

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



**HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ KULLANILARAK
PERİFERAL KONUMLARDA ANTRESAN GRUPLARI TAŞIYAN
YENİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ümran KÖKCİ

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA ANABİLİM DALI

Ana Bilim Dalı Bilim Dalı

ŞUBAT 2020

T.C.
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ KULLANILARAK PERİFERAL
KONUMLARDA ANTRESAN GRUPLARI TAŞIYAN YENİ
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Tez Yazarı
Ümran KÖKÇİ

Danışman
Prof.Dr.A.Orhan GÖRGÜLÜ

ŞUBAT 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Hidrotermal Sentez Yöntemi Kullanılarak Periferik Konumlarda Antresan Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yazarı: Ümran KÖKÇİ

İlk Teslim Tarihi: 19.12.2019

Savunma Tarihi: 6.2.2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. A.Orhan GÖRGÜLÜ
Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi

İmza
 Onayladım

Başkan: Prof. Dr. Ayşegül YAZICI
Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi

İmza
 Onayladım

Üye: Doç. Dr. Koray SAYIN
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi

İmza
 Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Hidrotermal Sentez Yöntemi Kullanılarak Periferik Konumlarda Antresan Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

19 / 12 / 2019

Ümran KÖKÇİ



ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında gerçekleştirildi. Yapmış olduğum çalışma da, hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak periferik konumlarda antresen grupları taşıyan yeni ftalosiyanimlerin sentezleri ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmasını içermektedir.

Yüksek lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren her zaman yanımda olup, tüm imkânları sağlayan, bilgileriyle bana yön veren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ'ye çok teşekkür ederim.

Tez kapsamında sentezlediğimiz bileşiklerin NMR spektrumlarının alımındaki yardımlarından dolayı ayrıca laboratuvarında çalışmalarım boyunca her konuda bana destek olan ve yanımda olan Öğretim Elemanı Doç. Dr. Kenan KORAN'a teşekkür ederim. DSC VE TGA alımlarından dolayı Arş. Gör. Dr. Ersin PEKDEMİR'e teşekkür ederim.

Aynı laboratuvarında çalıştığım bana her zaman desteği olan Araştırma Görevlisi Eray ÇALIŞKAN'a, yakın dostluğuyla yanımda olan Yüksek Kimyager Lütüye SİRKA'ya, desteklerinden dolayı Dr Öğretim Üyesi. Fatih COŞKUN, Arş. Gör. Dr. Fatih BİRYAN hocalarıma ve çalışmalarım sırasında, bu aşamaya kadar olan süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve FÜBAP-FF.18.27 protokol numaralı proje kapsamında bu araştırmayı destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Bu dönem içerisinde her zaman yanımda olan ve maddi manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Gökhan KÖKCİ, canım annem Hatice BİLGİN, babam Cafer BİLGİN ve güzel kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Ümran KÖKCİ

Elazığ, 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
EKLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	11
2. GENEL BİLGİLER	13
2.1. Ftalosiyanınlar	13
2.2. Ftalosiyanınların Yapısı	14
2.3. Ftalosiyanınların Adlandırılması	15
2.4. Ftalosiyanınların Özellikleri	16
2.4.1. Fiziksel Özellikleri	16
2.4.2. Kimyasal Özellikleri	17
2.4.3. Agregasyon Özellikleri	18
2.4.4. Spektroskopik Özellikleri	18
2.5 Ftalosiyanınların Saflaştırılma Yöntemleri	20
2.6. Ftalosiyanınların Çözünürlükleri	21
2.7. Ftalosiyanınların Genel Sentez Metodları	22
2.7.1. Metalli Ftalosiyanın Sentezi (PcM)	22
2.7.2 Metalsiz fталosiyanın sentezi	23
2.7.3 Sandviç Türü Fталosiyanınlar	24
2.7.4 Eksenel Süstitüe bağı Fталosiyanınlar	25
2.7.5. Top-Tipi Fталosiyanınların Sentezi	25
2.8. Fталosiyanınların Reaksiyonları	26
2.8.1. Katalitik Reaksiyonları	26
2.8.2. Süstitüsyon Reaksiyonları	26
2.8.3. Redoks Reaksiyonları	27
2.8.4. Dönüşüm Reaksiyonları	29
2.8.5. Polimerik Reaksiyonlar	31
2.9. Fталosiyanınların Kullanım Alanları	31
2.9.1. Pigment - Boyar Madde Olarak Kullanımı	31
2.9.2 Langmiur – Blodgett (LB) Film	31
2.9.3. Katalizör	32

2.9.4 Elektrokromik Görüntüleme	32
2.9.5. Optik Veri Depolama	32
2.9.6. Kimyasal Sensör Yapımı.....	32
2.9.7. Kromatografik Ayırma.....	33
2.9.8. Nükleer Kimya	33
2.9.9. Elektrofotografi	33
2.9.10. Fotovoltaik Alet Yapımı.....	33
2.9.11. Moleküler Yarı İletken	33
2.9.12. Sıvı Kristal	33
2.9.13. Fotodinamik Terapi (PDT).....	34
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	35
3.3. Spektroskopik Çalışmalar	35
3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması	36
3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler.....	36
3.5.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) Bileşiğinin Sentezi .	36
3.5.2. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) Sentezi .	37
3.5.3. (PC-Ant-2-Zn) Bileşiğinin Sentezi.....	38
3.5.4. (PC-Ant-2-Cd) Bileşiğinin Sentezi	39
3.5.5. (PC-Ant-2-Cu) Bileşiğinin Sentezi	40
3.5.6. (PC-Ant-2-Co) Bileşiğinin Sentezi	41
3.5.7. (PC-Ant-2-Ni) Bileşiğinin Sentezi	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	43
4.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1)(1) karakterizasyonu	43
4.2. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) Bileşiğinin(2) karakterizasyonu.....	45
4.3.(PC-Ant-2-Zn) Bileşiğinin (3) karakterizasyonu	46
4.4.(PC-Ant-2-Cd) Bileşiğinin (4) Karakterizasyonu	48
4.5.(PC-Ant-2- Cu) Bileşiğinin (5) Karakterizasyonu	50
4.6.(PC-Ant-2-Co) Bileşiğinin (6) Karakterizasyonu	52
4.7.(PC-Ant-2- Ni) Bileşiğinin (7) Karakterizasyonu.....	54
5. SONUÇLAR.....	56
ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR.....	59
EKLER	63
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ÖZET

Hidrotermal Sentez Yöntemi Kullanılarak Periferal Konumlarda Antrasen Grupları Taşıyan Yeni Ftalosiyaninlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu

Ümran KÖKÇİ

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı (Anorganik Kimya)

Aralık 2019, Sayfa x+ 74

Bu tez çalışması ile yeni bir yöntem olan hidrotermal reaktörü kullanılarak antrasen grupları taşıyan ftalosiyanin bileşikler sentezlenmiştir.

Birinci aşamada, Claisen-Schmidt kondenzasyon protokolüne göre 9-asetilantrasen ile 2-hidroksibenzaldehit tepkimeye sokularak 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (**Ant-1**) elde edilmiştir.

İkinci aşamada, Ant-1 ile 4-nitroftalonitril K_2CO_3 ve DMF varlığında etkileştirilerek 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (**Ant-2**) bileşiği elde edilmiştir.

Üçüncü aşamada, metalli ftalosiyaninler (**Ant-2**) ile $[Co(CH_3COO)_2.4H_2O]$, $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$ tuzları ile DMF'li ortamda hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak elde edildi. Metalli ftalosiyanin bileşikler hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir ve yapıları aydınlatılmıştır.

Yeni sentezlenmiş olan bileşiklerin yapıları IR, UV/VIS, 1H -NMR, ^{13}C APT-NMR spektroskopileri ve MALDI-TOF kütle spektrometrisi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler : Antrasen, Ftalosiyanin, Metal kompleksleri, hidrotermal

ABSTRACT

Synthesis, Characterization and Investigation of Electrical Properties of New Phthalocyanines Carrying Anthracene Groups In Peripheral Positions by Using Hydrothermal Synthesis Method

Ümran KÖKÇİ

Master Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Institute of Science

Chemistry Department (Inorganic Chemistry)

December 2019, Pages x + 74

In this thesis, it was aimed to obtain phthalocyanine compounds carrying anthracene groups by using hydrothermal reactor.

For this purpose, in the first stage, 1-(anthracen-9-yl)-3-(2-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one (Ant-1) compound obtained from the reaction of 2-hydroxybenzaldehyde with 9-acetylanthracene according to the Claisen-Schmidt condensation protocol.

In the second stage, 4-(2-(3-(anthracen-9-yl)-3-oxoprop-1-en-1-yl)phenoxy)phthalonitrile (Ant-2) compound was synthesized by the reaction of Ant-1 with 4-nitrophthalonitrile in the presence of K_2CO_3 and DMF.

In the third stage, metal phthalocyanine complexes were obtained from the interaction of PC-Ant-2 with metal salts ($[Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) in the presence of DMF by using hydrothermal reactor. The structures of the newly synthesized all the compounds were characterized by IR, UV / VIS, 1H -NMR spectroscopy, ^{13}C APT-NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry.

Keywords: Anthracene, Phthalocyanine, Metal complexes, hydrothermal

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1.	Ftalosiyanın ilk kez gerçekleştirilen sentezi.....	11
Şekil 1.2.	1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi.....	11
Şekil 2.1.	Metalsiz ve metalli ftalosiyanın yapıları.....	14
Şekil 2.2.	Ftalosiyanın porfirin ile olan ilişkisi	15
Şekil 2.3.	Ftalosiyanın periferik ve non-periferik konumları.....	16
Şekil 2.4.	a) Kare düzlemsel b) Kare piramit c) Tetragonal.....	17
Şekil 2.5.	Metalli ftalosiyanın kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	18
Şekil 2.6.	(a) Agregasyona uğramamış ftalosiyanın (b) Agregasyona uğramış ftalosiyanın.....	19
Şekil 2.7.	Ftalosiyanın FT-IR spektrumu	20
Şekil 2.8.	Metalsiz ve Metalli ftalosiyanın UV bandları	21
Şekil 2.9.	2,3- ve 1,4 ftalosiyanın –Süstitüe	21
Şekil 2.10.	Ftalosiyanın başlangıç maddeleri	23
Şekil 2.11.	Metalli ftalosiyanın sentezi için temel başlangıç maddeleri.....	24
Şekil 2.12.	Metalsiz ftalosiyanın sentez yöntemleri.	23
Şekil 2.13.	Sandviç türü kompleks	25
Şekil 2.14.	Eksenel ligant bağlı ftalosiyanın	26
Şekil 2.15.	Top- tipi ftalosiyanın.....	26
Şekil 2.16.	Ftalosiyanın süstitüsyon reaksiyonu.....	27
Şekil 2.17.	Ftalosiyanın merkez atomunun indirgenmesi.....	27
Şekil 2.18.	Ftalosiyanın süstitüent indirgenmesi	29
Şekil 2.19.	Ftalosiyanın merkez atomu üzerinden oksitlenmesi.....	30
Şekil 2.20.	Alkali metal ftalosiyanın metalli ftalosiyana dönüşümü	30
Şekil 2.21.	Alkali metal ftalosiyanın metalsiz ftalosiyana dönüşümü.....	31
Şekil 2.22.	Metalsiz ftalosiyanın metalli ftalosiyana dönüşümü	31
Şekil 2.23.	Langmiur – Blodgett film üretimi	33
Şekil 2.24.	Singlet oksijen (1O ₂) oluşumu.....	35
Şekil 2.25.	Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi.....	35
Şekil 3.1.	1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on bileşiğinin (Ant-1) Sentezi	37
Şekil 3.2.	4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) Sentezi	38
Şekil 3.3.	(PC-Ant-2-Zn) Sentezi	39
Şekil 3.4.	(PC-Ant-2-Cd) Sentezi	40

Şekil 3.5.	(PC-Ant-2-Cu) Sentezi	41
Şekil 3.6.	(PC-Ant-2-Co) Sentezi	42
Şekil 3.7.	(PC-Ant-2-Ni) Sentezi	43
Şekil 4.1.	1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) (1)	44
Şekil 4.2.	4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2)	45
Şekil 4.3.	(PC-Ant-2-Zn) Bileşiği (3)	47
Şekil 4.4.	(PC-Ant-2-Cd) Bileşiği (4)	49
Şekil 4.5.	(PC-Ant-2-Cu) Bileşiği (5)	51
Şekil 4.6.	(PC-Ant-2-Co) Bileşiği (6)	53
Şekil 4.7.	(PC-Ant-2-Ni) Bileşiği (7)	55



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1.	1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) (1) bileşiminin FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR değerleri	44
Tablo 4.2.	4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşiminin FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR değerleri	46
Tablo 4.3.	(PC-Ant-2-Zn) Bileşimi (3) bileşiminin karakteristik IR spektrum verileri	47
Tablo 4.4.	(PC-Ant-2-Zn) Bileşimi (3) bileşiminin UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri	48
Tablo 4.5.	(PC-Ant-2-Cd) Bileşimi (4) bileşiminin karakteristik IR spektrum verileri	49
Tablo 4.6.	(PC-Ant-2-Cd) Bileşimi (4) bileşiminin UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri	50
Tablo 4.7.	(PC-Ant-2-Cu) Bileşimi (5) bileşiminin karakteristik IR spektrum verileri	51
Tablo 4.8.	(PC-Ant-2-Cu) Bileşimi (5) bileşiminin UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri	52
Tablo 4.9.	(PC-Ant-2-Co) Bileşiminin (6) karakteristik IR spektrum verileri	53
Tablo 4.10.	(PC-Ant-2-Co) Bileşiminin (6) UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri	54
Tablo 4.11.	(PC-Ant-2-Ni) Bileşiminin (7) karakteristik IR spektrum verileri	55
Tablo 4.12.	(PC-Ant-2-Ni) Bileşiminin (7) UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri	56

EKLER LİSTESİ

Sayfa

Ek-1:	1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinin IR spektrumu.....	63
Ek-2:	1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	64
Ek-3:	1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	65
Ek-4:	4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşiğinin IR spektrumu	66
Ek-5:	4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	67
Ek-6:	4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	68
Ek-7:	(PC-Ant-2-Zn) Bileşiği (3) bileşiğinin IR spektrumu.....	69
Ek-8:	(PC-Ant-2-Zn) bileşiğinin (3) kütle spektrumu	70
Ek-9:	(PC-Ant-2-Zn) bileşiğinin (3) UV spektrumu.....	71
Ek-10:	(PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin (4) IR spektrumu	72
Ek-11:	(PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin (4) kütle spektrumu	73
Ek-12:	(PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin (4) UV spektrumu	74
Ek-13:	(PC-Ant-2-Cu) bileşiğinin (5) IR spektrumu	75
Ek-14:	(PC-Ant-2-Cu) bileşiğinin (5) kütle spektrumu	76
Ek-15:	(PC-Ant-2-Cu) Bileşiğinin (5) UV spektrumu.....	77
Ek-16:	(PC-Ant-2-Co) Bileşiğinin (6) IR spektrumu	78
Ek-17:	(PC-Ant-2-Co) bileşiğinin (6) kütle spektrumu	79
Ek-18:	(PC-Ant-2-Co) bileşiğinin (6) UV spektrumu	80
Ek-19:	(PC-Ant-2-Ni) Bileşiğinin (7) IR spektrumu	81
Ek-20:	(PC-Ant-2-Ni) bileşiğinin (7) kütle spektrumu.....	82
Ek-21:	(PC-Ant-2-Ni) bileşiğinin (7) UV spektrumu	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\text{\AA}$	: Angstrom
<i>nm</i>	: Nanometre
<i>p</i>	: Çevresel Süstitüsyon (Peripheral substitution)

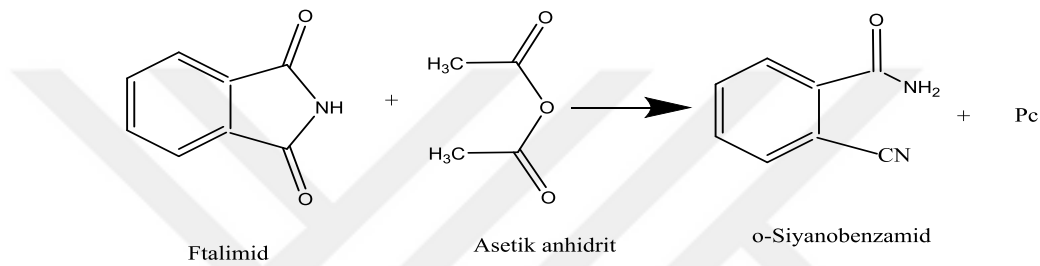
Kısaltmalar

CdPc	: Kadmiyum Ftalosiyenin
CoPc	: Kobalt Ftalosiyenin
CuPc:	: Bakır Ftalosiyenin
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin
IR	: Kızılötesi (Infrared)
KBr	: Potasyum Bromür
K₂CO₃	: Potasyum Karbonat
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin (Metallo Phthalocyanine)
NiPc	: Nikel Ftalosiyenin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
Pc	: Ftalosiyenin (Phthalocyanine)
UV-VIS	: Morötesi-Görünür bölge
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin

1. GİRİŞ

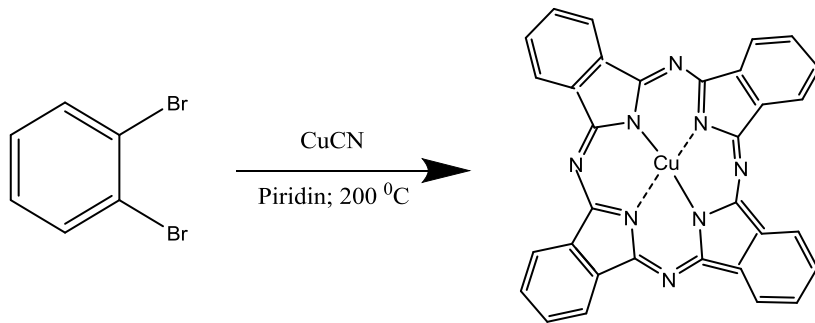
Ftalosiyanimler, tarih boyunca temel bilim ve uygulamalı çalışmalarda dikkat çeken konulardan biridir. [1,2]. Sahip oldukları kimyasal ve termal kararlılık nedeni ile üzerinde fazlasıyla çalışmalar yapılmış ve kimyagerlerin dikkatini çekmiştir [1,3].

Ftalosiyanim (Pc) sentetik makro halkalı bir bileşik olup ilk defa 1907 yılında Londra’da çalışmalarını sürdüren Braun ile Tcherniac isimli iki araştırmacının o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak şans eseri bulunmuştur (Şekil 1.1) [4].



Şekil.1.1. Ftalosiyanimin ilk kez gerçekleştirilen sentezi

Fakat bu buluş gereken ilgiyi görmemiştir. 1927 yılında yapısında bakır bulunduran ftalosiyanim, elde edilmiştir (Şekil 1.2) [1]. Londra da Linstead ekibi ile 1929-1933 yıllarında yaptığı çalışmalar neticesinde ftalosiyanimlerin genel yapısı aydınlatılmış ve yapılan çeşitli fizikokimyasal ölçümlerle yapılar doğrulanmıştır [5].



Şekil 1.2. 1,2-Dibromobenzen bileşiğinden CuPc sentezi

Ftalosiyaninler, yapılarındaki halkalarında bulunan boşluklarına çok fazla sayıda metal bağlayabilirler. Ayrıca ametal katyolarını da yapılarına bağlama özelliğine sahip olan önemli bileşiklerdir. Ftalosiyaninler geniş sübstitüent karışımları yapılarına bağladıklarında elektronik yapılarını değiştirebilirler. Eğer ftalosiyaninlere bağlanan gruplar uzun zincirli ya da hacimli hidrofobik özellikte olursa, organik çözücülerdeki çözünürlüğü artması sağlanır [6].

Ftalosiyaninler, sahip oldukları elektronik ve optik yapıları ile dikkat çeken fonksiyonel boyalardır. Ftalosiyaninler heteroatomik sistemlerdir. Bu sistemler kimyasal özellikleri nedeni ile teoride ve uygulamada dikkat çekmektedir. Ftalosiyaninler gösterdikleri önemli özellikler sayesinde fazlasıyla dikkat çekici uygulama alanlarına sahiptir ve günümüzde en fazla çalışılan bileşikler arasında bulunmaktadır. Ayrıca ticari alanda uygulanmasının en önemli nedenleri: dikkat çekici parlak bir mavi ve yeşil renklerde olmaları, bunun yanında kimyasal kararlılıklarının yüksek olmaları ve ısıya karşı dayanıklı olmalarıdır [7-12].

Ftalosiyaninler de boyar madde özelliği gözlenmektedir. Bu özellikleri sayesinde yıllardır dikkat çekip incelenmektedir [13-17]. Yapılarından dolayı son zamanlarda malzeme biliminde fazlasıyla çalışmaya yer verilen ftalosiyaninler çok ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır [18-21]. Bulundurdıkları özellikler nedeniyle ftalosiyaninler ileri teknoloji malzemelerin yapımlarında önemli yere sahip olup çeşitli şekilde kullanılmaktadırlar. Bu nedenle yeni elde edilecek ftalosiyanin türevlerinin çeşitli sentez çalışmalarının üstüne düşülmesi gerekmektedir. Ayrıca farklı uygulama alanlarında kullanılabiliyor olması dikkat çekilmesi gereken önemli konulardandır.

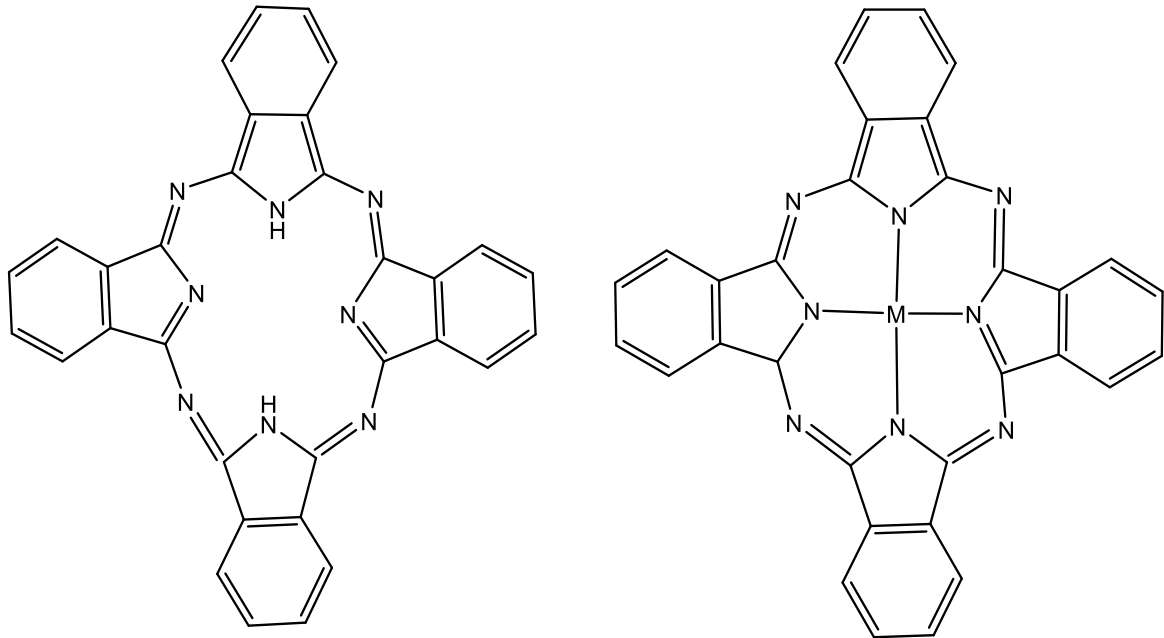
2. GENEL BİLGİLER

Ftalosiyanınlerin isim kökünün nereden geldiği, yapısı ve işlevsel özelliğinin açıklaması, ftalosiyanınlerin adlandırmasının nasıl yapıldığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, kendi yapılarına özgü spektroskopik özellikleri, sentez ve reaksiyon yöntemleri, çözünürlük yapıları ve kullanım alanları hakkında bilgiler verilmiştir.

2.1. Ftalosiyanınler

Ftalosiyanınlerin (Pc) orijinal adı; Yunancada anlamı mineral yağı olan *naphtha* dan ve koyu mavi olan *cyanine* kelimelerinin bileşiminden meydana gelmektedir. Ftalosiyanın renkleri mavi ve sarımsı yeşil arasındadır [5].

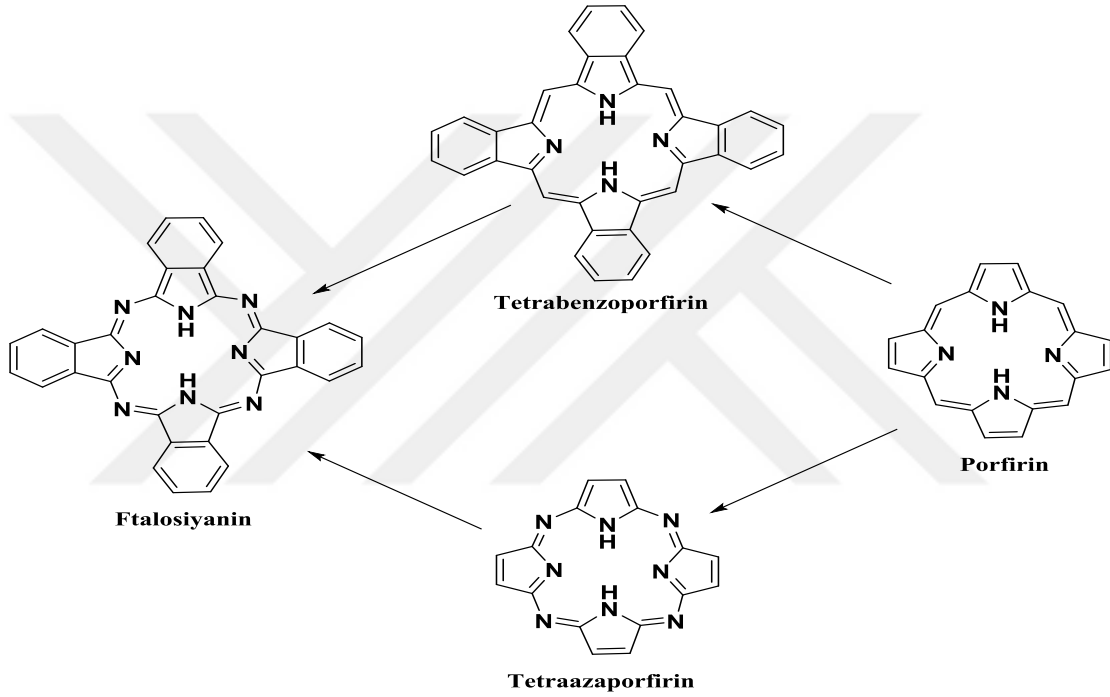
Ftalosiyanınler, dört iminoizindolin ünitesinde bulunduğu, 18 π -elektron 16 üyeli (8 karbon, 8 azot) düzenine uyan ve metal iyonunu alabilecek merkeze sahip makro halkalı yapıdır. Rastgele bulunan ftalosiyanınler, organik işlevsel maddelerin ve makrosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır ve kendiliğinden oluşan porfirin halkası ile aynı işlevsel özelliklere sahiptir. Ayrıca bu yapıların 18 π -elektron sistemine uymasından kaynaklanmaktadır (Şekil 2.1) [23].



Şekil 2.1. Metalsız ve metalli ftalosiyanınlerin yapısı

2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı

Ftalosiyaninler düzlemsel aromatik makro halkalardır, karbon ve azot atomları boyunca 18 π -elektron bulutu ile delokalize, dört izoindol birimi içeren porfirinlerin analogudur. Porphirinler dört tane pirol biriminin metin karbonları arasındaki π -konjugasyonu ile meydana gelir. Ftalosiyaninler ise yapılarında bulundurdıkları dört tane izoindolin grubunun azo azotlarının birlikte tutunması ile meydana gelir. Porphirinler ve ftalosiyaninler 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik özellik gösterirler (Şekil 2.2) [2].



Şekil 2.2. Ftalosiyaninlerin porfirin ile olan ilişkisi

Ftalosiyanin merkezine metal atomunun bağlanması ile merkezdeki metal atomunun yaptığı koordine kovalent bağ azot – benzen yapıları boyunca yüksek derecedeki aromatiklik ftalosiyaninlerin beklenmeyen bir kararlılığa sahip olmasını sağlamaktadır. Ftalosiyanin; derişik sülfürik asitte çözünebilir ve seyreltik sülfürik asitte çöker [24].

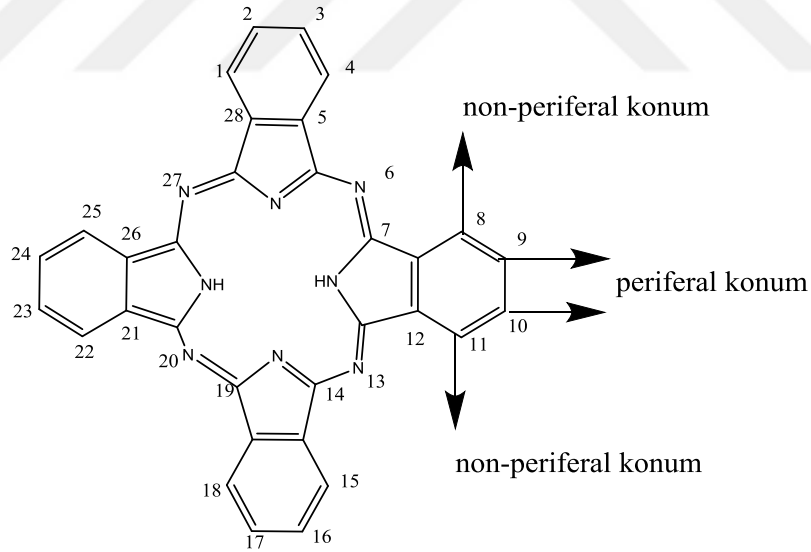
Ftalosiyaninler genelde suda çözünmezler. Bunun temel nedeni, ftalosiyaninlerin hacimli yapılarının yanında düzlemsel yapıları nedeniyle basit bir şekilde istiflenmeleridir. Elektrovalent türdeki ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmezler fakat, kovalent ftalosiyaninler 1-kloroftalen, kinolin tarzında olan organik çözücülerde çözünebilirler. Değişik süstitüe gruplar bağlayarak ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin arttırılabildiği gözlenebilir.

Ayrıca, bağlı olan süstitüe gruplarının elektron çekici veya elektron verici özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilirler [16].

2.3. Ftalosiyanınlerin Adlandırılması

Merkezinde metal atomu bulunmayan ftalosiyanınler iki şekilde adlandırabilir. Bunlar, “dihidrojen ftalosiyanın” olarak adlandırabilir ve (H₂Pc) ile gösterebilir. Diğer ise yalnız “ftalosiyanın” olarak adlandırılabilir ve (Pc) olarak gösterilir. Yapısında metal bulunduran ftalosiyanınler ise “MPc” olarak formüllendirilir ve metal önce okunarak adlandırılırlar (örneğin; NiPc). Son yıllarda sentezlenen top-tipi ftalosiyanınlerde ise adlandırma M₂Pc₂ veya MPc₂ (örneğin; Co₂Pc₂ veya LuPc₂ gibi) yapılmaktadır. Ftalosiyanınler, kabul edilmiş numaralandırma sistemi ile yapılır.

Ftalosiyanınler numaralandırılırken makrosiklik süstitüsyon için dört benzen ünitesi üzerinde 16 uygun konum bulunur. Bu uygun konumda 8 tanesi, 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları çevresel “p” (periferel) konumunda ve diğer 8 tanesi ise 1,4,8,11,15,18,22,25 nolu karbon atomları “np” (non-periferel) konumlar olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.3) [25].



Şekil 2.3. Ftalosiyanınlerin periferel ve non-periferel konumları

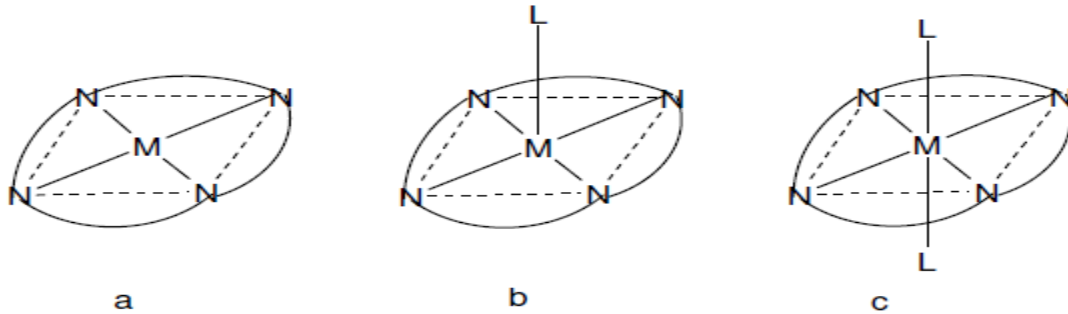
2.4. Ftalosiyenin Özellikleri

Ftalosiyenlerin; fiziksel özellikleri, kimyasal özellikleri, agregasyon özellikleri ve Spektroskopik özellikleri belirtilmiştir.

2.4.1. Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyenlerin yapıları çoğunlukla kristaldir. Sübstitüe olmamış ftalosiyenlerin kristal yapısını iki çeşit gözlemliyoruz. Bunlar α - yapısı ve β - yapısıdır. Yapılar birbirlerinden değişik özellik bulundurlar. Bunlar çözünürlük, renk ve termodinamik kararlılıktır. Bu yapılardan β - formu, α - formuna göre kararlılıkları fazladır. Bu yapılar X- ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler. Ayrıca bu iki formun dışında bir de X- formu vardır [1,26].

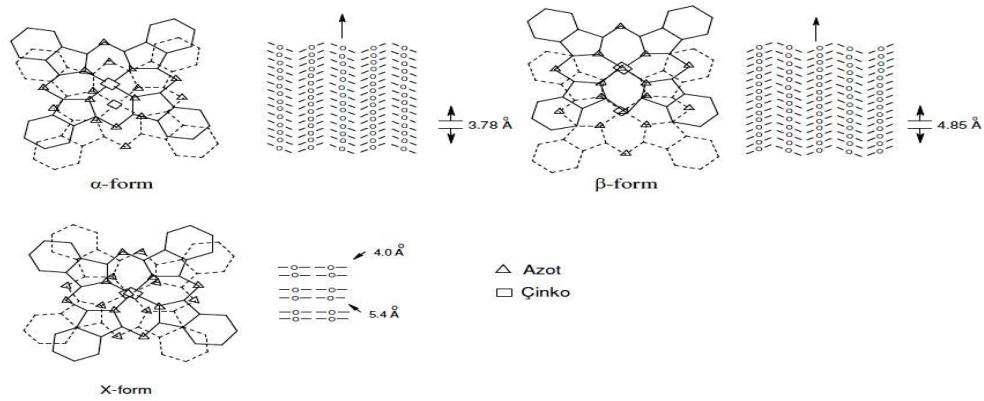
Ftalosiyenlerin büyük bir bölümünün erime noktası bulunmamaktadır, yüksek vakumda 500 °C'nin üzerinde süblimleştikleri gözlenir. Bunun yanında, yarı iletken ve metalik iletken özellik de gösterirler. İletkenlikleri 10^{-15} ve 10^{-4} Scm⁻¹ arasında değişiklik göstermektedir [1,22]. Kristal yapıları, merkezi bir simetriye sahip kare düzlem molekül yapısındadır. Bu merkeze, kristal bir bükülme yapılmaksızın iki hidrojen atomu yerleştirilir. Yada Ni, Pt, Cu, Zn vb. metaller yerleştirilir. Metale eksensel olarak farklı moleküller bağlayarak kare düzlemsel yapı gözlenir. Bunun yanında piramidal yapıya ve altılı koordinasyonlu yapılar gözlenir (Şekil 2.4) [1,30].



Şekil 2.4. a) Kare düzlemsel b) Kare piramit c) Tetragonal

α - yapısı ftalosiyenlerde sentez esnasında polar çözücülerin ilavesiyle oluşabilir. β - formunun α - formuna göre kararlılığı daha fazladır. Bunun nedeni sentezi yapılırken organik çözücü kullanılmasıdır.

β - formu eldesi, α - formu yüksek sıcaklıkta ısıtılarak oluşabilir. Bir diğer yöntem ise aromatik yapıli organik çözücülerin ilavesiyle oluşabilir (Şekil 2.5) [1,27]. X- kristal yapısı α - formunun öğütülmesi ile elde edilir.



Şekil 2.5. Metalli ftalosiyenin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi [1,27].

Ftalosiyenlerin büyük bir kısmında makrosiklik halkanın yapısı 0.3 Å sapma ile düzlemsel yapıdadır. Ayrıca molekülün kalınlığı genelde 3.4 Å olup, molekül simetrisi D_{4h} simetrisi olarak görülür [1,28,29].

2.4.2. Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenler, genellikle aromatik *o*-dikarboksilli asitten yada asitlerin amid, imid, nitril türevleri ile oluşabilir. Bunun yanında ftalosiyenin oluşması için, karboksil grubu taşıyan veya siyano grupları taşıyan karbon atomlarının aralarında çift bağ bulunma zorunluluğu vardır. Çünkü, doymamış aromatik gruba karboksil grupları direkt bağlı değilse, sentez gerçekleşmemektedir.

Ftalosiyenlerin merkez atomuna bağlı grupları ile kimyasal özellikleri belirlenir. Metal içeren ftalosiyenler, metal iyonunun yönlendirme etkisi ile oluşan ürünlerin verimlerinin yükselmesinde rol oynar. Metalsiz ftalosiyenlere göre, metalli ftalosiyenlerin ürün verimi daha yüksektir [30].

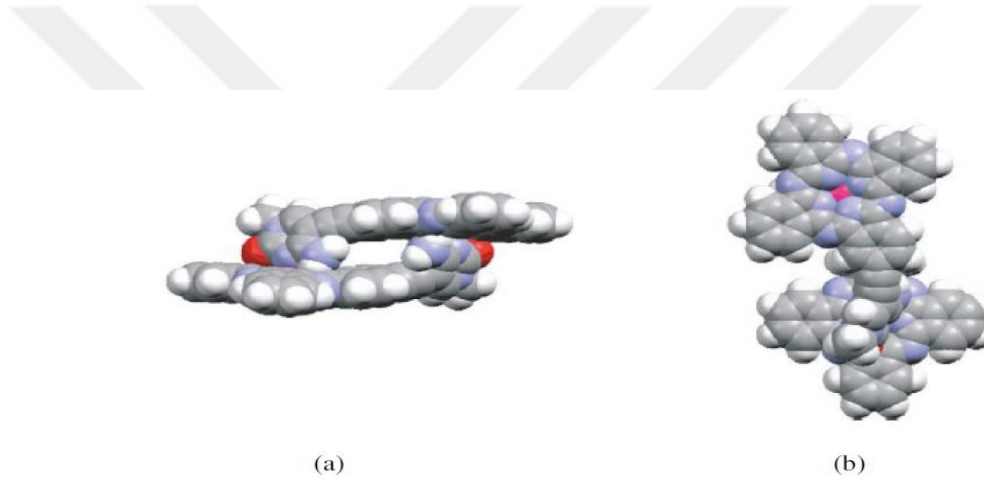
Metalli ftalosiyenler çoğunlukla iki yapıda bulunurlar. Bunlar; elektrovalent ve kovalenttir. Elektrovalent ftalosiyenlerin özellikleri, alkali metal yanında toprak alkali metalde içermeleridir. Elektrovalent ftalosiyenler organik yapıdaki çözücü içerisinde çözünürler. Bu ftalosiyenler, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol veya su etkileşmesiyle metal iyonunun molekülden ayrıldığı gözlenir, böylece metalsiz ftalosiyen oluşur. Örneğin, lityum ftalosiyenin bu yapılardan farkı, alkol ilavesiyle oda sıcaklığında çözünmektedir. Diğer metal tuzları ile etkileşme gözlemlendiğinde ise, tuza ait katyon ve lityum yer değiştirerek yeni ftalosiyen oluşumu görülür [30].

2.4.3. Agregasyon Özellikleri

İki ya da ikiden fazla halkalı yapının moleküller arası etkileşim ile üst üste istiflenerek yığın oluşturmaya agregasyon denir. Agregasyonun oluşmasına sebep olan bazı etkenler vardır.

Bunlar: Çözücü, konsantrasyon etkileri, katı, sıvı, gaz halleri, merkez iyonuna, merkez iyonunda aksiyal konumlara ligand bağlanması ve sıcaklık gibi [32].

Ftalosiyaninler de genel olarak agregasyon sebepleri; periferel ya da nonperiferel konumlara bağlanan süstitüentlerin etkisidir. Hidrofobik gruplar nedeniyle süstitüe olması, ftalosiyeninler de su içerisinde dimerleşmeye sebep oluşturabilir. Bundan dolayı ftalosiyeninler genellikle suda çözüldüklerinde agregasyon oluşturur. Periferel olmayan konumlara süstitüe gruplar yerleştirildiğinde, kompleksler birbirlerinden uzaklaşır. Yapıda istiflenme eğilimini azaldığı için agregasyonda da azalma gözlenir (Şekil 2.6) [33-34].



Şekil 2.6. (a) Agregasyona uğramamış ftalosiyenin (b) Agregasyona uğramış ftalosiyenin

2.4.4. Spektroskopik Özellikleri

Ftalosiyaninler, görünen ışığı absorplayan yapılardır. Çoğunlukla mavi ve yeşil renktedirler. Yapılarından dolayı farklı spektroskopik özellikler göstermektedirler [31].

NMR Spektroskopisi

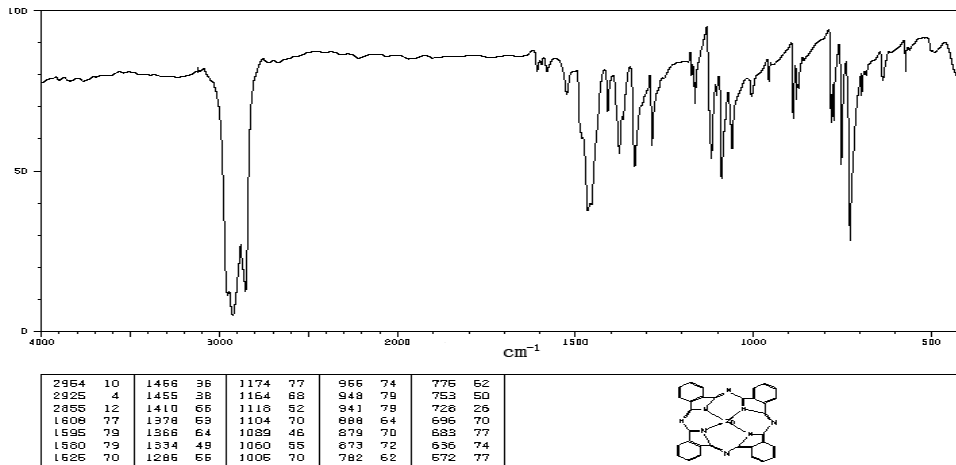
Süstitüe ftalosiyeninler, organik çözücülerde iyi çözünmeleri nedeni ile NMR spektrumları ile bileşiğin karakterizasyonu yapılabilir ve yapı aydınlatılabilir. Fakat süstitüe olmamış metali ve metalsiz ftalosiyeninler organik çözücülerde iyi çözünemedikleri için bu bileşiklerin karakterizasyonlarında NMR spektroskopisinden faydalanılamamaktadır. Bunun yanında paramanyetik metal içeren bakır gibi ftalosiyeninlerin, NMR spektrumları alınamamaktadır [35].

Ftalosiyeninlerin aromatik protonlarına ait sinyaller düşük alanda görülür. Fakat aksiyel konumdaki ligandların protonlarında, yüksek alana kayma gözlenir. Kaymanın nedeni, makrosiklik protonların bulundukları konumu ve uzaklığıdır [1,36].

Metalsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, düzlemsel yapıdaki 18π - elektron sistemi nedeniyle, çekirdeğindeki -NH protonları TMS'den kuvvetli alana kayar [1,37].

Infrared Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında, aromatik C-H gerilme pikleri 3030 cm^{-1} de, aromatik halkaya ait C=C düzlem dışı eğilme pikleri 420 ve 700 cm^{-1} de, düzlem dışı C-H gerilme pikleri $675-900\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmektedir. Bu pikler aromatik halkaya aittir. Merkezinde metal iyonu bulunmayan ftalosiyenlerde, 3298 cm^{-1} de halka içi N-H piklerinin varlığı ile merkezinde metal iyonu içeren ftalosiyenlerden ayırabiliriz (Şekil 2.7) [38-39].



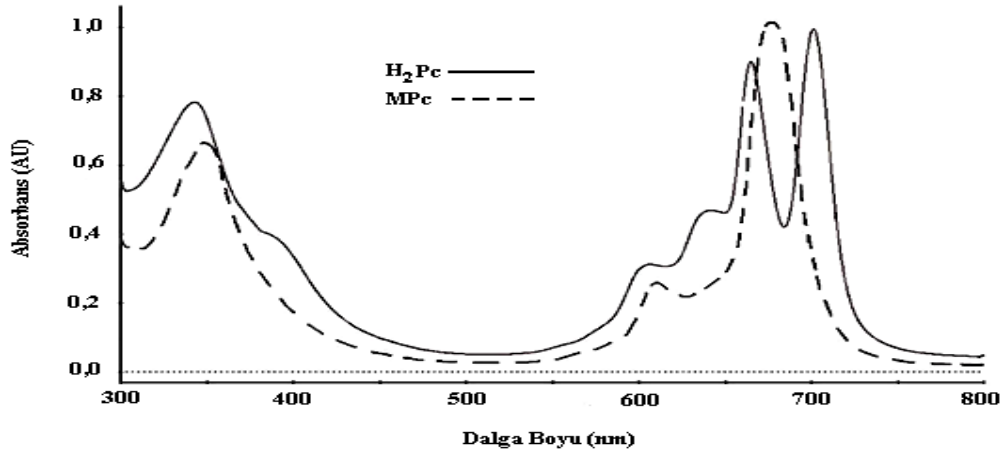
Şekil 2.7. Ftalosiyenin FT-IR spektrumu

Ultraviyole Spektroskopisi

Ftalosiyenler, UV-VIS spektrumunda farklı bölümlerde absorpsiyon bandları görülmektedir. Bunun nedeni π -elektronca zengin olmalarıdır. Bunlar; $500-720\text{ nm}$ arasında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile oluşan Q bandları ve $320-420\text{ nm}$ arasında $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri sonucu B (soret) bandlarıdır.

Metalli ya da metalsiz ftalosiyenler ile ilgili bilgiyi Q bandları vermektedir. Metal atomu içermeyen kompleks yapılar moleküler simetri nedeniyle ikiye yarılmış çift band verir, metal atomu içeren ftalosiyenler daha şiddetli ve tek band gözlemlenir. Bu nedenle metalsiz ftalosiyenler ile metalli ftalosiyenler $660-710\text{ nm}$ de karakteristik bantları ile ayırt edilebilmektedir.

(Şekil 2.8) [40-41].



Şekil 2.8. Metallsiz ve Metalli ftalosiyanınların UV bandları

Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi ftalosiyanınlarda genelde molekül iyonlarının kararlılıkları hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca moleküler parçalanma hakkında da bilgi sahibi olabiliriz [1,37].

2.5 Ftalosiyanınların Safılaştırılma Yöntemleri

Süstitüe olmamış ve metal türevli ftalosiyanınlar, derişik sülfürik asit içerisinde çözünerek buzlu suda çöktürülerek ve süblimasyon metodu uygulanarak safılaştırılmaktadır. Bu safılaştırma metotları, organik bileşiklerin safılaştırılmasında kullanılmamaktadır. Bu metotlar sadece 550 °C ve üstü sıcaklıklarda ve ayrıca kuvvetli asitlere dayanıklı bileşiklerde uygulanmaktadır [34,42,47].

Ftalosiyanınlarda süstitüe olan gruplar arasındaki oluşan dipol etkileşimler nedeniyle süblimasyon yöntemi uygulanamaz. Bunun sonucunda oktasüstitüe ftalosiyanınlarda süblime görülemezken, 2,9,16,23-tetra-t-butyl-ftalosiyanınlar süblimleşebilirler. Bunun yanında bu maddelerin çoğunun çözünürlükleri çok az olduğundan, bunlara yeniden kristallendirme ve kromatografik metotları uygulanması zordur. Bu yapıdaki bileşiklere, süblimasyon ve H₂SO₄'de çözüp, sonra çöktürme işlemleri uygulanamaz. Yapılacak tek işlem, sadece suyla ve organik çözücülerle yıkanarak safılaştırılmasıdır [42,47].

Süstitüe ftalosiyanınların bazı safılaştırılma yöntemlerini açıklarsak;

- a) Ftalosiyanlı, derişik H₂SO₄ içinde çözüp, buzlu su içinde çöktürme işlemi ile safılaştırma,
- b) Amino süstitüe ftalosiyanınlar için, derişik HCl'de çözüp, sulu bazla çöktürme işlemi ile,

Bu yöntem yardımıyla istenmeyen amino safsızlıklar çözünebilir ve tekrardan çökebilir.

- c) Çözünmemiş halde bulunan ftalosiyanlı, çeşitli çözücülerle yıkayarak içerisinde bulunmakta olan çözünebilir safsızlıkları bertaraf etmek. Fakat bu yöntem pek sağlıklı değildir. Çünkü içerisinde çözünmeyen safsızlıklar kalabilmektedir.

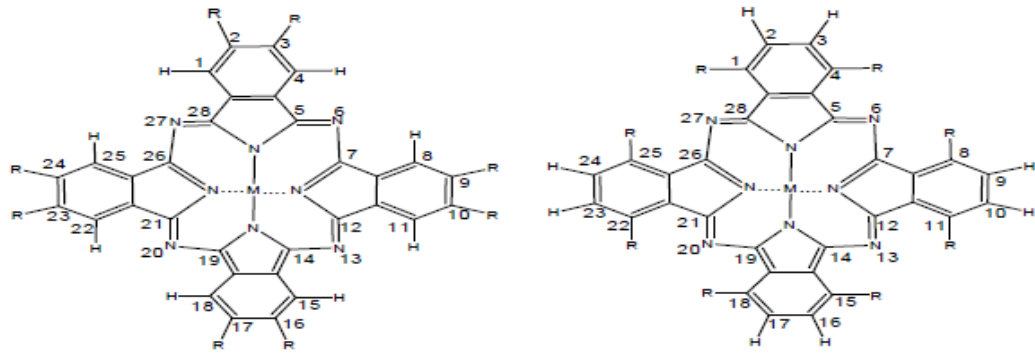
d) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübtitüe ftalosiyanınleri ekstrakte etmek.

Bu yöntem ile ftalosiyanın karışımları ve safsızlık içeren ftalosiyanınler birbirinden ayrılabilir. Bu yöntem kromatografik yöntemler ile beraber uygulandığında daha iyi sonuçlar görülebilir [68,73].

e) Süblimasyon metotları kullanarak saflaştırma [42,47].

2.6. Ftalosiyanınlerin Çözünürlükleri

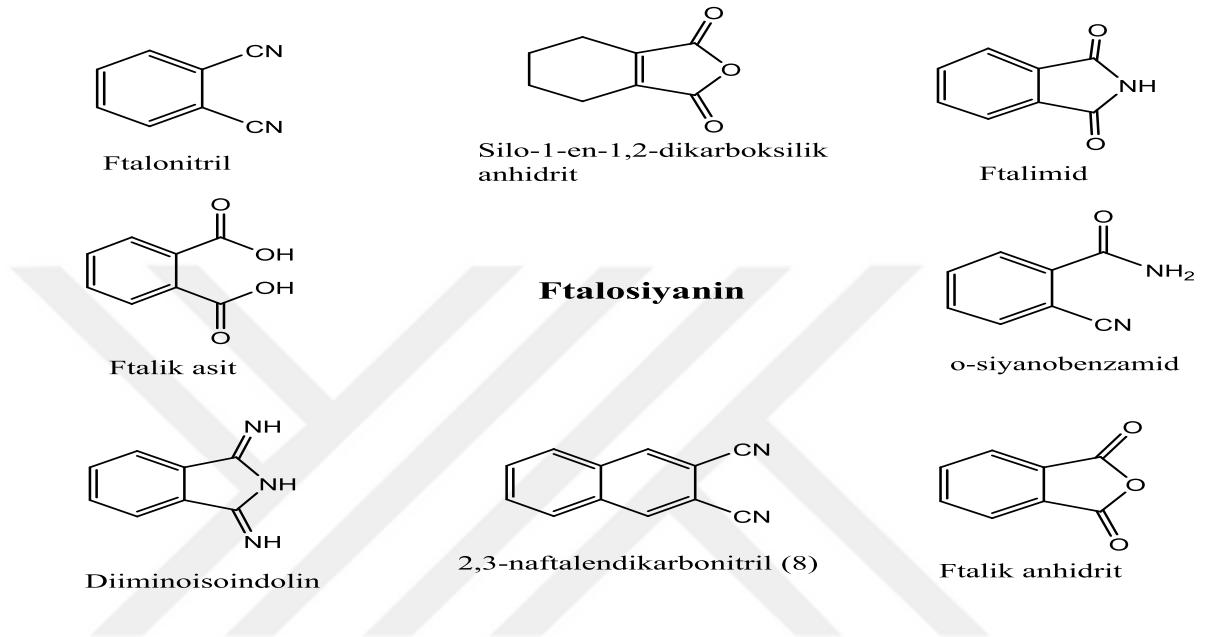
Ftalosiyanınlerde çözünürlüğü artırma metotları, makro halkaların periferel konumlarına, alkil zinciri eklenerek yada merkez atomlarına aksiyal ligandlar eklenmesidir. Bağlı olan sübtitüentler 2,3,9,10,16,17,23,24 yada 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonda yerleşirlerse oluşan tetra- ve okta- sübtitüe yapıdaki ftalosiyanınler 2,3- ve 1,4-sübtitüe şeklinde adlandırılır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. 2,3- ve 1,4 ftalosiyanınler –Sübtitüe

2.7. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Metodları

Ftalosiyaninler, aromatik yapılı *o*-dikarboksilik asit türevleri, ftalik asitlerle (1), ftalonitrillerle (2), ftalik anhidritlerle (3), diiminoisoindolinlerle (4), ftalimidlerle (5) ayrıca *o*-siyanobenzamidlerle kaynama noktası yüksek olan çözücülerle yada direkt ısıtılarak sentezlenirler. (Şekil 2.10). Ftalosiyaninlerin bütün metallerle kompleks yapıları sentezlenebilmektedir [35,36].



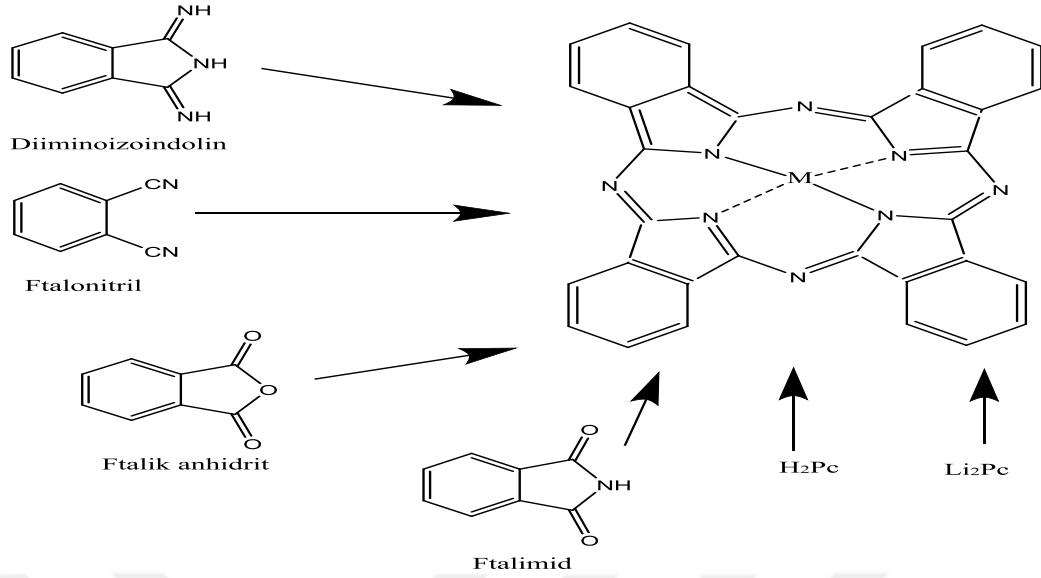
Şekil 2.10. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri [35].

2.7.1. Metalli Ftalosiyanin Sentezi (PcM)

Yapısında metal bulunan ftalosiyanin sentezini birkaç yöntem ile gerçekleştirebiliriz. Örneğin; iminozoindolin veya ftalonitril yapılarının bir araya gelerek metal tuzlarıyla birlikte yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde kaynatılarak elde edilebilir,

Ayrıca ftalimidi ve ftalik anhidriti kaynama noktası yüksek çözücülerle birlikte molibdat katalizörü varlığıyla üre ve metal tuzlarıyla kaynatılarak elde edilebilir.

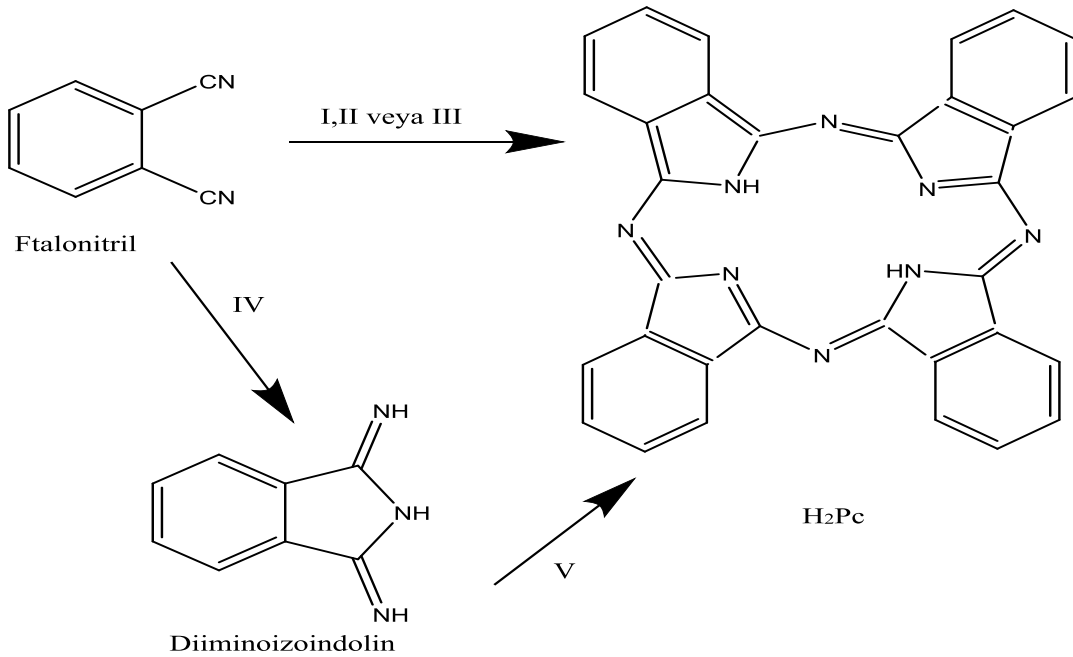
Diğer yöntemler ise, yapısında metal bulunmayan ftalosiyaninlere metal eklenmesiyle veya Li₂Pc'yi etanolde kaynatarak ardından metal bağlanarak yapılabilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Metalli ftalosiyanin sentezi için temel başlangıç maddeleri

2.7.2 Metalsiz ftalosiyanin sentezi

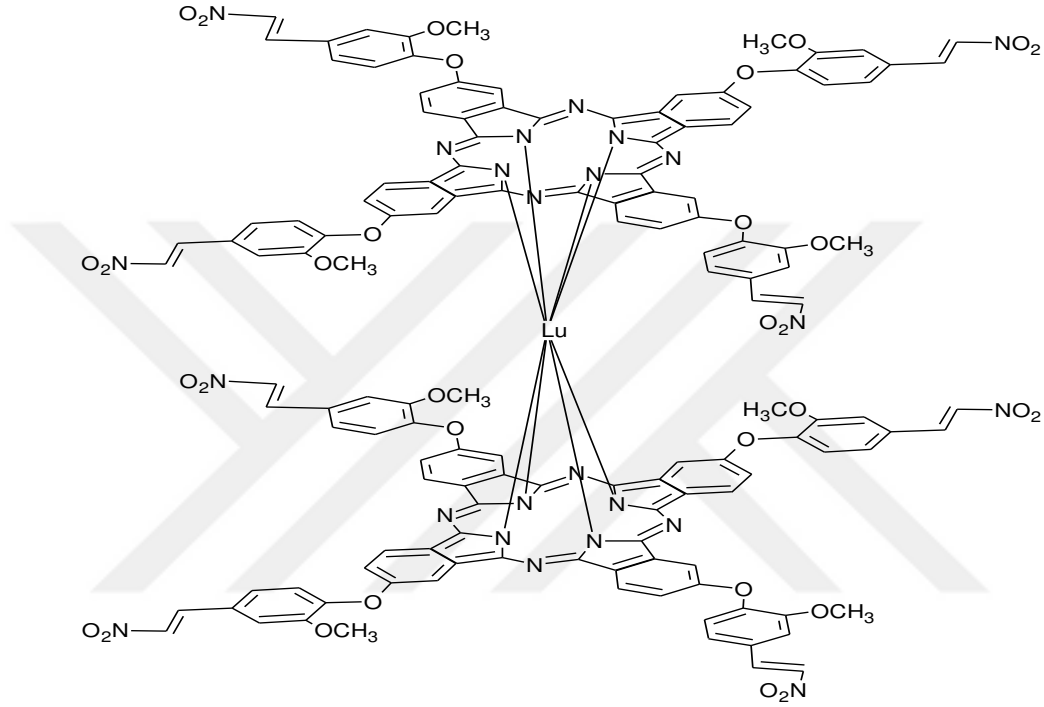
Metalsiz ftalosiyaninlerin sentezinde aynen metalli ftalosiyaninler gibidir. Başlangıç maddeleri, metal ilavesi olmadan siklotetramerizasyona uğraması ile metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir [49]. Ftalosiyaninlerin yapılarındaki oyuk çapları ve oyuktaki metalin çapı arasında fazla fark olan metal iyonuna sahip olan ftalosiyaninlerden metalsiz ftalosiyaninler sentezlenebilmektedir (Şekil 2.12) [49].



Şekil 2.12. Metalsiz ftalosiyanin sentez yöntemleri.

2.7.3 Sandviç Türü Ftalosiyanınlar

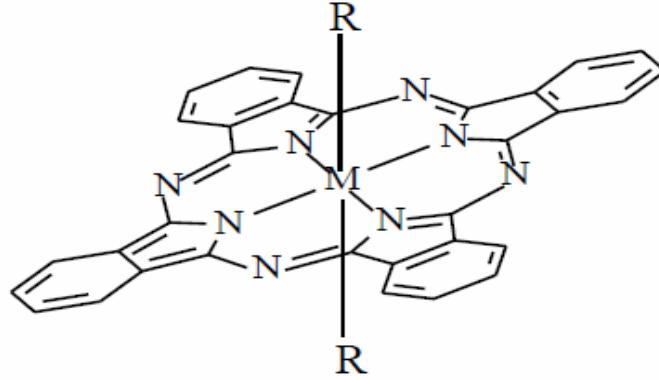
II orbitallerinin karakteristik örtüşmeleri ile nadir toprak diftalosiyanın bileşiklerine ait ligand iki ftalosiyanın halkası arasında elektrostatik etkileşim oluşumu gözlenir. Lu^{3+} ya da lantanit metal iyonları aynı iyonu iki ftalosiyanın bağlanmasıyla kompleksler oluşturur. Sandviç kompleks olarak ifade edilir (Şekil 2.13) [50].



Şekil 2.13. Sandviç türü kompleks

2.7.4 Eksenel Süstitüe bağı Ftalosiyeninler

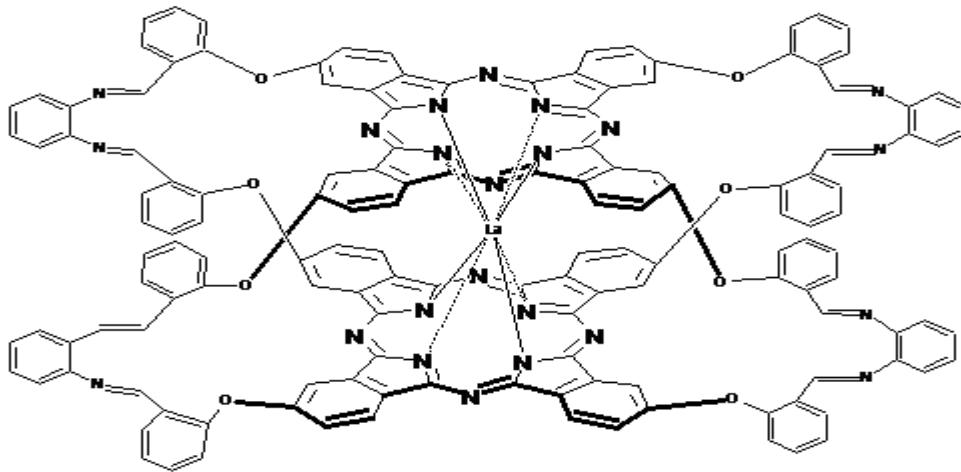
Metal içeren ftalosiyaniinlere, eksenel süstitüentler bağlanabilmektedir. Bu durumda eksenel ligantların çözünlülüğünün artması gözlenir ve moleküller arası etkileşim azalır. Bunun sonucunda optik ve optoelektronik özelliklere sahip çeşitli ürünler ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.14) [51].



Şekil 2.14. Eksenel ligant bağı ftalosiyenin

2.7.5 Top-Tipi Ftalosiyeninlerin Sentezi

Top-tipi ftalosiyaniinler; bir dinitril bileşiği ve uygun metal tuzuyla birlikte DBU veya DBN varlığında, çözücülü ya da çözücüsüz ortamda ve inert atmosferde yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak sentezlenebilmektedir. Bu yeni bileşiklerde yüz yüze iki ftalosiyaniin molekülü her bir molekölün benzen halkasının periferal pozisyonlarına bağı dört köprü süstitüsüyonu ile bir birine bağlanmış durumdadırlar (Şekil 2.15) [52-53].



Şekil 2.15. Top- tipi ftalosiyenin

2.8. Ftalosiyeninlerin Reaksiyonları

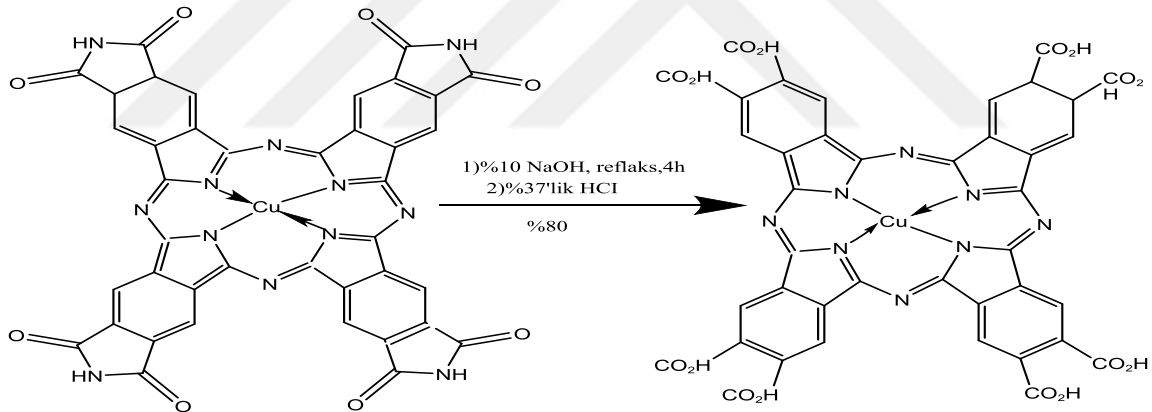
Ftalosiyeninler, kararlı bileşiklerdir. Ftalosiyeninlerinin makrosiklik yapılarını, kimyasal reaksiyonların çoğunda korudukları gözlenir. Fakat reaksiyon şartları makrosiklik yapının bağlarını kırmak için düzenlenirse, elde edilen ürünün miktarı da az olur [55].

2.8.1. Katalitik Reaksiyonları

Ftalosiyeninler sahip oldukları düzlemsel π -elektron özellikleri nedeniyle enzim yapılarına benzerler. Ayrıca B12 vitamini yapısına ve sitokrom P450 yapısına benzerler. Böylece, ftalosiyeninler katalitik ve fotokatalitik özelliğe sahip olurlar. [55,56-57].

2.8.2. Sübstitüsyon Reaksiyonları

Ftalosiyeninler, genellikle kimyasal reaksiyona girerler. Bunun nedeni yapılarındaki periferik konumdaki farklı fonksiyonel substitüentlerdir [45]. Örnek olarak, yapısında imid olan ftalosiyenin ilk olarak NaOH parçalanmasına uğrar. Ardından HCl hidrolitik parçalanması oluşarak okta karboksilik asit ftalosiyenin eldesi görülür (Şekil 2.16) [45,58].

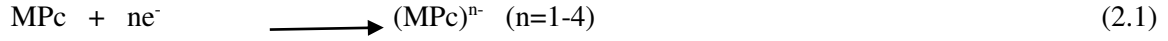


Şekil 2.16. Ftalosiyeninlerin sübstitüsyon reaksiyonu

2.8.3. Redoks Reaksiyonları

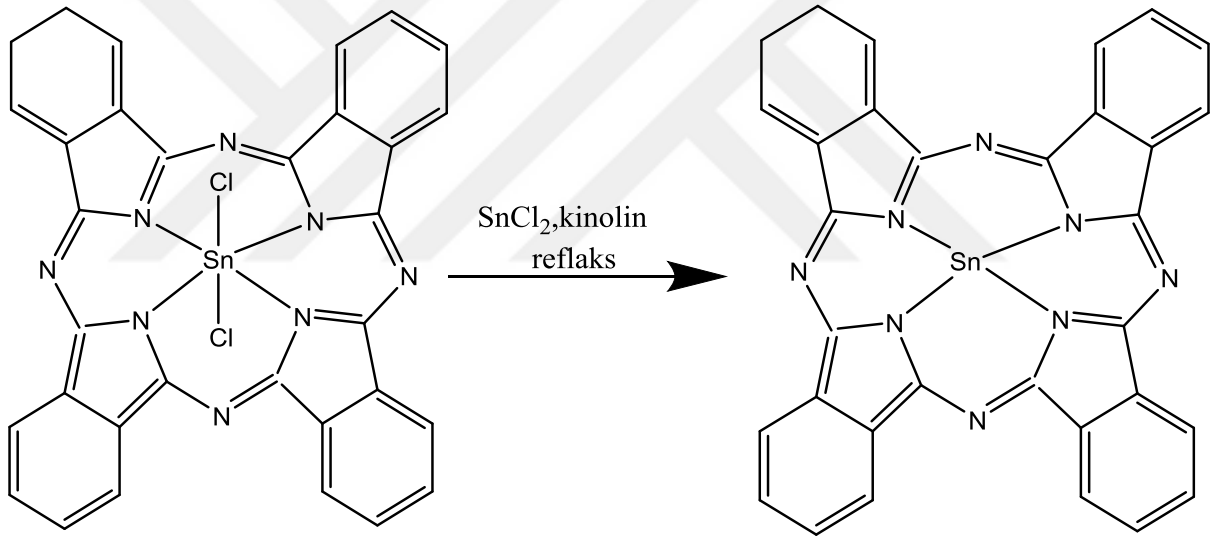
Ftalosiyenin kompleksleri, redoks reaksiyonlarında kimyasal ve elektrokimyasal olarak hem yükseltgenir hem de indirgenirler. Ftalosiyenin komplekslerinin kolaylıkla indirgenip, yükseltgenmesi ftalosiyenin halkasındaki yer değiştirmeden dolayıdır. Bu redoks ürünleri ise, manyetik sübsebtibilite , elektrospin rezonans (ESR) ve elektronik spektrumlar ile karakterize edilmektedir [54,59].

Alkali metaller kuvvetli indirgen madde olduklarından, iki değerlikli metal iyonlarının ftalosiyanin komplekslerini indirgeyebilirler. Tetrahidrofuran (THF) içinde, sodyum veya lityum ile metalli ftalosiyaninler indirgenebilirler (Denklem 2.1).



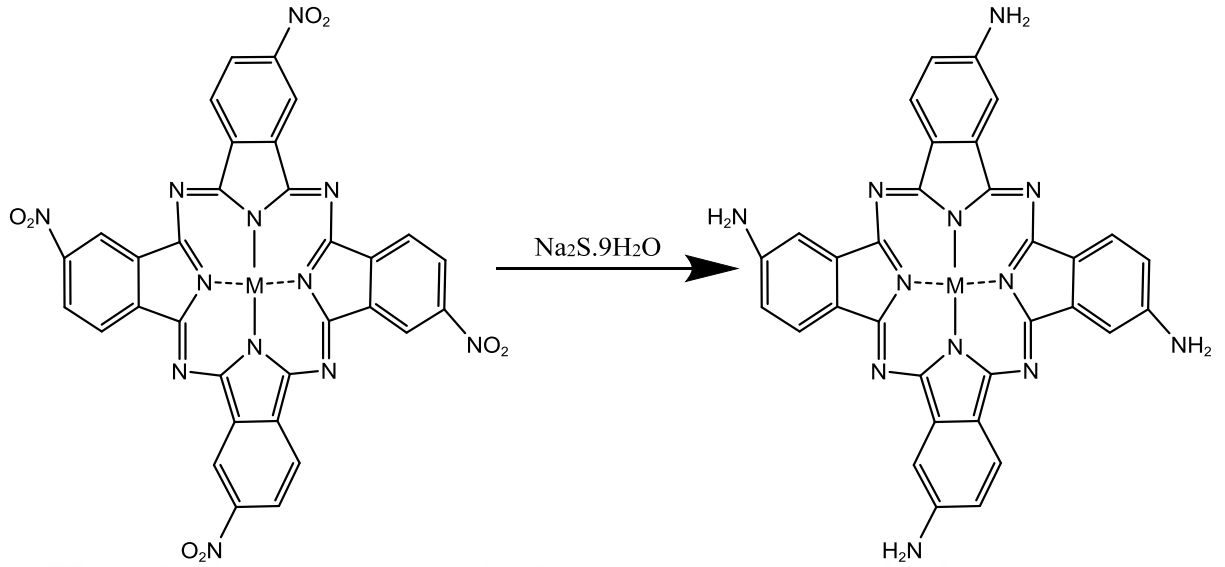
CuPc için ilk indirgenme ürünü indirgenmiş (Pc)- ligandının Cu(II) kompleksi olan (CuPc)-, ikinci ürün ise (Pc)- ligandının $3d^{10}$ kompleksi olan Cu(I)'dir.

Metalli ftalosiyaninin, merkez atomunun indirgenmesinde SnPc oluşumu örnek verilebilir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Ftalosiyaninlerde merkez atomunun indirgenmesi [54,44].

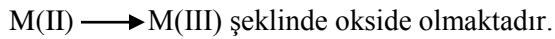
Ftalonitrilin kondenzasyonu ile makrosiklik halkaya yerleşen nitro gruplarının indirgenmesi, amino süstitüe ftalosiyaninlerin elde edilmesini sağlar (Şekil 2.18).

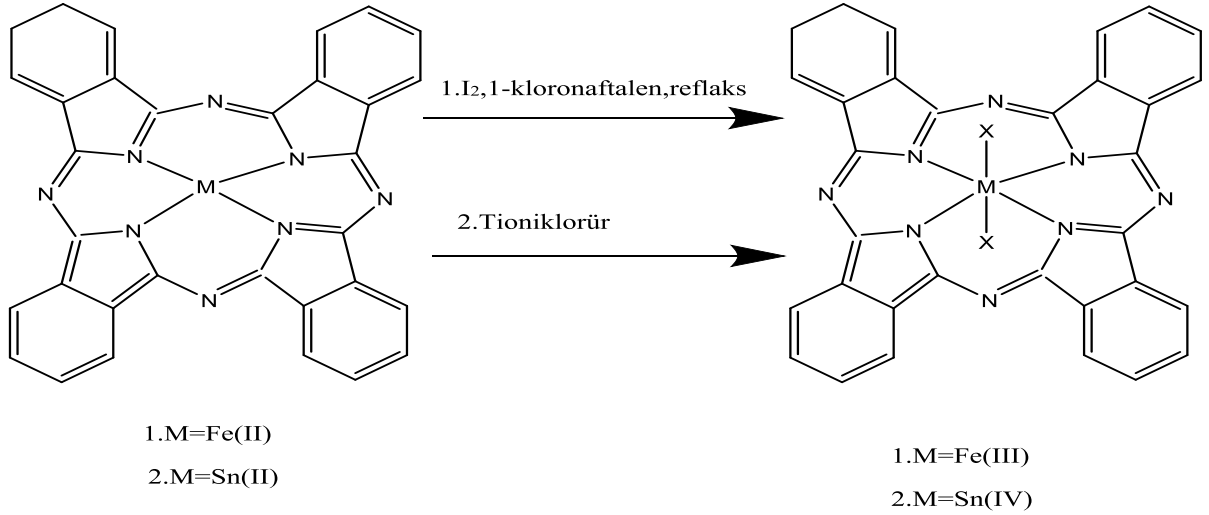


Şekil 2.18. Ftalosiyaninde süstitüent indirgenmesi [54,44].

ZnPc, AlPcCl, NiPc, ve MgPc komplekslerinde redüksiyon metalde değil ftalosiyanın ligandında görülür. Fakat CrPc, MnPc, FePc ve CoPc komplekslerinde ise, hem metalde hem de ligandda redüksiyon gerçekleşir. MPc'lerin çok zor çözünmesine karşı (MPc)⁻ⁿ gibi iyon halinde bulunan ftalosiyanınlar, polar organik çözücülerde çok iyi çözünürler (Şekil 2.19).

Ftalosiyanınların geçiş metal komplekslerinin, oksidasyon değerlerine göre okside olma sırası Mn(II)>Fe(II)>Co(II)>Ni(II) şeklinde ölçülmüştür. Zn(II), Cu(II), Ni(II) için ftalosiyanın ligandı okside olurken, Mn(II), Fe(II) ve Co(II) için ise metal;





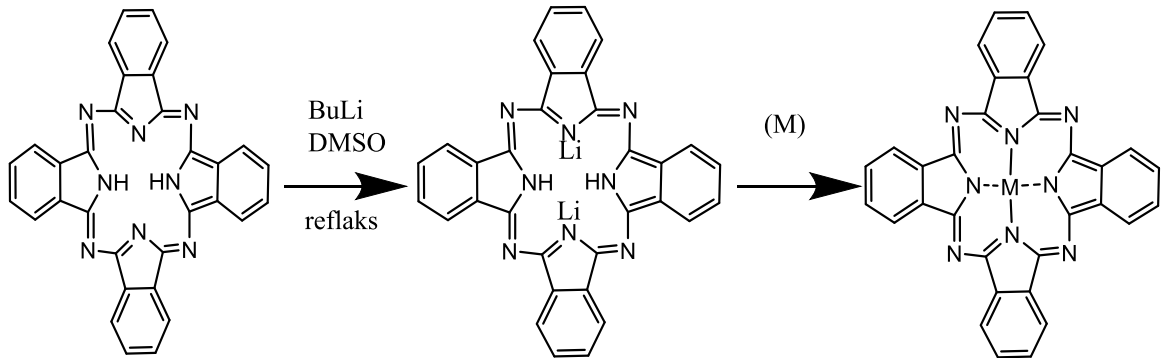
Şekil 2.19. Ftalosiyanın merkez atomu üzerinden oksitlenmesi [54,44].

2.8.4. Dönüşüm Reaksiyonları

Dönüşüm reaksiyonlarını; Alkali metal-Metal dönüşümü, Alkali metal-Hidrojen dönüşümü ve Metalsiz ftalosiyaninlerden dönüşüm olarak üç başlıkta açıklanmıştır.

a) Alkali Metal – Metal Dönüşümü

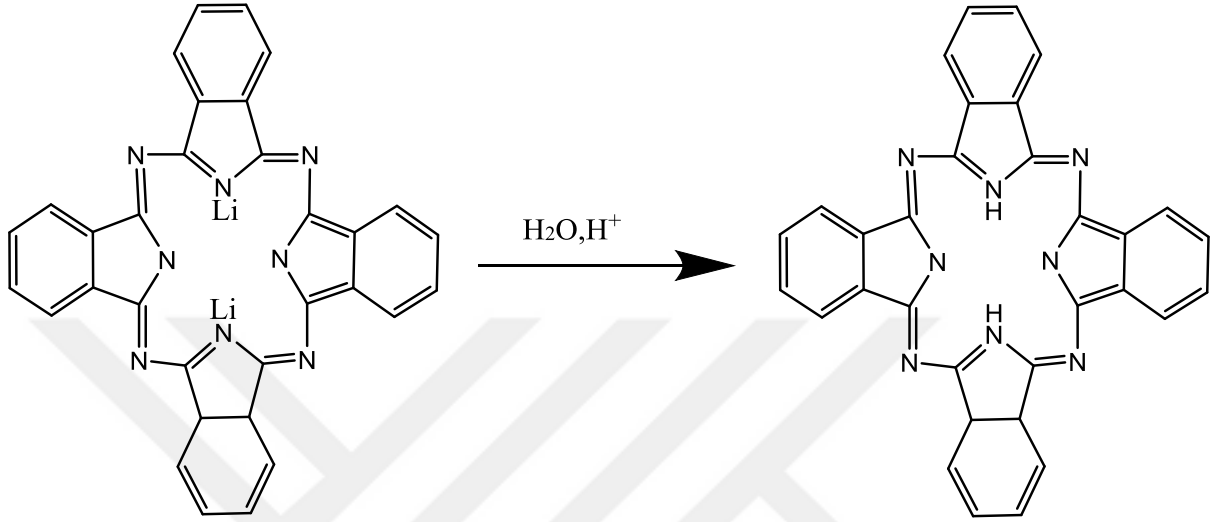
Alkali metal ftalosiyaninleri, genelde pentan-1-ol gibi alkol içinde Li ile muamele edilmesiyle metalsiz ftalosiyaninden Li ftalosiyanine dönüşür. Oluşan ftalosiyanın karışımı istenilen metal atomu ile reaksiyona sokulduğunda metalli ftalosiyanın elde edilir. Dilyum ftalosiyaninde, lityumun yer değiştirmesi ile metalli veya metalsiz ftalosiyaninler elde edilmiş olur (Şekil 2.20) [54].



Şekil 2.20. Alkali metal ftalosiyanın metalli ftalosiyanine dönüşümü [54].

b) Alkali Metal- Hidrojen Dönüşümü

Dilyum ftalosiyanınların, metallsiz ftalosiyaninlere dönüşümü hidroliz ile gerçekleşir (Şekil 2.21).



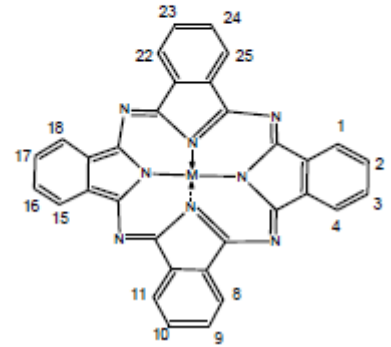
Şekil 2.21. Alkali metal ftalosiyanınların metallsiz ftalosiyanine dönüşümü [54].

c) Metallsiz Ftalosiyanınlerden

Metallsiz ftalosiyanınlerden hidrojen-metal dönüşümü ile metalli ftalosiyanın elde edilir (Şekil 2.22).

tp=tetra periferal=2,3,9(10),16(17),23(24)
tnp=tetra nonperiferal=1,4,8(11),15(18),22(25)
op=okta periferal=2,3,9,10,16,17,23,24
onp=okta nonperiferal=1,4,8,11,15,18,22,25

$\alpha-(L)_nMPc-n \& p-S$



Şekil 2.22. Metallsiz ftalosiyanınin metalli ftalosiyanine dönüşümü[54].

2.8.5. Polimerik Reaksiyonlar

Polimerik ftalosiyanin sentezleri, materyallerin çeşitliliklerini arttırmak için büyük çaplı kullanım alanına sahiptir. İlk polimer ftalosiyaninler ile ilgili çalışmalar 1983 yılında yayınlanmıştır. Bu tarihten itibaren yeni sentez yöntemleri ve maddelerin özellikleri konusunda çalışmalar daha da artmıştır.

2.9. Ftalosiyaninlerin Kullanım Alanları

Bulunduğu yıllarda ftalosiyaninler sadece boyar madde özellikleriyle dikkat çekmişlerdir. İleriki çalışmalarda sanayide ve tıpta farklı alanlarda ilgi görüp kullanılmaya başlamıştır.

Ftalosiyaninlerin ticari olarak kullanılmasının üç ana nedeni vardır:

- Güzel, parlak dikkat çeken mavi yada yeşil renklerde olmaları,
- Kimyasal kararlılıklarının yüksek olması,
- Işığa dayanıklılık göstermeleri.

2.9.1. Pigment - Boyar Madde Olarak Kullanımı

Ftalosiyaninlerin % 90'ı pigment boyar madde olarak kullanılır. Cu-ftalosiyanin ve bunun halojenli türevleri tüm organik pigmentlerin % 25'i kadardır. Ftalosiyaninlerin boyar madde olarak kullanılmasının nedeni; parlak mavi tonlara, yüksek renk verici özelliklere, asit, baz, indirgen, yükseltgen ve organik çözücülere karşı dayanıklı olmalarından dolayıdır. Ayrıca Cu-ftalosiyanin 580°C'de bozunmadan süblimleşebilen özelliğe sahiptir [42,61].

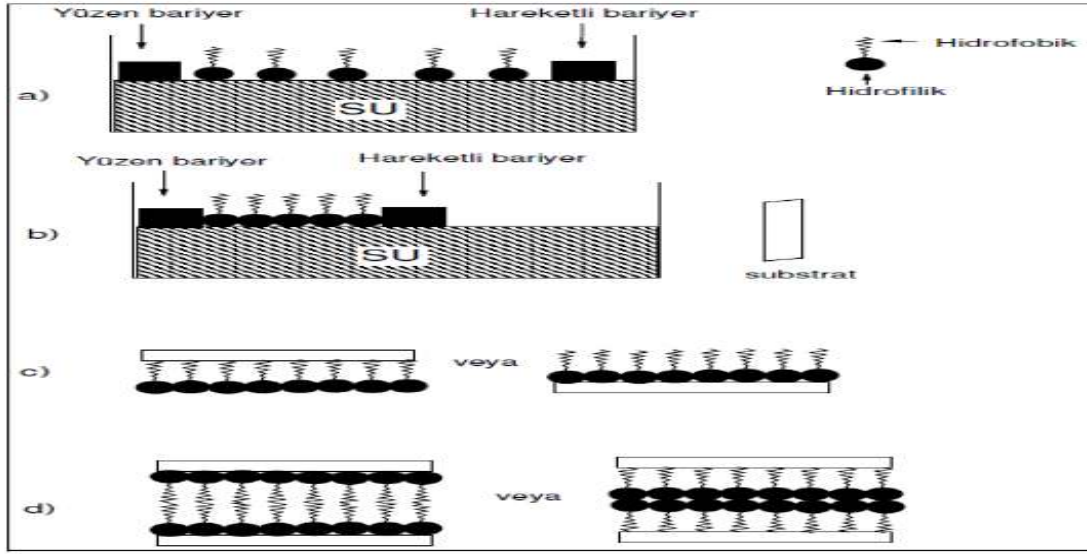
Ftalosiyaninler baskı mürekkeplerinde, plastiklerde, kâğıtların üretiminde, derilerin boyanmasında ve tekstil baskıcılıkta ilgi görmektedir. Aynı zamanda organik çözücülerde çözünerek oto boyalarında da kullanılırlar [42,61].

Ftalosiyaninlerin sülfonik asit klorürleri, aminlerle muamele edildiğinde parlak renkli boyar maddeler oluşur. Alkol ve glikol eterde çözünerek plastikler, tükenmez kalem mürekkepleri ve tahta boyaları elde edilir [42,61].

2.9.2 Langmiur – Blodgett (LB) Film

Langmuir-Blodgett teriminin adı, ünlü bilim adamı Irving Langmuir ve asistanı Katherine Blodgett'in adlarından ilham alınarak bırakılmıştır. Ekip 1900'lü yıllarda ince filmlerin birçok özelliğini keşfetmişlerdir.

Bu filmler katı üzerine düzenli ve çoklu tabakalar halinde transfer edilmektedir. Oluşan yapılara Langmiur-Blodgett (LB) filmler denilmektedir (Şekil 2.23) [6].



Şekil 2.23. Langmiur – Blodgett film üretimi [31].

2.9.3. Katalizör

Ftalosiyeninlerde redoks aktif merkez metal iyonları, birçok reaksiyonu katalizler. Bunun yanında metalli ftalosiyenin heterojen hali katalizörün geri kazanımını sağlaması ile beraber geri dönüşümünün kolaylığı sayesinde fazlasıyla tercih edilir.

Ayrıca ftalosiyeninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizlerler. Çeşitli metallerin ilavesiyle ftalosiyenin oluşturulursa oksijenin reaktifliği artar [48,62].

2.9.4 Elektrokromik Görüntüleme

Malzemeye elektrik alan uygulanırsa, renk değişikliği görülür. Böyle çift yönlü olan işlemlere elektrokromik denir. Bu maddeler, görüntü panolarının hazırlanmasında kullanılır. Ayrıca akıllı malzemelerin eldesinde de kullanılırlar. En fazla kullanılan elektrokromik özellik gösteren ftalosiyeninler lantanit bisftalosiyeninlerdir.

2.9.5. Optik Veri Depolama

Ftalosiyenin genellikle optik teknik özelliklerde kullanılabilirler. Genellikle bilgilerin depolanmasında ayrıca geri çağırılmasında kullanılırlar. Toplanan bilgiler manyetik olarak disket ve bantlarda depolanır. [5,63].

2.9.6. Kimyasal Sensör Yapımı

Ftalosiyeninlerin metal kompleksleri sensör cihazlarında kullanılırlar. Genellikle tekli veya çoklu kristal tabakalar şeklinde kullanılırlar. Azotoksit (NO_x) benzeri gazları algılar ve organik çözücü buharlarını algırlarlar [60,9].

2.9.7. Kromatografik Ayırma

Ftalosiyanimler üzerinde aromatik yapıdaki bileşikler iyi adsorplanmaktadır. Yapılarından dolayı, sabit faz olarak silika jel ftalosiyanimle kaplandığında, aromatik bileşikler kromatografik yöntemle birbirlerinden ayrılabilirler.

2.9.8. Nükleer Kimya

Ftalosiyanimler, yapıları gereğince iyonlaştırıcı radyasyonlara karşı aşırı kararlılık gösterirler. Bu nedenle nükleer kimyada çoğu alanda kullanılırlar.

2.9.9. Elektrofotografi

Işık ile elektriği kullanarak kopya üretme amacıyla kullanılan teknolojiye elektrofotografi denir. Ftalosiyanimlerin bu alanda kullanılma nedenleri, yapılarının yarı iletkenlik göstermelerinden dolayıdır [1,2].

2.9.10. Fotovoltaik Alet Yapımı

Fotovoltaik aletler, ftalosiyanimlerle inorganik yada moleküler yarı iletken yapıların bir araya gelmesiyle oluşurlar. Ayrıca yapıların özelliklerinin anlaşılması için kullanılır. Özellikle ardışık çok tabakalı yapılar için daha çok tercih edilmektedir [6].

2.9.11. Moleküler Yarı İletken

Saf haldeki ftalosiyanimler, yalıtkan özellik gösteren maddelerdir. Fakat ftalosiyanimler arasındaki π -etkileşimleri yapının kümeleşmelerine neden olur. Bu şekilde oluşan maddeler elektronik alet yapımında önemlidir [6].

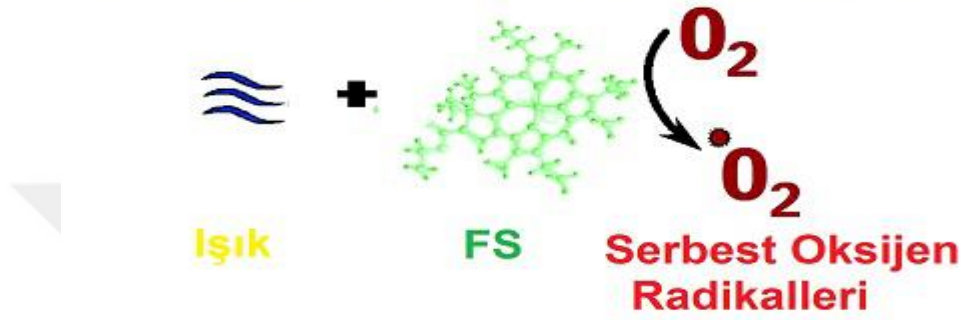
2.9.12. Sıvı Kristal

Sıvı kristal özellik gösteren maddelerin kullanım alanları çok geniştir. Başlıca; dijital ürünlerin yapımında, havacılık sanayisindeki üretimlerde, bilgisayar ekranlarının yapımında, özellikler otomotiv sektöründe, ayrıca kalite kontrol cihazlarının ekranları gibi çeşitli kullanım alanları vardır. Bu maddelerin çok yönlü kullanılmasının sebebi, tek boyutlu iletken olma özelliğine sahip olmalarındandır [6,64].

2.9.13. Fotodinamik Terapi (PDT)

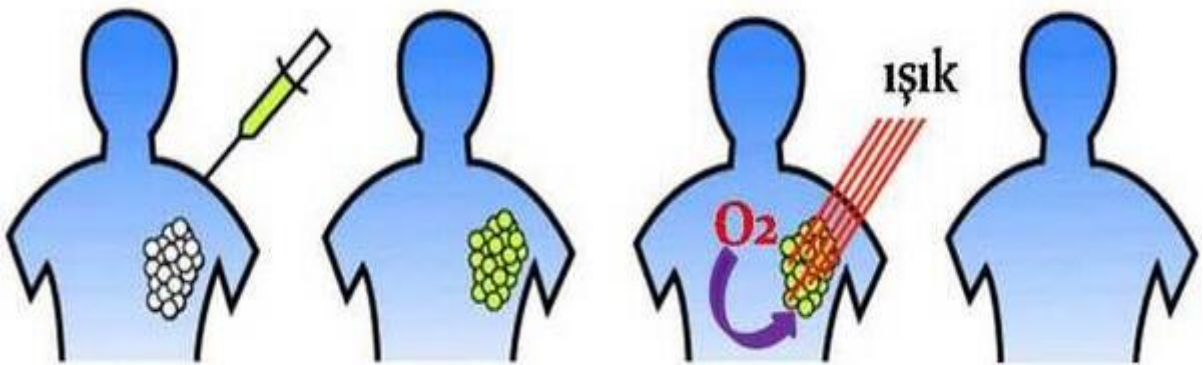
Fotodinamik terapi, kemoterapinin bir alt dalıdır. Fotodinamik terapi için, toksik olmayan foto algılayıcıya, ışığa ve oksijene ihtiyaç vardır. Foto algılayıcı tek başına etkisiz olup, ancak absorblanan ışığın enerjisini alıp oksijen molekülüne aktararak aktif singlet oksijen üretimi gerçekleştirir. Meydana gelen bu singlet oksijen ise, hastalıklı hücreyi öldürür (Şekil 2.24) [48,65].

Fotodinamik Tedavi Etki Mekanizması



Şekil 2.24. Singlet oksijen (1O_2) oluşumu [68].

Fotodinamik terapi ile tedavi de ilk olarak ışığa duyarlı foto algılayıcılar, damar yoluyla vücuda enjekte edilir. Foto algılayıcılar aynı zamanda fotosensitizörler, tüm dokulara hızlı bir şekilde yayılır. Enjeksiyondan 48-72 saat sonra, foto algılayıcılar konsantrasyonu normal dokulara göre, tümörlü dokularda daha fazla yoğunlaşır. Belirlenen bu bölgeye, fiber optik yada endoskopi ile yoğun şekilde lazer ışığı gönderilir. Bu sırada fotokimyasal reaksiyon başlar. Fotokimyasal reaksiyon sonucu sitotoksik türler meydana gelir ve bu da tümörlü dokunun ölümüne neden olur (Şekil 2.25) [66,67] .



Şekil 2.25. Fotodinamik terapi yöntemi ile kanser tedavisi [69].

3. MATERYAL VE METOT

Sentezlenen maddelerin reaksiyonlarında kullanılan cam malzemeler, araç gereçler, maddeler ve kimyasallar, kullanılan kimyasalların saflaştırılması ve sentez yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir. Ayrıca yapılanların hangi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldığı hakkında bilgilendirme yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentezlenen reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler aşağıda listelenmiştir.

- a) 9-asetil antresen
 - b) 2-Hidroksibenzaldehit
 - c) 4-nitroftalonitril
 - d) Potasyum karbonat
 - e) Argon gazı
 - f) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 - g) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - h) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - i) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 - j) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - k) NaOH
 - l) Çözücü olarak; DMF, DMSO, THF, etilasetat, etil alkol, HCl, n-hekzan, kloroform, aseton
- Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- a) Çeşitli boyutlarda reaksiyon balonları, mezür, dönerli buharlaştırıcı, beher, erlen, pipet, ayırma hunisi, baget, termometre, geri soğutucu,
- b) Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, elektronik terazi, argonlu havasız ortam reaksiyon sistemi ve Hidrotermal sistem kullanılmıştır.

3.3. Spektroskopik Çalışmalar

- a) FT-IR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde PERKIN ELMER FT-IR Spektrometresi ile alındı. Kompleksler KBr ile disk haline getirilerek $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında spektrumları alındı.
- b) Ultraviyole spektrumları için T80+ UV/VIS Spektrometresi cihazı kullanıldı.

- c) NMR spektrumları, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Marka 400 MHz'lik NMR Spektrometresi ile alındı.
- d) Kütle spektrumları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde MALDI-MS (Bruker microflex LT MALDI-TOF MS) kütle spektrometresi ile alındı.

3.4. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Dimetilformamid normal destilasyon ile destillendikten sonra P₂O₅'li ortamda destillendi. Satın alınan diğer kimyasallar ek bir saflaştırma işlemi olmaksızın direkt kullanıldı.

3.5. Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler

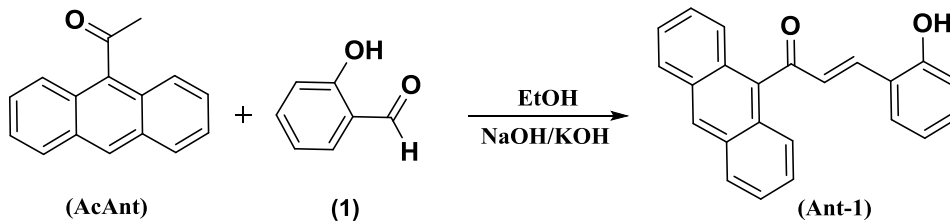
Gerçekleşen reaksiyonların aşamaları, sentez basamakları ve reaksiyon yöntemleri verilmiştir.

3.5.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) Bileşiğinin Sentezi

Tek boyunlu reaksiyon balonuna 50 ml etanol bırakılıp, 9-Asetil Antresen (AcAnt) bileşiğinden 2 gr (9,08 mmol) ilave edildi. Daha sonra %50'lik 15 ml NaOH çözeltisi hazırlanıp reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. Bu ilaveden sonra karışımda yeşile dönük bulanıklık gözlemlendi, bu nedenle 10 ml etanol ilavesinde bulunuldu.

15 dakika sonra 2-Hidroksibenzaldehit (1) bileşiğinden 1.11 gr (9,17 mmol) reaksiyona ilave edildi ve renk kahverengine dönüştü. Oda sıcaklığında reaksiyon 4 gün karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Reaksiyon balonundaki karışımın çözücüsünün yarısı evaporatör ile uçurularak ayrıldı. Ardından reaksiyon balonundaki madde bir beher içerisine boşaltıldı ve reaksiyon balonu saf su ve etanolden geçirilip beherin içerisine boşaltıldı. Beherdeki madde üzerine 400 ml saf su ilave edildi ve karıştırıcıya bırakıldı. Bu sırada pH metre ile pH 'ın 13 olduğu ölçüldü. Seyreltik HCl ilavesi yavaş yavaş yapılarak pH 5 e düşürüldü ve çökme gözlemlendi. Bir saat karıştırıldıktan sonra madde süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Madde kuruduktan sonra NMR spektrumuna bakıldı ve safsızlık görülmedi.

Sarı renkli 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on bileşiği (Ant-1) elde edildi. (0,83 gr, verim: % 28,23) Bileşiğin molekül ağırlığı 324,37 g/mol'dur (Şekil 3.1).



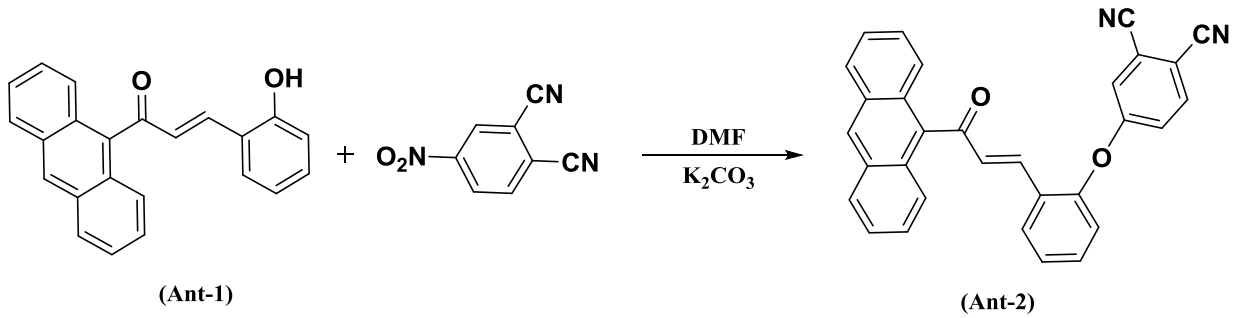
Şekil 3.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on bileşiğinin (Ant-1) Sentezi

3.5.2. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) Bileşiğinin Sentezi

Üç boyunlu reaksiyon balonuna 20 ml DMF ilave edildi. Daha sonra reaksiyon balonunda Argon gazı düzeneği ile ortam inert hale getirildi. İlk olarak 4-nitroftalonitril bileşiğinden 1 gr (5,78 mmol) ilave edildi ve tamamen çözülene kadar karıştırıldı.

Daha sonra (1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinden 2.07 gr (6,36 mmol) ilave edildi ve çözünmesi beklendi. Bu sırada ortama 1 gece etüvde bekletilen potasyum karbonat (K_2CO_3) maddesinden 2.0 gr'ı (14,45 mmol) 3 eşit parça şeklinde her saatte bir karışıma ilave edilip karıştırıldı. Reaktifler ilave edildikten sonra karışım argon gazı altında $80^\circ C$ 'de geri akış altında 3 gün karıştırıldı. 3 gün sonunda ince tabaka kromatografisine bakıldı ve reaksiyonun bittiği görüldü ve reaksiyon durduruldu. Daha sonra % 2'lik 400 ml NaOH çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltinin içerisine buz ilave edildi. Buzlu çözeltide madde yavaşça çöktürüldü. Çöktürülen madde 1 saat karıştırılıp süzüldü ve madde pH'ı nötr olana kadar saf su ile yıkandı. Ayrıca saf su ile yıkanmadan önceki süzüntüye seyreltik HCl ile asitlendirilip çöktürüldü. Çöken maddeler süzüldü. Madde kuruduktan sonra NMR spektrumuna bakıldı ve safsızlık görülmedi.

Kahverengi renkte 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril bileşiği (Ant-2) elde edildi.(1,79 gr, verim: % 62,36) Bileşiğin molekül ağırlığı 450,50 g/mol'dur (Şekil 3.2).

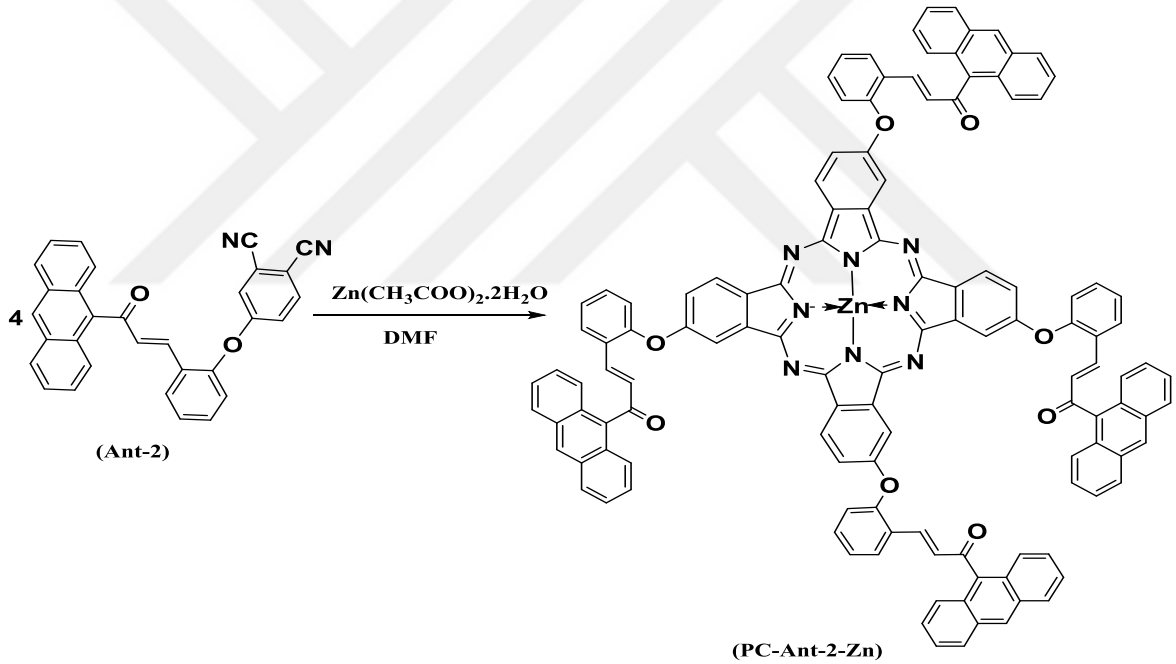


Şekil 3.2. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) Sentezi

3.5.3. (PC-Ant-2-Zn) Bileşiğinin Sentezi

Hidrotermal kaba ilk olarak 13 ml DMF bırakıldı ve 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) maddesinden 0,82 gr (1,82 mmol) ilave edildi. Ardından $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan 0,1 gr (0,455 mmol) ilave edildi. Hidrotermal sisteme yerleştirilerek sabit basınç altında 190°C de 8 saat bırakıldı. Ardından cihazın fişi çekilip soğumaya bırakıldı. Bir sonraki gün cihaz açıldı ve maddenin koyu yeşil rengi gözlemlendi. Kompleksin gerçekleşmesi yeşil renk oluşumundan anlaşılabilir. Madde suda damla damla çöktürülüp, 1 gün karıştırılıp süzülde. Kuruduktan sonra ince tabaka kromatografisine ve IR spektrumuna bakıldı. IR spektrumunda nitril pikleri görüldü. Bu nedenle saflaştırmak için maddeye etanol ilave edilip bir saat karıştırılıp süzülde. Bunu yapmamızın nedeni kompleksin etanolde çözünmüyor olması.

Yeşil renkte (PC-Ant-2-Zn) bileşiği elde edildi. (0,5161 gr, verim: % 22,35) Kompleksin moleköl ağırlığı 1867,37 g/mol'dur (Şekil 3.3).

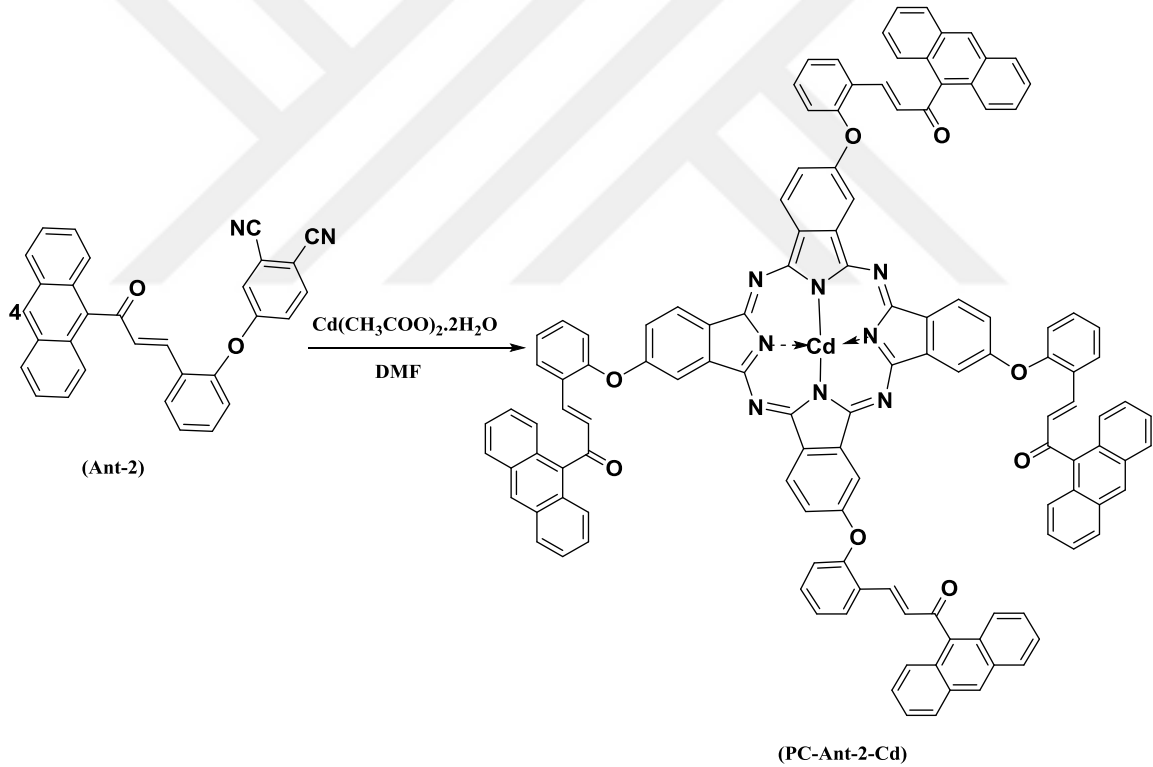


Şekil 3.3. (PC-Ant-2-Zn) Sentezi

3.5.4. (PC-Ant-2-Cd) Bileşiğinin Sentezi

Hidrotermal kaba ilk olarak 13 ml DMF bırakıldı ve 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) maddesinden 0,20 gr (0,443 mmol) ilave edildi. Ardından $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan 30 mg (0,110 mmol) ilave edildi. Hidrotermal sisteme yerleştirilerek sabit basınç altında 190°C de 8 saat bırakıldı. Ardından cihazın fişi çekilip soğumaya bırakıldı. Bir sonraki gün cihaz açıldı ve maddenin koyu yeşil rengi gözlemlendi. Kompleksin gerçekleşmesi yeşil renk oluşumundan anlaşılabılır. Madde suda damla damla çöktürülüp, 1 gün karıştırılıp süzüldü. Kuruduktan sonra ince tabaka kromatografisine ve IR spektrumuna bakıldı. IR spektrumunda nitril pikleri görüldü. Bu nedenle saflaştırmak için maddeye etanol ilave edilip bir saat karıştırılıp süzüldü.

Koyu yeşil renkte (PC-Ant-2-Cd) bileşiği elde edildi. (0.19 gr, verim: % 22,35) Kompleksin molekül ağırlığı 1914,40 g/mol'dur (Şekil 3.4).

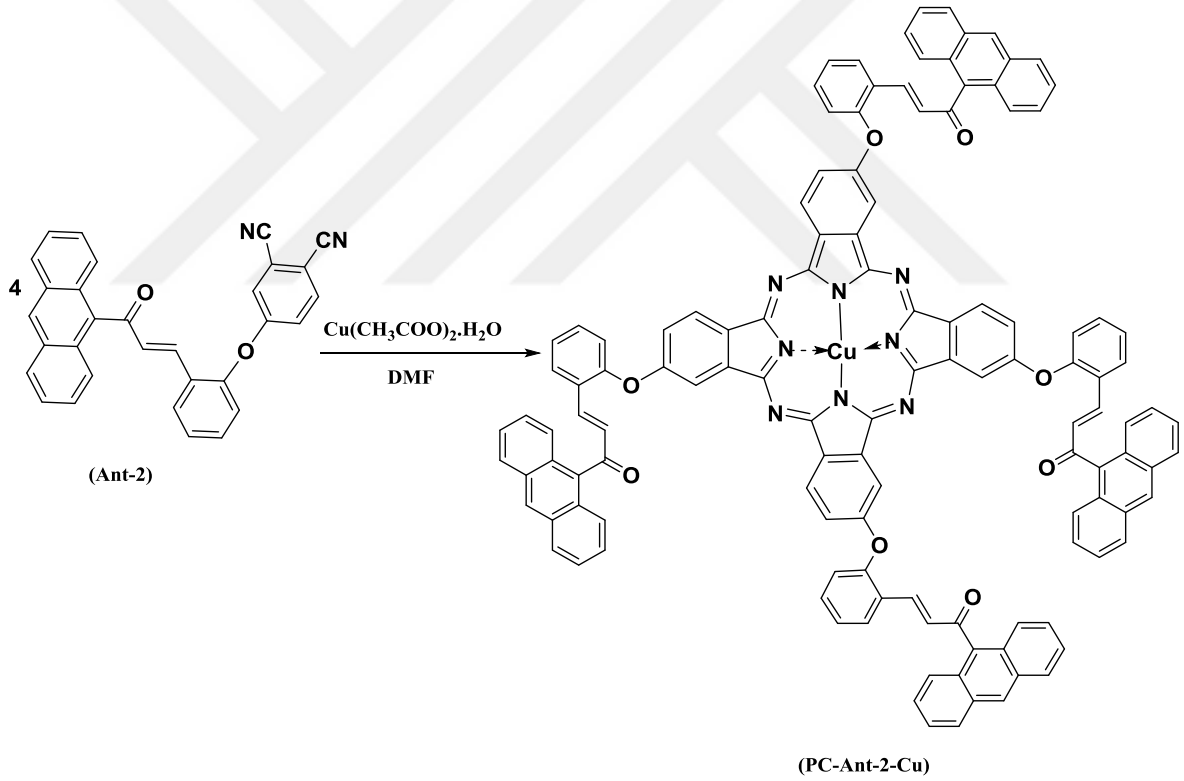


Şekil 3.4. (PC-Ant-2-Cd) Sentezi

3.5.5. (PC-Ant-2-Cu) Bileşiğinin Sentezi

Hidrotermal kaba ilk olarak 10 ml DMF bırakıldı ve 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) maddesinden 0.20 gr (0,443 mmol) ilave edildi. Ardından $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan 22 mg (0,110 mmol) ilave edildi. Hidrotermal sisteme yerleştirilerek sabit basınç altında 190 °C' de 8 saat bırakıldı. Ardından cihazın fişi çekilip soğumaya bırakıldı. Bir sonraki gün cihaz açıldı ve maddenin koyu yeşil rengi gözlemlendi. Kompleksin gerçekleşmesi yeşil renk oluşumundan anlaşılabılır. Madde suda damla damla çöktürülüp, 1 gün karıştırılıp süzülür. Kuruduktan sonra ince tabaka kromatografisine ve IR spektrumuna bakıldı. IR spektrumunda nitril pikleri görüldü. Bu nedenle saflaştırmak için maddeye etanol ilave edilip bir saat karıştırılıp süzülür.

Açık yeşil renkte (PC-Ant-2-Cu) bileşiği elde edildi. (0,21 gr verim: % 25,60), Kompleksin molekül ağırlığı 1865,53 g/mol'dur (Şekil 3.5).

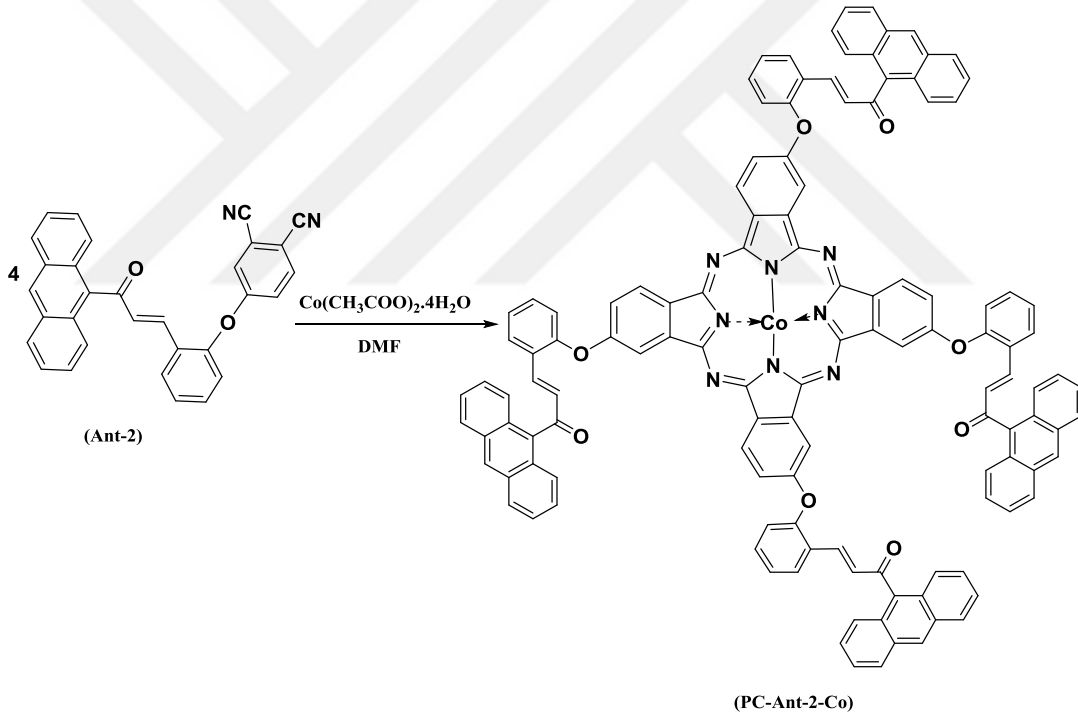


Şekil 3.5. (PC-Ant-2-Cu) Sentezi

3.5.6. (PC-Ant-2-Co) Bileşiğinin Sentezi

Hidrotermal kaba ilk olarak 12 ml DMF bırakıldı ve 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) maddesinden 0,31 gr (0,69 mmol) ilave edildi. Ardından $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ’ dan 42 mg (0,17 mmol) ilave edildi. Hidrotermal sisteme yerleştirilerek sabit basınç altında $190\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de 8 saat bırakıldı. Ardından cihazın fişi çekilip soğumaya bırakıldı. Bir sonraki gün cihaz açıldı ve maddenin koyu yeşil rengi gözlemlendi. Kompleksin gerçekleşmesi yeşil renk oluşumundan anlaşılabılır. Madde suda damla damla çöktürülüp, 1 gün karıştırılıp süzöldü. Kuruduktan sonra ince tabaka kromatografisine ve IR spektrumuna bakıldı. IR spektrumunda nitril pikleri göröldü. Bu nedenle saflaştırmak için maddeye etanol ilave edilip bir saat karıştırılıp süzöldü.

Koyu yeşil renkte (PC-Ant-2-Co) bileşiğı elde edildi. (0,31 gr, verim: % 24,21) Kompleksin molekül ağırlığı 1860,92 g/mol’ dur (Şekil 3.6).

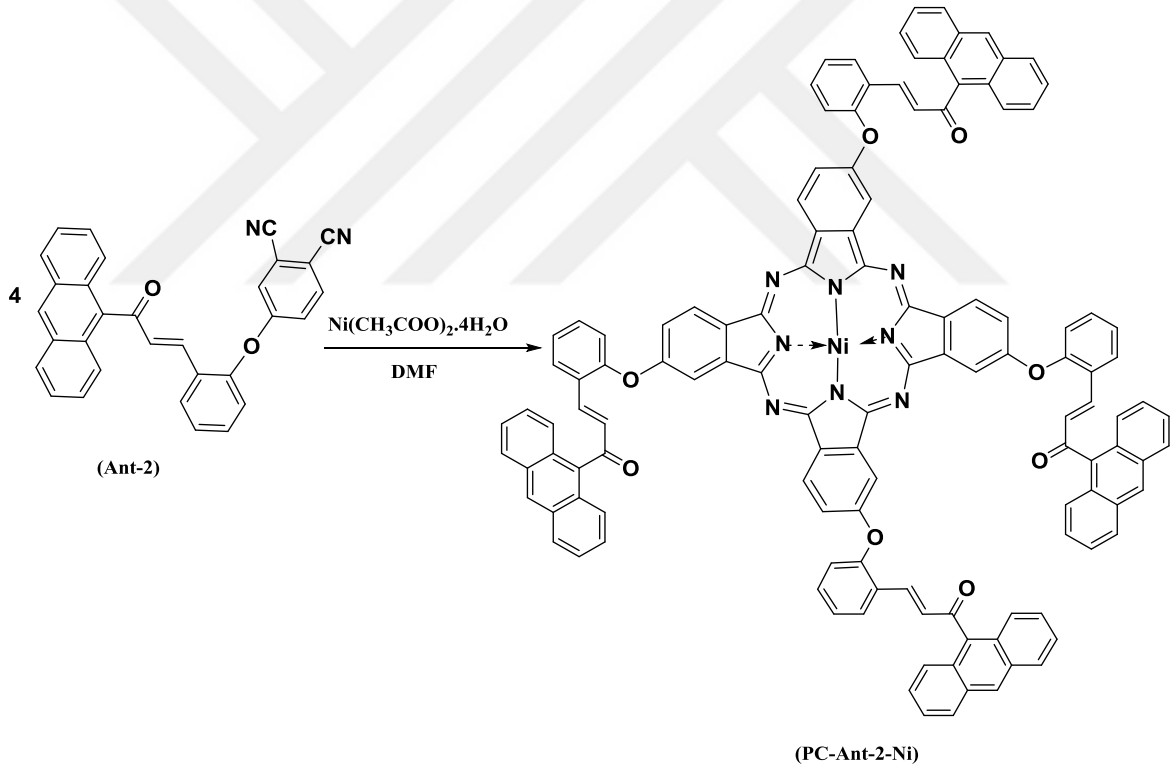


Şekil 3.6. (PC-Ant-2-Co) Sentezi

3.5.7. (PC-Ant-2-Ni) Bileşiminin Sentezi

Hidrotermal kaba ilk olarak 12 ml DMF bırakıldı ve 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) maddesinden 0,31 gr (0,67 mmol) ilave edildi. Ardından $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ’ dan 43 mg (0,17 mmol) ilave edildi. Hidrotermal sisteme yerleştirilerek sabit basınç altında 190 °C’ de 8 saat bırakıldı. Ardından cihazın fişi çekilip soğumaya bırakıldı. Bir sonraki gün cihaz açıldı ve maddenin koyu yeşil rengi gözlemlendi. Kompleksin gerçekleşmesi yeşil renk oluşumundan anlaşılabilir. Madde suda damla damla çöktürülüp, 1 gün karıştırılıp süzüldü. Kuruduktan sonra ince tabaka kromatografisine ve IR spektrumuna bakıldı. IR spektrumunda nitril pikleri görüldü. Bu nedenle saflaştırmak için maddeye etanol ilave edilip bir saat karıştırılıp süzüldü.

Koyu yeşil renkte (PC-Ant-2-Ni) bileşiği elde edildi. (0,29 gr, verim: % 22,65) Kompleksin molekül ağırlığı 1860,68 g/mol’ dur (Şekil 3.7).



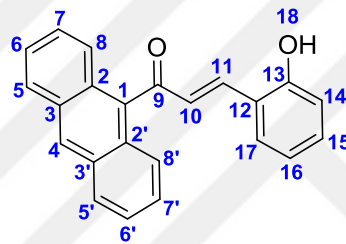
Şekil 3.7. (PC-Ant-2-Ni) Sentezi

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Sentezlenen maddelerin reaksiyon verimleri, kapalı formülleri, molekül ağırlıkları, renkleri ve hangi çözücülerde çözüldükleri hakkında bilgiler verilmiştir. Ayrıca (Ant-1), (Ant-2) ve metal komplekslerinin spektroskopik yöntem ile sonuçlarının değerlendirilmesi ve yorumlamaları verilmiştir.

4.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) (1) Bileşiğinin karakterizasyonu

Bu bileşik ticari olarak temin edilen 9-Asetil Antresen (AcAnt) ve 2 Hidroksibenzaldehitden çıkılarak sentezlendi. (Şekil 4.1.) FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR ölçümleri alındı (Tablo 4.1).



Şekil 4.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) (1)

Reaksiyon verimi: % 28,23

Kapalı formül: C₂₃H₁₆O₂

M_A: 324,37 gr/mol

Renk: Sarı

Çözünürlük: DMF, DMSO, etanol, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF(kısmen)

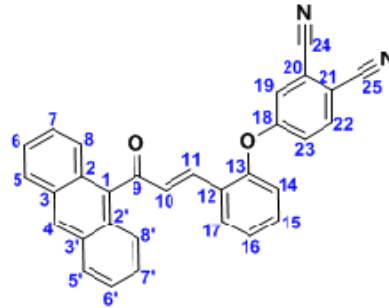
Tablo 4.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) (1) bileşiğinin FT-IR (Ek.1), ¹H NMR (Ek.2) ve ¹³C-NMR (Ek.3) değerleri

FT-IR (cm ⁻¹)				
ν O-H, 3370,84	ν C-H (Aromatik) 3083,2, 3051,54	ν C-H (Alifatik) 2923,39, 2855,77	ν C=O 1597,92	ν C=C 1488,60, 1459,50, 1412,31
¹ H-NMR (ppm)			¹³ C APT-NMR (ppm)	
10.13 (1H, s, H ¹⁸ -OH), 8.21 (1H, d, H ^{8-8'} -Ar-H), 7.66 (1H, d, H ^{5-5'} -Ar-H), 7.63 (1H, d, H ¹¹ -CH=), 7.55 (1H, t, H ⁶⁻⁷ -Ar-H), 7.57 (1H, d, Hz, H ¹⁰⁻¹⁷ -CH=)) 7.25 (1H, t, H ¹⁵ -CH=), 6.85 (2H, t, H ¹⁴⁻¹⁶ -Ar-H), DMSO-d ₆ : 2.52 ve 3.44			129.39 C ¹ ; 128.71 C ² , -Ar-C 129.20 C ³ ; 127.34 C ⁴ , -Ar-C 129.30 C ⁵ ; 126.18 C ⁶ , -Ar-C 129.20 C ⁷ ; 128.49 C ⁸ , -Ar-C 200.00 C ⁹ ; -C=O, 125.32 C ¹⁰ ; 133.22 C ¹¹ ; -CH= 128.49 C ¹² ; 157.52 C ¹³ , -Ar-C 127.34 C ¹⁴ ; 128.71 C ¹⁵ , -Ar-C 128.08 C ¹⁶ ; 129.39 C ¹⁷ , -Ar-C DMSO-d ₆ : 39.96	

4.2. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2)

Bileşiğinin (2) karakterizasyonu

Bu bileşik ticari olarak temin edilen 4-nitroftalonitril ve sentezlenen (1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinden çıkılarak sentezlendi. (Şekil 4.2.) FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR ölçümleri alındı (Tablo 4.2).



Şekil 4.2. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2)

Reaksiyon verimi: % 62,36

Kapalı formül: C₃₁H₁₈N₂O₂

M_A: 450,50 gr/mol

Renk: Kahverengi

Çözünürlük: DMF, DMSO, etanol, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF(kısmen)

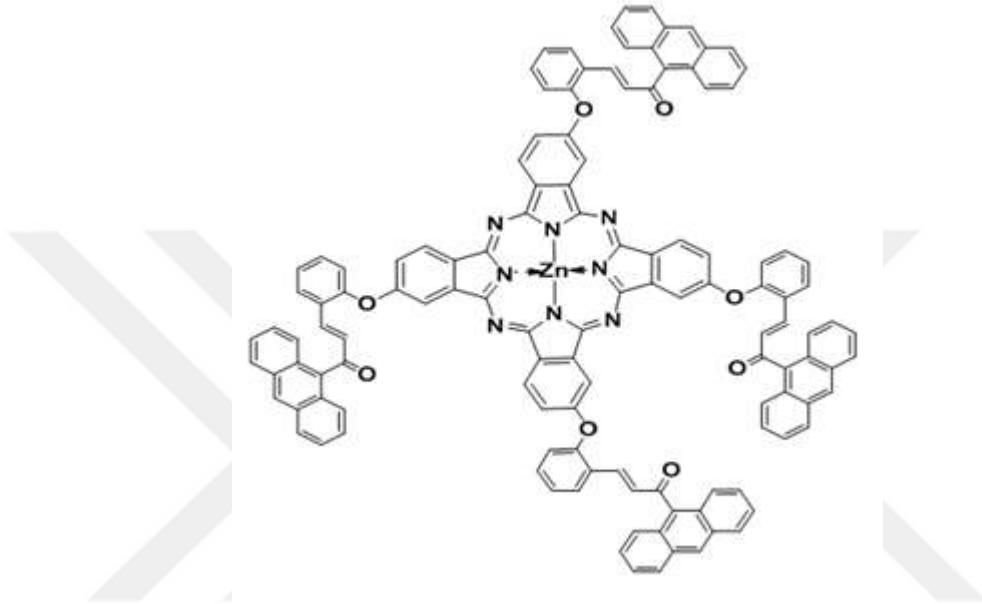
Tablo 4.2. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşığının FT-IR (Ek.4), ¹H NMR (Ek.5) ve ¹³C-NMR (Ek.6) değerleri

FT-IR (cm ⁻¹)			
ν_{C-H} (Aromatik)	$\nu_{C\equiv N}$ (Nitril)	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
3046,19, 3073,66	2229,66	1640,23	1484,81, 1455,49, 1417,38
¹ H-NMR (ppm)		¹³ C APT-NMR (ppm)	
8.72 (1H, s, H ⁴ , -Ar-H), 8.17-8.15 (1H, d, H ⁸ -H ¹¹ , -CH=), 7.76-7.74 (H, d, H ²² , -Ar-H), 7.17-7.15 (1H, d, H ¹⁰ , -CH=), 7.11-7.10 (1H, d, H ²³ , -Ar-H), 7.60-7.58 (1H, d, H ⁵ , -Ar-H), 7.54-7.52 (1H, t, H ⁷ , -Ar-H), 6.88-6.84 (1H, d (d), H ¹⁴ , -Ar-H), 6.72-6.70 (2H, d, H ¹⁶ , -Ar-H), DMSO-d ₆ : 2.5 ve 3.3		200.22 C ⁹ ; -C=O 151.77 C ¹³ ; 161.15 C ¹⁸ ; -C-O, 127.30 C ¹⁰ , 140.97 C ¹¹ ; -CH= 133.82 C ¹ ; 127.89 C ² ; -Ar-C 130.76 C ³ ; 131.28 C ⁴ ; -Ar-C, 129.43 C ⁵ ; 126.03 C ⁶ ; -Ar-C, 129.16 C ⁷ ; 124.81 C ⁸ ; -Ar-C, 116.96 C ¹² ; 120.27 C ¹⁴ ; -Ar-C, 134.19 C ¹⁵ ; 127.66 C ¹⁶ ; -Ar-C, 128.71 C ¹⁷ ; 121.09 C ¹⁹ ; -Ar-C, 126.72 C ²⁰ ; 108.62 C ²¹ ; -Ar-C, 136.52 C ²² ; 122.81 C ²³ ; -Ar-C, 116.27 C ²⁴ ; 115.55 C ²⁵ ; $\equiv C-$, DMSO-d ₆ : 40	

IR spektrumunda 4-nitroftalonitrilden gelen ve 1537 ve 1358 cm⁻¹ de gözlenen NO₂ gerilme titreşimlerinin kaybolup 2229,66 cm⁻¹ C $\equiv$ N pikinin gözlenmesi yapı için karakteristiktir (Tablo 4.2).

4.3.1. (PC-Ant-2-Zn) Bileşiğinin (3) karakterizasyonu

(ANT-2) maddesi ve metal tuzları reaksiyona sokularak (PC-Ant-2-Zn) maddesi sentezlendi (Şekil 4.3). FT-IR ölçümü alındı (Tablo 4.3). Ayrıca kütle spektrumu ve UV/VIS Görünür bölge spektrumu ölçümleri alındı (Tablo 4.4).



Şekil 4.3. (PC-Ant-2-Zn) Bileşiği (3)

Reaksiyon verimi: % 22,35

Kapalı formül: C₁₂₄H₇₂N₈O₈Zn

M_A: 1867,37 gr/mol

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF

Tablo 4.3. (PC-Ant-2-Zn) Bileşiği (3) bileşiğinin karakteristik IR spektrum verileri (Ek.7)

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm ⁻¹)
Aromatik C-H	3077, 3052
C=N	1596
C=C	1517, 1503
C=O	1799

(PC-Ant-2-Zn) bileşiğinin IR spektrumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2229,66 cm^{-1} 'de gözlenen $C\equiv N$ pikinin bu spektrumda kaybolmasıdır.

(PC-Ant-2-Zn) bileşiğinin (3) kütle spekturumu

(PC-Ant-2-Zn) bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 1867,37 g/mol'dur (Ek.8).

UV/VIS Görünür bölge spektrumu

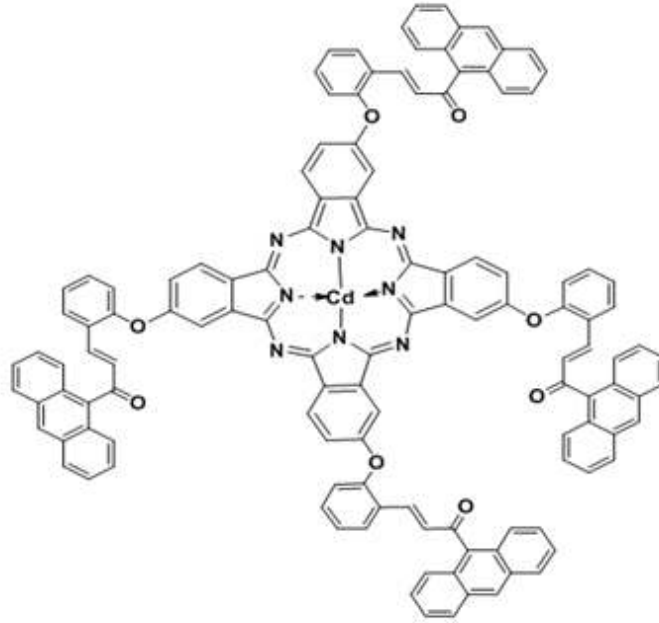
(PC-Ant-2-Zn) (3) Bileşiğinin DMF'de çözücüsünde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumunda, metalli ftalosiyeninler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 681 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 384 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 611 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir (Ek.9).

Tablo 4.4. (PC-Ant-2-Zn) Bileşiği (3) bileşiğinin UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
Q Bandı	681	0,543
Agregasyon	611	0,486
B Bandı	384	3,012

4.4. (PC-Ant-2-Cd) Bileşiğinin (4) Karakterizasyonu

(ANT-2) maddesi ve metal tuzları reaksiyona sokularak (PC-Ant-2-Cd) maddesi sentezlendi (Şekil 4.4). FT-IR ölçümü alındı (Tablo 4.5). Ayrıca kütle spektrumu ve UV/VIS Görünür bölge spektrumu ölçümleri alındı (Tablo 4.6).



Şekil 4.4. (PC-Ant-2-Cd) Bileşiği (4)

Reaksiyon verimi: % 22,35

Kapalı formül: C₁₂₄H₇₂N₈O₈Cd

M_A: 1914,40 gr/mol

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF

Tablo 4.5. (PC-Ant-2-Cd) Bileşiği (4) bileşiğinin karakteristik IR spektrum verileri (Ek.10)

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm ⁻¹)
Aromatik C-H	3073, 3051
C=N	1640
C=C	1517, 1478
C=O	1795

(PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin IR spektrumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2229,66 cm^{-1} 'de gözlenen $C\equiv N$ pikinin bu spektrumda kaybolmasıdır.

(PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin (4) kütle spekturumu

(PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşiğin molekül ağırlığı 1914,40 g/mol'dur (Ek.11).

UV/VIS Görünür bölge spektrumu

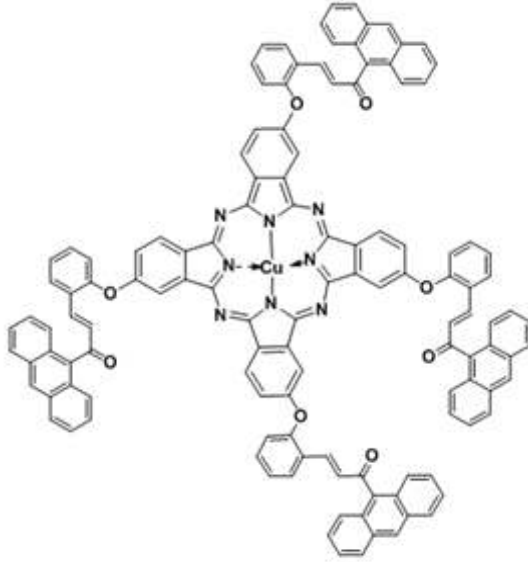
(PC-Ant-2-Cd) (4) Bileşiğinin DMF'de çözücüsünde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumunda, metalli ftalosiyanimler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 678 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 384 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 610 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir (Ek.12).

Tablo 4.6. (PC-Ant-2-Cd) Bileşiği (4) bileşiğinin UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
Q Bandı	678	0.489
Agregasyon	610	0.829
B Bandı	384	1.504

4.5. (PC-Ant-2- Cu) Bileşiğinin (5) Karakterizasyonu

(ANT-2) maddesi ve metal tuzları reaksiyona sokularak (PC-Ant-2-Cu) maddesi sentezlendi (Şekil 4.5). FT-IR ölçümü alındı (Tablo 4.7). Ayrıca kütle spektrumu ve UV/VIS Görünür bölge spektrumu ölçümleri alındı (Tablo 4.8).



Şekil 4.5. (PC-Ant-2-Cu) Bileşiği (5)

Reaksiyon verimi: % 25,60

Kapalı formül: C₁₂₄H₇₂N₈O₈Cu

M_A: 1865,53 gr/mol

Renk: Açık yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF

Tablo 4.7. (PC-Ant-2-Cu) Bileşiği (5) bileşiğinin karakteristik IR spektrum verileri (Ek.13).

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm^{-1})
Aromatik C-H	3079, 3053
C=N	1596
C=C	1517, 1478
C=O	1640

(PC-Ant-2-Cu) bileşiğinin IR spektrumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2229,66 cm^{-1} 'de gözlenen C≡N pikinin bu spektrumda kaybolmasıdır.

(PC-Ant-2-Cu) bileşiminin (5) kütle spekturumu

(PC-Ant-2-Cu) bileşiminin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşimin molekül ağırlığı 1865,53 g/mol'dur (Ek.14).

UV/VIS Görünür bölge spektrumu

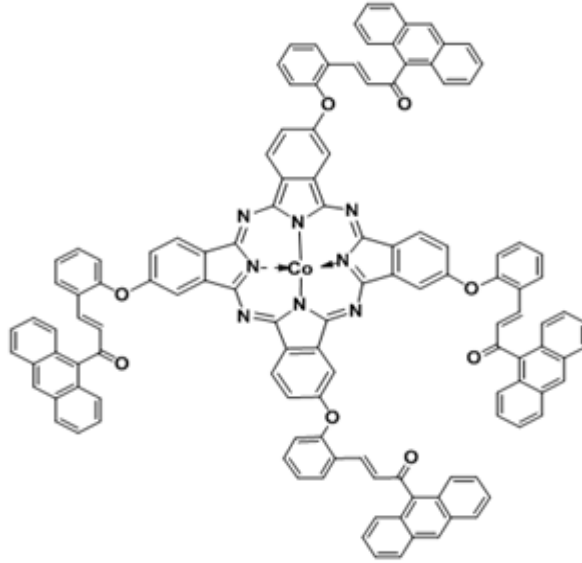
(PC-Ant-2-Cu) (5) Bileşiminin DMF'de çözünmesinde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumunda, metali ftalosiyanimler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 682 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 392 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 613 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir (Ek.15).

Tablo 4.8. (PC-Ant-2-Cu) Bileşimi (5) bileşiminin UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
Q Bandı	682	0.450
Agregasyon	613	0.473
B Bandı	392	1.458

4.6. (PC-Ant-2-Co) Bileşiğinin (6) Karakterizasyonu

(ANT-2) maddesi ve metal tuzları reaksiyona sokularak (PC-Ant-2-Co) maddesi sentezlendi (Şekil 4.6). FT-IR ölçümü alındı (Tablo 4.9). Ayrıca kütle spektrumu ve UV/VIS Görünür bölge spektrumu ölçümleri alındı (Tablo 4.10).



Şekil 4.6. (PC-Ant-2-Co) Bileşiği (6)

Reaksiyon verimi: % 24,21

Kapalı formül: C₁₂₄H₇₂N₈O₈Co

M_A: 1860,92 gr/mol

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF

Tablo 4.9. (PC-Ant-2-Co) Bileşiğinin (6) karakteristik IR spektrum verileri (Ek.16).

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm ⁻¹)
Aromatik C-H	3075, 3049
C=N	1594
C=C	1473, 1450
C=O	1799

(PC-Ant-2-Co) bileşiğinin IR spektrumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2229,66 cm⁻¹'de gözlenen C≡N pikinin bu spektrumda kaybolmasıdır.

(PC-Ant-2-Co) bileşiminin (6) kütle spekturumu

(PC-Ant-2-Co) bileşiminin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşimin molekül ağırlığı 1860,92g/mol'dur (Ek.17).

UV/VIS Görünür bölge spektrumu

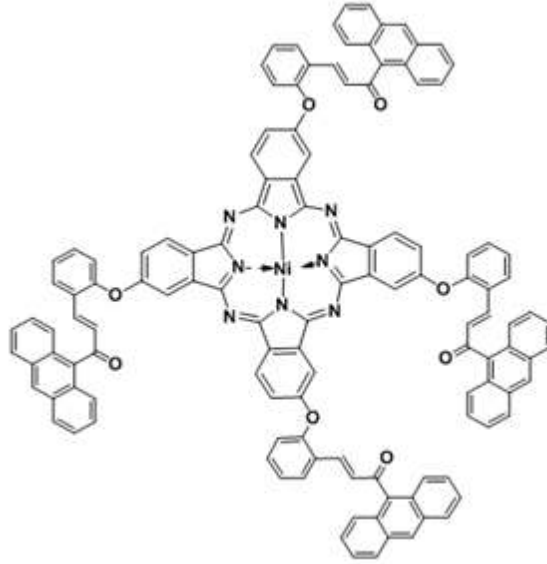
(PC-Ant-2-Co) (6) Bileşiminin DMF'de çözünmesinde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumunda, metalli ftalosiyanimler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 667 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 384 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 600 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görülmektedir (Ek.18).

Tablo 4.10. (PC-Ant-2-Co) Bileşiminin (6) UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
Q Bandı	667	0.544
Agregasyon	600	0.590
B Bandı	384	0.861

4.7. (PC-Ant-2- Ni) Bileşiminin (7) Karakterizasyonu

(ANT-2) maddesi ve metal tuzları reaksiyona sokularak (PC-Ant-2-Ni) maddesi sentezlendi (Şekil 4.7). FT-IR ölçümü alındı (Tablo 4.11). Ayrıca kütle spektrumu ve UV/VIS Görünür bölge spektrumu ölçümleri alındı (Tablo 4.12).



Şekil 4.7. (PC-Ant-2-Ni) Bileşiği (7)

Reaksiyon verimi: % 22,65

Kapalı formül: C₁₂₄H₇₂N₈O₈Ni

M_A: 1860,68 gr/mol

Renk: Koyu yeşil

Çözünürlük: DMF, DMSO, etilendiamin, aseton(kısmen) ve THF

Tablo 4.11. (PC-Ant-2-Ni) Bileşiminin (7) karakteristik IR spektrum verileri (Ek.19).

Titreşim türü	Dalga sayısı(cm^{-1})
Aromatik C-H	3078, 3052
C=N	1594
C=C	1561, 1479
C=O	1641

(PC-Ant-2-Ni) bileşiminin IR spektrumundaki en önemli değişiklik başlangıç maddesinde 2229,66 cm^{-1} 'de gözlenen $C\equiv N$ pikinin bu spektrumda kaybolmasıdır.

(PC-Ant-2-Ni) bileşiminin (7) kütle spekturumu

(PC-Ant-2-Ni) bileşiminin pozitif iyon ve lineer modda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ gözlemlendi. Bu bileşimin moleköl ağırlığı 1860.68 g/mol'dur (Ek.20).

UV/VIS Görünür bölge spektrumu: (PC-Ant-2-Ni) (7) Bileşiminin DMF'de çözücüsünde alınan UV/VIS Görünür bölge spektrumun da, metalli ftalosiyeninler için karakteristik olan Q bandı ($\pi-\pi^*$ geçişleri) 676 nm'de gözlemlendi ve B bandı ($n-\pi^*$ geçişleri) ise 386 nm'de gözlemlendi. Ayrıca 608 nm'de agregasyon sonucu bir omuz görölmektedir (Ek.21).

Tablo 4.12. (PC-Ant-2-Ni) Bileşiminin (7) UV/VIS Görünür bölge spektrumu verileri

	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
Q Bandı	676	0.337
Agregasyon	608	0.352
B Bandı	386	2.667

5. SONUÇLAR

Tez çalışması ile yeni bir yöntem olan hidrotermal reaktörü kullanılarak antrasen grupları taşıyan ftalosiyanın bileşikleri sentezlendi.

Başlangıç olarak ticari olarak temin edilen 9-asetilantrasen ile 2-hidroksibenzaldehit Claisen-Schmidt kondenzasyon protokolüne göre reaksiyona sokularak 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on Ant-1 maddesi sentezlendi. Daha sonra sentezlediğimiz Ant-1 ile ticari olarak temin ettiğimiz 4-nitroftalonitril maddesini K_2CO_3 ve DMF varlığında etkileştirilerek 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril Ant-2 bileşiği sentezlendi

Diğer bir basamak olarak sentezlenen 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril Ant-2 bileşiği ile $[Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ tuzları ile DMF'li ortamda hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak periferik konumlarda antrasen grupları taşıyan yeni ftalosiyanınlar Pc-ant-2-Zn, Pc-ant-2-Co, Pc-ant-2-Cu, Pc-ant-2-Cd Pc-ant-2-Ni maddeleri sentezlendi. Metalli ftalosiyanın bileşikler hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir ve yapıları aydınlatılmıştır.

Sentezlenen maddeler FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-VIS ve MALDI kütle spektral verilerinin kombinasyonu ile yapıldı.

Sentezlenen başlangıç maddeleri Ant-1 ve Ant-2 aseton(kısmen) THF(kısmen) etilendiamin, DMF ve DMSO' da çözülürken sentezlenen ftalosiyanınlar Pc-ant-2-Zn, Pc-ant-2-Co, Pc-ant-2-Cu, Pc-ant-2-Cd ve Pc-ant-2-Ni DMF ve DMSO gibi güçlü çözücülerde çözülebilmektedir. Sentezlenen maddelerin saflaştırılması çeşitli çözümlerle yıkanarak yapıldı.

Yapı değerlendirmesinde kullanılan IR spektrumlarında başlangıç maddesinde $2229,66\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen nitril pikinin ($C\equiv N$), top tipi ftalosiyanınların spektrumlarında gözlenmemesi önerilen yapıların oluştuğunu gösterir.

Sentezlenen başlangıç bileşiklerden Ant-1 ve Ant-2 DMSO- d_6 da alınan 1H -NMR spektrumları incelendiğinde Ant-1 bileşiğindeki 10.13 ppm de gözlenen singlet pik bize $-OH$ 'ın varlığını, 7.63 ppm de gözlenen dublet yarılma bize $-CH=$ varlığını, 7.57 ppm de gözlenen dublet yarılma bize $-CH=$ varlığını ve 7.25 ppm de gözlenen triplet yarılma $-CH=$ olduğunu gösterdi. Ant-2 bileşiğindeki $8.17-8.15\text{ ppm}$ de gözlenen dublet yarılma bize $-CH=$ varlığını, $7.17-7.15\text{ ppm}$ de gözlenen dublet yarılma bize $-CH=$ varlığının olduğunu gösterdi.

Sentezlenen başlangıç bileşiklerden Ant-1 ve Ant-2 alınan ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde Ant-1 bileşiğindeki 200.00 ppm de gözlenen pik bize $-C=O$ varlığını, 125.32 ve 133.22 ppm de gözlenen pik bize $-CH=$ varlığının olduğunu gösterdi.

Ant-2 bileşimindeki 200.22 *ppm* de gözlenen pik bize –C=O varlığını, 127.30 ve 140.97 *ppm* de gözlenen pik bize –CH=, 151.77 ve 161.15 *ppm* de gözlenen pik bize –C–O varlığını, 116.27 ve 115.55 *ppm* de gözlenen pik bize $\equiv\text{C}-$, varlığının olduğunu gösterdi

Sentezlenen ftalosiyanınların $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları paramanyetik olmaları nedeniyle alınmadı. Sonuç literatürle uyum içersindedir.

Biri UV bölgesinde ve diğeri görünür bölgede iki güçlü absorbsiyon bölgesi olan ftalosiyanın bileşiklerinin Pc-ant-2-Zn, Pc-ant-2-Co, Pc-ant-2-Cu, Pc-ant-2-Cd ve Pc-ant-2-Ni UV spektrumlarında beklenen bu bantlar B ve Q-bantları gözlemlendi. Q-bantları sentezlenen bileşikler Pc-ant-2-Zn, Pc-ant-2-Co, Pc-ant-2-Cu, Pc-ant-2-Cd ve Pc-ant-2-Ni için sırasıyla 681, 667, 682, 678, 676 *nm*' de gözlenirken B-bantları sırasıyla 384, 384, 392, 384, 386 *nm*' de gözlemlendi. Yine 611, 600, 613, 610, 608 *nm*' de gözlenen omuzlar bu bileşiklerdeki kuvvetli agregasyona aittir. Bu sonuçları literatürde desteklemektedir. Genel olarak B-bantlarının Q-bantlarından daha şiddetli olması ftalosiyanınların bu bölgedeki yük transfer bantlarıyla B- bantlarının çakışmasıyla ilgilidir.

Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin Pc-ant-2-Zn, Pc-ant-2-Co, Pc-ant-2-Cu, Pc-ant-2-Cd ve Pc-ant-2-Ni pozitif iyon ve lineer modda alınan MALDI kütle spektrumları incelendiğinde sentezlenen bütün bileşiklerin moleküler iyon pikleri, $[\text{M}+\text{H}]^+$ spektrumlarında gözlemlendi.

Karakterizasyonda kullanılan spektral tekniklerden elde edilen spektrum verilerinin kombinasyonları önerilen yapıları doğrulamaktadır.

Sonuçta bu çalışmada Ant-1 ve Ant-2 maddesi sentezlenerek, Ant-2 maddesinden çıkılarak periferik konumlarda antrasen grupları taşıyan yeni ftalosiyanınların Pc-ant-2-Zn, Pc-ant-2-Co, Pc-ant-2-Cu, Pc-ant-2-Cd ve Pc-ant-2-Ni sentezi gerçekleştirildi.

ÖNERİLER

Bileşiklerin hidrotermal metodu kullanılarak yeni bir metotla ftalosiyanın sentezi literatüre bir katkı olmuştur. Bundan sonraki araştırmacılar, bu metodu kullanarak daha saf ve verimi daha yüksek ftalosiyanın sentezleyebilirler ve yöntemin parametrelerini geliştirebilirler.

.



KAYNAKLAR

- [1] Kulaç, D., (2006). 4-Nitrokatekol'den Çıkararak Yeni Tip Metalli ve Metalsiz Ftalosiyanın Sentez ve Özelliklerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Leznoff, C.C., Lever, A.B.P., (1989). Phthalocyanines Properties and Application, VCH, Weinheim, Vol.1
- [3] Braun, A. Tcherniac, J., (1907) Über Die Producte Der Einwirkung Von Acetanhydrid auf Phthalamid, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 40, 2709-2714.
- [4] Byrne, G.T., Linstead, R. P., Lowe, A. R., J. Chem. Soc., (1934) 1017-1022.
- [5] Yaman, H., (2007). Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanın Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [6] Kalkan, A., (2007). Bifenil Süstituentler İçeren Ftalosiyanın, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [7] Bekaroğlu, Ö., (1996) Phthalocyanines Containing Macrocycles, App.Organomet.Chem., 10 605-622.
- [8] Arıkan, S., (2013). Karboran süstitüe yeni çözünür ftalosiyanın sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Moussavi, M., De Cian, A., Fischer, J. Weiss, R., Inorganic Chem, 27 (1988) 1287-1291.
- [10] Wei, S., Huang, D., Li, L., Meng, Q., Dyes and Pigment, 56 (2003) 1-6.
- [11] Rosenthal; "Phthalocyanines as Photodynamic Sensitizers.I.", Photochem. Photobiol, 53 (1991) 859-879.
- [12] Reddy, R.K., Keshavayya, J., Dyes and Pigments, 53 (2002) 187-194.
- [13] Leznoff, C.C., and Lever, (1989). A.B.P. Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.1, New York.
- [14] Leznoff, C.C., and Lever, (1993). A.B.P. Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.2, New York
- [15] Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P. (1993) Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.3, New York.
- [16] Leznoff, C.C., and Lever, A.B.P. (1996). Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.4, New York.
- [17] Hanack, M., and Lang, M., Adv. Mater, 6 (1994) 819.
- [18] Hanack, M., ve Lang, M., Chemtracts, 8 (1995) 131.
- [19] Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Keppeler, U., Koch, J., Metz, J., Metzger, M., Schneider, O. Schulce, H.-J., Handbook of Conducting Polymers., (1989), Skotheim.
- [20] Schultz, H., Lehmann, H., Rein, M., Hanack, M., Structure Bonding, 74 (1991) 41
- [21] Davies, J.E.D., MacNicol D.D., Vögtle F., Comprehensive Supramolecular Chemistry; Atwood J.L., Vol.9, Pergamon: Oxford, (1996) 283
- [22] Gürek, A.G., Durmuş, M., Ahsen V., New J. Chem, 28 (2004) 693-699.
- [23] Sessler, J.L. and Tomat, E., (2007). Transition Metal Complexes of Expanded Porphyrins, Acc Chem. Res. 40: 371-379.
- [24] Sakamoto, K., Ohno, E., Dyes and Pigments, 37 (1998) 291-306.

- [25] Sesalan, F.U. and Okur, A.İ., (1999). Synthesis and Characterization of Novel Phthalocyanines with four 17-Membered Diazadithiamonooxa Macrocycles, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 29: 1525.
- [26] Erbil, H. Y., (1985).; “Türkiye’de Tekstil Boyarmaddeleri ve Organik Pigment Üretimi İmkanları” TUBITAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, Eylül.
- [27] Moser, F.H.; Thomas, A.L. (1983)., *The Phthalocyanine, Manufacture and Applications*, CRC, Boca Raton, Florida, 11.
- [28] Ukei, K., (1973). “Lead Phthalocyanine” *Acta. Cryst.* 29, 2290-2292.
- [29] Yecnika, Y.; Yakushi, K.; Ikemoto, L.; Kuroda, H., (1982). “Structure of Lead Phthalocyanine (triclinic form)”, *Acta Cryst*, 38, 776 – 770.
- [30] Alemdar, A., (2009). 7-okso-3-(2-kloro-4-florofenil) Kumarin Süstituentleri İçeren Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] Gök, H.Z., (2006). Karışık Donörlü Makrosiklik Grup İçeren Yeni Ftalosiyenin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [32] Lawton, E.A., (1958). Thermal stability of copper phthalocyanine, *J. Phys. Chem.* 62: 384.
- [33] Moser, F.H. and Thomas, A.L., (1964). Phthalocyanine Compounds, *Journal of Chemical Education*. 41: 245-249.
- [34] Sielcken, O.E., van Tilborg, M.M., Roks, M.F.M., Hendriks, R., Drenth, W. and Nolte, R.J.M., (1987). Sythesis and aggregation behavior of hot containing phthalocyanine and crown ether subunits, *J. Am. Chem. Soc.* 109: 4261-4265.
- [35] Topal, T., (2008). Mikrodalga Enerjisi ile Yeni Ftalosiyenin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [36] Lever, A. B. P., (1965). *Adv. Inorg. Radiochem*, 7 – 27.
- [37] Ceyhan, T., (1997). Substitüe Yeni Ni(II) ve Zn(II) Ftalosiyenin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 1-63.
- [38] Wang, T., Zhang, X.F., (2015). Metal-free phthalocyanine aggregation and binding with amines: Specific and general solvent effects on absorption and fluorescence properties, *Journal of Molecular Structure*. 1084: 319-325.
- [39] Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Van Miltenburg, J.C., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M. and Drenth, W (1990). A polymer with the mesomorphic order of liquid crystalline phthalocyanine, *Macromolecules*. 23: 155-162.
- [40] Can, G., (2016). 4-(4'-fenoksi-3-klorokalkon) ftalonitril’den çıkılarak yeni ftalosiyenin eldesi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [41] Pekdemir, F., Kurnalı, S., Sengul, A., Altındal, A., Ozkaya, AR., Salih, B., Bekaroglu, Ö., (2015). A conformationally stressed novel ball-type perylenediimide appended zinc(II) phthalocyanine hybrid: spektroelectrochemical, electrocolorimetric and photovoltaic properties. *Dalton Transactions*. 44: 158-166.
- [42] Albay, A., (2006). 4-Kloro-3-nitrofenol Süstitüe Metalli ve Metalsiz Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] Ağar, E.; Şaşmaz, S.; Ağar, A., (1999). Synthesis and Properties of the Phthalocyanines Containing Eugenol (4-Allyl-2-Methoxyphenol)., *Turk J. Chem.*, 23 131- 137.
- [44] Herrmann, G.F.; Shortt, F.; Sturdy, L.A.; Thornton, S.R.; Willams, A.L., (1998). *Methods of Organic Chemistry*., Vol. E 9 d New York, 717-833.

- [45] Güner, E.T., (2007). Yeni Tip Çözünür Ftalosiyanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektro Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [46] Gouterman, M., (1978). In the Porphyrines, Vol.III, Part A, Academic Pres, New York.
- [47] Leznoff, C.C., (1989). Syntheses of Metal-Free Substituted Phthalocyanines, Phthalocyanines Properties and Application, 1 March, 5-50.
- [48] Atsay, A., (2009). Suda Çözünen Yeni Tetra-Katyonik Ftalosiyanınlar, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] Weiss, R., Fischer, J. (2003). The Porphyrin Handbook, Vol 15, 63-67.
- [50] Ng, D.K.P. and Jiang, J., (1997). Sandwich-type heteroleptic phthalocyaninato and porphyrinato metal complexes, Chemical Society Reviews. 26: 433-442.
- [51] Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., (2002). Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it, Mendeleev Communications. 3: 96-97.
- [52] Tolbin, A.Y., Ivanov, A.V., Tomilova, L.G., Zefirov, N.S., (2003). Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types, J. Porphyrins and Phthalocyanines. 3: 162-166.
- [53] Suito, E. and Uyeda, N., (1963). Transformation and growth of a copper phthalocyanine crystal in organic suspensions, Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere. 193: 97-111.
- [54] Şen, P., (2005). Yeni Tip Ftalosiyanınların Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] Ertem, B., (2007). Karışık Donörlü Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [56] Hanabusa, K., Shirai, H., Leznoff, C. C. ve Lever, A.B.P., (1993). in Phthalocyanines Properties and Applications, 2, VCH, New York, 197-222s.
- [57] Türk, H. ve Ford, W.T., (1989). Autoxidation of 2,6-Di-tert-buthylphenol in Water Catalyzed by Cobalt Phthalocyaninetetrasulfonate Bound to Polymer Colloids, J. Org. Chem., 53, 460-462.
- [58] Solov'ea, L. I. ve Luk'yanets, E. A., (1980). Phthalocyanines and Related Compunds XVII. Phthalocyanine-tetra-4 and Octa-4,5-Carboxylic Acids and Their Functional Derivatives, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.), 50, 907-915.
- [59] Wohrle, D., (1983). Polymer square planar Metal chelats for science and industry. Synthesis, properties and applications, Adv. Polym. Sci., 50, 45 – 134.
- [60] Duruk, E.G., (2008). Periferel Süstitüe Çözünür Ftalosiyanınlar, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [61] Başer, İ.; İnanıcı Y., (1989). Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul, Türkiye, 175-177.
- [62] Thomas, A. L., (1990). Phthalocyanine Research and Applications, CRC, Boca Raton, Florida.
- [63] Emmelius M., Pawlowski G. ve Vollmann H.W. Angew.Chem. Int. Ed., (1989); 28: 1445.
- [64] Piechocki, C., Simon, J., Skoulios, D., Guillon, D., Weber, P., (1982). Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines-Toward Liquid Crystalline One Dimensional Conductors, J. Am. Chem. Soc., 104, 5245-5247.
- [65] Baumgartner, R., Krammer, B., Pottier, R., Stepp, H., (2006). Photodynamic Therapy with Ala, RSC Publishing.
- [66] Phillips D., Progress in Reaction Kinetics, (1997): 22 ; 3/4, 173-300

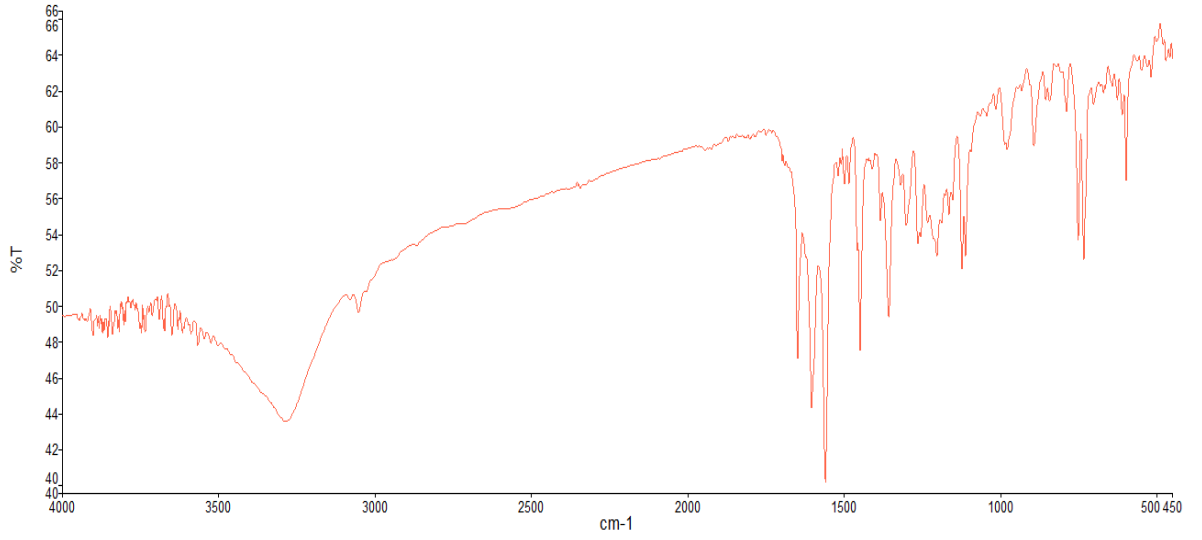
- [67] Acar, E.T., (2008). Kanserin Fotodinamik Terapisinde Kullanılan Metalo-Ftalosiyanınların Kuantum Kimyasal Yöntemlerle Fizikokimyasal ve Fotofiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [68] URL-1: <https://www.hakanbuzoglu.com/cilt-hastaliklarinda-fotodinamik-tedavi>, Erişim: (7 Aralık 2019)
- [69] URL- 2: <https://www.hayatisaglik.com/2014/08/fotodinamik-tedavi-nedir.html>, Erişim: (7 Aralık 2019)



EKLER

EK-1: 1-(ANTRASEN-9-İL)-3-(2-HİDROKSİFENİL)PROP-2-EN-1-ON (ANT-1) BİLEŞİĞİNİN IR SPEKTRUMU

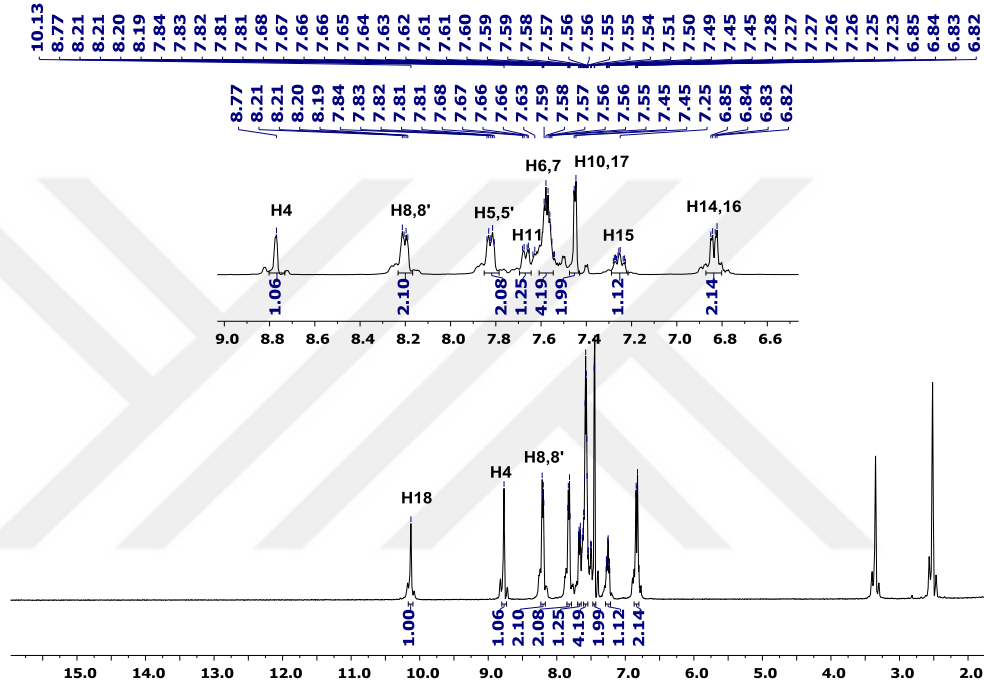
Ticari olarak temin edilen 9-Asetil Antresen (AcAnt) ve 2-Hidroksibenzaldehitden çıkılarak sentezlenen (ANT-1) maddesinin IR Spektrumu.



Şekil E.1. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinin IR spektrumu

Ek -2: 1-(ANTRASEN-9-İL)-3-(2-HİDROKSİFENİL)PROP-2-EN-1-ON (ANT-1) BİLEŞİĞİNİN ¹H NMR SPEKTRUMU

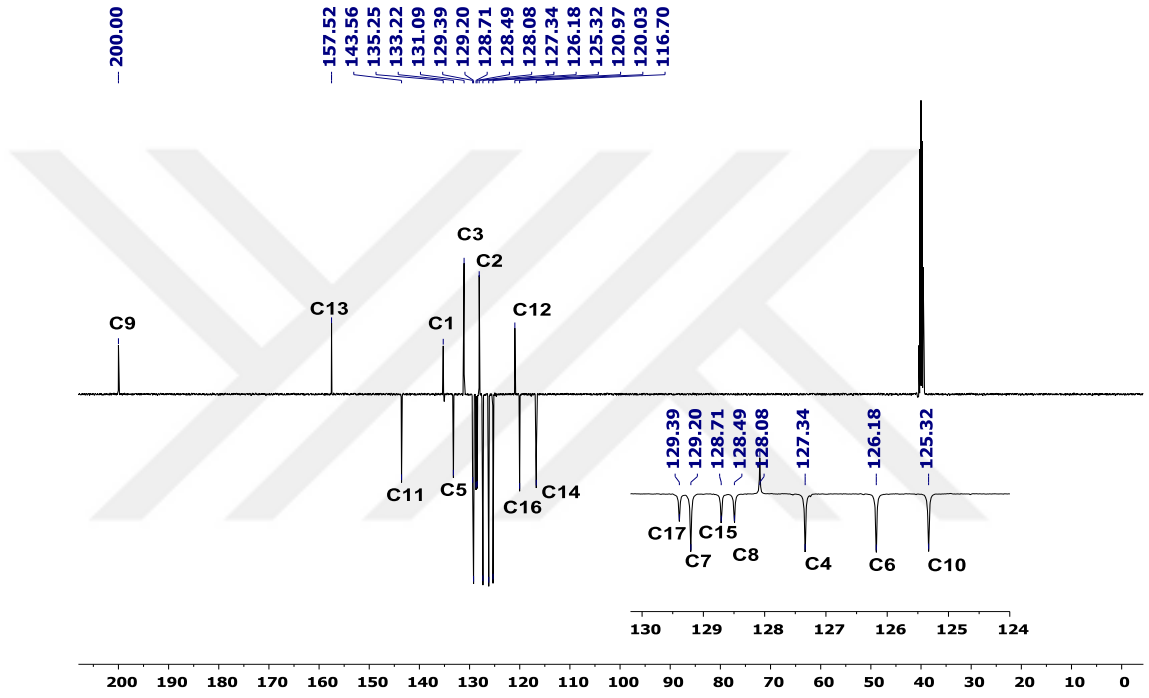
Ticari olarak temin edilen 9-Asetil Antresen (AcAnt) ve 2-Hidroksibenzaldehitden çıkılarak sentezlenen (ANT-1) maddesinin ¹H NMR Spektrumu.



Şekil E.2. 1-(antrasen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

EK -3: 1-(ANTRASEN-9-İL)-3-(2-HİDROKSİFENİL)PROP-2-EN-1-ON (ANT-1) BİLEŞİĞİNİN ^{13}C NMR SPEKTRUMU

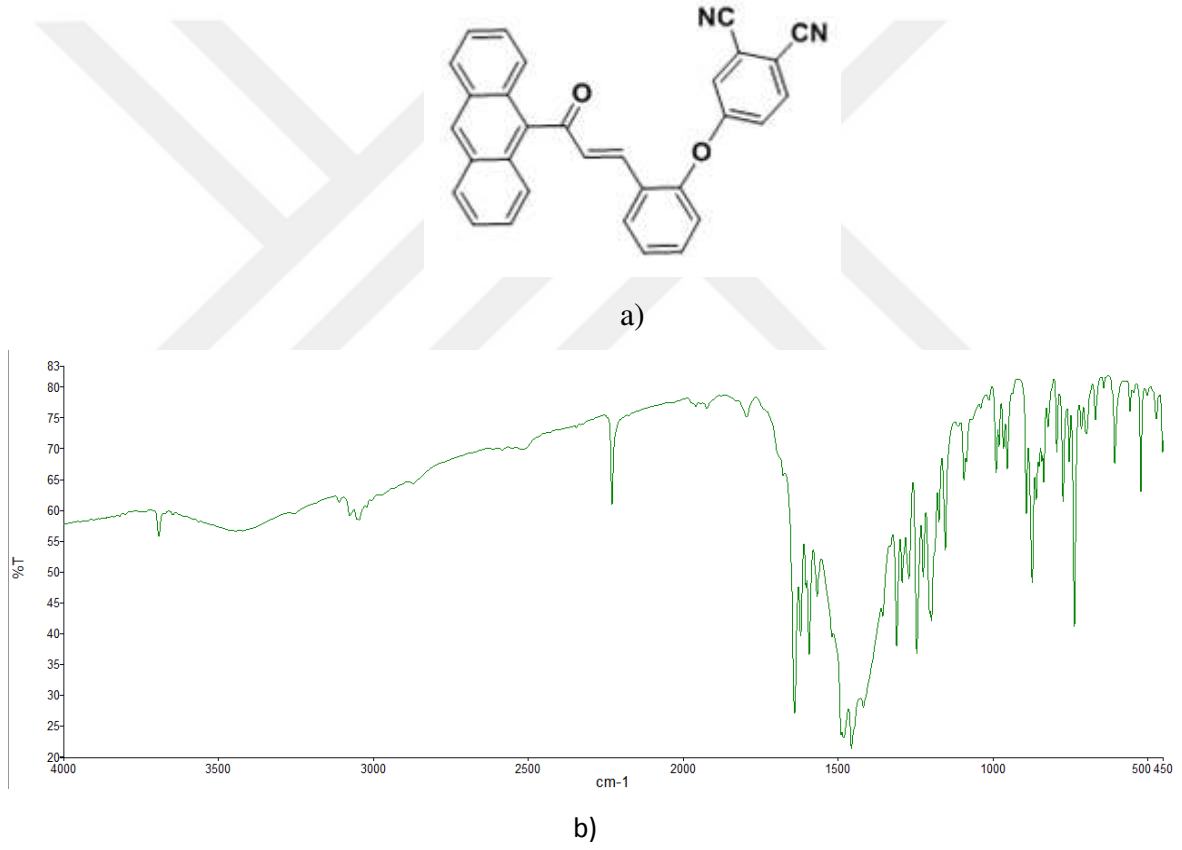
Ticari olarak temin edilen 9-Asetil Antresen (AcAnt) ve 2-Hidroksibenzaldehitden çıkılarak sentezlenen (ANT-1) maddesinin ^{13}C NMRspektrumu.



Şekil E.3. 1-(antracen-9-il)-3-(2-hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

EK -4: 4-(2-(3-(ANTRASEN-9-İL)-3-OKSOPROP-1-EN-1-İL)FENOKSİ)FTALONİTRİL (ANT-2) (2) BİLEŞİĞİNİN IR SPEKTRUMU

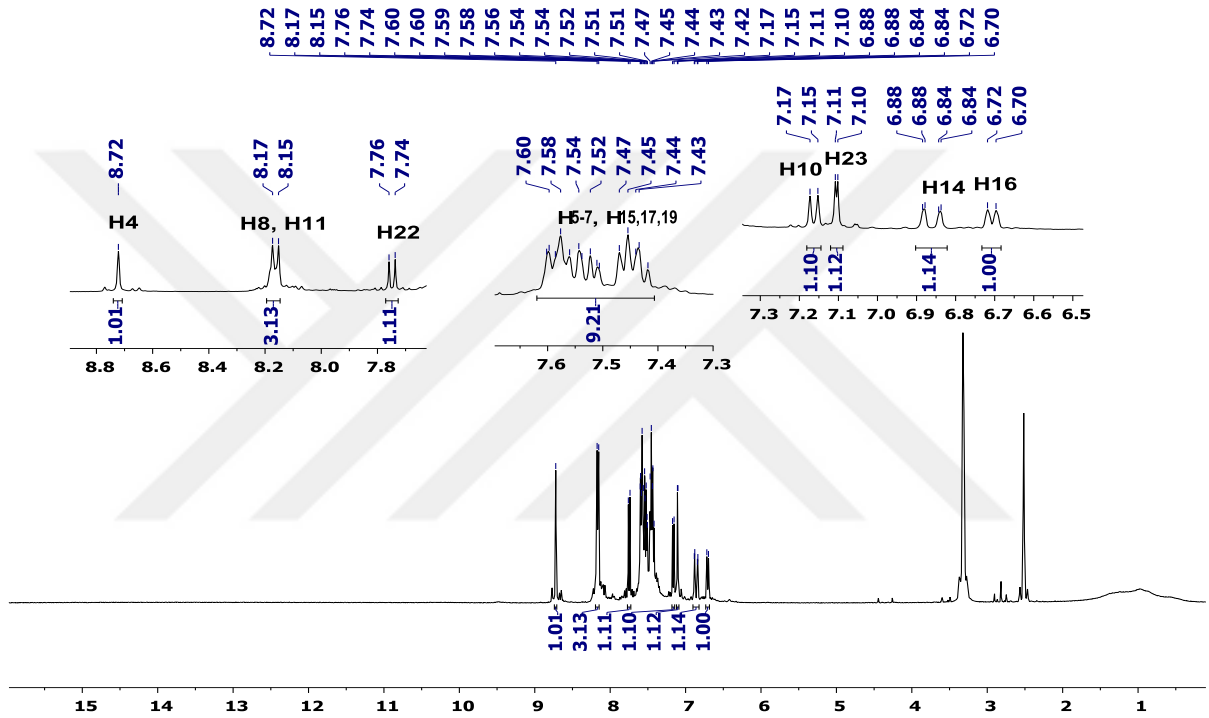
Ticari olarak temin edilen 4-nitroftalonitril ve sentezlenen (1-(antrasen-9-il)-3-(2 hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinden çıkılarak sentezlenen (ANT-2) maddesinin IR Spektrumu.



Şekil E.4. a) 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşiğinin b) IR spektrumu

EK -5: 4-(2-(3-(ANTRASEN-9-İL)-3-OKSOPROP-1-EN-1-İL)FENOKSİ)FTALONİTRİL (ANT-2) (2) BİLEŞİĞİNİN ¹H NMR SPEKTRUMU

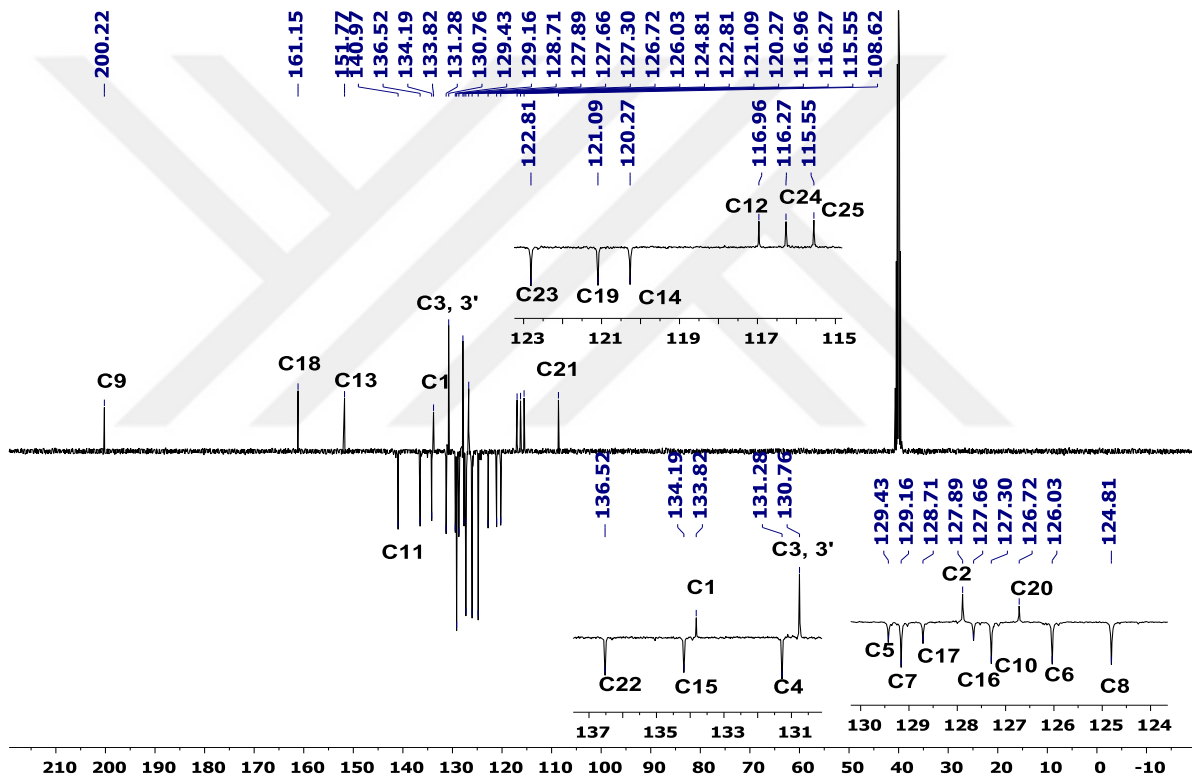
Ticari olarak temin edilen 4-nitroftalonitril ve sentezlenen (1-(antrasen-9-il)-3-(2 hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinden çıkılarak sentezlenen (ANT-2) maddesinin ¹H NMR Spektrumu.



Şekil E.5. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

EK -6: 4-(2-(3-(ANTRASEN-9-İL)-3-OKSOPROP-1-EN-1-İL)FENOKSİ)FTALONİTRİL (ANT-2) (2) BİLEŞİĞİNİN ¹³C NMR SPEKTRUMU

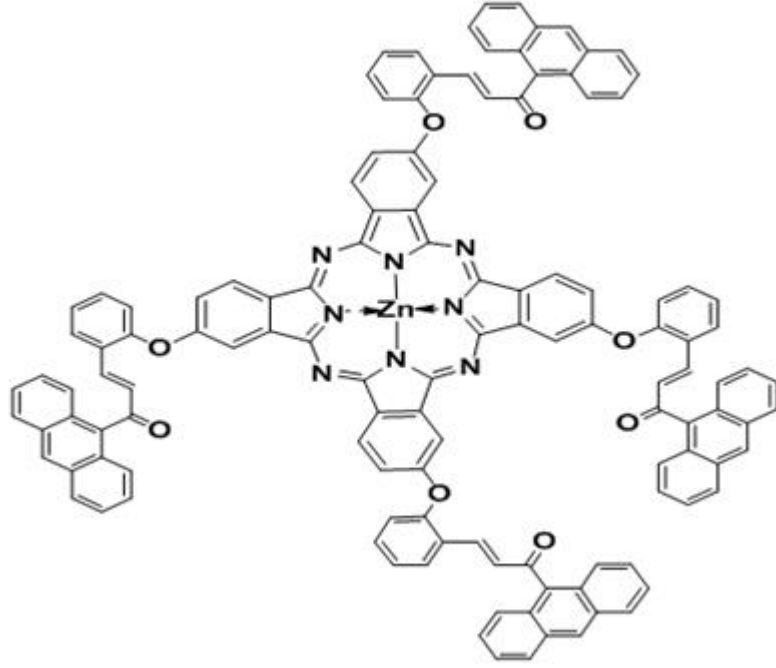
Ticari olarak temin edilen 4-nitroftalonitril ve sentezlenen (1-(antrasen-9-il)-3-(2 hidroksifenil)prop-2-en-1-on (Ant-1) bileşiğinden çıkılarak sentezlenen (ANT-2) maddesinin ^{13}C NMR Spektrumu.



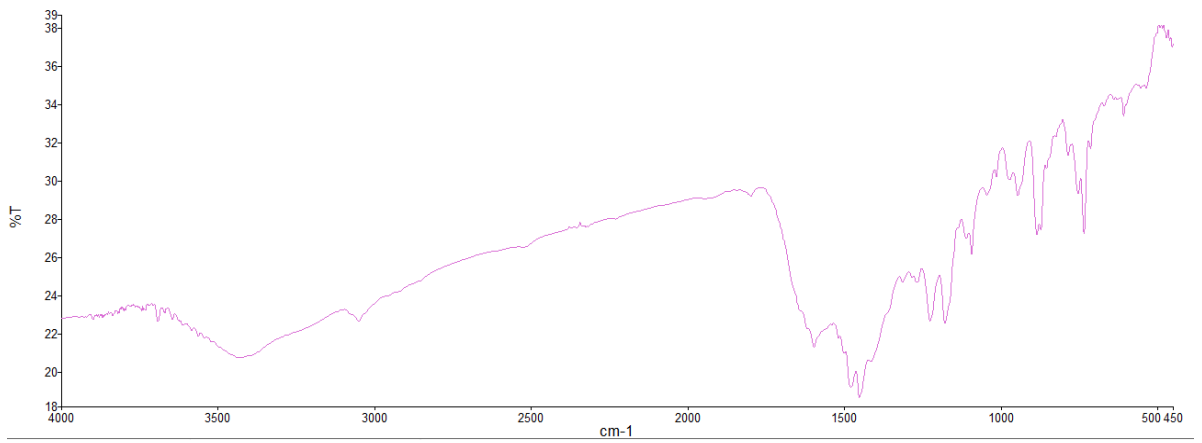
Şekil E.6. 4-(2-(3-(antrasen-9-il)-3-oksoprop-1-en-1-il)fenoksi)ftalonitril (Ant-2) (2) bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

EK-7: (PC-ANT-2-ZN) BİLEŞİĞİ (3) BİLEŞİĞİNİN IR SPEKTRUMU

(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Zn) bileşiğin IR Spektrumu.



a)

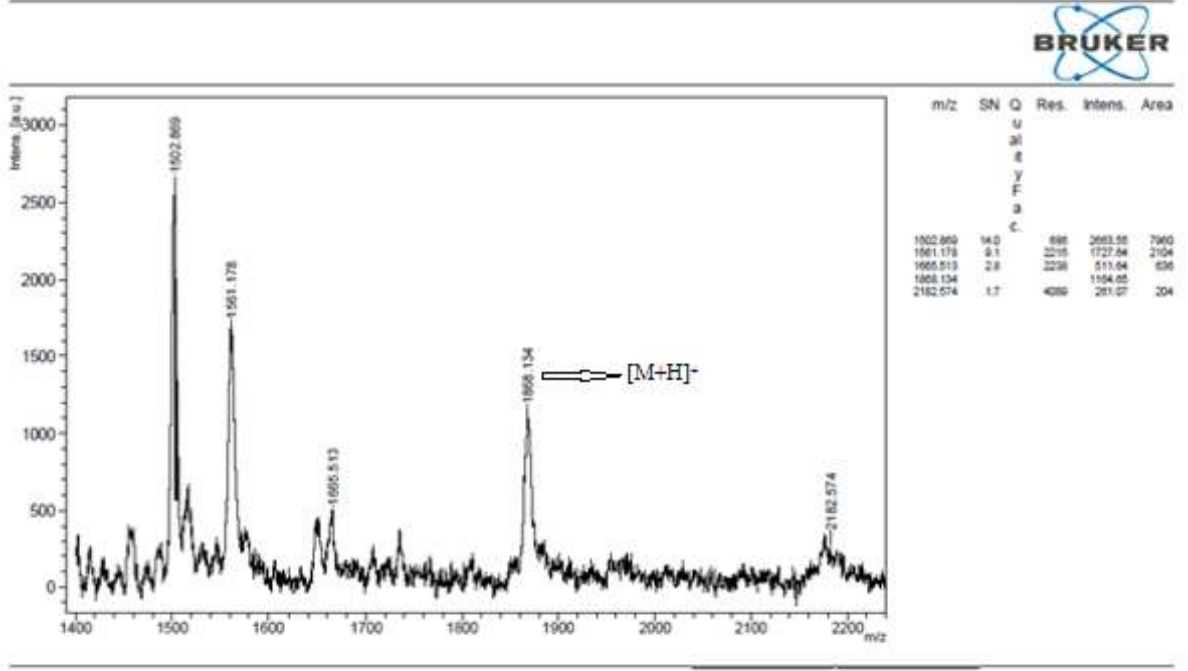


b)

Şekil E.7. a) (PC-Ant-2-Zn) Bileşiği (3) bileşiğinin b) IR spektrumu

EK-8: (PC-ANT-2-ZN) BİLEŞİĞİNİN (3) KÜTLE SPEKTRUMU

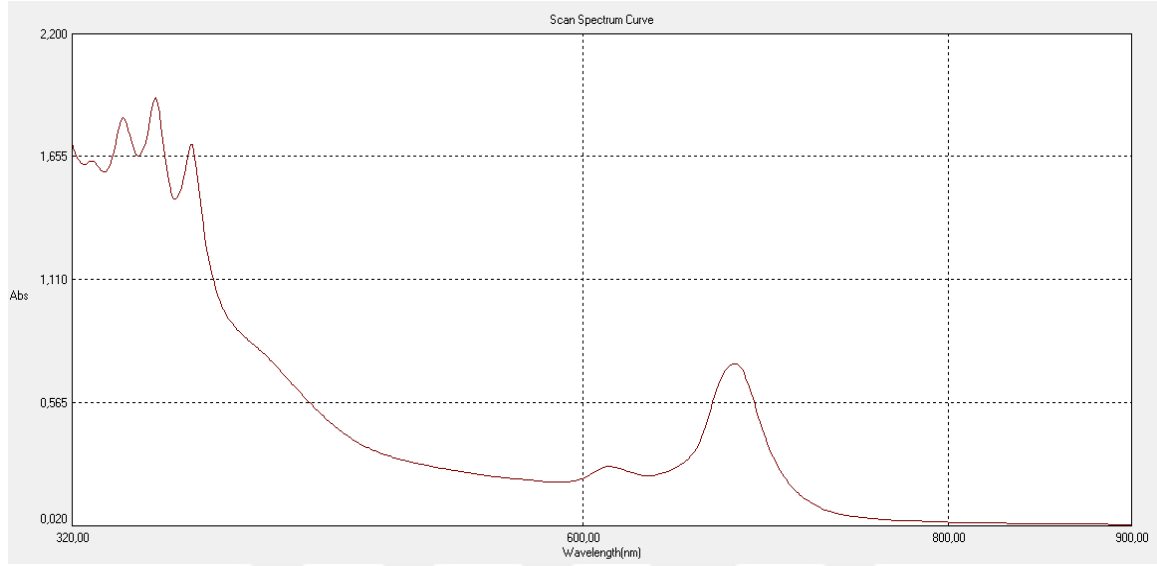
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Zn) bileşiğin kütle Spektrumu.



Şekil E.8. (PC-Ant-2-Zn) bileşiğinin (3) kütle spektrumu

EK-9: (PC-ANT-2-ZN) BİLEŞİĞİNİN (3) UV SPEKTRUMU

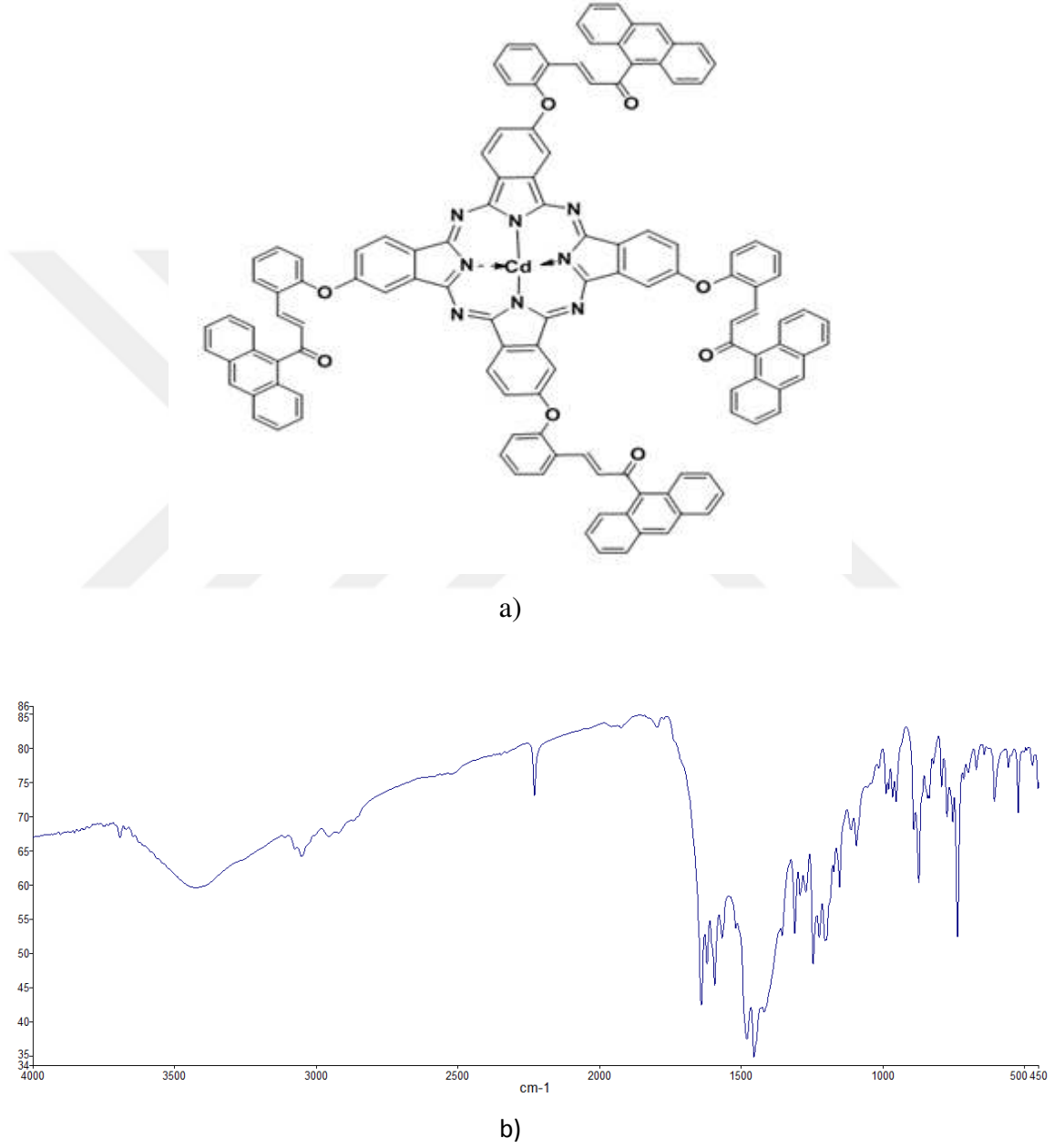
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Zn) bileşiğinin UV Spektrumu.



Şekil E.9. (PC-Ant-2-Zn) bileşiğinin (3) UV spektrumu

EK-10: (PC-ANT-2-Cd) BİLEŞİĞİNİN (4) IR SPEKTRUMU

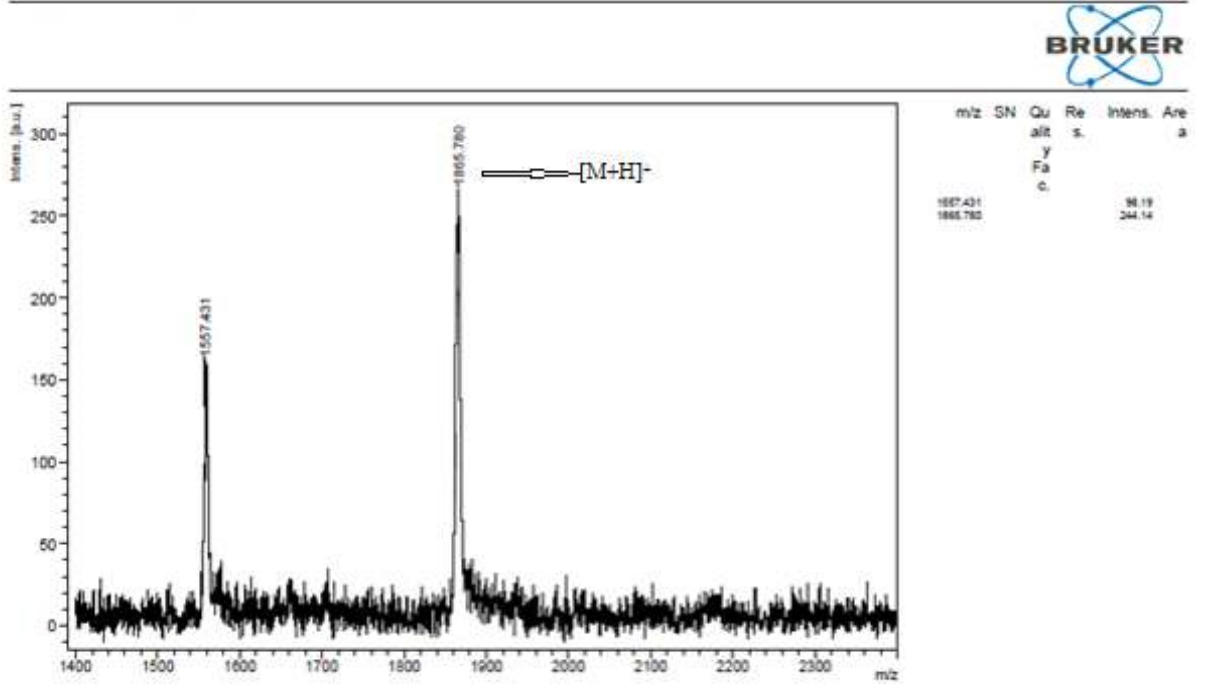
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Cd) bileşiğın IR Spektrumu.



Şekil E.10. a) (PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin (4) b) IR spektrumu

EK-11: (PC-ANT-2-Cd) BİLEŞİĞİNİN(4) KÜTLE SPEKTRUMU

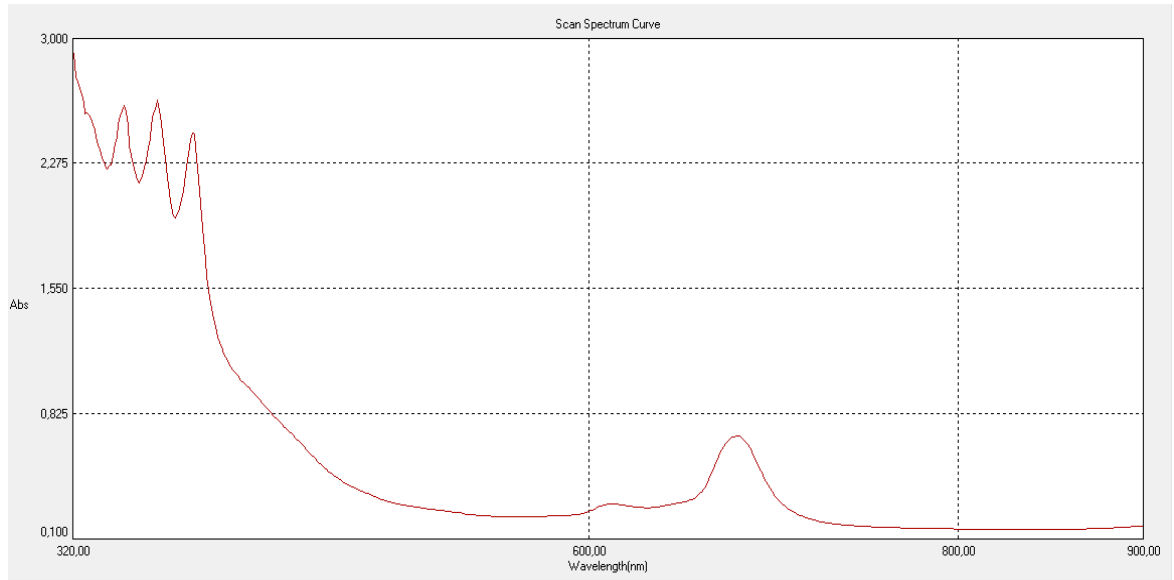
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Cd) bileşiğin kütle Spektrumu.



Şekil E.11. (PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin (4) kütle spektrumu

EK-12: (PC-ANT-2-Cd) BİLEŞİĞİNİN(4) UV SPEKTRUMU

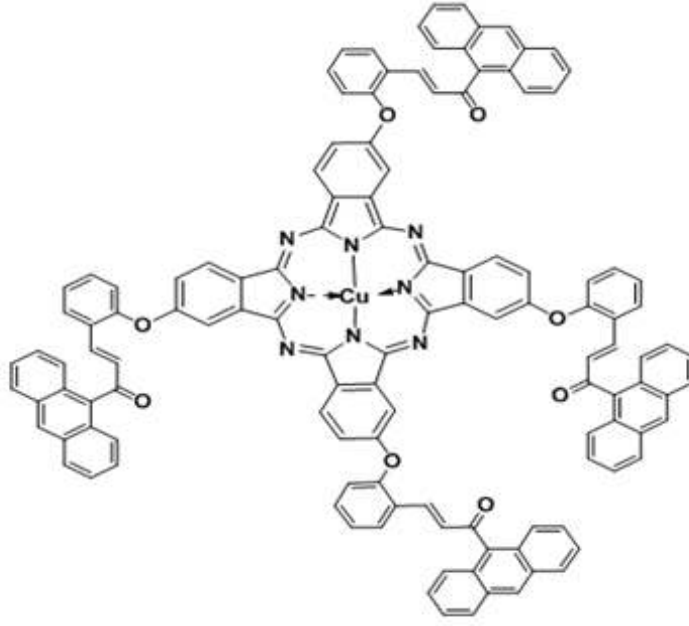
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Cd) bileşiğinin UV Spektrumu.



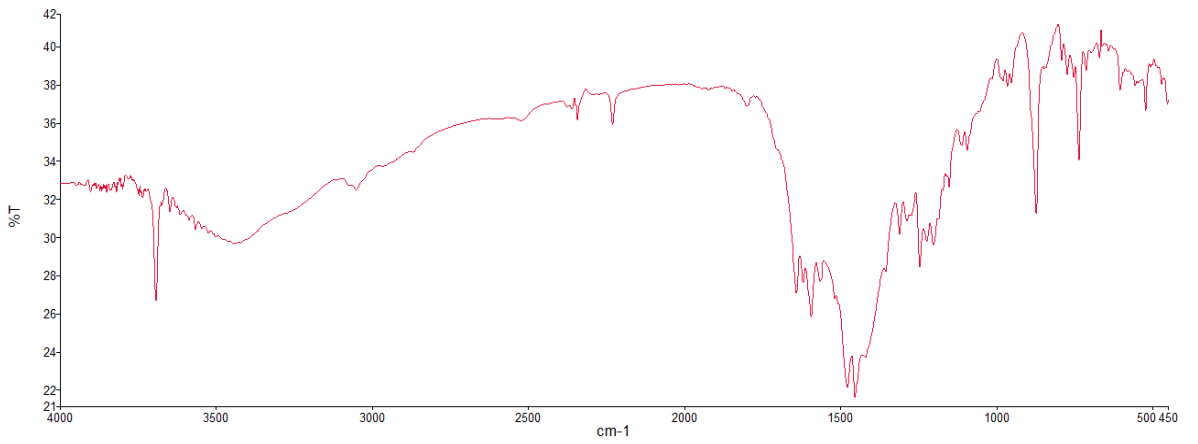
Şekil E.12. (PC-Ant-2-Cd) bileşiğinin (4) UV spektrumu

EK-13: (PC-ANT-2-Cu) BİLEŞİĞİNİN (5) IR SPEKTRUMU

(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Cu) bileşiğin IR Spektrumu.



a)

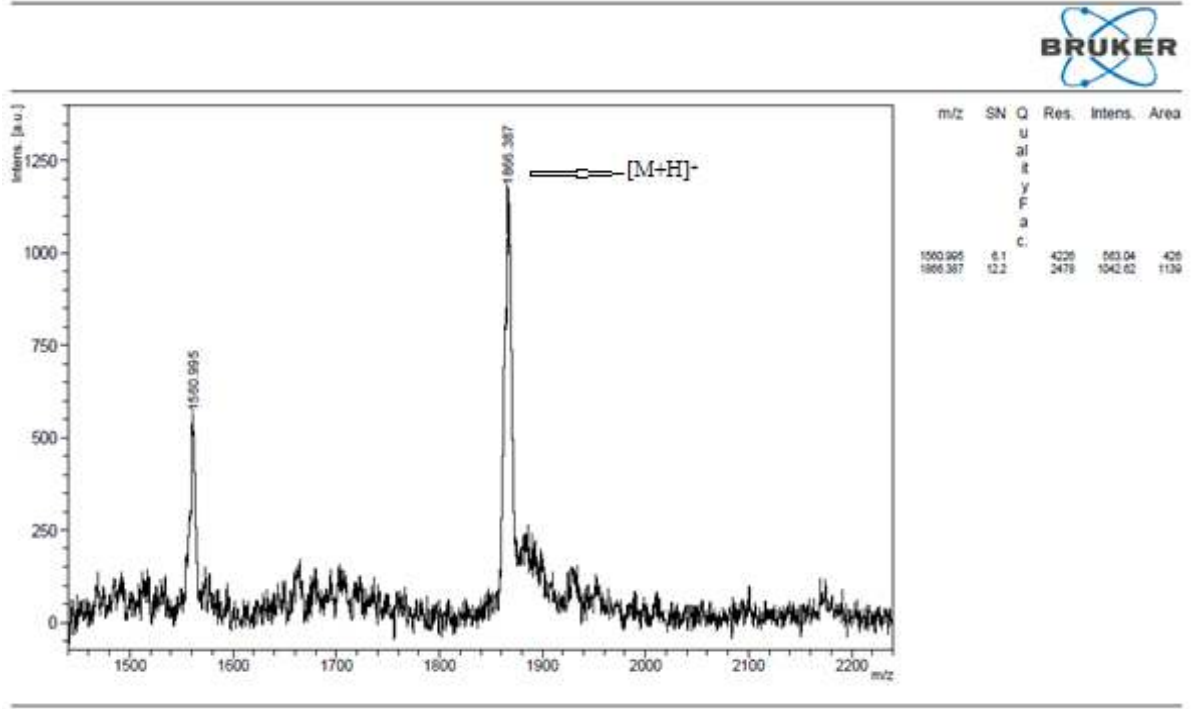


b)

Şekil E.13. a) (PC-Ant-2-Cu) bileşiğinin (5) b) IR spektrumu

EK-14: (PC-ANT-2-Cu) BİLEŞİĞİNİN (5) KÜTLE SPEKTRUMU

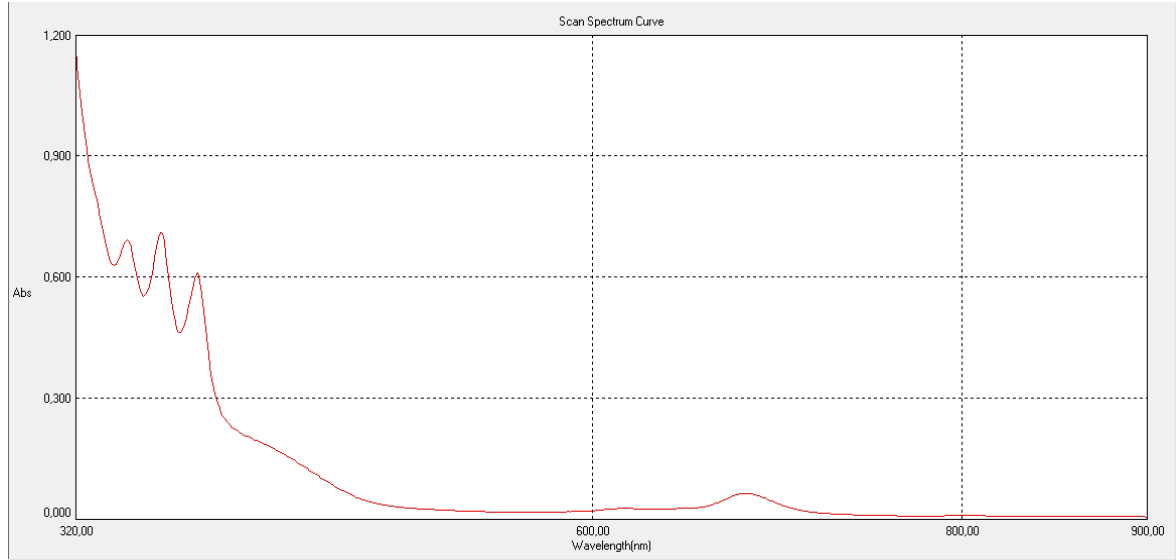
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Zn) bileşiğin kütle Spektrumu.



Şekil E.14. (PC-Ant-2-Cu) bileşiğinin (5) kütle spektrumu

EK-15: (PC-ANT-2-Cu) BİLEŞİĞİNİN (5) UV SPEKTRUMU

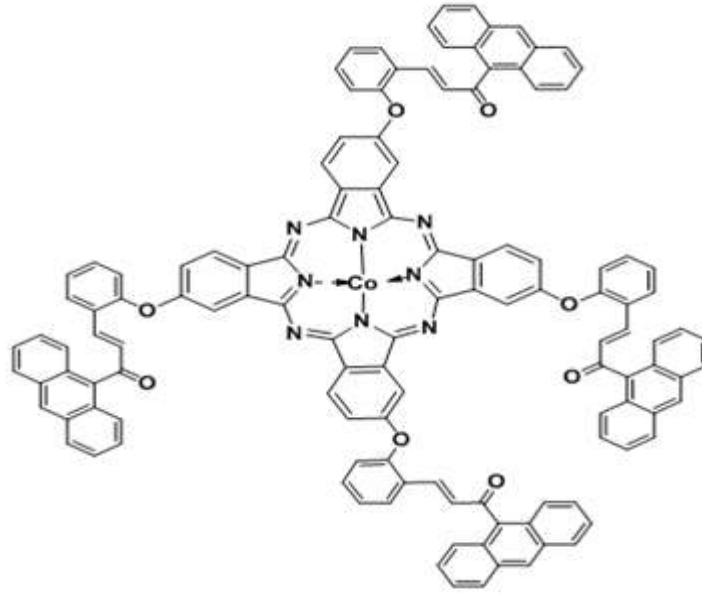
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Cu) bileşiğinin UV Spektrumu.



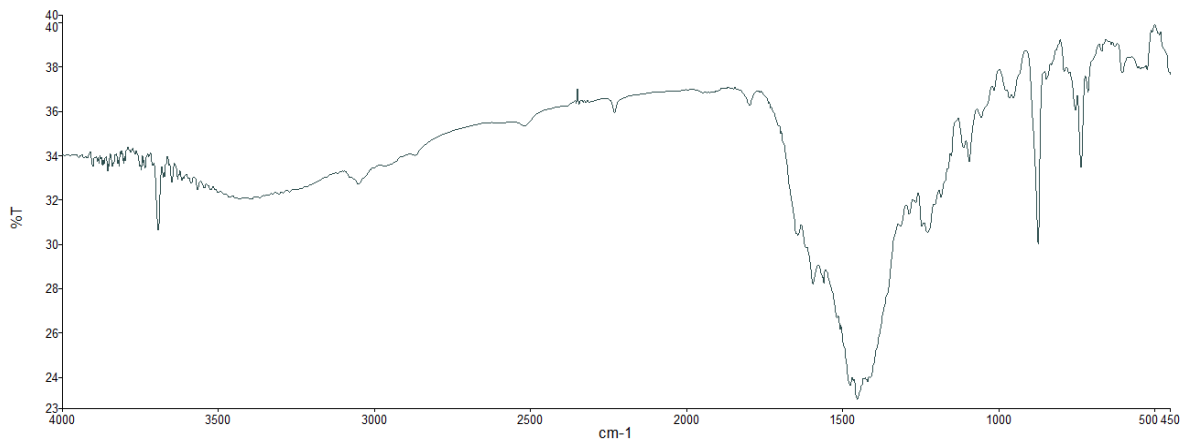
Şekil E.15. (PC-Ant-2-Cu) Bileşiğinin (5) UV spektrumu

EK-16: (PC-ANT-2-Co) BİLEŞİĞİNİN (6) IR SPEKTRUMU

(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Co) bileşiğin IR Spektrumu.



a)

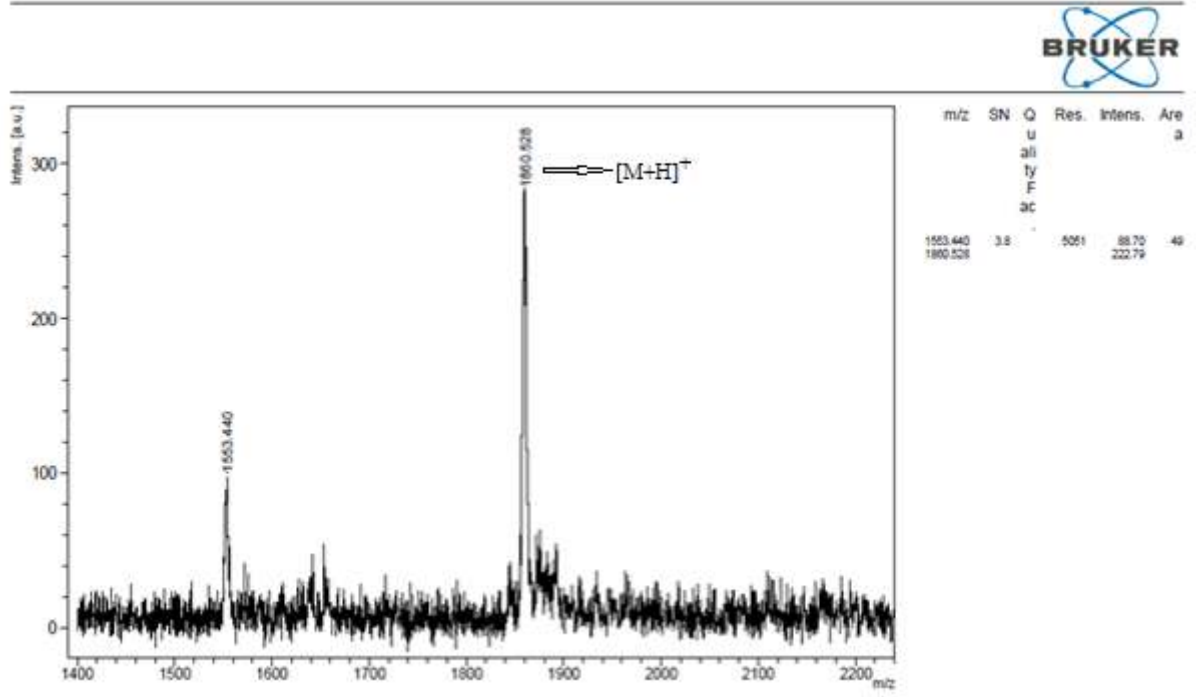


b)

Şekil E.16. a) (PC-Ant-2-Co) Bileşiğinin (6) b) IR spektrumu

EK-17: (PC-ANT-2-Co) BİLEŞİĞİNİN (6) KÜTLE SPEKTRUMU

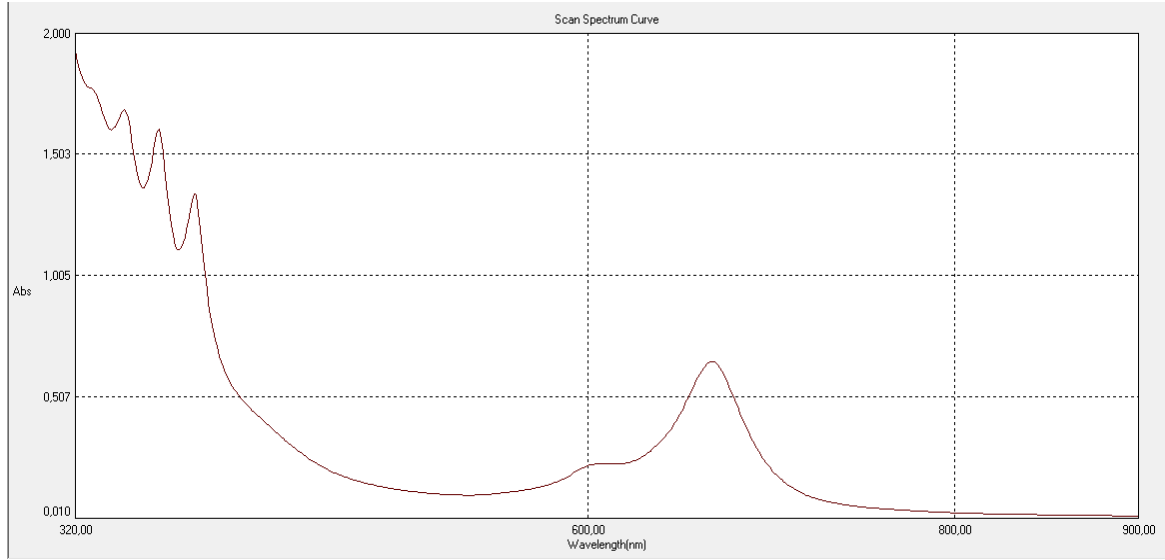
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Co) bileşiğin kütle Spektrumu.



Şekil E.17. (PC-Ant-2-Co) bileşiğinin (6) kütle spektrumu

EK-18: (PC-ANT-2-Co) BİLEŞİĞİNİN (6) UV SPEKTRUMU

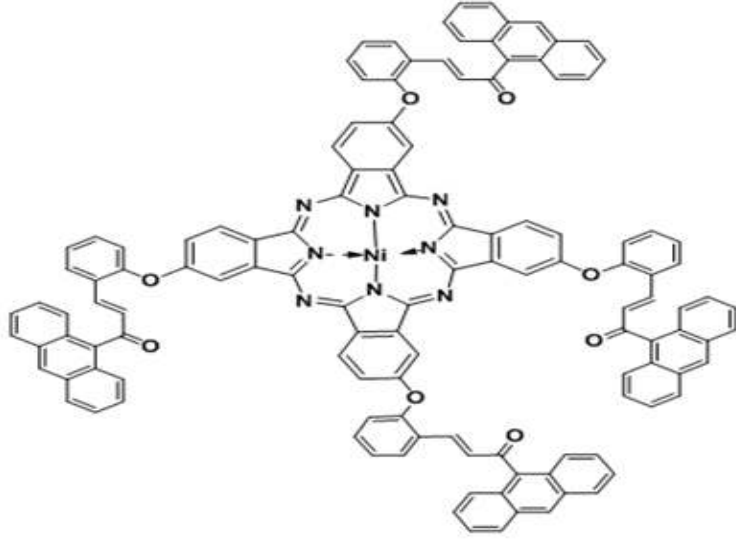
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Co) bileşiğinin UV Spektrumu.



Şekil E.18. (PC-Ant-2-Co) bileşiğinin (6) UV spektrumu

EK-19: (PC-ANT-2-Ni) BİLEŞİĞİNİN (7) IR SPEKTRUMU

(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Ni) bileşiğin IR Spektrumu.



a)

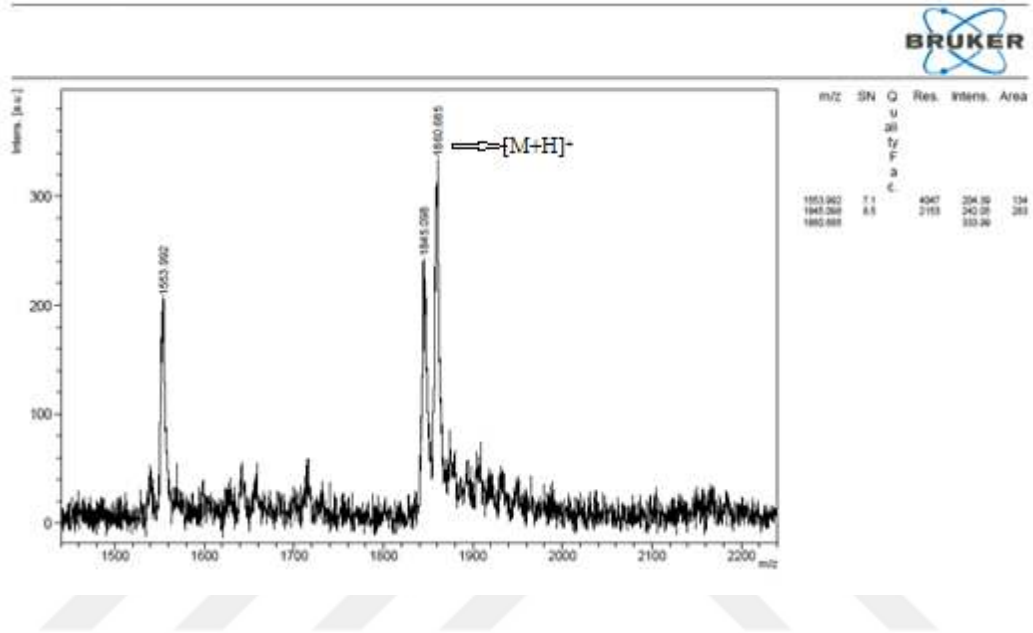


b)

Şekil E.19. a) (PC-Ant-2-Ni) Bileşiğinin (7) b) IR spektrumu

Ek-20: (PC-ANT-2-Ni) BİLEŞİĞİNİN (7) KÜTLE SPEKTRUMU

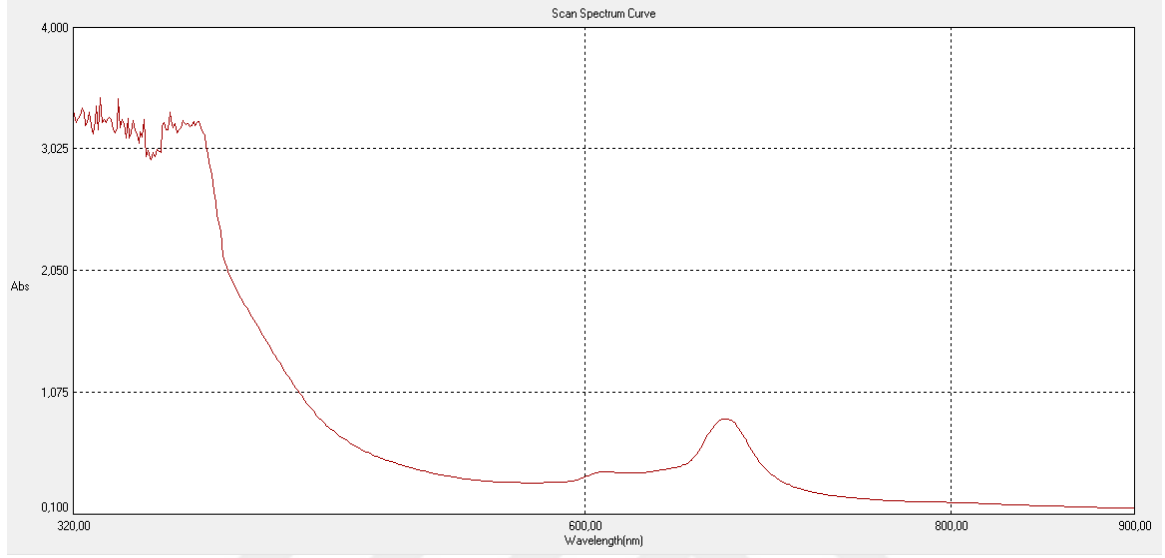
(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Ni) bileşiğin kütle Spektrumu.



Şekil E.20. (PC-Ant-2-Ni) bileşiğinin (7) kütle spektrumu

EK-21: (PC-ANT-2-Ni) BİLEŞİĞİNİN (7) UV SPEKTRUMU

(ANT-2) maddesine metal tuzu ilavesiyle sentezlenen (PC-ANT-2-Ni) bileşiğinin UV Spektrumu.



Şekil E.21. (PC-Ant-2-Ni) bileşiğinin (7) UV spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

ÜMRAN KÖKCİ

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : ELAZIĞ
Doğum Yılı : 1993
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Adres : Yeni Mahalle Gazi Caddesi No:42/9 ELAZIĞ
E-posta : umran23.b@gmail.com
Yabancı Diller : İngilizce (Düzey: Orta)

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans: **Fırat Üniversitesi – ELAZIĞ**
Kimya Bölümü/ Anorganik Kimya – 01/2017- Devam ediyor
Üniversite (Lisans): 09/2012 – 01/2017
Fırat Üniversitesi- Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
Üniversite (Lisans): 09/2011 – 06/2012
Karadeniz Teknik Üniversitesi (İngilizce Hazırlık Eğitim) / TRABZON Kimya Bölümü
Lise: 09/2007– 06/2011
Cumhuriyet Lisesi -Fen Bilimleri (Alan)– ELAZIĞ

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

- ✓ PERKIN ELMER FT-IR Spektrometresi.
- ✓ T80+ UV/VIS Spektrometresi cihazı.

İŞ DENEYİMİ

Mehmet Akif Ersoy Anadolu Lisesi
2016 (4 ay) / Elazığ –Türkiye | Stajyer Öğretmen