

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

**KALKON TABANLI METALLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İrem ORAL**

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

**Eylül 2018**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALKON TABANLI METALLİ  
FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

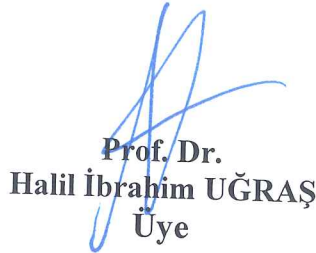
**İrem ORAL**

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA  
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

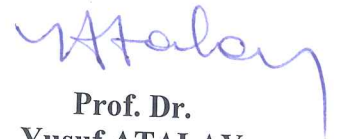
Bu tez 18.09.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Arif BARAN  
Jüri Başkanı



Prof. Dr.  
Halil İbrahim UĞRAŞ  
Üye



Prof. Dr.  
Yusuf ATALAY  
Üye

## BEYAN

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

İrem ORAL

18.09.2018

## TEŞEKKÜR

Bitirme tezimin tamamlanmasında tecrübeleri ile bana yol gösteren, her konuda destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Arif BARAN'a, elektrokimya ölçümlerini alan ve yorumlayan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve laboratuvar çalışmalarında her türlü yardımı sağlayan ve aralarında çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli hocalarım Dr. Gökay AYDIN, Dr. Furkan ÖZEN ve doktora öğrencisi Emel KARAKILIÇ'a, dostluğunu, arkadaşlığını ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, Şeyda MÜFTÜOĞLU, Elem EFE ve Zeynep Özge YILMAZ'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve özellikle annem Nejla CAN'a aldığım her kararda arkamda olduğu için sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2016-50-01-018).

Bu tez çalışmasının yapılmasında maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na (Proje No: 115Z446) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR.....                                                | i    |
| İÇİNDEKİLER .....                                            | ii   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....                         | v    |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                       | vi   |
| TABLolar LİSTESİ .....                                       | vii  |
| ÖZET.....                                                    | viii |
| SUMMARY .....                                                | x    |
| BÖLÜM 1.                                                     |      |
| GİRİŞ .....                                                  | 1    |
| BÖLÜM 2.                                                     |      |
| KAYNAK ARAŞTIRMASI.....                                      | 3    |
| 2.1. Fatalosiyaninler .....                                  | 3    |
| 2.2. Ftalosiyaninlerin Yapısı.....                           | 4    |
| 2.3. Ftalosiyaninlerin Adlandırılması .....                  | 6    |
| 2.4. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri .....            | 7    |
| 2.5. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri .....            | 8    |
| 2.6. Ftalosiyaninlerin Çözünürlük Özellikleri.....           | 10   |
| 2.7. Ftalosiyanin Kullanım Alanları .....                    | 11   |
| 2.8. Ftalosiyaninlerin Agregasyon Özellikleri.....           | 12   |
| 2.9. Ftalosiyaninlerin Genel Sentez Yöntemleri.....          | 14   |
| 2.10. Metalsiz Ftalosiyanin (H <sub>2</sub> Pc) Sentezi..... | 15   |
| 2.11. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi.....                | 16   |
| 2.12. Ftalosiyaninlerin Saflaştırılması.....                 | 17   |
| 2.13. Ftalosiyaninlerin Spektral Özellikleri .....           | 18   |

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 2.14. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi..... | 19 |
| 2.15. Infrared (IR) Spektroskopisi.....                   | 19 |
| 2.16. Kütle (MS) Spektroskopisi.....                      | 19 |
| 2.17. UV Spektroskopisi .....                             | 20 |

### BÖLÜM 3.

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                         | 22 |
| 3.1. Kullanılan Cihazlar .....                                                                  | 22 |
| 3.2. Kullanılan Kimyasallar.....                                                                | 23 |
| 3.3. Deneysel Çalışmalar.....                                                                   | 23 |
| 3.3.1. 4- (benziloksi)benzaldehyd (1) sentezi .....                                             | 23 |
| 3.3.2. (E)-3-(4- (benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on<br>(2) sentezi.....     | 24 |
| 3.3.3. (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akriloyl) fenoksi) ftalonitrilin<br>(3) sentezi..... | 25 |
| 3.3.4. Çinko (II) ftalosiyanın (4a) sentezi .....                                               | 26 |
| 3.3.5. Kobalt (II) ftalosiyanın (4b) sentezi.....                                               | 27 |

### BÖLÜM 4.

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| DENEYSEL BULGULAR .....         | 28 |
| 4.1. Deneysel Veriler .....     | 28 |
| 4.2. Agregasyon Ölçümü.....     | 33 |
| 4.3. Elektrokimyasal Ölçüm..... | 35 |

### BÖLÜM 5.

|                |    |
|----------------|----|
| SONUÇLAR ..... | 38 |
| KAYNAKLAR..... | 40 |
| EKLER.....     | 43 |
| ÖZGEÇMİŞ ..... | 58 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|            |                                                      |
|------------|------------------------------------------------------|
| Å:         | : Angstrom                                           |
| Cm:        | : Santimetre                                         |
| C-NMR:     | : Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |
| DBU:       | : 1.8- diazabisiklo [5,4,0]-7en                      |
| DMF:       | : Dimetilformamid                                    |
| DMSO:      | : Dimetilsülfoksit                                   |
| g:         | : Gram                                               |
| HOMO:      | : Yüksek enerjili dolu moleküler orbitali            |
| IR:        | : Infrared spektroskopisi                            |
| LUMO:      | : Düşük enerjili boş moleküler orbitalı              |
| ml:        | : Mililitre                                          |
| Mmol:      | : Milimol                                            |
| MPc:       | : Metalli ftalosiyanin                               |
| MS:        | : Kütle spektroskopisi                               |
| NMR:       | : Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi           |
| Pc:        | : Ftalosiyanin                                       |
| SWV:       | : Kare dalga voltametri                              |
| THF:       | : Tetrahidrofuran                                    |
| UV-VİS:    | : Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi           |
| $\alpha$ : | : Alfa                                               |
| $\beta$ :  | : Beta                                               |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Ftalosiyaninlerin porfirinler ile olan ilişkileri.....                                                                                             | 5  |
| Şekil 2.2. a) Metalsiz ftalosiyanin, b) Metalli ftalosiyanin.....                                                                                             | 6  |
| Şekil 2.3. Ftalosiyaninlerin adlandırılması.....                                                                                                              | 7  |
| Şekil 2.4. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi .....                                                                               | 9  |
| Şekil 2.5. Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapısının şematik gösterimi .....                                                                                | 10 |
| Şekil 2.6. Agregasyona uğramamış (a) ve uğramış (b) ftalosiyanin şekli.....                                                                                   | 13 |
| Şekil 2.7. Ftalosiyaninlerde olası agregasyon tipleri .....                                                                                                   | 13 |
| Şekil 2.8. Ftalosiyanin başlangıç maddeleri.....                                                                                                              | 14 |
| Şekil 2.9. Metalsiz ftalosiyanin sentez şeması .....                                                                                                          | 15 |
| Şekil 2.10. Metalli ftalosiyaninlerin sentez şeması.....                                                                                                      | 17 |
| Şekil 2.11. UV spektroskopisi.....                                                                                                                            | 21 |
| Şekil 3.1. 1 nolu karışımın sentezi .....                                                                                                                     | 23 |
| Şekil 3.2. 2 nolu bileşiğin sentezi.....                                                                                                                      | 24 |
| Şekil 3.3. 3 nolu bileşiğin sentezi.....                                                                                                                      | 25 |
| Şekil 3.4. 4a nolu bileşiğin sentezi.....                                                                                                                     | 26 |
| Şekil 3.5. 4b nolu bileşiğin sentezi.....                                                                                                                     | 27 |
| Şekil 4.1. 4-(benziloksi)benzaldehid .....                                                                                                                    | 28 |
| Şekil 4.2. (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on.....                                                                               | 29 |
| Şekil 4.3. (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi) ftalonitril.....                                                                             | 30 |
| Şekil 4.4. Çinko (II) ftalosiyanin (4a) .....                                                                                                                 | 31 |
| Şekil 4.5. Kobalt (II) ftalosiyanin (4b).....                                                                                                                 | 32 |
| Şekil 4.6. (4a) nolu bileşiğin farklı derişimlerde ( $5 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-6}$ M) DMSO<br>çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu ..... | 33 |
| Şekil 4.7. (4a) nolu bileşiğin $1 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda farklı çözücülerdeki UV-<br>Vis spektrumları .....                                      | 34 |

|                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.8. (4a) nolu bileşiğin farklı sürelerdeki singlet oksijen UV-Vis spektrumları.....                                                                                                                                            | 34 |
| Şekil 4.9. (4a) nolu bileşiğin farklı süredeki fotobozunma UV-Vis spektrumları .                                                                                                                                                      | 35 |
| Şekil 4.10. 0.5 mM için çinko (II) ftalosiyanin (II) (4a) kompleksinin 0.1 M tetrabütülamonyumtetrafloroborat (TBABF <sub>4</sub> ) içeren dimetilsülfoksit (DMSO) içerisindeki dönüşümlü (a) ve kare dalga (b) voltamogramları ..... | 37 |



## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 4.1. (4a) nolu bileşiğe ait THF, DMSO ve DMF içindeki absorptans ve<br>logaritmik molarektinksiyon katsayıları değeri ..... | 34 |
| Tablo 4.2. (4a) nolu kompleksin voltametik verileri .....                                                                         | 36 |



## ÖZET

Anahtar kelimeler: kalkon, 4-(benziloksi)benzaldehit, ftalonitril, ftalosiyanin

Ftalosiyaninler genellikle mavi, yeşil renkli, yüksek ısıya, ışığa dayanıklı kimyasal olarak kararlı fakat çözünürlüğü çok az olan bileşiklerdir. Bu nedenle ftalosiyanin sentezinde çözünürlüğü yüksek ürünler elde etmek önem kazanmaktadır.

Hazırlanan bu tezde, bazı kalkon türevlerinin sentezi için bir yöntem tanımlandı. Başlangıçta, hedef moleküllerin sentezi için çıkış materyali olarak 4-hidroksi benzaldehit ticari olarak dışardan ulaşılabilen bir madde olarak temin edildi. Bu çalışmada 4- hidroksi benzaldehit ve benzil klorür başlangıç bileşikler kullanılarak  $K_2CO_3$  ile 4-(benziloksi)benzaldehit (**1**) türevi sentezlenmiştir. Bu bileşikler 4-hidroksiasetofenon ve  $SOCl_2$  ile muamele edilerek (**2**), 4-nitroftalonitril bileşiği kullanılarak (**3**) türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni ftalonitril türevinden yola çıkarak DBU ile  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  ve  $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  kullanılarak uygun şartlarda hedeflenen metaller (**4a** ve **4b**) ftalosiyaninleri elde edilmiştir.

Elde edilen bütün ürünlerin yapıları FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, UV-Vis ve MALDI-TOF spektral verileri ile aydınlatıldı.

# SYNTHESIS OF CHALCONE BASED METALLIC PHTHALOCYANINES

## SUMMARY

Keywords: Chalcone, 4- (benzyloxy)benzaldehyde, phthalonitrile, phthalocyanine

Phthalocyanines are generally blue, green, high temperature, light-stable compounds that are chemically stable but have very low solubility. Therefore, it is important to obtain products with high solubility in the synthesis of phthalocyanine.

In this thesis, a method for the synthesis of some chalcone derivatives is defined. Initially, the 4-hydroxy benzaldehyde as the starting material for the synthesis of the target molecules was provided as a commercially available material. In this work, 4-(benzyloxy)benzaldehyde (**1**) derivative with  $K_2CO_3$  was synthesized using 4-hydroxy benzaldehyde and benzyl chloride starting compounds. These compounds were treated with 4-hydroxyacetophenone and  $SOCl_2$  to produce the compound (**3**) derivative using the compound (**2**) and the 4-nitrophthalonitrile compound. From this synthesized novel phthalonitrile derivative, the targeted metallo phthalocyanine was synthesized using DBU with  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  and  $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  (**4a** and **4b**) under suitable conditions.

The structures of all compounds obtained were determined by FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, UV-Vis and MALDI-TOF spectral data.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kimyadaki araştırmalar öncelikli olarak yüksek teknolojide kullanılabilen malzemeler üzerinde yapılmaktadır. Bu ileri teknoloji sınıfa nanoteknoloji ve biyoteknoloji girmektedir. Günümüzde en çok ilgi çeken konulardan biridir. Bu konular sağlıktan elektronik kadar geniş kullanım alanına sahiptir ve hatta gün geçtikçe bu konuya ilgi ve bilgi artmaktadır. Ftalosiyanınler de bu alanda dikkat çekmekte ve günümüz teknolojisinde kullanılabilmektedir.

Koordinasyon kimyasının tarihçesi 137-1913 yılları arasına dayanmaktadır. 1913’de Alfred Werner Nobel ödölünü kazanmıştır. Koordinasyon kimyası anorganik kimya ve organik kimyayı yakından ilgilendirmektedir.

Koordinasyon kimyasının temel parçalarını şöyle ki, bir metal katyonun organik ve inorganik moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşiği denir.

Bu bileşiklerde katyona (merkez atoma) bağlanan yüklü ve yüksüz gruplara ligant denir. Ligandlar iki veya daha fazla donör atomu içerdiğinde, merkez atoma bağlanarak bir veya daha fazla halkalı bileşikler oluşturur. Oluşan bu halkalı bileşiklere şelat kompleksleri, bu tür ligandlara ise şelat oluşturunu ligand denir.

Koordinasyon bileşiklerinin günümüzde pek çok alanda kullanılmakta ve kullanılması içinde çalışmalar devam etmektedir. Tekstil sanayinde, boyar madde, katalizör, ilaç sanayi, ateşe dayanıklı malzeme yapımında, cevher zenginleştirmede, suların sertliğinin giderilmesinde ve pek çok alanda kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninlerin dezavantajlarından biri de çözünürlük problemleridir. Su ve yaygın kullanılan organik çözücülerde çözünürlüğü iyi değildir. Ftalosiyanin maddesinin araştırmalarını önemli yapan bir diğer hedefi de çözünür ürünler elde edilmesidir.



## BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Ftalosiyanınlar

Phthalocyanine” kelimesi “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” kelimeleri Yunanca karşılığından Türkçe ye çevrilmiştir. 1907’de ilk defa Braun ve Tscherniac tarafından tesadüfen denenmiş ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamid’in hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan bir madde olarak bulunan metalsiz ftalosiyanın hiç ilgi görmemiştir [1].

1927 yılında De Diesbach ve Von der Weid, o-dibromobenzen ile bakır siyanürü (CuCN) geri akışı altında piridin ile muamele ederek benzenin nitrillerini sentezleme çalıştıklarında %23 verimle mavi renkli çok kararlı bir ürün sentezlemişlerdir. Bu maddenin yapısı ilk araştırmalarda aydınlatılamamış, asit, baz ve ısıya karşı dayanıklılığı belirtilememiştir. Fakat bu kompleksin çok kararlı bir ürün olduğunu gözlemleyememişlerdir. Yapılan tüm bu çalışmalardan sonra Hindsight ilk yan ürün olarak metalsiz ftalosiyanın, ikinci yan ürünün ise bakır (II) ftalosiyanın olduğunu gözlemlemiştir [2].

Ftalosiyanın bileşiğinin eldesi ile ilgili bir başka çalışma ise 1928’de İskoçya da kurulmuş olan boya şirketinin çalışmaları sırasında reaktördeki sızıntı sonrasında da açığa çıkan demir metali ile oluşmuş kompleksin ortaya çıkmasıdır. Bu açığa çıkan yan ürün kararlı ve çözünme problemi olmasına rağmen pigment özelliğinin görülmesi bu konudaki gerekli çalışmaların üzerinde durulmuş ve 1929’ da bu maddenin özelliklerini içeren patent alınmıştır. Elde edilen bu ürün boyar madde olarak kumaş, metal yüzeylerin renklendirilmesi gibi endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

Ftalosiyenin molekülünün ilk sentezlenmesinden yaklaşık 25 yıl sonra metalli ve metalsiz ftalosiyenler Imperial Chemical Industries'nin desteğiyle Linstead ve arkadaşlarının 1929'da başlayıp uzun süre devam ettirdikleri çalışmaları sonucunda Robertson'ın X-ışını Kırınım Analizleri 1933-1940 yılları arasında yayınlanmıştır.

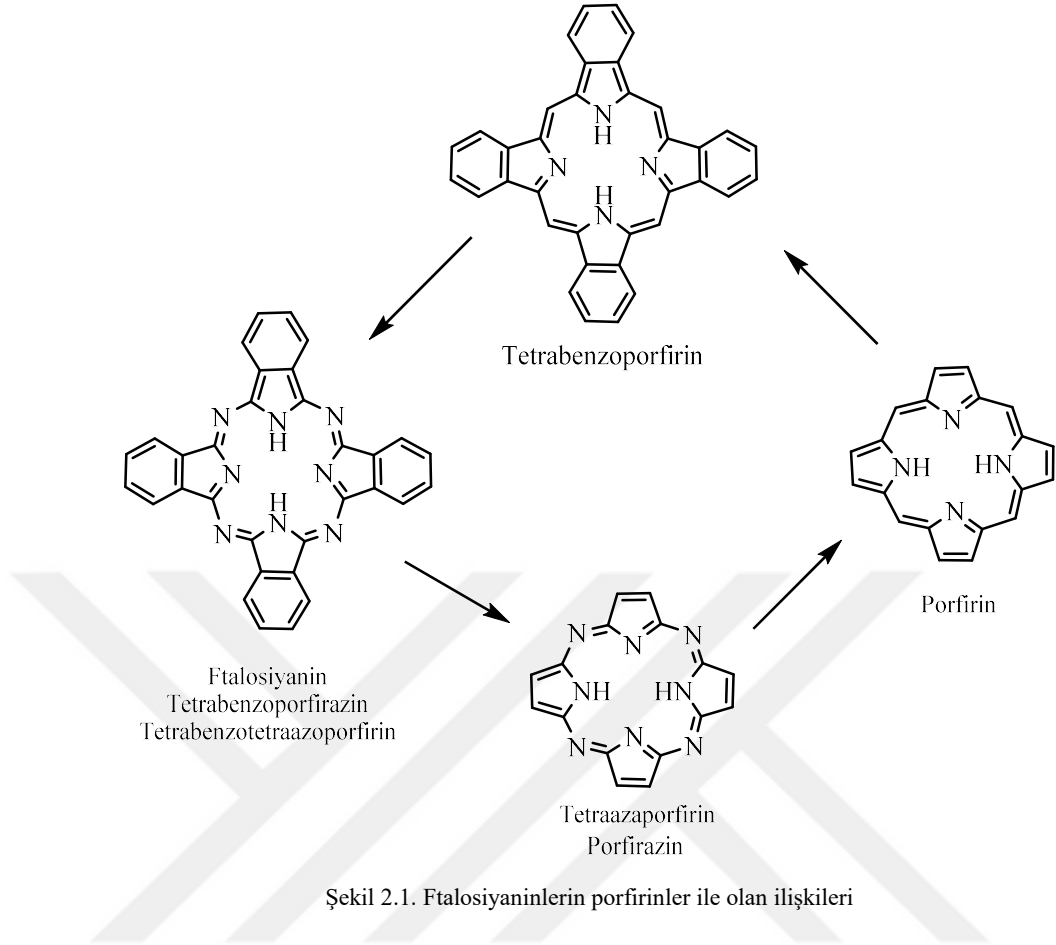
Ftalosiyenler 1935 yılında endüstriyel olarak pek çok fabrikada üretime başlanmıştır. İlk kez 1935' de fazla miktarda üretilerek piyasaya sunulmuştur. Bu ilk defa elde edilen ve patenti alınan metalli ftalosiyenin halka düzleminden çıkarak makro halkadaki oyuğa uyum sağlarlar. Bu şekilde sağlanan yapı, ftalosiyenin halkaları arasında moleküller arası kuvvetlere sebep olur ve polar organik çözücülerde yapının çözünürlüğünü artırır.

Ftalosiyenler günümüzde halen 50.000 tonun üzerinde bir üretim yapmaktadır. Bu ürün en önemli endüstriyel ürünlerden biridir. İlk suda çözünen ftalosiyenin boyası, polisülfonat türevidir. Diğer türevler, pridil ftalosiyenin türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü olanlardır [4].

## 2.2. Ftalosiyenlerin Yapısı

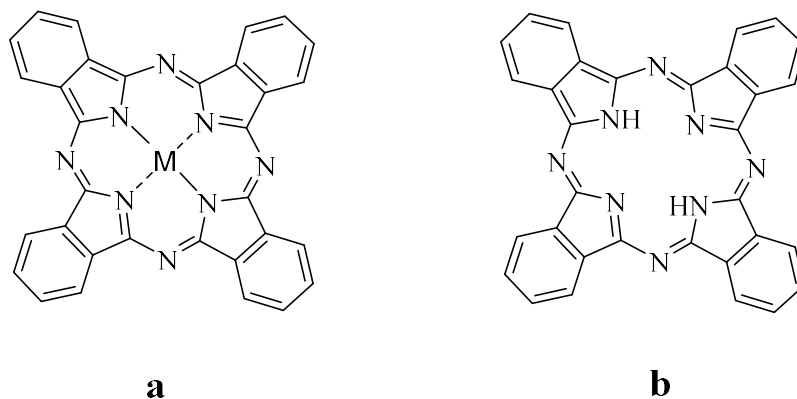
Ftalosiyenler (Pc), dört iminoizindol biriminden oluşan halkadaki  $(4n+2)$  kurallına uyan,  $18-\pi$  elektron sistemine sahip düzlemsel halkadan oluşan koyu renkli bileşiklerdir. Ftalosiyenler 1928 yılından günümüze kadar uzanan ticari önemi olan sentetik boyar madde sınıfına girerler. Bu bileşikler renkleri çoğunlukla mavi ya da yeşil tonlardadır. Ftalosiyenler, yapısal olarak hemoglobin, klorofil a ve B<sub>12</sub> vitamini gibi bileşiklere benzemesine rağmen, porfirin gibi doğada bulunmazlar.

Ftalosiyenin yapısı porfirin sistemine benzer ve Şekil 2.1.'de Ftalosiyenlerin Porfirinler ile olan ilişkisi gösterilmiştir [5].



Tetrabenzoporfirin ismi ile de bilinen fталosiyanin, pekçok metali içine alabilecek büyüklükte ve merkezi boşluğa sahip olan dört iminoizindolin ünitesinin koordinasyonundan oluşturulmuş düzlemsel bir geniş halkadır. Bu yapı X-ışını kırınım tekniği ile de kanıtlanmıştır [6].

Fталosiyanin bileşikleri konumlarına göre farklı şekilde adlandırılmaktadır. Bu isimler benzen halkasının boşa kalan yerlerine göre konumlandırılmakta ve isimlendirilmektedir. Bunlar iki şekilde adlandırılmaktadır. İlki, nitril gruplarına bakılarak alfa konumlarında kalan karbon moleküllerine non perifer al adı verilmiş, ikincisine ise beta konumlarında kalan karbonlara perifer al karbonlar. Fталosiyaninlerin bu özelliklerini ileri ki bölümlerde ayrıntılı bir şekilde açıklayacağız.

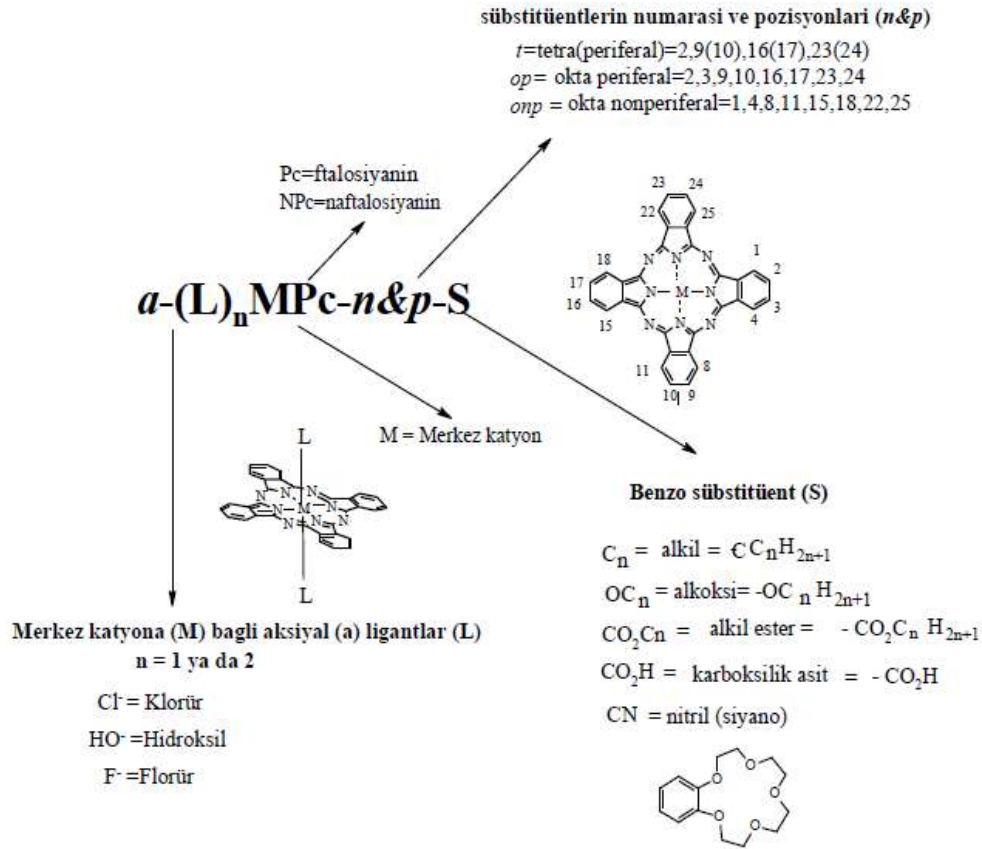


Şekil 2.2. a) Metallsız ftalosiyenin, b) Metalli ftalosiyenin

### 2.3. Ftalosiyeninlerin Adlandırılması

Ftalosiyenler adlandırılırken, ilk olarak ftalosiyenin merkezindeki metal katyonu, sonra da organik yapıdaki süstitüentin adı eklenerek tanımlanmaktadır. Yapılan bu sistem ile pek çok ftalosiyen türevlerini adlandırmak mümkün hale gelmektedir.

Ftalosiyen kompleks halkası Şekil 2.3.'deki gibi numaralandırılmaktadır. Bu makrosiklik sistemde uçlardaki dört benzen halkasına bağlanabilecek olan on altı kısım bulunmaktadır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 karbon atomları periferel (dış, dışa ait) kısımlar ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 karbon atomları ise non-periferel (periferel olmayan) kısımlar olarak adlandırılmaktadır [7].



Şekil 2.3. Ftalosiyeninlerin adlandırılması

## 2.4. Ftalosiyeninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyenin sentezlerinde, aromatik o-di karboksilli asitlerden ya da bu asitlerin türevleri olan amid, imid ve nitril türevlerinden hazırlanabilir. Ftalosiyeninler, karboksil grupları doğrudan doymamış aromatik grubu olan halkaya bağlı değilse sentezlenemez. Ancak bununla birlikte, karboksil veya siyano grupları içeren karbon atomları arasında kesinlikle bir çift bağ olması halinde sentezlenebilmektedir [8].

Ftalosiyeninlerin periferel veya non-periferel konumundaki gruplar ile çekirdekte bulunan merkez atom, hedef molekülün kimyasal özelliğinin belirlenmesinde önemli ölçüde katkıda bulunur. Metalin iyon çapı ftalosiyenin merkezindeki boşluğa ya da diğer bir deyişle oyuğa uygun ise kararlı bileşik oluşur. Metal iyon çapı oyuktan büyük ise halkaya giremez, oyuktan küçük ise halkaya tutunamaz ve merkez atomu kolaylıkla ayrılabilir. Boşluk çapının büyüklüğü 1.3 Å'dur. Bunlara başka örnek vermek

gerekirse örneğin, buna istinaden kursunun çapı 1.75 Å, magnezyumunki ise 1.18 Å'dur [9].

Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri genellikle merkez atoma bağlı olarak değişir. Merkez atoma bağlı olan metale göre metalli ve metalsiz olarak ayrılır ve farklı özellikler gösterirler. Bunları birbirinden ayırt etmenin iki yolu vardır. Birinci yol, elektrokovalent ftalosiyaninler alkali ve toprak alkali metaller içerir, organik olan çözücülerde çözünemezler. Buna karşın seyreltik inorganik çözücülerde ise, sulu alkol ile reaksiyona girdirildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin oluşturulur.

Ftalosiyaninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Birçok ftalosiyaninlerin erime noktası yoktur. Hava ortamında 400-500 dereceye kadar bozunmaya uğramazlar. Vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar, İkinci çeşit ftalosiyaninler ise kloronaftalin, kinolin gibi çözücülerde kısmi olarak çözünürler. Bu ftalosiyaninler vakumda asitlere karşı oldukça dayanıklıdır [10].

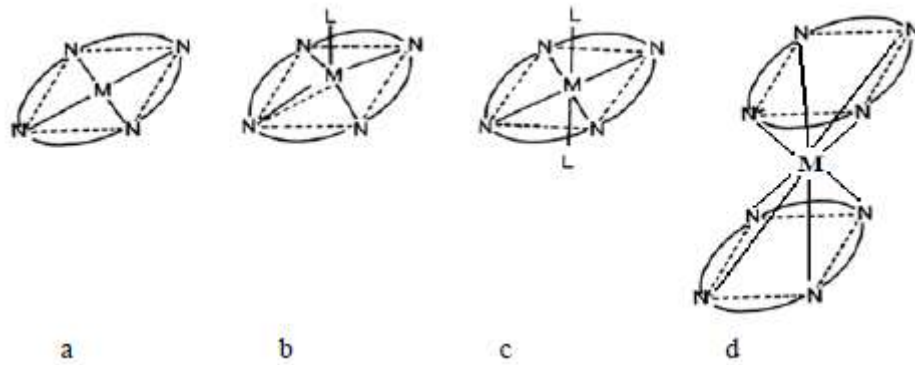
Ftalosiyaninler pek çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır. Ftslodiysninler kolay şekilde yükseltgenibilmeleri veya indirgenibilmeleri sebebiyle yükseltgenen ve indirgenen metal atomu olabildiği gibi ortam şartlarına da bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ftalosiyaninlerin çoğu  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{KMnO}_4$  gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenirler [11].

## 2.5. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

Ftalosiyaninlerin en önemli iki özelliği yüksek termal kimyasal kararlılığa ve keskin renge sahip olmalarıdır. Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal kristal yapısına göre farklılık arz etmektedir. Örnek olarak göstermek gerekirse, bakır ftalosiyanin rengi yüzeydeki süstitüe olmuş klor atomlarının sayısının artması ile mavi renkten yeşil renge kayar [12,13]. Ftalosiyaninler, 16 atom ve 18- $\pi$  elektron sistemi ile Hückel kuralına uygun olarak aromatik bir yapıdadır ( $4n+2 = 18$  ve  $n = 4$ ). Ftalosiyaninler yüksek kristal yapıda, kırmızımsı maviden, mavimsi yeşile değişen renklindedir ve son

derece yüksek termal kimyasal kararlılığa sahiptirler. Makro halkaya iki proton ya da iki değerlikli bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik elde edilmektedir. Ftalosiyanınlar hetero aromatik  $\pi$ -konjuge sistemine sahip olduğundan şiddetli  $\pi$ - $\pi^*$  geçişleri gösterirler [14].

Bileşiklerinin çoğunda makrosilik halka düzlemseldir. Ftalosiyanın kompleksinin kalınlığı yaklaşık olarak 3,4 Å° dur. Bu kompleksin simetrisi  $D_{4h}$  simetrisine uymaktır. Şekil 2.4.'den de anlaşıldığı gibi çeşitli koplekslerin aksiyel olarak metale bağlanması ile kare düzlemsel bir yapı ve piramidal şeklinde yapı, beş koordinasyonlu sistemlerde penta koordine yapı, altılı koordinasyonlu sistemlerde de tetragonal simetri yapısı oluşmaktadır.

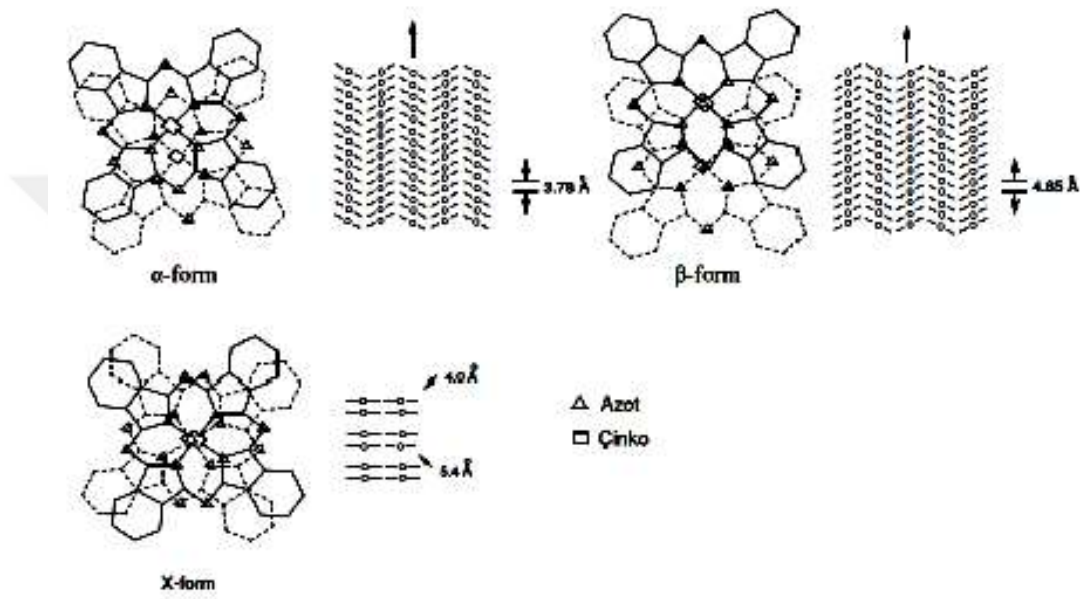


Şekil 2.4. Ftalosiyanın molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi

- a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu
- b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu
- c) Tetragonal, altılı koordinasyonlu
- d) Sekiz koordinasyonlu

Ftalosiyanınlar çoğunlukla isomorfik kristal şeklinde yapıdadır. Bu ftalosiyanınların substitüe olmamış  $\alpha$ -yapısı ve  $\beta$ - yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı bulunmaktadır. Söz konusu iki tip yapı arasında çözünürlüğü, rengi ve termodinamik kararlılığı açısından farklılıklar bulunmaktadır.  $\beta$ - formu,  $\alpha$ - formuna göre daha kararlıdır ve en çok rastlanan yapıdır. Söz konusu yapılar X- ışını difraksiyonu yöntemi ile ayrılabilir.  $\beta$ -formunda olduğu gibi diğer bir yapı olarak da X formu vardır.  $\alpha$ - yapısı formundaki

ftalosiyanin, sentez aşamasında polar çözücülerle elde edilebilir. Örnek olarak derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyanin in hızla seyretilmesi ile  $\alpha$ - formunun çökmesi verilebilir. Daha kararlı olan  $\beta$ - formun da ise, sentez sırasında organik çözücü kullanılmasıyla elde edilebilir.  $\alpha$ - formu yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında ya da aromatik yapılı organik çözücülerde reaksiyona sokulduğunda  $\beta$ - formu elde edilebilir (Şekil 2.5.) [15].



Şekil 2.5. Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapısının geometrik gösterimi

Ftalosiyaninlerin gösterdikleri yarı iletkenlik, foto iletkenlik ve foto sensitizör gibi özelliklerden dolayı da geniş olarak incelenmektedir. Ayrıca ftalosiyaninlerin luminesons ve fosforens özelliklerden olduğunda tespit edilmiştir [8].

## 2.6. Ftalosiyaninlerin Çözünürlük Özellikleri

Bir kimyasal maddenin en önemli özelliklerinden biri çözünebilir olmalarıdır. Ftalosiyaninlerin de çözünürlük özelliklerinin sınırlı olması bunların en önemli dezavantajlarıdır. Bu nedenle ftalosiyaninlerin yaygın organik çözücülerde ve suda çözünürlüğü azdır. Buna göre, ftalosiyanin türevlerini sentezlerken bileşiklerin saflaştırılmasında ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde bunların

çözünürlükleri ayrı bir önem taşımaktadır. Su ve geleneksel çözücülerde çözünür olmayan ftalosiyanimler kullanım alanlarını daraltacak ve zorlaştıracaktır. Ne boyar madde olarak nede katalizör olarak ileri teknoloji ürünü olan ftalosiyanim hiçbir yerde kullanılamayacaktır [16].

Çözünürlük problemini ortadan kaldırmak için iki çözüm önerilmektedir. Bunlardan ilki; Ftalosiyanimlere periferel veya non-periferel konumlardan sübstitüentler eklemek, çözünürlleştirme de özellikle periferel konumlardaki sübstitüentlerin kullanılması yoluna başvurulur. Sübstitüe gruplar olarak alkil, alkoksi, alkilsülfanil gibi uzun zincirli ve hacimli gruplar bağlanarak apolar çözücülerde çözünürlüğü sağlanır. İkincisinde ise; Ftalosiyanim düzlemi üzerinden çözücü ile etkileşime girebilecek bir metal iyonu tercih etmektedir [17].

## 2.7. Ftalosiyanim Kullanım Alanları

Son yıllar da teknoloji de oldukça yeni alanlar ve yeni uygulamalar çok geniş kitlede kullanılmaya başlamıştır. “Fonsiyonel boyar madde“ adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları da bu alanlardan birdir.

Ftalosiyanimler son zamanlarda en dikkat çeken bileşiklerden biridir. Çünkü, hem bilimde bir çok yayına katkı da bulunulmuş hem de günümüzde uygulamalı alanlarda da somut olarak kullanılmıştır.

Bu alanları özetlersek, optik, elektrik, koordinasyon özellikleri, katalizör, malzeme bilimindeki uygulamalı ve boyar madde, tıp vs. gibi bir çok alanda uygulamaları bulunmaktadır [18]. Endüstrinin bir çok alanında kullanılan ftalosiyanimler ihtiyacı karşılamak amacıyla binlerce ton sentezlenmektedir. Bunlar boyar madde, tekstil, dolma kalem, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Bazı ftalosiyanim türevleri lazer teknolojisinde kullanılmaktadır. Bu türleri makrosilik halkada elektron verici sübstitüen içerenlerdir.

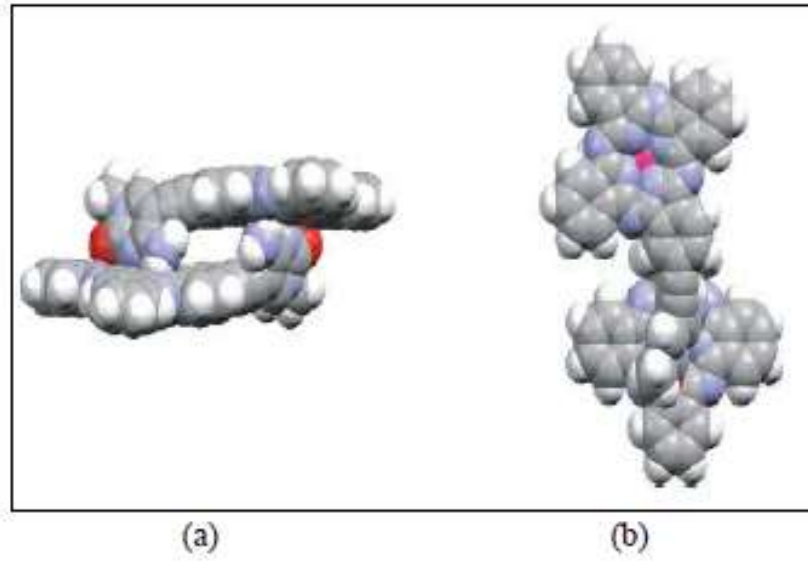
Günümüz şartlarında en çok dikkat çeken sorunlardan biride çevre kirliliğidir. Ftalosiyeninler bu alanda da pek çok soruna çözüm olabiliyor. Su kirliliklerinin analizleri yapılırken reaktif boyama yöntemi kullanılmaktadır. Pamuk üzerine bağlanmış ftalosiyenin boyalarının bu tür maddeleri absorplama özellikleri bulunmaktadır [19].

Ftalosiyeninler kaşımıza tıp alanında da çıkmaktadır. Günümüz rahatsızlığı olan kanser için bir tedavi yöntemi olarakta kullanılmaktadır. Fotodinamik terapi uygulamalarında tümör kontrolü için kullanılan bir tedavi yöntemidir. Ftalosiyeninlerin fotosentetif olarak kullanılmasıyla bu maddelerin tümörlü dokuyu algılayıp o bölgeyi kaplayarak hastalıklı kısmı sağlıklı kısımdan ayırır. Tümörlü bölgeye oksijenli ortamda lazer ışını verilerek bu bölge aktif hale getirilir ve singlet oksijen, ile tümörlü doku yok edilmektedir. Ancak suda çözünürlüklerinin sınırlı olması fotosensitif olarak kullanılmalarını etkilemektedir [20].

## 2.8. Ftalosiyeninlerin Agregasyon Özellikleri

Agregasyon, aynı tür atomların ya da moleküllerin bir sıvı içerisinde moleküller arası çekim kuvvetleri sonucu kümelenmesidir. Bu kümelere *agregat* adı verilir. Aşağıdaki faktörler ftalosiyeninlerin agregasyona uğramasında etki eden etmenlerden bazılarıdır.

- a) Çözücü etkisi
- b) Konsantrasyon etkisi
- c) Faz hali (katı, sıvı, gaz)
- d) Merkez iyonun atom ağırlığının artması
- e) Sıcaklık etkisi
- f) Merkez iyonun aksiyal konumlarına ambidentat ligandların bağlanması
- g) Ftalosiyenin, metalsiz ya da metalli ftalosiyenin oluşu ve makrosiklik birim içeren ftalosiyeninler için çözelti ortamına ilave edilen alkali ya da toprak alkali tuzlarının etkisi [21].



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

İki ya da daha fazla ftalosiyenin halkası bir araya gelerek moleküler arası çekim kuvvetleri oluştururlar böylece yüz yüze (H tipi) veya yan yana (J tipi) istiflenerek agregat oluştururlar. Sonuç olarak moleküller dimer ya da poligomer formlarının bir karışımı halinde ortaya çıkarlar [22].



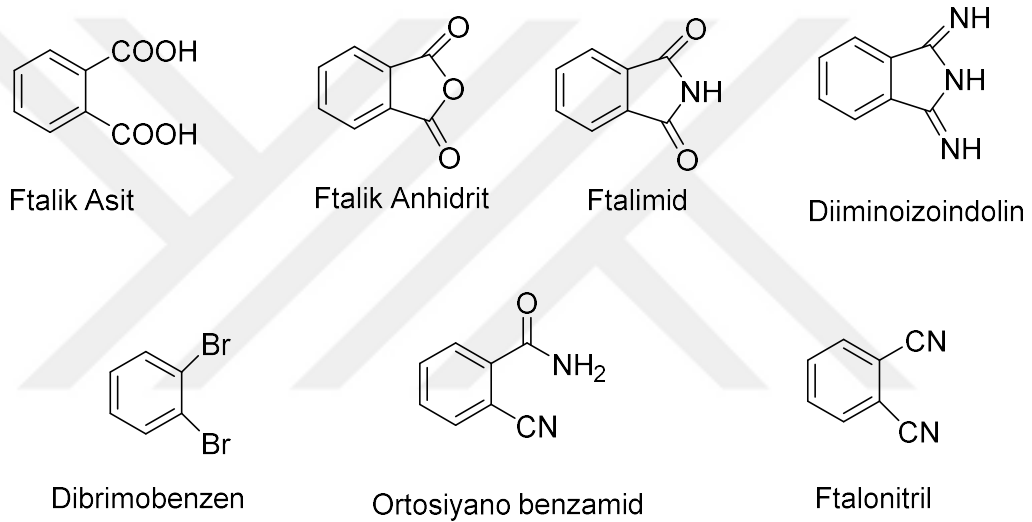
Şekil 2.7. Ftalosiyenlerde olası agregasyon tipleri

Agregasyon durumu ftalosiyenlerin uygulama alanlarında çeşitli engeller oluşturabilir. Ayrıca agregasyon yapı analizlerinde de sorun oluşturmaktadırlar. Agregasyon, UV-Vis spektrumlarına bakıldığında absorbe olan pikinin daha kısa dalga boyuna kaydığı (maviye kayma) ve genişlemesine yol açmadığı görülmektedir.

$^1\text{H}$ -NMR spektrumlarına bakıldığında ise agregasyon sonucu daha yayvan pikler oluşmakta ve eşleşmeler gözlenmemektedir [23].

## 2.9. Ftalosiyanın Genel Sentez Yöntemleri

Ftalosiyanın sentezi için en çok kullanılan yöntemlerden biri “siklotetramerizasyon” olup yüksek sıcaklıklarda tetramerleşerek ftalosiyanın makro halkasını oluşturmaktır. Çoğu o-disüstitüe benzen türevleri metalsiz ftalosiyanın elde ederken başlangıç maddelerini oluşturmaktadır.



Şekil 2.8. Ftalosiyanın başlangıç maddeleri

Ftalosiyanın sentezlenirken istenilen ürüne göre değişik metotlar uygulanarak elde edilebilirler. Kullanılan yöntemlerin bazılarında reaksiyonu bilinen bir ara ürün üzerinden gidilirken, çoğunda oluşan mekanizmaları net olarak bilinmemektedir. Bazı çalışmalarda kullanılan yöntemler ürünler üzerinden gidilse de, birçoğunun mekanizması bilinmemektedir.

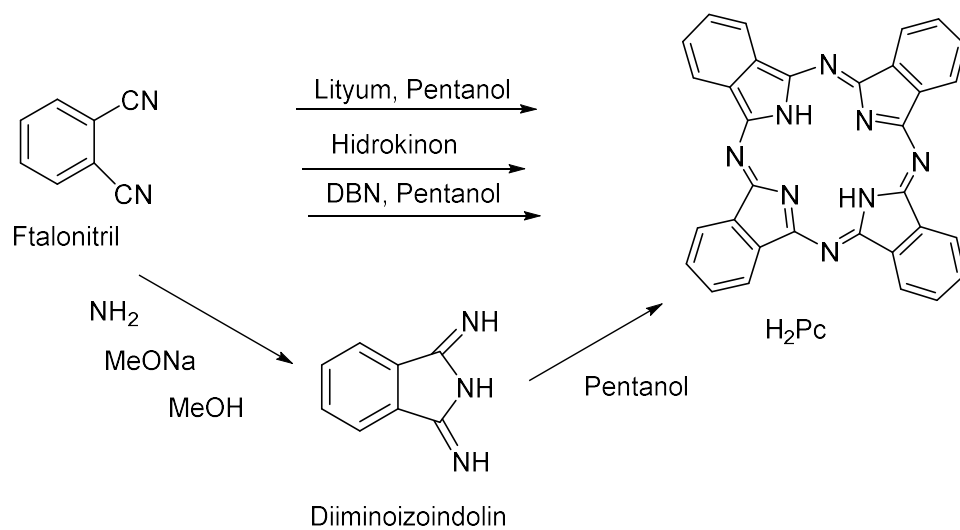
Ftalosiyanın koordinasyon boşluklarına göre periyodik tablodaki çoğu metalleri bağlayarak kompleks oluşturabilirler. Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoindolindiimin veya 1,2-dibromobenzen türevlerinden herhangi bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü kullanılarak ftalosiyanın türevleri sentezlenebilir. Siklotetramerleşmede baz

olarak DBU (1,8-diazobisiklo[5.4.0]undek-7-en)/DBN(1,5-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en) ya da susuz  $\text{NH}_3$  gibi bazik katalizörler kullanılır [24,25].

## 2.10. Metalsiz Ftalosiyanın ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) Sentezi

Ftalosiyanın sentezlerken çoğunlukla çıkış maddesi olarak ftalonitril kullanılır (1,2-disiyanobenzen) [26]. Metalsiz ftalosiyanınlar aşağıdaki şekillerde elde edilir;

- Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile diiminoizindolin oluşumu ve diiminoizindolinin metalsiz ftalosiyanıni oluşturması,
- Hidrokinonun erime noktasına ulaşarak siklotetramerizasyonu ile metalsiz ftalosiyanın eldesi,
- Ftalonitrilin pentanol içerisinde çözülmüş Li metali çözeltisiyle geri akış altında oluşan elektrovalent metalo ftalosiyanınlerin komplekslerinin reaksiyon karışımına proton verici  $\text{HCl}$ , su veya metanol gibi maddeler ilave edilerek metal çıkarılması ile metalsiz ftalosiyanın eldesi,
- Ftalonitril ile alkali metal alkolatlar veya ftalonitrilin erime noktasında siklotetramerizasyon için etkin maddeler olan DBU (1,8 diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene) gibi nükleofilik olarak engellemeyen kuvvetli bazlar arasındaki reaksiyondan metalsiz ftalosiyanın eldesi [27].

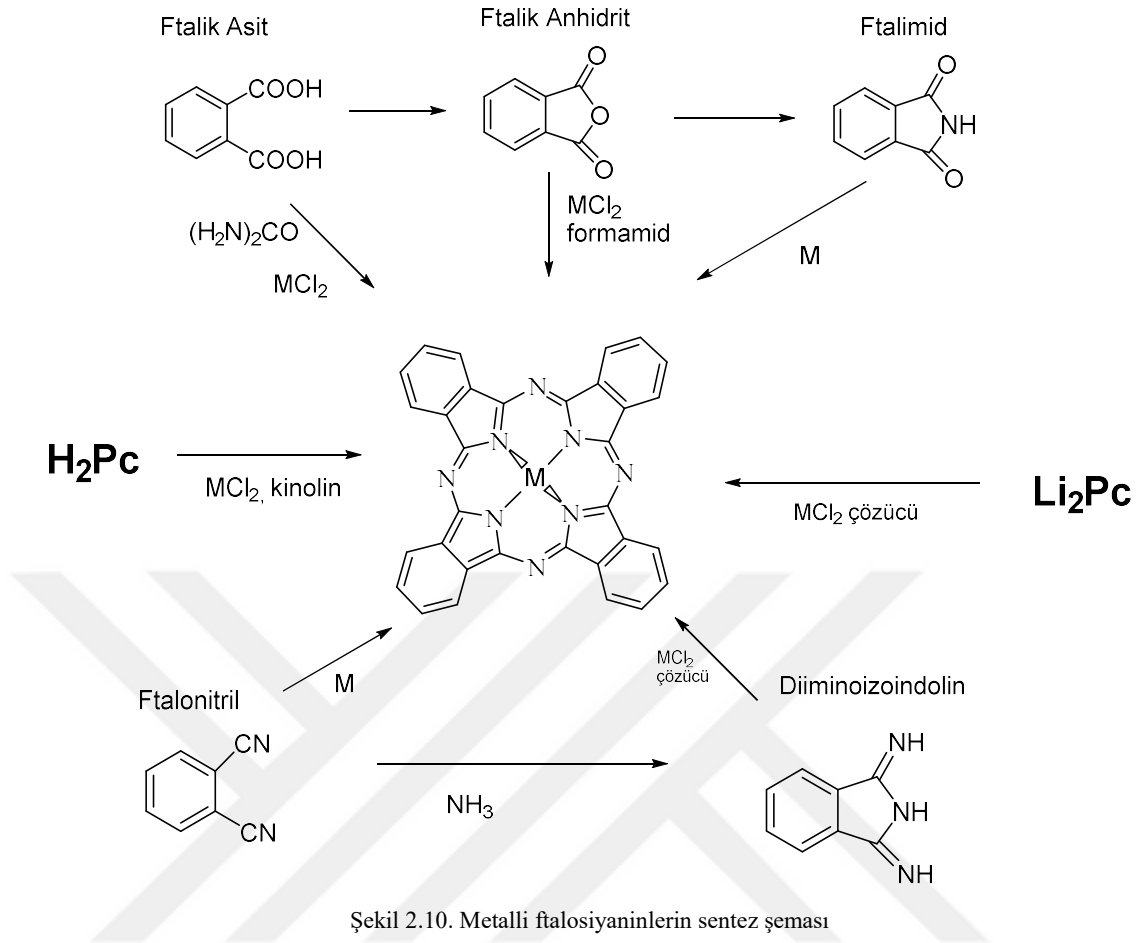


Şekil 2.9. Metalsiz ftalosiyanın sentez şeması

### 2.11. Metalli Ftalosiyanin (MPc) Sentezi

Metalli ftalosiyanin, en basit şekilde ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bir metal iyonu, uygun ligandların döner atomlarıyla etkileşip, zincir şeklindeki ligandların fonksiyonel gruplarını halka kapamaya uygun bir pozisyona getirebiliyorsa buna template etki denir.

Metal içeren ftalosiyaninler (MPc) ftallonitril veya diiminoizoindolin ile metal veya metal tuzlarının reaksiyonundan elde edilebilir. İlave olarak ftalik anhidrit veya ftalimidin, inert bir çözücü içerisinde amonyum molibdat katalizörü aracılığıyla metal tuzu ve üre reaksiyonlarından sentezlenebilir. Alternatif olarak metalsiz ftalosiyaninlere metal ilave ederek yada lityum metali içeren ftalosiyaninlerin ( $\text{Li}_2\text{Pc}$ ) uygun şartlarda başka bir metal ile yerdeğıştirmesinden metalli ftalosiyaninler elde edilir.  $\text{Li}_2\text{Pc}$  kompleksinin aseton ve etil alkolde gibi çözücülerde kolay çözünmelerinden dolayı metalli ftalosiyanin sentezi için avantajlıdır. Ayrıca çözüner olmayan metalli ftalosiyanin ürünü için, metal-iyon yerdeğıştirme reaksiyonu tamamlanmasıyla daha kolay sentezlenebilir. Yukarıda belirtilen sentez yöntemlerinin hepsinde, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Çözücü olarak genellikle n-pentanol, n-hekzanol, kinolin gibi yüksek kaynama sıcaklığına sahip çözücüler kullanılmaktadır (Şekil 2.7.) [28].



## 2.12. Ftalosiyanınların Saflaştırılması

Ftalosiyanınların dezavantajlarından biri çözünme problemi. Ftalosiyanınları sık kullanılan organik çözücülerde çözünememelerinden dolayı maddeyi genel kristallendirme veya kromatografi yöntemleri ile saflaştırmak pek mümkün değildir. Bu maddeleri saflaştırmak da oldukça zordur.

Substitue olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyanınlar, sublimasyon yöntemiyle yada derişik sülfürik asit içinde çözerek ,buzlu suya aktarılarak tekrar çöktürmeyle saflaştırılabilmektedirler. Bu genel saflaştırma yöntemleri organik bileşiklerin saflaştırılmasında bilinen şekilde kullanıldığı gibi ftalosiyanın bileşikleri yüksek sıcaklığa (550°C üssü) ve kuvvetli asitlere karşı dirençli oldukları için bu bileşiklere

uygulanabilir. Genellikle saflaştırma yapmak için alümina tekniği veya silikajelin absorban olarak kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırma yapılabilir. Sübstitüe ftalosiyeninler, sübstitüe gruplar arasındaki olası dipol etkileşiminden dolayı bu ftalosiyeninlere süblimasyon yöntemi uygulanamaz. Sübstitüe ftalosiyeninler şu yöntemlerle saflaştırılabilir:

- a) Derişik  $H_2SO_4$  içinde çözme ve sonra soğuk su veya buzda çöktürme,
- b) Amino sübstitüe ftalosiyeninler için derişik  $H_2SO_4$ 'de çözme ve sonra sulu bazda çöktürme,
- c) Alümina üzerinde kolon kromatografisi ve çözücü buharlaştırması yada yeniden kristallendirme,
- d) Normal, flaş yada vakum yöntemlerini kullanarak silikajel üzerinde kolon kromatografisinden sonra buharlaştırma yada yeniden kristallendirme,
- e) Jel geçirgen kromatografisi,
- f) Safsızlıkları uzaklaştırıp saflaştırılmış artık elde etmek üzere çözünmeyen sübstitüe ftalosiyeninleri çeşitli çözücülerle yıkama,
- g) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için çözünen sübstitüe ftalosiyeninlerin ekstraksiyonu ve çözücünün buharlaşması yada ekstrakte edilmiş sübstitüe ftalosiyenini yeniden kristallendirme,
- h) Süblimasyon yöntemleri,
- i) TLC, HPLC ve diğer yöntemler [29,30,31].

### 2.13. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

Yeni bir molekülün yapısını aydınlatmak için tek bir spektrum yeterli değildir. Bunun için çeşitli spekturumları karşılaştırarak yapı aydınlatılması yapılmaktadır. Ftalosiyenin sentezleri için hangi spektrumlarda nerelere dikkat etmemiz gerektiğini yorumlanmaktadır.

#### 2.14. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

$^1\text{H}$ -NMR spektroskopisi temel olarak hidrojen ( $^1\text{H}$ ) ve karbon-13 ( $^{13}\text{C}$ ) gibi çekirdeklerin manyetik özelliklerinden faydalanılarak oluşturulmuş bir spektroskopi çeşididir. Bu yöntemle molekül içindeki atomların birbirlerine bağlanış şekilleri, konfigürasyon ve konformasyon tayini yapılabilir [32].

$^1\text{H}$ -NMR spektroskopisinde ftalosiyanınlar için dikkat edilmesi gereken yerlerden biri makrasilik  $\pi$  elektron sisteminin sebep olduğu diyamanyetik bir halka kayması gözlenmektedir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında metalli ve metallsiz ftalosiyanınların ayırt etmek için dikkat edilmesi gereken hususlar vardır.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında en ilginç nokta, düzlemsel yapıdaki aromatiklik 18  $\pi$  elektron sisteminin ( $4n+2$ ) etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki ( $-\text{NH}$ ) protonlarının TMS' den daha kuvvetli alana kaymasıdır [33].

#### 2.15. Infrared (IR) Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi temelde fonksiyonel grupların saptanmasında, bilinmeyen bir bileşiğin ya da sentetik bir örneğin bilinen bir yapı ile tanınmasında kullanılır. IR spektrumlarında iki bölge önemli derecede yardımcı olur.  $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  arasındaki kısa dalga boyu bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi” olarak adlandırılır. Metallsiz ve metalli ftalosiyanınların FT-IR spektruları arasındaki fark çok fazla bilinmez. En önemli fark ftalosiyanın iç kısmındaki  $-\text{NH}$  titreşimlerindeki piklerden kaynaklanır. Farklı metalli ftalosiyanınların FT-IR spektrumlarına bakıldığında pikler arasında gözlenen fark ise, aynı metalli ftalosiyanınların  $\alpha$  ve  $\beta$  formlarındaki farktan az olmaktadır [34].

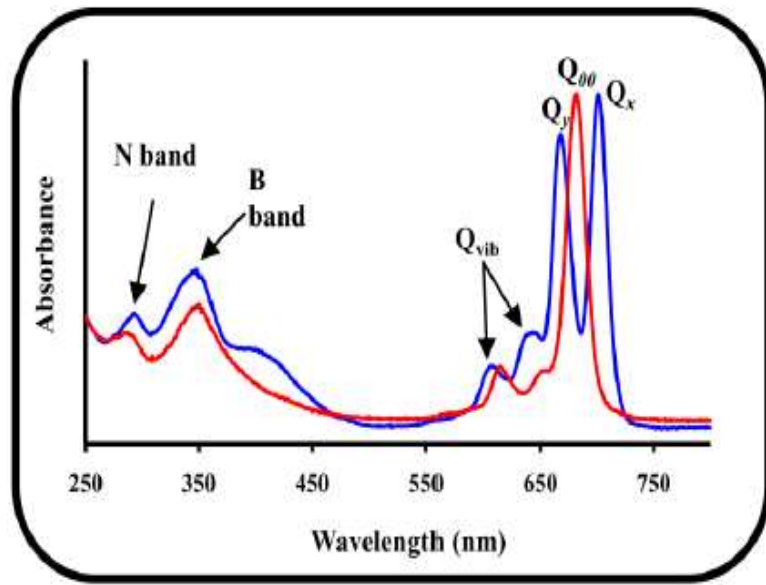
#### 2.16. Kütle (MS) Spektroskopisi

Ftalosiyanın bileşikleri kütle spektroskopisi ile de tayin edilebilmekte ve moleküler iyonların kararlılığı, moleküler parçalanma hakkında bilgiler vermektedir. Metalli ftalosiyanınlar  $[\text{M}(\text{Pc})]^+$  ve  $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$  moleküler iyonlarını kütle spektrumlarında

gösterirler.  $M = \text{Pt(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{La(II)}, \text{Cu(II)}, \text{ve Ni(II)}$  olduğu durumlarda ftalosiyenin halkasının parçalanma ve metalin ayrılma durumu ilk beklenen durum değildir.  $[\text{M(Pc)}]^+$  ve  $[\text{M(Pc)}]^{2+}$  ftalosiyenin komplekslerinin yanında bir kısım trivalent metal kompleksleri ( $[\text{M(Pc)Cl}]$  gibi) kütle spektrumunda  $[\text{M} = \text{In(III)}, \text{Al(III)}, \text{Mn(III)}]$ ,  $[\text{M(Pc)Cl}]^+$  ve  $[\text{M(Pc)Cl}]^{2+}$  kararlı molekül iyonları görülür. Yüksek değerlikli komplekslerin kararlılıklarının önemli ölçüde metale bağlı olduğu tespit edilmiştir [35].

## 2.17. UV Spektroskopisi

Ftalosiyenin bileşikleri, görünür ışığı absorpladıklarından renkli maddeler olup çoğunlukla mavi ve yeşil renklerde görünürler ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon bandları verirler [36]. Ftalosiyenin bileşikleri  $\pi$ -elektronları bakımından zengindir, bundan dolayı elektronik spektrumunda (UV-Vis) iki adet karakteristik pik gözlenmektedir. UV işlemi ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla veya ftalosiyenin metalsiz mi yoksa metalli mi olduğunu anlamak amacıyla kullanılabilmektedir [37]. UV-görünür bölge spektrumlarında, yaklaşık 650-720 nm aralığında kuvvetli absorpsiyon veren ftalosiyenin şiddetli  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin sebep olduğu Q bandları bulunmaktadır. Bu aralık aynı zamanda metalli ve metalsiz ftalosiyeninleri birbirinden ayırmak için karakteristik bölgedir. Metalli ftalosiyeninler şiddetli tek bir band verirler ( $Q_{00}$ ) [38]. Metalsiz ftalosiyeninler çözücü konsantrasyonuna ve polariteye bağlı olarak değişebilen eşit iki band vermektedirler ( $Q_x$  ve  $Q_y$ ).



Şekil 2.11. UV spektroskopisi

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. Kullanılan Cihazlar

İnfrared Spektrofotometresi : Perkin ElmerOne FT-IR Spektrofotometre  
(Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü)

NMR Spektrofotometresi : VARIAN Marka InfinityPlus model 300  
MHz'lik NMR Spektrofotometre  
(Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü)

UV-VisSpektrofotometresi : Unicam-UV2 Spektrofotometre  
(Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü)

Kütle Spektrometresi : BrukerMikrofleks LT MALDİ-TOF MS  
(G.T.E. Kimya Bölümü)

Voltametre Cihazı : PARSTAT 2273 potentiostat / galvanostat  
(Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü)

Ayrıca deneysel çalışmalarda ısı kaynağı olarak Heidoph MR Hei- Standart marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işlemlerinde HeidophLaborota 4001 ve Bibby marka döner buharlaştırıcı cihazı kullanıldı. Tartımlar Shimadzu marka terazi de yapıldı.

Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Barnstead/electrothermal 9200 marka erime noktası tayin cihazı kullanılarak tespit edildi.

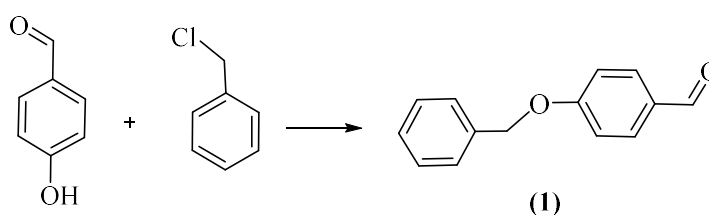
### 3.2. Kullanılan Kimyasallar

1.8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), kuru DMF, asetonitril, benzil klorür,  $\text{SOCl}_2$ , 4-hidroksiasetofenon, potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), p-hidroksibenzaldehit, 4-nitroftalonitril,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanıldı. Çalışmada kullanılan çözücü ve kimyasallar Merck, Alfa Aesar ve Sigma Aldrich firmalarından temin edildi.

### 3.3. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada  $\text{SOCl}_2$ , ve 4-(benziloksi)benzaldehit (1) başlangıç bileşikleri kullanılarak (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (2) maddesi sentezlenmiştir. Elde edilen (2) nolu ürüne 4-nitroftalonitril bileşiği kullanılarak (E)-4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi ftalonitrilin (3) türevi sentezlenmiştir. Daha sonra 3 nolu bileşiğe DBU,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzu varlığında ftalosiyenin türevleri (4a-4b) sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında, deneysel bulgular kısımda verilen IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, UV-Vis ve kütle verileri kullanılmıştır.

#### 3.3.1. 4-(benziloksi) benzaldehit (1) sentezi

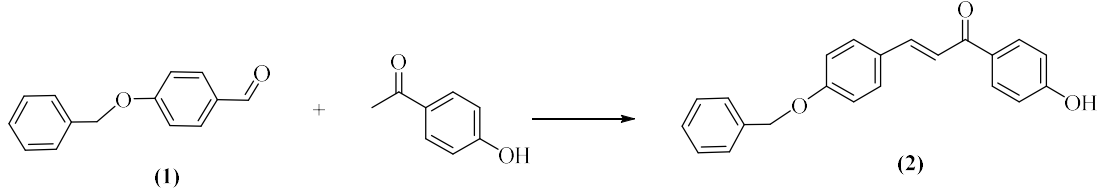


Şekil 3.1. 1 nolu karışımın sentezi

100 ml'lik balona 4-hidroksi benzaldehit (1.0 g, 8.19 mmol) DMF' de çözüldü, üzerine  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.13 g, 8.19 mmol) ilave edip yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra DMF de çözülmüş olan benzil klorür (1.04 g, 8.19 mmol) damla damla ilave edildi. 65 °C'de 12 saat boyunca karıştırıldı. Buzlu suda çöktürüldü. Bol suyla

yıkandıktan sonra kurutuldu. 1.51 g beyaz katı madde elde edildi. % 87 verimle beyaz katı olarak 4- (benziloksi) benzaldehit (**1**) elde edildi.

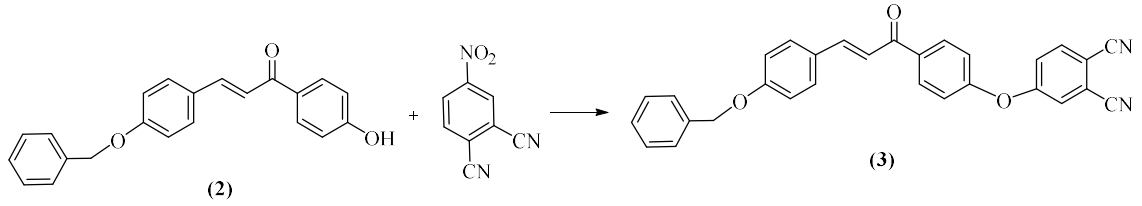
### 3.3.2. (E)-3-(4- (benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**) sentezi



Şekil 3.2. 2 nolu bileşiğin sentezi

4- (benziloksi) benzaldehit (**1**) (0.5 g, 2.36 mmol) Ethanolde çözülerek 4-hidroksi-asetofenon (0,321 g, 2.36 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Üzerine damla damla tıyonil klorür (0.5 ml) ilave edilerek 12 saat oda şartlarında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 100 ml buzlu su banyosuna döküldü. Bol suyla yıkanarak kurutuldu. Bileşik % 89 verimle sarı katı olarak (E)-3-(4- (benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**) elde edildi.

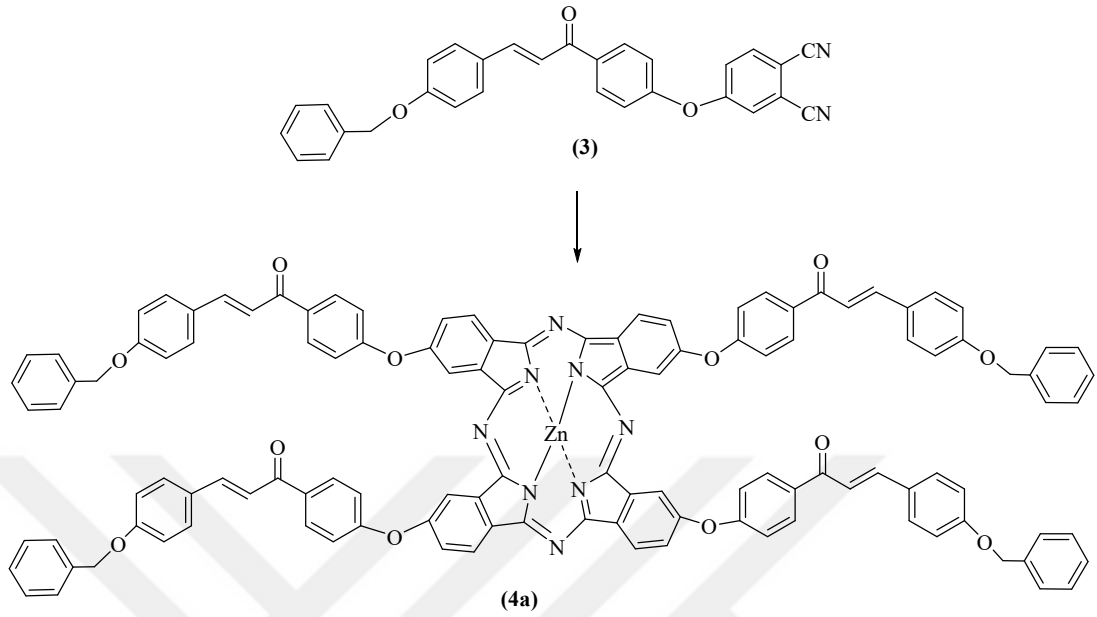
### 3.3.3. (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilolil) fenoksi) ftalonitrilin (3) sentezi



Şekil 3.2. 3 nolu bileşiğin sentezi

(E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (2) (1.14 g, 3.45 mmol) ve 4-nitroftalonitril (0.6 g, 3.45 mmol) 50 ml' lik şilifli bir cam balonda 20 ml DMF içerisinde iyice çözününceye kadar azot gazı altında karıştırıldı. Daha sonra yine azot gazı geçirilerek susuz  $K_2CO_3$  (0,57 g, 4.14 mmol) eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra azot balonu yerleştirildi ve 24 saat  $50^\circ C$  de yağ banyosu içerisinde karıştırıldı. 24 saat sonra ince tabaka kromatografisiyle reaksiyonun bittiği anlaşıldı ve karışım buzlu suya ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelek süzgeç kağıdında süzülüp bol suyla yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Kolon kromatografisin de silika jel kullanılarak saflaştırıldı. %76 verimle turuncu renkli ürün (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilolil) fenoksi) ftalonitrilin (3) elde edildi.

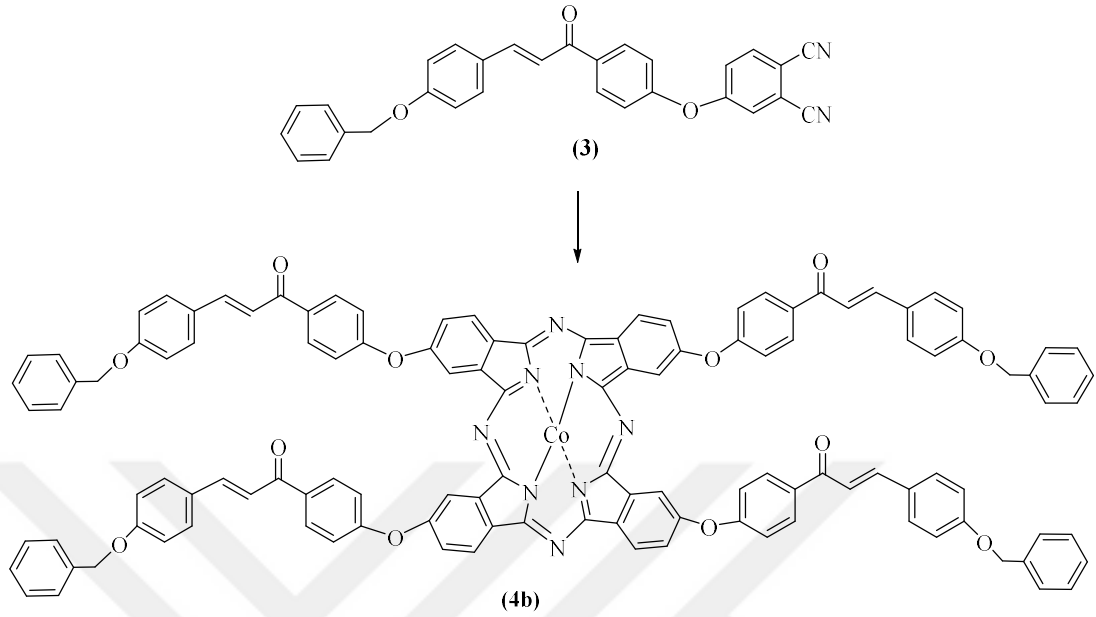
### 3.3.4. Çinko (II) ftalosiyenin (4a) sentezi



Şekil 3.4. 4a nolu bileşiğin sentezi

(E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akriloyl) fenoksi) ftalonitrilin (**3**) (0.1 g, 0.22 mmol) bileşiği 25 ml lık cam şilifli balona alındı ve azot ortamında DMF ile çözüldü. Balona Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.058 g, 0.26 mmol) ilave edildi ve üzerine 2-3 damla DBU katıldı. Karışıma azot balonu takılarak 160°C’de yağ banyosunda 24 saat karıştırıldı. Oluşan ürün suda çöktürüldü. Ürün bol su ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu. % 43 verimle (**4a**) nolu yeşil renkli ürün elde edildi.

### 3.3.5. Kobalt (II) ftalosiyanin (4b) sentezi

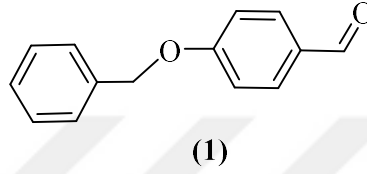


Şekil 3.5. 4b nolu bileşiğin sentezi

(E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilolil) fenoksi) ftalonitrilin (**3**) (0.1 g, 0.22 mmol) bileşiği 25 ml lık cam şilifli balona alındı ve azot ortamında DMF ile çözüldü. Balona  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.065 g, 0.26 mmol) ilave edildi ve üzerine 2-3 damla DBU katıldı. Karışıma azot balonu takılarak  $160^\circ\text{C}$ 'de yağ banyosunda 24 saat karıştırıldı. Oluşan ürün suda çöktürüldü. Ürün bol su ile yıkanarak saflaştırıldı ve kurutuldu. %53 verimle (**4b**) nolu yeşil renkli ürün elde edildi.

## BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

### 4.1. Deneyisel Veriler



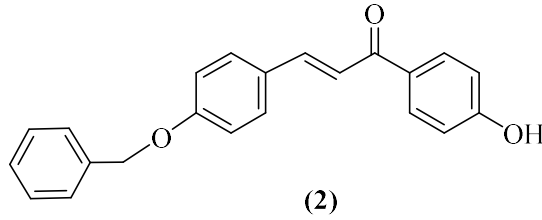
Şekil 4.1. 4-(benziloksi) benzaldehit

4- (benziloksi) benzaldehit (**1**): 1,0 g 4-hidroksi benzaldehit (8,19 mmol) ve 1,13g  $K_2CO_3$  (8,19 mmol) karışımına DMF de çözülmüş olan 1,0 g bezil klorür (8.19 mmol) eklenerek karıştırıldı. Gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak % 87 verimle **1** nolu bileşik beyaz katı olarak elde edildi.  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 1, EK 2 ve EK 3’de verilmiştir.

FT-IR max/ $cm^{-1}$ : 3362  $cm^{-1}$  (Ar-H); 2829  $cm^{-1}$  (aliphatic C-H); 1685  $cm^{-1}$  (C=O); 1598, 1572, 1508  $cm^{-1}$  (Ar-C=C); 1018  $cm^{-1}$  (C-O-C).

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$  /  $CD_3OD$  : 5/1)  $\delta$  ppm: 9.86 (s, 1H), 7.82 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.48 – 7.32 (m, 6H), 7.06 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 5.12 (s, 3H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$  /  $CD_3OD$  : 5/1)  $\delta$  ppm: 190.77, 163.62, 135.85, 131.93, 129.96, 128.65, 128.26, 127.44, 115.04, 70.13.



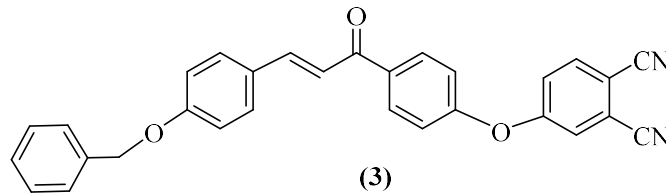
Şekil 4.2. (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on

(E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**): 0.5 g (2.36 mmol) 4-(benziloksi) benzaldehid (**1**) ve 0,321 g (2.36 mmol) 4-hidroksiasetofenon karışımını etanol de karıştırılarak damla damla 0.5 ml tiyonil klorür eklendi. Gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak % 89 verimle ürün **2** nolu bileşik sarı katı olarak elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 4, EK 5 ve EK 6'de verilmiştir.

FT-IR max/ $\text{cm}^{-1}$ : 3059  $\text{cm}^{-1}$  (OH); 3049  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-H); 2849  $\text{cm}^{-1}$  (aliphatic C-H); 1641  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1597, 1586  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-C=C); 1037 (C-O-C).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  /  $\text{CD}_3\text{OD}$  : 5/1)  $\delta$  ppm: 7.97 (d,  $J = 10.3$  Hz, 1H), 7.77 (d,  $J = 15.5$  Hz, 0H), 7.61 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.51 – 7.35 (m, 2H), 7.02 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 6.92 (d,  $J = 9.9$  Hz, 0H), 5.12 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$  /  $\text{CD}_3\text{OD}$  : 5/1)  $\delta$  ppm: 189.48, 161.57, 160.68, 143.96, 136.38, 131.10, 130.20, 128.69, 128.20, 127.96, 127.54, 119.63, 115.44, 115.24, 70.11, 0.01.



Şekil 4.3. (E)-4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi) ftalonitril

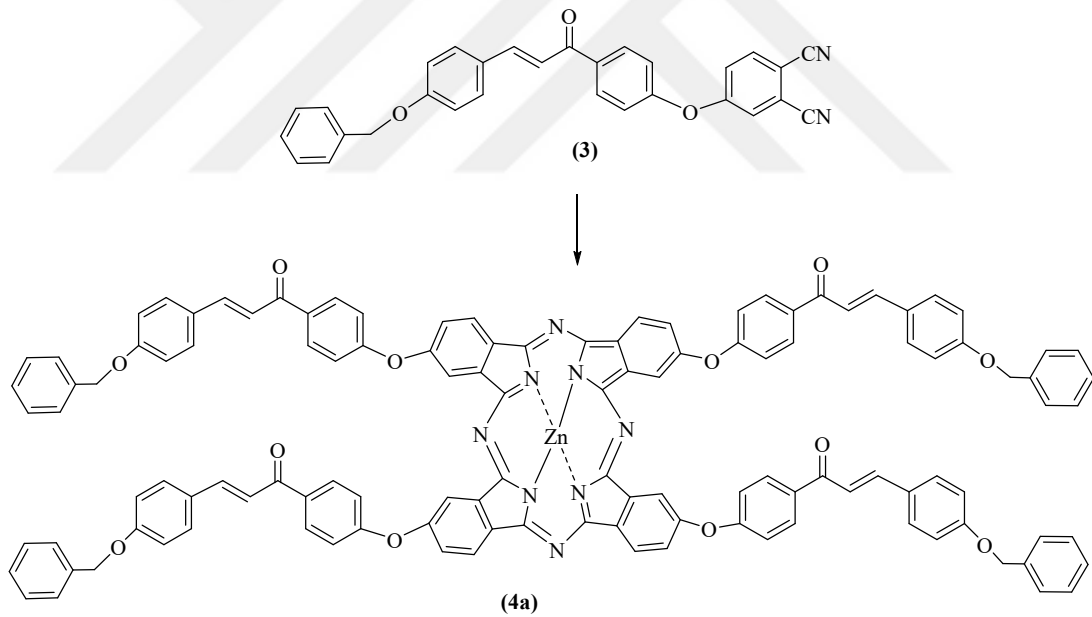
(E)-4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi) ftalonitrilin (**3**): 1.14 g (3.45 mmol) (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**) ve 0,6 g (3.45 mmol) 4-nitroftalonitril karışımına 0.57 g (4.14 mmol) susuz  $\text{K}_2\text{CO}_3$  eklendi. Gerekli saflaştırma işlemleri yapılarak % 76 verimle ürün **3** nolu bileşik turuncu

renginde elde edildi.  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve IR spektrumları sırasıyla EK 7, EK 8 ve EK 9’de verilmiştir.

FT-IR max/ $\text{cm}^{-1}$ : 3073  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-H); 2949  $\text{cm}^{-1}$  (aliphatic C-H); 2230  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1655  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1588, 1575, 1508  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ); 1025  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 8.13 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.89 – 7.73 (m, 1H), 7.63 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.47 – 7.29 (m, 3H), 7.19 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.03 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 5.13 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 188.97, 161.29, 160.86, 157.35, 145.58, 136.50, 135.85, 131.46, 130.67, 128.95, 128.48, 127.77, 122.59, 122.41, 120.38, 119.26, 118.11, 115.58, 115.06, 110.06, 70.36.

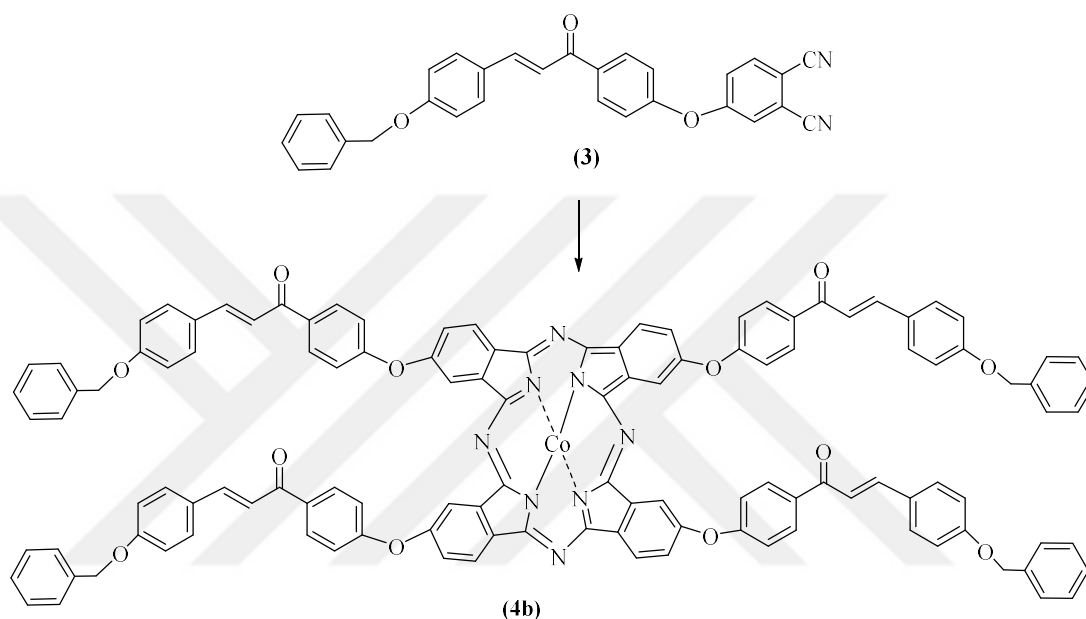


Şekil 4.4. Çinko (II) ftalosiyenin (4a)

Çinko (II) ftalosiyenin (4a): 0.1 g (0.22 mmol) (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilolil) fenoksi) ftalonitrilin (3) bileşiğine 0.058 g (0.26 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi ve üzerine 2-3 damla DBU katıldı. %43 verimle 4a nolu yeşil renkli ürün elde edildi. UV-Vis, kütle ve IR spektrumları sırasıyla EK 10, EK 11, EK 12’de verilmiştir.

FT-IR  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3063  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-H); 2958  $\text{cm}^{-1}$  (aliphatic C-H); 1657  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1594, 1574, 1505  $\text{cm}^{-1}$  (C=N, C=C); 1025  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C). UV-vis (DMF),  $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 679, 613, 347.

MALDI-TOF MS:  $m/z$   $[M]^+$  calcd. for  $\text{C}_{120}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Zn}$ :1891.38; found  $[M^+]$  1891.17,  $[M^+\text{DIT}]$  2043.94.



Şekil 4.5. Kobalt (II) ftalosiyenin (4b)

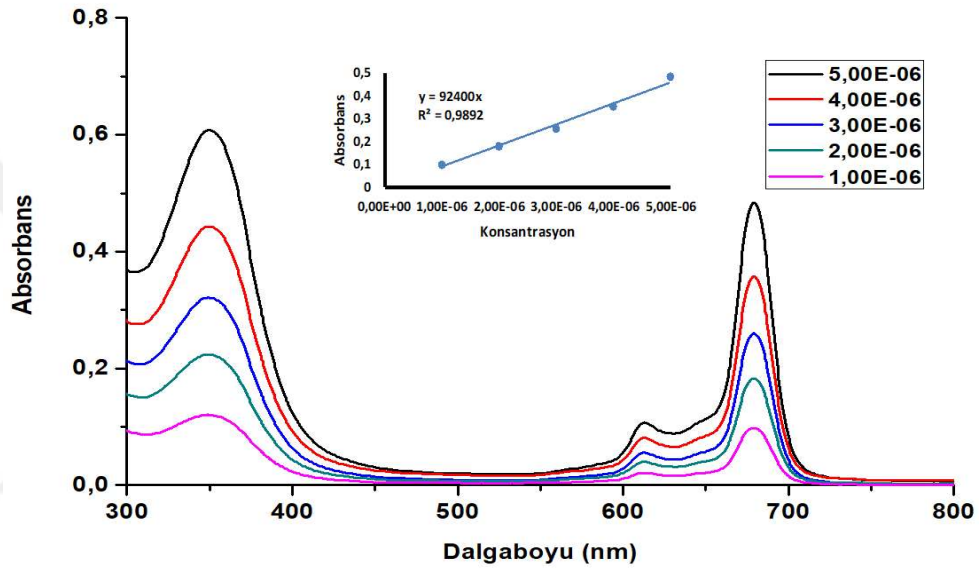
Kobalt (II) ftalosiyenin (**4b**): 0.1 g (0.22 mmol) (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akriloyl) fenoksi) ftalonitrilin (**3**) bileşiğine 0.065 g (0.26 mmol)  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi ve üzerine 2-3 damla DBU katıldı. %53 verimle **4b** nolu yeşil renkli ürün elde edildi. UV-Vis, kütle ve IR spektrumları sırasıyla EK 13, EK 14, EK15’de verilmiştir.

FT-IR  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3066  $\text{cm}^{-1}$  (Ar-H); 2930  $\text{cm}^{-1}$  (aliphatic C-H); 1656  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1592, 1556, 1507  $\text{cm}^{-1}$  (C=N, C=C); 1025  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C). UV-vis (DMF),  $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ): 672, 611, 339.

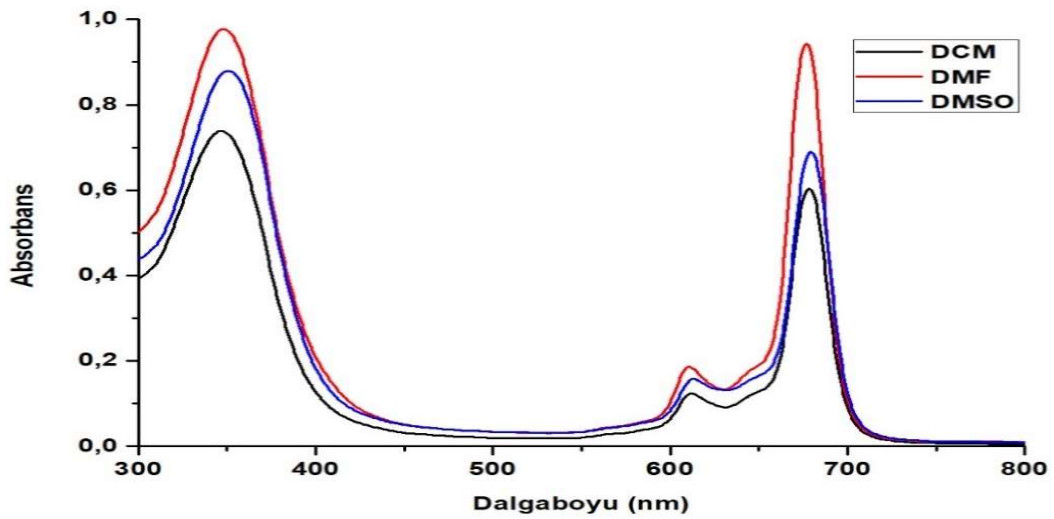
MALDI-TOF MS:  $m/z$   $[M]^+$  calcd. for  $\text{C}_{120}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}$ :1884.94; found  $[M^+]$  1884.78.

#### 4.2. Agregasyon Ölçümü

Sentezlenen kalkon grubu bulunduran ftalosiyanın bileşiğinin (4a) DMSO içerisinde, değişik konsantrasyonlardaki absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelendi. Alınan UV-Visible grafiklerinden elde edilen sonuçlardan Lambert-Beer eşitliği kullanılarak molar absorpsiyon katsayıları hesaplandı ve bileşiğin UV-Visible ölçümlerinin yapıldığı çözücüde agregate olmadığı sonucuna varıldı.



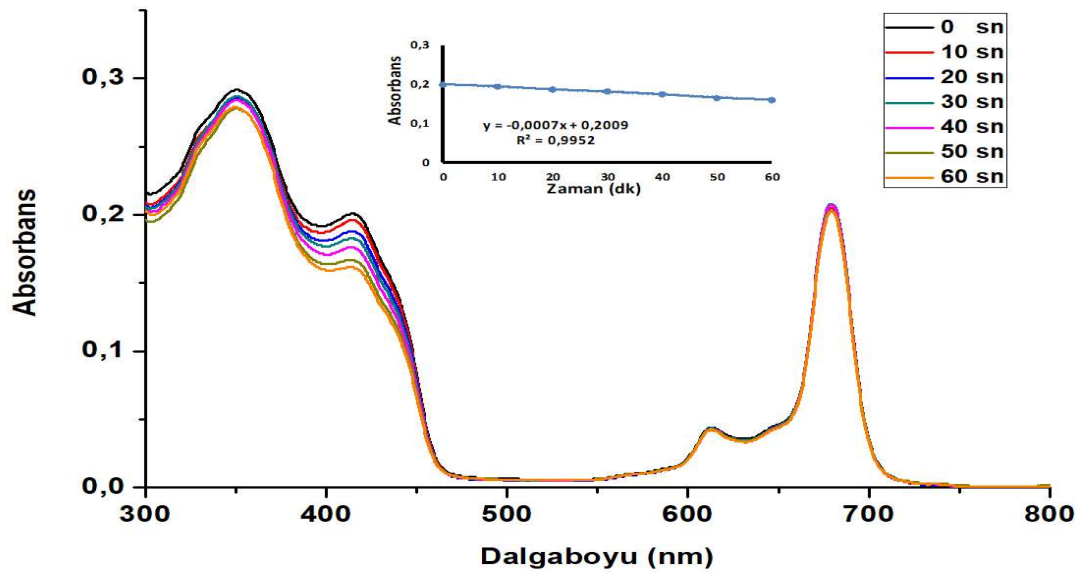
Şekil 4.6. (4a) nolu bileşiğin farklı derişimlerde ( $5 \times 10^{-6}$ -  $1 \times 10^{-6}$  M) DMSO çözücüsü içerisinde alınan UV-Visible spektrumu



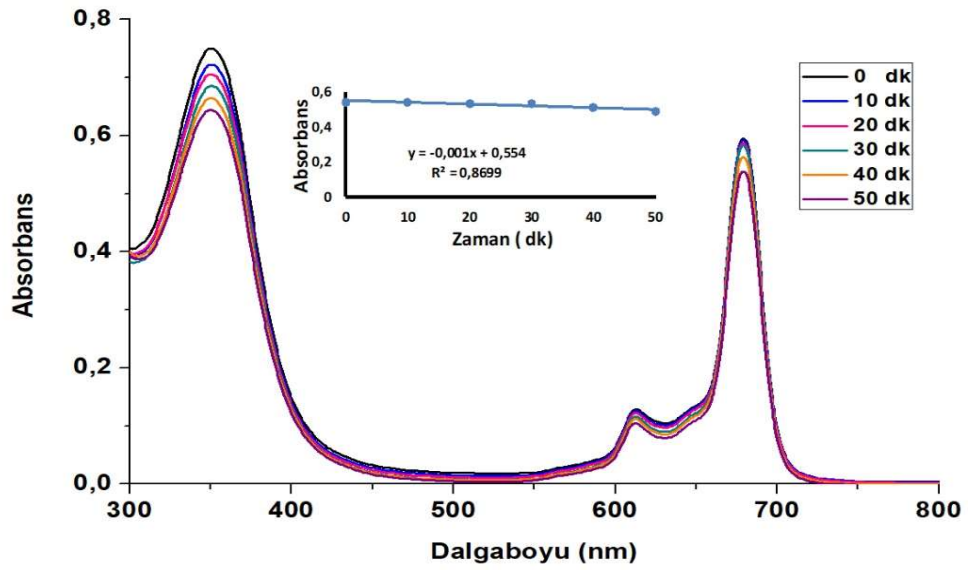
Şekil 4.7. (4a) nolu bileşiğin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonunda farklı çözücülerdeki UV-Vis spektrumları

Tablo 4.1. (4a) nolu bileşiğe ait THF, DMSO ve DMF içindeki absorptans ve logaritmik molarekstinksiyon katsayıları değerleri

| Çözücü | B bandı (nm) | log $\epsilon$ | Q bandı (nm) | log $\epsilon$ | Q'bandı (nm) | log $\epsilon$ |
|--------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| DMSO   | 338,5        | 4,73           | 603          | 4,26           | 662,5        | 4,75           |
| DMF    | 348,5        | 4,81           | 608          | 4,54           | 672,5        | 5,07           |
| THF    | 330,5        | 4,93           | 602          | 4,46           | 663,5        | 4,97           |



Şekil 4.8. (4a) nolu bileşiğin farklı sürelerdeki singlet oksijen UV-Vis spektrumları



Şekil 4.9. (4a) nolu bileşiğin farklı süredeki fotobozunma UV-Vis spektrumları

### 4.3. Elektrokimyasal Ölçüm

Elektrokimyasal ölçümler için ftalosiyanin kobalt (II) (**4b**) çözeltisi, karşıt olarak Pt telin, çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrotun (GCE) ve referans elektrot olarak ise susuz Ag/AgCl'nin kullanıldığı bir hücreye alındı. Elektrokimyasal ölçümler, hücrenin bağlandığı bir potansiyostatla  $0.100 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızında yapıldı. Söz konusu hücreden ölçümler öncesinde yüksek saflıkta azot gazı geçirildi ve ölçüm esnasında da söz konusu gaz hücre atmosferi olarak kullanıldı.

Söz konusu ftalosiyaninin dönüşümlü (CV) ve kare dalga voltamogramlarında (SWV) bir yükseltgenme ( $O_1$ ) ve iki indirgenme ( $R_1$  ve  $R_2$ ) prosesleri görülmektedir (Şekil 4.10. ve Tablo 4.2.). Bilindiği üzere kobalt içeren ftalosiyaninlerde metalin d orbitalleri ftalosiyaninin HOMO ve LUMO seviyeleri arasında yer aldığı için ilk indirgenme metalde gerçekleşir [39]. Buna göre  $R_1$  redoks çifti kobalta ait redoks prosesine karşılık gelmektedir.  $R_2$  ve  $O_1$  ise ftalosiyanin halkasından kaynaklanmaktadır. Her iki voltamograma göre  $O_1$  prosesinin katodik pik akımının gözlenememesinden dolayı elektrokimyasal dönüşümlülüğü yoktur. Buna karşın özellikle SWV'den görüldüğü üzere  $R_1$  yarı-dönüşümlüdür. Yine farklı tarama hızlarında alınmış voltamogramlara göre  $R_2$  prosesinin hem anodik hem de katodik akımları neredeyse aynı olduğu için

söz konusu proses dönüşümlüdür. Sonuç olarak söz konusu kompleksin elektrokimyasal dönüşümlülük ya da tersinirlik bakımından yükseltgenmesinden ziyade indirgenmesi daha iyidir.

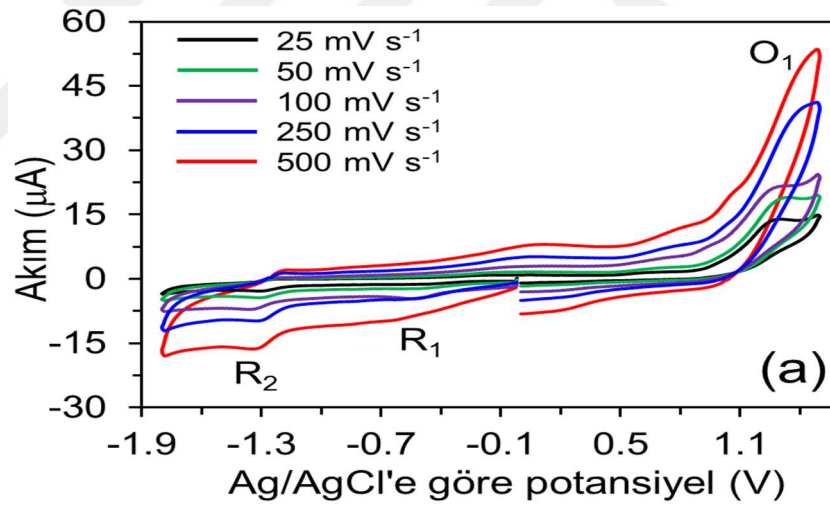
Tablo 4.2. (4b) nolu kompleksin voltametrik verileri.

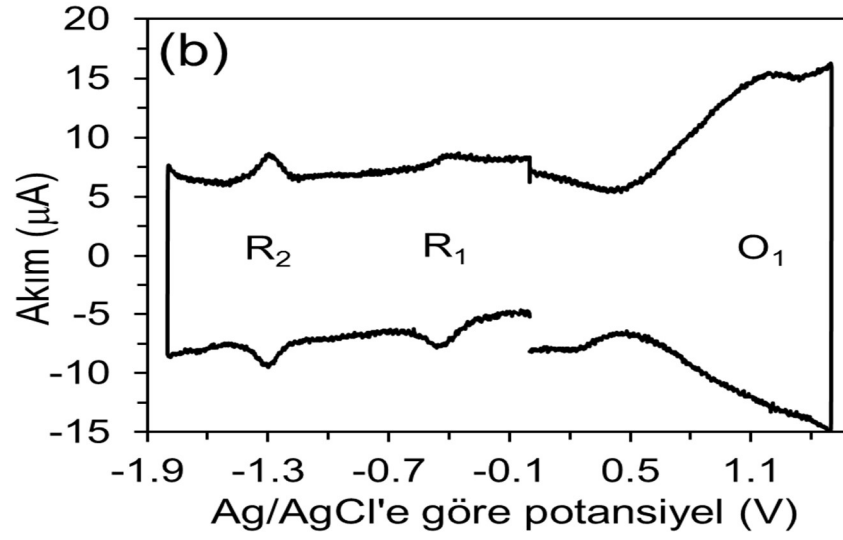
| Boya        | Parametre                       | Redoksprosesi  |                |                |
|-------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|             |                                 | O <sub>1</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
| <b>CoPc</b> | $E_{1/2}$ (V) <sup>a</sup>      | 1.26           | - 0.45         | - 1.30         |
|             | $\square E_p$ (mV) <sup>b</sup> | -              | 232            | 56             |
|             | $I_{pa}/I_{pc}$ <sup>c</sup>    | -              | 0.54           | 0.91           |

<sup>a</sup> $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ .

<sup>b</sup> $\square E_p = E_{pa} - E_{pc}$ .

<sup>c</sup> $I_{pa}/I_{pc}$ = Anodikpik akımının katodikpik akımına oranı.





Şekil 4.10. 0.5 mM için ftalosiyanın kobalt (II) (4b) kompleksinin 0.1 M tetrabütülamonyumtetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>) içeren dimetilsülfoksit (DMSO) içerisindeki dönüşümlü (a) ve kare dalga (b) voltamogramları

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada 4-(benziloksi)benzaldehit (**1**), (E)-3-(4-(benziloksi)fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**), (E)-4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilolil) fenoksi ftalonitrilin (**3**), çinko (II) ftalosiyenin (**4a**) ve kobalt (II) ftalosiyenin (**4b**) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyenin bileşikleri diklormetan, etilasetat, asetonitril gibi çözücülerle yıkanarak ve kolon kromatografisi yöntemi yapılarak saflaştırılmıştır. Bu ürünlerin yapıları  $^1\text{H}$ -NMR $^1$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR $^1$ , kütle spektrometresi, UV-Vis ve FT-IR spektrofotometresi ölçümleri ile aydınlatılmıştır

4-hidroksibenzaldehit ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  karışımına DMF de çözülmüş olan benzil klorür eklenerek beyaz renkli katı bileşik % 87 verimle 4-(benziloksi) benzaldehit (**1**) bileşiği elde edilmiştir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 10 ppm civarında karbonil pikinin varlığını, 5 ppm civarında  $\text{O}-\text{CH}_2$ ' deki protonlar singlet piki olarak gözlenmiştir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunu incelediğimizde 190 ppm civarında aldehit pikinin varlığı yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda görülen 10 karbon sinyali ise yapı ile tam uyum içinde olduğu görülmektedir  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (EK 1 ve 2'de) verilmiştir.

4-(benziloksi)benzaldehit (**1**) ve 4-hidroksiasetofenon karışımı ethanol içerisinde tiyonil klorür eklenerek sarı renkli katı bileşik % 89 verimle (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**) elde edilmiştir.  $^1\text{H}$  NMR analizinde OH piki 1-5 ppm arasında oynayan pik olduğu için 3 ppm civarındaki pikin altında kaldığı için spektrumda gözlenmemiştir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda görülen 15 karbon sinyali ise yapı ile tam uyum içinde olduğu görülmektedir.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (EK 4 ve 5' de) verilmiştir.

(E)-3-(4- (benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**) bileşik yapısındaki -OH grubu bağın 4-nitroftalonitril reaktifiyle muamele edilmesiyle turuncu renkli bileşik %76 verimle (**3**) elde edilmiştir. Bu bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR analizinde 8 ppm civarında ftalonitrilin yanındaki karbon atomlarının üzerindeki protonlara ait olduğu görülmektedir. 5 ppm civarında ise O-CH<sub>2</sub>' deki protonlar singlet piki olarak gözlenmiştir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda görülen 189 ppm civarındaki pikin karbonil karbonuna ait olduğu görülmektedir. 115 ppm civarında ise nitrile ait karbonların varlığını göstermektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda görülen 22 karbon sinyali ise yapı ile tam uyum içinde olduğu görülmektedir. (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi) ftalonitrilin ürünü (**3**)  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (EK 7 ve 8'de) verilmiştir.

4-hidroksi benzaldehitin DMF' de çözülerek K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve benzil klorür ilavesi ile elde edilen 4-(benziloksi)benzaldehit (**1**) bileşiğinin FT-IR spektrumu (EK 3) incelendiğinde 1018 cm<sup>-1</sup> deki C-O-C pikinin gözlenmesi, 4-hidroksi benzaldehit ile benzil klorürün birbiriyle bağ oluşturarak 1 nolu bileşiği oluşturduğunu göstermektedir. 1 ve 2 no'lu bileşiklerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında (E)-3-(4- (benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (**2**) bileşiğinde (EK 6) gözlenen 3059 cm<sup>-1</sup>'deki -OH pikinin, 1 nolu bileşiğin, FT-IR spektrumunda EK 3' de gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 2 nolu bileşiğin 4-nitroftalonitril ile DMF içerisinde azot gazı ortamında susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenerek elde edilen (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi) ftalonitrilin (**3**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda (EK 9) gözlenen 2230 cm<sup>-1</sup>'deki nitril pikinin varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir.

Çalışmanın diğer kısmında agregasyon değerlerine bakıldığında sentezlenen ftalosiyanın bileşiğinin DMSO içerisinde değişik konsantrasyonlardaki ( $5 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-6}$ ) absorpsiyonları ölçülerek agregasyon özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen **4a** numaralı bileşiğin UV-vis spektrumları DMSO'da  $5 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon aralığında incelendiğinde; kısa dalga boyunda kayma (maviye kayma) ve konsantrasyonu arttırıldıkça absorbansında herhangi bir kayma görülmemiştir. Ayrıca en yüksek dalga boyunda absorpsiyona karşı konsantrasyon grafiği çizildiğinde arasındaki oranın Lambert-Beer yasasına uygun şekilde değiştiği görülmüştür. Bu

nedenle **4a** numaralı bileşiklerin DMSO içerisinde  $5 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-6}$  konsantrasyon aralığında agregasyon yapmadığı kanaatine varılmıştır. Bu çalışma ile (E) -4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi) ftalonitrilin (**3**) türevi ftalosiyanın literatüre kazandırılacaktır.



## KAYNAKLAR

- [1] Braun, A., and Tcherniac, J., Uber die producte der einwirkung von acetanhydrid auf phtalamid, Ber. Deutsch. Chem. Ges.,; 40:2709-2714, 1907.
- [2] De Diesbach, H., ve Von der Weid, E., Quelques Sels Complexes o- Dinitriles avecle Cuivre la Pyridine, Helv. Chim. Acta., 886-887, 1927.
- [3] Soppok, R., Ullmans Enzyclöpedia der technischen Chemie, Urban&Schwarzenberg, München, Bd. 18, pp. 501, 1979.
- [4] Turek, P., Petit, P., Andre, J.J., Simon, J., Even, R., Boudjema, B., Guillaud, G. Ve Maitrot, M., A New Series of Molecular Semiconductors: Phthalocyanine Radicals, J. Am. Chem. Soc., 109 , 5119-5122, 1987.
- [5] Paulus E.F., Phthalocyanines, Ulmann's Encylopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Vol.A20, p.213,1992.
- [6] Berezin, B., D., Investigation of metal phthalocyanines in solution. Khim. Tekhnol. 2, 165-172, 1959.
- [7] Hurley, T.J., Rolomson, M.A., Trotz, S.1., Complexes derived from 1,3-diiminoizindolne-containing ligands. ii. the stepwise formation of nickel phthalocyanine. Inorg. Chem., 6(3), 389-392, 1967.
- [8] Easpar, S., Synthesis of 2,4,17,24-Tetra-t-Butil Phthalocyaninato Zn(II) and Identification of Its Reaction Mechanism, Tetrahedron,;43:1083-1089, 1987.
- [9] Barret, P.A., Dent, C.E. ve Lönsteal, R.P., Phthaiocyanines Part VII., Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of The Metallic Derivatives, J. Chem. Soc., 1719-1736, 1936.
- [10] Gregory, P., High TecnologyApplications of Organic Colorants, Part IV, Plenum Press, New York,; 215–253, 1991.
- [12] Lever, A.B.P., Leznoff, C.C., Phthalocyanines Properties And Applications, VCH, Weinheim, Vol.1-4, 1989-1996.
- [13] Gürek, A.,G., Tetratiya-makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyininler. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.

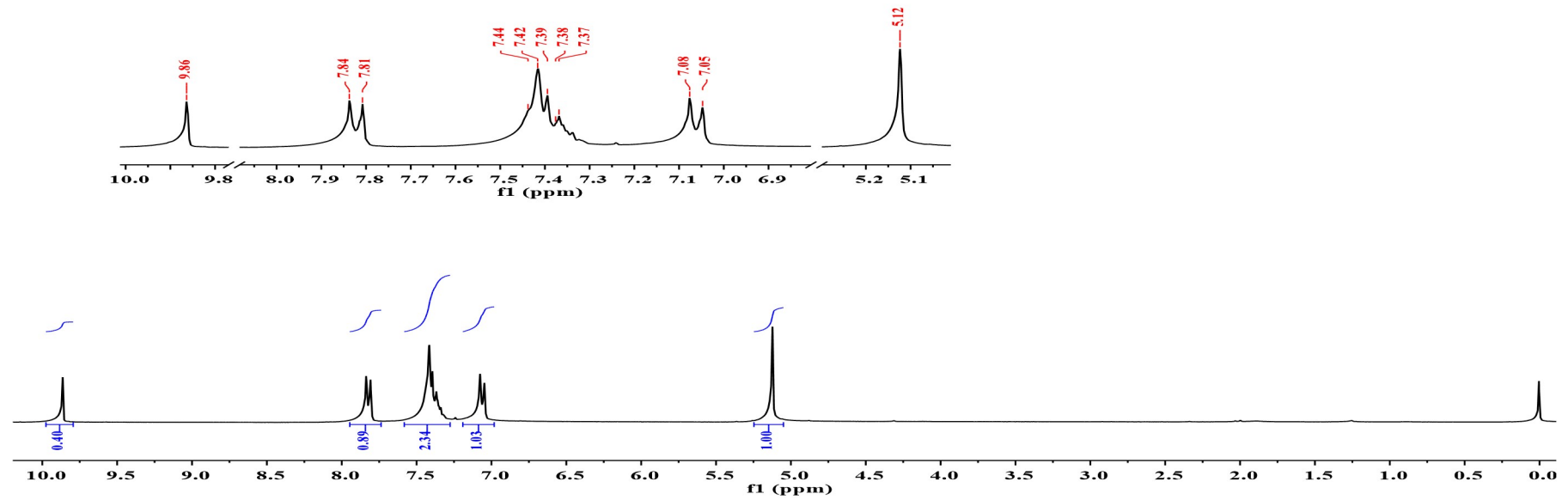
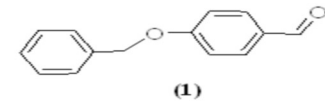
- [14] Ömeroğlu İ., Periferel Tetra Substitue Metalsiz ve Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 2014.
- [15] Erbil H. Y., Eylül “Türkiye”de Tekstil Boyarmaddeleri Ve Organik Pigment Üretimi İmkanları” TÜBİTAK Marmara Bilimsel Ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Kimya Araştırma Bölümü, 1985.
- [16] Sezer, B., Redoks Aktif Grup İçeren Ftalosiyeninler, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [17] Ertunç B.T., Floro Alkiriil Substitue Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [18] Thomas, A. L., Phthalocyanine Research and Applications, *CRC Press*, Florida, 1990.
- [19] Moussavi M., De Cian A., Fischer J. ve Weiss R., *Inorg. Chem.*; 27 : 1287, 1988.
- [20] Roberts G.G., Petty M. C., Baker S., Fowler M. T. ve Thomas N. J., “Thin Solid Films”, 132, 113, 1985.
- [21] Sessler, J. L., Jayawickramarajah, J., Gouloumis, A., Patnos, G.D., Torres, T. ve Guldi, D.M., Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative, *Tetrahedron*, 2123-2131, 2006.
- [22] Matsuzawa, Y., Seki, T. ve Ichimura, K., Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air-water interface. *Thin Solid Films*, 301 162-168, 1997.
- [23] Sielcken, O. E., Van Tilborg, M. M., Roks, M. F. M., Hendriks, R. Drenth, W. Ve Nottle, R. M.J., Sythesis and Aggregation Behavior of Hot Containing Phthalocyanine and Crown Ether Subunits, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 4261-4265, 1987.
- [24] Andre J.-J, Holczer K., Petit P., Riou M.T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M. ve Simon J, *J. Chem. Phys. Lett.*, 115 463, 1985.
- [25] Meller A.ve Ossko A., *Monatsh. Chem.*, 103-150, 1972.
- [26] Dulog L. ve Gittinger A., *Macromolokulare Chemie, Macromolecular Chemistan An Physics*, 194: 394, 1993.

- [27] Saruşık B., Lineer Ftalosiyanin Polimerlerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [28] Pandoven A., Cozien Y. ve L'Her M., "Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Lutetium Diphthalocyanines : Synthesis and Spectroscopic Characterization" New J. Chem., 16:711-718, 1992.
- [29] Karaoğlu, H. R. P., Gül A., Burkut Koçak M., Synthesis and characterization of a new tetracationic phthalocyanine. Dyes and Pigments, 76, 231-235, 2008.
- [30] Atsay A., Koca A., Burkut Koçak M., Transition Met. Chem., 877, 2009.
- [31] Bayır, Z.A., Hamuryudan, E., Bekaroğlu, Ö., Synthesis and Characterization of Phthalocyanines Containing Four 11-Membered Triaza Macrocycles, J. Chem. Res., (S), 12, 702-703, 1999.
- [32] Bıyıklıoğlu, Z., Makrosiklik Grup İhtiva Eden Yeni Çözünür Ftalosyaninlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- [33] Orti, E., Bredas, J. L. ve Clarisse C., Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals, J. Chem. Phys., 92, 2 1228-1235, 1990.
- [34] Herrmann, G.F., Shortt, F., Sturdy, L.A., Thornton, S.R., Willams, A.L., Methods of organic chemistry. New York, 9, 717-833, 1998.
- [35] Gouterman, M., Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Macrocycles, Academic Press, New York, 1977.
- [36] Saka, E.T., Durmuş, M. ve Kantekin, H., Solvent and Central Metal Effects on the Photophysical and Photochemical Properties of 4-benzyloxybenzoxy Substituted Phthalocyanines, Journal of Organometallic Chemistry, 4 ,913-924, 2011.
- [37] Mc keown, N.B., Phthalocyanine materials synthesis, structure and function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [38] Leznoff, C.C. ve Lever A.P.B., Phthalocyanines Properties and Application, VCH Weinheim, 1, 1989.
- [39] Sener, M.K., Koca, A., Gul, A., Kocak, M.B., Synthesis and electrochemical characterization of biphenyl malonic ester substitted cobalt, copper and palladium phthalocyanines. Polyhedron, 26(5): 1070-1076, 2007.

## EKLER

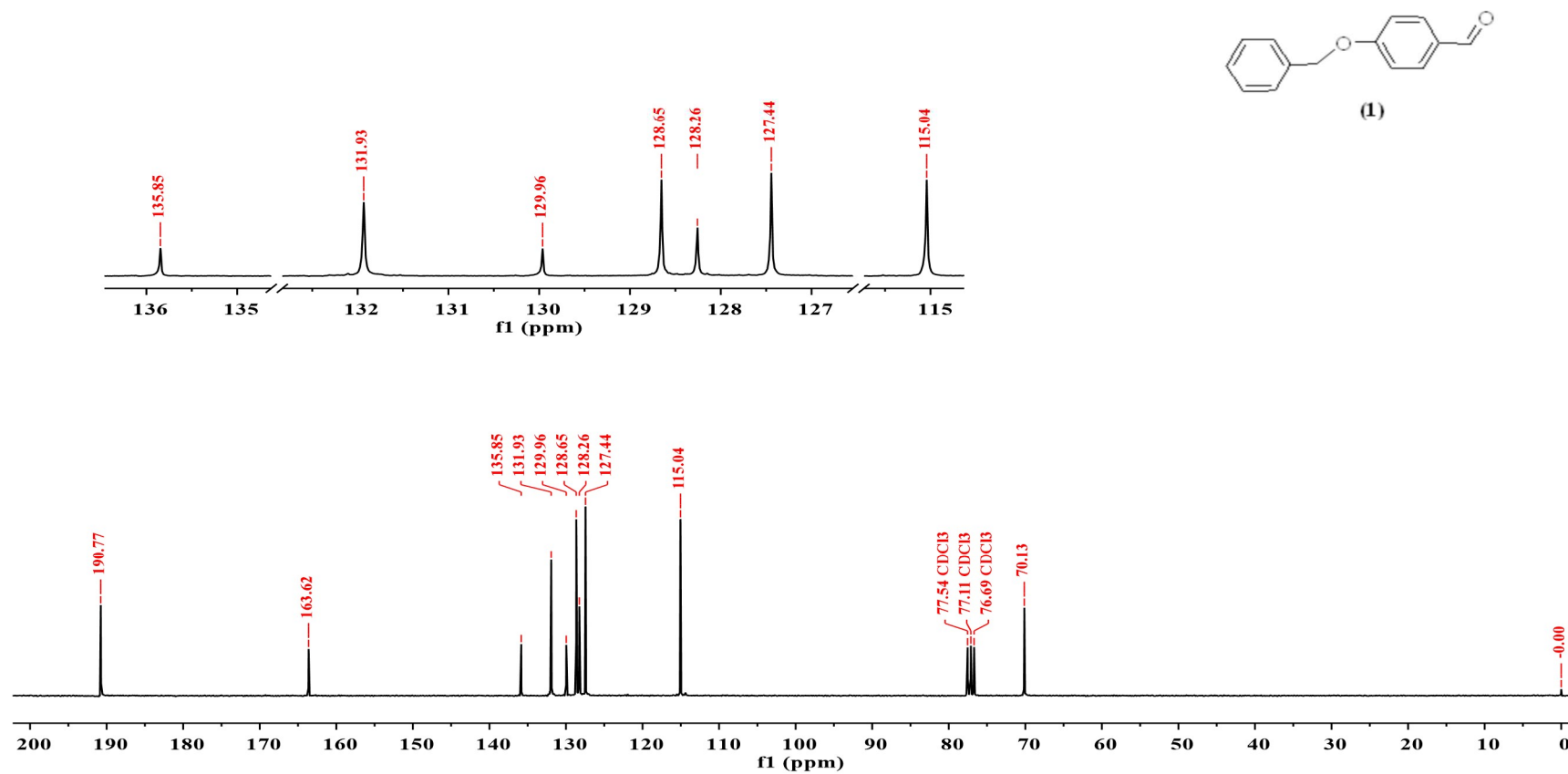
**EK 1:** 4-(benziloksi) benzaldehit (**1**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$  /  $\text{CD}_3\text{OD}$  : 5/1)

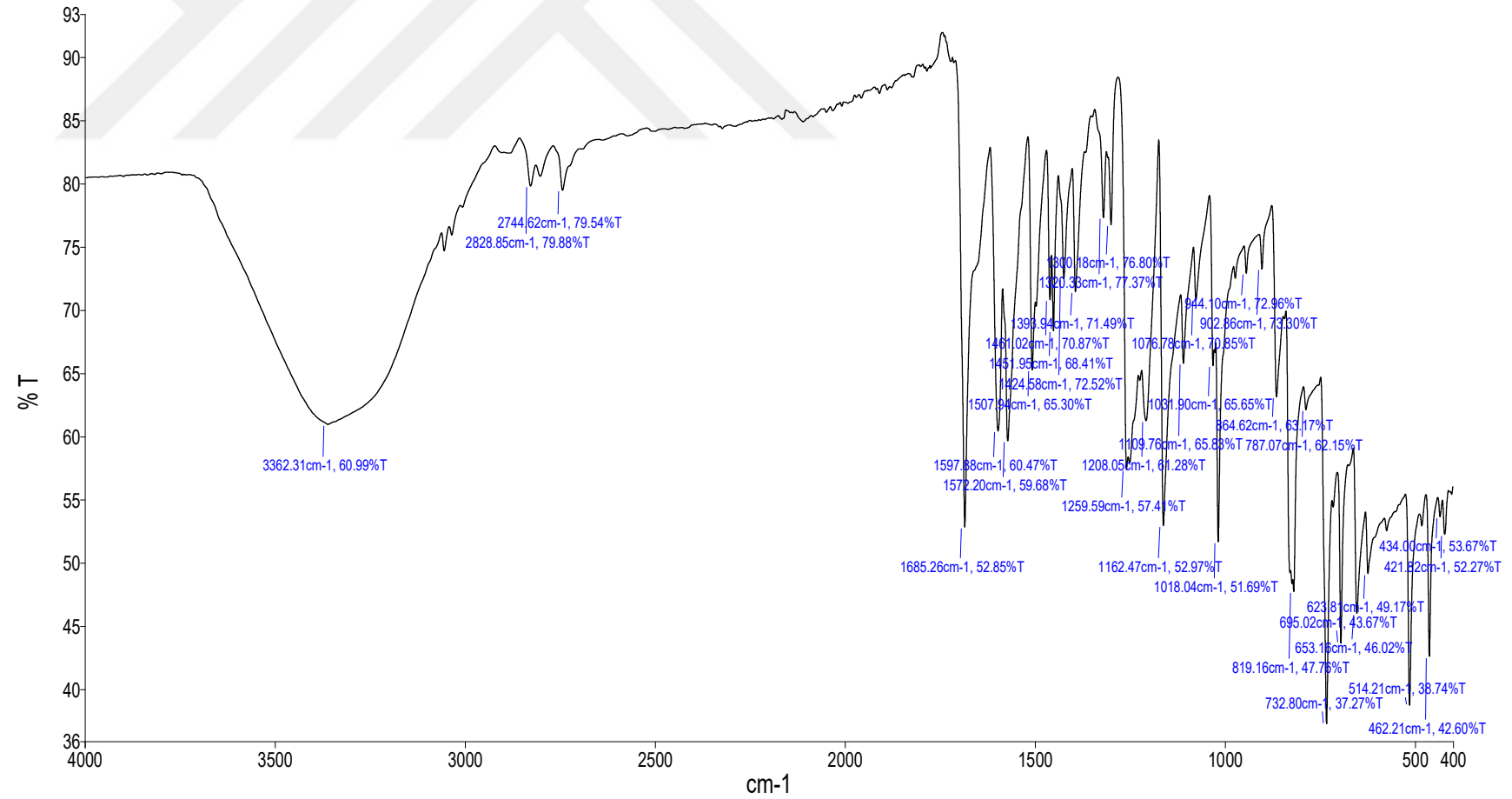
**PROTON**



EK 2: 4-(benziloksi) benzaldehit (1)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$  /  $\text{CD}_3\text{OD}$  : 5/1 )

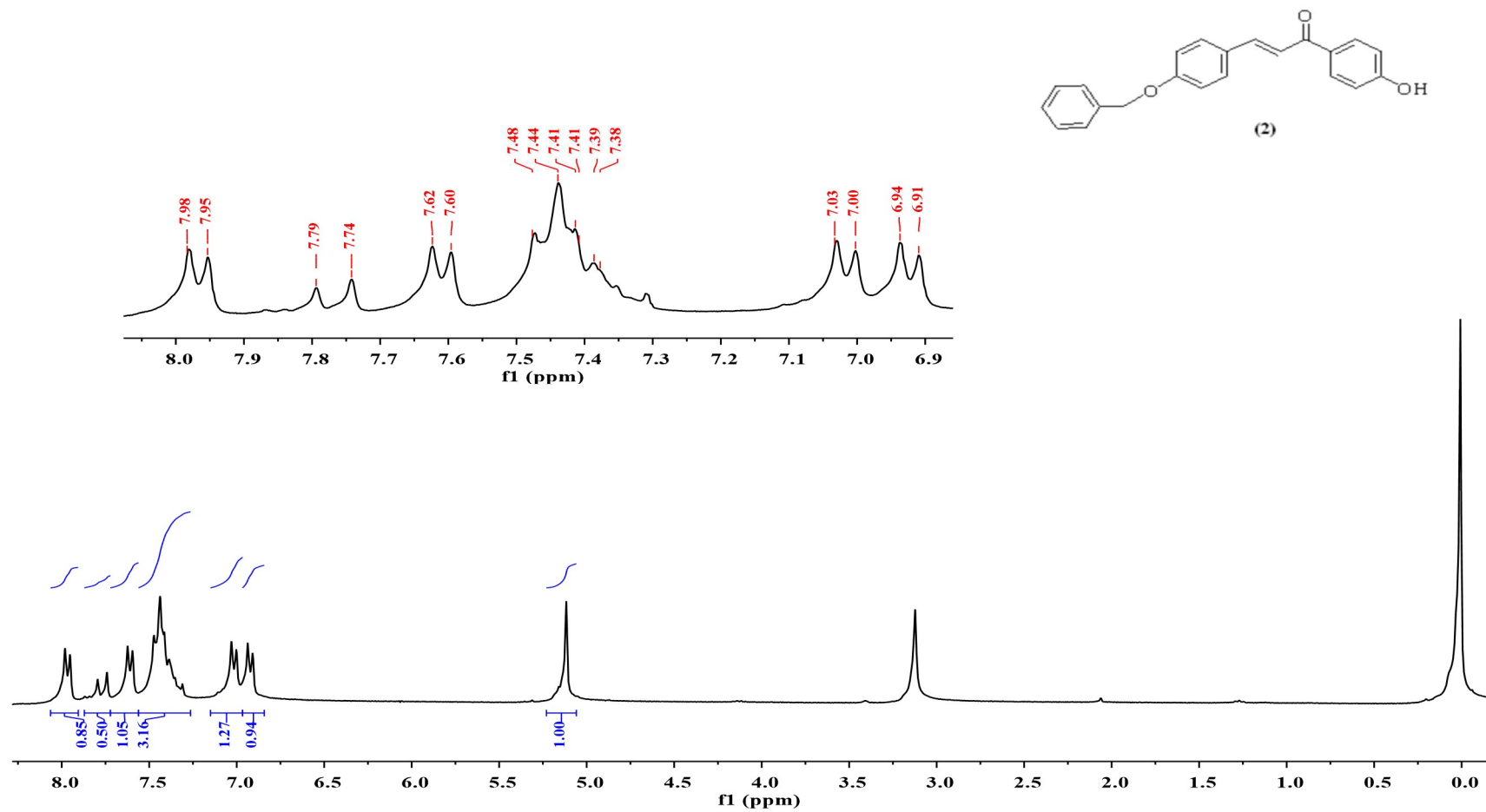
CARBON



**EK 3:** 4-(benziloksi) benzalhit (**1**) maddesinin FT-IR spektrum

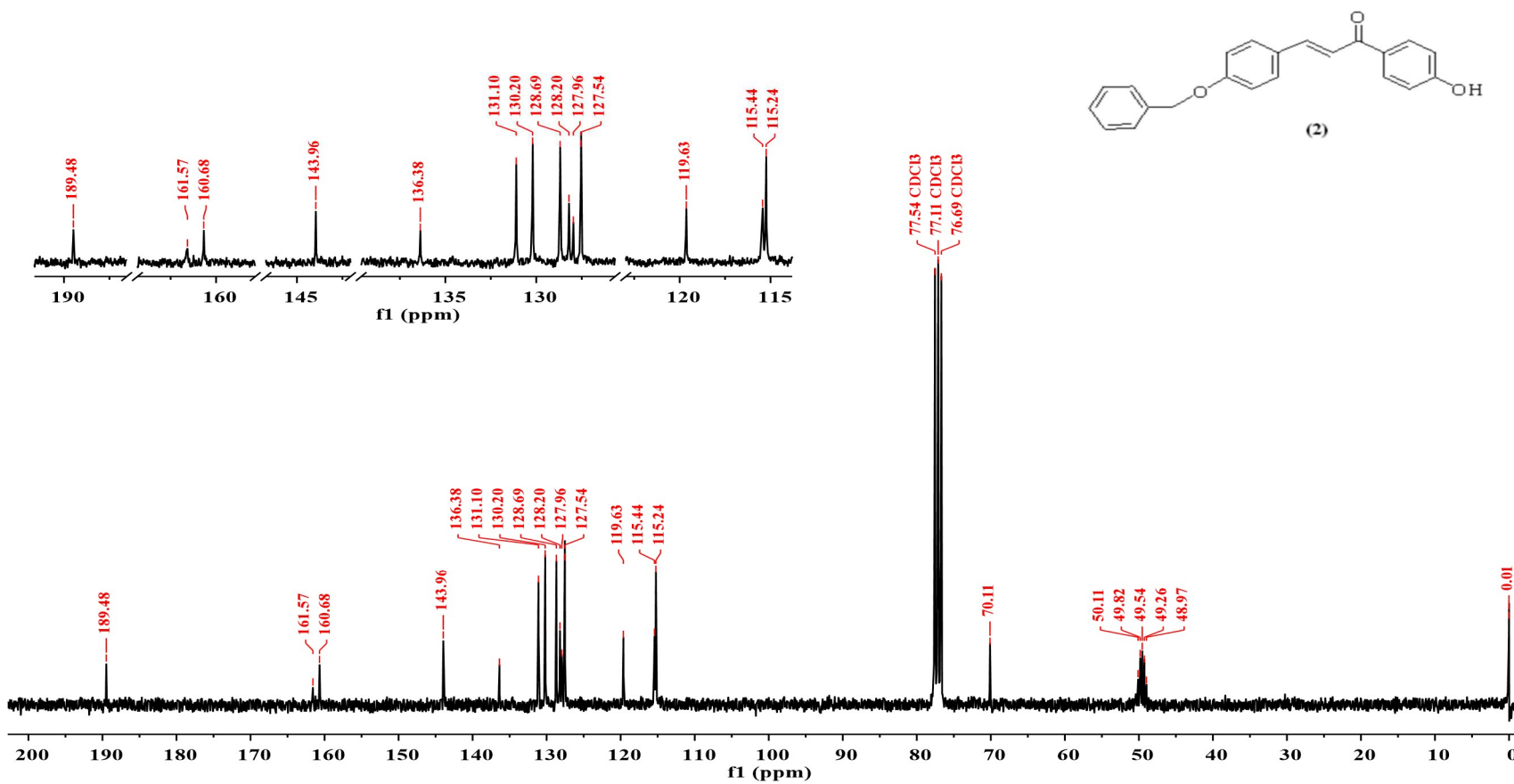
EK 4: (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (2)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD} : 5/1$ )

**PROTON**

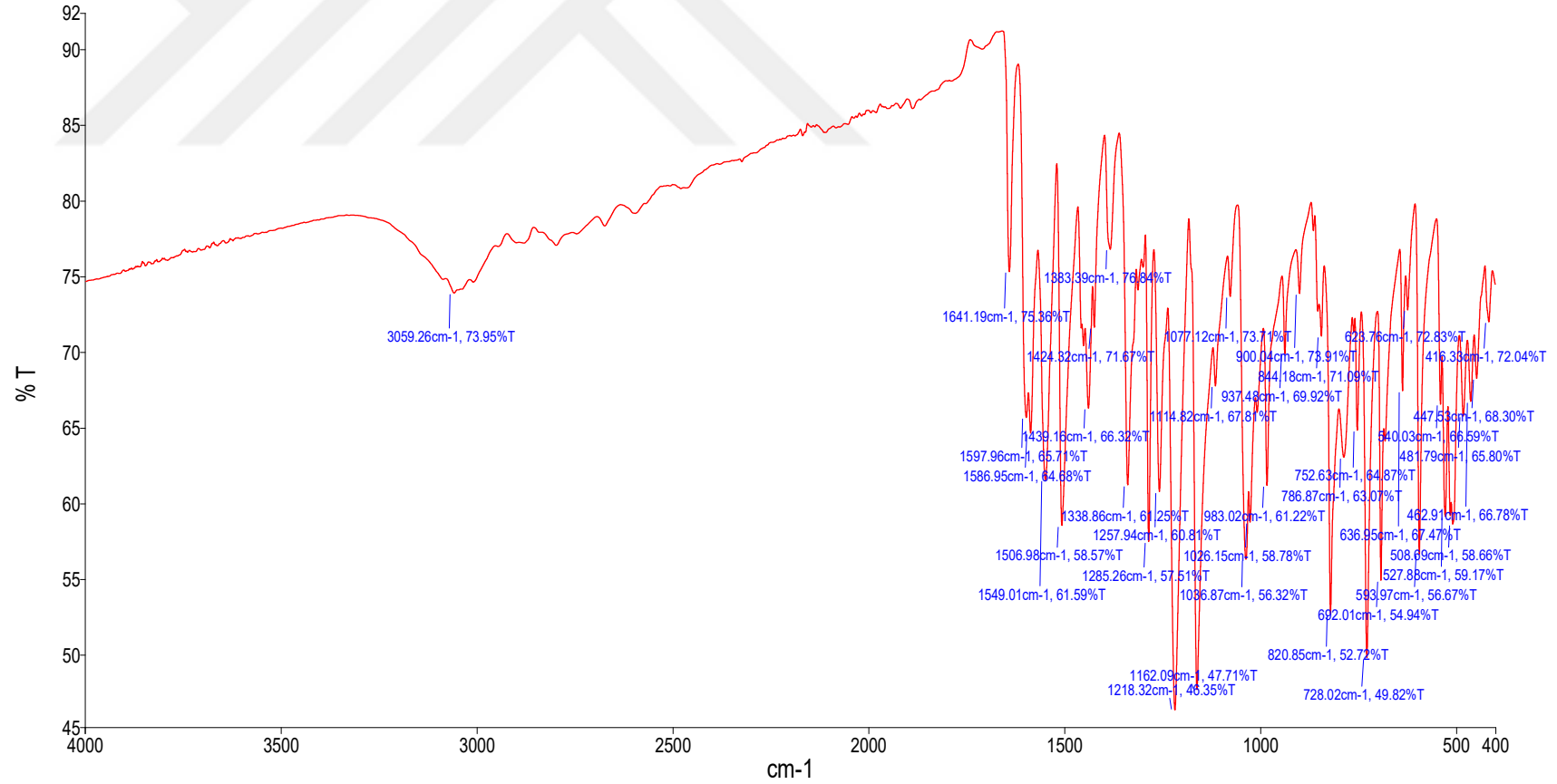


EK 5: (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (2)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (75 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  : 5/1 )

CARBON

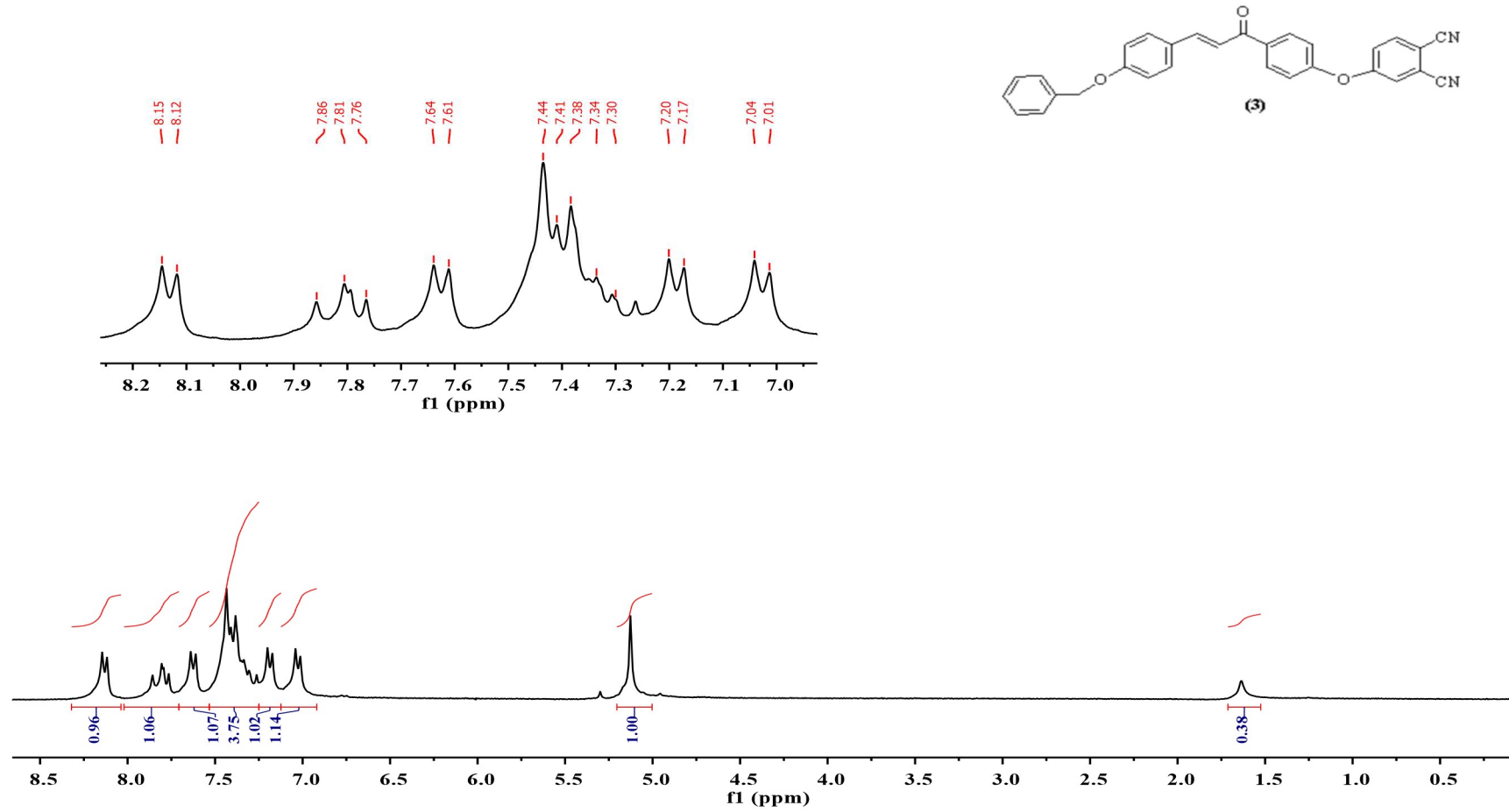


**EK 6:** (E)-3-(4-(benziloksi) fenil)-1-(4-hidroksifenil) prop-2-en-1-on (2) maddesinin FT-IR spektrumu



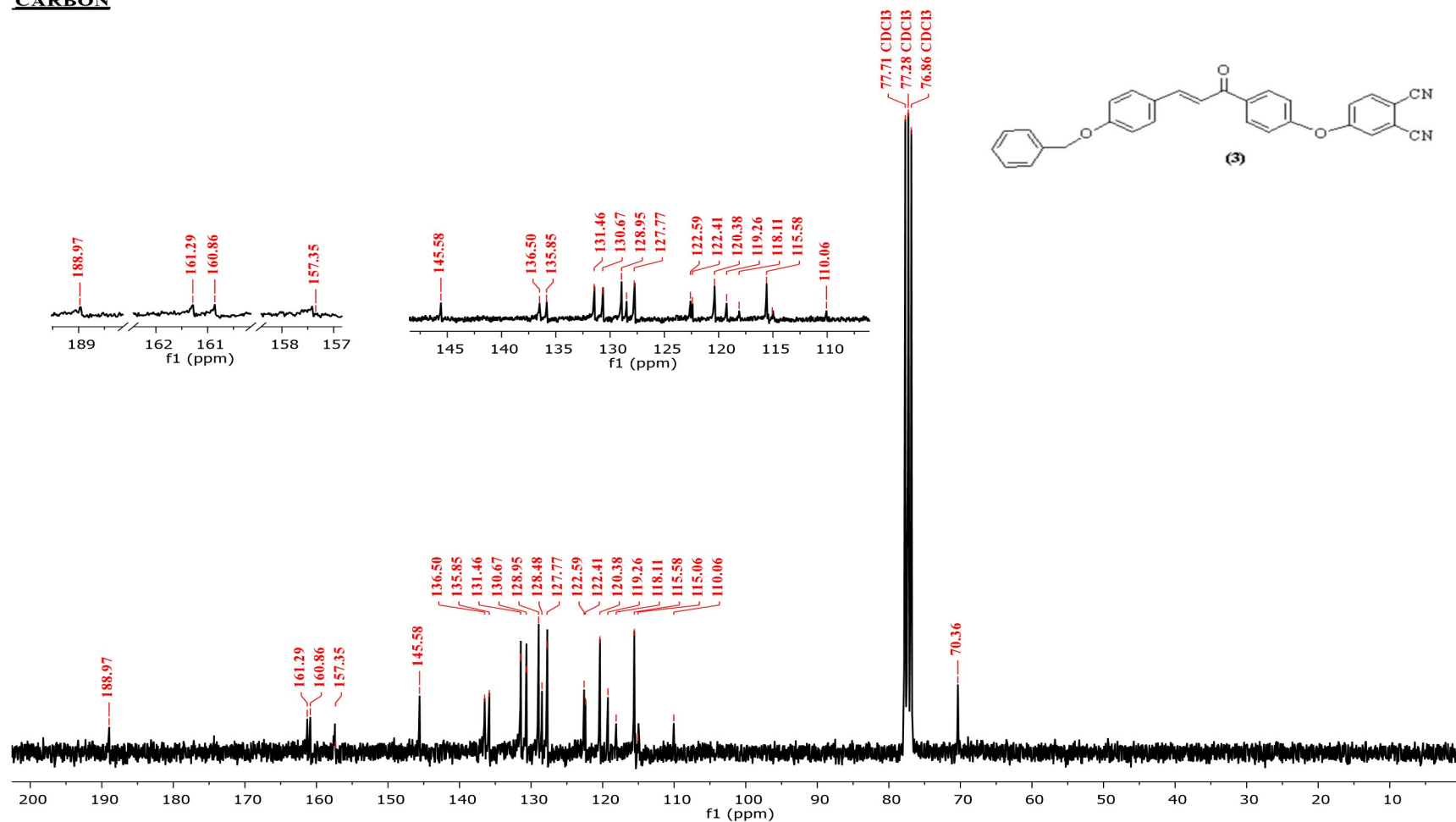
EK 7: (E)-4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akriloi) fenoksi) ftalonitril (**3**)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**PROTON**

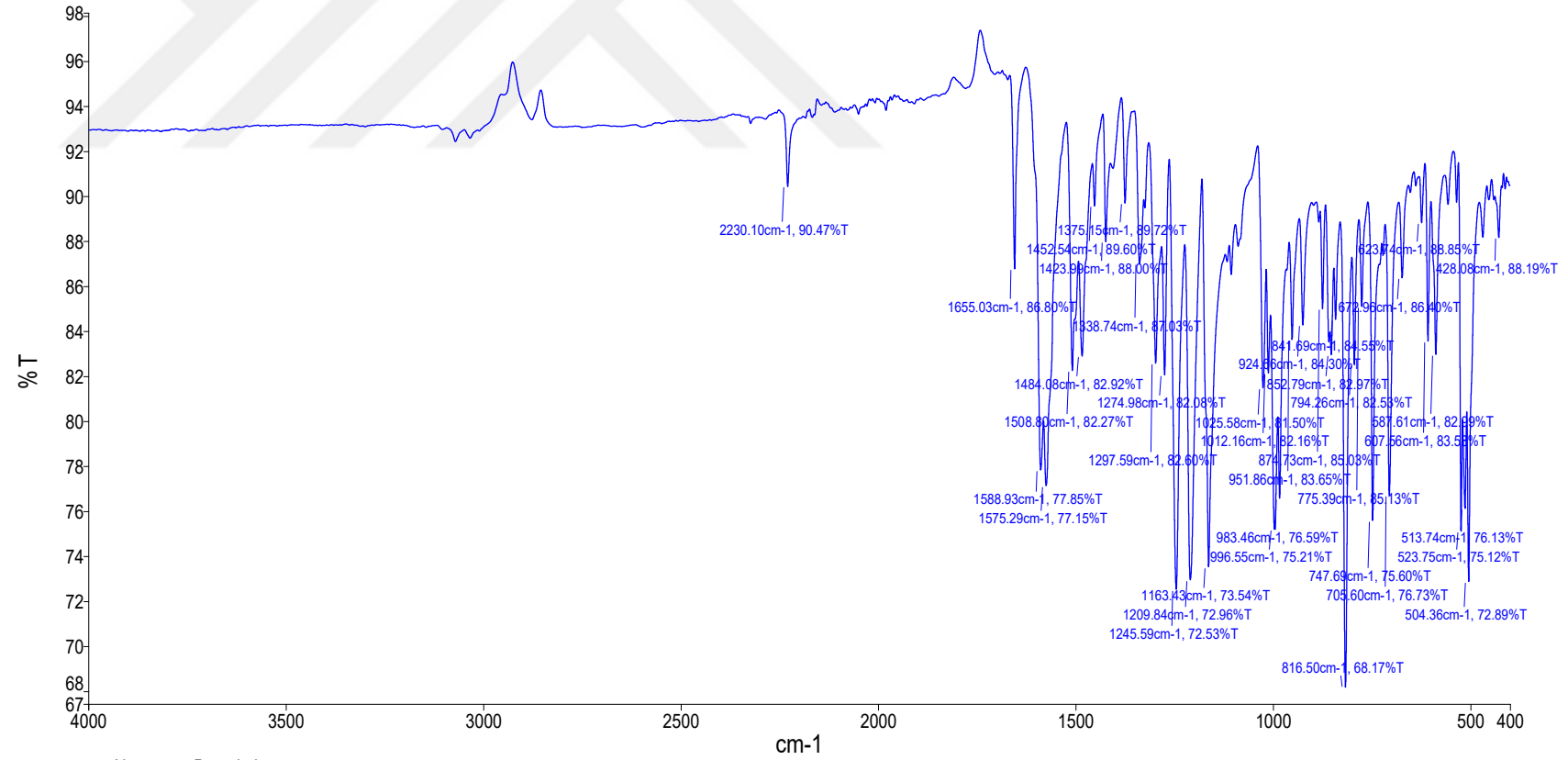


**EK 8:** (E)-4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akriloi) fenoksi) ftalonitril (**3**)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

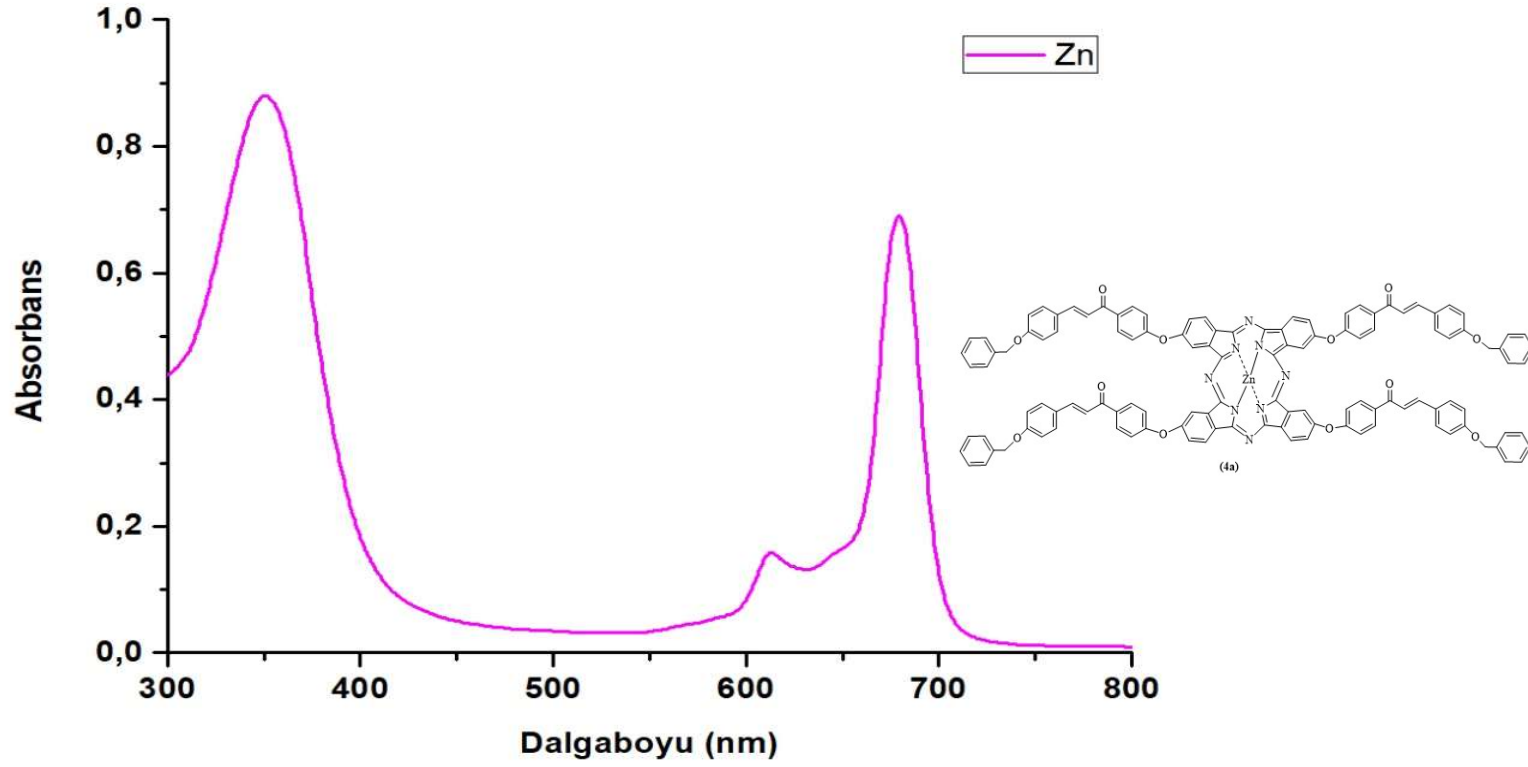
**CARBON**



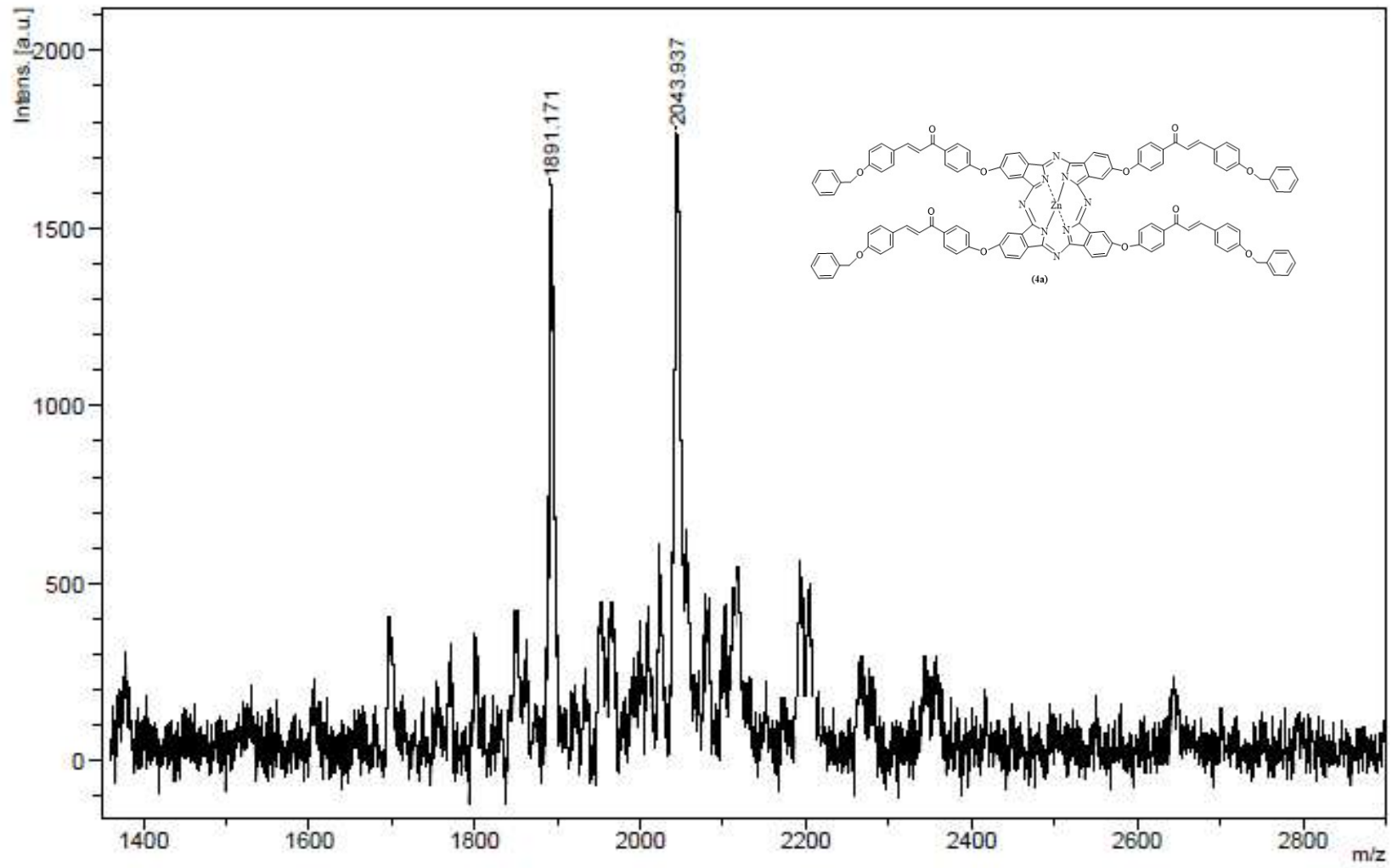
**EK 9:** (E)-4-(4-(3-(4-(benziloksi) fenil) akrilol) fenoksi) ftalonitril (**3**) maddesinin FT-IR spektrumu



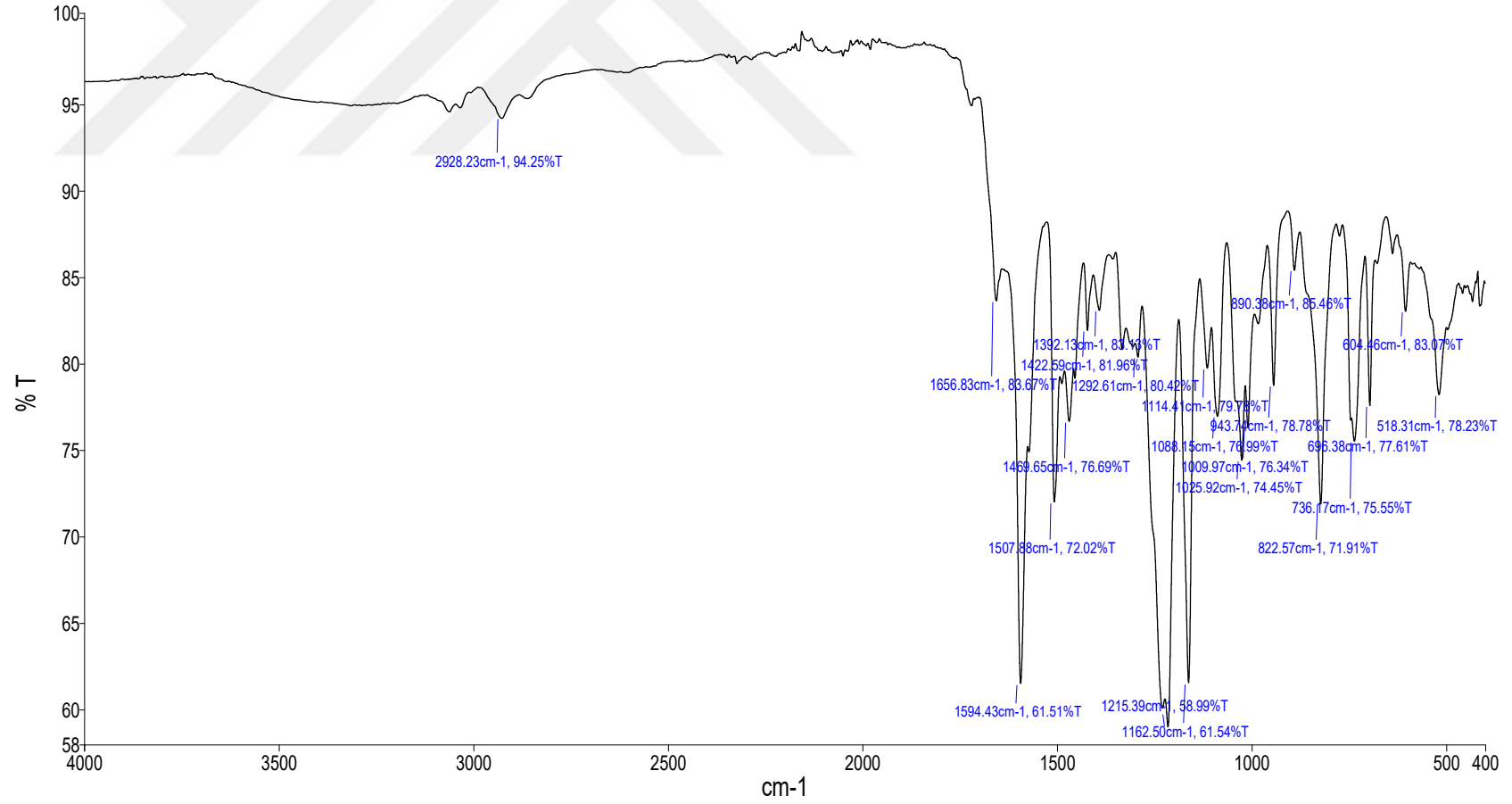
**EK 10:** Ftalosiyanin Çinko (II) (**4a**) maddesinin DMSO'daki UV-Vis spektrumu

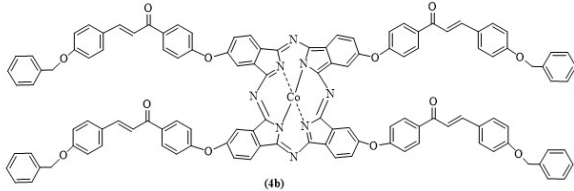


**EK 11:** Ftalosiyenin Çinko (II) (**4a**) maddesinin MALDI-TOF MS spektrumu

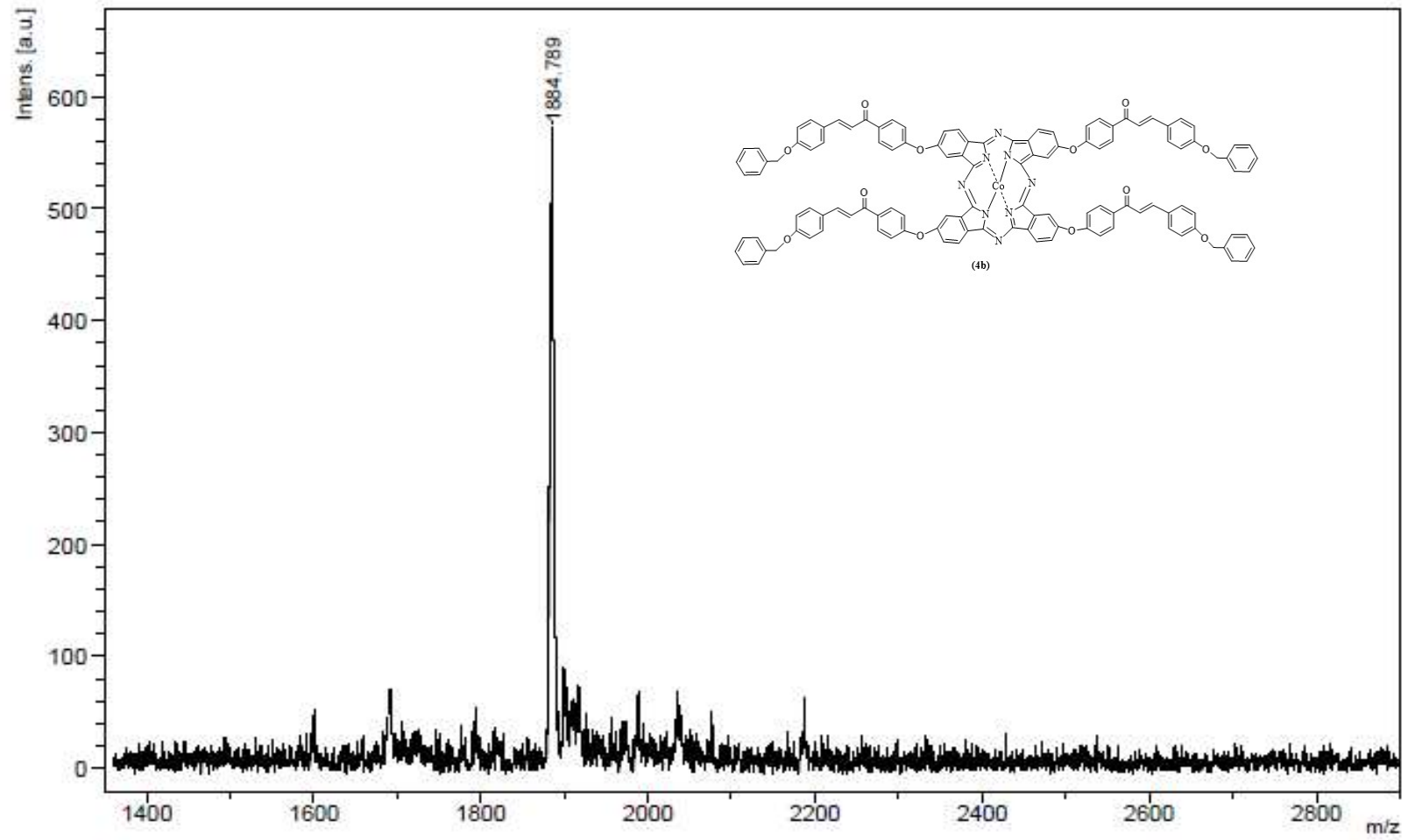


EK 12: Ftalosiyenin Çinko (II) (4a) maddesinin FT-IR spektrumu

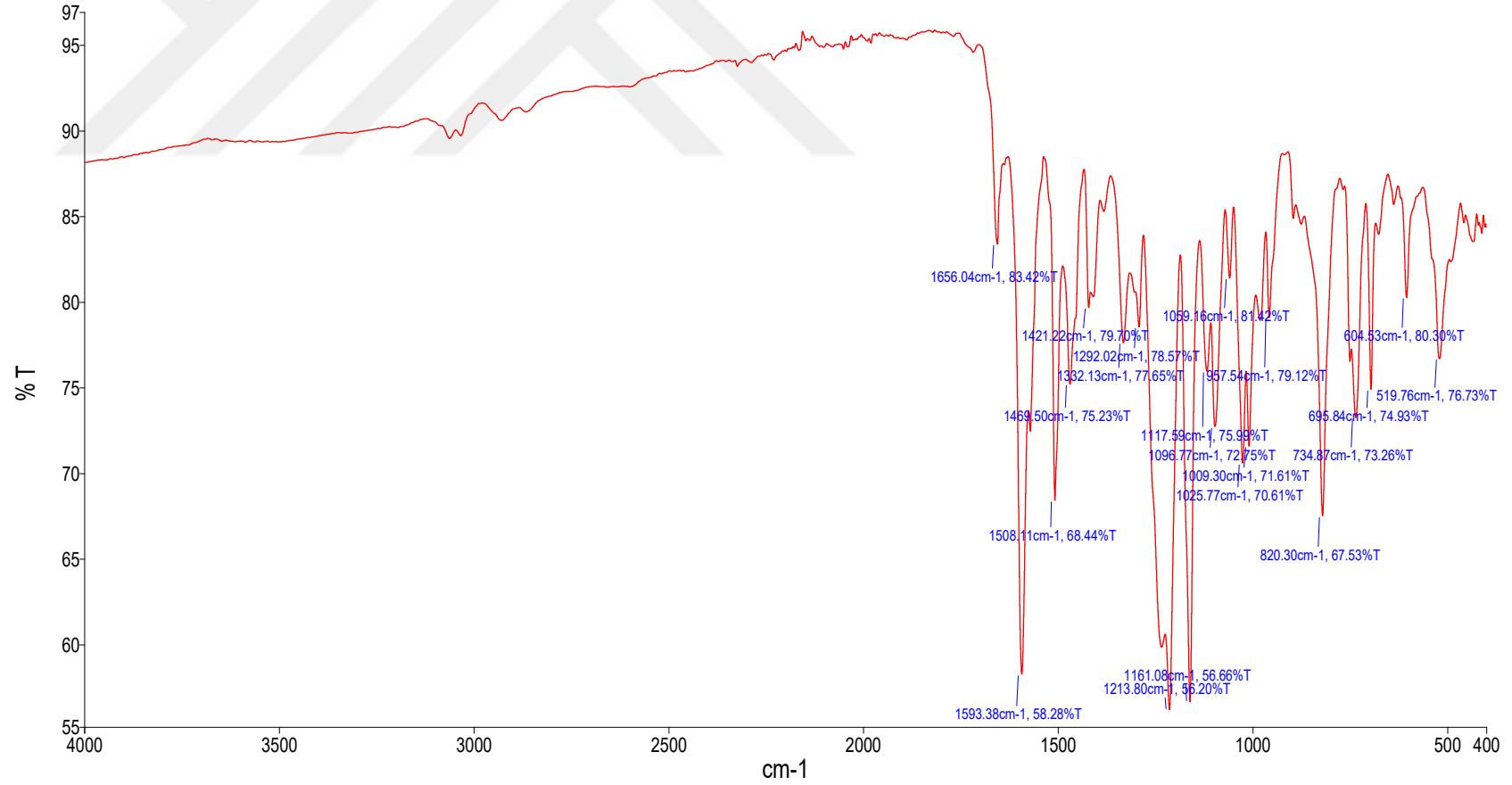




**EK 14:** Ftalosiyanin Kobalt (II) (**4b**) maddesinin MALDI-TOF MS spektrumu



**EK 15:** Ftalosiyenin Kobalt (II) (**4b**) maddesinin FT-IR spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

İrem ORAL, 20.01.1992’da İstanbul’da doğdu. İlköğretimden başlayarak lise dahil eğitimini İstanbul’da tamamladı. 2010’da Suadiye Hacı Mustafa Tarman Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2010’da başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2015’de bitirdi. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim dalı/ Organik Kimya Bilim dalında yüksek lisansa başladı. Şu anda yüksek lisans programında öğrenciliği devam etmektedir.