16] Altun, S., “Bazı Lakton Halkalı Ftalosiyanim Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu” Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2011).
- [17] Baret, P.A., Dent, C.E., and Linstead, R.P., Phthalocyanines Part VII, Phthalocyanine as a Co-ordinating Group A General Investigation of the Metallic Derivatives, *J. Chem. Soc.*, 1719-1736, 1936.
- [18] Wöhle, D., Eskes, M., Shigehara, K., Yamada, A., A Simple Synthesis of 4,5-Di-substituted-1,2-Dicyanobenzenes and 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octasubstituted Phthalocyanines, *Synthesis*, 194-196, 1993.
- [19] Akihiko, N., Takeo, O., Tsuyoshi, A., Atsushi, S., *Progress in Natural Science Materials International*, 24, 179-183, 2014.
- [20] Lakshmi, C., Viswanath, K., Laura, D., Shirtcliff, S., Krishnan, Nisha, V., Handa, K., Darrel Berlin, *Tetrahedron Letters*, 55, 4199-4202, 2014.
- [21] Anke, K., Eckert, Olga N., Trukhina, M., Salomé Rodríguez-Morgade, Elena, A., Danilova, Mikhail, K., Islyaikin and Tomás Torres, Copper(II)-template synthesis of hexaphyrin meso-hexaaza analogues containing four thiadiazole moieties. *Mendeleev Comm.*, 20, 192–194, 2010.
- [22] Kantekin, H., Dilber, G., Bıyıklıoğlu, Z., A new polymeric phthalocyanine containing 16-membered tetrathia macrocyclic moieties by microwave irradiation: Synthesis and characterization, *J. of Organom. Chem.*, 693, 1038-1042, 2008.

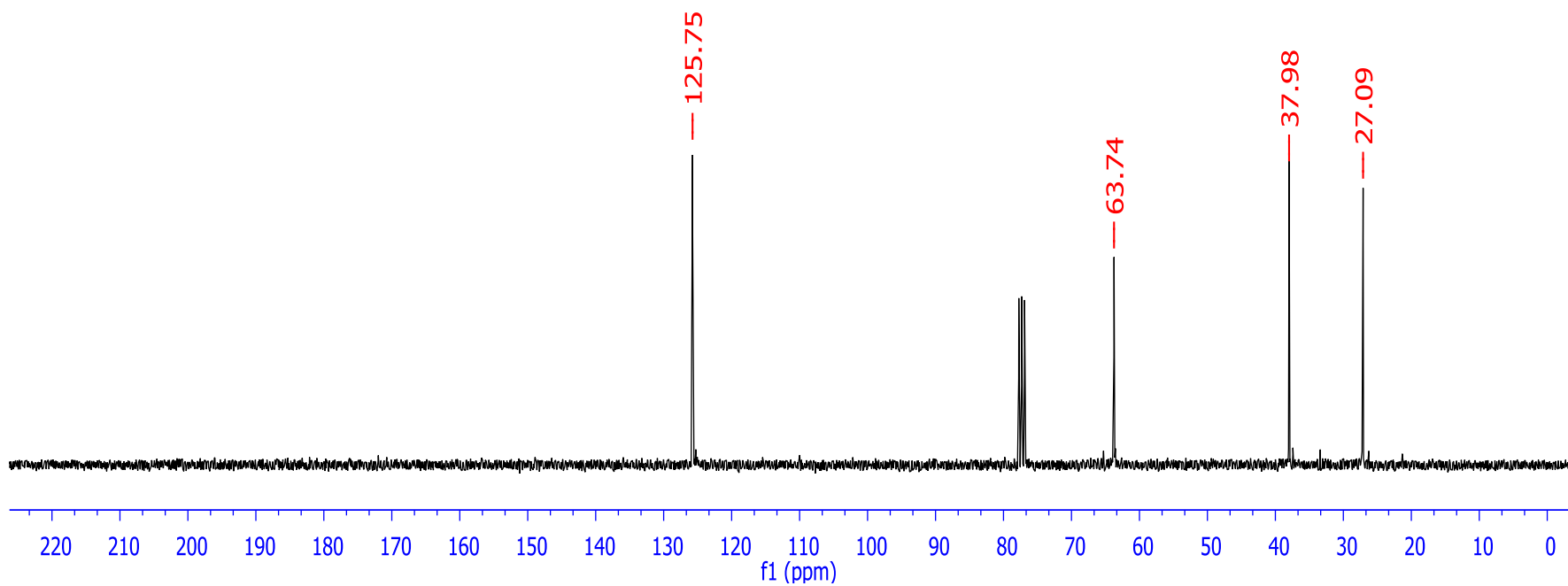
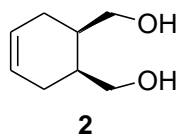
- [23] Victor, N., Neymkin, Semyon, V., Dudkin, Dumoulin, F., Catherine Hirel, Ayşe Gül Gürek, and Vefa Ahsen, *Arkivoc*, 1, 142-204, 2014.
- [24] Eva, H., Morkved, Trygve Andreassen, Ronald Fröhlich, Frode Mo, Susana, V., Gonzalez, "Thiophen-2-yl and bithienyl substituted pyrazine-2,3-dicarbonitriles as precursors for tetrasubstituted zinc azaphthalocyanines " *Polyhedron*, 54, 201-210, 2013.
- [25] Jain, N. C., "Pilgrimage of Phtalocyanine Macromolecule Phtalocyanine Dyes" *Journal of Chemical Sciences*, 2, 1, 1-6, 2012.
- [26] Alexander, Yu., Tolbin, Alexey, V., Ivanov, Larisa, G., Tomilova and Nikolai, S., Zefirov, Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it ,*Mendeleev Commun* 12,96-97, 2002.
- [27] Odabas, Z., Altindal, A., " Ozkaya, AR., Bulut, M., Salih, B., Bekaroğlu O *Polyhedron* 26:695, 2007.
- [28] Ozer, M., Altindal, A., "Ozkaya, AR., Salih, B., Bulut, M., Bekaroğlu O *Eur J Ing Chem* 3519, 2007.
- [29] Aysun, Bakır., Bifenoksi süstitüe yeni ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, 2013.
- [30] Altun, S., Altindal, A., "Ozkaya, AR., Bulut, M., Bekarog˘lu O *Tetrahedron Lett* 49:4483, 2008.
- [31] Odabas,Z.,Altindal, A., "Ozkaya AR., Bulut, M., Salih, B., Bekarog˘lu O *Polyhedron* 50526:3. 2007.

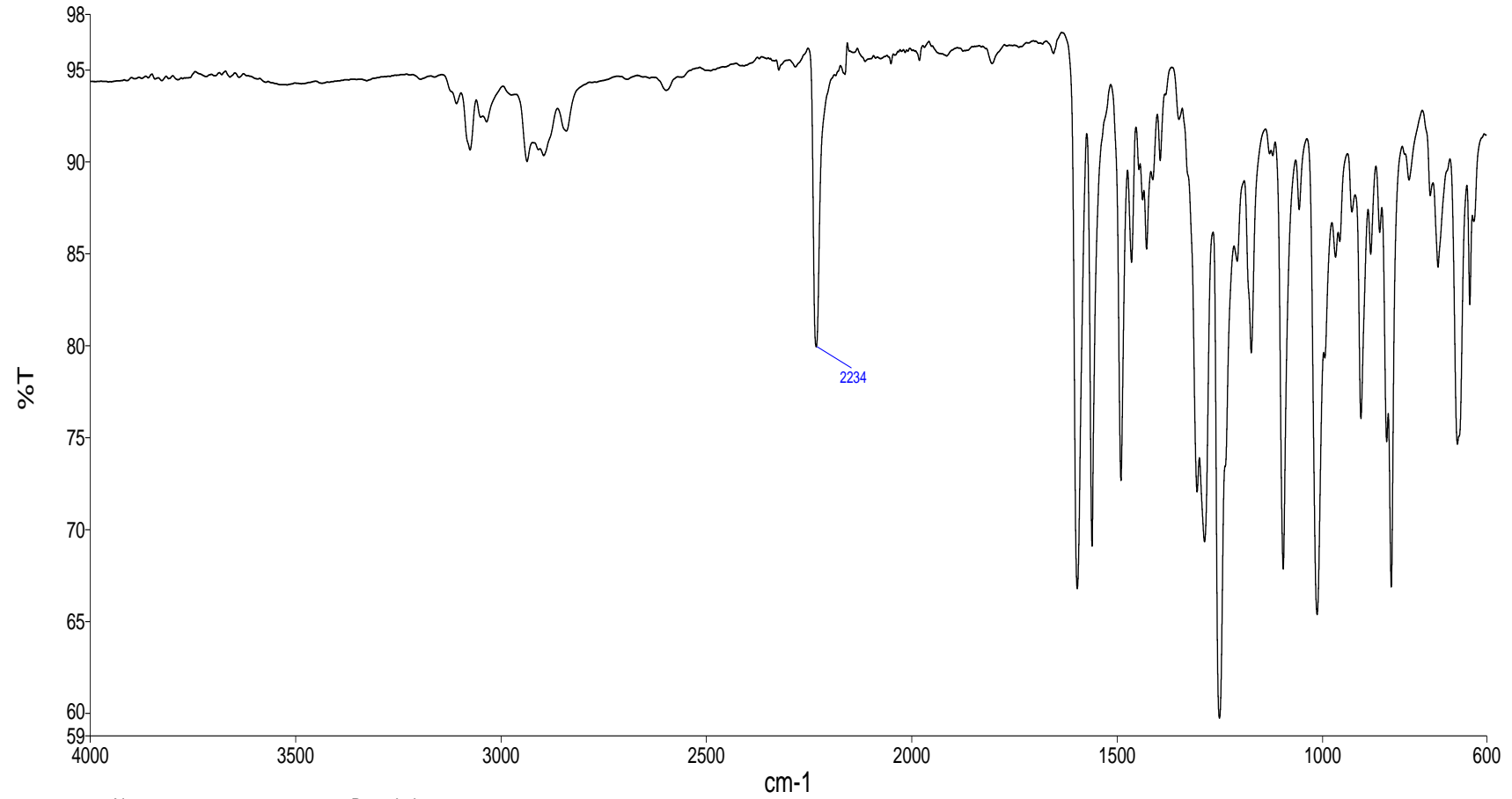
EKLER

EK 1:2 bileşiminin FT-IR spektrumu



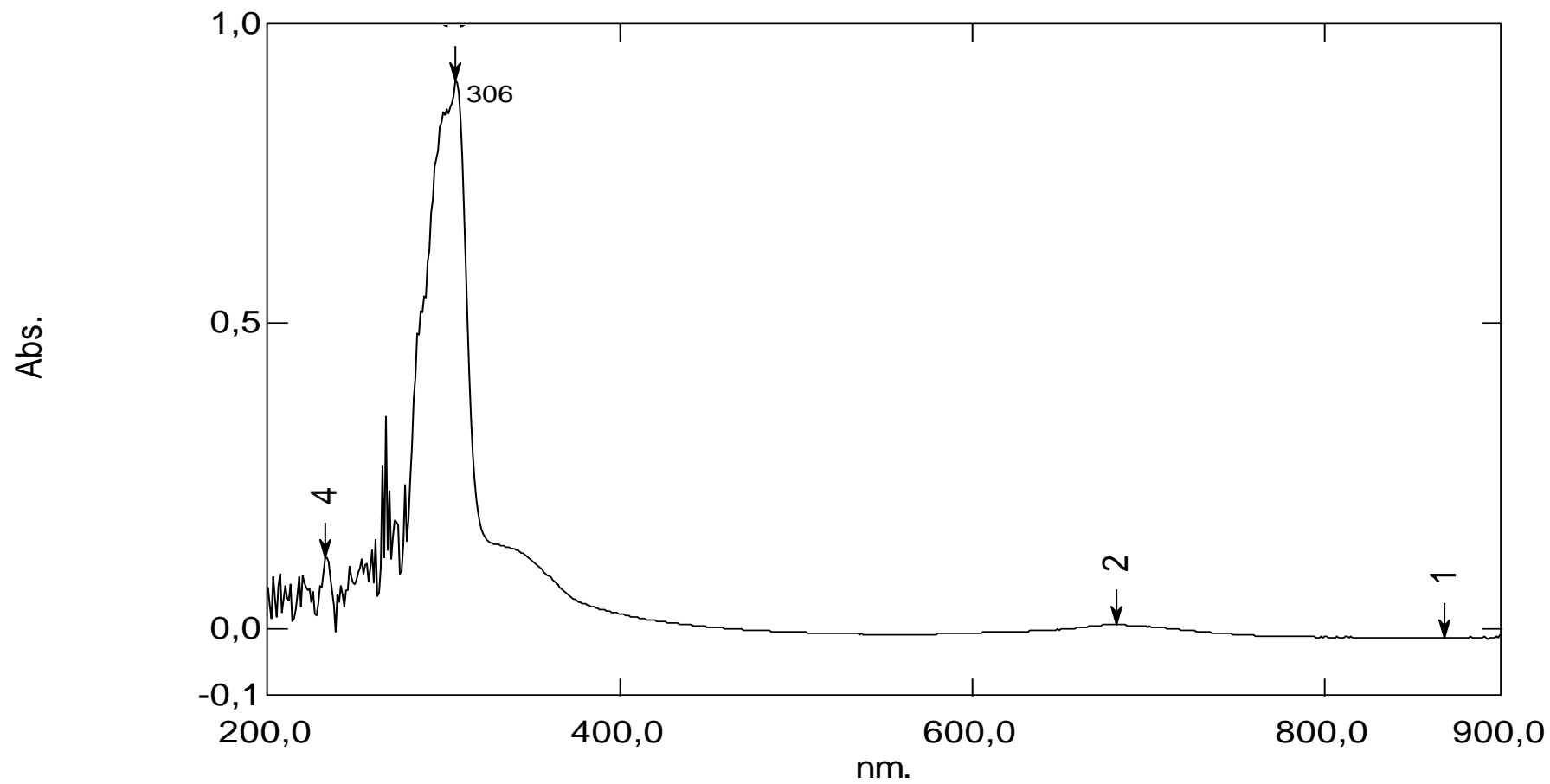
EK 2: 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)

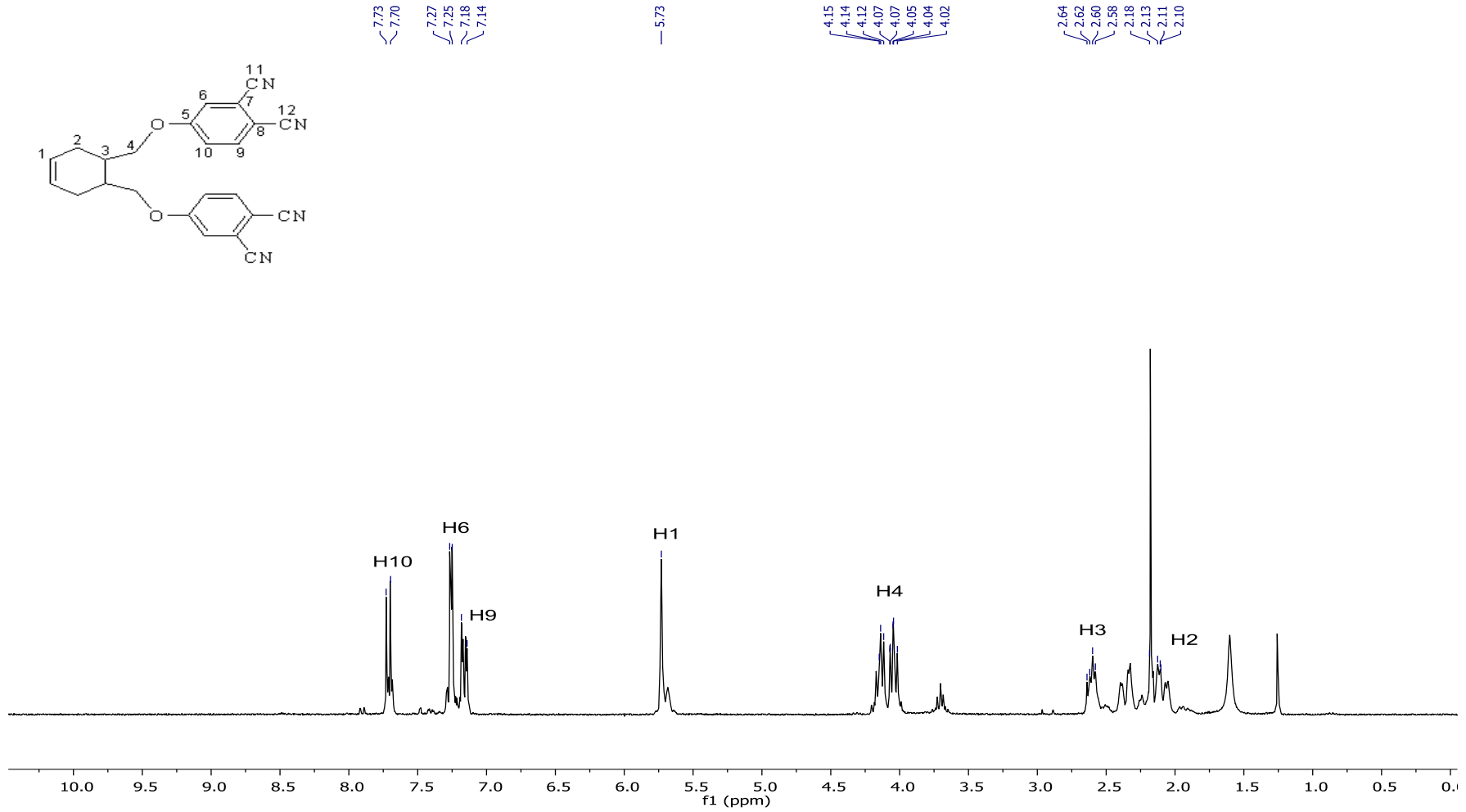
EK 3: 2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (75 MHz, CDCl_3)

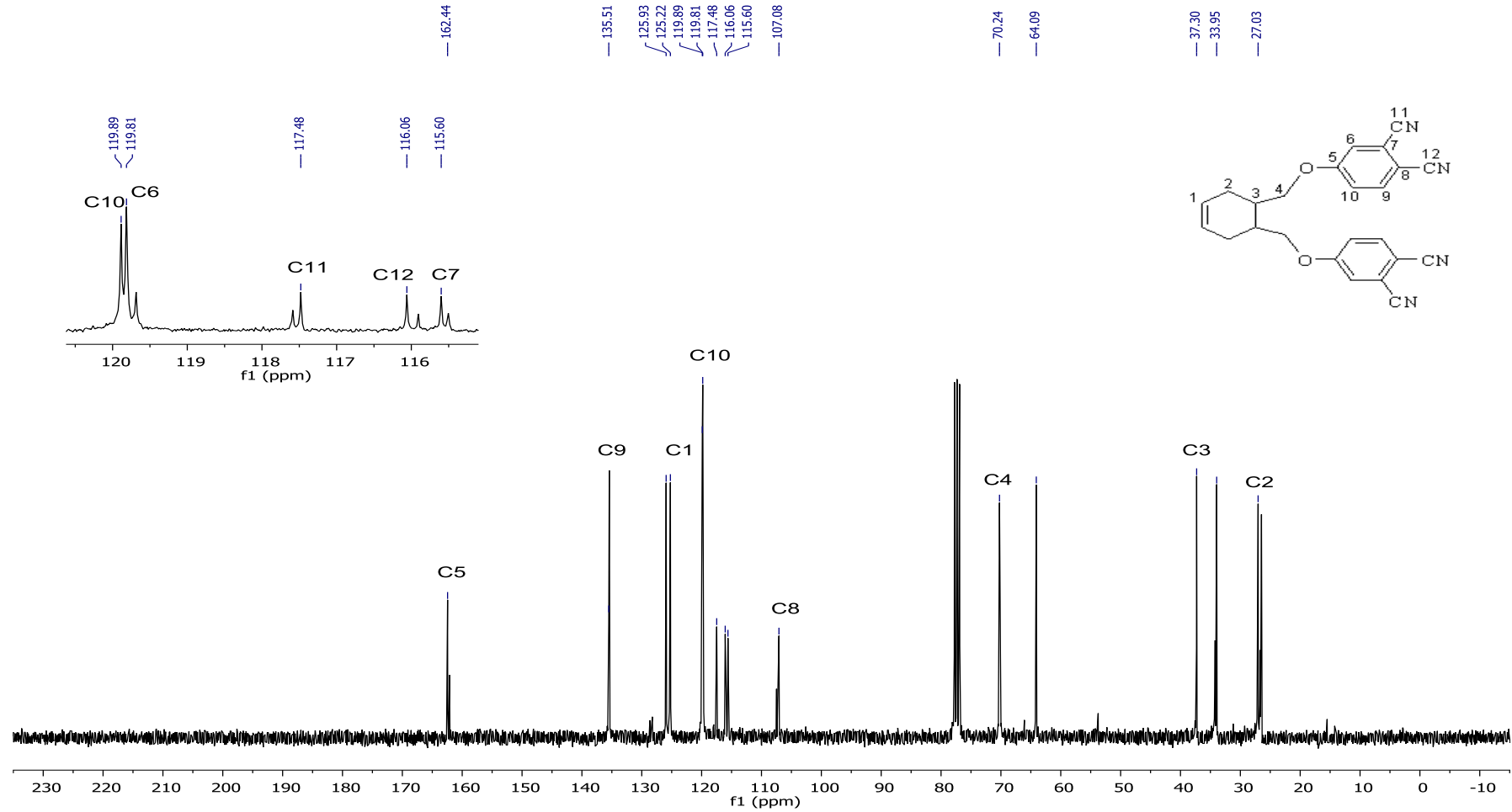
EK 4: 4 bileşğinin FT-IR spektrumu

Name	Description
MS 4 Kati	Sample 037 By SAUIR Date Sunday, October 18 2015

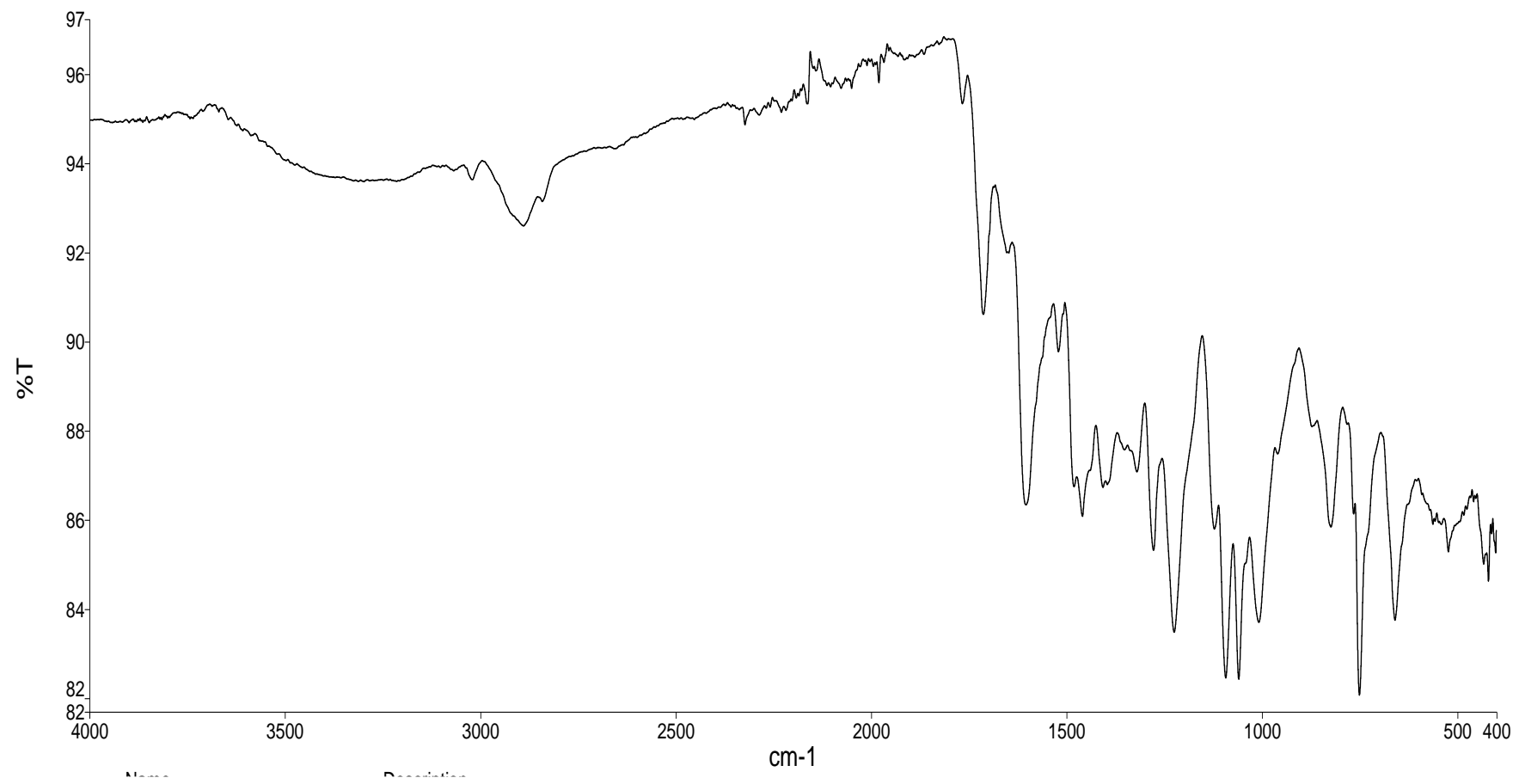
EK 5: 4 bileşğinin UV spektrumu



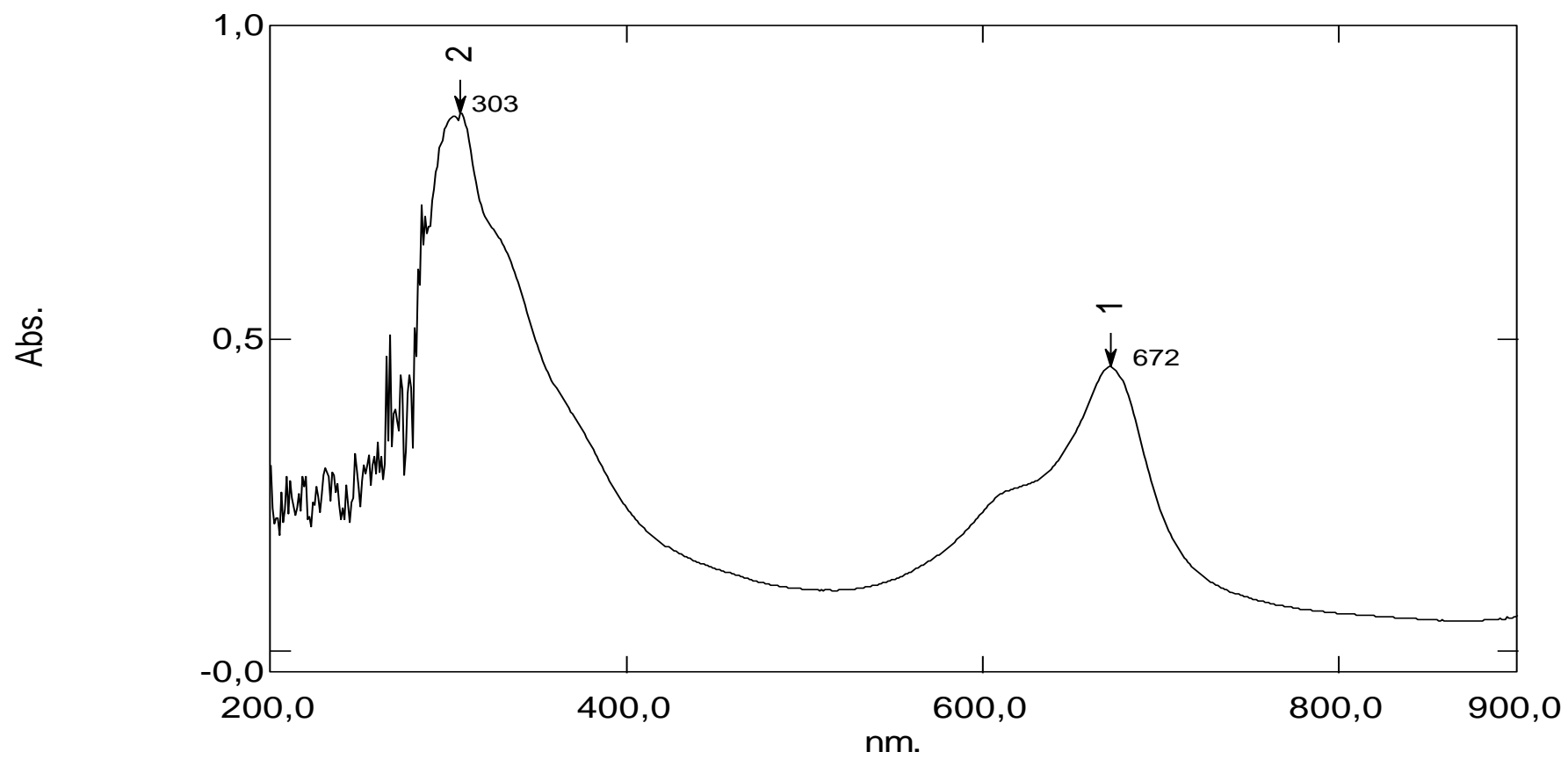
EK 6: 4 bileşiminin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)

EK 7: 4 bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu(75 MHz, CDCl_3)

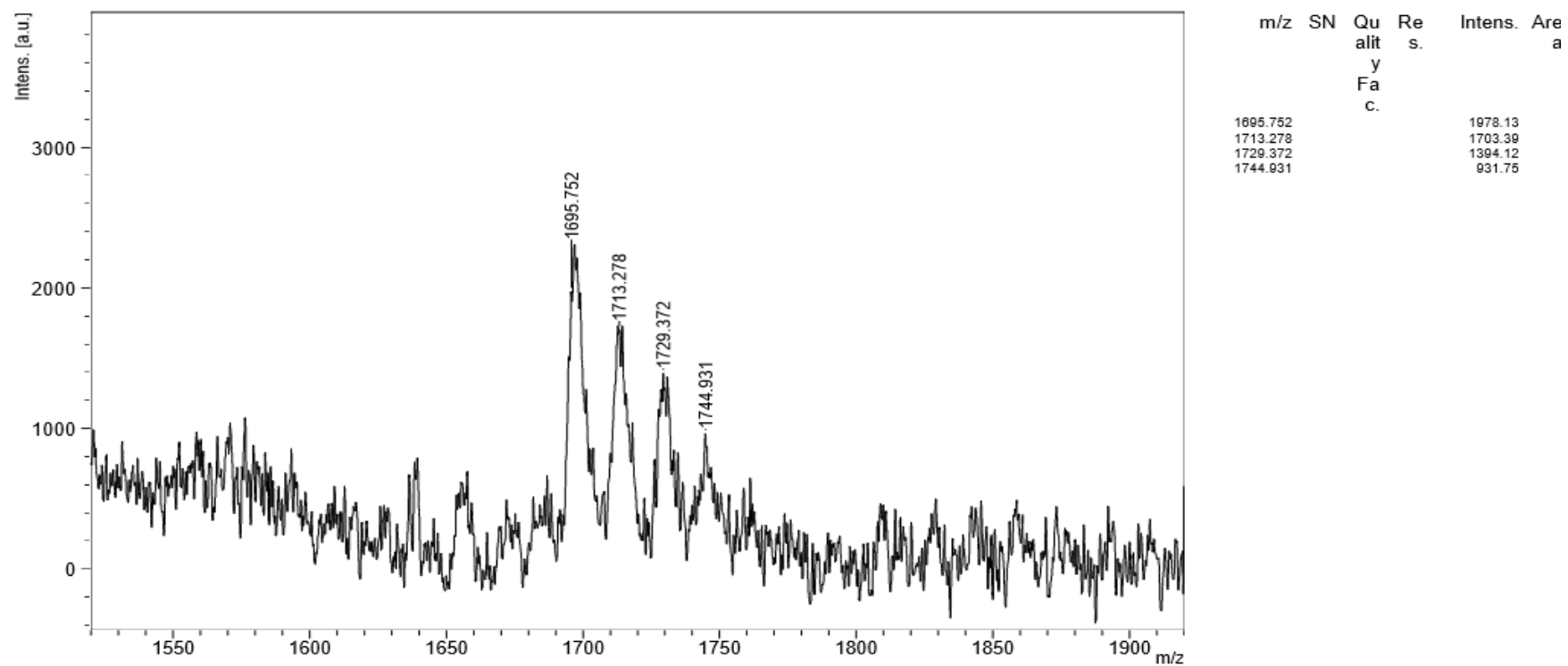
EK 8: 4a bileşiğinin FT-IR spektrumu

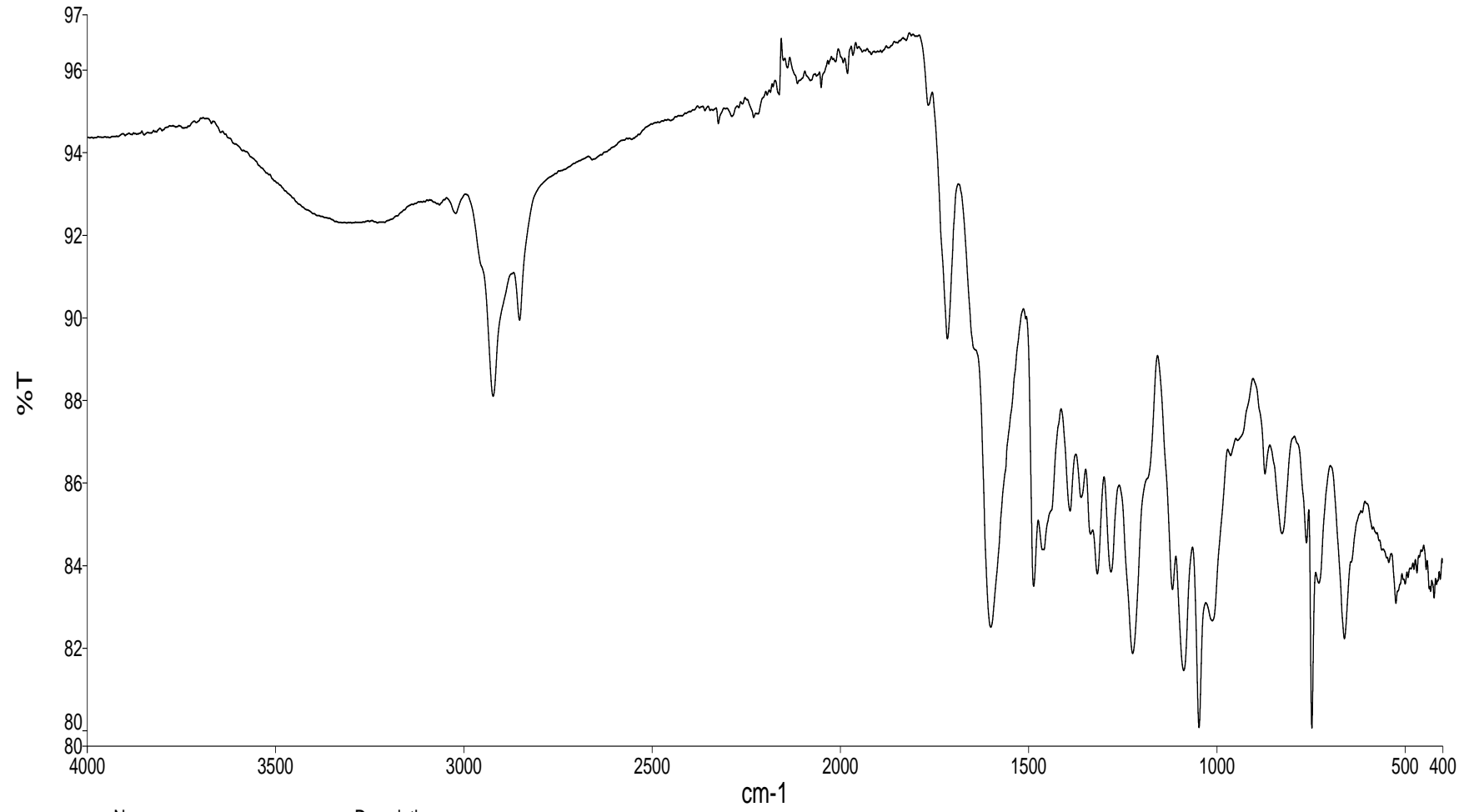


EK 9: 4a bileşğinin UV spektrumu

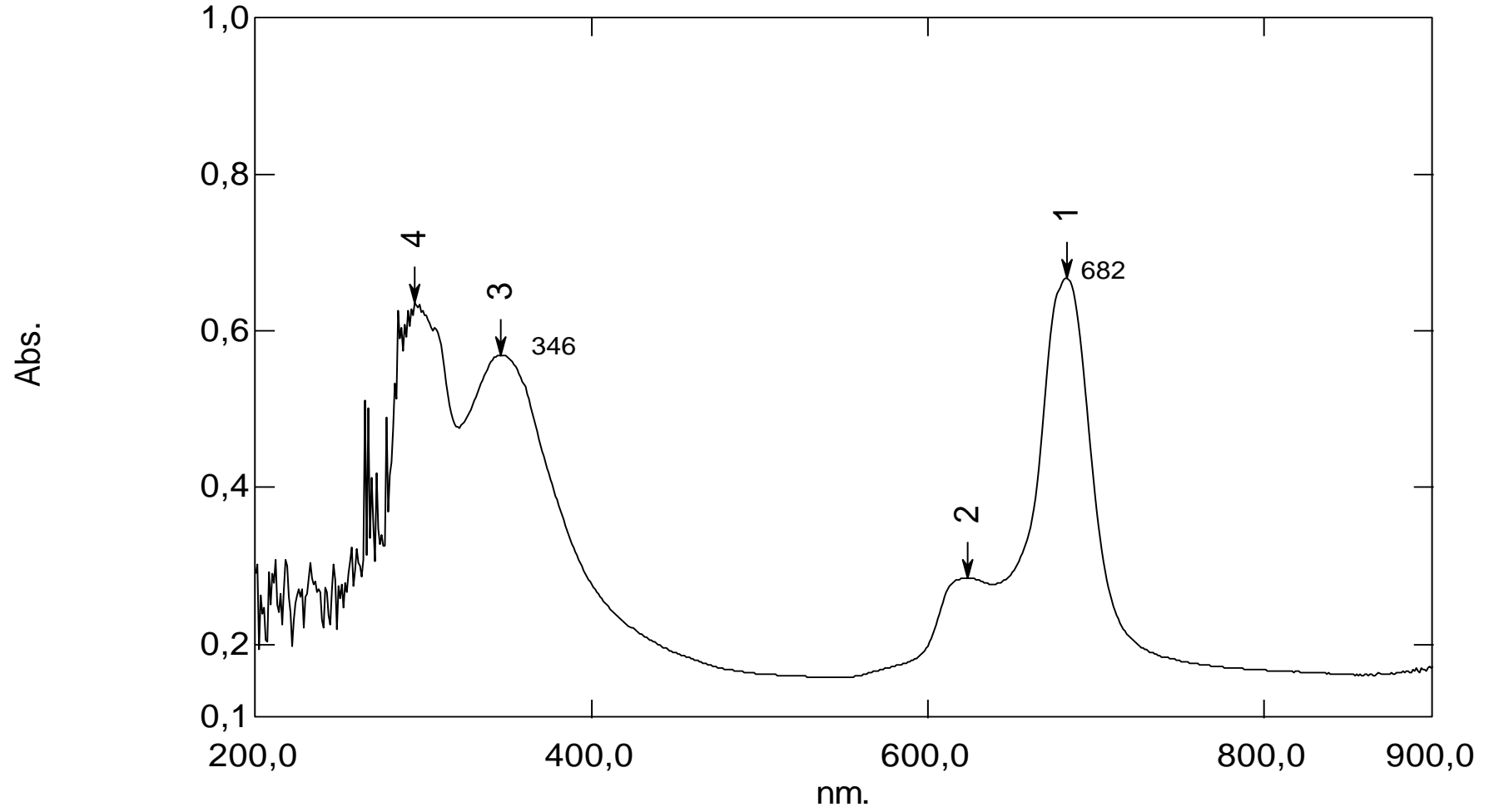


EK 10: 4a bileşğinin MALDI-TOF spektrumu

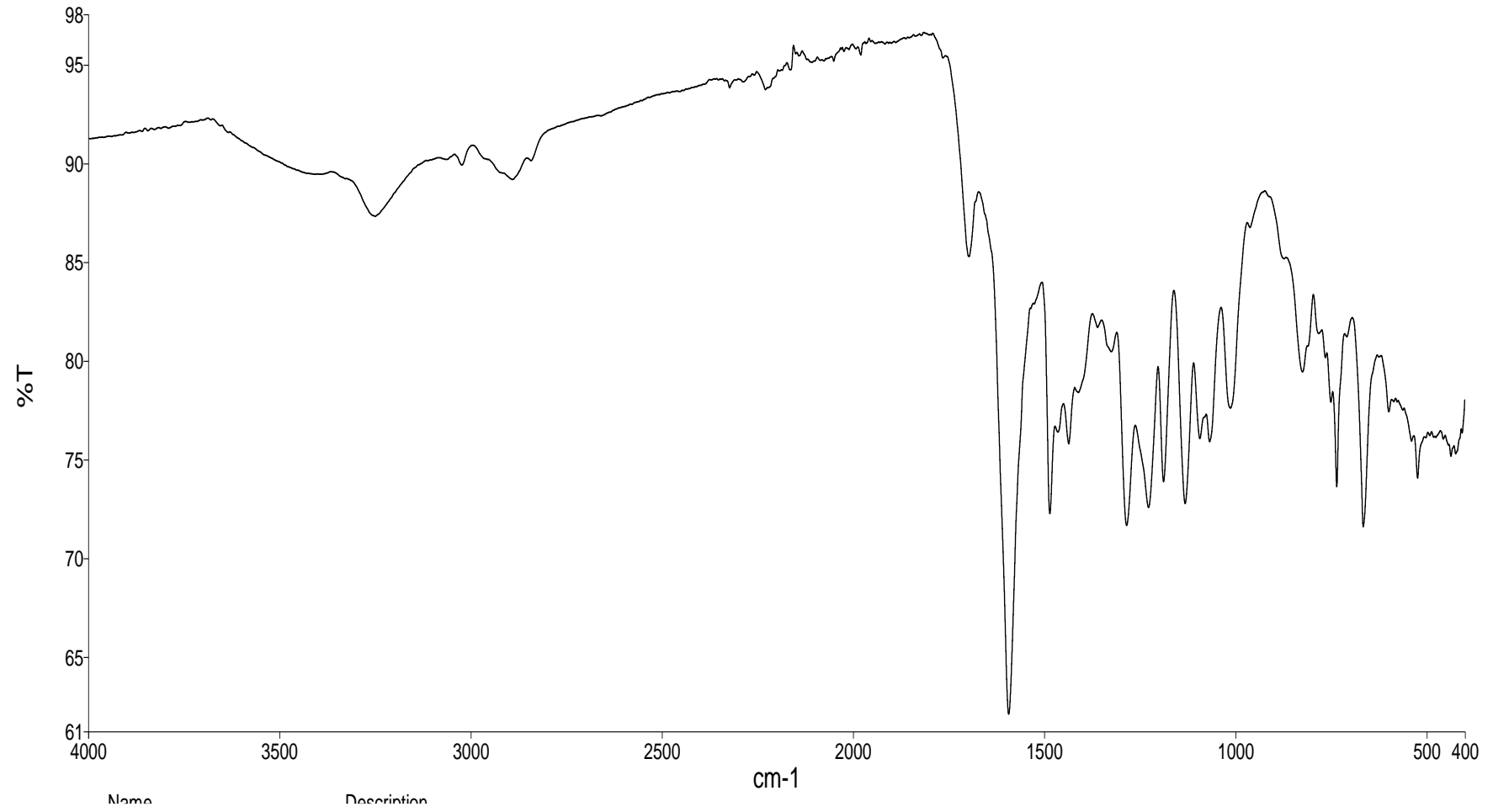


EK 11: 4b bileşğinin FT-IR spektrumu

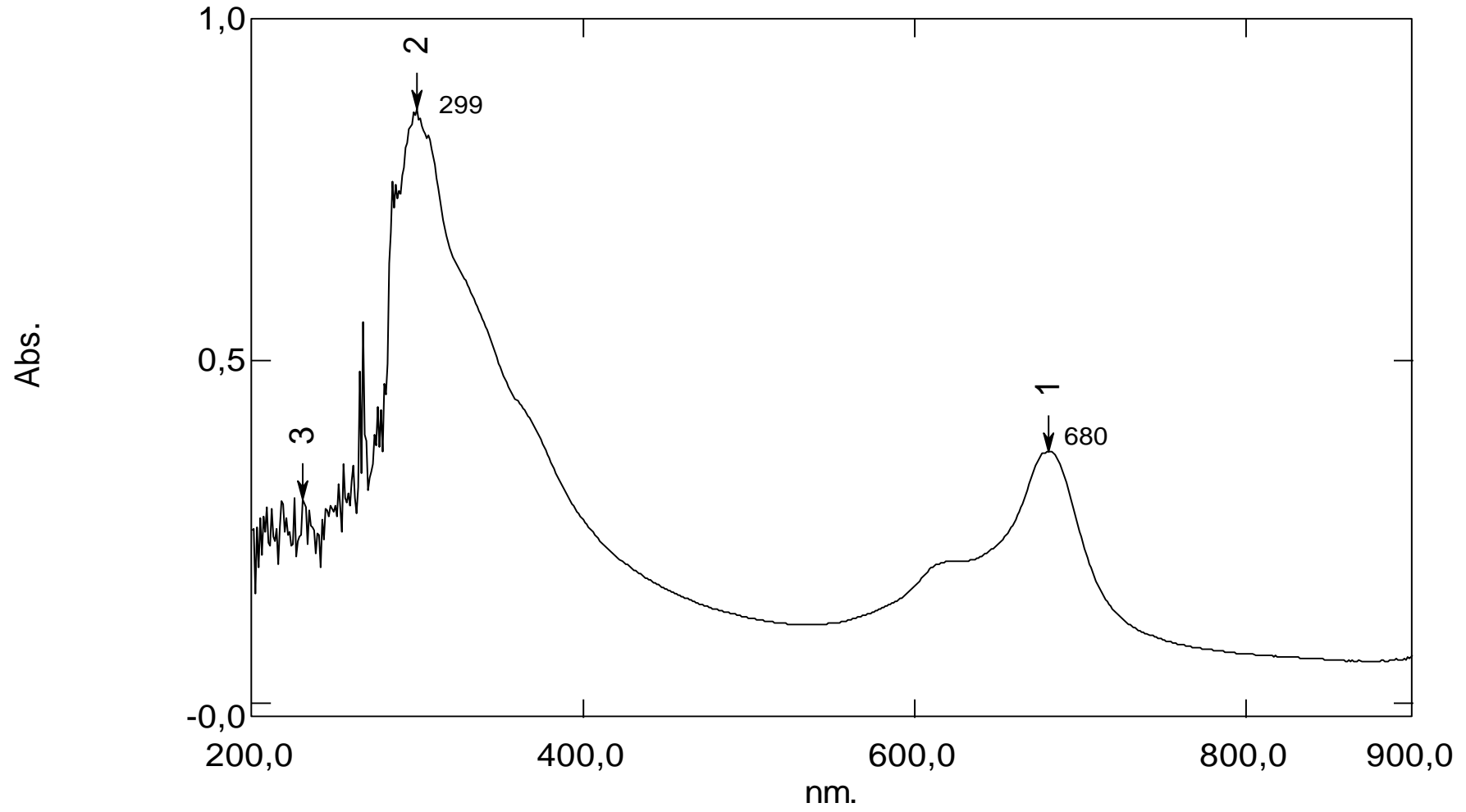
EK 12: 4b bileşğinin UV spektrumu



EK 13: 4c bileşiminin FT-IR spektrumu



EK 14: 4c bileşğinin UV spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

1991'de Diyarbakır'da doğdu. İlköğretim ve liseyi Sakarya'da bitirdi. 2014 yılında üniversiteyi bitirip Sakarya Üniversitesinde Kimya Bölümünde yüksek lisansa devam etmektedir.