

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUBSTITUE 1,2 DİSİYANO BENZEN
TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI REAKSİYONLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pelin ÇEBİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Eylül 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

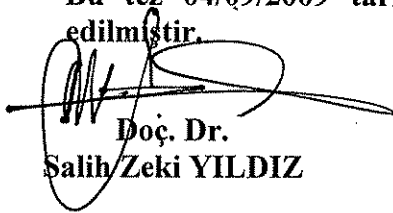
SUBSTITUE 1,2 DİSİYANO BENZEN
TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI REAKSİYONLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

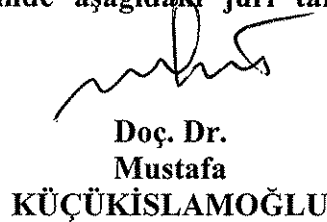
Pelin ÇEBİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

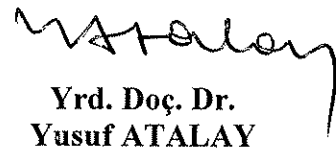
Bu tez 04/09/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr.
Salih/Zeki YILDIZ

Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU

Üye


Yrd. Doç. Dr.
Yusuf ATALAY

Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi. Tez çalışması Sakarya Üniversitesi BAPK tarafından Lisans Üstü Tez Projeleri kapsamında 2007-50-01-053 proje numarası ile desteklendi.

Bu çalışmalarım sırasında bana her türlü yardım ve desteği sağlayan değerli önerileriyle yol gösteren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimim sırasında gerekli imkanları sağlayan Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında beni her yönden destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen Uzman. Murat TUNA'ya , Doç.Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na, Doç. Dr. Mustafa ARSLAN'a, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ZENGİN'e, Arş. Gör. Hülya DUYMUŞ'a, Arş. Gör. Fatih SÖNMEZ'e, Araş. Gör. Semra Yılmaz KESKİN'e, Araş. Gör. Can Serkan KESKİN'e ve emeği geçen bütün hocalarıma ve laboratuardaki çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi tüm desteğini her zaman yanımda hissettiğim aileme ve özellikle çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği gösteren kardeşim Nihan Ayla ÇEBİ'ye sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları	2
1.2. Ftalasiyoninler.....	3
1.2.1. Buluş, yapısal belirleme.....	3
1.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması.....	8
1.4. Ftalosiyanin Kullanım Alanları.....	9
1.5. Ftalosiyaninlerin Elde Yöntemleri.....	10
1.5.1. o-Siyano benzamit ftalosiyanin eldesi	10
1.5.2. o-Dibromo benzen üzerinden ftalosiyanin eldesi	11
1.5.3. Ftalonitril üzerinden ftalosiyanin eldesi.....	12
1.5.4. 1,3-Diiminoizoindolin üzerinden ftalosiyanin eldesi.....	13
1.5.5. Ftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanin eldesi.....	15
1.5.6. 1-İmino-3-metiliyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanin eldesi	15
1.5.7. Tetrasikloheksano tetraaza porfirinin dehidrasyonundan ftalosiyanin eldesi.....	16
1.5.8. Subsftalosiyanin üzerinden substitue asimetric ftalosiyanin eldeside.....	17
1.6. Rosenmund Von Braun Reaksiyonu ve Nitril Bileşiklerinin Eldesi.....	18

1.6.1. Rosenmund von braun reaksiyon mekanizması.....	18
1.7. Arilnitritlerin Sentezlenmesinde Yeni Yöntemler	22
1.7.1. Sıvı kristal tetra ve okta substitue ftalosiyanınların sentezi ve nitelendirilmesi.....	22
1.7.2. Aril bromürün mikrodalga desteği ile siyanürleşmesi.....	22
1.7.3. Aril klorürlerin mikrodalga destekli paladyum katalizli siyanürleşmesi.....	23
1.7.4. Bidentate fosfor ligandı kullanımıyla paladyum katalizli siyanürleşme.....	23
1.7.5. Oksijenden korumak için PMHS kullanımı ile atmosfere açık ortamda paladyum katalizli siyanürleşme.....	24
1.7.6. 1,2 Diamino-4,5 ftalonitril eldesinde yeni yöntem	25
1.7.7. Hezadekopropoxy-substitue diftalosiyanın komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve elektrokimyasal çalışmaları.....	26
BÖLÜM 2. DENEYSEL KISIM.....	28
2.1. Yapılan Çalışmanın Amacı	28
2.2. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar.....	28
2.2.1. Kullanılan maddeler.....	28
2.2.2. Kullanılan cihazlar	28
2.3. Brom Süstitüe Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	29
2.3.1. Kateholün bromlanması tepkimesi (4,5-dibromo katehol eldesi). 29	
2.3.2. Dibromo-o-ksilen bileşiğinden 1,2-dibromo-4,5-bis(bromometil)benzen eldesi	29
2.3.3. Dietil 2,2'-(4,5-dibromo 1,2-fenilen) bis(oxi) diasetat eldesi.....	30
2.3.4. 1,2-Bis (2-kloroteoksi)-4,5-dibromobenzen sentezi	31
2.4. Disubstitue Brombenzenli Başlangıç Maddelerinden Ftalonitril Türevlerinin Sentezi.....	32
2.4.1. Dibromo orto ksilenden 4,5-dibromoftalonitril eldesi.....	32
2.4.2. 1,2 dibromo 4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis (2-kloro etoksi) ftalonitril eldesi.....	33
2.4.3. 1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis (bromoetil) ftalonitril eldesi	34

2.4.4. Dietil2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen) bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2-(4,5-disiyano 1,2-fenilen)bis(oxi) diasetat eldesi.....	35
2.4.5. 4,5 dibromo benzen başlangıç maddesinden 4,5 dihidroksi ftalonitril eldesi.....	36
BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR.....	37
BÖLÜM 4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	47
EKLER.....	52
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Pc	: Ftalosiyenin
MPc	: Metal Ftalosiyenin
FreePc	: Metalsiz Ftalosiyenin
NMP	: N-metil pirolidon
EtOAc	: Etil asetat
kV	: Kilovolt
°C	: Santigrat Derece
°F	: Fahrennait Derece
°A	: Angstrom
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
cm	: Santimetre
α	: Alfa
β	: Beta
HF	: Hartree-Fock
B3LYP	: Yoğunluk fonksiyon teorisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Ftalosiyanın.....	3
Şekil 1.2.	(a) Pirool, (b) Porfin.....	5
Şekil 1.3.	Tetraaza porfin veya porpirazin	5
Şekil 1.4.	Klorofil.....	6
Şekil 1.5.	Hem.....	6
Şekil 1.6.	a) Tetrasikloheksanotetraaza porfin, b) Oktametiltetraaza porfin	7
Şekil 1.7	(a) Ftalosiyanın Molekülünün Aktif uçları, (b) Ftalosiyanın Molekülünün Numaralandırılması	9
Şekil 1.8.	o-Siyano Benzamit üzerinden Ftalosiyanın Eldesi	11
Şekil 1.9.	o-Dibromo Benzen Üzerinden Falosiyanın Eldesi	11
Şekil 1.10.	Ftalonitril üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	12
Şekil 1.11.	1,3-Diiminoizoindolin üzerinden simetrik ftalosiyanın eldesi.....	13
Şekil 1.12.	1,3-Diiminoizoindolin üzerinden simetrik ftalosiyanın eldesi.....	14
Şekil 1.13.	Çapraz kondenzasyonla disubstitue ftalosiyanın eldesi.....	14
Şekil 1.14.	Ftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanın eldesi.....	15
Şekil 1.15.	1-İmino-3-metiliyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi.....	16
Şekil 1.16.	Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanın Eldesi.....	16
Şekil 1.17.	Subsftalosiyanın Üzerinden Substitue Asimetrik Ftalosiyanın Eldesi....	17
Şekil 1.18.	Geçiş metali katalizörü kullanılan sübstitusyon reaksiyonu.....	21
Şekil 1.19.	Mikrodalga ışınlanması ile aril bromürlerin siyanürlenme.....	23
Şekil 1.20.	4-klorobenzanilinin siyanürlenme tepkimesi.....	23
Şekil 1.21.	Zn(CN) ₂ içinde Palladyum katalizörlü siyanürleme tepkimesi.....	25
Şekil 1.22.	1,2-diamino-4,5-ftalonitril eldesi.....	26
Şekil 1.23.	4,5 dibromo katehol başlangıç maddesinden 4,5 dipropiloksibenzen eldesini	27

Şekil 2.1.	Kateholün bromlanması tepkime mekanizması	29
Şekil 2.2.	Dibromo-o-ksilen bileşiğinden 1,2-dibromo-4,5-bis (bromometil) benzen eldesi	30
Şekil 2.3.	4,5 Dibromo benzen 1,2 diol başlangıç maddesinden Dietil2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat eldesi	30
Şekil 2.4.	(6) Bileşiğinin eldesi	31
Şekil 2.5.	Dibromo orto ksilenden 4,5-dibromoftalonitril eldesi	33
Şekil 2.6.	1,2 dibromo 4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis(2-kloro etoksi) ftalonitril eldesi	33
Şekil 2.7.	1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis (bromoetil) ftalonitril eldesi	34
Şekil 2.8.	Dietil2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2-(4,5-disiyano1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat eldesi	36
Şekil 2.9.	4,5 dibromo benzen başlangıç maddesinden 4,5 dihidroksi ftalonitril eldesi	36
Şekil 4.1.	(11) bileşiğinin hidroksi-6-(iminometilen)-3-oxosikloheksan-1,4-dienkarbonitril bileşiği ile denge reaksiyonu	44
Şekil 4.2.	4-hidroksi-6-(iminometilen)-3-oxosikloheksan-1,4-dienkarbonitril bileşiğinin üç boyutlu molekül şekli	45

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.	Zn(CN) ₂ ile DPCB ligandı kullanarak paladyum katalizörü ile aril halojenlerin siyanürlenmesi	24
Tablo 2.	Aril bromürlerin PMHS eşliğinde atmosfere açık ortamda siyanürlenmesi	25
Tablo 3.	Dibromo orto ksilenden 4,5-dibromoftalonitril eldesi tepkime şartları ..	32
Tablo 4.	Dietil 2,2'-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2'-(4,5-disiyano 1,2-fenilen)bis (oxi)diasetat eldesi tepkime şartları	35
Tablo 5.	Dibromo orto ksilenin nitrilleme denemeleri.....	41
Tablo 6.	Dibromo orto ksilenin nitrilleme denemeleri.....	41
Tablo 7.	1,2 dibromo 4,5-bis (2 kloroetoksi) benzenin nitrilleme denemeleri.....	42
Tablo 8.	Dietil 2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetatın nitrilleme denemeleri.....	42
Tablo 9.	1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen başlangıç maddesinin nitrilleme denemeleri	43
Tablo 10.	Dietil 2,2'-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2'-(4,5-disiyano 1,2-fenilen)bis (oxi)diasetat eldesi tepkime şartları	45

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Rosenmund Von Braun reaksiyonu, ftalosiyanimler, nitrilleme HF, B3LYP hesaplama yöntemleri

Bu çalışmada substitue ftalosiyanim hazırlanmasında kullanılmak üzere substitue 1,2 disiyano benzen türevleri hazırlanmıştır.

Literatüre göre hazırlanan dibromo orto ksilen, dietil 2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat, 1,2 dibromo 4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen ve 1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil) başlangıç maddeleri Rosenmund Von Braun Reaksiyonu yöntemiyle CuCN ve N-metil pürolidon içerisinde tepkimeye sokuldu.

Reaksiyonu hızlandırmak için literatür taramaları sonucunda KI ve Pd/C katalizörleri ilave edilerek tepkime şartları iyileştirildi. Argon atmosferi altında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda daha önce mono substitue bromobenzen bileşiklerine uygulanan yöntemlerle dietil 2,2'-(4,5-disiyano 1,2-fenilen)bis (oxi)diasetat, 4,5-bis(2-kloro etoksi) ftalonitril, 4,5-bis (bromoetil) ftalonitril, 4,5-dibromoftalonitril bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni substitue ftalonitril bileşiklerinin yapıları FT-IR, ¹H-NMR elementel analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

PREPARATION REACTIONS OF 1,2 DISUBSTITUE DICYANO BENZENE DERIVATIVES

SUMMARY

Keywords: Rosenmund Von Braun Reactions, phthalocyanines, cyanation, HF and B3LYP calculation methods

Substitue 1,2 dicyano benzene derivatives have been prepared for using synthesis of substitue phthalocyanine on this study.

Prepared according to literature dibromo orto xylene, diethyl 2,2'-(4,5-dibromo-1,2-phenylene)bis(oxi)diacetate, 1,2 dibromo 4,5-bis(2-chloroethoksi)benzene and 1,2 dibromo 4,5-bis(bromomethyl) starting materials have been reacted with CuCN in NMP by Rosenmund Von Braun Reaction procedure.

Based on literature scanning for accelerate the reactions by adding KI and Pd/C catalysts provided better reaction conditions. These reactions have been realised under Argon atmosphere. Diethyl 2,2'-(4,5-dicyano 1,2-phenylene)bis(oxi)diacetate, 4,5-bis(2-chloro ethoksi) phthalonitrile, 4,5-bis(bromoethyl) phthalonitrile, 4,5-dibromophthalonitrile have been synthesised by the procedure applied to mono substitue bromo benzene derivatives before.

New synthesized substitue phthalonitrile structures were determined with spectroscopic methods such as elemental analyzes, FT-IR, ¹H-NMR

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası ve koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki ilk çalışmalar Danimarkalı kimyager S. M. Jorgensen (1837-1914) ve isviçreli bilim adamı Alfred Werner (1866-1919) tarafından gerçekleştirilmiştir. Werner'in koordinasyon teorisi üzerindeki çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel Ödülünü kazandırmıştır [1].

Klasik anlamda, bir metal atomu veya iyonu etrafına kümelenmiş olan ligandların oluşturduğu yapılara koordinasyon bileşikleridir. Bu bileşiklerde katyona bazen merkez atomu adı verilir. Böyle bir bileşik koordinasyon bileşiği olma özelliğini bazen anyonundan ($K_3[Fe(CN)_6]$ bileşiğinde olduğu gibi), bazen katyonundan ($[Cu(NH_3)_4]SO_4$ da olduğu gibi), bazende bileşiğin bütününden kazanır ($[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ bileşiğinde olduğu gibi). Bu bileşiklerde katyona (merkez atoma) bağlanan yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir. Ligandlar iki veya daha fazla donör atomu içerdiğinde, merkez atoma bağlanarak bir veya daha fazla halkalı bileşikler oluşturur. Oluşan bu halkalı bileşiklere şelat kompleksleri, bu tür ligandlara ise şelat oluşturuş ligand denir [2].

Sentezlenen ilk koordinasyon bileşiği, Prusya mavisidir. Bu madde ressam boyası yapmakla ün salmış Diesbach tarafından 18. asır başlarında elde edilmiştir. $Fe_7(CN)_{18}(H_2O)_x$ ($x= 14-16$) Prusya mavisi yapısında kuvvetli siyanur bağlarıyla bağlanmış demir atomlarından oluşmaktadır. Bu da bileşiği oldukça kararlı kılmaktadır. Bu bileşik elde edildiği zaman henüz koordinasyon kimyasının adı bile bilinmemekteydi. O günlerde kimyaya Valans Teorisi hakimdi ve bu teoriye göre katyonlar, ancak valans sayısı kadar bağ yapabilirlerdi. Bu düşünce koordinasyon kimyası için son derece sakıncalı olmuş ve onun gelişmesini uzun yıllar engellemiştir. Fakat aynı teori organik kimyanın gelişmesine çok yardımcı olmuştur [2]. Valans bağ teorisi, karbon bileşiklerinin stereokimyasını açıklayabilmek için

L.Pauling tarafından geliştirilmiş ve sonradan koordinasyon bileşiklerine uygulanmıştır. Kısaca, s,p,d orbitallerinden meydana gelen hibrit orbitaller yardımıyla koordinasyon bileşiklerinin stereokimyalarını ve magnetik özelliklerinin açıklamak, valans bağ teorisinin temelini teşkil eder [3].

Werner'in teorisine göre koordinasyon bileşiklerinde esas valans ve yardımcı valans olmak üzere 2 tür valans vardır. Esas valans koordinasyon bileşiğindeki merkez atomun oksidasyon sayısı, yardımcı valans ise merkez atomun koordinasyon sayısıdır. Ayrıca Werner bu teoriyle koordinasyon bileşiklerinin stereo kimyası ile de ilgilenmiştir. Bu teorisini daha da ileriye götürerek altı koordinasyonlu komplekslerde merkez atomun çevresinde ligandların oktahedral geometride düzenlendiğini göstermiştir. Zaman içerisinde koordinasyon bileşiklerinin yapılarını ve bağ özelliklerini açıklamada birçok teori ortaya sürülmüştür. Ortaya çıkan her teori zaman içerisinde yetersizliğinden dolayı bir yenisinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [2]. Valans Bağ Teorisinden sonra sırasıyla, merkez atom ve ligand etkileşimini elektrostatik etkileşime dayandırarak açıklayan Kristal Alan Teori, bütün bileşiklerin moleküler yapıda olduğu ve merkez atom ile ligandlar arasındaki bağların orbital bindirmesi sonucu oluştuğu kabulünü yapan Moleküler Orbital Teori ve son olarakta Ligand Alan Teoridir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında Moleküler Orbital Teori ve Ligand Alan Teori sıklıkla kullanılmaktadır [3].

1.1. Koordinasyon Bileşiklerinin Kullanım Alanları

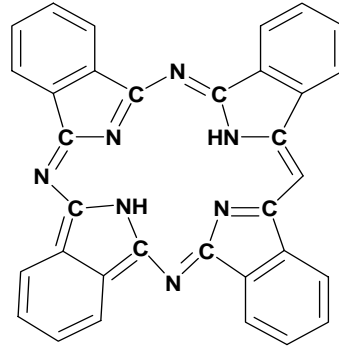
Günümüzde koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Özellikle hayatın devamı için gerekli olan kandaki hemoglobinin yapısında bulunan hemin prostetik grubu ve bitkilerde fotosentez olayını gerçekleştiren yeşil pigment klorofil maddesi de koordinasyon bileşiklerine örnektir [4]. Bu tür koordinasyon bileşikleri ftalosiyaninler olarak adlandırılmıştır. "Ftalosiyanin" sözcüğü yunanca "kaya yağı" anlamına gelen nafta ve "koyu mavi" anlamına gelen "siyanin" kelimelerinden türetilmiştir. Ftalosiyaninler porfirin makro halkası gibi düzlemsel, 18 π elektronuna sahip oldukları için aromatik özellik göstermeleri bu komplekslerin oldukça geniş alanda kullanılmasına sebep olmuştur [49]. Koordinasyon bileşikleri boyar madde olarak, otooksidasyon kataliz, polimerizasyonda, analitik reaktifler olarak, su

geçirmez ve ateşe dayanıklı malzeme yapımında, ilaç sanayinde, metal ekstraksiyonunda ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle Ti^{+} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} gibi çok zehirli ağır metal katyonların sebep olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde koordinasyon bileşikleri önemli rol oynar [51].

1.2. Ftalasiyoninler

1.2.1. Buluş, yapısal belirleme

“Phthalocyanine” sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir.



Şekil 1.1. Ftalasiyanin

Ftalasiyaninler ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından, yüksek sıcaklıkta ftalimid ve asetik anhidritten o- cyanobenzenamid üretimi sırasında yan ürün olarak bulunmuş sentetik bir makrosiklidir. Ftalasiyanin bakır kompleksi (Cu-Pc) 1927 yılında obromobenzen ve bakır siyanürün piridindeki reaksiyonu ile Diesbach ve Van Der Weid tarafından elde edilmiştir [6-8]. Aynı zamanda bu bileşiğin istisnai kararlılığını da gözlemlədiler. Sentetik bir makrohalka olarak, en önemli boyar madde gruplarından ola ftalasiyaninlerin yapısının tam değeriendirilmesi 1928 yılında İskoçya'da Ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanması sırasında cam reaksiyon kabındaki çatlaktan dış çelik kısma sızan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur. Bu yapı Dandridge ve Dunsworth isimli iki çalışan tarafından incelenmiştir. Bu ikilinin ilk çalışmaları demir içeren bu yan ürünü oldukça kararlı ve çözünür olmayan pigment olarak bir

potansiyeye sahip olduğunu göstermişlerdir. Ftalosiyanın ilk sentezinden yaklaşık çeyrek yüzyıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyanın yapıları Robertson'un X-ışını Kırınım analizleri sonucunda 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır.

Ftalosiyanın birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır [50]. Bu yapı daha sonra X-ışını Kırınım Analizi tekniği ile doğrulanmıştır. Molekülün bir bütün olarak geometrisini ve elektron yapısını belirleyen bu merkezin yapısı metal komplekslerinin oluşumundaki kinetik parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Elektronik yapı N-H bağlarının kararlılığını ve solvent molekülü bağlama yatkınlığını belirler. Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini belirler. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışını kristallografi en güvenilir yöntemdir.

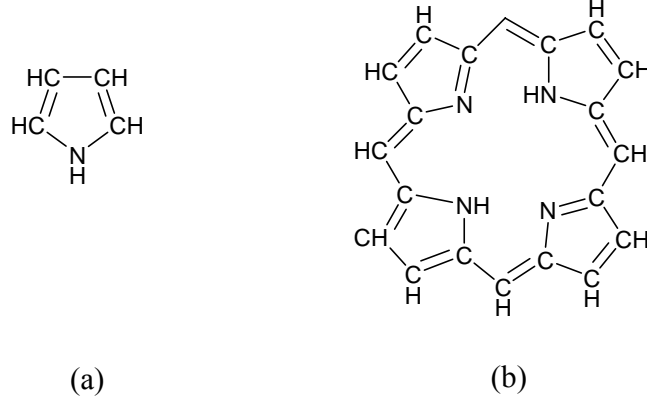
Ftalosiyanın yapısı porfirin sistemine benzemektedir. Farklılıklar dört benzo ünitesi ve mezo pozisyonunda bulunan dört azot atomudur. Metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir. Bu yüzden ftalosiyanınler tetrabenzotetraaza porfirin olarak da adlandırılırlar. Porfirinler, ftalosiyanınler, tetrabenzoporfirinler, ve porfirazinler, tetrapirrol türevleridir [7]. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlerden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinde gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve bağ uzunlukları bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirinlere göre 0.026 nm daha küçülmesine neden olmuştur [7].

Ftalosiyanınler, dört tane pirrol (şekil 1.2.a) birimi içeren, makrosiklik bileşiklerdir ve bu durumları itibarıyla pirrol birimi içeren üç grup bileşikten birini oluştururlar.

1) Porfirinler veya porfinler (Şekil 1.2.b)

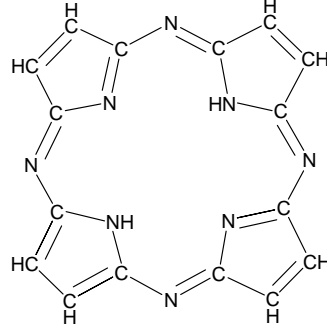
2) Tetraaza porfinler veya porpirazinler (Şekil 1.3)

3)Porfin halkası metilen grupları(-CH=) yerinde iki veya üç azot atomu içeren porfinler



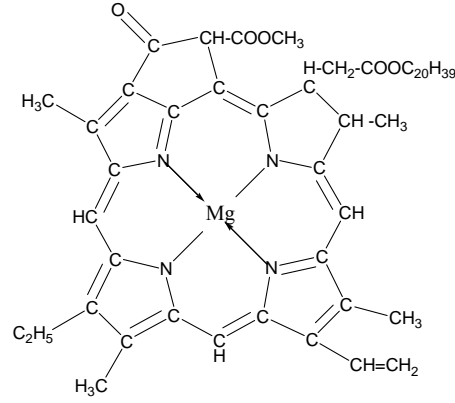
Şekil 1.2. (a) Pirool, (b) Porfin

Porfin serisinde, pirrol çekirdeği α -karbonlarından metilen gruplarına (-CH=) bağlıdır. Porpirazin serisinde ise pirrol çekirdeği α -karbonlarından dört aza (-N=) grubuna bağlıdır.



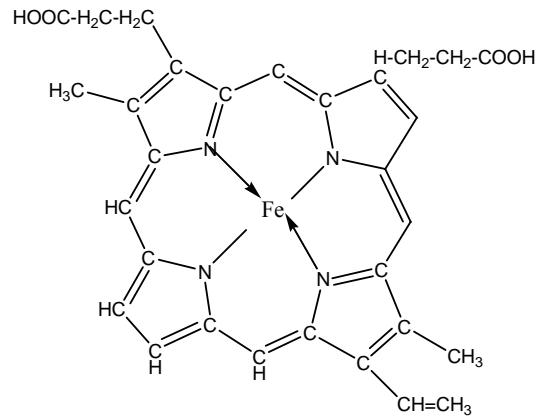
Şekil 1.3. Tetraaza porfin veya porpirazin

Porfin halkasının β -karbonlarına bağlı substituent içeren iki önemli porfin sınıfı bileşik ise klorofil ve hemdir.



Şekil 1.4. Klorofil

Klorofil-a, merkezinde magnezyum bulunan porfin sınıfı makrosiklik koordinasyon bileşiğidir ve doğanın yeşil rengini oluşturan temel yapı taşıdır. Doğada sentezlenen bu bileşiğin laboratuarda sentetik eldesi de başarılmıştır. Diğer bir tür olan "hem" ise proteinlerle kombinasyon yaparak hemoglobini oluşturur ki, memelilerde kana rengini veren madde olup, solunumdan sorumlu olan ana bileşiktir. Hem, merkezinde demir atomu içeren porfin türevidir.



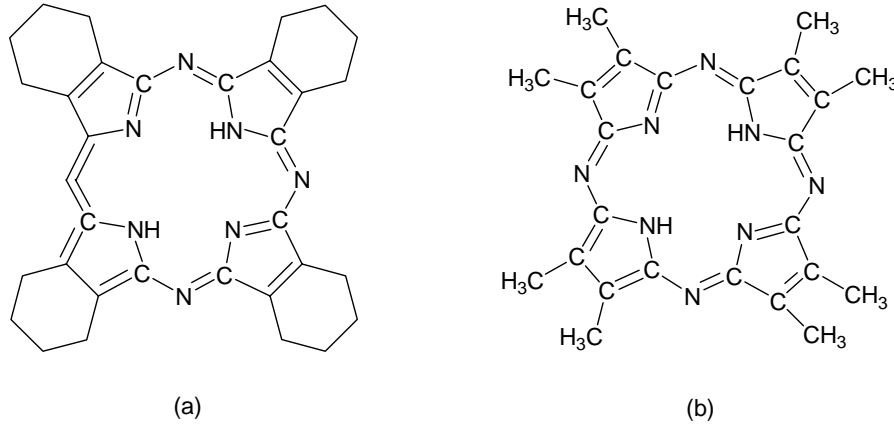
Şekil 1.5. Hem

Üç ana sınıf simetrik-tetraaza porfirin mevcuttur

1-Ftalosiyininler: Bu sınıfta pirrol ünitesinin β -karbonu bir benzen halkası karbonudur.

2-Tetrasikloheksano (Şekil-1.6.a) veya oktametil (Şekil-1.6.b) tetraaza porfinler: Bu grup bileşiklerde β -karbonuna substitue alkil grupları bağlıdır.

3-Magnezyum tetraaza porfinler



Şekil 1.6. a) Tetrasikloheksanotetraaza porfin, b) Oktametiltetraaza porfin

Linstead metalsiz ve birçok metalli ftalosiyanınlerin vakumda süblimleştirmeyle büyük tek kristaller oluşturarak saflaştırılabileceğini göstermiştir. Robertson molekül yapıları bilinen organik bileşiklerin kristal yapılarını belirleyecek teknikler geliştirmiştir. Metalsiz ftalosiyanın kesin X-ışını analizi yapılan ilk organik yapı olmuştur [9]. Elde edilen yapılar Linstead tarafından ileri sürülen yapıyı doğrulamış ve aromatik karakterden dolayı ftalosiyanınin π elektron sisteminin elektronik delokalizasyonunu göstermektedir. Muller alan-emisyon mikroskopunu kullanarak ilk direkt resmini rapor etmiştir. Vakumda sıvı azot sıcaklığında tutulan ince platin elektrot üzerine süblimleşmiş CuPc molekülleri yüksek voltajda floresanlı ekran üzerinde bir şekil oluşturmuşlardır.

Ftalosiyanınin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli Pc sentezlenebilir. Makrosiklik halkadaki $(4n+2)$ kuralına uyan 18π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumunda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Pc molekülüne farklı özellikler kazandırmak amacıyla periferik konumlarına çeşitli süstituentlerin, makrohalkaların bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesi söz konusudur. Pc'ler bozunmadan süblimleştiğinden

ve kolay kristallendiğinden çok saf ürünler elde edilebilir. Isısal yönden kararlıdırlar ve 400–500°C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce dekompoze olmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur [10].

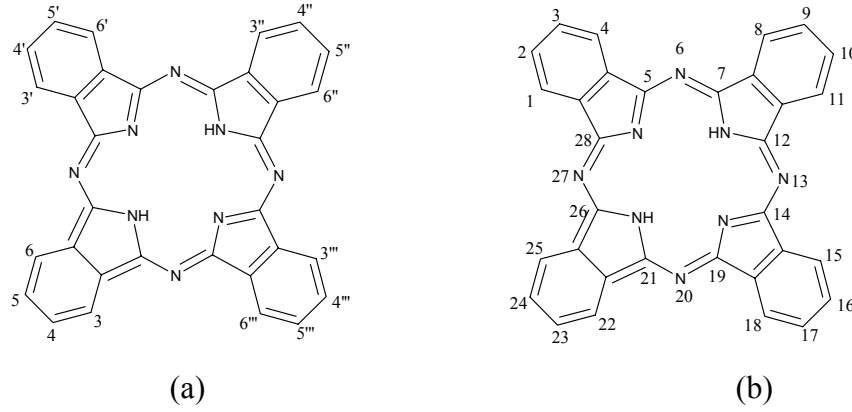
Reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemek, ftalosiyanın sentezinin önemli bir parçasıdır. Ayrıca sentez süresince istenmeyen metal-iyon safsızlıklarının oluşması ftalosiyanın elektronik davranışını etkiler [10].

1.3. Ftalosiyanın Adlandırılması

Ftalosiyanın ile eş anlamlı isimlendirmeler, terabenzotetraaza porfin veya tetrabenzoporphirindir. Ayrıca ftalosiyanın dört adet izoindol grubunun kondenzasyonundan oluşmuş olduğunda söylenebilir(Şekil-1.7.).

Daha genel anlamda ftalosiyanın terimi, tetraaza porfin halkasındaki pirrol birimlerine kaynaşmış benzen, naftalen, antrasen (şekil 1.8. a,b,c) gibi aromatik halkaları içeren türevlerin tümü olarak da tanımlanabilir.

Ftalosiyanınlar, içerdikleri reaksiyon aktivitesi yüksek hidrojen atomları sayesinde, diğer atomlar veya reaktif gruplarla yer değiştirme sonucu yeni türevlerini oluşturabilirler. Buna neden olan hidrojen atomları da Şekil 9a'da numaralanmış olarak gösterilmektedir. Böylece elde edilen substitue ftalosiyanınların isimlendirilmesinde temel ftalosiyanın molekülünün numaralanmasında genel olarak şekil 1.7'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.7 (a) Ftalosiyenin Molekülünün Aktif uçları, (b) Ftalosiyenin Molekülünün Numaralandırılması

Metalsiz ftalosiyaninler “serbest baz ftalosiyanin”, “dihidrojen ftalosiyanin” (H_2Pc) veya yalnız “ftalosiyanin” (Pc) olarak adlandırılırlar. Metalsiz ftalosiyaninlerde (MPc) bulunan katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak kısaltma yapılır (“ $ZnPc$ ” gibi).

Ftalosiyaninler ve substitue ftalosiyaninler, saflık dereceleri düşük olan bileşiklerdir ve karakterize edilmeye çalışıldıklarında, karakterizasyonunun derecesi, ftalosiyanin üretiminin ana hedefi olan koyu mavi renkle sınırlı kalmaktadır. Boya pigmenti yapmak için, yeterli olmasına rağmen renk, modern bir kimyacı için yeterli bir karakterizasyon kriteri değildir. Bu doğrultuda bahsedilen bir ftalosiyanin karakterizasyonu için en azından elementel analiz ve kütle spektroskopisi verileri gereklidir [11].

1.4. Ftalosiyanin Kullanım Alanları

Ftalosiyaninler pigment olarak çok kısa zamanda büyük ilgi çekmiş ve 1935’li yıllardan sonra birçok fabrika tarafından endüstriyel olarak üretilerek piyasaya sunulmuştur. Suda çözünen ilk ftalosiyanin boyası ftalosiyaninlerin polisülfonatlarıdır. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanin türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü olanlarıdır. Günümüzde ftalosiyaninler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Özellikle yazıcı mürekkeplerinde bakır ftalosiyanin kullanımı oldukça önemli yer tutar. Yeşilimsi

mavi renk tonuna sahip bakır ftalosiyanın renkli yazıcılar için uygundur. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı olduklarından plastiklerde ve boyalarda mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Klorlu ve bromlu türevleri yeşil organik boyar madde olarak çok önemlidir. Ayrıca yüksek kaliteli mürekkeplerin üretiminde (tükenmez kalemlerde, inkjetlerde v.b) ve tekstil boyası olarak kullanılmaktadırlar [55].

Boyar madde ve pigment olarak değerlendirilen metallsiz ve metalli ftalosiyanınların son zamanlarda malzeme biliminde de çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Örneğin, nonlinear optik malzeme olarak, sıvı kristal olarak, moleküler yarı iletken olarak [54], elektrofotografide [54], optik veri depolamada [58], fotodinamik kanser tedavisinde [53], yakıt hücrelerinde [56], fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltaik hücrelerde, gaz sensör cihazlarda algılayıcı olarak, elektrokromik madde olarak ve fotosensitizer olarak [57] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunların yanında gösterdikleri yüksek simetri, düzlemsellik ve elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyanınlar ilgi çekmeye devam etmektedir.

Süstitüe olmamış ftalosiyanın bileşiklerinin suda ve organik çözücülerde çözünürlüklerinin çok düşük olması, yapılacak araştırmalar ve kullanım alanları açısından engel teşkil etmektedir. Bu amaçla periferel pozisyonlara hacimli gruplar veya uzun zincirlerin ilave edilmesi çözünürlük problemini ortadan kaldırırken farklı uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimi sağlayacaktır. Bu açıdan başka metal iyonlarını bağlayabilecek donör grupları taşıyan makrohetero halkalı gruplar özellikle yararlıdır. Donör grup olarak yalnız oksijen içeren taç eterler, alkali ve toprak alkali metalleri ile etkileşirken, aza eterli geçiş metalleri ile kompleks oluşturur.

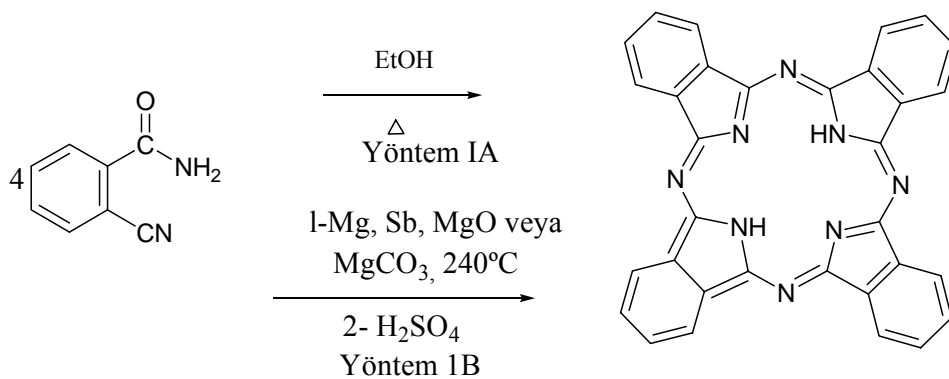
1.5. Ftalosiyanınların Elde Yöntemleri

1.5.1. o-Siyano benzamid ftalosiyanın eldesi

Ftalosiyanın ilk eldesi olan bu yöntemde, Tcherniac ve arkadaşları o-siyano benzamidin sentezi sırasında yan ürün olarak ftalosiyanını elde etmişlerdir. Verimi

düşük olan bu yöntem, o-siyano benzamidin alkol içerisinde reflaksından ibarettir (Şekil 1.8 Yöntem IA).

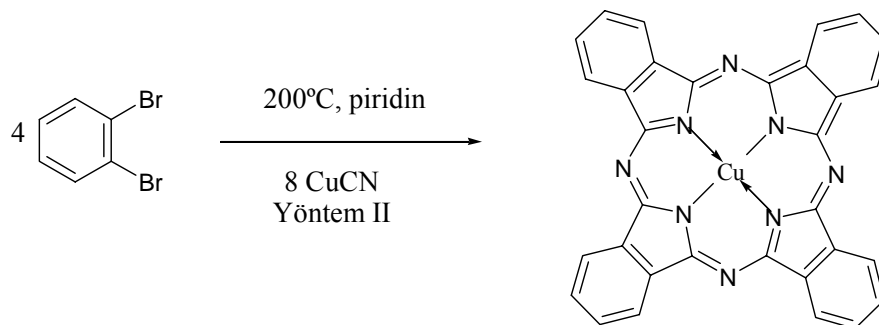
Daha sonra bu yöntemi geliştiren Linstead ve arkadaşları, Mg veya Sb metallerinin oksit veya karbonatlarını kullanarak önce metaloftalosiyanin elde etmişlerdir. Buna takiben soğuk, konsantre sülfat asidi ile muamele sonucunda, metalin uzaklaştırılması ile ftalosiyanin sentezinde verimi, %40' ların üzerine çıkarmayı başarmışlardır (Şekil 1.8 Yöntem IB [54]).



Şekil 1.8. o-Siyano Benzamit üzerinden Ftalosiyanin Eldesi

1.5.2. o-Dibromo benzen üzerinden ftalosiyanin eldesi

Ftalosiyaninin ikinci kez sentezi, 1972'de Dresbach ve Van Der Weid tarafından yapılmıştır. Reaksiyonda o-dibromo benzen, bakır (I) siyanür ve piridin kullanılmış ve sonuçta %23 verimle bakır ftalosiyanin eldesi başarılmıştır (Şekil 1.9) [15].



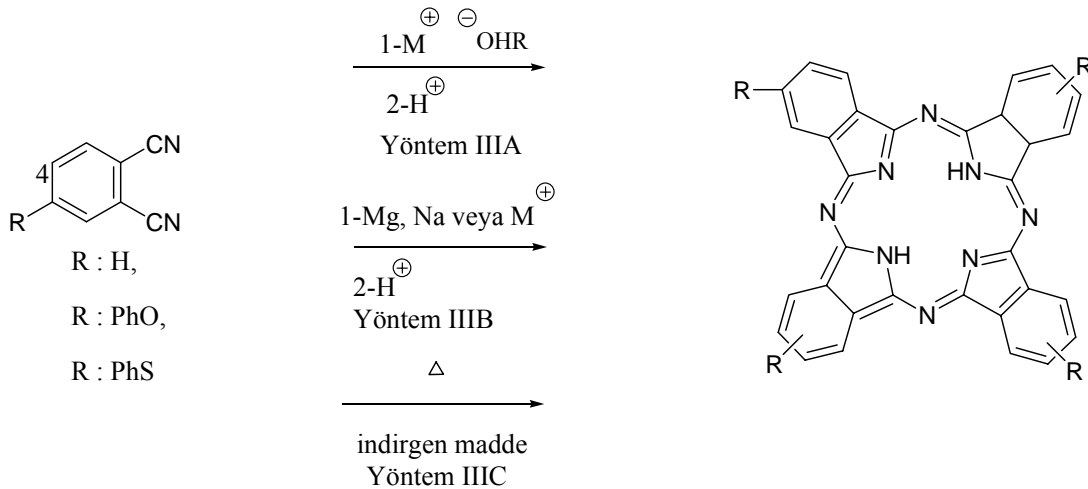
Şekil 1.9. o-Dibromo Benzen Üzerinden Falosiyanin Eldesi

1.5.3. Ftalonitril üzerinden ftalosiyanın eldesi

Ftalonitrilin sodyum veya lityum n-pentanoksit ile n-pentanol içerisindeki 135-140 °C'deki muamelesi ftalosiyanın verir ki, buradan metalsiz ftalosiyanine konsantre sülfat asidi metalin uzaklaştırılması sonucuna varılır. Bu yöntemle 2-N,N'-dimetilaminoetanol içinde amonyak gazı ile reaksiyonunu içerir. Bu yöntemle elde edilen ftalosiyanın verimi %90 gibi değerdir ve ele geçen ürün kuvvetli bazik şartlara dayanıklıdır. Ayrıca bu yöntemde alternatif bir yöntem de alkoksit yerine 1,8-diazabisiklo [5.4.0]-undek-7-en (DBU) ve 1,5-diazabisiklo [4.3.0]-non-5-en (DBN)'nin baz olarak kullanıldığı yine n-pentanol içinde 200°C'de gerçekleştirilen reaksiyondur (Şekil 1.10 Yöntem IIIA).

Ftalonitril üzerinden gerçekleştirilen diğer bir yöntemde ise Mg veya Na metali ile 200°C'de metaloftalosiyanın ve buradan da konsantre H₂SO₄ ile muamelesi ile metalin uzaklaştırılması sonucu metalsiz ftalosiyanın sentezlenir. (Şekil 1.10 Yöntem IIIB).

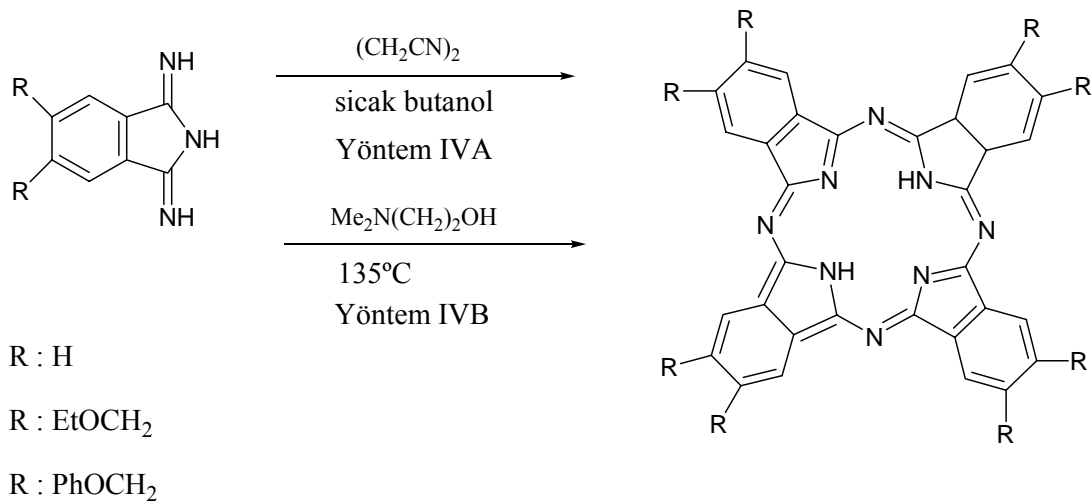
Ftalonitril ile başlayan başka bir ftalosiyanın elde yönteminde, yardımcı reaktant olarak hidrokinon, tetrahidro pridin veya 4,4'-dihidroksifenil kullanılır ve reaksiyon 180°C'de kapalı bir tüpte gerçekleştirilir. Bu yöntemle ftalosiyanın eldesinde verim yaklaşık %43 civarındadır (Şekil 1.10 Yöntem IIIC) [6-16-22].



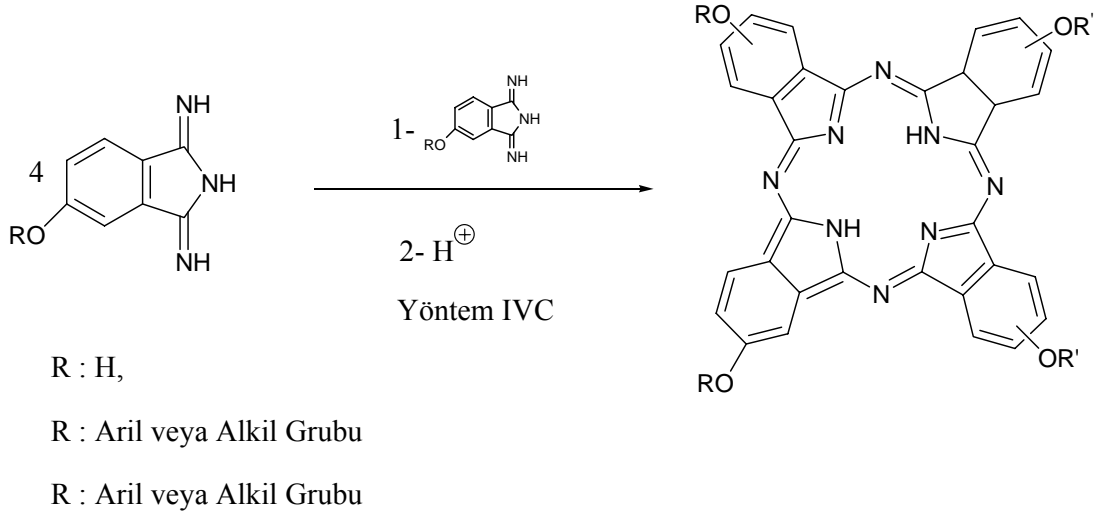
Şekil 1.10. Ftalonitril üzerinden ftalosiyanın eldesi

1.5.4. 1,3-Diiminoizindolin üzerinden ftalosiyenin eldesi

1,3-Diiminoizindolin, ftalonitrilin sodyum meroksitli metanoldeki çözeltisinden reflaks halinde iken amonyak gazı geçirilerek elde edilir [16-18]. 1,3-Diiminoizindolinden metaloftalosiyenin eldesi, sıcak formamit içerisinde MCL2'ler ile yüksek verimle gerçekleşmektedir. Metalsi ftalosiyenin eldesinde ise izlenen yol; 1,3-Diiminoizindolinin süksinonitril gibi hidrojen verici eşliğinde n-bütanol içerisinde reflaksını içerir. (Şekil 1.11 Yöntem IVA). Hidrojen verici olarak N,N'dimetilaminoetanol'ün kullanıldığı reaksiyon şartlarında ise tetrasubstitue ftalosiyenin 1,3-diiminoizindolin üzerinden eldesi mümkündür (Şekil 1.11) (Yöntem IVB) [16-18].



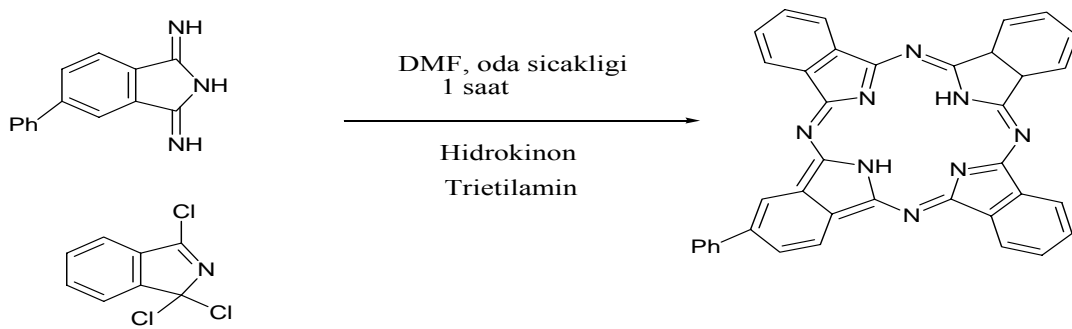
Şekil 1.11. 1,3-Diiminoizindolin üzerinden simetrik ftalosiyenin eldesi



Şekil 1.12. 1,3-Diiminoizoindolin üzerinden simetrik ftalosiyanın eldesi

Bahsedilen bu yöntemde iki farklı substitue 1,3-diiminoizoindolin türevinin kullanılması sonucu asimetrik ftalosiyanın elde edilmesi de mümkündür (Şekil 1.12Yöntem IVC) [20].

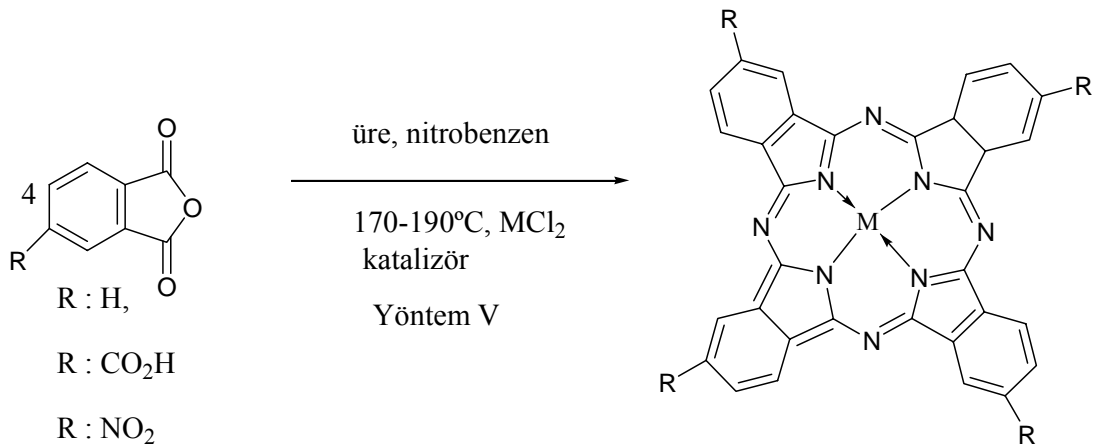
Bu şekilde farklı substitue başlangıç maddeleri kullanarak asimetrik ftalosiyanın elde edilmesi yöntemine çapraz kondenzasyon adı verilir. Nadir de olsa disubstitue ftalosiyanın sentezi, çapraz kondenzasyona verilecek diğer bir ilginç örnektir. 5-Fenil-1,3diiminoizoindolin'in 1,3-trikloroizoindolin ile oda sıcaklığında bir asit tutucu olarak trietilamin ve indirgen olarak hidrokinon eşliğinde verdiği reaksiyon, %7 verimle 2,16 ve 2,17-difenilftalosiyanın ile sonuçlanır. Bu reaksiyon, çapraz kondenzasyonla disubstitue ftalosiyanın eldesine iyi bir örnektir (Şekil 1.13) [24].



Şekil 1.13. Çapraz kondenzasyonla disubstitue ftalosiyanın eldesi

1.5.5. Ftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanın eldesi

Ftalik anhidrit veya benzer olarak ftalik asit, ftalimit ve ftalamit üzerinden ftalosiyanın eldesi önceden beri incelenen konulardandır [15]. Bu yöntemle substitue metaloftalosiyanınların hazırlanması mümkündür. Örneğin, son yıllardaki literatürlerde; trimelitik anhidrit veya 4-nitroftalik anhidridin nitrobenzendeki çözeltisinin 170-190°C’de ve amonyum-molibdat katalizörlüğünde, üre ve CoCl_2 ile reaksiyonundan 2,9,16,23-tetrakarboxifthalosiyaninato kobalt (II) [25] veya 2,9,16,23-tetrakarboxifthalosiyaninato kobalt (II)’nin yüksek verimle elde edildiği [26] belirtilmektedir. Elde edilen bu metaloftalosiyanınlardan derişik asit muamelesi ile metalsiz ftalosiyanın eldesi mümkün olmakta, fakat düşük verimli olmasından dolayı pek kullanılmayan bir yöntemdir. Ayrıca Weber ve Busch [27] 2,9,16,23-tetrakarboxifthalosiyaninato kobalt (II)’nin eldesinde anhidrit yerine 4-sülfoftalik asidin sodyum tuzunu kullanmışlardır (Şekil 1.14 Yöntem V).

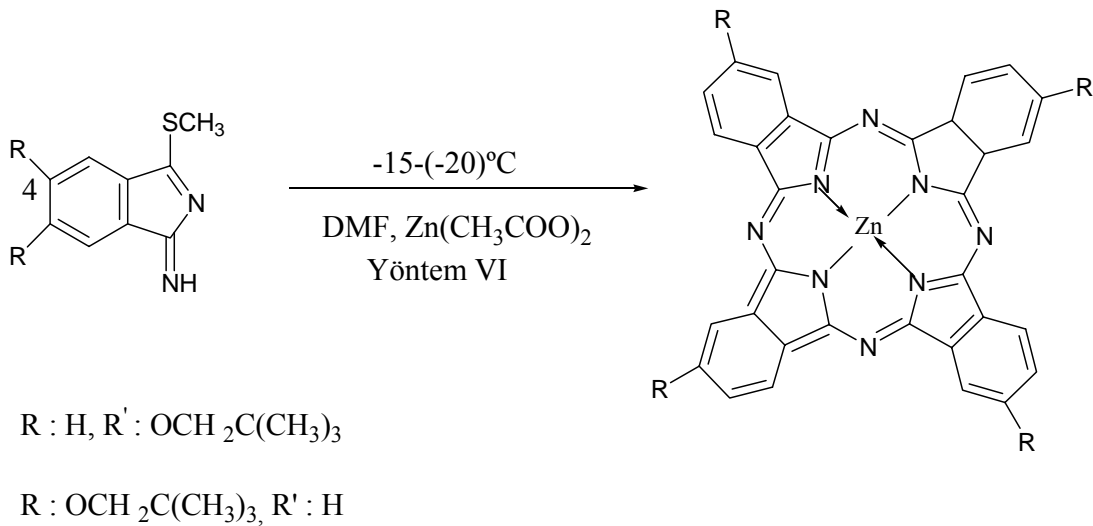


Şekil 1.14. Ftalik anhidrit üzerinden ftalosiyanın eldesi

1.5.6. 1-İmino-3-metiliyo-izoindolin üzerinden ftalosiyanın eldesi

Son yıllarda ftalosiyanınların -20°C’ye kadar varan düşük sıcaklıklarda elde edilcebilecekleri ortaya konulmuştur. 1-İmino-3-metiliyo-6-neopentoksiizoindolin veya 1-İmino-3-metiliyo-5-neopentoksiizoidolin’ in 2-N,N’-dimetilaminoetanol içinde, oda sıcaklığında, kendi kendine kondenzasyonundan 2,9,16,23-tetraneopentoksitftalosiyanınin, %5-18’ lik bir verimle ele geçer. Elde edilen ürün,

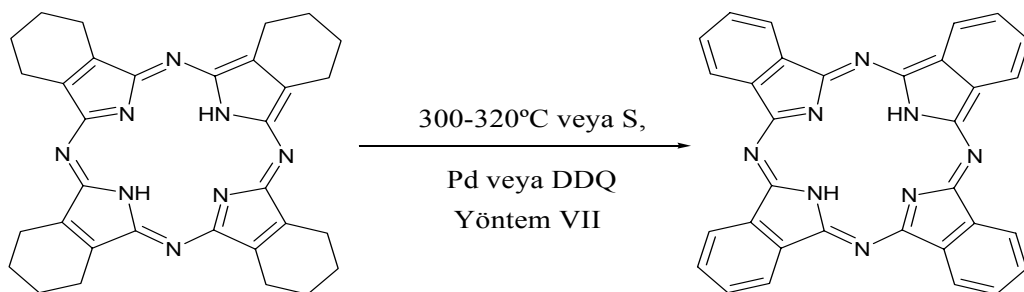
izomerlerin karışımında oluşur. Bu reaksiyon çinko asetat eşliğinde -15 - (-20) $^{\circ}\text{C}$ ' de gerçekleştirilirse, %5-11 verimle tek izomer halinde 2,9,16,23-tetraneoptoksitiftalosiyaninato Zn (II) elde edilir (Şekil 1.15 Yöntem VI) [24].



Şekil 1.15. 1-İmino-3-metiliyo-izoindolin Üzerinden Ftalosiyanın Eldesi

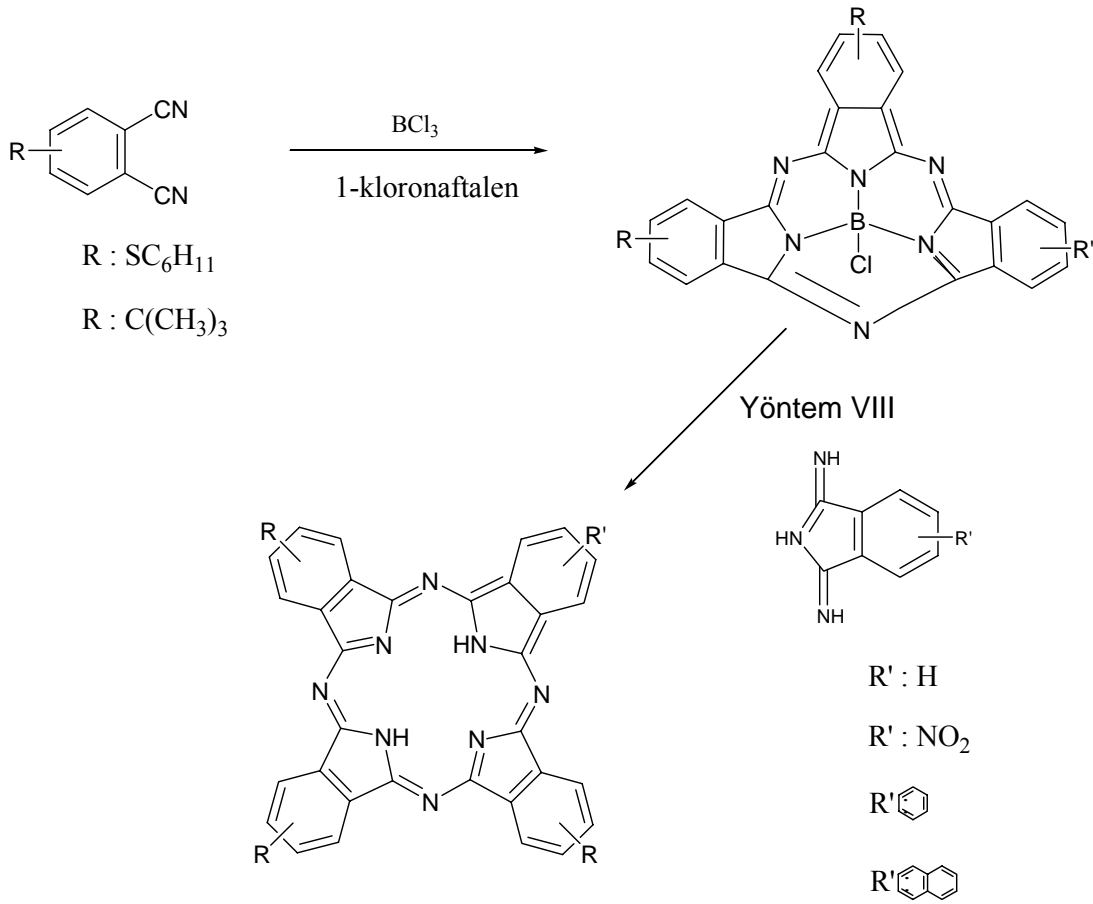
1.5.7. Tetrasikloheksano tetraaza porfirinin dehidrasyonundan ftalosiyanın eldesi

Bu dehidrasyon reaksiyonu, 300 - 320 $^{\circ}\text{C}$ ' de süblimasyon yolu ile kükürtle ısıtılarak, kloronaftelen içerisinde paladyum ile kaynatılarak veya 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzo-kinon (DDQ) ile muamele edilerek gerçekleştirilir. Ancak substitue ftalosiyaninler bu yöntemle elde edilemezler (Şekil 1.16 Yöntem VII) [28].



Şekil 1.16. Tetrasikloheksano Tetraaza Porfirinin Dehidrasyonundan Ftalosiyanın Eldesi

1.5.8. Substfalsosiyenin üzerinden substitue asimetrik ftalosiyenin eldesi



Şekil 1.17. Substfalsosiyenin Üzerinden Substitue Asimetrik Ftalosiyenin Eldesi

Ftalonitrilin bor kompleksi olan substfalsosiyenin, ftalonitrilin BCl_3 veya benzil- BCl_2 ile DMSO ve klorobenzen, o-diklorobenzen, 1-kloronaftalen karışımındaki (2-1:1 v/v) reaksiyonundan oluşur [29,30]. Substfalsosiyenin substitue 1,3-diiminozindolin ile reaksiyonu yine aynı çözücü sistemlerinde gerçekleştirilir ve %10 verimle substitue asimetrik ftalosiyeninler elde edilir (Şekil 1.17 Yöntem VIII) [31].

1.6. Rosenmund Von Braun Reaksiyonu ve Nitril Bileşiklerinin Eldesi

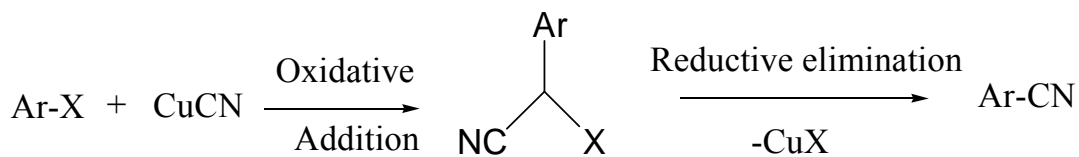
1.6.1. Rosenmund von braun reaksiyon mekanizması

Benzonitrillerin hazırlanmasındaki klasik metot; aril halojenür ve sitokiyometrik oranda bakır(I) siyanür içeren Rosenmund Von Braun reaksiyonudur.



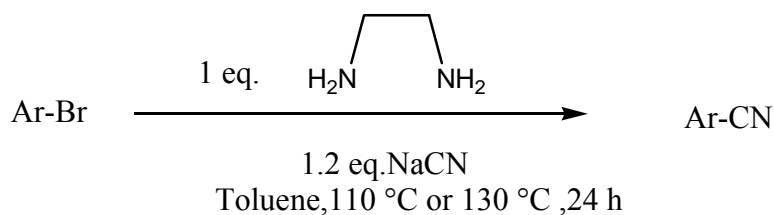
Aril nitriller; Cu(I)CN'ün aşırısının yüksek kaynama noktalı çözücülerde (DMF, nitrobenzen, piridin..) kaynama sıcaklığında aril halojenürlerin siyanürlenmesiyle hazırlanır.

Mekanizma :

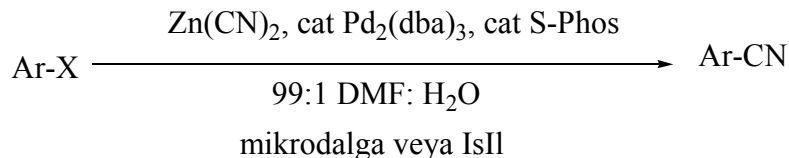


Cu(I)CN'nin aşırısı ve yüksek kaynama noktalı çözücüler ürünün saflaştırılmasını zorlaştırır.

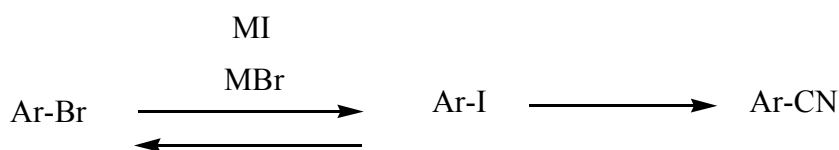
Ayrıca 200°C'ye kadar yükseltilecek sıcaklıklar diğer fonksiyonel grupları kararsızlaştırır. Alkali metal siyanürlerin kullanımı ya da siyanhidrin gibi siyanlayıcılar, ılımlı ortamda katalitik miktarda Cu(I)I ve KI, çeşitli aril bromürlerin katalitik siyanlanmasına izin verir [32].



Aril halojenürlerin aril siyanürlere dönüşümünde yararlı ve geçerli bir yöntem de palladyum katalizli siyanürleme reaksiyonlarıdır.



Bakir (I) siyanurun, aril halojenürlerle reaksiyonu aromatik nitril hazırlanmasında Rosenmund Von Braun reaksiyonu olarak bilinen, önemli bir yöntemdir [31]. Ancak, bazı ciddi problemler bu klasik yöntemin gerçekleşmesini sınırlar; örneğin, aril bromürlerin siyanurlenmesi, pek çok hassas başlangıç maddesi için uygun olmayan ortam şartları (150-280 °C) gerektirmektedir. Bu sınırlama çok önemlidir. Çünkü aril bromürler, aril iyodürlere göre daha ucuzdur ve kolaylıkla temin edilebilir. Bununla beraber, reaksiyonda yer alan Cu(I)CN'ün sitokiyometrik miktarı, reaksiyonda üretilen bakır halojenür tuzundan nitril bileşenlerinin ayrışmasını zorlaştırır [34]. Sanayi ölçüsünde kullanıldığında, bakır tuzlarının sitokiyometrik miktarı atık yok edilmesi için önemli ölçüde problem oluşturur. Son zamanlarda, palladyum ve nikel katalizörlü aril siyanürleme reaksiyonu, klasik Rosenmund Von Braun yöntemine göre daha yumuşak bir alternatif olmuştur. Bu zamana kadar pek çok başarılı palladyum ve nikel katalizörlü aril siyanürleme reaksiyonu gerçekleşmiş olmasına rağmen, yöntem, güvenilirliğinin düşük olması sorunu yaşar. Bu alanda en kaydedeğer çalışma, dönüşümün verimliliğini gözle görülür derecede arttıran, reaksiyona (%10 mol) CuI eklenmesini keşfeden Anderson ve ekibi tarafından yapılmıştır. Hala bu yöntem, çok pahalı olan Pd(PH₃P)₄ (% 5 mol) daha çok miktarda gerektirmektedir. Muhtemelen bu, siyanürleme reaksiyonu boyunca katalizör deaktivasyonunu dengelemek için gerekmektedir [33].



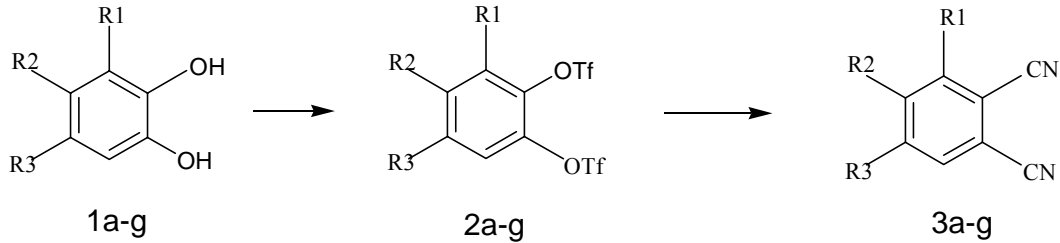
Son zamanlarda 1,2- diamin ligandının, amid, azotlu heterosiklik ve iyodür iyonu gibi değişik nükleofillerle kullanıldığında, aril halojenürlerin bakır katalizörlü

reaksiyonlarını hızlandırdığı raporlanmıştır. Siyanür iyonunun analog prosedürlerde nükleofil olarak kullanma girişimi, diamin ligandının, aril iyodürlerin bakır katalizörlü siyanürlenmesi için çok yararlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Böylece, 90°C sıcaklıkta 24 saatte 5-iyodo-m-ksilen siyanürlenmesinde %99'dan daha fazla dönüşüm gerçekleşmiştir. Karşılaştırmalı sonuçlar %10 mol oranında ön katalizör olarak CuI, CuBr veya CuCN kullanılmasıyla elde edilmiştir. Şaşırtıcı olarak, aril bromürlerin siyanürlemesi bakır katalizörünün doğasına göre çok daha hassas bulunmuştur. Örneğin; CuI bileşiği, CuBr veya CuCN'ye göre ciddi ölçüde daha iyi sonuç vermiştir. Reaksiyon karışımına molce %20 lik KI ilavesinin siyanürleme reaksiyonunun verimliliğini arttırtması bu hipotezi doğrulamıştır. Sonuç olarak, eş zamanlı halojen değişimi boyunca, molce %10 CuI, %20 KI, 1.0 ekivalan ucuz diamin ligand ekivalent ve 1.2 ekivalan NaCN nin 110°C'de toluen çözeltisine eklenmesinin, aril bromürün aromatik nitrillere dönüşmesi için çok verimli bir sistem olduğu saptanmıştır.

1,2-dibromobenzenden başlayan ve Cu(I)CN ile etkileşimi sonucu oluşan reaksiyon genellikle başarısızlıkla sonuçlanır. Zorlu reaksiyon koşulları, oksidatif oluşumlar fonksiyonel grupların oluşmasını önler. Bakır(I)siyanür kullanımı bakır ftalosiyaninin istenmeyen yan ürün olarak açığa çıkmasına neden olur. Ftalosiyaninler üzerinde iletken ve lineer olamayan optik malzeme olarak yapılan çalışmalarda, ftalosiyaninin öncüsü olan fonksiyonel sübstüte ftalonitrillere ihtiyaç duyulmuştur. Ancak ftalonitril hazırlamak için daha kolay bir yöntem arayışı ihtiyacı doğmuştur.

Fenolik hidroksil grupları, aril triflorometan sülfonatlara (triflat) kolaylıkla dönüştüğü ve siyanür iyonu tarafından aromatik triflat grubunun geçiş metali katalizörü yerine geçtiği saptanmıştır. Ne yazık ki bu prosedürler iki-orto triflat grubunun siyanür ile sübstitüsyonu için uygun değildir. Bu çalışmada pek çok ftalonitrilin, kateholden başlayarak aril bistriflatların ve palladyum katalizör kullanarak siyanürlerle yer değiştirmeleri sonucu sentezlendiği görülmüştür. Bu iki basamaklı reaksiyon elverişli koşullarda gerçekleşir ve yüzdesi genellikle fazladır.

Geçiş metali katalizörü kullanılan sübstitusyon reaksiyonu bir dizi basit reaksiyon ile tanımlanabilir:



Şekil 1.18. Geçiş metali katalizörü kullanılan sübstitusyon reaksiyonu

Geçiş metallerinin aril triflatların karbon-oksijen bağlarına kolayca katılmasından dolayı ilk adım olan aril triflatı oluşturmak için sıfır değerlikli geçiş metali türlerinin aril triflata oxidative olarak katılması beklenmiştir. DMF gibi polar çözücülerde triflat anyonunun ard arda disosiasyonu artı (+) yüklenmiş doymamış çözelti oluşacağına işaret eder. Siyanür iyonunun eklenmesiyle ve aril siyanürlerinin eliminasyonu sonucunda sıfır değerlikli metal türleri oluşur. Bu katalitik reaksiyon, siyanür konsantrasyonu artması sonucu oluşan ve katalitik döngüye katılmayan sabit tetrasiyano metal komplekslerinin oluşması problemi ile karşı karşıya kalır. Bu sebeple metal, bu örnekteki palladyum, kuvvetlice bağlanan ligandlarca kalkan oluşturur. Diğer bir deyişle, serbest siyanür iyonları olabildiğince azalmalıdır [18].

Yüksek donör özelliği sayesinde 1,1-bis(difenilfosfino) ferrosen (dppf) katyonik türleri stabilize edecek uygun bir ligandır ve siyanür fazlalığı sonucu palladyumun kompleks oluşturmasını önler. Serbest siyanür miktarı, sadece DMF içinde çözünme avantajına sahip olan çinko siyanür eklenmesi ile azaltılabilir.

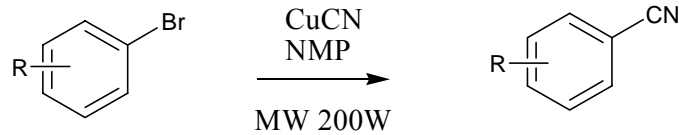
1.7. Arilnitrillerin Sentezlenmesinde Yeni Yöntemler

1.7.1. Sıvı kristal tetra ve okta substitue ftalosiyanınların sentezi ve nitelendirilmesi.

Çok sayıda değişik ftalosiyanın ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalamit 2-siyanobenzamin, ftalonitril ile diiminoizindol, 1,2-dibromobenzen veya 1,2-dibromo-4,5-dimetilbenzen'den, tek adım reaksiyondan oluşurlar. 1,2-dibromo-4,5-dimetilbenzen Rosenmund Von Braun reaksiyonuna etkili bir şekilde uğrar ve 4,5-di(bromometil)ftalonitril üretmek için metil grupları N-bromsüksinimid (NBS) kullanarak bromlanmıştır denilebilir. 4,5-dimetilftalonitril'in metil grupların bromlama reaksiyonunda iki ürün elde edilmiştir. 4,5-di(bromometil) ftalonitril (1) ve 4-bromometil-5-metilftalonitril. Bu zamana kadar, 4,5-di (bromometil) ftalonitril'den literatürde bir kez bahsedilmiştir. Bununla birlikte 4-bromometil-5-metilftalonitril ftalosiyanın sentezinde ara başlangıç maddesi olarak Ahsen ve arkadaşları tarafından ilk kez kullanılmıştır [35].

1.7.2. Aril bromürün mikrodalga desteği ile siyanürlenmesi

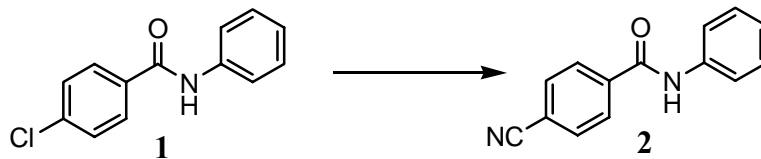
Aril bromürün çinko siyanür ile mikrodalga ışınlama altında $Pd(Ph_3P)_4$ katalizörüyle siyanürlenmesi; reaksiyon zamanını 2,5 dakika veya daha az bir zaman olarak kısaltabilir. Bu reaksiyonlar kapalı tüpler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kapalı tüplerin hızlı dielektrik ısıtmasından kaynaklanan potansiyel patlama riski, bu metotların kullanımının genişlemesine engel olmuştur. Bu nedenle, böyle dönüşümler için çevre basıncının altında olan ucuz reaktantlı metotları kullanmak avantajlı olur. Reaksiyon şartlarını en iyi duruma getirmek için, çözücü etkileri hakkında etraflı çalışmalar yapılmış, N-metil piperidin (NMP), DMF, DMSO ve 1,2-dimetil-imidazol (DMI) mikrodalga ışınlanma altında CuCN ile bromobenzen'in siyanürlenmesi için kullanılabilen en uygun çözücüler olarak bulunmuştur. Aşağıda verilen örnek reaksiyon için en iyi çözücü olarak NMP önerilmiştir [36].



Şekil 1.19. Mikrodalga ışınlaması ile aril bromürlerin siyanürlenmesi

1.7.3. Aril klorürlerin mikrodalga destekli paladyum katalizli siyanürlenmesi

$\text{Zn}(\text{CN})_2$ 'lü Kuru DMF içinde $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ve 1,1'-bis(difenil fosfin)ferosen (DPPF)' in kombinasyonu çeşitli aril bromürlerin sentezlenmesi için güvenilir bir yöntemdir. Son zamanlarda microdalga destekli yöntemle aril klorürlerin aril siyanürlere dönüştürülmesi ilgi çeken bir gelişmedir. Mikrodalga ışınlama termal koşullar altında ağır işleyen tepkimeleri büyük oranda hızlandırmak için bilinen bir yöntemdir. Fakat 1 nolu bileşiğin in 2 ye dönüşümünde başarısız olmuştur.



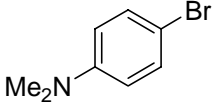
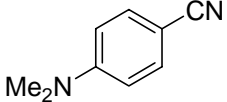
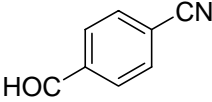
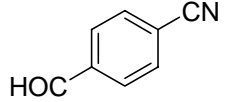
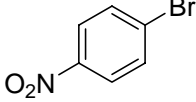
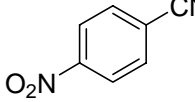
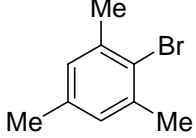
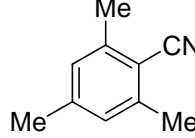
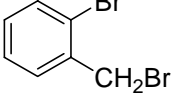
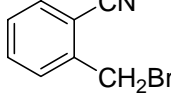
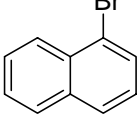
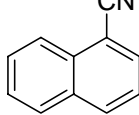
Şekil 1.20. 4-klorobenzanilin'in siyanürlenme tepkimesi

Bu doğrultuda S-Phos ligandının boronik asitlerin ve esterlerin coupling reaksiyonlarında eşi görülmemiş bir ligand olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak ppm seviyesinde paladyumun bu coupling reaksiyonlarında verimli olacağı kaydedilmiştir [37].

1.7.4. Bidentate fosfor ligandı kullanımıyla paladyum katalizli siyanürlenme

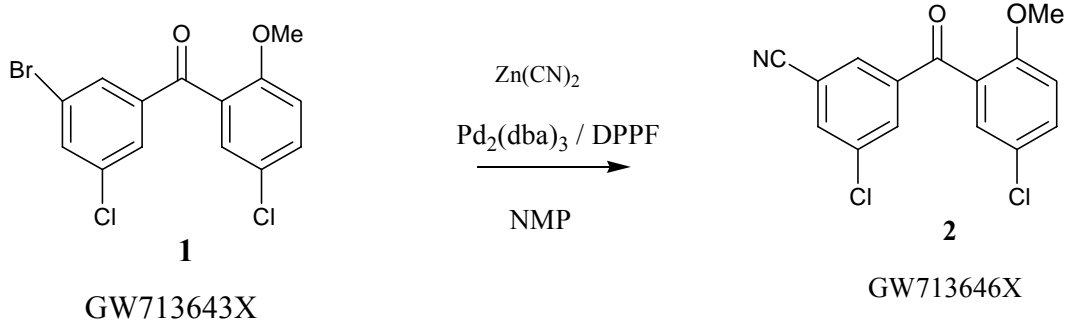
Palladyum kompleksi taşıyan 1,2 difenil-3,4-difosfinsiklobuten ligandı aril bromürlerin katalitik siyanürlenmesini kolaylaştırmak için kullanılır. Substitue benzonitril serileri ilgili aril bromürlerin $\text{Zn}(\text{CN})_2$ li NMP içinde %2-4 mmol katalizör eşliğinde 100°C 'de 1 saat karışmasıyla yüksek verimde hazırlanır [38].

Tablo1. Zn(CN)₂ ile DPCB ligandı kullanarak paladyum katalizörü ile aril halojenlerin siyanürlenmesi

Giriş	Madde	Ürün	Verim (%)
1			41
2			74 (96)
3			92 (98)
4			83 (90)
5			60
6			64 (68)

1.7.5. Oksijenden korumak için PMHS kullanımı ile atmosfere açık ortamda paladyum katalizli siyanürleme

PMHS (polimetilhidroksiloksan) paladyum katalizli siyanürleme tepkimesi sırasında oksijen safsızlıkları tarafından katalizör zehirlenmesini önlemek amacıyla katalitik miktarda kullanılan önemli bir koruyucudur. Bu yöntem substratlar için elverişli bir yöntem olmakla beraber tamamen atmosfere açık olarak gerçekleştirilir [39].



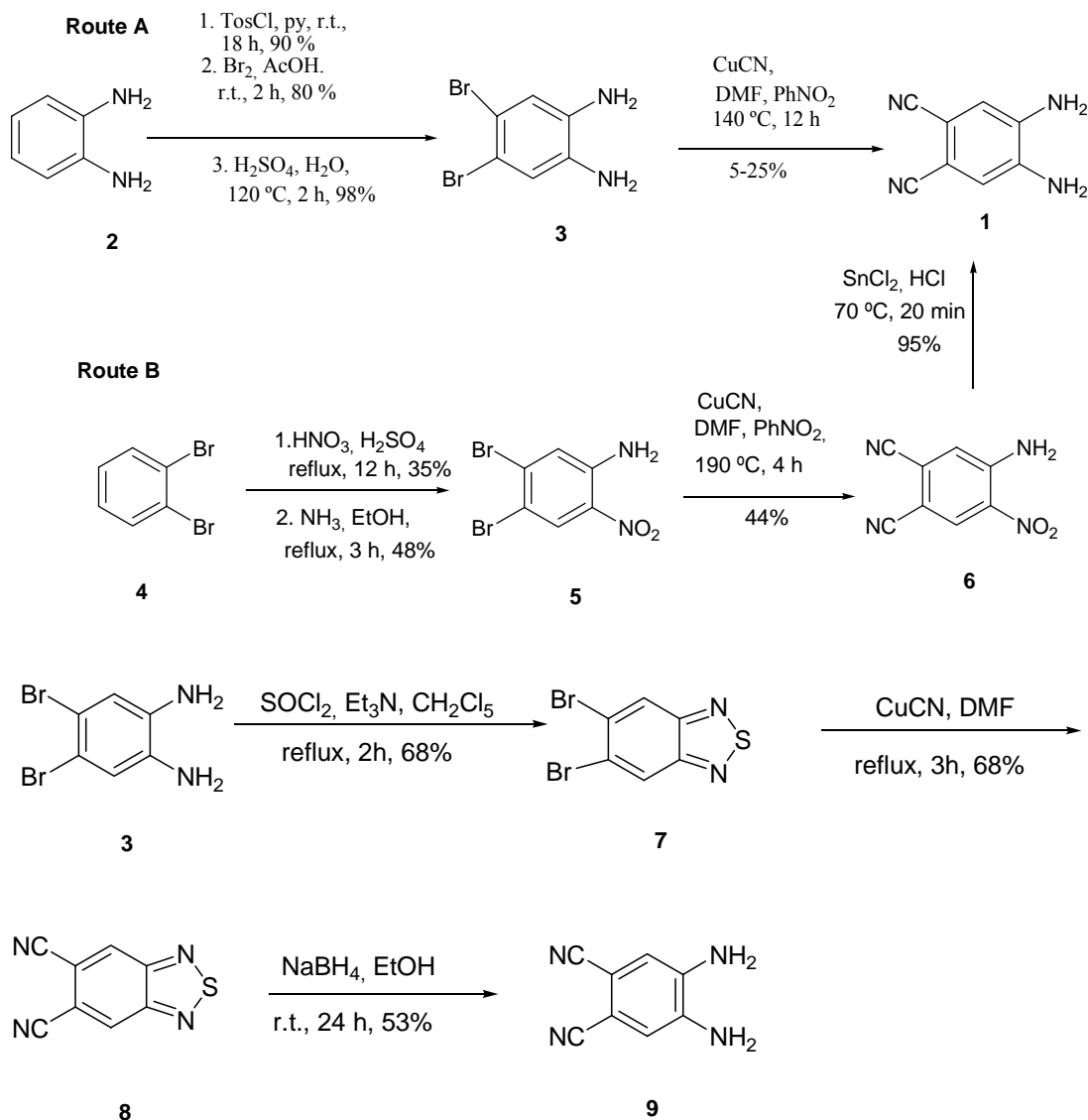
Şekil 1.21. Zn(CN)_2 içinde Palladyum katalizörlü siyanürleme tepkimesi

Tablo 2. Aril bromürlerin PMHS eşliğinde atmosfere açık ortamda siyanürlenmesi

Başlangıç maddesi ^a	Zaman (s)	Sıcaklık (°C)	Verim
	1.5	80	61 ^b
	1.5	80	94
	3	80	91
	1	120	97
	3	120	89
	3	120	63
	3	80	95

1.7.6. 1,2 Diamino-4,5 ftalonitril eldesinde yeni yöntem

Bu deneyle o-fenilendiaminden yola çıkılarak sodyumborhidrürlü 5,6-disiyano-2,1,3-benzotiadiazolün indirgenmesine dayalı olarak 1,2-diamino-4,5 ftalonitril eldesinde yeni bir yöntem geliştirilmiştir [40].



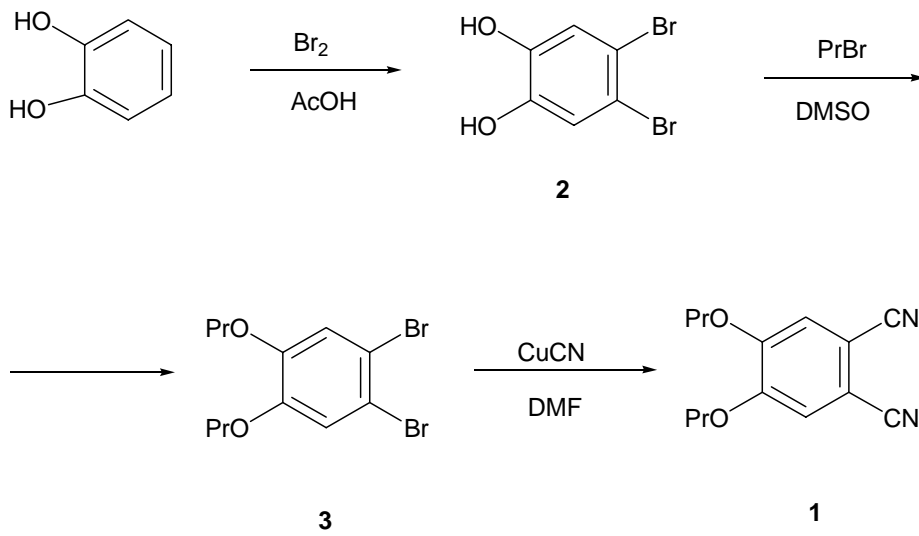
Şekil 1.22. 1,2-diamino-4,5-ftalonitril eldesi

1.7.7. Hekzadekoproloxy-substüie diftalosiyenin komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve elektrokimyasal çalışmaları

Bu çalışmada nadir toprak elementlerinin heksadekapropiloxi-substüie diftalosiyenin sentezleri (NTE = Lu, Tm, Sm), yeni simetrik substüie diftalosiyenin kompleksleri 4,5-dipropiloksi ftalodinitrilden hazırlandı. Aynı NTE'nin kompleksi olarak bilinen heksadekametil-substüie diftalosiyeninle karşılaştırılarak yapısı aydınlatıldı. Spektrel ve elektrokimyasal karakteristikleri çalışıldı. Bileşikler yüksek çözünürlükteki elektrokromik araçlarda kullanılabilir.

Ftalonitril başlangıç maddesi 4,5 dibromokateholün AcOH daki pirokateholün bromlanmasıyla hazırlanır. N-propil bromürün 20 °C’ deki reaksiyonu 1,2 dibromo 4,5 dipropiloksibenzen maddesiyle sonuçlandı. Verim %70.

3 bileşiğinin CuCN ile DMF de 8 saat riflaks edilmesiyle 1 bileşiği meydana geldi. EtOH dan kristallendirildi. %68 verim sağlandı [41].



Şekil 1.23. 4,5 dibromo katehol başlangıç maddesinden 4,5 dipropiloksibenzen eldesi

BÖLÜM 2. DENEYSEL KISIM

2.1. Yapılan Çalışmanın Amacı

Süstitüe ftalosiyanınlerin sentezinde kullanılan süstitüe ftalonitrillerin hazırlanması için uygulanan Rosenmund Von Braun reaksiyonundaki son gelişmelerin bu tür başlangıç maddelerine uygulanmasıdır.

Bu amaçla farklı katalitik şartlarda Pd/C, KI, CuI gibi katalizörler kullanılarak mevcut reaksiyonların verimleri artırılmaya çalışıldı. Bu deneylerle alkil klorür, alkil di etil asetat süstitüe ftalonitrillerin hazırlanması amaçlanmıştır.

2.2. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

2.2.1. Kullanılan maddeler

NMP, CuCN, dibromo-o-ksilen, dietil 2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat, 1-2-dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen, 1,2-dibromo 4,5-bis (2-kloroetoksi) benzen, KCN, NH₄OH, CaCl₂, CuI, KI, N-N'-dimetiletildiamin, NaOH, CHCl₃, EtOAc, CHCl₃, etil alkol, dietil eter, Merck, Fluka, Alfa-Aesar firmalarının saf çözücü ve kimyasallarıdır.

2.2.2. Kullanılan cihazlar

Infrared spektroskopisi	:ATI UNICOM-Mattson 1000/Shimadzu-IR Prestige-21
Ultraviyole-visible spektroskopisi	: UNICOM UV-2
MASS	:Voyager- DETA PRO Maldi-Tof Spektrometer
¹ H-NMR	:Varian Mercury-Plus 300MHz

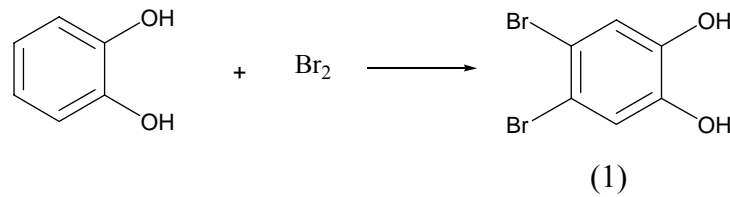
¹³C-NMR

:Varian Mercury-Plus 300 MHz

2.3. Brom Süstitüe Başlangıç Maddelerinin Sentezi

2.3.1. Kateholün bromlanması tepkimesi (4,5-dibromo katehol eldesi)

(11 gr; 0,1 mol katehol'ün 50ml asetik asitteki glacial çözeltisi soğutulur ve karıştırılır. Bu haldeki çözeltiliye 11ml (34,21 gr; 0,21 mol) bromun, 50ml glacial asetik asitteki çözeltisi ilave edilir. Hidrojen bromür ve asetik asit reaksiyon karışımının vakumda su banyosunda destillenmesi ile uzaklaştırılır. Kalıntı 350 gr. Buz-su karışımına dökülür. Oluşan beyaz çökelek vakum desihafanünde kurutulur ve 10 gr.-50ml benzende olmak üzere benzenden kristallendirilir ve 80°C 'de kurutulur. (ürün 6gr; 0,05mol 121°C).[42]



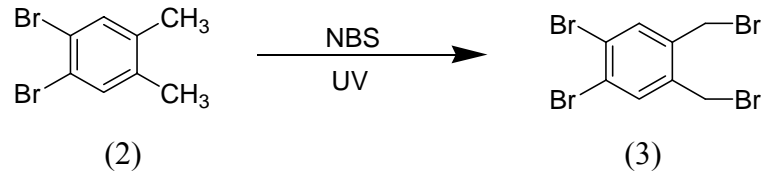
Şekil 2.1. Kateholün bromlanması tepkime mekanizması

IR(KBr) :651 (Ar-Br), 1268 (Ar-O), 3443 (OH)cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) :5.30 (s, 2H, OH), 7.06 (s, 2H,ArH) ppm.

2.3.2. Dibromo-o-ksilen bileşiğinden 1,2-dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen eldesi

4,5-dibromo-o-ksilen [47] (50 g, 0,19 mol) kuru metilen klorür içerisinde (1100 ml) çözülerek NBS ilave edildi. Çözelti 5 kez degaz edildikten sonra 8 saat azot atmosferi altında fotolize uğratıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra organik faz 3 kez 500 ml su ile yıkandı. Daha sonra 2 kez %10'luk sodyum bisülfidin sulu çözeltisi ve en son olarak tekrar 2 kez su ile yıkandı. Karışım magnezyum sülfat ile kurutuldu. Heptandan kristallendirildi [43].



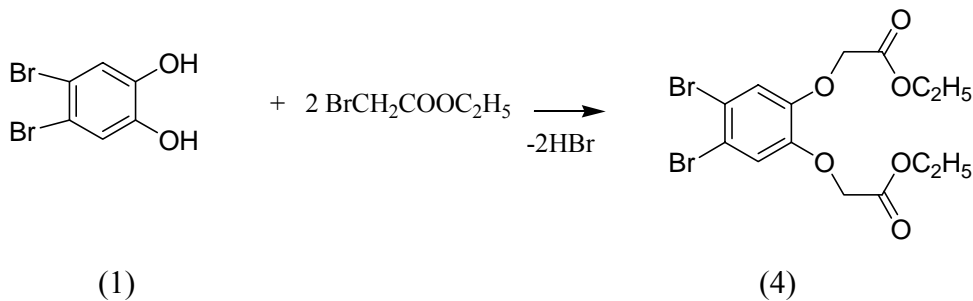
Şekil 2.2. Dibromo-o-ksilen bileşiğinden 1,2-dibromo-4,5-bis (bromometil) benzen eldesi

$^1\text{H NMR}$: 7.6 (s, 2H), 4.6 (s, 4H)

m/s : 422 M+

2.3.3. Dietil 2,2'-(4,5-dibromo 1,2-fenilen) bis(oxi) diasetat eldesi

Literatüre göre hazırlanan 4,5-dibromokatehol (5.9 g, 25 mmol) ve etilbromoasetatın (8.35 g, 50 mmol) susuz K_2CO_3 (6.95g,50 mmol) içeren kuru asetonitrildeki çözeltisiyle trietilbenzilamonyum klorür (100 mg) yağ banyosunda 90°C 'de 5 saat boyunca reflaks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra TLC ile [aseton: petrol eteri (1:1)] kontrol edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu süzüldü ve etil asetat ile yıkandı. Çözücüsü uzaklaştırıldı ve asetondan kristallendirildi [44].



Şekil 2.3. 4,5 Dibromo benzen 1,2 diol başlangıç maddesinden Dietil2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat eldesi

e.n.. 89°C . ~

Elementel Analiz : $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_6$

Hesaplanan (%) : C, 38.20; H, 3.60.

Bulunan (%) : C: 38.00; H: 3.40.

IR (KBr tablet) : 3060, 2985, 2940, 1750, 1583, 1550, 1458, 1430,

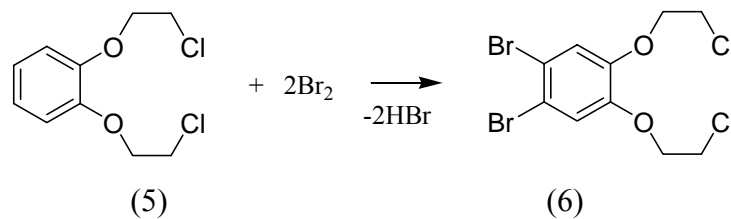
1345, 1224,1195, 1158, 1040, 875, 843, 781,660 cm^{-1}

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) : 6 7.30 (s, 2H), 4.86 (s, 4H), 4.17 (q, 4H), 1.19 (t, 6H).

^{13}C NMR (DMSO-d_6) : ~ 168.16 ($\text{C}=\text{O}$), 147.30 ($\text{C}-\text{O}$), 118.75 ($\text{C}-\text{Br}$) ppm,
 114.78 (arom. CH), 65.59 (CH_2O), 60.69 (CH_2), 13.91
 (CH_3) ppm.
 MS (Maldi-Tof) : $m/z = 440$ $[\text{M}]^+$.

2.3.4. 1,2-Bis(2-kloroteoksi)-4,5-dibromobenzen sentezi

1,2-Bis(2-kloroteoksi) benzen [45] (31,4g; 0,31 mol) 150mL glasiyal asetik asitte çözüldü. Çift cidarlı hücrede kriyostat yardımıyla $5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulan bu çözeltiye 1 mL BF_3 -dietileter kompleksi ilave edildi ve 13.7mL bromun (42,4g; 0.27 mol) 100 mL glasiyal asetik asitteki çözeltisi 125 mL'lik bir damlatma hunisi yardımıyla 4 saatte damlatıldı. Bu süre sonunda kriyostattan alınan reaksiyon sistemindeki karışım 36 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sırada reaksiyon ortamında çok miktarda HBr ve bir çökelti oluştu. Reaksiyon sonunda karışım, 750g buza döküldü ve 24 saat karıştırıldı. Ayrılan beyaz renkli çözelti süzüldü ve bol su ile yıkandı. Vakum desikatöründe kurutulan ham ürün, alkolden yeniden kristallendirildi. Verim 39g (%74.5), e.n: $80\text{ }^\circ\text{C}$. (1) Bileşiğinin elde ediliş reaksiyonu Şekil 2.4.'de görülmektedir [46].



Şekil 2.4. (6) Bileşiğinin eldesi

Element Analiz	: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$
Hesaplanan (%)	: C: 30,57; H: 2,57
Bulunan (%)	: C: 30.65; H: 2,43
IR (ATR)	: 3109, 3039, 2993, 2866, 1584, 1501, 1451, 1338 1254-1213, 667, 657 cm^{-1} .
^1H -NMR (CDCl_3)	: 7,16 (s, 2H, Ar-H); 4,30-4,25 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3,86-3,83 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)	:150,39; 122,49; 118,48; 79,04; 43,75 ppm.
MS (m/z) (EI)	:394 $[\text{M}+1]^+$, 393 $[\text{M}]^+$, 392 $[\text{M}-1]^+$

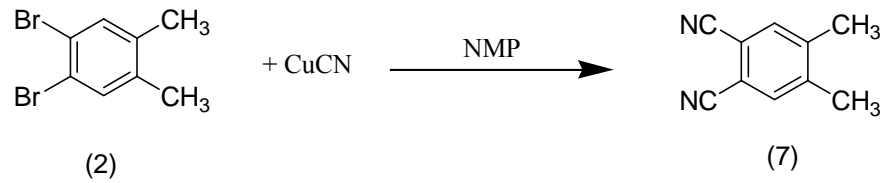
2.4. Disubstitue Brombenzenli Başlangıç Maddelerinden Ftalonitril Türevlerinin Sentezi

2.4.1. Dibromo orto ksilenden 4,5-dibromoftalonitril eldesi

Dibromo orto ksilen başlangıç maddesinden Rosenmund Von Braun reaksiyonu uygulamasıyla CuCN ve katalizörlerle 4,5-dibromoftalonitril eldesindeki tepkime şartları Tablo3'de gösterilmiştir. Öncelikle sadece CuCN ilavesiyle nitrilleme gerçekleştirilmeye çalışılmış sonuca göre tepkimedeki verimi artırmak amacıyla katalizörler ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Ortalama 130°C sıcaklıkta 24 saatte sonuç elde edilmeye çalışılmıştır. Ortamda oluşan Cu^{+2} kationunu ortamdan uzaklaştırmak için hava geçirme işleminde farklı kimyasallarla deneme yapılmıştır. Elegeçen gri-yeşil çökelet süzüldü, su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün diklorometandan kristallendirilmiştir [48]. Verim % 2-60.

Tablo 3. Dibromo orto ksilenden 4,5-dibromoftalonitril eldesi tepkime şartları.

Başlangıç Maddesi	CuCN	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık	Süre	Ekstraksiyon çözücüsü	Hava Geçirme İşlemi
1 mmol	1,95 mmol CuCN	3 ml NMP	0,2mmol KI	110°C	50 saat	EtOAc/dietileter	NH_3 +Su
1mmol	1,95 mmol CuCN	3 ml NMP	0,2mmol KI	150°C	24 saat	EtOAc	4ml NH_3 +50 ml su
1mmol	1,95 mmol CuCN	2 ml NMP	-	110°C	67 saat	CHCl_3	-
1 mmol	0,9 mmol CuCN	2 ml NMP	-	130°C	28 saat	EtOAc/dietileter	-
1 mmol	1,95 mmol	2 ml NMP	-	110°C	69 saat	CHCl_3	5ml etilendiamin + 0,1 g KCN+ 50 ml su
2 mmol	4 mmol	8 ml NMP	0,4 mmol KI	120°C	48 saat	EtOAc	5ml NH_3 +50 ml su
1 mmol	1,95 mmol	3 ml NMP	0,2 mmol KI 0,04 mmol Pd/C	155°C	19 saat	EtOAc	5ml etilendiamin +0,12 g KCN

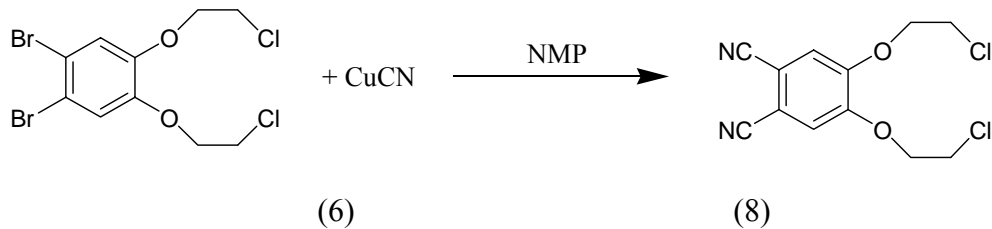


Şekil 2.5. Dibromo orto ksilenden 4,5-dibromoftalonitril eldesi.

Elementel analiz	:C ₁₀ H ₈ N ₂
Hesaplanan (%)	:C, 76.92; H, 5.12; N, 17.94
Bulunan (%)	:C, 76.99; H, 5.27; N, 17.94
IR(ATR)	:3100, 2950, 2235, 1600 ^{cm} -1.
¹ H NMR (CDCl ₃)	:7.65 (s, 2H), 2.35 ppm (s, 6 H)
Ms(m/z)	:156 M ⁺ , (100%)

2.4.2. 1,2 dibromo 4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis(2-kloro etoksi) ftalonitril eldesi

0,51 mmol 0,2g başlangıç maddesi, 2 mmol 0,179g CuCN, 0,15 mmol 0,025g KI NMP'lu ortamda (5 mL) 150°C'de 23 saat karıştırıldı. Koyu renkli çözelti 50 ml buz su karışımına doküldü. Oluşan çökelek süzöldü su ile yıkandı. NH₃ ilavesiyle hava geçirildi. Mavi çözelti ve açık yeşil çökelek ele geçti. Ele geçen ham ürün süzöldü saf su ile yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. 0,08 g madde ele geçti. %57 verim.



Şekil 2.6. 1,2 dibromo 4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis(2-kloro etoksi) ftalonitril eldesi

Elementel analiz	: C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂
Hesaplanan (%)	: C, 50.55; H, 3.54; N, 9.82.
Bulunan(%)	: C, 50.96; H, 3.35; N, 9.25.

IR(KBr) : 3122, 3075, 2936, 2857, 2208, 1665, 1596, 1528, 1291, 1230, 1084, 908 cm^{-1} .

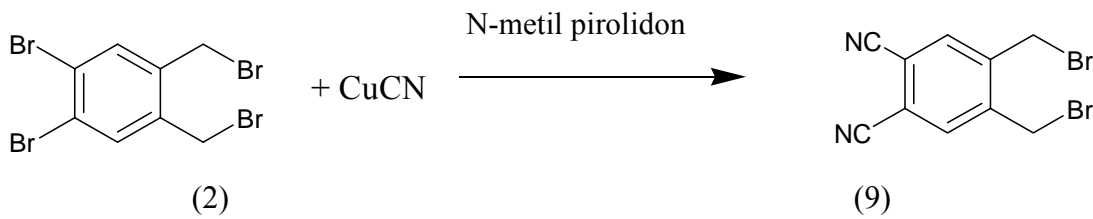
2.4.3. 1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis (bromoetil) ftalonitril eldesi

Yöntem I

1 mmol 0,422g başlangıç maddesi, 0,9 mmol 0,08g CuCN, 0,2 mmol 0,033g KI, 0,04 mmol 0,0043g Pd/C 3 ml Nmetil pirolidon içinde 160 °C 22 saat devam ettirildi. Rxn karışımına 5ml NaOH eklendi, süzüldü. Süzüntü 1,1 EtOAc/dietil eter karışımında ekstrakte edildi, suyla ve tuzlu suyla yıkandı. Rotaryde çözücüsü uzaklaştırıldı. (Normal şartlarda gerçekleştirildi.) %3 verim

Yöntem II

2 mmol 0,844g başlangıç maddesi, 3,5 mmol 0,5g CuCN, 9 ml N metil pirolidon, 0,5 mmol 0,0825g KI içeren karışım 160°C'de 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra 5 ml NH_3 50 ml su ilavesiyle karışımdan hava geçirildi. EtOAc ile ekstrakte edildi. Brine çözeltisi ve suyla yıkandı, vakumlu desikatörde kurutuldu. 0,2 g. % 34 verim.



Şekil 2.7. 1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis (bromoetil) ftalonitril eldesi

Elementel analiz : $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$
 Hesaplanan (%) : C, 38.25; H, 1.93; N, 9.93.
 Bulunan (%) : C, 39.17 ; H, 1.56; N, 9.15.
 IR(KBr) : 3100, 3050, 2915, 2870, 2237, 1675, 1601, 1301, 1077, 896 cm^{-1} .
 Ms(m/z) : 315 [M+2]⁺, 249, 184, 155

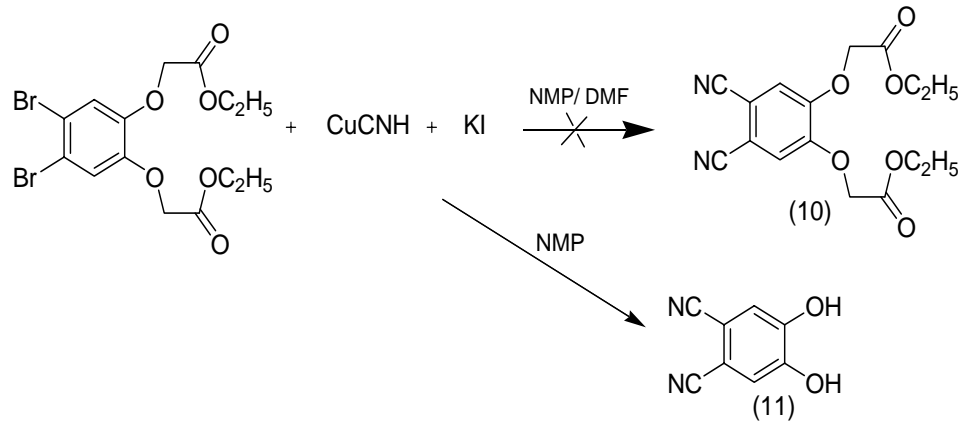
2.4.4. Dietil2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen) bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2-(4,5-disiyano 1,2-fenilen)bis(oxi) diasetat eldesi

Dibromo orto ksilene uygulanan yöntemlerden en iyi verim alınanlar dietil 2,2'-(4,5-dibromo-1,2-feniln)bis(oxi)diasetat bileşine uygulanarak literatürde olmayan dietil 2,2'-(4,5-disiyano1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat bileşiği elde edilmeye çalışıldı. Tepkime şartları tablo 4 de gösterilmiştir. Reaksiyon işlemleri ve sonrasındaki saflaştırma çalışmaları için yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

0,2g 0,480 mmol başlangıç maddesi 2,64 mmol 0,236 g CuCN, 0,024 g 0,144 mmol KI 10 ml NMP içersinde 130°C'de 24 saat reaksiyona girdi. Kırmızı-kahve rengi karışımı çözelti meydana geldi. 100 ml buz+su karışımına oluşan madde döküldü. Oluşan beyaz renkli çözeltiye 5 ml NH₃ ve 0,2 g KCN ilave edilerek içinden hava geçirildi. Tekrar süzüldü. Oluşan çökelek desikatörde kurutuldu. %53 verim. Asetat grupları hidrolize uğradığından 10 numaralı madde değil 11 numaralı bileşik yapısının oluştuğu gözlemlendi.

Tablo 4. Dietil 2,2'-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2'-(4,5-disiyano 1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat eldesi tepkime şartları

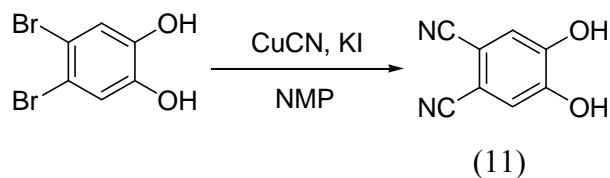
Başlangıç maddesi	CuCN	Çözücü	Katalizör	Sıcaklık	Süre	Ekstraksiyon Çözücüsü	Hava Geçirme işlemi
1 mmol	3,25mmol	6 ml NMP	0,33 mmol KI	110°C	24 saat	EtOAc	50 ml su+7 ml NH ₃ +0,1 g KCN
1 mmol	5,5mmol	6 ml NMP	0,3 mmol KI	110°C	24 saat	EtOAc	NH ₃ +Su 24 saat
0,45 mmol	0,26 mmol	10 ml NMP	0,144 mmol KI	130°C	24 saat	-	NH ₃ +su 24 ssat
0,45 mmol	0,26 mmol	15 ml NMP	0,14 mmol KI	90°C	12 saat	-	NH ₃ +KCN



Şekil 2.8. Dietil2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2-(4,5-disiyano1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat eldesi

2.4.5. 4,5 dibromo benzen başlangıç maddesinden 4,5 dihidroksi ftalonitril eldesi

0,75 mmol; 0,2 gr başlangıç maddesi, 4 mmol; 0,37 gr CuCN, 0,034 gr KI ile 4 saat 90°C' de ısıtıldı. Oluşan karışım (koyu kırmızı-kahve renk) 150ml buz-su karışımına dökülerek çöktüldü. 5 ml NH₃ ve 0,2 gr KCN ilavesiyle 7 saat hava geçirilerek CuCN uzaklaştırıldı. Oluşan madde çözüldü, 0,08 gr madde elde edildi. % 66 verim



Şekil 2.9. 4,5 dibromo benzen başlangıç maddesinden 4,5 dihidroksi ftalonitril eldesi

Elementel Analiz : C₈H₄N₂O₂
 Hesaplanan : C, 60.00; H, 2.52; N,17.49
 Bulunan : C, 60.36; H, 2.88; N,17.13
 IR : 3338.78, 3257.77, 3120, 2098.55, 1633.71, 1620, 1515,
 1260 cm⁻¹

BÖLÜM 3. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

Bu çalışmada substitue ftalosiyanın sentezlenmesinde kullanılacak olan substitue ftalonitrillerin Rosenmund Von Braun reaksiyonu uygulanarak hazırlanmaları ve en verimli reaksiyon şartları belirlenerek yüksek verimle nitrilleme tepkimesi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Son literatür bilgilerine doğrultusunda uygulanan Rosenmund Von Braun reaksiyonları genellikle NMP, DMF ve pridinli ortamda CuCN eşliğinde gerçekleştirilir [32, 36, 47]. CuCN bileşiği tepkimeye girdiğinde Cu^{+1} Cu^{+2} ye yükseltgenirken CN anyonu Br'a organik olarak bağlanır. Burada önemli olan nokta CuCN'ün aşırısını kullanmamaktır. Cu^{+2} yi ortamdan uzaklaştırmak güçleşir. Cu^{+2} kationunu ortamdan uzaklaştırmak için karışımdan hava geçirilerek amonyum tetra amino Cu^{+2} kompleksi oluşturularak Cu^{+2} kationu çözelti ortamına alınır. Bu reaksiyonlarda CuCN nin aşırısının kullanımının verimi düşürücü yönde etki ettiği tespit edilmiştir [37, 38].

İlk çıkış maddesi olarak dibromo orto ksilen bileşiği literatürde verildiği şekilde hazırlandı [48]. Bu bileşiğin CuCN ile NMP lu ortamda ve argon atmosferi altında $110^{\circ}C$ 'de 67 saat reaksiyonu gerçekleştirildi. Literatür verileri ile uyumlu bir şekilde 1,2 di siyano orto ksilen bileşiği yok denecek derecede düşük verim ile elde edildi. Yapılan spektroskopik tayinlerde (IR) büyük oaranda başlangıç bileşiğinin ortamda mevcut olduğunu göstermektedir.

Aynı başlangıç maddesiyle reaksiyon şartları aynı tutulmak şartıyla ortama KI katalizörü eklendi. 50 saat reaksiyon devam ettirildi. TLC kontrolünde tek bir ürün oluştuğu görüldü. IR spektrumunda (Ek 1) $C=C-H$ bağlarının 1600 cm^{-1} 'de tek pik olarak belirlediği gözlemlendi. $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler aromatik ve alifatik $C=C-H$, $C-C-H$ bağlarına aittir. 640 cm^{-1} 'deki $C-Br$ bağı elde edilen bileşikte

kaybolurken 2235 cm^{-1} 'de keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki belirmiştir. $\text{C}\equiv\text{N}$ soğurması IR spektrumunun üçlü bağ bölgesinde olup ($2200\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ 'de) orta ya da zayıf şiddettedir Bu da bize bileşikteki C-Br bağlarının $\text{C}\equiv\text{N}$ bağına dönüştüğünü kanıtlar. Oluşan bileşiğin elementel analizi sonucundaki formülü $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ yapısıdır. Literatür bilgileriyle elementel analiz sonuçları birbirini destekler niteliktedir.

Bir sonraki denemede yine aynı başlangıç maddesiyle katalizör kullanılmadan sadece CuCN ve NMP kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. 69 saat sonunda TLC kontrolünde başlangıç maddesi görüldüğünden reaksiyonun dengeye ulaştığına karar verilip reaksiyon sonlandırıldı. IR spektrumunda 2228 cm^{-1} 'de çok zayıf şiddette $\text{C}\equiv\text{N}$ bağı belirmiş 640 cm^{-1} 'deki C-Br bağı nispeten kaybolmuş olup 2924 cm^{-1} 2854 cm^{-1} 'deki pikler ortamda çözücü olduğunu göstermektedir.

Aynı başlangıç maddesiyle reaksiyon sıcaklığı 150°C 'ye ayarlanmıştır. KI ve Pd/C katalizörü karışıma ilave edilmiştir. Reaksiyon 19 saat sürdürülmüştür. 2228 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{N}$ bağı orta şiddette belirmiştir. 1595 cm^{-1} ve 1478 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ bağları görülmektedir. 640 cm^{-1} deki C-Br bağlarının kaybolduğu spektrumdan görülmektedir. IR spektrumundan hedeflenen bileşiğin sentezlendiğine dair destekleyici veriler gözlenmesine rağmen ulaşılmak istenen verimlere göre elde edilen verimler çok düşük olup sonuçların değerlendirilmesinde dikkate alınmamıştır.

Dibromo orto ksilen başlangıç maddesi KI katalizörü ilavesiyle NMP çözücü ortamında 150°C 'de 24 saatte reaksiyona sokuldu. NH_3 ve su ilavesiyle hava geçirilerek Cu^{+2} ortamdan uzaklaştırıldı. 2228 cm^{-1} 'de keskin bir $\text{C}\equiv\text{N}$ piki görülmektedir. 3430 cm^{-1} 'deki pik bize maddedeki suyu tam olarak uzaklaştıramadığımızı göstermektedir. 1595 ve 1478 cm^{-1} 'de belirgin $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ piki mevcuttur. C-Br piki kaybolduğundan bileşik başarılı bir şekilde nitrillenmiştir diyebiliriz.

Farklı oranlarda reaktantlar kullanılarak yapılan deneylerin sonucunda en iyi tepkimenin KI katalizörü eklendiğinde gerçekleştiği gözlenmiştir. KI'nın katalitik miktardaki ilavesiyle verim arttığından bütün tepkimelerde katalizör olarak ilave

edilmiştir. Oluşan yapıların aydınlatılmasında IR spektrumlarından faydalanılmıştır. Bileşiğin elementel analiz sonucu yapıyı desteklemektedir. Molekül formülü $C_{10}H_8N_2$.

Tepkime sonucu ortaya çıkan Cu^{+2} katyonunu ortamdan uzaklaştırmak için gerçekleştirilen hava geçirme işleminde ise en iyi reaktant olarak NH_3 ve KCN belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre dibromo-o-ksilene uygulanan şartlar 4,5-dibromo katehol, 1-2-dibromo-4,5-bis (bromometil) benzen, 1,2-dibromo-4,5-bis (2-kloro etoksi) benzen ve dietil 2,2'-(4,5-disiyano 1,2-fenilen) bis (oxi) diasetat bileşiklerine uygulandı.

1-2-dibromo-4,5-bis (bromometil) benzen bileşiğinin nitrilleme tepkimelerinde ilk olarak CuCN, KI, Pd/C içeren karışım $160^\circ C$ 'de 22 saat argon atmosferi altında reaksiyon gerçekleştirildi. IR spektrumunda 620 cm^{-1} 'de görünen C-Br piki sentezlenen bileşiğin IR spektrumunda 604 cm^{-1} 'de zayıf şiddette göze çarpmaktadır. 3360 cm^{-1} 'deki pik maddeden su fazının uzaklaştırılmadığını göstermektedir. 2232 cm^{-1} 'deki zayıf şiddetteki $C\equiv N$ piki bize orto konumdaki süstitue Br'un bir tanesinin süstitue siyano bileşiğine dönüştüğünü göstermektedir.

2 mmol 1-2-dibromo-4,5-bis (bromometil) benzen bileşiğine uygulanan bir diğer reaksiyonda sadece KI katalizörü ilave edilmiş reaksiyon 24 saatte $150^\circ C$ 'de gerçekleştirilmiştir. NH_3 ilavesiyle hava geçirme işlemi yapılarak Cu^{+2} katyonu çözelti ortamına geçirilerek ortamdan uzaklaştırılmıştır. IR spektrumunda 2200 cm^{-1} de orta şiddette keskin $C\equiv N$ piki görülmüştür. C-Br piki kaybolmuştur (Ek 3). Madde % 34 verimle saf olarak elde edilmiştir. Maddenin yapılan tayin sonucu formülü $C_{10}H_6Br_2N_2$ olup elde etmek istediğimiz bileşiğin sentezlendiğini göstermektedir. Aynı zamanda elementel analiz sonucuda literatürle birbirini doğrulamaktadır. Molekül ağırlığı 315 $[M+2]^+$, 249, 184, 155. Sentezlenen maddenin verimini artırmak için farklı oranlarda madde tepkimeye sokularak veya ortam sıcaklığı değiştirilerek denemeler yapılabilir.

1,2-dibromo-4,5-bis(2-kloro etoksi) benzen bileşiğine CuCN, KI katalizörü ilavesiyle NMP ortamında 27 saat $150^\circ C$ 'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. IR

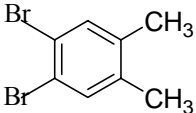
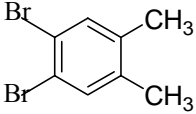
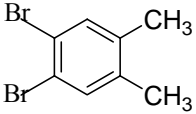
spektrumunda (Ek 2) 2200 cm^{-1} 'de orta şiddette keskin $\text{C}\equiv\text{N}$ piki görülmektedir. 1600 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ bağına ait pik mevcuttur.(Ek 2). Elementel analiz spektrumu (Ek 5). Molekül yapısı analiz sonucu $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ olarak bulunmuş oluşan maddenin doğruluğunu kanıtlamıştır. R-Cl gruplarının nitrilleme tepkimelerinde verimliliği az olmasına rağmen % 57 verimle madde sentezlenmiştir. Literatürde C, 50.55; H, 3.54; N, 9.82. % lerine karşılık bileşiğin elementel analizi sonucu bulunan değerler maddeyi doğrulamaktadır. Ancak çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle NMR spektrumu alınamamıştır. Yapılan deneyler sonucunda görülen; R-Cl, R-Br gibi bileşiklerin nitrilleme tepkimelerinde halojen grupların Cu^{+1} ile yer değiştirme tepkimesine girme eğilimi olduğundan verimi düşüktür.

Dietil 2,2-(4,5 dibromo-1,2-fenilen bis (oxi) diasetatın nitrilleme tepkimeleri genellikle başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Çünkü burada bağlı olan asetat grupları hidrolize uğrayarak OH'a dönüşmektedir. Hidroliz olayını engellemek için daha ılımlı şartlarda (düşük sıcaklık gibi) reaksiyon ortamı sağlanmasına rağmen hedeflenen ürün yerine 4,5 dihidroksi ftalonitril bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir.

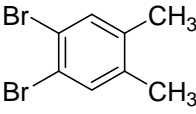
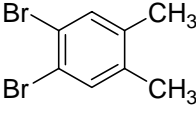
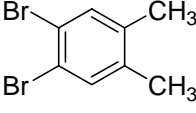
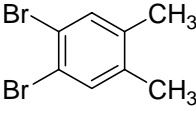
Bu sonuçtan yola çıkarak 4,5 dibromo kateholden 4,5 dihidroksi ftalonitril bileşiğinin OH gruplarını korumadan sentezlenebileceği düşünülerek gerçekleştirilen reaksiyon başarılı olmuştur. Sonuçlar IR spektrumu ve elementel analiz ile desteklenmiştir. (Ek 4 ve Ek 6).% 66 verimle madde sentezlenmiştir. Molekül formülü $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Literatürde yer alan C, H ve N %'lerine bakıldığında ise 0.36'lık sapmayla hedef bileşiğin sentezlendiğini söyleyebiliriz. Ancak IR spektrumları literatür bilgileri ile tam uyumlu değildir. Bunun nedeni uygulanan yöntemin tam olarak Rosenmund Von Braun reaksiyonu olarak gerçekleşmesidir. Reaksiyonda kısmen Ibsso reaksiyonu görülmektedir [23].

Maddenin çözünürlüğü çok düşük olduğu için NMR spektrumu alınamamıştır. Yapılan deneylerin çoğunda substitue ftalonitrillerin OH gruplarına dönüşerek stabil bir madde olan 4,5 dihidroksi ftalonitril bileşiğinin oluştuğu gözlenmiştir.

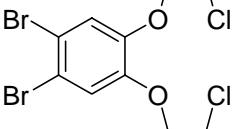
Tablo 5. Dibromo orto ksilenin nitrilleme denemeleri.

Başlangıç Maddesi	Kullanılan maddeler	Çözücü	Sıcaklık	Süre	Ekstraksiyon çözücüsü	Verim
	CuCN (0,9mmol= 0,08g)	N-metil prolidon 2 ml	130°C	28 saat	Etilasetat/ dietileter	%2
	CuCN (4mmol= 0,358g) KI (0,4mmol= 0,066g)	N-metil prolidon 8 ml	100°C	48 saat	Etil asetat	%60
	KCN (0,0096mol= 0,624g) KI (0,015mol=2,654g) CuI (0,008mol=1,6778g) Bis asetil aseton(1g)	Toluen 30 ml	120°C	24 saat	Kloroform	%5

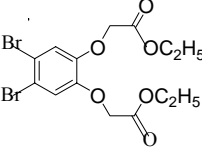
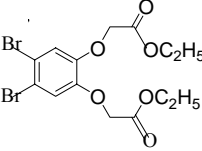
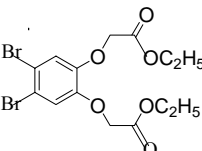
Tablo 6. Dibromo orto ksilenin nitrilleme denemeleri.

Başlangıç Maddesi	Kullanılan maddeler	Çözücü	Sıcaklık	Süre	Ekstraksiyon çözücüsü	Verim
	CuCN (1mmol= 0,264 g)	NMP 2 ml	110°C	67 saat	Kloroform	%2
	CuCN (2mmol= 0,179g) KI (0,2mmol= 0,033g)	NMP 2 ml	110°C	50 saat	Etilasetat/ dietileter 1:1	%30
	CuCN (1,95 mmol =0,175g)	NMP 2 ml	120°C	69 saat	Etilasetat/ Dietileter	%2
	CuCN (1,95 mmol= 0,175g) KI (0,2mmol= 0,033g) Pd/C (0,04mmol= 0,0043g)	NMP 6 ml	150°C	24 saat	Etilasetat	%58

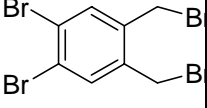
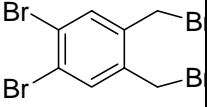
Tablo 7. 1,2 dibromo 4,5-bis (2 kloroetoksi) benzenin nitrilleme denemeleri

Başlangıç maddesi	Kullanılan maddeler	Çözücü	Sıcaklık	Süre	Eks. Çöz.	Verim
	CuCN (3,01mmol=0,27g) KI (0,3mmol=0,05g)	NMP (7mL)	150°C	27 saat	EtOAc	%52

Tablo 8. Dietil 2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilenbis(oxi)diasetatın nitrilleme denemeleri

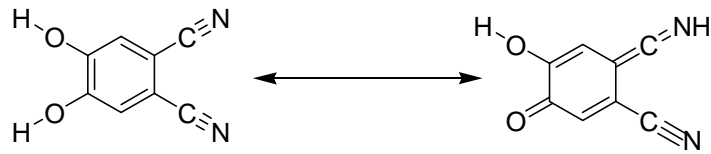
Başlangıç maddesi	Kullanılan maddeler	Çözücü	Sıcaklık	Süre	Ekstraksiyon çözücüsü	Verim
	CuCN (3mmol=0,2686g)	DMF 15 ml	Reflux	12 saat	Kloroform	%3
	CuCN (5,5mmol=0,5g) KI (0,3mmol=0,055g)	NMP 6 ml	120°C	24 saat	Kloroform	%60
	CuCN (3,25mmol=0,3g) KI (0,33mmol=0,055g)	NMP (6mL)	110 °C	24 saat	Kloroform/ EtOAc	%42

Tablo 9. 1,2 dibromo-4,5-bis(bromometil) benzen başlangıç maddesinin nitrilleme denemeleri

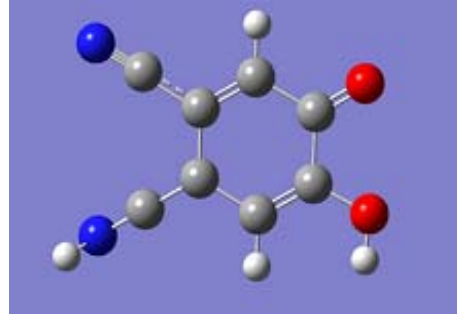
Başlangıç Maddesi	Kullanılan maddeler	Çözücü	Sıcaklık	Süre	Ekstraksiyon çözücüsü	Verim
	CuCN (3,5mmol=0,08g) KI (0,5mmol=0,0825g)	NMP	160 °C	24 saat	Etilasetat	%34
	CuCN (0,9mmol=0,08g) KI 0,2mmol=0,033g)	NMP	130 °C	24 saat	Etil asetat	%3

BÖLÜM 4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Mevcut literatür bilgisinde aromatik brom bileşiklerinin Rosenmund Von Braun reaksiyonu ile nitrillenmesini içeren işlemlerin genelde düşük verimli olarak cereyan ettiği ortaya konulmaktadır. Yapılan bu çalışmada özellikle ftalonitril türevlerinin hazırlanmasında literatüre son olarak giren yeni nitrilleme yöntemleri katalitik ortamda denenmiştir. Bu denemelerden özellikle iyi verimli olanlar 4,5 di substitue ftalonitrillerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Ancak bu denemeler sırasında özellikle 1,2dibromo 4,5-bis(2-kloroetoksi)benzen başlangıç maddesinden 4,5-bis(2-kloro etoksi) ftalonitril eldesi ve dietil2,2-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2-(4,5-disiyano1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat eldesi sırasında substituent grupların koptuğu ve 4,5 dihidroksi ftalonitril bileşiğinin elde edildiği tespit edilmiştir. Ele geçen dihidroksi ftalonitril bileşiği çözünürlüğü çok düşük oldukça karalı bir bileşiktir ve ortamda 4-hidroksi-6-(iminometilen)-3-oxosikloheksan-1,4-dienkarbonitril bileşiği ile denge halinde bulunmaktadır. Bu tür bir dengeye ürün oluşmasında Ipso reaksiyon mekanizmasının cereyan etmesi neden olarak gösterilebilir [59,60].



Şekil 4.1. (11) bileşiğinin hidroksi-6-(iminometilen)-3-oxosikloheksan-1,4-dienkarbonitril bileşiği ile denge reaksiyonu



Şekil 4.2. 4-hidroksi-6-(iminometilen)-3-oxosikloheksan-1,4-dienkarbonitril bileşiğinin üç boyutlu molekül şekli

Bölüm 2.4.5.'de belirtilen reaksiyon şartları sonucu elde ettiğimiz bileşinin HF (Hartree-Fock) ve DFT/B3LYP (yoğunluk fonksiyon teorisi) yarı deneysel metodları kullanılarak hesaplanması sonucu 4,5 dihidroksi ftalonitril bileşiğinin olduğu IR sonuçlarından görülmektedir. Deneysel sonuçları, teorik hesaplanan sonuçlarla uyum içindedir [19].

Tablo 10. Dietil 2,2'-(4,5-dibromo-1,2-fenilen)bis(oxi)diasetat başlangıç maddesinden dietil 2,2'-(4,5-disiyano 1,2-fenilen)bis (oxi)diasetat eldesi tepkime şartları

Fonksiyonel Grup	Deneysel IR Değerleri (cm ⁻¹) FT-IR (ATR)	Teorik IR Değerleri			
		HF	Düzeltilmiş HF ¹	B3LYP	Düzeltilmiş B3LYP ²
$\nu(\text{O-H})_{\text{Ger}}$	3338	3826	3443	3814	3737
$\nu(\text{N-H})_{\text{Ger}}$	3257	3553	3198	3500	3430
$\nu(\text{C-H})_{\text{Arm}}$	3120	3131	2817	3179	3115
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Ger}}$	2098	2419	2177	2123	2080
$\nu(\text{O=H})_{\text{Ger}}$	1633	1771	1594	1704	1670
$\nu(\text{C-C})_{\text{Ger}}$	1620	1551	1396	1655	1622
$\nu(\text{C-H})_{\text{Ger}}$	1515	1435	1292	1602	1570
$\nu(\text{C-N})_{\text{Ger}}$	1245	1343	1209	1254	1230

1. Düzeltme faktörü : HF→0,9

2. Düzeltme faktörü : B3LYP→0,98

Hesaplama sonucunda elde edilen teorik IR grafikleri ve deneysel IR grafiđi Ek 4 ve Ek 5’de görülmektedir. Söz konusu hesaplama sonucu bulunan molekülün üç boyutlu formülü Şekil 4.2’de görülmektedir.

Bununla birlikte n basamak olarak dihidroksi ftalonitrilin hazırlanıp daha sonra substituentlerin hazırlanması daha uygun olacaktır.

Yapılan bu çalışma bundan sonra yapılacak çalıŐmalara nc olacak niteliktedir. Bu alıŐmada N metil pırolidon bileşiği katalitik nitrilleme reaksiyonları için özellikle ftalonitril türevlerinin hazırlanmasında en uygun çözücü olarak tespit edilmiştir. Ancak uygun yöntemlerin ve uygun reaksiyon yollarının tam tespiti için bu çalışmanın daha detaylı olarak çalıŐılması gerekmektedir.

Bunlara ilave olarak bu reaksiyonların mikrodalga ortamlarında denemesi de önemlidir. Bu özellikle uzun süreli ve yüksek sıcaklıkta gerçekleŐen bu reaksiyonların kolaylaŐtırılması açısından önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] ÖLMEZ, H., VE YILMAZ, V.T., Anorganik Kimya, O.M.Ü Yayını Samsun,2004
- [2] GÜNDÜZ, T., Koordinasyon Kimyası A.Ü Fen Fakültesi Yayını Ankara 1998
- [3] TUNALI, N.K., ve ÖZKAR, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi Yayını, Ankara 1999
- [4] PEDERSEN, C.S., Cyclic Polyethers and their complexes with metal salts, J. Am. Chem. Soc., 89(1967)7017-7038
- [5] LIOTTA C.L., Synthetic Multidentate Macrocyclic compounds, Academic Pres, New York, 1987
- [6] BYRNE, G.T., LINSTED, R.P., VE LOWE, A.R., Phthalocyanines, Part II. Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivates from o-Cyanobenzamide and Moser, F.H. ve Thomas, A.L., The Phthalocyanines Volume I Properties, CRC, Boca Raton, 1983.
- [7] DENT, C.E., VE LINSTED, R.P., Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines, J. Chem. Soc., (1934) 1027.
- [8] BARRETT, P.A., DENT, C.E., LINSTED, R.P., Phthalocyanine as a Coordinating Group. A General Investigation of the Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., (1936) 1719.
- [9] GOBEL, G.W., KORZENIOWSKI, S.H., Macrocyclic polyether Syntheses, springer Berlin, 1982
- [10] BEKAROGLU, Ö., "Phthalocyanines containing Macrocycles Rewiev." Appl. Organometalic Chem., 10, (1996). 605-622
- [11] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines properties and applications, VCH, Weinheim, 1989
- [12] SNOW, A.W., BARGER, W.R., "Phthalocyanine films in chemical sensor: Phthalocyanines: Properties and applications ed. Leznoff. C.C. and Lever, A.B.P. vch. Weinheim Vol.1.ch.5.(1989), 341-390

- [13] ROSENTHAL, J., BEN-HUR, E., "Phthalocyanine in Photobiology." Phthalocyanines: properties and applications ed. Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P., VCH, Weinheim Vol. 1, ch. 6 (1989) 397-420
- [14] ROBERTSON, J. M., "An X-Ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal free. Nickel, Copper and platinum complexes" J. Chem. Soc., (1935) 615-621
- [15] MOSER, F.H., VE THOMAS, A.L., Phthalocyanine Compounds. Chapman and Reinhold Publishing Cor., New York, 1963.
- [16] BRACH, P.J., GRAMMATICA, J.S., OSSANNA, A.O., VE WEINBERGER, L., Improved Synthesis of Metal-free Phthalocyanines, J. Heterocyclic Chem., (1970) 1403-1405.
- [17] LEZNOFF, C.C., MARCUCCIO, S.M., GREENBERG, S., LEVER, A.B.P., VE TOMER, K.B., Metallophthalocyanine Dimers Incorporation Five-atom Covalent Bridges, Can. J. Chem., 63 (1985) 623-631.
- [18] HANACK, M. J., VE PAWLOWSKI, G., LÖSLICHE., Trans-di, 1-alkyl und Poly-transethinyl/tetraalkyl-phthalocyaninato) Metal-IVB-Derivate, Chem. Ber., 115 (1982) 2836-2853.
- [19] TARCAN, E., ALTINDAĞ Ö., AVCI D., ATALAY Y., 2007 Molecular Structure and Vibrational Assignment of Melaminium Phthalate by Density Functional Theory (DFT) and ab Initio Hartree-Fock (HF) Calculations (169-174)
- [20] LEZNOFF, C.C., HALL, T.W., The Synthesis of A Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on A Polymer Support, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3023-3026.
- [21] MALIGRES, P. E., WATERS, M. S., FLEITZ, F., ASKIN, D., Tetrahedron Lett. 1999, 40, 8193.
- [22] BEREZIN, B.D., Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley, Chichester, 1981
- [23] MARCH, J., Organic Chemistry, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, 512-516, 2007
- [24] YOUNG, J.G., VE ONYEBUAGU, W., Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines, J. Org. Chem., 55 (1990) 2155-2159.
- [25] SHIRAI, H., MARUYAMA, A., KOBAYASHI, K., HOJO, N., URISHUDU, K., Functional Metal-Porphyrin Derivatives and Their Polymers 9 (a). Macromol. Chem., 181 (1980) 575.

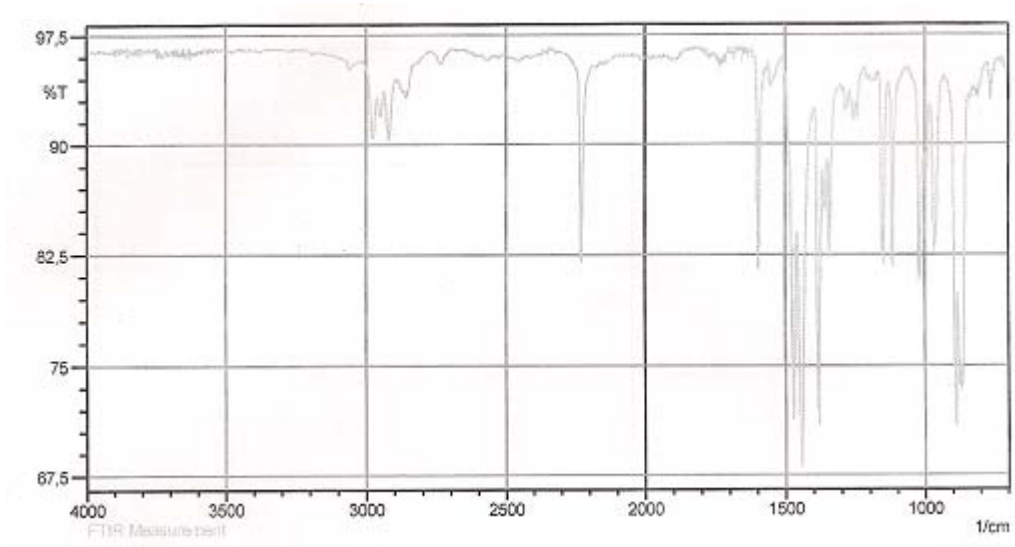
- [26] METZ, J., SCHNEIDER, O., HANACK, M., Synthesis and Properties of Substituted(Phthalocyaninato) Iron and Cobalt Compound and Their Pyridine
- [27] WEBER, H.J., VE BUSCH, D.H., Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulphthalocyanine, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 469-471.
- [28] FICKEN, G.E., VE LINSTEAD, R.P., STEPHEN, E., VE WHALLEY, M., Conjugated Macrocycles. Part XXXI. Hydrogenation of Tetraazaporphins With a Note on its Stereochemical Course, *J. Chem., Soc.*, (1958) 3879-3886.
- [29] MELLER, A., VE OSSKA, A., Phthalocyaninaitige Bor Komplexe, *Monatsh. Chem.*, 103 33. 35.
- [30] KOBAYASHI, N., KONDO, R., NAKAJIMA, S., VE OSA, T., New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines, *J. Am. Chem.*, 112 (1990) 9640-9641.
- [31] DABAK, S., GÜL, A., VE BEKAROĞLU, Ö., Hexakis (alkylthio)-Substituted Unsymmetrical Phthalocyanines, *Chem. Ber.*, 112 (1994)2009-2012.
- [32] DRECHSLER, U., HANACK, M., An Easy Route from Catechols to Phthalonitriles. *Synlett* 1207, 1208
- [33] ZANON, J., KLAPARS, A., AND BUCHWALD, S. L., Copper-Catalyzed Domino Halide Exchange-Cyanation of Aryl Bromides *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 (10), pp 2890-2891
- [34] BEREZIN, B.D., Coordination Compound of Porphyrins and Phthalocyanines, Wiley, Chichester, 1981
- [35] ATILLA, D., ASLIBAY, G., GÜREK A. G., CAN, H., AHSEN, V., Synthesis and characterization of liquid crystalline tetra-and octa-substituted novel phthalocyanine. *Polyhedron* 26 (2007) 1061-1069
- [36] CAI, L., LIU, X., TAO, X., AND SHEN, D., Efficient Microwave Assisted Cyanation of Aryl Bromide. *Synthetic Communications* Vol. 34, No. 7, pp. 1215-1221, 2004
- [37] CHOBANIAN, H. R., BRETT, P.F., AND L, S.L., A facile microwave-assisted palladium-catalyzed cyanation of aryl chlorides *Tetrahedron letters* 47 (2006) 3303-3305
- [38] JENSEN, R.S., GARAGE, A.S., TOYOTA, K., YOSHIFUJİ, M., AND OZAWA, F., A convenient procedure for palladium catalyzed cyanation using a unique bidentate phosphorus ligand. *Tetrahedron Letters* 46 (2005) 8645-8647

- [39] MARTÍN, M. T., LIU, B., E, B., COOLEY, J.R., AND JOHN, F., Open Air Palladium catalyzed cyanation-the use of PMHS to protect from oxygen. *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 2555-2557
- [40] BURMESTER, C., FAUST, R., A Reliable Route to 1,2-Diamino-4,5-ftalonitril. *Synthesis* 2008, No.8, pp 1179-1181
- [41] KALASHNÍKOVA, I.P., ZHUKOV, I.V., TOMÍLOVA, L.G., AND ZEFÍROV, N.N., Hexadecaproploxsustitued diphthalocyanine complexes of rare-earth elements: synthesis, spectroscopic and electrochemical studies. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol. 52, No. 8, pp. 1709-1714, August, 2003
- [42] JOHN, M., *J. Am, Chemical Soc.* 1951, 73, 480
- [43] KLINGSBERG, E., *Synthesis* 1972,29
- [44] *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 3049, 1992
- [45] DARÍO, L.; FERNANDO, M.; FRANCO, R., Phase-Transfer Catalysts: Synthesis and Catalytic Activity of a Tricyclohexyl[2.2.2]cryptand (Perhydrotribenzohexaoxadiaza[8.8.8]eicosane) *Synthesis*, 1978, 3, 223.
- [46] YILDIZ, S.Z., VE GÖK, Y., Synthesis and Characterization Of Metal-Free and Metallo-Phthalocyanines Containing Four 17-Membered Dioxo-Triaza Macrocycles, *New J. Chem.*, 22 (1998) 1365-1369.
- [47] PIECHOCKI, C., SIMON, J., ANNELIDES., XI. Elaboration of molecular materials. Synthesis of octasubstituted phthalocyanine derivatives forming discotic mesophases, *New J. Chem.*, 9(3) 1985 159-166
- [48] SCHAREÏNA, T., ZAPF, A., MAGERLEÏN, W., MÜLER, N., AND BELLER, M., A new palladium catalyst system fort he cyanation of aryl chlorides with $K_4[Fe(CN)_6]$. *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 1087-1090
- [49] GOUTERMAN, M., *In the Porphyrines. Vol.III, Part A*, Academic Pres, New York, 1978.
- [50] STUZHÏN, P.A., KHELEVÏNA, O.G., “Azapophirins: Structure of the reaction centre and ewactions of complex formation”, *Coor. Chem. Rev.*, 147, (1996.)
- [51] SCHAUZER, G.N., VE KOHNLE, J., Coenzym B₁₂-Modelle, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3056-3064
- [52] STÏLLMAN, M.J., NYOKONG, T., “Absorbation and Magnetic Circular Dichroism Spectral Properties of Phtalocyanines. Part I. Complexes of the Dianion”, *Phthalocyanines Properties and Applications*, ed. LEZNOFF, CC and LEWER, A.B.P., VCH,3, (1989)

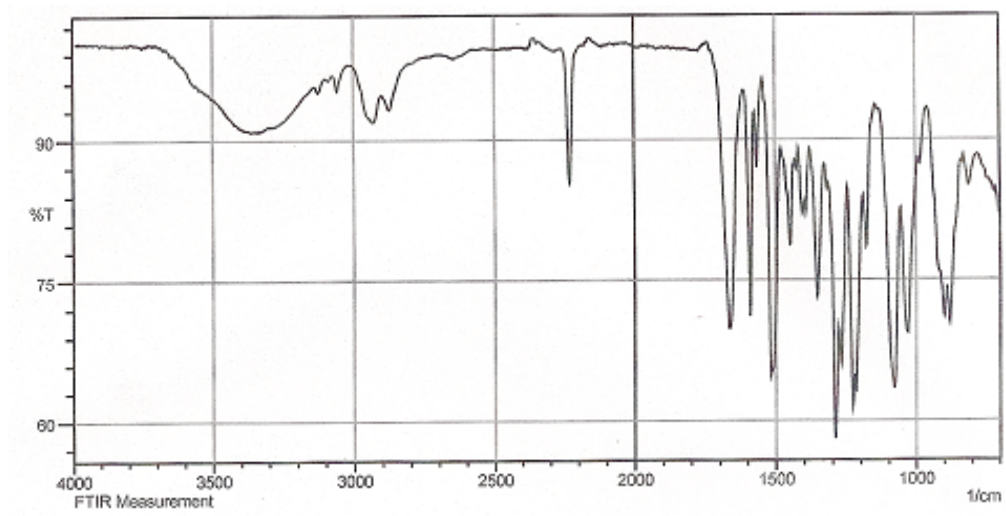
- [53] HENDERSON, B.W., VAN LIER, J.E., WILSON, B.D., MARCUS, S.L., DOUGHERTY, T.J., "In Cancer Therapy into the Twenty-First Century", ed. Huber, B.S., Burroughs Welcome Co,
- [54] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., "Synthesis of Metal-Free Substituted Phtalocyanines", Phtalocyanines Properties and Applications, Vol. I, (1989)
- [55] IYECHIKA, Y., YAKLISHI, K., IKEMETO, I. AND KURODO, H., : "Structure of Lead Phtalocyanine", Acta Cryst., B38, (1982)
- [56] STEINBACH, F., MULLER, H., "Chem-Ing_Tech" 60, (1988)
- [57] ROSENTHAL, J., "Phthalocyanines as Photodynamic Sensitizers", Photochem. Photobiol., 53, (1991)
- [58] BILGIN, A., ERTEM, B., GÖK, Y., "The Synthesis and Characterization of a New Metal-Free Phthalocyanine Substituted With Four Diloop Macrocyclic Moieties" Tetrahedron Letters, 44, (2003)
- [59] KLEIST, W., PRÖCKL, S. S., DRESS M., KÖHLER, K., DJAKOVITCH L., Amination of aryl chlorides and fluorides toward the synthesis of aromatic amines by palladium-catalyzed route or transition metal free way: scopes and limitations.303 (2009) 15-22
- [60] MAHESWARAN H., KRISHNA G.G., PRASANTH K.L., SRINIVAS V., Bis (m-iodo) bis ((_)sparteine) dicopper (I): versatile catalyst for direct N-arylation of diverse nitrogen heterocycles with haloarenes. 64 (2008) 2471 2479

EKLER

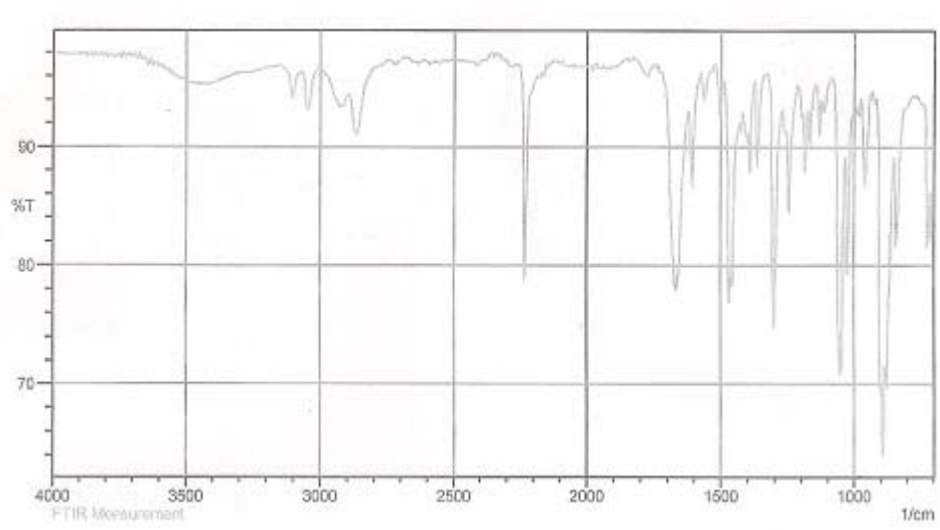
Ek 1. (7) bileşğinin IR spektrumu



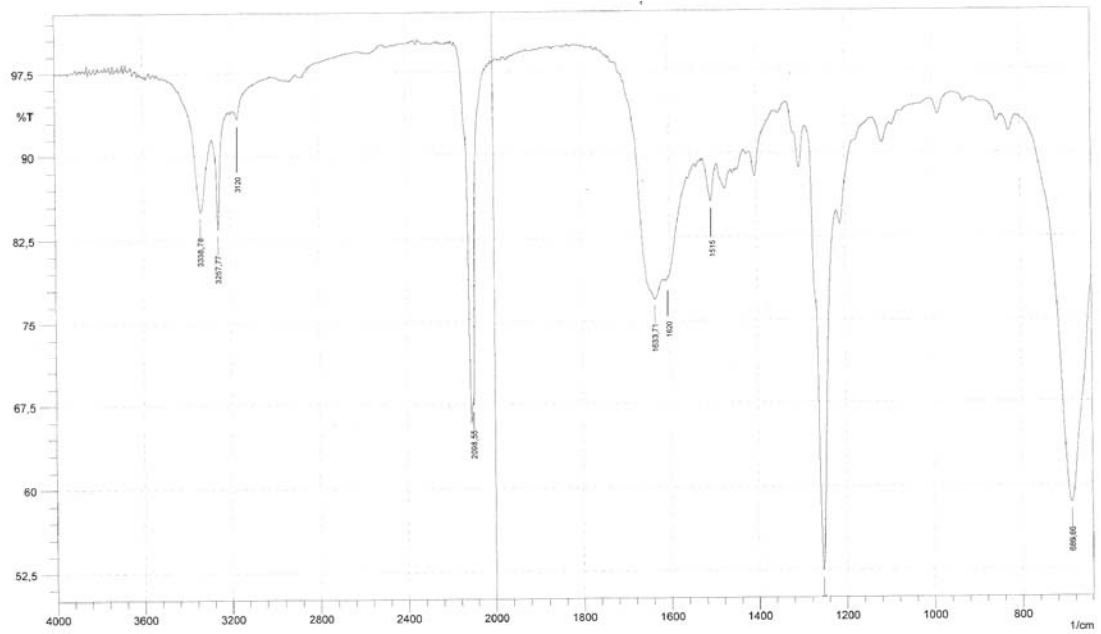
Ek 2. (8) bileşğinin IR spektrumu



Ek 3. (9) bileşğinin IR spektrumu

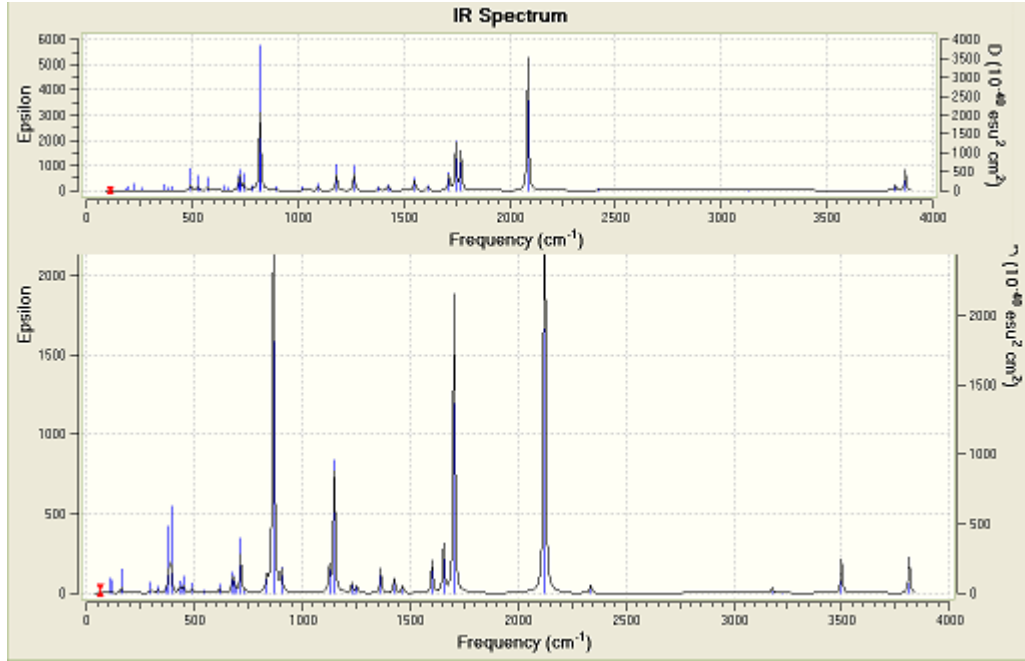


Ek 4. (11) bileşğinin IR spektrumu

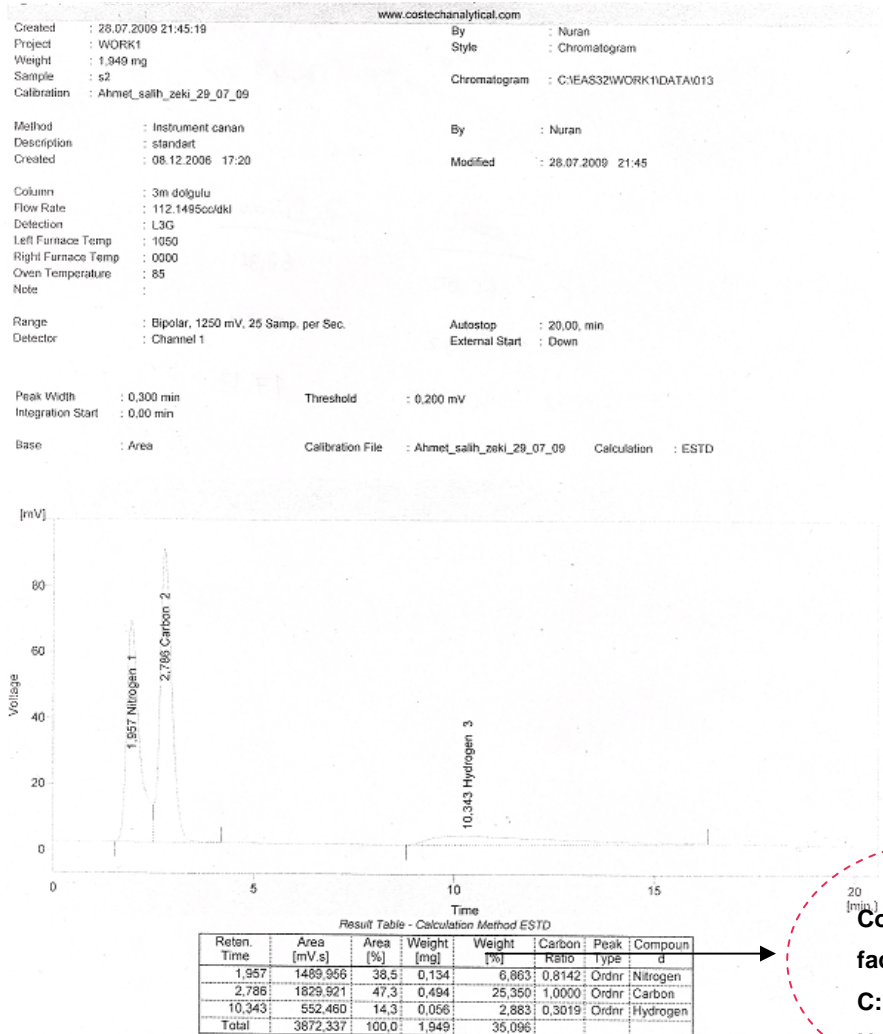


Comment:

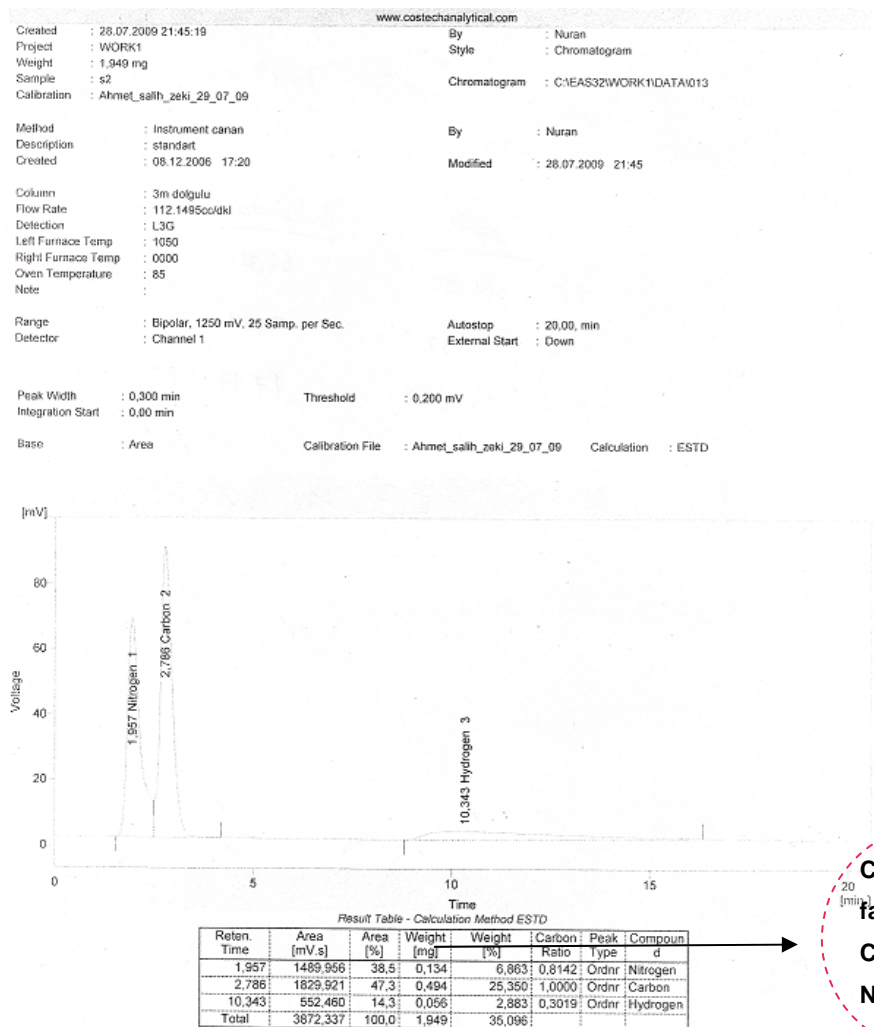
Ek 5. (11) bileşğinin B3LYP ve HF yöntemlerine göre teorik olarak IR spektrumu



Ek 6. (8) bileşiminin elementel analiz spektrumu



Ek 7. (11) bileşğinin elemental analiz spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Pelin ÇEBİ, 27.08.1982 Çorum'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Sakarya'da tamamladı. Lise öğreniminin ilk 3 yılını Adapazarı Atatürk Süper Lisesi'nde son yılını Kadıköy Habire Yahşi Lisesi'nde tamamladı. Uludağ Üniversitesi Kimya bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünde yüksek lisansa başladı. 2007 yılından itibaren Goodyear T.A.Ş'de proses mühendisi olarak görev yapmaktadır.