

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

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus MERCAN

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

Ekim 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yunus MERCAN

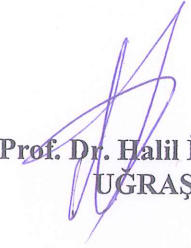
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

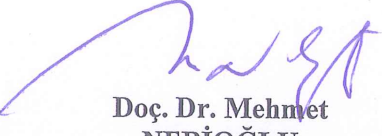
Bu tez 31/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Arif BARAN

Jüri Başkanı


Prof. Dr. Halil İbrahim
UĞRAŞ

Üye


Doç. Dr. Mehmet
NEBİOĞLU

Üye

BEYAN

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

Yunus MERCAN

31.10.2017

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Arif BARAN' a teşekkürlerimi sunarım.

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

Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2016-50-01-021).

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

İÇİNDEKİLER

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

2.7.2. Metal içermeyen ftalosiyeninler (H ₂ Pc).....	15
2.7.3. Naftaftalosiyeninler	16
2.7.4. Subftalosiyeninler.....	16
2.7.5. Süperftalosiyeninler	17
2.7.6. Polimerik ftalosiyeninler	18
2.7.7. Asimetrik ftalosiyeninler.....	20
2.7.8. Azaftalosiyeninler	21
2.8. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları.....	21
2.8.1. Boyar madde	21
2.8.2. Katalizör	21
2.8.3. Sensör	22
2.9. Literatürde Yapılan Çalışmalar	23
 BÖLÜM 3.	
DENEYSEL KISIM.....	29
3.1 Materyal ve Metot	29
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	29
3.1.2 Spektroskopik çalışmalar	29
3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi	29
3.2.1. Sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol (2) sentezi.....	29
3.2.1.1. Sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol (2) karakterizasyonu	30
3.2.2 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)) difatonitril'in (4) sentezi	31
3.2.2.1 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi))]- difatonitril'in karakterizasyonu.....	31
3.2.3. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)) difatonitril'in kobalt (Co) kompleksinin sentezi.....	32
3.2.3.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi))]- difatonitril'in kobalt (Co) kompleksinin karakterizasyonu	33

3.2.4. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)] difatonitril'in çinko (Zn) kompleksinin sentezi	34
3.2.4.1 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]- difatonitril'in çinko (Zn) kompleksinin Karakterizasyonu	35
3.2.5. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)] difatonitril'in bakır (Cu) kompleksinin sentezi	35
3.2.5.1. 4,4'-[(sikloheksa-4-en-1,2-diyilbis(metilen)bis(oksi)]- difatonitril'in bakır (Cu) kompleksinin karakterizasyonu	36
 BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
KAYNAKLAR	38
EKLER.....	41
ÖZGEÇMİŞ	55

KISALTMALAR

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

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

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, metalli ftalosiyenin, sikloheksen

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

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

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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLIC PHTHALOCYANINES CONTAINING CYCLOHEXENE RING

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, metallophthalocyanine, cyclohexen.

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

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

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

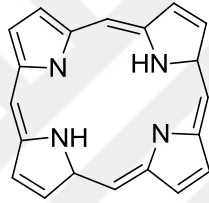
BÖLÜM 1. GİRİŞ

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

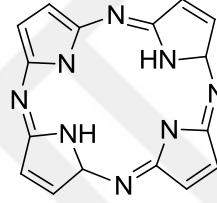
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninlerin Tarihçesi ve Yapısı

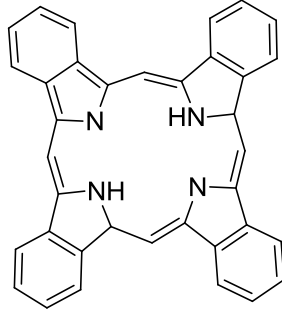
Tetraisindolinin önemli bir bileşiği olan ftalosiyaninler 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından bulunmuştur. Dört iminoizodolin gruplarından oluşan ftalosiyaninler genellikle tüm metallerle bağlanacak büyüklükte boşluğu olan ve boyar madde olarak da kullanılabilen sentetik yollarla elde edilen makro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



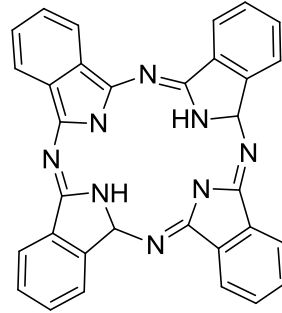
A



B



C

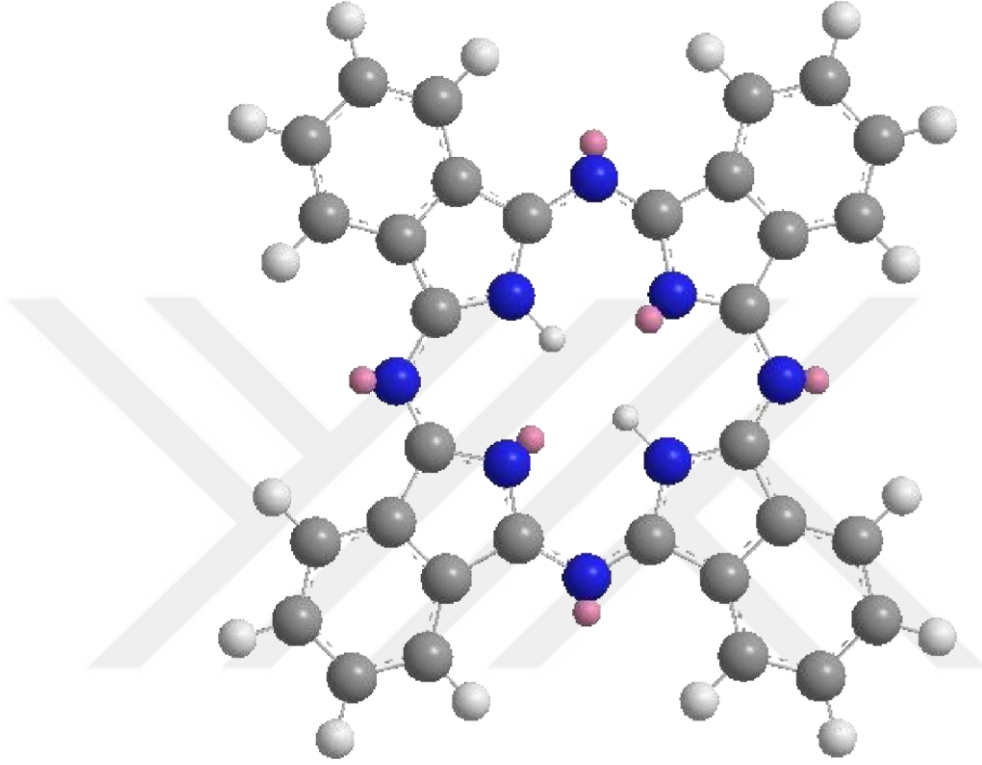


D

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

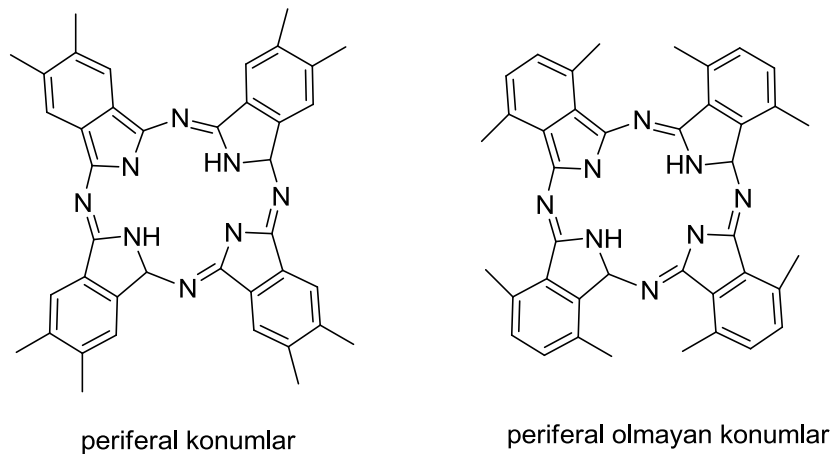
Ftalosiyaninler imono izoindolin birimleri ve porfirindeki pirol birimine konjuge olmuş benzen halkalarıyla azotun koordine bağlanarak azo köprüleri oluşturur. Halka merkezindeki metallerin değişmesiyle ftalosiyaninlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı olur. Yapısına katılan azo nitrojenleriyle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

halkalarının değişik olmalarına göre simetrik ve asimetrik geometrik yapıda olabilir. Tetra sübstitüe ftalosiyeninler düzgün kristal yapılar da olmadıkları için            yüksek tir. Ftalosiyeninlerin sulu                         artmasını yapısında bulunan sülfo ve kuarterner amonyum grupları belirler [5-6].



Şekil 2.2. Metalsiz ftalosiyenin bileşiğinin moleküler yapısı [5-6].

Periferal ve non-periferal olmak üzere ftalosiyeninler iki aktif uca sahiptir. Bu aktif uçlara yeni gruplar bağlayarak ftalosiyeninler t revlendirilebilir. Periferal kısımlara bağlanan büyük gruplar ftalosiyeninlerin makro halkalar arasındaki mesafeyi artırarak                       sağlar. Ftalosiyeninlerin makro halkalar arasında agregasyon meydana gelir. Bu agregasyon makro halkalar arasındaki uzaklığı azaltır. Bunun nedeni ftalosiyeninlerin konjuge π -elektronun sistemini ihtiva etmesidir. Ftalosiyeninlerde   ğ n fiziksel kimyasal özellikler elde etmek istiyorsak periferal non-periferal ve merkez metalin aksiyel konumlarına farklı sübstitüe gruplar bağlayabiliriz. Ftalosiyeninlerin merkezindeki metalleri değiştirerek ve periferal kısımlarına farklı gruplar takılarak hem fiziksel ve kimyasal özellikleri hem de                     sağlanır [7].



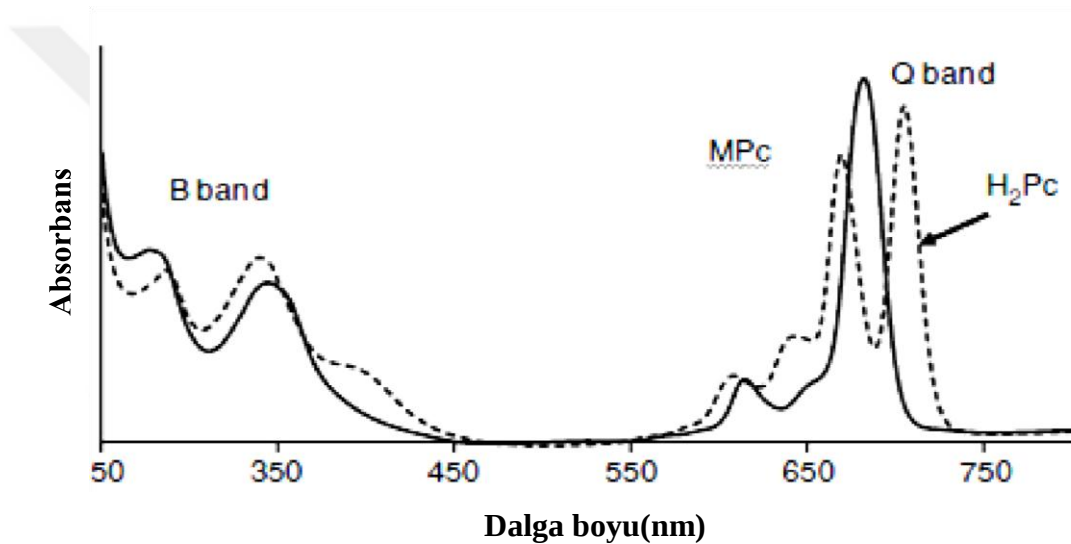
Şekil 2.3. Periferal ve periferal olmayan konumlar [7].

2.2. Ftalosiyaninlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

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

2.3. Ftalosiyeninlerin Spektral Özellikleri

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



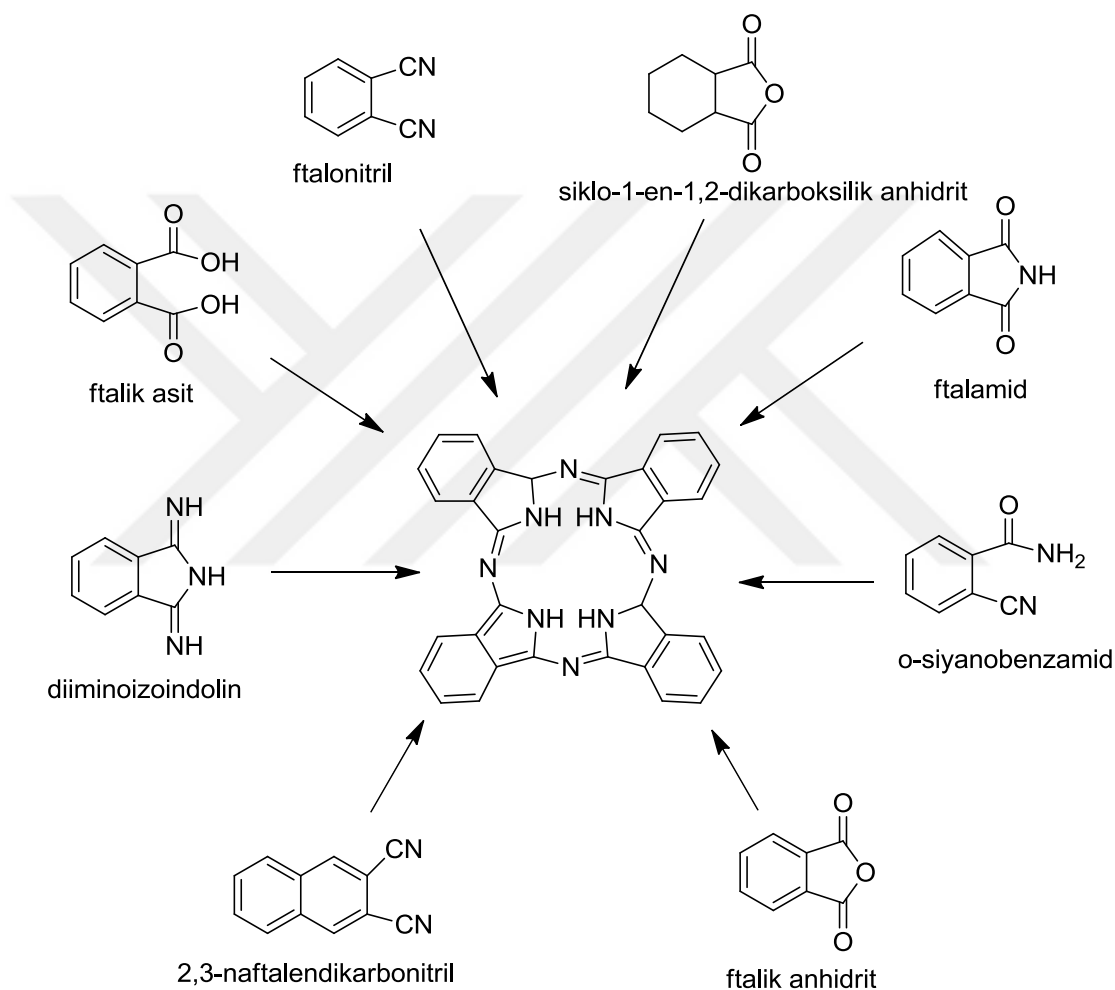
Şekil 2.4. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları [9].

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

2.4. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Yöntemleri

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

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

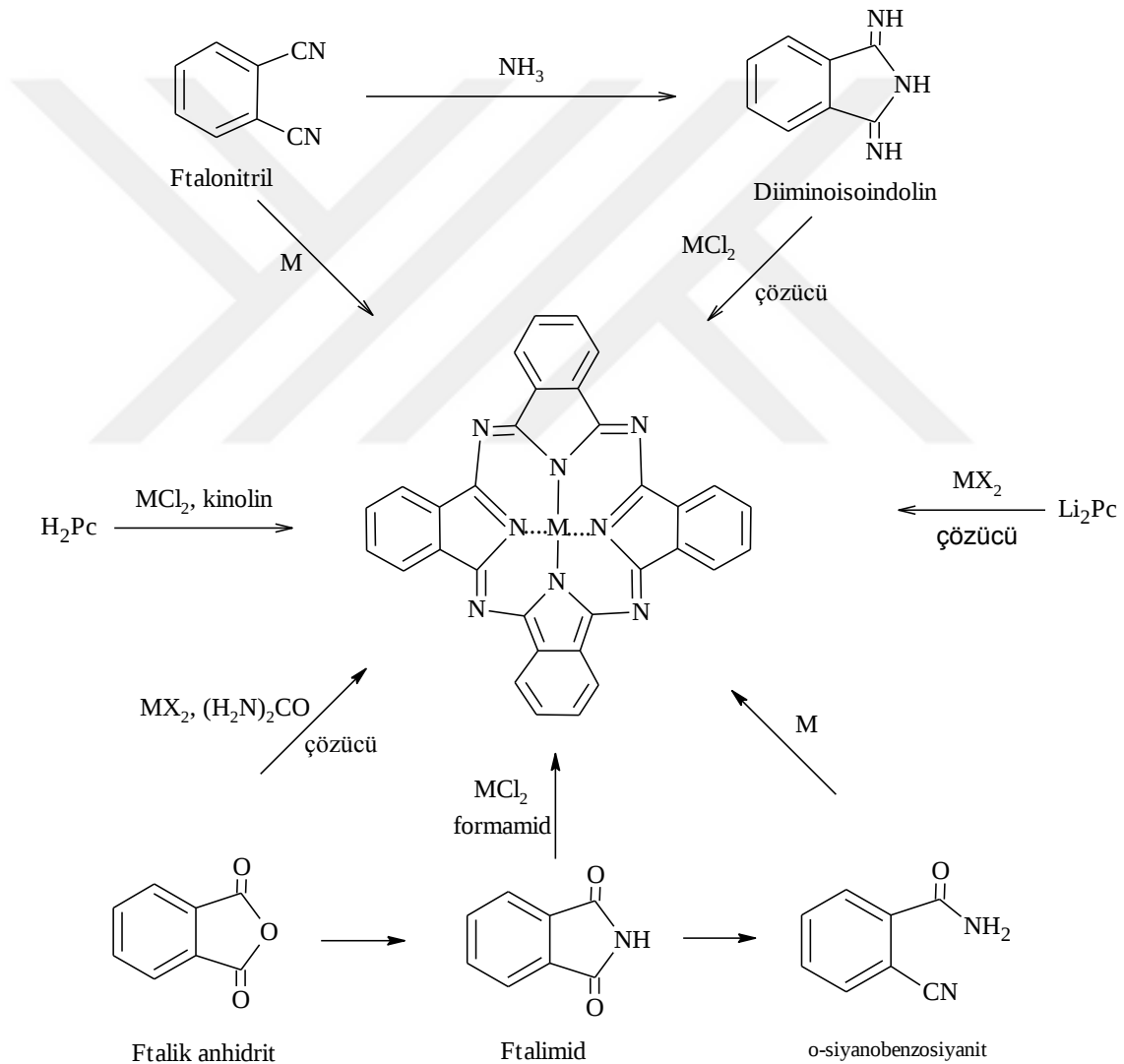


Şekil 2.5. Ftalosiyenin sentezi için bazı başlangıç maddeleri [11].

2.4.1. Metalli ftalosiyenin sentezi

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

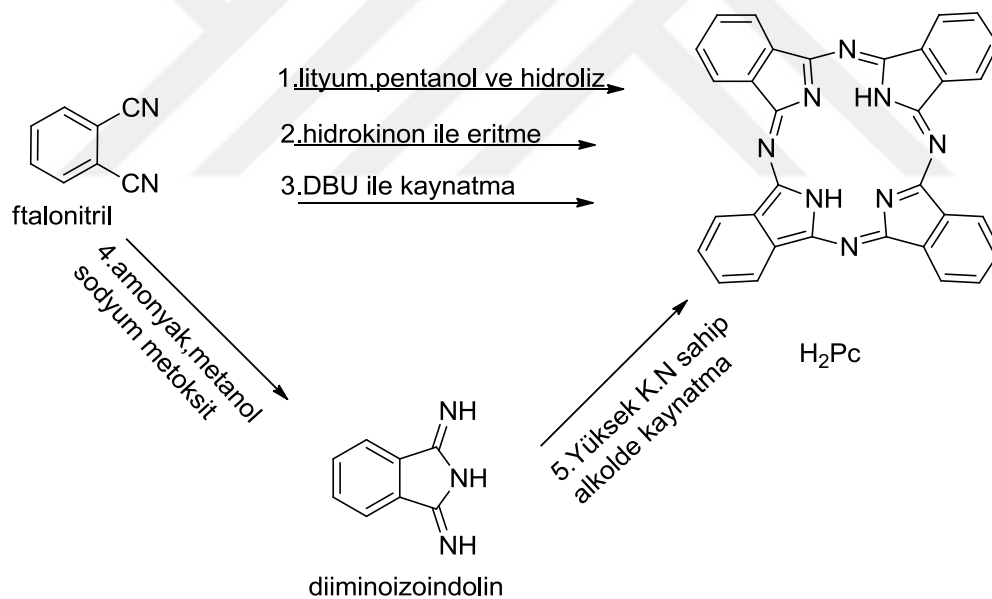
başlangıç maddelerin sübstitüentlerine bağlı olduğu kadar metale bağlı olarak da farklılık gösterir. Metalli ftalosiyanimler metal tuzu ve üre gibi azot kaynağı varlığında başlangıç maddeleri olarak da kullanılan ftalik anhidrit veya ftalimid ile reaksiyonundan sentezlenir. Ayrıca metalli ftalosiyanimler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



Şekil 2.6. Metalli ftalosiyanimlerin sentez yöntemleri [12].

2.4.2. Metallsiz ftalosiyaninlerin sentezi

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

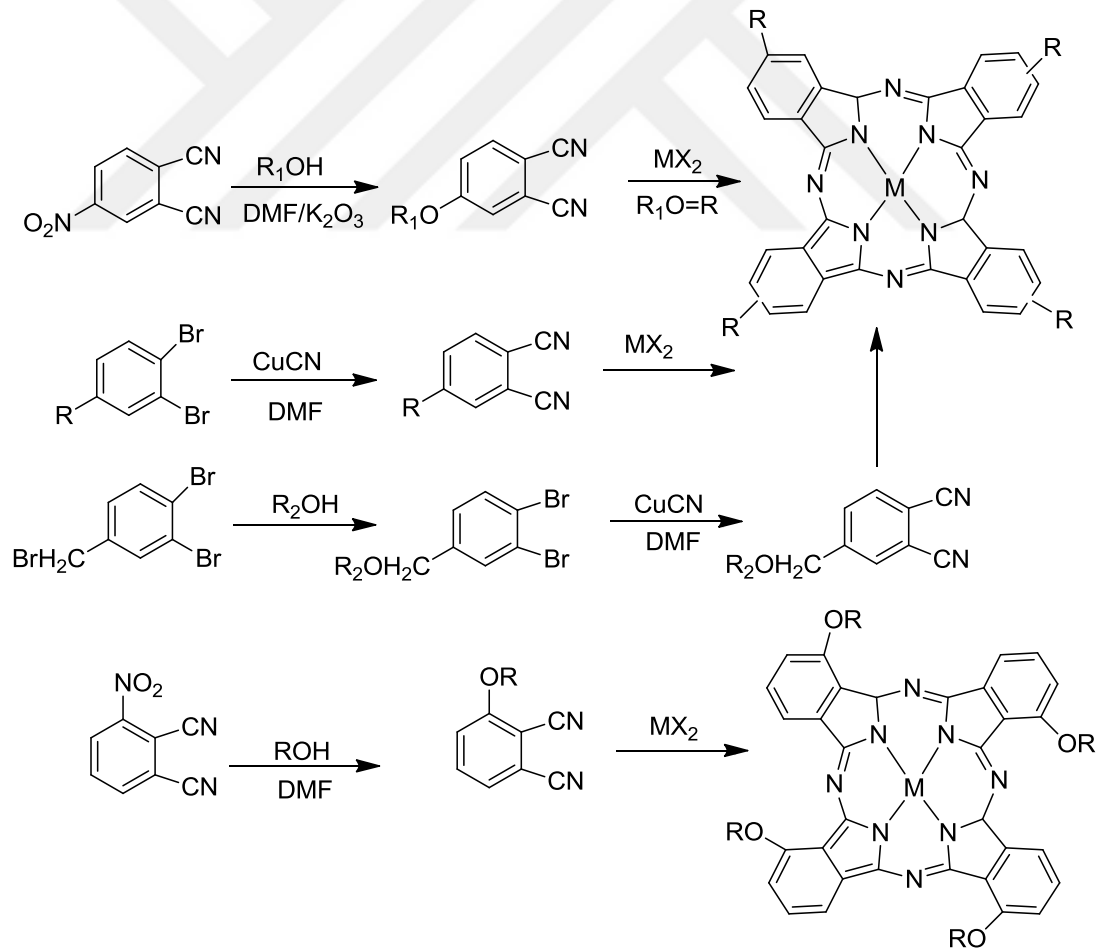


Şekil 2.7. Metallsiz ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri [13].

2.4.3. Tetrasübstitüe ftalosiyanin sentezi

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

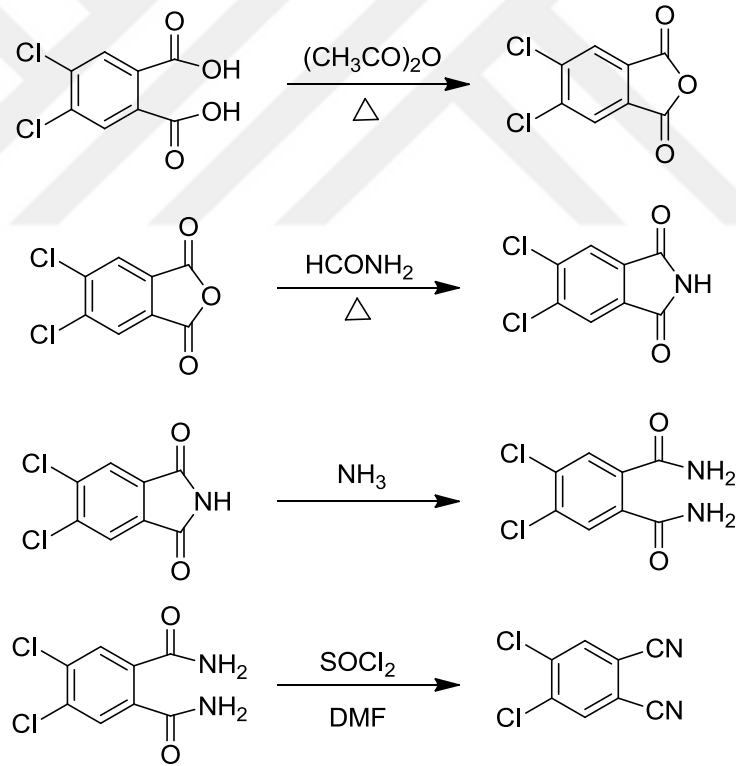
ftalosiyaninler farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösteren izomerler elde edilir. Ftalimidden yola çıkılarak 4-nitroftalonitril bileşiği baz katalizli ortamda nükleofilik yerdeğiştirmeyeyle periferel konumda tetrasübstitüe ftalosiyaninler sentezlenir. Benzer şekilde 3-nitroftalonitril bileşiğinin baz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



Şekil 2.8. Tetrasübstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [14].

2.4.4. Oktasüstitüe ftalosiyanin sentezi

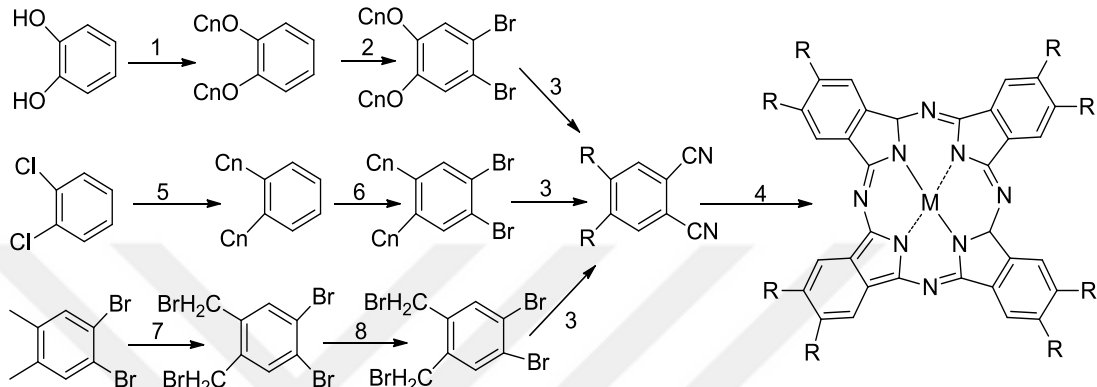
Periferal ve non-periferal konumlarında 8 tane süstitüent bulunduran okta süstitüe ftalosiyaninler 4,5-disüstitüe ftalonitrilden iki metotla elde edilir. İlk metotta, 4,5-dikloroftalonitril dört aşamada 4,5-dikloroftalik asit başlangıç maddesinden sentezlenir. Disüstitüe ftalonitril ile 4-nitroftalonitril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



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

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

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



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

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

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

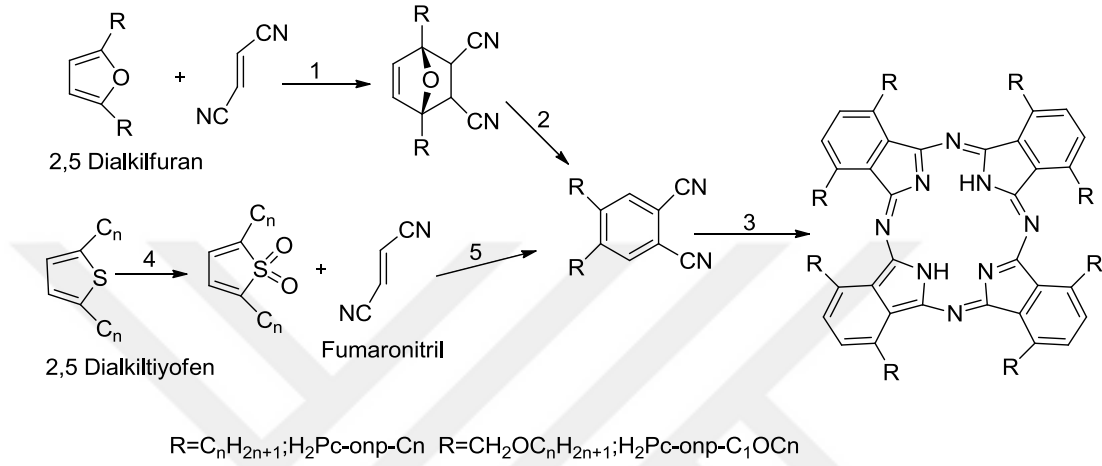
R = -C_nH_{2n+1}; MPc-op-C_n,

R = -CH₂OC_nH_{2n+1}; MPc-op-C1OC_n,

R = -O(CH₂CH₂O)_nCH₃; MPc-op-(OE)_nC₁

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

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

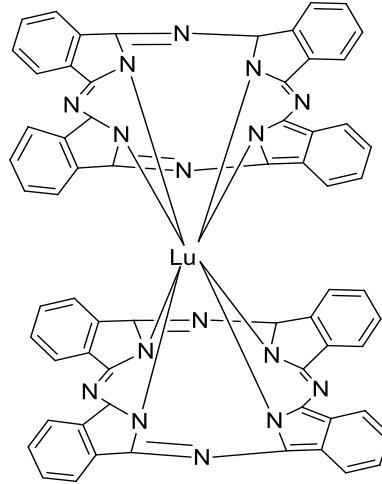


Şekil 2.11. Non-periferal okta-süstitüe ftalosiyaninlerin sentezi [15].

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

2.4.5. Sandviç ftalosiyanin sentezi

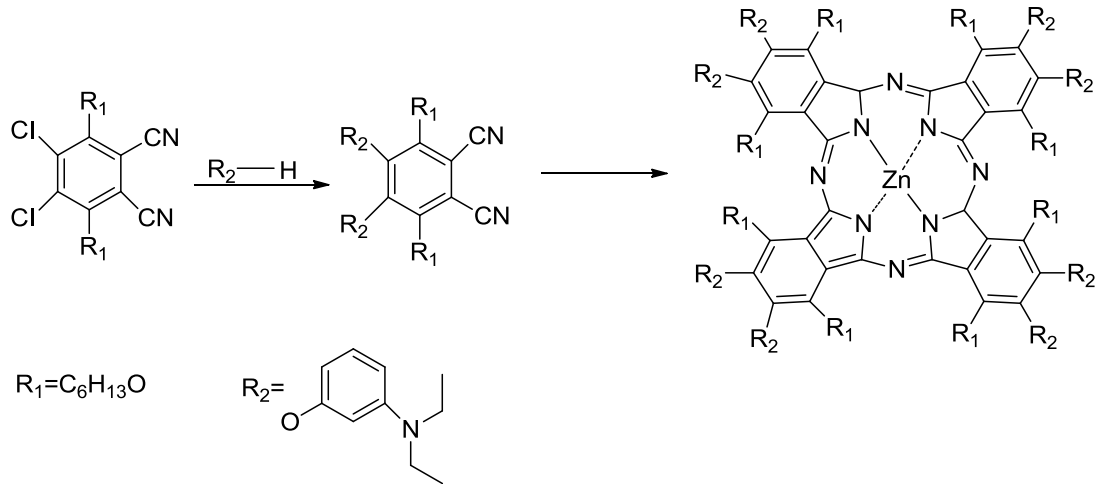
Lantanit metal iyonları ve kalay, cıva, titanyum, indiyum, bizmut gibi yüksek koordinasyon sayısına ulaşan metal tuzları ftalonitrile bağlanarak iki ftalosiyanin halkalı kompleksler oluşturur. Sandviç kompleks olarak isimlendirilen bu ftalosiyanin kompleksleri arasında kuvvetli elektronik etkileşimler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



Şekil 2.12. Sandviç tipi ftalosiyanin [16].

2.4.6. Hekzadekasüstitüe ftalosiyaninlerin sentezi

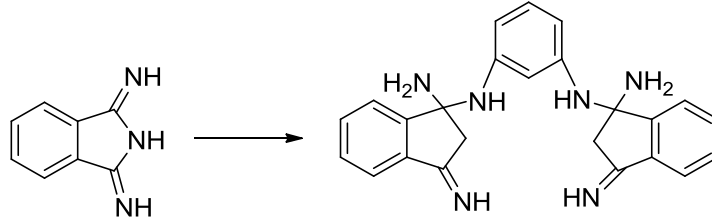
Hekzadekasüstitüe ftalosiyaninler 3,5-dihidroksi-4,5-dikloro ftalonitril başlangıç maddesinden yola çıkarak sentezlenir ve periferik non-periferik konumlarında 8 tane süstitüent ihtiva eder. Tetrasüstitüe ftalonitril bileşiğinden istenen ana molekülü sentezlemek için önce uygun reaktifler varlığında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



Şekil 2.13. Hekzadekasüstitüe ftalosiyanin sentezi [16].

2.5. Ftalosiyeninlerin Oluşum Mekanizmaları

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



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

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

2.6. Ftalosiyeninlerin Saflaştırma Yöntemleri

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

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

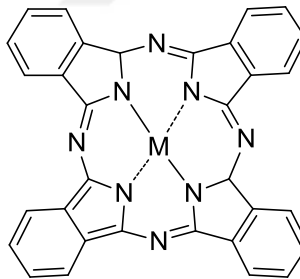
5. Sıcak ekstraksiyon veya çözücülerde çöktürme
6. HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi)

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

2.7. Ftalosiyaninlerin Türleri

2.7.1. Metal içeren ftalosiyaninler (MPc)

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

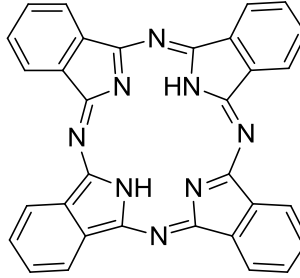


Şekil 2.15. Metal içeren ftalosiyanin [17].

2.7.2. Metal içermeyen ftalosiyaninler (H₂Pc)

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

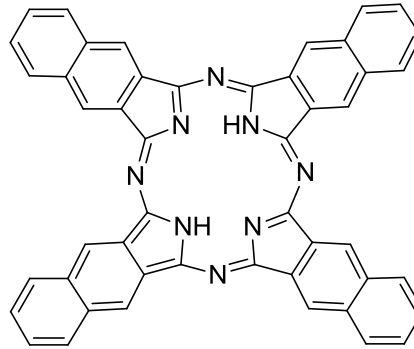
siklotetramerizasyonu ile çözücüsüz olarak da metalsiz ftalosiyanimler elde edilebilir. Metalsiz ftalosiyanim türevleri farklı sentezlerle elde etmek mümkündür.



Şekil 2.16. Metal içermeyen ftalosiyanim [18].

2.7.3. Naftaftalosiyanimler

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

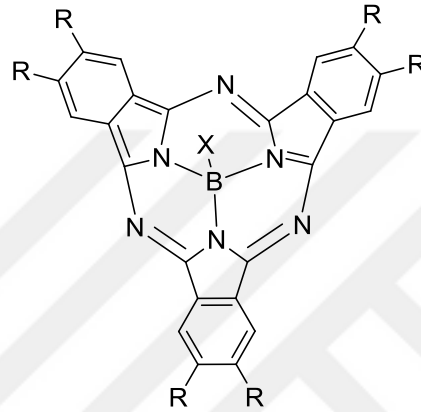


Şekil 2.17. Naftaftalosiyanim [19].

2.7.4. Subftalosiyanimler

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

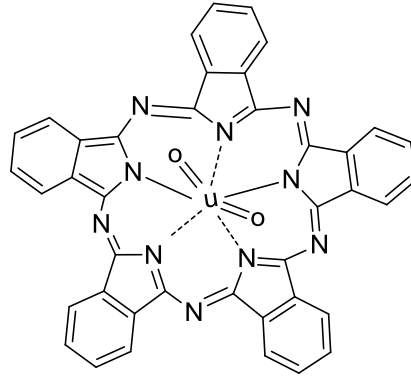
konjuge sistemlere sahiptir. Her ikisi de parlak renkli maddelerdir ve UV-vis spektrumlarında pikler verirler. Subftalosiyaninler optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı optik data depolayıcı, düzlemsel olmayan optikler, enerji ve elektron transferindeki potansiyel uygulamalarda kromofor olarak ele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



Şekil 2.18. Subftalosiyanin [20].

2.7.5. Süperftalosiyaninler

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



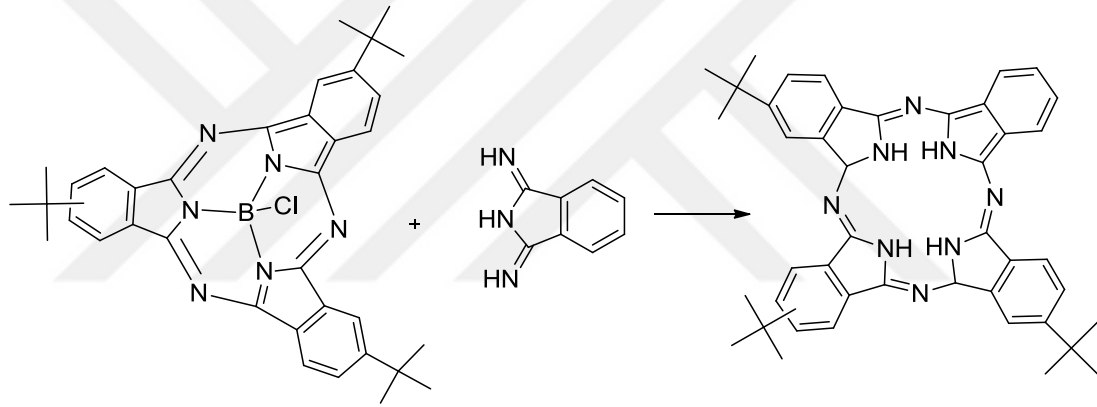
Şekil 2.19.Süperftalosiyaninler [21].

2.7.6. Polimerik ftalosiyaninler

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

2.7.7. Asimetrik ftalosiyaninler

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

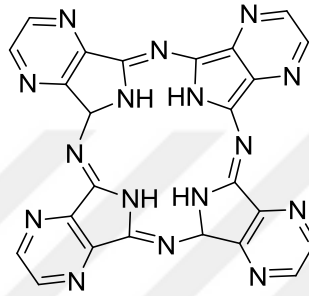


Şekil 2.21. Subftalosiyanin yöntemi ile asimetrik ftalosiyanin sentezi [23].

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

2.7.8. Azaftalosiyeninler

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



şekil 2.22. Azaftalosiyeninler [24].

2.8. Ftalosiyeninlerin Kullanım Alanları

2.8.1. Boyar madde

Ftalosiyeninler kararlı mavi-yeşil renklerinden dolayı boyar madde sentezinde önemli yer tutar. Azareaktif boyalar, sülfür boyaları, vat boyalar, direkt ve reaktif boyalar ve suda znen boyalarda kullanılırlar. Slfo grupların eklenmesiyle ftalosiyeninlerin znrlğ artar. Bu da ftalosiyeninlerin tekstil, mreккеlerde, plastik ve metal yüzey boyalama işlemlerinde kullanılmalarını sağlar [25].

2.8.2. Katalizör

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

petrol içindeki tiyolleri ortamdan uzaklaştırılmasında yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır.

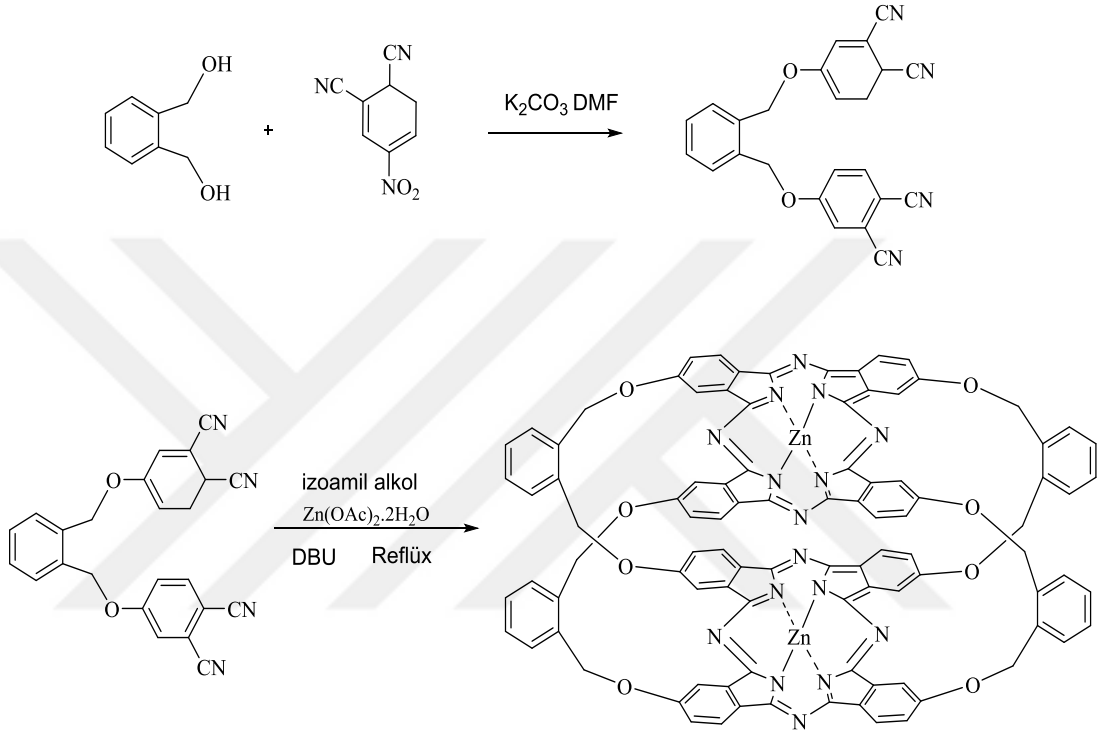
2.8.3. Sensör

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

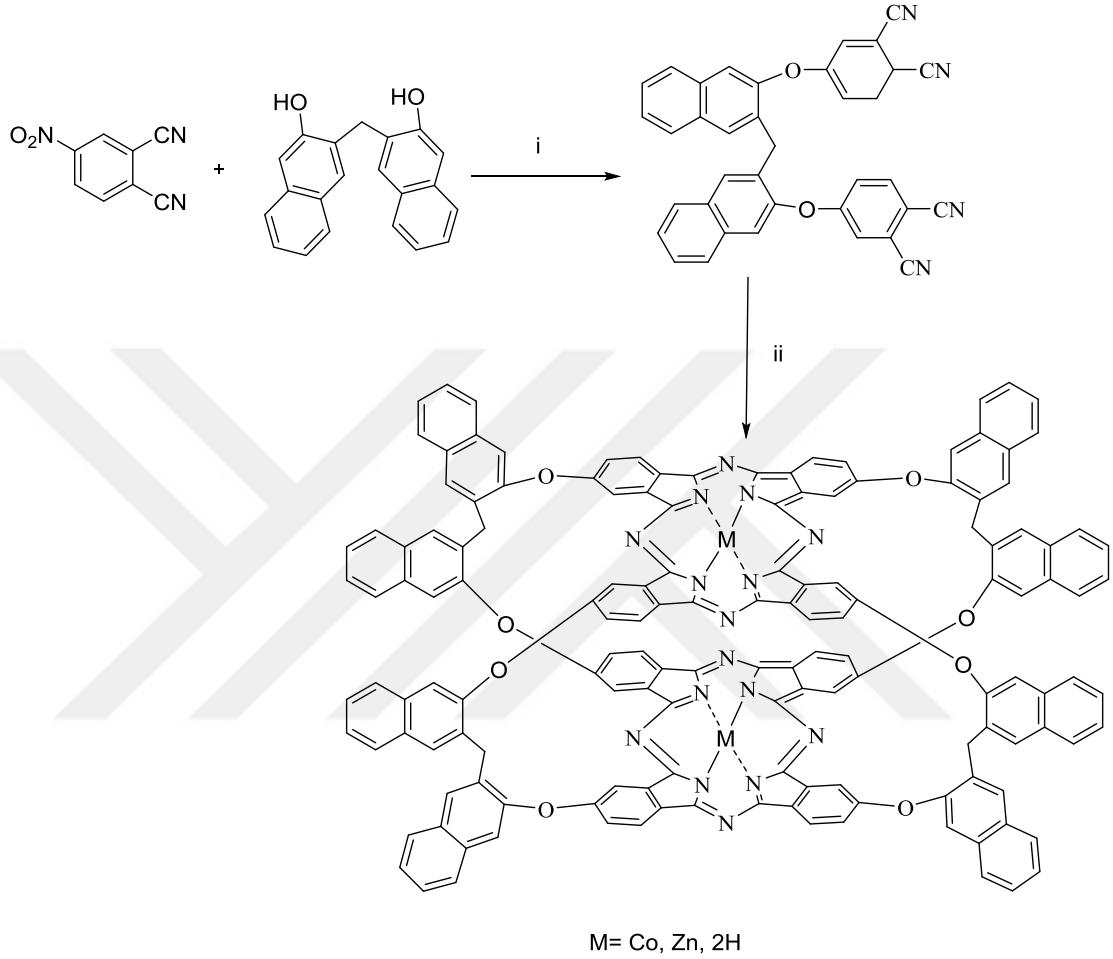
Bunlardan başka ftalosiyaninler nonlineer optik cihazlarda, optik veri depolamada, moleküler yarı iletken olarak, sıvı kristal, elektrokromik görüntüleme ve fotodinamik terapide olmak üzere birçok alanlarda kullanılmaktadır.

2.9. Literatürde Yapılan Çalışmalar

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

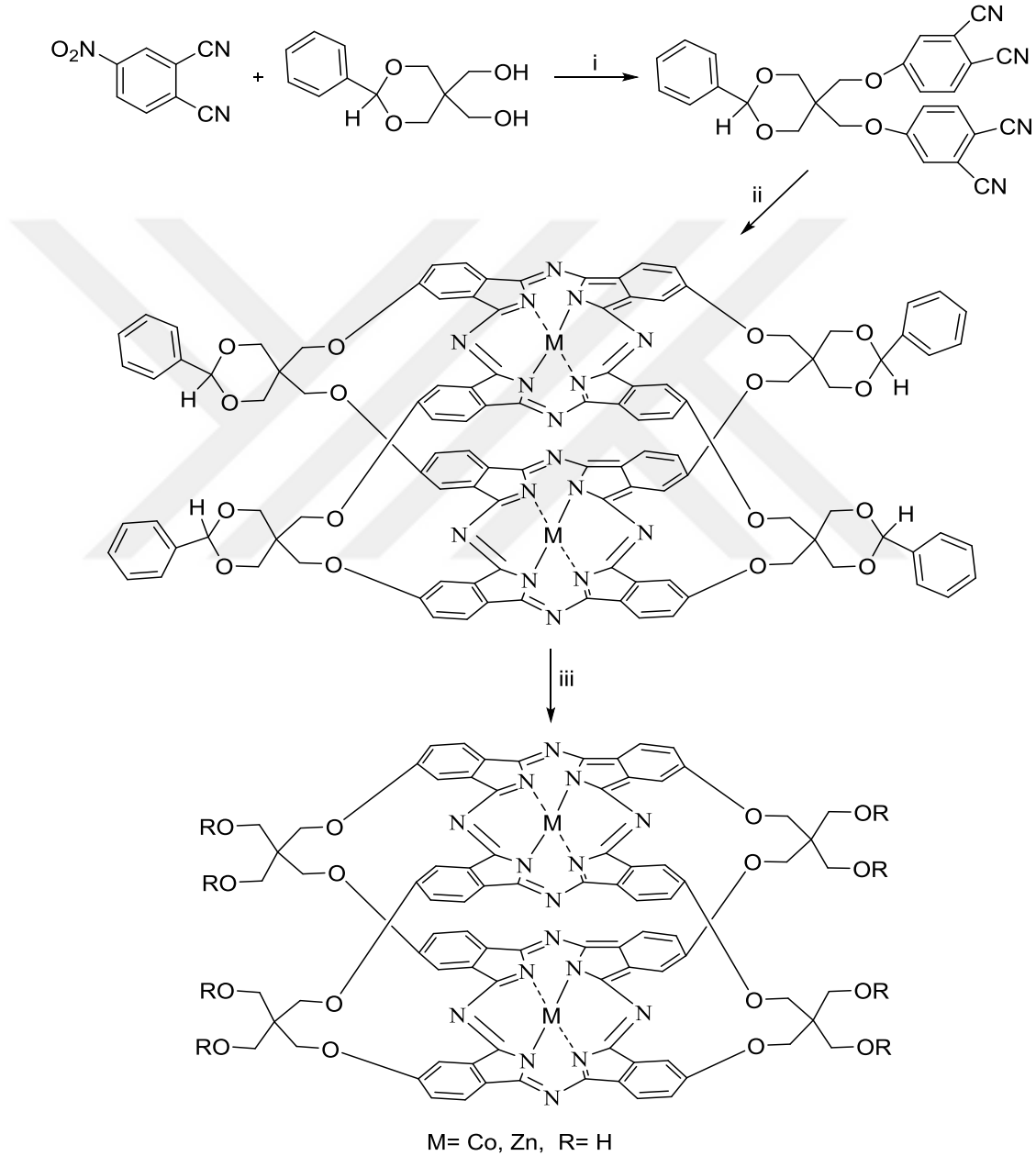


Odabas, Z ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada 5-nitro-phthalonitrile ile 1,10-methylene-di(2-naphtol) reaksiyona sokularak bisftalolonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin metalli ve metalsiz ftalosiyanın kompleksleri elde edilmiştir [27].



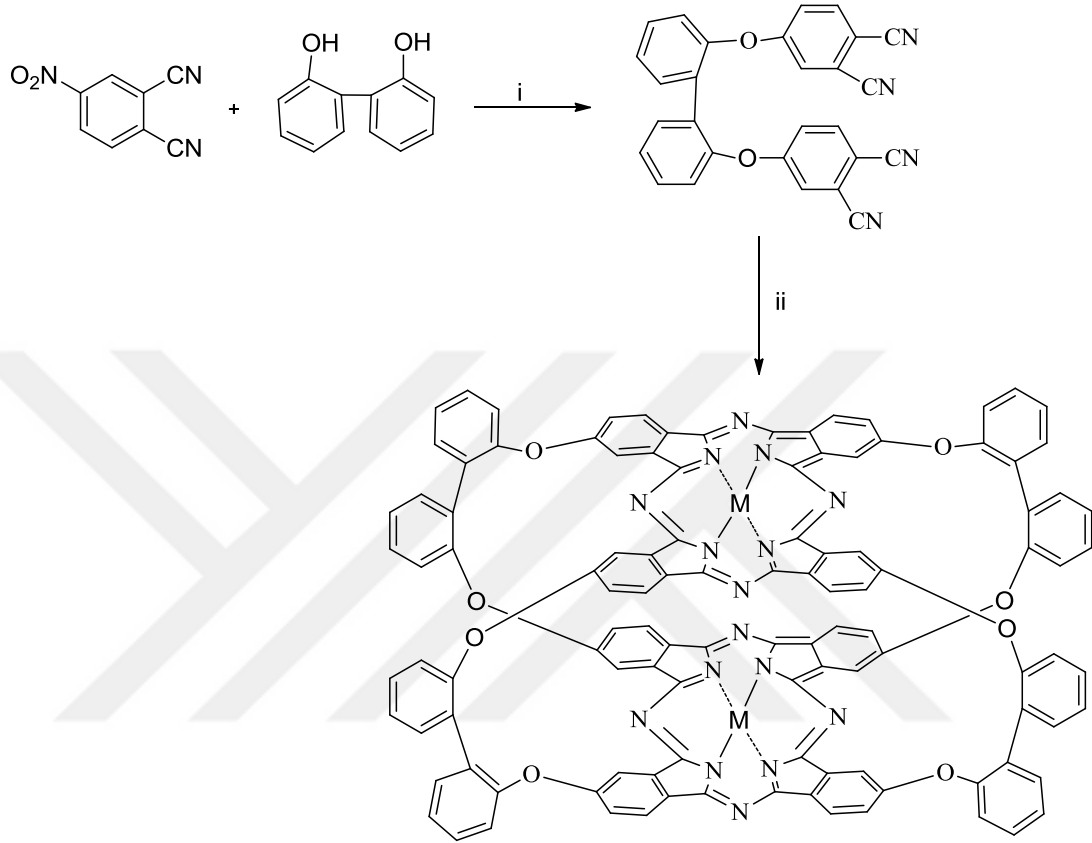
(i) K_2CO_3 , DMSO; (ii) a: Li, 1-pentanol, N_2 ; 170 $^\circ\text{C}$, b: $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 280 $^\circ\text{C}$, c: $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 280 $^\circ\text{C}$.

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



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

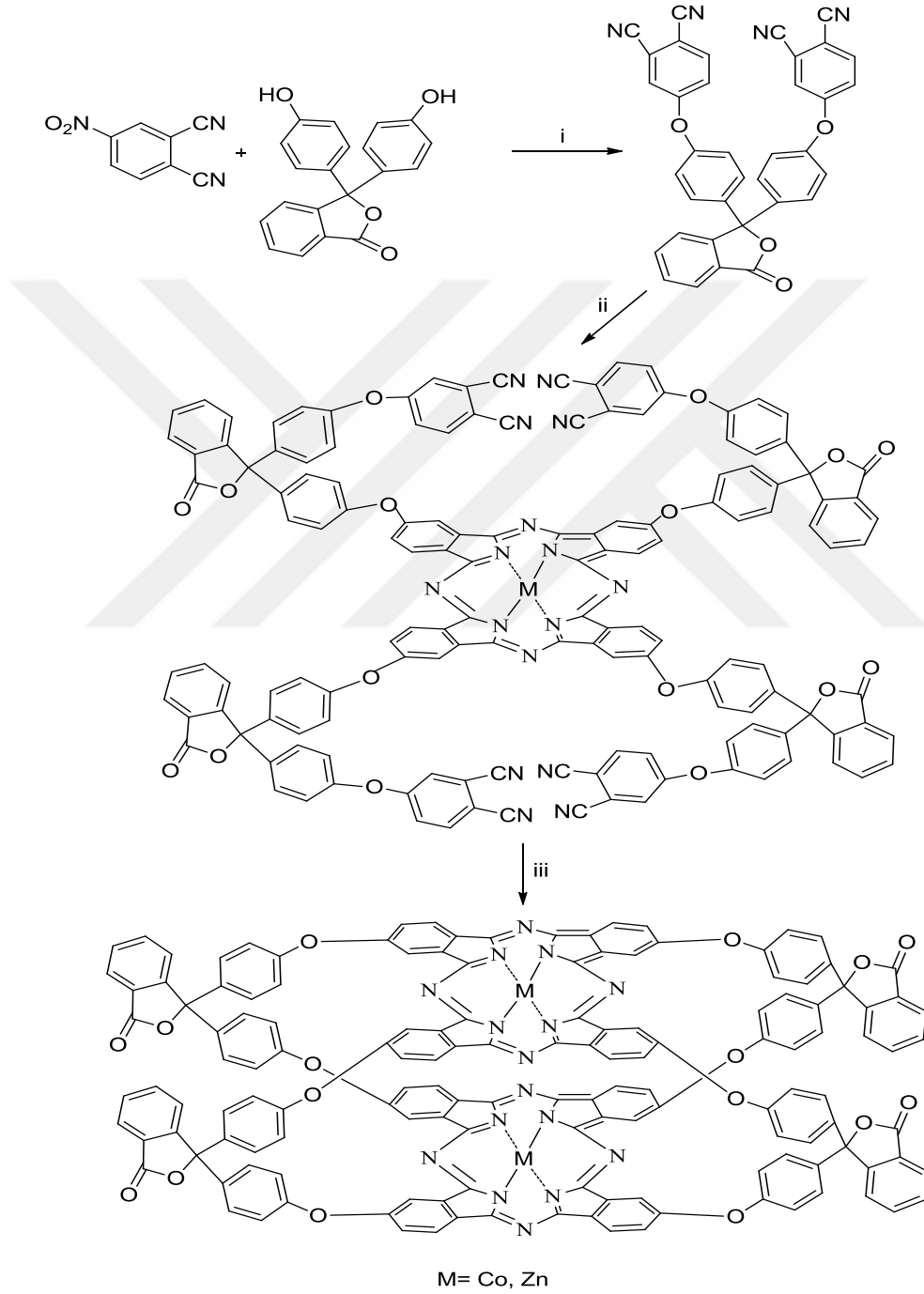
Aysun Bakır'ın yapmış olduğu bu çalışmada 4-nitro-ftalonitril ile 2,2'-bifenol reaksiyona sokularak 4,4'- [1,1'-bifenil]-2,2'-diylbis(oksi))diftalonitril bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşiğin top tipi metalli ve metalsız ftalosiyanın kompleksleri sentezlenmiştir [29].



M= Co, Zn, 2H

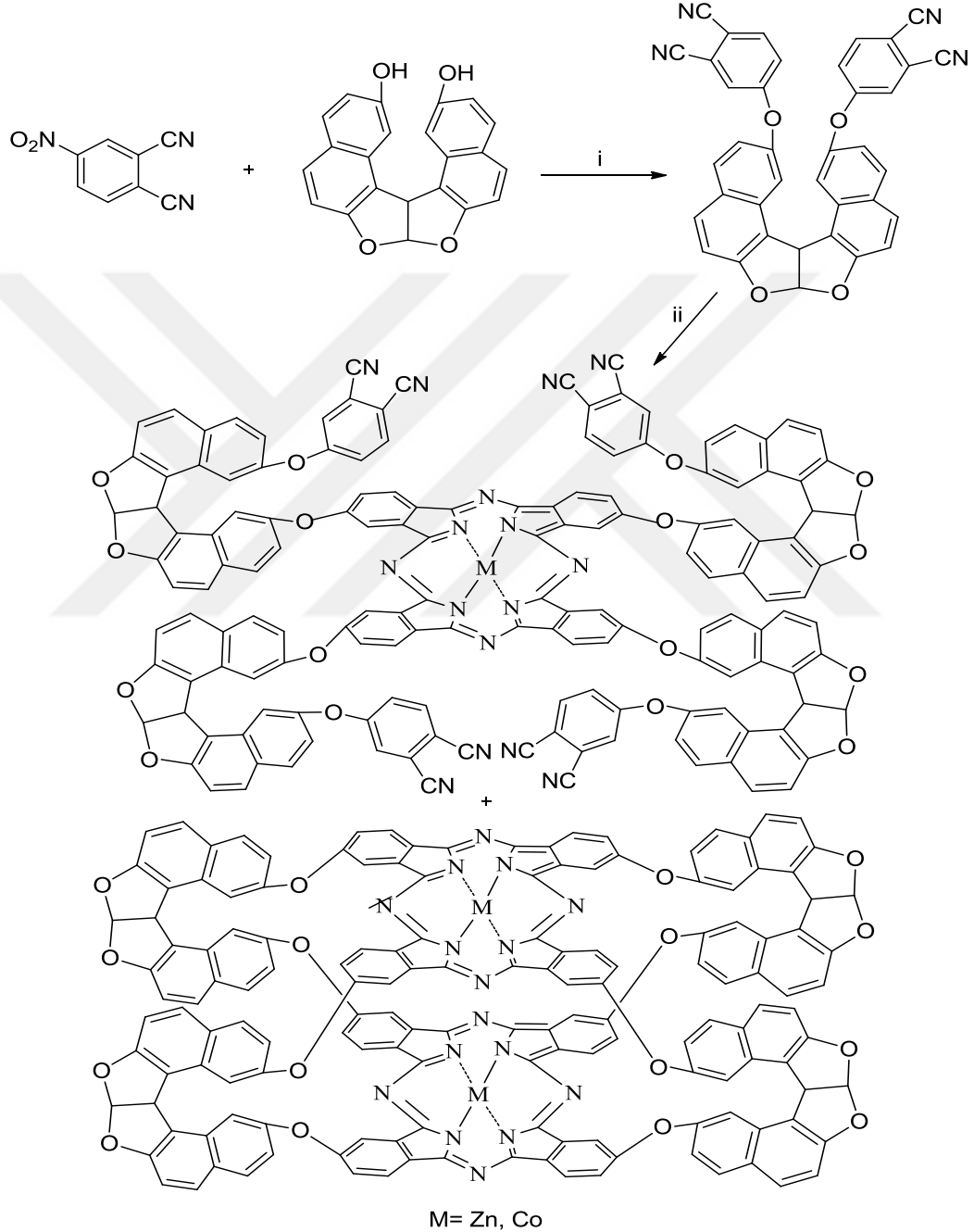
(i) K_2CO_3 , DMF(ii) a: N_2 ; 170 $^{\circ}C$, b: $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; 280 $^{\circ}C$, c: $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$; 280 $^{\circ}C$.

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



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

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



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

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal ve Metot

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

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

3.1.2. Spektroskopik çalışmalar

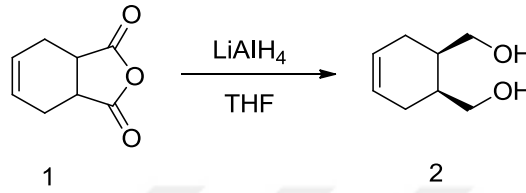
FT-IR spektrumları, Sakarya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde ANTI UNICOM-Mattson 1000 FT-IR Spektrometresi ile alındı. Ultraviyole spektrumları için UNICOM UV-2 Spektrometresi cihazı kullanıldı. NMR spektrumları, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Bruker Marka 300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

3.2. Başlangıç Maddesinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

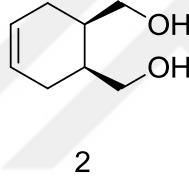
3.2.1. Sikloheks-4-en-1,2-diildimetanol (2) sentezi

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

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



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



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

IR (KBr, cm⁻¹) 3312, 3022,1033.

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

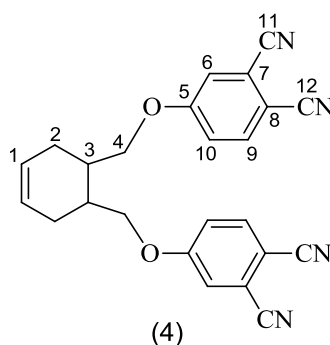
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 125.8, 63.7, 37.4, 27.1.

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

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



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



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

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

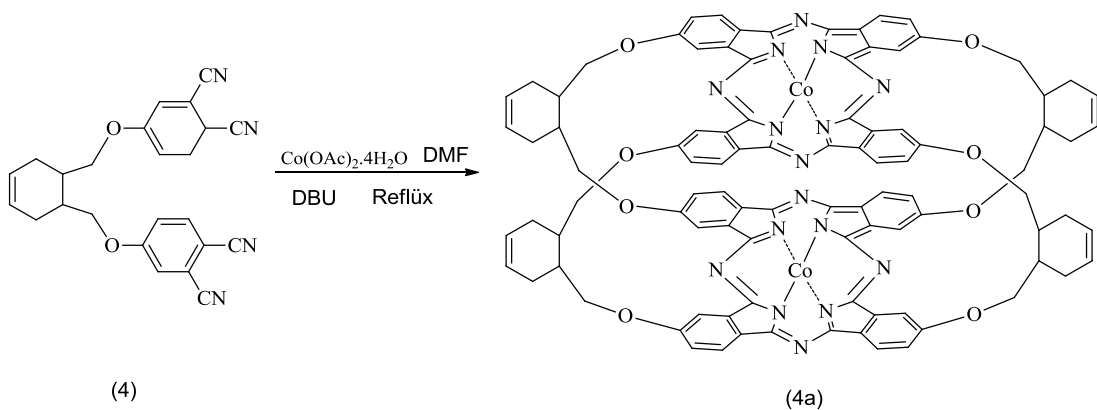
Bileşiğinin DMF’de alınan UV spektrumu incelendiğinde; 680 nm’de Q bandı ($\pi-\pi^*$) ve 306 nm’de B bandı ($n-\pi^*$) gözlenmektedir.

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

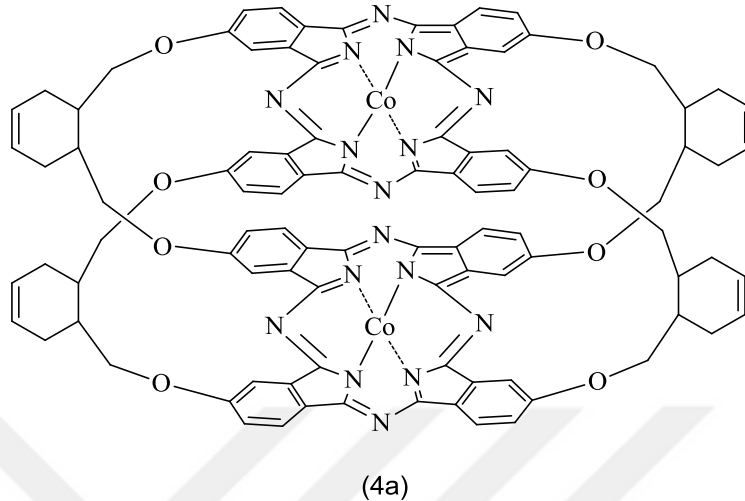
^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}$): 162.4 C5, 135.5C9, 125.9 C1, 119.8 C10, 119.6 C6, 117.6 C11, 117.4 C12, 115.6 C7, 107.0 C8, 70.2 C4, 37.3 C3, 26.6 C2.

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

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



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



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

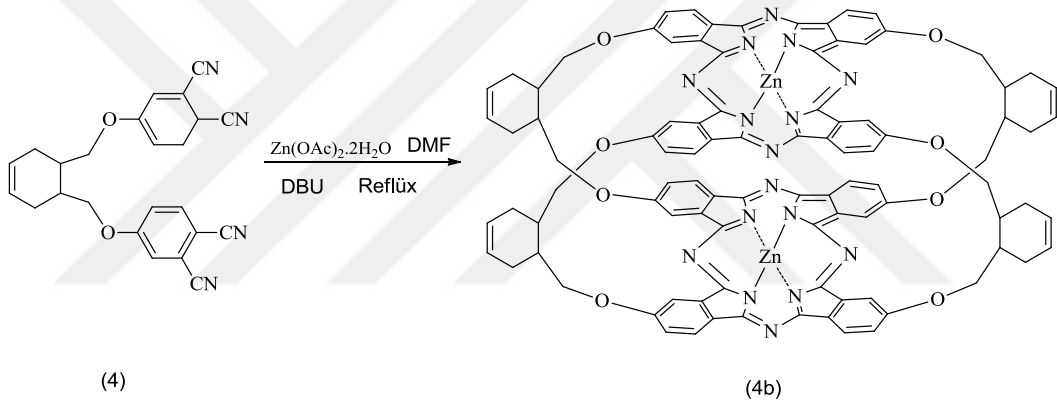
FT-IR (DMF) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3023 (arom.C-H); 2971, 2923 (alifatik C-H); 1736 (C=N); 1654 (C=C); 1607, 1502, 1459 cm^{-1} (Ar-C=C). UV-vis (DMF), $\lambda_{\max}$, nm (log ϵ): 680 (4.66), 622 (4.20), 350 (4.52). Anal.Calcd. (%) for $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Co}_2$: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

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

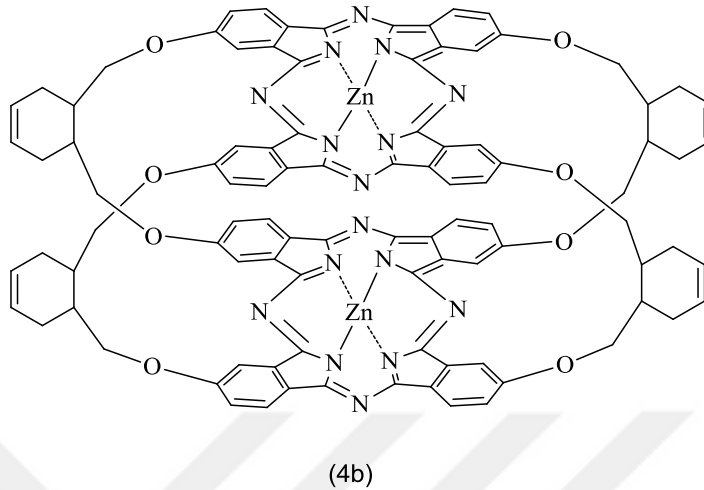
4a bileşiğının MALDI-TOF kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğın molekül ağırlığı sentezlenen molekülün ağırlığıyla uyuşmaktadır. Bileşiğının molekül ağırlığı 1694.54 g/mol iken moleküler iyon piki 1695.75 $[\text{M}+\text{H}]^+$ gözlendi.

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

4 bileşiği (0.2 g, 0.5 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.046 g, 0.25 mmol) ve katalitik miktarda 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene (DBU) ile 15 ml kuru DMF içerisinde azot ortamında 24 saat geri soğutucuda altında reflaks edildi. Ardından ortam sıcaklığına soğuyan bileşik, buzlu suda çöktürüldü. Çöken ftalosiyanın filtreden süzüldü ve saf su ve etanol ile reaksiyona girmemiş reaktantlar ve yan ürünler kalmayana (berrak süzüntüye ulaşana kadar) kadar yıkandı. Madde kurutuldu. Yeşil renkli madde elde edildi. Molekül ağırlığı: 1708.46 g/mol. Verim: 0.17 g (20%).. Erime noktası: $>300^\circ\text{C}$. Molekül formülü: $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Zn}_2$.



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



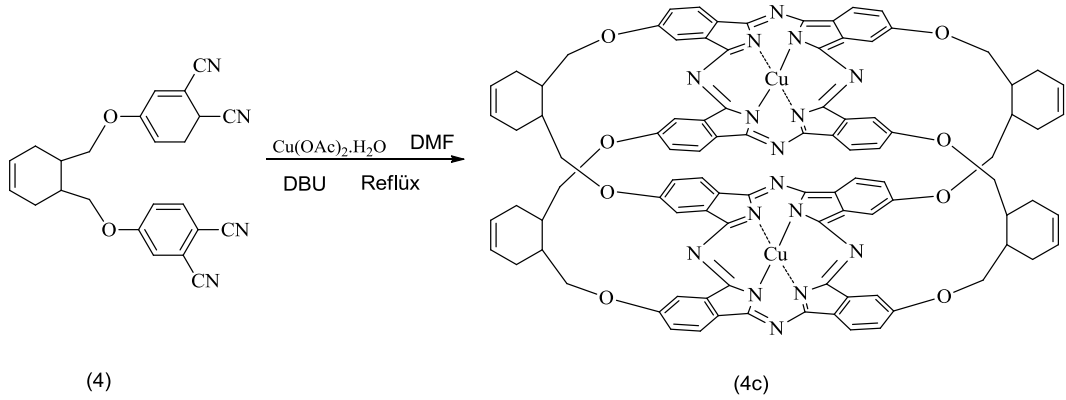
4b bileşiğin; FTIR, UV, spektrumları sırasıyla Ek 11 ve Ek 12’de verilmiştir.

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

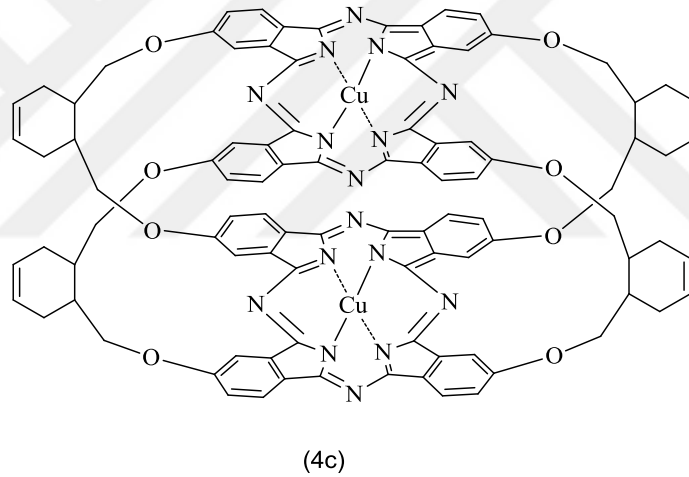
4b bileşiğinin DMF’de alınan UV spektrumu incelendiğinde; 682 nm’de Q bandı (π - π^*) ve 346 nm’de B bandı ($(n-\pi^*)$ gözlenmektedir.

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

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



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



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

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

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

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

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

KAYNAKLAR

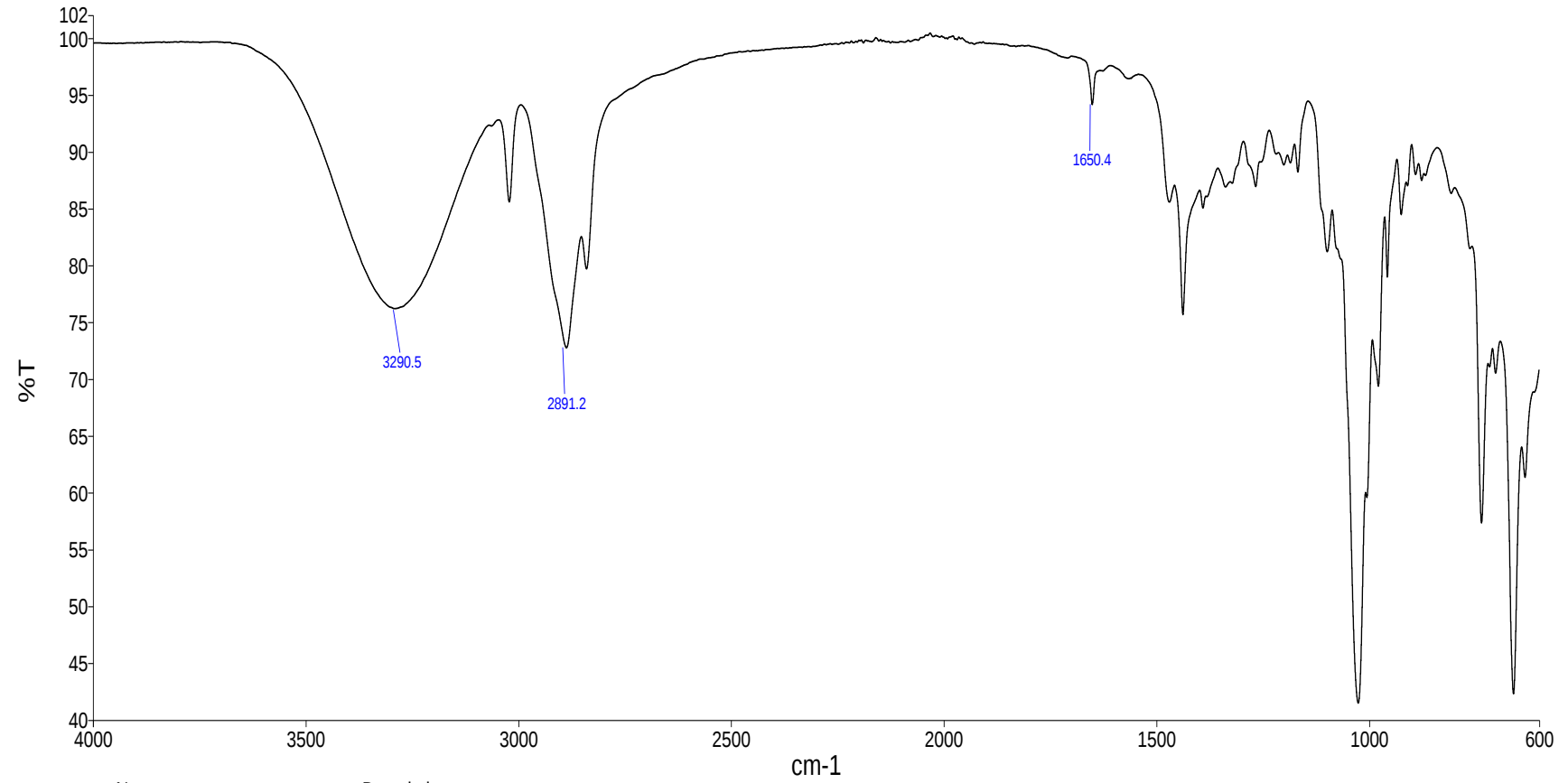
- [1] Esenpinar, A., Durmuş, M., Bulut, M., Tetra-3-[(2-diethylamino)ethyl]-7-oxo-4-methylcoumarin-substituted zinc phthalocyanines: Synthesis, characterization and aggregation effects on photophysical/photochemical properties. *Journal Photochemistry and Photobiology A*, 213, 171-179, 2010.
- [2] Nosrum,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

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

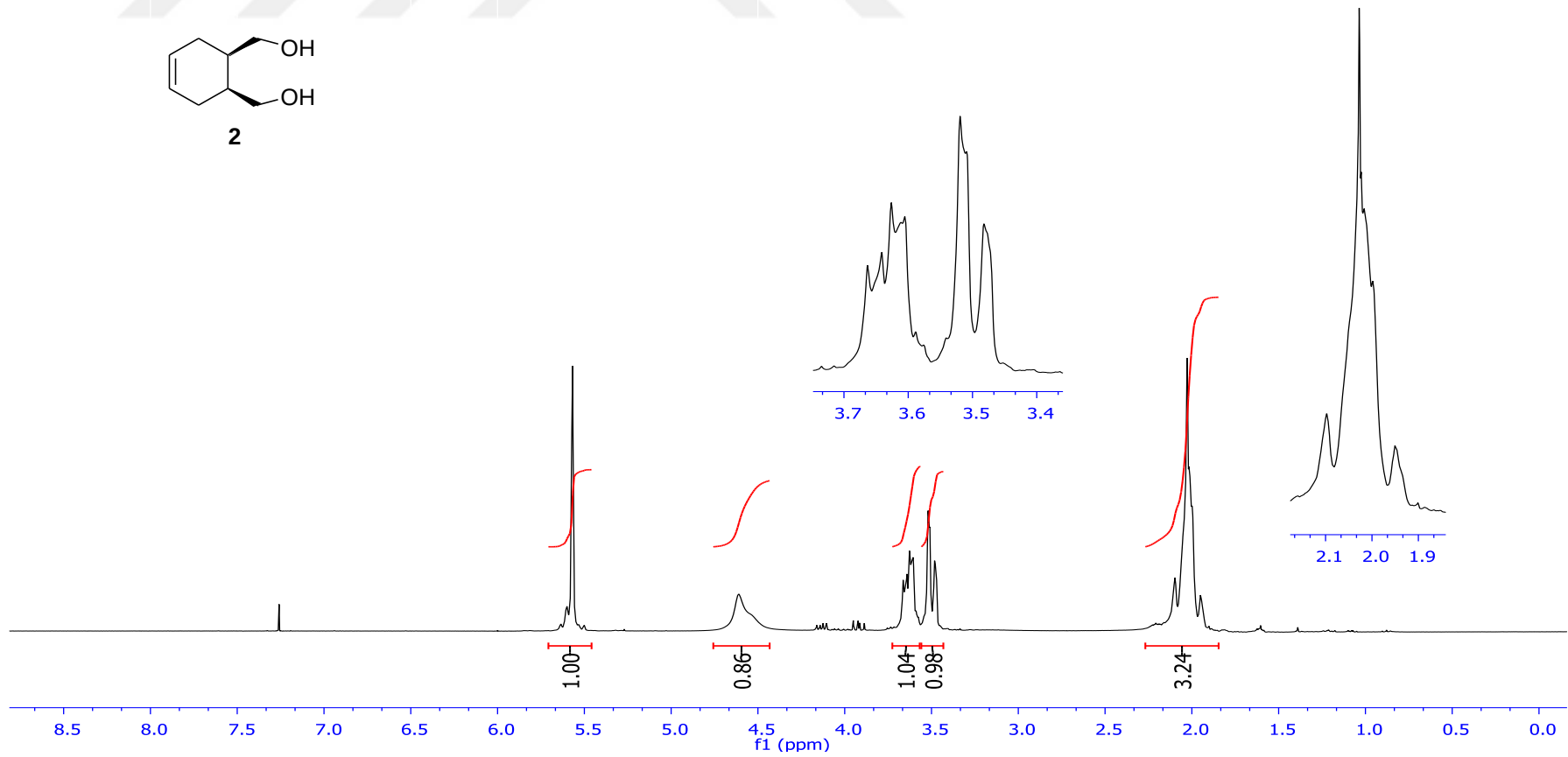
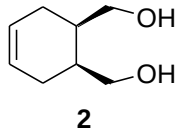
- [23] Victor, N., Neymkin, Semyon, V., Dudkin, Dumoulin, F., Catherine Hirel, Ayşe Gül Gürek, and Vefa Ahsen, *Arkivoc*, 1, 142-204, 2014.
- [24] Eva, H., Morkved, Trygve Andreassen, Ronald Fröhlich, Frode Mo, Susana, V., Gonzalez, "Thiophen-2-yl and bithienyl substituted pyrazine-2,3-dicarbonitriles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

EKLER

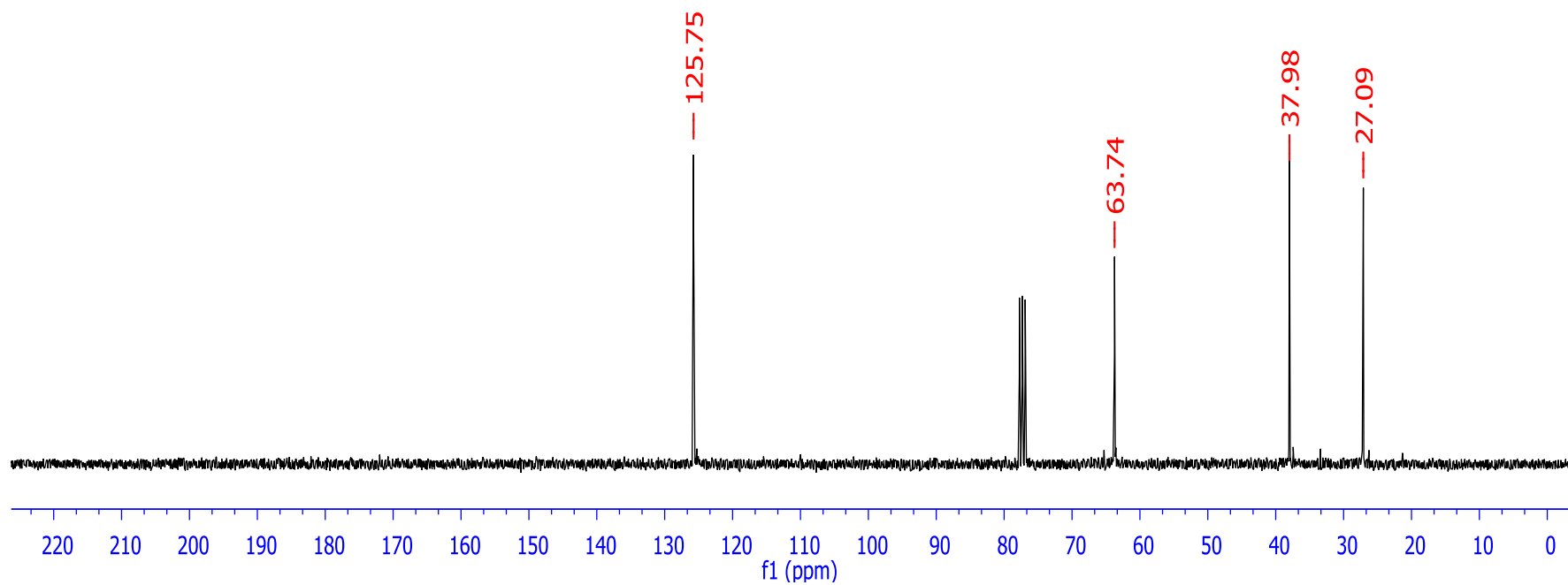
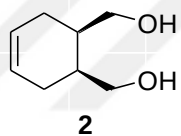
EK 1:2 bileşiminin FT-IR spektrumu



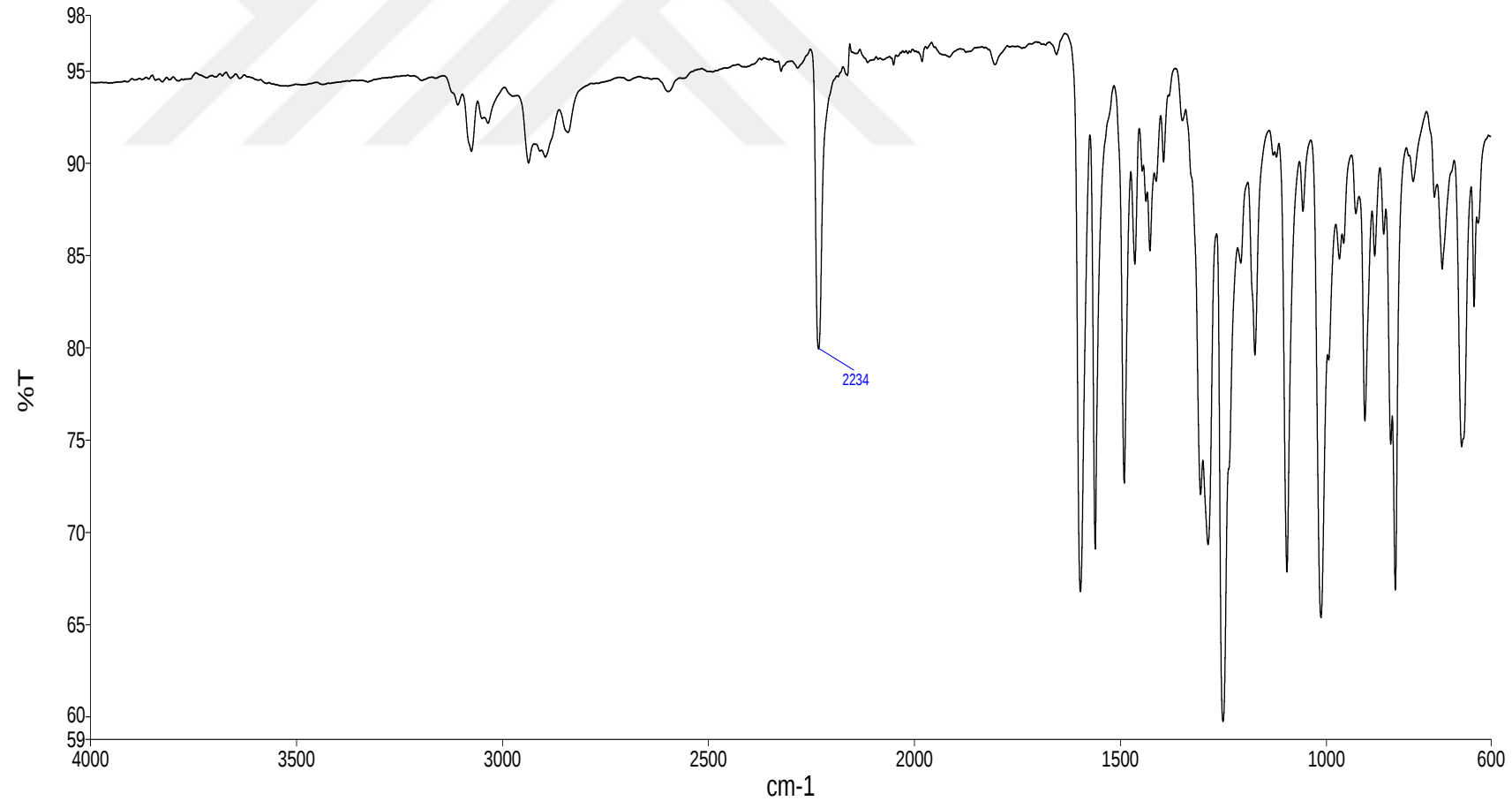
EK 2: 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)



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

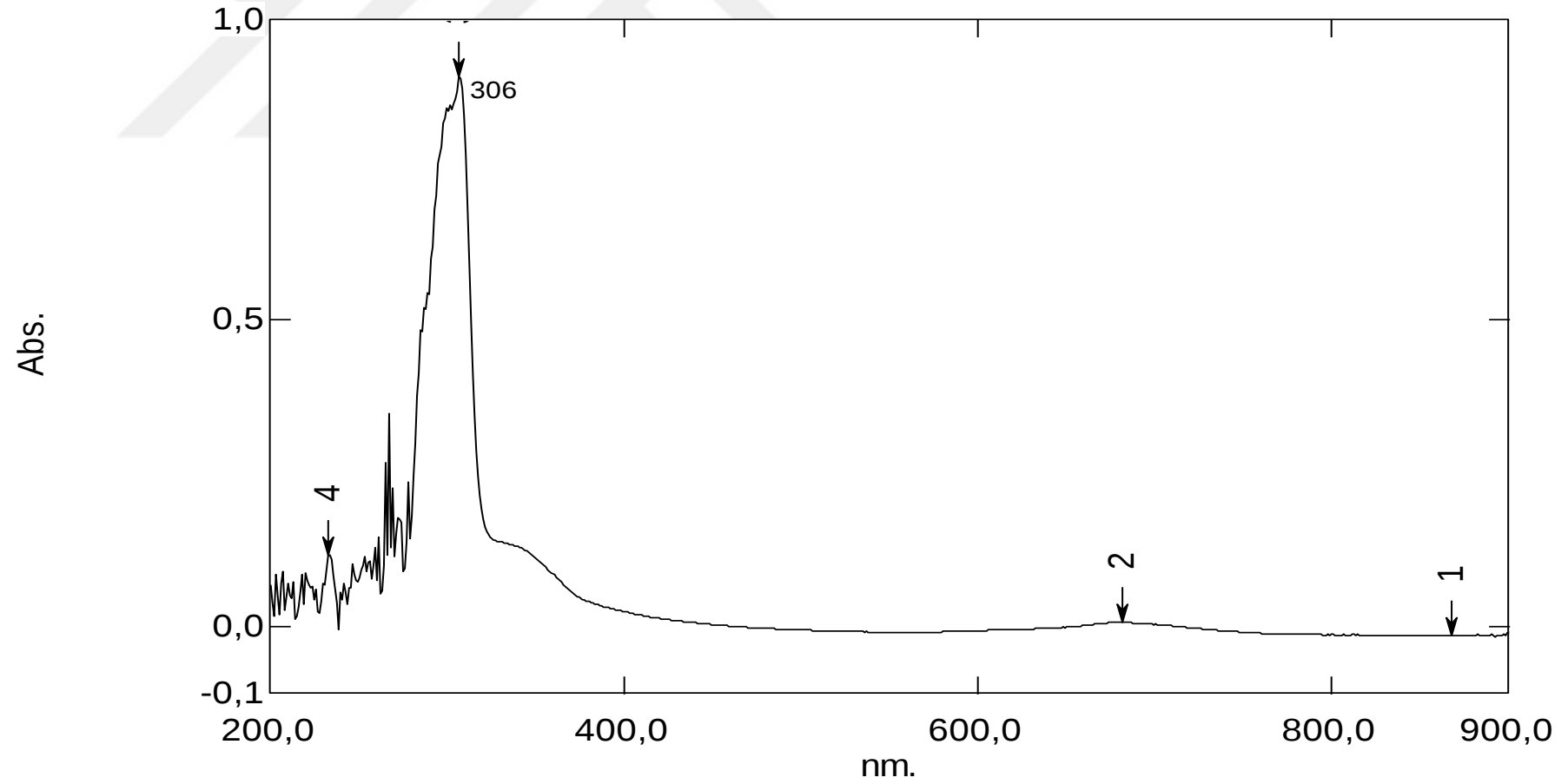


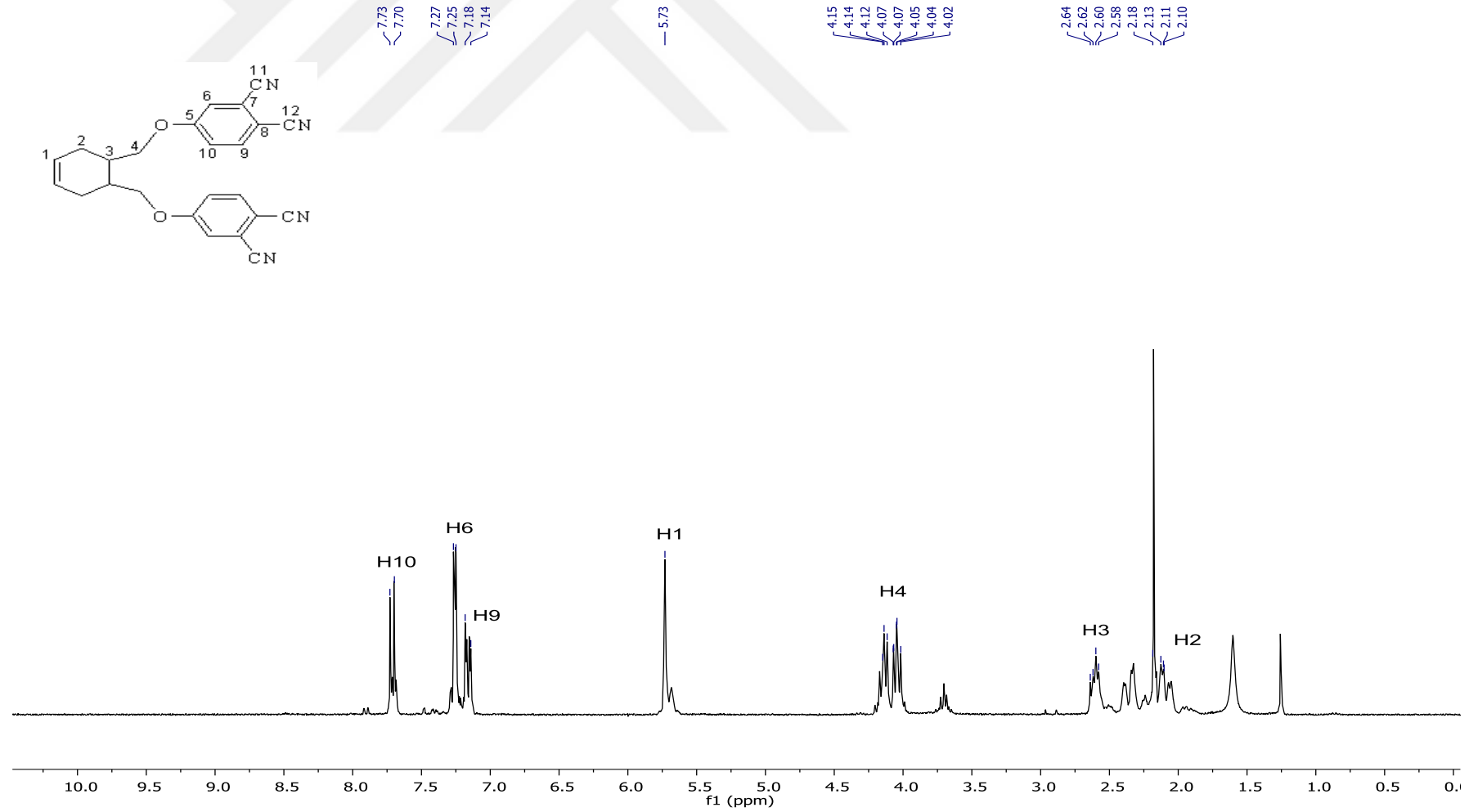
EK 4: 4 bileşiminin FT-IR spektrumu

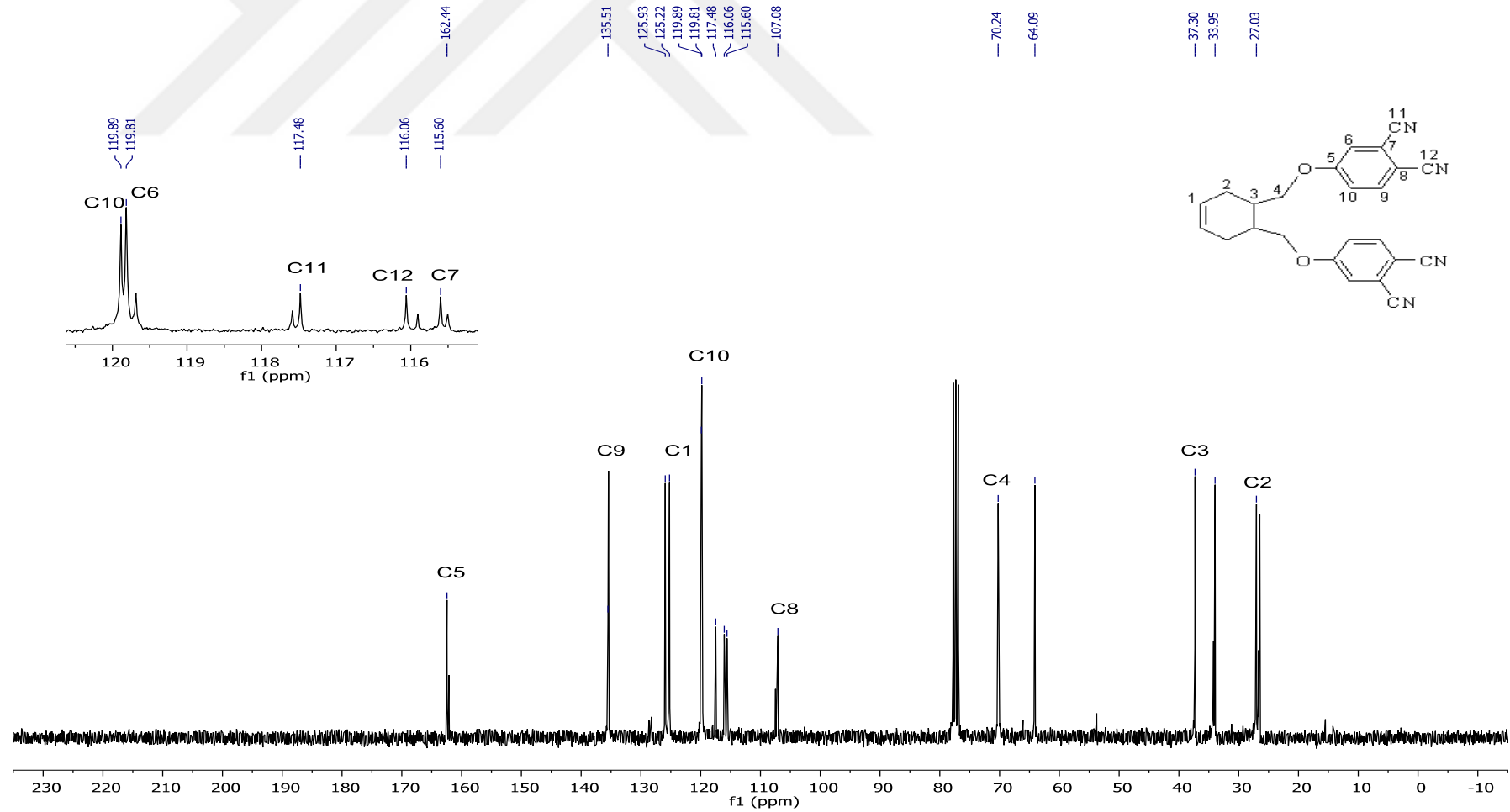


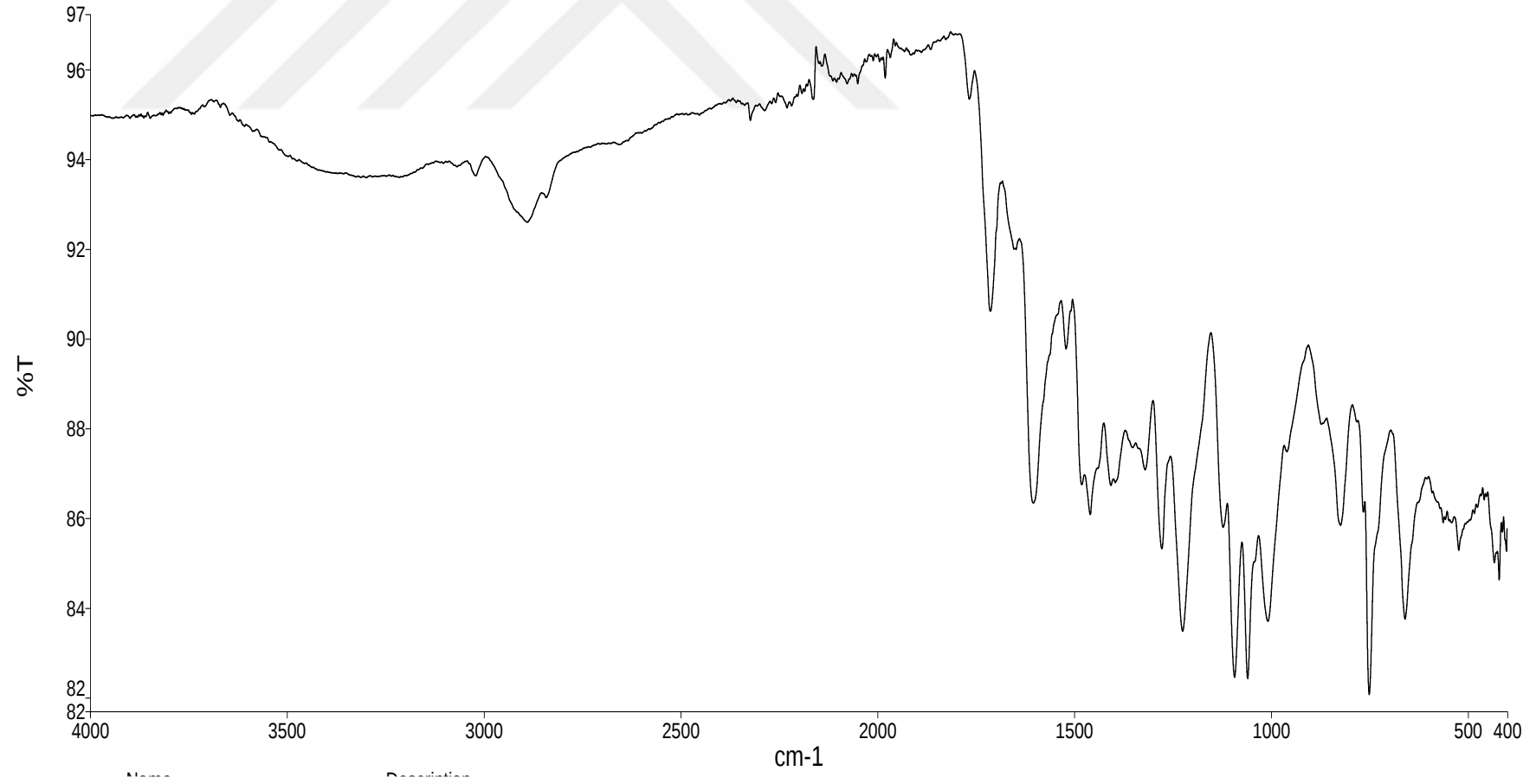
Name	Description
MS 4 Kati	Sample 037 By SAUIR Date Sunday, October 18 2015

EK 5: 4 bileşğinin UV spektrumu

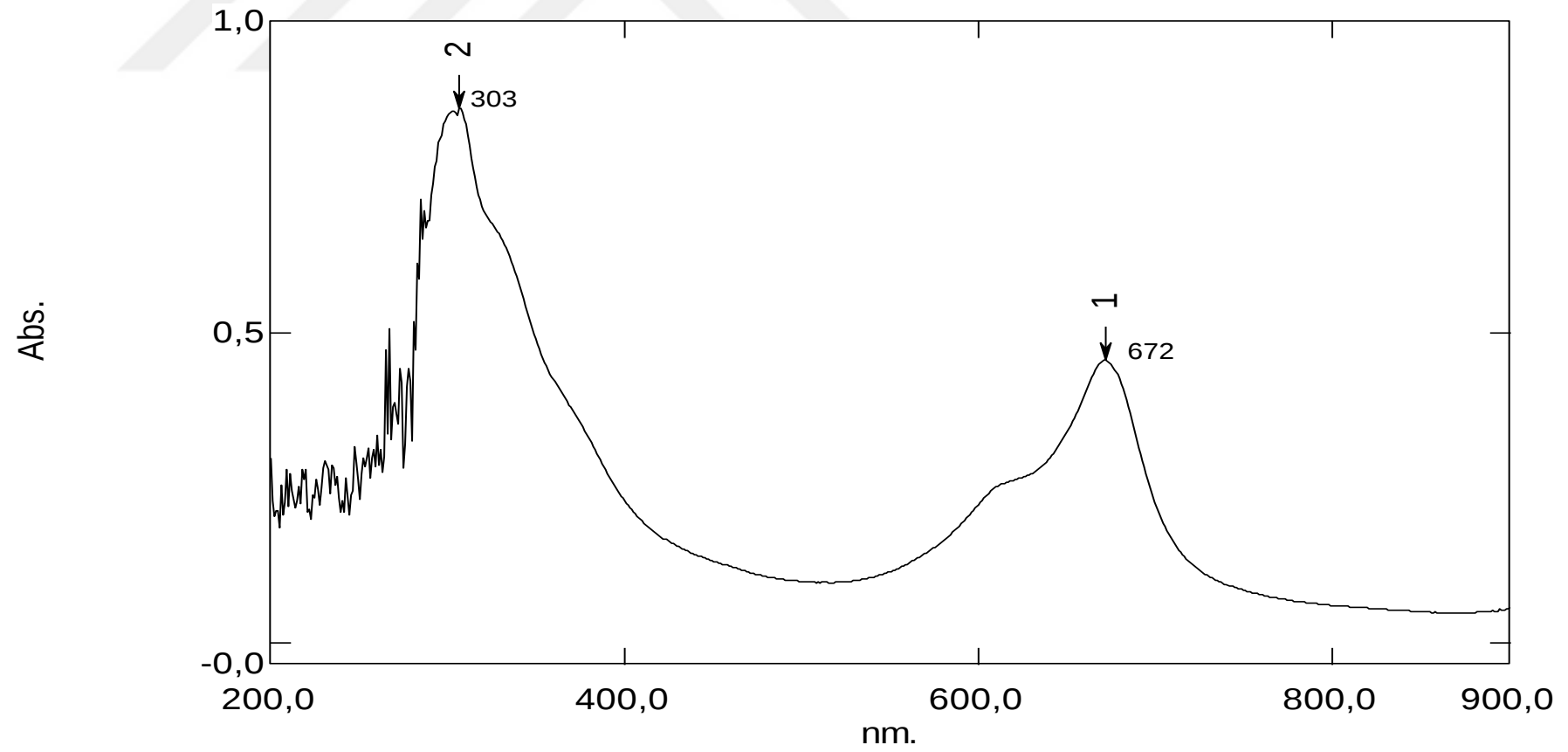


EK 6: 4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (300 MHz, CDCl_3)

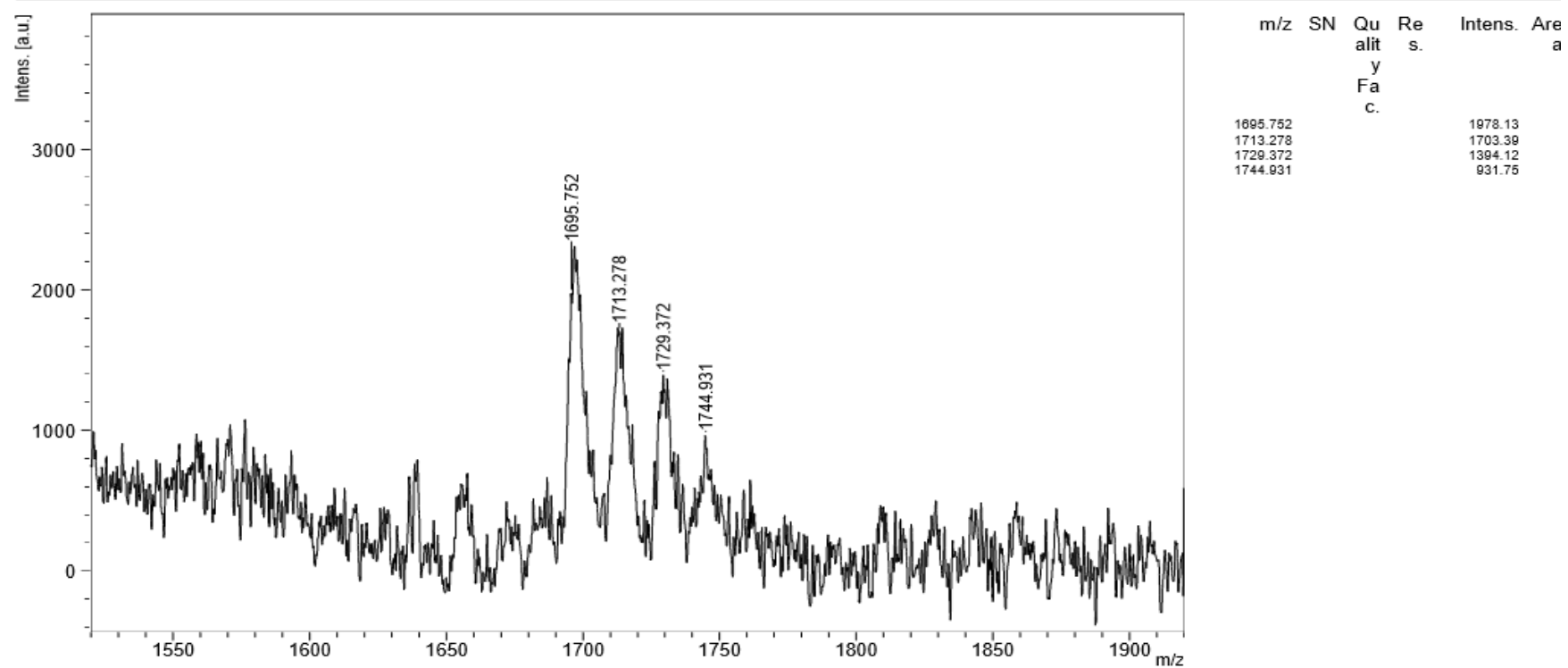
EK 7: 4 bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu(75 MHz, CDCl_3)

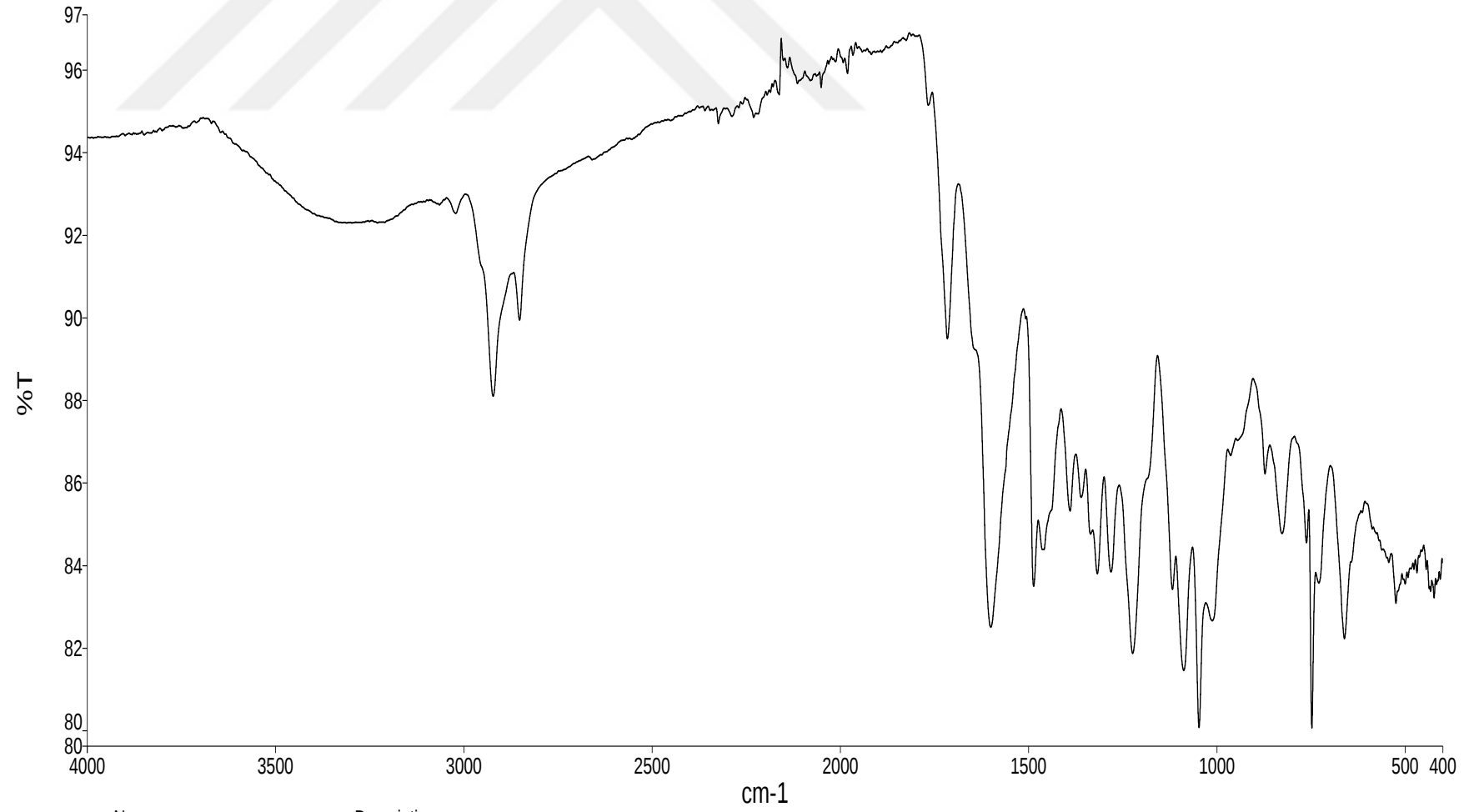
EK 8: 4a bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK 9: 4a bileşiğinin UV spektrumu

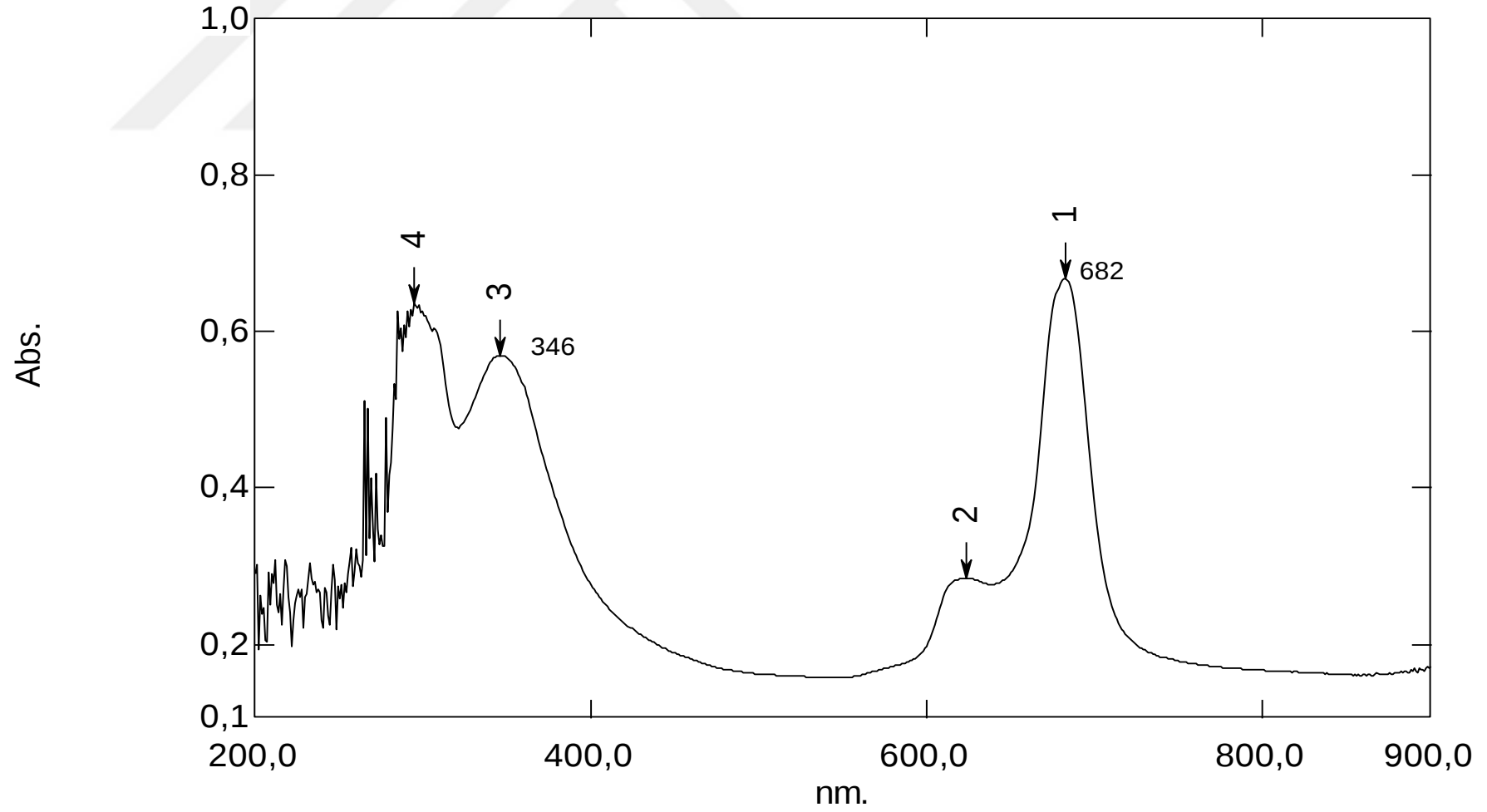


EK 10: 4a bileşiğinin MALDI-TOF spektrumu

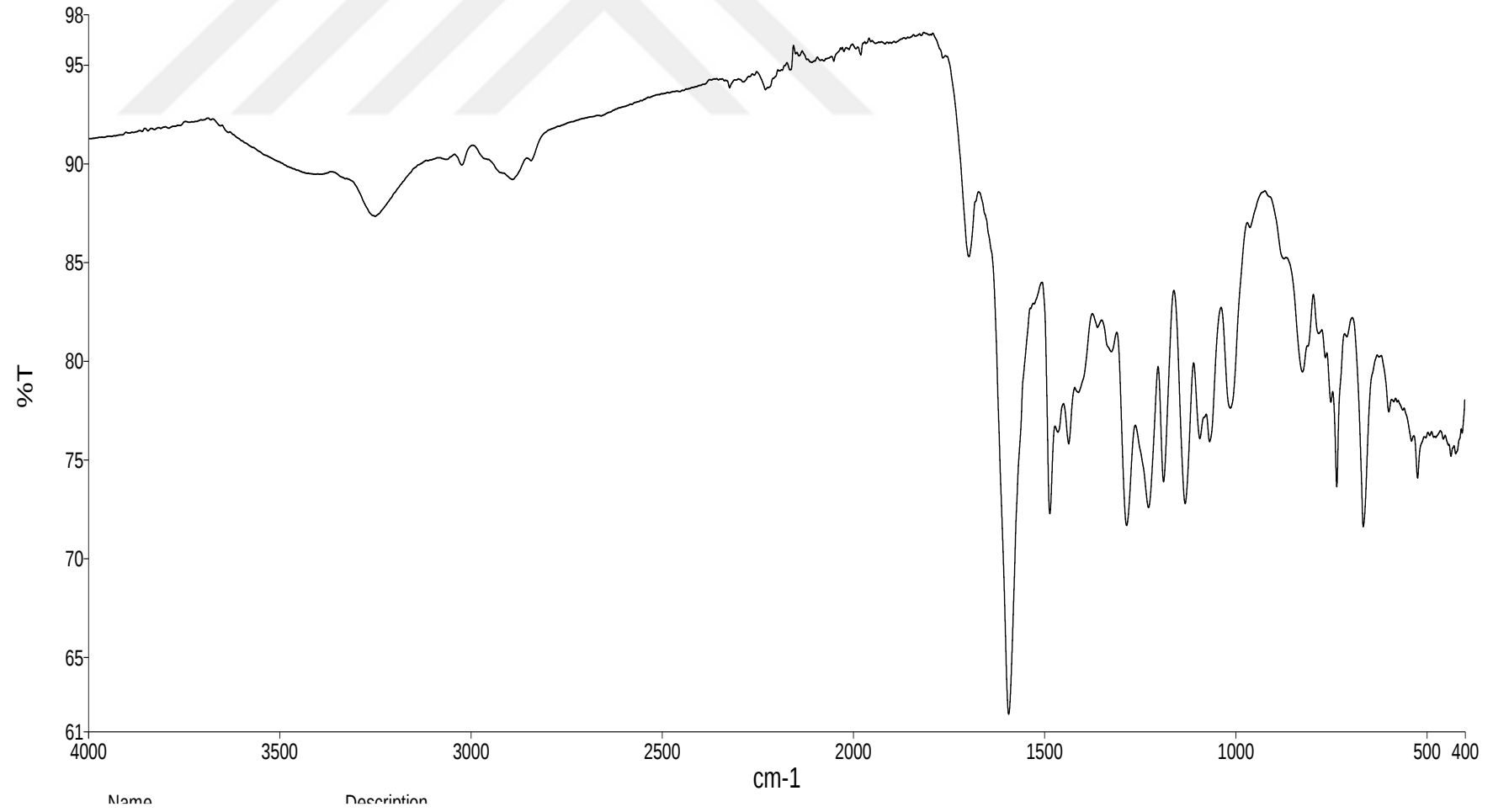


EK 11: 4b bileşiminin FT-IR spektrumu

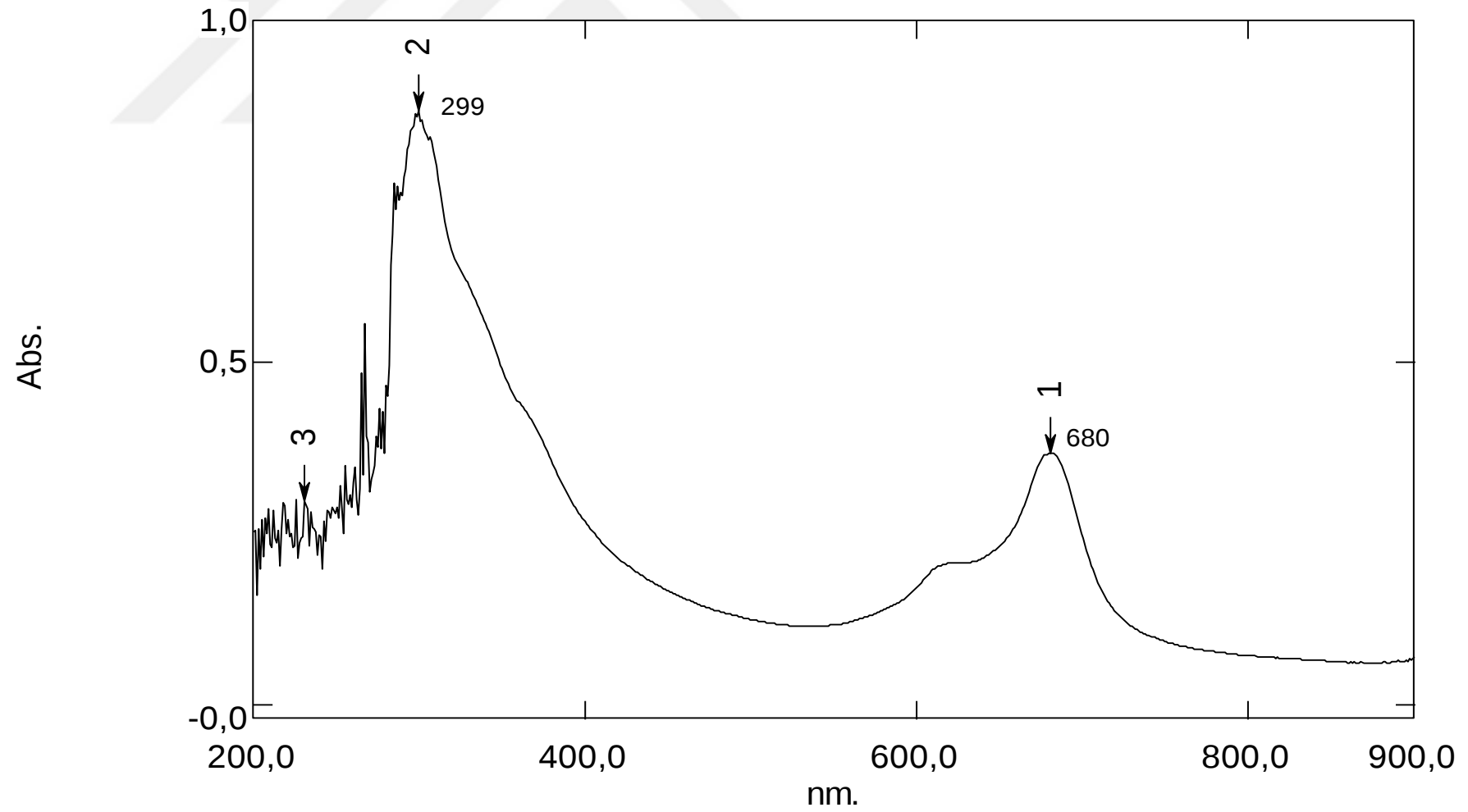
EK 12: 4b bileşğinin UV spektrumu



EK 13: 4c bileşiminin FT-IR spektrumu



EK 14: 4c bileşiğinin UV spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

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

