

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

**YENİ TİP OLİGOMERİK YAPILI METAL KOMPLEKSİ İÇERİKLİ AĞARTICI
KATALİZÖRLERİNİN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE
ETKİNLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Pınar ŞEN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Mart 2017

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

**YENİ TİP OLİGOMERİK YAPILI METAL KOMPLEKSİ İÇERİKLİ AĞARTICI
KATALİZÖRLERİNİN SENTEZLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE
ETKİNLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Pınar ŞEN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 13 /03 /2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Metin GÜRÜ
Jüri Başkanı**



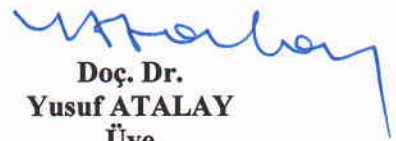
**Prof. Dr.
S. Zeki YILDIZ
Üye**



**Doç. Dr.
Ali ERDOĞMUŞ
Üye**



**Doç. Dr.
Mustafa ZENGİN
Üye**



**Doç. 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 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.

Pınar ŞEN

13/03/2017

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince, laboratuvarının kapısını sonuna kadar açan, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve imkânlarını benden esirgemeyen, değerli önerileri ile bana yol gösteren, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a teşekkür eder, en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez izleme komitesinde bulunan, önerileri ile beni yönlendiren ve değerli görüşlerini aldığım sayın Doç. Dr. Mustafa ZENGİN, Prof. Dr. Çetin BOZKURT ve Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat Tuna'ya, manevi katkıları ve tatlı arkadaşlığı ile aynı projeyi paylaştığım laboratuvar arkadaşım Büşra GENÇOĞLU'na, laboratuvar çalışma arkadaşım Ertuğ YILDIRIM'a ve kimya bölümü öğretim üyelerine çok teşekkür ederim.

Bana her konuda sonsuz destek veren, bu günlere gelmemde büyük emekleri olan, güç kaynağım, çok sevgili AİLEM'e şükranlarımı sunuyorum.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2015-50-02-036) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xix
ÖZET.....	xxii
SUMMARY	xxiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ftalosiyeninler	3
2.1.1. Ftalosiyeninlerin sınıflandırılması	5
2.1.2. Ftalosiyeninlerin elde edilmesi	8
2.1.3. Ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması	10
2.1.4. Ftalosiyeninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
2.1.5. Ftalosiyeninlerin spektral özellikleri	14
2.1.6. Ftalosiyeninlerin uygulama alanları	17
2.1.6.1. Ftalosiyeninlerin katalizör olarak kullanılması	18
2.2. Schiff Bazları	25
2.2.1. Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	28
2.2.2. Schiff bazı metal komplekslerinin kullanım alanları.....	29
2.2.3. Salisilhidrazon Schiff bazları.....	33

2.2.3.1. Salisilhidrazon metal komplekslerinin katalizör olarak uygulanması	34
2.3. Ağartma	40
2.3.1. Hidrojen peroksit ile ağartma	43
2.3.1.1. Hidrojen peroksit ağartmasının mekanizması	44
2.3.2. Per-asit ile ağartma	48
2.3.2. Ağartma aktivatörleri.....	49
2.3.2. Ağartma katalizörleri.....	54
 BÖLÜM 3.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	61
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
3.3. Salisilaldehid Türevi-Salisilhidrazon Metal Kompleks Sübstitüe Çinko Ftalosiyeninler	63
3.3.1. 2-(1,3-dioksalan-2-yil)fenol (1) sentezi.....	63
3.3.2. 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (2) sentezi.....	64
3.3.3. Metil salisilat (3) sentezi	65
3.3.4. Salisilhidrazin (4) sentezi	66
3.3.5. Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyanimato çinko(II) (5) sentezi	67
3.3.6. Tetrakis[(2-formilfenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (6) sentezi ...	68
3.3.7. Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (7) sentezi	69
3.3.8. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimato çinko(II) (8) sentezi	70
3.3.9. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimato çinko(II) (9) sentezi	71
3.3.10. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)demir(III)]ftalosiyanimato çinko(II) (10) sentezi	72
3.4. p-Hidroksibenzaldehid Türevi-Salisilhidrazon Metal Kompleks Sübstitüe Çinko Ftalosiyeninler.....	73

3.4.1. 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (11) sentezi	73
3.4.2. 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (12) sentezi.....	74
3.4.3. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyanimato çinko(II) (13) sentezi	75
3.4.4. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (14) sentezi	76
3.4.5. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi)]ftalosiyanimato çinko(II) (15) sentezi	77
3.4.6. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimato çinko(II) (16) sentezi	78
3.4.7. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimato çinko(II) (17) sentezi	79
3.4.8. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)nikel(II)]ftalosiyanimato çinko(II) (18) sentezi	80
3.5. p-Hidroksibenzaldehid Türevi-Salisilhidrazon Metal Kompleks Süstitue Kobalt Ftalosiyanimler.....	81
3.5.1. Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyanimato kobalt(II) (19) sentezi	81
3.5.2. Tetrakis(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatokobalt(II) (20) sentezi	82
3.5.3. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi)]ftalosiyanimato kobalt (II) (21) sentezi	83
3.5.4. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimato kobalt(II) (22) sentezi	84
3.5.5. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimato kobalt(II) (23) sentezi	85
3.3.10. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)nikel(II)]ftalosiyanimato kobalt(II) (24) sentezi	86
3.6. Terpiridin Kompleks Süstitüe Ftalosiyanimlerin sentezi.....	87
3.6.1. 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (25) sentezi	87
3.6.2. 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (26) sentezi	88
3.6.3. 4'-kloro-2,2': 6',2"-terpiridin (27) sentezi	89

3.6.4. 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpiridin (28)	
sentezi	90
3.6.5. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-yil(metil)amino)etoksi)	
ftalonitril (29) sentezi	91
3.6.6. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi)	
ftalonitril (30) sentezi	92
3.6.7. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi)	
ftalonitril (31) sentezi	93
3.6.8. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)	
etoksi]] ftalosiyanimatoçinko (II) (32) sentezi	94
3.6.9. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino)	
etoksi]] ftalosiyanimato çinko(II) (33) sentezi	95
3.7. Nötr ve Katyonik Mangan Ftalosiyaniminlerin Sentezi	96
3.7.1. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyaniminato	
mangan(III)Cl (34) sentezi	96
3.7.2. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaniminatomangan(III)Cl (35)	
sentezi	97
3.7.3. Tetrakis [4-(((3-(dimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]	
ftalosiyaniminatomangan(III)Cl (36) sentezi.....	98
3.7.4. Tetrakis [4-(((3-(trimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]	
ftalosiyaniminatokloromangan(III)tetraiyodür (37) sentezi	99
3.8. Kafes Tipi Ftalosiyaniminlerin Sentezi	100
3.8.1. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyaniminato	
demir(II) (38) sentezi.....	100
3.8.2. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaniminatodemir(II) (39)	
sentezi	101
3.8.3. Kafes tipi demir ftalosiyanimin (40) sentezi	102
3.8.4. Kafes tipi kobalt ftalosiyanimin (41) sentezi	103
3.9. Benzimidazol Sübstitüe Ftalosiyanimin Sentezi.....	104
3.9.1. 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazol (42) sentezi	104
3.9.2. 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)ftalonitril (43)	
sentezi	105

3.9.3. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)] ftalosiyaniminatokobalt(II) (44) sentezi	106
3.9.4. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)] ftalosiyaniminatomangan(III)Cl (45) sentezi	107
3.9.5. 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)ftalonitril (46) sentezi	108
3.9.6. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)] ftalosiyaniminatokobalt (II) (47) sentezi	109
3.9.7. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)] ftalosiyaniminatomangan(III)Cl (48) sentezi	110

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	111
4.1. Sentez ve Karakterizasyon.....	111
4.1.1. Salisilaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyaniminlerin (5-10) sentezi ve karakterizasyonu.....	111
4.1.2. p-Hidroksibenzaldehid türevi -salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyaniminlerin (13-18) sentezi ve karakterizasyonu.....	120
4.1.3. p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe kobalt ftalosiyaniminlerin (19-24) sentezi ve karakterizasyonu.....	130
4.1.4. Terpiridin kompleks süstitüe ftalosiyaniminlerin (25-33) sentezi ve karakterizasyonu	138
4.1.5. Nötr ve katyonik mangan ftalosiyaniminlerin (34-37) sentezi ve karakterizasyonu	144
4.1.6. Kafes tipi ftalosiyaniminlerin (38-41) sentezi ve karakterizasyonu .	156
4.1.7. Benzimidazol süstitüe ftalosiyaniminlerin (42-48) sentezi ve karakterizasyonu	161
4.2. Katalitik Aktivite Ölçümleri ve Değerlendirilmesi.....	166
4.2.1. Standart kinetik ölçümleri	169

4.2.2. Salisilaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks sübstitüe çinko ftalosiyeninlerin (8-10) katalitik aktivitesi	172
4.2.3. p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks sübstitüe çinko ftalosiyeninlerin (16-18) katalitik aktivitesi	175
4.2.4. p-Hidroksibenzaldehid-salisilhidrazon metal kompleks sübstitüe kobalt ftalosiyeninlerin (19-24) katalitik aktivitesi	181
4.2.5. Terpiridin kompleks (30,31) ve sübstitüe ftalosiyeninlerin (32,33) katalitik aktivitesi.....	186
4.2.6. Nötr ve katyonik mangan ftalosiyeninlerin (34-37) katalitik aktivitesi.....	190
4.2.7. Kafes tipi demir ftalosiyeninlerin (38-41) katalitik aktivitesi	196
4.2.8. Kafes tipi kobalt ftalosiyenin (41) katalitik aktivitesi	205
4.2.9. Benzimidazol sübstitüe ftalosiyeninlerin (44-48) katalitik aktivitesi	211
 BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	215
 KAYNAKLAR.....	220
EKLER.....	234
ÖZGEÇMİŞ	297

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ar	: Argon
Bil.	: Bileşik
CH ₃ I	: Metil iyodür
CHCl ₃	: Kloroform
DABCO	: 1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan
DBN	: 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene
DBU	: 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-ene
DCM	: Diklormetan
DMAc	: Dimetilasetamid
DMAE	: Dimetilaminoetanol
DMF	: Dimetilformamid
H ₂ Pc	: Metalsiz Ftalosiyenin (Dihidrojen Ftalosiyenin)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi)
LiCl	: Lityum klorür
Li ₂ Pc	: Dilyum ftalosiyenin
LMCT	: Ligand-to-Metal Charge-Transfer (Liganddan metale yük transferi)
MALDI-TOF	: Matrix-assisted laser desorption/ionization-Time of Flight (Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi)
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
Pc	: Ftalosiyenin
Pcs	: Ftalosiyeninler
rpm	: Revolutions per minute (Dakikada devir sayısı)
TOF	: Turnover frequency (Çevrim frekansı)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. a) Porfirin, b) Tetrabenzoporfirin, c) Porfirazin (Tetraazaporfirin) (d) Falosiyenin (Tetrabenzotetraazaporfirin)	3
Şekil 2.2. Robertson ve arkadaşlarının belirlediği ftalosiyenin molekülünün simetrik modeli	4
Şekil 2.3. Substituye olmamış metalsiz ftalosiyenin (a) ve metalli ftalosiyenin (b)'in moleküler yapısı, numaralandırılma sistemi ve modüle edilebilir noktaları	5
Şekil 2.4. Periferel tetra-sübstitüe (a), Non-periferel tetra-sübstitüe (b) ve Periferel okta substitue ftalosiyenlere örnek.....	6
Şekil 2.5. Hegzadeka substitue ftalosiyenlere örnek.....	7
Şekil 2.6. Asimetrik substitue ftalosiyenlere örnek	8
Şekil 2.7. Metalsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri	9
Şekil 2.8. Metalli ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri	10
Şekil 2.9. Metalli ftalosiyeninlerin oluşum mekanizması.....	11
Şekil 2.10. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi	13
Şekil 2.11. Kendiliğinden organize edilmiş MPcs' lerin şematik gösterimleri	14
Şekil 2.12. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları.....	15
Şekil 2.13. PcM ve PCH ₂ bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri....	16
Şekil 2.14. Manganez ftalosiyenin komplekslerinin moleküler yapıları	19
Şekil 2.15. Silis destekli manganez ftalosiyenin katalizörü.....	19
Şekil 2.16. Mn(III)-TSPc katalizörünün yapısı.....	20
Şekil 2.17. Kobalt-tetra(2,4-dikloro-1,3,5-triazin) aminoftalosiyenin (Co-TDTAPc) ve selüloz elyafa immobilize	21
Şekil 2.18. CoPc katalizörleri varlığında siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu....	22
Şekil 2.19. 2-merkaptetanöl'ün aerobik oksidasyonu	22
Şekil 2.20. Siklohegzanın Fe(II)Pc katalizörü varlığında oksidasyonunu	23

Şekil 2.21. Demir ftalosiyenin (Fe(II)Pc) moleküler yapısı.....	24
Şekil 2.22. 2-(2-[2,3,5,6-florofenoksi]etoksi)etoksisusbstitue Fe(II)Pc moleküler yapısı	24
Şekil 2.23. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması	25
Şekil 2.24. İminlerin sulu asidik ortamda bozunması	26
Şekil 2.25. Schiff bazı moleküllerinin tautomer formları	27
Şekil 2.26. Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması.....	29
Şekil 2.27. Jacobsen epoksidasyon katalizörleri	30
Şekil 2.28. Kiral bakır(II) –binaftil Schiff bazı katalizörü varlığında stirenin sikloprana dönüşümü	31
Şekil 2.29. Polimerizasyon katalizinde aktif olan diarileter ile bağlı bir bis-Cr (III) salpen kompleksi	31
Şekil 2.30. Polimer bağlı Co(II) Schiff bazı katalizörleri	32
Şekil 2.31. Hidrazon Schiff bazlarının tautomerik formları	34
Şekil 2.32. Silika destekli vanadyum-oxo-arilhidrazon kompleksi	35
Şekil 2.33. [(Fe(L)(acac)EtOH)] kompleksinin katalitik performansı.....	35
Şekil 2.34. Alkollerin, Rutenyum (II) hidrazon-Schiff bazı kompleksi ile katalitik oksidasyonu.....	36
Şekil 2.35. Katakolün kinona katalitik oksidasyonu.....	37
Şekil 2.36. Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri oluşumu.....	38
Şekil 2.37. Silika destekli Mn(II)-hidrazon kompleksi.....	38
Şekil 2.38. Çift çekirdekli Mn(II, II) komplekslerinde, H ₃ L1-3 ligandlarının koordinasyon formu	39
Şekil 2.39. (a) Şematik kısaç tip kompleks gösterimi, (b) hidrazon Pd (II) kompleksleri.....	40
Şekil 2.40. a) Kırmızı şarapta bulunan antosiyanin, b) Malvidin-meyvede bulunan antosiyanin, c) Domateste bulunan Lycopen, d) Havuçta bulunan β- carotene, e) Çayda bulunan Theflavin, f) Hint baharatında bulunan kurcumin, g) Kırmızı şarapta bulunan morin.....	41
Şekil 2.41. Ağartma maddelerinin sınıflandırılması	43
Şekil 2.42. Perhidroksil anyonu tarafından gerçekleştirilen oksidasyon mekanizması.....	48

Şekil 2.43. Per-asetik asit oluşumu	49
Şekil 2.44. Per-asit oluşum mekanizması	49
Şekil 2.45. Ticarileşen ana aktivatör çeşitleri	50
Şekil 2.46. Deterjan ortamında TAED' nin per-asetik asit oluşturmaları	51
Şekil 2.47. Deterjan ortamında NOBS' un per-asit oluşturmaları	51
Şekil 2.48. Per-asit tarafından gerçekleştirilen oksidasyon mekanizması	52
Şekil 2.49. N-[4-(triethylamino metil)benzoil] kaprolaktam klorid molekül yapısı..	53
Şekil 2.50. Sodyum 4-(2-dekanoiletoksikarboniloksi) benzensülfonat (DECOBS) molekül yapısı.....	53
Şekil 2.51. Katalitik ağartma prosesi	55
Şekil 2.52. Metal komplekslerinin H ₂ O ₂ ile olan olası ağartma mekanizmaları.....	56
Şekil 2.53. Co(II)Pc, Fe (II)Pc ve Mn(III)ClPc' den aktif türlerin oluşması için önerilen mekanizma	56
Şekil 2.54. Co(III), Fe (III) ve Mn(III) Schiff bazı komplekslerinden aktif türlerin oluşması için önerilen mekanizma	56
Şekil 2.55. 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazasiklononan-di-mangan kompleksi(MnTACN)	57
Şekil 2.56. Demir-tetraamit ağartma katalizörü	57
Şekil 2.57. Bis-(o-hidroksi)-1,2,4-triazol ligandı moleküler yapısı	57
Şekil 2.56. Tripodal ligand- kompleks moleküler yapısı	58
Şekil 2.58. Substitue-2,2':6',2'' terpiridin ligandı mangan kompleksinin moleküler yapısı	58
Şekil 2.59. Tripodal ligand- kompleks moleküler yapısı	59
Şekil 3.1. 2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenol Sentezi.....	63
Şekil 3.2. 4-(2-(1,3-dioksalan-2-yl)fenoksi)ftalonitril Sentezi	64
Şekil 3.3. Metil salisilat sentezi	65
Şekil 3.4. Salisilhidrazin sentezi	66
Şekil 3.5. Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi.....	67
Şekil 3.6. Tetrakis[(2-formilfenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi.....	68
Şekil 3.7. Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi ...	69
Şekil 3.8. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi.....	70

Şekil 3.9. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi]kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi.....	71
Şekil 3.10. Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi]demir(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi.....	72
Şekil 3.11. 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril sentezi	73
Şekil 3.12. 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril sentezi.....	74
Şekil 3.13. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi.....	75
Şekil 3.14. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi.....	76
Şekil 3.15. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi .	77
Şekil 3.16. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi.....	78
Şekil 3.17. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi.....	79
Şekil 3.18. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi.....	80
Şekil 3.19. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimatokobalt(II) sentezi.....	81
Şekil 3.20. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatokobalt(II) sentezi.....	82
Şekil 3.21. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi)]ftalosiyanimatokobalt(II) sentezi	83
Şekil 3.22. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatokobalt(II) sentezi.....	84
Şekil 3.23. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimatokobalt(II) sentezi.....	85
Şekil 3.24. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyanimatokobalt(II) sentezi.....	86
Şekil 3.25. 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion sentezi	87
Şekil 3.26. 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon sentezi	88
Şekil 3.27. 4'-kloro-2,2': 6',2''-terpiridin sentezi	89
Şekil 3.28. 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpiridin (28) sentezi	90
Şekil 3.29. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril sentezi	91

Şekil 3.30. 4-(2-([2,2':6',2"-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril sentezi.....	92
Şekil 3.31. 4-(2-([2,2':6',2"-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi) ftalonitril sentezi	93
Şekil 3.32. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2"-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi)] ftalosiyanimato çinko (II) sentezi	94
Şekil 3.33. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2"-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino) etoksi)] ftalosiyanimato çinko(II) sentezi	95
Şekil 3.34. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato mangan(III)Cl sentezi.....	96
Şekil 3.35. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatomangan(III)Cl Sentezi	97
Şekil 3.36. Tetrakis [4-(((3-(dimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyanimato mangan(III)Cl sentezi.....	98
Şekil 3.37. Tetrakis [4-(((3-(trimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyanimato kloro mangan(III)tetra iyodür sentezi	99
Şekil 3.38. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato demir(II) sentezi.....	100
Şekil 3.39. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatodemir(II) sentezi	101
Şekil 3.40. Kafes tipi demir ftalosiyanim sentezi	102
Şekil 3.41. Kafes tipi kobalt ftalosiyanim sentezi.....	103
Şekil 3.42. 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazole sentezi.....	104
Şekil 3.43. 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)ftalonitril sentezi	105
Şekil3.44. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)] ftalosiyanimato kobalt(II) sentezi	106
Şekil 3.45. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)]ftalosiyanimato mangan(III)Cl sentezi.....	107
Şekil 3.46. 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi) ftalonitril sentezi	108
Şekil 3.47. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)]ftalosiyanimato kobalt(II) sentezi	109
Şekil 3.48. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)]ftalosiyanimato mangan(III)Cl sentezi.....	110
Şekil 4.1. Çinko ftalosiyanimler (5-10)'in genel sentez şeması.....	111

Şekil 4.2. 4 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı	112
Şekil 4.3. ZnPc (7)' nin tautomerik formu	114
Şekil 4.4. Ftalosiyanin bileşiklerinin (5-10) DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu	119
Şekil 4.5. Çinko ftalosiyaninler (13-18)'in genel sentez şeması.....	120
Şekil 4.6. 4-(4-karboksifenoksi)-ftalonitril oluşumu	121
Şekil 4.7. 4-(4-karboksifenoksi)-ftalonitril molekülünün a) X-ışını molekül yapısı b) dimer yapısı.....	121
Şekil 4.8. Ftalosiyanin bileşiklerinin (13-18) UV-Vis spektrumu	129
Şekil 4.9. Kobalt ftalosiyaninler (19-24)'in genel sentez şeması.....	130
Şekil 4.10. Ftalosiyanin bileşiklerinin (19-24) DMF, DMSO ve DMAc içinde alınan UV- Vis Spektrumları	136
Şekil 4.11. Ftalosiyanin bileşiklerinin (19-24) DMF içinde karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları.....	137
Şekil 4.12. Terpiridin kompleks substitue ftalosiyaninlerin (32-33) genel sentez şeması	139
Şekil 4.13. 28 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı	140
Şekil 4.14. 29 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı	140
Şekil 4.15. Terpiridin ligandı ve komplekslerinin (29-31) UV-Vis spektrumu.....	143
Şekil 4.16. Ftalosiyanin bileşiklerinin (32 ve 33) UV-Vis spektrumu.....	144
Şekil 4.17. Nötr ve katyonik mangan ftalosiyaninlerin (34-37) genel sentez şeması	144
Şekil 4.18. Pc 34'ün UV-Vis spektrumu.....	150
Şekil 4.19. Çözeltilerde PcMn türevlerinin koordinasyon formlarının dönüşümleri.....	151
Şekil 4.20. Pc 34'ün çözelti içinde LiCl ilavesi ile absorpsiyonun değişmesi.....	151
Şekil 4.21. Pc 35'in farklı çözücüler içinde alınan alınan UV-Vis Spektrumu	152
Şekil 4.22. Pc 35'in çözelti içinde LiCl ilavesi ile absorpsiyonun değişmesi.....	152
Şekil 4.23. Pc 36'nin farklı çözücüler içinde alınan alınan UV-Vis Spektrumu	153
Şekil 4.24. Pc 36'nin çözelti içinde LiCl ilavesi ile absorpsiyonun değişmesi.....	153
Şekil 4.25. Pc 37'nin farklı çözücüler içinde alınan alınan UV-Vis Spektrumu	154
Şekil 4.26. MnPc bileşiklerinin (34-37) UV-Vis spektrumları	155

Şekil 4.27. Kafes tipi ftalosiyanınların (40-41) genel sentez şeması	156
Şekil 4.28. FePc bileşiklerinin (38-40) UV-Vis spektrumları.....	160
Şekil 4.29. Pc 41'in farklı çözücüler içinde alınan alınan UV-Vis spektrumu	160
Şekil 4.30. Benzimidazol süstitüe ftalosiyanınların (44-45, 47-48) genel sentez şeması.....	164
Şekil 4.31. Ftalosiyanın bileşiklerinin (44-48) farklı çözücüler içinde alınan UV-Vis spektrumu	164
Şekil 4.32. Online spektrofotometrik ağartma kinetiği ölçüm sistemi.....	166
Şekil 4.33. Morin ağartma işlemi için gerçekleştirilen proses	167
Şekil 4.34. Morin bozunması için önerilen mekanizma.....	168
Şekil 4.35. Morin ağarmasının 25°C'de UV-Vis spektral değişiklikleri, a) sadece oksidant (H ₂ O ₂), b) Katalizörün 100 katı TAED, c) Katalizörün 200 katı TAED	169
Şekil 4.36. Morin ağarmasının 40 °C'de UV-Vis spektral değişiklikleri, a) sadece oksidant (H ₂ O ₂), b) Katalizörün 200 katı TAED	170
Şekil 4.37. Kurkumin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) sadece oksidant (H ₂ O ₂), b) Katalizörün 200 katı olarak ticari TAED	171
Şekil 4.38. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) Mn(III) kompleks (8), b) Co(III) kompleks (9), c) Fe(III) kompleks (10)	172
Şekil 4.39. 8-10'un Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% Ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri	172
Şekil 4.40. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) Mn(III) kompleks (16), b) Co(III) kompleks (17), c) Ni(II) kompleks (18) ...	176
Şekil 4.41. 16-18'in Zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri	177
Şekil 4.42. Kurkumin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) Mn(III) kompleks (16), b) Co(III) kompleks (17), c) Ni(II) kompleks (18) ...	178
Şekil 4.43. 16-18'in Zamana bağlı Kurkumin oksidasyonu, a) Renk giderim Yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri	179
Şekil 4.44. Hazırlanan komplekslerin (16-18), katalizör kullanılmadan H ₂ O ₂ ve TAED ile ağartma performans karşılaştırması	181

Şekil 4.45. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) CoPc (19), b) Co(II)Pc (20), c) Co(II)Pc (21), d)) Co(II)Pc (22), e) Co(II)Pc (23), f)) Co(II)Pc (24)	182
Şekil 4.46. 19-24 'ün Zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% Ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	184
Şekil 4.47. Hazırlanan komplekslerin (19-26) ilk 20 dakikada TAED ve H ₂ O ₂ ile ağartma performanslarının karşılaştırması	185
Şekil 4.48. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) Mn(II)-Terp kompleks (30), b) Co(II)-Terp kompleks (31), c) Mn(II)-Terp substitue ZnPc (32), d) Co(II)-Terp substitue ZnPc (33).....	187
Şekil 4.49. Hazırlanan komplekslerin (30-33) ilk 20 dakikada TAED ve H ₂ O ₂ ile ağartma performanslarının karşılaştırması	189
Şekil 4.50. 30-33'ün Zamana bağlı için Morin oksidasyonu (%).	190
Şekil 4.51. 25 °C'de Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) MnClPc (34), b) MnClPc (35), c) MnClPc (36), d) MnClPc (37) .	191
Şekil 4.52. 25 °C'de 34-37'nin Zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	192
Şekil 4.53. 40 °C'de Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) MnClPc (34), b) MnClPc (35), c) MnClPc (36), d) MnClPc (37)..	193
Şekil 4.54. 40 °C'de 34-37'nin Zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	194
Şekil 4.55. Hazırlanan komplekslerin (34-37) TAED ve H ₂ O ₂ ile ağartma performanslarının karşılaştırması.....	195
Şekil 4.56. Morin ağarmasının FePc (38) ile UV-Vis spektral değişikliği	197
Şekil 4.57. FePc (38)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği	197
Şekil 4.58. FePc (38)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morinin zamana bağlı olarak absorbans değişimi	198
Şekil 4.59. FePc (38)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde her kullanımda zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	198

Şekil 4.60. FePc (38)'in 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma mik. karşılaştırılması.	199
Şekil 4.61. Morin ağarmasının FePc (39) ile UV-Vis spektral değişikliği	199
Şekil 4.62. FePc (39)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği	199
Şekil 4.63. FePc (39)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morinin zaman bağlı olarak absorbans değişimi	200
Şekil 4.64. FePc (39)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde her kullanımda zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	200
Şekil 4.65. FePc (39)'in 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma miktarının karşılaştırılması.....	201
Şekil 4.66. Morin ağarmasının FePc (40) ile UV-Vis spektral değişikliği	201
Şekil 4.67. FePc (40)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği	202
Şekil 4.68. FePc (40)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morinin zaman bağlı olarak absorbans değişimi	202
Şekil 4.69. FePc (40)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde her kullanımda zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	203
Şekil 4.70. FePc (40)'in 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma mik. karşılaştırılması.	203
Şekil 4.71. Hazırlanan Pc'lerin (38-40) zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri.....	204
Şekil 4.72. Hazırlanan komplekslerin (38-40) 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma miktarının karşılaştırılması	205
Şekil 4.73. Morin ağarmasının CoPc (41) ile UV-Vis spektral değişikliği	206
Şekil 4.74. CoPc (41)'in Zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	206
Şekil 4.75. Kurkumin ağarmasının CoPc (41) ile UV-Vis spektral değişikliği	207

Şekil 4.76. CoPc (41)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Kurkumin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği, a) 2.Kurkumin+H ₂ O ₂ ilavesi, b) 3.Kurkumin+H ₂ O ₂ ilavesi, c) 4.Kurkumin+H ₂ O ₂ ilavesi...	207
Şekil 4.77. CoPc (41)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, kurkuminin zamana bağlı olarak absorbands değişimi.....	208
Şekil 4.78. CoPc (41)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümü için her kullanımda zamana bağlı kurkumin oksidasyonunda renk giderim yüzdesi.....	208
Şekil 4.79. CoPc (41)'in 4 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma mik. karşılaştırılması	209
Şekil 4.80. CoPc (41)'nin zamana bağlı Kurkumin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri	209
Şekil 4.81. CoPc (41)'in H ₂ O ₂ ve TAED ile ağartma performansının Morin ve Kurkumin oksidasyonunda karşılaştırılması	210
Şekil 4.82. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) CoPc (44), b) MnClPc (45), c) CoPc (47), d) MnClPc (48)	211
Şekil 4.83. 44-48'in Zamana bağlı Morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri.....	213
Şekil 4.84. Hazırlanan Pc (44-45,47-48)'lerin ilk 20. ve 45. Dak'da TAED ve H ₂ O ₂ ile ağartma performanslarının karşılaştırması	214

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 4.1. Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (8) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	117
Tablo 4.2. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (9) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	117
Tablo 4.3. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)demir(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (10) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	118
Tablo 4.4. Sentezlenen ftalosiyanimatlar (5-10) için tespit edilen elementel analiz ve ICP-OES değerleri.	118
Tablo 4.5. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (16) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	125
Tablo 4.6. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (17) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler.....	126
Tablo 4.7. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyanimatoçinko(II) (18) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler.....	127
Tablo 4.8. Sentezlenen ftalosiyanimatlar (13-18) için tespit edilen elementel analiz ve ICP-OES değerleri.	128
Tablo 4.9. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi)]ftalosiyanimatokobalt(II) (21) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	132
Tablo 4.10. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimato kobalt(II) (22) MALDI-TOF Kütle Spektrumunda belirlenen temel ürünler	133
Tablo 4.11. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimato kobalt(II) (23) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	134

Tablo 4.12. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyaniminatokobalt(II) (24) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler.....	134
Tablo 4.13. Sentezlenen ftalosiyaniminler (19-24) için tespit edilen elementel analiz ve ICP-OES değerleri.	136
Tablo 4.14. CoPc türevlerinin (19-24), DMF, DMSO ve DMAc içerisindeki Q Bandı ve B bandı değerleri.....	138
Tablo 4.15. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaniminato mangan(III) Cl (34) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler.....	146
Tablo 4.16. Tetrakis [4-(((3-(dimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi] ftalosiyaniminatomangan(III)Cl (36) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	147
Tablo 4.17. Tetrakis [4-(((3-(trimetilamino) propil) imino) metil) fenoksi] ftalosiyaniminatokloromangan(III) tetraiyodür (37) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler.....	148
Tablo 4.18. Sentezlenen ftalosiyaniminler (34-37) için tespit edilen elementel analiz sonuçları.....	149
Tablo 4.19. Mn(III)Pc türevlerinin (34-37) farklı çözücüler içerisindeki Q, LMCT ve B bandı değerleri	155
Tablo 4.20. Kafes Tipi FePc (40) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler	158
Tablo 4.21. Kafes Tipi CoPc (41) MALDI-TOF Kütle Spektrumunda belirlenen temel ürünler	158
Tablo 4.22. Sentezlenen ftalosiyaniminler (38-41) için tespit edilen elementel analiz sonuçları.....	159
Tablo 4.23. 8-10'un Morin ağartması	175
Tablo 4.24. 16-18'in Morin ağartması	181
Tablo 4.25. 19-24'ün Morin ağartması	186
Tablo 4.26. 30-33'ün Morin ağartması	189
Tablo 4.27. 34-37'nin Morin ağartması	195
Tablo 4.28. 38-40'ın Morin ağartması	205
Tablo 4.29. 41'in Morin ağartması	210
Tablo 4.30. 44-48'in Morin ağartması	214

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ftalosiyenin, metalli ftalosiyenin, sentez, ağartma katalizörü, Schiff bazı, metal kompleksi, terpiridin kompleksi, kristal yapı (tek kristal moleküler yapı)

Bu tez çalışması kapsamında, deterjan uygulamalarında ağartma katalizörü olarak kullanılabilecek fonksiyonel ftalosiyeninler sentezlenmiş ve katalitik etkinlikleri araştırılmıştır.

Ftalosiyeninler, yüksek stabilite, yapısal esneklik, çeşitli koordinasyon özellikleri, mükemmel spektroskopik özellikleri ve zengin redoks kimyası nedeniyle, ilginç endüstriyel uygulamalar için bilinen N₄-makrosiklik bileşiklerdir. Periyodik tablonun d-blok metallerini ihtiva eden ftalosiyeninler, olefinlerin, alkollerin, aromatik maddelerin ve diğer bazı bileşiklerin katalitik oksidasyonlarında etkili bir katalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları, çoğu geçiş metali ile kompleks oluşturabildiğinden, koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli rol oynamıştır. Bu bileşiklerin üstün katalitik özelliklerinden dolayı yeni moleküler malzemelerin oluşturulması yönünde çalışmalar yoğunlaşmaktadır.

Bunun için tezin ilk aşaması, Co(III), Mn(III), Fe(III) iyonlarını içeren Schiff bazı metal komplekslerinin doğrudan oksijen köprüleri yoluyla Pc çekirdeğine bağlanmasıyla elde edilen ftalosiyeninleri **(8-10, 16-18, 22-24)** ve aynı amaçla Co(II) ve Mn(II) terpiridin komplekslerini taşıyan ftalosiyeninleri **(33-34)** içermektedir. İkinci aşamada, mangan merkez atomu içeren nötr **(34-36)** ve katyonik **(37)** ftalosiyeninler, sonraki aşamada demir ve kobalt merkez atomlarını içeren nötr **(38-39)** ve kafes tipi **(40-41)** ftalosiyeninler, son aşamada ise kobalt ve mangan merkez atomu içeren benzimidazol substitue ftalosiyeninler **(44-45, 47-48)** elde edilmiştir. Elde edilen bu dört farklı sınıf ftalosiyenin bileşiklerinin karakterizasyonu, erime noktası, elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, ICP-OES ve kütle (MALDI-TOF) spektral verileri ile yapılmıştır. Elde edilen moleküllerin ağartma katalizörü olarak performansları, spektrofotometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin, toz deterjan formülasyonlarında ticari olarak kullanılan tetraasetiletilendiamin (TAED) ağartıcı aktivatöründen 25°C'de daha iyi ağartma performansı sergilediği bulunmuştur.

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ACTIVITY MEASUREMENTS OF NEW TYPE OLIGOMERIC STRUCTURED METAL COMPLEXED BLEACH CATALYSTS.

SUMMARY

Keywords: Phthalocyanine, metallo phthalocyanine, synthesis, bleach catalyst, Schiff base, metal complex, terpyridine complex, crystal structure

Within the scope of this thesis, functional phthalocyanines, which can be used as bleaching catalysts in detergent applications, have been synthesized and catalytic activities have been investigated.

Phthalocyanines are a kind of N₄-macrocycles known for their very interesting industrial applications due to their high stability, structural flexibility, diverse coordination properties, excellent spectroscopic characteristics, and rich redox chemistry. Phthalocyanines containing d-block metals of the periodic table are widely used as efficient catalyst in the catalytic oxidations of olefins, alcohols, aromatics and some other compounds. Schiff bases play an important role in the development of coordination chemistry, as they can form complexes with many transition metals. Due to the superior catalytic properties of these compounds, the work towards the formation of new molecular materials is intensified.

The first stage of the thesis contains the phthalocyanines (**8-10, 16-18, 22-24**) obtained by coupling Schiff base metal complexes containing Co (III), Mn (III), and Fe (III) ions directly bonded to Pc core via oxygen bridges and the phthalocyanines (**33-34**) carrying Co (II) and Mn (II) terpyridine complexes for the same purpose. In the second stage, neutral (**34-36**) and cationic (**37**) phthalocyanines containing manganese center atom, the neutral (**38-39**) and cage-type (**40-41**) phthalocyanines containing iron and cobalt center atoms, respectively in the next stage. In the last stage, benzimidazole substituted phthalocyanines (**44-45, 47-48**) containing cobalt and manganese center atom were obtained. The characterization of these four classes of phthalocyanine compounds was made by means of melting point, elemental analysis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis, ICP-OES and mass (MALDI-TOF) spectral data. The performance of the obtained molecules as bleach catalysts was investigated by spectrophotometric method. It was found that the prepared catalysts showed better bleaching performance at 25°C than to that of tetraacetylenediamine (TAED) bleach activator commercially used in powder detergent formulations.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Oksidasyon reaksiyonları, kimya endüstrisinde de büyük önem taşır. Oksidanlar olarak moleküler oksijen, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, ozon ve organik peroksitler sıklıkla kullanılır. Bu gibi oksitleyiciler arasında hidrojen peroksit, tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan ağartma maddesidir. Özellikle, ağartma işlemlerinde ağartıcı ajanlar olarak oksidanların gelişimi, kâğıt ve kâğıt üretiminde, atık su arıtımında ve endüstriyel ve evsel uygulamalar için çamaşır yıkamada önemli bir rol oynamaktadır. Bu ağartma işlemleri oksidatif veya indirgeyici mekanizmalar yoluyla, bir kromoforun suda çözünür bir ürüne indirgenmesi veya absorpsiyon dalga boyunun görünür bölgenin dışına kaydırılması suretiyle gerçekleştirilir. İstenmeyen lekelerin renkleri konjugasyondan kaynaklandığından π -sistemleri, temel beyazlatma sistemleri kumaş üzerindeki lekeleri yok etmeye dayanmaktadır. Oksidatif ağartma, iki kat bir temizleme etkisi sağlar. Birincisi, π -sisteminin oksidasyonundan dolayı lekenin renginin kaybolmasıdır, ikincisi, suda çözünür bir ürün olarak yüzeyden çıkarılmasıdır.

Hidrojen peroksit (H_2O_2), oksijen esaslı bir ağartma maddesi olarak tercih edilir ve uzun yıllar kullanılmaktadır. H_2O_2 ile ağartma geleneksel olarak alkalın koşullar altında (pH 10.5-12) kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu işlem yüksek enerji tüketimi ve uzun reaksiyon süreleri gerektirir ve aynı zamanda elyaf hasarına neden olabilir. Kumaşların deformasyonunu önlemek için çok daha düşük yıkama sıcaklıkları önerilmiştir. Bu problemleri çözmek için, N,N,N',N'-Tetraasetiletilendiamin (TAED) ve nonanoiloksibenzen sülfonat (NOBS) gibi aktivatörler geliştirilmiş ve deterjan formülasyonu içinde kullanılmaktadır. Aktivatörler eşliğinde üretilen perasitler, hidrojen peroksitten daha güçlü ağartma türü olduğundan daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 40°C'de) daha etkilidirler. Son yıllarda, ağartıcı aktivatörleri yerine katalizörler kullanılarak yeni ve daha çevre

dostu sistemler geliştirmeye çalışılmaktadır. Son yıllarda, salen, saltren, terpiridin tipi ligandlar ve triazol türevlerinin birkaç yeni koordinasyon bileřiēi sentezlenmiş ve hidrojen peroksit aktive etme açısından aēartma katalizörü olarak kullanılabilirliēi test edilmiştir.

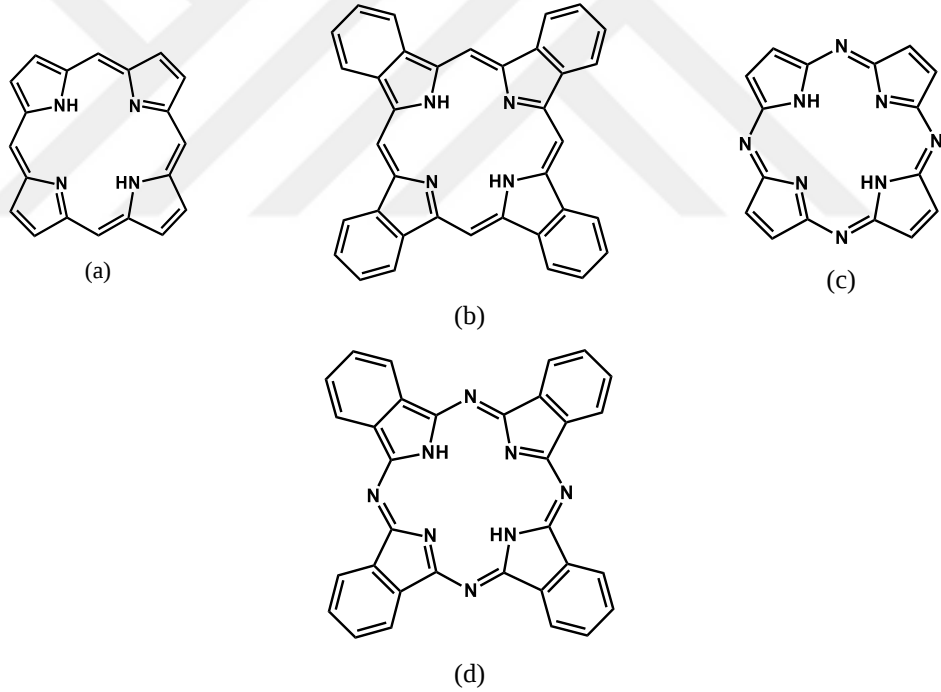
Ftalosiyaninler uzun yıllardır mükemmel fonksiyonel malzemeler olarak çalışılmaktadır. Olefinlerin, alkollerin, aromatiklerin ve diēer bileşiklerin oksidasyonunda, ftalosiyaninler olaēanst katalitik özellikler göstermişlerdir. Bu sonuçlar ıřıēında, tez çalışmasının amacı, deterjan uygulamaları için, hidrojen peroksit ile oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştiren, redoks aktif metal iyonlarını bulunduran yeni bir aēartma katalizörü sınıfı olarak ftalosiyanin türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Hazırlanan katalizörlerin oda sıcaklıēında, hidrofilik boya olarak morin ve hidrofobik boya olarak kurkuminin H_2O_2 varlıēında, spektrofotometrik yöntemle aēartma oksidasyonu üzerine, hidrojen peroksit aktivatörü olarak performanslarını deēerlendirdik.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler (Pcs), doğal olarak oluşan porfirin ile benzer yapıya sahip olan ve ilave dört benzo unitesi ile meso-pozisyonunda dört azot atomu bulunan tetra pirol makrosiklik bileşiklerin özel bir sınıfıdır. Bu yüzden ftalosiyaninler tetrabenzotetraaza porfirin olarak da adlandırılırlar (Şekil 2.1.) [1].



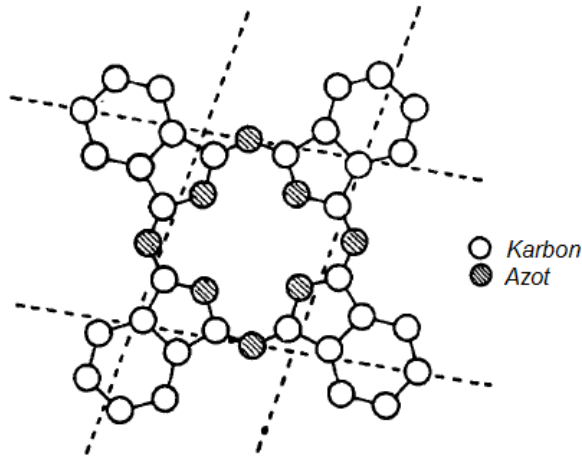
Şekil 2.1. a) Porphirin, b) Tetrabenzoporphirin, c) Porphirazin (Tetraazaporphirin) d) Ftalosiyanin (Tetrabenzotetraaza porfirin) [1].

Sentetik bir makrohalka olarak Pcs ilk olarak, ftalamid ve asetik anhidritten orto-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmesiyle keşfedilmiştir [2]. Benzer şekilde 1927’de Diesbach ve von der Weid, Fribourg üniversitesinde, Rosenmund-von Braun reaksiyonu olarak

bilinen, orto-dibromobenzen'nin bakır siyanürle piridin içerisinde 200°C 'de ısıtılması esnasında mavi renkli bir ürün olarak ftalosiyanin elde edilmiş ancak yapısını aydınlatılamamıştır [3].

1928 yılında İskoçya'da ScottishDyes Ltd. şirketi Grangemouth tesislerinde bir demir reaktör içerisinde erimiş ftalik anhidrit içerisinde amonyak geçirilerek ftalimid eldesi sırasında reaktörde erimiş imid içinde koyu mavi bir maddenin olduğu bulunmuştur. 1929 yılında maddenin pigment özelliklerini içeren patent Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından alınmıştır [4]. 1929 yılından 1933 yılına kadar Linstead ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalar sonucunda metallsiz ftalosiyaninin yapısını aydınlatmışlardır ve "Ftalosiyanin" adı, "phthal", çeşitli ftalik asit türevleri ile ilişkiyi vurgulamak ve "cyanine" Yunanca mavi anlamına gelen, iki örnek kombinasyonu olarak Linstead tarafından oluşturulmuştur [5].

1935 yılında Prof. Dr. J. Monteath Robertson ve arkadaşları, Linstead'ın yaptığı, bakır, nikel ve platin ftalosiyaninler ile metallsiz ftalosiyanin kristalleri üzerinde, X-ray difraksiyon tekniklerini kullanarak yaptıkları çalışmalar sonucunda, ftalosiyanin molekülünün kendisinin sadece karbon, hidrojen ve azottan oluştuğunu belirlemişlerdir. (Şekil 2.2.) [6].

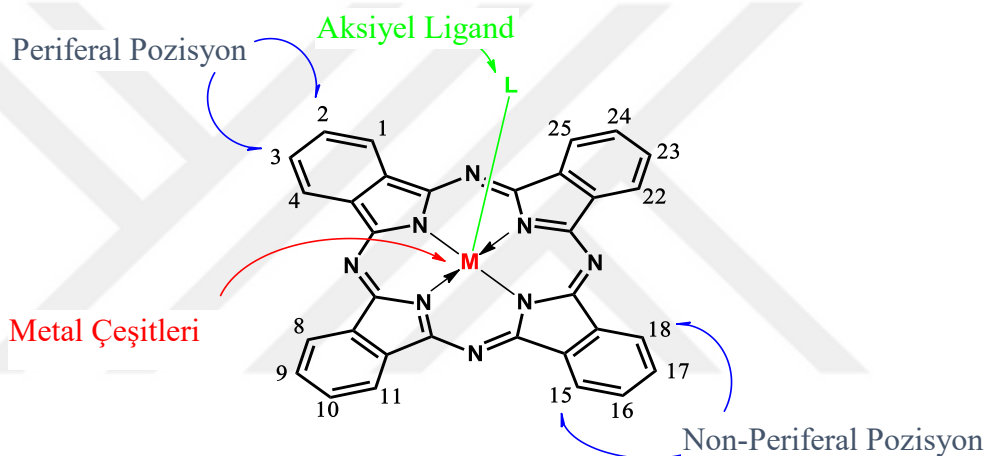


Şekil 2.2. Robertson ve arkadaşlarının belirlediği ftalosiyanin molekülünün simetrik modeli [6].

2.1.1. Ftalosiyaninlerin sınıflandırılması

Ftalosiyaninlerin sınıflandırılması genel olarak metal atomu içerip içermemesi, sübstitüe grubun ftalosiyanin üzerindeki konumuna, sayısına ve sübstitüe grubun çeşitliliğine göre yapılmaktadır.

Öncelikle, ftalosiyaninleri kendi içerisinde genel olarak dört iminoizoindolin birimine sahip metallsiz (H_2Pc) (Şekil 2.1d.) ve molekülde merkezde bulunan iminoizoindolin hidrojen atomlarının metal katyonu ile yer değiştirmesi ile oluşan metalli ftalosiyaninler (MPc) olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 2.3.).



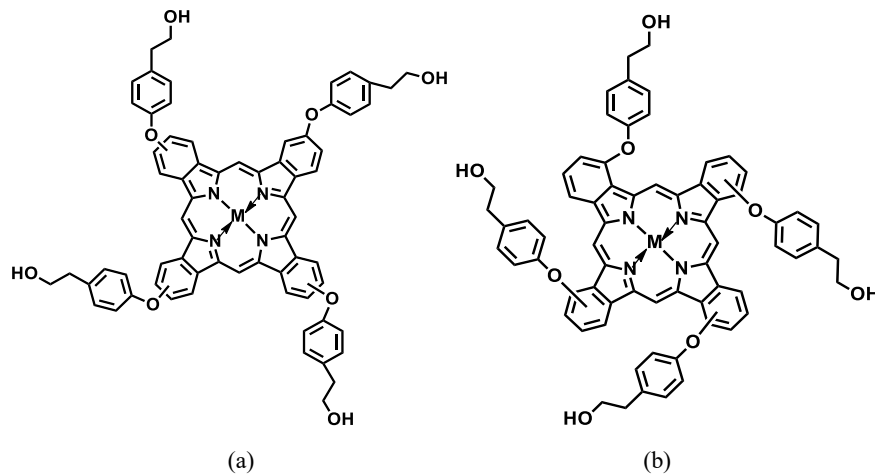
Şekil 2.3. Sübstitüe olmamış metalli ftalosiyanin'in moleküler yapısı, numaralandırma sistemi ve modüle edilebilir noktaları.

Sübstitüe grubun ftalosiyanin üzerindeki konumuna göre değerlendirmede, oldukça büyük yapıli bileşikler olan ftalosiyaninlerin adlandırılmasındaki zorluğu ortadan kaldırmak için IUPAC tarafından önerilen adlandırma sistemi ve sınıflandırması kullanılır. Ftalosiyanin halkasına ligandlar, halkanın benzo gruplarına ait karbon atomlarından bağlanabilir. Bu karbon atomları IUPAC sistemine göre Şekil 2.3.'deki gibi numaralandırılır ve görüldüğü üzere ligandlar benzo üniteleri üzerindeki 16 konumdan ftalosiyanin halkasına bağlanabilir ve bu konumlar kendi içlerinde periferel ve non-periferel olarak ayrılmıştır. Eğer bir ligant 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarındaki karbon atomlarından ftalosiyanin halkasına bağlanırsa periferel sübstitüsyon gerçekleştirmiştir ve bu ligant β -sübstitüent olarak adlandırılır. Eğer bu ligant 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarındaki karbon atomlarından ftalosiyanin

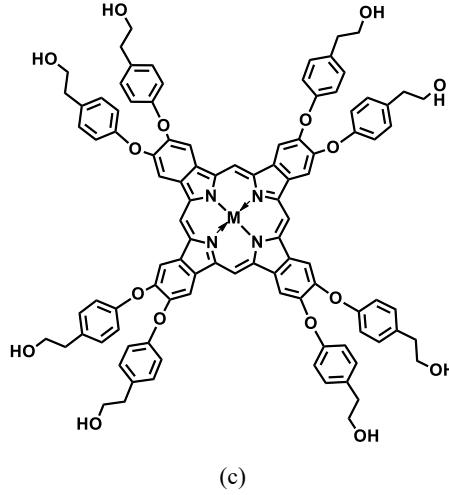
halkasına bağlanırsa non-periferel sübstütüsyon gerçekleşir ve ligant α -sübstütüent olarak adlandırılır [7].

Periferel veya non-periferel konumlarda ftalosiyanin üzerindeki sübstütü grubun sayısına göre, tetra, okta veya hegzadeka sübstütü ftalosiyaninler olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde en çok çalışılan ftalosiyanin türevleri olarak tetra-sübstütü ftalosiyaninler, ftalosiyanin çekirdeğinde 4 tane sübstütüent bulunduran yapılarıdır. Eğer sübstütüentler ftalosiyanin halkasının 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) pozisyonlarına bağlıysa tetra-periferel, 1(4), 8(11), 15(18), 22(25) pozisyonlarına bağlıysa tetra-nonperiferel olarak adlandırılır. Okta sübstütü ftalosiyaninler ftalosiyanin çekirdeğinde bağlı her benzo ünitesinde 2, toplamda 8 sübstütüent içeren yapılarıdır. Eğer sübstütüentler ftalosiyanin halkasının 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 pozisyonlarına bağlıysa okta-periferel, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 pozisyonlarına bağlıysa okta-nonperiferel olarak adlandırılır. Hegzadeka sübstütü ftalosiyaninler, ftalosiyanin çekirdeğinde bağlı her benzo ünitesinde 4, toplamda 16 sübstütüent içeren yapılarıdır.

2005 yılında Bulut ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 4-(hidroksifenil)fenoksi grubu içeren metalsiz ve Zn(II) ftalosiyaninleri periferel, non-periferel tetra substitue ftalosiyaninlere ve periferel okta sübstütü ftalosiyaninlere iyi bir örnektir (Şekil 2.4.) [8].

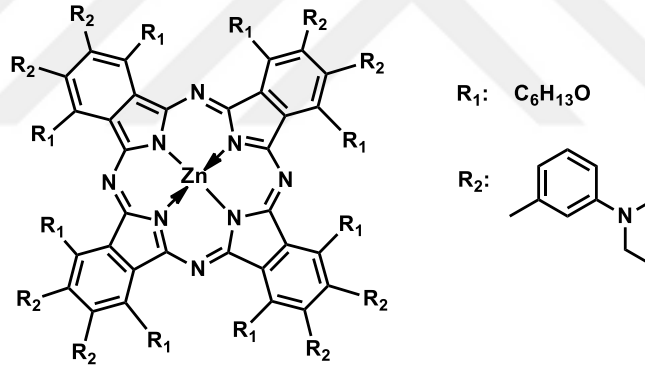


Şekil 2.4. Periferel tetra-sübstütü (a), Non-periferel tetra-sübstütü (b) ve Periferel okta-sübstütü ftalosiyaninlere örnek [8].



Şekil 2.4. (Devamı)

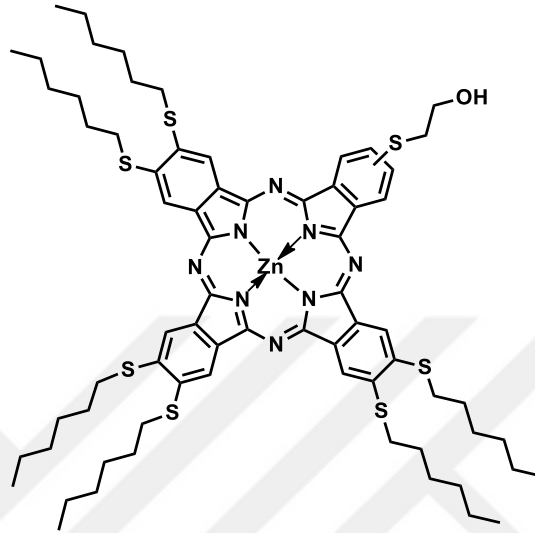
Koçak ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptığı çalışma, non-periferel pozisyonda hegziloksi grupları ve periferel pozisyonda 3-(dietilamino)fenoksi grupları içeren hegzadeka sübstitüe ftalosiyaninlere iyi bir örnektir (Şekil 2.5.) [9].



Şekil 2.5. Hegzadeka sübstitüe ftalosiyaninlere örnek [9].

Ftalosiyaninler, sübstitüe grubun çeşitliliğine göre sınıflandırmada, simetrik ve asimetric sübstitüe ftalosiyaninler olarak adlandırılmaktadır. Mono veya disubstitue ftalonitril türevlerinin kullanılmasıyla, ftalosiyanin çekirdeği üzerinde sübstitüentlerin aynı olmasını sağlayan tetra veya okta simetrik ftalosiyaninler elde edilirken (Şekil 2.4.), iki farklı ftalonitril türevinin reaksiyonu ile periferel çevrelerinde farklı sübstitüentleri barındıran asimetric ftalosiyaninler elde edilmektedir.

2015 yılında Hamuryudan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, 4,5-di(hegziltiyo) ftalonitril ve 4-(2-hidroksietiltiyo) ftalonitril başlangıç maddelerinin tetramerizasyonu ile elde edilen AAAB tipi asimetrik ftalosiyaninlere iyi bir örnektir (Şekil 2.6.) [10].



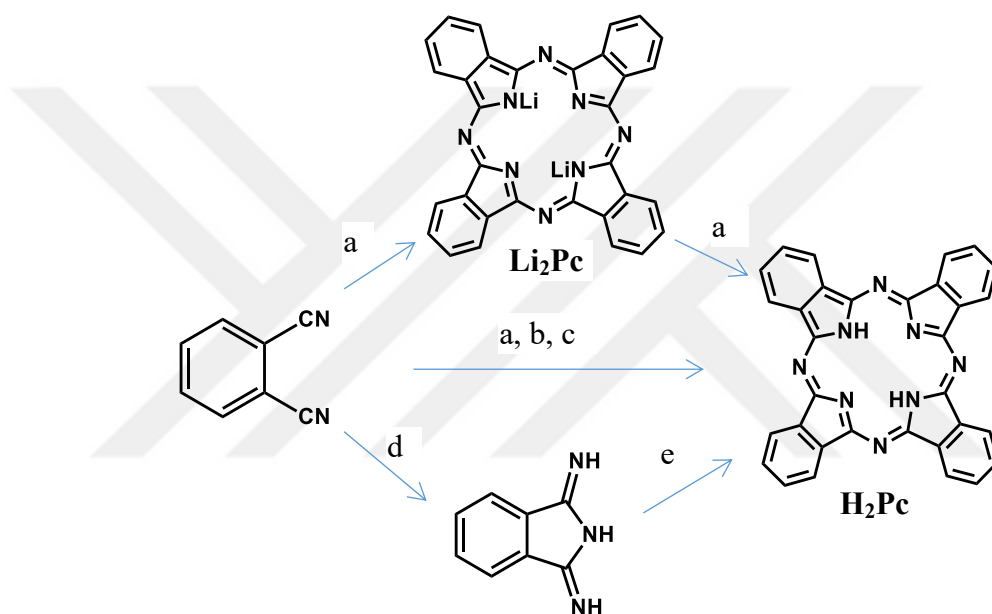
Şekil 2.6. Asimetrik süstitüe ftalosiyaninlere örnek [10].

2.1.2. Ftalosiyaninlerin elde edilmesi

Bazı orto-ftalik asit türevleri (anhidritler, imidler, amidler ve nitriller) ftalosiyanin öncülleri olarak işlev görebilirler, ancak laboratuvar sentezlerinde genellikle ftalonitril (1,2- veya o-disiyanobenzen) türevleri kullanılmaktadır. Süstitüe ftalonitrillerin hazırlanması için en önemli sentetik yollar, ftalik asidin dönüşümü (yani, asit-anhidrid-imid-amid-nitril dizisini içeren "asidik" yol) ve o-dihalojenürlerin, CuCN kullanılarak dinitrillere dönüşmesini içeren Rosenmund-von Braun reaksiyonudur.

Metalsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) farklı yöntemler kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.7.). Ftalonitrilin, lityum metalinin 1-pentanol içinde çözülmesiyle elde edilen lityum pentiloksit içerisinde kaynatılması sonucu önce dilityum ftalosiyaninin (Li_2Pc) oluşması ve elde edilen ürünün seyreltik asitle muamelesi sonucu metalsiz ftalosiyanin elde edilebilir (Şekil 2.7.a) [11]. Başka bir yöntemde, indirgeyici reaktif olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de

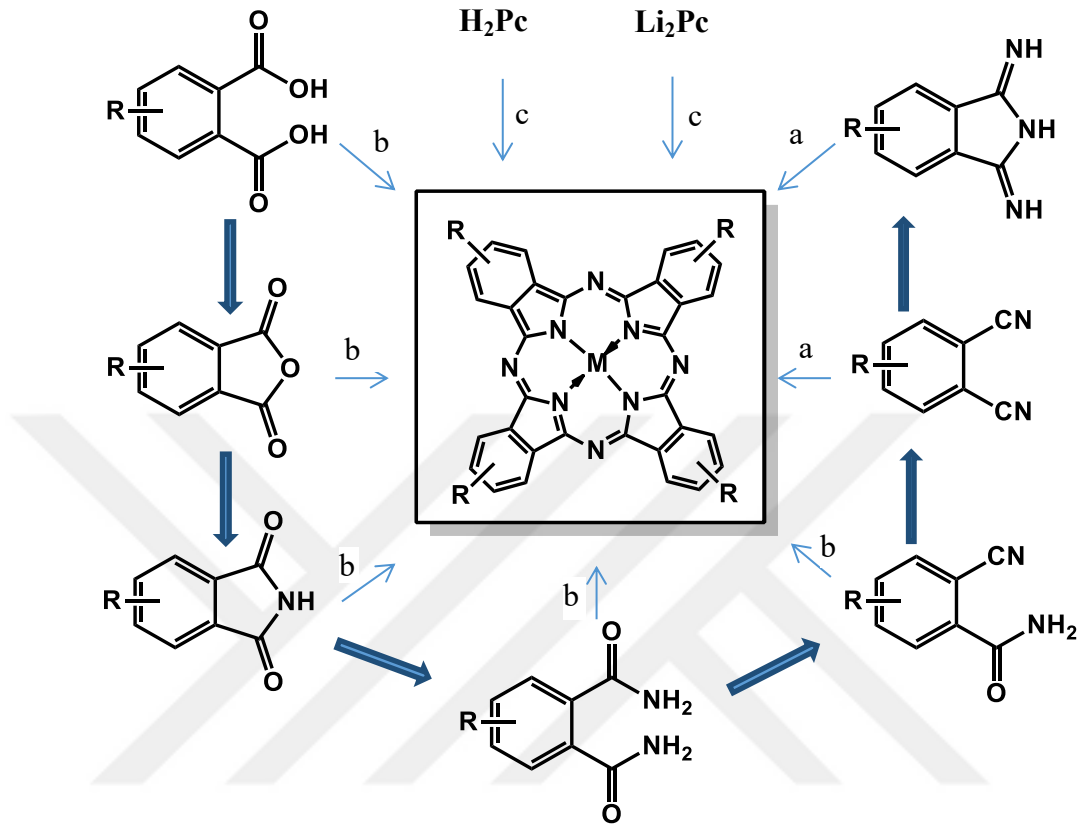
H₂Pc hazırlanabilir (Şekil 2.7.b) [12]. Benzer şekilde, 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) veya 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik olmayan engellenmiş bir baz, eriyiğin içinde veya 1-pentanol solüsyonunda ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir reaktiftir (Şekil 2.7.c) [13]. Bir başka prosedür, 1,2-disiyanobenzeni amonyak ile muamele ederek diiminozo-indoline dönüştürmektir (Şekil 2.7.d). Daha sonra, diiminozoindolin, H₂Pc oluşturmak üzere nispeten daha yumuşak koşullar altında yüksek kaynama noktalı bir alkol içerisinde kondenzasyonu gerçekleştirilir (Şekil 2.7.e) [14].



Şekil 2.7. Metallsiz ftalosiyeninlerin sentez yöntemleri [11-14].

Metal ihtiva eden ftalosiyenin komplekslerinin sentezi de, farklı yollar ile gerçekleştirilebilir (Şekil 2.8.). Çoğu metaloftalosiyenin ftalonitril veya diiminozoindolin'den 1-pentanol, kinolin, DMAE, DMF veya 1-kloronaftalin gibi yüksek kaynama noktalı solventlerde uygun metal iyonu varlığında template (şablon) sentezi ile elde edilebilir (Şekil 2.8.a) [15]. Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid ve ftalamid gibi başlangıç maddeleri yüksek kaynama noktalı inert bir çözücü içerisinde molibdat katalizörü yardımıyla üre (azot kaynağı olarak) ve metal tuzları (örneğin bakır(II) asetat veya nikel(II) klorür) ile kaynatılması sonucu metalli ftalosiyenin elde edilebilir (Şekil 2.8.b) [16]. Alternatif olarak, DMF, kinolin veya 1-kloronaftalin gibi solventler içinde, metal içermeyen ftalosiyeninlerin (H₂Pc) metalleştirilmesi

veya Li_2Pc 'den lityumun (Li) uygun metal iyonları ile metal-iyon değişim reaksiyonunu gerçekleştirmesi ile elde edilebilirler (Şekil 2.8.c) [17-18].



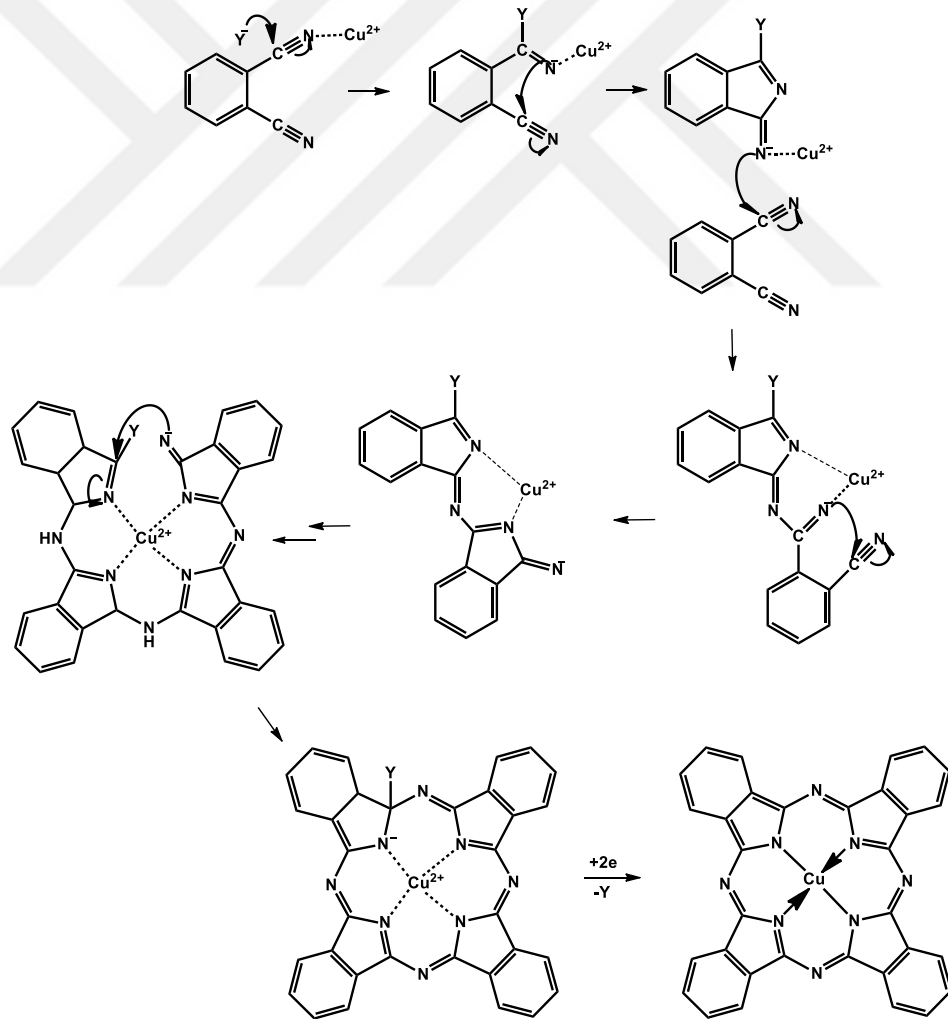
Şekil 2.8. Metalli ftalosiyenin sentez yöntemleri [15-18].

2.1.3. Ftalosiyenin oluşum mekanizması

Ftalosiyenin oluşum mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamasına rağmen sentez reaksiyonu sırasında oluşan birkaç ara madde izole edilmiş ve tanımlanmıştır. İzole edilebilen bu ürünlerden yola çıkılarak bu komplekslerin nasıl oluştuğu konusunda bir mekanizma önerilmiştir.

1980 yılında, Tomada ve arkadaşları, ftalonitril türevlerinin katalitik miktarda DBU veya DBN gibi kuvvetli organik bazlar ile ısıtılmasının yüksek verimlerde ftalosiyenin oluşumunu sağladığını ve bu bazların kullanılması ile reaksiyonun hafif koşullar altında gerçekleştiğini belirtmişlerdir [19]. Bunun üzerine 1989 yılında Robert M. Christie ve arkadaşları tarafından bakır ftalosiyenin oluşumu için önerilen

mekanizmada, yüksek kaynama noktalı bir alkolden baz olarak kullanılan DBU' nun bir proton koparması ile başlar. Oluşan ürünün ftalonitril molekülünde siyano grubuna saldırısı ve akabinde ikinci ftalonitrile imin anyon saldırısını izleyerek dimerik ara ürün elde edilir. Önerilen mekanizma, iki yarım Pc ünitesinin metal etkisinde bir araya gelerek halkalaşmasını içerir. Bu nedenle, metal iyon template etkisinin bazı ftalosiyanınların oluşumunda önemli bir rol oynadığı sonucuna varılabilir. Ftalonitrilin lityum alkoksit aracılığı ile siklotetramerizasyonu için bir template etkisi olası değildir. Ftalonitril molekülünün ara ürüne ardışık eklenmesi ile tetramerizasyon gerçekleşir. Son aşamada, 18- π elektron aromatik sistemini oluşturmak için ara ürünün oksidasyonu ile ftalosiyanın molekülü oluşur (Şekil 2.9.) [20].



Şekil 2.9. Metalli ftalosiyanınların oluşum mekanizması [20].

Genel olarak, ftalosiyanin oluşum mekanizması, uygun bir öncülün kademeli bir şekilde polimerleştirilmesi, ardından merkezi metal iyonunun koordinasyonu ve makrosiklik molekülü oluşturmak üzere termodinamik stabilizasyon ile sağlanan halka kapanması olarak kabul edilebilir.

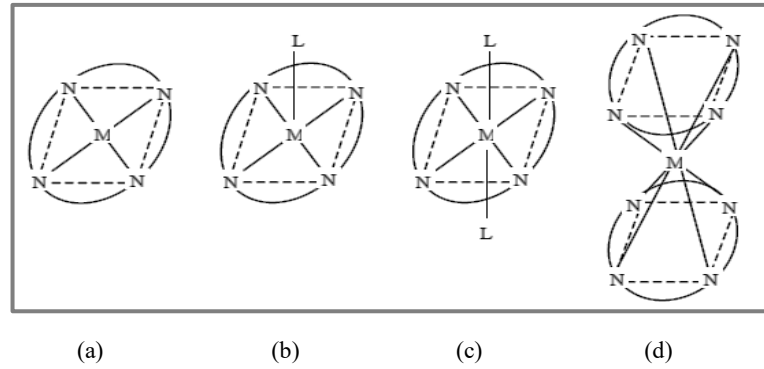
2.1.4. Ftalosiyaninlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ftalosiyaninlerin en belirleyici fiziksel özelliklerinin başında mavi ve yeşil renkler sağlayan benzersiz bir organik pigment olması gelmektedir. Sübstitüe olmayan ftalosiyanin ışık, hava, ısı, çözücüler, asitler ve alkalilere karşı olağanüstü mukavemet gösterirler. Sübstitüe ftalosiyaninler için bağlı olan grupların yapısına göre ftalosiyaninlerin dayanıklılıkları (stabilite) değişmektedir.

Ftalosiyaninlerin suda ve organik çözücülerde çözünürlüğü çok azdır. Ancak periferik ve non-periferik pozisyonlarına polar gruplar takılarak polar solventlerde, nonpolar gruplar takılarak nonpolar solventlerde çözünürlükleri artırılmaktadır.

Pc molekülü birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılan pirol halkarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren, porfirinlerden farklı olarak 1,3-pozisyonlarında aza köprüleri ile birbirine bağlanan dört izoindolin biriminden oluşan bir yapıdır. 18- π elektronik yapısıyla *Hückel* kuralına göre aromatik davranış göstermektedir ve konjuge bir makrosiklidir. Karbon ve azot atomları üzerinde lokalize olan bu π sistemi, ftalosiyaninlere eşsiz kimyasal ve fiziksel özellikleri sağlar. Makrosiklik halka çoğu ftalosiyanin bileşiğinde düzlemseldir.

Bazı metalli ftalosiyaninler kare düzlem yapıdadır (a). Çeşitli moleküllerin eksenel olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu pramidal yapıya (b) veya altılı koordinasyonlu (c) ve sekiz koordinasyonlu (d) sistemlere dönüşür (Şekil 2.10.) [21-24].

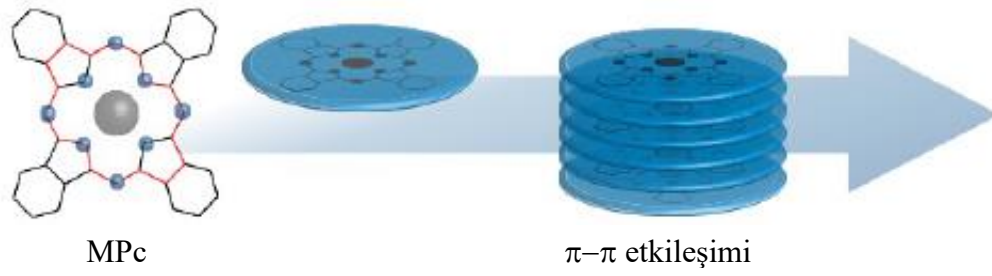


Şekil 2.10. Ftalosiyenin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi [21-24].

İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemle yerleşir. Sn^{2+} , Pb^{2+} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makro halka düzleminin dışına çıkar [25]. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyenin kompleksleri yapıldığında metalin (+2) değeriği ftalosiyenin halkasının (-2) yükü ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur.

Ftalosiyenin molekülünün kalınlığı $3,4 \text{ \AA}$ ve kavitesinin çapıda $1,35 \text{ \AA}$ 'dur. Ftalosiyenin halkasının kavite çapı ile kaviteye yerleşecek metal iyonunun çapı arasındaki uyum kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı ftalosiyenin halkasının kavite çapından küçük ya da büyük ise oluşacak metalli ftalosiyenin kompleksi kararsız olur çünkü böyle durumlarda metal iyonu kolaylıkla kaviteden ayrılabilir [26]. Çapı $1,18 \text{ \AA}$ olan magnezyum ve $1,75 \text{ \AA}$ olan kurşun iyonlarının, oluşturdukları ftalosiyenin komplekslerinde, kolaylıkla ftalosiyenin kavitesinden ayrılabilimleri bu duruma örnektir.

Ftalosiyenin molekülleri arasında güçlü π -etkileşimi vardır bu onların çözünürlüğünü düşüren en önemli faktördür. Bu etkileşime π -istiflenmesi (π -stacking) olayı denir. Bir başka ifadeyle, Pc molekülleri bir sıvı içerisinde bir araya gelip moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı kümelenme eğilimi gösterirler. Bu kümelere agregat adı verilir. Kovalent olmayan etkileşimlerle oluşan monomerden dimere veya daha yüksek komplekslere dönüşen halkaların agregasyonu eş düzlemli (coplanar) şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.11.) [27].



Şekil 2.11. Kendiliğinden organize edilmiş MPcs' lerin şematik gösterimleri [27].

Bu güçlü etkileşimin ortadan kaldırılması çözünürlüğü artırır ve agregasyonun kontrolü veya bertaraf edilmesi için çeşitli yaklaşımlar planlanabilir:

Merkez metal iyonuna aksiyel pozisyonlarda ligandların bağlanması molekülün bir yüzünü kapatarak diğer bir monomerin yaklaşmasına izin vermezler. Böylece çözeltide ftalosiyanin molekülleri arasındaki etkileşim azaltılarak π -kümelenmesi engellenebilir [28].

Çevresel sübstitüentlerin pozisyonu ve molekül yapısının çözünürlük üzerinde önemli etkisi vardır.

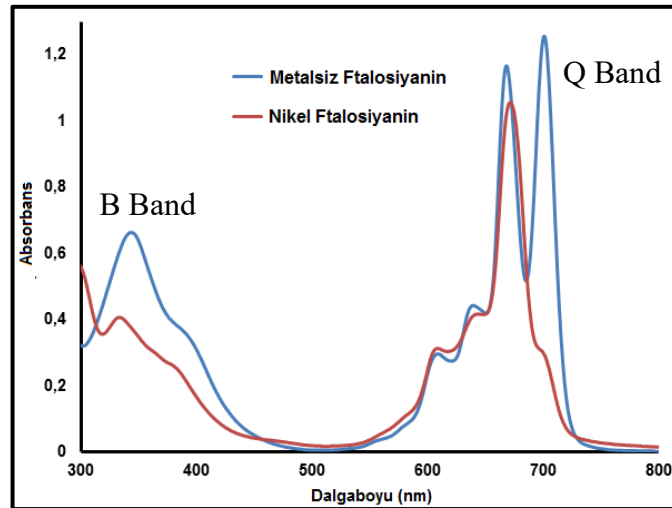
- Non-periferal sübstitüentler π -istiflenmesini azaltmak için en etkili yöntemdir. Bu tür ftalosiyaninlerde molekül içi sterik engellemeler ftalosiyanin halkasının düzlemselliğini bozarak aromatikliğini azaltır ve ftalosiyanin molekülleri arasındaki π -kümelenmesi olayı engellenir [29].
- Periferal sübstitüe ftalosiyaninlerde ise, molekül içi sterik engellemeler çok daha az olduğundan ftalosiyanin molekülleri arasındaki etkileşim kuvvetlidir. Bu etkileşimi azaltmak için periferal konumlara makrosiklik halkalar gibi hacimli ligandlar bağlanır, ftalosiyanin moleküllerinin çözelti içerisinde birbirlerine yaklaşımları engellenir, aralarındaki etkileşim azaltılır ve bu şekilde çözünürlükleri artırılır [30].

2.1.5. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri

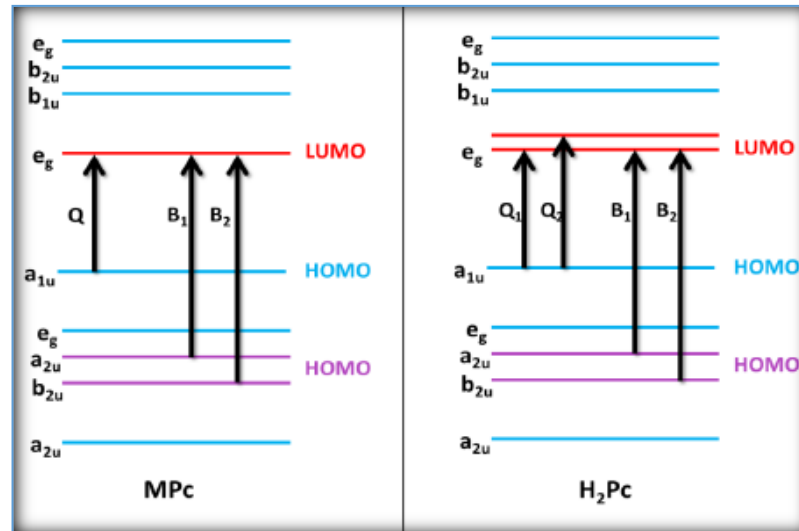
UV-Vis spektroskopisi ftalosiyaninleri karakterize etmede en önemli spektral analizlerden biridir.

Ftalosiyeninler 18π elektron sistemine ve konjugasyona sahip olduklarından görünür ışığı absorplayan renkli maddeler olup, görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerde, 600-700 nm civarında ortaya çıkan Q-bandı; Pc^{-2} halkasının, en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) en düşük enerjili boş molekül orbitaline (LUMO) gerçekleşen $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Bütün ftalosiyeninler için daha düşük seviyelerinden (deeper π -levels) $\rightarrow$ LUMO geçişlerine karşılık gelen B bandları, 300-400 nm civarında UV bölgesinde gözlenmektedir [31].

Q bandları, ftalosiyenin bileşiğinin oluşup oluşmadığı, metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verir. Metalli ftalosiyeninler tek ve şiddetli bir band verirken, metalsiz ftalosiyeninler moleküler simetrideki düşüşten dolayı ikiye bölünmüş çift band verirler (Şekil 2.12.). Düzlemsel metalli ftalosiyeninlerin D_{4h} simetrisine göre daha düşük D_{2h} simetrisiyle metalsiz ftalosiyenininde meydana gelen simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur, Q_x ve Q_y durumlarını oluşturur ve birinin şiddeti diğerinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir (Şekil 2.13.) [32]. Bu yüzden metalsiz ve metalli ftalosiyeninler 670-720 nm aralığındaki karakteristik spektrumlarıyla tanınırlar.



Şekil 2.12. Metalli ve metalsiz ftalosiyeninlerin UV-Vis spektrumları



Şekil 2.13. PcM ve PcH₂ bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri.

Ayrıca metalli ftalosiyanin bileşiklerinde, ftalosiyanin π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasında gerçekleşen liganddan metale yük transfer geçişleri (LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklanan uyarılmalar gözlenmektedir. Bu uyarılmalar sonucu bu absorpsiyon bandları, UV-Vis spektrumlarında 400-500 nm arasında zayıf olarak gözlemlenir [33].

Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumları özellikle Q bandının yeri, ftalosiyanin metal merkezine, periferel ve periferel olmayan süstitüsyonlardan, eksenel konumlarındaki ligand varlığından, çözücülerden, agregasyondan ve konjugasyonun genişlemesinden etkilenmektedir. Agregatların ftalosiyaninlerin elektronik spektrumuna etkisi, Q bandındaki mavi kayma, Q bandın bölünmesi ve genişlemesi ile görülebilir [34].

Infrared spektroskopisi ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda çokça kullanılan spektroskopik yöntemlerdendir. Ftalosiyanin bileşiklerinin IR spektrumlarının yorumlanmaları, gözlenen titreşim bandlarının fazlalığı ve makrosiklik yapının büyüklüğünden dolayı zordur. Ancak, ftalosiyaninin sentezlenirken ortamdaki başlangıç maddesi olarak kullanılan nitril ligantlarının tamamen bitip bitmediğini anlamak için FT-IR oldukça yardımcı olmaktadır. Ayrıca, ftalosiyanin elde edilmesi sırasında oluşan ara ürünlere ait piklerin gözlenmemesi temizliği hakkında da fikir vermektedir.

Metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin FT-IR spektrumları çok benzer olmasına karşın, FT-IR spektroskopisi kullanılarak ayırt edilmesi mümkündür. Metallsiz ftalosiyaninler, metalli ftalosiyaninlerden, N-H gerilimli titreşimin varlığı ile ayırt edilebilir [35].

Çözünebilen ftalosiyaninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Ancak çözelti konsantrasyonu ve metalli ftalosiyanin molekülleri arasında agregasyon oluşması ve elde edilen çoğu ftalosiyanin bileşiğinin izomer karışımları halinde sentezlenmesi, ^1H -NMR spektrumunda piklerin yayvanlaşmasına neden olup karakterizasyonu güçleştirebilir. Ayrıca diamanyetik ftalosiyanin kompleksleri açıklanabilir spektrumlar verirken, paramanyetik ftalosiyanin komplekslerinin spektrumlarının çözümlemeleri zordur [36].

Metallsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, düzlemsel yapıdaki 18π elektron sisteminin etkisiyle oluşan manyetik anizotropiden dolayı, ftalosiyanin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana (eksi bölgeye) kaymasıdır [37].

^{13}C -NMR spektroskopisi de ftalosiyaninlerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Hem ftalosiyanin çekirdeğindeki karbon-azot bağları hem de süstitüent olarak bulunan alifatik ya da aromatik gruplara ait karbon atomlarının karakterizasyonu yapılmaktadır.

2.1.6. Ftalosiyaninlerin uygulama alanları

Teknolojik ürünler sınıfına giren ftalosiyaninler keşfedilmesinden ve tanımlanmasından bu yana, yoğun mavi-yeşil renklerinden dolayı baskı, tekstil ve kağıt endüstrilerinde boya ve pigment olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Oldukça önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir bu yüzden günümüzde bu bileşiklerin çok çeşitli uygulama alanlarında kullanımlarına yönelik oldukça fazla bilimsel araştırma yapılmaktadır.

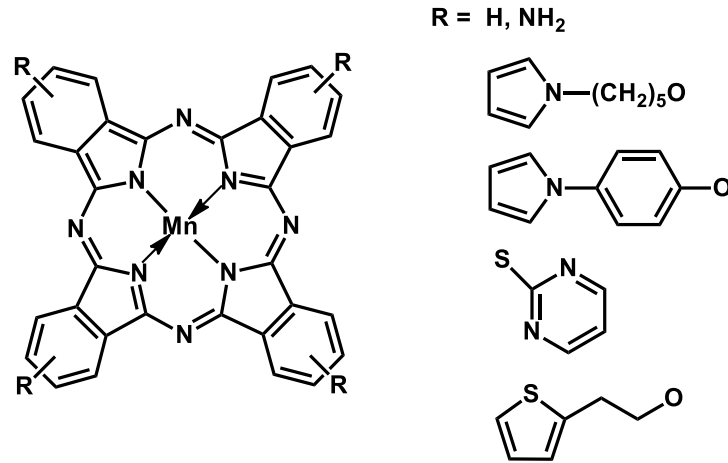
Malzeme biliminde de uygulamaları bulunan ftalosiyeninler örneğin, sıvı kristal olarak [38], non-lineer optik malzeme olarak [39], kimyasal sensör olarak [40], optik veri depolamada [41], elektrokromik madde olarak [42], elektrofotografide [43], yakıt hücrelerinde [44], Langmuir-Blodgett Filmleri [45] ve fotodinamik terapide fotosensitizer olarak [46] ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

2.1.6.1. Ftalosiyeninlerin katalizör olarak kullanılması

Redoks-aktif merkez metal iyonlarına sahip ftalosiyeninler önemli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Katalizörler genel olarak homojen ve heterojen olarak sınıflandırılırlar. Heterojen katalizörler, homojen katalizörlere göre daha az etkin olmalarına karşılık geri dönüşüm işlemiyle kolaylıkla ortamdan ayrıldıklarından endüstriyel olarak daha fazla tercih edilirler.

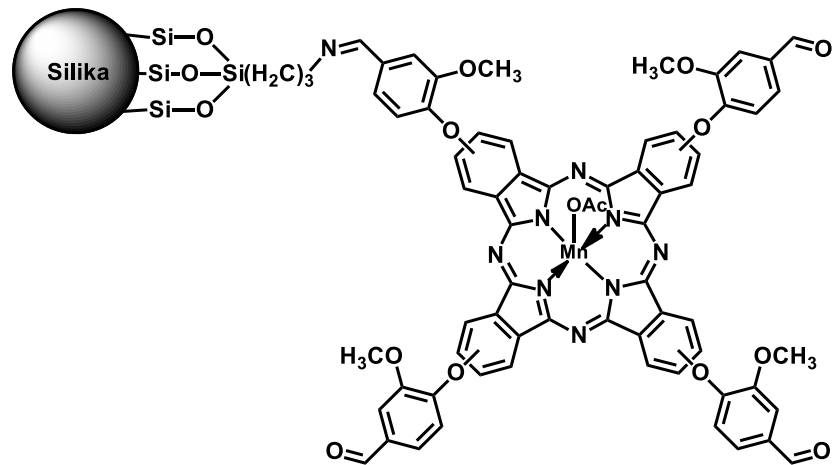
MPc komplekslerinin katalitik performansı, merkezi metal, ligandlara ve desteğe bağlıdır [47]. Ftalosiyeninler birçok oksidasyon reaksiyonunu katalizleyebilmektedir.

2006 yılında Tebello Nyokong ve arkadaşları, farklı periferel ligandlarla süstitüe edilmiş bir dizi mangan ftalosiyenin kompleksleri hazırlamışlardır. Hazırlanan bu mangan ftalosiyenin komplekslerinin adsorbe edilmiş filmler ile oksijenin elektrokatalitik olarak indirgenmesini sağlamışlardır. Reaksiyonlar tampon çözelti içinde ve pH 1-12 arasında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon amacıyla, adsorbe edilmiş MPc komplekslerinin siklik voltamogramları (CV) alınmıştır. Asidik ve hafif alkali ortamda, MPc modifiye edilmiş elektrotlarda oksijen indirgeme CV'si, oksijenin önce hidrojen peroksit haline gelmesi ve bunu takiben suya indirgenmesi şeklinde olduğundan iki düşü piki gözlenmiş, yüksek alkali ortamda ise $4e^-$ transferiyle reaksiyonun tamamlanmasının su oluşumu yönünde olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.14.) [48].



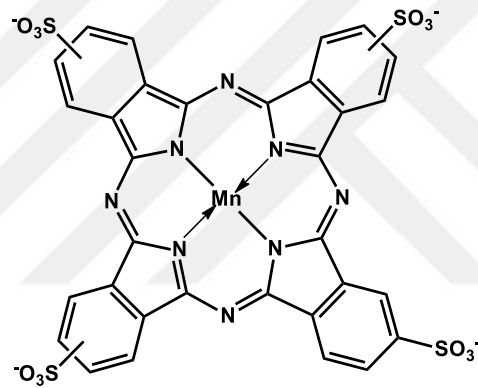
Şekil 2.14. Mangan ftalosiyenin komplekslerinin moleküler yapıları [48].

R.K. Sharma ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, aldehytlerin hafif koşullar altında hidrojen peroksit gibi çevresel açıdan zararsız oksidant kullanarak alkoller ile doğrudan oksidatif esterifikasyonunu, geri dönüştürülebilir katalizör olarak silika jel destekli $PcMn(III)(Ac)$ kompleksi ile gerçekleştirmişlerdir. Pahalı aktivatörlerin kullanımını önleyen kolay, uygun maliyetli ve çevre dostu bir prosedür olarak, öncelikle, oksijen atomu hidrojen peroksitten, yüksek oksidasyon basamağına sahip $Mn(IV)$ -okso türünü oluşturmak üzere, $PcMn(III)$ 'e (katalizör) aktarılır ve mekanizmanın, oluşan hemiasetal ara ürünün oksidasyonu ile karşılık gelen aldehytin oluşturması şeklinde ilerlediğini belirtmişlerdir. Yüksek ürün dönüşümü, kısa reaksiyon süresi, hafif reaksiyon koşulları ve yüksek katalitik devir sayısı açısından, analogu olan homojen katalizörlere oranla avantajlı olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.15.) [49].



Şekil 2.15. Silis destekli mangan ftalosiyenin katalizörü [49].

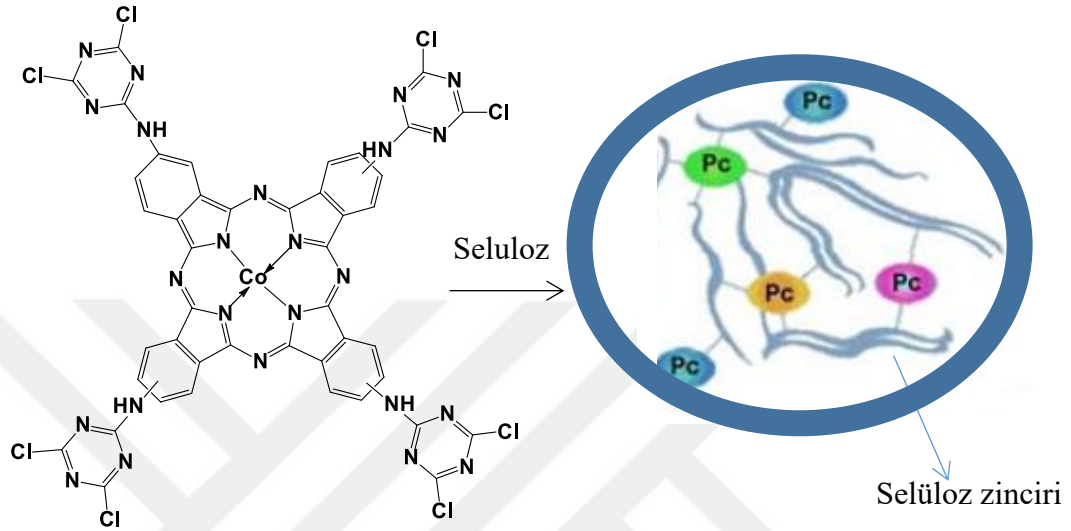
Mohammad Reza Nabid ve arkadaşları 2010 yılında, iletken polimerlerin önemi üzerine aromatik aminlerin oksidatif polimerizasyonu ile suda çözünen poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) elde etmek üzere H_2O_2 oksidantı varlığında mangan (III)tetra(p-sülfonatfenil) ftalosiyanın ($Mn(III)TSPc$) katalizörü (Şekil 2.16.) ile yaptıkları çalışmada, reaksiyon mekanizmasının, katalizörün katyon radikali, EDOT katyon radikalinin oluşumunu başlattığını, akabinde, monomerin diğer katyon radikaline saldırarak iki hidrojenin ayrılmasıyla dimer oluşturduğunu ve böylece reaksiyon PEDOT vermek üzere ilerlediğini belirtmişlerdir. Bu yaklaşım, katalizörlerin daha yüksek stabilitesi ve daha düşük fiyatı nedeniyle doğal enzimleri kullanan benzer reaksiyonlara kıyasla belirgin bir avantaj sağladığını rapor etmişlerdir [50].



Şekil 2.16. $Mn(III)$ -TSPc katalizörünün yapısı [50].

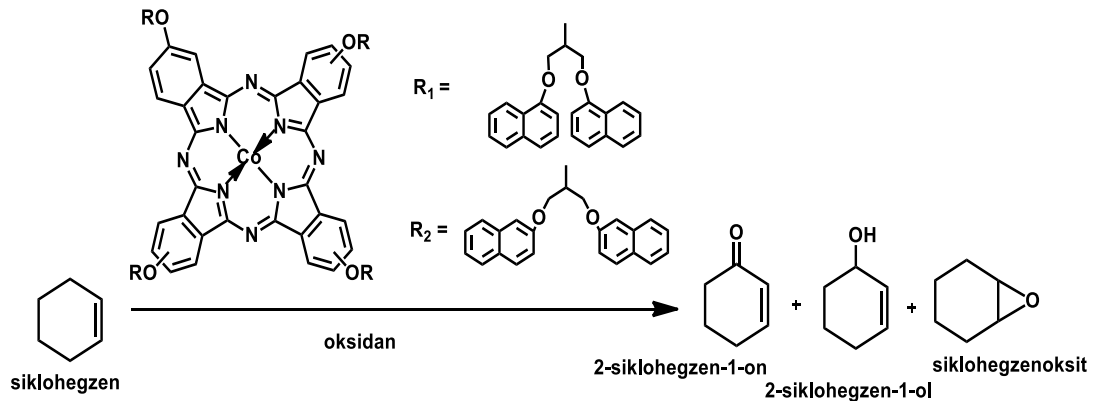
Minhong Xu ve arkadaşları 2007 yılında, kobalt-tetra(2,4-dikloro-1,3,5-triazin) aminoftalosiyanın ($Co-TDTAPc$) sentezlenmiş ve selüloz elyafa immobilize edilerek, destekli oksidasyon katalizörü ($Co-TDTAPc-F$) elde etmişlerdir (Şekil 2.17.). İleri oksidasyon prosesi (AOPs) olarak adlandırılan $Co-TDTAPc-F/H_2O_2$ sistemi ile aerobik biyo bozunmaya karşı dirençli olan azo-boya (Asit Red-AR1)'nın katalitik oksidasyon ile bozunma reaksiyonlarında kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, sadece H_2O_2 kullanılmasıyla, AR1'in bozunmaya karşı oldukça dirençli olduğunu gözlemlemişlerdir. Karşılaştırmalı olarak $Co-TDTAPc/H_2O_2$ sistemi ile selüloza immobilize edilmiş $Co-TDTAPc-F/H_2O_2$ sistemi uygulandığında, $Co-TDTAPc/H_2O_2$ ile %5 AR1 bozunması gözlenirken, $Co-TDTAPc-F/H_2O_2$ ile %98 AR1 bozunması gözlemlemişlerdir. UV-Vis spektroskopisi ile yapılan değerlendirmede, $Co-$

TDTAPc'nin selüloza immobilize edilmesiyle, ftalosiyaninin moleküler agregasyonun engellendiğini ve organik boyanın, okzalik asit, malonik asit ve maleik asit gibi biyobozunabilir daha küçük moleküllere oksidatif bozunmasında katalitik etkinliğinin arttığını belirtmişlerdir [51].



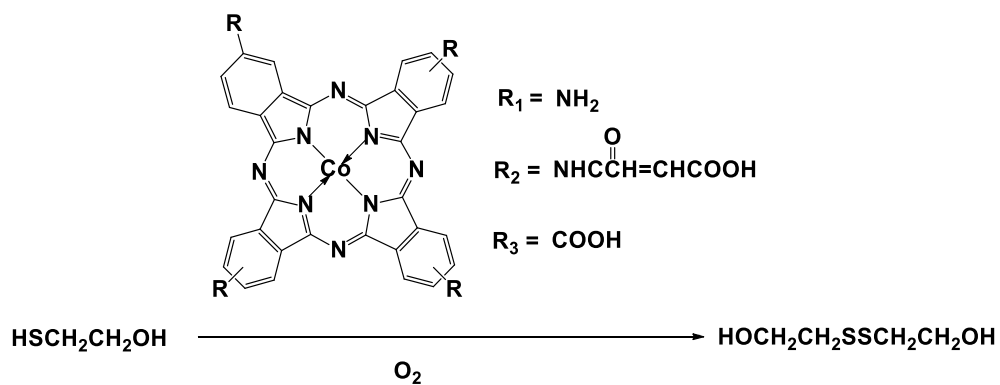
Şekil 2.17. Kobalt-tetra(2,4-dikloro-1,3,5-triazin) aminoftalosiyenin (Co-TDTAPc) ve selüloz elyafa immobilize edilmiş, destekli oksidasyon katalizörü (Co-TDTAPc-F) [51].

2013 yılında H. Kantekin ve arkadaşları, kobalt ftalosiyanin esaslı (CoPc) homojen katalizör sentezlemişler (Şekil 2.18.) ve sikloheksen'in oksidasyonu için katalitik aktivitelerini rapor etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, oksidant olarak tert-butilhidropeksit (TBHP), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve m-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) kullanmışlardır. Kullandıkları oksijen kaynakları arasında, en etkili oksidantın m-CPBA olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca literatür verileri ile karşılaştırıldığında, sikloheksen'in homojen oksidasyonu için, en iyi TOF (turnover frequency) değerini elde ettiklerini belirtmişlerdir. H_2O_2 ve TBHP kullanılarak yapılan oksidasyon reaksiyonlarında düşük dönüşümün gözlenmesinin nedenini, ftalosiyanin molekülünün bu oksidantlar varlığında bozunmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir [52].



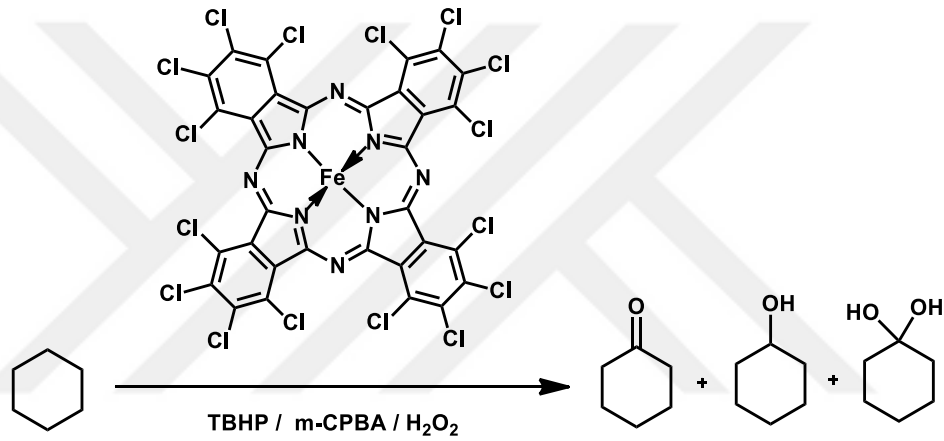
Şekil 2.18. CoPc katalizörleri varlığında siklohegzenin oksidasyon reaksiyonu [52].

2005 yılında Y. Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 2-merkaptolanol'ün disülfid'e aerobik oksijen varlığında oksidasyonunu katalizlemek için 3 farklı sübstituent içeren Co(II) ftalosiyeninler (kobalt-tetraaminoftalosiyenin, kobalt-tetra(N-karbonilakrilik)amin ftalosiyenin ve kobalt-tetrakarboksil ftalosiyenin) sentezlemişlerdir (Şekil 2.19.). Reaksiyonun ilerlemesinin, iyonize tiyol grubunun ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ve O_2 'nin ftalosiyenin merkez metal atomuna bağlandığı ve ardından metal atomu aracılığıyla, $\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 'dan O_2 'e elektron transferi ile $\text{RS}^\cdot$ radikali oluşumunu ve disülfid oluşumun gerçekleştiğini önermişlerdir. Elde ettikleri moleküllerin katalitik aktivite değerlendirmesini, sübstituentlerin elektron çekici-verici özelliklerine ve agregasyon özelliklerine göre yapmışlardır. Buna göre, elektron çekici gruplar içeren kobalt-tetrakarboksil ftalosiyenin daha çok agregat yapılar oluşturduğunu, dimerftalosiyenin yapıların, $\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ve O_2 'nin metal atomuna koordine olmasını engellediğinden dolayı, katalitik etkinliği en düşük olduğunu rapor etmişlerdir [53].



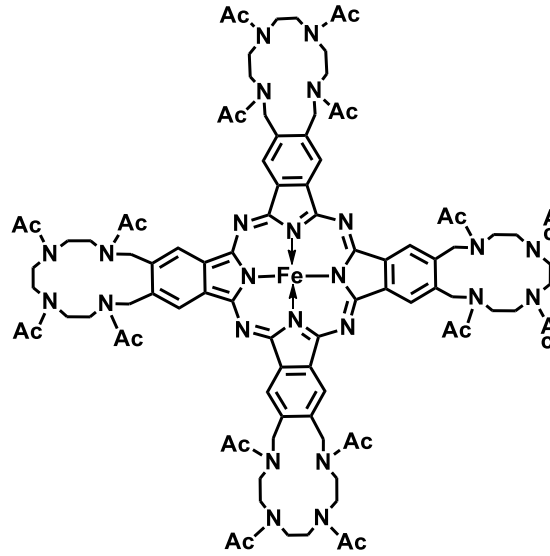
Şekil 2.19. 2-merkaptolanol'ün aerobik oksidasyonu [53].

Tebello Nyokong ve arkadaşları 2002 yılında, sikloheksanın oksidasyonunu gerçekleştirmek için tert-butilhidroperoksit (TBHP), m-kloroperoksibenzoik asit (m-CPBA) ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) oksidant olarak kullanıldığı reaksiyonlarda katalizör olarak polikloroftalosiyanin ($Cl_{16}PcFeII$) kullanmışlardır. Ürün olarak sikloheksanon, sikloheksanol ve siklohegzandiol elde edilen reaksiyonlarda (Şekil 2.20.), TBHP katalizörün en az bozunması ve daha yüksek seçicilik gözlenmesi açısından en iyi oksidant olarak belirlenmiştir. $Cl_{16}PcFe(II)$ katalizörü varlığında sikloheksanın oksidasyon mekanizmasının katalizörün oksidasyonu ile oluşan $Fe(III)$ reaktif ara ürünün oluşumu üzerinden ilerlediğini rapor etmişlerdir [54].



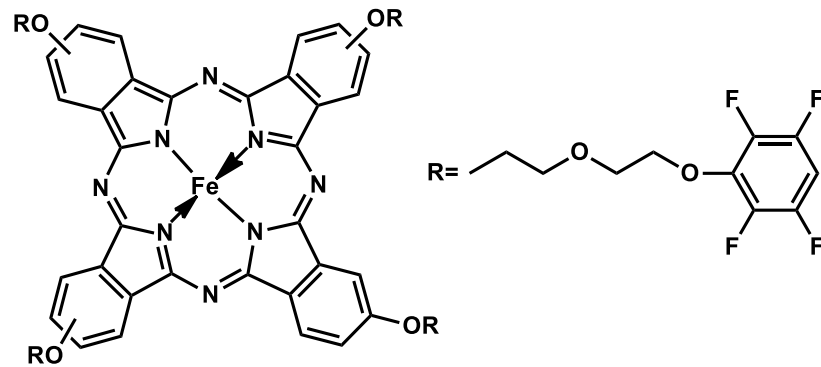
Şekil 2.20. Sikloheksanın $Fe(II)Pc$ katalizörü varlığında oksidasyonunu [54].

2009 yılında Alexander B. Sorokin ve arkadaşları, tetra-aza süstitüe $Fe(II)$ -ftalosiyanin sentezlemişlerdir (Şekil 2.21.) ve elde ettikleri bu katalizörün, 2,3,6-trimetilfenolün t-BuOOH ile oksitlenmesi sonucu, E vitaminin başlangıç maddesi olan 3,6-trimetil-1,4-benzokinin (TMQ)'a dönüşümünde katalitik performansını değerlendirmişlerdir. DMSO içinde yapılan reaksiyonda yaklaşık %61 ürün dönüşümü sağlanmakla birlikte hedef bileşik max. %14 olarak belirlenmiştir. Düşük verimle gerçekleşen reaksiyonun, $1e^-$ oksidasyonu ile yan ürün olarak bifenol oluşumu yönünde ilerlemesinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir [55].



Şekil 2.21. Demir ftalosiyanın (Fe(II)Pc) moleküler yapısı [55].

İrfan Acar ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada, periferel pozisyonunda 2-(2-[2,3,5,6-florofenoksi]etoksi)etoksi grupları taşıyan tetrasüstitüe Fe(II) ftalosiyanın sentezlemişlerdir (Şekil 2.22.). Elde ettikleri bu katalizörü farklı oksijen kaynaklarının oksidant olarak kullanıldığı benzil alkolün benzaldehide katalitik oksidasyonunu gerçekleştirmek için kullanmışlardır. Ana ürün olarak benzaldehid elde etmelerinin yanı sıra, benzokinon ve benzoik asidin yan ürün olarak oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Katalizörsüz olarak yaptıkları reaksiyonlara oranla katalizör kullanımının reaksiyon verimini artırdığını ve süresini oldukça kısalttığını belirtmişlerdir ve reaksiyonun düşük sıcaklıkta gerçekleşmesinin diğer çalışmalara göre avantajlı olduğunu rapor etmişlerdir [56].



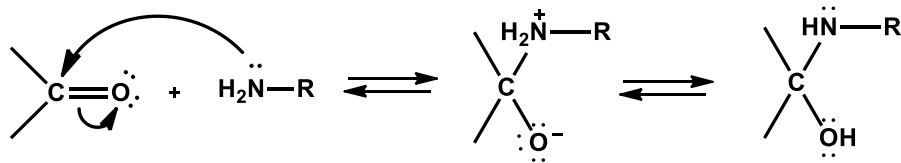
Şekil 2.22. 2-(2-[2,3,5,6-florofenoksi]etoksi)etoksi süstitüe Fe(II)Pc moleküler yapısı [56].

2.2. Schiff Bazları

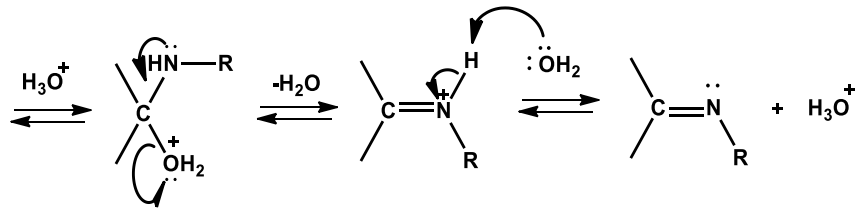
Schiff bazları, aldehit veya ketonların primer aminlerle genellikle alkollü çözeltide ve nötral ortamda reaksiyona girmesi ile oluşan, kondensasyon reaksiyonu sonucu yapısında azometin veya imin grubu olarak adlandırılan karbon-azot (C=N) çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Schiff bazları $R-CH=NR'$ genel formülüyle de gösterilebilir. Burada R ve R' alkil veya aril sübstitüentleridir. İlk defa 1860 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiş, ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmaya başlanmıştır [57, 58].

İmin oluşumunun mekanizması, Şekil 2.23.'de gösterildiği gibi katılma-ayrılma şeklinde olan iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması ile karbinolamin ara ürününün oluşmasını içerir. İkinci basamakta ise, asit alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH) iyi ayrılan bir gruba (OH_2^+) çevirir. Böylece, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu oluşumu üzerinden Schiff bazı oluşur. Kondenzasyon reaksiyonuna katılan karbonil bileşiği aldehit ise elde edilen ürün aldimin olarak, keton olması durumunda ise elde edilen ürün ketimin olarak adlandırılmaktadır.

1. Basamak katılma:



2. Basamak ayrılma :

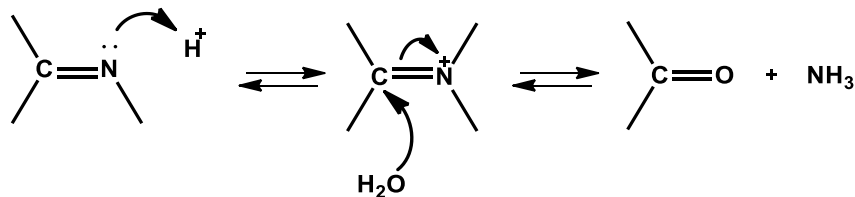


Şekil 2.23. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması

İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. İlk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın (amin katılması) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı, fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH= 4-5 dolay). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de bulunmaktadır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de istenen asit vardır [59]. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Çünkü zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir.

Schiff bazı sentezindeki reaksiyonun tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir ve Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerinin elde etmek mümkündür. Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, elde edilmelerinde susuz ortamda çalışılmalıdır. Aldehid veya ketonların aminlerle olan kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amini meydana getirir. Hidroliz reaksiyonlarının genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleştiği söylenebilir (Şekil 2.24.) [60].

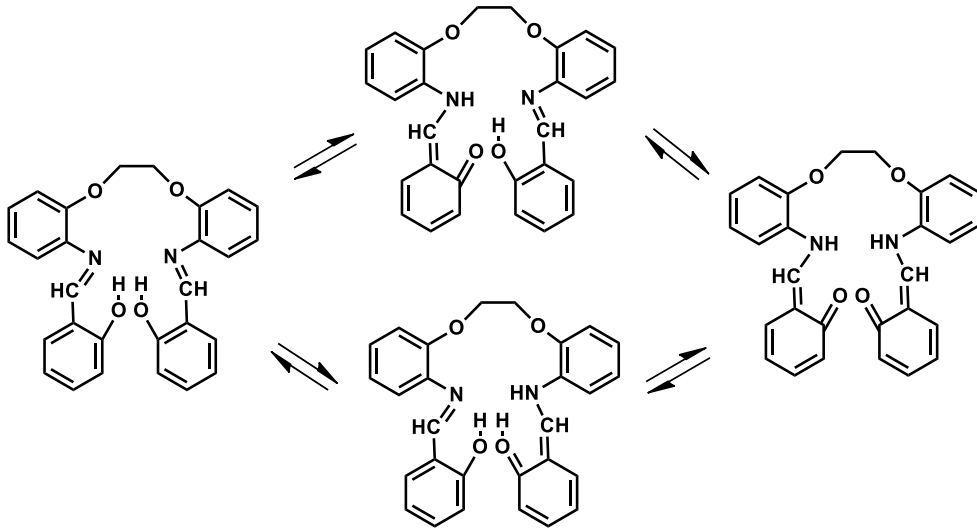


Şekil 2.24. İminlerin sulu asidik ortamda bozunması [60].

Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir. Tautomerler rezonans sınır formülleri olmayıp, enerji düzeyleri çok yakın ve atomların uygun hareketleri ile birbirine dönüşebilen izomer bileşiklerdir. Tautomerik değişim bir kimyasal tepkime gibide kabul edilebilir. Çünkü tautomeride her zaman bir σ bağı kopması ve oluşması vardır [61].

2015 yılında Halil Berber ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 2-Hidroksi benzaldehitlerden hazırlanan Schiff bazı moleküllerinin tüm olası tautomer formları ve serbest enerji değerleri (G, kcal/mol) kullanılarak kararlılıkları karşılaştırılmıştır (Şekil 2.25.). Yapısında orto pozisyonunda OH grubu bulunduran bazı Schiff bazı ligandlarında (fenol-imin, O-H...N ve keto-amin O...H-N) olmak üzere iki tip tautomeri gözlemlendiğini belirtmişlerdir [62].

OH formu enol-imin olarak adlandırılırken NH formu keto-amin olarak adlandırılmaktadır. Her bir tautomer için karakteristik bir hidrojen bağı vardır. OH tautomerde O-H...N molekül içi hidrojen bağı gözlenirken NH tautomerde N-H...O molekül içi hidrojen bağı gözlenmektedir.



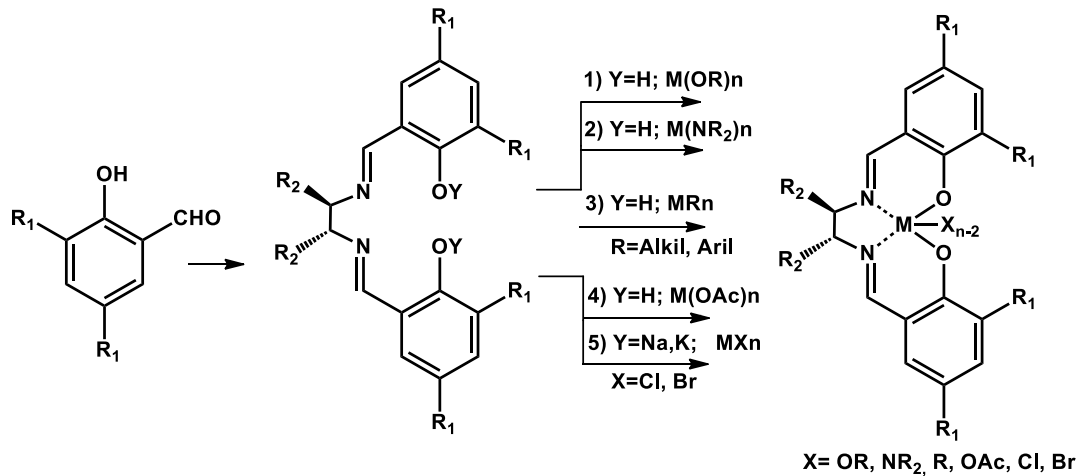
Şekil 2.25. Schiff bazı moleküllerinin tautomer formları [62].

2.2.1. Schiff bazlarının metal kompleksleri

Ligand olarak schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Schiff bazlarının sterik ve elektronik özelliklerinin çok yönlülüğü, bu bileşiklerin metal kompleks oluşumlarında uygun birer ligand olarak davranabilmelerini sağlamaktadır.

Schiff bazları iyi azot donör ligandı ($-C=N$) olarak da bilinmektedir. Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir elektron taşıması, bu grubun elektron verici olmasına, yani bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece Lewis bazı durumundaki azometin grubu çiftleşmemiş bir çift elektronunu metale vererek koordinasyon bileşikleri oluşturur. Azometin grubunun bazik olması, çiftleşmemiş elektronların metal iyonları ile koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (örneğin fenolik OH grubu gibi) bulunmalıdır.

En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi, dört koordinasyon bölgesi ve yardımcı ligandlar için iki aksiyel bölgesi ile N,N'-bis(salisilidin)etilendiamin, diğer bir adıyla "Salen"dir. Literatürde, ONNO tipi dört dişli Salen türevi ligandların sınıflandırılması, Salen-tip ligandlar olarak adlandırılmaktadır. Schiff bazı metal komplekslerinin hazırlanması için beş farklı sentetik yöntem önerilmiştir (Şekil 2.26.). Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [63].



Şekil 2.26. Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması [63].

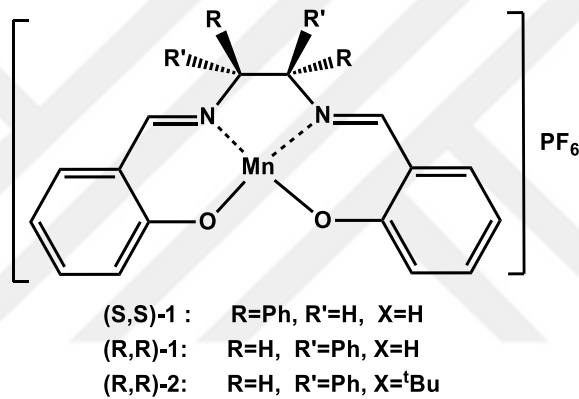
2.2.2. Schiff bazı metal komplekslerinin kullanım alanları

Metal komplekslerinin çekici fizikokimyasal özellikleri ve geniş kullanım alanı nedeniyle Schiff bazlarının metallerle kompleksleştirilmesi üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Bu tür kompleksler, son yıllarda çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Schiff bazı metal kompleksleri, boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak, tıp alanında kanserle mücadelede reaktif olarak ve antibakteriyel olarak, polimer teknolojisinde, bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde, korozyon inhibitörü olarak ve doğrusal olmayan optik materyallerin potansiyel yapı taşları olarak kullanılmaktadır [64].

Ayrıca, birçok Schiff baz kompleksi, hem homojen hem de heterojen olarak polimerizasyon, oksidasyon, epoksidasyon, epoksitlerin halka açılması, ketonların indirgenmesi, allilik alkilasyon, Diels-Alder ve Heck reaksiyonlarında mükemmel katalitik aktivite gösterir. Bu komplekslerin aktivitesi, ligandların türü, koordinasyon alanları ve metal iyonları ile değişir [65].

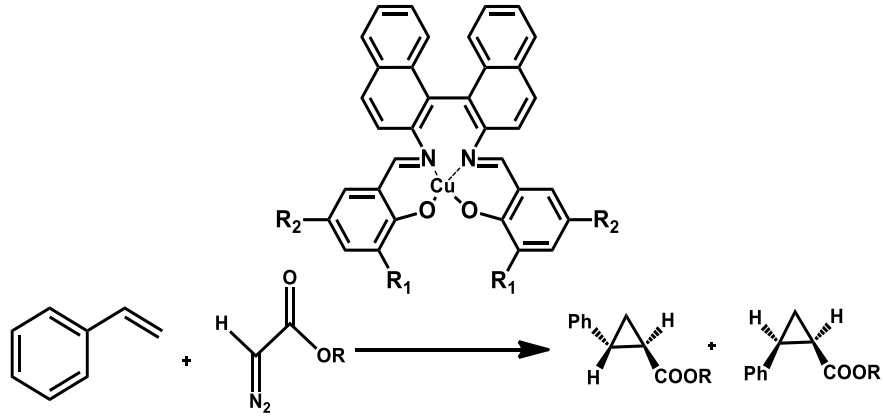
Metal komplekslerinin mükemmel katalitik aktivitesi bu konuda yoğun çalışmalar yapılmasına yol açmıştır ve bazı literatür çalışmalarında çeşitli reaksiyonlar için etkinlikleri analiz edilmiştir.

1990'ların başında Jacobsen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kiral Schiff bazlarının mangan komplekslerinin (Şekil 2.27.), o zamana kadar bildirilen en yüksek enantiyoselektiviteye sahip olarak, alkil ve aril-sübstitüe olefinlerin epoksidasyonunu katalizlediğini rapor etmişlerdir. Epoksidasyon katalizörlerinin, (R,R)- veya (S,S)-1,2-diamino-1,2-difeniletan ile uygun bir salisilaldehid türevi kullanılarak %68-74 verim aralığında elde edildiğini belirtmişlerdir. Oksidasyon reaksiyonları, oksijen kaynağı olarak iyodosilmezitilen varlığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, salen esaslı komplekslerin, metalin kiral karbon atomuna yakınlığından kaynaklanan etki ile bilinen kiral porfirin sistemlerine kıyasla önemli avantajlar gösterdiğini belirtmişlerdir [66].



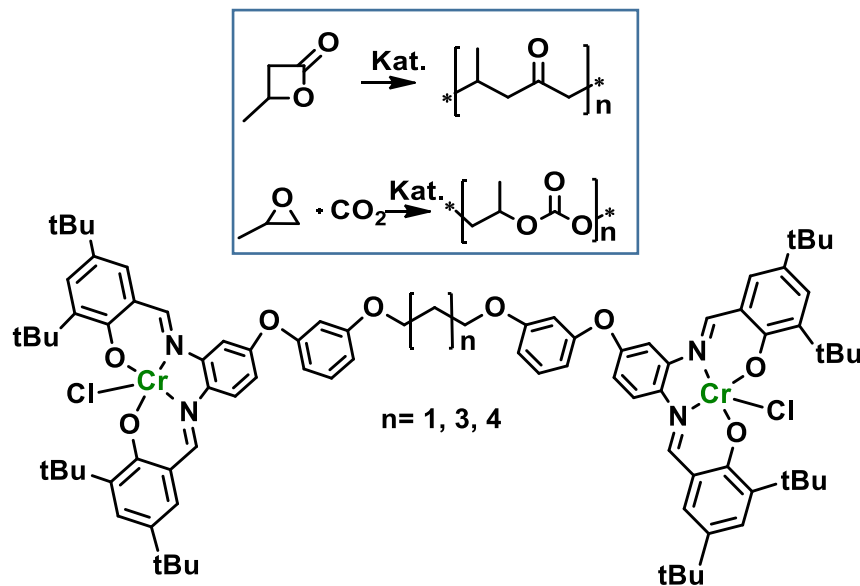
Şekil 2.27. Jacobsen epoksidasyon katalizörleri [66].

Chi-Ming Che ve arkadaşları 2002 yılında, optik olarak aktif siklopropanların, insektisitlerin ve ilaçların sentezinde ara maddeler olarak önemli bir rol oynamasından yola çıkarak yaptıkları çalışmada, alkil diazoasetat ile stirenin asimetrik siklopropanasyonu için, bir dizi kiral bakır(II)-binaftil Schiff bazı kompleksleri sentezlemişler ve katalizörler olarak kullanımını araştırmışlardır (Şekil 2.28.). Elde ettikleri sonuçlarda, komplekslerin stirenin siklopropan türevlerine dönüşümünde %60-96 verimle aktif katalizörler olduklarını belirlemişlerdir. Schiff baz ligandlarının fenolik halkaları üzerinde farklı sübstitüentler bulundurması durumunda, hem reaktivite hem de seçicilik açısından farklı sonuçlar verdiğini gözlemlemişlerdir [67].



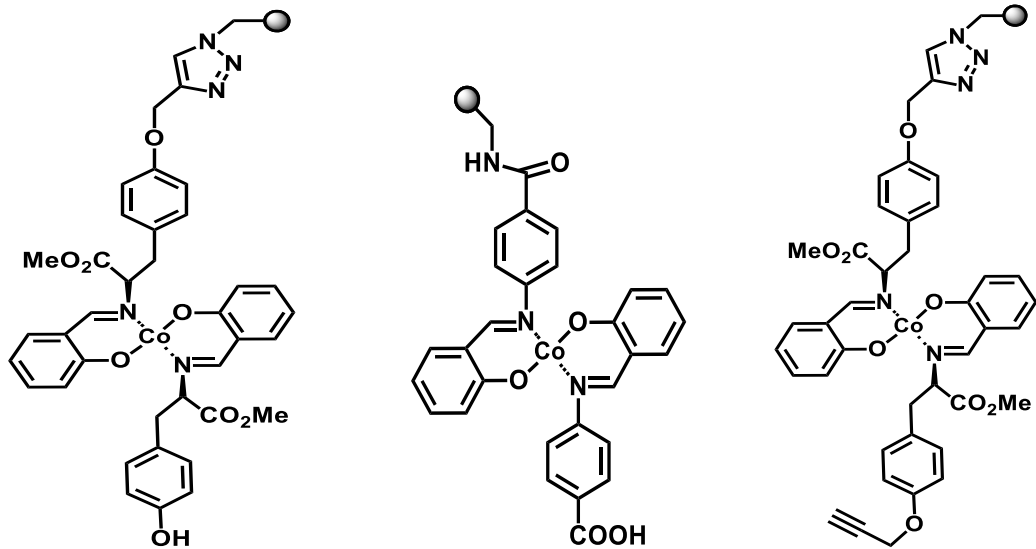
Şekil 2.28. Kiral bakır(II)-binaftil Schiff bazı katalizörü varlığında stirenin sikloprana dönüşümü [67].

2010 yılında Bernhard Rieger ve arkadaşları, farklı ara uzunluklarına sahip esnek olarak bağlanmış bir dizi monomerik ve dimerik salpen ligandı ve Cr(III) komplekslerini sentezlemişler (Şekil 2.29.) ve elde ettikleri komplekslerin, β -butirolakton'un halka açılması polimerizasyonunda ve epoksitlerin halka açılmasında ve CO_2 ile kopolimerizasyonda katalitik performanslarını test etmişlerdir (Şekil 2.29). Bu tip polimerizasyon reaksiyonları, CO_2 gibi yenilenebilir kaynakları kullandıkları ve polipropilen gibi saf yağ bazlı polimerlerle rekabet etme potansiyeline sahip olan biyolojik olarak parçalanabilen materyallere neden oldukları için büyük ilgi uyandırmaktadırlar. Elde edilen katalizör sonuçlarında, mono nükleer komplekslere oranla, dimer komplekslerin daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [68].



Şekil 2.29. Polimerizasyon katalizinde aktif olan diarileter ile bağlı bir bis-Cr (III) salpen kompleksi [68].

Oliver Reiser ve arkadaşları 2008 yılında, kobalt komplekslerinin moleküler oksijen ile bağlanma eğilimi ve dioksijen-kobalt komplekslerinin oksidasyon reaksiyonları için kullanımı sonucu yapılan yoğun çalışmaların devamı olarak yaptıkları çalışmada, polimer bağlı Co(II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.30.). Bu tip komplekslerin bir polistiren desteğine kovalent bağ ile immobilizasyonu için 3 farklı yöntem uygulamışlardır. Bunlardan biri, bir Schiff bazı molekülünün immobilizasyonu metal tuzu ilave ederek kompleks oluşumu ve akabinde diğer ligandın ilave ederek 1:2 stokiyometrik oranda polimer bağlı kompleks olarak elde etmişlerdir. Diğer bir yöntemde, her iki ligand molekülünün de immobilizasyonu ve takiben metal tuzunun eklenmesiyle kompleks oluşumu ve üçüncü yöntem olarak $M(L)_2$ kompleksinin ligand çevresi modifikasyonu ile polimer desteğe bağlanmasıdır. Uygulanan yöntemler ile elde edilen komplekslerin yapıları spektrofotometrik yöntemlerle doğrulanmış ve elde edilen kompleksler, alkolün karbonil bileşiklerine moleküler oksijen varlığında oksidasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda, heterojenleştirilmiş-immobilize kompleksler karşılık gelen homojen analoglara göre, daha kısa reaksiyon süreleri içinde, oldukça verimli ve etkin olduğunu gözlemlemişlerdir [69].



Şekil 2.30. Polimer bağlı Co(II) Schiff bazı katalizörleri [69].

Oksidasyon reaksiyonları, kimya endüstrisinde büyük önem taşır. Moleküler oksijen, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, ozon ve organik peroksitler oksidant olarak

sıklıkla kullanılırlar. Katalitik reaksiyon çevriminin üzerinde durulması gereken temel problemler:

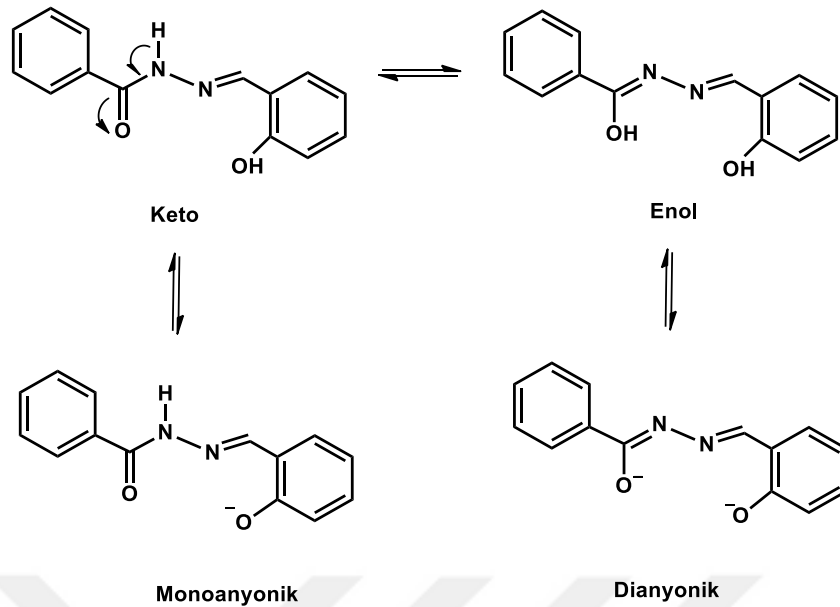
- Oksijen transfer eden türlerin yapısı,
- Organik substrata oksijen transfer mekanizması,
- Katalizör ve substrat arasındaki yüksek düzeyde etkili stereokimyasal iletişim,
- Metal-ligand sisteminin katalitik aktivitesinin ayarlanması,
- Metal iyonu çok reaktif olan, metal-okso, metal-perokso ve köprü oluşturan okso kompleksleri gibi reaktif ara madde üretebilmesidir [70].

Özellikle, geçiş metali komplekslerinin yapı ve reaktivitesi üzerinde ligandın etkisi koordinasyon ve organometalik kimyada ve katalizde önemli bir araştırma konusudur. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda N/O donör grupları içeren ligandlar oldukça yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu bağlamda Hidrazon Schiff bazı ligandları bu ihtiyacı karşılayabilecek yapıları oluşturmaktadırlar.

2.2.3. Salisilhidrazon Schiff bazları

Hidrazonlar, Schiff bazı sınıfındaki bileşiklerin özel bir grubudur ve $R_1C=N-NR_2$ grubunun varlığı ile karakterize edilir. $-C=O$ olarak ilave bir donör gruba sahip olması, hidrazon Schiff bazı bileşiklerini daha esnek ve çok yönlü hale getirir. $R-CO-NH-N=CR'R''$ genel formülüne sahip hidrazon Schiff bazı bileşikleri aldehid veya ketonlarla çözücü olarak alkoller içinde kolaylıkla elde edilebilir [71].

Hidrazon Schiff bazları, keto ve enol olmak üzere iki tip tautomeri gösterirler (Şekil 2.31.) [72]. Ligandın yapısına, metal iyonuna, ortamın pH'sına ve kullanılan çözücüye bağlı olarak nötral veya de-protone ligand olarak davranabilirler. Hidrazon Schiff bazı ligandı keto-enol tautomerisi aracılığıyla yüksek kompleksleşme sabitine sahip olmasından dolayı oldukça kararlı kompleksler oluşturabilmektedirler. Farklı karbonil türevleri ile metal kompleksleri elde edilmiştir [73-75].

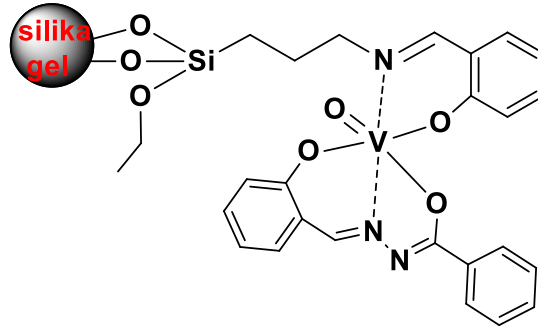


Şekil 2.31 Hidrazon Schiff bazlarının tautomerik formları [72].

2.2.3.1. Salisilhidrazon metal komplekslerinin katalizör olarak uygulanması

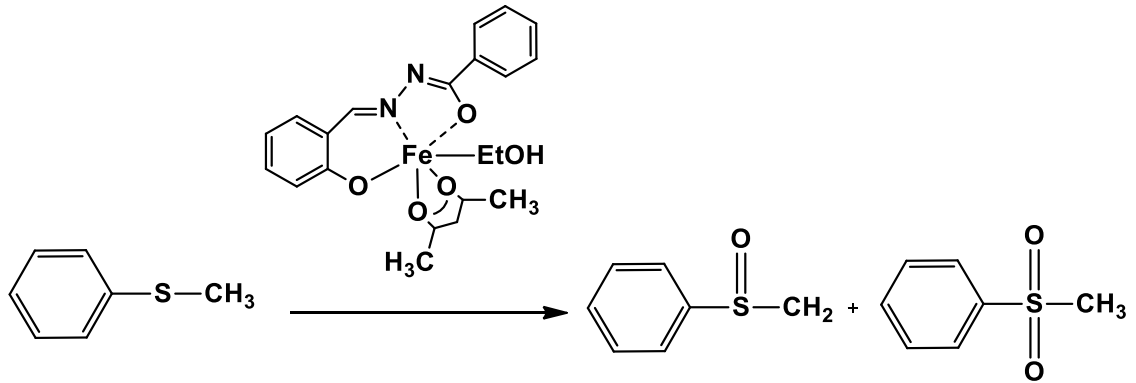
Hidrazon ligandının geçiş metal kompleksleri sülfidlerin sülfoksitlere, alkenlerin epoksitlere, pirimer alkollerin aldehite, sekonder alkollerin ketona oksidasyon reaksiyonlarında ve Kumada, Heck, Negishi, Suzuki-Miyaura, Hiyama, Sonashira gibi C-C bağ oluşum reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmışlardır ve pek çok çalışma rapor edilmiştir.

Vanadyum kompleksleri, çeşitli çalışmalarda, hidrokarbonların katalitik oksidasyonunda, oksidatif dehidrojenasyonda, oksidatif kenetlenme ve asimetrik oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Hidrokarbonların, petrol esaslı hammaddelerin, kullanılabilir diol, epoksit, alkol ve karbonil bileşiklerine katalitik oksidasyonu kimya endüstrisinde önemli bir alandır. Ekonomik, çevreci ve yüksek aktif oksijen içeriğinden dolayı etkili bir oksidant olan H_2O_2 'i aktive eden heterojen silika-destekli vanadyum-oxo-arilhidrazon kompleksinin kullanıldığı çalışmada, alkenlerin, %100 seçicilikle epoksitlere oksidasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.32.). Homojen katalizörlerle karşılaştırıldığında, heterojen katalizörlerin, uygulama kolaylığı, reaksiyon ortamından kolay izole edilebilmesi, düşük atık oluşturması ve yeniden kullanımının sağlanması açısından avantaj sağladığını rapor etmişlerdir [76].



Şekil 2.32. Silika destekli vanadyum-oxo-arilhidrazon kompleksi [76].

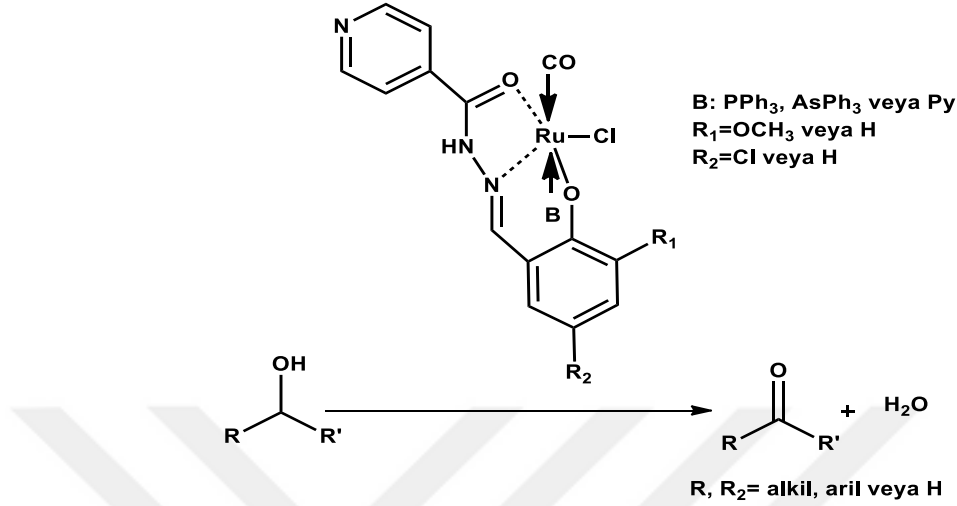
Mojtaba Aminive arkadaşlarının 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada, salisilaldehid ve benzhidrazid reaksiyonundan elde edilen salisiliden benzoilhidrazin ligandı (L) kullanılarak elde edilen, hidrazon Schiff bazı-Fe(III) kompleksi $[(Fe(L)(acac)EtOH)]$, bioaktif bileşikler olarak sentetik organik kimyada önemli bir yer tutan, sülfoksit ve sülfon eldesi için sülfidlerin üre- H_2O_2 (UHP) varlığında oksidasyonunu katalizlemek için kullanılmıştır (Şekil 2.33.). Oksidatif yan ürünlerden kaçınmak ve reaksiyon koşullarını belirlemek için yapılan çalışmada, optimum koşulların sağlanması, katalizör miktarına, sıcaklık ve reaksiyon süresine bağlı olduğunu belirlemişlerdir [77].



Şekil 2.33. $[(Fe(L)(acac)EtOH)]$ kompleksinin katalitik performansı [77].

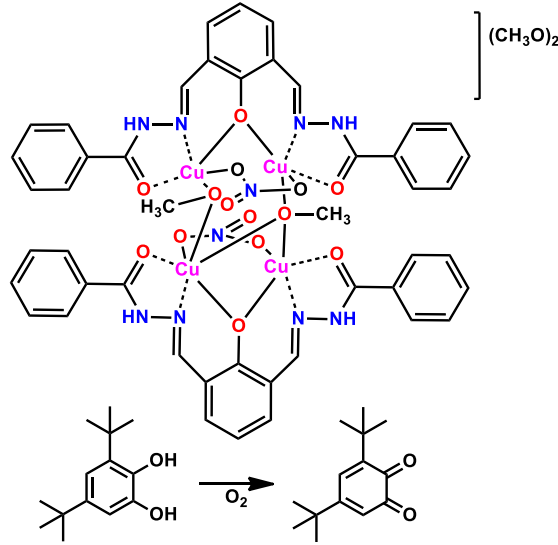
2011 yılında M. Muthukumar ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, rutenyum komplekslerinin, yüksek aktivite göstermesi, stabil olması ve kimyasal dönüşümlerde seçiciliğinin olması dolayısı ile, önemi üzerinde durularak, ko-ligand olarak $PPh_3/AsPh_3$ içeren Rutenyum (II) hidrazon-Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.34.). Elde edilen kompleksler, N-metil morfolin N-oksit'in

ko-katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, pirimer alkollerin aldehite, sekonder alkollerin ketona oksidasyonunu yüksek verimlilikle gerçekleştirmiştir [78].



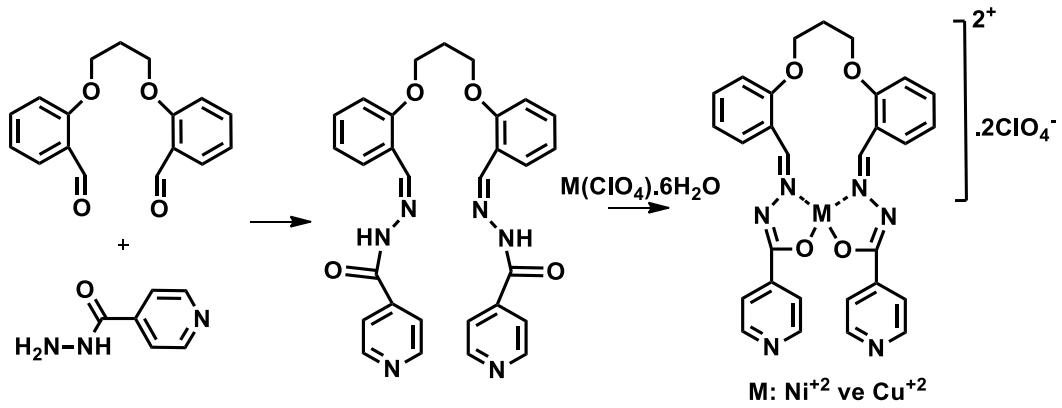
Şekil 2.34. Alkollerin, Rutenyum (II) hidrazon-Schiff bazı kompleksi ile katalitik oksidasyonu [78].

Son zamanlarda yapılan başka bir çalışmada, bazı enzim model iki-metal merkezli komplekslerin, katekolün kinona oksidasyonu için, tek-metal merkezli olan komplekslere kıyasla daha etkin olduğunu göstermişlerdir. Yapılan bu çalışmada, 2,6-diformil-4-metilfenol ile fenil karbohidrazid reaksiyonundan elde edilen benzoil hidrazon esaslı Schiff bazı ligandının (L) dimerik dibakır(II) ([Cu₂(L)(CH₃O)(NO₃)]₂(CH₃O)₂) kompleksi, pH: 8.2'de Metanol/HEPES (4-(2-hidroksietil)1-piperazinetansulfonic asit) tampon çözelti içerisinde etkin bir aktivite göstermiştir (Şekil 2.35.). Katalizörün etkinliği, kinon oluşumu için dönüşüm frekansı (k_{cat}) değeri, $1.13 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ olarak belirlenmiştir [79].



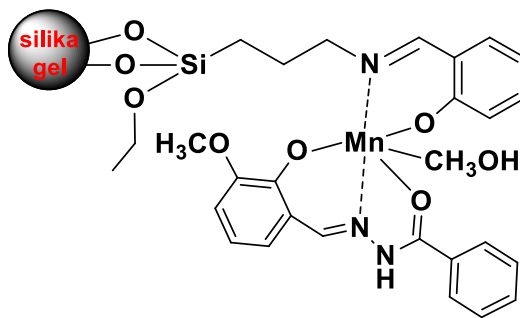
Şekil 2.35. Katakolün kinona katalitik oksidasyonu [79].

2014 yılında Chennakesavulu ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada, sentezledikleri O,O'-trimetil bis-salisiliden izonikotinoyil hidrazon bileşiğinin, asiklik yapıda dört dişli (dioksa-diaza) N_2O_2 tip Schiff bazı'ı olmasının önemine vurgu yaparak, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.36.). Aynı zamanda, aluminasilikat olarak bilinen Zeolit içerisinde, metal iyon değişimi ile, zeolit kavitesinde Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Elde edilen bileşikler, H_2O_2 varlığında benzhidrolun oksidasyonunda ve Rhodamine-B'nin UV-Vis altında fotodegradasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, serbest metal komplekslerinin, zeolit ile çevrili komplekslere kıyasla, katalitik aktivitesinin (% dönüşüm açısından) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. H_2O_2 varlığında oksidasyon reaksiyonları, perhidroksil anyonu oluşumu üzerinden gerçekleştiğinden, bakır metalinin M-OOH aktif ara ürünü oluşturma yatkınlığının, nikel metale oranla daha fazla olmasından dolayı, Cu(II) komplekslerinin, Ni(II) komplekslerine göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [80].



Şekil 2.36. Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri oluşumu [80].

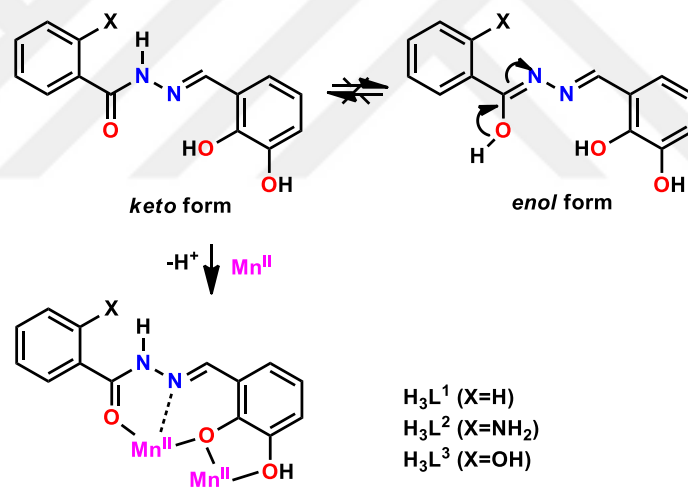
Son zamanlarda yapılan başka bir çalışmada, heterojen katalitik epoksidasyon için, geçiş metalleri arasında mangan metalinin daha etkili, ekonomik ve çevreye zararsız olmasına vurgu yapılmıştır. Metal komplekslerini heterojenize yapmak için, aktif organik komponent içeren modifiye silikanın, diğer katı desteklere kıyasla, yüksek yüzey alanı, termal ve kimyasal stabilitesinin olması avantajı üzerinde durulmuştur. Ayrıca, tek dişli ligand kullanılarak elde edilen metal komplekslerinin, alkol veya organik asit kullanılan reaksiyon koşullarında, metalin sıyrılma sakıncasından dolayı, katı desteğe tutturulmuş poli-dişli ligand olarak hidrazon Schiff base kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.37.) ve alkenlerin epoksidasyonunda kullanılmıştır. Hidrojen peroksitin, yaygın olarak kullanılan etkin bir oksidant olmasının yanı sıra, alkali aktivatörler (NaOH, KOH, NaHCO₃..vs) varlığında, epoksit oluşum verimliliğini artırdığını gözlemlemişlerdir [81].



Şekil 2.37. Silika destekli Mn(II)-hidrazon kompleksi [81].

Armando J.L. Pombeiro ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptığı çalışmada, üç farklı aromatik asit hidrazid (benzohidrazid, 2-amino-benzohidrazide ve 2-

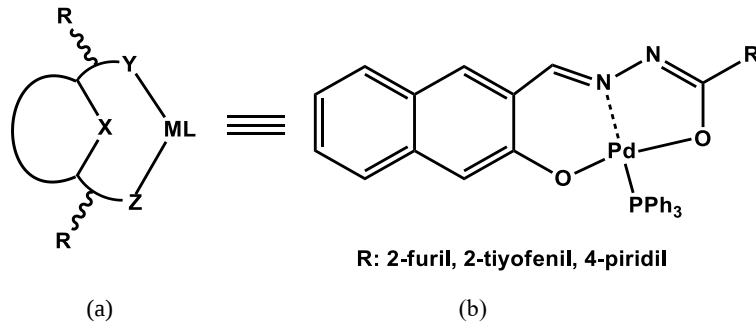
hidroksibenzohidrazide) ile 2,3-dihidroksi benzaldehidin kondenzasyonu ile elde edilen üç farklı hidrazon Schiff base ligandlarının, Mn(II)-kompleksleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir (Şekil 2.38.). Çift çekirdekli mangan içeren komplekslerin, biyolojik prosesleri katalizleyen pek çok enzimde bulunduğunu tespiti üzerine, çift çekirdekli metal kompleksi oluşturacak şekilde ligand dizaynı önem kazanmıştır. Hidrazon Schiff baz'ları çözelti içerisinde keto-enol tautomerisi göstermektedir ve genelde metal iyonları varlığında kompleksleştirme reaksiyonlarında enol formunu tercih etmektedir. Fakat bu çalışmada, spektroskopik uygulamalar ile, koordinasyonun keto formunda gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen komplekslerin katalitik aktivitesi, sekonder alkollerin, tert-butilhidroperoksit varlığında, ketonlara oksidasyonunda değerlendirilmiştir. Ayrıca, katalizör/TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oksil) kombinasyonunda yapılan denemelerde dönüşüm verimliliğinin arttığını gözlemlemiştir [82].



Şekil 2.38. Çift çekirdekli Mn(II,II) komplekslerinde, H_3L^{1-3} ligandlarının koordinasyon formu [82].

2015 yılında D. Nallasamy ve arkadaşları, heterosiklik hidrazon ligandı ve palladyum komplekslerini sentezleyerek (Şekil 2.39.), ilk olarak kısaç tip ligand ve kompleksi kavramını geliştirmişlerdir. Elde edilen ONO üç dişli heterosiklik hidrazon Pd(II) kompleksleri, aril klorid ve aril boronik asit arasında gerçekleşen “Suzuki-Miyaura cross coupling” olarak adlandırılan C-C bağ oluşum reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Tek kristal XRD yöntemi ile geometrisinin bozulmuş kare düzlem olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen

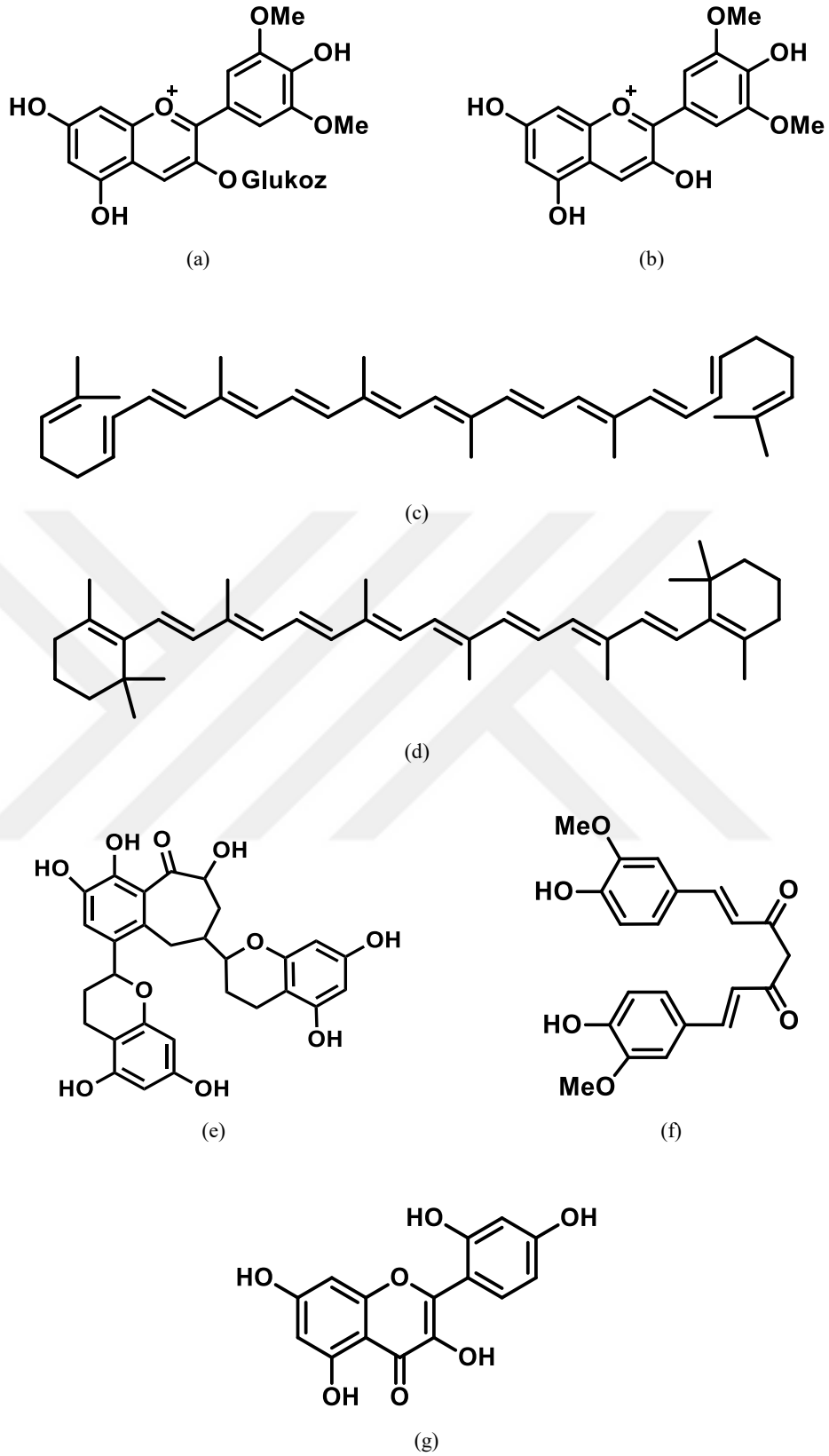
katalizörlerin %0,01 oranında kullanımıyla, %99 verimlilikle reaksiyonun gerçekleştiğini rapor etmişlerdir [83].



Şekil 2.39. (a) Şematik kıskacık tip kompleks gösterimi, (b) hidrazon Pd (II) kompleksleri [83].

2.3. Ağartma

Ağartma, çeşitli substuratların rengini kaldırmak, beyazlatmak veya dezenfekte etmek için aktif moleküllerin kullanıldığı, kumaş yüzeyinde veya çözeltide gerçekleşen, kimyasal reaksiyon içeren prosestir. Çamaşır yıkama sistemlerinde, ağartmanın amacı, bir ağartıcı yardımıyla, lekeleri kumaş yüzeyinden uzaklaştırmak, bir dereceye kadar çözeltide oluşan boyaların kumaşa tekrar transfer olmasını önlemektir. Aranılan diğer bir özellik ise bu işlemin kumaşa zarar vermemesidir. Kumaş üzerinde veya çözeltide renk üreten maddeler organik bileşiklerdir. Bu organik bileşiklerde, uzun konjuge zincirler veya bu yapı üzerinde bulunan heteroatomlar, karbonil grupları veya fenil halkaları gibi kromofor grupları içeren yapılar renkliliğe sebep olmaktadır. Kromofor grup bazı organik maddelerin rengini oluşturan ve aromatik bileşiklerin yapısında bulunduğu zaman molekülün görünür bölgede absorpsiyon bandına sahip olmasına sebep olan ve maddenin renkli olmasını sağlayan kimyasal gruptur. Bu tür moleküllerin, temel enerji düzeyi ve uyarılmış enerji düzeyi arasındaki enerji oldukça düşüktür ve görünür bölgede absorpsiyon yaparlar. Kumaşta bulunabilen renkli leke oluşturan, şarap, meyve, çay, domates, havuç gibi bazı lekelerin yapısal özellikleri Şekil 2.40.'de gösterildiği gibidir [84].



Şekil 2.40. a) Kırmızı şarapta bulunan antosiyanin, b) Malvidin-meyvede bulunan antosiyanin, c) Domateste bulunan Lycopene, d) Havuçta bulunan β -carotene, e) Çayda bulunan Theflavin, f) Hint baharatında bulunan kurcumin, g) Kırmızı şarapta bulunan morin [84].

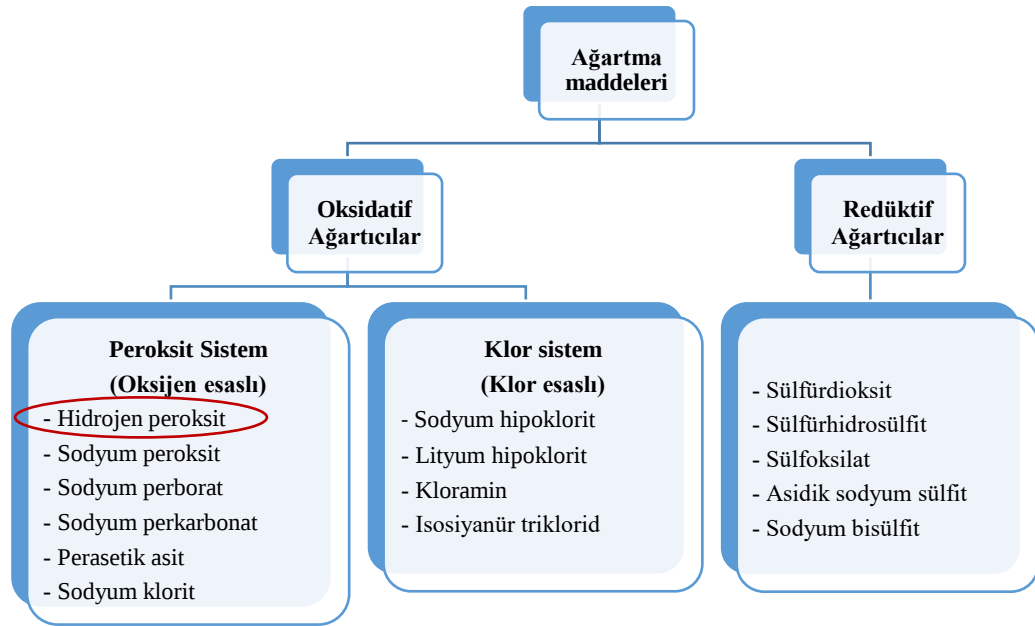
Ağartma reaksiyonları oksidatif veya redüktif olabilir. Redüktif ağartma, renkliliğe sebep olan kromofor gruplarındaki çifte bağların tekli bağlara dönüşümünü sağlayarak ve dolayısıyla görünür bölgede absorpsiyon yapmaması şeklinde gerçekleşir. Kumaş üzerindeki renkli lekelerin redüktif ağartma ile renksizleşmesi ve ardından tekrar hava oksijeni ile oksitlenerek renkli ürünlere dönüşmesinden dolayı redüktif ağartma deterjan uygulamalarında tercih edilmez.

Ağartma ve renksizleştirmede, oksitleyici ağartma ajanı olarak kullanılan bileşikler üç temel yol ile renkliliğe sebep olan kromoforların yıkımını gerçekleştirirler:

- Konjuge zincir üzerindeki bir veya daha fazla çifte bağın yok olması
- Konjuge zincirin bölünmesi
- Bir veya daha fonksiyonel grubun oksitlenmesi

sonucu konjugasyonun azalması ile molekülün temel enerji düzeyi ile uyarılmış enerji düzeyi arasındaki enerjinin artması sonucu oksitlenmiş olan molekülün ultraviyole bölgede ışığı absorblaması ile renksiz yapılara dönüştürmesi şeklinde olmaktadır [85]. Aynı zamanda suda kolay çözünür ürünler vermek üzere parçalanmada olabilir. Çözünürlüğün artması ile yüzeyden uzaklaşmasında artmaktadır.

Yaygın olan kullanılan ağartma kimyasalları iki kategoride toplanabilir (Şekil 2.41.). Sodyum hipoklorit gibi klor-esaslı ağartıcılar ve hidrojen peroksit gibi per-oksijen esaslı ağartıcılardır. Redüktif ağartıcılar diğer bir kategoriyi oluşturmaktadır ve genellikle tekstil, kâğıt, kâğıt hamuru ağartılmasında kullanılmaktadır [86].

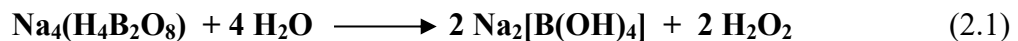


Şekil 2.41. Ağartma maddelerinin sınıflandırılması [85].

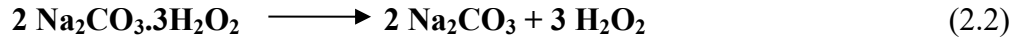
2.3.1. Hidrojen peroksit ile ağartma

Hidrojen peroksit, dünya çapında yıllık olarak 2.2×10^6 ton üretilmektedir. Çoğunlukla, kağıt ve tekstil endüstrisinde ağartıcı madde olarak veya reaktif olarak deterjanlarda tekstil ürünleri üzerindeki leke oluşturan organik maddeleri, atık sularında ve içme sularındaki organik kirleticileri okside etmek için, ileri oksidasyon prosesi (advanced oxidation processes (AOPs)) olarak kullanılmaktadır. Farklı konsantrasyonlarda sulu çözeltisi olarak veya inorganik tuzları ile katı kompleksleri (sodyumperborat/sodyumperkarbonat) veya organik bileşikleri (üre hidrojen peroksit-UHP- $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) olarak ticarileşmiştir ve deterjan uygulamaları için katı formlarının daha uygun olduğu görülmüştür.

Sodyum perborattetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), çoğunlukla katı peroksijen bileşikleri olarak deterjan endüstrisinde kullanılmıştır. Su ile reaksiyonu sonucu, sodyum perborat, hidrojen peroksit ve sodyum borat oluşturmak üzere hidroliz olur (Denklem 2.1) [87].



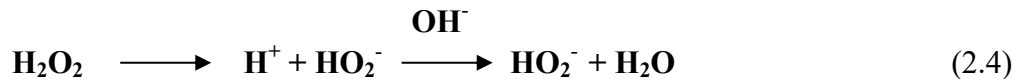
1990’larda katı peroksijen bileşiği olarak sodyum perborat’ın yerini sodyum perkarbonat ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) almıştır. Sodyum perkarbonat’ta hidrojen peroksit karbonat iyonuna hidrojen bağı ile bağlıdır ve kristal yapı içerisinde yer alır. 20 °C’nin üzerinde Na_2CO_3 ve H_2O_2 oluşturmak üzere bozunur (Denklem 2.2) [88].



2.3.1.1. Hidrojen peroksit ağartmasının mekanizması

İlk önceleri peroksitin ağartma etkisinin bozunmasıyla ortaya çıkan oksijen gazı olduğu düşünülürken, bu fikrin doğru olmadığı daha sonraları anlaşıldı. Hidrojen peroksitin ağartma etkisi, özellikle pH değerine bağlı olarak bozunması ve hidrojen ve oldukça güçlü bir nükleofil olan perhidroksil iyonu (HO_2^-) meydana getirmesine dayanmaktadır.

Hidrojen peroksit asidik şartlarda kararlı bir bileşiktir. Bozunmanın başlaması için alkali ya da ısı gereklidir. Bundan dolayı, perhidroksil anyonu oluşturmak üzere ayrışması, pH 9’un üzerinde olacaktır. Alkali ilavesi ile birlikte perhidroksil iyonu oluşumu başlamaktadır. Aşağıdaki reaksiyonda da (Denklem 2.3 ve 2.4) görüldüğü gibi hidrojen peroksit bozunması sonucu perhidroksil iyonunun yanı sıra birde proton meydana gelmektedir. Bu protonun (H^+) alkali ortam tarafından nötürlenmesi, perhidroksil dengeyi perhidroksil iyonu oluşumu yönünde bozar. Bu nedenle NaOH gibi bazlar hidrojen peroksiti aktive ederler [89].



Hidrojen peroksit kullanımındaki temel engel, ağartma kapasitesinde azalmaya neden olan ayrışmaya yönelik eğilimidir.

Hidrojen peroksit bozunma reaksiyonları kendiliğinden olabildiği gibi, alkali yıkama koşullarında ve geçiş metal iyonları varlığında olabilmektedir. Bu reaksiyonların sonucunda, hidroksil radikali ($\text{HO}\cdot$), perhidroksil radikali ($\text{HOO}\cdot$) ve süperoksit radikal anyonu ($\text{O}_2^{\cdot-}$) oluşmaktadır.

Yaygın olarak kabul edilen hidrojen peroksit bozunma reaksiyonları:

1- Hidrojen peroksitin kendiliğinden bozunması:

Hidrojen peroksit termodinamik olarak stabil değildir ve bir kısım H_2O_2 kendi kendine parçalanmaktadır. Bu şekilde parçalanan H_2O_2 ağartmaya katılmadığı için bir kayıptır (Denklem 2.5 ve 2.6) [90].



2- Alkali yıkama koşullarında kendiliğinden iyonik bozunması:

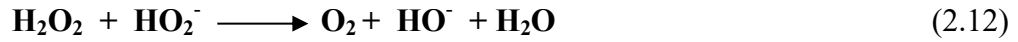
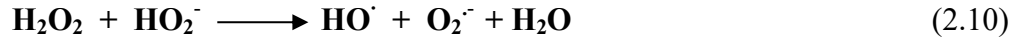
Buradaki esas reaksiyon, ayrışmamış hidrojen peroksit ile konjuge bazı (perhidroksil anyonu) arasında olmaktadır (Denklem 2.7 ve 2.8) [91].



3- Alkali yıkama koşullarında bazik kataliz bozunması ve radikal oluşumu:

Hidroksil radikali ($\text{HO}\cdot$) ve süperoksit radikal anyonu ($\text{O}_2^{\cdot-}$) oluşmaktadır (Denklem 2.9-2.12) [92].



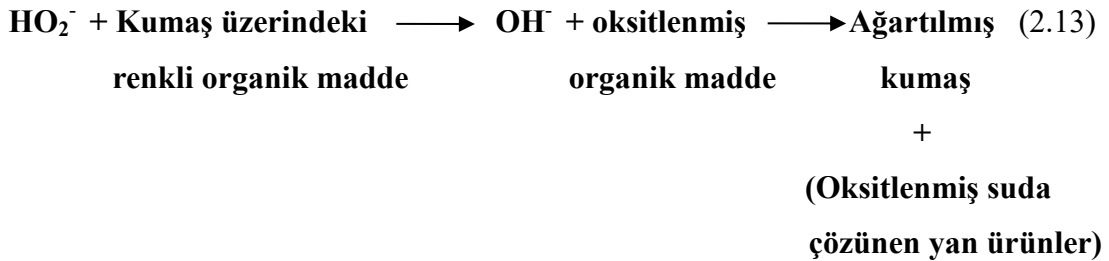


Fakat bununla birlikte, yapılan çalışmalarda ağartmanın sadece perhidroksil anyonunun nükleofilik özelliğine bağlı olmadığını göstermiştir. Ağartmanın optimizasyonu için bu reaksiyonun olabildiğince önlenmesi, yavaşlatılması gerekmektedir. Hidrojen peroksitin ağartma kapasitesini düşürecek, bozunma ürünleri olan radikal reaktif ara ürünlerin oluşumunu önlemek gerekmektedir. Bunun için, uygun pH değeri (optimum alkali yıkama koşulları), geçiş metal iyonlarının uzaklaştırılması, sıcaklık, ağartma süresi ve miktarı seçilerek ağartma yapılması önemlidir [93].

Hidrojen peroksit zayıf bir asittir. Yüksek pH değerlerinde (10.8 üzerinde) perhidroksil iyonu oluşumu çok hızlıdır ve yan reaksiyonların oluşumu gözlenir. Hidrojen peroksitin hızlı bozunması sonucu, hidroksil radikali ($\text{HO}^\cdot$) ve süperoksit radikal anyonu ($\text{O}_2^{\cdot-}$) konsantrasyonu yükselir ve organik madde olarak selüloz makro molekülleri reaksiyona girmeye baslar ve oksiselüloz meydana gelir ki, bu da liflerin zarar görmesi anlamına gelmektedir. Böylece optimum pH 10.3-10.8 olarak belirlenmiştir [94].

Hidrojen peroksit termodinamik olarak stabil değildir. Düşük sıcaklıkta hidrojen peroksit solüsyonu çok stabil ve oldukça yavaş tepki gösterirken, sıcaklık yükseldikçe, hidrojen peroksitin stabilitesi azalmaktadır. Eğer sıcaklık 80°C'den daha düşük ise, perhidroksil iyonunun oluşumu çok yavaş dolayısıyla ağartma oranı düşüktür ve istenilen beyazlık için çok uzun zaman gerekmektedir. Genellikle ağartma prosesi 90-100°C'de yapılmaktadır. Sıcaklığın artışıyla ağartma artmaktadır, fakat aynı zamanda solüsyon değişken olmaktadır ve liflerin bozulması artmaktadır [95].

Alkali ortamda H_2O_2 'nin ağartmaya katılması, esas ağartma etkisi sağlayan, perhidroksil anyonunun organik madde ile reaksiyonunu içerir (Denklem 2.13).



Oksitleyici ağartma ajanı olarak kullanılan bileşikler 3 temel yol ile renkliliğe sebep olan kromoforların yıkımını gerçekleştirirler:

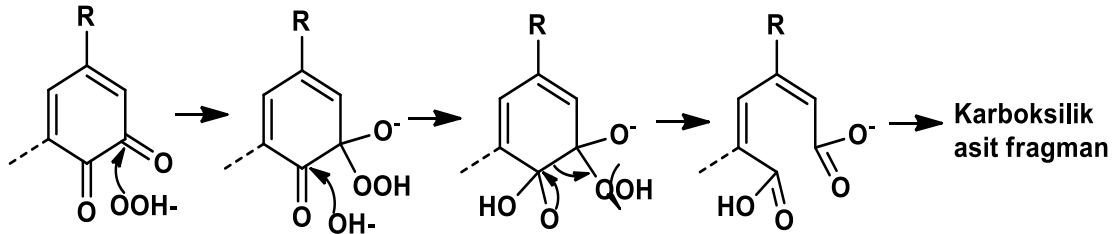
- Konjuge zincir üzerindeki bir veya daha fazla çifte bağın yok olması
- Konjuge zincirin bölünmesi
- Bir veya daha fonksiyonel grubun oksitlenmesi

Peroksi türler, ağartma sırasında, güçlü nükleofil olan perhidroksil anyonunun aşağıdaki örnek reaksiyonlarda gösterildiği gibi, elektrofilik merkezlerle çeşitli reaksiyonları ile molekül üzerindeki konjugasyonun bozulmasını sağlarlar. Olası reaksiyonlar:

- Çift bağlar arasında bir oksijen transferi ile epoksit oluşumu
- Aldehydlerin, asitlere oksidasyonu
- Azot bileşiklerinin, amin oksit, hidroksilamin veya nitro bileşiklerine dönüşümü
- α -diketon bileşiklerinin, anhidritlere dönüşümü
- Ketonların, esterlere oksidasyonu

sonucu suda kolay çözünür ürünler vermek üzere parçalanması ve konjugasyonun azalması ile molekülün temel enerji düzeyi ile uyarılmış enerji düzeyi arasındaki enerjinin artması sonucu oksitlenmiş olan molekülün ultraviyole bölgede ışığı

absorplaması ile renksiz yapılara dönüştürmesi şeklinde olmaktadır (Şekil 2.42.) [96-97].



Şekil 2.42. Perhidroksil anyonu tarafından gerçekleştirilen oksidasyon mekanizması [96-97].

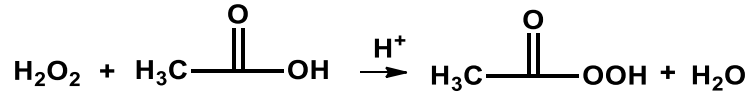
Hidrojen peroksit, sodyum klorit veya sodyum hipoklorit'e daha daha az etkili olmasına rağmen, depolanma stabilitesinin iyi olması, çevresel açıdan kabul edilmeyen zararlı yan ürünler oluşturmaması, bozulma ürünlerin su ve oksijen olması, kumaşa zarar vermemesi gibi kullanım avantajlarına sahiptir. Fakat yaygın olarak kullanılmasına rağmen zayıf aktivitesinin üstesinden gelmek için yüksek alkali (pH ~11) ve yüksek sıcaklık gerektirmesi (>80°C) enerji maliyetinin artmasına ve kumaşın zarar görmesine neden olmaktadır [95].

Hidrojen peroksitin ağartma etkinliğini artırmak için perasit türevleri oluşturacak ağartma aktivatörleri önerilmiştir.

2.3.2. Per-asit ile ağartma

Perasitler, fonksiyonel -OOH grubu ihtiva eden bileşiklerdir. Perasitler deterjanda, hidrojen peroksit'e göre, ağartmada, daha düşük sıcaklıklarda daha etkin olarak kullanılmaktadır. En basit üyesi, asetik asitten üretilen $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ yapısıdır.

Perasitler iki yöntemle ağartıcı sisteme dahil edilebilirler. Ayrı olarak üretilip, diğer bileşenler ile birlikte ağartma sistemine katılabilirler. Örn. Perasetik asit, konsantre H_2O_2 ve asetik asidin, sülfürik asit varlığında reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 2.43.) [98].



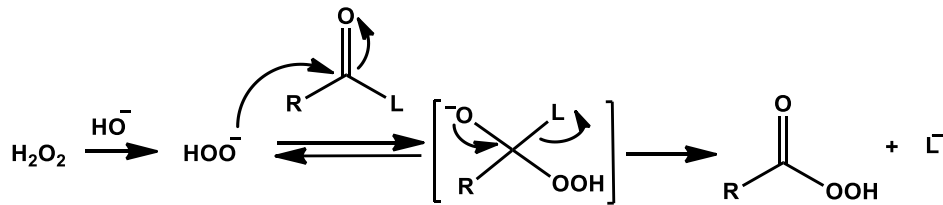
Şekil 2.43. Per-asetik asit oluşumu [98].

Diğer yöntemde, deterjan bileşimi içerisinde, aktivatörler kullanılarak kendi ortamında perasetik asit üretilir. Sodyum perborat'ın sulu ortamda hidrolizi ile oluşan hidrojen peroksit'in bazik ortamda hidrolizi ile oluşan perhidroksil iyonunun (HO_2^-) aktivatör ile etkileşmesi sonucu perasit türleri oluşur (Denklem 2.14-2.16) [99].



2.3.2. Ağartma aktivatörleri

Ağartma aktivatörleri, hidrojen peroksit sisteminde perasit üreten organik perasit öncüleridir [100].



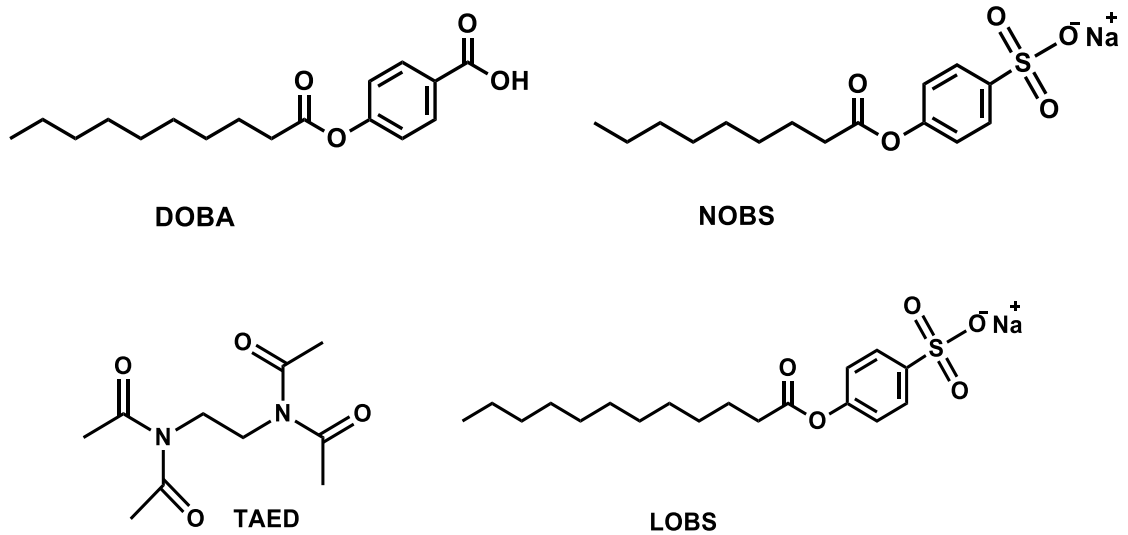
Şekil 2.44. Per-asit oluşum mekanizması [100].

Hidrojen peroksit etkili bir beyazlık sunmasına karşın, ağartma işlemi ağır alkali şartlar altında ve yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinden dolayı lifin zarar görmesine ve yüksek enerji maliyetlerine sebep olmaktadır. Özellikle polyester ve diğer sentetik kumaşların kullanımının artmasından dolayı kumaşların deformasyonunu önlemek için düşük yıkama sıcaklıkları önerilmiştir. Şekil 2.44.'de görüldüğü gibi sulu bir

alkali solüsyonda, hidrojen peroksit ilk olarak perhidroksil anyonuna ayrılmaktadır. Ağartma aktivatörleri oluşan perhidroksil anyonu ile reaksiyon vererek hidrojen peroksitten kinetik olarak daha etkili ağartmaya sahip olan perasiti üretir. Böylece hidrojen peroksitin aktivasyonu ile ağartma daha hafif şartlarda (düşük sıcaklık, (40-60°C) ve/veya düşük ağartma zamanı) gerçekleştirilmiştir [101].

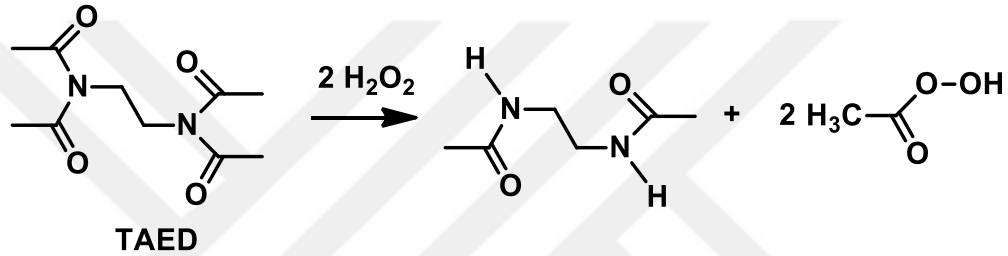
Ayrıca, oluşan perasitler çevresel açıdan, bozunma ürünleri olarak asetik asit ve oksijen oluşturduğundan dolayı güvenlidir. Oluşan yan ürünler biyobozunurdur ve toksit yan ürünler oluşturmaz. Bir diğer avantajı da, suda çözünür olmasını sağlayan -COOOH gruplarını içermesidir [102]. Bu amaçla araştırmacılar ağartma aktivatörlerinin üzerine odaklanmıştır.

Tetraasetilglükoluril (TAGU), deterjan formülasyonunun içine dahil edilen ilk ağartma aktivatörüdür [103]. Pahalı üretim masrafından dolayı ve biyobozunur olmaması kullanımını kısıtlamıştır. Araştırılan ve patentlenen ağartma aktivatörlerinin sayısı fazla olmasına rağmen, çevresel ve işlem maliyetlerinden dolayı sadece birkaç tanesi ticarileşmiştir. Şu anda, dünya genelinde, ticari ürünlerde kullanılan TAED (Avrupa), NOBS (Amerika ve Asya), LOBS (Asya) ve DOBA (Asya) olmak üzere dört ana aktivatörleri vardır (Şekil 2.45.) [104].



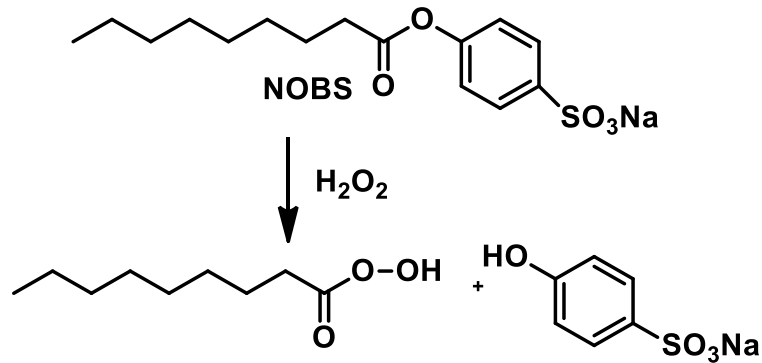
Şekil 2.45. Ticarileşen ana aktivatör çeşitleri [104].

Tetraasetiletilendiamin (TAED) uzun zamandır Avrupa’da yıkama ve ağartma uygulamalarında yaygın olarak kullanılan hidrofilik bir ağartma aktivatörüdür. Bugün hidrojen peroksit ağartmasında en başarılı şekilde kullanılan aktivatörlerden birisi TAED olup çoğunlukla deterjan sanayisinde kullanılmaktadır. Perasetik asit’in üretilmesiyle; TAED, peroksitin tek başına etkisi olmadığı sıcaklık ve zamanda etkili ağartma sağlamaktadır (Şekil 2.46.). Düşük çözünürlüğü ve maliyetinin yüksek olması dezavantaj oluşturmaktadır. Ancak 40°C gibi düşük sıcaklıkta etkili ağartma sağlaması ve çevre dostu olması sebebiyle 1970’li yıllarının sonlarından itibaren TAED (tetraasetiletilendiamin) kullanılmaktadır [105].



Şekil 2.46. Deterjan ortamında TAED’ nin per-asetik asit oluşturması [105].

Nananoiloksibenzensülfonat (NOBS), hidrojen peroksitle reaksiyon vererek etkileyici hidrofobik ağartma sistemi sağlayan hidrofobik bir ağartma aktivatörüdür. Yapısı hidrofobiklik derecesine sahip olacak şekilde tasarlanmıştır ve kumaş yüzeyinden yağlı kirlerin daha kolay uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Perhidroksil anyonu ile olan reaksiyonundan perasit olarak peroksinonanoik asit oluşturur (Şekil 2.47.) [106].

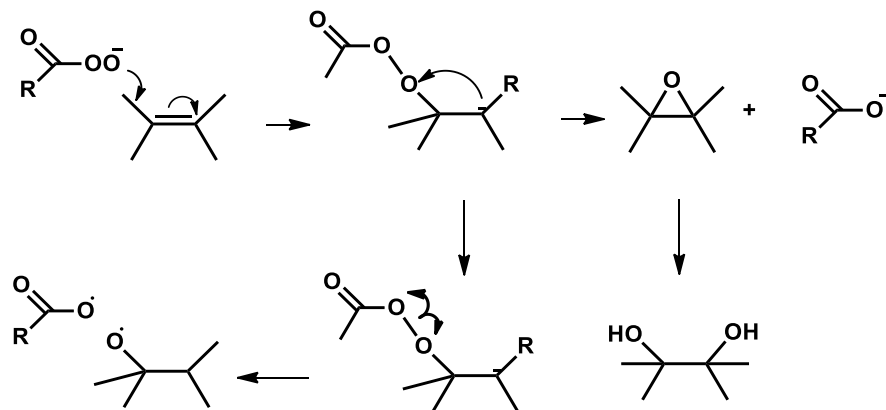


Şekil 2.47. Deterjan ortamında NOBS’ un per-asit oluşturması [106].

Yıkama işlemlerinde, önce peroksinonanoik asit oluşur ve oluşan perasit diğer NOBS moleküllü ile reaksiyon vererek diaçilperoksit oluşturabilir. Oluşan bu ürün aktif bir ağartıcı değildir ve ağartmaya katılmadığından istenmeyen yan üründür. Diaçilperoksitler, hidrojen peroksitin aşırısının kullanılmasıyla en aza indirgenebilir. TAED kullanımına göre dezavantaj oluşturmaktadır [107].

Ağartma aktivatörlerinin kullanılması, ağartmanın çevresel olması, enerji tasarrufu sağlaması ve giysilerin daha uzun süre kullanılabilirliği açısından daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca bu sistem, düşük sıcaklıkta mikroplara ve bakterilere karşı sterilizasyon sağlamaktadır. Klor esaslı ağartıcılarla karşılaştırıldığında, diğer deterjan bileşenleri ile uyumlu olması da kullanım avantajıdır.

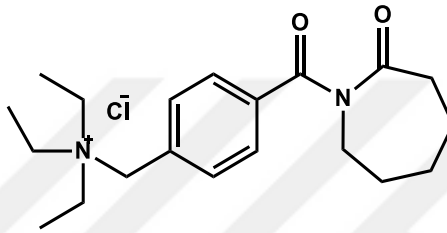
Hidrojen peroksit ağartma mekanizmasında bahsedildiği gibi, peroksi asit ağartmada, bazik yıkama çözeltisinde, perasit hem protonlu hemde de-protonlu durumda bulunur. Güçlü bir nükleofil olan de-protonlu peroksi asit anyonu Şekil 2.48.'de gösterildiği gibi, açıl peroksit oluşumu ve sonrasında halka kapanmasıyla epoksit oluşumu, epoksitin diollere hidrolizi üzerinden veya proton ayrılması ve homolitik bölünme ile serbest radikal türlerinin oluşumu şeklinde çifte bağların yok edilmesini gerçekleştirir [108].



Şekil 2.48. Per-asit tarafından gerçekleştirilen oksidasyon mekanizması [108].

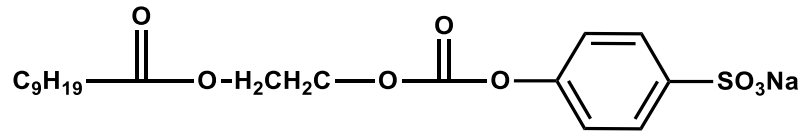
Literatür çalışmaları incelendiğinde, 2004 yılında David Hinks ve arkadaşları, H_2O_2 'nin kendisi ve mevcut ticari ağartıcı sistemleri ile karşılaştırma yapmak için

katyonik ağartma aktivatörü olarak N-[4-(triethylamino metil)benzoil] kaprolaktam klorid sentezlemişlerdir (Şekil 2.49.). Hazırladıkları bu bileşiğin aktivitesinin, H_2O_2 ağartmasına göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, ticari aktivatörlerle karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Sulu ortamda pamuk yüzeyindeki negatif yüke afinitesi arttığından dolayı, aktivatörün hidrolizinin azaldığını ve oksidasyonunun arttığını rapor etmişlerdir. Fakat, sulu çözeltide stabil olmaması, endüstriyel tekstil ağartmasında kullanımını kısıtlamıştır [109].



Şekil 2.49. N-[4-(triethylamino metil)benzoil] kaprolaktam klorid molekül yapısı [109].

2014 yılında Ren-Cheng Tang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kimyasal yapı olarak NOBS'a benzerlik gösteren ve ham pamuklu kumaşın ağartılmasında kullanılmak üzere, sodyum 4-(2-dekanoiletoksikarboniloksi) benzenesülfonat (DECOBS) sentezlemişlerdir (Şekil 2.50.). Hidrojen peroksit sistemi ile karşılaştırıldığında, hidrojen peroksit göre daha düşük sıcaklıkta ($70^\circ C$) ağartmanın gerçekleşmesi enerji tasarrufu açısından endüstriyel olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir [110].



Şekil 2.50. Sodyum 4-(2-dekanoiletoksikarboniloksi) benzenesülfonat (DECOBS) molekül yapısı [110].

Ağartıcı aktivatörleri genelde efektif olmalarına rağmen bazı dezavantajlara sahiptirler. Deterjan bileşenleri arasında kullanım oranlarının yüksekliğinin (%1-5) getirdiği maliyet yükü en önemli dezavantajlardan biridir.

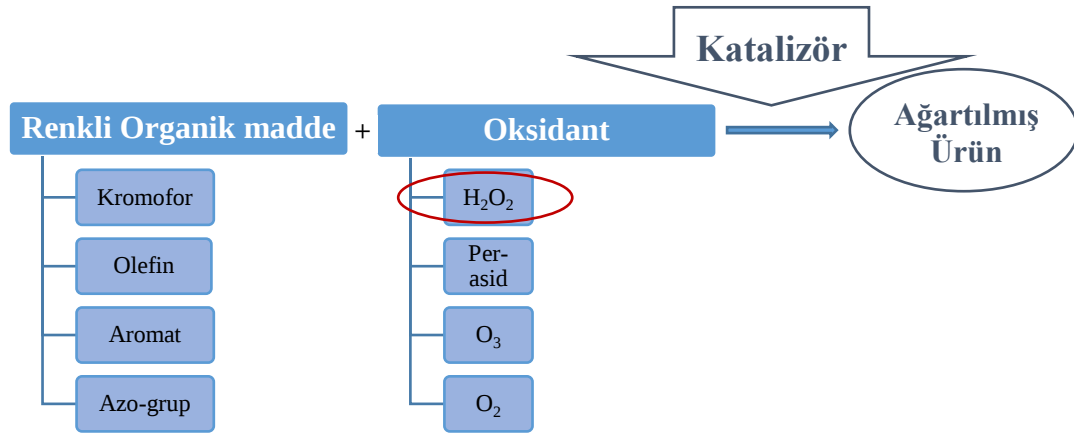
2.3.3. Ağartma katalizörleri

Maliyet etkisi düşünüldüğünde, ağartıcı katalizörleri, ağartıcı aktivatörlerine bir alternatif oluştururlar. Ağartıcı aktivatörleri bir perasit vasıtasıyla aktif oksijeni peroksitten lekeler transfer eden oksijen transfer ajanları olarak düşünüldüğünde, genelde her bir mol aktivatör (TAED) başına iki ekivalent aktif oksijenden daha fazlası transfer edilemez. Bu yüzden bu aktivatörlerin kullanım oranı yaklaşık %5 civarlarındadır. Bir katalitik oksijen transfer ajanının çok daha düşük oranlarda aynı etkiyi göstermesi, böylece maliyet açısından fiyat düşürücü etki oluşturması mümkündür. Bunlar yeni nesil olarak öne sürülen geçiş metal komplekslerinin oluşturduğu ağartıcı katalizörleri sayesinde mümkündür.

Katalitik ağartma sisteminde, metal kompleksi H_2O_2 ile reaksiyonunda, etkin bir ağartıcı ara ürüne dönüşür. Bu tür daha sonra ağartma işleminin sonunda orijinal formuna geri döner ve başka bir H_2O_2 molekülü için kullanılabilir. Bu nedenle katalizörlerin bu şekilde uygulanması ekonomik ve çevreci bir çözümdür [111].

Hidrojen peroksit düşük sıcaklıkta çok zayıf ağartma sağlar ve verimsiz kullanılmaktadır. Geçiş metal komplekslerinin oluşturduğu peroksit katalizörleri, azalan aktivasyon enerjisi vasıtasıyla, yıkama sıcaklığının $20-40^{\circ}C$ 'de gerçekleşmesini sağlayarak, yıkama süresinin de azalmasını sağlamıştır. Bu enerji tasarrufu sağlaması açısından önemlidir [112]. Bu sebeplerden dolayı, günümüz teknolojilerinde deterjan endüstrisi, düşük maliyetli, çevreye zarar vermeyen, ağartma sıcaklığını ve süresini azaltan, oksidasyon katalizör sistemlerine yönelmiştir.

Ağartıcı katalizörleri, renkliliğe sebep olan kromoforların uygun bir oksitleyici ile reaksiyona sokulması, kromoforlardaki konjugasyonun bozulması veya fonksiyonel grupların oksitlenmesi yolu ile renksiz yapılara veya suda çözünür daha küçük moleküllere dönüştürmesini sağlayan Şekil 2.51.'deki prosesin geliştirilmesini amaçlar [113].



Şekil 2.51. Katalitik ağartma prosesi [113].

Katalitik ağartma prosesleri pek çok avantajından dolayı ilgi çekici bir alandır ve evsel çamaşır temizleme sistemlerinde kullanılabilmesi için, ağartma aktivatörlerinde olduğu gibi:

- Düşük sıcaklıkta (<30°C), sulu bir ortamda ve bazik pH'ta etkin olmalı,
- Diğer deterjan bileşenleri ile uyumlu olmalı,
- Çevresel olarak kabul edilebilir olmalı,

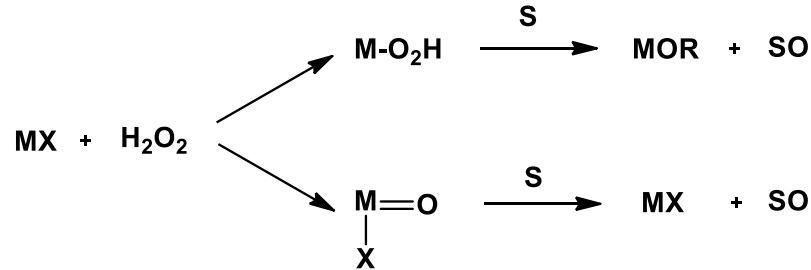
gibi bazı kriterleri karşılaması gerekmektedir [114].

Genellikle, katalitik sistemlerin etkinliği;

- metal kompleksinin türüne,
- geçiş metal türleri için, dış d-elektron yoğunluğuna,
- makrosiklik metal komplekslerinin redoks potansiyeline,
- oksitlenecek olan maddenin yapısına,
- oksitleyicinin türüne,
- donör - akseptör etkileşimine bağlı olduğu bilinmektedir [115].

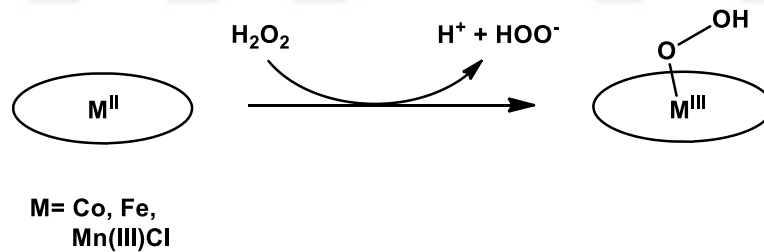
Sentetik olarak üretilen metal kompleksleri, iki olası farklı mekanizma ile oksidasyonu gerçekleştirebilir. Metal merkezi, hidrojen peroksit ile reaksiyonu

sonucu, orijinal oksidantın nükleofilik karakterini artıran, perokso metal veya oksometal türleri oluşturabilir (Şekil 2.52.).

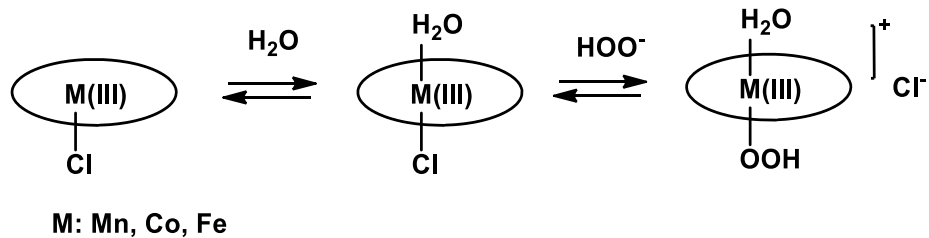


Şekil 2.52. Metal komplekslerinin H_2O_2 ile olan olası ağartma mekanizmaları [117].

Hidrojen peroksidin katalitik ağartma işleminin önerilen mekanizmasında, alkali çözeltiler H_2O_2 'i etkinleştirir ve perhidroksil anyonunun (HOO^-) salınmasını sağlar ve kromoforların oksidatif degradasyonu için nükleofilik aktif türler (PcM(III)-O-O^-), oksidanın PcM katalizörünün (Şekil 2.53.) veya metal kompleksinin (Şekil 2.54.) merkez metaline koordinasyonu ile oluşur [116]. Oluşan bu türler daha sonra kromofor ile reaksiyon vererek, oksitlenmiş ürünleri oluştururlar (Şekil 2.52.) [117].

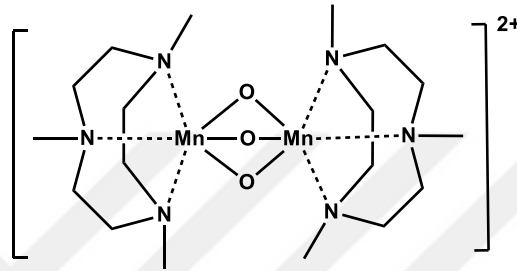


Şekil 2.53. Co(II)Pc , Fe(II)Pc ve Mn(III)ClPc 'den aktif türlerin oluşması için önerilen mekanizma



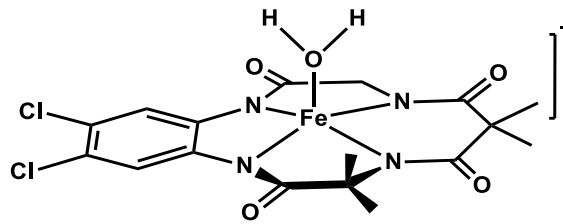
Şekil 2.54. Co(III) , Fe(III) ve Mn(III) Schiff bazı komplekslerinden aktif türlerin oluşması için önerilen mekanizma

Ticari deterjan ürünlerinde kullanılan ilk ağartma katalizörü, 1988 yılında yayınlanan 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazasiklononan ligandının di-mangan kompleksidir (MnTACN) (Şekil 2.55.). Orijinal patent çalışmasında yer alan katalizörün, 40°C’de, model çay, şarap, meyve ve köri lekeleri üzerinde ağartma aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir [118]. Fakat bu katalizörü içeren deterjan ürünü, birkaç yıkamadan sonra boya ve kumaş hasarına sebep olduğunun belirlenmesi üzerine piyasadan çekilmek zorunda kalmıştır.



Şekil 2.55. 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazasiklononan-di-mangan kompleksi(MnTACN) [118].

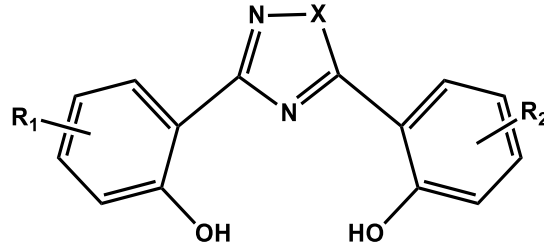
Terrence J. Collins ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, tetraamidomakrosiklik ligandı ve bu ligandın demir kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 2.56.). Yaptıkları çalışmada, çok düşük miktarda katalizör ve H₂O₂ kullanıldığında bile, hidrojen peroksit aktivasyonunu uzun süre devam ettirdiğini rapor etmişlerdir [119].



Şekil 2.56. Demir-tetraamit ağartma katalizörü [119].

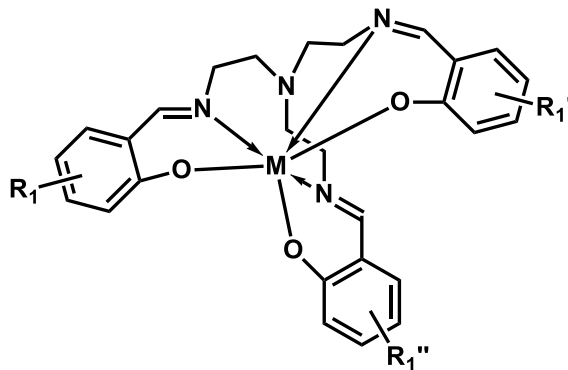
2005 yılında CIBA Specialty Chemicals firması tarafından patentlenen çalışmada, bis-(o-hidroksi)-1,2,4-triazol ligandı (Şekil 2.57.) ve demir, mangan, nikel, bakır, kobalt kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerin, peroksi bileşiklerin aktivitesini artıran oksidasyon katalizörü olarak kullanılabilecekleri önerilmiştir. Yüzey temizliğinde, dezenfeksiyonda ve özellikle çamaşır temizliğinde

kumaşa ve boyalara zarar vermeden ağartıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Ayrıca, tekstil yıkama prosesinde, yıkama suyunda ortaya çıkan boya- ların tekrar kumaş üzerine transfer olmasını engelleme ajanı olarak kullanılabil- diğini rapor etmişlerdir [120].



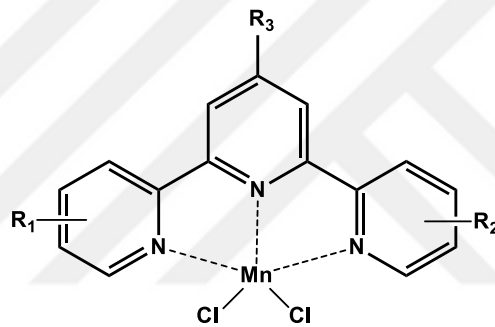
Şekil 2.57. Bis-(o-hidroksi)-1,2,4-triazol ligandı moleküler yapısı [120].

2006 yılında CIBA Specialty Chemicals firması tarafından patentlenen başka bir çalışmada, tris(2-aminoetil)amine ve çeşitli sübstitüe aldehid bileşiklerinin kondenzasyonu ile elde edilen tripodal ligandların mangan, demir ve kobalt kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2.58.). Elde edilen bu kompleksler, yıkama, temizleme ve dezenfeksiyon işlemlerinde, peroksijen bileşiklerinin aktivitesini artırmak amacıyla, peroksit katalizörü olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Çay lekesine karşı yaptıkları ağartma testinde, oldukça etkin bir ağartma gözlemlenmiştir. Ayrıca, boya hasarı ile ilgili olarak yapılan 5 yıkama sonucunda, mevcut TAED/H₂O₂ sistemine göre daha az boya hasarına yol açtığını rapor etmişlerdir [121].



Şekil 2.58. Tripodal ligand – kompleks moleküler yapısı [121].

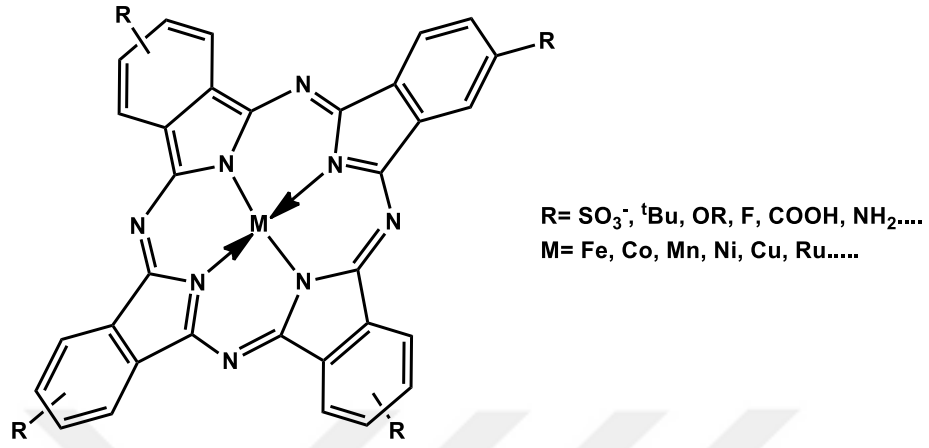
CIBA Specialty Chemicals firması tarafından 2007 yılında patentlenen başka bir çalışmada, yeni tip ağartma katalizörü olarak sübstitüe-2,2':6',2'' terpiridin türevleri sentezlemişlerdir. Elde ettikleri sübstitüe terpiridin liganlarının mangan komplekslerinin (Şekil 2.59.), fizikokimyasal özelliklerini ve ağartma performanslarını incelemişlerdir. Çay lekeli koton kumaş üzerinde ve çözelti halinde Morin model leke üzerinde yaptıkları ağartma performans denemelerinde, piridin halkasının 4-pozisyonunda elektron verici hidroksi ve amin sübstitüentleri bulunması durumunda terpiridin komplekslerinin ağartma aktivitesinin arttığını rapor etmişlerdir. Mevcut TAED/H₂O₂ sistemi ile karşılaştırıldığında, sübstitüente bağlı olarak performansının daha üstün olduğunu, ancak boya hasarı açısından TAED/H₂O₂ sistemi ile benzer sonuç verdiğini belirtmişlerdir [122].



Şekil 2.59. Sübstitüe-2,2':6',2'' terpiridin ligandı mangan kompleksinin moleküler yapısı [122].

Ftalosiyanın molekülleri 2011 yılında A.B. Sorokin ve arkadaşları tarafından, oksidanın seçimine bağlı olarak hem seçici oksidasyon hem de ağartıcı olarak kullanılmak üzere Mn, Fe, Ni, Cu, Ru, Co kompleksleri olarak sentezlemişlerdir (Şekil 2.60.). Uygun oksidanın seçimi ve elektron çekici/verici sübstitüenter, metal seçimi ve heterojen olmasını sağlayan destek yapıların değişimi ile sistemlerin katalitik özelliklerinin belirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada, oksidant olarak H₂O₂'nin kullanılması durumunda, inatçı lekelerin bozunması ve ağartma için etkin sistemler sağlayan farklı bir reaktivite yol açtığını belirtmişlerdir. Ağartma potansiyellerini belirlemek için yaptıkları çalışmada model leke olarak katekol ve polifenol olarak morin kullanmışlardır. Demir, kobalt ve mangan komplekslerinin yüksek katalitik aktivite gösterdiğini ve ağartma işleminin yaklaşık 1 dakika içinde

tamamlandığını ve bu katalizörlerin TOF değerinin 800 katalitik döngü olduğunu rapor etmişlerdir [123].



Şekil 2.60. Oksidasyon için potansiyel katalizörler olarak MPc kompleksleri [123].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

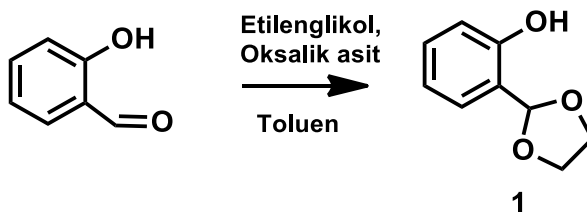
^1H - ve ^{13}C -NMR Spektrometresi	: Varian Mercury Plus 300 MHz Bruker 400 MHz spektrometre (Atatürk Uni.
FT-IR Spektrometresi	: Perkin Elmer Spectrum Two (PerkinElmer UATR-Two diamond ATR)
Uv-Vis Spektrofotometresi	: Shimadzu UV-2600 PC
On-line spektroskopik metot	: Hitachi u-2900 UV-Vis. Spektrofotometresi
Peristaltik pompa	: Ismatec
Manyetik karıştırıcı	: Rodleys
Sabit sıcaklık banyosu	: Lauda Alpha RA 8
Elementel Analiz	: Termoscientific Flash 200 (Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarı)
Kütle Analizi	: Micro-Mass Quattro LC/ULTIMA/ LC-MS/MS
Maldi-TOF Kütle analizi	: Bruker micrOTOF (Germany) Electospay Ionisation : Voyager-DETM PRO MALDI-TOF (Applied Biosystems, USA)
ICP-OES	: Spectro Arcos indüktif eşleşmiş plazma spektrofotometresi (Spectro, Kleve, Germany)
Erime Noktası Tayini	: Branstad -Electrotermel 9200
Santrifüj	: Nüve NF 800
Hassas Terazî	: OHAUS
Döner Buharlaştırıcı	: Büchi Waterbath B-480
Isıtıcılı karıştırıcı	: Heidolph MR-Standard
Vakum Etüvü	: VacuCell

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Diklormetan, kloroform, methanol, aseton, etanol, etil asetat, dietileter, N,N-Dimetilformamid, dimetil sülfoksit, n-hekzan, n-heptan, asetonitril, toluen, tetrahidrofuran, 1-pentanol, dimethylaminoethanol, 60-HF₂₅₄ adsorban silikalı tabakalar (TLC), 1,8-diazabisiklo [5.4.0] undek-7-ene (DBU), 1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan (DABCO), trietilamin, asetik asit, sülfürik asit, hidrazin hidrat, NH₄OH, K₂CO₃, MgSO₄, NaHCO₃, KOH, P₂O₅, Moleküler Elek, 4-Nitro Ftalonitril, salisilaldehid, etilen glikol, oksalik asit, N,N-dimetiletanolamin, CH₃I, etilendiamin, salisilik asit, 4-hidroksibenzaldehid, o-fenilendiamin, allil bromür, Zn(CH₃COO)₂, FeCl₃.6H₂O, MnCl₂.4H₂O, kuru MnCl₂, LiCl, CoCl₂.4H₂O, Co(OAc)₂, Fe(OAc)₂, NiCl₂.

3.3. Salisilaldehid Türevi-Salisilhidrazon Metal Kompleks Sübstitüe Çinko Ftalosiyeninler

3.3.1. 2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenol (1) sentezi



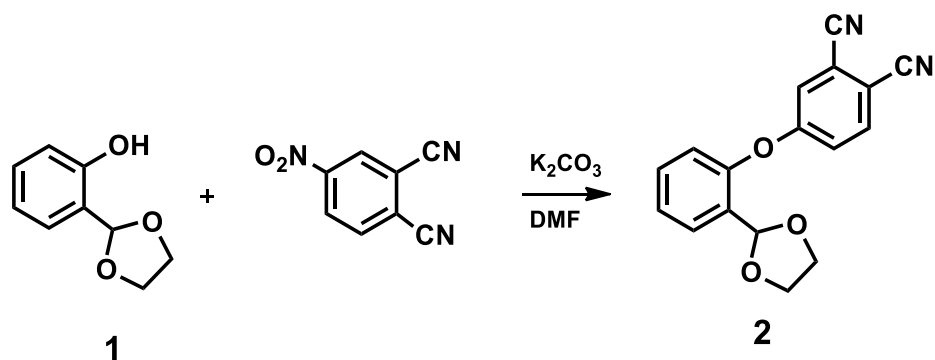
Şekil 3.1. 2-(1,3-dioksolan-2-yil)phenol sentezi

2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenol bileşiğinin sentezi, hafif bir değişiklikle literatür prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir [124].

Salisilaldehid (24,4 g, 0,2 mol), etilen glikol (1,83 mL, 19,32 mmol) ve oksalik asit (1 g, 11 mmol) 150 mL tolueen içinde çözüldü. Karışım, Dean-Stark aparatı kullanılarak, 3 gün boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon süresince, azeotropik kaynamadan dolayı 2x15 g daha etilen glikol ilavesi yapıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (THF/Hekzan: 3/4) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, oda sıcaklığına soğutulan karışım, ayırma hunisine alınarak, nötral olana kadar NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Toluen fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu, buharlaştırıldı. Elde edilen sarı yağimsı ürün, sıcak hekzan ekstraksiyonu ile kristallendirildi. Verim: %75 (25 g.) FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3363 (OH), 3076-3030 (Ar, C-H), 2951-2852 (Alif., C-H), 1612-1592 (Ar, C=C), 1454-1377 (Alif., C-C), 1282 (C-O), 1219 (Asim, C-O-C), 1095 (Sim, C-O-C). 752. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 7.77 (s, 1H), 7.29-7.25 (m, 1H), 7.24-7.21 (m, 1H), 6.92-6.91 (m, 1H), 6.89-6.86 (m, 1H), 5.92 (s, 1H), 4.17-4.06 (m, 4H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 155.67, 130.99, 128.52, 120.71, 120.14, 117.41, 104.69, 65.03.

Elde edilen spektroskopik sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

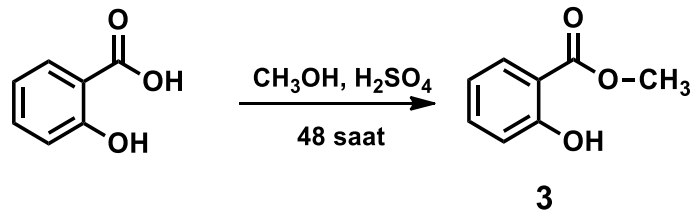
3.3.2. 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (2) sentezi



Şekil 3.2. 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril sentezi

4-Nitroftalonitril (1.5 g, 8,67 mmol) ve 2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenol (**1**) (1,44 g, 8,67 mmol) 50 mL'lik tek boyunlu balon içinde, Ar atmosferi altında 15 mL kuru DMF içinde çözüldü. Daha sonra ince öğütülmüş kuru K_2CO_3 (2,4 g, 17,34 mmol) etkin karıştırma altında 0,5 saat süresince azar azar katıldı. Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (THF/Hekzan: 1/3) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında buzlu suya döküldü. Sulu faz etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, buharlaştırıldı. Elde edilen toz ürün, diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %83 (2 g). E.n. 85°C . FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3106-3043 (Ar, C-H), 2994-2875 (Alif., C-H), 2226 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 1582-1565 (Ar, C=C), 1484-1384 (Alif., C-C), 1279 (Asim, Ar-O-Ar), 1247 (Asim, C-O-C), 1084 (sim, Ar-O-Ar), 1072 (sim, C-O-C), 942, 839, 778. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 7.72-7.69 (m, 2H), 7.49-7.46 (t, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.23 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 5.94 (s, 1H), 4.06-3.92 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 162.27, 151.98, 135.55, 131.51, 130.98, 128.77, 126.85, 121.77, 121.54, 121.45, 117.72, 115.7, 115.26, 109.03, 99.54, 65.65. MS/MS (ESI-MS): m/z 311 $[\text{M}+1+\text{H}_2\text{O}]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$) : C, 69.86; H, 4.14; N, 9.58; Bulunan (%): C 69.42, H 3.85, N 9.91.

3.3.3. Metil salisilat (3) sentezi



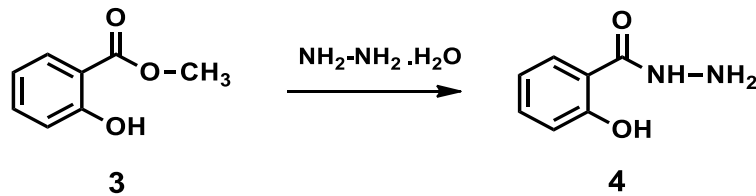
Şekil 3.3. Metil salisilat sentezi

Metil salisilat bileşiğinin sentezi, literatür prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir [125].

Salisilik asit (75 mmol, 10,30 g) 125 mL metanolde çözüldü. Üzerine 2 mL %98'lik sülfürik asit (H_2SO_4) eklendi. 90°C'de 48 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü buharlaştırıldı. Oluşan katı 30 mL suda çözüldü. pH < 7 olacak şekilde potasyum karbonat (K_2CO_3) ile nötralize edildi. 3x20 mL DCM ile ekstrakte edildi ve organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu, buharlaştırıldı. Elde edilen sıvı ürün, diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %80 (8,2 g). E.n. 85°C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , cm^{-1} : 3184 (O-H), 3070,3003 (Ar, C-H), 2955-2852 (Alif., C-H), 1674 (C=O), 1614, 1584 (Ar, C=C), 1485-1327 (Alif., C-C), 1302 (ester, C-O-C), 1251 (Ph, C-O), 1212, 1156, 1089 (ester, C-O-C), 848, 754. 1H NMR (DMSO): δ (ppm): 10.54 (s, 1H; Ar-OH), 7.73 (d, 1H; Ar-H), 7.47 (t, 1H; Ar-H), 6.95 (d, 1H; Ar-H), 6.87 (t, 1H; Ar-H), 3.84 (s, 3H; Alif.C-H). ^{13}C -NMR (DMSO) δ (ppm) : 170.03, 160.87, 136.28, 130.54, 119.95, 117.98, 113.39, 53.01.

Elde edilen spektroskopik sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

3.3.4. Salisilhidrazin (4) sentezi



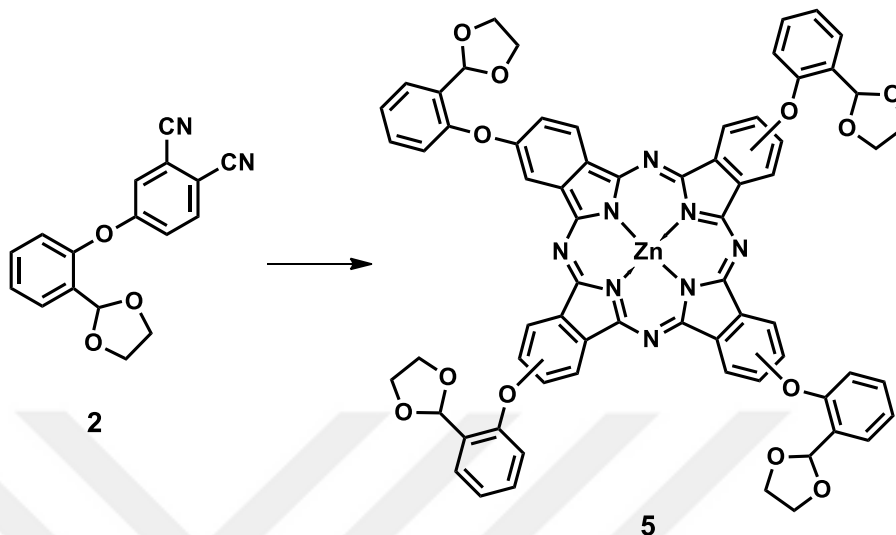
Şekil 3.4. Salisilhidrazin sentezi

Salisilhidrazin bileşiğinin sentezi, literatür prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir [126].

Metil salisilat (33 mmol, 5,0 g) (**3**) 50 mL metanol ile karıştırıldı. Karışımın üzerine hidrazin hidrat (%100'lük) (33 mmol, 1,652 g) eklendi. 90°C'de 48 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü buharlaştırıldı. Oluşan katı ürün dietileter ile yıkanarak diğer aşamalarda kullanılabilir saflıkta elde edilmiştir. Verim: % 95 (4,75 g). FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , cm^{-1} : 3319 (O-H), 3266, 3134 (N-H), 3054-2586 (Ar, C-H, O-H...N), 1644 (C=O), 1583,1526 (Ar, C=C), 1482-1439 (C-C), 1349 (C-N), 1236 (Ph, C-O), 1133, 962, 791, 757. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 12.51 (br, 1H; Ar-OH), 10.07 (br, 1H, NH), 7.78 (d, 1H, ArH), 7.34 (t, 1H, ArH), 6.89-6.80 (m, 2H, ArH), 4.63 (br, 2H, NH_2). 7.83(d, 1H; ArH), 7.38(d, 1H; ArH), 7.18(s, 1H; =N- NH_2), 6.92(m, 2H; ArH), 2.52(s, 1H; ArOH). ^{13}C -NMR (DMSO) δ (ppm) : 168.59, 160.25, 134.07, 127.75, 119.31, 117.96, 115.02

Elde edilen spektroskopik sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

3.3.5. Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyaniminatoçinko(II) (**5**) sentezi

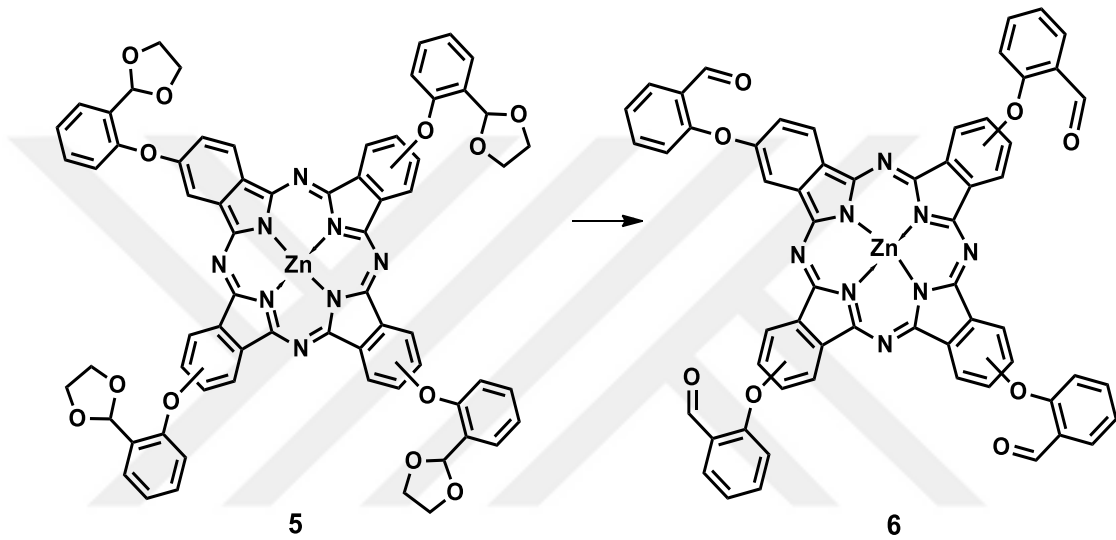


Şekil 3.5. Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaniminatoçinko(II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**15**) (1 g, 3,42 mmol), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (156 mg, 0,85 mmol), 2,5 mL DMAE içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 140°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**5**) vakumda goach kroze den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, DCM içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, 80°C 'de etüvde kurutuldu. Verim: 0,9 gr (%85). E.n. > 250°C . FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3074, 3039 (Ar,C-H), 2974- 2883 (Alif.,C-H), 1604 (C=N), 1585 (Ar, C=C), 1469-1390 (Alif., C-C), 1228 (Asim, Ar-O-Ar), 1072 (-C-O-C-), 1043 (Sim, Ar-O-R), 943, 742. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) : 8.92-8.71 (m, 4H, ArH), 8.42-8.35 (d, 4H, ArH), 7.87-7.81 (m, 4H, ArH), 7.72-7.43 (m, 16H, ArH), 6.48-6.38 (t, 4H, AlifH), 4.22-4.02 (m, 16H, AlifH). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ (ppm) : 164.87, 164.75, 159.39, 155.27, 153.37, 151.67, 150.91, 139.77, 138.17, 135.61, 134.31, 134.05,

133.08, 131.44, 130.46, 128.66, 128.58, 127.16, 124.98, 124.14, 123.41, 120.79, 120.10, 119.83, 110.76, 98.34, 66.54. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 681 (5.24), 613 (4.51), 357 (4.79). MS (MALDI-TOF): m/z 1235.858 $[M+1]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{68}H_{48}N_8O_{12}Zn$) : C, 66.16; H, 3.92; N, 9.08; O, 15.55; Bulunan (%):, C, 66.78; H, 4.11; N, 9.22.

3.3.6. Tetrakis [(2-formilfenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (6) sentezi

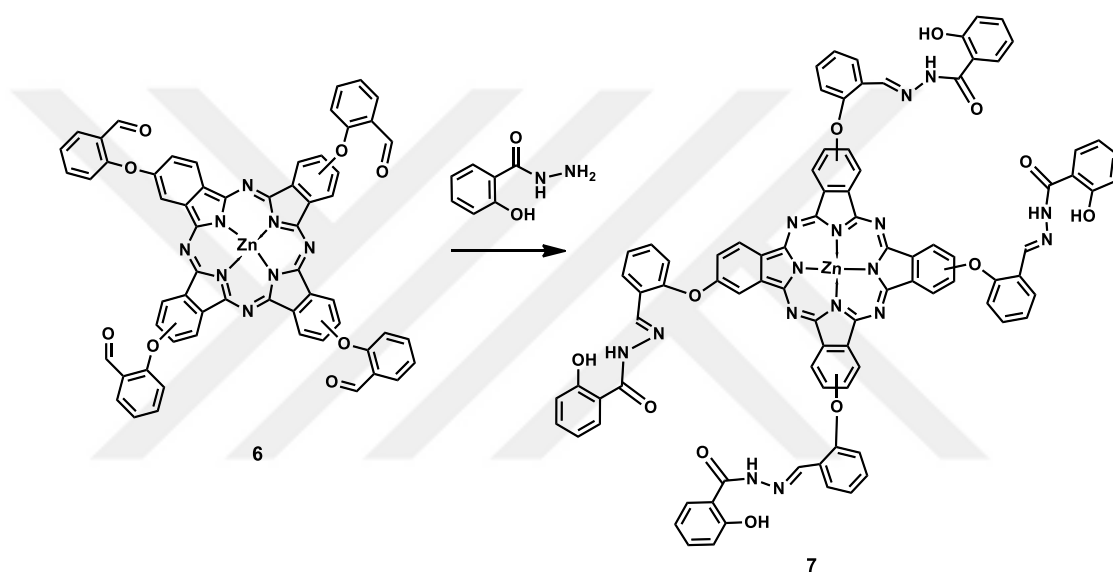


Şekil 3.6. Tetrakis(2-formilfenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi

Asetal süstitüe ftalosiyanim (0,8 gr, 0,65 mmol) (**5**), 10 mL THF içinde çözülerek, asetik asit/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (katalitik miktarda) içinde 3 gün $75^\circ C$ ve 3 gün oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edildi. Reaksiyonun ilerlemesi, FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Reaksiyonda asetal gruplarının aldehid gruplarına dönüşümü tamamlandığında, karışıma su (15 mL) ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelti (**6**) vakumda goach kroze den filtrelendi, sıcak su, metanol ile yıkandı ve $80^\circ C$ 'de etüvde kurutuldu. Verim : %87 (0,6 g), E.n.> $250^\circ C$. FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) ν_{max}/cm^{-1} : 3071-3008 (Ar, C-H), 2847-2753 (O=C-H), 1690 (-C=O), 1598,1578 (C=C), 1468-1391 (C-C), 1228 (Asim, Ar-O-Ar), 1078, 1043 (Sim, Ar-O-Ar), 944, 744. 1H -NMR (DMSO) δ (ppm) : 10.82-10.72 (m, 4H, CHO), 8.89 (m, 1H, ArH), 8.78 (m, 1H, ArH), 8.50 (m, 1H, ArH), 8.42 (m, 1H, ArH), 8.11-7.7.99 (m, 5H, ArH), 7.90-7.80 (m, 9H, ArH), 7.64-7.40 (m, 10H, ArH). ^{13}C -NMR (DMSO)

δ (ppm) : 189.65, 189.57, 176.97, 173.80, 164.57, 163.19, 159.72, 158.24, 158.07, 156.29, 155.35, 151.35, 139.75, 137.69, 137.03, 136.96, 133.79, 129.38, 127.65, 127.48, 124.94, 124.78, 124.40, 120.97, 120.32, 120.11, 116.33, 112.22. UV-Vis (DMSO): $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ) 680 (5.30), 613 (4.56), 357 (4.85). MS (MALDI-TOF): m/z 1059.183 $[M+1]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{60}H_{32}N_8O_8Zn$) : C, 68.09; H, 3.05; N, 10.59; O, 12.09; Bulunan (%):C, 68.52; H, 3.29; N, 10.09.

3.3.7. Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (7) sentezi

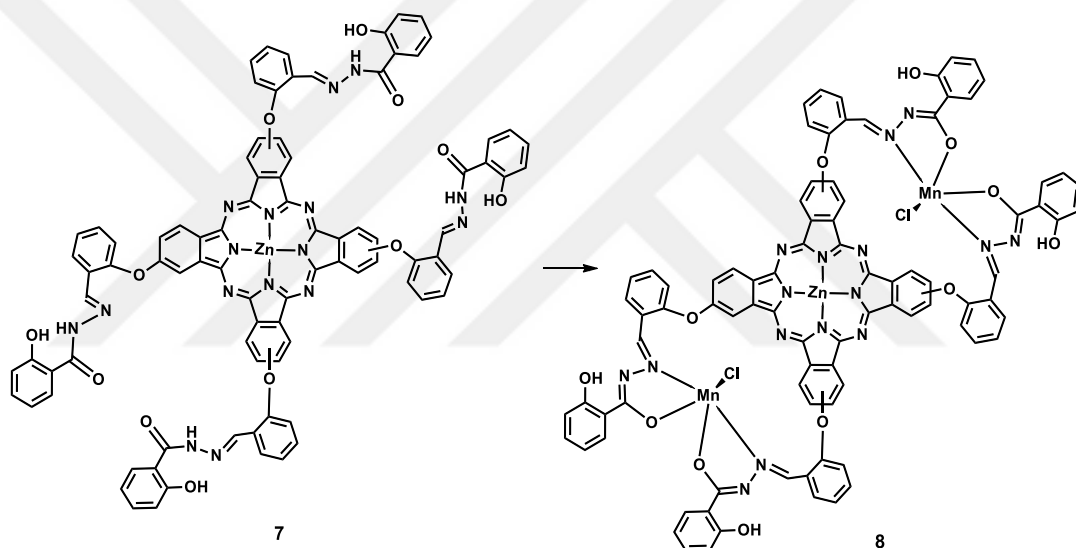


Şekil 3.7. Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [(2-formilfenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (**6**) (0,5 g, 0,189 mmol) 10 mL THF’de çözüldü. Üzerine 10 mL THF’de çözülmüş olan salisilhidrazin (120,7 mg, 0,793 mmol) damla damla ilave edildi. 4 saat 70°C’de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**7**) vakumda goach kroze den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı, 80°C’de etüvde kurutuldu. Verim: %92 (0,7 gr). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3190 (N-H), 3063-2111 (O-H...N), 1644 (-C=O), 1599 (-C=N), 1549 (Ar, C=C), 1470-1389 (Alif, C-C), 1229 (Asim, Ar-O-Ar), 1165 (C-O), 1091 (Alif, C-N), 1042 (Sim, Ar-O-Ar), 744.¹H-NMR (DMSO) δ (ppm) : 11.91 (br, 4H, NH), 9.14-8.94 (m, 8H, ArH, CH=N), 8.61-8.24 (m, 7H, ArH), 7.96-

7.32 (m, 25H, ArH), 6.88-6.81 (m, 8H, ArH). ^{13}C -NMR (DMSO) δ (ppm): 162.74, 162.42, 160.14, 158.25, 156.14, 142.86, 141.66, 139.36, 139.25, 139.12, 138.26, 137.61, 136.67, 127.31, 126.80, 126.55, 125.69, 125.44, 125.15, 124.97, 123.13, 121.95, 121.54, 120.74, 120.60, 119.85, 116.54, 112.03, 111.32. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 682 (4.94), 613 (4.19), 331 (4.63). MS (MALDI-TOF): m/z 1594.284 $[\text{M}]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($\text{C}_{88}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{Zn}$): C, 66.27; H, 3.54; N, 14.05; O, 12.04; Bulunan (%): 66.13; H, 3.88; N, 14.81.

3.3.8. Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (8) sentezi

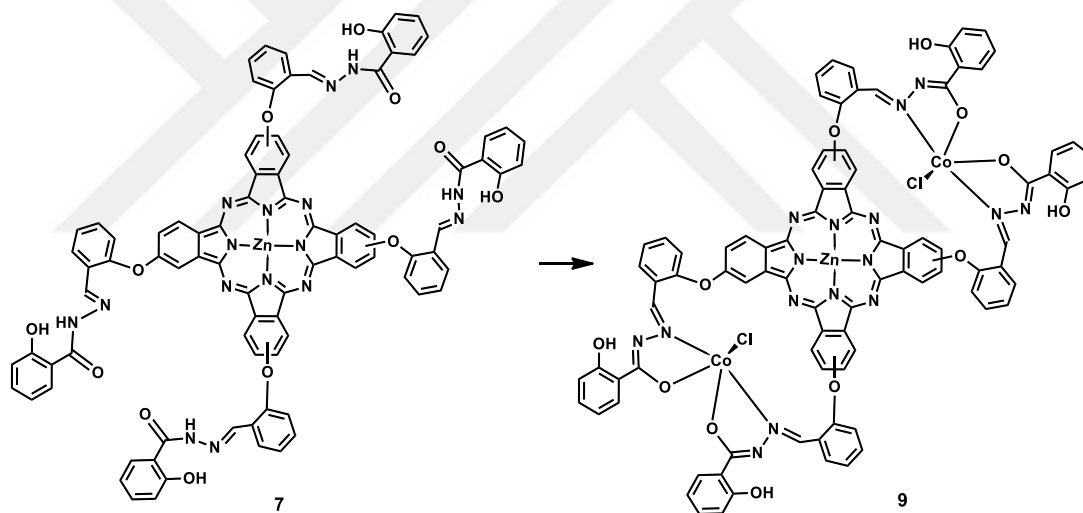


Şekil 3.8. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (7) (100 mg, 0,063 mmol) ve KOH (15 mg, 0,28 mmol) 10 mL DMF’de çözüldü. 10 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (28 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve kaynama sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 60 mg (1,4 mmol) LiCl ilave edilerek tekrar kaynama sıcaklığında hava geçirilirken 1 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, eter (15 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (8) santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez etanol ve suyla

yıkandı, vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %46 (52 mg). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹:3364 (Ar-OH), 3068 (Ar, C-H), 2929-2869 (Alif, C-H), 1659 (-C=N-N=C-), 1599 (Ar, C=C), 1469-1387 (C-C), 1228 (Asim, Ar-O-Ar), 1155 (Ph, C-O),1090 (-N=C-O-),1045 (Sim, Ar-O-Ar), 747. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 683 (4.63), 352 (4.57). MS (MALDI-TOF): m/z 2276.083 [M+2Matrix+3H₂O]⁺, 1921.480 [M+Matrix+H₂O]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Cl₂Mn₂N₁₆O₁₂Zn): C, 59.66; H, 2.96; Cl, 4.00; Mn, 6.20; N, 12.65; O, 10.84; Zn, 3.69; Bulunan (%):C, 59.29; H, 2.64; N,12.33; Zn, 3.41. Mn, 6.68 (ICP-OES).

3.3.9. Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi]kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (9) sentezi

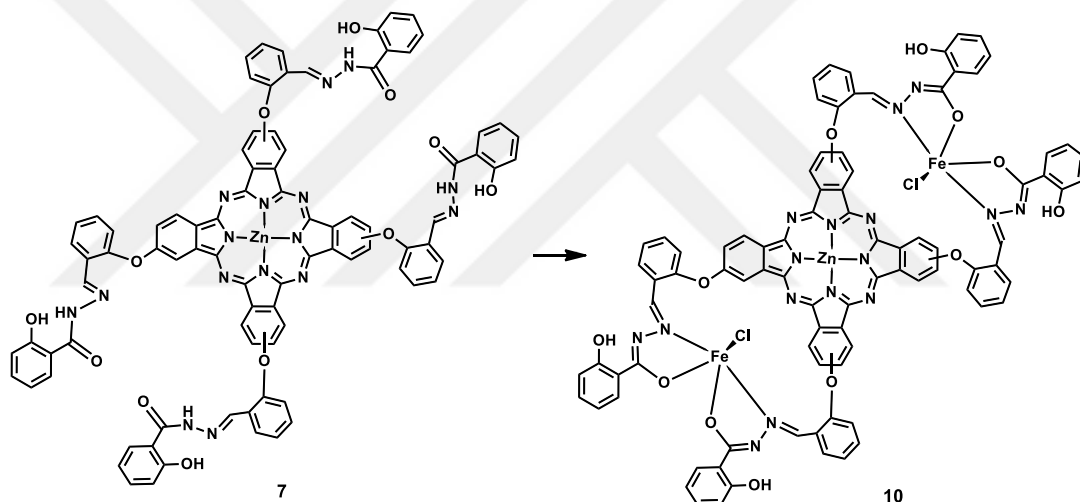


Şekil 3.9. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi]kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi]]ftalosiyanimatoçinko(II) (7) (100 mg, 0,063 mmol) ve KOH (15 mg, 0,28 mmol) 10 mL DMF de çözüldü. 10 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, CoCl₂.6H₂O (32 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve kaynama sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 60 mg (1,4 mmol) LiCl ilave edilerek tekrar kaynama sıcaklığında hava geçirilirken 2 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, eter (20 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (9) santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona

girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez etanol ve suyla yıkandı, vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %50 (56 mg). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3385 (Ar-OH), 3063 (Ar, C-H), 2928-2890 (Alif, C-H), 1655(-C=N-N=C-), 1599 (Ar, C=C), 1485-1391 (C-C), 1231 (Asim, Ar-O-Ar), 1158 (Ph, C-O), 1094 (-N=C-O-), 1045 (Sim, Ar-O-Ar), 747. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 679 (4.82), 637(4.67), 347 (4.92). MS (MALDI-TOF): m/z 2028.82 [M+Matrix+Na]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Cl₂Co₂N₁₆O₁₂Zn): C, 59.39; H, 2.95; Cl, 3.98; Co, 6.62; N, 12.59; O, 10.79; Zn, 3.67; Bulunan (%): C, 59.04; H, 2.76; N, 12.47; Zn, 3.77. Co, 6.81 (ICP-OES).

3.3.10. Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi]demir(III)]ftalosiyaninatoçinko(II) (10) sentezi



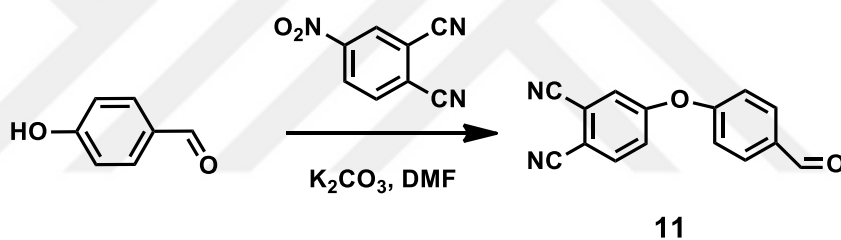
Şekil 3.10. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi]demir(III)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi]]ftalosiyaninatoçinko(II) (7) (100 mg, 0,063 mmol) ve KOH (15 mg, 0,28 mmol) 10 mL DMF'de çözüldü. 10 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, FeCl₃.6H₂O (37 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve kaynama sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 60 mg (1,4 mmol) LiCl ilave edilerek tekrar kaynama sıcaklığında hava geçirilirken 2 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, eter (15 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez etanol ve suyla

yıkandı, vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %45 (56 mg). E.n.: > 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3326 (Ar-OH), 3061 (Ar, C-H), 2926-2858 (Alif, C-H), 1651 (-C=N-N=C-), 1599 (Ar, C=C), 1470-1386 (C-C), 1227 (Asim, Ar-O-Ar), 1152 (Ph, C-O), 1088 (-N=C-O-), 1060 (Sim, Ar-O-Ar), 747. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 687 (4.45), 358 (4.32). MS (MALDI-TOF): m/z 2022.65 [M+Matrix+Na]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Cl₂Fe₂N₁₆O₁₂Zn): C, 59.60; H, 2.96; Cl, 4.00; Fe, 6.30; N, 12.64; O, 10.83; Zn, 3.69; Bulunan (%): C, 59.18; H, 2.58; N, 12.51, Fe, 6.02; Zn, 3.50. (ICP-OES).

3.4. p-Hidroksibenzaldehid Türevi-Salisilhidrazon Metal Kompleks Süstitüe Çinko Ftalosiyaninler

3.4.1. 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (11) sentezi

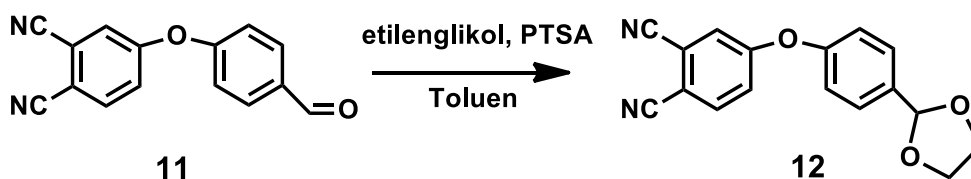


Şekil 3.11. 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril sentezi

4-hidroksibenzaldehid (0,987 mg, 8,09 mmol) ve 4-nitroftalonitril (1,4 g, 8,09 mmol) 50 mL'lik tek boyunlu balon içinde, Ar atmosferi altında 15 mL kuru DMF içinde çözüldü. Daha sonra ince öğütülmüş kuru K₂CO₃ (2,8 gr, 20,23 mmol) etkin karıştırma altında 0,5 saat süresince azar azar katıldı. Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (THF/Hekzan: 1/2) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında aseton/su (1/5) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (11) filtrelendi, 10 mL sıcak su ve 10 mL etanol ile yıkandı, vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Elde edilen toz ürün, diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %96 (1,93 g). E.n.: 154°C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} /cm⁻¹: 3109-3043 (Ar, C-H), 2859-2764 (O=C-H), 2238 (-C≡N), 1691 (C=O), 1587-1502 (Ar, C=C),

1489-1396 (C-C), 1257 (Asim, Ar-O-Ar), 1210, 1157 (Sim, Ar-O-Ar), 951, 822. ^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 10.03 (s, 1H), 8.01 (d, 2H), 7.82 (d, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.35 (dd, 1H), 7.23 (d, 2H). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 190.66, 160.32, 159.09, 135.92, 134.08, 132.62, 123.02, 122.88, 120.58, 118.20, 115.31, 114.89, 110.56.

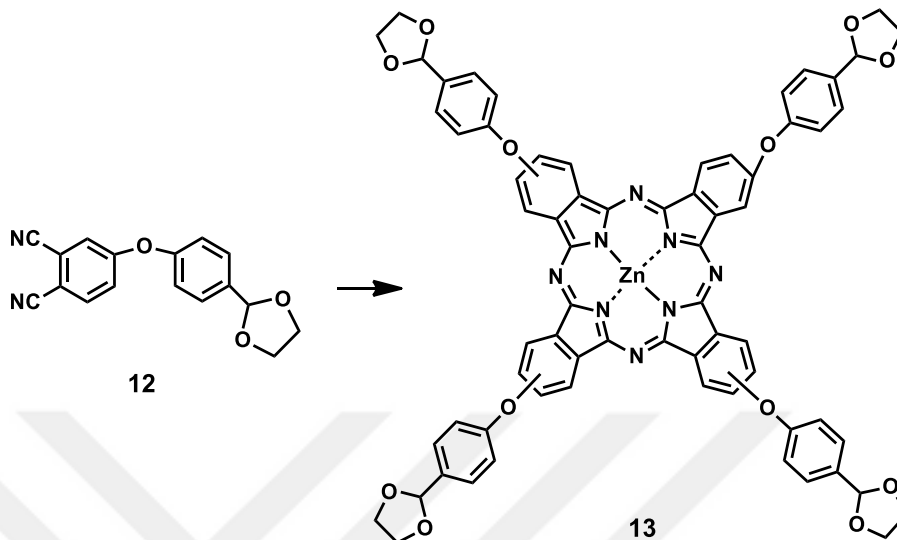
3.4.2. 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) sentezi



Şekil 3.12. 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril sentezi

4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) (1,8 g, 7,26 mmol), etilen glikol (1,83 mL, 19,32 mmol) ve PTSA (0,01386 gr, 0,0805 mmol) 5 mL toluen içinde çözüldü. Karışım, Dean-Stark aparatı kullanılarak, 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon süresince, azeotropik kaynamadan dolayı 1,83 mL daha etilen glikol ilavesi yapıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (THF/Hekzan: 3/4) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, oda sıcaklığına soğutulan karışım, ayırma hunisine alınarak, nötral olana kadar NaHCO_3 çözeltisi ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, buharlaştırıldı ve vakum etüvünde 40°C 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Elde edilen toz ürün (**12**), diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %98 (2,08 g). FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3109-3044 (Ar, C-H), 2956, 2888 (Alif, C-H), 2837 (O-CH-O-), 2235 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1594-1503 (Ar, C=C), 1486-1381 (Alif, C-C), 1254 (Asim, Ar-O-Ar), 1205 (C-O-C), 1085 (Sim, Ar-O-Ar), 1014, 943, 847. ^1H -NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.72 (d, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.29 (s, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.1 (d, 2H), 5.83 (s, 1H), 4.17-4.07 (m, 4H). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 161.80, 154.42, 136.32, 135.67, 129.25, 121.84, 121.71, 120.78, 117.91, 115.59, 115.12, 109.23, 103.13, 65.69.

3.4.3. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) (**13**) sentezi

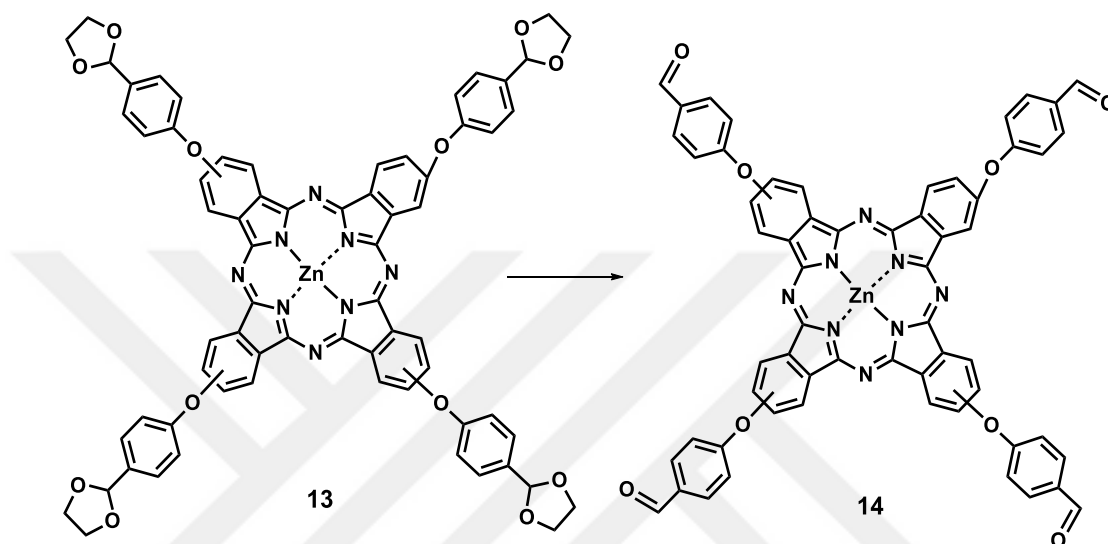


Şekil 3.13. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) (1 g, 3,42 mmol), ZnCl_2 (0,117 g, 0,855 mmol), 2,5 mL n-pentanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 140°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**13**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, DCM içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, 80°C 'de etüvde kurutuldu. Verim: % 85 (0,9 g), E.n. $>250^\circ\text{C}$, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3061 (Ar, C-H), 2956, 2881 (Alif C-H), 1601-1506 (Ar, C=C), 1468-1389 (Alif, C-C), 1225 (Asim, Ar-O-Ar), 1076 (C-O-C), 1042 (Sim, Ar-O-Ar), 940, 742. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm) : 8.73-8.60 (m, 4H, ArH), 8.24 (s, 4H, ArH), 7.74-7.62 (m, 12H, ArH), 7.59-7.48 (m, 8H, ArH), 5.86 (d, 4H), 4.01 (d, 16H). UV-Vis (DMSO- $1 \times 10^{-5}\text{M}$): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) 680 (5.04), 613 (4.33), 356 (4.67)

MS (MALDI-TOF): m/z 1236 $[M+2]^+$, 1464.69 $[M+Matrix]^+$. Elementel Analiz: Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{68}H_{48}N_8O_{12}Zn$) : C, 66.16; H, 3.92; N, 9.08; O, 15.55; Bulunan (%):, C, 65.87; H, 4.02; N, 8.92.

3.4.4. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) (14) sentezi

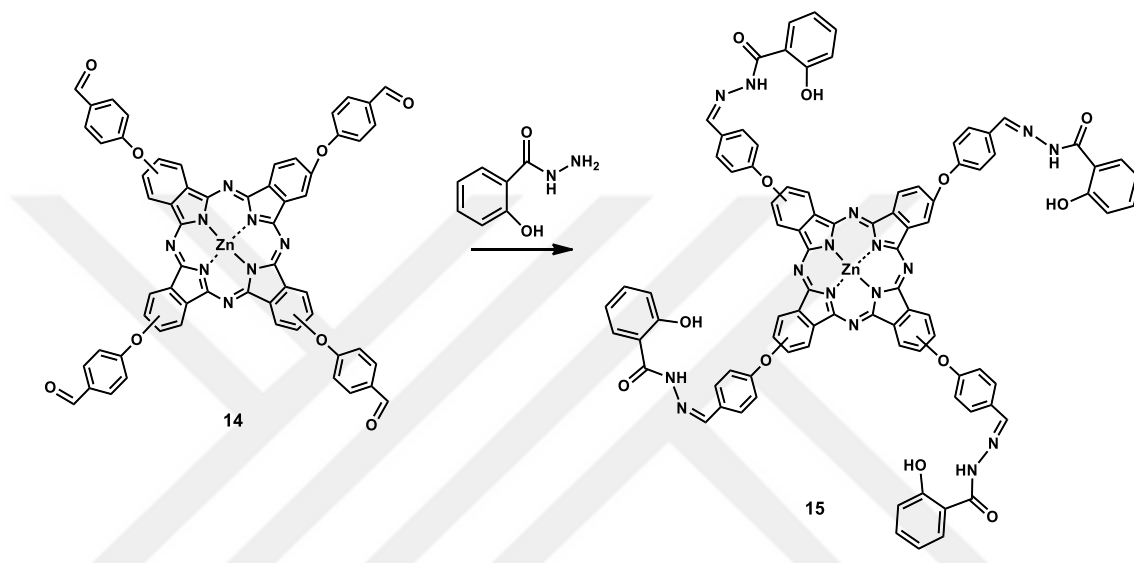


Şekil 3.14. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi

Asetal süstitüe ftalosiyanın (800 mg, 0,648 mmol) (**13**), 5 mL THF içinde çözülerek, asetik asit/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (katalitik miktarda) içinde 1 gün oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edildi. Reaksiyonun ilerlemesi, FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Reaksiyonda asetal gruplarının aldehid gruplarına dönüşümü tamamlandığında, karışıma su (15 mL) ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelti (**14**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, sıcak su, metanol ile yıkandı ve 80°C'de etüvde kurutuldu. Verim : %70 (480 mg). E.n.> 250 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max}/cm^{-1} : 3064-3036 (Ar, C-H), 2828-2734 (O=C-H), 1696 (-C=O), 1594-1502 (Ar, C=C), 1468-1394 (Alif, C-C), 1229 (Asim, Ar-O-Ar), 1044 (Sim, Ar-O-Ar), 943, 827, 744. H-NMR (DMSO) δ (ppm) : 10.00-9.89 (d, 4H, CHO), 8.69 (s, 4H, ArH), 8.42-8.30 (m, 4H, ArH), 8.03 (d, 8H, ArH), 7.80 (s, 4H, ArH), 7.61 (d, 8H, ArH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) : 192.27, 192.11, 163.27, 156.82, 156.59, 152.14, 152.01, 151.86, 151.72, 151.57, 151.33, 140.09, 134.64, 132.92, 132.78, 132.45, 132.40, 132.28, 131.71, 124.69, 122.08, 119.10, 118.84, 113.37, 113.22. UV-Vis

(DMSO- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 678 (5.24), 612 (4.52), 355 (4.86). MS (MALDI-TOF): m/z 1057.91 $[M+H]^+$, 952.68 $[M-OR]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{60}H_{32}N_8O_8Zn$) : C, 68.09; H, 3.05; N, 10.59; O, 12.09; Bulunan (%): C, 68.60; H, 3.17; N, 9.52.

3.4.5. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (15) sentezi

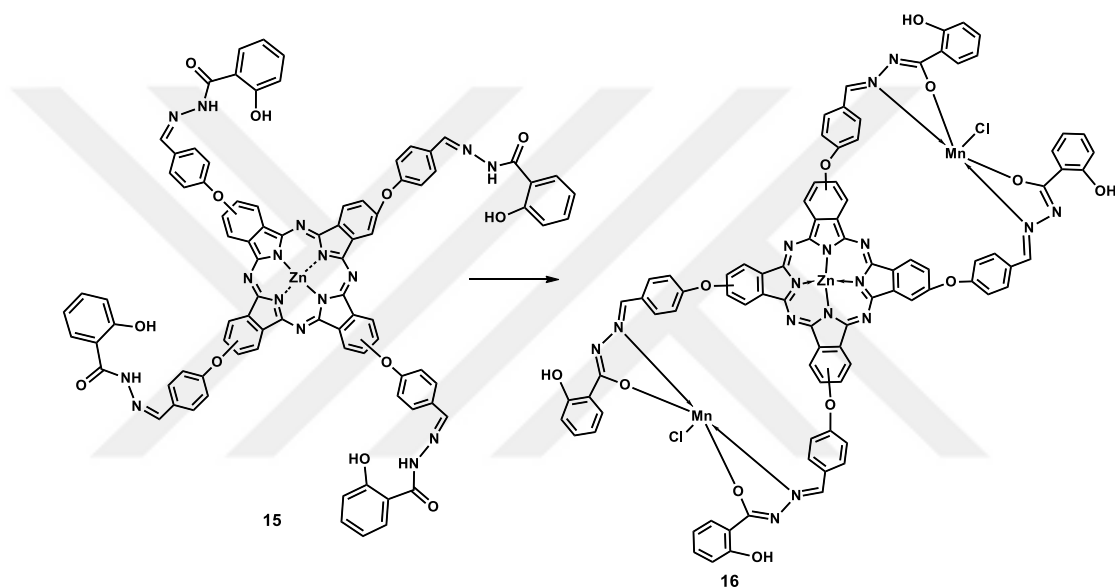


Şekil 3.15. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatoçinko(II) (**14**) (300 mg, 0,188 mmol) 10 mL THF’de çözüldü. Üzerine 10 mL THF’de çözülmüş olan salisilhidrazin (126 mg, 0,83 mmol) damla damla ilave edildi. 12 saat 70°C’de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**15**) vakumda goach kroze’den filtrelendi, metanol/su (20 mL) karışımı ile yıkandı ve 80°C’de etüvde kurutuldu. Verim: %87 (395 mg). E.n.> 250 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3218 (N-H), 3062-2230 (O-H....N), 3033 (Ar, C-H), 1640 (C=O), 1597 (C=N), 1504 (Ar, C=C), 1487-1394 (C-C), 1231 (Asim, Ar-O-Ar), 1161 (C-O), 1088 (C-N), 1044 (Sim, Ar-O-Ar), 944 (N-N), 745. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm) : 12.58 (d, 4H), 12.13 (s, 4H), 9.04-8.86 (m, 8H, ArH, CH=N), 8.58 (s, 4H), 8.24 (s, 4H), 7.81 (d, 12H), 7.42 (s, 4H), 7.34 (s, 8H), 7.05 (d, 4H), 6.81 (s, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$: 165.54, 159.89, 159.64, 157.98, 151.81, 148.93,

139.92, 134.48, 133.85, 130.20, 129.19, 124.53, 121.38, 120.12, 119.58, 117.96, 116.41, 112.54, 111.95. UV-Vis (DMSO- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 680 (5.31), 614 (4.62), 332 (5.14). MS (MALDI-TOF): m/z 1594.18 $[M+H]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{88}H_{56}N_{16}O_{12}Zn$) : C, 66.27; H, 3.54; N, 14.05; O, 12.04; Bulunan (%): C, 66.90; H, 3.94; N, 14.08.

3.4.6. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (16) sentezi



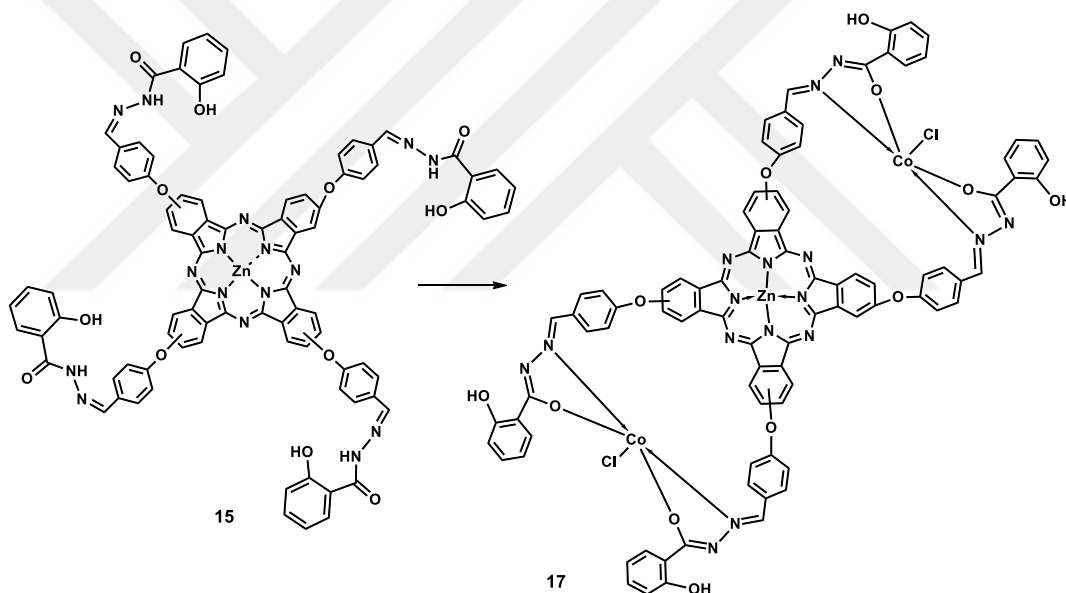
Şekil 3.16. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (**15**) (100 mg, 0,07 mmol) ve KOH (15 mg, 0,3 mmol) 10 mL DMF içinde tamamen çözünme sağlanıncaya kadar 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (37 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve $100^\circ C$ 'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 9 mg (0,2 mmol) LiCl ilave edilerek, tekrar kaynama sıcaklığında hava geçirilirken 1 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, dietileter (15 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**16**) santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez su, etanol ve THF ile yıkandı, vakum etüvünde $40^\circ C$ 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: %45 (49 mg). E.n. $> 250^\circ C$. FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) ν_{max}/cm^{-1} : 3333 (Ar,

OH), 3064 (Ar, C-H), 2923, 2848 (Alif, C-H), 1654 (-C=N-N=C-), 1594 (Ar, C=C), 1486-1388 (C-C), 1228 (Asim, Ar-O-Ar), 1154 (Ph, C-O), 1085 (-N=C-O-), 1043 (Sim, Ar-O-Ar), 942 (N-N), 745. UV-Vis (DMSO- 1×10^{-5} M): $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ) 678 (5.32), 613 (4.67), 499 (3.52), 352 (5.05). MS (MALDI-TOF): m/z 1725.13 [M-C₁₄H₁₀N₂O₃-Cl+Matriks+H₂O]⁺, 1483.12 [M-C₁₄H₁₀N₂O₃-Cl]⁺, 1255.17 [M-C₂₁H₁₅C₁₂N₃O₅Mn]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Cl₂Mn₂N₁₆O₁₂Zn): C, 59.66; H, 2.96; Cl, 4.00; Mn, 6.20; N, 12.65; O, 10.84; Zn, 3.69; Bulunan (%): C, 59.32; H, 2.78; N, 12.28; Zn, 3.38. Mn, 6.32 (ICP-OES).

3.4.7. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (17)

sentezi

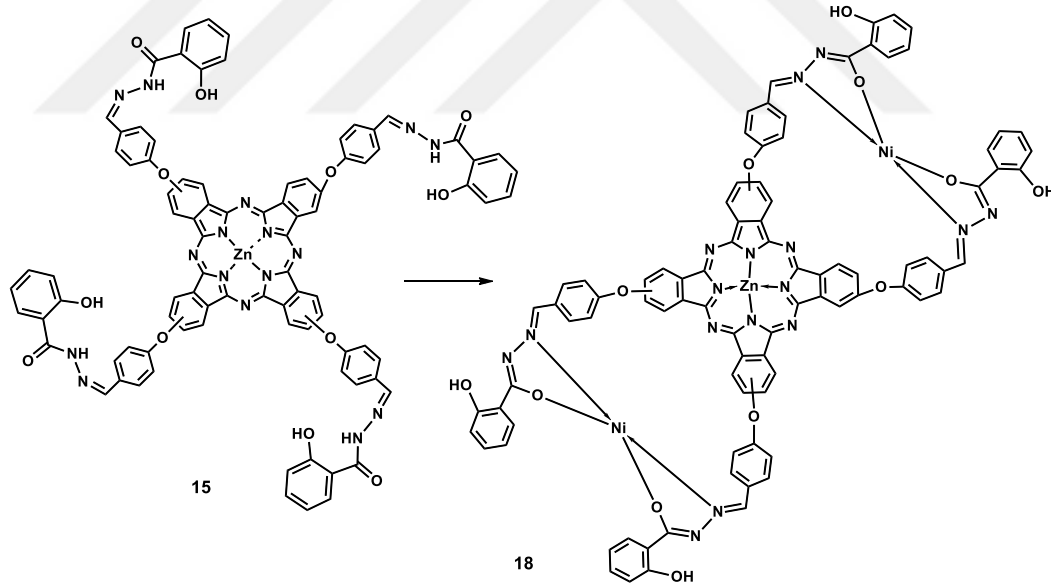


Şekil 3.17. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanimatoçinko(II) (**15**) (100 mg, 0,07 mmol) ve KOH (15 mg, 0,3 mmol) 10 mL DMF içinde tamamen çözünme sağlanıncaya kadar 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, CoCl₂.6H₂O (33 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 100°C'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 9 mg (0,2 mmol) LiCl ilave edilerek, tekrar kaynama sıcaklığında hava geçirilirken 1 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, dietileter (15 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çöktürlü (17) santrifüj yapılarak toplandı ve

reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez su, etanol ve THF ile yıkandı, vakum etüvünde 40°C’de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %46 (51 mg). E.n> 250 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3326 (Ar, OH), 3057 (Ar, C-H), 2924,2851 (Alif, C-H), 1655 (-C=N-N=C-), 1592 (Ar, C=C), 1485-1385 (C-C), 1228 (Asim, Ar-O-Ar), 1157 (Ph, C-O), 1087 (-N=C-O-), 1042 (Sim, Ar-O-Ar), 942 (N-N), 745. UV-Vis (DMSO- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 678 (4.92), 615 (4.42), 335 (4.88). MS (MALDI-TOF): m/z 1783.43 [M]⁺, 1554.15 [M-C₇H₅NO₂-CoCl₂+Na+H₂O]⁺, 1306.12 [M-C₂₁H₁₅Cl₂CoN₃O₅+2Na]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Cl₂Co₂N₁₆O₁₂Zn): C, 59.39; H, 2.95; Cl, 3.98; Co, 6.62; N, 12.59; O, 10.79; Zn, 3.67; Bulunan (%): C, 59.14; H, 2.65; N,12.38; Zn, 3.39. Co, 6.82 (ICP-OES).

3.4.8. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyaninatoçinko(II) (18) sentezi



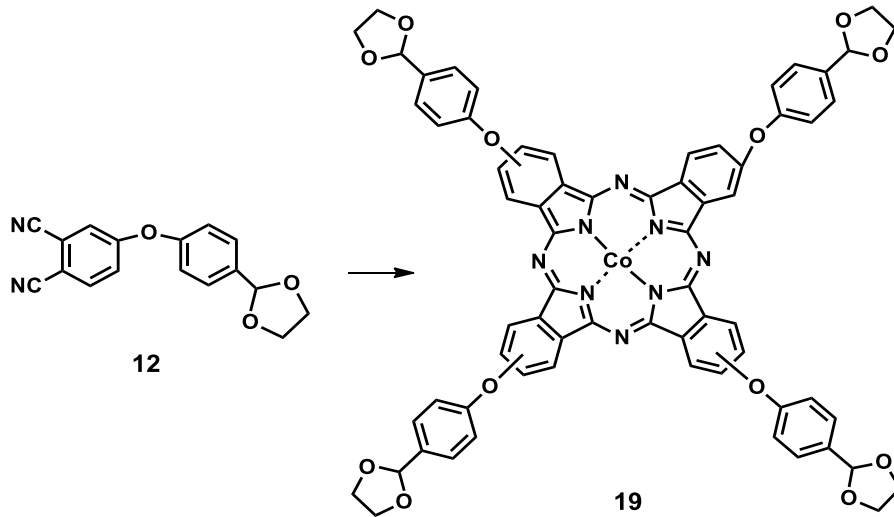
Şekil 3.18. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyaninatoçinko(II) sentezi

Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyaninatoçinko(II) (**15**) (100 mg, 0,07 mmol) ve KOH (15 mg, 0,3 mmol) 10 mL DMF içinde tamamen çözünme sağlanıncaya kadar 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, Ni(OAc)₂ (25 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 100°C’de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma,

dietileter (15 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**18**) santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez su, etanol ve THF ile yıkandı, vakum etüvünde 40°C’de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %55 (52 mg). E.n.> 250°C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3267 (Ar, OH), 3062 (Ar, C-H), 2927, 2873 (Alif, C-H), 1651 (-C=N-N=C-), 1593,1531 (Ar, C=C), 1485-1373 (C-C), 1230 (Asim, Ar-O-Ar), 1161 (Ph, C-O), 1091 (-N=C-O-), 1041 (Sim, Ar-O-Ar), 945 (N-N), 744. UV-Vis (DMSO-1x10⁻⁵M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 675 (4.33), 639 (4.32), 345 (4.59). MS (MALDI-TOF): m/z 1653.54 [M-C₇H₅NO₂+2Na+2H₂O]⁺, 1617.56 [M-C₇H₅NO₂+2Na]⁺, 1595.62 [M-C₇H₅NO₂+Na]⁺, 1463.09 [M-C₁₄H₁₀N₂O₄-Ni+3Na+H₂O]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Ni₂N₁₆O₁₂Zn): C, 61.87; H, 3.07; Ni, 6.87; N, 13.12; O, 11.24; Zn, 3.83; Bulunan (%): C, 61.14; H, 2.85; N,12.98; Zn, 3.22, Ni, 6.24 (ICP-OES).

3.5. p-Hidroksibenzaldehid Türevi-Salisilhidrazon Metal Kompleks Süstitüe Kobalt Ftalosiyeninler

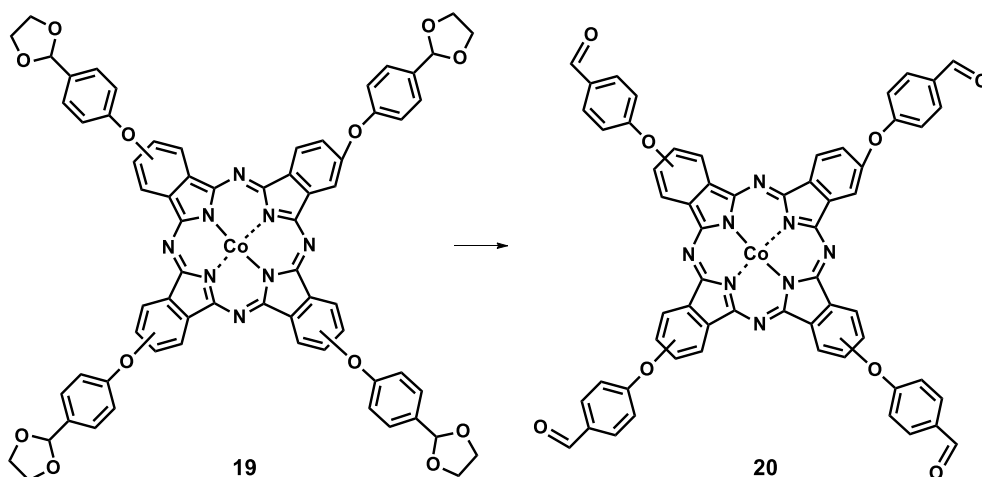
3.5.1 Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaninatokobalt(II) (**19**) sentezi



Şekil 3.19. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaninatokobalt(II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) (1 g, 3,42 mmol), kuru Co(OAc)₂ (0,152 gr, 0,855 mmol), 2.5 mL n-pentanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 140°C'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**19**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, DCM içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, 80°C'de etüvde kurutuldu. Verim 0,925 g, %88. E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3060 (Ar, C-H), 2949, 2882 (Alif, C-H), 1601, 1505 (Ar,C=C), 1469-1386 (Alif, C-C), 1227 (Asim, Ar-O-Ar), 1078 (C-O-C), 1014 (Sim, Ar-O-Ar), 941, 825. UV-Vis (DMF): λ max (nm) (log ϵ) 665 (4.66), 604 (4.12), 459 (3.83), 330 (4.65). MS (MALDI-TOF): m/z 1228.56 [M]⁺. 1245.66 [M+H₂O]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₆₈H₄₈CoN₈O₁₂) : C, 66.50; H, 3.94; N, 9.12; O, 15.63; Bulunan (%):, C, 66.24; H, 4.02; N, 8.97.

3.5.2. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaniinatokobalt(II) (**20**) sentezi

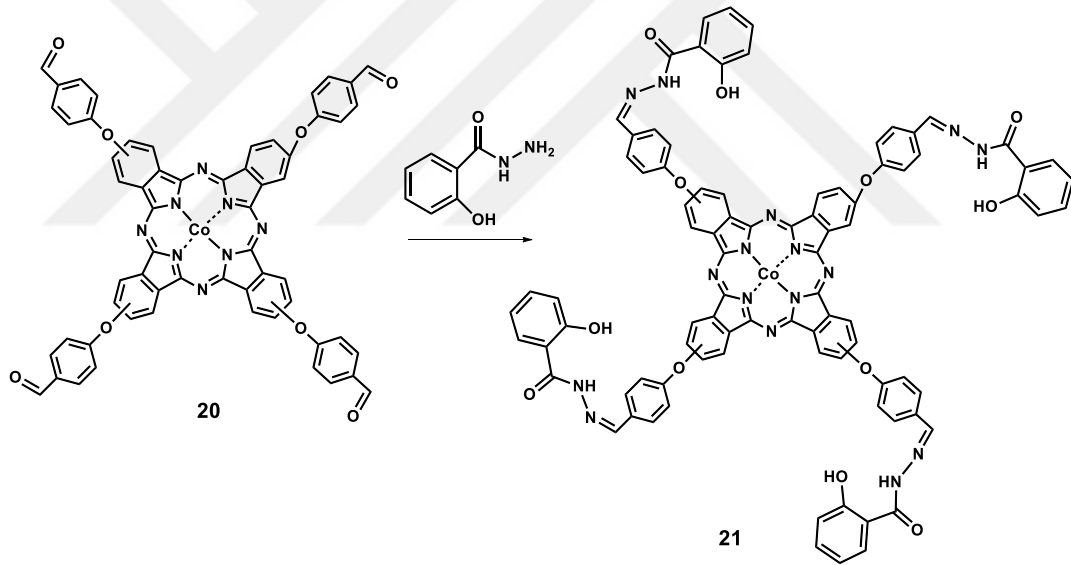


Şekil 3.20. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaniinatokobalt(II) sentezi

Asetal süstitüe ftalosiyenin (900 mg, 0,648 mmol) (**19**), 5 mL THF içinde çözülerek, asetik asit/FeCl₃.6H₂O (katalitik miktarda) içinde 1 gün oda sıcaklığında

karıştırılması ile elde edildi. Reaksiyonun ilerlemesi, FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, karışıma su (15 mL) ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelti (**20**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, sıcak su, metanol ile yıkandı ve 80°C'de etüvde kurutuldu. Verim : %84 (650 mg). E.n.> 250 °C. FT-IR (UATR-TWO™) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3182, 3060 (Ar, C-H), 2846-2734 (O=C-H), 1693 (-C=O), 1592-1501 (Ar, C=C), 1467-1384 (Alif, C-C), 1226 (Asim, Ar-O-Ar), 1153, 1088 (Sim, Ar-O-Ar), 828. UV-Vis (DMF): $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ) 662 (4.63), 601 (4.04), 458 (3.45), 329 (4.64). MS (MALDI-TOF): 1342.31 $[\text{M}+\text{Matrix}+2\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($\text{C}_{60}\text{H}_{32}\text{CoN}_8\text{O}_8$) : C, 68.51; H, 3.07; N, 10.65; O, 12.17; Bulunan (%):, C, 68.32; H, 3.29; N, 10.76.

3.5.3. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyaniyatokobalt(II) (**21**) sentezi

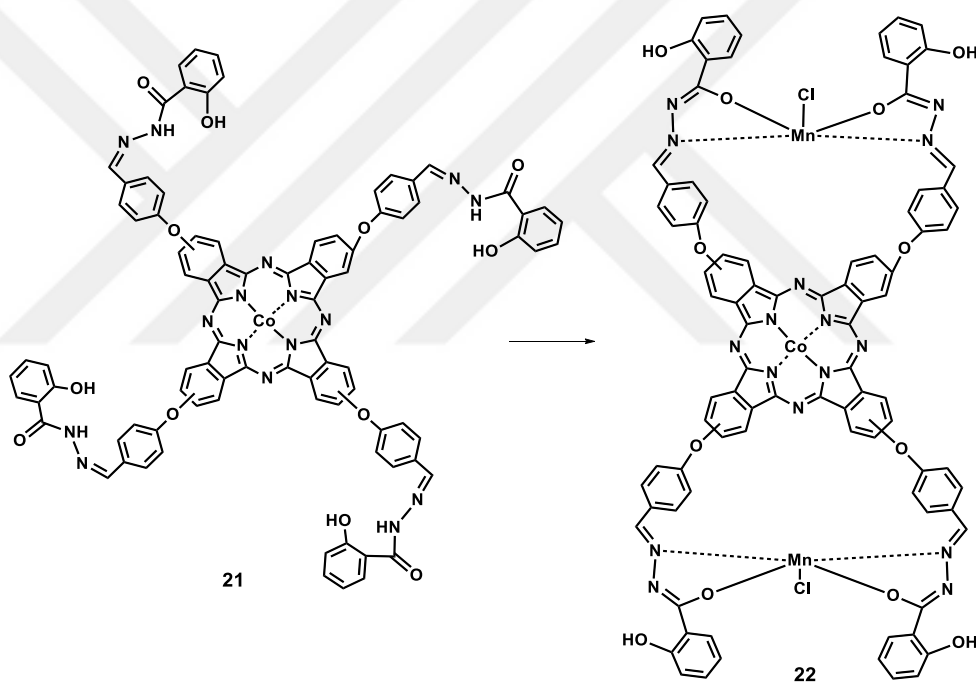


Şekil 3.21. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyaniyatokobalt(II) sentezi

Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaniyatokobalt(II) (**4**) (0,600 g, 0,37mmol) 10 mL THF'de çözüldü. Üzerine 10 mL THF'de çözülmüş olan salisilhidrazin (338 mg, 2,22 mmol) damla damla ilave edildi. 12 saat 70°C'de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile kontrole edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**21**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su (20 mL) karışımı ile yıkandı ve 80°C'de etüvde kurutuldu. Verim: %92 (830 mg). E.n.> 250 °C. FT-IR

(UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3204 (N-H), 3063-2168 (O-H···N), 1643 (-C=O), 1597 (-C=N), 1552 (Ar, C=C), 1489-1350 (Alif, C-C), 1231 (Asim, Ar-O-Ar), 1161 (C-O), 1093 (Alif, C-N), 1058 (Sim, Ar-O-Ar), 826, 752. UV-Vis (DMF): λ_{max} (nm) (log ϵ) 666 (4.59), 600 (4.14), 326 (5.09). MS (MALDI-TOF): m/z 1588 [M]⁺, 1318.76 [M-2C₇H₆NO₂], 1229 [M-(C₁₄H₁₁N₂O₂,C₇H₅O₂)]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₆CoN₁₆O₁₂) : C, 66.54; H, 3.55; N, 14.11; O, 12.09; Bulunan (%): C, 66.17; H, 3.82; N, 14.18.

3.5.4. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyaniyatokobalt(II) (22) sentezi

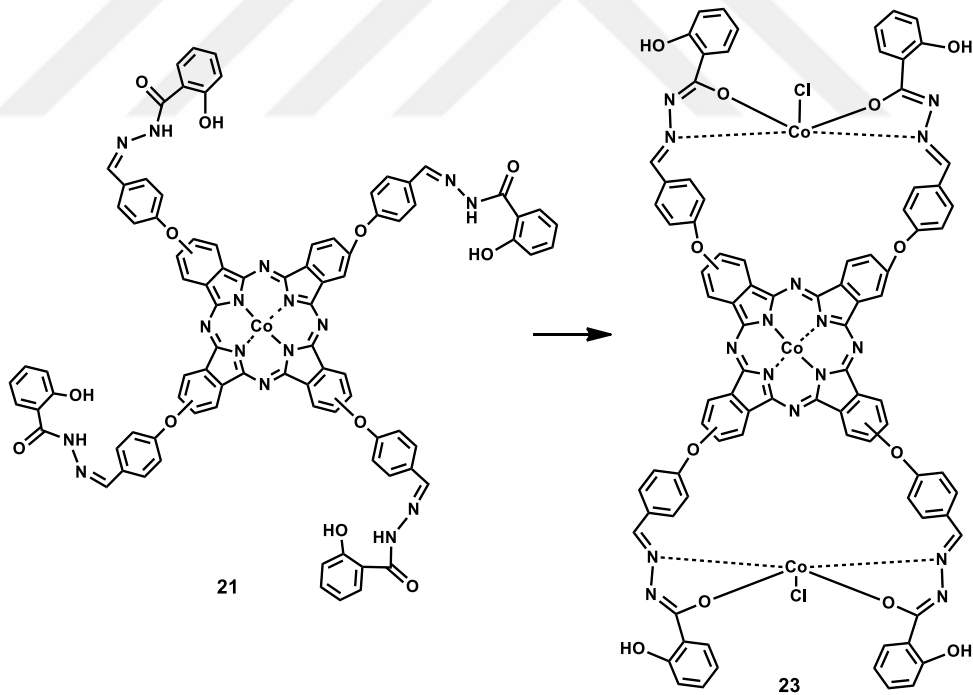


Şekil 3.22. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyaniyatokobalt(II) sentezi

Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyaniyatokobalt(II) (**21**) (100 mg, 0,062 mmol) ve KOH (15 mg, 0,26 mmol) 10 mL DMF içinde tamamen çözünme sağlanıncaya kadar 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, MnCl₂·4H₂O (37 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 100°C'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 9 mg (0,206 mmol) LiCl ilave edilerek, tekrar 100°C'de hava geçirilirken 1 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, dietileter (15 mL) ilave

edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti **(22)** santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez su, etanol ve THF ile yıkandı, vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %45 (50 mg). E.n.> 250 °C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3313 (Ar-OH), 3060 (Ar, C-H), 2950-2842 (Alif, C-H), 1649 (-C=N-N=C-), 1595-1521 (Ar, C=C), 1489-1385 (C-C), 1230 (Asim, Ar-O-Ar), 1157 (Ph, C-O), 1092 (-N=C-O-), 1057 (Sim, Ar-O-Ar), 753. UV-Vis (DMF): λ_{max} (nm) (log ϵ) 668 (3.66), 610 (2.95), 324 (3.97). MS (MALDI-TOF): m/z 1249 [M-(C₁₄H₁₀N₂O₃, C₇H₅NO₂, 2Cl)]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Cl₂Mn₂N₁₆O₁₂Zn): C, 59.88; H, 2.97; Cl, 4.02; N, 12.70; O, 10.88; Co, 3.34; Mn, 6.22; Bulunan (%): C, 59.38; H, 2.76; N, 12.32; Co, 3.02. Mn, 6.82 (ICP-OES).

3.5.5. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyaninatokobalt(II) (**23**) sentezi

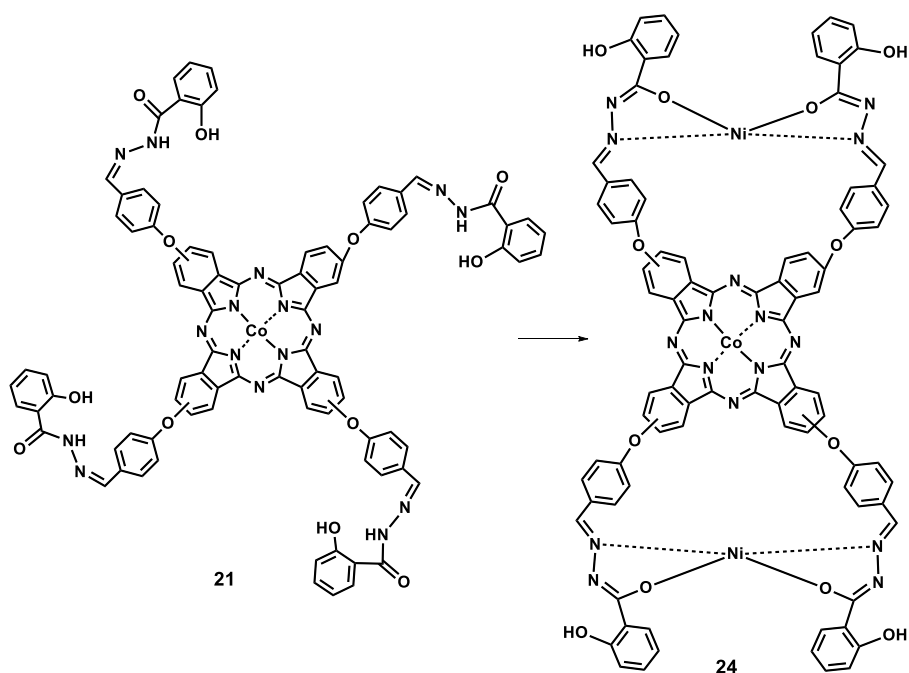


Şekil 3.23. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyaninatokobalt(II) sentezi

Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (**21**) (100 mg, 0,062 mmol) ve KOH (15 mg, 0,26 mmol) 10 mL DMF içinde tamamen çözünme sağlanıncaya kadar 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, CoCl₂.6H₂O

(33 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 100°C’de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma 9 mg (0,206 mmol) LiCl ilave edilerek, tekrar 100°C’de hava geçirilirken 1 saat boyunca karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, dietileter (15 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**23**) santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez su, etanol ve THF ile yıkandı, vakum etüvünde 40°C’de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %54 (60 mg). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3308 (Ar-OH), 3061 (Ar, C-H), 2922, 2848 (Alif, C-H), 1650 (-C=N-N=C-), 1593-1522 (Ar, C=C), 1467-1327 (C-C), 1229 (Asim, Ar-O-Ar), 1158 (Ph, C-O), 1092 (-N=C-O-), 1056 (Sim, Ar-O-Ar), 746. UV-Vis (DMF): λ_{max} (nm) (log ϵ) 675 (3.62), 611 (3.08), 319 (3.8). MS (MALDI-TOF): m/z 1484 [M-C₁₄H₁₀N₂O₃, Cl]⁺, 1277.79 [M-2(C₁₄H₁₀N₂O₃), Cl+2Na]. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂Cl₂Co₃N₁₆O₁₂): C, 59.61; H, 2.96; Cl, 4.00; N, 12.64; O, 10.83; Co, 9.97; Bulunan (%): C, 59.14; H, 3.08; N,12.38; Co, 9.68 (ICP-OES).

3.5.6. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyaniinatokobalt(II) (**24**) sentezi

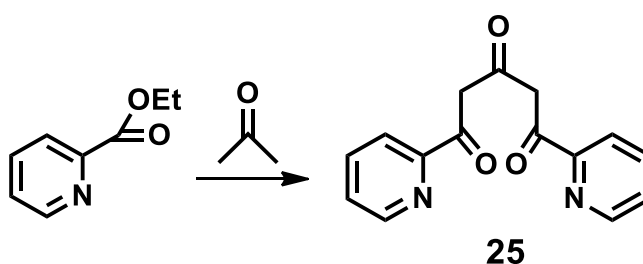


Şekil 3.24. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyaniinatokobalt(II) sentezi

Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyanatokobalt(II) (**21**) (100 mg, 0,062 mmol) ve KOH (15 mg, 0,26 mmol) 10 mL DMF içinde tamamen çözünme sağlanıncaya kadar 20 dakika argon atmosferinde karıştırıldıktan sonra, NiCl₂ (18 mg, 0,14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi ve 100°C'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, dietileter (15 mL) ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**24**) santrifüj yapılarak toplandı ve reaksiyona girmeyen safsızlıkların ve tuzların uzaklaştırılması için birkaç kez su, etanol ve THF ile yıkandı, vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %72 (65 mg). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3322 (Ar-OH), 3061 (Ar, C-H), 2922, 2855 (Alif, C-H), 1593 (-C=N-N=C-), 1521 (Ar, C=C), 1489-1365 (C-C), 1230 (Asim, Ar-O-Ar), 1161 (Ph, C-O), 1093 (-N=C-O-), 1055 (Sim, Ar-O-Ar), 753. UV-Vis (DMF): λ_{max} (nm) (log ϵ) 677 (3.88), 622 (3.65), 342 (4.35). MS (MALDI-TOF): m/z 1706.97 [M]⁺, 1645.07 [M-Ni+2H]⁺, 1511.77 [M-C₇H₅NO₂]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₈₈H₅₂CoN₁₆Ni₂O₁₂): C, 62.11; H, 3.08; N, 13.17; O, 11.28; Co, 3.46; Ni, 6.90; Bulunan (%): C, 61.86; H, 3.25; N, 12.92; Ni, 7.03; Co, 3.75 (ICP-OES).

3.6. Terpiridin Kompleks Süstitüe Ftalosiyanınların Sentezi

3.6.1. 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (**25**) sentezi



Şekil 3.25. 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion sentezi

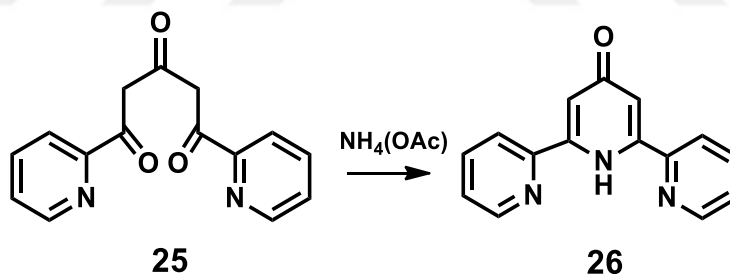
1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion bileşiğinin sentezi, literatür prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir [127].

25 mL THF'de karıştırılan NaH (0,794 g, 0.0330) üzerine, 25 mL THF içinde çözülmüş olan, aseton (0,810 mL, 11,3 mmol) ve etil pikolinat (4,68 g, 27,57 mmol)

karışımı damlatma hunisiyle 2 saat süresince reaksiyon ortamına ilave edildi ve kaynama sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, rota evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen ham ürün suda çözüldü, süzüldü ve süzüntünün pH'sı asetik asit ile 7'ye ayarlandı. Oluşan çökelti (**25**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, soğuk suyla yıkandı ve vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %80 (2,95 g). E.n. 101°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3109-3005 (Ar, C-H), 2928 (Alif., C-H), 1607 (C=O), 1574 (Ar, C=N), 1561 (Ar, C=C), 1445-1374 (Alif., C-C), 1281, 1147. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) :8.69 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.85 (td, 1H), 7.43-7.38 (m, 1H), 6.81 (s, 1H), 4.46 (s, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 195.90, 171.46, 151.40, 149.79, 149.38, 137.29, 137.20, 127.85, 126.54, 125.94, 122.44, 121.80, 98.89, 49.38.

Elde edilen spektroskopik sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

3.6.2. 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (26) sentezi



Şekil 3.26. 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon sentezi

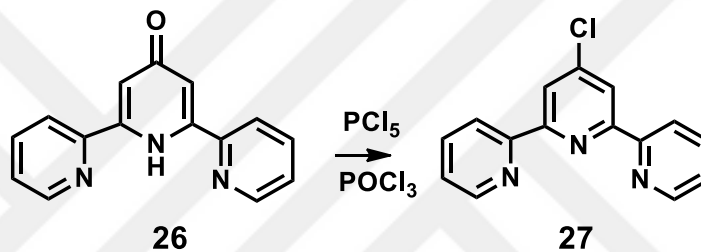
2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon bileşiğinin sentezi, literatür prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir [127].

1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (2,40 g, 8,95 mmol) (**25**) ve amonyum asetat (4,83 gr, 62,65 mmol) 70 mL etanol içinde çözüldü ve kaynama sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Oluşan kahverengi karışım, oda sıcaklığına soğutulup, karışım rota evaporatörde ½ hacmine kadar buharlaştırıldı. Eter ilavesi ile oluşan çökelti (**26**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, eter ile yıkandı ve vakum etüvünde 40°C'de

P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %70 (1,5 g). E.n. 118°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3291 (NH), 3071, 3012 (Ar, C-H), 2928 (Alif., C-H), 1686 (C=O), 1631 (C=C), 1582 (Ar, C=N), 1570-1512 (Ar, C=C), 1473-1360 (Alif., C-C), 1055, 994, 779. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 11.98 (s, 1H), 8.80 (dd, 1H), 7.94-7.86 (m, 2H), 7.47-7.42 (m, 1H), 7.09 (s, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 192.97, 194.70, 144.38, 137.87, 125.33, 124.18, 120.58, 114.01.

Elde edilen spektroskopik sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

3.6.3. 4'-kloro-2,2': 6',2''-terpiridin (27) sentezi



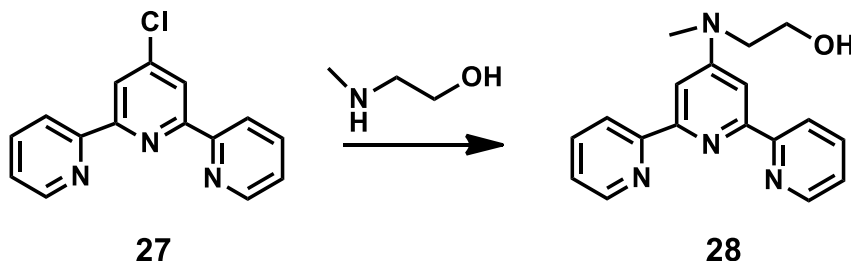
Şekil 3.27. 4'-kloro-2,2': 6',2''-terpiridin sentezi

4'-kloro-2,2': 6',2''-terpiridin bileşiğinin sentezi, literatür prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir [127].

2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (1,3 g, 5,22 mmol) (**26**) ve PCl₅ (2,7 gr, 13 mmol), 45 mL POCl₃ içinde karıştırılarak, kaynama sıcaklığında 24 saat tutuldu. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, rota evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra, dikkatli bir şekilde su ilavesi ile oluşan süspansiyon CHCl₃ ile ekstraksiyon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutuldu, buharlaştırıldı. Dietileter ile yıkanarak elde edilen ürün (**27**), diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %72 (1 g). E.n. 149-151°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3088-3012 (Ar, C-H), 1584 (Ar, C=N), 1574-1554 (Ar, C=C), 1465-1392 (C-C), 1063, 993, 785. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.69-8.67 (m, 1H), 8.57 (d, 1H), 8.45 (s, 1H), 7.4 (td, 1H), 7.36-7.32 (m, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 156.86, 155.10, 149.41, 146.53, 137.22, 124.55, 121.61, 121.31.

Elde edilen spektroskopik sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

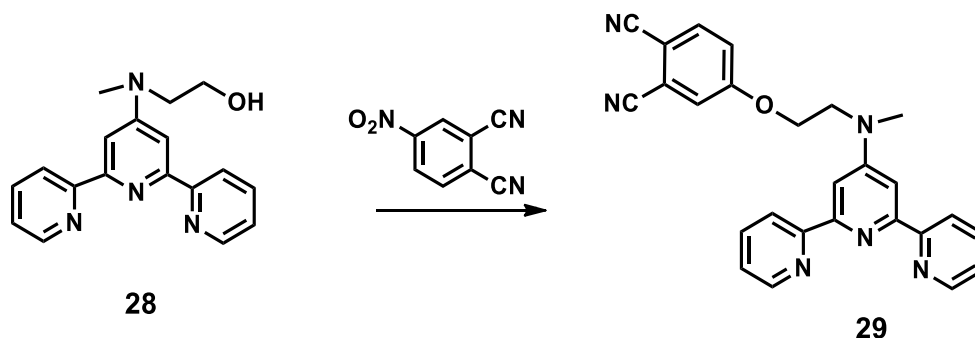
3.6.4. 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpiridin (28) sentezi



Şekil 3.28. 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpiridin sentezi

0,7 g 4'-kloro-2,2': 6',2''-terpiridin (2,61 mmol) (**27**), 15 mL 2-(metilamino) etanol üzerine ilave edilerek çözünmesi sağlandıktan sonra 15 dakika süreyle karışımın içinden Argon geçirildi. Reaksiyon karışımı 2 gün boyunca 120°C'de ve 1 günde 150 °C'de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım, buzlu suya dökülerek ve karıştırılarak çöktürüldü. Oluşan çökelti (**28**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, eter ile yıkandı ve vakum etüvünde 40°C'de P₂O₅ yanında kurutuldu. Verim: %83 (0,665 g). E.n. 120°C. FT-IR (UATR-TWOTM) ν max/cm⁻¹: 3211 (OH), 3061-3008 (Ar, C-H), 2938-2869 (Alif., C-H), 1603 (Ar, C=N), 1583-1537 (Ar, C=C), 1463-1393 (Alif., C-C), 1240 (Ar C-N), 1198 (Alif., C-N), 1045 (C-O), 784. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 8.60-8.55 (m, 4H), 7.80 (td, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.26 (t, 2H), 3.84 (t, 2H), 3.65 (t, 2H), 3.11 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) :157.04, 155.94, 155.58, 148.83, 137.15, 123.76, 121.83, 104.06, 59.70, 53.93, 38.59.

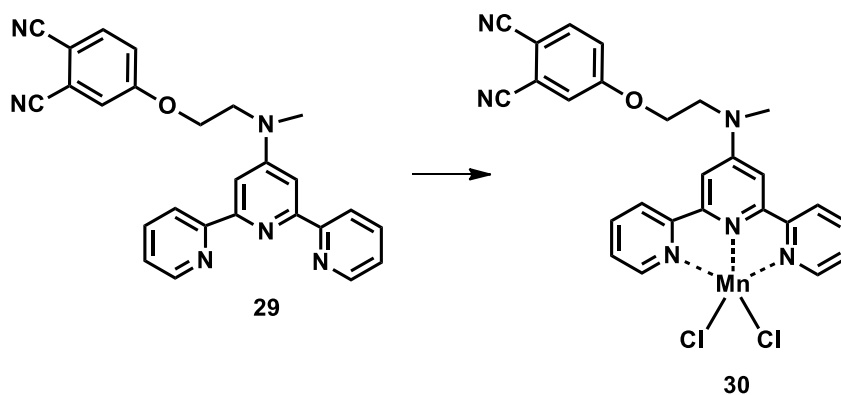
3.6.5. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril (29) sentezi



Şekil 3.29. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril sentezi

4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpiridin (**28**) (0,4 g, 1,305 mmol) ve 4-nitroftalonitril (225,8 mg, 1,305 mmol) 50 mL'lik tek boyunlu balon içinde, Ar atmosferi altında 15 mL kuru DMF içinde çözüldü. Daha sonra ince öğütülmüş kuru K_2CO_3 (450,5 mg, 3,26 mmol) etkin karıştırma altında 0,5 saat süresince azar azar katıldı. Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında reaksiyon 24 saat ve 60°C'de 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (THF/Hekzan/ NH_3 : 5/4/0.5) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında buzlu suya dökülerek ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**29**) filtrelendi, 10 mL eter ile yıkandı, 40°C'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Elde edilen toz ürün, diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %85 (0,48 gr). E.n. 176-180 °C. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 3104-3000 (Ar, C-H), 2970-2902 (Alif., C-H), 2235 ($-C\equiv N$), 1600 ($C=N$), 1582-1541 (Ar, $C=C$), 1489-1394 (Alif., C-C), 1279 (Ar C-N), 1250 (Asim. Ar-O-R), 1093 (Alif., C-N), 1020 (Sim. Ar-O-R), 1002, 792. UV-Vis (DMSO): $\lambda_{max}(nm)$ ($\log \epsilon$) 267 (4.44), 283 (4.46). 1H -NMR (DMSO- d_6), (δ : ppm): 8.65 (d, 2H, ArH), 8.55 (d, 2H, ArH), 7.97-7.94 (d, 2H, ArH), 7.91 (s, 1H), 7.76 (s, 2H, ArH), 7.74 (s, 1H), 7.46-7.38 (m, 3H, ArH), 4.43 (t, 2H, AlifH), 3.95 (t, 2H, AlifH), 3.17 (s, 3H, AlifH). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 162.20, 156.48, 155.83, 155.68, 149.61, 137.83, 136.40, 124.71, 121.47, 121.06, 120.77, 116.96, 116.87, 106.73, 104.01, 67.39, 50.22, 38.71. MS (MALDI-TOF): m/z 433.177 $[M+H]^+$, 455.159 $[M+Na]^+$.

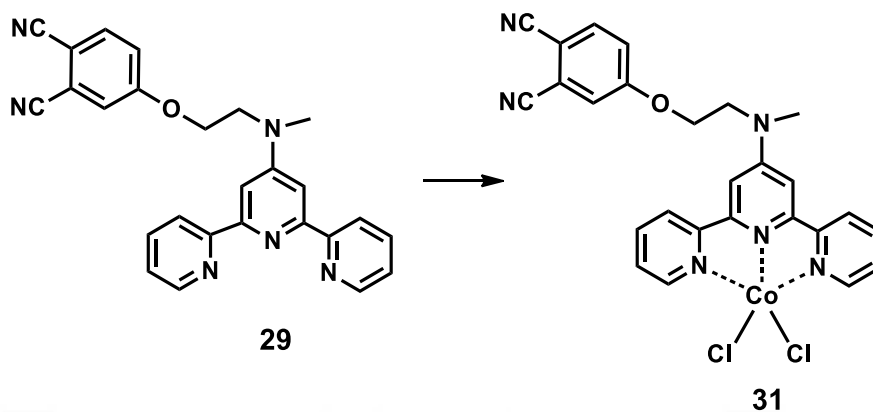
3.6.6. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi) ftalonitril (30) sentezi



Şekil 3.30. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi) ftalonitril sentezi

50 mL'lik tek boyunlu balon içinde, 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril (**29**) (100 mg 0,231 mmol) Ar atmosferi altında 20 mL etanol içinde karışması sağlandıktan sonra, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (45,76 mg, 0,231 mmol) 20 mL etanol içinde çözülerek karışıma ilave edildi. Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (THF/Hekzan/ NH_3 : 5/4/0.5) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, karışım rota evaporatörde 1/3 hacmine kadar buharlaştırıldı. Açık sarı renkli oluşan çökelti (**30**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde 40°C 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: %80 (103 mg). E.n. 294°C . FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 3104-3032 (Ar, C-H), 2943-2872 (Alif., C-H), 2228 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1609 ($\text{C}=\text{N}$), 1596-1537 (Ar, $\text{C}=\text{C}$), 1493-1358 (Alif., C-C), 1315 (Ar C-N), 1258 (Asim, Ar-O-R), 1139 (Alif, C-N), 1018 (Sim. Ar-O-R), 786. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 255 (4.77), 284 (4.58), 361 (3.89). MS (MALDI-TOF): m/z 522.010 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, m/z 629.627 $[\text{M}+3\text{Na}-2\text{H}]^+$, 649.256 $[\text{M}+4\text{Na}-\text{H}]^+$, 668.943 $[\text{M}+4\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$.

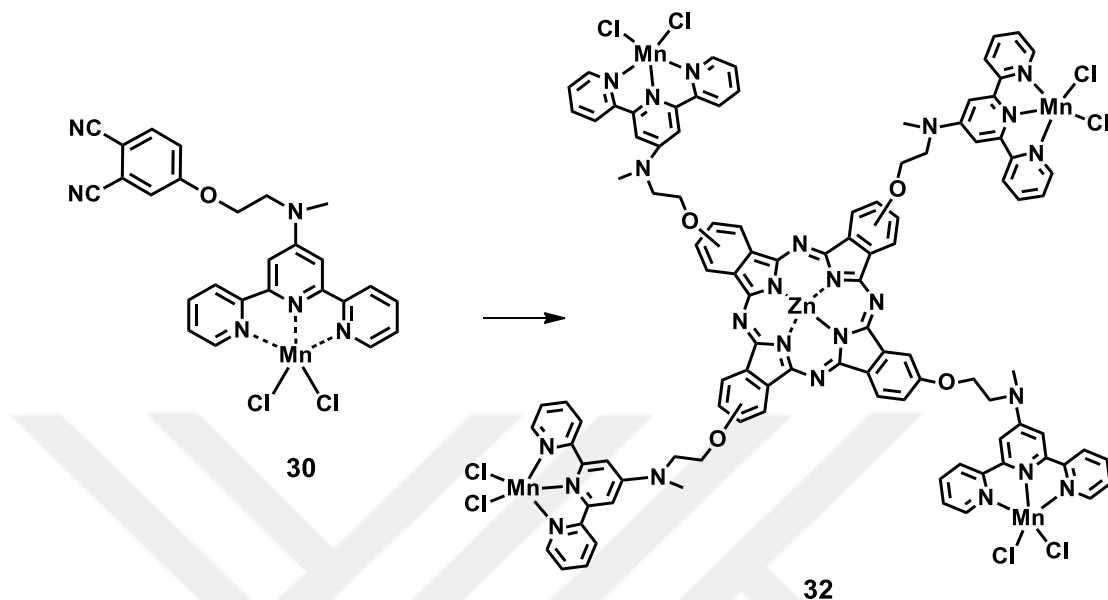
3.6.7. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi) ftalonitril (31) sentezi



Şekil 3.31. 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi) ftalonitril sentezi

50 mL'lik tek boyunlu balon içinde, 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril (**29**) (100 mg 0,231 mmol) Ar atmosferi altında 20 mL etanol içinde karışması sağlandıktan sonra, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (54,96 mg, 0,231 mmol) 20 mL etanol içinde çözülerek karışıma ilave edildi. Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (THF/Hekzan/ NH_3 : 5/4/0.5) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, karışım rota evaporatörde 1/3 hacmine kadar buharlaştırıldı. Mor renkli oluşan çökelti (**31**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, etanol ile yıkandı ve vakum etüvünde 40°C 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: %85 (110 mg). E.n. 249°C . FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 3359 (O-H), 3069-3033 (Ar, C-H), 2936-2885 (Alif., C-H), 2228 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1620 ($\text{C}=\text{N}$), 1595-1563 (Ar, $\text{C}=\text{C}$), 1483-1389 (Alif., C-C), 1309 (Ar C-N), 1254 (Asim. Ar-O-R), 1101 (Alif.C-N), 1035 (Sim. Ar-O-R), 785. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) 256 (4.51), 283 (4.41), 366 (3.89). MS (MALDI-TOF): m/z 526.129 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 644.318 $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{Na}]^+$, 668.879 $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}+4\text{Na}+\text{H}]^+$.

3.6.8. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi)]ftalosiyanimatoçinko (II) (32) sentezi

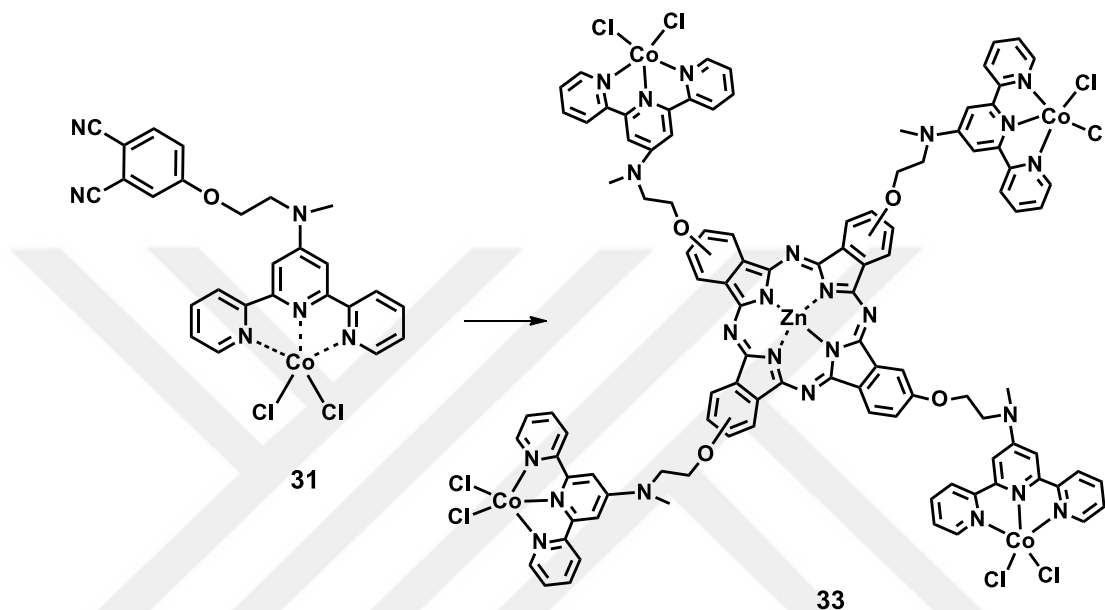


Şekil 3.32. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi)]ftalosiyanimatoçinko (II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Mn(II)]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril (**30**) (0,1 g, 0,18 mmol), kuru ZnCl_2 (6,2 mg, 0,045 mmol), 3 mL DMF/n-pentanol(1/2) içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 140°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**32**) vakumda goach kroze'den filtrelendi. Ürün, çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Kahve renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, vakum etüvünde 40°C 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: %58 (0,060 g). E.n. $> 300^\circ\text{C}$. FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 3257 (O-H), 3062-3001 (Ar, C-H), 2927-2868 (Alif., C-H), 1643 (C=N), 1600-1537 (Ar, C=C), 1493-1384 (Alif., C-C), 1336 (Ar C-N), 1278 (Asim., Ar-O-R), 1226 (Alif., C-N), 1076 (Sym., Ar-O-R), 790. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 276 (4.89), 370

(4.23), 637 (4.39), 686 (4.65). MS (MALDI-TOF): m/z 2299.5 $[M+H]^+$, 2264.0 $[M-Cl+H]^+$, 2228.5 $[M-2Cl+H]^+$, 2073.5 $[M-2Cl-Mn+H]^+$

3.6.9. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino) etoksi)] ftalosiyanimato çinko(II) (33) sentezi



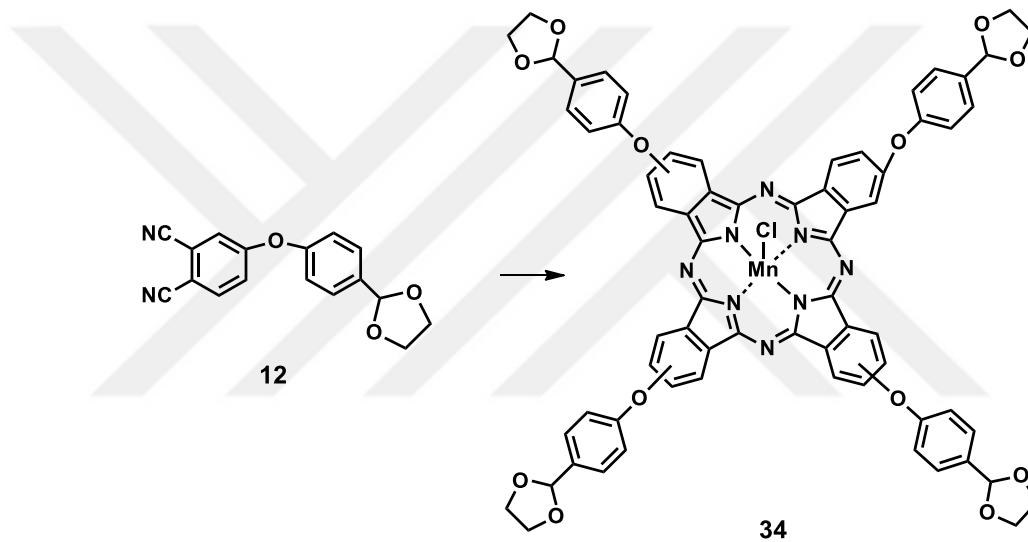
Şekil 3.33. Tetrakis [4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino) etoksi)] ftalosiyanimato çinko(II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin-Co(II)]-4'-yil(metil)amino) etoksi)ftalonitril (**31**) (0,1 g, 0,18 mmol), kuru $ZnCl_2$ (6,2 mg, 0,045 mmol), 3 mL DMF/n-pentanol (1/2) içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı $140^\circ C$ 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**33**) vakumda goach kroze'den filtrelendi. Ürün, çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Kahve renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, vakum etüvünde $40^\circ C$ 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Verim: %56 (0,057 g). E.n. $> 250^\circ C$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3329 (O-H), 3080 (Ar, C-H), 2929-2873 (Alif., C-H), 1656 (C=N), 1606-1502 (Ar,

C=C), 1469-1390 (Alif., C-C), 1336 (Ar, C-N), 1226 (Asim. Ar-O-R), 1126 (Alif, C-N), 1056 (Sim. Ar-O-R), 786. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) 272 (5.02), 362 (4.59), 616 (4.49), 682 (4.78). MS (MALDI-TOF): m/z 2278.5 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, m/z 2220.5 $[\text{M}-\text{CoCl}+\text{H}]^+$, 2055.0 $[\text{M}-\text{CoCl}_2+\text{H}]^+$, 1996.0 $[\text{M}-2\text{CoCl}_2-\text{Co}+\text{H}]^+$.

3.7. Nötr ve Katyonik Mangan Ftalosiyaninlerin Sentezi

3.7.1. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyaninatomangan(III)Cl (34) sentezi

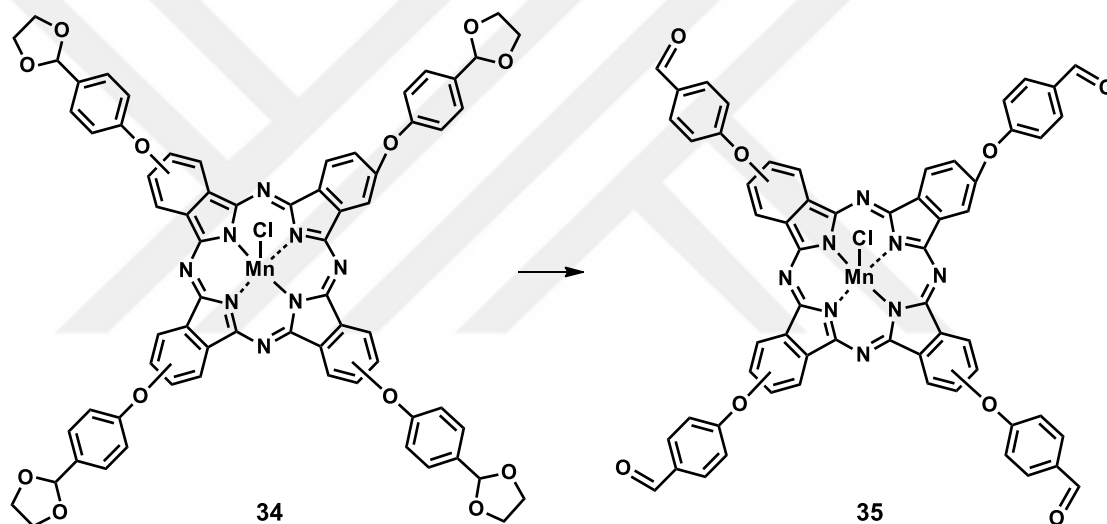


Şekil 3.34. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)]ftalosiyaninatomangan(III)Cl sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**12**) (1 gr, 3,42 mmol), kuru MnCl_2 (0,108 g, 0,855 mmol), 2,5 mL n-hegzanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 150°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su/LiCl (1/1) karışımı hava geçirilirken ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**34**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, aseton içinde çözülüp metanol/su ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Kahve renkli katı ürün santrifüj

ile elde edildi, 80°C’de etüvde kurutuldu. Verim: %82 (0,885 g). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3063 (Ar, C-H), 2952-2876 (Alif, C-H), 1601, 1503 (Ar, C=C), 1466-1396 (Alif, C-C), 1229 (Asim, Ar-O-Ar), 1072 (C-O-C), 1051 (Sim, Ar-O-Ar), 942, 822. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) (log ϵ) 732 (4.74), 658 (4.27), 530 (4.12), 374 (4.55). MS (MALDI-TOF): m/z 1259.32 [M]⁺, 1097.65 [M-Cl-C₉H₁₀O₂+Na]⁺, 974.27 [M-Cl-2(C₉H₁₀O₂)+2Na]⁺. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₆₈H₄₈ClMnN₈O₁₂) : C, 64.84; H, 3.84; N, 8.90; O, 15.24; Cl, 2.81; Mn, 4.36 Bulunan (%):, C, 64.21; H, 4.03; N, 8.37.

3.7.2. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimangan(III)Cl (35) sentezi

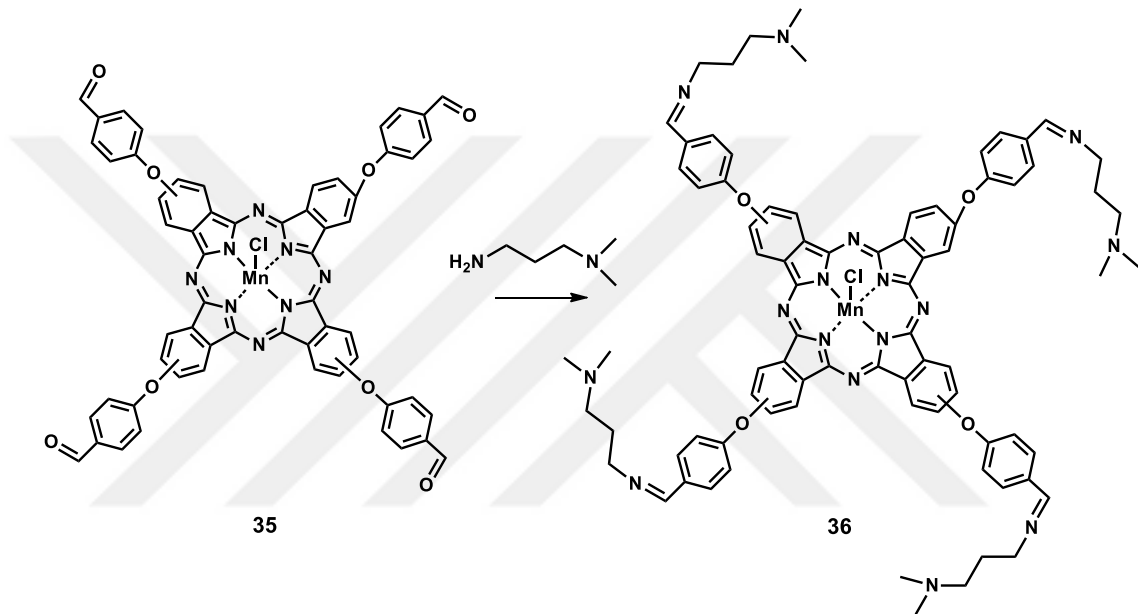


Şekil 3.35. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimangan(III)Cl sentezi

Asetal süstitüe ftalosiyanın (800 mg, 0.635mmol) (**34**), 5 mL THF içinde çözülerek, asetik asit/FeCl₃.6H₂O (katalitik miktarda) içinde 1 gün oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edildi. Reaksiyonun ilerlemesi, FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, karışıma su (15 mL) ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan kahverengi çökelti (**35**) vakumda goach kroze’den filtrelendi, sıcak su, metanol ile yıkandı ve 80°C’de etüvde kurutuldu. Verim: %94 (0,645 g). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν max/cm⁻¹: 3190, 3063 (Ar, C-H), 2850-2735 (O=C-H), 1697 (-C=O), 1592-1501 (Ar, C=C), 1468-1334 (Alif, C-C), 1231 (Asim, Ar-O-Ar), 1154, 1074 (Sim, Ar-O-Ar), 829, 745. UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (nm) (log

ϵ) 728 (4.99), 657 (4.25), 525 (4.14), 382 (4.62). MS (MALDI-TOF): m/z 1137.5 $[M+2Na+1/2H_2O]^+$, 1049.58 $[M-Cl]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{60}H_{32}ClMnN_8O_8$) : C, 66.52; H, 2.98; N, 10.34; O, 11.81; Cl, 3.27; Mn, 5.07; Bulunan (%):, C, 66.21; H, 3.02; N,10.75.

3.7.3. Tetrakis [4-(((3-(dimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyanimato mangan(III)Cl (**36**) sentezi

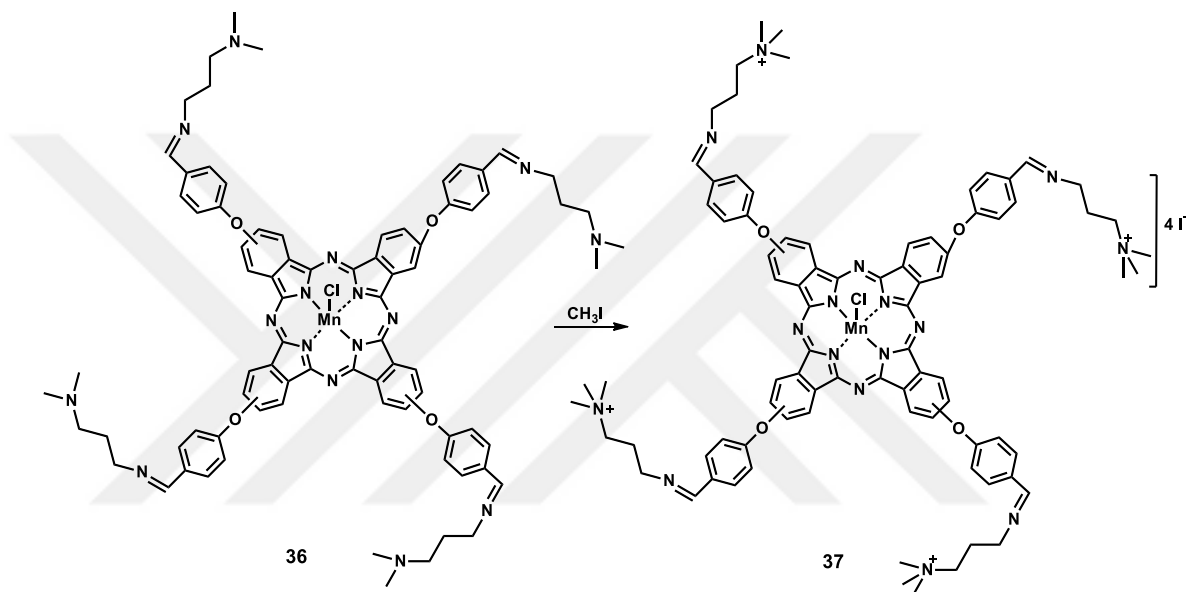


Şekil 3.36. Tetrakis [4-(((3-(dimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyanimatomangan(III)Cl sentezi

Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyanimatomangan(III)Cl (**35**) (0,250 g, 0,23 mmol) 10 mL THF’de çözüldü. Üzerine 10 mL THF’de çözülmüş olan N,N-dimetil-1,3-propandiamin (0,14 mL, 1,38 mmol) damla damla ilave edildi. 12 saat 70°C’de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**36**) vakumda goach kroze’den filtrelendi, metanol/su (20 mL) karışımı ile yıkandı ve 80°C’de etüvde kurutuldu. Verim: %88 (0,300 g). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWO™) ν_{max}/cm^{-1} : 3068-3029 (Ar, C-H), 2938-2767 (Alif, C-H), 1654 (-C=N), 1596-1503 (Ar, C=C), 1472-1365 (Alif., C-C), 1230 (Asim., Ar-O-Ar), 1164 (Alif., C-N), 1097 (Sim., Ar-O-Ar), 836. UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} (nm) (log ϵ) 730 (4.89), 660 (4.26), 526 (4.18), 382 (4.76). MS (MALDI-TOF): m/z

1229,41 $[M-2(C_5H_{13}N)-Cl+H_2O]^+$, 1150.52 $[M-3(C_5H_{13}N)-Cl+Na]^+$, 1063.37 $[M-4(C_5H_{13}N)-Cl+Na]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{80}H_{80}ClMnN_{16}O_4$) : C, 67.67; H, 5.68; N, 15.78; O, 4.51; Cl, 2.50; Mn, 3.87; Bulunan (%):, C, 66.09; H, 5.82; N,15.25.

3.7.4. Tetrakis [4-(((3-(trimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyaniminato kloro mangan(III)tetraiyodür (37) sentezi



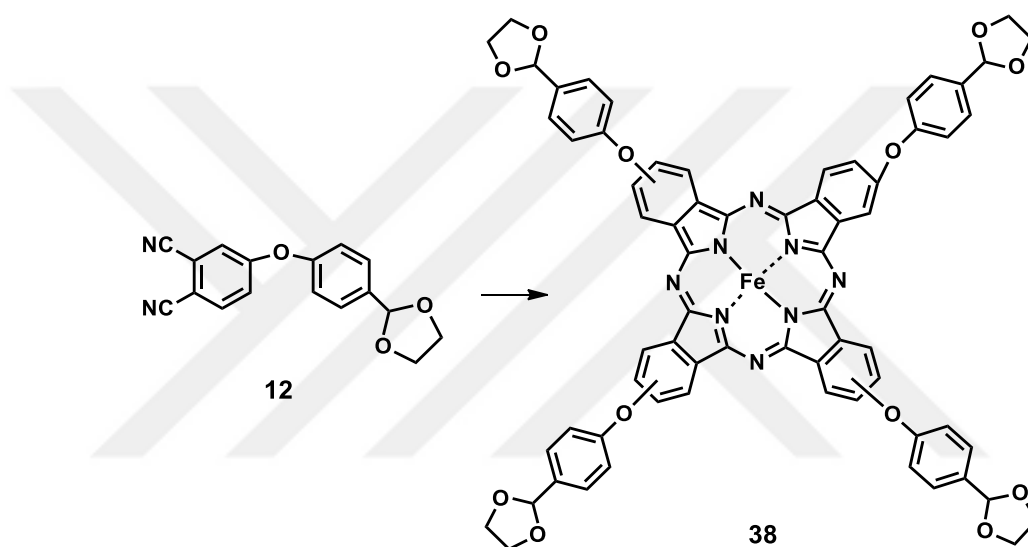
Şekil 3.37. Tetrakis [4-(((3-(trimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyaniminatokloromangan(III)tetraiyodür sentezi

Tetrakis [4-(((3-(dimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi] ftalosiyaniminato mangan(III)Cl (**36**) (0,100 g, 0,07 mmol) 10 mL $CHCl_3$ 'de çözüldü. Üzerine 2 mL (aşırısı) CH_3I ilave edildi ve 24 saat $70^\circ C$ 'de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışımda oluşan çökelti (**37**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, kloroform, aseton ve dietileter ile yıkandı ve $80^\circ C$ 'de etüvde kurutuldu. Verim: %68 (0,095 g). E.n.> $250^\circ C$. FT-IR (UATR-TWO™) ν_{max}/cm^{-1} : 3417 (O-H), 3008 (Ar, C-H), 2950-2865 (Alif., C-H), 1650 (C=N), 1597-1503 (Ar, C=C), 1474-1361 (Alif., C-C), 1231 (Asim., Ar-O-Ar), 1166 (Alif., C-N), 1078 (Sim., Ar-O-Ar), 838. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 724 (4.71), 684 (4.33), 649 (4.27), 501 (3.51), 306 (4.62). MS (MALDI-TOF): $m/z(+2)$ 873.86 $[(M-Cl-2I)^{2+}+Na]^+$, $m/z(+3)$ 565.19 $[(M-Cl-3I)^{3+}+Na+H_2O]^+$,

$m/z(+3)$ 476.94 $[(M-Cl-4I-CH_3)^{3+}]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{84}H_{92}ClI_4MnN_{16}O_4$) : C, 50.76; H, 4.67; N, 11.27; O, 3.22; I, 25.54; Cl, 1.78; Mn, 2.76; Bulunan (%):, C, 50.09; H, 4.95; N, 10.98.

3.8. Kafes Tipi Ftalosiyeninlerin Sentezi

3.8.1 Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanatodemir(II) (**38**) sentezi

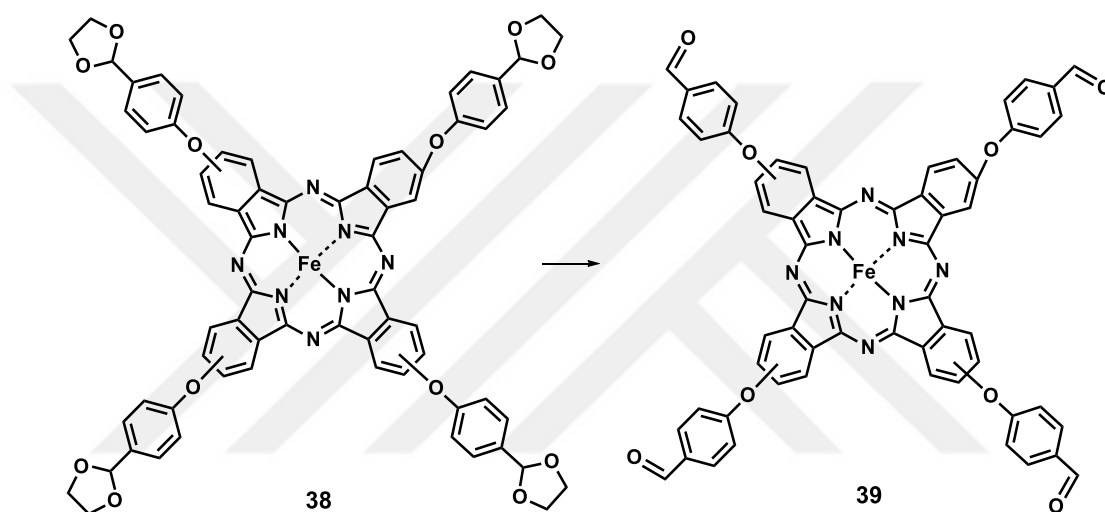


Şekil 3.38. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanatodemir(II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) (1 gr, 3,42 mmol), kuru $Fe(OAc)_2$ (0,150 g, 0,855 mmol), 2,5 mL n-pentanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı $140^\circ C$ 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**38**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, $CHCl_3$ içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, $80^\circ C$ de etüvde kurutuldu. Verim: %80 (0,8 g), e.n.> $250^\circ C$. FT-IR (PIKE

MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3062 (Ar, C-H), 2947, 2885 (Alif., C-H), 1604-1504 (Ar, C=C), 1469-1392 (Alif., C-C), 1226 (Asim, Ar-O-Ar), 1161 (C-O-C), 1076 (Sim, Ar-O-Ar), 945, 825. UV-Vis (DMSO- 1×10^{-5} M): $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ) : 661 (4.61), 602 (4.17), 340 (4.67). MS (MALDI-TOF): m/z 1225.77 $[\text{M}]^+$, 1243.37 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{FeN}_8\text{O}_{12}$) : C, 66.67; H, 3.95; N, 9.15; O, 15.67; Fe, 4.56; Bulunan (%):, C, 66.11; H, 4.17; N, 9.87.

3.8.2. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaniatodemir(II) (39) sentezi

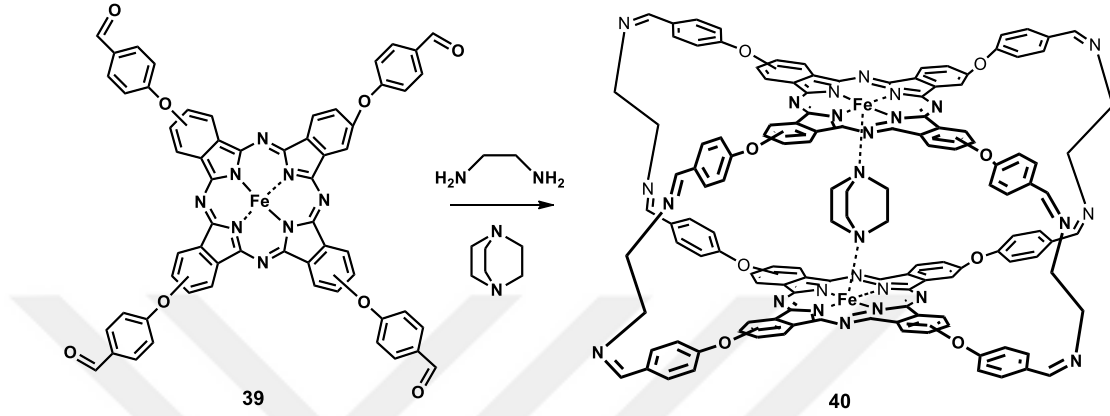


Şekil 3.39. Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyaniatodemir(II) sentezi

Asetal sübstitüe ftalosiyanın (700 mg, 0.571mmol) (**38**), 5 mL THF içinde çözülerek, asetik asit/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (katalitik miktarda) içinde 1 gün oda sıcaklığında karıştırılması ile elde edildi. Reaksiyonun ilerlemesi, FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Reaksiyonda asetal gruplarının aldehid gruplarına dönüşümü tamamlandığında, karışıma su (15 mL) ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan çökelti (**39**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, sıcak su, metanol ile yıkandı ve 80°C 'de etüvde kurutuldu. Verim %70 (0,420 g), e.n.> 250°C . FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3062 (Ar, C-H), 2843-2735 (O=C-H), 1693 (-C=O), 1589 (Ar, C=C), 1496-1400 (Alif, C-C), 1246 (Asim., Ar-O-Ar), 1080 (Sim, Ar-O-Ar), 945, 829, 748. UV-Vis (DMSO- 1×10^{-5} M): $\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ) : 659 (4.81), 601 (4.42), 339 (4.88). MS (MALDI-TOF): m/z 1049.37 $[\text{M}+1]^+$, 1071.37 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Elementel

Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{60}H_{32}FeN_8O_8$) : C, 68.71; H, 3.08; N, 10.68; O, 12.20; Fe, 5.32; Bulunan (%):, C, 68.25; H, 3.45; N, 10.17.

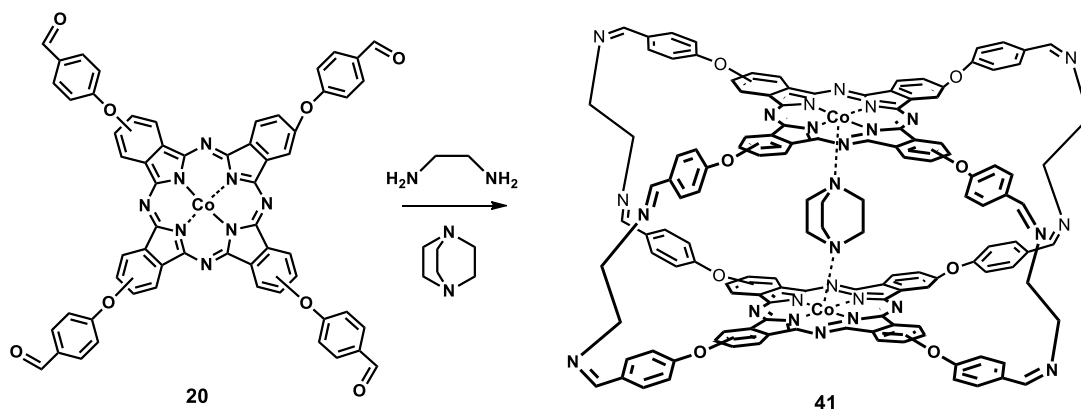
3.8.3. Kafes tipi demir ftalosiyenin (40) sentezi



Şekil 3.40. Kafes tipi demir ftalosiyenin sentezi

Tetrakis [(4-formilfenoksi)] ftalosiyenatoiron(II) (**39**) (0,100 g, 0,095mmol) 10 mL $CHCl_3$ 'de çözüldü. Üzerine DABCO (0,006 mL, 0,0475 mmol) ve etilen diamin (0,014 mL, 0,21 mmol) ilave edildi. 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmadan bekletildi. Reaksiyonun ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Reaksiyonda aldehid gruplarının imin gruplarına dönüşümü tamamlandığında, karışımda oluşan çökelti (**40**) sentrifüj ile elde edildi, $CHCl_3$ ve metanol ile yıkanarak, $80^\circ C$ 'de etüvde kurutuldu. Verim: %72 (0,080 g), e.n.> $250^\circ C$. FT-IR (PIKE MIRacleTM ATR) ν_{max}/cm^{-1} : 3062 (Ar, C-H), 2924-2864 (O=C-H), 1643 (-C=N), 1597-1504 (Ar, C=C), 1469-1330 (Alif., C-C), 1230 (Asim., Ar-O-Ar), 1157 (C-N), 1095 (Sim., Ar-O-Ar), 1053, 948, 829. UV-Vis (DMSO- $1 \times 10^{-5} M$): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) : 658 (4.81), 599 (4.43), 340 (4.91). MS (MALDI-TOF): m/z 1137.31. Elementel Analiz: Hesaplanan (%) ($C_{134}H_{92}Fe_2N_{26}O_8$) : C, 69.79; H, 4.02; N, 15.79; O, 5.55; Fe, 4.84; Bulunan (%):, C, 69.03; H, 4.22; N, 16.07.

3.8.4. Kafes tipi kobalt ftalosiyenin (41) sentezi

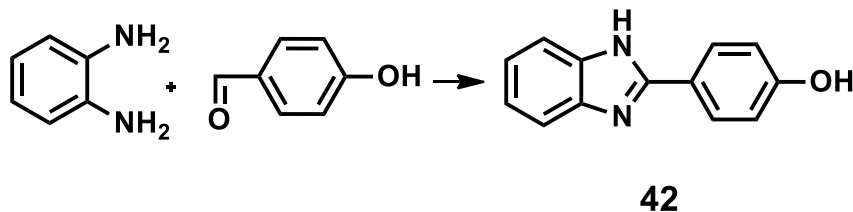


Şekil 3.41. Kafes tipi kobalt ftalosiyenin sentezi

Tetrakis [(4-formilfenoksi)]ftalosiyeninatokobalt(II) (**20**) (0,100 g, 0,095mmol) 10 mL CHCl₃'de çözüldü. Üzerine DABCO (0,006 mL, 0,0475 mmol) ve etilen diamin (0,014 mL, 0,21 mmol) ilave edildi. 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmadan bekletildi. Reaksiyonun ilerlemesi FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Reaksiyonda aldehid gruplarının imin gruplarına dönüşümü tamamlandığında, karışımda oluşan çökelti (**41**) sentifüj ile elde edildi, CHCl₃ ve metanol ile yıkanarak, 80°C'de etüvde kurutuldu. Verim: %82 (0,085 g). E.n.> 250°C. FT-IR (UATR-TWOTM) ν max/cm⁻¹: 3019(Ar, C-H), 2931-2848 (Alif, C-H), 1644 (-C=N), 1597-1503 (Ar., C=C), 1469-1330 (Alif., C-C), 1235 (Asim., Ar-O-Ar), 1214 (Alif., C-N), 1158, 1092 (Sim, Ar-O-Ar), 749. UV-Vis (DMSO): λ_{max} (nm) (log ϵ) 662 (5.07), 600 (4.57), 466 (4.06), 335 (5.01). MS (MALDI-TOF): m/z 2200.875 [M-DABCO]⁺ Elementel Analiz: Hesaplanan (%) (C₁₃₄H₉₂Co₂N₂₆O₈) : C, 69.61; H, 4.01; N, 15.75; O, 5.54; Co, 5.10; Bulunan (%):, C, 69.42; H, 4.24; N, 15.92.

3.9. Benzimidazol Süstitüe Ftalosiyanın Sentezi

3.9.1. 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazol (42) sentezi



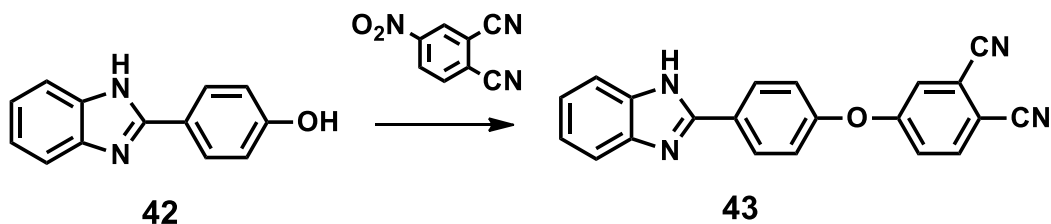
Şekil 3.42. 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazole sentezi

2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazole bileşiğinin sentezi, literatür prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir [128].

4-hidroksibenzaldehid (3,29 g, 27,7 mmol) ve o-fenilendiamin (3 gr, 27,7 mmol) 50 mL'lik iki boyunlu balon içinde, 50 mL kuru asetonitril içinde çözüldü. Daha sonra, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,659 g, 27,7 mmol) karışıma ilave edildi. O_2 atmosferi altında ve oda sıcaklığında reaksiyon 2 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC (Hekzan/EtOAc: 2/1) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, çözücü rotary evaporatörde kuruluğa kadar uçuruldu, 20 mL etanolde çözüldü ve 1 mL NH_4OH ilave edildi. Karışım 50 mL su ilavesi ile çöktürüldü. Oluşan çökelti (**42**) filtrelendi, su ile yıkandı, vakum etüvünde 40°C 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile (silika jel, Hekzan/EtOAc: 2/1) temizlendi. Verim: %82 (2,9 g). E.n. $254\text{--}256^\circ\text{C}$. FT-IR (UATR-TWOTM) ν max/ cm^{-1} : 3434 (OH), 3231 (NH), 3127-2457 (C-H (Ar) ve intermoleküler H bağı), 1623 (C=N), 1608-1586 (C=C), 1499-1372 (C-C), 1271 (tert, C-N), 1248 (asym, Ar-O-H), 1225 (C-N), 1182 (sym, Ar-O-H), 732. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ (ppm) : 12.69 (bs, 1H), 10.13 (bs, 1H), 7.99 (d, 2H), 7.54-7.53 (m, 2H), 7.13 (d, 2H), 6.90 (d, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ (ppm) : 159.81, 152.46, 128.83, 122.29, 121.79, 118.88, 116.37, 111.71.

Elde edilen spektroskopik sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

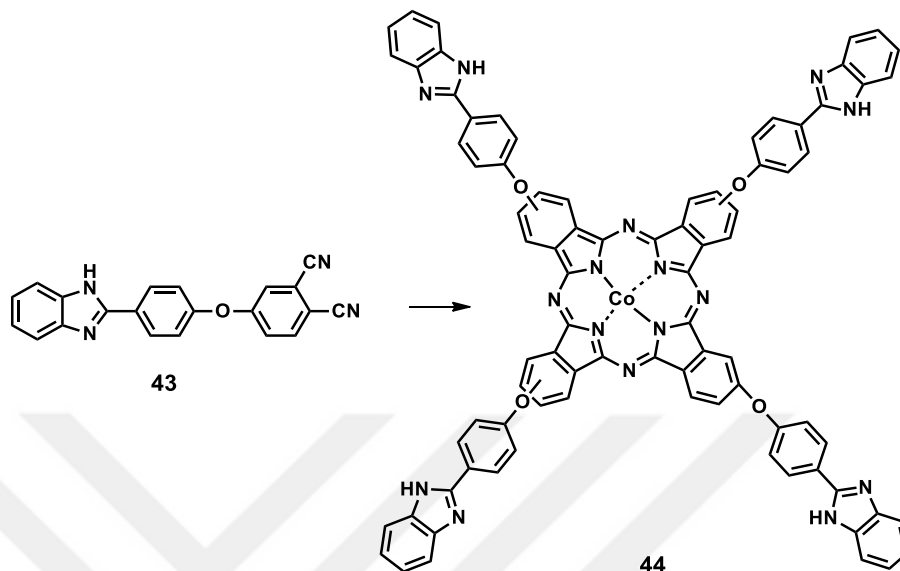
3.9.2. 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)ftalonitril (43) sentezi



Şekil 3.43. 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)ftalonitril sentezi

2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazol (**42**) (1,2 g, 5,71 mmol) ve 4-nitroftalonitril (0,989 g, 5,71 mmol) 50 mL'lik tek boyunlu balon içinde, ar atmosferi altında 15 mL kuru DMF içinde çözüldü. Daha sonra ince öğütülmüş kuru K_2CO_3 (0,790 g, 5,71 mmol) etkin karıştırma altında 0,5 saat süresince azar azar katıldı. Argon atmosferi altında ve $60^\circ C$ 'de reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ($CHCl_3/EtOAc:10/1$) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında buzlu suya dökülerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**43**) filtrelendi, 10 mL sıcak su ve 10 mL sıcak etanol, eter ile yıkandı, vakum etüvünde $40^\circ C$ 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Elde edilen toz ürün, diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %96 (1,84 g). E.n. $148^\circ C$. FT-IR (UATR-TWOTM) ν max/ cm^{-1} : 3576 (NH), 3102-2551 (C-H (Ar) ve intermoleküler H bağı), 2232 ($-C\equiv N$), 1657 (C=N), 1591-1559 (C=C), 1496-1373 (C-C), 1278 (tert, C-N), 1246 (Asim., Ar-O-Ar), 1212 (C-N), 1178 (Sim, Ar-O-Ar), 737. 1H -NMR (DMSO) δ (ppm) : 8.26 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.91 (d, 2H), 7.59 (m, 2H), 7.51 (d, 1H), 7.35 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 5.74 (s, 1H). ^{13}C -NMR (DMSO) δ (ppm) : 161.10, 155.95, 151.08, 140.64, 137.06, 129.41, 128.07, 124.01, 123.47, 122.89, 121.22, 117.47, 116.60, 109.98, 109.42. UV-Vis (DMSO- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 254 (4.49), 311 (4.44). MS (MALDI-TOF): m/z 336.081 $[M]^+$.

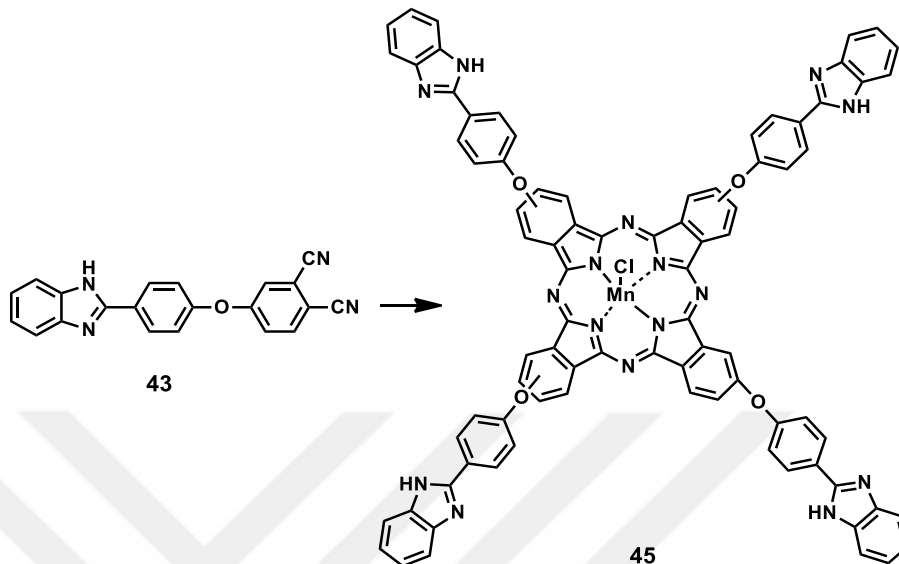
3.9.3. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato kobalt(II) (44) sentezi



Şekil 3.44. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato kobalt(II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**43**) (0,1 g, 0,297 mmol), kuru $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,026 g, 0,149 mmol), 2 mL n-pentanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 140°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 12 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**44**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, DMF içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, 80°C 'de etüvde kurutuldu. Verim: %42 (0,044 g). E.n. > 250°C . FT-IR (UATR-TWOTM) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3396 (NH), 3190-2593 (C-H (Ar) ve intermoleküler H bağı), 1603-1503 (C=N, C=C), 1492-1371 (C-C), 1263 (tert, C-N), 1230 (Asim., Ar-O-Ar), 1166 (C-N), 1049 (Sim., Ar-O-Ar), 741. UV-Vis (DMAc- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 311 (5.01), 604 (4.07), 666 (4.57). MS (MALDI-TOF): m/z 1404.549 [M]⁺.

3.9.4. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaniminato mangan(III)Cl (45) sentezi

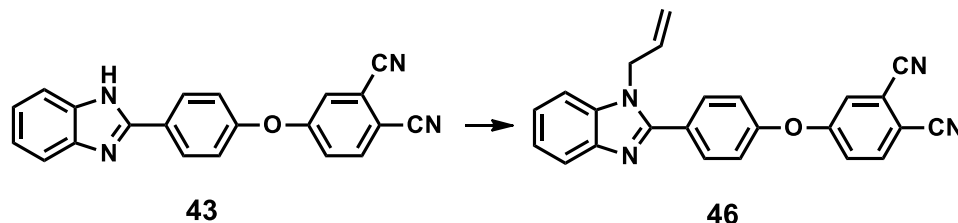


Şekil 3.45. Tetrakis [4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyaniminato mangan(III)Cl sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**43**) (0,1 g, 0,297 mmol), kuru $MnCl_2$ (0,019 g, 0,149 mmol), 2 mL n-hegzanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı $150^{\circ}C$ 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/brine (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**45**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, DMF içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil-kahve renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, $80^{\circ}C$ 'de etüvde kurutuldu. Verim: %35 (0,038 g). E.n. > $250^{\circ}C$. FT-IR (UATR-TWOTM) ν_{max}/cm^{-1} : 3392 (NH), 3186-2656 (C-H (Ar) ve intermoleküler H bağı), 1602-1535 (C=N, C=C), 1491-1399 (C-C), 1261 (tert, C-N), 1228 (Asim., Ar-O-Ar), 1165 (C-N), 1073 (Sim., Ar-O-Ar), 741. UV-Vis (DMAc- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 266 (4.26), 311 (5.05), 640 (4.07), 718 (4.26). MS (MALDI-TOF): m/z

1436.045 $[M+1]^+$, 1403.453 $[M-Cl]^+$, 1554.763 $[M-Cl+Matriks]^+$, 1578.986 $[M-Cl+Matriks+Na+1]^+$, 1707.757 $[M-Cl+2Matriks-1]^+$.

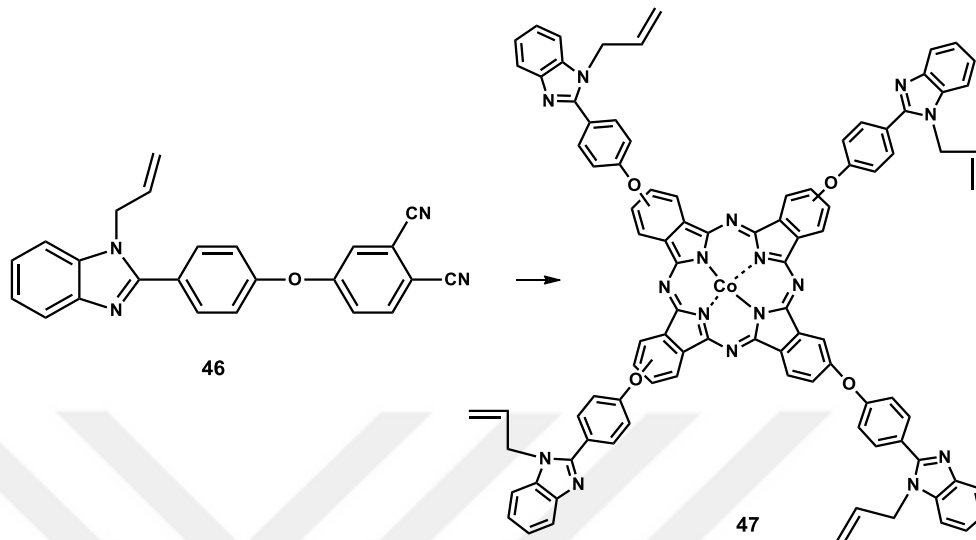
3.9.5. 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi) ftalonitril (46) sentezi



Şekil 3.46. 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi) ftalonitril sentezi

4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**43**) (1,1 g, 3,27 mmol) ve K_2CO_3 (0,860 g, 6,2 mmol) 50 mL'lik tek boyunlu balon içinde, Ar atmosferi altında 15 mL kuru DMF içinde çözüldü. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra, allil bromür (0,340 mL, 3,9 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi. Argon atmosferi altında ve $70^\circ C$ 'de reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ($CHCl_3/MeOH$: 10/1) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında, oda sıcaklığına soğutulan karışım, buzlu suya dökülerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**46**) filtrelendi, 10 mL sıcak su ve 10 mL sıcak etanol, eter ile yıkandı, vakum etüvünde $40^\circ C$ 'de P_2O_5 yanında kurutuldu. Elde edilen toz ürün, diğer aşamalarda kullanılabilir saflıktadır. Verim: %95 (1,17 g). E.n. $118^\circ C$. FT-IR (UATR-TWOTM) ν_{max}/cm^{-1} : 3069-3022 (Ar-C-H), 2985-2855 (Alif., C-H), 2231 ($C\equiv N$), 1644 ($C=N$), 1591-1526 ($C=C$), 1475-1384 (C-C), 1278 (tert, C-N), 1245 (Asim., Ar-O-Ar), 1209 (C-N), 1164 (Sim., Ar-O-Ar), 742. 1H -NMR (DMSO) δ (ppm) : 8.13 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.86 (d, 2H), 7.71-7.67 (m, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.36 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 6.16-6.03 (m, 1H), 5.21 (d, 1H), 4.95 (d, 2H), 4.88 (d, 1H). ^{13}C -NMR (DMSO) δ (ppm): 161.31, 155.24, 152.64, 13.16, 136.21, 135.82, 132.45, 131.83, 128.35, 123.51, 123.08, 122.23, 122.14, 121.02, 120.18, 117.99, 117.86, 115.105, 110.72, 109.68, 47.44. UV-Vis (DMSO- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 256 (4.42), 295 (4.3). MS (MALDI-TOF): m/z 375.853 $[M+H]^+$.

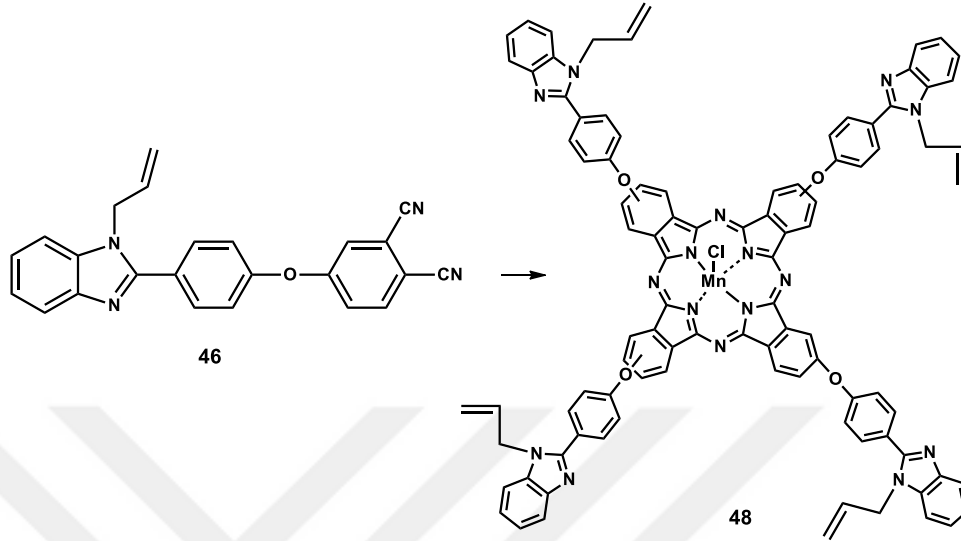
3.9.6. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato kobalt(II) (47) sentezi



Şekil 3.47. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato kobalt(II) sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi) ftalonitril (**46**) (0,1 g, 0,266 mmol), $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,014 g, 0,0996 mmol), 2 mL n-pentanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 140°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 12 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/su (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**47**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, DMF içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, 80°C 'de etüvde kurutuldu. Verim: %52 (0,054 g). E.n.> 250°C . FT-IR (UATR-TWOTM) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3054 (Ar., C-H), 2924-2855 (Alif., C-H), 1640 (C=N), 1602-1521 (C=C), 1469-1382 (C-C), 1280 (tert., C-N), 1230 (Asim., Ar-O-Ar), 1162 (C-N), 1092 (Sim., Ar-O-Ar), 740. UV-Vis (DMAc- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 299 (5.07), 603 (4.39), 667 (4.97). MS (MALDI-TOF): m/z 1564.099 $[\text{M}]^+$.

3.9.7. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato mangan(III)Cl (48) sentezi



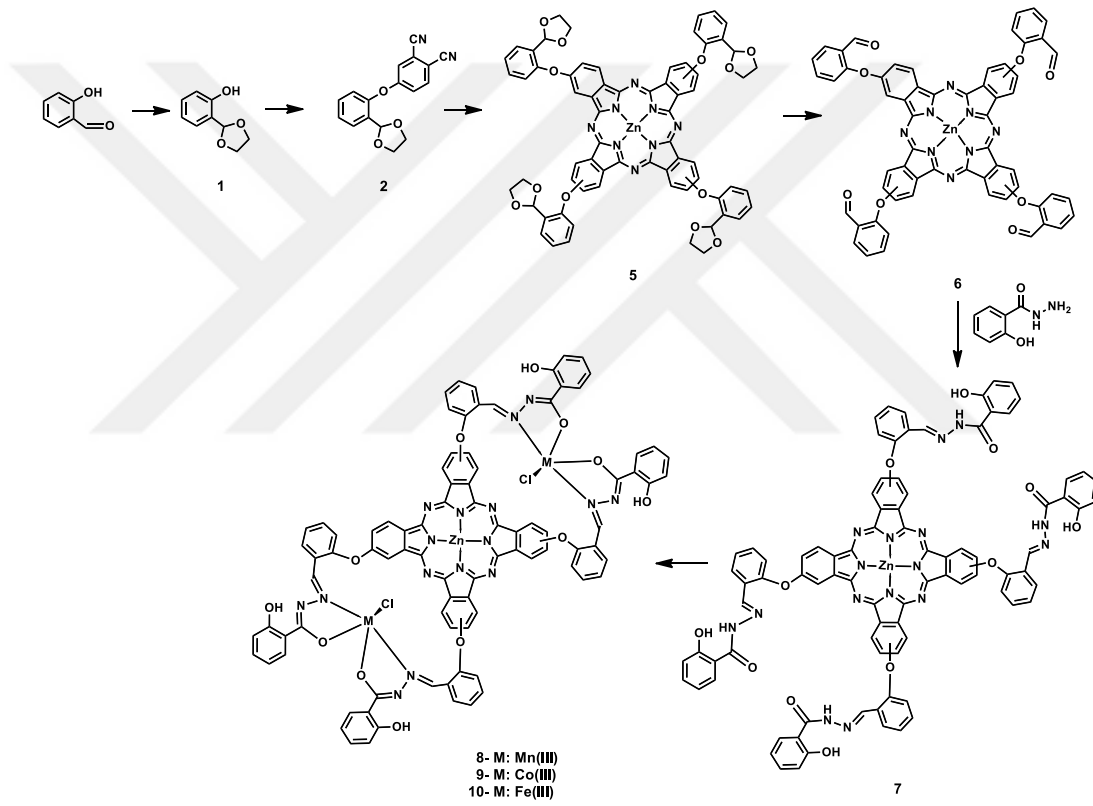
Şekil 3.48. Tetrakis [4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimato mangan(III)Cl sentezi

Standart schlenk tüpü içinde, 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi) ftalonitril (**46**) (0,1 g, 0,297 mmol), kuru MnCl_2 (0,013 g, 0,0996 mmol), 2 mL n-hegzanol içinde, katalitik miktarda DBU (1,2 damla) ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında, vakum-argon sisteminde degaz edildi ve reaksiyon sıcaklığı 150°C 'ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 18 saat süresince Ar atmosferi altında karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışıma, metanol/brine (1/1) karışımı ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Oluşan çökelti (**48**) vakumda goach kroze'den filtrelendi, metanol/su karışımı (15 mL) ile yıkandı. Ürün, DMF içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak istenmeyen organik safsızlıkları ve reaksiyona girmeyen metal tuzlarını uzaklaştırarak saflaştırıldı. Yeşil-kahve renkli katı ürün santrifüj ile elde edildi, 80°C 'de etüvde kurutuldu. Verim: %35 (0,037 g). E.n. > 250°C . FT-IR (UATR-TWOTM) ν max/cm⁻¹: 3057 (Ar., C-H), 2959-2851 (Alif., C-H), 1640 (C=N), 1603-1500 (C=C), 1469-1381 (C-C), 1258 (tert., C-N), 1231 (Asim., Ar-O-Ar), 1164 (C-N), 1078 (Sim., Ar-O-Ar), 741. UV-Vis (DMAc- 1×10^{-5} M): λ_{max} (nm) (log ϵ) 296 (4.69), 639 (3.95), 716 (3.88). MS (MALDI-TOF): m/z 1596.660 [M]⁺, 1558.881 [M-Cl]⁺.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

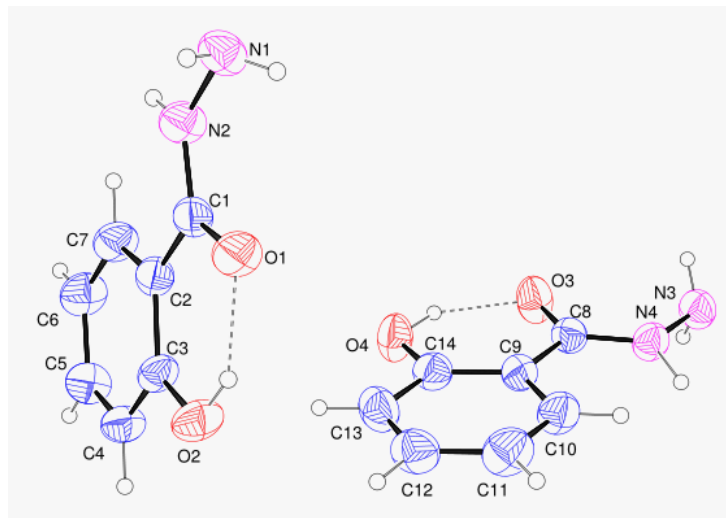
4.1.1. Salisilaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 4.1. Çinko ftalosiyanınlar (5-10)'in genel sentez şeması

Salisilaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyanınlar (8-10)'in eldesi Şekil 4.1.'de gösterildiği gibidir. İlk adım, ticari olarak mevcut salisilaldehid'in kuru tolüen içinde etilen glikol ve asit katalizörü olarak okzalik asit varlığında, salisilaldehidin o-pozisyonunda yer alan –OH grubunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunu hızlandırmak için aldehid grubunun korunmasını sağlayan asetalleme reaksiyonunu içermektedir. Elde edilen ürün (1) literatürdeki mevcut

yönteme göre p-toluensülfonik asit yerine okzalik asit kullanımı ile hafif bir değişiklikle gerçekleştirilmiştir [124]. 2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenol (**1**) bileşiğinin 4-nitroftalonitril ile oda sıcaklığında DMF içinde, baz katalizörü olarak K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonu sonucu 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**2**) %83 verimle elde edilmiştir. Diğer bir başlangıç maddesi olan salisilhidrazin (**4**), salisilik asidin MeOH içinde H_2SO_4 varlığında esterleştirilmesi [125] ve elde edilen metil salisilat (**3**)'ın, hidrazin hidrat ile olan reaksiyonundan elde edilmiştir [126]. Elde edilen molekülün (**4**) MeOH içinde kristallendirilmesiyle, X-Ray analizi için uygun yapıda tek kristal elde edilmiştir. Yapılan X-ışını analizinde, molekülün yapısında, melekül içi $O-H \cdots O$ ve moleküllerarası $O-H \cdots O$, $N-H \cdots N$, $N-H \cdots O$ hidrojen bağının varlığı görülmüştür (Şekil 4.2.). Asetal süstitüe ZnPc (**5**), ftalonitril bileşiğinin (**2**) çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip DMAE içinde, metal tuzu olarak susuz $Zn(OAc)_2$ ve katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında 130-140°C'de 18 saat boyunca azot gazı atmosferinde karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. THF içinde çözülmüş olan ZnPc (**5**)'in periferik konumlarında bulunan asetal gruplarının, asetik asit/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ karışımı içinde asetal gruplarının ayrıştırılması sonucu, fonksiyonel aldehid grubu içeren ftalosiyenin (**6**) %87 verimle elde edilmiştir.



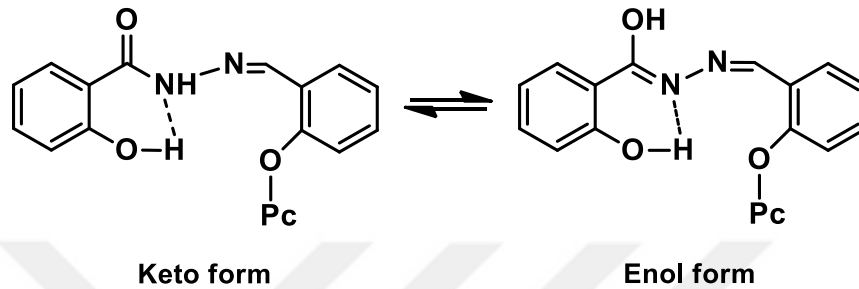
Şekil 4.2. 4 numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.

Schiff bazı türevi olarak salisilhidrazon süstitüe ftalosiyenin (**7**) eldesi, aldehid süstitüe ZnPc (**6**) ve salisilhidrazin (**4**)'in, kondenzasyonu ile THF içinde kaynama

sıcaklığında %92 verimle elde edilmiştir. ZnPc (**7**)' in periferel pozisyonlarındaki salisilhidrazon gruplarının tri-nükleer ftalosiyeninleri (**8-10**) oluşturmak üzere kompleksleşmesi, DMF içinde $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ metal tuzları varlığında bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. TEA ve DBU gibi organik bazlar denenmiş olmasına rağmen, salisilhidrazon grubunun enolik protonunun uzaklaştırılıp, enolat anyona üzerinden Mn (III), Co (III) ve Fe (III) iyonlarının bağlanması için KOH'ın etkin olduğu gözlenmiştir. Kompleksleşmenin tamamlanmasından sonra, reaksiyon ortamına LiCl ilave edilerek ve hava geçirilerek, Mn(II) ve Co(II)'nin Mn(III) ve Co(III)' e oksidasyonu sağlandıktan sonra, mangan, kobalt ve demir koordinasyon bölgelerinin Cl^- ile tamamlanması sağlanmıştır [129].

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, salisilaldehid'in FT-IR spektrumunda 1662 cm^{-1} deki $C=O$ titreşimi ve 2845 cm^{-1} , 2750 cm^{-1} 'deki aldehid grubuna ait C-H titreşimlerinin kaybolması ve elde edilen asetal gruplu bileşiğin (**1**) FT-IR spektrumunda, $2951-2852\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H titreşimlerinin ve 1219 cm^{-1} ve 1095 cm^{-1} 'de C-O-C titreşimlerinin belirmesi yapının oluştuğu yönündedir (EK1). 2 nolu bileşik için elde edilen spektrumda, -OH titreşiminin kaybolması ve 2226 cm^{-1} 'de $-C\equiv N$ ve 1279 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar grubuna ait titreşimler belirlenmesi ile yapının oluştuğu desteklenmektedir (EK4). Metal kompleks süstitüe ftalosiyeninlerin eldesi için diğer bir başlangıç maddesi olan metil salisilat (**3**) ve salisilhidrazin (**4**) belirtilen literatür çalışmasına göre sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (EK8 ve EK11) [126]. Ftalosiyenin (**5**) bileşiğinin IR spektrumunda, 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**2**) bileşiğine ait $-C\equiv N$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, dinitril bileşiğinin siklotetramerizasyonu sonucu ZnPc (**5**)'in oluştuğunu göstermektedir (EK14). ZnPc (**6**)'nın FT-IR spektrumunda, ZnPc (**5**)'ten kaynaklanan asetal gruplarına ait $2974-2883\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik -C-H, 1072 cm^{-1} 'de -C-O-C titreşimlerinin kaybolması ve 1690 cm^{-1} 'de keskin $-C=O$ grubuna ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, sentezlenen bileşiğin (**6**) IR spektrumu yönünden desteklemektedir (EK18). Ftalosiyenin bileşiğinin periferel pozisyonlarında Schiff bazının oluşumunu içeren bileşik (**7**)'in yapısı, FT-IR spektrumunda (EK22), ZnPc (**6**)'ya ait olan $C=O$ gerilme titreşimine ait bandın kaybolması ve 1599 cm^{-1} 'de $C=N$ titreşim bandının ortaya çıkması ile teyit

edilmiştir. Ayrıca salisilhidrazon grubunun C=O gerilme titreşim bandı 1644 cm^{-1} 'de gözükmetedir ve yapının keto formunda olduğunu ortaya koymuştur [130]. Amid azotunun N-H titreşimi 3190 cm^{-1} 'de görülürken, O-H...N titreşim bandı $3063\text{--}2111\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir band olarak gözükmesi salisilhidrazon grubunun N-H ve fenolik O-H grupları arasında hidrojen bağı olduğunu göstermektedir (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. ZnPc (7) nin tautomerik formu

Metal kompleks süstitüe ftalosiyeninlerin (8-10) FT-IR spektrumu, serbest ligand (7) ile karşılaştırıldığında, 1644 cm^{-1} 'de gözlenen C=O titreşim bandının kaybolduğu görülmektedir. Bu hidrazon gruplarındaki keto oksijenlerin karşılık gelen metal(III) iyonlarıyla kompleksleşme sırasında enolize olduğunu ve de-protonlandığını göstermektedir [130]. Ayrıca, ZnPc (7)'de gözlenen 1599 cm^{-1} 'de C=N titreşim bandının koordinasyondan sonra, ZnPc (8) için 1659 cm^{-1} 'e (EK26), ZnPc (9) için 1655 cm^{-1} 'e (EK28) ve ZnPc (10) için 1651 cm^{-1} 'e (EK30) kaydığı görülmektedir. FT-IR spektrumunda gözlenen bu değişikliklerle, ligandların azometin azotu ve enolat oksijen atomları vasıtasıyla koordinasyonu gerçekleştirmesiyle yapıların doğruluğunu teyit etmektedir.

Elde edilen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, 11.02 ppm 'de salisilaldehit'e ait aldehit protonunun kaybolması ve 2-(1,3-dioksan-2-yil)fenol (1)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $4.17\text{--}4.06\text{ ppm}$ aralığında $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ grubuna ait pikler gözlenmesi asetal korumasının gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, aromatik benzen halkasına ait pikler $7.77\text{--}6.86\text{ ppm}$ aralığında ve fenol OH piki 7.77 ppm de singlet olarak gözlenmiştir (EK2). 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (2) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, bileşik (1)'de gözlenen OH pikinin kaybolması ve yerine $7.72\text{--}7.69$ 'de 2H için multipler ve 7.23 ppm 'de 1H için dublet olarak

ftalonitrile ait aromatik piklerin belirmesi yapının oluştuğu yönünde desteklemektedir. Diğer aromatik pikler 7.49-6.99 ppm aralığında gözükmemektedir. Ayrıca, asetal $-\text{CH}(\text{O})_2-\text{CH}-\text{CH}$ grubunun pikleri 5.94 ppm ve 4.06-3.92 ppm'de gözükmemektedir (EK5). Metilsalisilat (**3**) ve salisilhidrazin (**4**)'in ^1H -NMR spektrumları EK9 ve EK12'da görüldüğü gibi sonuçlar literatür verileriyle uyum içindedir. Asetal süstitüe ZnPc (**5**)'in dötoro DMSO içinde alınan ^1H -NMR (EK15) beklenildiği gibi toplam 48 protona ait kimyasal kayma değerleri 8.92-8.71 (m, 4H, ArH), 8.42-8.35 (d, 4H, ArH), 7.87-7.81 (m, 4H, ArH), 7.72-7.43 (m, 16H, ArH), 6.48-6.38 (t, 4H, Alif-H), 4.22-4.02 (m, 16H, Alif-H) ppm de gözlenmiştir. ZnPc (**6**)'nın ^1H -NMR spektrumunda 10.82-10.72 ppm'de aldehid protonunun varlığı ve $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ait piklerin gözlenmemesi, asetal korumanın aldehide dönüşümünü göstermektedir (EK19). Aldehid süstitüe ftalosiyininin (**6**) başlangıç maddesi olarak kullanılıp salisilhidrazon süstitüe Pc (**7**) oluşumu, aldehid pikinin kaybolması, 9.14-8.94 ppm aralığında azometin grubuna ait pik oluşumu, salisilhidrazon grubundan kaynaklanan 11.91 ppm'de yayvan NH pikinin oluşumu yapıyı desteklemektedir (EK23).

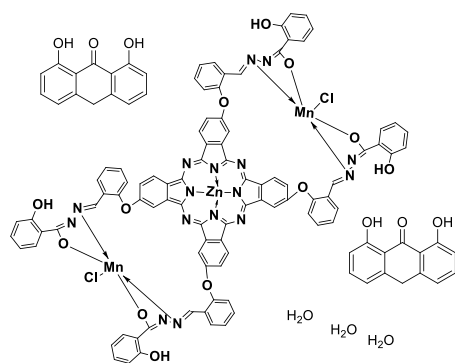
Elde edilen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde, 2-(1,3-dioksalan-2-yil)fenol (**1**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda, salisilaldehid'ten kaynaklanan aldehid karbonu pikinin kaybolup, yerine asetal $-\text{CH}(\text{O})_2-\text{CH}-\text{CH}$ grubunun pikleri 104.69 ppm ve 65.03 ppm'de gözükmesi ve 155.67, 130.99, 128.52, 120.71, 120.14, 117.41 ppm'de görülen aromatik karbon piklerinin görülmesi sentezlenen bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu yönünden desteklemektedir (EK3). 4-(2-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**2**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda, 115.69 ve 115.25 ppm'de nitril karbon atomuna atfedilen sinyallerin gözükmesi ve 162.26, 151.98, 135.55, 131.51 ppm'de yeni aromatik piklerin belirmesi ftalonitril biriminin yapıya bağlandığını göstermektedir. Ayrıca, asetal grubuna ait pikler 99.54 ve 65.65 ppm'de görülmüştür (EK6). Metilsalisilat (**3**) ve salisilhidrazin (**4**)'in ^{13}C -NMR spektrumları EK10 ve EK13'da görüldüğü gibi sonuçlar literatür verileriyle uyum içindedir. Asetal süstitüe ZnPc (**5**)'in dötoro DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR (EK16) spektrumunda, $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubu karbonun kaybolması dinitril bileşiğinden çıkılarak tetramerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. ZnPc (**6**)'nın ^{13}C -NMR spektrumunda, 189.65

ppm'de karbonil karbonuna ait sinyalin gözükmesi ve asetal grubuna ait karbon piklerinin kaybolması yapıyı doğrulamaktadır ve aromatik bölge karbon pikleri 176.97-112.22 ppm aralığında görülmüştür (EK20).

Mangan (III), kobalt (III) ve demir (III) salisilhidrazon kompleks substitute ftalosiyanınların (**8-10**) paramanyetik iyonlar bulundurmaları sebebiyle ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

Elde edilen bileşiklerin kütle spektrumu incelendiğinde, **2** nolu bileşiğin ESI-MS yöntemi ile alınan kütle spektrumunda m/z 311'de gözlenen pik $[\text{M}+1+\text{H}_2\text{O}]^+$ iyon piki olarak yapıyla uyum içindedir (EK7). Elde edilen ftalosiyanın moleküllerinin (**5-7**) MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri yüksek yoğunlukta gözlemlendi ve ZnPc (**5**) için $[\text{M}+1]^+$ iyon piki m/z 1235.85'de (EK17), ZnPc (**6**) için $[\text{M}+1]^+$ iyon piki m/z 1059.18'de (EK21), ZnPc (**7**) için $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki m/z 1594.28'de (EK25) gözlenmiştir ve bu değerler bileşiklerin önerilen yapısını desteklemektedir. Kompleks süstitüe ZnPc (**8-10**)'lerin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında ise matriks eklentili olarak gözlenen iyon pikleri, ZnPc (**8**) için $[\text{M}+2\text{Matrix}+3\text{H}_2\text{O}]^+$ iyon piki m/z 2276.08 ve $[\text{M}+\text{MnCl}+\text{Matrix}+\text{H}_2\text{O}]^+$ iyon piki m/z 1921.48'de gözlenmiştir (EK27). ZnPc (**9**) için $[\text{M}+\text{Matrix}+\text{Na}]^+$ iyon piki m/z 2028.82'de (EK29), ZnPc (**10**) için $[\text{M}+\text{Matrix}+\text{Na}]^+$ iyon piki m/z 2022.65'de gözlenmiştir (EK31). Kütle spektrumunda gözlenen matriks eklentili ve fragment iyon pikleri Tablo 4.1.-4.3.'de gösterildiği gibidir ve sonuçlar önerilen yapılarla uyum içindedir.

Tablo 4.1. Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (**8**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



Fragment (m/z):2276.083

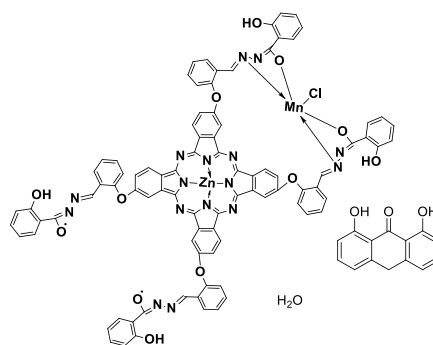
Hesaplanan Kimyasal yapı:

C₁₁₆H₇₈Cl₂Mn₂N₁₆O₂₁Zn

Exact Mass: 2274,30

Molecular Weight: 2278,12

m/z: 2277.30 (100.0%), 2275.30 (77.2%),
2276.29 (73.8%), 2279.29 (72.4%),



Fragment (m/z): 1922,30

Hesaplanan Kimyasal yapı:

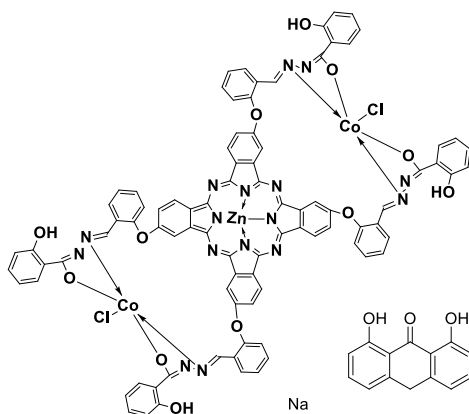
C₁₀₂H₆₄ClMnN₁₆O₁₆Zn•

Exact Mass: 1922,30

Molecular Weight: 1925,47

m/z: 1923.31 (100.0%), 1922.30 (89.6%),
1924.30 (80.1%),

Tablo 4.2. Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (**9**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



Fragment (m/z):2028.82

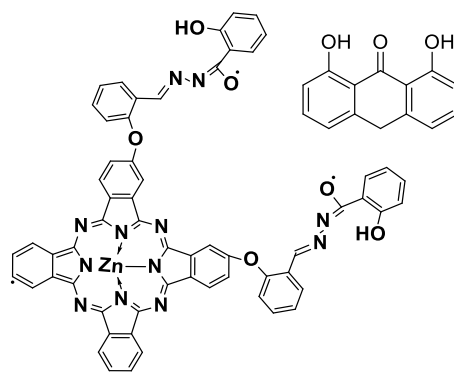
Hesaplanan Kimyasal yapı:

C₁₀₂H₆₂Cl₂Co₂N₁₆NaO₁₅Zn

Exact Mass: 2025,18

Molecular Weight: 2028,82

m/z: 2029.18 (100.0%), 2028.18 (85.9%),
2027.18 (71.1%), 2026.18 (64.5%), 2030.18
(59.1%),



Fragment (m/z):1308.58

Hesaplanan Kimyasal yapı:

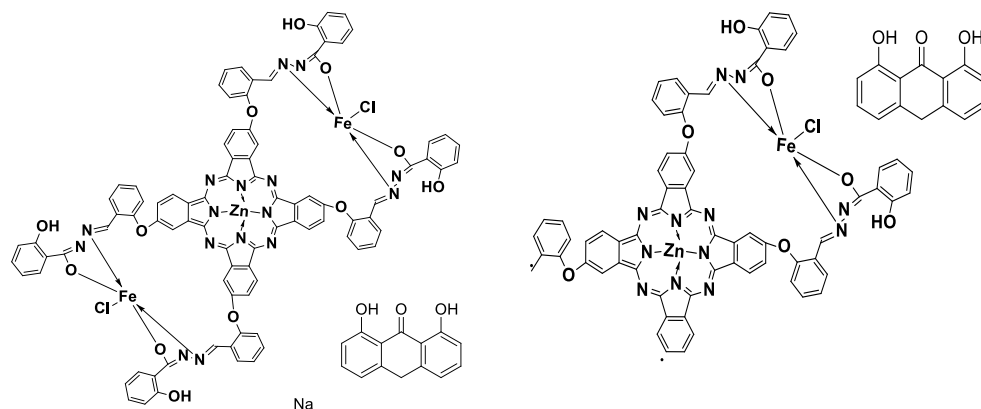
C₇₄H₄₂N₁₂O₉Zn4•

Exact Mass: 1306,25

Molecular Weight: 1308,58

m/z: 1306.25 (100.0%), 1307.25 (84.8%),
1308.25 (62.8%), 1309.25 (56.4%)

Tablo 4.3. Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi]demir(III)]ftalosiyanimatoçinko(II) (**10**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



Fragment (m/z):2022.65

Hesaplanan Kimyasal yapı:
C102H62Cl2Fe2N16NaO15Zn

Exact Mass: 2019,18

Molecular Weight: 2022,65

m/z: 2022.18 (100.0%), 2021.18 (89.3%),
2020.19 (86.7%), 2024.18 (72.2%),

Fragment (m/z):1506.00

Hesaplanan Kimyasal yapı:
C81H48ClFeN12O10Zn2•

Exact Mass: 1503,19

Molecular Weight: 1506,00

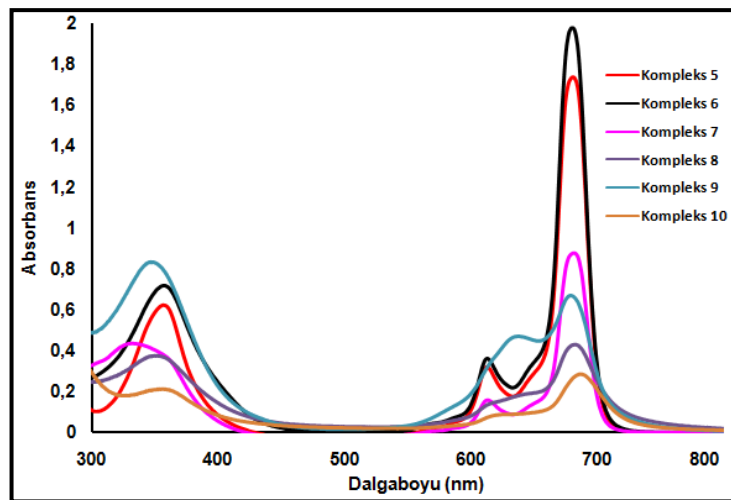
m/z: 1503.19 (100.0%), 1505.19 (97.4%),
1504.20 (96.5%), 1506.19 (93.1%)

Hazırlanan tüm ftalosiyanimlerin (**5-10**) alınan elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde olup, kompleks süstitüe ftalosiyanimler (**8-10**)'in Zn, Mn, Co ve Fe metal içeriklerinin belirlenmesi için ICP-OES ölçümleri yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan metal içerikleri ve bulunan deneysel sonuçların uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen elementel analiz ve ICP-OES verileri Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Sentezlenen ftalosiyanimler (**5-10**) için tespit edilen elementel analiz ve ICP-OES değerleri

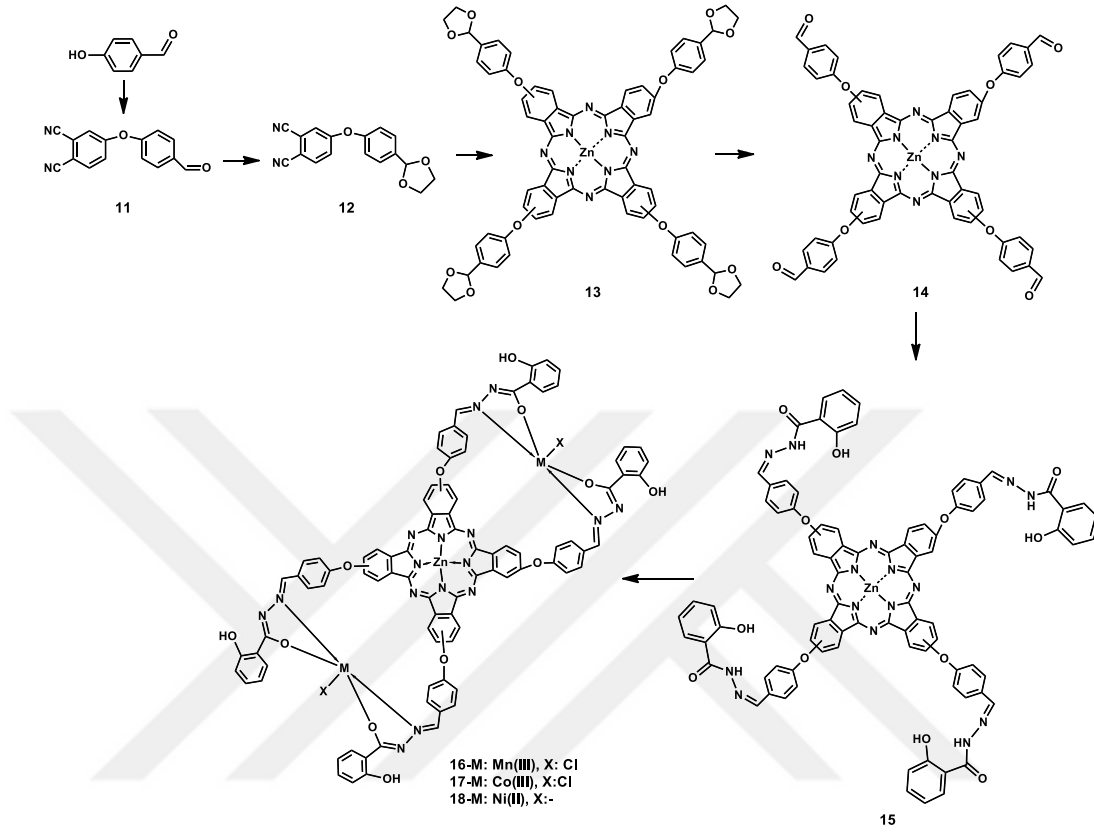
Bil.	Hesaplanan										Ölçülen		
	N	C	H	O	Cl	Zn	Mn	Co	Fe	ICP-OES	N	C	H
5	9,08	66,16	3,92	15,55	-	-	-	-	-	-	9,22	66,78	4,11
6	10,59	68,09	3,05	12,09	-	-	-	-	-	-	10,09	68,52	3,29
7	14,05	66,27	3,54	12,04	-	-	-	-	-	-	14,81	66,13	3,88
8	12,65	59,66	2,96	10,84	4,00	3,69	6,20	-	-	Zn: 3,41 Mn: 6,68	12,33	59,29	2,64
9	12,59	59,39	2,95	10,79	3,98	3,67	-	6,62	-	Zn: 3,77 Co: 6,81	12,47	59,04	2,76
10	12,64	59,60	2,9	10,83	4,00	369	-	-	6,30	Zn: 3,50 Fe: 6,02	12,51	59,18	2,58

Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.4.), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı, sırasıyla 5 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 681 (5.24) nm'de, 6 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 680 (5.30) nm'de, 7 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 682 (4.94) nm'de, 8 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 683 (4.63) nm'de, 9 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 679 (4.82) nm'de ve 10 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 687 (4.45) nm'de şiddetli bir absorpsiyon şeklinde ve Q bandının yanında zayıf omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Elde edilen ftalosiyaninlerin Soret bandına ait absorpsiyonları, 5 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 357 (4.79) nm'de, 6 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 357 (4.85) nm'de, 7 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 331 (4.63) nm'de, 8 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 352 (4.57) nm'de, 9 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 347 (4.92) nm'de ve 10 nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ (log ϵ) 358 (4.32) nm'de gözlenmiştir. Ftalosiyanin bileşiklerinin (5-10) UV-Vis spektrumu metalli ftalosiyaninler için elde edilen UV-Vis spektrumu ile uyum içindedir. Hazırlanan Pc bileşiklerinin elektronik spektrumundaki Q-bantlarının $\lambda_{\max}$ değerleri karşılaştırıldığında, ftalosiyanin halkası üzerindeki süstitüentlerin değişmesiyle, önemli bir kayma gözlenmemiştir, fakat Schiff bazı süstitüe ftalosiyanin (7) ve bunun metal kompleks süstitüe türevlerinin (8-10) düşük absorpsiyon katsayısı değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu özellikler, süstitüe gruplar büyütüldüğünde ftalosiyanin moleküllerinin agregasyon eğiliminin artmasına atfedilebilir[27,131].



Şekil 4.4. Ftalosiyanin bileşiklerinin (5-10) 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu

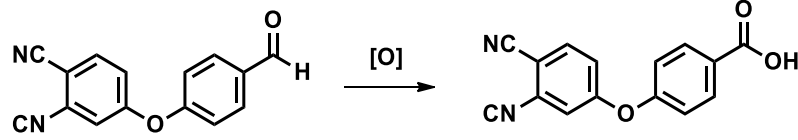
4.1.2. p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu



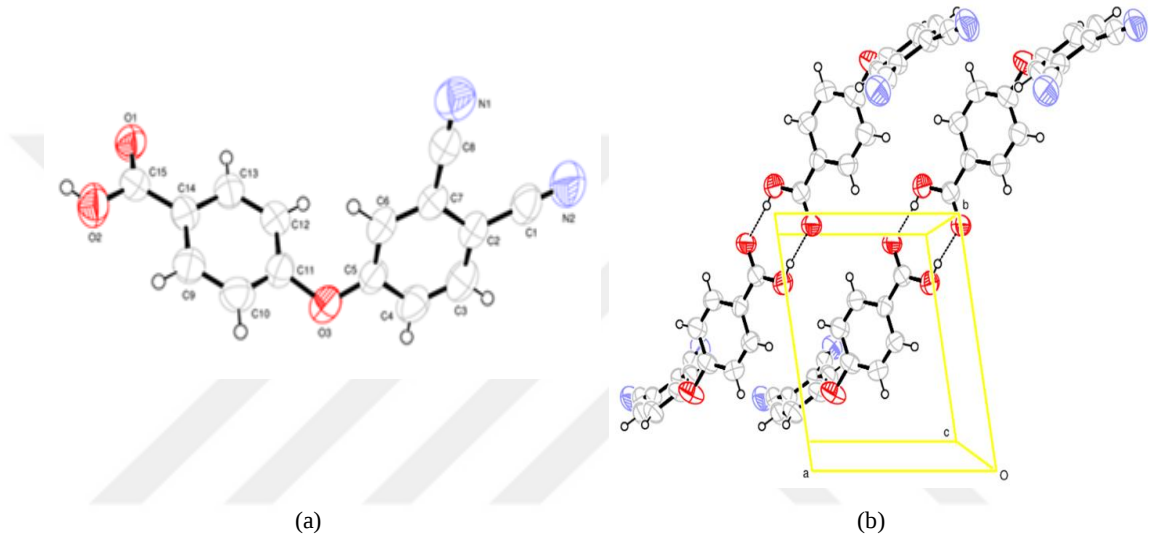
Şekil 4.5. Çinko ftalosiyeninler (13-18)'in genel sentez şeması

p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyeninler (13-18)'in eldesi Şekil 4.5.'de gösterildiği gibidir. İlk adım, ticari olarak mevcut 4-hidroksibenzaldehid'in 4-nitroftalonitril ile oda sıcaklığında DMF içinde, baz katalizörü olarak K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonunu içermektedir. Elde edilen ürün (11) diğer aşamalarda kullanılabilir saflıkta %96 verimle elde edilmiştir [132]. 4-(4-formilfenoksi) ftalonitril (11)'in $CHCl_3$ içinde yavaş buharlaşma yöntemiyle kristallendirilmesi esnasında, elde edilen X-Ray analizi için uygun yapıdaki tek kristalin yapı çözümlemesinde, havaya açık ortam koşullarında 4-(4-karboksifenoksi)-ftalonitrile kolayca kendi kendine oksitlendiğini gözlemledik (Şekil 4.6.). Yapılan X-ışını analizinde, molekülün yapısında moleküllerarası $O-H\cdots O$, $C-H\cdots N$ ve $C-H\cdots O$ hidrojen bağları

gözlenmiştir ve bu etkileşimin oluşumundan dolayı molekül kristal yapısında dimerik formda durduğu gözlenmiştir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.6. 4-(4-karboksifenoksi)-ftalonitril oluşumu



Şekil 4.7. 4-(4-karboksifenoksi)-ftalonitril molekülünün a) X-ışını molekül yapısı b) dimer yapısı

4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) bileşiği literatürdeki mevcut yöntemle göre kuru tolüen içinde etilen glikol ve asit katalizörü olarak p-toluensülfonik asit varlığında, aldehid grubunu koruma amaçlı asetalleme reaksiyonu ile 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) bileşiği elde edilmiştir [133]. Diğer aşamalarda kullanılabilir saflıkta %96 verimle elde edilen ftalonitril türevi 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**)'in çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip n-pentanol içinde, metal tuzu olarak susuz ZnCl_2 ve katalizör olarak kuvvetli bir organik baz olan DBU varlığında 140°C 'de 18 saat boyunca azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmasıyla asetal süstitüe ZnPc (**13**) sentezlenmiştir. DCM içinde çözülüp sıcak metanol ile çöz-çöktür yöntemi kullanılarak temizlenen ftalosiyanın bileşiği (**13**) %85 verimle elde edilmiştir. THF içinde çözülmüş olan ZnPc (**13**)'in asetik asit/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ karışımı içinde asetal gruplarının ayrıştırılması sonucu, fonksiyonel aldehid grubu taşıyan ftalosiyanın (**14**) %70 verimle elde

edilmiştir. Salisilhidrazon süstitüe ftalosiyanin (**15**) eldesi, aldehid süstitüe ZnPc (**14**) ve salisilhidrazin (**4**)'in, THF içinde kaynama sıcaklığında kondenzasyon reaksiyonu ile %87 verimle elde edilmiştir. ZnPc (**15**)'in periferel pozisyonlarındaki salisilhidrazon gruplarının tri-nükleer ftalosiyaninleri (**16-18**) oluşturmak üzere kompleksleşmesi, DMF içinde $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $Ni(OAc)_2$ metal tuzları varlığında KOH tarafından sağlanan bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Kompleksleşmenin tamamlanmasından sonra, reaksiyon ortamına LiCl ilave edilerek ve hava geçirilerek, Mn(II) ve Co(II)'nin Mn(III) ve Co(III)'e oksidasyonu sağlandıktan sonra, mangan ve kobalt koordinasyon bölgelerinin Cl^- ile tamamlanması sağlanmıştır.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, p-hidroksibenzaldehid bileşiğine ait 3158 cm^{-1} 'deki $-OH$ titreşimin kaybolması ve elde edilen 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 2238 cm^{-1} 'de $-C\equiv N$ grubuna ait ve 1257 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1} 'de Ar-O-Ar titreşimlerinin ve 1691 cm^{-1} 'de keskin $-C=O$ grubuna ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması yapının oluştuğu yönündedir (EK32). 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) bileşiği için elde edilen spektrumda, $-C=O$ grubuna ait gerilme titreşimlerinin kaybolması, 2956 , 2888 cm^{-1} 'de alifatik C-H titreşimlerinin, 1205 cm^{-1} 'de C-O-C titreşimlerinin belirmesi yapının oluştuğunu desteklenmektedir (EK35). Ftalosiyanin (**13**) bileşiğinin IR spektrumunda (EK38), 4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) bileşiğine ait $-C\equiv N$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, 2956 , 2881 cm^{-1} 'de alifatik C-H titreşimlerinin ve 1076 cm^{-1} 'de C-O-C titreşimlerinin varlığı, dinitril bileşiğinin tetramerizasyonu sonucu asetal süstitüe ftalosiyanin (**13**) oluştuğunu desteklemektedir. ZnPc (**14**)'nin FT-IR spektrumunda, ZnPc (**13**)'ten asetal gruplarına ait alifatik $-C-H$ ve $-C-O-C$ titreşimlerinin kaybolması, 1696 cm^{-1} 'de keskin $-C=O$ grubuna ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, **14** nolu bileşiğin IR spektrumu yönünden oluşumunu göstermektedir (EK42). Salisilhidrazon süstitüe ZnPc (**15**)'nin oluşumu, FT-IR spektrumunda (EK46) ZnPc (**14**)'ye ait olan $C=O$ gerilme titreşimine ait bandın kaybolması ve 1599 cm^{-1} 'de $C=N$ titreşim bandının ve 1640 cm^{-1} 'de salisilhidrazon grubunun $C=O$ gerilme titreşim bandının ortaya çıkması ile teyit edilmiştir. Amid azotunun N-H titreşimi 3218 cm^{-1} 'de görülürken, $O-H \cdots N$

titreşim bandı $3062-2230\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan bir band olarak gözükmemektedir. Metal kompleks süstitüe ftalosiyanınların (**16-18**) FT-IR spektrumu, serbest ligand (**15**) ile karşılaştırıldığında, 1644 cm^{-1} 'de gözlenen -C=O titreşim bandının kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca, ZnPc (**15**)'te gözlenen 1597 cm^{-1} 'de -C=N titreşim bandının koordinasyondan sonra, ZnPc (**16**) için 1654 cm^{-1} 'e (EK50), ZnPc (**17**) için 1655 cm^{-1} 'e (EK52) ve ZnPc (**18**) için 1651 cm^{-1} 'e (EK54) kaydığı görülmektedir. FT-IR spektrumunda gözlenen bu değışikliklerle, ligandların azometin azotu ve enolat oksijen atomları vasıtasıyla koordinasyonu gerçekleştirilmesiyle yapıların doğruluğunu teyit etmektedir.

Elde edilen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) bileşiği için, 7.92 ppm 'de p-hidroksi benzaldehid'e ait yayvan -OH pikinin kaybolması, aromatik bölgede ftalonitril halkasına ait 7.82 ppm 'de dublet, 7.40 ppm 'de dublet ve 7.35 ppm 'de dubletin dubleti olarak yeni piklerin görünmesi ve 10.03 ppm 'de aldehid protonunun varlığı, ftalonitril türevi (**11**)'in oluştuğunun kanıtı olmuştur (EK33). 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi) ftalonitril (**12**)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, bileşik **11**'e ait olan aldehit protonunun kaybolması, 5.83 ppm 'de asetal grubuna ait -CH piki singlet olarak ve $4.17-4.07\text{ ppm}$ aralığında multipler olarak $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ grubuna ait pikler gözlenmesi aldehid korumanın gerçekleştiğini göstermektedir (EK36). Asetal süstitüe ZnPc (**13**)'in dötoro DMSO içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (EK39) beklenildiği gibi toplam 48 protona ait kimyasal kayma değeri aromatik bölge için $8.73-8.60\text{ (m, 4H, ArH)}$, 8.24 (s, 4H, ArH) , $7.74-7.62\text{ (m, 12H, ArH)}$, $7.59-7.48\text{ (m, 8H, ArH)}$ ppm 'de gözlenirken, asetal grubuna ait olan protonların pikleri 5.86 (d, 4H) , 4.01 (d, 16H) ppm 'de gözükmemektedir. ZnPc (**14**)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $10.00-9.89\text{ ppm}$ 'de aldehid protonunun varlığı ve $\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ ait piklerin gözlenmemesi, asetal korumanın aldehide dönüşümünü göstermektedir (EK43). Salihidrazon süstitüe Pc (**15**) oluşumu için $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, aldehid pikinin kaybolması, $9.14-8.94\text{ ppm}$ aralığında azometin grubuna ait pik oluşumu, salisilhidrazon grubundan kaynaklanan 12.58 (d, 4H) ppm ve 12.13 (s, 4H) ppm 'de yayvan NH ve OH piklerinin oluşumu yapıyı desteklemektedir (EK47).

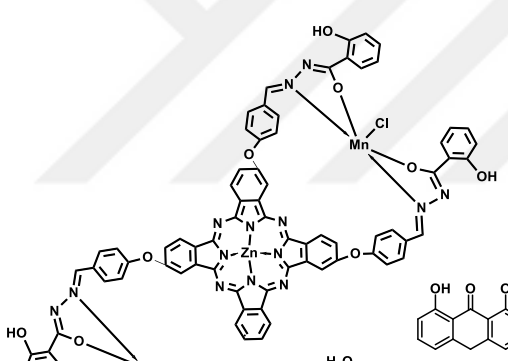
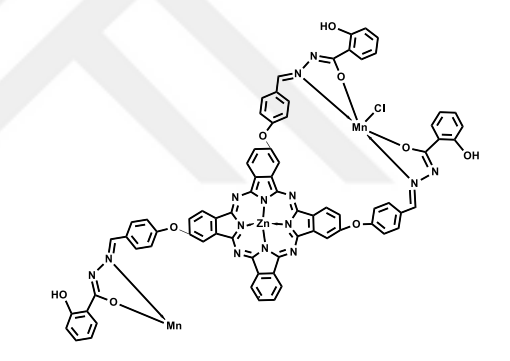
Elde edilen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında, 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda, nitril karbon atomlarına 115.31 ve 114.89 ppm ve aromatik bölgede ftalonitril halkasına ait 159.089, 135.92, 134.07, 122.988, 118.20, 110.55 ppm değerinde sinyallerin varlığı yapıyı desteklemektedir (EK34). Bileşik **11**'den kaynaklanan aldehid karbonu pikinin, 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**12**)'nin ^{13}C -NMR spektrumunda kaybolması ve yerine asetal $-\text{CH}(\text{O})_2-\text{CH}-\text{CH}$ grubunun pikleri 103.13 ppm ve 65.69 ppm'de gözükmesi yapıyı desteklemektedir (EK37). Asetal süstitüe ZnPc (**13**)'in dötoro DMSO içinde alınan ^{13}C -NMR (EK40) spektrumunda, $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubu karbonun kaybolması dinitril bileşiğinden çıkılarak tetramerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Fakat çözünürlük ve agregasyon probleminden dolayı tatmine divi bir spektrum elde edilememiştir. ZnPc (**14**)'nin ^{13}C -NMR spektrumunda, 192.26 ppm'de karbonil karbonuna ait sinyalin gözükmesi ve asetal grubuna ait karbon piklerinin kaybolması yapıyı doğrulamaktadır (EK44). Schiff bazı susbtitue ZnPc (**15**)'nin ^{13}C -NMR spektrumunda aldehid karbonuna ait pikin kaybolması ve 165.54 ppm'de salisilhidrazon grubundan kaynaklanan $\text{C}=\text{O}$ grubunun, 159.89 ppm'de imin oluşumundan kaynaklanan $\text{CH}=\text{N}$ grubu'nun ve 157.98 ppm'de OH grubu bağlı aromatik karbon pikinin oluşması yapıyı desteklemektedir (EK48).

Mangan (III), kobalt (III) ve nikel (II) salisilhidrazon kompleks substitute ftalosiyeninlerin (**16-18**), çözünürlük probleminden ve paramanyetik iyonlar bulundurmaları sebebiyle ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

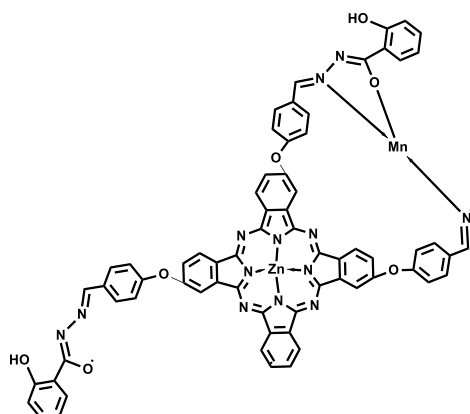
Elde edilen ftalosiyenin moleküllerinin (**13-18**) MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında, **13** nolu bileşik için, $[\text{M}+2]^+$ iyon piki m/z 1236'de ve $[\text{M}+\text{Matriks}]^+$ iyon piki m/z 1464.69'de gözlenmiştir (EK41). **14** nolu ftalosiyenin bileşiği için, $[\text{M}+\text{H}]^+$ iyon piki m/z 1057.91'de ve molekül iyonundan bir OR grubunun kopmasına karşılık gelen $[\text{M}-\text{OR}]^+$ m/z 952.68'de gözlenmiştir (EK45). **15** nolu molekül için, temel pik şeklinde görülen $[\text{M}+\text{H}]^+$ iyon piki m/z 1594.18'de kaydedilmiştir (EK49) ve bu değerler bileşiklerin önerilen yapısını kütle spektrumu açısından desteklemektedir. Kompleks süstitüe ZnPc (**16-18**)'lerin MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumları ise matriks eklentili veya parçalanma ürünlerinin iyon piklerinin gözlenmesi şeklinde elde edilmiştir. ZnPc (**16**) için başlıca görülen

iyon pikleri m/z 1725.13: $[M-C_{14}H_{10}N_2O_3-Cl+Matriks+H_2O]^+$, $[M-C_{14}H_{10}N_2O_3-Cl]^+$ iyon piki 1483.12'de, $[M-C_{21}H_{15}Cl_2N_3O_5Mn]^+$ iyon piki 1255.17'de gözlenmiştir (EK51). ZnPc (**17**) için $[M]^+$ molekül iyon piki, m/z 1783.43'de, $[M-C_7H_5NO_2+Co-Cl_2+Na+H_2O]^+$ parçalanma ve Na, H_2O eklentili iyon piki 1554.15'de ve $[M-C_{21}H_{15}Cl_2CoN_3O_5+2Na]^+$ iyon piki 1306.12'de (EK53), ZnPc (**18**) için, parçalanma ve eklentili olarak iyon pikleri sırasıyla başlıcaları olarak $[M-C_7H_5NO_2+2Na+2H_2O]^+$ iyon piki 1653.54'de, $[M-C_7H_5NO_2+2Na]^+$ iyon piki 1617.56'de, $[M-C_7H_5NO_2+Na]^+$ iyon piki 1595.62'de ve $[M-C_{14}H_{10}N_2O_4-Ni+3Na+H_2O]^+$ iyon piki 1463.09'de gözlenmiştir (EK55). Kütle spektrumunda gözlenen matriks eklentili ve fragment iyon pikleri Tablo 4.5.-4.7.'de gösterildiği gibidir ve sonuçlar önerilen yapılarla uyum içindedir.

Tablo 4.5. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyaninatoçinko(II) (**16**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler

	
Fragment (m/z):1725.13 Hesaplanan Kimyasal yapı: C88H54ClMn2N14O13Zn• Exact Mass: 1723,17 Molecular Weight: 1726,17 m/z: 1723.17 (100.0%), 1726.17 (98.8%), 1724.18 (96.3%), 1725.17 (94.4%),	Fragment (m/z):1483.12 Hesaplanan Kimyasal yapı: C74H42ClMn2N14O9Zn• Exact Mass: 1479,10 Molecular Weight: 1481,92 m/z: 1479.10 (100.0%), 1481.10 (95.4%), 1480.10 (85.6%), 1482.10 (82.5%), 1483.10 (79.8%)

Tablo 4.5. (Devamı)



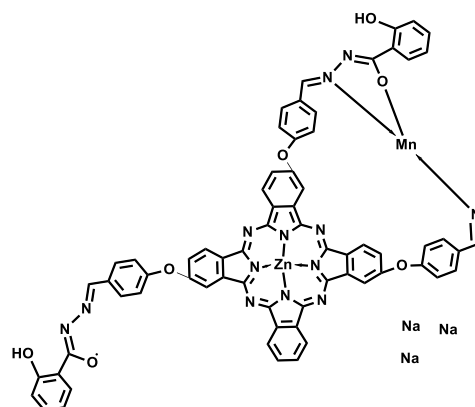
Fragment (m/z): 1255.17

Hesaplanan Kimyasal yapı:

C₆₇H₃₈MnN₁₃O₇Zn₂•

Exact Mass: 1255,17

Molecular Weight: 1257,42

m/z: 1255.17 (100.0%), 1256.17 (77.5%),
1257.17 (62.3%),

Fragment (m/z): 1325.69

Hesaplanan Kimyasal yapı:

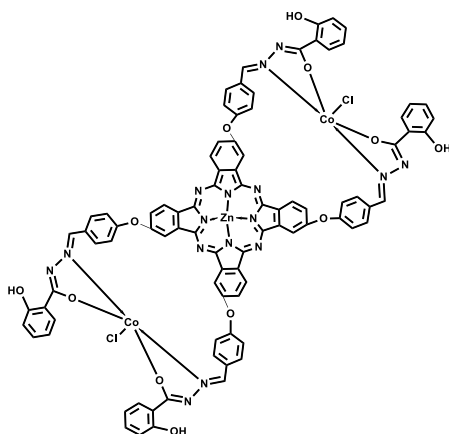
C₆₇H₃₈MnN₁₃Na₃O₇Zn₂•

Exact Mass: 1324,14

Molecular Weight: 1326,39

m/z: 1324.14 (100.0%), 1326.14 (88.2%),
1325.14 (78.0%),

Tablo 4.6. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanoatoçinko(II) (17) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



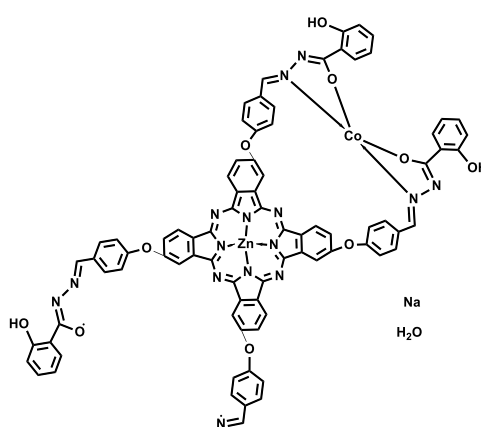
Fragment (m/z): 1783.43

Hesaplanan Kimyasal yapı:

C₈₈H₅₂Cl₂Co₂N₁₆O₁₂Zn

Exact Mass: 1776,13

Molecular Weight: 1779,61

m/z: 1778.13 (100.0%), 1779.13 (99.0%),
1777.13 (78.9%), 1781.13 (71.9%), 1780.13
(57.0%), 1782.13 (37.2%), 1778.14 (35.4%),
1782.12 (28.6%), 1783.12 (25.0%)

Fragment (m/z): 1554.15

Hesaplanan Kimyasal yapı:

C₈₁H₄₉CoN₁₅NaO₁₁Zn₂•

Exact Mass: 1553,23

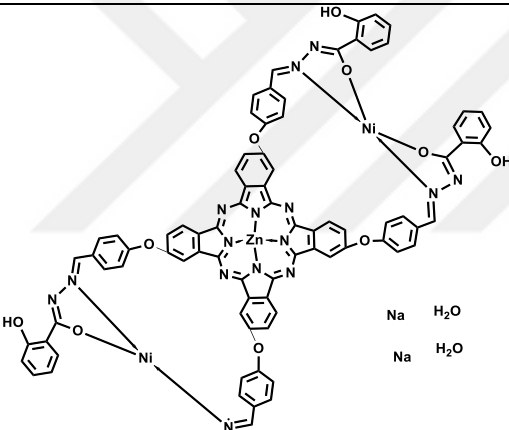
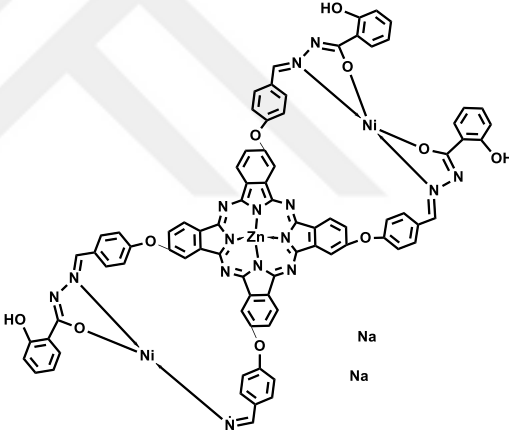
Molecular Weight: 1555,65

m/z: 1553.23 (100.0%), 1554.23 (88.6%)

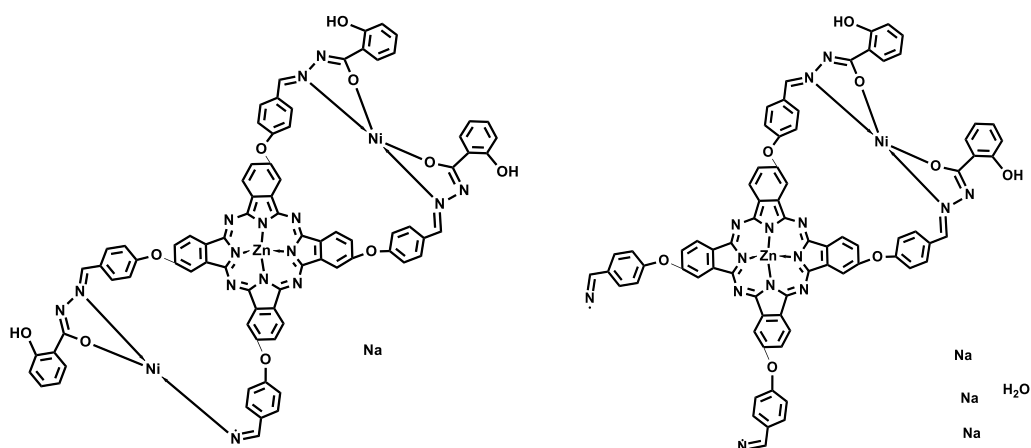
Tablo 4.6. (Devamı)

	Na Na	Fragment (m/z): 1306.12 Hesaplanan Kimyasal yapı: C₆₇H₃₈CoN₁₃Na₂O₇Zn₂• Exact Mass: 1305,14 Molecular Weight: 1307,39 m/z: 1305.14 (100.0%), 1306.15 (73.2%)
--	----------	--

Tablo 4.7. Bis[bis(saldilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyanimatoçinko(II) (**18**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler

	Na H₂O Na H₂O		Na Na
Fragment (m/z):1653.54		Fragment (m/z): 1617.56	
Hesaplanan Kimyasal yapı:C ₈₁ H ₅₁ N ₁₅ Na ₂ Ni ₂ O ₁₂ Zn•		Hesaplanan Kimyasal yapı:C ₈₁ H ₄₇ N ₁₅ Na ₂ Ni ₂ O ₁₀ Zn•	
Exact Mass: 1651,16		Exact Mass: 1615,14	
Molecular Weight: 1655,11		Molecular Weight: 1619,08	
m/z: 1653.16 (100.0%), 1654.16 (98.9%)		m/z: 1617.14 (100.0%), 1618.14 (96.0%), 1620.14 (80.1%)	

Tablo 4.7. (Devamı)



Fragment (m/z):1595.62

Hesaplanan Kimyasal yapı:

C₈₁H₄₇N₁₅NaNi₂O₁₀Zn•

Exact Mass: 1592,15

Molecular Weight: 1596,09

m/z: 1594.15 (100.0%), 1595.15 (99.1%)

Fragment (m/z): 1463.09

Hesaplanan Kimyasal yapı:

C₇₄H₄₄N₁₄Na₃Ni₂O₉Zn₂•

Exact Mass: 1463,18

Molecular Weight: 1466,27

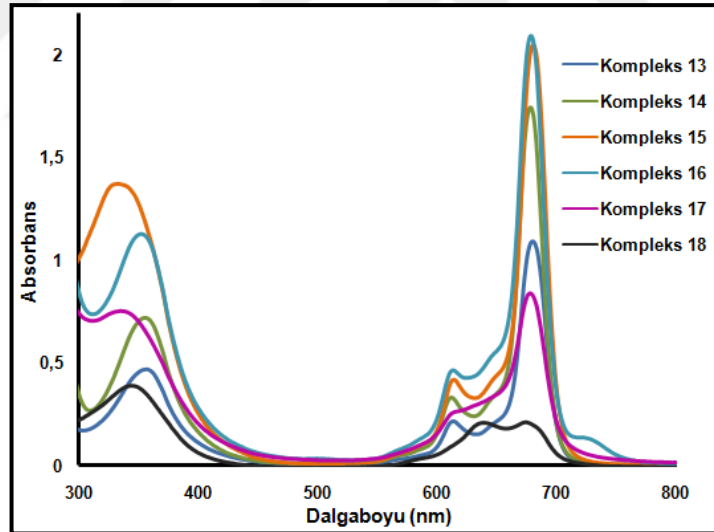
m/z: 1463.18 (100.0%), 1465.17 (96.0%)

Hazırlanan tüm ftalosiyanınların (13-18) alınan elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde olup, kompleks süstitüe ftalosiyanınlar (16-18)'in Zn, Mn, Co ve Ni metal içeriklerinin belirlenmesi için ICP-OES ölçümleri yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan metal içerikleri ve bulunan deneysel sonuçların uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen elementel analiz ve ICP-OES verileri Tablo 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Sentezlenen ftalosiyanınlar (13-18) için tespit edilen elementel analiz ve ICP-OES değerleri

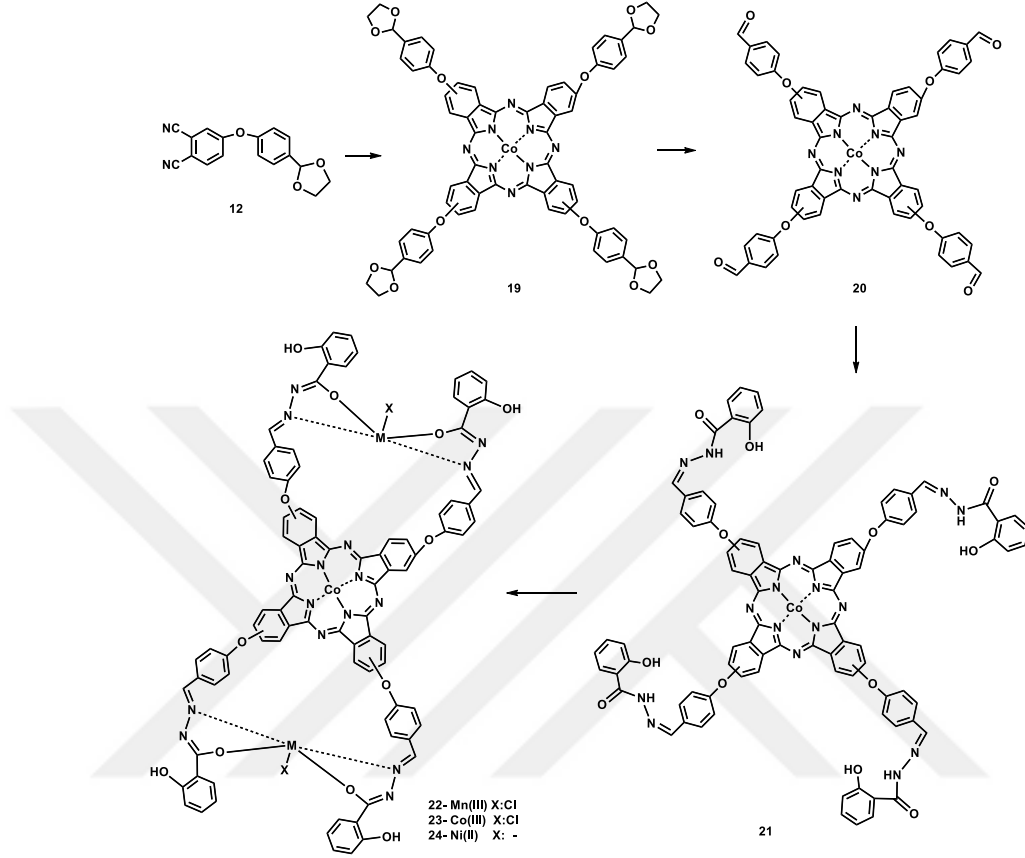
Bil.	Hesaplanan										Ölçülen		
	N	C	H	O	Cl	Zn	Mn	Co	Ni	ICP-OES	N	C	H
13	9,08	66,16	3,92	15,55	-	5,30	-	-	-	-	8,92	65,87	4,02
14	10,59	68,09	3,05	12,09	-	6,18	-	-	-	-	9,52	68,60	3,17
15	14,05	66,27	3,54	12,04	-	4,1	-	-	-	-	14,08	66,90	3,94
16	12,65	59,66	2,96	10,84	4,00	3,69	6,20	-	-	Zn: 3,38 Mn: 6,32	12,28	59,32	2,78
17	12,59	59,39	2,95	10,79	3,98	3,67	-	6,62	-	Zn: 3,39 Co: 6,82	12,38	59,14	2,65
18	13,12	61,87	3,07	11,24	-	3,83	-	-	6,87	Zn: 3,22 Ni: 6,24	12,98	61,14	2,85

Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.8.), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı, sırasıyla **13** nolu bileşik için $\lambda_{\max}$ ($\log \epsilon$) 680 (5.04) nm’de, **14** nolu bileşik için 678 (5.24) nm’de, **15** nolu bileşik için 680 (5.31) nm’de, **16** nolu bileşik için 678 (5.32) nm’de, **17** nolu bileşik için 678 (4.92) nm’de şiddetli bir absorpsiyon şeklinde ve Q bandının yanında zayıf omuz şeklinde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Pc makrosiklik halkası, π - π istiflenmesi ile birbirleriyle molekül içi ve moleküller arası etkileşim yapabilir ve monomerden dimer ve daha yüksek komplekslere geçişte yığılmalar oluşturabilir. Nikel kompleks süstitüe ZnPc (**18**) bileşik için alınan UV-Vis spektrumunda, Q bandının absorpsiyon şiddetinin azalması, genişlemesi veya yarıma oluşması şeklinde gözlenen agregasyonun sonucu olarak ve nikel komplekslerinin metal-ligand etkileşimi ile oktahedral kompleksler oluşturma eğiliminin bir sonucu olarak Q bandı 675 (4.33) ve 639 (4.32) nm’de iki pik şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 4.8. Ftalosiyenin bileşiklerinin (**13-18**) 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu

4.1.3. p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe kobalt ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 4.9. Kobalt ftalosiyeninler (19-24)'in genel sentez şeması

p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe kobalt ftalosiyeninler (19-24)'in eldesi Şekil 4.9.'de gösterildiği gibidir. Asetal grup süstitüe kobalt ftalosiyenin (19), ftalonitril türevi (12)'nin tetramerizasyonu ile n-pentanol içinde susuz Co(II) tuzu ve güçlü bir baz olan DBU varlığında 140°C'de 18 saat boyunca azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmasıyla %88 verimle elde edilmiştir. THF içinde çözülmüş olan CoPc (19)'in asetik asit/FeCl₃.6H₂O karışımı içinde asetal gruplarının ayrıştırılması sonucu, fonksiyonel aldehid grubu taşıyan ftalosiyenin (20) %84 verimle elde edilmiştir. Salisilhidrazon süstitüe kobalt ftalosiyenin (21) eldesi, aldehid süstitüe CoPc (20) ve salisilhidrazin (4)'in, THF içinde kaynama sıcaklığında kondenzasyon reaksiyonu ile %92 verimle elde edilmiştir. CoPc (20)'in tri-nükleer ftalosiyeninleri (22-24) oluşturmak üzere kompleksleşmesi, DMF içinde MnCl₂.4H₂O, CoCl₂.6H₂O ve

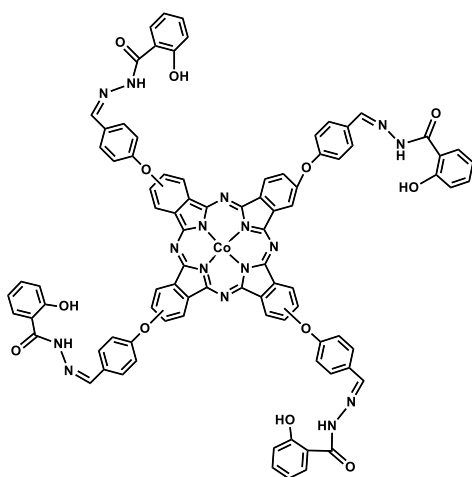
Ni(OAc)₂ metal tuzları varlığında KOH tarafından sağlanan bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Kompleksleşmenin tamamlanmasından sonra, reaksiyon ortamına LiCl ilave edilerek ve hava geçirilerek, Mn(II) ve Co(II)'nin Mn(III) ve Co(III)'e oksidasyonu sağlandıktan sonra, mangan ve kobalt koordinasyon bölgelerinin Cl⁻ ile tamamlanması sağlanmıştır [133].

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, CoPc (**19**)'un FT-IR spektrumunda, (4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) bileşiğine ait $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, dinitril bileşiğinin tetramerizasyonunun gerçekleştiğini göstermekle birlikte, alifatik C-H titreşimleri 2949, 2882 cm^{-1} 'de ve C-O-C titreşimleri 1078 cm^{-1} 'de görülmektedir (EK56). CoPc (**19**)'un asetal gruplarına ait alifatik -C-H ve -C-O-C titreşimlerinin kaybolması, 1693 cm^{-1} 'de keskin $\text{C}=\text{O}$ grubuna ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, **20** nolu bileşiğin FT-IR spektrumu yönünden oluşumunu göstermektedir (EK 58) Schiff bazı süstitüe CoPc (**21**)'in oluşumu FT-IR spektrumunda (EK60) CoPc (**20**)'ye ait olan $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine ait bandın kaybolması ve 1597 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{N}$ titreşim bandının ve 1643 cm^{-1} 'de salisilhidrazon grubunun $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim bandının ortaya çıkması ile teyit edilmiştir. Amid azotunun N-H titreşimi 3204 cm^{-1} 'de görülürken, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ titreşim bandı 3063-2168 cm^{-1} aralığında yayvan bir band olarak gözükmemektedir. Metal kompleks süstitüe ftalosiyeninlerin (**22-24**) FT-IR spektrumu, serbest ligand (**21**) ile karşılaştırıldığında, 1643 cm^{-1} 'de gözlenen $\text{C}=\text{O}$ titreşim bandının kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca, CoPc (**21**)'de gözlenen 1597 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{N}$ titreşim bandının koordinasyondan sonra, CoPc (**22**) için 1649 cm^{-1} 'e (EK62), CoPc (**23**) için 1650 cm^{-1} 'e (EK64) ve CoPc (**24**) için 1593 cm^{-1} 'e (EK66) kaydığı görülmektedir. FT-IR spektrumunda gözlenen bu değişikliklerle, ligandların azometin azotu ve enolat oksijen atomları vasıtasıyla koordinasyonu gerçekleştirmesiyle yapıların doğruluğunu teyit etmektedir.

Mangan (III), kobalt (III) ve nikel (II) salisilhidrazon kompleks substitute kobalt ftalosiyeninlerin (**22-24**), merkezi paramanyetik iyonlar bulundurmaları sebebiyle ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınamamıştır.

Elde edilen ftalosiyanin moleküllerinin (**22-24**) MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında, **19** nolu bileşik için $[M]^+$ iyon piki m/z 1228.56'de ve $[M+H_2O]^+$ iyon piki m/z 1245.66'de gözlenmiştir (EK57). **20** nolu bileşik için $[M+Matrix+2Na+H_2O]^+$ iyon piki m/z 1342.31'de gözlenmiştir (EK59). **21** nolu bileşik için, $[M]^+$ iyon piki m/z 1588'de, 2 süstitüentin imin azotundan ayrılmasına karşılık $[M-2C_7H_6NO_2]^+$ iyon piki m/z 1318.76'de ve molekülden bir -R grubunun kopmasına karşılık gelen $[M-(C_{14}H_{11}N_2O_2, C_7H_5O_2)]^+$ iyon piki m/z 1229'de gözlenmiştir (EK61). **22** nolu bileşik için parçalanma süstitüentin imin azotundan ayrılmasına ve bir -R grubunun kopmasına karşılık gelen $[M-(C_{14}H_{10}N_2O_3, C_7H_5NO_2, 2Cl)]^+$ iyon piki m/z 1249'de gözlenmiştir (EK63). **23** nolu bileşik için 1 – OR grubunun kopmasına karşılık gelen $[M-C_{14}H_{10}N_2O_3, Cl]^+$ iyon piki m/z 1484'te ve Na eklentili 2 –OR grubunun kopmasına karşılık gelen $[M-2(C_{14}H_{10}N_2O_3), Cl+2Na]^+$ iyon piki 1277.79'da gözlenmiştir (EK65). **24** nolu bileşik için $[M]^+$ iyon piki m/z 1706.9'de, ve fragment iyon pikleri m/z 1645.07 ve 1511.77'de görülmektedir (EK67). Kütle spektrumunda gözlenen matriks eklentili ve fragment iyon pikleri Tablo 4.9.-4.12.'da gösterildiği gibidir ve sonuçlar önerilen yapılarla uyum içindedir.

Tablo 4.9. Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]ftalosiyaninatokobalt(II) (**21**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



Molekül iyon (M^+) (m/z):1588

Hesaplanan Kimyasal yapı:

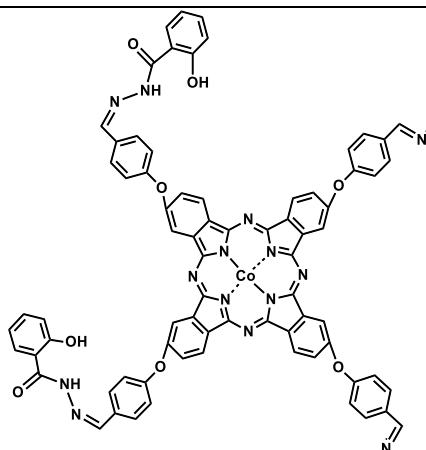
$C_{88}H_{56}CoN_{16}O_{12}$

ExactMass: 1587,36

MolecularWeight: 1588,42

m/z : 1588.36 (100.0%), 1587.36 (98.5%),
1589.37 (45.1%)

Tablo 4.9. (Devamı)



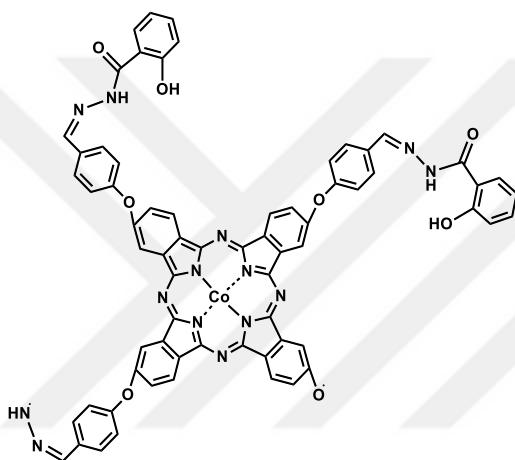
Fragment (m/z):1318.7

Hesaplanan Kimyasal yapı:

 $C_{74}H_{44}CoN_{14}O_8$

ExactMass: 1315,28

MolecularWeight: 1316,16

m/z: 1315.28 (100.0%), 1316.28 (85.5%),
1317.29 (32.2%), 1318.29 (9.8%)

Fragment (m/z):1229.3

Hesaplanan Kimyasal yapı:

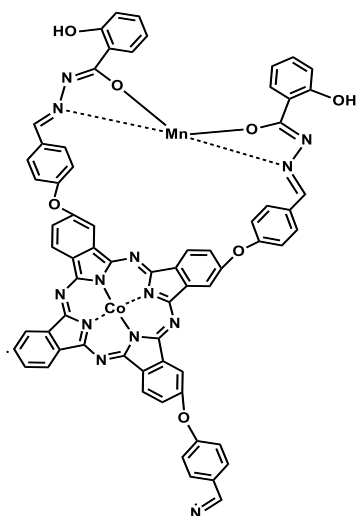
 $C_{67}H_{40}CoN_{14}O_8$

ExactMass: 1227,25

MolecularWeight: 1228,06

m/z: 1227.25 (100.0%), 1228.25 (78.4%),
1229.26 (26.4%)Tablo 4.10. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]ftalosiyaniminatokobalt(II) (**22**) MALDI-TOF

kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



Fragment (m/z):1249.5

Hesaplanan Kimyasal yapı:

 $C_{67}H_{37}CoMnN_{13}O_7$

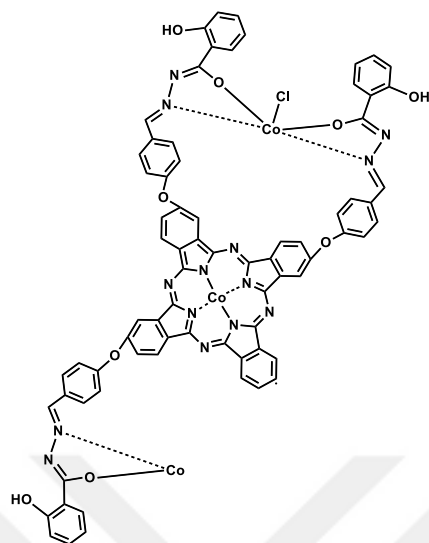
ExactMass: 1249,17

MolecularWeight: 1249,96

m/z: 1249.17 (100.0%), 1250.17 (73.2%),
1251.17 (31.3%)

Tablo 4. 11. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)]ftalosiyaniatokobalt(II) (**23**) MALDI-TOF

kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



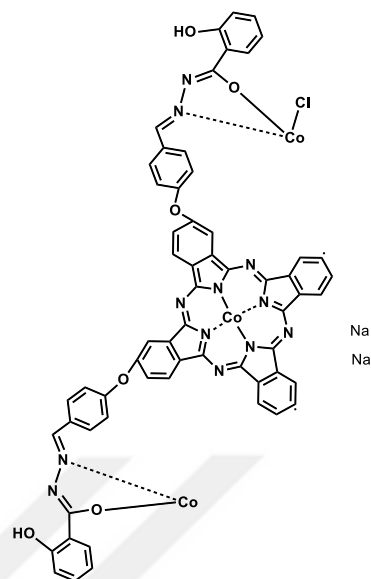
Fragment (m/z):1484.1

Hesaplanan Kimyasal yapı:

 $C_{74}H_{42}ClCo_3N_{14}O_9$

ExactMass: 1482,09

MolecularWeight: 1483,47

m/z: 1482.09 (100.0%), 1483.10 (80.9%),
1484.09 (36.2%), 1484.10 (34.1%).

Fragment (m/z):1277.7

Hesaplanan Kimyasal yapı:

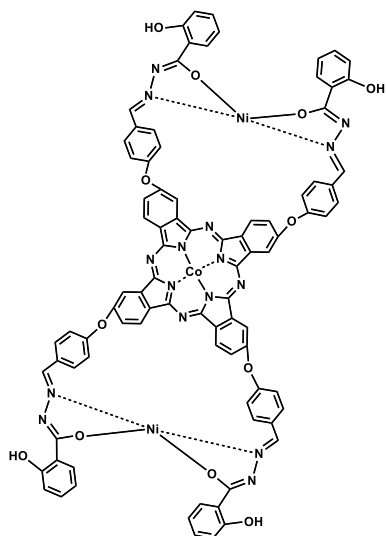
 $C_{60}H_{32}ClCo_3N_{12}Na_2O_6$

ExactMass: 1274,00

MolecularWeight: 1275,21

m/z: 1274.00 (100.0%), 1275.01 (65.5%),
1276.00 (32.1%), 1277.01 (27.1%).Tablo 4.12. Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)]ftalosiyaniatokobalt(II) (**24**) MALDI-TOF

kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler

Molekül iyon (M^+) (m/z):1706.9

Hesaplanan Kimyasal yapı:

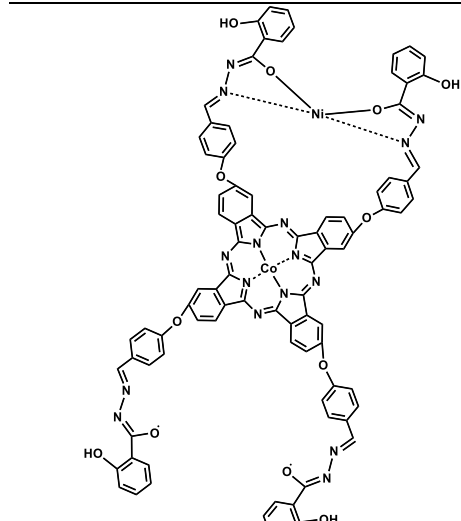
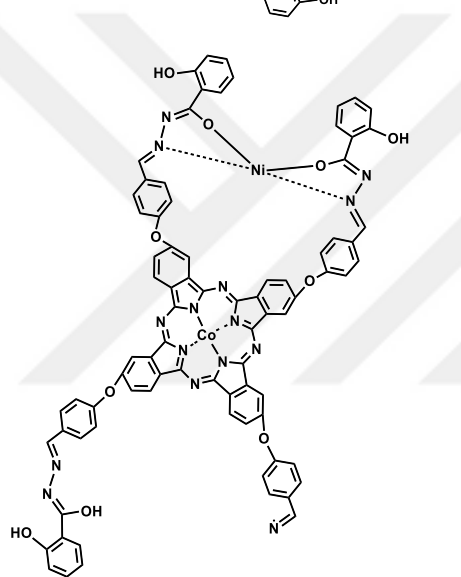
 $C_{88}H_{52}CoN_{16}Ni_2O_{12}$

ExactMass: 1699,20

MolecularWeight: 1701,77

m/z: 1700.20 (100.0%), 1699.20 (98.5%),
1701.19 (76.0%), 1702.20 (75.9%).

Tablo 4.12. (Devamı)

	Fragment (m/z):1645.1 Hesaplanan Kimyasal yapı: $C_{88}H_{52}CoN_{16}NiO_{12}$ ExactMass: 1641,26 MolecularWeight: 1643,08 m/z: 1641.26 (100.0%), 1642.27 (96.2%), 1643.27 (48.3%).
	Fragment (m/z):1511.7 Hesaplanan Kimyasal yapı: $C_{81}H_{48}CoN_{15}NiO_{10}$ ExactMass: 1507,24 MolecularWeight: 1508,97 m/z: 1507.24 (100.0%), 1508.24 (93.5%), 1509.25 (38.7%).

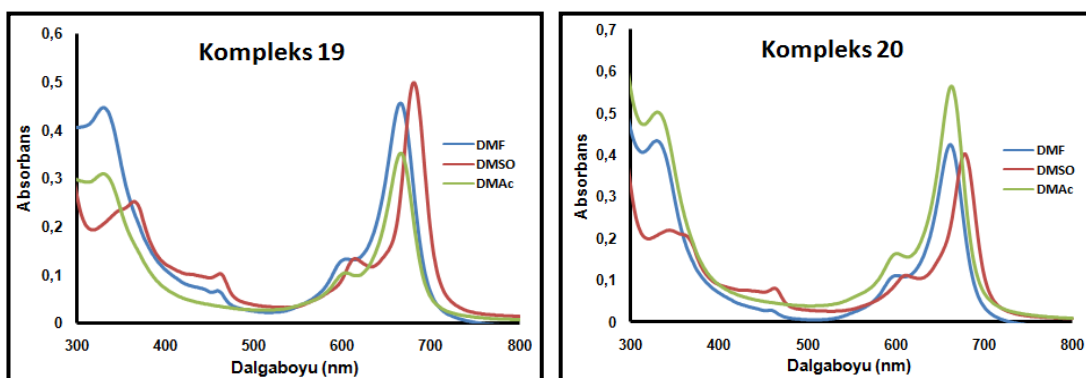
Hazırlanan tüm ftalosiyanınların (19-24) alınan elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde olup, kompleks süstitüe ftalosiyanınlar (22-24)'in için dahil Zn, Mn, Co ve Ni metal içeriklerinin belirlenmesi için ICP-OES ölçümleri yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan metal içerikleri ve bulunan deneysel sonuçların uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen elementel analiz ve ICP-OES verileri Tablo 4.13.'de verilmiştir.

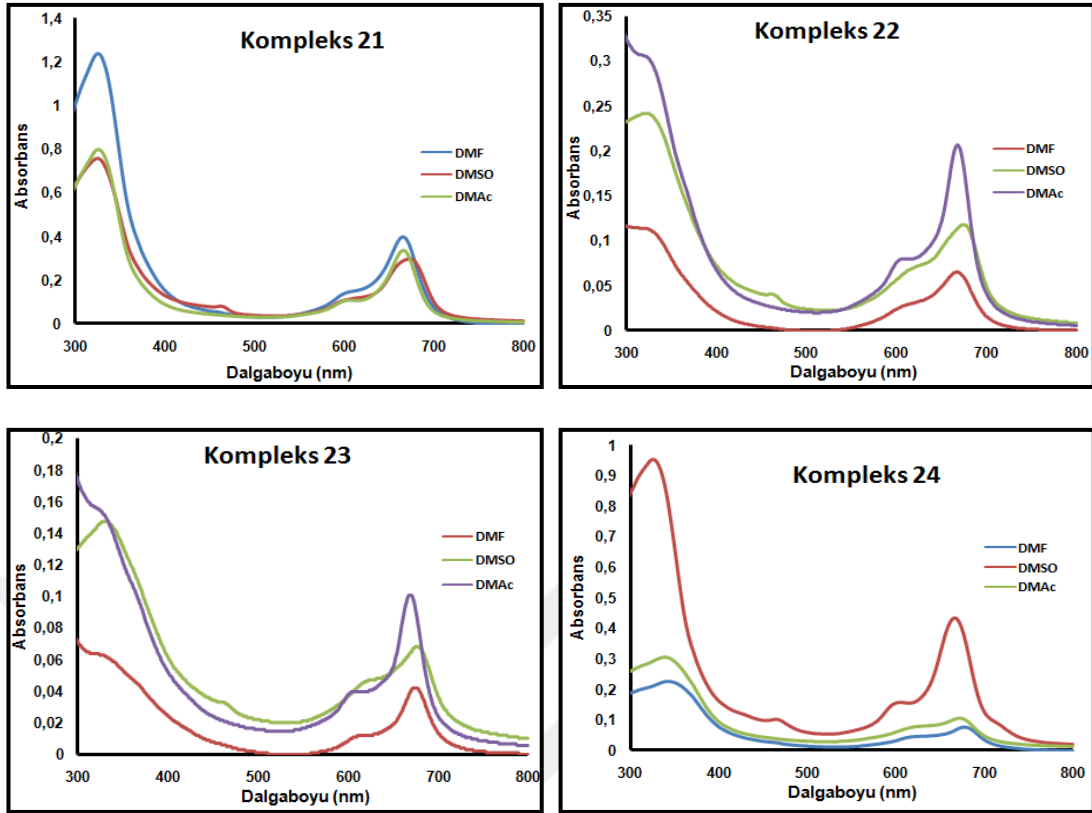
Tablo 4.13. Sentezlenen ftalosiyeninler (19-24) için tespit edilen elementel analiz ve ICP-OES değerleri.

Bil.	Hesaplanan										Ölçülen		
	N	C	H	O	Cl	Zn	Mn	Co	Ni	ICP-OES	N	C	H
19	9,12	66,50	3,94	15,63	-	-	-	4,80	-	-	8,97	66,24	4,02
20	10,65	68,51	3,07	12,17	-	-	-	5,60	-	-	10,76	68,32	3,29
21	14,11	66,54	3,55	12,09	-	-	-	3,71	-	-	14,18	66,17	3,82
22	12,70	59,88	2,97	10,88	4,02	-	6,22	3,34	-	Co: 3,02 Mn: 6,83	12,32	59,38	2,76
23	12,64	59,61	2,96	10,83	4,00	-	-	9,97	-	Co: 9,68	12,38	59,14	3,08
24	13,17	62,11	3,08	11,28	-	-	-	3,46	6,90	Co: 3,75 Ni: 7,03	12,92	61,86	3,25

Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda, polarite ve baziklik açısından karşılaştırmak için DMSO, DMF ve DMAc gibi 3 farklı çözücü içinde alınan UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.10.), CoPc (19-24) bileşikleri için $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı 660-680 nm aralığında gözlenirken, Soret bandları 319-342 nm aralığında gözlenlenmiştir. DMAc, kullanılanlar arasında en bazik çözücüdür ve daha fazla iyonik etkileşim sağlar

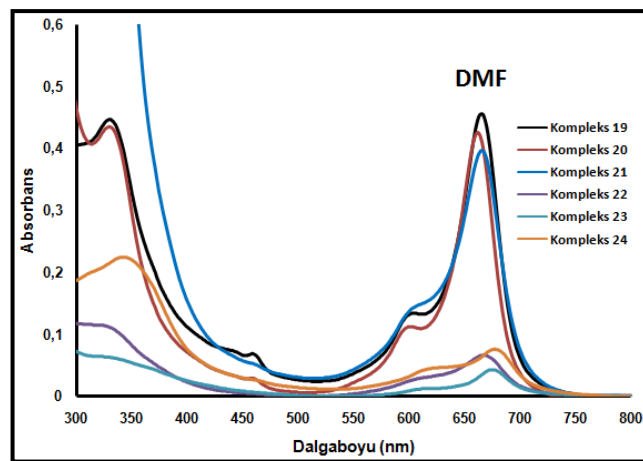
Bileşik 20, 22 ve 23' ün DMAc içindeki çözünürlüğü, π - π istiflenmesinin azalmasıyla artmıştır. 19 ve 24 nolu bileşiklerin ise çözünürlüğü DMSO içinde daha iyi olduğu gözlenmiştir. 19 ve 20 nolu bileşikler için şiddetli ve dar Q bant absorpsiyonları, çözeltilerdeki monomerik türlerin varlığını göstermektedir. Diğer taraftan, ftalosiyenin bileşiklerinin yüksek agregasyon eğilimi, 22-24 nolu bileşiklerde olduğu gibi zayıf çözünürlüğe, geniş bantların ortaya çıkmasına ve yoğunlukların azalmasına neden olurlar (Şekil 4.11.).

Şekil 4.10. Ftalosiyenin bileşiklerinin (19-24) 1×10^{-5} M konsantrasyonda UV-Vis Spektrumları.



Şekil 4.10. (Devamı)

Sentezlenen CoPc türevlerinin (19-24), DMF için karşılaştırmalı olarak UV-Vis grafiği Şekil 4.11.'deki gibidir ve DMF, DMSO ve DMAc içerisindeki Q bandı ve B bandı değerleri Tablo 4.14.'te gösterildiği gibidir.



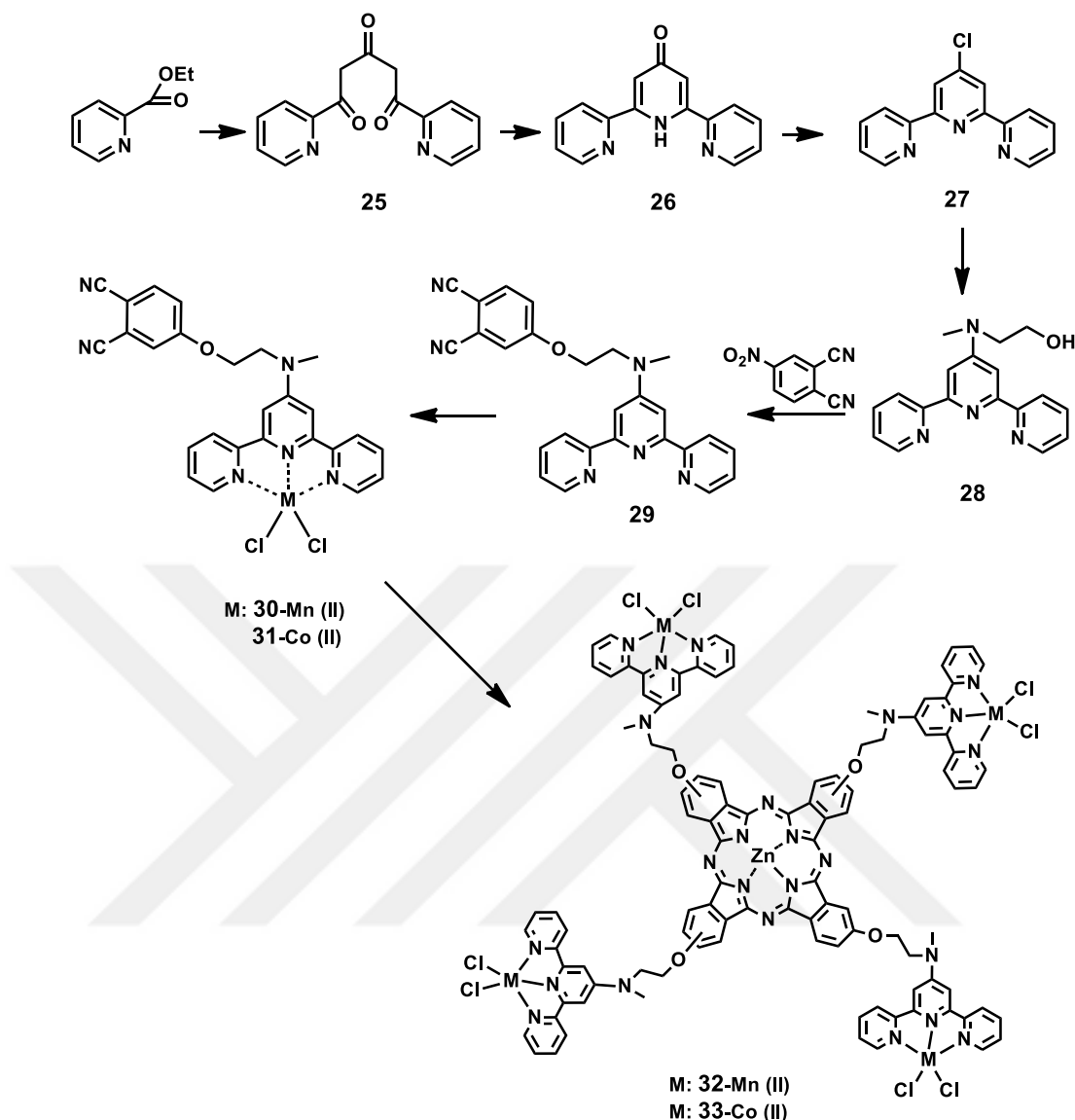
Şekil 4.11. Ftalosiyanın bileşiklerinin (19-24) 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMF içinde karşılaştırmalı UV-Vis spektrumları.

Tablo 4.14. CoPc türevlerinin (19-24) DMF, DMSO ve DMAc içerisindeki Q Bandı ve B bandı değerleri

Bileşik	Çözücü	Q bandı $\lambda_{\max}$ (nm)	B Bandı $\lambda_{\max}$ (nm)
19	DMF	665, 604	330
	DMSO	680, 614	364
	DMAc	666, 603	329
20	DMF	662, 601	329
	DMSO	678, 612	344
	DMAc	663, 601	330
21	DMF	666, 600	326
	DMSO	673, 606	325
	DMAc	666, 606	326
22	DMF	668, 610	324
	DMSO	675, 621	322
	DMAc	668, 607	325
23	DMF	675, 611	319
	DMSO	678, 624	330
	DMAc	669, 608	327
24	DMF	677, 622	342
	DMSO	666, 605	325
	DMAc	672, 620	339

4.1.4. Terpiridin kompleks süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu

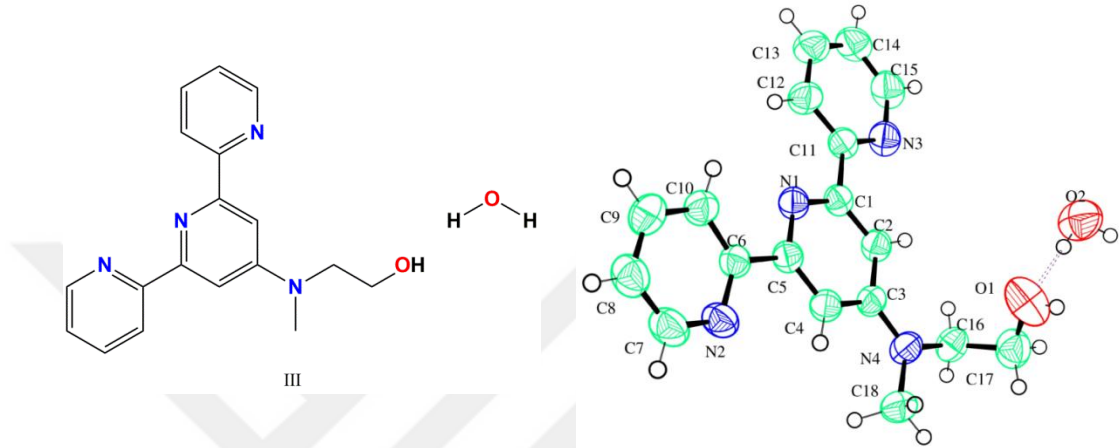
Terpiridin komplekslerinin (30-33) eldesi Şekil 4.12.'de gösterildiği gibidir. Süstitüe terpiridinlerin sentezi için çok sayıda yöntem bilinmektedir. Terpiridinlerin en yaygın hazırlanma metodu halka birleştirme metodolojisidir. Çalışmamızda uyguladığımız bu yöntem, 2-asetil piridin kondensasyonu ve ardından halka kapanmasını içerir [134]. Kullanılan yöntem, küçük ve büyük ölçekli uygulanabilir olmanın ana avantajına sahip olan üç aşamalı bir reaksiyonu kapsar. Çalışmamız, ticari olarak mevcut 2-asetil piridin'in aseton ile bazik ortamda olan kondenzasyonu sonucu 1,3,5-triketon'un (25) %80 verimle oluşmasıyla başlatılmıştır. Triketonun daha sonra halkayı kapatmak için amonyum asetat ile reaksiyonundan 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (26) bileşiği %70 verimle elde edilmiştir.



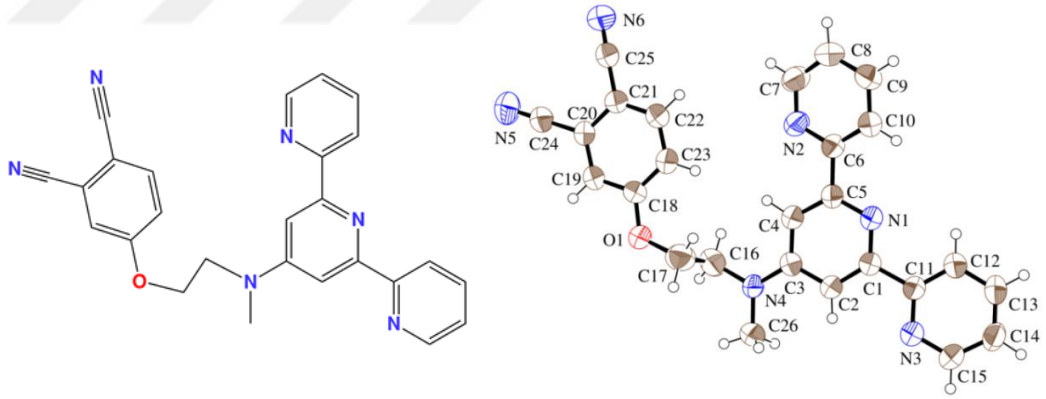
Şekil 4.12. Terpiridin kompleks süstitüe ftalosiyanınların (32-33) genel sentez şeması

4'-kloro ile süstitüe edilmiş terpiridin (27), piridon bileşiğinin, klorlama reaktifi PCl_5 ile POCl_3 içinde ile kaynama sıcaklığında 24 saat süren reaksiyonda ardarda aromatzasyon ve klorlama gerçekleşmesi sonucu %72 verimle elde edilmiştir. Amin süstitüe terpiridin ligandı (28), 4'-kloro-2,2':6',2''-terpiridin (27)'nin 2-(metilamino) etanol ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Hedef ürün,su ile çöktürölerek ve filtrasyon ile %83 verimle elde edilmiştir. Elde edilen molekülün (28) CHCl_3 içinde kristallendirilmesiyle, X-Ray analizi için uygun yapıda tek kristal elde edilmiştir (Şekil 4.13.). 28 nolu bileşiğinin 4-nitroftalonitril ile oda sıcaklığında ve ardından 60°C 'de DMF içinde, baz katalizörü olarak K_2CO_3 varlığında nükleofilik

aromatik substitusyon reaksiyonu sonucu 4-(2-([2,2':6',2''-terpiridin]-4'-yil(metil)amino)etoksi)ftalonitril (**29**) %85 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ürünün (**29**) CHCl_3 içinde kristallendirilmesiyle elde edilen X-ışını sonucu Şekil 4.14.'deki gibidir. Ligand **29**'un kompleksleştirilmesi, etanolde, **30** nolu kompleks için $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **31** nolu kompleks için $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibi ilgili metal tuzları ile gerçekleştirildi.



Şekil 4.13. **28** numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı.



Şekil 4.14. **29** numaralı molekülün X-ışını molekül yapısı

Tetra-terpiridin metal kompleks süstitüe ZnPc türevleri **32** ve **33**, argon atmosferi altında, DMF/n-pentanol karışımı içinde, DBU ve susuz ZnCl_2 varlığında geri soğutucu altında kaynatılmasıyla, ftalonitril türevleri **30** ve **31**'in siklotetramerizasyon reaksiyonu ile sırasıyla %50 ve %56 verimlerle elde edilmişlerdir [135].

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (**25**)'un FT-IR spektrumunda, etil pikolinat başlangıç maddesinin 1737 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{O}$ titreşiminin kaybolması ve keton karbonil grubunun 1607 cm^{-1} 'de belirmesi yapının oluştuğu yönündedir (EK68). **26** nolu bileşik için elde edilen spektrumda, 3291 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ titreşiminin ve 1686 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{O}$ grubunun varlığı ile yapı desteklenmektedir (EK71). Kloro sübstitüe terpiridin (**27**) için elde edilen spektrumda, aromatikliğin sağlanmasıyla, piridin halkasına ait $\text{C}=\text{N}$ ve aromatik $\text{C}=\text{C}$ gruplarına ait bandlar sırasıyla 1584 cm^{-1} ve $1574\text{--}1554\text{ cm}^{-1}$ 'de gözükmetedir (EK74). 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpiridin (**28**)'in FT-IR spektrumunda, 3211 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ gerilmesinin, $2938\text{--}2869\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesinin 1240 cm^{-1} 'de Ar., C-N titreşimlerinin oluşması yapıyı desteklemektedir (EK77). Ftalonitril sübstitüe terpiridin (**29**) bileşiğinin spektrumu, $-\text{OH}$ grubu titreşim bandının kaybolması ve 2235 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun varlığı ile farklılaşmıştır (EK80). Metal kompleks terpiridin türevi bileşiklerin (**30-31**) FT-IR spektrumunda, piridin halkasının 1600 cm^{-1} 'deki $-\text{C}=\text{N}$ titreşimi, koordinasyon gerçekleşmesi üzerine, sırasıyla **30** nolu kompleks için 1609 cm^{-1} ve **31** nolu kompleks için 1620 cm^{-1} 'e kaymıştır (EK84 ve EK86). **30** ve **31** nolu ftalonitril bileşiklerinden başlanarak elde edilen ftalosiyanın bileşiklerinin (**32-33**) IR spektrumunda, $-\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, tetramerizasyonun gerçekleşmesi sonucu hedef bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir (EK88 ve EK90).

Elde edilen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (**25**)'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu bileşiğin keto-enol (%65/%35) tautomerisini içerir şekilde, aromatik protonlar, $8.69\text{--}7.38\text{ ppm}$ aralığında, 6.81 ppm 'de $=\text{C-H}$ ve 4.46 ppm 'de $-\text{CH}_2$ gruplarına ait pikler gözükmetedir (EK69). 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (**26**)'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, piridon halkasının $-\text{NH}$ grubuna ait protonları 11.98 ppm 'de, aromatik protonlar $8.80\text{--}7.42\text{ ppm}$ aralığında, vinilik proton 7.09 ppm 'de gözükmetedir (EK72). **27** nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, $\text{C}=\text{C-H}$ protonlarının kaybolması ile ve $8.69\text{--}7.32\text{ ppm}$ aralığında aromatik protonların varlığı ile yapı desteklenmektedir (EK75). **28** nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 3.84 ve 3.65 ppm 'de alifatik $-\text{CH}_2$ protonları ve 3.11 ppm 'de alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarının varlığı yapıda amin sübstitüsyonun gerçekleştiğini

göstermektedir ve aromatik protonlar 8.60-7.26 ppm aralığında gözükmemektedir (EK78). Ftalonitril süstitüe terpiridin (**29**) bileşiği için, alifatik protonlar 4.43-3.17 ppm aralığında gözlenirken, aromatik protonlar 8.65-7.38 ppm aralığındadır ve ftalonitril halkasına ait olan aromatik protonların varlığı yapıyı desteklemektedir (EK81).

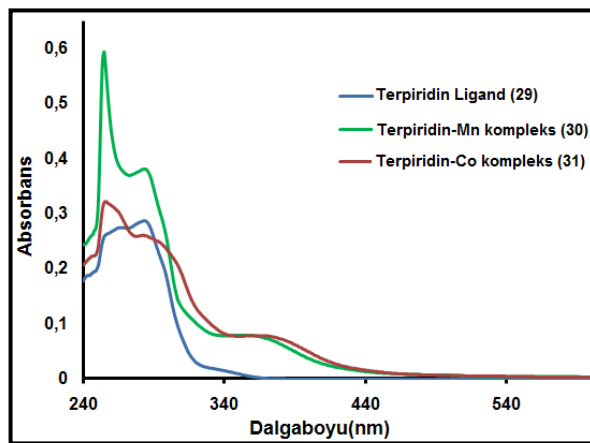
Elde edilen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında, 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (**25**)'un ^{13}C -NMR spektrumu bileşiğin keto-enol (%65/%35) tautomerisini içermesinden dolayı toplam 14 karbona ait pikler 195.90-49.38 ppm aralığında görülmektedir. Farklılandırmak açısından, keto formuna ait olan vinilik karbon piki 98.89 ppm'de, enol formuna ait CH_2 piki 49.38 ppm'de görülmektedir (EK70). 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (**26**)'un ^{13}C -NMR spektrumunda, karbonil grubu piki 192.97 ppm'de, vinilik karbon 114.01 ppm'de, aromatik karbonlar 194.70-120.58 ppm aralığında görülmektedir (EK73). **27** nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda, piridon halkasına ait olan karbonil grubu ve vinilik karbon piklerinin kaybolması ile ve 156.86-121.31 ppm aralığında aromatik karbon piklerinin varlığı ile yapı desteklenmektedir (EK76). **28** nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda, aromatik karbon pikleri 157.04-104.06 ppm aralığında beklendiği gibi gözlenirken, 38.59 ppm'de $-\text{CH}_3$ karbon piki, 59.70 ve 53.93 ppm'de alifatik $-\text{CH}_2$ karbon piklerinin varlığı substitusyon reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir (EK79). Ftalonitril süstitüe terpiridin (**29**) bileşiği için, aromatik karbonlar 162.20-104.01 ppm aralığında gözlenirken, alifatik karbonlar (CH_2) 67.39 ve 50.22 ppm'de ve $-\text{CH}_3$ karbon piki 38.71 ppm'de gözlenmiştir. 116.96 ppm ve 116.87 ppm'deki nitril grubu karbon pikleri susbtitusyonun gerçekleştiğini göstermektedir (EK82).

Mangan(II) terpiridin (**30**), kobalt (II) terpiridin (**31**) yapılarının ve bu başlangıç maddelerinden elde edilen ftalosiyanın türevlerinin (**32** ve **33**) paramanyetik iyonlar bulundurmaları sebebiyle ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları alınamamıştır.

Elde edilen ftalonitril başlangıç maddelerinin (**29-31**) ve ftalosiyanın moleküllerinin (**32** ve **33**) MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında, **29** nolu bileşik

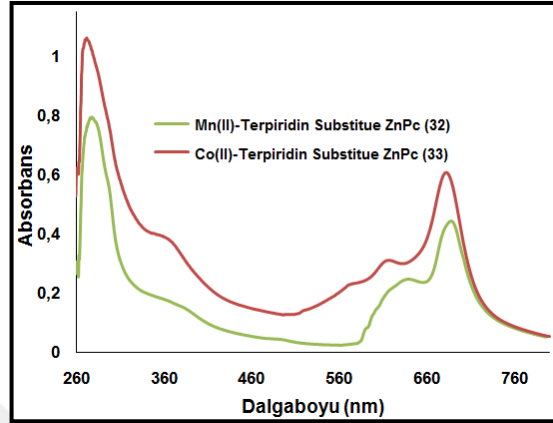
için, $[M+H]^+$ iyon piki m/z 433.177'de ve $[M+Na]^+$ iyon piki m/z 455.159'de gözlenmiştir (EK83). **30** nolu terpirin Mn(II) kompleksi için başlıca belirlenen iyon pikleri m/z : 668.943 $[M+4Na+H_2O]^+$, 668.943 $[M+4Na+H_2O]^+$ ve 522.010 $[M-Cl]^+$ şeklinde kütle spektrumunda görülmektedir (EK85). **31** nolu terpirin Co(II) kompleksi için, $[M-Cl]^+$ iyon piki m/z 526.129'de, $[M+2H_2O+2Na]^+$ iyon piki 644.318'de ve $[M+2H_2O+4Na+H]^+$ iyon piki 668.879'da görülmektedir (EK87). Mn (II) terpiridin kompleks süstitüe ftalosiyanın (**32**) için, $[M+H]^+$ molekül iyon piki m/z 2299.5'de gözlenirken (EK89), Co (II) terpiridin kompleks süstitüe ftalosiyanın (**33**) için, başlıca m/z : 2278.5 $[M-Cl]^+$, 2220.5 $[M-CoCl+H]^+$, 2055.0 $[M-CoCl_2+H]^+$ ve 1996.0 $[M-2CoCl_2-Co+H]^+$ iyon piklerinin tespit edilmiştir (EK91) ve ftalosiyanın bileşiklerinin oluşması yönünde desteklemektedir.

Sentezlenen bileşiklerinin oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumlarında, terpiridin ligandı (**29**)'un UV-Vis spektrumu, her iki bant da $\pi-\pi^*$ geçişlerine atfedilen 267 nm ve 283 nm'de geniş birleşik bantlar olarak gözükmeaktadır. Mn(II) ve Co(II) iyonları ile kompleks oluşumundan sonra elektronik spektrumunda bazı değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. Piridin ligandları ve kompleksleri için karakteristik olan $\pi-\pi^*$ geçişleri, bileşik **30** için 255 nm ve 284 nm'de gözlenirken, bileşik **31** için 256 nm ve 283 nm'de gözükmeaktadır (Şekil 4.15.) [136].



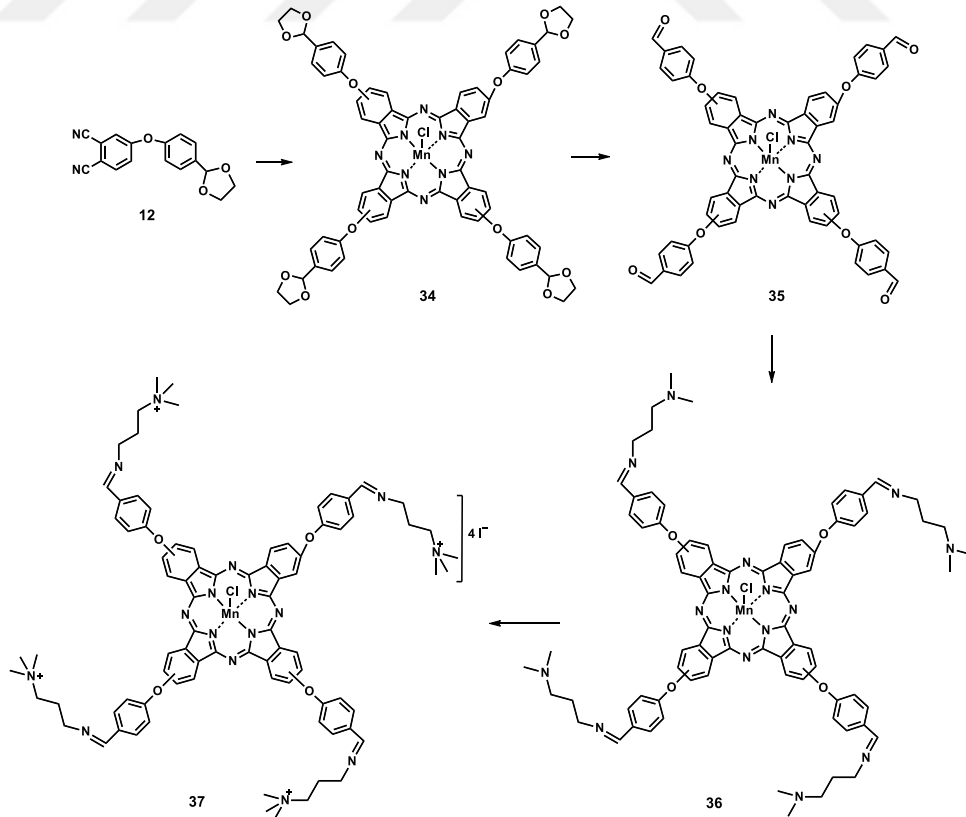
Şekil 4.15. Terpiridin ligandı (**29**) ve komplekslerinin (**30-31**) 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu

Çinko ftalosiyeninlerin (**32**, **33**) elektronik absorpsiyon spektrumu, bileşik **32** için 686 nm, bileşik **33** için 682 nm'de Q band bölgesinde karakteristik absorpsiyonlar göstermiştir. **32** nolu bileşik için 370 nm'de ve **33** nolu bileşik için 362 nm'de B bandları gözlenmiştir (Şekil 4.16.).



Şekil 4.16. Ftalosiyenin bileşiklerinin (**32,33**) 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumu

4.1.5. Nötr ve katyonik mangan ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu



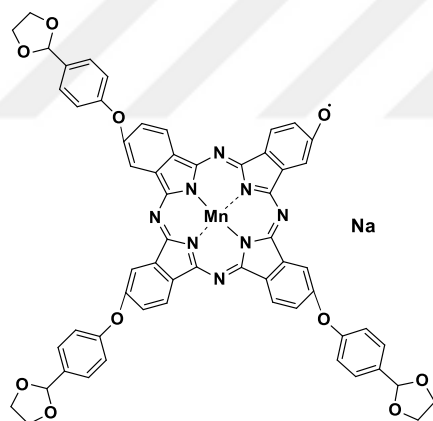
Şekil 4.17. Nötr ve katyonik mangan ftalosiyeninlerin (**34-37**) genel sentez şeması

Nötr ve Katyonik Mangan Ftalosiyanınların (34-37) eldesi Şekil 4.17.'deki gibidir. Asetal grup süstitüe mangan(III)Cl ftalosiyanın (34), ftalonitril türevi (12)' nin tetramerizasyonu ile n-hegzanol içinde susuz $MnCl_2$ tuzu ve güçlü bir baz olan DBU varlığında $150^\circ C$ 'de 18 saat boyunca azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmasıyla %82 verimle elde edilmiştir. THF içinde çözülmüş olan $MnPcCl$ (34)'ün asetik asit/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ karışımı içinde asetal gruplarının ayrıştırılması sonucu, fonksiyonel aldehid grubu taşıyan ftalosiyanın (35) %94 verimle elde edilmiştir. Schiff bazı süstitüe mangan ftalosiyanın (36) eldesi, aldehid süstitüe $MnPcCl$ (35) ve N,N'-dimetil-1,3-propandiamin, THF içinde kaynama sıcaklığında kondenzasyon reaksiyonu ile %88 verimle elde edilmiştir. Elde edilen $MnPcCl$ (36)'nın kloroform içinde CH_3I aşırısı ile 24 saat $70^\circ C$ 'de muamele edilerek, iyonik Mn(III)Cl-ftalosiyanın türevi (37) süstitüent üzerindeki tersiyer azot atomlarının kuaternize edilmesiyle %68 verimle elde edilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, $MnClPc$ (34)'ün FT-IR spektrumunda, (4-(1,3-dioksolan-2-yil)fenoksi)ftalonitril (12) bileşiğine ait $-C \equiv N$ gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, dinitril bileşiğinin tetramerizasyonunun gerçekleştiğini göstermekle birlikte, alifatik C-H titreşimleri $2952-2876\text{ cm}^{-1}$ 'de ve C-O-C titreşimleri 1072 cm^{-1} 'de görülmektedir (EK 92). $MnClPc$ (34)'ün asetal gruplarına ait alifatik -C-H ve -C-O-C titreşimlerinin kaybolması, 1697 cm^{-1} 'de keskin -C=O grubuna ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, 35 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu yönünden oluşumunu göstermektedir (EK94). Schiff bazı süstitüe $MnClPc$ (36)'nın oluşumu FT-IR spektrumunda (EK96) $MnClPc$ (35)'e ait olan C=O gerilme titreşimine ait bandın kaybolması ve 1654 cm^{-1} 'de -C=N titreşim bandının ve $2938-2767\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H titreşimlerinin ortaya çıkması ile teyit edilmiştir. İyonik ftalosiyanın (37)'nin FT-IR spektrumunda (EK98) kuaternize edilmesinden sonra başlangıç $MnClPc$ (36)'dan farklı olarak çok büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. -C=N titreşim bandı 1650 cm^{-1} 'de, alifatik C-H titreşimleri $2950-2865\text{ cm}^{-1}$ 'de gözükmemektedir. Suda çözünür $MnClPc$ (37)'nin oldukça higroskopik davranışından dolayı 3417 cm^{-1} 'de O-H titreşim bandı görülmektedir.

Elde edilen ftalosiyanın moleküllerinin (**34-36**) MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında, **34** nolu bileşik için, $[M]^+$ iyon piki m/z 1259.32'de ve parçalanma ürünlerine ait, $[M-Cl-C_9H_{10}O_2+Na]^+$ iyon piki m/z 1097.65 ve $[M-Cl-2(C_9H_{10}O_2)+2Na]^+$ iyon piki m/z 974.27'de gözlenmiştir (Tablo 4.15.) (EK93). **35** nolu bileşik için, başlıca $[M+2Na+1/2H_2O]^+$ iyon piki m/z 1137.5'de ve $[M-Cl]^+$ iyon piki m/z 1049.58'de gözlenmiştir (EK95). **36** nolu bileşik için, parçalanma ürünlerine ait pikler, m/z : 1229,41 $[M-2(C_5H_{13}N)-Cl+H_2O]^+$, 1150.52 $[M-3(C_5H_{13}N)-Cl+Na]^+$, 1063.37 $[M-4(C_5H_{13}N)-Cl+Na]^+$ olarak kütle spektrumunda görülmektedir (Tablo 4.16.) (EK97). **37** nolu bileşik için iyonik yapılı ürünlere ait pikler, $m/z(+2)$: 873.86 $[(M-Cl-2I)^{2+} + Na]^+$, $m/z(+3)$ 565.19 $[(M-Cl-3I)^{3+} + Na+H_2O]^+$, $m/z(+3)$ 476.94 $[(M-Cl-4I-CH_3)^{3+}]^+$ de kütle spektrumunda görülmektedir (Tablo 4.17.) (EK99). Kütle spektrumunda gözlenen iyon pikleri önerilen yapılarla uyum içindedir.

Tablo 4.15. Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]ftalosiyanimangan(III)Cl (**34**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



Fragment (m/z):1097.65

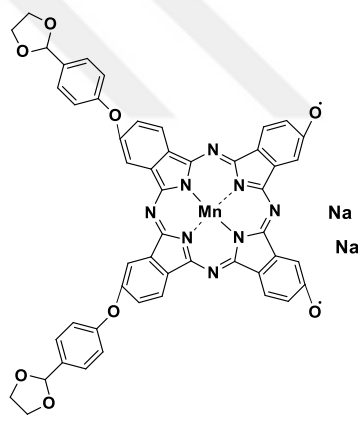
Hesaplanan Kimyasal yapı:

$C_{59}H_{39}MnN_8NaO_{10}$

ExactMass: 1097,21

MolecularWeight: 1097,92

m/z : 1097.21 (100.0%), 1098.21 (64.6%),
1099.21 (24.2%),



Fragmen (m/z):974.27

Hesaplanan Kimyasal yapı:

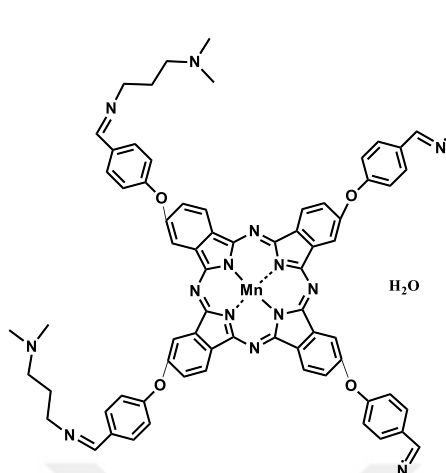
$C_{50}H_{30}MnN_8Na_2O_8$

ExactMass: 971,14

MolecularWeight: 971,74

m/z : 971.14 (100.0%), 972.14 (54.7%),
973.14 (17.8%), 972.13 (3.0%), 974.15
(2.6%)

Tablo 4.16. Tetrakis [4-(((3-(dimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyanimatomangan(III)Cl (36)
MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



Fragment (m/z): 1229,41

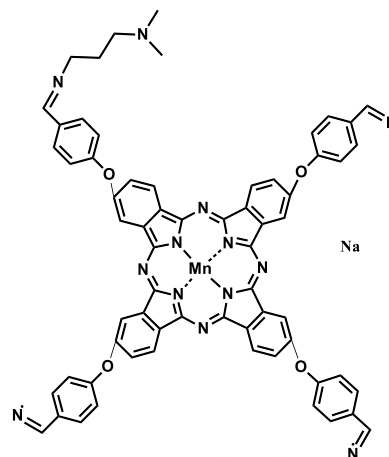
Hesaplanan Kimyasal yapı:

$C_{70}H_{58}MnN_{14}O_5 \bullet$

Exact Mass: 1229,41

Molecular Weight: 1230,24

m/z: 1229.41 (100.0%), 1230.41 (81.1%)



Fragment: 1150.52

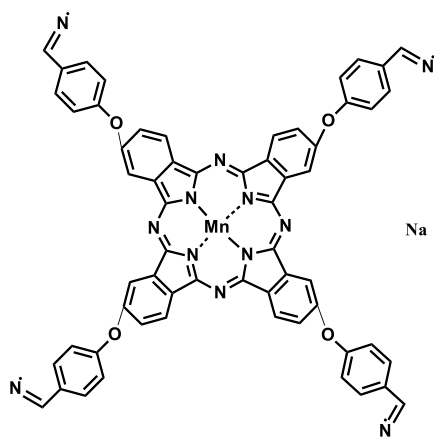
Hesaplanan Kimyasal yapı:

$C_{65}H_{44}MnN_{13}NaO_4 \bullet$

Exact Mass: 1148,29

Molecular Weight: 1149,06

m/z: 1148.29 (100.0%), 1149.30 (71.0%),
1150.30 (25.6%)



Fragment (m/z): 1063.37

Hesaplanan Kimyasal yapı:

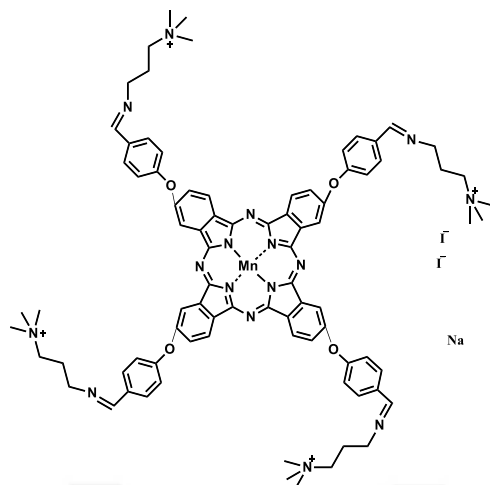
$C_{60}H_{32}MnN_{12}NaO_4 \bullet$

Exact Mass: 1062,19

Molecular Weight: 1062,90

m/z: 1062.19 (100.0%), 1063.20 (65.4%)

Tablo 4.17. Tetrakis [4-(((3-(trimetilamino)propil)imino)metil)fenoksi]ftalosiyanimato kloro mangan(III) tetraiyodür (37) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler



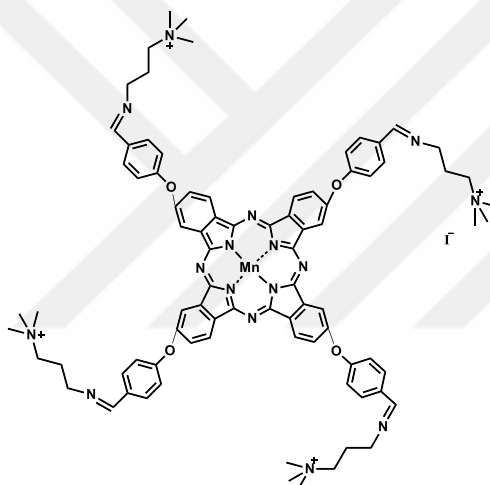
Fragment (m/z): 873.86

Chemical Formula: $C_{84}H_{92}I_2MnN_{16}O_4^{2+}$
(+Na)

Exact Mass: 1697,49

Molecular Weight: 1698,48

m/z(+2): 848.75 (100.0%), 849.25 (92.1%),
849.75 (47.2%)



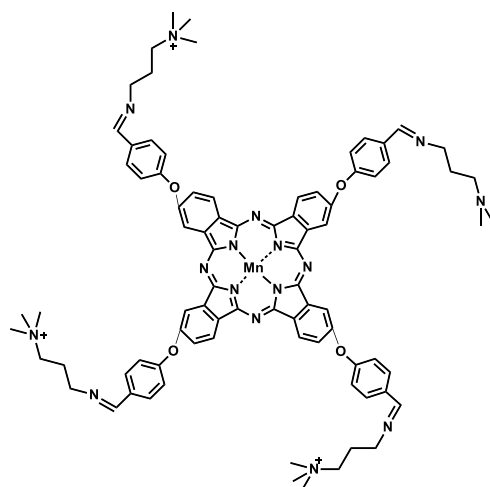
Fragment (m/z): 565.19

Hesaplanan Kimyasal yapı:
 $C_{84}H_{92}IMnN_{16}O_4^{3+}$ (+Na+H₂O)

Exact Mass: 1570,59

Molecular Weight: 1571,57

m/z(+3): 523.53 (100.0%), 523.86 (96.8%),
524.20 (42.7%)



Fragment (m/z): 476.94

Hesaplanan Kimyasal yapı:

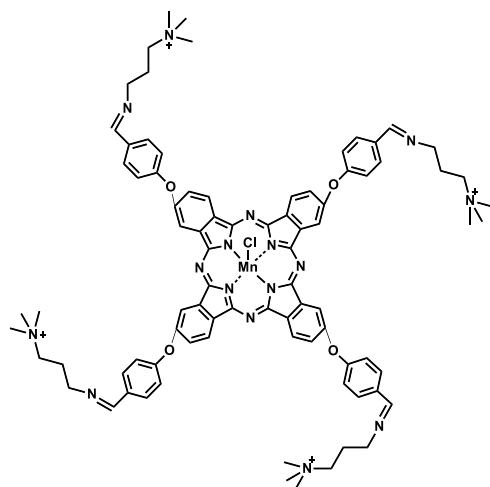
$C_{83}H_{89}MnN_{16}O_4^{3+}$

Exact Mass: 1428,66

Molecular Weight: 1429,64

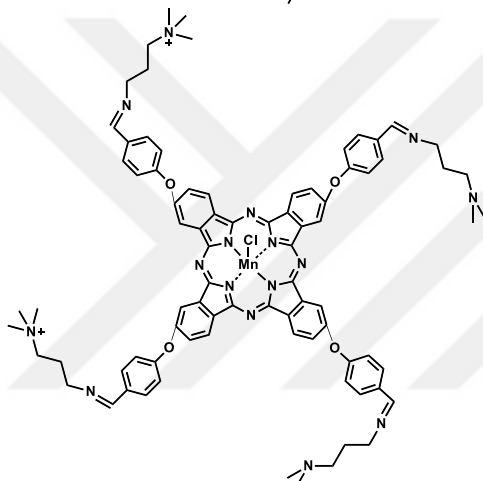
m/z(+3): 476.22 (100.0%), 476.56 (90.9%)

Tablo 4.17. (Devamı)



Fragment (m/z): 394.39

Hesaplanan Kimyasal yapı:
 $C_{84}H_{92}ClMnN_{16}O_4^{4+}$ (+Na+1)
 Exact Mass: 1478,65
 Molecular Weight: 1480,12
 m/z(+4): 369.66 (100.0%), 369.91 (92.1%),
 370.16 (47.2%)



Fragment (m/z): 741.5

Hesaplanan Kimyasal yapı:
 $C_{82}H_{86}ClMnN_{16}O_4^{2+}$ (+H₂O)
 Exact Mass: 1448,61
 Molecular Weight: 1450,05
 m/z(+2): 724.30 (100.0%), 724.80 (95.7%),
 725.31 (39.9%)

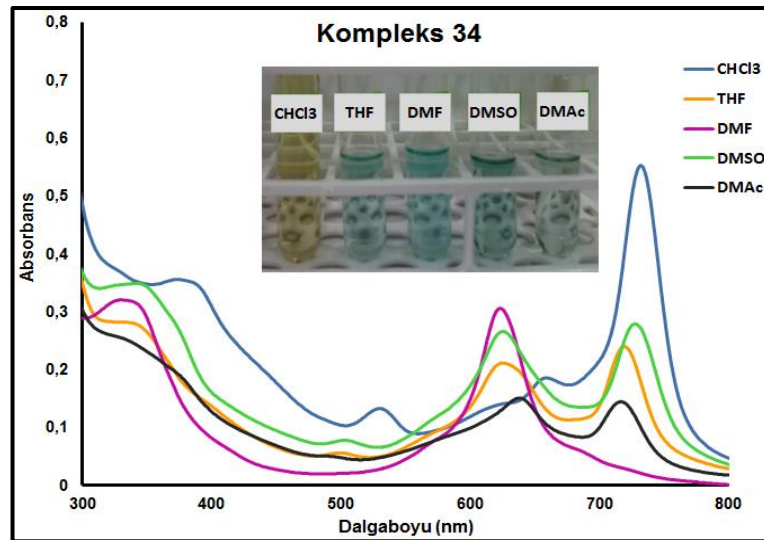
Hazırlanan tüm ftalosiyanınların (34-37) alınan elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen elementel analiz verileri Tablo 4.18.'de verilmiştir.

Tablo 4.18. Sentezlenen ftalosiyanınlar (34-37) için tespit edilen elementel analiz sonuçları

Bil.	Hesaplanan				Ölçülen		
	N	C	H	O	N	C	H
34	8,90	64,84	3,84	15,24	8,37	64,21	4,03
35	10,34	66,52	2,98	11,81	10,75	66,21	3,02
36	15,78	67,67	5,68	4,51	15,25	66,09	5,82
37	11,27	50,76	4,67	3,22	10,98	50,09	4,95

Bu çalışmada, yeni sentezlenen Mn(III)Cl ftalosiyeninler (**34-36**) birçok organik çözücünde iyi bir çözünürlük gösterdi. Kuaternize Mn(III)Cl ftalosiyenin (**37**), DMSO gibi polar organik bir çözücünde ve suda çözünürlük göstermiştir. Hazırlanan ftalosiyenin bileşiklerinin (**34-36**) elektronik absorpsiyon spektrumları, farklı solventlerdeki agregasyon davranışının araştırılması için CHCl₃, THF, DMF, DMSO, DMAc gibi farklı çözücüler içinde incelendi. İyonik ftalosiyenin ise DMSO ve su içindeki davranışı incelendi.

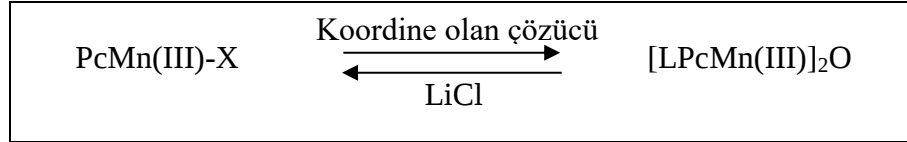
Sentezlenen ftalosiyenin bileşiklerinin oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumlarında, MnClPc (**34**)'nin CHCl₃ içinde alınan spektrumunda Mn(III)Pc-X tip bileşikler için karakteristik olan 720-740 nm aralığında kırmızıya kaymış Q bandı 732 nm'de, B bandı 374 nm'de görülmektedir. 450-550 nm aralığında meydana gelen geniş band, ligandtan metale yük transfer (LMCT) bandı olarak tanımlanmaktadır [137]. THF, DMSO, DMAc içinde alınan UV-Vis spektrumunda, monomerik ftalosiyenin yanında, PcMn(III) bileşiklerinin ~620 nm'de absorpsiyon veren μ -okso-dimer türlerinin olduğu görülmektedir [138]. DMF içinde alınan elektronik spektrumunda ise PcMn(III)Cl (**34**) bileşiğinin tamamen μ -okso-dimer formunda olduğu görülmektedir (Şekil 4.18.).



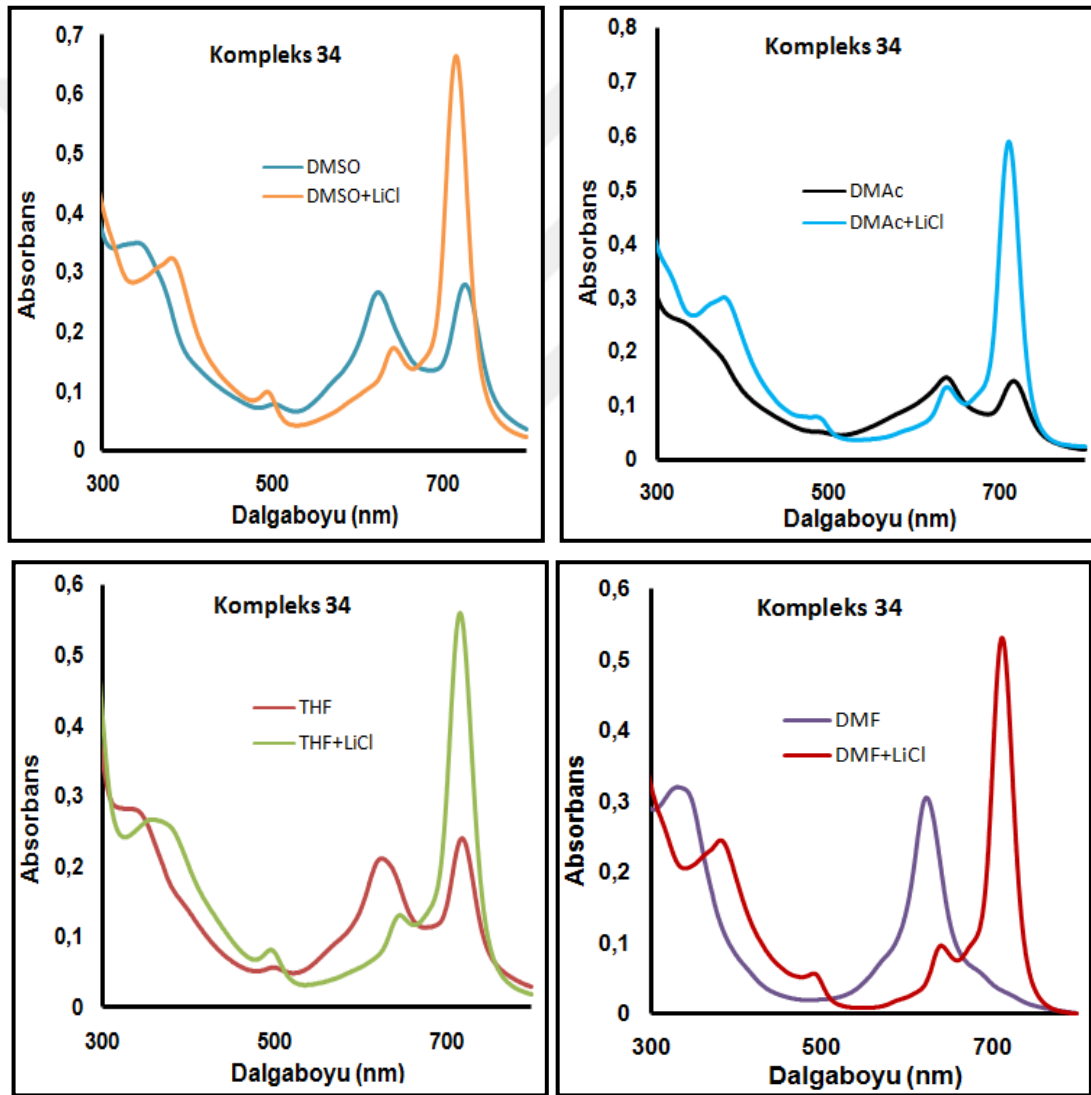
Şekil 4.18. Pc **34**'ün 1×10^{-5} M konsantrasyonda farklı çözücüler içinde alınan UV-Vis spektrumu

Mangan ftalosiyeninlerin agregat olmayan formuna dönüştürme, çözelti içerisinde LiCl ilave edilmesiyle sağlanmıştır (Şekil 4.19.). Diğer ftalosiyenin bileşikleri için

yapılan UV-Vis spektrumlarından görüleceği üzere (Şekil 4.20.), agregasyonun azaltılmasıyla, Q bandlarının şiddetinde arttığı gözlenmiştir. Q bandları 711-717 nm arasında, B bandları 341-381 nm arasında ve LMCT bandları 486-530 nm arasında gözlenmiştir.

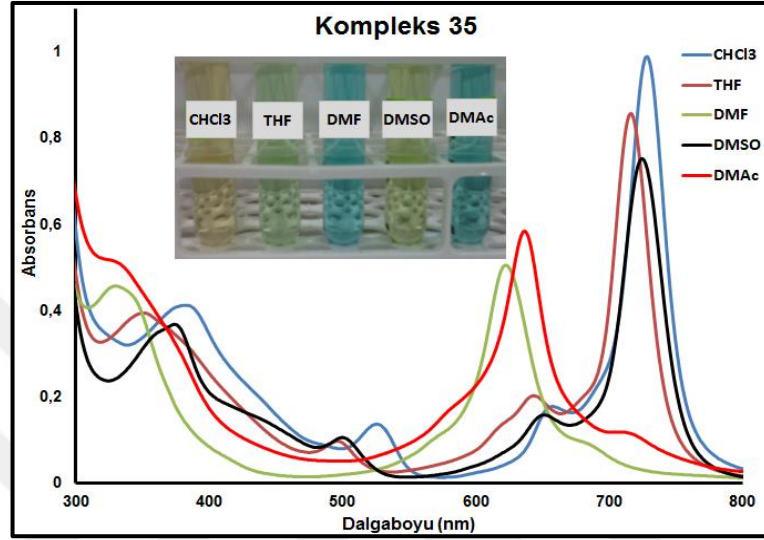


Şekil 4.19. Çözeltilerde PcMn türevlerinin koordinasyon formlarının dönüşümleri



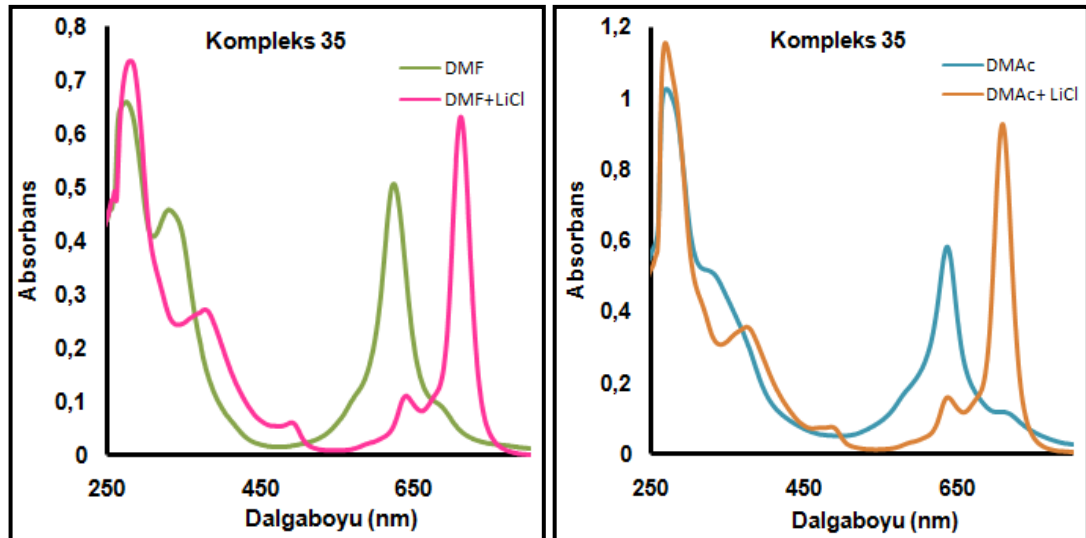
Şekil 4.20. Pc 34'ün çözelti içinde LiCl ilavesi ile absorpsiyonun değişmesi

MnClPc (**35**)'in CHCl_3 , THF ve DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumunda 716-728 nm arasında monomerik türler gözlenirken, DMF ve DMAc içinde sırasıyla 622 ve 636 nm'de μ -okso-dimer türlerinin olduğu görülmektedir. Tüm çözeltiler içinde B bandları 329-382 nm arasında görülmektedir (Şekil 4.21.).



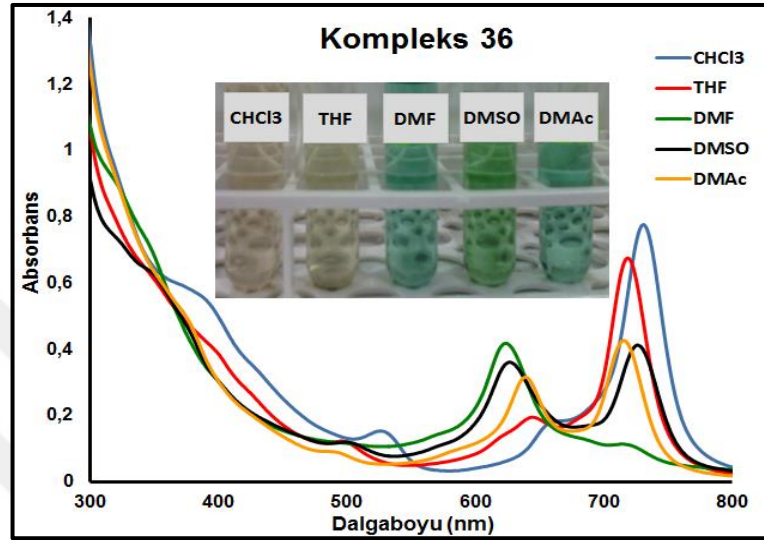
Şekil 4.21. Pc **35**'in 1×10^{-5} M konsantrasyonda farklı çözücüler içinde alınan UV-Vis Spektrumu

DMF ve DMAc içindeki Pc **35** çözeltisine LiCl ilave edilmesiyle elde edilen absorpsiyon spektrumu Şekil 4.22.'de gösterildiği gibidir.



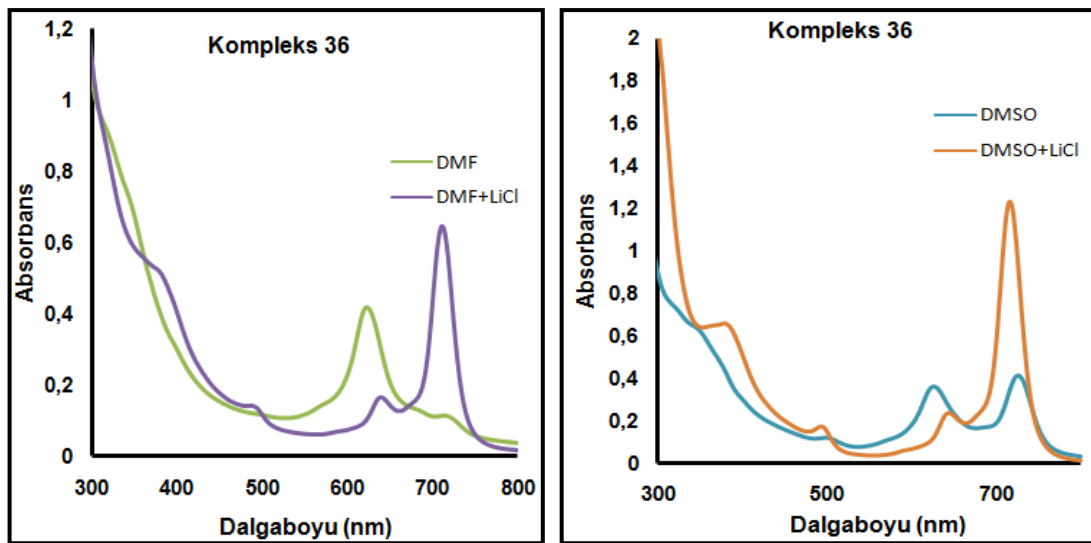
Şekil 4.22. Pc **35**'in DMF ve DMAc içindeki çözeltilerinin LiCl ilavesi ile absorpsiyonun değişmesi

MnClPc (**36**)'nin, CHCl_3 ve THF içinde alınan UV-Vis spektrumunda monomerik türler sırasıyla 730 nm ve 718 nm'de baskınken, DMF, DMSO ve DMAc içinde 623-639 nm arasında dimerik türlerinde varlığı UV-Vis spektrumundan görülmektedir. B bandları ise 343-386 nm arasında görülmektedir (Şekil 4.23.).

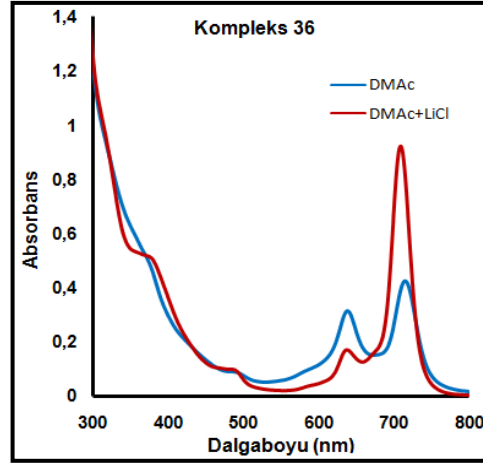


Şekil 4.23. Pc **36**'nin 1×10^{-5} M konsantrasyonda farklı çözücüler içinde alınan UV-Vis Spektrumu

Mangan ftalosiyanın (**36**)'nin UV-Vis spektrumlarından görüleceği üzere, çözelti içerisinde LiCl ilave edilmesiyle, Q bandları 709-730 nm arasında, B bandları 349-386 nm arasında ve LMCT bandları 487-526 nm arasında gözlenmiştir (Şekil 4.24.).



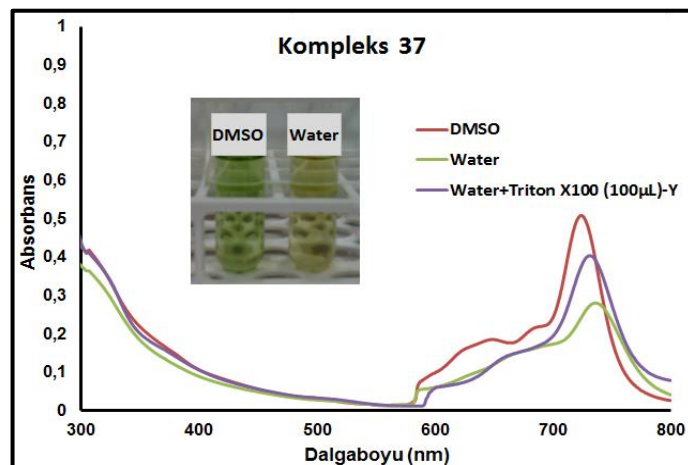
Şekil 4.24. Pc **36**'nin DMF, DMSO ve DMAc içindeki çözeltilerinin LiCl ilavesi ile absorpsiyonun değişmesi



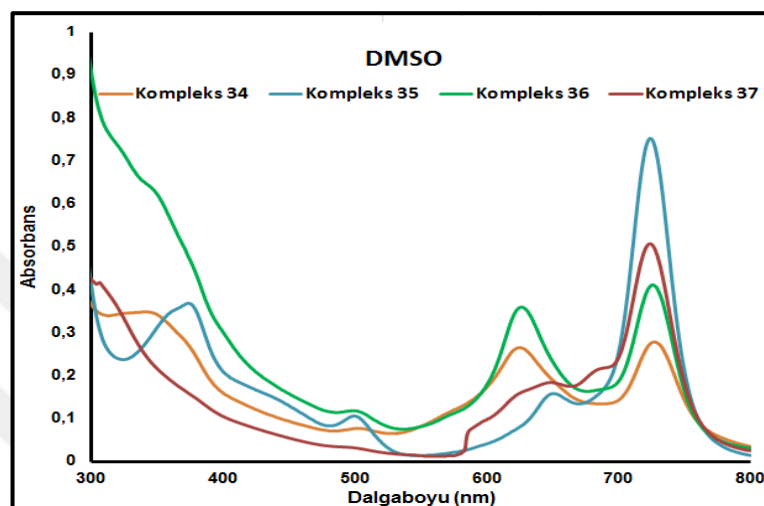
Şekil 4.24. (Devamı)

Katyonik gruplar taşıyan iyonik ftalosiyanın (**37**)'nin DMSO ve su içinde alınan UV-Vis spektrumunda, Mn(III)Pc'ler için Q bandında karakteristik kırmızıya kayma DMSO içinde 724 nm'de, su içinde 736 nm'e ve su +Triton X100 karışımında 731 nm'de gözlenmiştir. Üç çözücü içinde B bandları sırasıyla 379 nm, 324 nm ve 325 nm'de, LMCT bandları ise 498 nm, 514 nm ve 515 nm'de gözlenmiştir. Triton X-100 gibi sürfaktanların ilavesi agregasyonu azaltabilir. Agregate moleküller yüzey aktif maddenin araya girmesi sayesinde ayrışır. Pc **37**'nin su çözeltisine Triton X-100 ilavesi, Q bandının artan şiddeti ile ayrışmalarına neden olduğu görülmektedir.

Diğer monomerik MnPc türevleri ile karşılaştırıldığında sulu çözeltide agregasyon eğiliminden dolayı, Q band bölgesinde yayvan pikler oluştuğu görüldü (Şekil 4.25.).

Şekil 4.25. Pc **37**'nin 1×10^{-5} M konsantrasyonda farklı çözücüler içinde alınan UV-Vis Spektrumu

Sentezlenen Mn(III)Pc-Cl türevlerinin (**34-37**), DMSO içinde karşılaştırmalı olarak alınan UV-Vis spektrumunda, süstitüentlerin değişmesi monomerik ftalosiyanın Q bandında önemli bir değişiklik oluşturmadığı görüldü (Şekil 4.26.) ve CHCl₃, THF, DMF, DMSO, DMAc içerisindeki Q bandı, LMCT ve B bandı değerleri Tablo 4.19.'te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.26. MnPc bileşiklerinin (**34-37**) 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumları.

Tablo 4.19. Mn(III)Pc türevlerinin (**34-37**) farklı çözücüler içerisindeki Q, LMCT ve B bandı değerleri

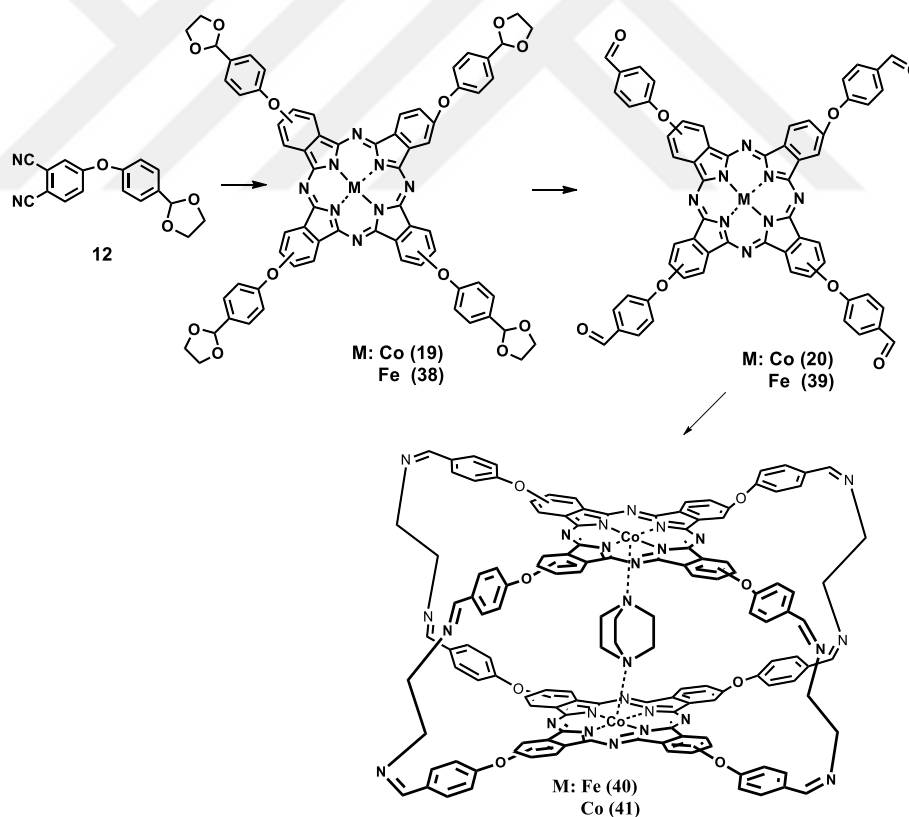
Bileşik	Çözücü	Q bandı λ_{max} (nm)	LMCT (nm)	B Bandı λ_{max} (nm)
34	CHCl ₃	732, 659 ^a	530	374
	THF	626, 719	499	337
	THF+LiCl	717, 647 ^a	495	356
	DMF	623	-	329
	DMF+LiCl	712, 640 ^a	490	380
	DMSO	625, 728	502	341
	DMSO+LiCl	717, 644 ^a	494	381
	DMAc	638, 71,	491	341
	DMAc+LiCl	711, 639 ^a	486	378
	CHCl ₃	728, 657 ^a	525	382
35	THF	716, 643 ^a	496	351
	DMF	622	-	329
	DMF+LiCl	710, 638 ^a	489	376
	DMSO	724, 650 ^a	499	373
	DMAc	636, 708	-	332
	DMAc+LiCl	708, 637 ^a	485	376

Tablo 4.19. (Devamı)

36	CHCl ₃	730, 659 ^a	526	386
	THF	718, 644 ^a	495	350
	DMF	623, 714	-	343
	DMF+LiCl	711, 640 ^a	487	379
	DMSO	626, 726	498	349
	DMSO+LiCl	716, 644 ^a	493	379
	DMAc	639, 715	492	376
	DMAc+LiCl	709, 638 ^a	488	376
	DMSO	724, 649 ^a	498	379
	Su	736, 673 ^a	514	324
37	Su +TritonX-100	731, 659 ^a	515	325

^a: omuz

4.1.6. Kafes tipi ftalosiyanınların sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 4.27. Kafes tipi ftalosiyanınların (40-41) genel sentez şeması

Ftalosiyanınların katalitik özellikleri merkezi metal iyonuna, süstitüentlere ve merkezi atoma bağlanan ligandlara göre değişir. Demir ftalosiyanınların,

iyodozobenzen, hidrojen peroksit, tert-butil hidroperoksit veya m-kloroperoksibenzoik asit gibi oksidanlarla etkileşimi ile alkol, alken, tiyol, fenol gibi substratlara oksijen aktarmasını içeren pek çok çalışma mevcuttur [139]. Dimerik formda μ -oxo-köprülü [140], N-köprülü [141] ve top-tipi [142] FePc'ler sentezlenmiş ve oksidasyon reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Çalışmamızın içeriği Schiff bazı köprülü ve DABCO aracılı demir ve kobalt ftalosiyeninler, bahsedilen yapılardan farklı olarak, literatürde henüz olmayan dimerik Pc örneğidir.

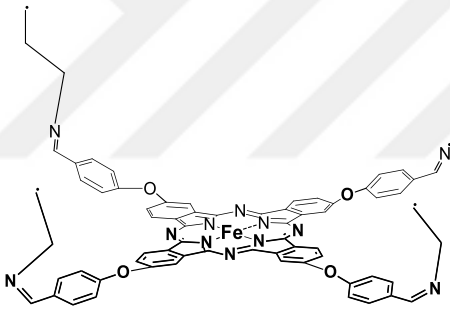
Kafes Tipi Ftalosiyeninlerin (40-41) elde edilmesi Şekil 4.27.'deki gibidir. Demir ftalosiyenin (38), ftalonitril türevi (12)'nin tetramerizasyonu ile n-pentanol içinde kuru $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ve güçlü bir baz olan DBU varlığında 140°C 'de 18 saat boyunca azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmasıyla %80 verimle elde edilmiştir. THF içinde çözülmüş olan FePc (38)'in asetik asit/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ karışımı içinde asetal gruplarının ayrıştırılması sonucu, fonksiyonel aldehid grubu taşıyan ftalosiyenin (39) %70 verimle elde edilmiştir. Co(II) ve Fe(II) ftalosiyeninler DABCO ile kararlı yüz yüze porfirinik dimerler oluşturabildikleri için kafes oluşumunu tercih ederler [143-144]. Fe(II)-kafes tip (40) ve Co(II)-kafes tip (41) ftalosiyeninler, Co(II)Pc (20) ve Fe(II)Pc (39)'un DABCO kalıp etkisi varlığında imin kondenzasyonu oluşturmak üzere etilendiamin ile CHCl_3 içinde oda sıcaklığında karıştırılmasıyla sırasıyla, %72 ve %82 verimle elde edilmişlerdir.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, FePc (38)'in FT-IR spektrumunda, ftalonitril türevi başlangıç maddesi (12)'ne ait $\text{-C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşiminin kaybolması, ftalonitril bileşiğinin tetramerizasyonunun gerçekleştiğini göstermekle birlikte, alifatik C-H titreşimleri $2947, 2885 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve C-O-C titreşimleri 1161 cm^{-1} 'de görülmektedir (EK100). FePc (38)'un asetal gruplarına ait alifatik -C-H ve -C-O-C titreşimlerinin kaybolması, 1693 cm^{-1} 'de keskin -C=O grubuna ait gerilme titreşimlerinin ortaya çıkması, FePc (39)'nin FT-IR spektrumu yönünden oluşumunu göstermektedir (EK102). İmin köprülü dimerik FePc (40) ve CoPc (41)'in FT-IR spektrumu yönünden incelenmesinde, başlangıç ftalosiyenin bileşiğinden kaynaklanan aldehid gerilme bandlarının kaybolması ve -C=N titreşim

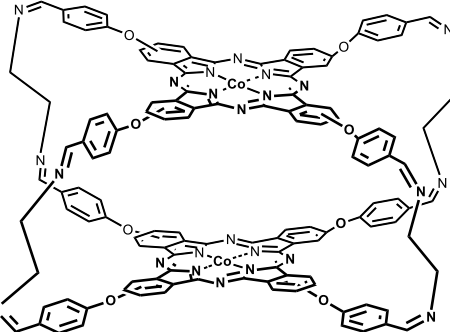
bandının FePc (**40**) için 1643 cm^{-1} 'de (EK104) ve CoPc (**41**) için 1644 cm^{-1} 'de (EK106) gözükmesi yapıyı desteklemektedir.

Elde edilen ftalosiyanın moleküllerinin (**38-41**) MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumlarında, **38** nolu bileşik için $[M]^+$ iyon piki m/z 1225.77'de ve $[M+H_2O]^+$ iyon piki m/z 1243.37'de gözlenmiştir (EK101). **39** nolu bileşik için $[M+1]^+$ iyon piki 1049.37 ve sodyum eklentili moleküler iyon piki $[M+Na]^+$ olarak 1071.37'de gözlenmiştir (EK103). Fe(II)-kafes tip (**40**) için kütle spektrumunda (EK105) gözlenen parçalanma ürünlerine ait pikler Tablo 4.20.'deki gibidir. Co(II)-kafes tip (**41**) için $[M-DABCO]^+$ molekül iyon piki m/z 2200.875'de gözlenmesinin yanısıra, parçalanma ürünlerine ait gözlenen pikler Tablo 4.21.'da gösterildiği gibi yapıyı desteklemektedir (EK107).

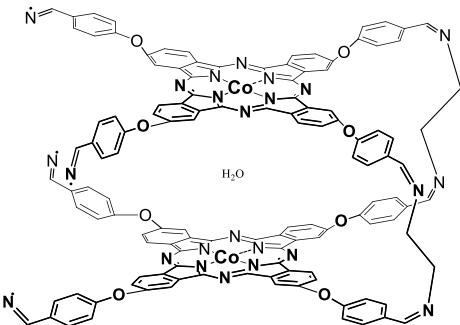
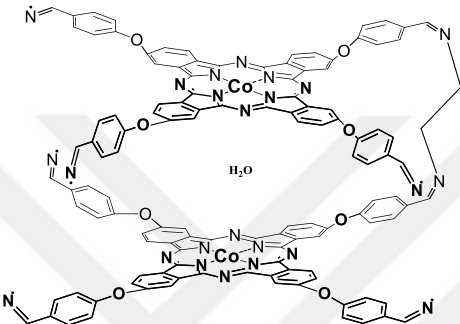
Tablo 4.20. Kafes Tipi FePc (**40**) MALDI-TOF kütle spektrumunda belirlenen temel ürünler

	Fragment (m/z):1137.31 Hesaplanan Kimyasal yapı: $C_{67}H_{46}FeN_{12}O_{44}$ Exact Mass: 1138,31 Molecular Weight: 1139,01 m/z: 1138.31 (100.0%), 1139.31 (79.2%)
---	---

Tablo 4.21. Kafes Tipi CoPc (**41**) MALDI-TOF Kütle Spektrumunda belirlenen temel ürünler

	Fragment (m/z):2200.87 Hesaplanan Kimyasal yapı: $C_{128}H_{80}Co_2N_{24}O_8$ Exact Mass: 2198,53 Molecular Weight: 2200,03 m/z: 2199.53 (100.0%), 2200.53 (78.4%)
---	---

Tablo 4.21. (Devamı)

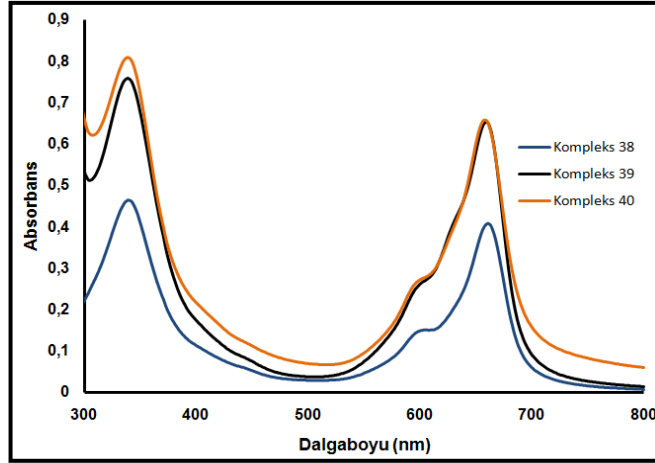
	Fragment (m/z):2160.64 Hesaplanan Kimyasal yapı: C₁₂₄H₇₄Co₂N₂₄O₉₄• Exact Mass: 2160,47 Molecular Weight: 2161,94 m/z: 2161.48 (100.0%), 2160.47 (73.9%)
	Fragment (m/z):2132.34 Hesaplanan Kimyasal yapı: C₁₂₂H₇₀Co₂N₂₄O₉₆• Exact Mass: 2132,44 Molecular Weight: 2133,88 m/z: 2133.45 (100.0%), 2132.44 (75.1%)

Hazırlanan tüm ftalosiyanınların (**38-41**) alınan elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen elementel analiz verileri Tablo 4.22.'de verilmiştir.

Tablo 4.22. Sentezlenen ftalosiyanınlar (**38-41**) için tespit edilen elementel analiz sonuçları

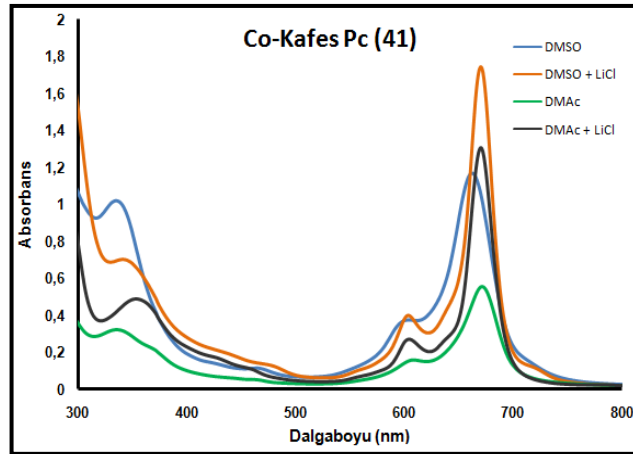
Bil.	Hesaplanan				Ölçülen		
	N	C	H	O	N	C	H
38	9,15	66,67	3,95	15,67	9,87	66,11	4,17
39	10,68	68,71	3,08	12,20	10,17	68,25	3,45
40	15,79	69,79	4,02	5,55	16,07	69,03	4,22
41	15,75	69,61	4,01	5,54	15,92	69,42	424

Sentezlenen FePc türevlerinin (**38-40**), oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde karşılaştırmalı olarak UV-Vis grafiği Şekil 4.28.'deki gibidir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandları **38** nolu bileşik için 661 nm'de, **39** nolu bileşik için 659 nm'de ve **40** nolu bileşik için 658 nm'de gözlenirken, Soret bandları, sırasıyla, 340, 339, 340 nm'de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.28. FePc bileşiklerinin (38-40) 1×10^{-5} M konsantrasyonda DMSO içinde alınan UV-Vis spektrumları.

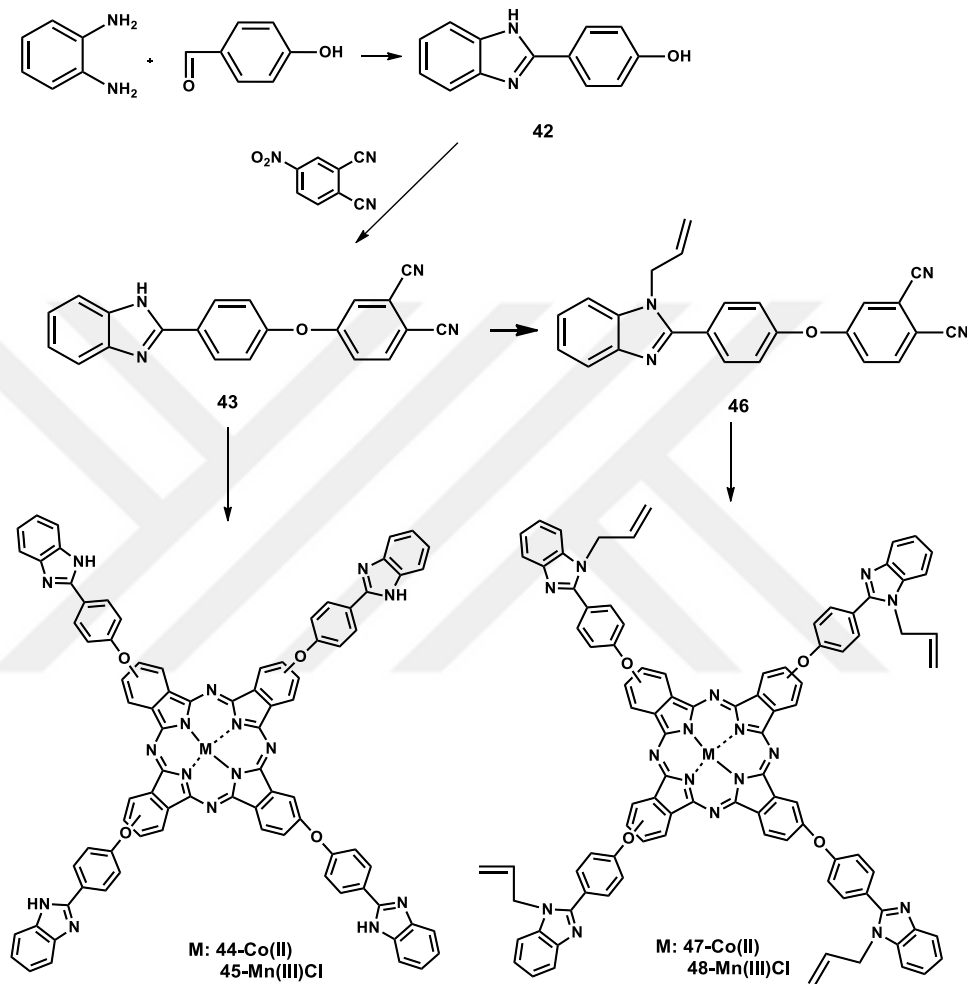
Sentezlenen Co(II)-kafes tip (41) bileşiğinin oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda, DMSO ve DMAc içinde ve oluşturulan çözeltilere LiCl ilave edilerek alınan UV-Vis spektrumlarında (Şekil 4.29.), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandı 662-671 nm aralığında gözlenirken, Soret bandları 335-353 nm aralığında gözlemlenmiştir. Genellikle, ftalosiyanin molekülleri çözeltide agregatlar oluştururlar. Tipik olarak, Pc moleküllerinin toplanması monomerik türlere karşılık gelen Q-band emiliminin yoğunluğunda bir azalmaya neden olurken, bu arada yeni, daha geniş ve mavi kaydırılmış bir bandın yoğunluğunu arttırdığı görülür. Daha düşük dalga boylarına kayma, H tipi agregalara karşılık gelir [145-146]. UV-Vis spektrumundan görüleceği üzere, agrege olmayan formuna dönüştürme, çözelti içerisinde LiCl ilave edilmesiyle sağlanmıştır. Agregasyonun azaltılmasıyla, Q bandlarının şiddetinde arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.29.).



Şekil 4.29. Pc 41'in 1×10^{-5} M konsantrasyonda farklı çözücüler içinde alınan UV-Vis spektrumu

4.1.7. Benzimidazol süstitüe ftalosiyeninlerin sentezi ve karakterizasyonu

Benzimidazol ve türevini süstitüe grup olarak taşıyan kobalt ve mangan ftalosiyeninler (**44**, **45**, **47**, **48**)'in eldesi Şekil 4.30.'da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.30. Benzimidazol süstitüe ftalosiyeninlerin (**44-45**, **47-48**) genel sentez şeması

İlk adım, ticari olarak mevcut 4-hidroksibenzaldehid ve o-fenilendiamin'in asetonitril içinde katalizör olarak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ varlığında oda sıcaklığında karıştırılmasıyla %82 verimle elde edilmiştir [128]. 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazol (**42**) bileşiğinin 4-nitroftalonitril ile oda sıcaklığında DMF içinde, baz katalizörü olarak K_2CO_3 varlığında nükleofilik aromatik substitusyon reaksiyonu sonucu 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**43**) diğer aşamalarda kullanılabilir saflıkta %96 verimle elde edilmiştir. Diğer bir başlangıç maddesi olan 4-(4-(1-allil-1H-

benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi) ftalonitril (**46**) bileşiği, ftalonitril türevi (**43**)'nin allil bromür ile DMF içinde 70°C'de, K₂CO₃ varlığında karıştırılmasıyla diğer aşamalarda kullanılabilir saflıkta %95 verimle elde edilmiştir.

Benzimidazol grup süstitüe kobalt (**44** ve **47**) ve mangan ftalosiyeninler (**45** ve **48**), ftalonitril türevi (**43** ve **46**)'nın tetramerizasyonu ile güçlü bir baz olan DBU varlığında, n-pentanol içinde susuz Co(II) tuzu kullanılmasıyla 140°C'de 12 saat boyunca azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmasıyla Co(II)Pc (**44**) %42 ve Co(II)Pc (**47**) %52 verimle, n-hegzanol içinde susuz MnCl₂ tuzu kullanılmasıyla 150°C'de 18 saat boyunca azot gazı atmosferinde geri soğutucu altında karıştırılmasıyla, Mn(III)ClPc (**45**) ve Mn(III)ClPc (**48**) %35 verimlerle elde edilmişlerdir.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazol (**42**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, 4-hidroksibenzaldehid'e ait C=O titreşimi ve o-fenilendiamin'e ait olan -NH₂ grubuna ait titreşimlerinin kaybolması, 3434 cm⁻¹'de -OH, 3231 cm⁻¹'de -NH ve 1623 cm⁻¹'de -C=N titreşimlerinin belirmesi yapının olduğu yönündedir (EK108). 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**43**) için elde edilen spektrumda, 3576 cm⁻¹'de -NH, 2232 cm⁻¹'de C≡N ve 1657 cm⁻¹'de -C=N titreşimlerinin varlığı yapıyı desteklemektedir (EK111). CoPc (**44**) ve Mn(III)ClPc (**45**)'ün FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesi ftalonitril (**43**) bileşiğine ait -C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması, dinitril bileşiğinin tetramerizasyonunun gerçekleştiğini göstermekle birlikte, -NH titreşimleri 3396 ve 3392 cm⁻¹'de ve -C=N titreşimleri 1603 ve 1602 cm⁻¹'de görülmektedir (EK 115 ve EK117). 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi) ftalonitril (**46**) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, başlangıç maddesi olan ftalonitril (**43**) bileşiğine ait olan -NH titreşimlerinin kaybolması ve 2985-2855 cm⁻¹'de alifatik -C-H titreşimlerinin oluşumu yapıyı desteklemektedir. Ayrıca -C≡N titreşimleri 2231 cm⁻¹'de ve -C=N titreşimleri 1644 cm⁻¹'de gözükmemektedir (EK119). CoPc (**47**) ve Mn(III)ClPc (**48**)'ün FT-IR spektrumunda, ftalonitril başlangıç maddesine (**46**) ait -C≡N gerilme titreşimine ait pikin kaybolması halkalaşmanın gerçekleştiğini

göstermektedir. Ayrıca benzimidazol grubu alifatik C-H titreşimleri $2924-2855\text{ cm}^{-1}$ aralığında (EK 123) ve $2959-2851\text{ cm}^{-1}$ aralığında (EK125) gözlenmiştir.

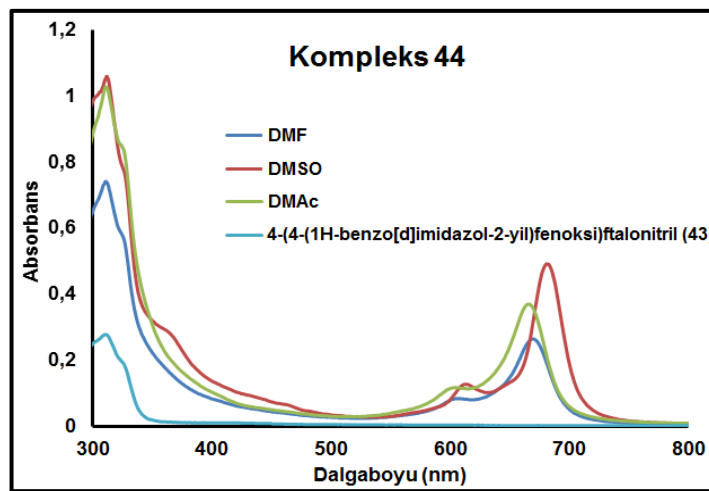
Elde edilen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, aromatik protonlar $7.99-6.90\text{ ppm}$ aralığında gözlenmesinin yanında, 12.69 ppm 'de yayvan olarak 1H değerinde $-\text{NH}$ ve 10.13 ppm 'de yayvan olarak ^1H değerinde OH protonları varlığı 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazole (**42**) bileşiğinin oluşumunu $^1\text{H-NMR}$ yönünden desteklemektedir (EK109). 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**43**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, $-\text{NH}$ protonları 5.74 ppm 'de, aromatik protonlar ise $8.26-7.20\text{ ppm}$ aralığında 8.26 ppm 'de 1H, 7.91 ppm 'de 1H ve 7.51 ppm 'de 1H değerinde ftalonitril halkasına ait aromatik piklerin belirmesi yapının oluştuğu yönünde desteklemektedir (EK112). 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi) ftalonitril (**46**)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $8.13-7.25\text{ ppm}$ aralığında aromatik protonların varlığı ve allil grubuna ait $6.16-6.03\text{ ppm}$ aralığında 1H değerinde multipler, 5.21 ppm 'de 1H değerinde dublet, 4.95 ppm 'de 1H değerinde dublet ve 4.88 ppm 'de 1H değerinde dublet gözlenmesi yapının oluştuğunu $^1\text{H-NMR}$ yönünden desteklemektedir (EK120).

Elde edilen bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazol (**42**) bileşiği için aromatik karbonlar $159.81-111.71\text{ ppm}$ aralığında gözlenmiştir (EK110). 4-(4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi)ftalonitril (**43**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, aromatik karbonlar $161.10-109.42\text{ ppm}$ aralığında gözlenmekle birlikte, 117.47 ppm ve 116.60 ppm 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubu karbon piklerinin varlığı ftalonitril halkasının süstitüe olduğunu göstermektedir (EK113). 4-(4-(1-allil-1H-benzo[d]imidazol-2-yil)fenoksi) ftalonitril (**46**)'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, aromatik karbonlar ve alil grubu $\text{C}=\text{C}$ grubuna ait karbonlar $161.31-109.68\text{ ppm}$ aralığında, 117.99 ppm ve 117.86 ppm 'de $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubu karbon piklerinin varlığı ve 47.44 ppm 'de alil grubu $-\text{CH}_2$ karbon pikleri, yapının oluştuğunu $^{13}\text{C-NMR}$ yönünden desteklemektedir (EK121).

Kobalt(II) (**44** ve **47**) ve Mangan (III)Cl (**45** ve **48**) ftalosiyanınların paramanyetik iyonlar bulundurmaları sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınamamıştır.

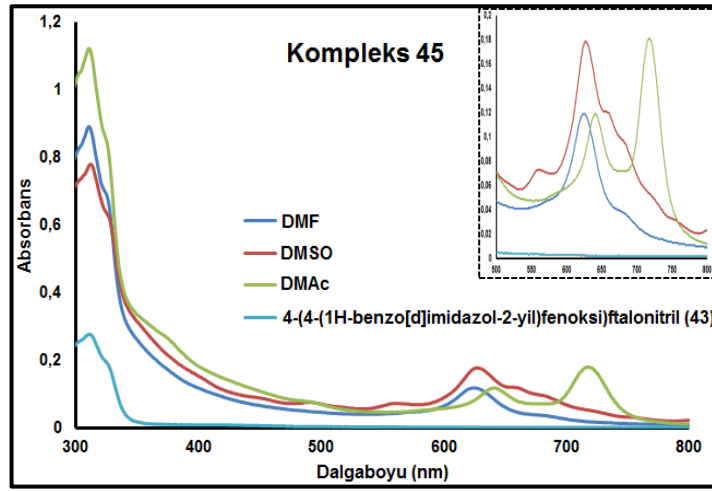
Elde edilen bileşiklerin, MALDI-TOF tekniği ile alınan kütle spektrumları incelendiğinde, **43** nolu bileşiğin molekül iyon $[M]^+$ piki m/z 336.081'de gözlenmiştir (EK114). CoPc (**44**) için molekül iyon $[M]^+$ piki m/z 1404.549'de (EK116), Mn(III)ClPc (**45**) için $[M+1]^+$ iyon piki m/z 1436.045'de, $[M-Cl]^+$ iyon piki 1403.453'de ve matriks eklentili iyon pikleri, m/z : $[M-Cl+Matrix]^+$ 1554.763'de, $[M-Cl+Matrix+Na+1]^+$ 1578.986'de ve $[M-Cl+2Matrix-1]^+$ 1707.757'de gözlenmiştir (EK118). **46** nolu bileşiğin molekül iyon $[M+H]^+$ piki m/z 375.853'de gözlenmiştir (EK122). CoPc (**47**) için molekül iyon $[M]^+$ piki m/z 1564.099'de (EK124), Mn(III)ClPc (**48**) için molekül iyon $[M]^+$ piki m/z 1596.660'de ve $[M-Cl]^+$ iyon piki m/z 1558.881'de gözlenmiştir (EK126). Kütle spektrumunda gözlenen iyon pikleri önerilen yapılarla uyum içindedir.

Sentezlenen ftalonitril türevi ve ftalosiyanın bileşiklerinin oda sıcaklığında 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumlarında, **43** ve **46** ligandlarının DMSO içinde alınan spektrumunda, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen bandı 300-350 nm aralığında gözlenmiştir [147]. DMSO, DMF ve DMAc gibi 3 farklı çözücü içinde alınan ftalosiyanın UV-Vis spektrumlarında, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen Q bandları CoPc (**44**) için 666-682 nm aralığında, MnClPc (**45**) için 625-718 nm aralığında, CoPc (**47**) için 667-678 nm aralığında ve MnClPc (**48**) için 620-770 nm aralığında gözlenmiştir (Şekil 4.31.).

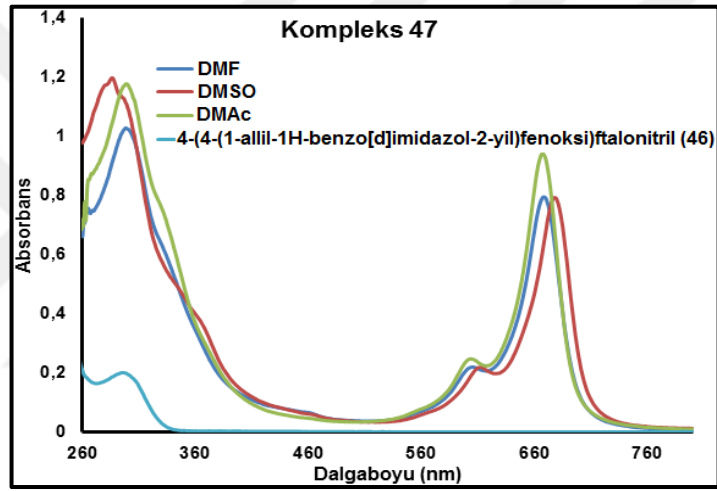


(a)

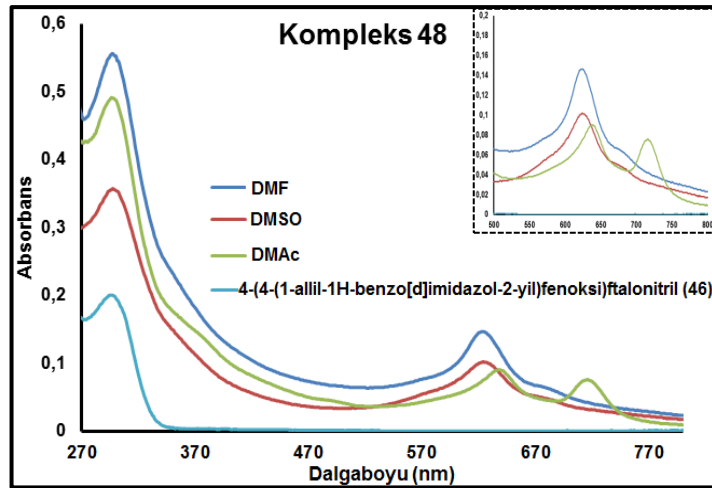
Şekil 4.31. Ftalosiyanın bileşiklerinin a) CoPc (**44**), b) MnClPc (**45**), c) CoPc (**47**), d) MnClPc (**48**), DMF, DMSO ve DMAc içinde (1×10^{-5} M) alınan UV-Vis spektrumları



(b)



(c)

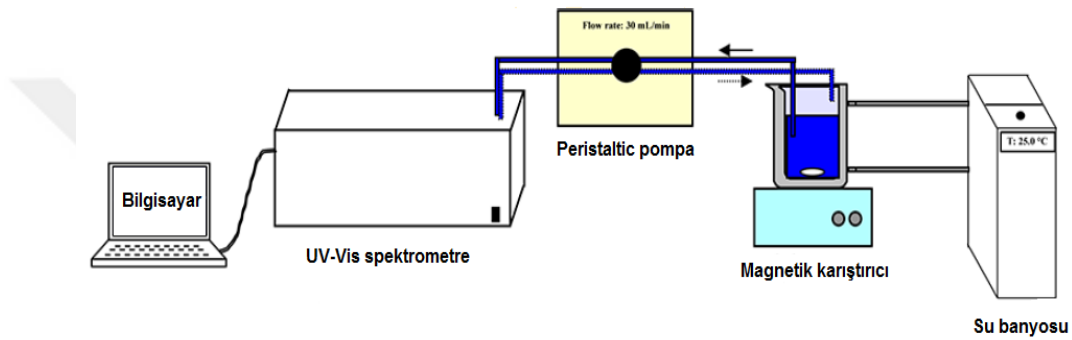


(d)

Şekil 4.31. (Devamı)

4.2. Katalitik Aktivite Ölçümleri ve Değerlendirilmesi

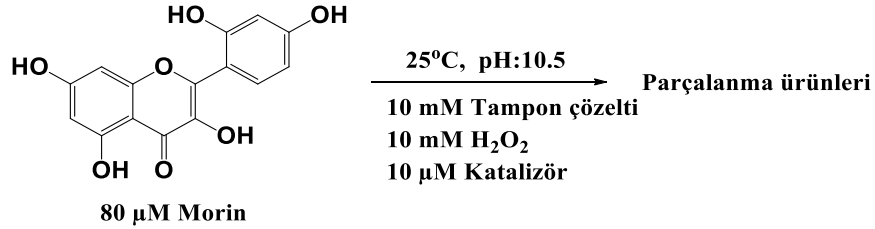
Morin gibi bitkilerin yapısında bulunan ve genellikle kumaş üzerinde lekelenmelere sebep olan referans doğal renkli moleküller in ağarma kinetikleri, spektrofotometrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için düzenli bir şekilde ölçüm almaya sağlayacak peristaltik pompa içeren UV spektrometre kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 4.32.). Bu yöntem, spektral değişikliklerin ölçüm sırasında (in situ) izlenmesini ve yüzde olarak boyanın ağartılması miktarının belirlenmesini sağlar [148].



Şekil 4.32. Online spektrofotometrik ağartma kinetiği ölçüm sistemi.

Ölçümler, koyu renkli bir reaksiyon balonunda, tampon çözelti içinde 25°C sabit sıcaklıkta, ortalama 200 rpm pompalama hızında gerçekleştirildi. pH: 10.5 olacak şekilde hazırlanmış 100 ml, 10 mM karbonat tampon çözeltisi ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) her deney için amber renkli reaksiyon kabına ilave edildi. Çözelti sıcaklığı, programlanabilir bir su banyosu ile 25°C'de muhafaza edildi. Magnetik bir karıştırıcı üzerindeki reaksiyon kabında bulunan tampon çözelti üzerine, 80 μM konsantrasyonu sağlayacak şekilde Morin ilave edilmiştir. Oksidasyon reaksiyonu, elde edilen Morin çözeltisi üzerine, hidrojen peroksit ve katalizör (DMF veya DMSO içinde çözülerek), sırasıyla 10 mM ve 10 μM konsantrasyonları sağlayacak şekilde ilave edildi (Şekil 4.33.). Tampon çözeltisinde Morin'in ilk absorbanı, katalizör ve hidrojen peroksit ilave edilmeden önce ölçülmüştür ve ardından Morin ağarması 411 nm'deki absorbanındaki azalma olarak izlenmiştir. Böylece, absorbanın zamanla azalması, Morin'in oksidatif bozunumunu yansıttığından, komplekslerin katalitik aktivitesinin ölçümü için bir yöntem olarak düşünülebilir [149]. Reaksiyon

çözeltisini, UV-Vis spektrofotometreye yerleştirilen hücreye aktarmak için bir peristaltik pompa kullanıldı.



Şekil 4.33. Morin ağartma işlemi için gerçekleştirilen proses [149].

Kinetik ölçümler spektrofotometrenin bilgisayar programındaki zamana bağlı tekrarlanabilir ölçüm modunda her 5 dakikada bir 250-600 nm aralığında spektroskopik tarama ölçümleri alınarak gerçekleştirildi.

Her bir ölçüm, hazırlanan tüm katalizörler için yapılmıştır. Ölçümlerin sonunda, tüm komplekslerin ağartma aktivitesi, zamanın bir fonksiyonu olan ağartma (renk giderme) yüzdesi ve absorbans değişiklikleri grafiksel olarak gösterildi. Boya ağartma yüzdesi Denklem 4.17 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Boya ağartması} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4.17)$$

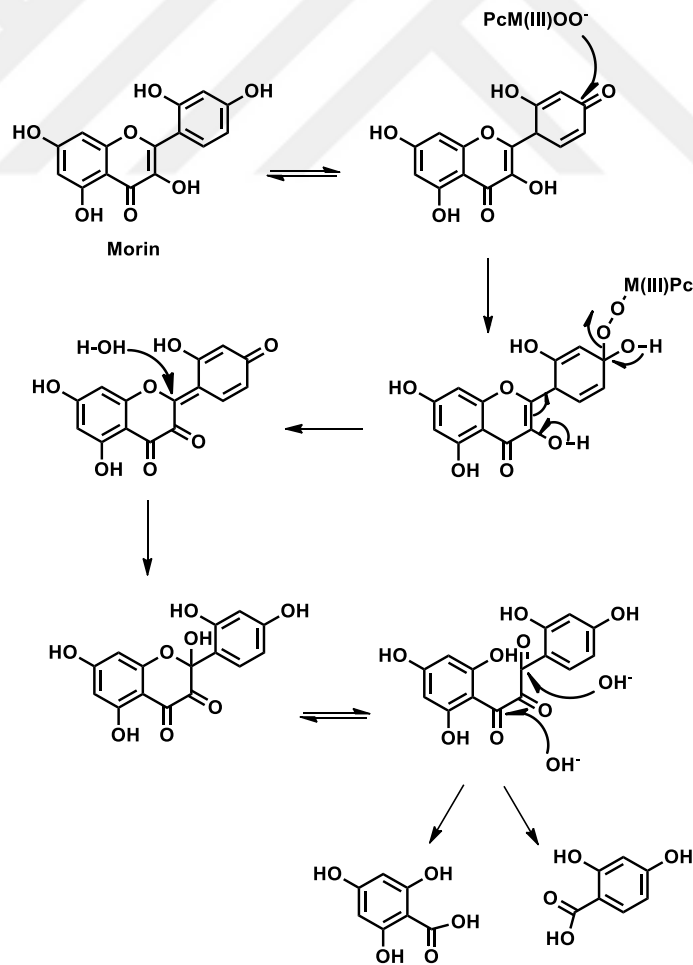
A_0 ve A_t : Morinin 411 nm deki t:0 ve belirlenen bir t zamandaki absorbansı.

Ağartıcı maddelerinin performansı, yıkama koşullarına, ağartıcı aktif türlere ve lekelerin türüne bağlıdır. Bu çalışma sırasında, çamaşır deterjanı formülasyonlarının pH 9.5-10.5 aralığında olmasından, morin absorpsiyonunun pH'dan etkilenmesinden, pH değeri, H₂O₂'nin bozunma hızında rol oynamasından dolayı, karbonat tamponu kullanılarak pH değeri 10.3-10.5'da tüm reaksiyonlarda sabit tutulmuştur.

Doğal lekeler genel olarak kromofor, gıda maddeleri ve katkı maddelerin karışımlarını içerir. Ağartma işlemindeki oksidasyon reaksiyonları çok karmaşıktır ve belirtilen parametrelerden olumlu veya olumsuz etkilenebilir. Bundan dolayı, model boya seçilmiştir ve ağartması çözelti ortamında incelenmiştir. Flavonoidlere ait yoğun

renkte olan polifenolik kromoforlar, en sık görülen inatçı lekeleri temsil ederler. Bu bileşikler, çay, meyve ve sebzelerde bulunurlar. Flavonol boyalarının oksidasyonu, ağartma katalizörlerinin katalitik aktivitesini kanıtlamak için uygulanmıştır [150]. Bu polifenollerin kromoforları, çamaşırların ağartılmasında hedef bileşiklerdir. Bu çalışmada, ağartılacak leke için model olarak kullanılabilen flavonlardan biri morindir. Morin hidrat (2',3,4',5,7-pentahidroksiflavon) kırmızı şarapta bulunan polifenolik bir bileşiktir.

Morin boyasının, ultraviyole bölgede ışığı absorblayan renksiz yapılara dönüşmesi ve suda kolay çözünür ürünler vermek üzere parçalanması sonucu, flavonol iskeletinin A ve B-halka fragmanlarına tekabül eden Şekil 4.34.'de önerilen mekanizmada gösterildiği gibi 2,4-dihidroksibenzoik asit ve 2,4,6-trihidroksibenzoik asit oluşmaktadır [129-151].

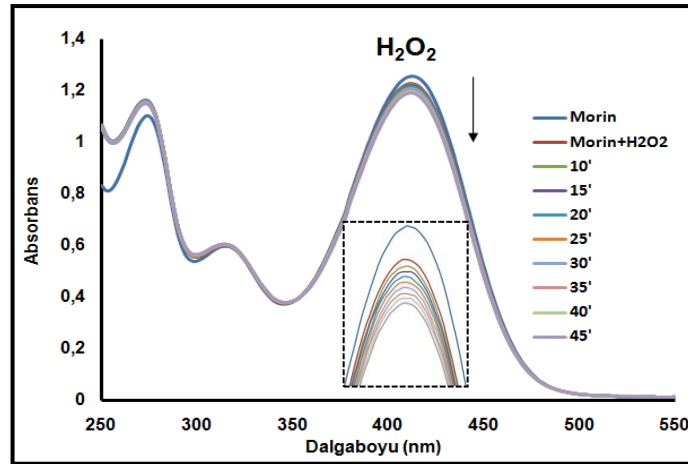


Şekil 4.34. Morin bozunması için önerilen mekanizma

4.2.1. Standart kinetik ölçümleri

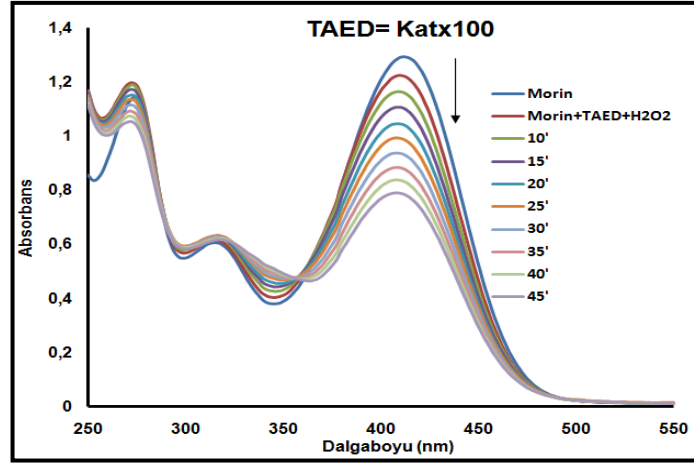
Hazırlanan metal kompleksleri için elde edilen ağartma sonuçları, aynı çözelti koşullarını sağlayacak şekilde, morin ve kurkumin boyalarının spektral değişiklikleri, deterjan formülasyonlarında ağartma aktivatörü olarak kullanılan ticari TAED/ H_2O_2 sistemi ve H_2O_2 'nin sadece kendisi kullanılması durumunda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. (Şekil 4.35. - Şekil 4.37.). Elde edilen sonuçlar, hazırlanan katalizörlerin ağartma etkinliklerinin belirlenmesinde karşılaştırmak amacıyla değerlendirilmiştir. Katalizör olmadan, morin çözeltisi üzerine H_2O_2 eklenmesiyle, $25^\circ C$ 'de morin oksidasyonu neredeyse meydana gelmediğinden, zaman içerisinde gözle görülür bir spektrum değişikliği gözlenmemiştir (Şekil 4.35.a). H_2O_2 ile morin boyasının ağartılmasında, %4.94 (Şekil 4.35.a), kurkumin boyasının ağartılmasında %47.64 renk giderim gözlenmiştir (Şekil 4.37.a). Ticari olarak mevcut ağartıcı aktivatörü (TAED) morin boyasının ağartılmasında, katalizörün 100 katı uygulandığında %39.11 ve katalizörün 200 katı uygulandığında %72.82 ağartma gözlenmiştir (Şekil 4.35.b-c). TAED' nin kurkumin boyasının renk giderim işleminde, katalizörün 200 katı uygulanması durumunda %83.32 renk giderildiği gözlenmiştir (Şekil 4.37.b).

MORIN

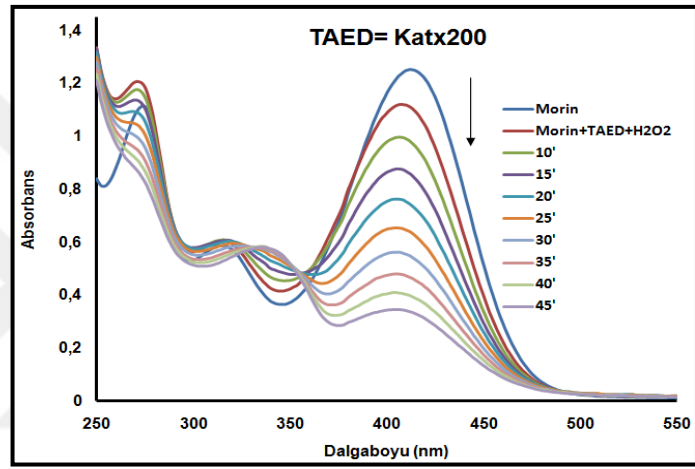


(a)

Şekil 4.35. Morin ağartmasının $25^\circ C$ 'de UV-Vis spektral değişiklikleri, a) sadece oksidant (H_2O_2), b) Katalizörün 100 katı TAED, c) Katalizörün 200 katı TAED

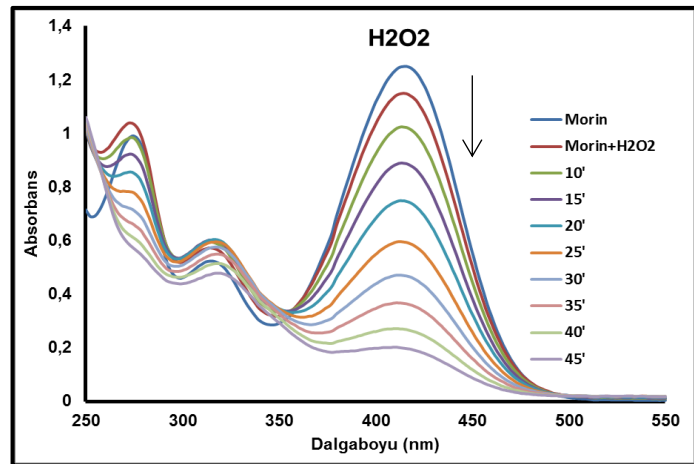


(b)



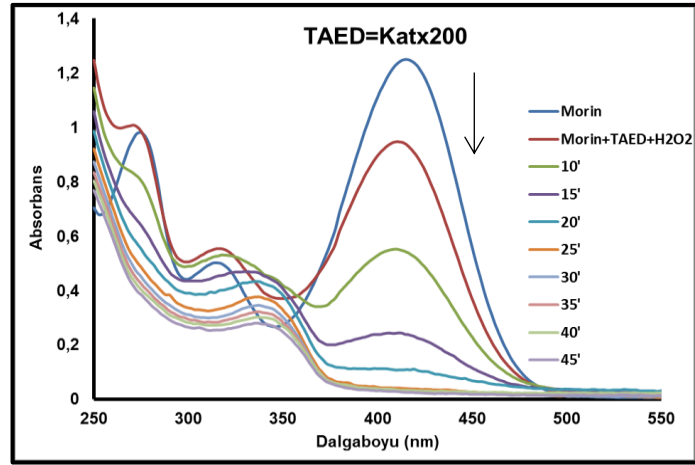
(c)

Şekil 4.35. (Devamı)



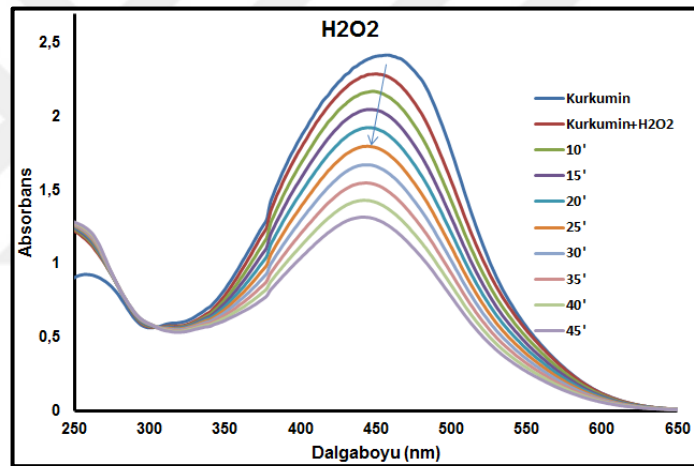
(a)

Şekil 4.36. Morin ağarmasının 40°C'de UV-Vis spektral değişiklikleri, a) sadece oksidant (H₂O₂), b) Katalizörün 200 katı TAED

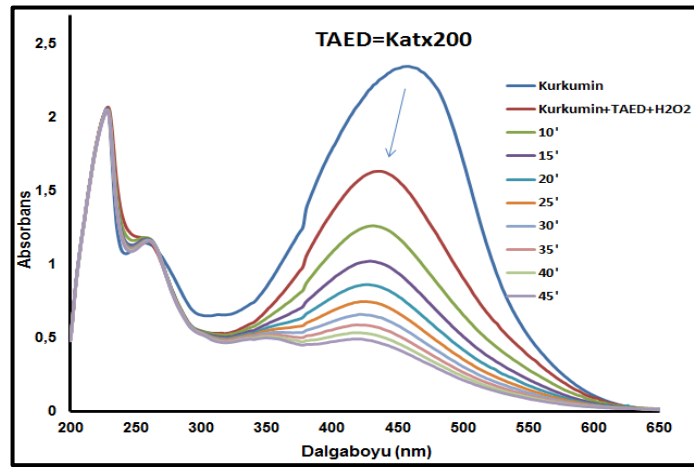


(b)

Şekil 4.36. (Devamı)

KURKUMİN

(a)

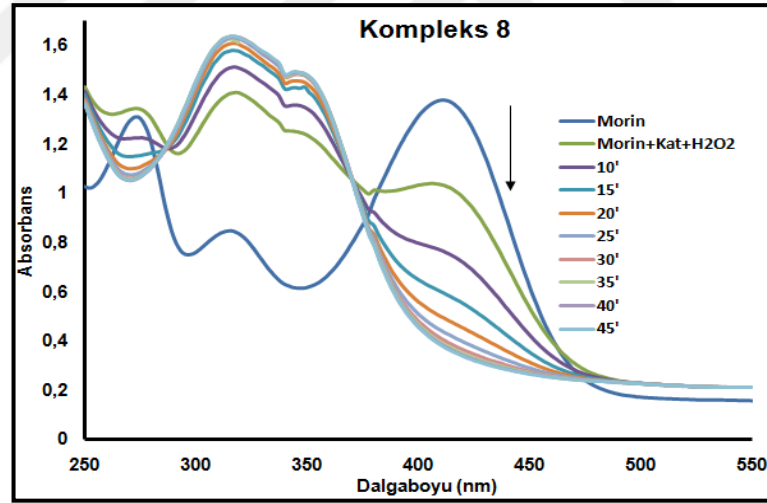


(b)

Şekil 4.37. Kurkumin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) sadece (H₂O₂), b) Katalizörün 200 katı olarak ticari TAED

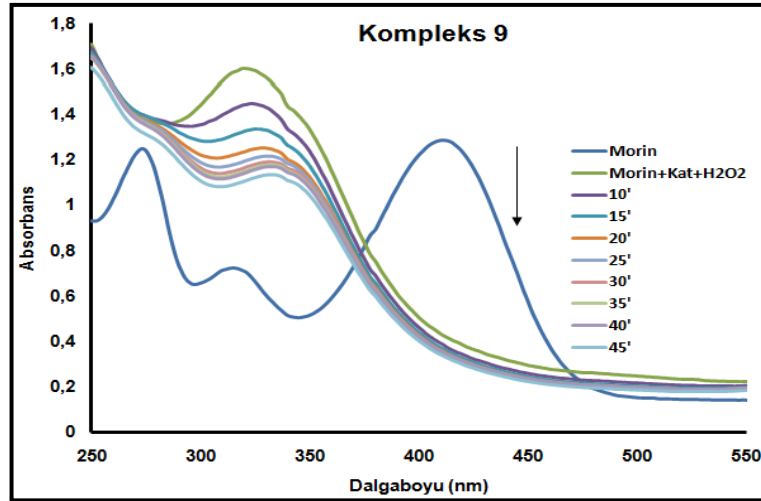
4.2.2. Salisilaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesi

Bu çalışmada sentezlenen ZnPc (7), katalitik etki gösterebilecek farklı metal iyonları (Mn, Co, Fe) ile Pc çekirdeğindeki süstitüentlerin metal kompleksleri oluşumunu sağlayacak şekilde dizayn edilmiştir. Farklı metallerin kullanılması ile oluşturulan komplekslerin, morin boyasının ağarmasına karşı farklı katalitik etki gösterdiklerinin gözlemledik. Şekil 4.38.'de, hazırlanan katalizörlerin (8-10) morin ağartma üzerindeki etkisi, 25°C'de, morinin 411 nm'de absorbands azalışı incelenerek belirlenmiştir. Ağartma, hidrojen peroksit+katalizör ilavesi ile başlatıldığında, 411 nm'de absorpsiyonun kademeli olarak azalması morinin oksidatif bozunmasını göstermektedir. Gözlemlenen bu absorbands değışiklikleri boya ağarma yüzdesi olarak formüle edildiğinde komplekslerin katalitik aktivitesini zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenmesini sağlamıştır.

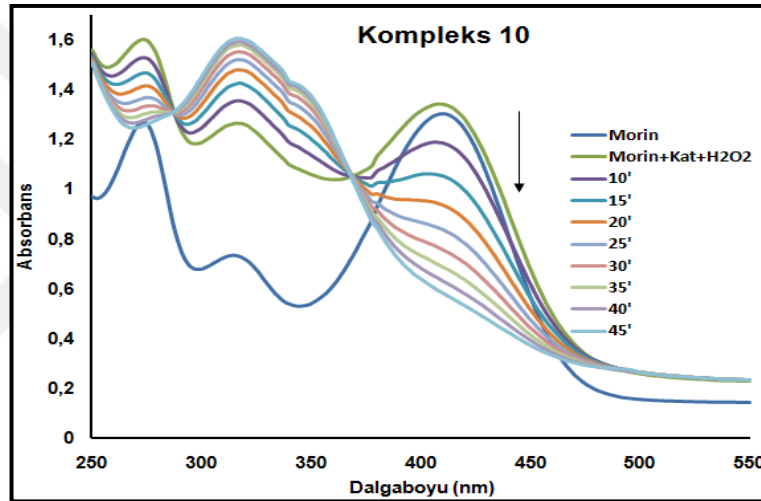


(a)

Şekil 4.38. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değışiklikleri, a) Mn(III) kompleks (8), b) Co(III) kompleks (9), c) Fe(III) kompleks (10)



(b)

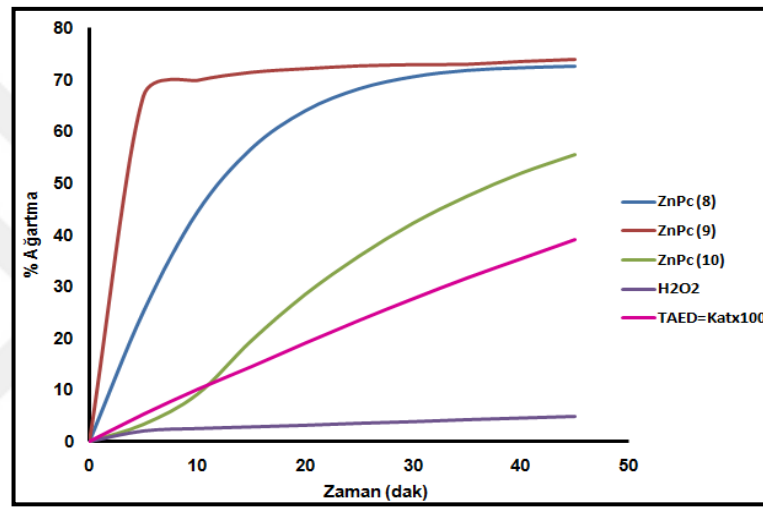


(c)

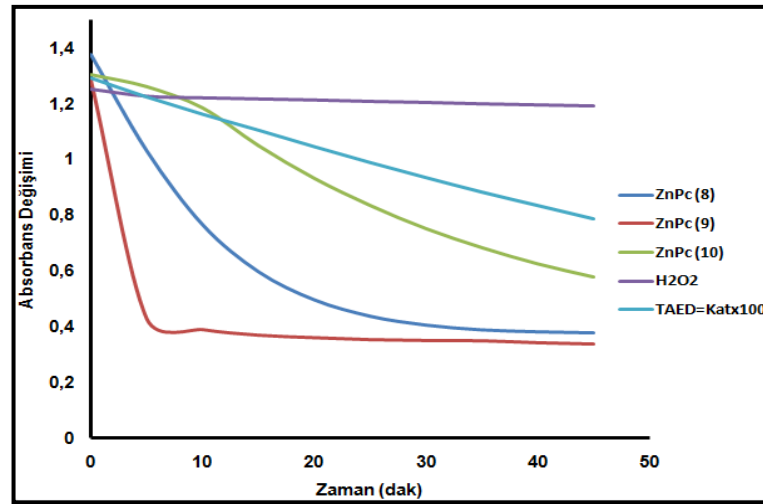
Şekil 4.38. (Devamı)

Elde edilen sonuçlar ışığında, hazırlanan Pc-türevli katalizörler çok yüksek ağartma aktivitesine sahip oldukları görüldü. Katalizörlerin etkinlik sıralaması, ağartma hızı bakımından değerlendirildiğinde Co(III) kompleks süstitüe ZnPc (9) > Mn(III) kompleks süstitüe ZnPc (8) > Fe(III) kompleks süstitüe ZnPc (10) şeklinde olduğu görüldü. Bu koşullar altında morinin ağartılması Co(III) kompleks süstitüe ZnPc (9) kullanıldığında katalizör/H₂O₂ sisteminin ilave edilmesinden 5 dakika sonra, Mn(III) kompleks süstitüe ZnPc (8) kullanıldığında 25 dakika ve Fe(III) kompleks süstitüe ZnPc (10) kullanıldığında 45 dakika sonra tamamlandığı görülmektedir. Renk giderme oranı, ağarma yüzdesi eğrilerinden tanımlandığında, 45 dakikalık ağartma prosesi sonunda, Mn(III) kompleks süstitüe ZnPc (8) katalizörü ile %72.64, Co(III) kompleks süstitüe ZnPc (9) katalizörü ile %73.88, Fe(III) kompleks süstitüe ZnPc

(10) katalizörü ile %55.56 renk giderme sağlanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, morinin zamana bağlı olarak % ağartılması ve absorbansındaki değişim grafikleri Şekil 4.39.'de gösterildiği gibidir. Katalizörlerin etkinlik sıralaması sağlanan toplam ağartma bakımından değerlendirildiğinde, Co(III) kompleks süstitüe ZnPc (9) > Mn(III) kompleks süstitüe ZnPc (8) > Fe(III) kompleks süstitüe ZnPc (10) şeklinde olduğu görülmektedir. Fe(III) kompleksi (10)' ne perhidroksil anyonunun ekstenel kompleksleşmesi zayıf olduğundan, çalışılan kompleksler arasında en verimsiz sonuç elde edilmiştir [152].



(a)



(b)

Şekil 4.39. 8-10'un Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri

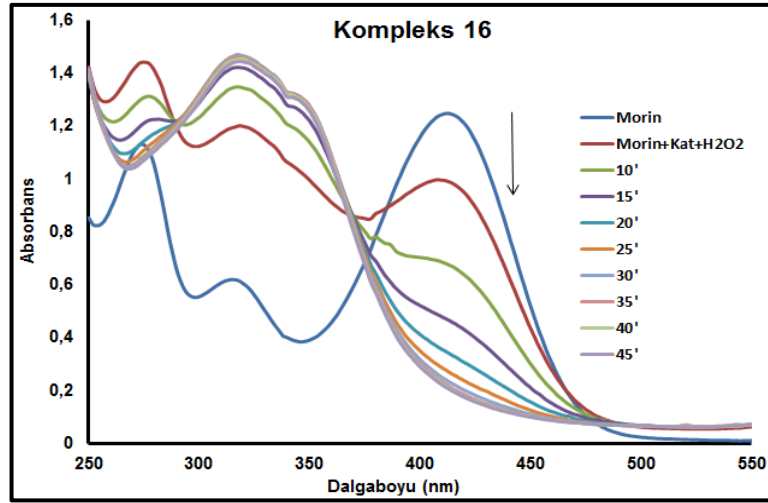
Hazırlanan metal kompleksleri için elde edilen ağartma sonuçları, deterjan formülasyonlarında bir ağartıcı etkinleştirici olarak kullanılan ticari TAED ile karşılaştırıldığında, 100 kat TAED kullanılmış olsa da, katalizörlerin daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen katalizörlerin etkinliği ile ilgili sonuçlar Tablo 4.23.'de verilmektedir.

Tablo 4.23. **8-10**'un morin ağartması

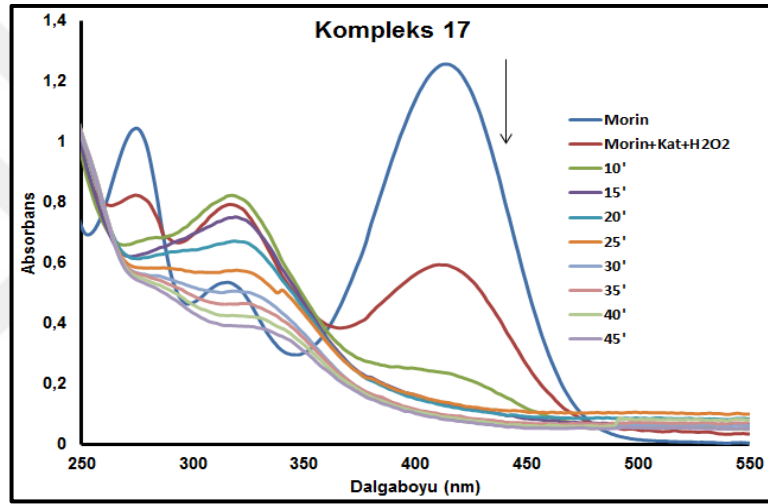
Katalizör	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika)	% ağartma (45 dakika)
8	25	72,64
9	5	73,89
10	>45	55,56
H₂O₂	-	4,94
TAED=Katx100	-	39,24

4.2.3. p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks süstitüe çinko ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesi

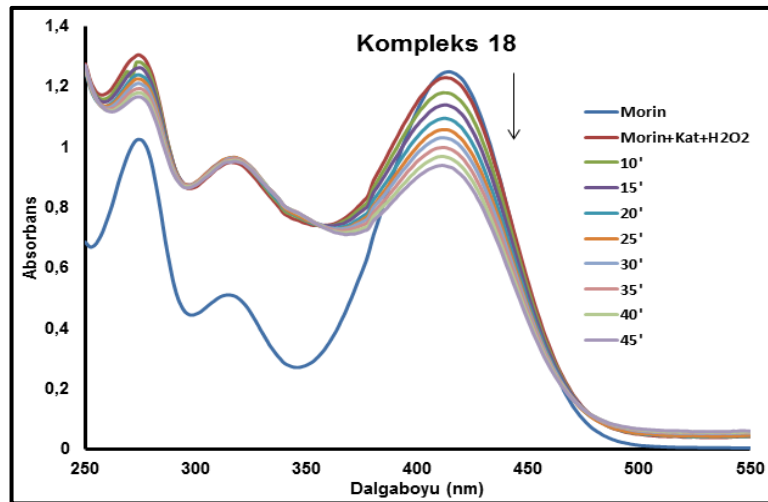
Bu bölümde sentezlenen ZnPc (**15**), katalitik etki gösterebilecek farklı metal iyonlarının (Mn, Co, Ni), Pc çekirdeğindeki süstitüentler ile metal kompleksleri oluşumunu sağlayacak şekilde dizayn edilmiştir. Farklı metallerin kullanılması ile oluşturulan komplekslerin, morin boyasının ağartmasına karşı farklı katalitik etki gösterdiklerinin gözlemledik. Şekil 4.40.'da hazırlanan katalizörlerin (**16-18**) morin ağartma üzerindeki etkisi incelenmiştir ve komplekslerin katalitik aktivitesi zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir.



(a)



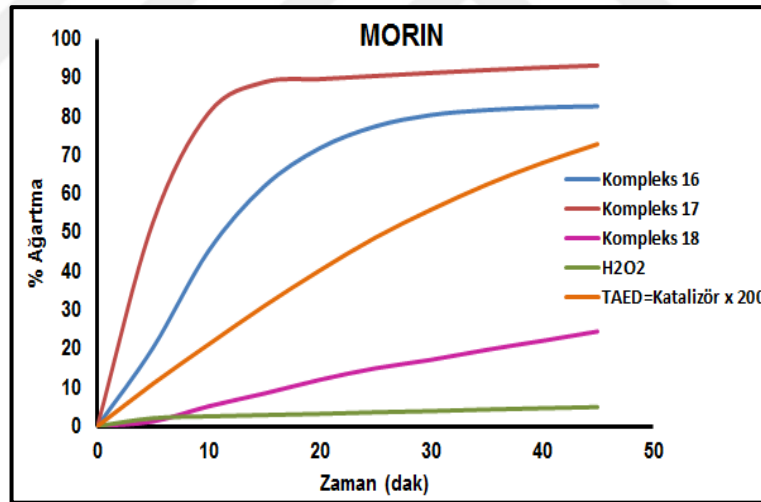
(b)



(c)

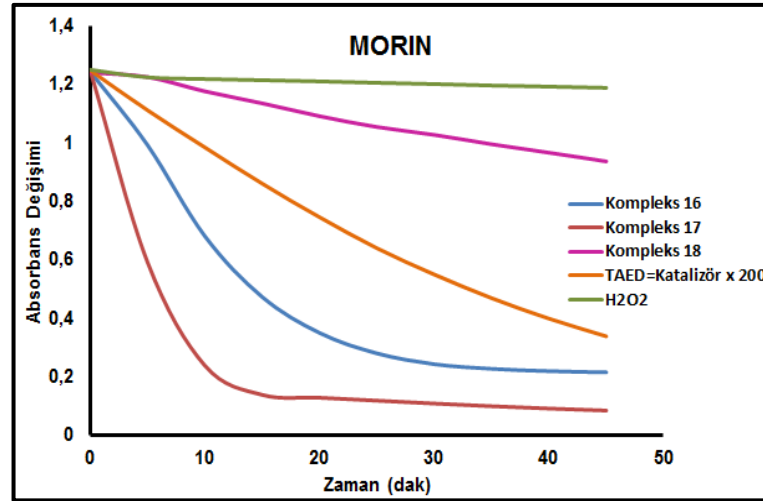
Şekil 4.40. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) Mn(III) kompleks (16), b) Co(III) kompleks (17), c) Ni(II) kompleks (18)

Morin boyasının ağartılması için hazırlanan Pc-türevli katalizör içinde Mn(III) (**16**) ve Co(III) (**17**) kompleks süstitüe ftalosiyanınlar çok yüksek ağartma aktivitesi göstermişlerdir. Katalizörlerin etkinlik sıralaması, ağartma hızı bakımından değerlendirildiğinde, Co(III) kompleks süstitüe ZnPc (**17**) > Mn(III) kompleks süstitüe ZnPc (**16**) > Ni(II) kompleks süstitüe ZnPc (**18**) şeklinde olduğu görüldü. Bu koşullar altında morinin ağartılması Co(III) kompleks (**17**) kullanıldığında katalizör/H₂O₂ sisteminin ilave edilmesinden 15 dak sonra, Mn(III) kompleks (**16**) kullanıldığında 25 dakika ve Ni(II) kompleks (**18**) kullanıldığında ağartmanın tamamlanmadığı görülmektedir. Renk giderme oranı, ağarma yüzdesi eğrilerinden tanımlandığında, 45 dakikalık ağartma prosesi sonunda, ZnPc (**16**) katalizörü ile %82.6, ZnPc (**17**) katalizörü ile %93.13, ZnPc (**18**) katalizörü ile %24.45 leke çıkarma sağlanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, morinin zamana bağlı olarak ağartılması (%) ve absorbensindeki değişim grafikleri Şekil 4.41.'de gösterildiği gibidir.



(a)

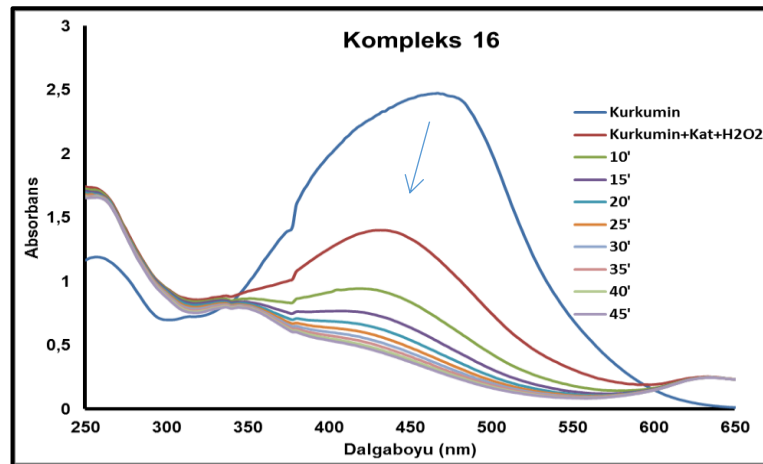
Şekil 4.41. **16-18**'in Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri



(b)

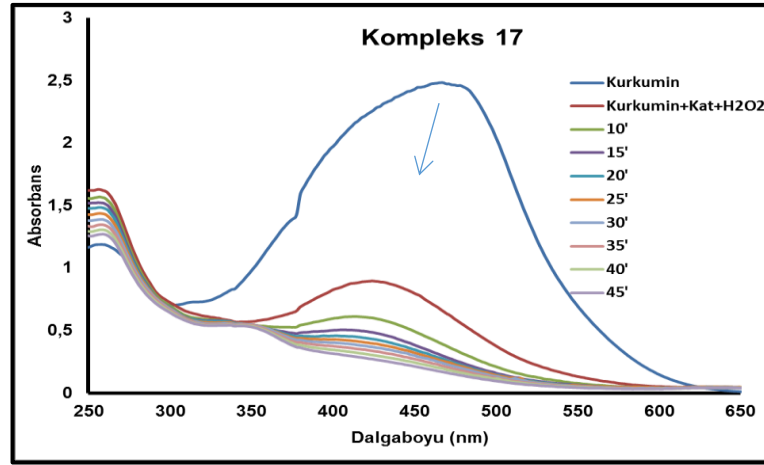
Şekil 4.41. (Devamı)

Şekil 4.42.'da hazırlanan katalizörlerin **(16-18)** kurkumin ağartma üzerindeki etkisi incelenmiştir ve komplekslerin katalitik aktivitesi zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Hazırlanan Pc-türevli katalizörlerin kurkumin boyasının ağartılması için kullanılmasında, katalizörlerin etkinlik sıralaması, ağartma hızı bakımından değerlendirildiğinde, Co(III) kompleks süstitüe ZnPc **(17)** > Mn(III) kompleks süstitüe ZnPc **(16)** > Ni(II) kompleks süstitüe ZnPc **(18)** şeklinde olduğu görüldü (Şekil 4.43.).

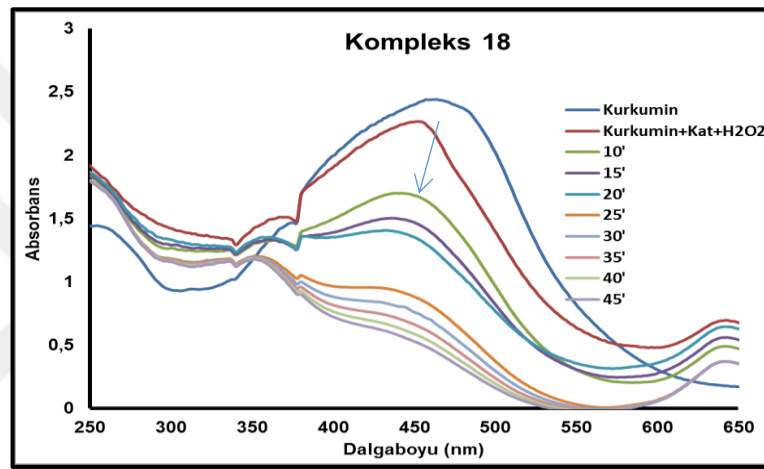


(a)

Şekil 4.42. Kurkumin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) Mn(III) kompleks **(16)**, b) Co(III) kompleks **(17)**, c) Ni(II) kompleks **(18)**

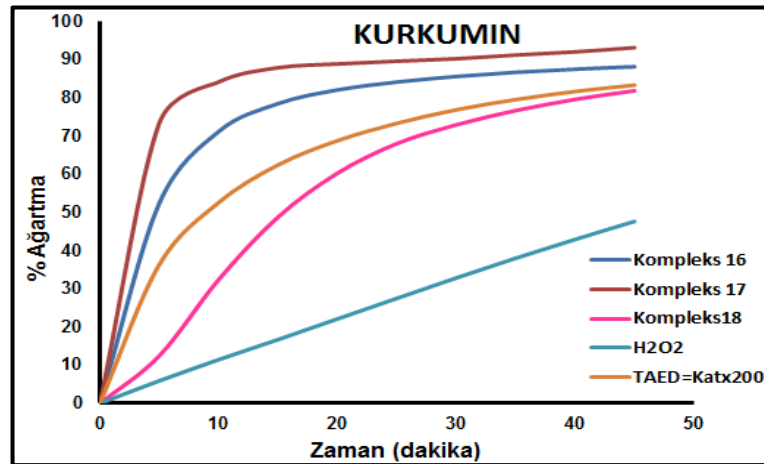


(b)



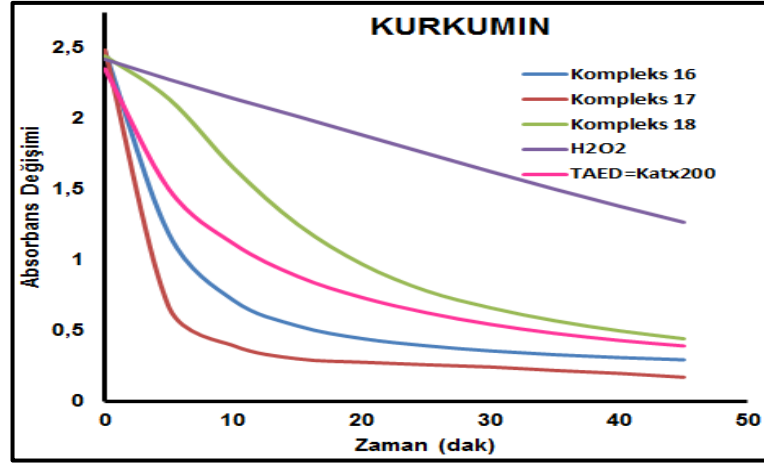
(c)

Şekil 4.42. (Devamı)



(a)

Şekil 4.43. 16-18'in Zamana bağlı kurkumin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri



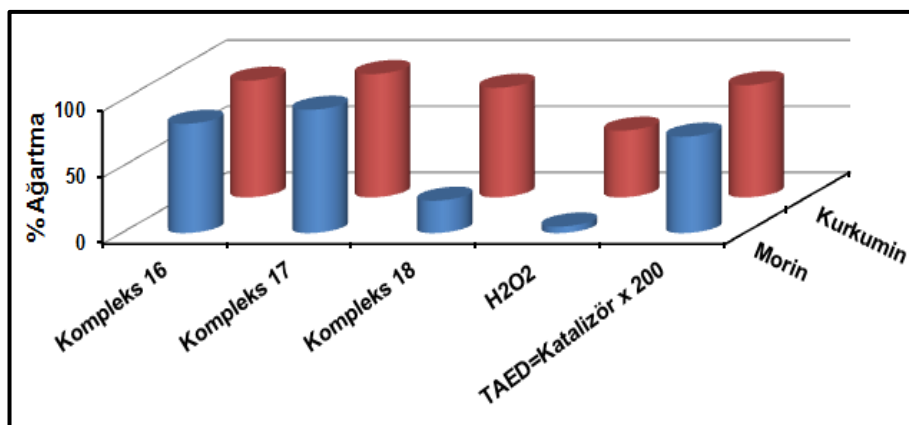
(b)

Şekil 4.43. (Devamı)

Katalizörlerin etkinlik sıralaması sağlanan toplam ağartma bakımından, kurkumin boyası için; Co(III) kompleks süstitüe ZnPc (**17**) > Mn(III) kompleks süstitüe ZnPc (**16**) > Ni(II) kompleks süstitüe ZnPc (**18**) şeklinde olduğu görülmektedir.

Morin ve kurkumin boyası için yapılan oksidasyon reaksiyonlarında Ni(II) kompleks süstitüe ZnPc (**18**) en düşük aktivite sergilemiştir. Bu tür reaksiyonlarda komplekslerin katalitik aktivitesi, bu komplekslerin perhidroksil anyonunu bağlayarak katalitik aktif ara ürünleri oluşturabilme kabiliyetine bağlıdır. Ve bu durum metalin redoks potansiyeli ile ilişkilendirilebilir. Ni(II) kompleksleri için ekstenel kompleksleşmenin zayıf olduğu görülmektedir [152].

Hazırlanan metal kompleksleri için elde edilen ağartma sonuçları, deterjan formülasyonlarında bir ağartıcı etkinleştirici olarak kullanılan ticari TAED ile karşılaştırıldığında, 200 kat TAED kullanılmış olsada, katalizörler (**16-17**) daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen katalizörlerin etkinliği ile ilgili sonuçlar % ağartma olarak karşılaştırma Şekil 4.44.'de ve Tablo 4.24.'de ve verilmektedir.



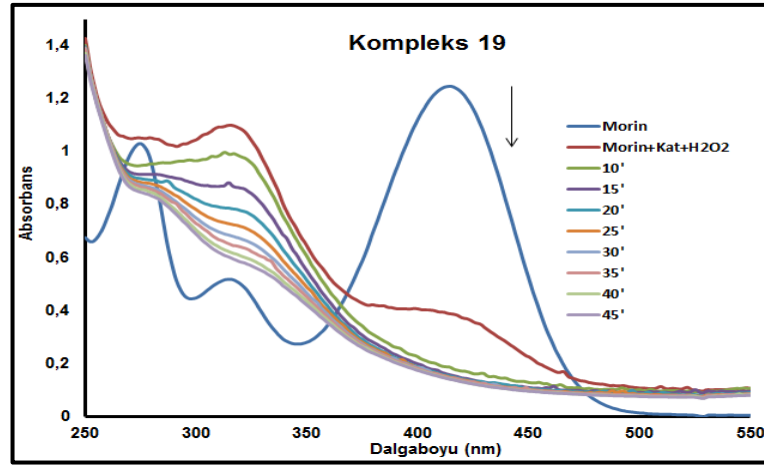
Şekil 4.44. Hazırlanan komplekslerin (16-18), katalizör kullanılmadan H₂O₂ ve TAED ile ağartma performans karşılaştırılması.

Tablo 4.24. 16-18'in Morin ve kurkumin ağartması

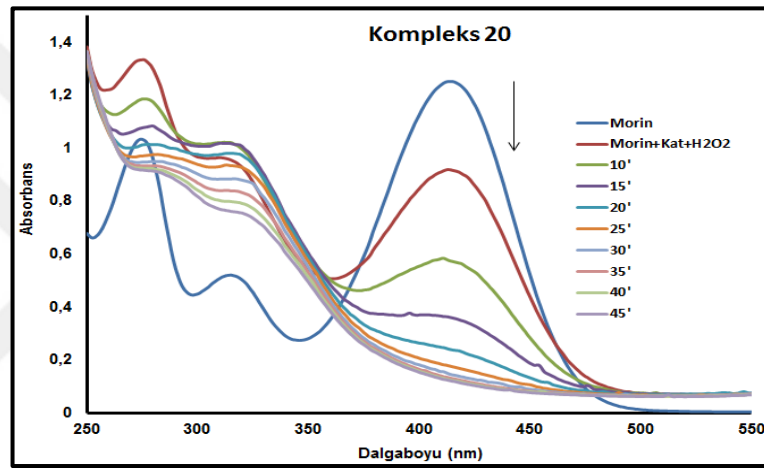
Katalizör	Morin		Kirkumin	
	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika)	% ağartma (45 dakika)	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika)	% ağartma (45 dakika)
16	25	82,36	-	88,12
17	15	93,13	45	93,11
18	-	24,45	-	81,85
H ₂ O ₂	-	4,94	-	47,64
TAED=Katx200	-	72,82	-	83,32

4.2.4. p-Hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks substitüe kobalt ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesi

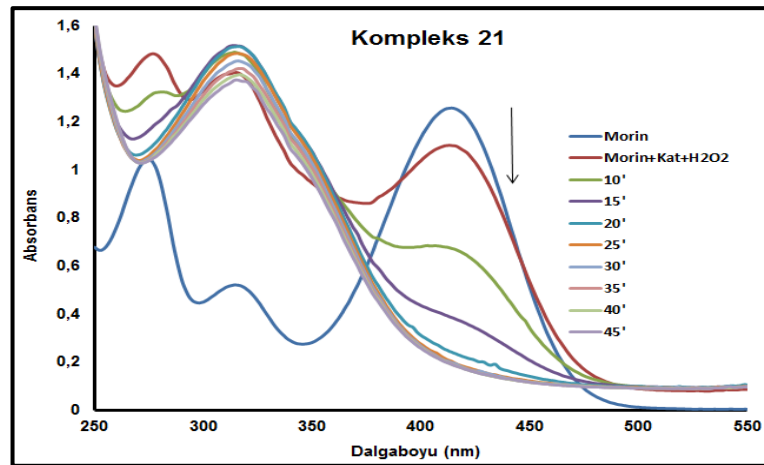
Hazırlanan katalizörlerin (19-24) morin ağartma üzerindeki etkisi, 25°C'de, morinin 411 nm'de absorbans azalışı UV-Vis spektrometresine, morinin absorpsiyonun kademeli olarak azalması ile incelenmiştir ve gözlemlenen bu absorbans değişiklikleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.45.).



(a)

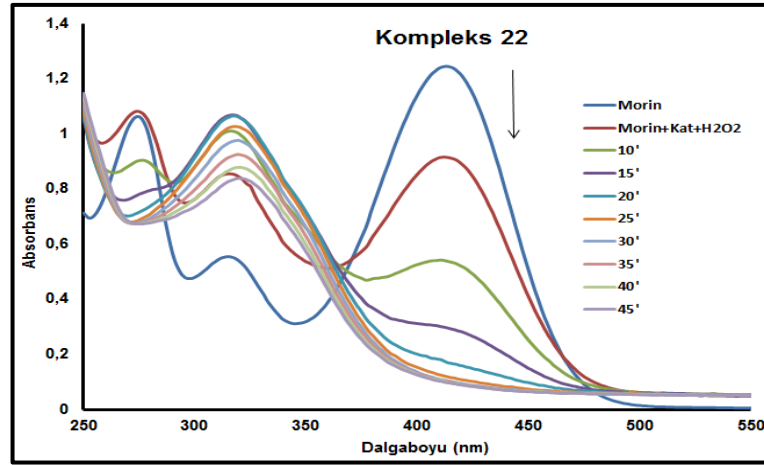


(b)

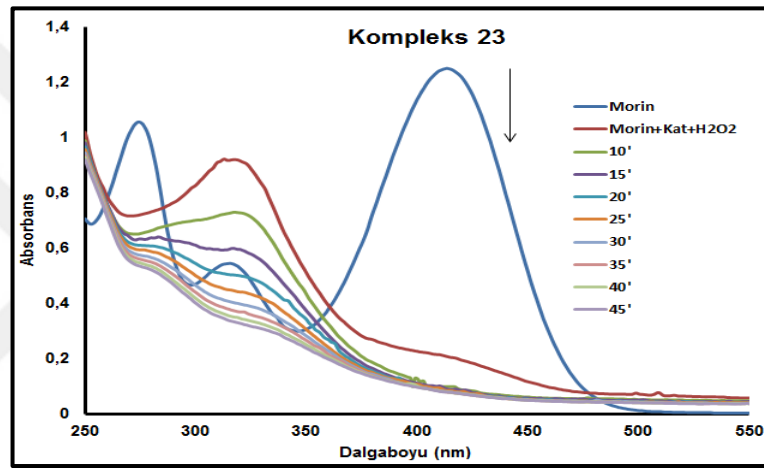


(c)

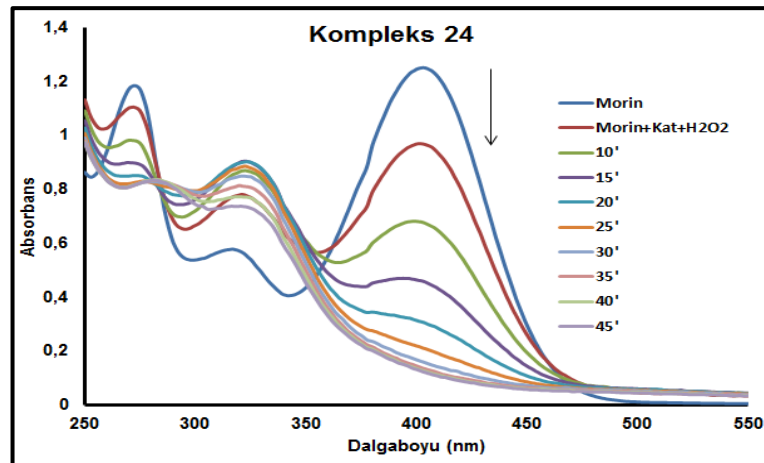
Şekil 4.45. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) CoPc (19), b) Co(II)Pc (20), c) Co(II)Pc (21), d) Co(II)Pc (22), e) Co(II)Pc (23), f) Co(II)Pc (24)



(d)



(e)

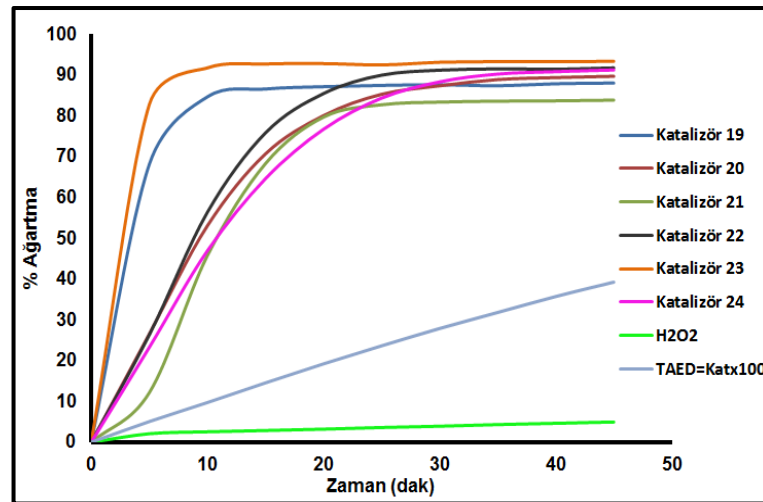


(f)

Şekil 4.45. (Devamı)

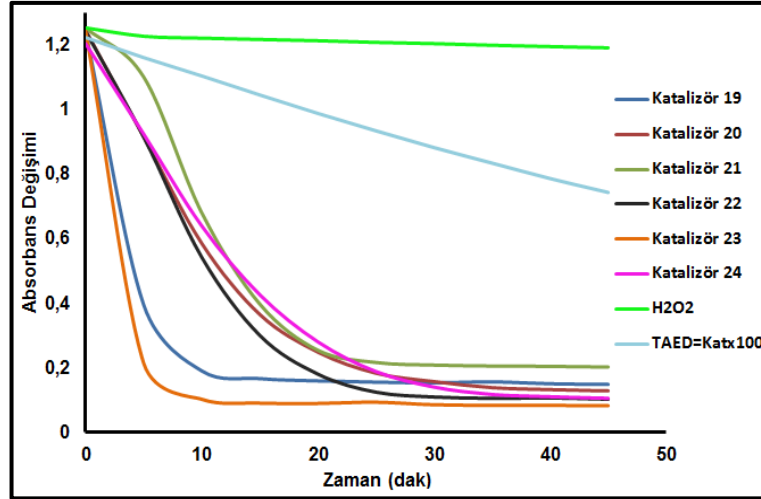
Hazırlanan CoPc katalizörler (19-24) çok yüksek ağartma aktivitesine sahip oldukları görüldü. Katalizörlerin etkinlik sıralaması, ağartma hızı bakımından

değerlendirildiğinde Co(III) kompleks süstitüe CoPc (**23**) $\approx$ Co(II)Pc (**19**) > CoPc (**21**) > Mn(III) kompleks süstitüe CoPc (**22**) $\approx$ CoPc (**20**) > Ni(II) kompleks süstitüe CoPc (**24**) şeklinde olduğu görüldü. Bu koşullar altında, CoPc (**19**) ve CoPc (**23**) kullanıldığında katalizör/H₂O₂ sisteminin ilave edilmesinden 10 dak sonra, CoPc (**21**) kullanıldığında 20 dak sonra, CoPc (**20**) ve CoPc (**22**) kullanıldığında 25 dak sonra ve CoPc (**24**) kullanıldığında 30 dak sonra morinin ağartılması tamamlandığı görülmektedir. Renk giderme oranı, ağarma yüzdesi eğrilerinden incelendiğinde, 45 dakikalık ağartma prosesi sonunda, CoPc (**19**) katalizörü ile % 88.06, CoPc (**20**) katalizörü ile %89.81, CoPc (**21**) katalizörü ile %83.88, CoPc (**22**) katalizörü ile %91.87, CoPc (**23**) katalizörü ile %93.41 ve CoPc (**24**) katalizörü ile %91.4 ağartma sağlanmıştır (Şekil 4.48). 6 farklı Pc katalizörü (**19-24**) ile yapılan ölçümlerde, ağartma zamanı ve toplam ağartma bakımından farklı aktiviteye sahip olmaları, süstitüentlerin elektron çekici/verici özellikleri ile ve katalizörlerin çözünürlük özellikleri ile açıklanabilir. Elektron çekici gruplar, ftalosiyanın katalitik aktivitesini artırmakta [153], çözünürlüğünün düşük olması veya inaktif agrega formlarının oluşması ftalosiyanın katalitik aktivitesini azaltmaktadır [154]. Yapılan ölçümler sonucunda, morinin zamana bağlı olarak ağartılması (%) ve absorbansındaki değişim grafikleri Şekil 4.46.'de gösterildiği gibidir.



(a)

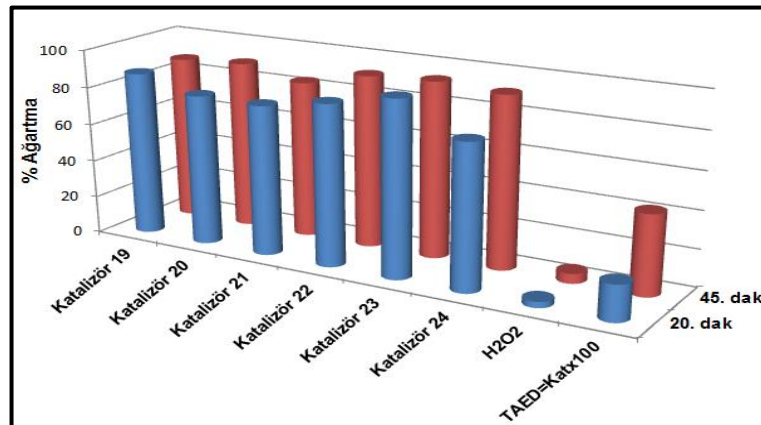
Şekil 4.46. 19-24 'ün Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% Ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri



(b)

Şekil 4.46. (Devamı)

Son zamanlarda yapılan uygulamalarda, fayda-hasar dengesi dikkate alınmıştır. Ölçümlerin ilk 20 dakikasında, hazırlanan ağartma katalizörleri hemen hemen maksimum beyazlatma etkisine ulaştığı Şekil 4.47.'de görülmektedir. Hazırlanan metal kompleksleri için elde edilen ağartma sonuçları, katalizörsüz H_2O_2 ve TAED aktivatörü ile karşılaştırıldığında, 100 kat TAED kullanılmış olsa da, katalizörler (**19-24**) daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen katalizörlerin etkinliği ile ilgili sonuçlar Tablo 4.25.'te detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.47. Hazırlanan komplekslerin (**19-26**) ilk 20 dakikada ve 45. Dakikada TAED ve H_2O_2 ile ağartma performanslarının karşılaştırılması.

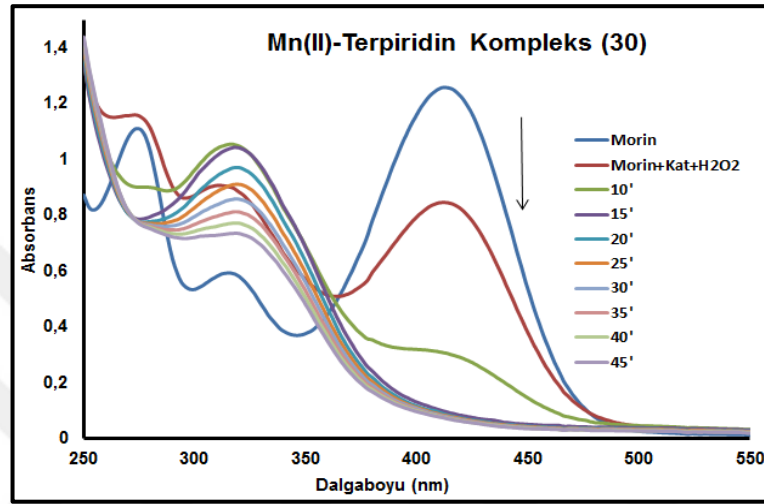
Tablo 4.25. 19-24'ün Morin ağartması

Katalizör	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika)	İlk 20 dakika'da % ağartma	% ağartma (45 dakika)
19	10	87,5	88,06
20	25	80,1	89,72
21	20	79,73	83,88
22	25	85,51	91,78
23	10	92,84	93,41
24	30	76,74	91,27
H ₂ O ₂	-	3,2	4,94
TAED=Katx100	-	19,21	39,24

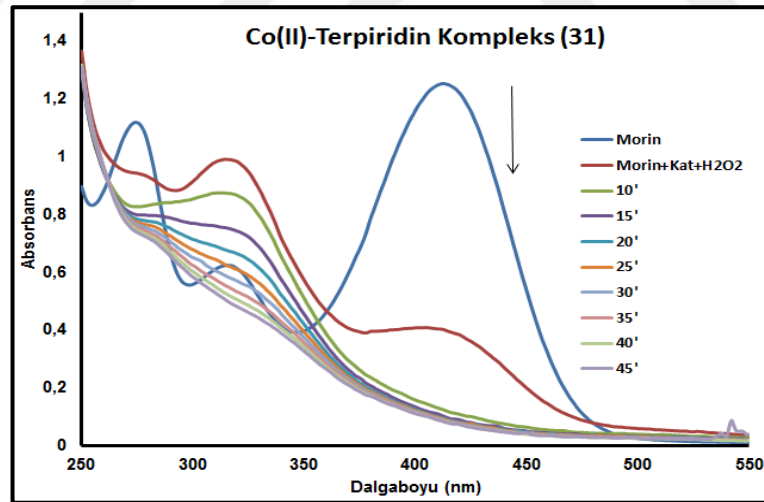
4.2.5. Terpiridin kompleks ve süstitüe ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesi

Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, süstitüe edilmiş terpiridin ligandlarının mangan (II) kompleksleri, hidrojen peroksit aktivatörü olarak sulu alkalın solüsyonunda Morin ve Trolox C substratlarının oksitlenmesini katalizleyebilme özelliği incelenmiştir. Terpiridin ligandları çözelti ortamında merkezi iyon başına, bir (1:1) veya iki (2:1) ligand ile kompleksleşebilir. (2:1) kompleksi koordineli olarak doymuş olarak kabul edilir ve bir iyonik oksidasyon mekanizması için beklendiği gibi bir oksidanın (örneğin perhidroksil iyonu) koordinasyonunu önler [155]. Yaptığımız çalışmada mangan ve kobalt ile, 1:1 stokiyometride elde edilen metal-terpiridin kompleksleri ($[M^{II}Cl_2(terp)]$) bozulmuş trigonal bipiramidal geometriye sahiptir ve boş koordinasyon bölgesine sahip olmasından katalitik aktivite gösterdikleri görülmektedir. Gözlenen yüksek aktivite sonuçlarında, alkali çözelti ortamında katalitik inaktif (2:1) kompleksinin oluşmadığı veya çok az oluştuğu sonucuna varılabilir. Mangan(II) kompleksleri alkali çözelti ortamında oksidan varlığında kararlı değildir [156] ve monomerik Mn(II) kompleksinin oksidasyonu ile, mangan yüksek oksidasyon basamağında stabil yapan, katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyen, di- μ -okso köprülülük kompleksleri oluşturabilirler [157].

Çalışmanın bu kısmında, sentezlenen terpiridin ligandı (**29**) hedef komplekslerin katalitik ağartıcı aktivitesinin etkisini değiştirebilen farklı geçiş metali iyonları ile kompleks oluşturacak şekilde dizayn edilmiştir. Şekil 4.48. merkezi metal iyonu etkisinin UV-Vis spektroskopisi ile Morin ağarması üzerindeki etkisini göstermektedir.

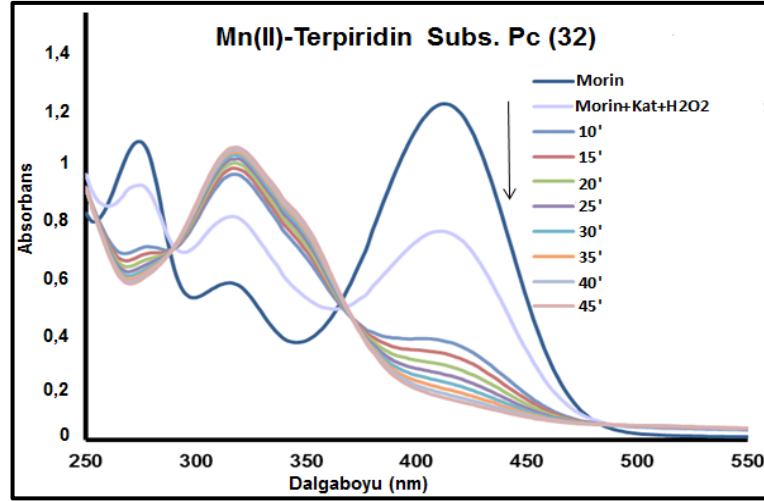


(a)

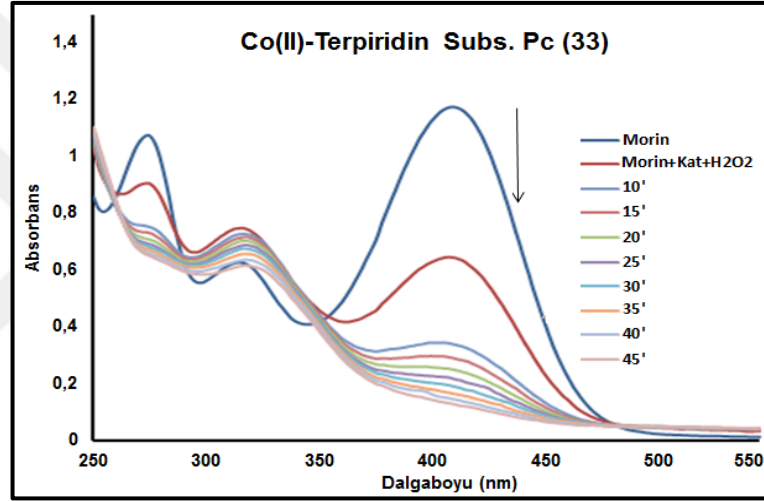


(b)

Şekil 4.48. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) Mn(II)-Terp kompleks (**30**), b) Co(II)-Terp kompleks (**31**), c) Mn(II)-Terp Sübstütü ZnPc (**32**), d) Co(II)-Terp sübstütü ZnPc (**33**)



(c)



(d)

Şekil 4.48. (Devamı)

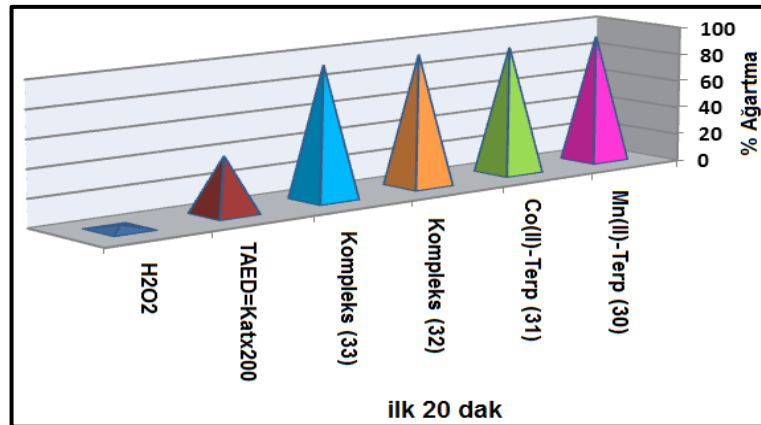
Yapılan katalitik aktivite çalışmalarında, Co(II)-Terp (**31**) kompleksin analogu olan Mn(II)-Terp (**30**) kompleksten, benzer şekilde Co(II)-Terp kompleks süstitüe ZnPc (**33**) analogu olan Mn(II)-Terp kompleks süstitüe ZnPc (**32**) daha hızlı reaksiyon kinetiği olmasına rağmen, toplamda sağlanan ağartma bakımından değerlendirildiğinde gözlenen sıralama Mn(II)-terpy-subs. Pc (**32**) > Co(II)-terpy-subs. Pc (**33**) > Mn(II)-terpy (**30**) > Co(II)-terpy (**31**) şeklindedir. Renk giderme oranı, 45 dakikalık ağartma prosesi sonunda, Mn(II)-Terp (**30**) katalizörü ile %93.87, Co(II)-Terp (**31**) katalizörü ile %92.97, Mn(II)-terpy-subs. Pc (**32**) katalizörü ile %95.99 ve Co(II)-terpy-subs. Pc (**33**) katalizörü ile %94.82'dir. Hazırlanan makromoleküllerde substitute pozisyondaki komplekslerin sayısının artması, katalitik aktiviteyi olumlu yönde artırdığı görülmektedir. Prosesin ilk 20 dakikasında gözlenen

ağartma performansları karşılaştırıldığında, kar-zarar dengesi açısından neredeyse max. etkinliğe ulaştığı görülmektedir. Katalizörler oldukça yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Katalizörsüz H_2O_2 ve TAED aktivatörü ile karşılaştırıldığında, 200 kat TAED kullanılmış olsa da, katalizörler (30-33) daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.26.'da detaylı olarak gösterilmiştir.

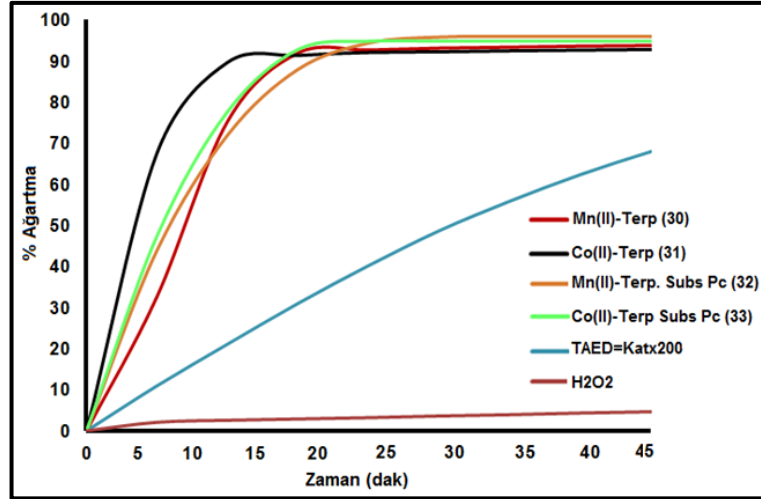
Tablo 4.26. 30-33'ün Morin ağartması

Katalizör	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika)	İlk 20 dak'da % ağartma	% ağartma (45 dak)
30	15	92,68	93,87
31	10	92,09	92,97
32	45	94,39	95,99
33	45	92,83	94,82
H_2O_2	-	3,2	4,94
TAED=Katx200	-	40,2	72,82

Yapılan ölçümler sonucunda, katalizörlerin (30-33), TAED ve H_2O_2 'nin, morin ağartma performanslarının (%) karşılaştırılması (Şekil 4.49.) ve absorbansındaki değişim grafikleri Şekil 4.50.'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.49. Hazırlanan komplekslerin (30-33) ilk 20 dakikada TAED ve H_2O_2 ile ağartma performanslarının karşılaştırılması.



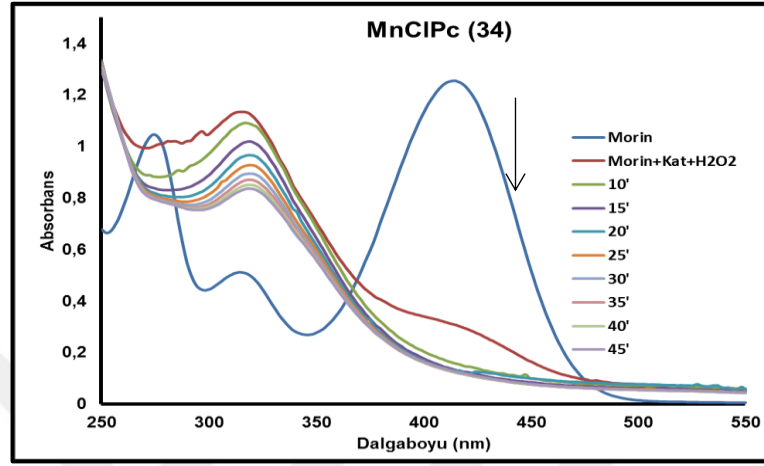
Şekil 4.50. 30-33'ün Zamana bağlı için morin oksidasyonu (%).

4.2.6. Nötr ve katyonik mangan ftalosiyanınların katalitik aktivitesi

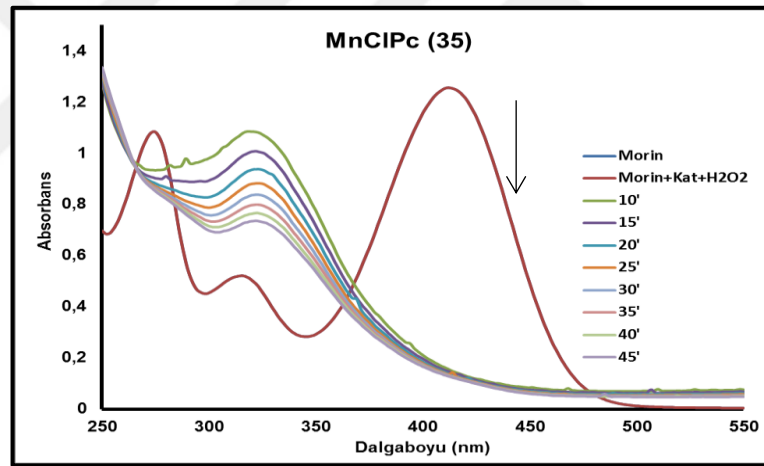
Mangan ftalosiyanınların çeşitli oksidantlar varlığında oksidasyon katalizörü olarak kullanımına ilişkin pek çok literatür çalışması mevcuttur [158-160]. Ftalosiyanınların katalitik özelliklerine merkezi metal iyonu farklılığını ve suda çözünür yapıların etkisini incelemek için, çalışmanın bu kısmında süstitüe mangan ftalosiyanınların katalitik aktiviteleri 25°C ve 40°C'de incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin (34-37) UV-Vis spektrometresinde, morinin absorpsiyonun kademeli olarak azalması ile incelenmiştir ve gözlemlenen bu absorbans değişiklikleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.51., Şekil 4.53.) Hazırlanan MnPc-türevli katalizörler çok yüksek ağartma aktivitesine sahip oldukları görüldü. Katalizörlerin etkinliği, ağartma hızı bakımından değerlendirildiğinde, katalizör+H₂O₂ karışımı ilave edildikten 5 dakika sonra boya bozunmasının tamamlanması açısından MnClPc (35), MnClPc (36) ve MnClPc (37) hemen hemen aynı oldukları görülmektedir. MnClPc (34) kullanıldığında 30 dakika sonra ağartmanın tamamlandığı görülmektedir. Hazırlanan mangan ftalosiyanınlar için elde edilen ağartma sonuçları, katalizörsüz H₂O₂ ve TAED aktivatörü ile karşılaştırıldığında, 25°C'de, 200 kat TAED kullanılmış olsa da, katalizörler (34-37) daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen katalizörlerin, TAED ve H₂O₂'nin 25°C'de (Şekil 4.52) ve 40°C'de (Şekil 4.54.) etkinliklerinin karşılaştırılması (Şekil 4.55.) ve 45 dakikalık ağartma prosesi

sonunda 25°C ve 40°C’de yapılan ölçüm sonuçları detaylı olarak Tablo 4.27.’de görülmektedir.

25°C’de yapılan ölçümler:

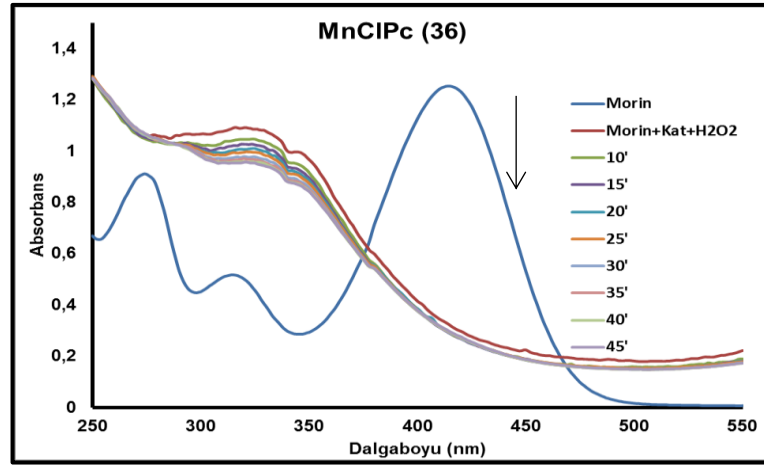


(a)

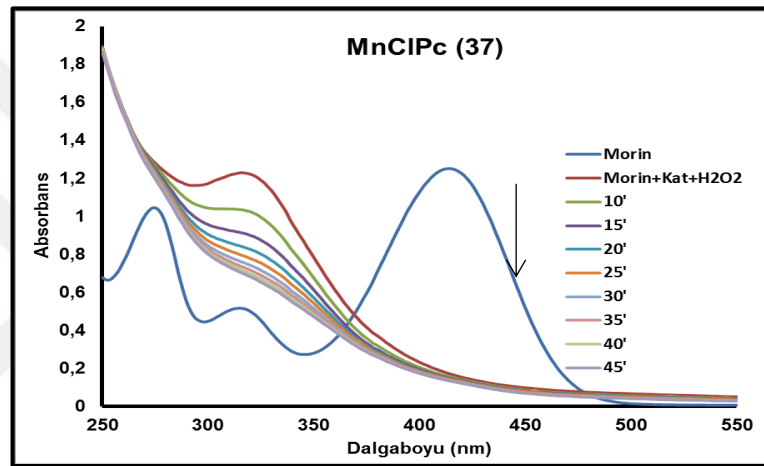


(b)

Şekil 4.51. 25°C’de Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) MnClPc (34), b) MnClPc (35), c) MnClPc (36), d) MnClPc (37)

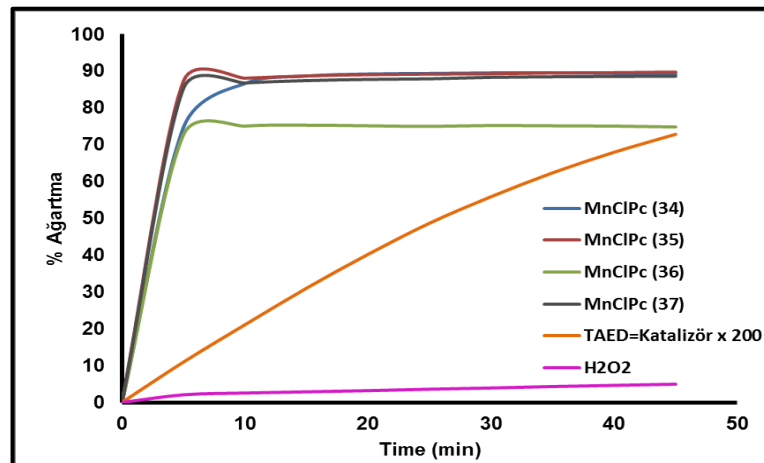


(c)



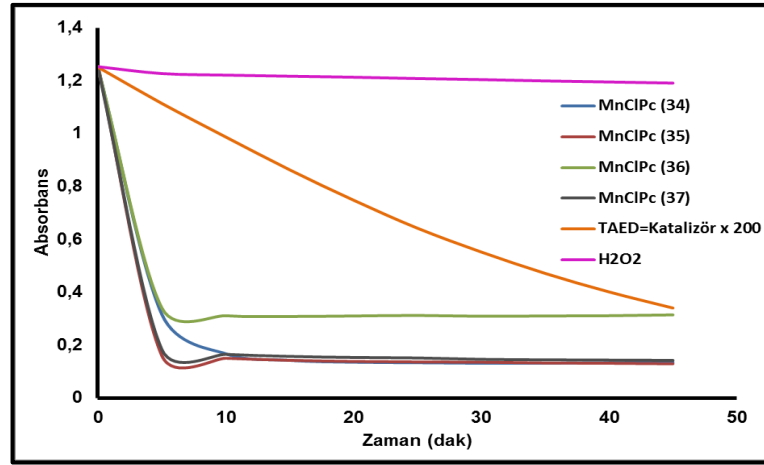
(d)

Şekil 4.51. (Devamı)



(a)

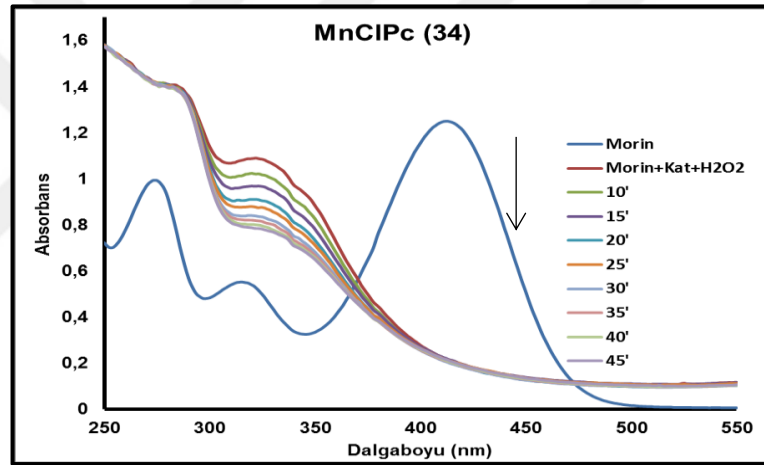
Şekil 4.52. 25°C'de 34-37'nin Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri



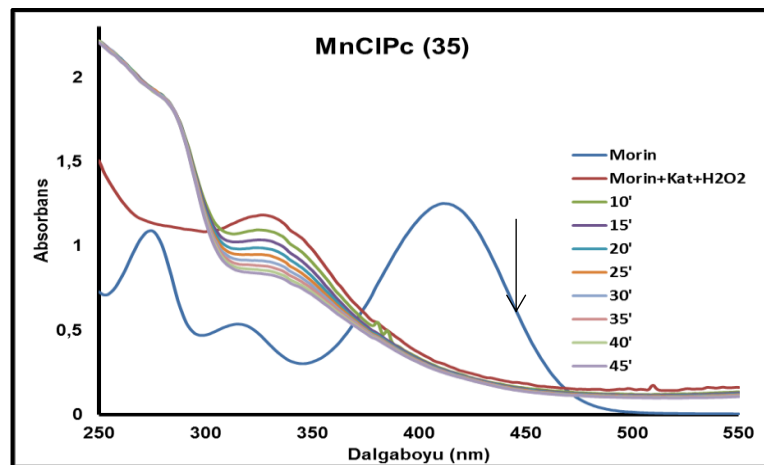
(b)

Şekil 4.52. (Devamı)

40°C'de yapılan ölçümler:

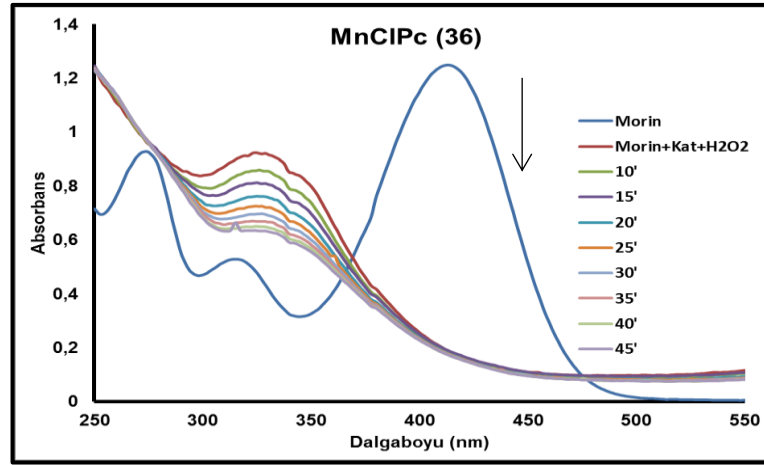


(a)

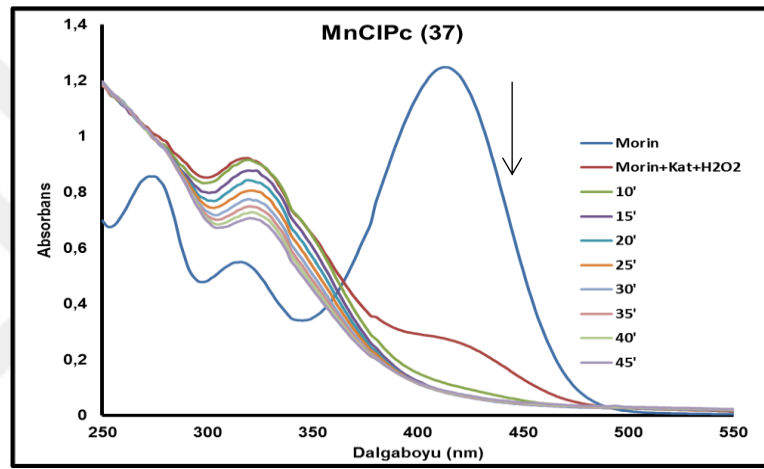


(b)

Şekil 4.53. 40°C'de Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişiklikleri, a) MnClPc (34), b) MnClPc (35), c) MnClPc (36), d) MnClPc (37)

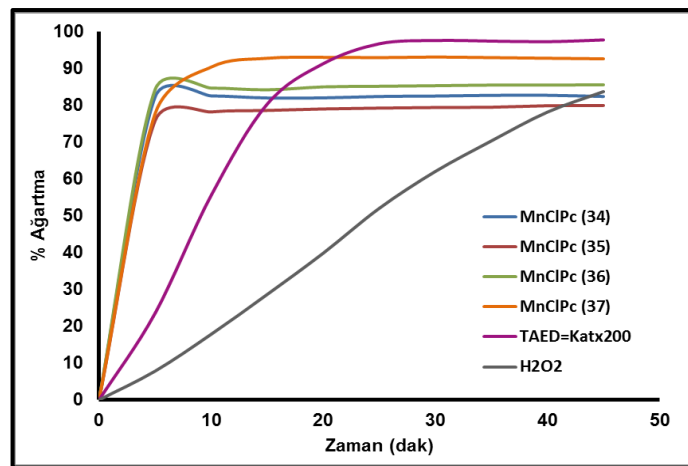


(c)



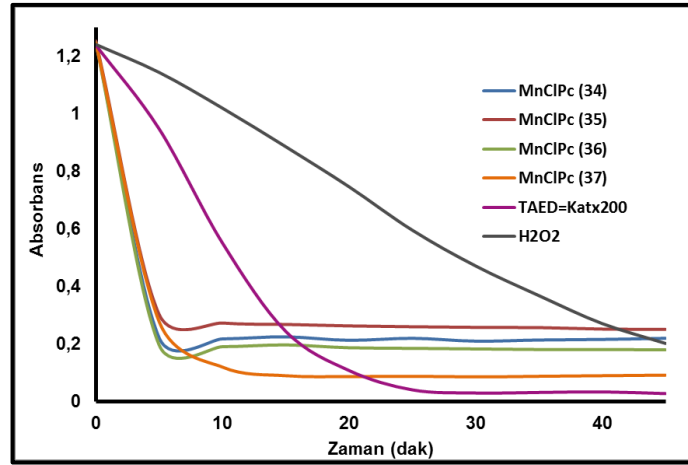
(d)

Şekil 4.53. (Devamı)



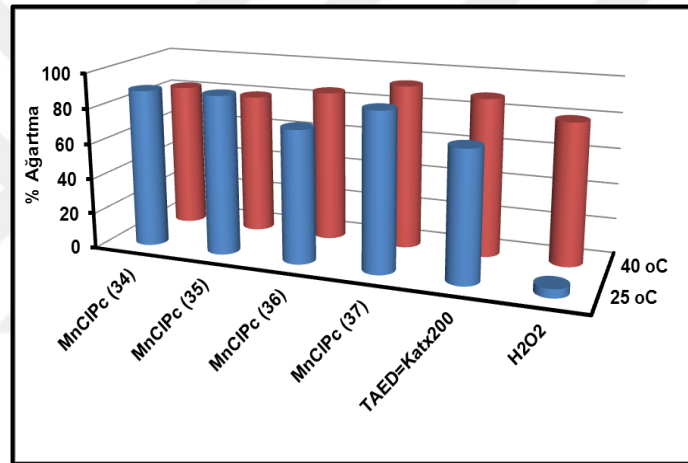
(a)

Şekil 4.54. 40°C'de 34-37'nin Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri



(b)

Şekil 4.54. (Devam)

Şekil 4.55. Hazırlanan komplekslerin (34-37) TAED ve H₂O₂ ile ağartma performanslarının karşılaştırılması.

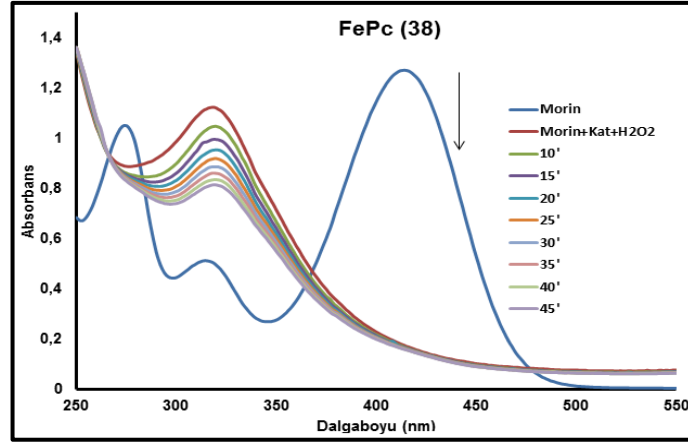
Tablo 4.27. 34-37'nin Morin ağartması

Katalizör	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika) (25°C)	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika) (40°C)	İlk 20 dakika'da % ağartma (25°C)	İlk 20 dakika'da % ağartma (40°C)	45 dakika % ağartma (25°C)	45 dakika % ağartma (40°C)
34	10	5	89,18	82,00	89,18	82,38
35	5	5	89,00	78,99	89,72	79,95
36	5	5	75,12	84,99	74,79	85,55
37	5	10	87,72	93,01	88,60	92,61
H ₂ O ₂	-	-	3,20	36,21	4,94	76,09
TAED=Katx200	-	-	40,20	82,97	72,82	88,45

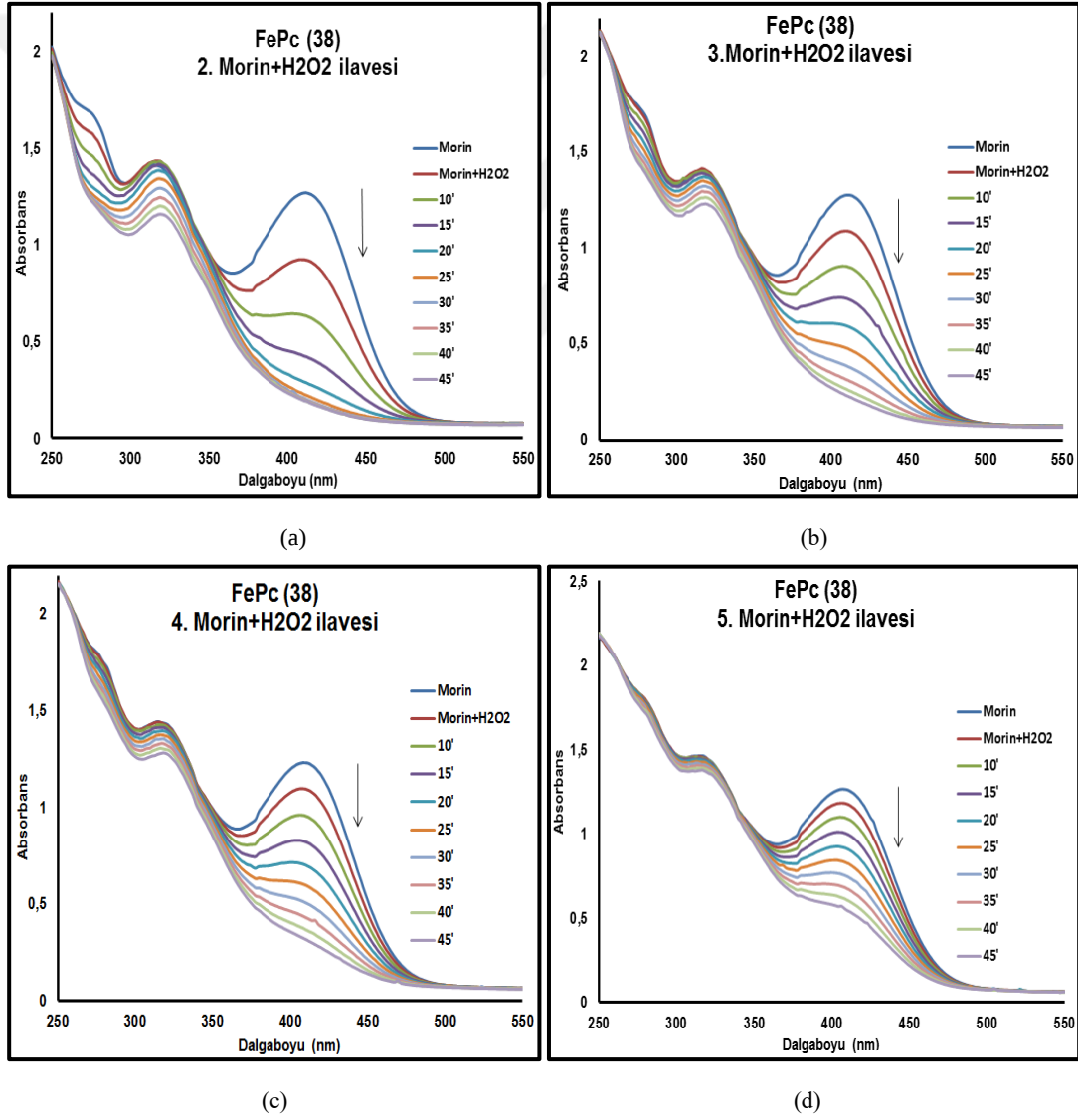
4.2.7. Kafes tipi demir ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesi

Hazırlanan katalizörlerin (38-40) katalitik aktivitesi UV-Vis spektrometresinde, morinin absorpsiyonun kademeli olarak azalması ile incelenmiştir ve gözlemlenen bu absorbans değişiklikleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.56., Şekil 4.61., Şekil 4.66.) Hazırlanan FePc-türevli katalizörler çok yüksek ağartma aktivitesine sahip oldukları görüldü. Katalizörlerin etkinliği, ağartma hızı bakımından değerlendirildiğinde, katalizör+H₂O₂ karışımı ilave edildikten 5 dakika sonra boya bozunmasının tamamlanması açısından hemen hemen aynı oldukları görülmektedir. Renk giderme oranı, ağartma yüzdesi eğrilerinden tanımlandığında, 45 dakikalık ağartma prosesi sonunda, FePc (38) katalizörü ile %86.79, FePc (39) katalizörü ile %83.89, FePc (40) katalizörü ile %81.68 renk giderme sağlanmıştır. Morin bozunmasının ilk tamamlanma zamanında gözlenen % Ağartma miktarı, 45 dakika sonunda gözlenen değerle karşılaştırıldığında neredeyse max. etkinliğe ilk 5 dakika'da ulaştığı görülmektedir. Katalizörlerin etkinlik sıralaması sağlanan toplam ağartma bakımından değerlendirildiğinde, FePc (38) > FePc (39) > FePc (40) şeklinde olduğu görülmektedir. Elektron çekici gruplar, ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesini artırmakta [153], çözünürlüğünün düşük olması veya inaktif agrega formlarının oluşması ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesini azaltmaktadır [154].

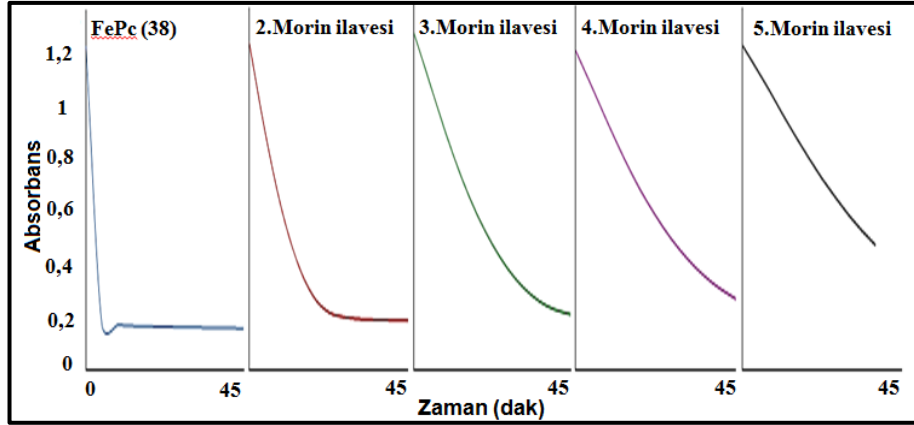
Katalizörün tekrar kullanımı ve stabilitesi, pratik kullanım için düşünülmesi gereken önemli faktörlerden biridir. Bu amaçla sentezlenen FePc (38-40)'lerin tekrar kullanılabilirliğini ölçmek amacıyla, morin bozunması reaksiyonları, katalizör varlığında ortama tekrar Morin ve H₂O₂ ilave edilerek devam ettirildi (Şekil 4.57., Şekil 4.62., Şekil 4.67.). 5 ölçüm tekrarı sonunda, sentezlenen ftalosiyeninlerin kademeli bir şekilde bozunduğu gözlemlendi (Şekil 4.58., Şekil 4.63., Şekil 4.68.). Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalı olarak FePc (38) için Şekil 4.59., 4.60.'da, FePc (39) için Şekil 4.64., Şekil 4.65.'de ve FePc (40) için Şekil 4.69., Şekil 4.70.'da görülmektedir. FePc (38) katalizörünün %29.37, FePc (39) katalizörünün %24.8 ve FePc (40) katalizörünün %14.31 bozunduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.28.).



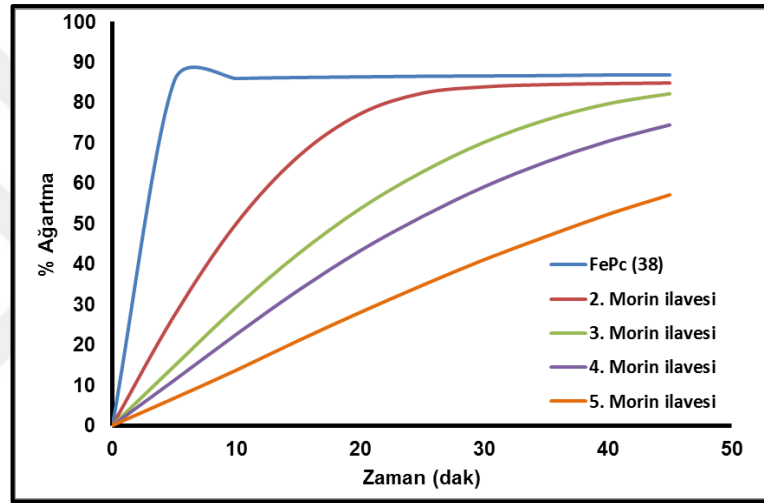
Şekil 4.56. Morin ağarmasının FePc (38) ile UV-Vis spektral değişikliği



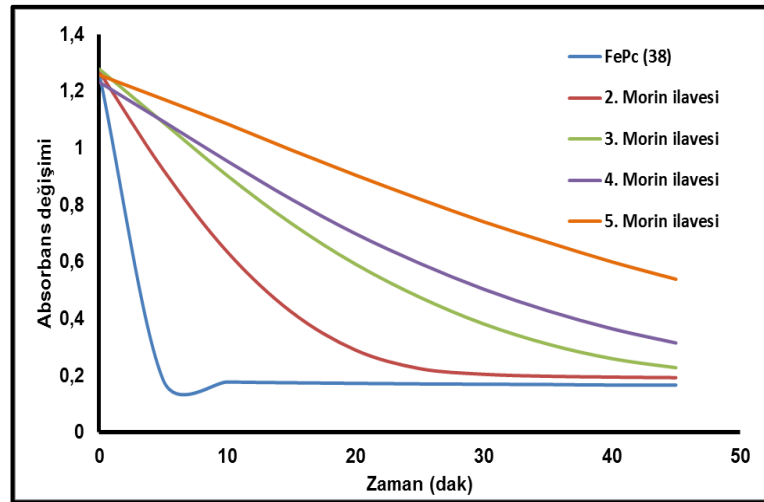
Şekil 4.57. FePc (38)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, morin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği,
 a) 2. Morin+H₂O₂ ilavesi, b) 3. Morin+H₂O₂ ilavesi, c) 4. Morin+H₂O₂ ilavesi, d) 5. Morin+H₂O₂ ilavesi



Şekil 4.58. FePc (38)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, morinin zamana bağlı olarak absorbans değişimi

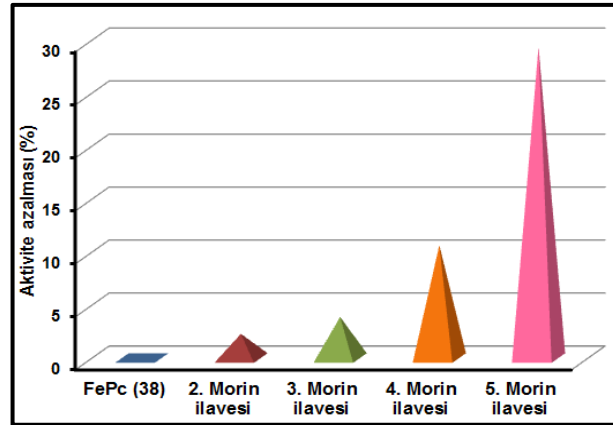


(a)

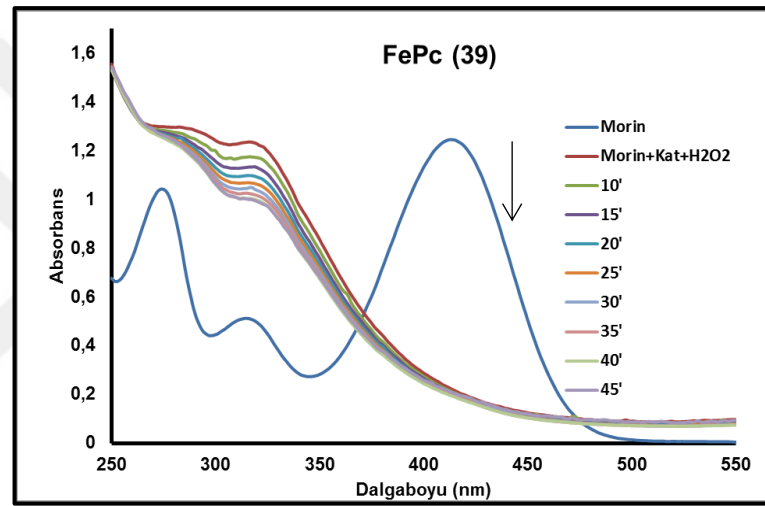


(b)

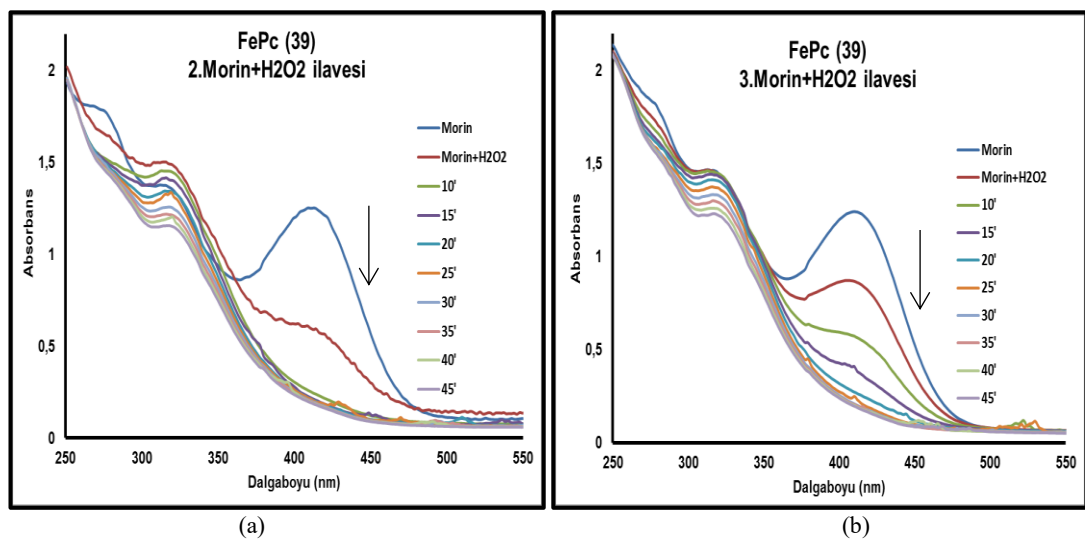
Şekil 4.59. FePc (38)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde her kullanımda zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% Ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri



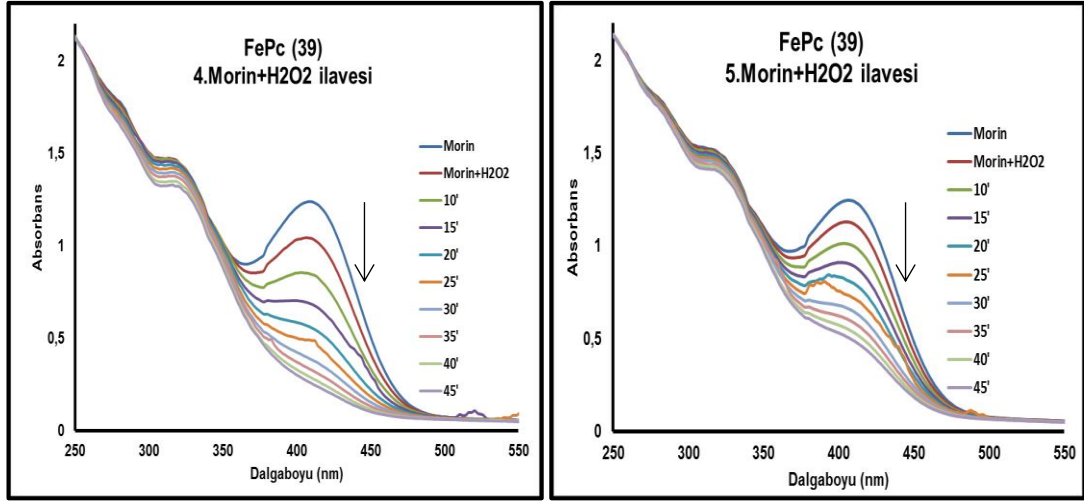
Şekil 4.60. FePc (38)'in 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma miktarının karşılaştırılması.



Şekil 4.61. Morin ağarmasının FePc (39) ile UV-Vis spektral değişikliği



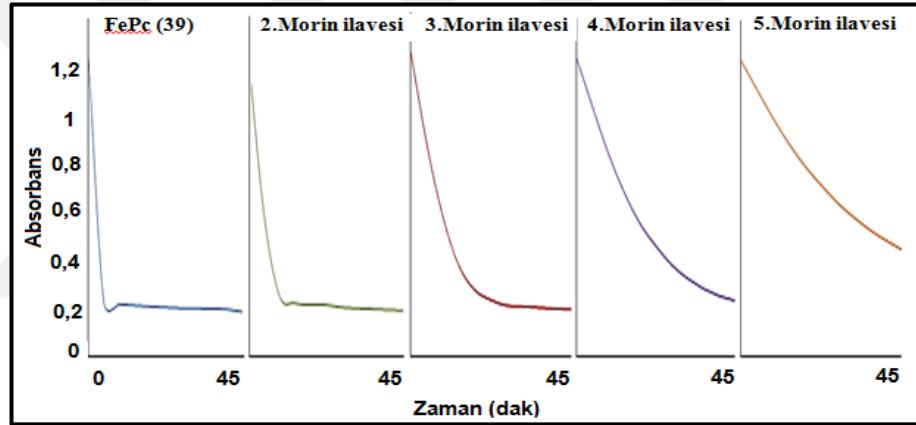
Şekil 4.62. FePc (39)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği, a) 2.Morin+H₂O₂ ilavesi, b) 3.Morin+H₂O₂ ilavesi, c) 4.Morin+H₂O₂ ilavesi, d) 5.Morin+H₂O₂ ilavesi



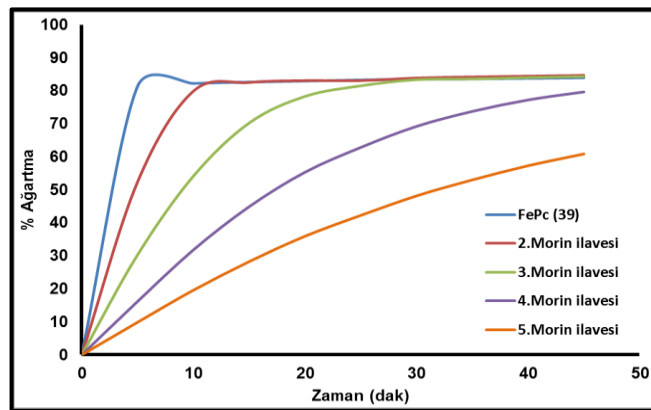
(c)

(d)

Şekil 4.62. (Devamı)



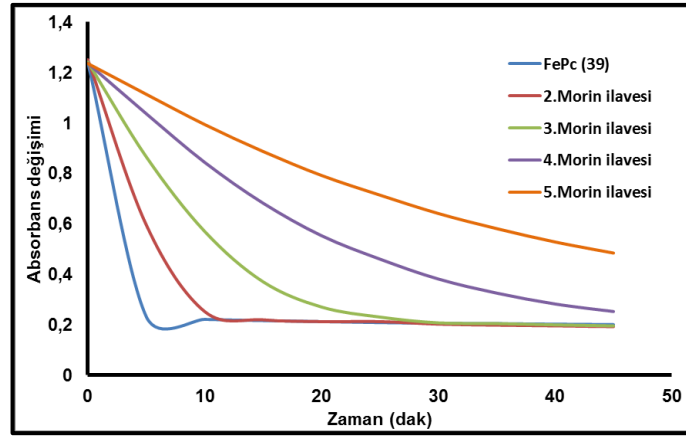
Şekil 4.63. FePc (39)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Morinin zaman bağlı olarak absorbans değişimi



(a)

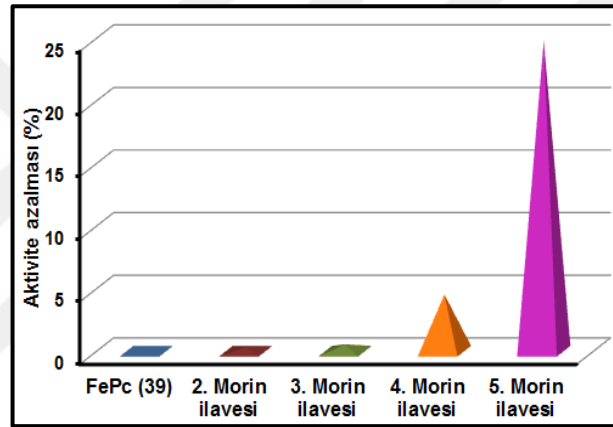
Şekil 4.64. FePc (39)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde her kullanımda zamana bağlı morin oksidasyonu,

a) Renk giderim yüzdesi (% Ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri

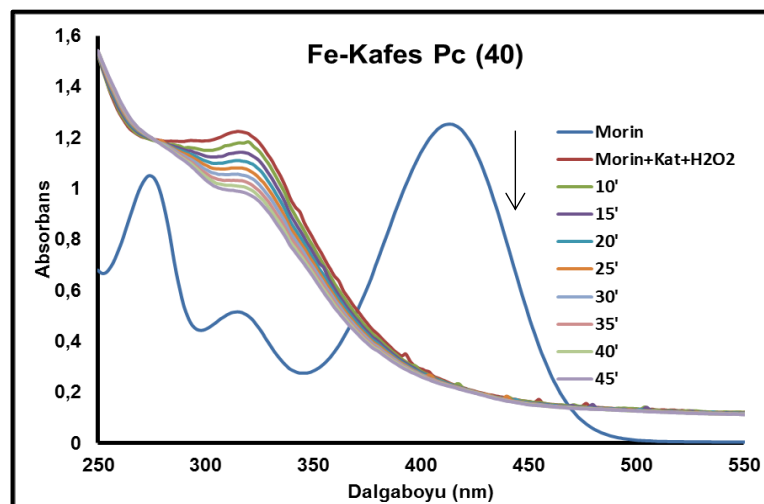


(b)

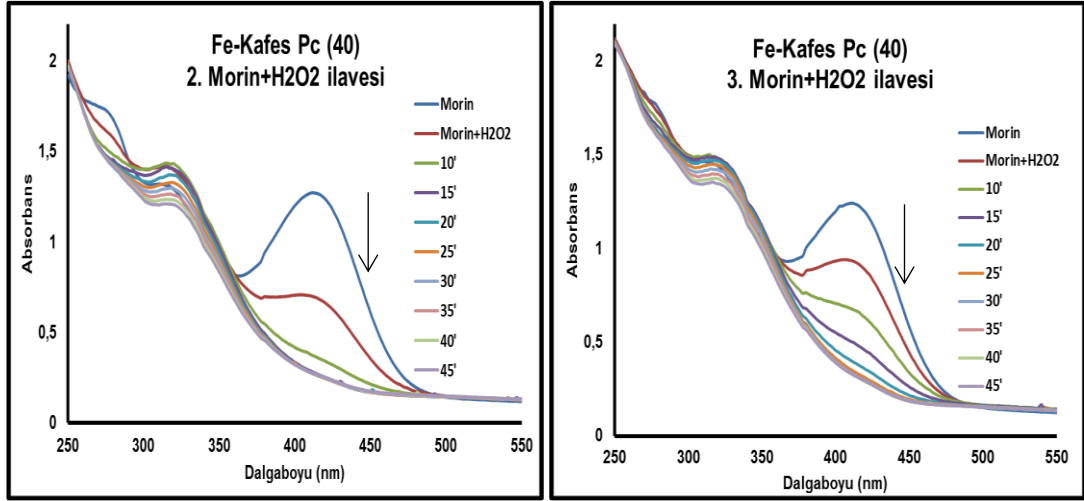
Şekil 4.64. (Devamı)



Şekil 4.65. FePc (39)'in 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma miktarının karşılaştırılması.

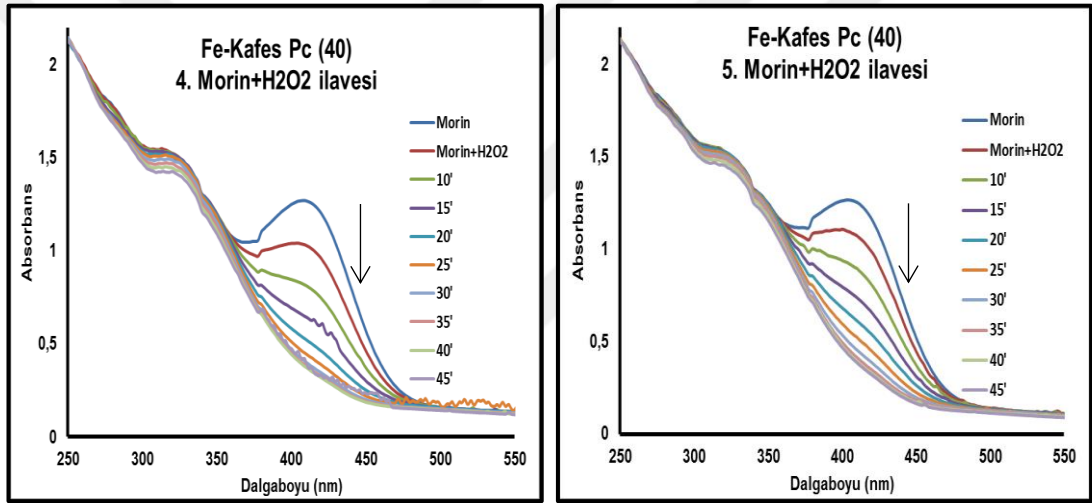


Şekil 4.66. Morin ağarmasının FePc (40) ile UV-Vis spektral değışikliği



(a)

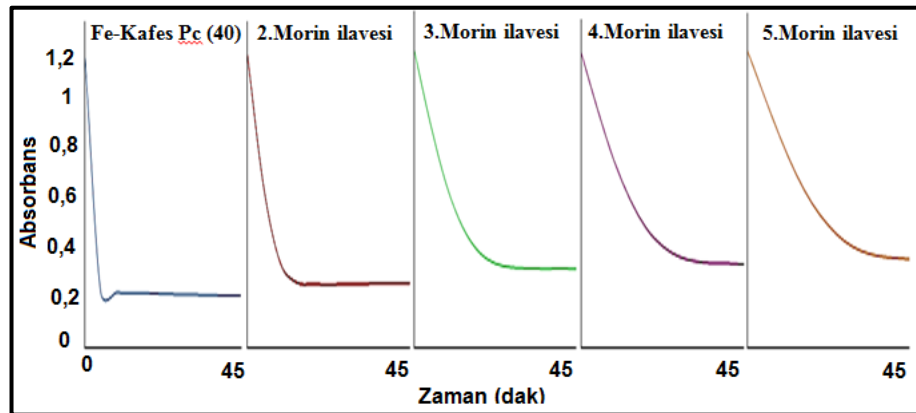
(b)



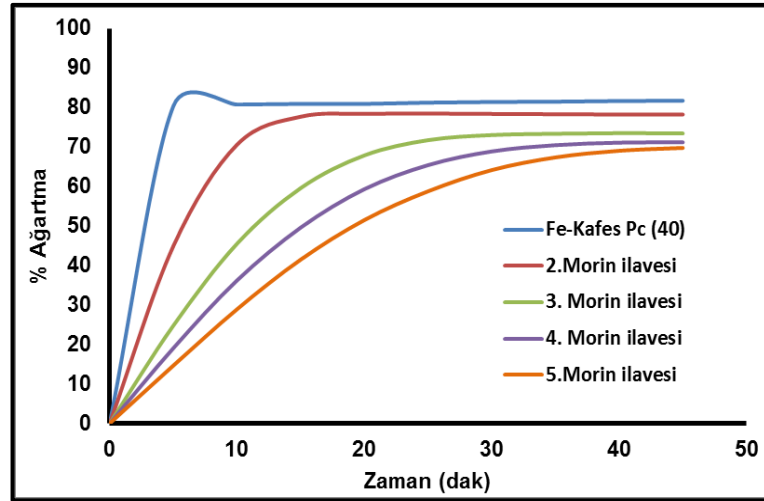
(c)

(d)

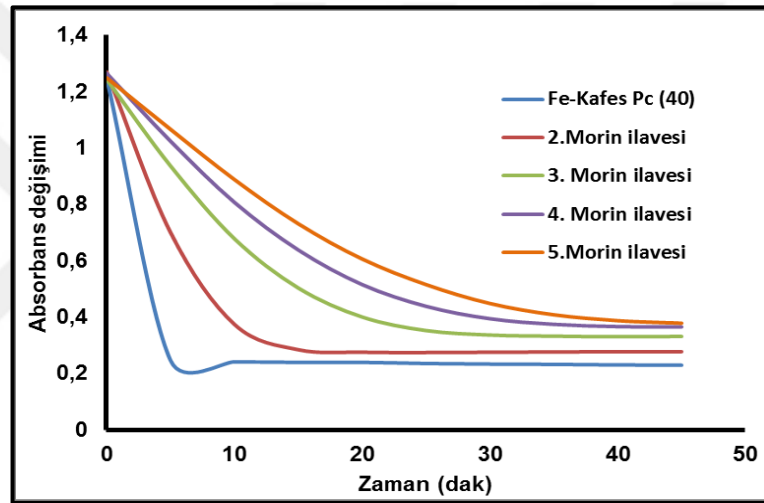
Şekil 4.67. FePc (40)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, morin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği, a) 2.Morin+H₂O₂ ilavesi, b) 3.Morin+H₂O₂ ilavesi, c) 4.Morin+H₂O₂ ilavesi, d) 5.Morin+H₂O₂ ilavesi



Şekil 4.68. FePc (40)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, morinin zaman bağlı olarak absorbans değişimi

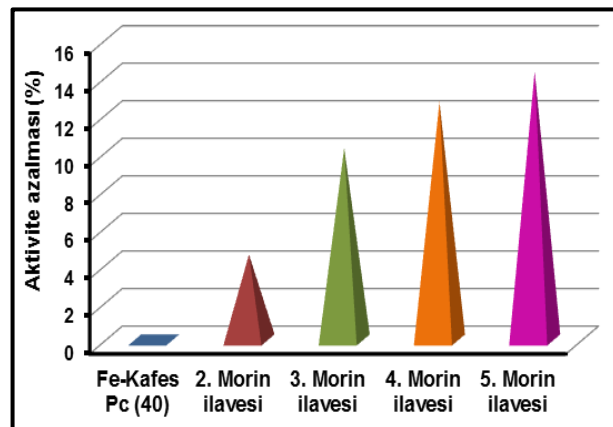


(a)



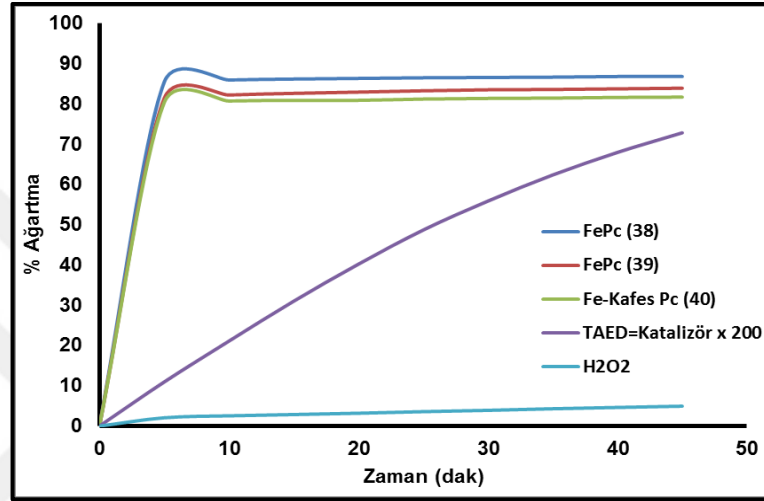
(b)

Şekil 4.69. FePc (40)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde her kullanımda zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi, b) 411 nm'de absorpsiyon değışiklikleri

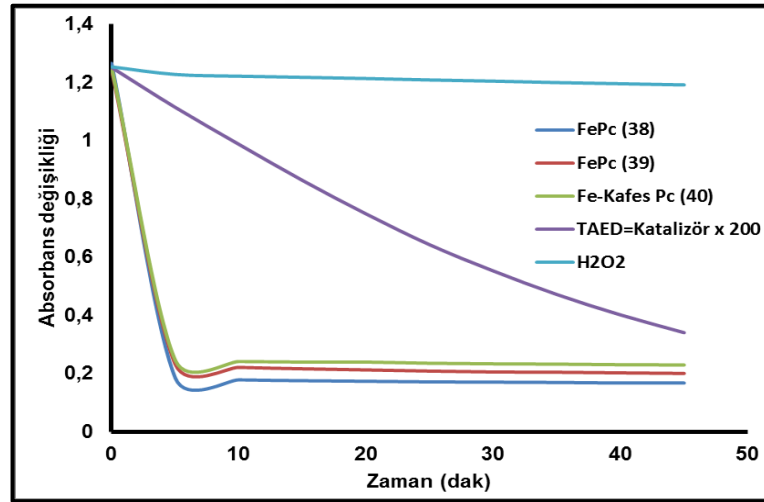


Şekil 4.70. FePc (40)'in 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma miktarının karşılaştırılması.

Hazırlanan ftalosiyanın elde edilen ağartma sonuçları, katalizörsüz H_2O_2 ve TAED aktivatörü ile karşılaştırıldığında, 200 kat TAED kullanılmış olsa da, katalizörler (38-40) daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir (Şekil 4.71.). Elde edilen katalizörlerin 5 ölçüm sonunda bozunma miktarlarının karşılaştırılması Şekil 4.72.'de görülmektedir ve etkinliği ile ilgili sonuçlar Tablo 28.'te detaylı olarak gösterilmiştir.

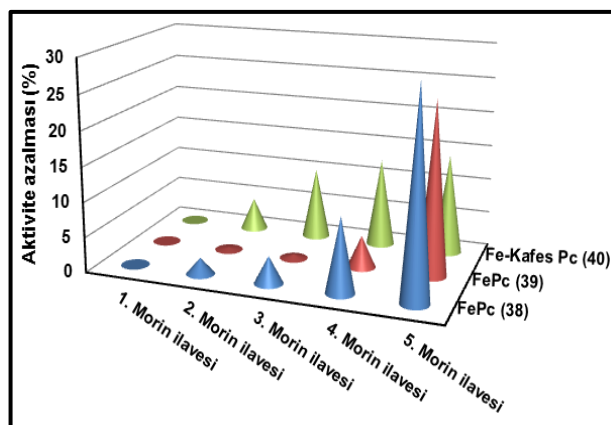


(a)



(b)

Şekil 4.71. Hazırlanan Pc'lerin (38-40) zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (%Ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değışiklikleri



Şekil 4.72. Hazırlanan komplekslerin (38-40) 5 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalma miktarının karşılaştırılması.

Tablo 4.28. 38-40'ın Morin ağartması

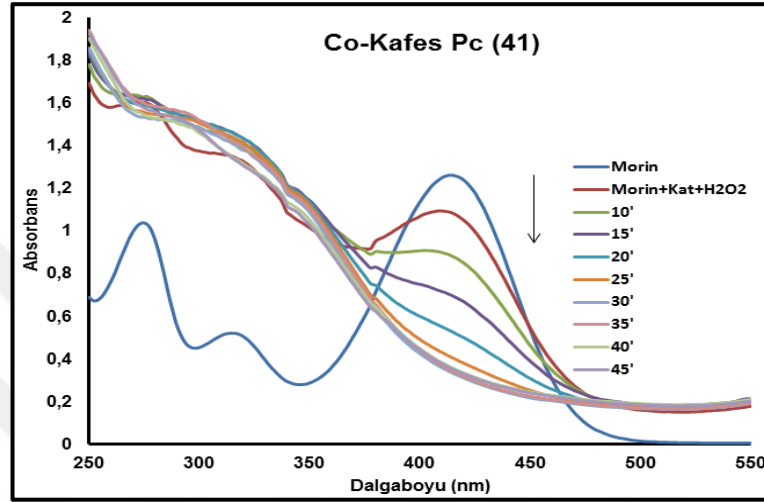
Katalizör	Morin bozunmasının tamamlanma zamanı (dakika)	Morin bozunmasının ilk tamamlanma zamanında % Ağartma	Morin bozunmasının İlk 20 dakika'da % Ağartma	Morin bozunmasının 45 dakika sonunda % Ağartma
38	5	85,75	86,32	86,79
39	5	81,32	82,93	83,89
40	5	80,32	80,88	81,68
H ₂ O ₂	-	-	3,19	4,94
TAED=Katx200	-	-	40,20	72,82

4.2.8. Kafes tipi kobalt ftalosiyeninlerin katalitik aktivitesi

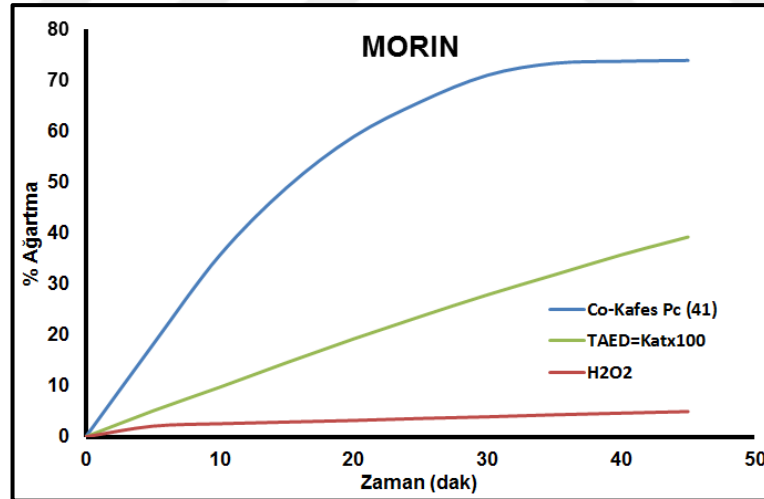
Hazırlanan CoPc (41) UV-Vis spektrometresinde, morin ve kurkumin absorpsiyonun kademeli olarak azalması ile incelenmiştir ve gözlemlenen bu absorbans değişiklikleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.73., Şekil 4.75.). Renk giderme oranı, ağarma yüzdesi eğrilerinden tanımlandığında, 45 dakikalık ağartma prosesi sonunda, CoPc (41) katalizörü ile %73.47 morin (Şekil 4.74.), %70.12 kurkumin ağarması (Şekil 4.80.) gözlenmiştir.

Katalizörün tekrar kullanımı ve stabilitesi, pratik kullanım için düşünülmesi gereken önemli faktörlerden biridir. Bu amaçla sentezlenen CoPc (41)'in tekrar kullanılabilirliğini ölçmek amacıyla, kurkumin bozunması reaksiyonları, katalizör

varlığında ortama tekrar kurkumin ve H_2O_2 ilave edilerek devam ettirildi (Şekil 4.76.). 4 ölçüm tekrarı sonunda, sentezlenen ftalosiyanınin kademli bir şekilde bozunduğu gözlemlendi (Şekil 4.77.). CoPc (41) katalizörünün, 2. tekrar sonundan %6.8, 3.tekrar sonunda %8.2 ve 4. tekrar sonunda %8.9 bozunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.78., Şekil 4.79.).

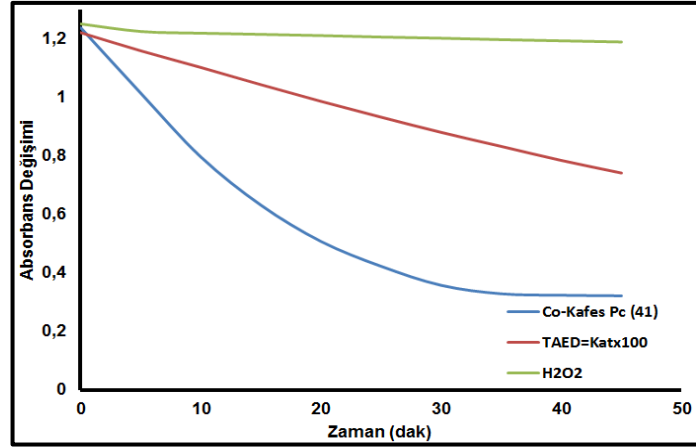


Şekil 4.73. Morin ağarmasının CoPc (41) ile UV-Vis spektral değişikliği



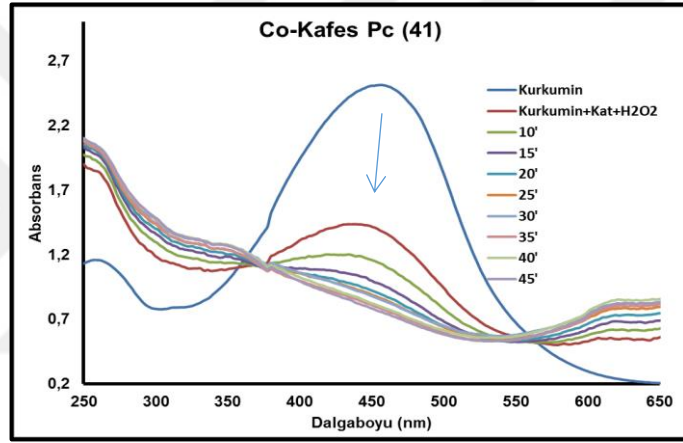
(a)

Şekil 4.74. CoPc (41)'in Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri

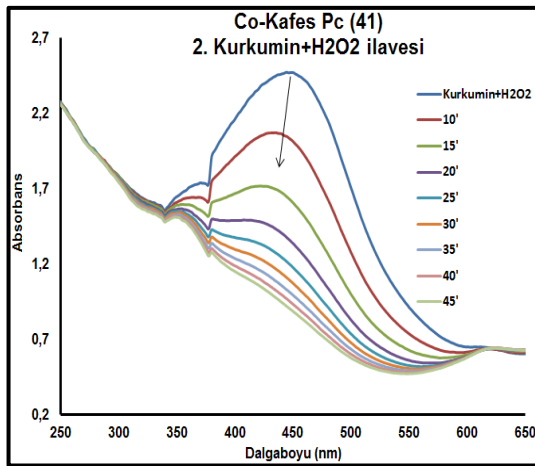


(b)

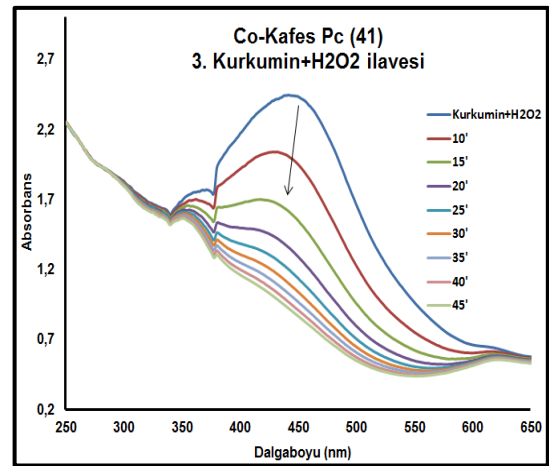
Şekil 4.74. (Devamı)



Şekil 4.75. Kurkumin ağarmasının CoPc (41) ile UV-Vis spektral değişikliği

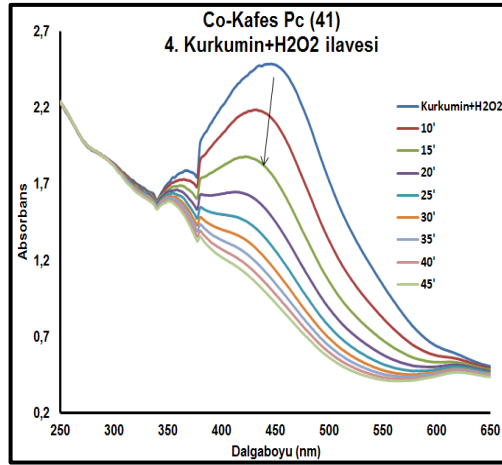


(a)



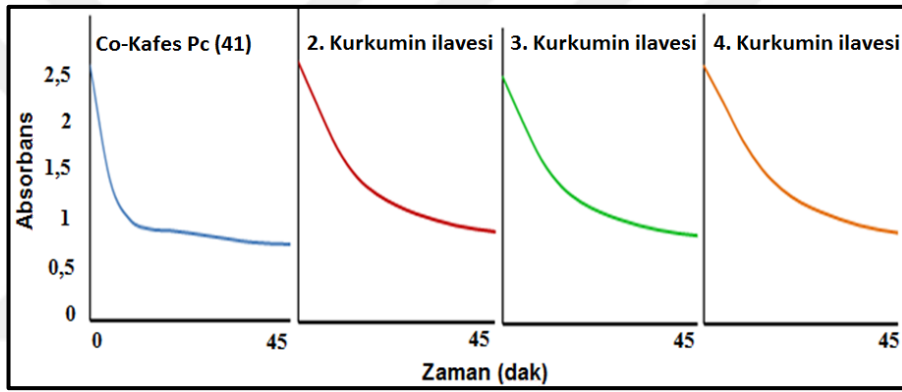
(b)

Şekil 4.76. CoPc (41)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, Kurkumin ağarmasının UV-Vis spektral değişikliği, a) 2.Kurkumin+H₂O₂ ilavesi, b) 3.Kurkumin+H₂O₂ ilavesi, c) 4.Kurkumin+H₂O₂ ilavesi

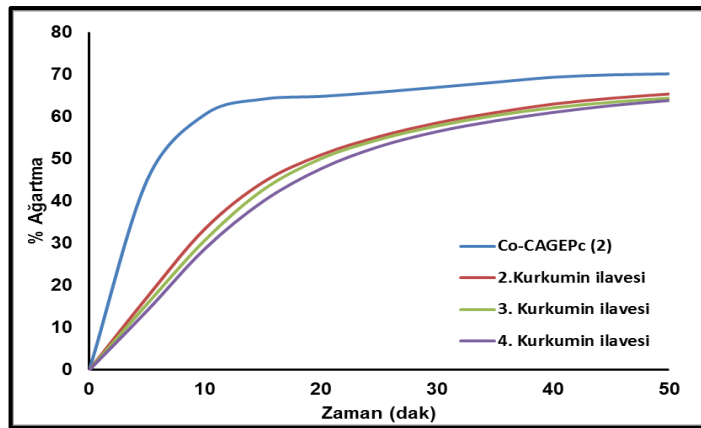


(c)

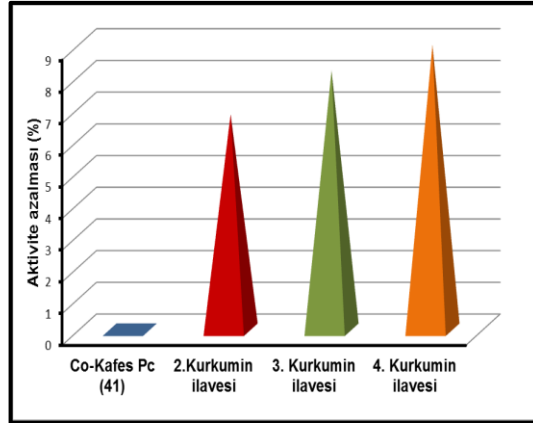
Şekil 4.76. (Devamı)



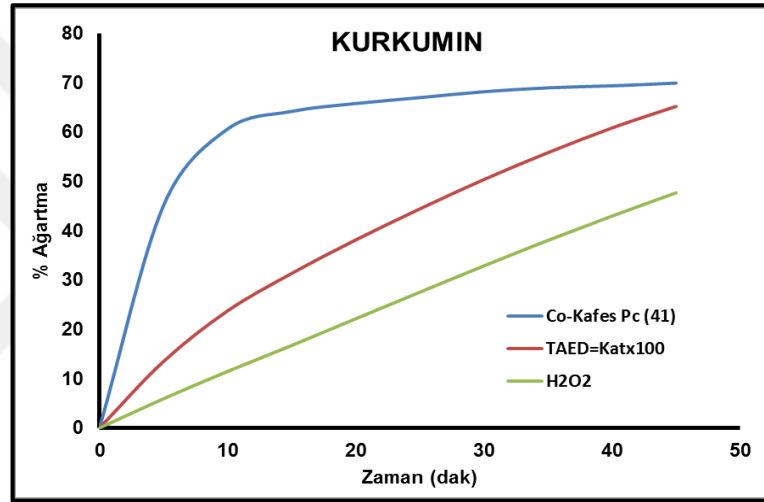
Şekil 4.77. CoPc (41)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümünde, kurkuminin zamana bağlı olarak absorbans değişimi



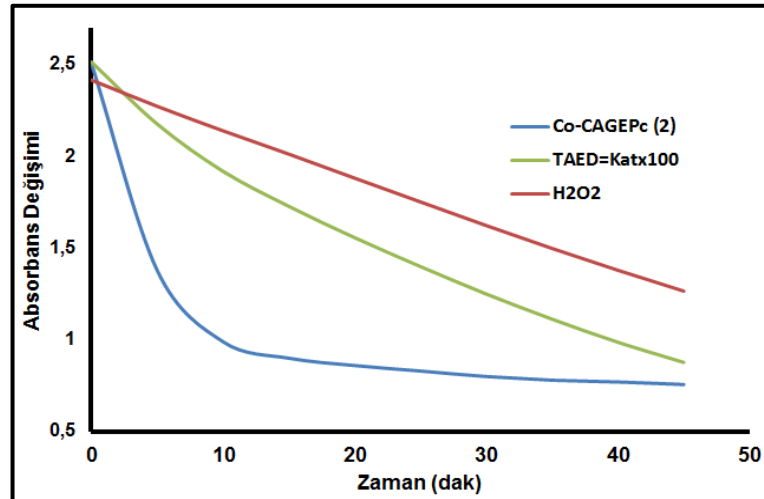
Şekil 4.78. CoPc (41)'in tekrar kullanılabilirliğinin ölçümü için her kullanımda zamana bağlı kurkumin oksidasyonunda renk giderim yüzdesi



Şekil 4.79. CoPc (41)'in 4 ölçüm tekrar sonunda aktivite azalmasının karşılaştırılması.



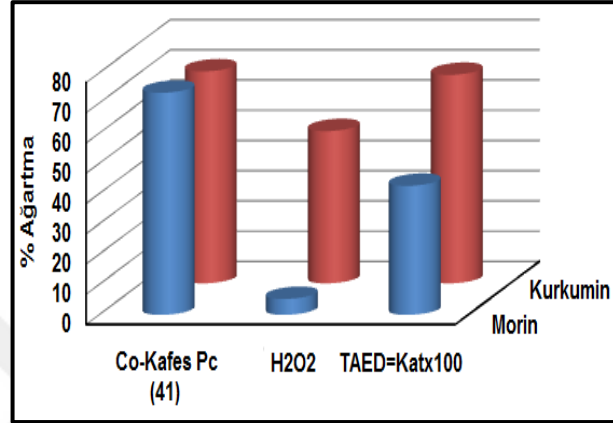
(a)



(b)

Şekil 4.80. CoPc (41)'nin zamana bağlı kurkumin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% Ağartma), b) 411 nm'de absorpsiyon değişiklikleri

CoPc (**41**)'in elde edilen ağartma sonuçları, katalizörsüz H_2O_2 ve TAED aktivatörü ile karşılaştırıldığında, 100 kat TAED kullanılmış olsa da, katalizörler (**41**) daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen katalizörün etkinliği ile ilgili karşılaştırma Şekil 4.81.'de ve Tablo 4.29.'da detaylı olarak gösterilmiştir.



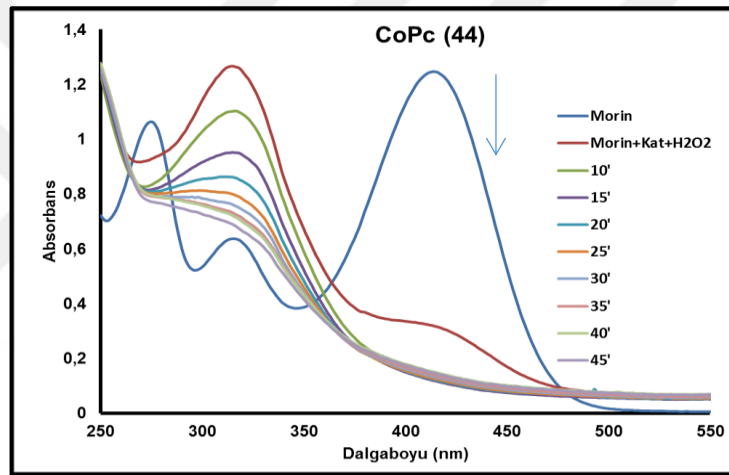
Şekil 4.81. CoPc (**41**)'in katalizör kullanılmadan H_2O_2 ve TAED ile ağartma performansının morin ve kurkumin oksidasyonunda karşılaştırılması.

Tablo 4.29. **41**'in Morin ve kurkumin ağartması

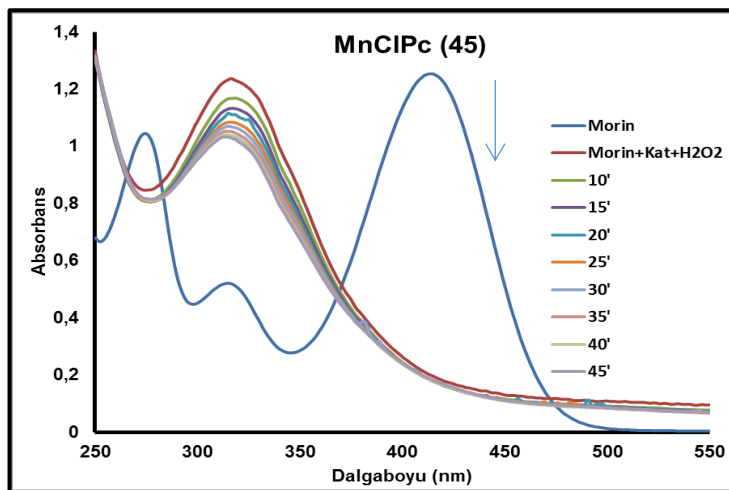
Katalizör	Boya	Boya bozunmasının tamamlanma zamanı (dakika)	Boya bozunmasının İlk 20 dakika'da % Ağartma	Boya bozunmasının 45 dakika sonunda % Ağartma
41	Morin	30	58,95	73,95
	Kurkumin	30	65,73	70,12
H₂O₂	Morin	-	3,2	4,94
	Kurkumin	-	22,12	47,64
TAED=Katx100	Morin	-	19,21	39,24
	Kurkumin	-	38,10	65,15

4.2.9. Benzimidazol süstitüe ftalosiyaninlerin katalitik aktivitesi

Literatür çalışmalarında, benzimidazol türevlerinin metal komoleksleri katalizör olarak kullanımı mevcut olmakla birlikte [161-162] ftalosiyanine süstitüe edilmiş katalitik aktif merkez metal atomuna sahip ftalosiyaninler olarak literatürde henüz olmayan Pc örnekleridir. Hazırlanan katalizörlerin (44,45, 47,48) katalitik aktivitesi UV-Vis spektrometresinde, morinin absorpsiyonundaki değışiklik gözlenerek belirlenmiştir ve gözlemlenen bu absorbans değışiklikleri grafiğe geçirilmiştir. Ağartma, CoPc (44) ve CoPc (47) katalizörleri ile 10 dakika'da, MnClPc (45) ve MnClPc (48) katalizörleri ile 5 dakika'da tamamlandığı görölmektedir (Şekil 4.82.)

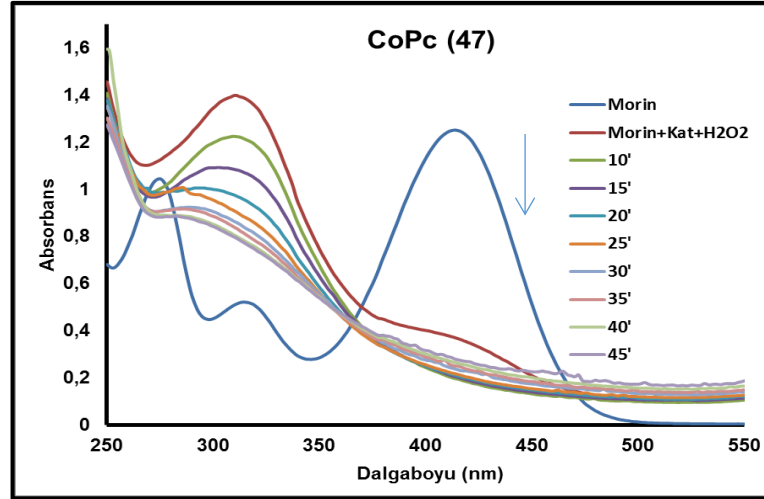


(a)

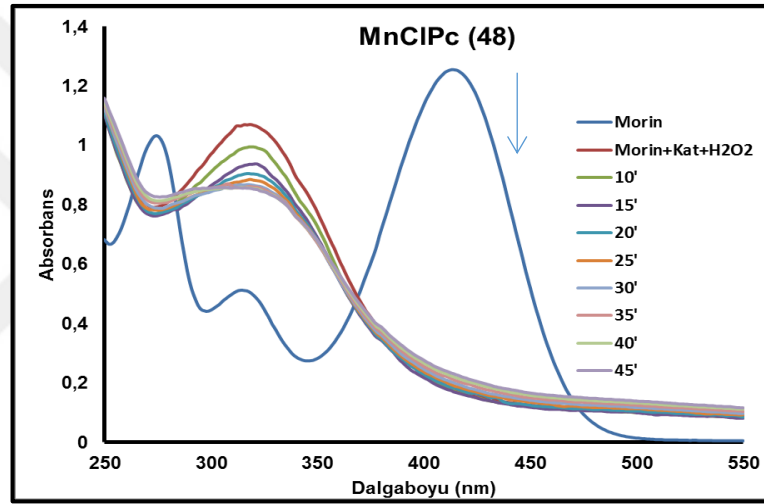


(b)

Şekil 4.82. Morin ağarmasının UV-Vis spektral değışiklikleri, a) CoPc (44), b) MnClPc (45), c) CoPc (47), d) MnClPc (48)



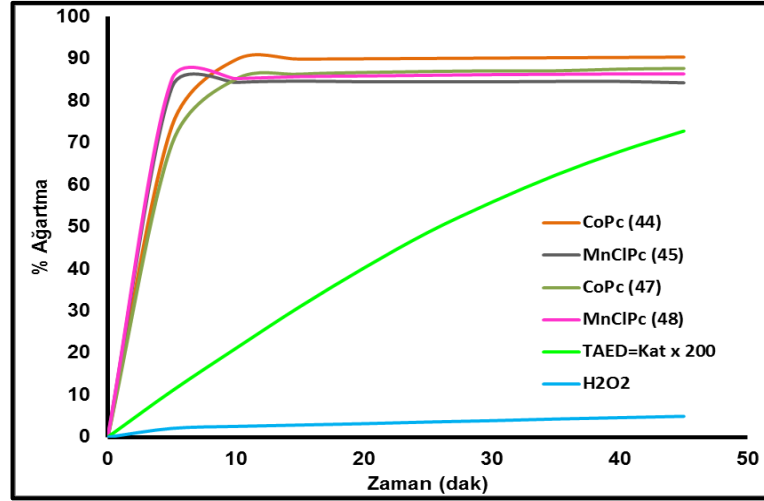
(c)



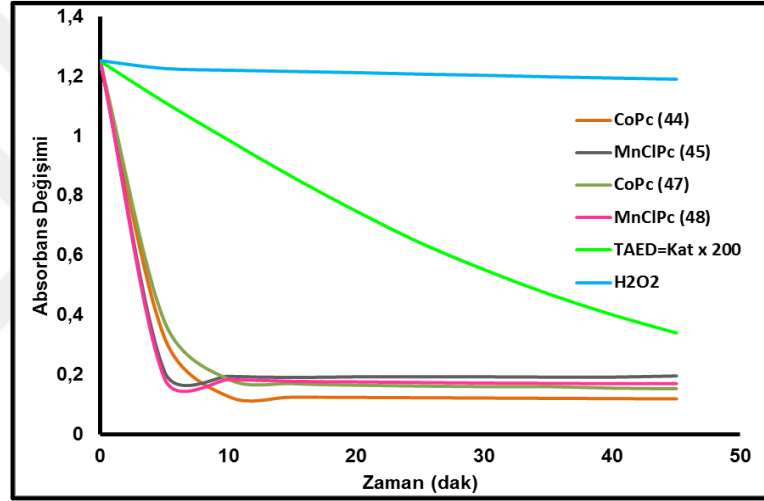
(d)

Şekil 4.82. (Devamı)

Yapılan katalitik aktivite çalışmalarında, MnClPc (45) ve MnClPc (48) analogu olan CoPc (44) ve CoPc (47)'den daha hızlı reaksiyon kinetiği göstermiştir. Toplamda sağlanan ağartma bakımından değerlendirildiğinde gözlenen sıralama, CoPc (44) > CoPc (47) > MnClPc (48) > MnClPc (45) şeklindedir. Renk giderme miktarı, 45 dakikalık ağartma prosesi sonunda, CoPc (44) katalizörü ile %90.41, CoPc (47) katalizörü ile %87.71, MnClPc (48) katalizörü ile %86.4 ve MnClPc (45) katalizörü ile % 84.53 gözlenmiştir (Şekil 4.83.).



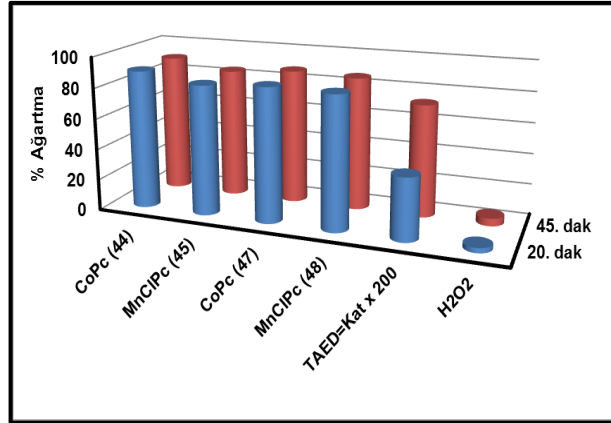
(a)



(b)

Şekil 4.83. 44-48'in Zamana bağlı morin oksidasyonu, a) Renk giderim yüzdesi (% Ağartma), b) 411 nm'de absorbsiyon değişiklikleri

Prosesin ilk 20 dakikasında gözlenen ağartma performansları karşılaştırıldığında, kar-zarar dengesi açısından katalizörlerin, neredeyse max. etkinliğe ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.84.). Katalizörsüz H_2O_2 ve TAED aktivatörü ile karşılaştırıldığında, 200 kat TAED kullanılmış olsa da, katalizörler (44-45, 47-48) daha yüksek ağartma etkinliğine sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.30.'da detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.84. Hazırlanan Pc (44,45, 47,48)'lerin ilk 20. Dakikada ve 45. dakikada TAED ve H₂O₂ ile ağartma performanslarının karşılaştırması

Tablo 4.30. 44-48'in Morin ağartması

Katalizör	Ağartmanın tamamlanma süresi (dakika)	İlk 20 dakika'da % ağartma	% ağartma (45 dakika)
44	10	90,01	90,41
45	5	84,29	84,53
47	10	86,74	87,71
48	5	85,92	86,4
H ₂ O ₂	-	3,2	4,94
TAED=Katx200	-	40,21	72,82

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Hazırlanmış olan bu doktora tezi, çamaşır deterjanlarında oksijen esaslı ağartma işlemlerinde katalizör olarak kullanılmak üzere tasarlanmış yeni molekülleri kapsamaktadır. Çalışma, mevcut araştırmalara alternatif oluşturabilecek yeni ftalosiyanin türevlerinin sentezini, karakterizasyonunu (FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Vis, kütle, erime noktası, elementel analiz ve ICP-OES analiz metotları kullanılarak) ve ağartma katalizörü olarak etkinliklerinin incelenmesini içermektedir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin kullanım alanına uygunluğunun artırılması için, hedef bileşikler olarak, redoks aktif metal iyonlarını içeren kompleks sübstitüe ftalosiyaninler (8-10, 16-18, 22-24, 33-34) ve katalitik aktif Mn, Co, Fe merkez atomlarını içeren metaloftalosiyaninler (34-48) hazırlandı.

Bu doğrultuda, çalışmanın ilk aşamasında, metal komplekslerinin mükemmel katalitik aktivite gösterme özelliğinden yola çıkılarak metal kompleks sübstitüe edilmiş Pc sentezi için, başlangıç maddeleri olarak kullanılan ftalonitril bileşikleri (2 ve 12) istenen sübstitüentleri içerecek şekilde sentezlendikten sonra bu ftalonitril bileşikleri kullanılarak asetal sübstitüe Pc'ler (5, 13, 19) ve ardından ftalosiyanin molekülü üzerinden Schiff bazı metal kompleks sübstitüe Pc moleküllerinin türetilmesini sağlayacak reaktif aldehid grupları içeren ftalosiyaninler (6, 14, 20) elde edilmiştir. Aldehid grup taşıyan Pc'ler, kompleks oluşumunu sağlayacak salisilhidrazon Schiff bazı grupları ile modifiye edilerek, Co(III), Mn(III), Fe(III) ve Ni(II) iyonlarını içeren Schiff bazı metal komplekslerinin doğrudan oksijen köprüleri yoluyla Pc çekirdeğine bağlanmasıyla, salisilaldehid türevi salisilhidrazon metal kompleks sübstitüe çinko ftalosiyaninler (8-10), p-hidroksibenzaldehid türevi-salisilhidrazon metal kompleks sübstitüe çinko ftalosiyaninler 16-18) ve p-hidroksibenzaldehid türevi salisilhidrazon metal kompleks sübstitüe kobalt

ftalosiyaninler (22-24) çoklu-katalitik merkez içeren yeni fonksiyonel moleküler malzemeler olarak elde edilmişlerdir. Aynı amaçla, Co(II) ve Mn(II) terpiridin komplekslerini taşıyan çinko ftalosiyaninler (33-34) de hazırlanmıştır.

Çalışmanın katalitik olarak aktivite gösterecek tek çekirdekli ftalosiyanin molekülleri sentezi üzerine yapılan kısmında, merkez metal iyonu aynı kalmak üzere, sübstitüentlerin ftalosiyanin molekülünün çözünürlük özelliğini etkilemesinin yanı sıra katalitik aktiviteye olan etkisini gözlemlemek için farklı sübstitüentler taşıyan mangan (34-37), kobalt (41) ve demir (38-40) ftalosiyaninler sentezlenmiştir. Tez çalışmasının son kısmında ise, sübstitüe grupları sabit tutarak merkez metal iyonlarının katalitik sistemlerdeki katkısını gözlemlemek için, benzimidazol ve türevi grupları taşıyan mangan ve kobalt ftalosiyaninler elde edilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen her bir ftalosiyanin bileşiğinin, ağartma katalizörü adayları olarak, renk giderme (ağartma) performanslarını karakterize etmek için ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bitkilerin yapısında bulunan ve kumaş üzerinde lekelenmelere sebep olan doğal renkli moleküllerin hidrofilik bir modeli olarak morin boyası ve hidrofobik bir modeli olarak kurkumin boyası seçilmiştir. Hazırlanan bileşiklerin morin ve/veya kurkumin oksidasyonunda hidrojen peroksit katalizörü olarak katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Katalizörlerin ağartma kinetiğinin belirlenmesi için, boyanın absorpsiyonun kademeli olarak azalması incelenmiştir ve bu spektral değişikliklerin ölçüm sırasında gözlenmesini sağlayan bir spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Her bir ölçüm sonucunda elde edilen bilgiler, zamanın bir fonksiyonu olarak boyanın ağartılması miktarının belirlenmesini sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında ftalosiyaninlerin katalitik etkinliklerinin hangi faktörlerden etkilendiğini ortaya koyan yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Sentezlenen Pc bileşiklerinin deterjan ortamına uygunluğunun sağlanması açısından bazik tampon çözelti içerisinde gerçekleştirilen ağartma reaksiyonlarında, metal kompleks sübstitüe türevleri ile yapılan çalışmada, katalizörlerin etkinlik sıralaması ağartma hızı bakımından değerlendirildiğinde, Co(III) kompleks sübstitüe ZnPc (9)+H₂O₂ ile reaksiyonun en hızlı ilerlediği, reaksiyon ortamına ilave edilmesinden 5

dakika sonra ağartmanın tamamlandığı görülmüştür. Asetal grup sübstitüe CoPc (**19**) ve Co(III) kompleks sübstitüe CoPc (**23**) kullanıldığında 10 dakika sonra, Co(III) kompleks sübstitüe ZnPc (**17**) kullanıldığında 15 dakika sonra, Schiff bazı sübstitüe CoPc (**21**) kullanıldığında 20 dak sonra, aldehid grup sübstitüe CoPc (**20**) ve Mn(III) kompleks sübstitüe CoPc (**22**) kullanıldığında 25 dak sonra, Mn(III) kompleks sübstitüe ZnPc (**8**) ve Mn(III) kompleks sübstitüe ZnPc (**16**) kullanıldığında kullanıldığında 25 dak. sonra, Ni(II) kompleks sübstitüe CoPc (**24**) kullanıldığında 30 dak sonra, Fe(III) kompleks sübstitüe ZnPc (**10**) kullanıldığında 45 dakika sonra ve Ni(II) kompleks sübstitüe ZnPc (**18**) kullanıldığında ağartmanın tamamlanmadığı görülmüştür.

Komplekslerin katalitik aktivitesi, bu komplekslerin perhidroksil anyonunu bağlayarak katalitik aktif ara ürünleri oluşturabilme kabiliyetine bağlıdır. Ve bu durum metalin redoks potansiyeli ile ilişkilendirilebilir. Ni(II) kompleks sübstitüe ZnPc (**18**) kompleksi kullanıldığında eksenel kompleksleşmenin zayıf olmasından dolayı en yavaş ağartma kinetiği gözlenmiştir. Buna bağlı olarak kompleks substitue ftalosiyeninler için katalitik etkinlik sırası kullanılan metal iyonları için $\text{Co(III)} > \text{Mn(III)} > \text{Fe(III)} > \text{Ni(II)}$ olarak değerlendirilmiştir.

Ftalosiyenin bileşiklerinin Co(II) ve Mn(II)-terpiridin komplekslerini taşıyan türevleri ile yapıldığında, Co(II)-Terpiridin kompleks sübstitüe çinko ftalosiyeninler (**31** ve **33**), Mn(II)-Terpiridin kompleks sübstitüe çinko ftalosiyeninlere (**30** ve **32**) göre daha hızlı reaksiyon kinetiği göstermişlerdir. Monomerik Mn(II) komplekslerinin alkali çözelti ortamında oksidan varlığında katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyen, köprülü μ -okso kompleksleri oluşturabilme yatkınlığından kaynaklı aktivite düşüklüğü sergilediği değerlendirilmiştir.

Ftalosiyeninlerin katalitik özelliklerine merkezi metal iyonu farklılığını ve suda çözünür yapıların etkisini incelemek için, redoks aktif merkez metal iyonları (Co, Mn, Fe) içeren türevleri ile yapılan çalışmada, katalizör+H₂O₂ sistemi ilave edilmesinde sonra ilk 10 dakikada ağartmanın tamamlandığı görülmüştür. Kompleks sübstitüe ftalosiyeninlerden farklı olarak, merkez iyonu mangan olan ftalosiyeninler

(34-36) aksiyel konumlarında Cl iyonu taşımasından dolayı, moleküllerin çözelti içinde aktivitesini düşürecek in-aktif agrega formlarına dönüşmesini engellemektedir. Ayrıca mangan ftalosiyanınlerin suda çözünür türevi ile (37) reaksiyonun homojen koşullarda devam ettirilmesi sağlanmıştır. Mangan metal iyonu ile birlikte, merkez iyonu kobalt ve demir olan ftalosiyaninlerde, boyanın oksidatif degradasyonu için nükleofilik aktif türler ($PcM(III)-O-O^-$) oluşturma yatkınlığının oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde tüm katalizörler, 25°C gibi düşük bir sıcaklıkta mükemmel renk giderme (ağartma) performansı göstermişlerdir. Hazırlanan ftalosiyaninler için elde edilen ağartma sonuçları, aynı çözelti koşullarını sağlayacak şekilde, morin ve kurkumin boyalarının spektral değişiklikleri üzerinden değerlendirildiğinde TAED' den çok daha iyi ağartma aktivitesi gösterdi. Ağartma katalizörleri, ağartıcı aktivatörlerin aksine, stokiyometrik olmayan bir şekilde çok küçük bir miktar olarak eklenmesi durumunda bile mevcut olarak kullanılan ağartma aktivatörü TAED'den çok daha etkin olduğunu gözlemledik. Bu durum ekonomik açıdan ek avantaj sağlaması açısından önemlidir. Bundan dolayı, hidrojen peroksidin metal kompleks katalizörleri ile kombinasyon halinde kullanılması, gelişmiş oksidasyon prosesi olarak değerlendirilmektedir.

Laboratuvar ortamında çözelti içinde katalitik etkinlikleri ölçülmüş olan katalizörler, model olarak belirlenen boyaların giderilmesini kapsamaktadır. Çamaşır deterjanlarında kullanılabilirliğine yönelik ileri çalışmalar önerilebilir. Bu çalışmalar gerçek lekelerle veya standart lekelerle yıkama denemeleri yapılarak kullanım dozları ve yıkama ortamları için gerekli diğer şartların belirlenmesini sağlayacak ve ticari katalizör örneklerinin hazırlanmasına vesile olacaktır. Ayrıca söz konusu katalizörler, yüksek sıcaklık şartlarının hakim olduğu tekstil sanayindeki ağartma proseslerinin düşük sıcaklıklarda istenilen ağartma etkinliklerinin sağlanması için önemli olarak atfedilebilir.

Suda çözünür ftalosiyanin molekülü hariç, elde ettiğimiz tüm bileşikler suda çözünürlüğü olmayıp, ağartma reaksiyonlarının homojen olarak başlatılıp heterojen koşullarda devam ettiği görülmüştür.

Katalizörlerin bazik çözelti ortamında oksidan varlığında bozunma ve aktivitesini kaybetme durumları olabileceğinden, heterojen katalizörler olarak ta aktivitelerinin devam ettiğinin gözlenmesi üzerine, çalışmaların sonraki kısmında, ftalosiyanin moleküllerinin sabit bir desteğe immobilize edilmesi veya aglomera edilmesiyle heterojenleştirilmesi ile dayanıklılığının artırılması hedeflenmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] N.B. Mckeown, Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Chemistry of Solid State Materials, Cambridge University Press, New York, 1998.
- [2] Braun A., Tscherniac, J., “Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid” 1907, 40, 2709.
- [3] Moser F.H., Thomas, A.L. “The Phthalocyanines, Manufacture and Applications” CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
- [4] Dandridge A. G., Drescher H. A., Thomas J., Dyes, British Patent., 322 (1927) 169.
- [5] Linstead R. P., “A New Type of Synthetic Colouring Matter” J.Chem.Soc., 1016, 1934.
- [6] Robertson I. M., “An X-ray Study of the Structure of the Phthalocyanines” J. Chem. Soc., 615: 1195, 1935.
- [7] Çakır V., “Tetra Süstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi ve Elektropolimerizasyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [8] Köksoy B., Durmuş M, Bulut M., “Tetra- and octa-[4-(2-hydroxyethyl)phenoxy bearing novel metal-free and zinc(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation of photophysicochemical properties” Journal of Luminescence 161: 95–102, 2015.
- [9] Atsay A., Gül A., Koçak M. B., “A new hexadeca substituted non-aggregating zinc phthalocyanine” Dyes and Pigments 100: 177-183, 2014.
- [10] Ozgür N., Nar I., Gül A., Hamuryudan E., “A new unsymmetrical phthalocyanine with a single o-carborane süstitüent” Journal of Organometallic Chemistry 781: 53-58, 2015.
- [11] Mc Keown N. B., Chambrier I., Cook M. J., “Synthesis and Characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-Hexa-alkyl-22,25-bis(carboxypropyl) phthalocyanines” J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1: 1990.

- [12] Thompson J. A., Murata K., Miller D. C., Stanton J. L., Broderick W. E., Hoffman B. M., Ibers J. A., "Synthesis of High-Purity Phthalocyanines (pc): High Intrinsic Conductivities in the Molecular Conductors $\text{Hz}(\text{pc})\text{I}$ and $\text{Ni}(\text{pc})\text{I}$ " *Inorg. Chem.* 32: 3546, 1993.
- [13] D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara, A. Yamada, "A Simple Synthesis of 4,5-Disubstituted 1,2-Dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-Octasubstituted Phthalocyanines" *Synthesis*, 194, 1993.
- [14] Leznoff C. C., Hall T. W., "The Synthesis of a Soluble, Unsymmetrical Phthalocyanine on a Polymer Support" *Tetrahedron Letters*, 23 (30): 3023-3026, 1982.
- [15] Lokesh K. S., Adriaens A., "Synthesis and Characterization of Tetra-Substituted Palladium Phthalocyanine Complexes" *Dyes Pigm.*, 96: 269–277, 2013.
- [16] Topuz B. B., Gündüz G., Mavis B., Çolak Ü., "Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments" *Dyes and Pigments* 96 (2013) 31-37.
- [17] Bilgin A., Ertem B., Gök Y., "The Synthesis and Properties of New Metal-Free and Metallophthalocyanines Containing Four Diloop Macrocyclic Moieties" *Supramol. Chem.*, 18: 361–369, 2006.
- [18] Fukuda T., Ishiguro T., Kobayashi N., "Non-planar phthalocyanines with Q-bands beyond 800 nm" *Tetrahedron Letters*, 46: 2907–2909, 2005.
- [19] Tomoda H., Saito S., Ogawa, S., Shiraishi, S., "Synthesis of Phthalocyanines from Phthalonitrile with organic strong bases" *Chem. Lett.*, 9 (10): 1277-1280, 1980.
- [20] Christie R. M. Deans D. D., "An Investigation in to the Mechanism of the Phthalonitrile Route to Copper Phthalocyanines using Differential Scanning Calorimetry" *J. Chem. Soc. Perkin Trans., II* 193-198, 1989.
- [21] Mooney J. R., Choy C. K., Knox K., Kenney M., "Determination of the Si-PC-O-SiMe Bond Angle Common to the Shift Reagent Compounds $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{PcSiO})_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($x = 1-5$) by an Induced Shift Technique and Determination of the Structure of $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ by X-Ray Crystallography" *Journal of the American Chemical Society* 97 (11), 3033, 1975.
- [22] Wynne K. J., "Crystal and Molecular Structure of Chloro(phthalocyaninato) gallium(III), $\text{Ga}(\text{Pc})\text{Cl}$, and Chloro(phthalocyaninato) aluminum(III), $\text{Al}(\text{Pc})\text{Cl}$ " *Inorganic Chemistry*, 23 (26): 1984.

- [23] Duro J. A., Torres T., “Synthesis and Aggregation Properties in Solution of a New Octa substituted Copper Phthalocyanine: { 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis-[(dioctylaminocarbonyl)methoxy] phthalocyaninato} copper (II)” *Chern. Ber.* 126: 269- 271, 1993.
- [24] Jiang J., Baoa M., Rintoul L., Arnold D. P. “Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes” *Coordination Chemistry Reviews*, 250: 424–448, 2006.
- [25] Iyechika Y, Yaklishi K, Ikemeto I., Kuroda H., : “Structure of Lead Phthalocyanine” *Acta Cryst.*, B38: 766-770, 1982.
- [26] Hamuryudan E., “Diaza-Dioksa Süstitüe Ftalosiyenin, Oksim ve Kompleksleri” *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1994.
- [27] Elemans J. A. A. W., Hameren R., Nolte R. J. M., Rowan A. E., “Molecular Materials by Self-Assembly of Porphyrins, Phthalocyanines, and Perylenes” *Adv. Mater.*, 18: 1251–1266, 2006.
- [28] Nostrum C. F., Nolte R. J. M., “Functional supramolecular materials: self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines” *Chem. Commun.*, 2385-2392, 1996.
- [29] George R. D., Snow A. W., Shirk J. S., Barger W. R., “The Alpha Substitution Effect on Phthalocyanine Aggregation” *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2 (1–7): 1998.
- [30] Kernag C. A., McGrath D. V., “Non-aggregating octasubstituted dendritic phthalocyanines” *Chem. Commun.* 1048–1049, 2003.
- [31] Leznoff C.C., Lever A.B.P.,(Eds.): *Phthalocyanines: Properties and Applications Vol.1*, New York, USA, 1989.
- [32] Claessens C. G., Hahn U., Torres T., “Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications” *The Chemical Record*, 8: 75–97, 2008.
- [33] Nyokong T., Gasyna Z., Martin J. Stillman, “Phthalocyanine pi-Cation-Radica Species: Photochemical and Electrochemical Preparation of [ZnPc(-I)] in Solution” *Inorganic Chemistry*, 26 (4): 548-553, 1987.
- [34] Nyokong T., “Electronic spectral and electrochemical behavior of near Infrared absorbing metallo phthalocyanines” in *Functional phthalocyanine molecular materials structure and bonding*, Eds. Jiang, J.Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 135: 45-87, 2010.

- [35] Tackley D.I. R., Dent G., Smith W. E., "Phthalocyanines : structure and vibrations" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3: 1419-1426, 2001,
- [36] Terekhov D., Nolan K. J. M., Mc Arthur C. R., Leznoff C. C., "Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkylphthalocyanines and the Effects of Concentration and Temperature on their ^1H -NMR Spectra" *J. Organomet. Chem.*, 61: 3034–3040, 1996.
- [37] Agboola B., "Catalytic Activities of Metallophthalocyanines Towards Detection and Transformation of Pollutants" Doctoral Thesis, Rhodes University, 2007.
- [38] Van der Pol J., Neeleman E., Zwikker J., Nolte R., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S., "Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa-n-alkoxy phthalocyanines", *Liquid Crystals*, 6(5): 577-592. 1989.
- [39] Casstevens M. K., Samoc M., Pflieger J., Prasad P. N., "Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir–Blodgett and evaporated films of phthalocyanines" *The Journal of Chemical Physics*, 92(3): 2019-2024. (1990).
- [40] Radhakrishnan S., Deshpande S.D., "Conducting polymers functionalized with phthalocyanine as nitrogen dioxide sensors" *Sensors*, 2:185–194, 2002.
- [41] Kuder J. E., "Organic active layer materials for optical recording" *Journal of Imaging Science*, 32(2), 51-56, 1988.
- [42] Law K. Y., "Organic photoconductive materials: recent trends and developments" *Chemical Reviews*, 93(1): 449-486, 1993.
- [43] Gregory P., "High Technology Applications of Organic Colorants" 1st Edition, New York, 7 (59): 1991.
- [44] Lever A. B. P., Hempstead M. R., Leznoff C. C., Liu W., Melnik M., Nevin W. A., Seymour P., "Recent studies in phthalocyanine chemistry" *Pure Appl. Chem.*, 58: 1467, 1986.
- [45] Campos-Terán, J., Garza, C., Beltrán, H. I., Castillo, R., "Thin Film Formation at the Air–Water Interface and on Solid Substrates of Soluble Axial Substituted CisBis-Decanoate Tin Phthalocyanine", *Thin Sol. Films*, 520: 2211–2219, 2012.
- [46] Rosenthal, I.; Phthalocyanines as Photodynamic Sensitizers *Photochem. Photobiol.*, 53: 859-870, 1991.

- [47] Yi T., Janda P., Lam Herman, Zhang J., Pietro W. J., Lever A.B.P., "Monomeric and Polymeric Tetra-aminophthalocyanatocobalt(II) Modified Electrodes: Electrocatalytic Reduction of Oxygen" *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1: 3–16 (1997).
- [48] Sehlotho N., Nyokong T., "Effects of ring substituents on electrocatalytic activity of manganese phthalocyanines towards the reduction of molecular oxygen" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 595: 161–167, 2006).
- [49] Sharma R.K., Gulati S., "Manganese phthalocyanine immobilized on silica gel: Efficient and recyclable catalyst for single-step oxidative esterification of aldehydes with alcohols" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 363–364: 291–303, 2012.
- [50] Nabid M. R., Asadi S., Shamsianpour M., Sedghi R., Osati S., Safari N., "Oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene using transition-metal tetrasulfonated phthalocyanine" *Reactive & Functional Polymers*, 70: 75–80, 2010.
- [51] Chen W., Lu W., Yao Y., Xu M., "Highly Efficient decomposition of Organic Dyes by Aqueous-Fiber Phase Transfer and in Situ Catalytic Oxidation Using Fiber-Supported Cobalt Phthalocyanine" *Environ. Sci. Technol.* 41: 6240–6245, 2007.
- [52] Aktas A., Saka E. T., Biyiklioglu Z., Acar I., Kantekin H., "Investigation of catalytic activity of new Co(II) phthalocyanine complexes in cyclohexene oxidation using different type of oxidants" *Journal of Organometallic Chemistry* 18-24: 745-746, 2013.
- [53] Pan Y., Chen W., Lu S., Zhang Y., "Novel aqueous soluble cobalt phthalocyanine: synthesis and catalytic activity on oxidation of 2-mercaptoethanol" *Dyes and Pigments* 66: 115-121, 2005.
- [54] Grootboom N., Nyokong T., "Iron perchloro phthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalyzed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and tert-butylhydroperoxide as oxidants" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 179: 113–123, 2002.
- [55] İşci Ü., Gürek A. G., Ahsen V., Sorokin A. B., "Preparation of iron phthalocyanine complex bearing four tetraazamacrocycles as a precursor for oxidation catalyst with two catalytic sites" *J. Porphyrins Phthalocyanines* 13: 747–752, 2009.
- [56] Aktas A., Acar I., Saka E. T., Biyiklioglu Z., "Synthesis of polyfluoro substituted Co(II), Fe(II) phthalocyanines and their usage as catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol" *Journal of Organometallic Chemistry* 1-7: 815-816, 2016.

- [57] Schiff H., “Untersuchungen über Salicin derivate” European J of organic chem, 150(2): 193–200, 1869.
- [58] Pfeiffer P., Buchholz E., Bauer O., “Innere Komplex salze von Oxyaldiminen und Oxyketiminen” Journal für Praktische Chemie 129(1): 163–177, 1931.
- [59] Fessenden R.J., Fessenden J.S., Logue M.W., Organic Chemistry, 1.Baskı, Öncü Basımevi, 563-564, 1992.
- [60] Fessenden R.J., Fessenden J.S., Logue M.W., , Organik Kimya, 610-614, 1992.
- [61] Unver H., Kabak M., Zengin D. M., Durlu T. N., “Keto–enol tautomerism, conformations, and structure of 1-[N-(4-chlorophenyl)]amino methylidene-2(1H)naphthalenone” Journal of Chemical Crystallography, 31(4): 203–209, 2001.
- [62] Berber H., Uysal Ü. D., “Bazı Diimin Türevi Schiff Bazlarının Sentezi, Geometrilere ve Tautomer Yapılarının Kararlılıklarının DFT Yöntemi ile Hesaplanması” Anadolu Üniv. Bilim ve Tek. Der. - B - Teorik Bilimler 3(2): 2015
- [63] Cozzi P. G., “Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical Aspects” Chem. Soc. Rev., 33: 410–421, 2004.
- [64] Anis I., Aslam M., Noreen Z., Afza N., Hussain A., Saftir M., Chaudhry A. H., “A Review (part a) – General Applications of Schiff base Transition Metal Complexes” Int J Curr. Pharm Res, 5(2): 21-24,
- [65] Gupta K.C., Sutar A. K., “Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes” Coordination Chemistry Reviews 252: 1420–1450, 2008.
- [66] Zhang W., Jennifer L. L., Scott R. W., Jacobsen N., “Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Salen)manganese Complexes” J. Am. Chem. Soc., 112: 2801-2803, 1990.
- [67] Che C., Kwong H., Chu W., Cheng K., Lee W., Yu H., Yeung C., Cheung K., “Copper Complexes of Chiral Tetradentate Binaphthyl Schiff-Base Ligands: Syntheses, X-ray Crystal Structures and Activity in Catalytic Asymmetric Cyclopropanation of Alkenes” Eur. J. Inorg. Chem, 2002(6), 1456-1463, 2002.
- [68] Sergei I. Vagin, Robert Reichardt, Stephan Klaus, and Bernhard Rieger, “Conformationally Flexible Dimeric Salphen Complexes for Bifunctional Catalysis” J. Am. Chem. Soc. 132: 14367–14369, 2010.
- [69] Jain S., Reiser O., “Immobilization of Cobalt(II) Schiff Base Complexes on Polystyrene Resin and a Study of Their Catalytic Activity for the Aerobic Oxidation of Alcohols” Chem. Sus. Chem 1: 534 – 541, 2008.

- [70] Venkataramanan N. S., Kuppuraj G., Rajagopal S., "Metal–salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds-synthetic and mechanistic aspects" *Coordination Chemistry Reviews* 249: 1249–1268, 2005.
- [71] Uppal G., Bala S., Kambo S., Saini M., "Therapeutic Review Exploring Antimicrobial Potential of Hydrazones as Promising Lead" *Der Pharma Chemica*, 3(1): 250-268, 2011.
- [14] Tong J., Zhang Y., Li Z., Xia C., "Highly effective catalysts of natural polymer supported Salophen Mn(III) complexes for aerobic oxidation of cyclohexene" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249: 47–52, 2006.
- [72] Gup R., Kirkan B., "Synthesis and spectroscopic studies of copper(II) and nickel(II) complexes containing hydrazonic ligands and heterocyclic co ligand" *Spectrochim. Acta Part A* 62: 1188-1195, 2005.
- [73] Sutradhar M., Barman T. R., Klanke J., Drew M. G.B., Rentschler E., "A novel Cu(II) dimer containing oxime-hydrazone Schiff base ligands with an unusual mode of coordination: Study of magnetic, auto reduction and solution properties" *Polyhedron* 53: 48–55, 2013.
- [74] Sutradhar M., Barman T. R., Ghosh S., Drew M. G.B., "Synthesis and characterization of mixed-ligand complexes using a precursor mono nuclear oxidovanadium(V) complex derived from a tridentate salicylhydrazone oxime ligand" *Journal of Molecular Structure* 1037: 276–282, 2013.
- [75] Sutradhar M., Barman T. R., Rentschler E., "Coordination versatility of 1,5-bis(salicylidene) carbohydrazide in Ni(II) complexes". *Inorganic Chemistry Communications* 39: 140–143, 2014.
- [76] Monfared H. H., Abbasi V., Rezaei A., Ghorbanloo M., Aghaei A., "A heterogenized vanadium oxo-aryl hydrazone catalyst for efficient and selective oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide" *Transition Met Chem* 37:85–92, 2012.
- [77] Bagherzadeh M., Amini M., "Synthesis, characterization and catalytic study of a novel iron(III)-tridentate Schiff base complex in sulfide oxidation by UHP" *Inorganic Chemistry Communications* 12: 21–25, 2009.
- [78] Manikandan R., Viswanathamurthi P., Muthukumar M., "Ruthenium(II) hydrazone Schiff base complexes: Synthesis, spectral study and catalytic applications" *Spectrochimica Acta Part A* 83: 297–303, 2011.
- [79] Anbu S., Alegriaa E. C.B.A., Pombeiro A. J.L., "Catalytic activity of a benzoyl hydrazone based dimeric dicopper(II) complex in catechol and alcohol oxidation reactions" *Inorganica Chimica Acta* 431: 139–144, 2015.

- [80] Reddy G. R., Balasubramanian S., Chennakesavulu K., “Zeolite encapsulated Ni(II) and Cu(II) complexes with tetradentate N₂O₂ Schiff base ligand: catalytic activity towards oxidation of benzhydrol and degradation of rhodamine-B” *J. Mater. Chem. A*, 2: 15598–15610, 2014.
- [81] Ghorbanloo M., Monfared H. H., Janiak C., “The catalytic function of a silica gel-immobilized Mn(II)-hydrazide complex for alkene epoxidation with H₂O₂”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 345: 12–20, 2011.
- [82] Sutradhar M., Martins L. M. D. R. S., M. Silva F. C. G., Alegria E. C. B. A., Liu C., Pombeiro A. J. L., “Dinuclear Mn(II,II) complexes: magnetic properties and microwave assisted oxidation of alcohols” *Dalton Trans.*, 43: 3966–3977, 2014.
- [83] Arumugam V., Kaminsky W., Bhuvanesh N. S. P., Nallasamy D., “Palladium(II) complexes containing ONO tridentate hydrazone for Suzuki–Miyaura coupling of aryl chlorides in aqueous-organic media” *RSC Adv.*, 5: 59428–59436, 2015.
- [84] Hage R., Lienke A., “Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching” *Angew. Chem. Int. Ed.* 45: 206–222, 2006.
- [85] Bianchetti G. O., Devlin C. L., Seddon K. R., “Bleaching systems in domestic laundry detergents: a review” *RSC Adv.*, 5: 65365–65384, 2015.
- [86] Karmakar S.R., “Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles” Elsevier Chapter 6: 160–211, 1999.
- [87] Lohr J. G. A., “Detergents and Textile Washing” VCH Publishers, New York, 78–79, 1987.
- [88] Nakano M., Wada T., Koga N., “Exothermic Behavior of Thermal Decomposition of Sodium Percarbonate: Kinetic Deconvolution of Successive Endothermic and Exothermic Processes” *J. Phys. Chem. A*, 119: 9761–9769, 2015.
- [89] Choudhury A.K.R., “Textile Preparation and Dyeing” Science Publishers, Enfield NH, USA, ISBN 1-57808-402-4, 2006.
- [90] Baxendale J. H., Wilson J. A., “The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities” *Trans. Faraday Soc.*, 53: 344–356, 1957.
- [91] Duke F. R., Haas T. W., “The Homogeneous Base-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide” *J. Phys. Chem.*, 65 (2): 304–306, 1961.
- [92] Hobbs and G.C., Abbot J., “Peroxide Bleaching Reactions Under Alkaline and Acidic Conditions” *Journal of wood chemistry and technology* 11(2): 225–246, 1991.

- [93] Gellerstedt G., Pettersson I., "Chemical Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching" *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2(3): 231-250, 1982.
- [94] Hashem M., El-Bisi M., Sharaf S., Refaie R., "Pre-cationization of cotton fabrics: An effective alternative tool for activation of hydrogen peroxide bleaching process" *Carbohydrate Polymers* 79: 533–540, 2010.
- [95] XU C., "The Chemistry and Perception of Fluorescent White Textile Materials" North Carolina, Proquest LLC, 103-110, 131-190, 2009.
- [96] Bianchetti G. O., Devlin C. L., Seddon K. R., "Bleaching systems in domestic laundry detergents: a review" *RSC Adv.*, 5: 65365–65384, 2015.
- [97] Gierer J., "Chemistry of Delignification Part 2: Reactions of Lignins During Bleaching" *Wood Sci. Technol.* 20: 1-33, 1986.
- [98] Abdel-Halima E.S., Al-Deyab S. S., "Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid" *Carbohydrate Polymers* 86: 988–994, 2011.
- [99] Hofmann J., Just G., Pritzkowand W., Schmidt H., "Bleaching Activators and the Mechanism of Bleaching Activation" *J. Prakt. Chem.* 334: 293-297, 1992.
- [100] Xu C., Hinks D., El-Shafei A., Hauser P., Li M., Ankeny M., Lee K., "Review of Bleach Activators for Environmentally Efficient Bleaching of Textiles" *Journal of Fiber Bioengineering&Informatics*, 4(3): 209-219, 2011.
- [101] Grime K., Clauss A., "Laundry bleaches and activators" *Chem Ind* 647-649,1990.
- [102] Gürsoy N. Ç., Dayıoğlu H., "Evaluating Peracetic Acid Bleaching of Cotton as an Environmentally Safe Alternative to Hypochlorite Bleaching" *Textile Res J.*, 70(6): 475-480, 2000.
- [103] Smulders E., Rybinski W., Nordskog A., "Laundry Detergents" 1. Introduction, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA, Weinheim, 355-391, 2000.
- [104] Reinhardt G.. "Fingerprints of bleach systems" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 251:177–184, 2006.
- [105] Cai J. Y., Evansand D. J., Smith S. M., "Bleaching of Natural Fibers with TAED and NOBS Activated Peroxide Systems" *AATCC Rev.*, 1: 31, 2001.
- [106] Wangand J., Washington N. M., "Hydrophobic Bleach Systems and Textile Preparation: a Discontinuity in Fabric Care" *AATCC Rev.*, 2: 21, 2002.

- [107] Spandiniand G., Chung S., U.S. Pat. 4,412,934, Procter & GambleCo, 1, 1983.
- [108] Milne N., "Oxygen bleaching systems in domestic laundry" J. Surfactants Deterg., 1: 253–261, 1998.
- [109] Lim S., Gürsoy N. Ç., Hausera P., Hinksa D., "Performance of a new cationic bleach activator on a hydrogen peroxide bleaching system" Color. Technol., 120(3): 114-118, 2004.
- [110] Zenga H., Tang R., "Application of A Novel Bleach Activator to Low Temperature Bleaching of Raw Cotton Fabrics" Journal of The Textile Institute, 106(8), 807-813, 2015.
- [111] Reinhardt G., Nestler B., Seebach M., "Bleach Activation by Metal Complexes" J. Com. Esp. Deterg., 28: 105-114, 1998.
- [112] Smulders E., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim 19: 139, 2003.
- [113] Dannacher J. J., "Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 251: 159-176, 2006.
- [114] Bianchetti G. O., Devlinand C. L., Seddon K. R., "Bleaching systems in domestic laundry detergents: a review" RSC Adv., 5: 65365–65384, 2015.
- [115] Sheldon R.A., Kochi J.K., "Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds" Academic, New York, 1981
- [116] Liotta L.F., Gruttadauria M., Carlo G., Perrini G., Librando V., "Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity" Journal of Hazardous Materials 162: 588-606, 2009.
- [117] Strukul G., "Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant" Chapter 6, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [118] Favre F., Hage R., Helm-Rademacher K., Koek J.H., Martens R.J., Swarthoff T., Vliet M.R.P., "Bleach activation", EP 0458397, Unilever, 1991.
- [119] Collins T. J., "TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems" Acc. Chem. Res. 35: 782-790, 2002.
- [120] Bachmann F., Dannacher J., Schlingloff G., Hazenkamp M., Hansler G., Hegetschweiler K., "Use of Metal Complex Compounds as Oxidation Catalysts" EP 018112631, Ciba Specialty Chemicals, 2005.

- [121] Bachmann F., Dannacher J., Hazenkamp M., Schlingloff G., Richter G., Dbaly H., Traber R. H., "Metal Complexes of Tripodal Ligands" US 6,800,775 B1, 2004.
- [122] Schlinglo G., Wieprecht T., Bachmann F., Dannacher J., Dubs M., Hazenkamp M., Hansler G., Schmidt B., Schneider A., Weingartner P., "Use of Metal Complex Compounds as Oxidation Catalysts", US 7,161,005 B2, 2007
- [123] Sorokin A.B., Kudrik E.V., "Phthalocyanine metal complexes: Versatile catalysts for selective oxidation and bleaching" *Catalysis Today* 159: 37–46 2011.
- [124] Crich D., Beckwith A.L. J., Chen C., Yao Q., Davison I. G. E., Longmore R. W., Parrodi C. A., Quintero-Cortes L., Sandoval-Ramirez J., "Origin of the β -Oxygen Effect in the Barton Deoxygenation Reaction" *J. Am. Chem. Soc.* 117: 8757-8768, 1995.
- [125] Ceborska M., Jurczak J., "Synthesis of new tripodal hydroxy benzoic esters and their reaction with tris-(2-aminoethyl)amine under high pressure conditions" *Letters in OrganicChemistry*, 9(2): 114-117, 2012.
- [126] Wang L., Guo D., Wang Y., Zheng C., "4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde series aroyl hydrazones: synthesis, thermostability and antimicrobial activities" *RSC Adv.*, 4: 58895–58901, 2014.
- [127] Constable E. C., Ward M. D., "Synthesis and Co-ordination Behaviour of 6',6"-Bis(2-pyridyl)-2,2': 4,4" : 2",2"'-quaterpyridine; 'Back-to-back' 2'2' : 6',2"'- Terpyridine" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1405,1990.
- [128] Khan A. T., Parvin T., Choudhury L. H., "A Simple and Convenient One-Pot Synthesis of Benzimidazole Derivatives Using Cobalt(II) Chloride Hexahydrate as Catalyst", *Synthetic Communications*, 39: 2339–2346, 2009.
- [129] Sen P, Simsek D. K., Yildiz S. Z., "Functional zinc(II) phthalocyanines bearing Schiff base complexes as oxidation catalysts for bleaching systems" *Appl. Organometal. Chem.* 29: 509-516, 2015.
- [130] Sen P., Yildiz S. Z., Tuna M., Canlica M., "Preparation of aldehyde substituted phthalocyanines with improved yield and their use for Schiff base metal complex formation" *Journal of Organometallic Chemistry* 769: 38-45 (2014).
- [131] Nyokong T., "Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines" *Coordination Chemistry Reviews* 251:1707–1722, 2007.

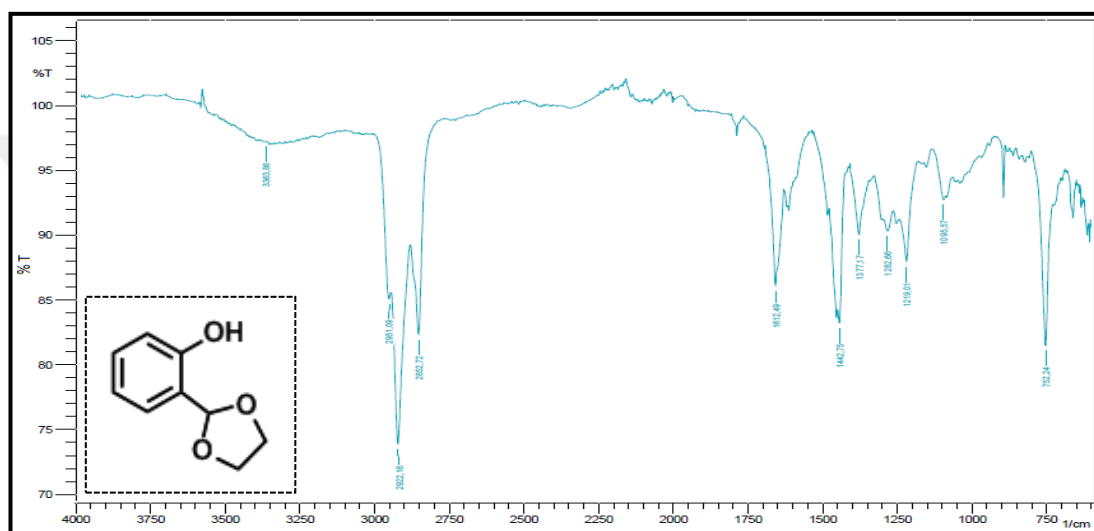
- [132] Sen P., Atmaca G. Y., Erdoğan A., Dege N., Genç H., Atalay Y., Yildiz S. Z., “The Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Photophysical Properties of a New Meso-BODIPY Substituted Phthalonitrile” *J Fluoresc.* 25: 1225–1234, 2015.
- [133] Sen P., Yildiz S. Z., “The investigation of oxidative bleaching performance of peripherally Schiff base substituted tri-nuclear cobalt-phthalocyanine complexes” *Inorganica Chimica Acta*, 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.02.030>
- [134] Constable E. C., Lewis J., “The Preparation and Coordination Chemistry of 2,2' : 6',2"-terpyridine Macrocycles”, *Polyhedron*, 1: 303-304, 1982.
- [135] Sen P., Yildiz S. Z., Dege N., Atakay M., Salih B., “Functional Substituted Phthalocyanines Bearing Ter-pyridine Complexes as Macromolecular Oxidation Catalysts for Bleaching Systems” *Chemistry Select*, 2017, doi: 10.1002/slct.201601558.
- [136] Hofmeier H., Herdtweck E., Schubert U. S., “Asymmetric Bipyridine-Terpyridine-Copper(II) Complexes: An Approach for New Supramolecular Architectures” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630: 683-688, 2004.
- [137] Dolotova O., Bundina N. I., Kaliya O. L., Lukyanets E. A., “Manganese Phthalocyanine Coordination Chemistry: Recent Results and Present Status” *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1: 355–366, 1997.
- [138] Dolotova O., Yuzhakova O., Solovyova L., Shevchenko E., Negrimovsky V., Lukyanets E., Kaliya O., “Water-soluble manganese phthalocyanines” *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 17: 881–888, 2013.
- [139] Sorokin A. B., “Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis” *Chem. Rev.*, 113: 8152–8191, 2013.
- [140] Nemykin V. N., Cherni V. Y., Volkov S. V., Bundina N. I., Kaliya O. L., Li V. D., Lukyanets E., “A. Further Studies on the Oxidation State of Iron in m-Oxo Dimeric Phthalocyanine Complexes” *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3: 87–98, 1999.
- [141] Kudrik E.V., Sorokin A. B., “ μ -Nitrido Bridged Diiron Phthalocyanines: Old Complexes for New Catalytic Applications” *Macroheterocycles*, 4(3): 154-160, 2011.
- [142] Odabas Z., Altındal A., Ozkaya A. R., Salih B., Bekaroglu O., “Novel ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1,1-methylenediphenyl-2-ol bridges: Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction” *Sensors and Actuators B*, 145: 355–366, 2010.

- [143] Ren Q., Huang J., Peng X., Ji L., "Hydroxylation of cyclohexane catalyzed by iron (III)-iron (III) porphyrin dimers and DABCO with molecular oxygen: evidence for the conformation effect of porphyrin dimers on the catalytic activity" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*, 148: 9–16, 1999.
- [144] Filippova A., Voronina A., Litova N., Razumov M., Vashurin A., Pukhovskaya S., "Aggregation and Complex Formation of Cobalt(II) Sulfonated Phthalocyanine with 1,4- diazabicyclo[2.2.2]octane in Water-Organic Medium" *Eur. Chem. Bull.*, 3(11): 1055-1059, 2014.
- [145] Vacus J., Simon J., "Luminescence and Anti-Aggregative Properties of Polyoxyethylene-Substituted Phthalocyanine Complexes" *Adv. Mater.* 7(9): 797-800, 1995.
- [146] Kameyama K., Morisue M., Satake A., Kobuke Y., "Highly Fluorescent Self-Coordinated Phthalocyanine Dimers" *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44: 4763–4766, 2005.
- [147] Liu S., Zuo J., Li Y., You X., "Synthesis, crystal structures of blue luminescent complexes based on 2,6-bis(benzimidazolyl) pyridine" *Journal of Molecular Structure* 705 (2004) 153–157.
- [148] Tunç S., Duman O., Gürkan T., "Monitoring the Decolorization of Acid Orange 8 and Acid Red 44 from Aqueous Solution Using Fenton's Reagents by Online Spectrophotometric Method: Effect of Operation Parameters and Kinetic Study" *Ind. Eng. Chem. Res.* 52: 1414, 2013.
- [149] Wieprecht T., Heinz U., Xia J., Schlingloff G., Dannacher J., "Terpyridine-Manganese Complexes: A New Class of Bleach Catalysts for Detergent Applications" *J. Surfactants Deterg.* 7: 59, 2004.
- [150] Dannacher J.J., "Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry" *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 251: 159, 2006.
- [151] Colombini M. P., Andreotti A., Baraldi C., Degano I., Łucejko J. J., "Colour fading in textiles: A model study on the decomposition of natural dyes" *Microchemical Journal* 85: 174–182, 2007.
- [152] Cardenas-Jiron G. I., Gulppi M. A., Caro C. A., Rio R., Paez M., Zaga J., "Reactivity of electrodes modified with substituted metallophthalocyanines. Correlations with redox potentials, Hammett parameters and donor–acceptor intermolecular hardness" *Electrochimica Acta* 46: 3227–3235, 2001.
- [153] Seelan S., Agashe M.S., Srinivas D., Sivasanker S., "Effect of peripheral substitution on spectral and catalytic properties of copper phthalocyanine complexes" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 168: 61–68, 2001.

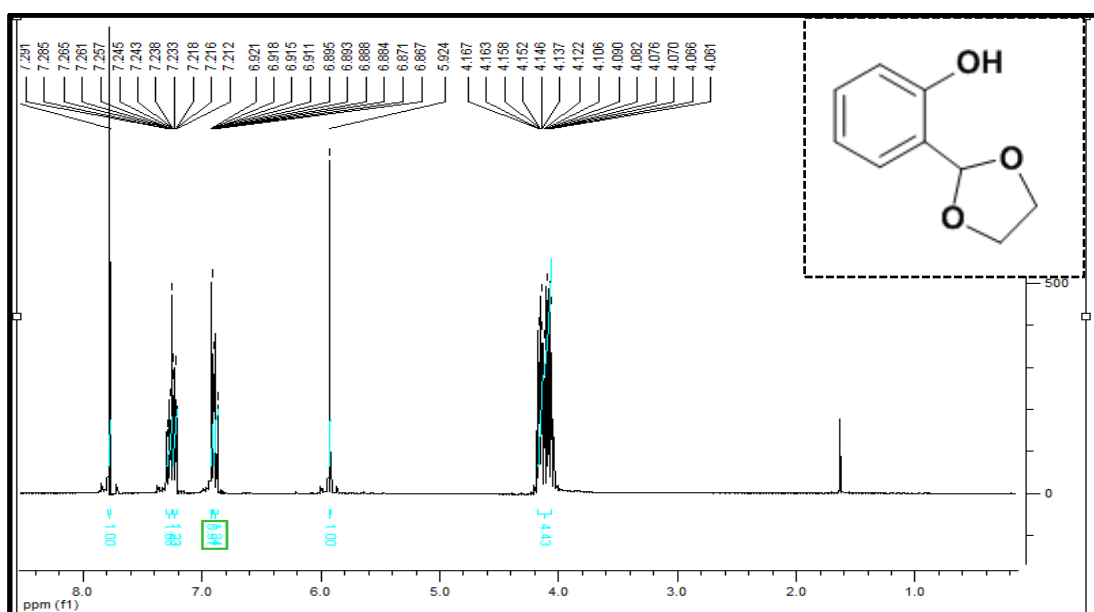
- [154] Iliev V., Alexiev V., Bilyarska L., “Effect of metal phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing compounds” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 137: 15–22, 1999.
- [155] Wieprecht T., Xia J., Heinz U., Dannacher J., Schlingloff G., “Novel terpyridine-manganese(II) complexes and their potential to activate hydrogen peroxide” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 203: 113–128, 2003.
- [156] Hogg R., Wilkins R. G., “Exchange Studies of Certain Chelate Compounds of the Transitional Metals. Part VIII. 2,2',2''- Terpyridine Complexes” *J. Chem. Soc.*, 341-350, 1962.
- [157] Baffert C., Chen H., Crabtree R. H., Brudvig G. W., Collomb M., “Electrochemical properties of [MnIII(terpy)(N₃)₃] (terpy=2,2':6',2'' terpyridine) in CH₃CN Electrogenation of dimanganese(II) di- μ -azido and dimanganese(IV) di- μ -oxo complexes” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 506: 99–105, 2001.
- [158] Pasiuk-Bronikowska W., Krajewska M., Flis-Kabulska I., “Transformations of manganese tetrasulphophthalocyanine in oxidative conditions” *Polyhedron* 18: 561-569, 1999.
- [159] Sharma R.K., Gulati S., “Manganese phthalocyanine immobilized on silica gel: Efficient and recyclable catalyst for single-step oxidative esterification of aldehydes with alcohols” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 363-364: 291– 303, 2012.
- [160] Wang D., Huang J., Li X., Yang P., Du Y., Goh C., Lu C., “Photocatalytic H₂ production under visible-light irradiation based on covalent attachment of manganese phthalocyanine to graphene” *J. Mater. Chem. A*, 3: 4195–4202, 2015.
- [161] Arslan H., Avcı C., Tutkun B., Sengul A., “2,6-Bis-benzimidazolylpyridines as new catalyst in copper-based ATRP” *Polym. Bull.*, 1754-1758, 2016.
- [162] Hahn F. E., Holtgrewe C., Pape T., Martin M., Sola E., Oro L. A., “Iridium Complexes with N-Allyl-Substituted Benzimidazol-2-ylidene Ligands and Their Application in Catalytic Transfer Hydrogenation” *Organometallics*, 24: 2203-2209, 2005.

EKLER

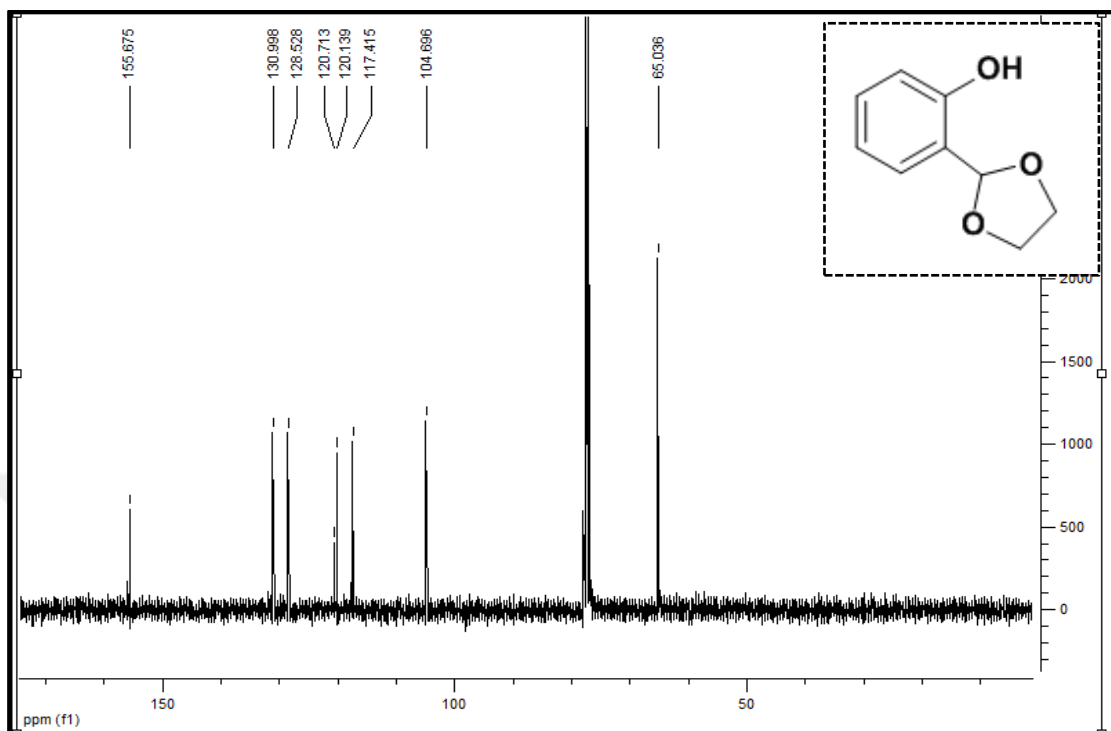
EK 1: 2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenol (**1**) FT-IR spektrumu



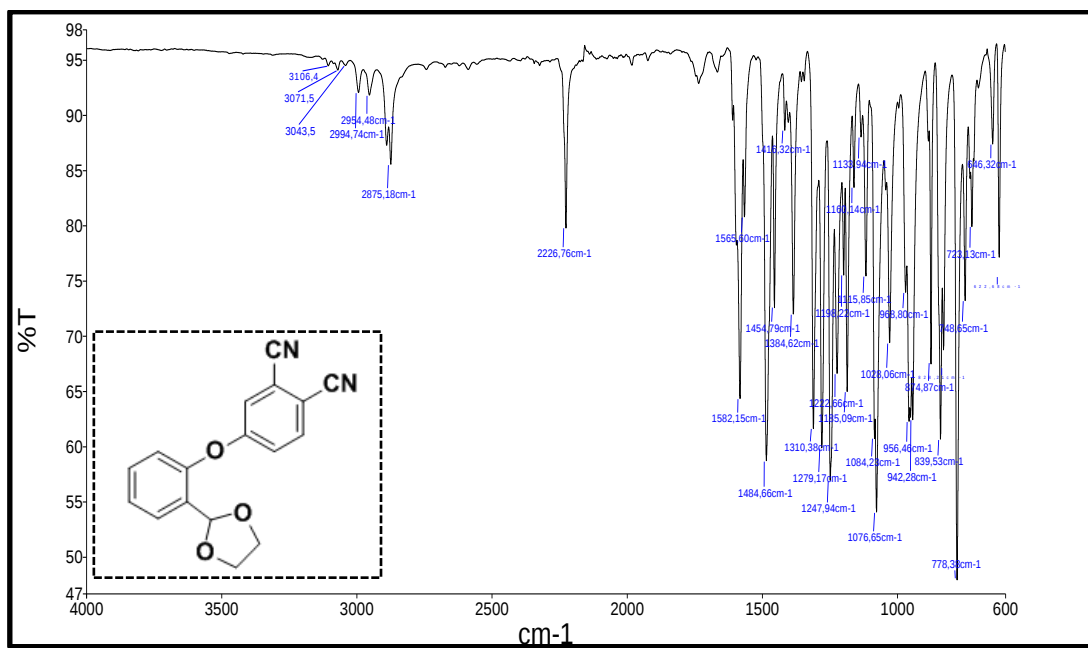
EK 2: 2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenol (**1**) ¹H-NMR spektrumu

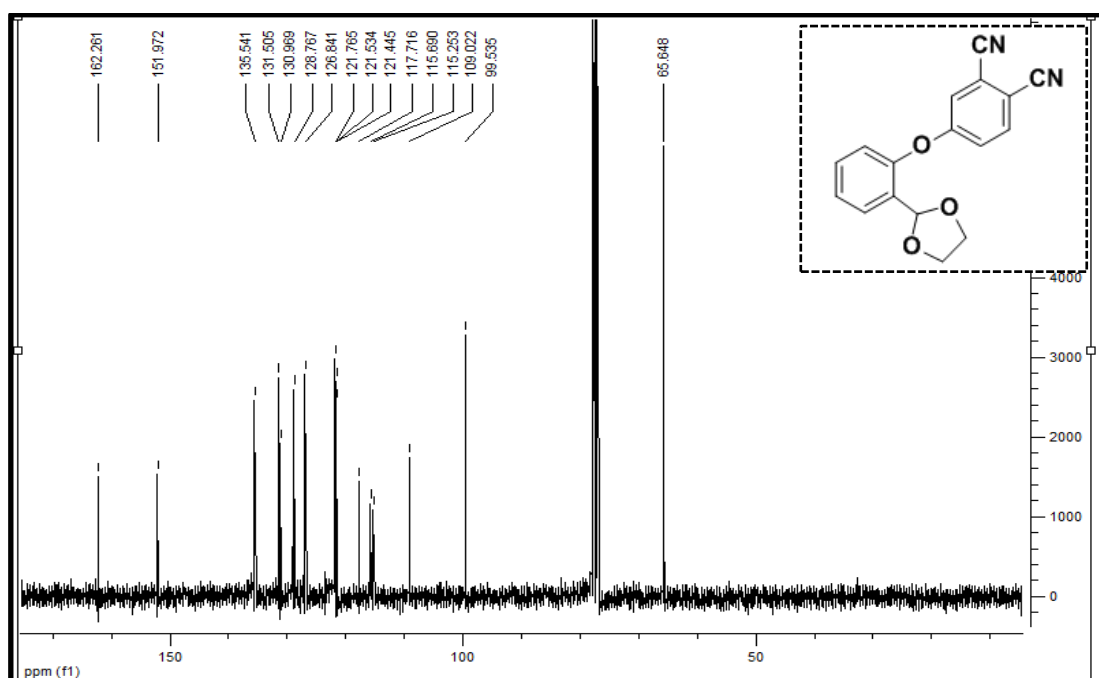


EK 3: 2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenol (**1**) ^{13}C -NMR spektrumu

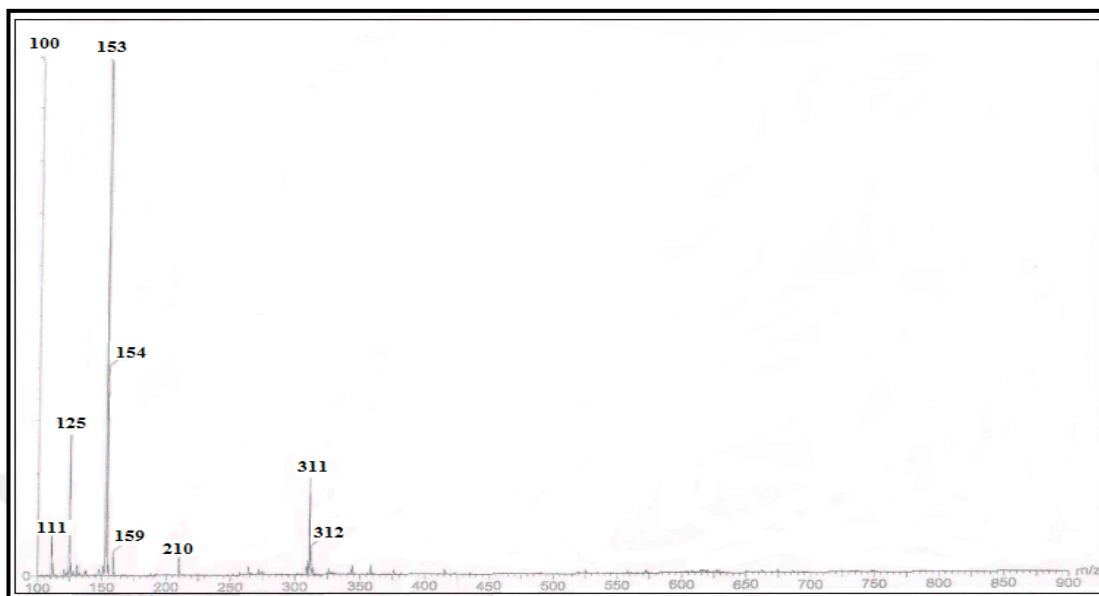


EK 4: 4-(2-(1,3-dioksalan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**2**) FT-IR spektrumu

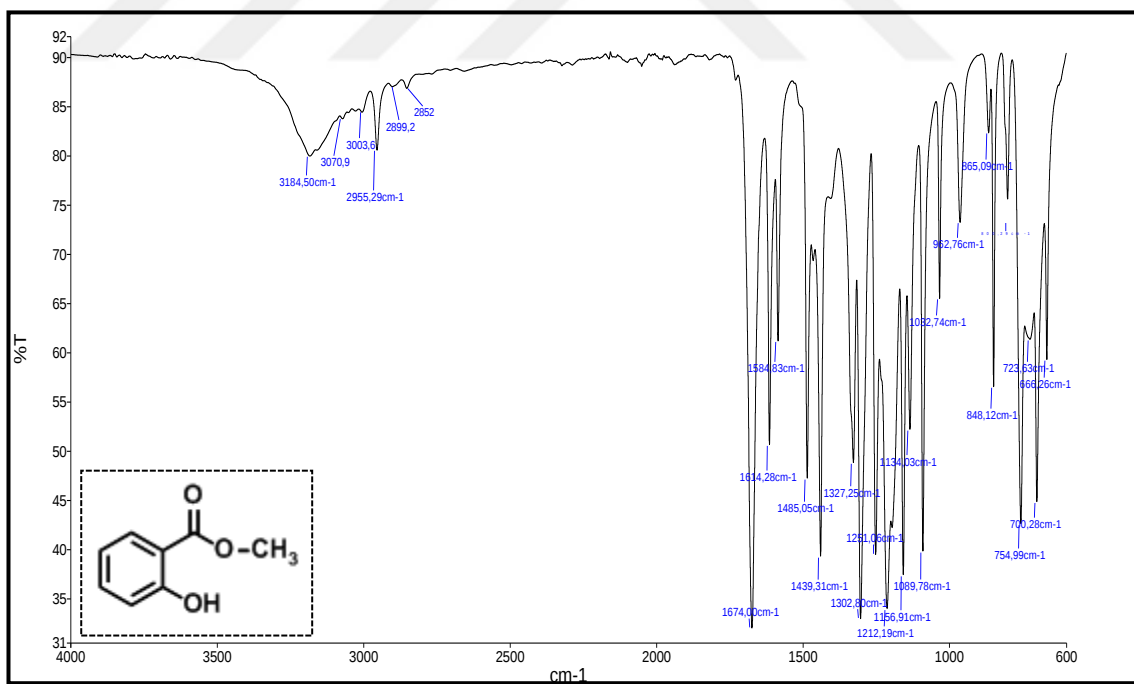




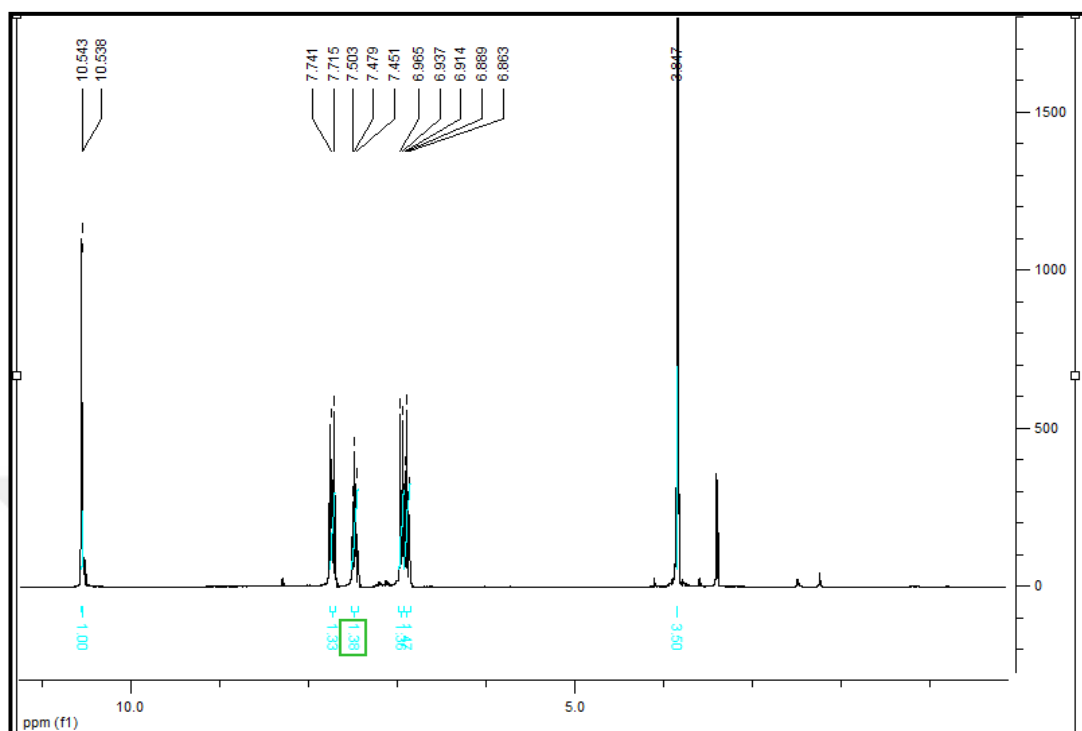
EK 7: 4-(2-(1,3-dioksalan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (2) Kütile Spektrumu



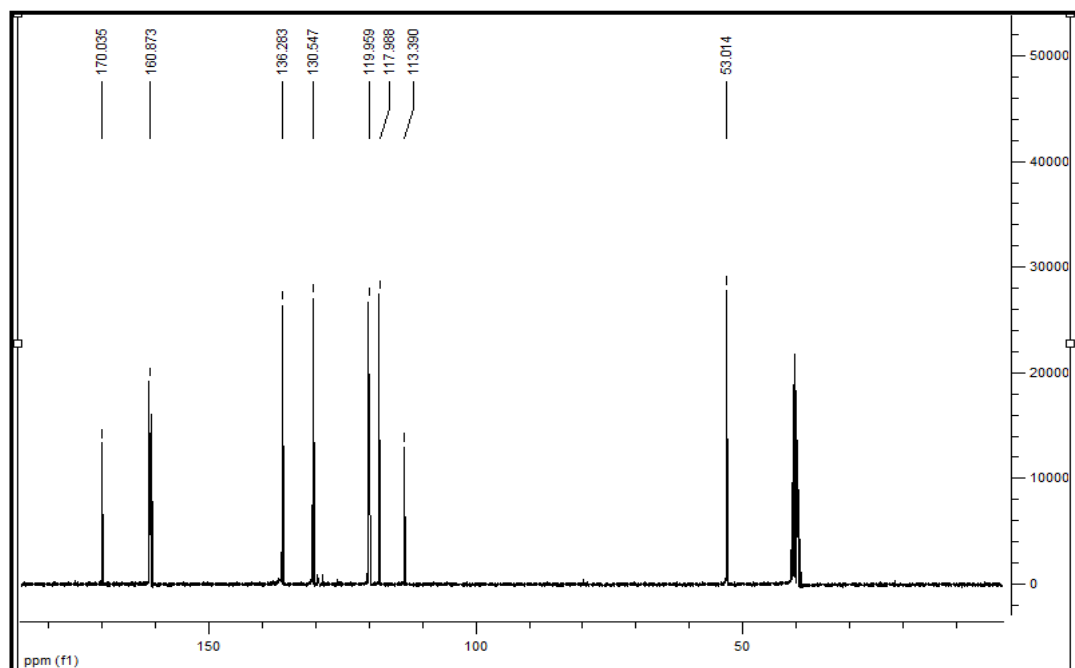
EK 8: Metil salisilat (3) FT-IR Spektrumu

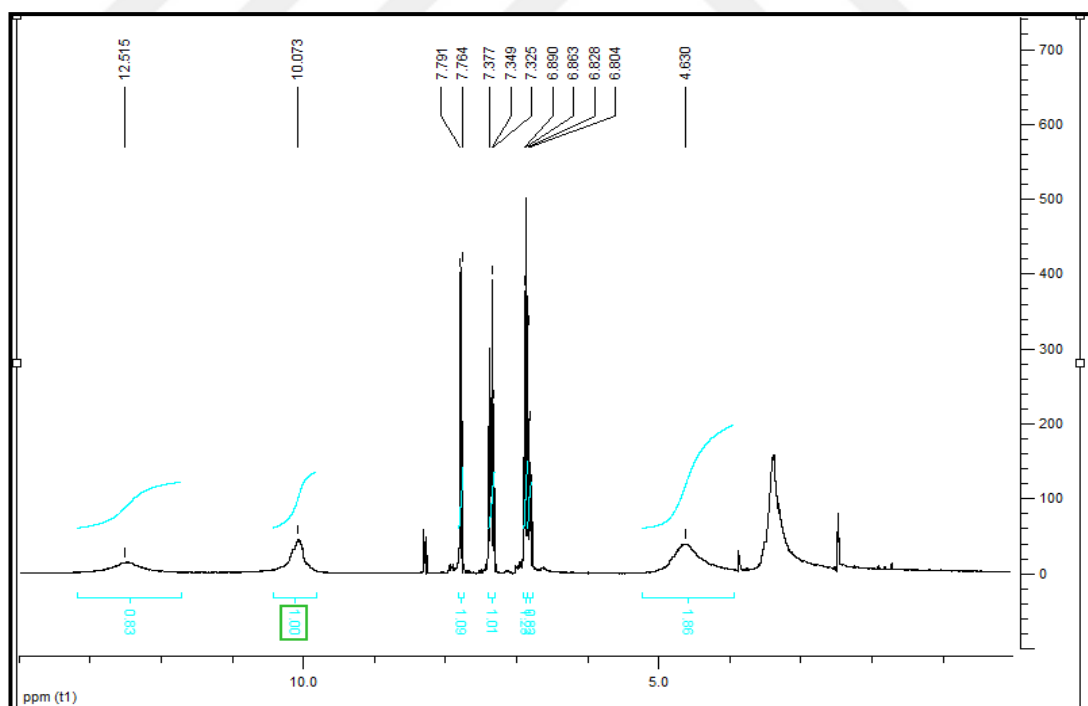
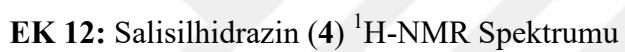


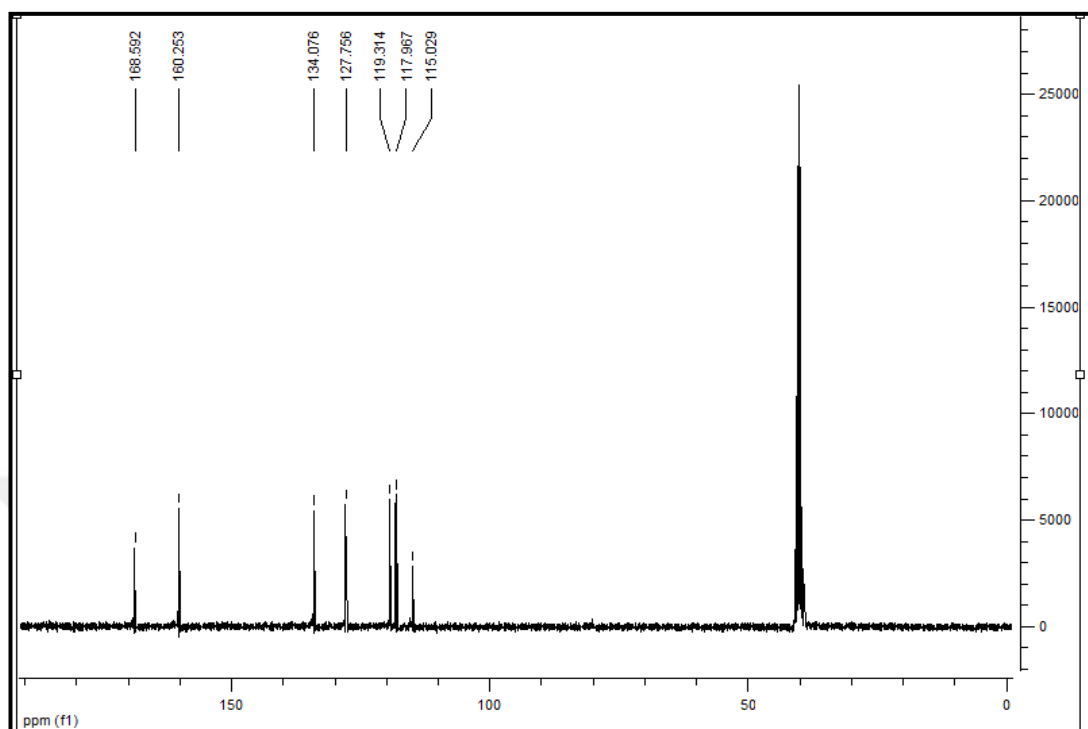
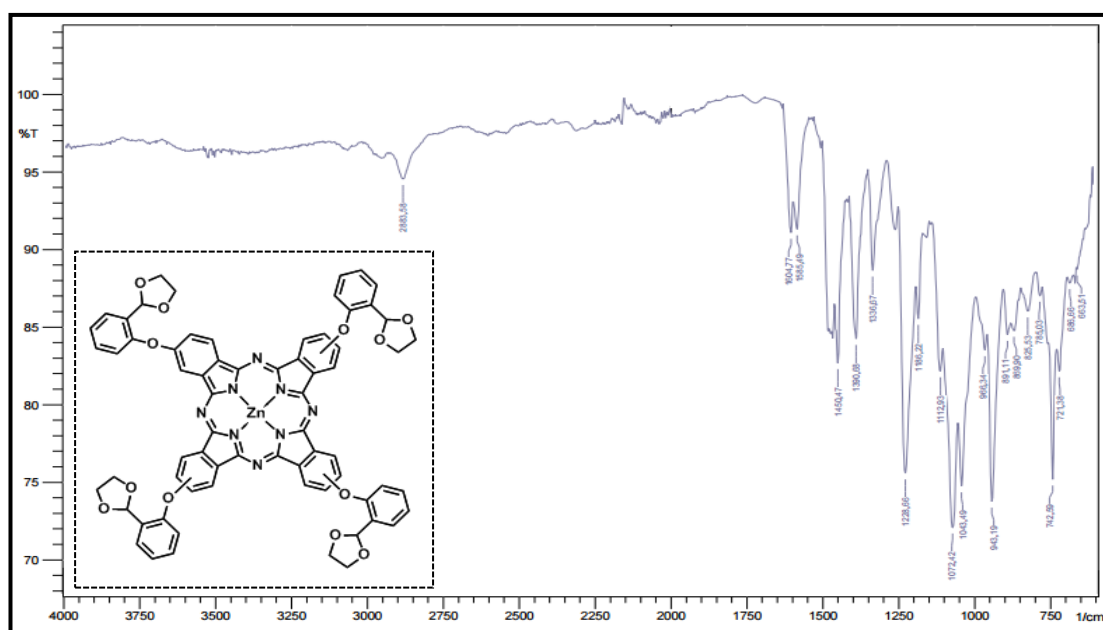
EK 9: Metil salisilat (**3**) ^1H -NMR Spektrumu



EK 10: Metil salisilat (**3**) ^{13}C -NMR Spektrumu

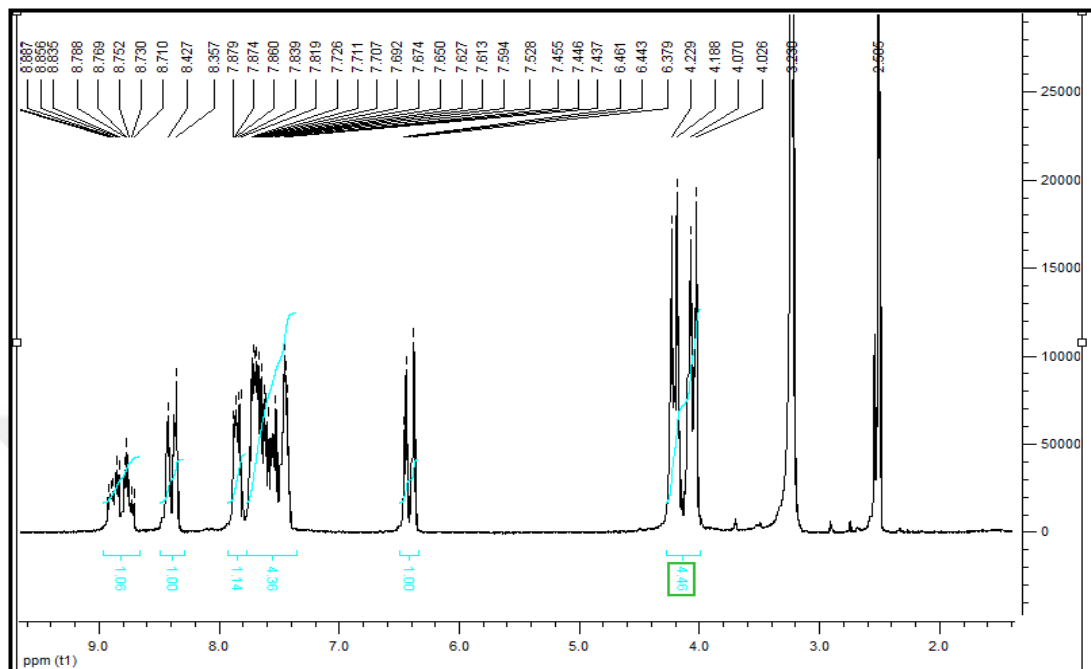




EK 13: Salisilhidrazin (4) ^{13}C -NMR SpektrumuEK 14: Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (5)
FT-IR Spektrumu

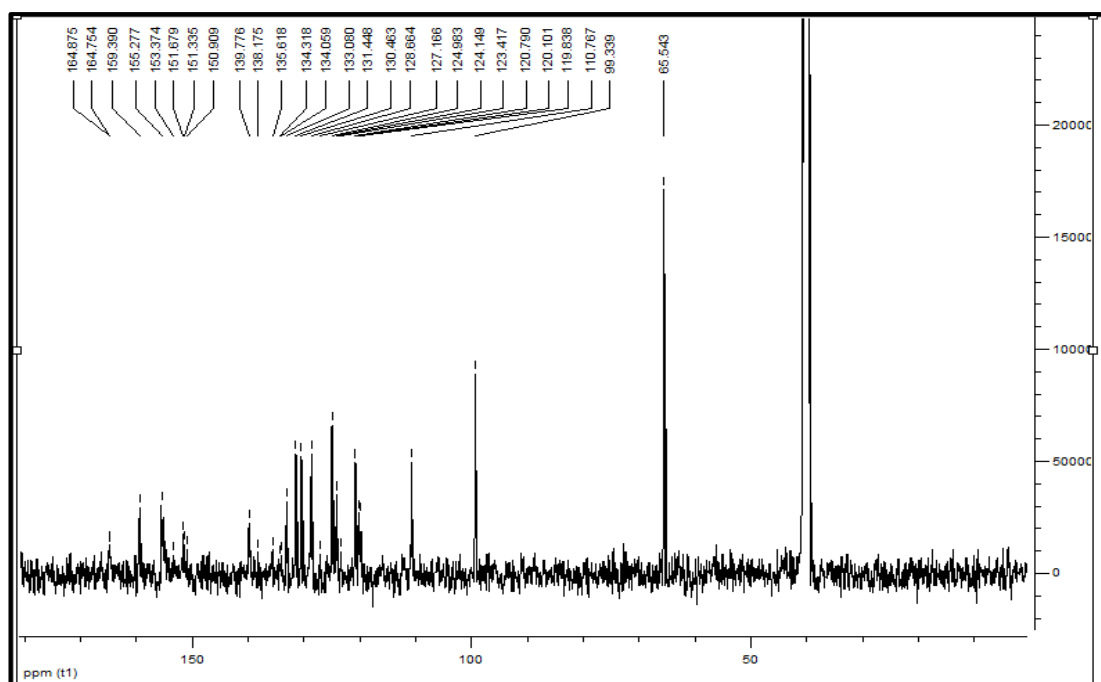
EK 15: Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (**5**)

^1H -NMR Spektrumu

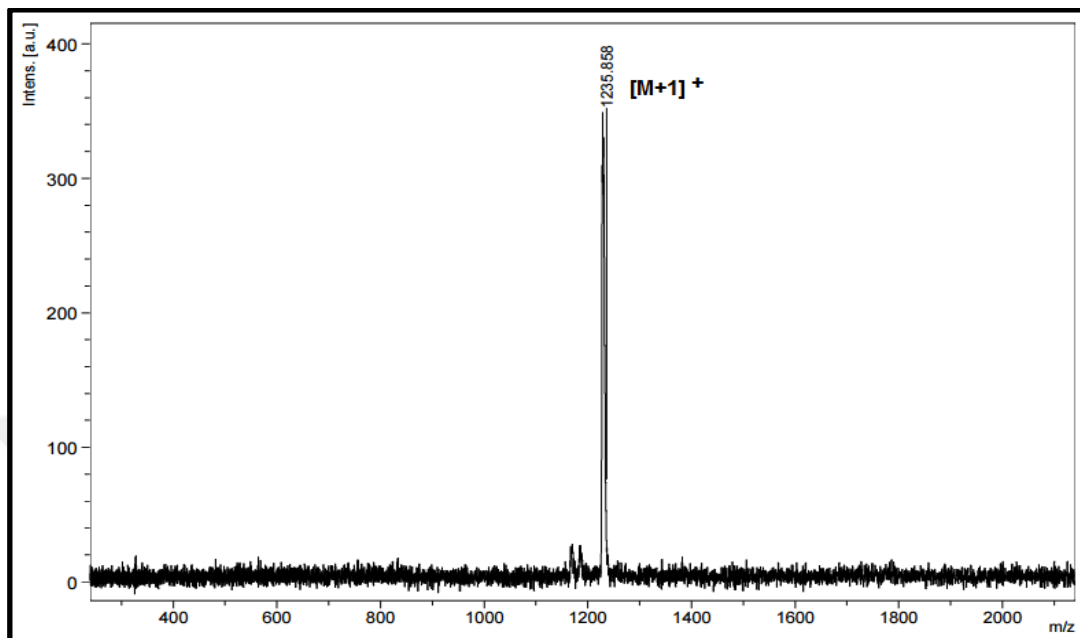


EK 16: Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (**5**)

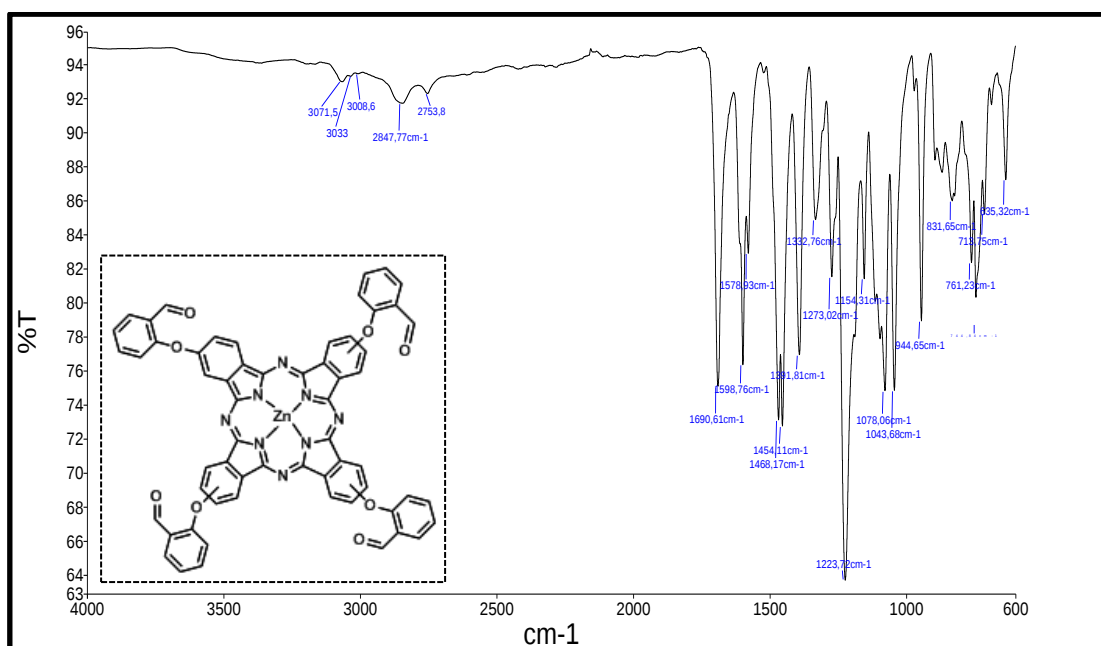
^{13}C -NMR Spektrumu



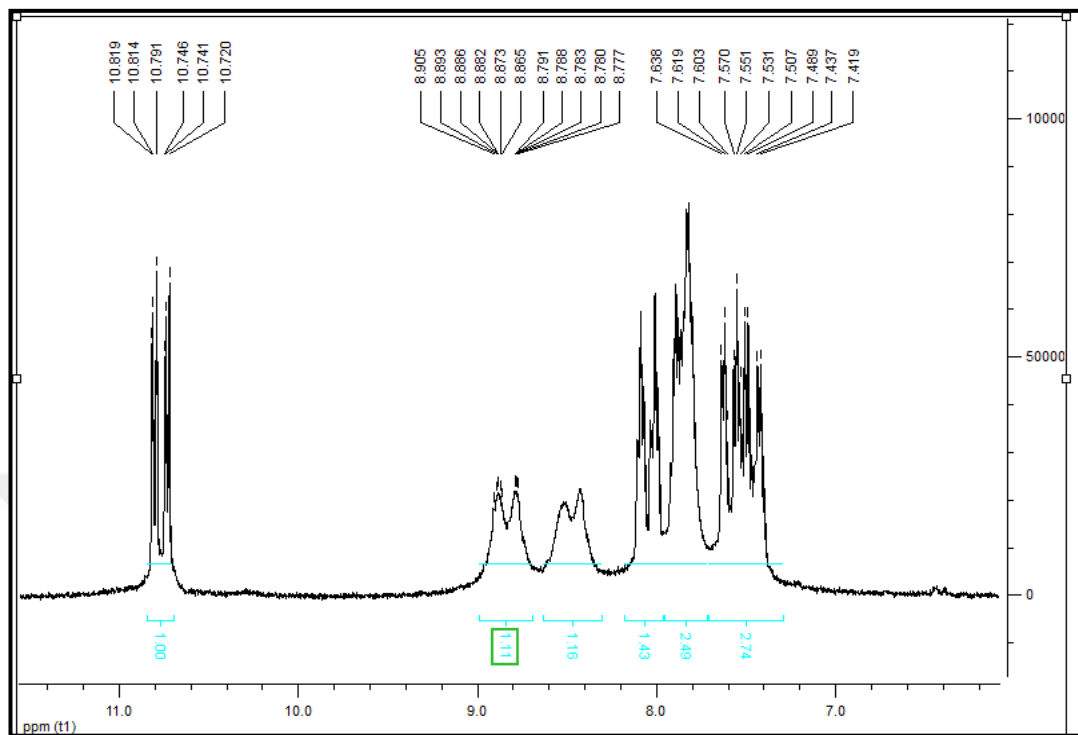
EK 17: Tetrakis [(4-2-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (5)
Kütle Spektrumu



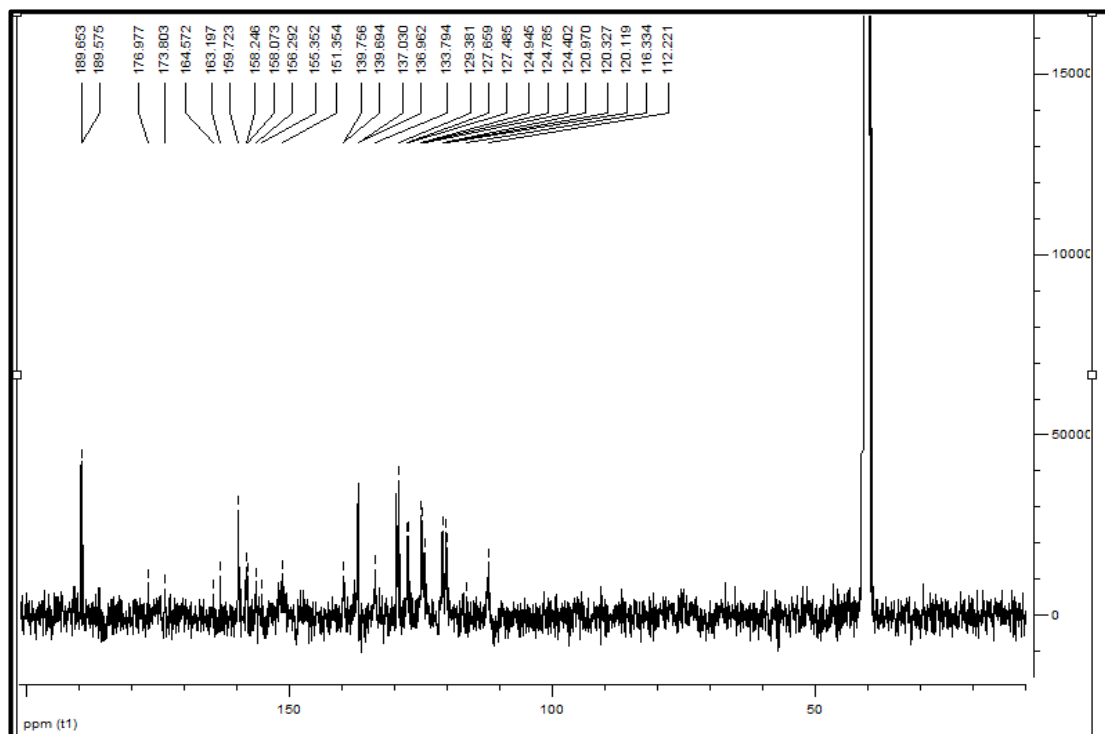
EK 18: Tetrakis(2-formilfenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (6) FT-IR Spektrumu



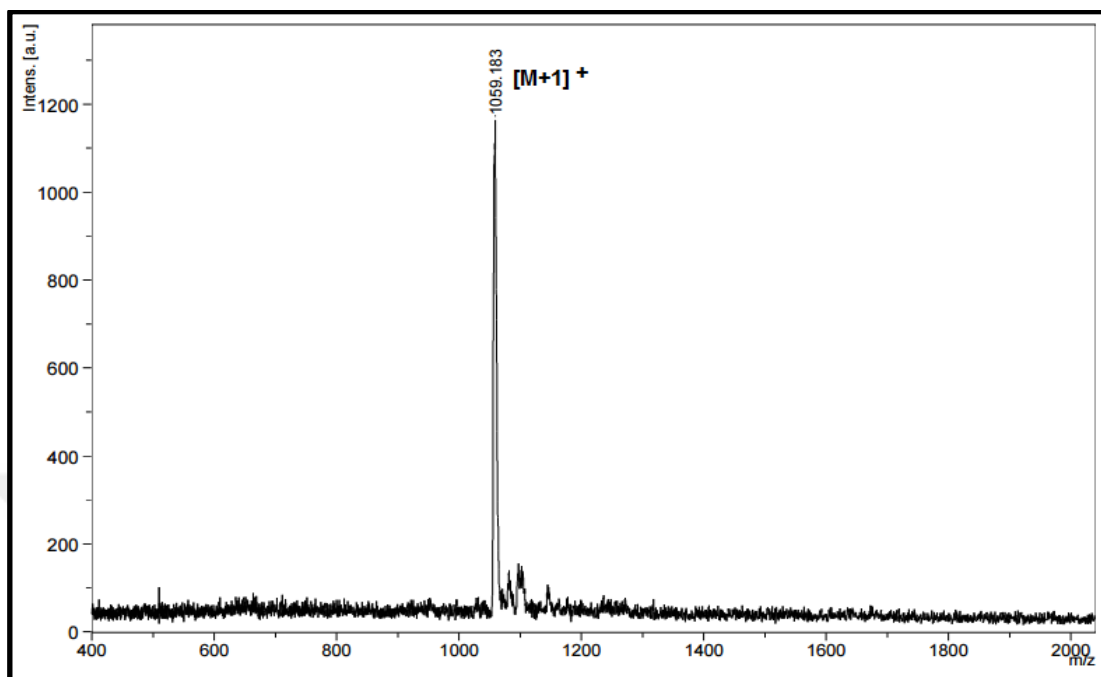
EK 19: Tetrakis(2-formilfenoksi)-ftalosiyaninato]çinko(II) (**6**) ^1H -NMR Spektrumu



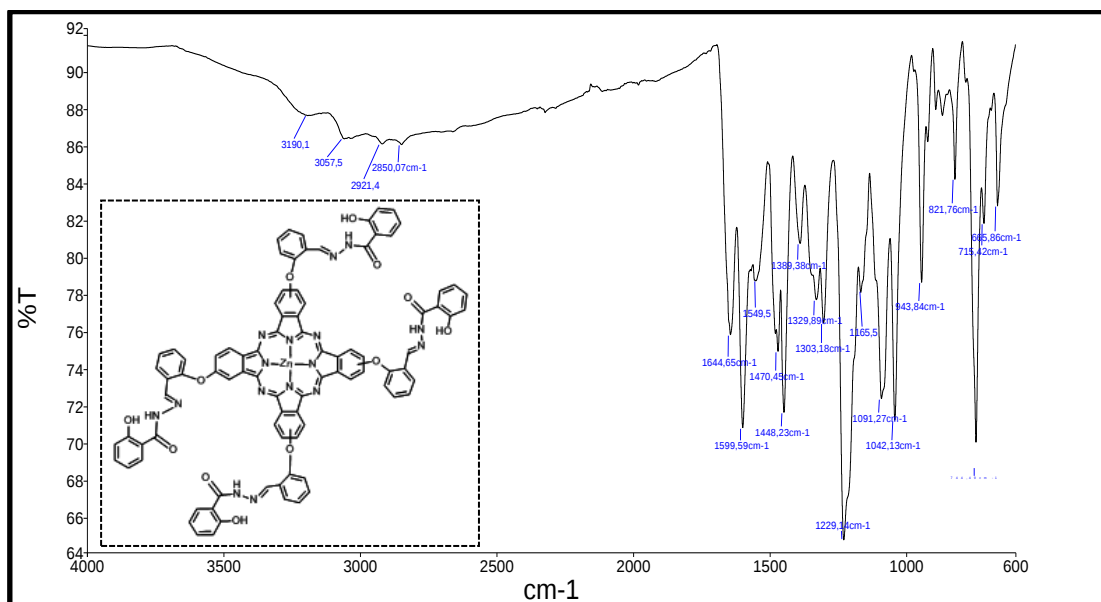
EK 20: Tetrakis(2-formilfenoksi)-ftalosiyaninato]çinko(II) (**6**) ^{13}C -NMR Spektrumu



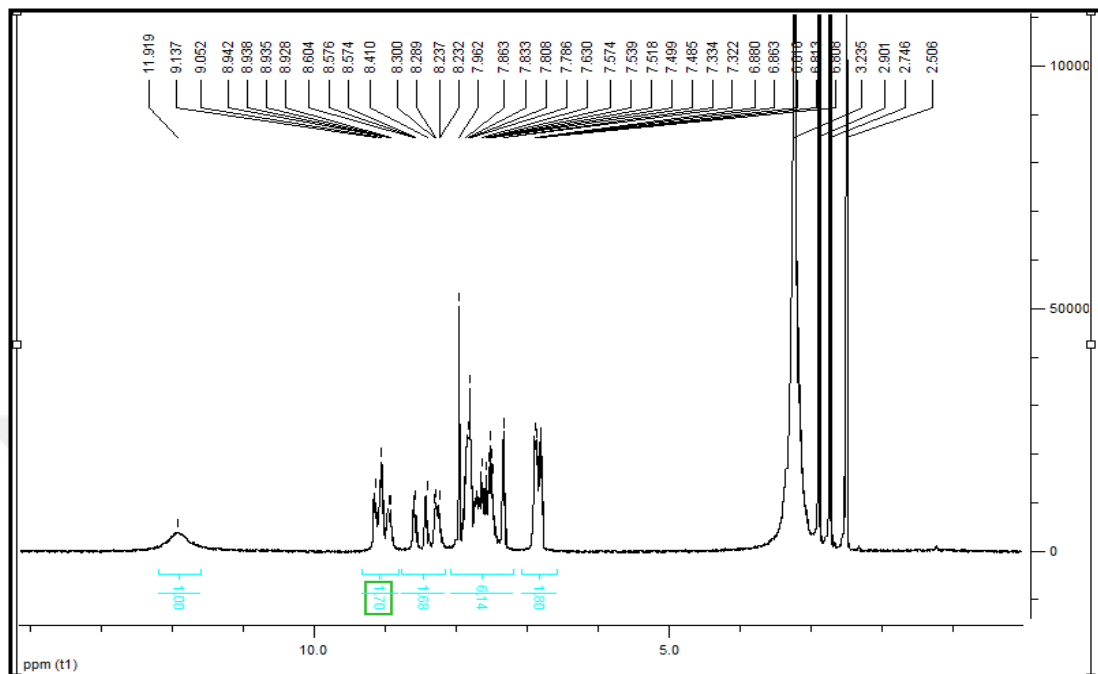
EK 21: Tetrakis(2-formilfenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (6) Kütle Spektrumu



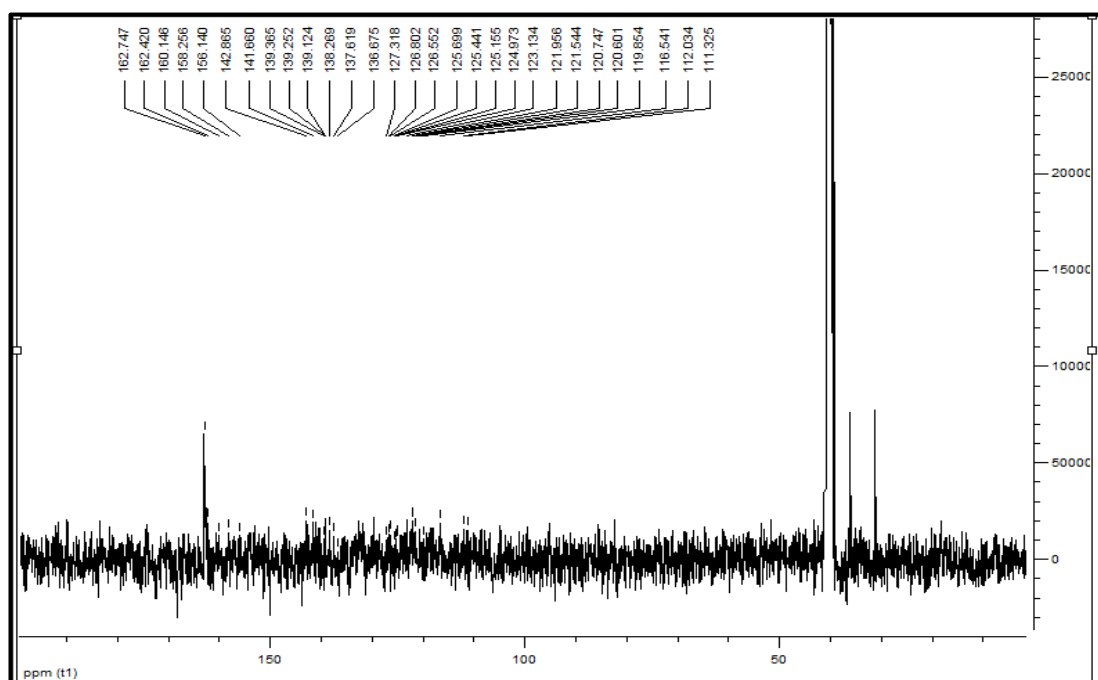
EK 22: Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (7) FT-IR Spektrumu



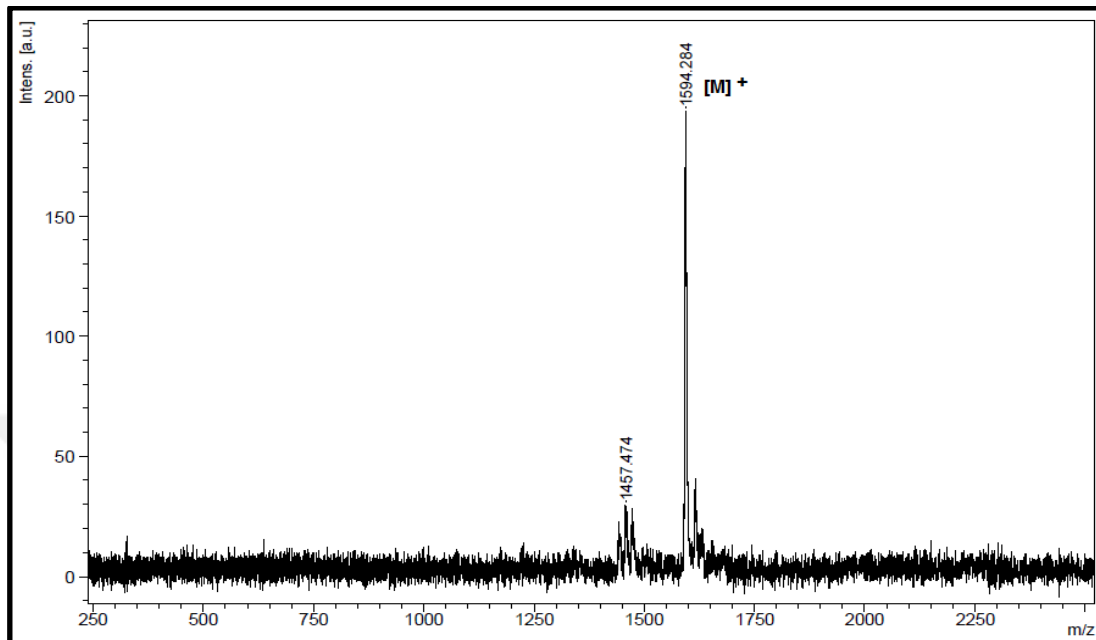
EK 23: Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi)-ftalosiyaninato]çinko(II) (7) ^1H -NMR
Spektrumu



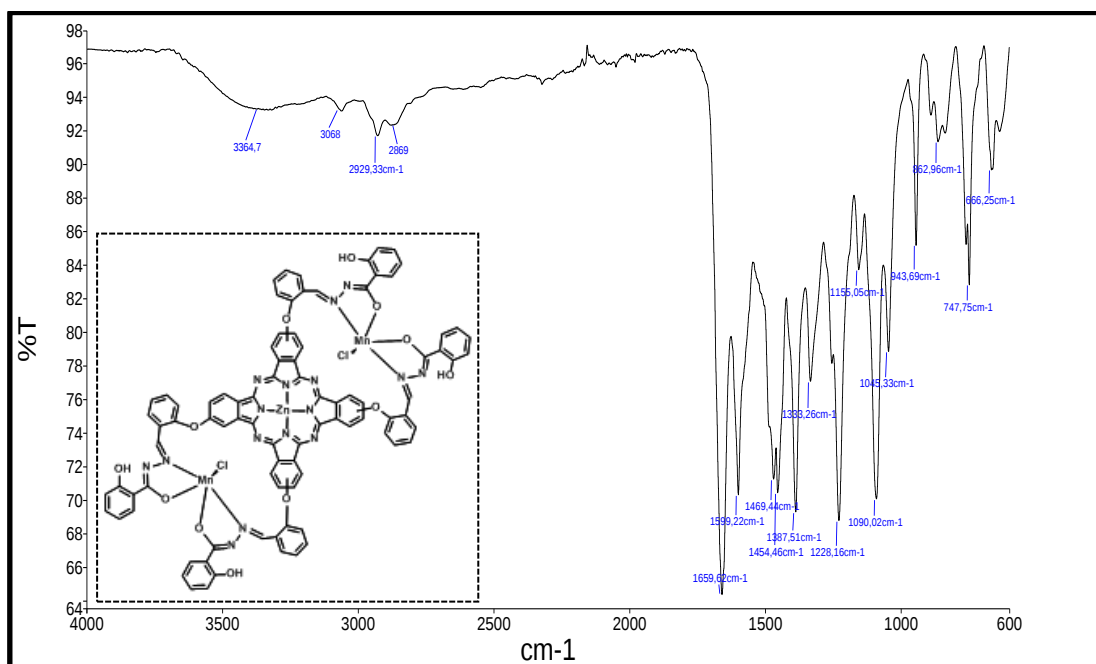
EK 24: Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi)-ftalosiyaninato]çinko(II) (7) ^{13}C -NMR
Spektrumu



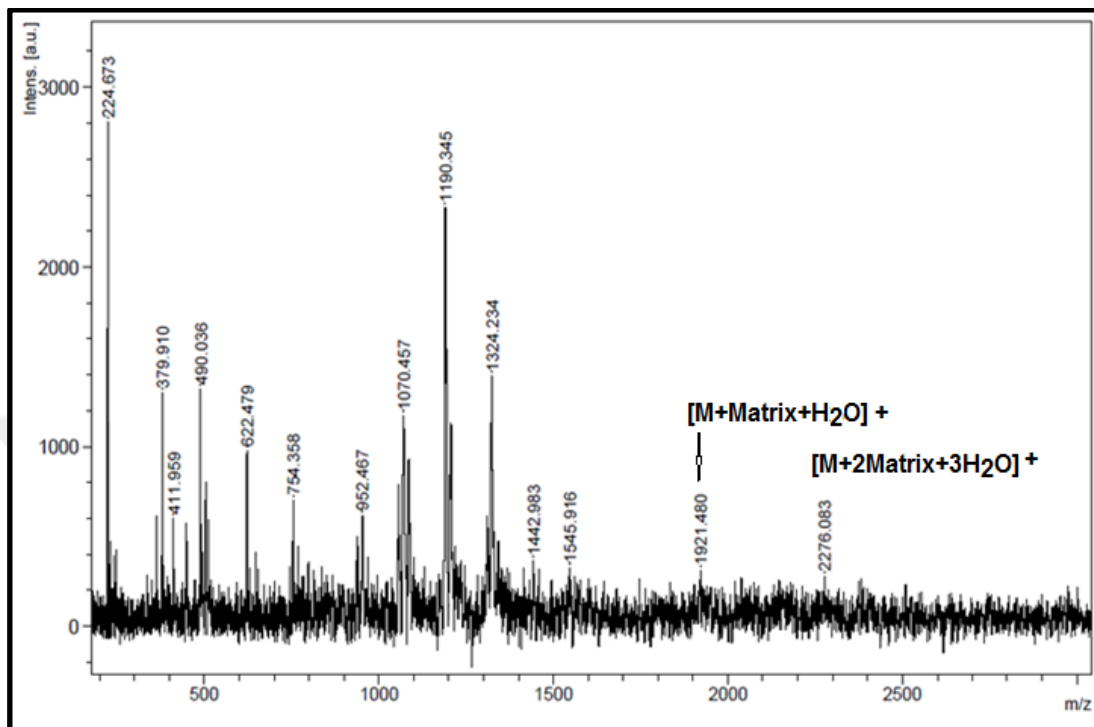
EK 25: Tetrakis [2-(salisilhidrazon)fenoksi]-ftalosiyaninato]çinko(II) (**7**) Kütle Spektrumu



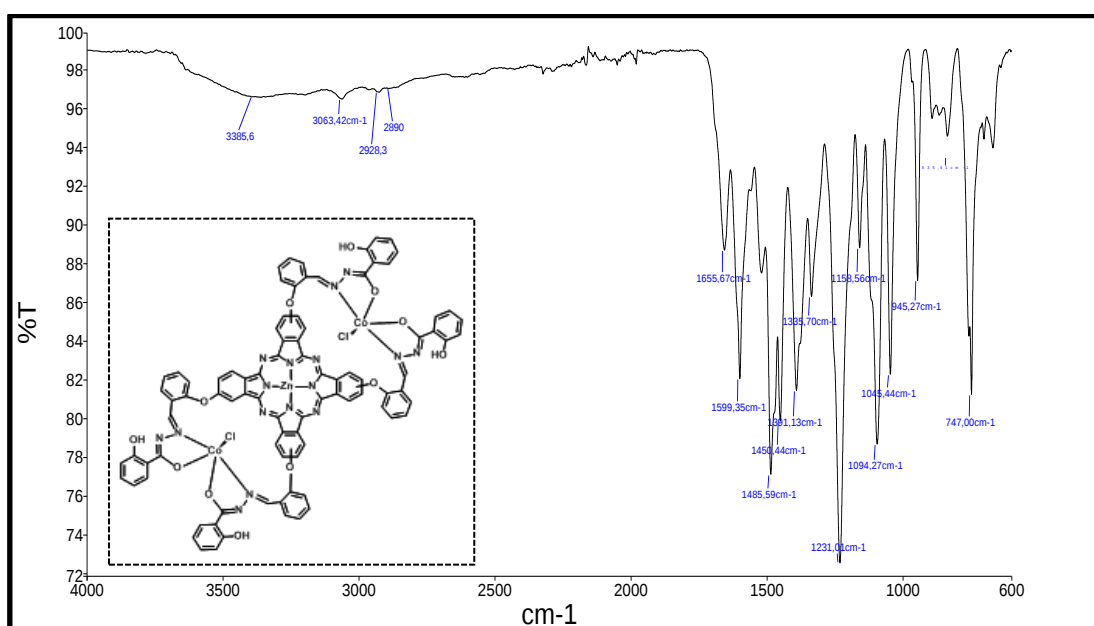
EK 26: Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyanin çinko(II) (**8**) FT-IR Spektrumu



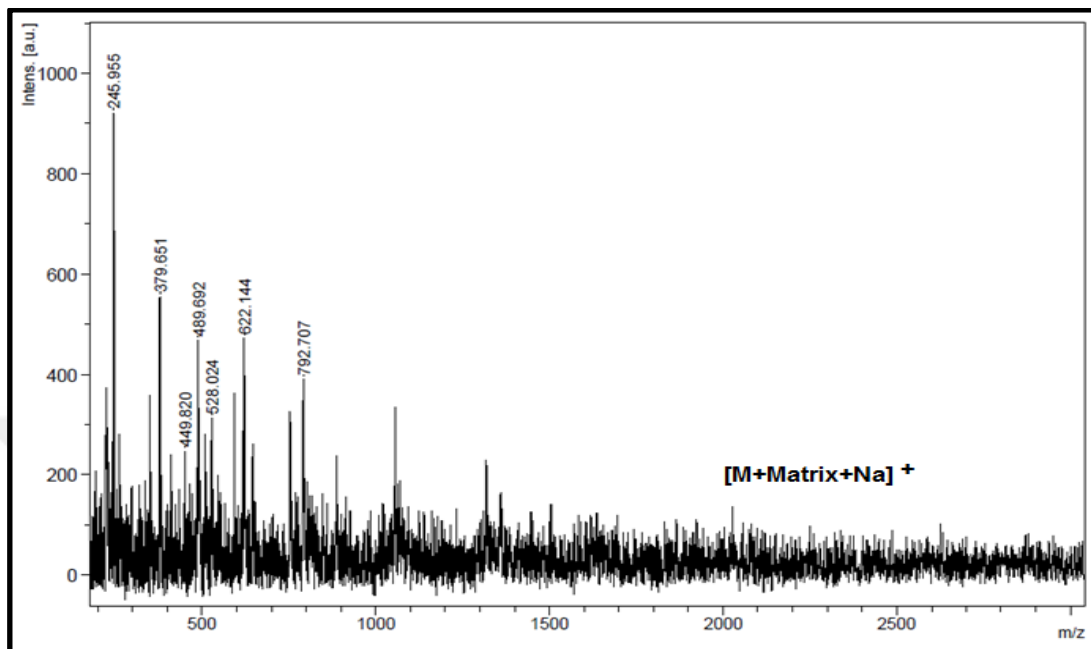
EK 27: Bis [bis(salisilhidrazon)fenoksi)mangan(III)]ftalosiyaninçinko(II) (**8**) Kütle Spektrumu



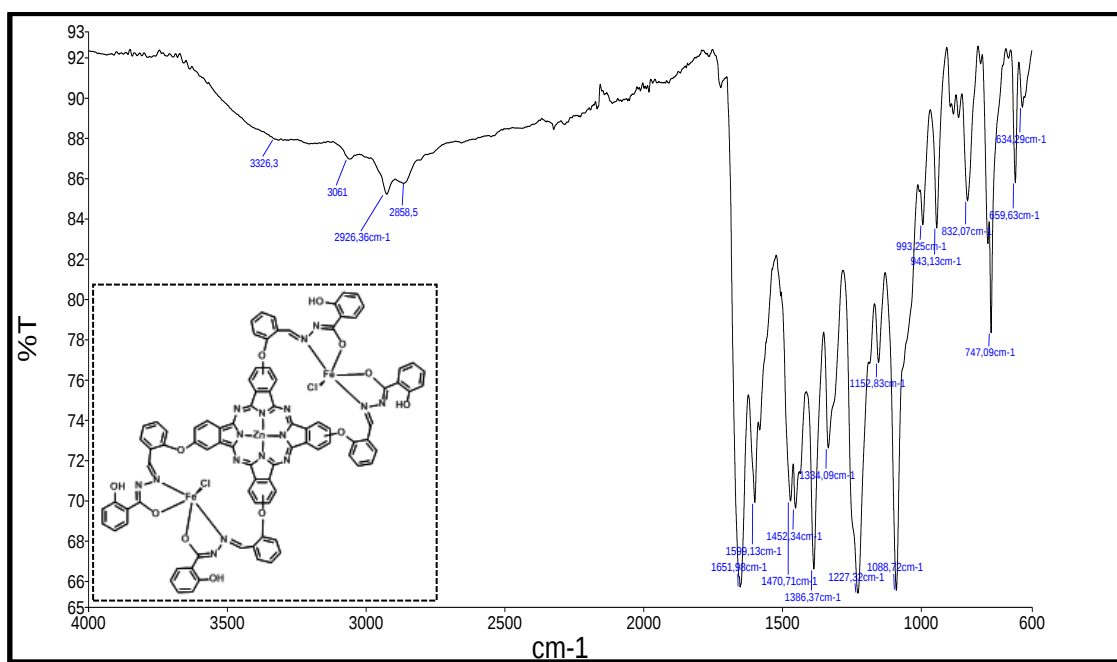
EK 28: Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi)kobalt(III)]ftalosiyanin çinko(II) (**9**) FT-IR Spektrumu



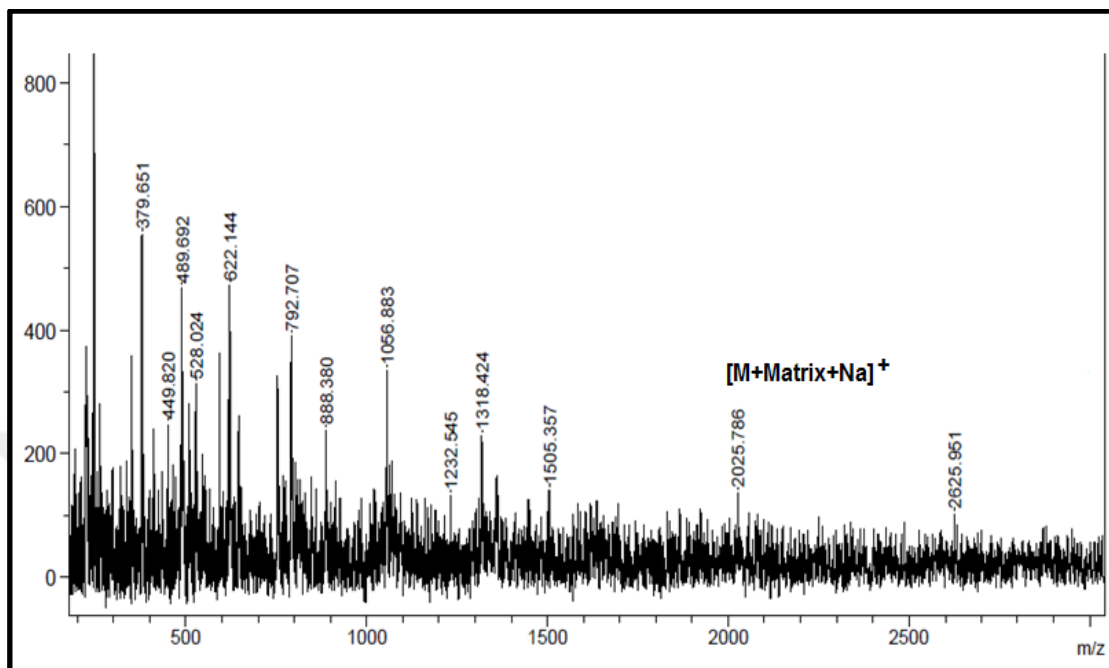
EK 29: Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi]kobalt(III)]ftalosiyaninçinko(II) (**9**) Kütle Spektrumu



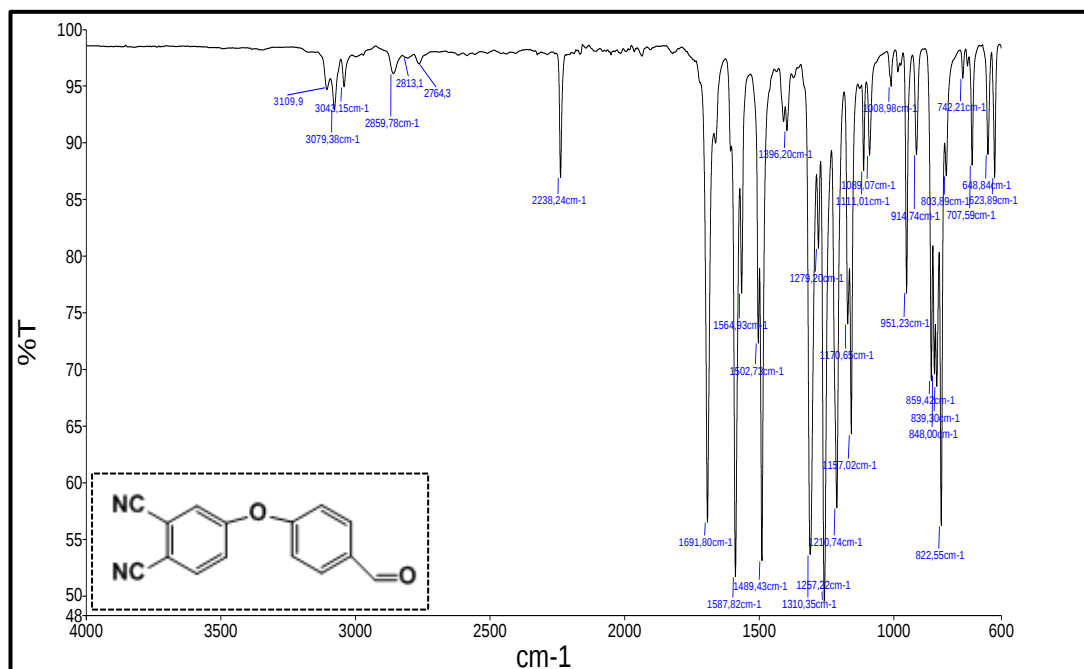
EK 30: Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi]demir(III)]ftalosiyanin çinko(II) (**10**) FT-IR Spektrumu



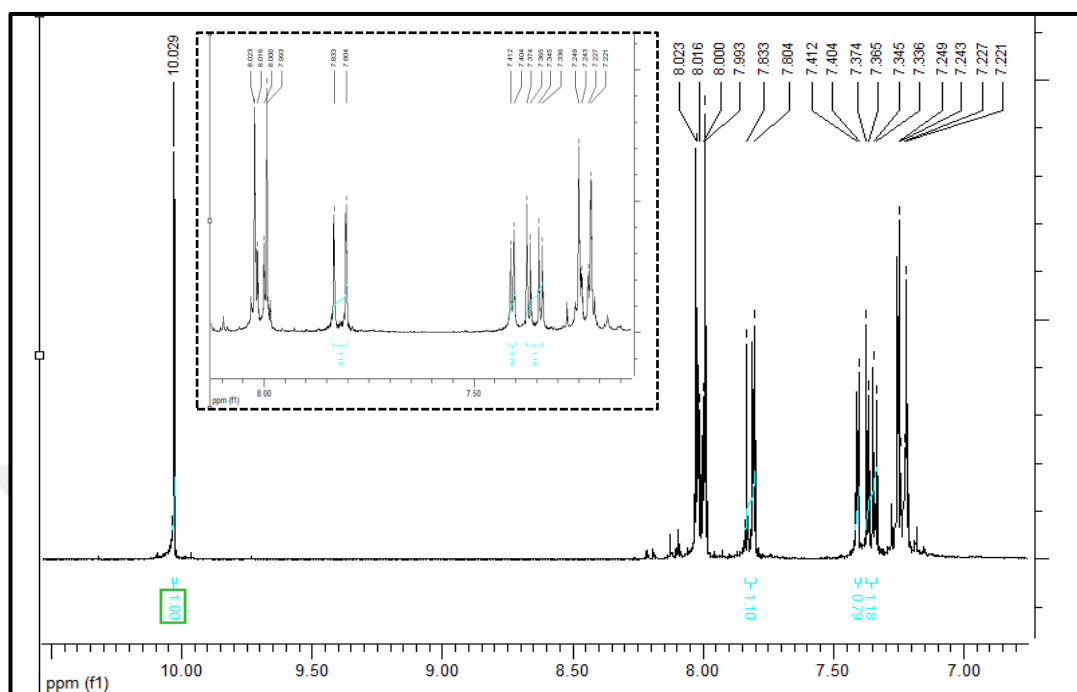
EK 31: Bis [bis (salisilhidrazon)fenoksi]demir(III)]ftalosiyenin çinko(II) (**10**) Kütle Spektrumu



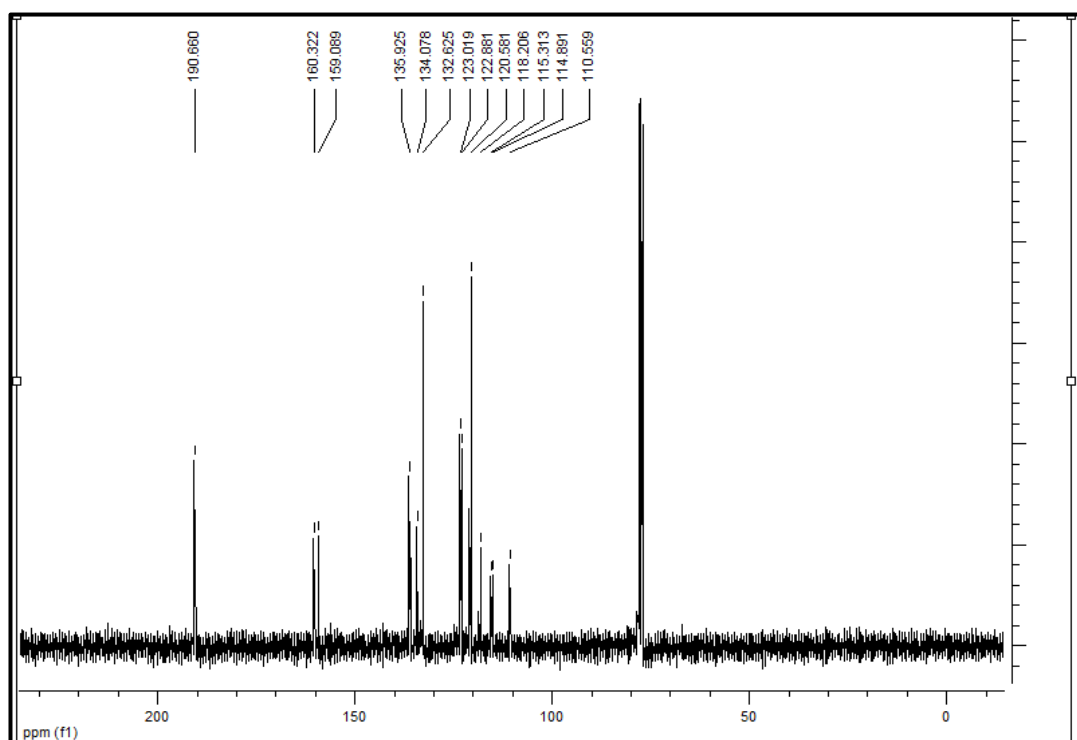
EK 32: 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) FT-IR spektrumu



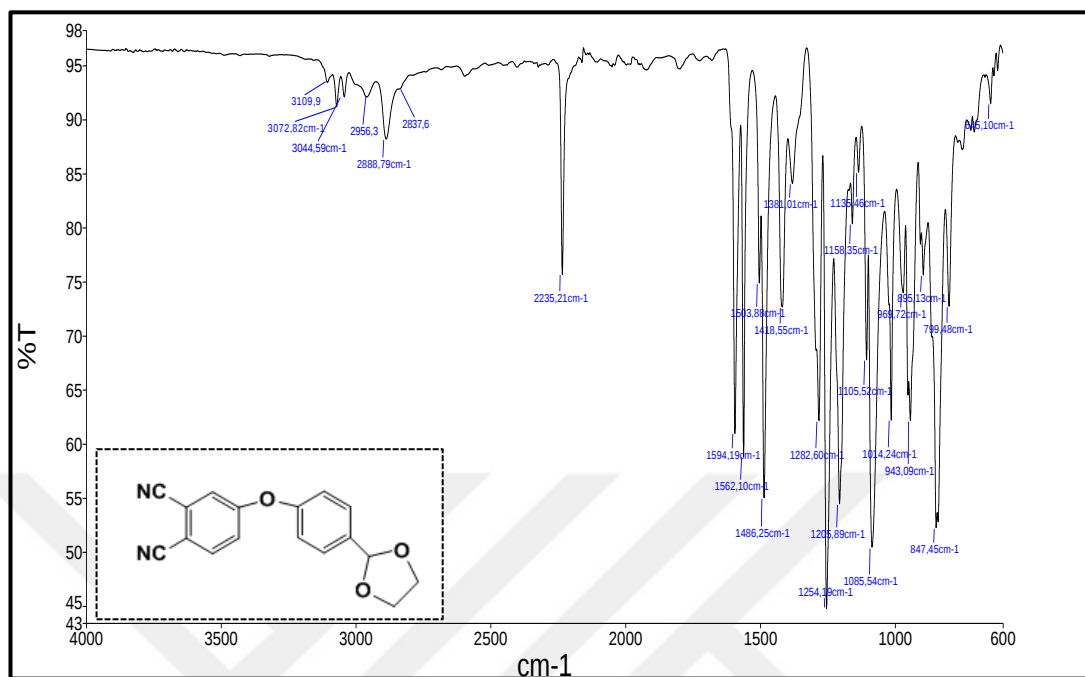
EK 33: 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) ^1H -NMR spektrumu



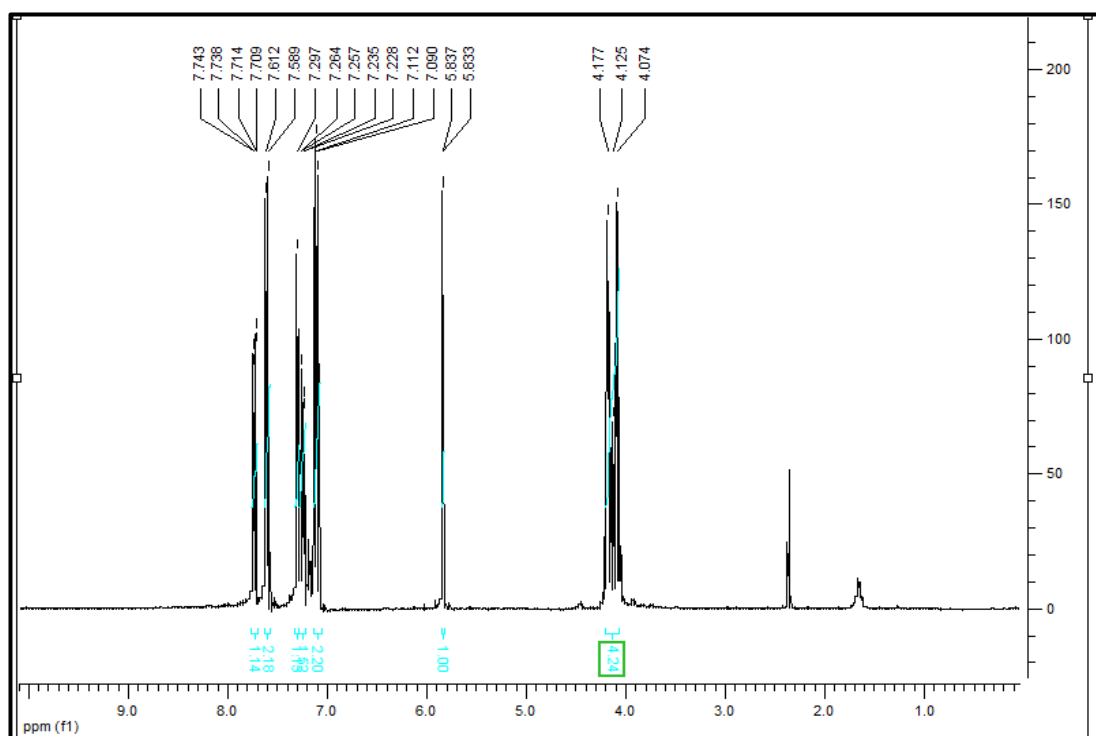
EK 34: 4-(4-formilfenoksi)ftalonitril (**11**) ^{13}C -NMR spektrumu



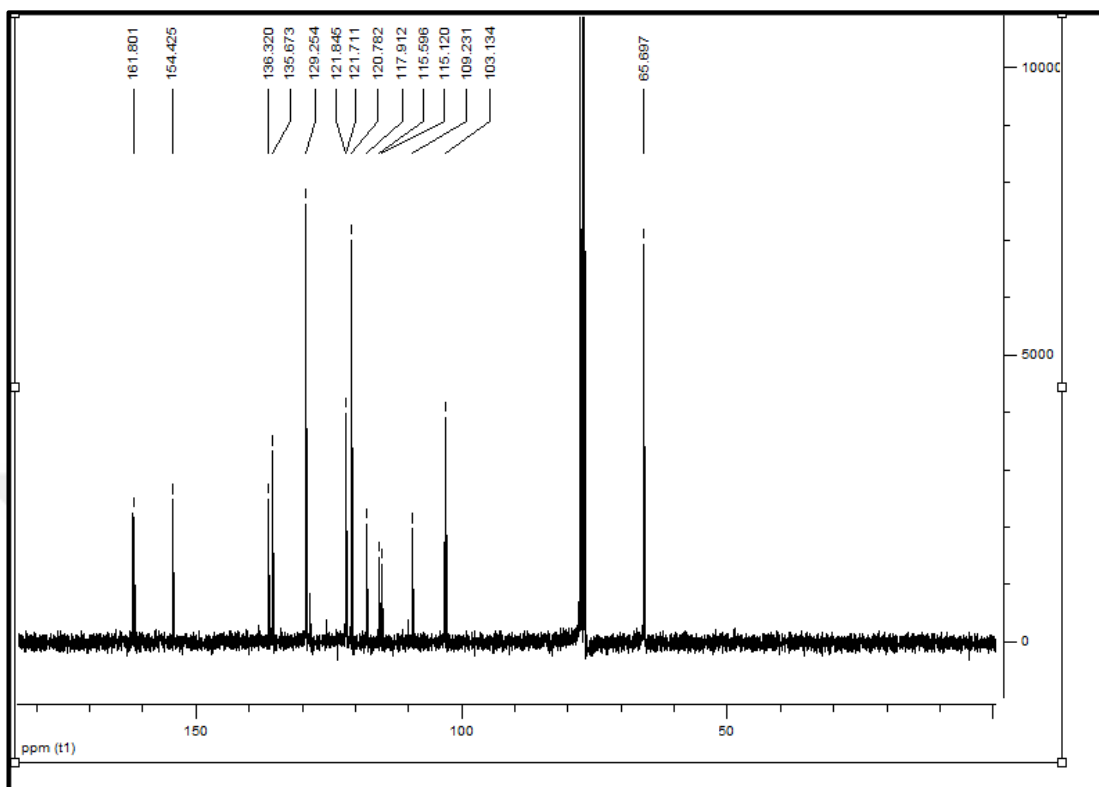
EK 35: 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) FT-IR spektrumu



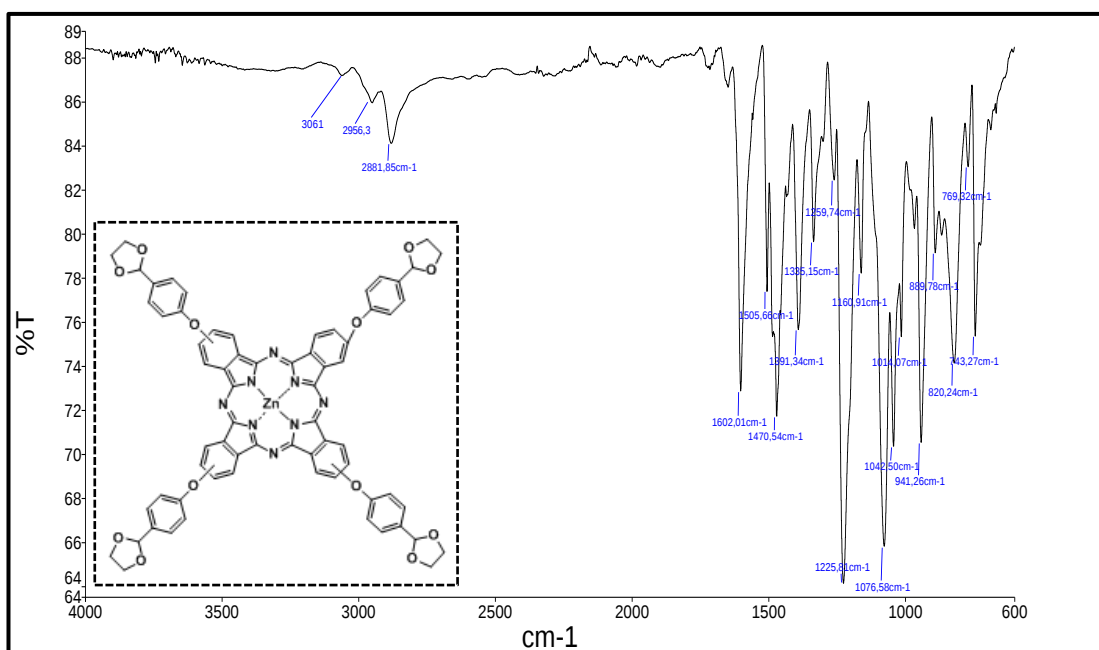
EK 36: 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) ¹H-NMR spektrumu



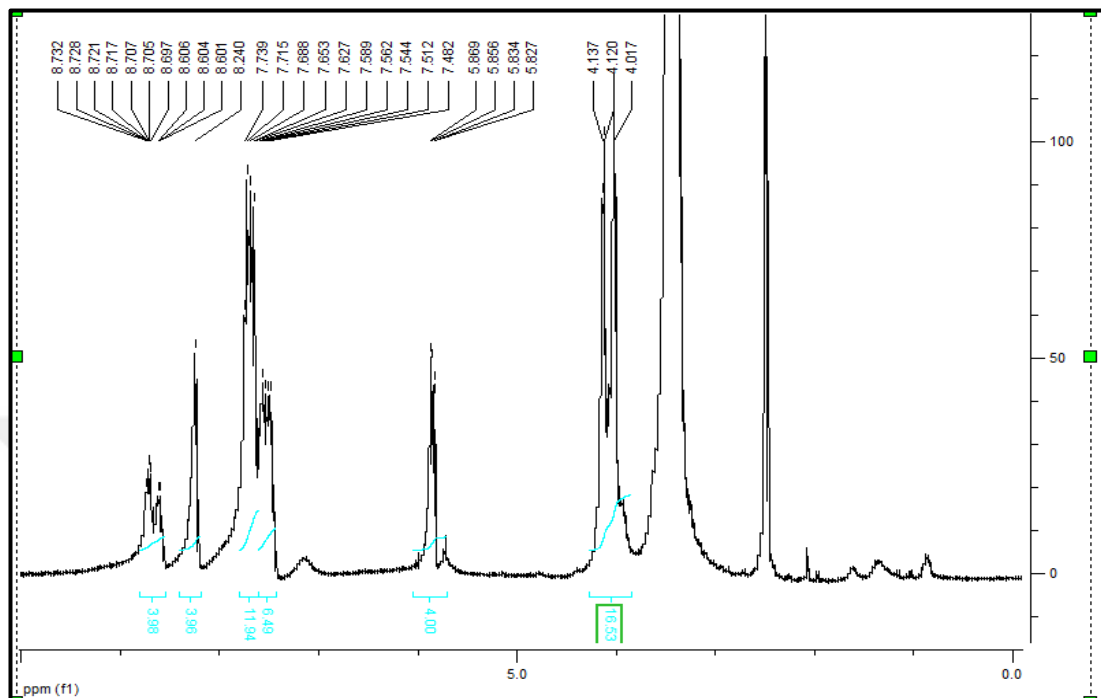
EK 37: 4-(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)ftalonitril (**12**) ^{13}C -NMR spektrumu



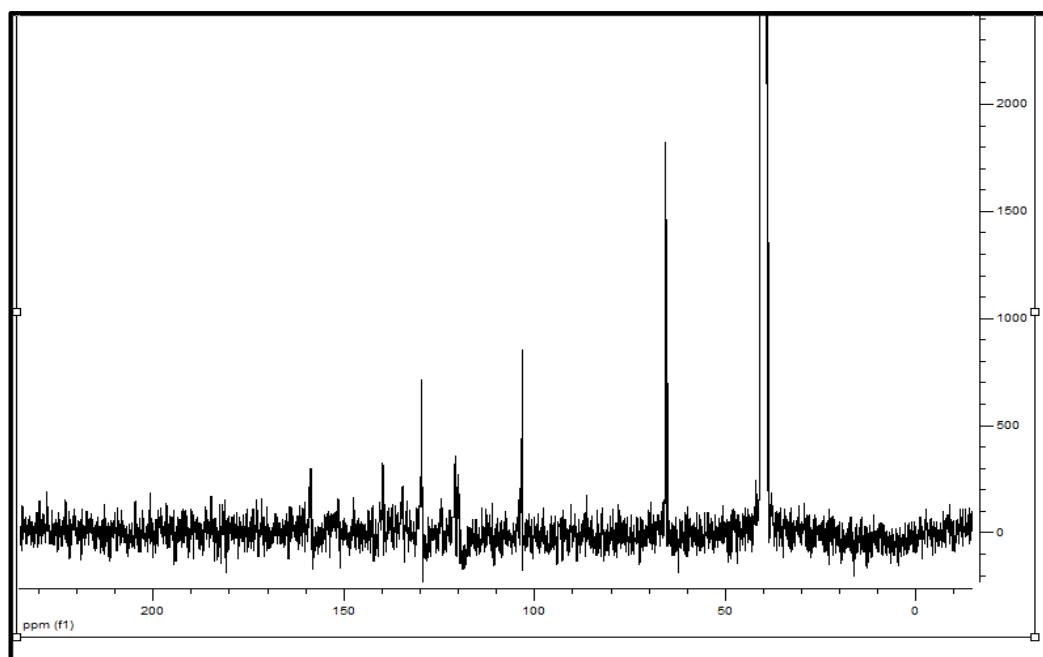
EK 38: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyanimato]çinko(II) (**13**) FT-IR spektrumu



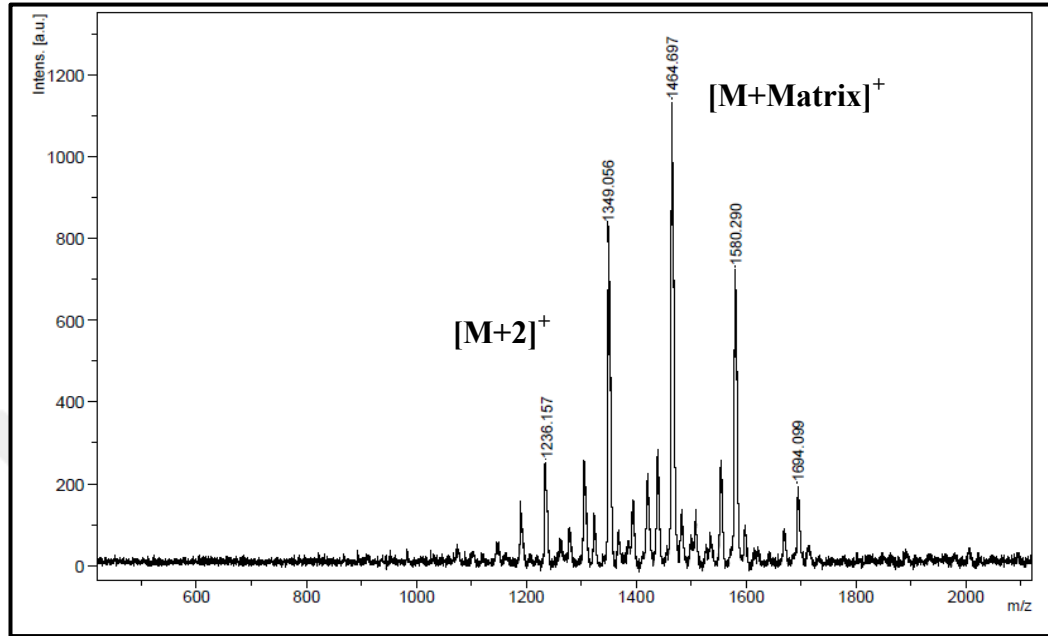
EK 39: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyaninato]çinko(II) (13)
¹H-NMR spektrumu



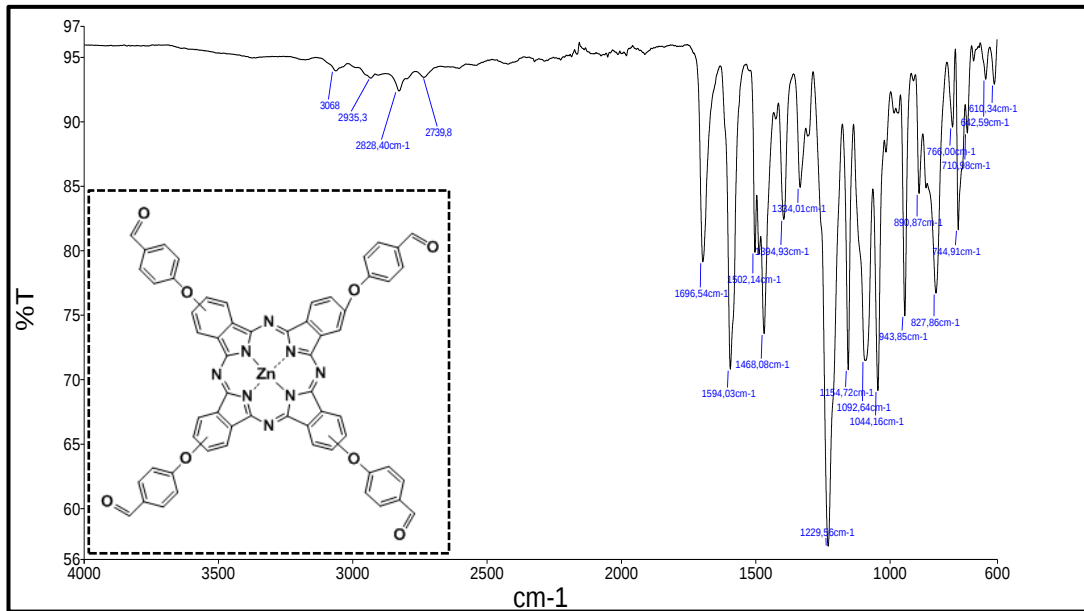
EK 40: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyaninato]çinko(II) (13)
¹H-NMR spektrumu



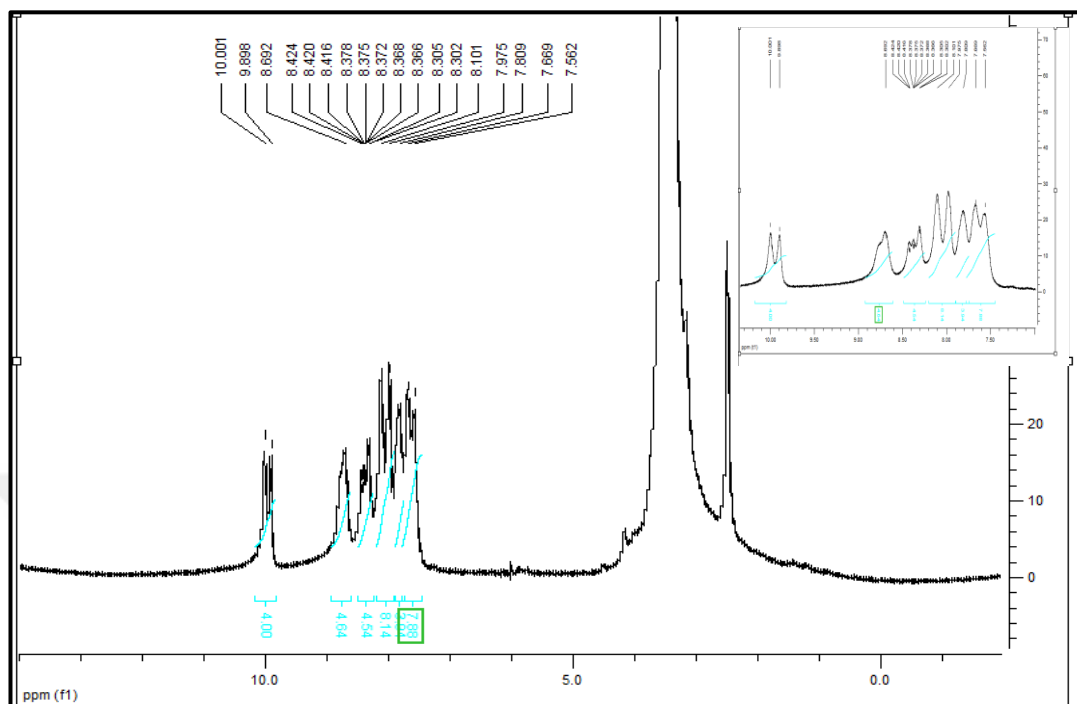
EK 41: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyaninato]çinko(II) (**13**) Kütle Spektrumu



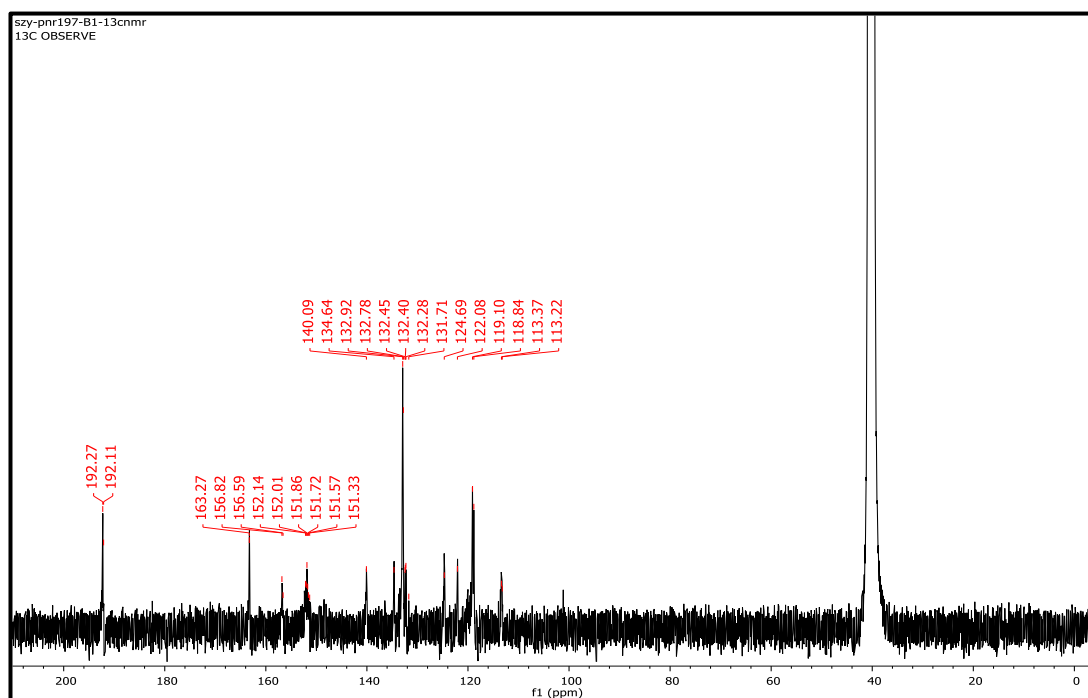
EK 42: Tetrakis [(4-formilfenoksi)]-ftalosiyaninatoçinko(II) (**14**) FT-IR spektrumu



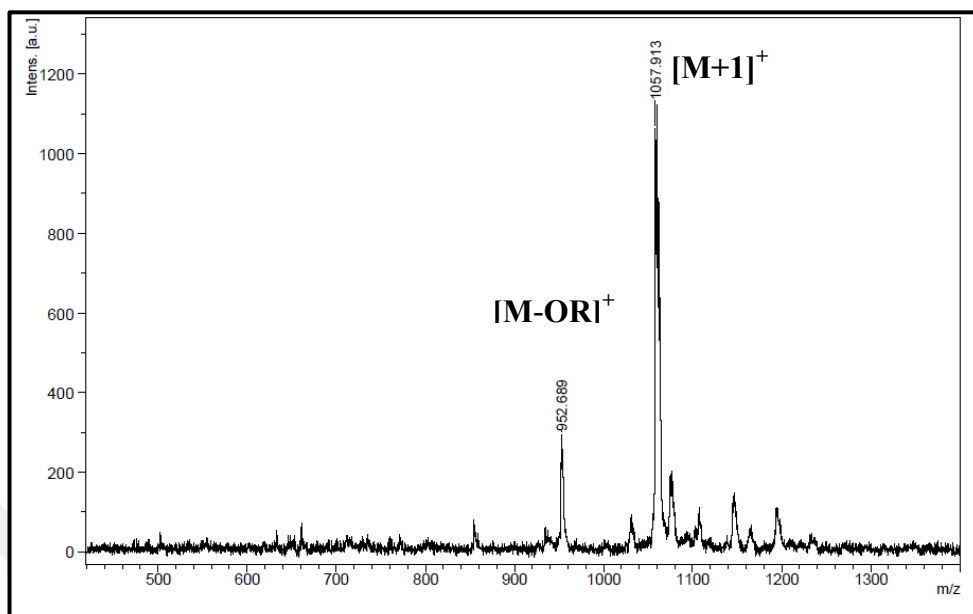
EK 43:Tetrakis [(4-formilfenoksi)]-ftalosiyaniatoçinko(II) (**14**) ¹H-NMR spektrumu.



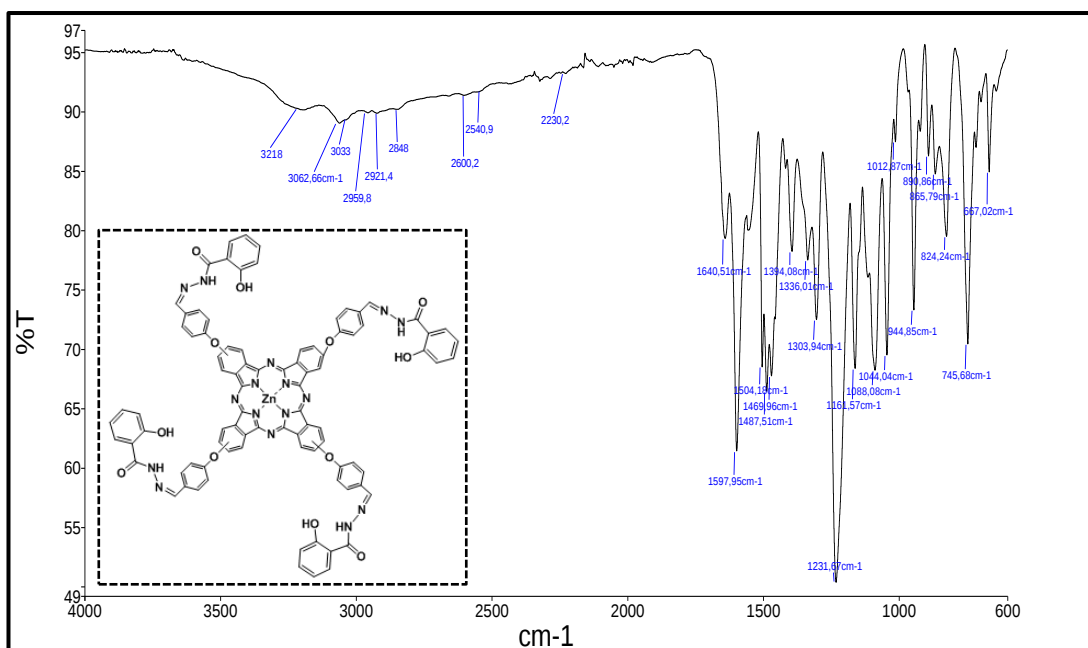
EK 44:Tetrakis [(4-formilfenoksi)]-ftalosiyanimatoçinko(II) (**14**) ¹³C-NMR
Spektrumu



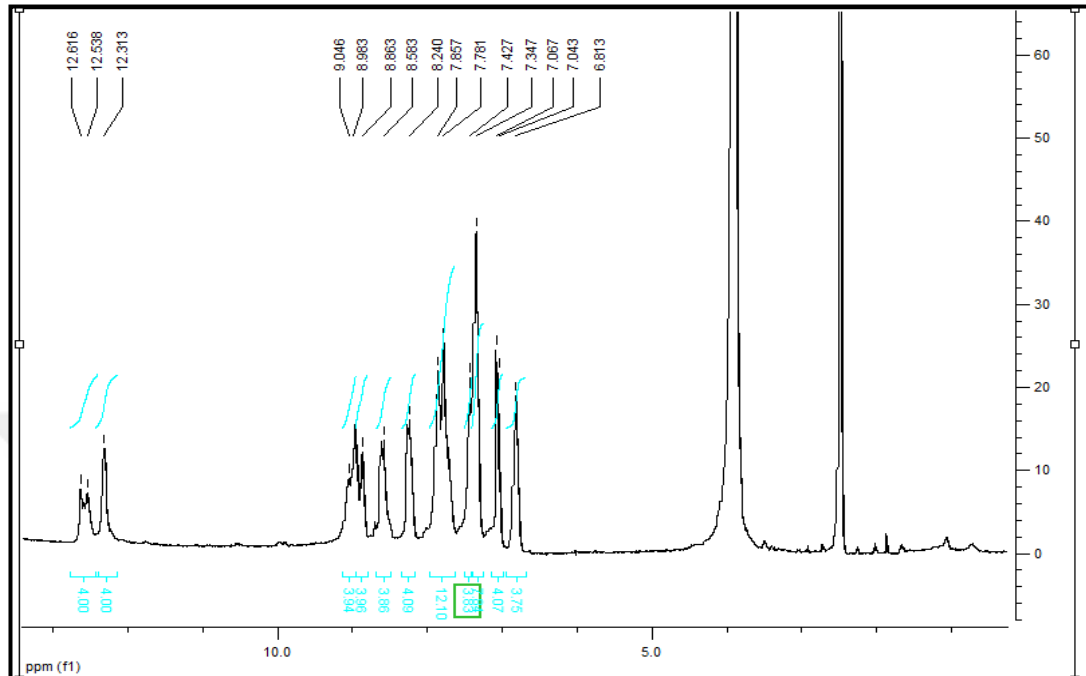
EK 45: Tetrakis [(4-formilfenoksi)]-ftalosiyaninatoçinko(II) (**14**) Kütle spektrumu



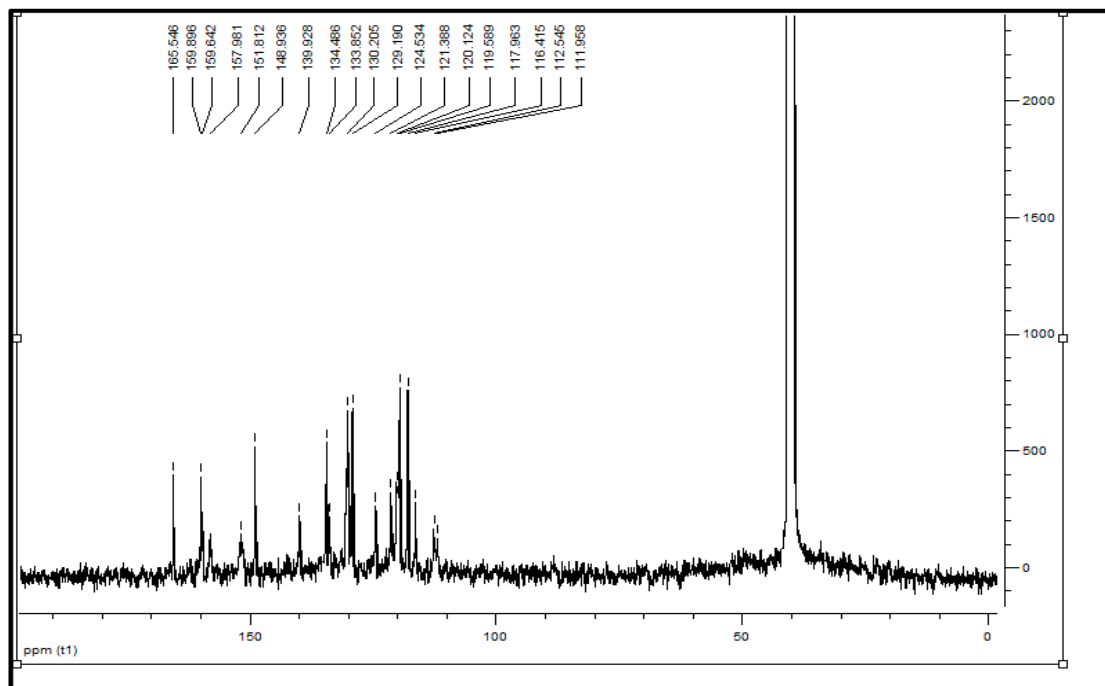
EK 46: Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]-ftalosiyaninatoçinko(II) (**15**) FT-IR Spektrumu



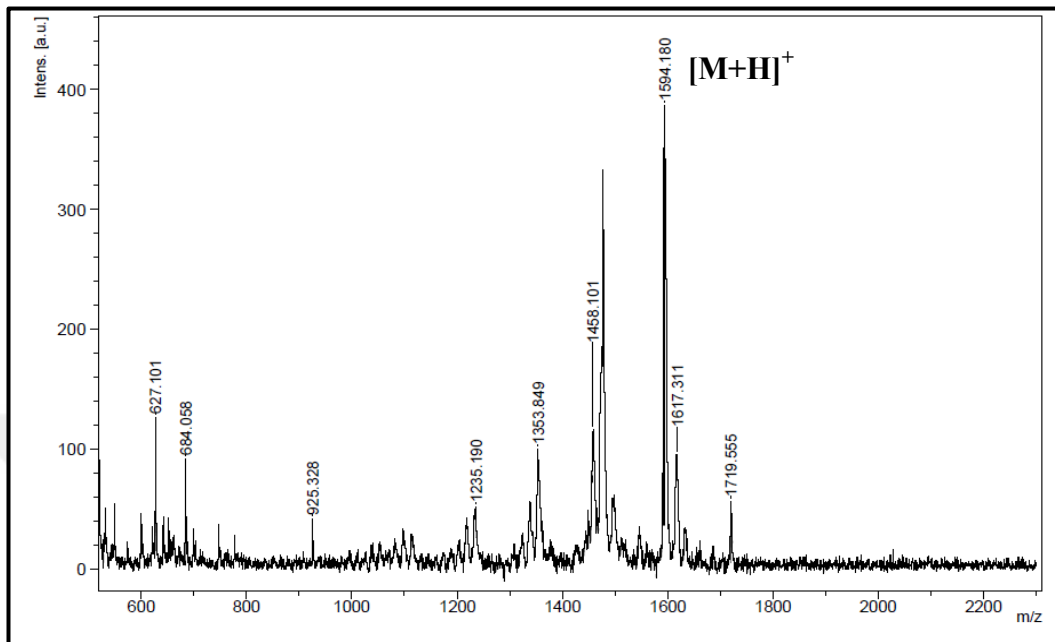
EK 47: Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]-ftalosiyanimato çinko(II) (**15**) ^1H -NMR spektrumu



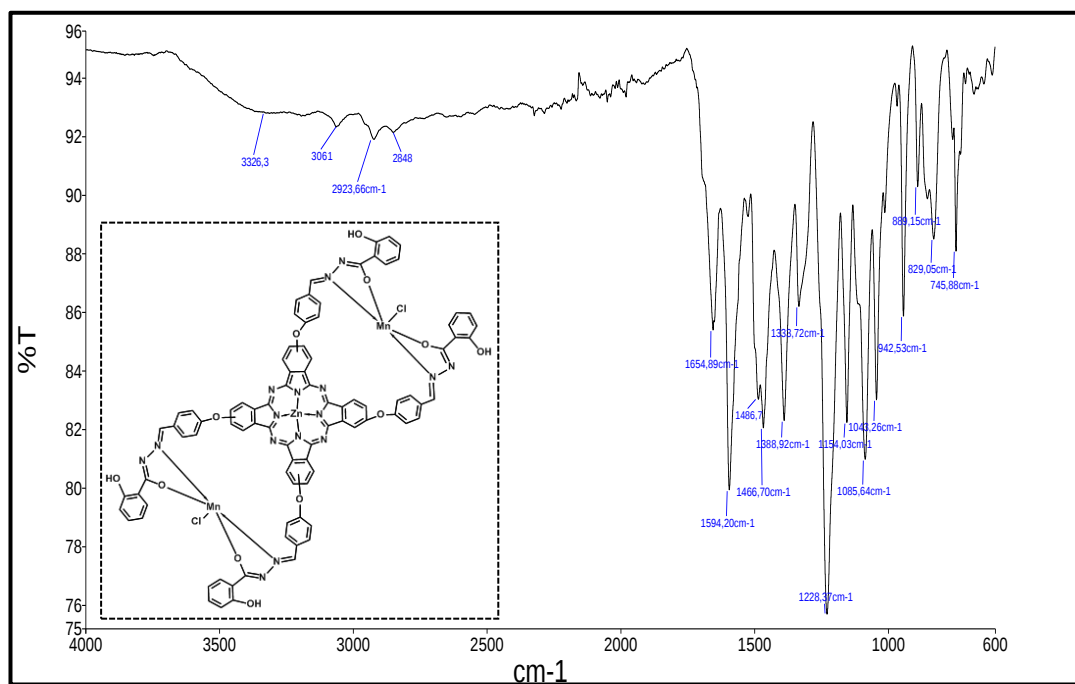
EK 48: Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]-ftalosiyanimato çinko(II) (**15**) ^{13}C -NMR Spektrumu



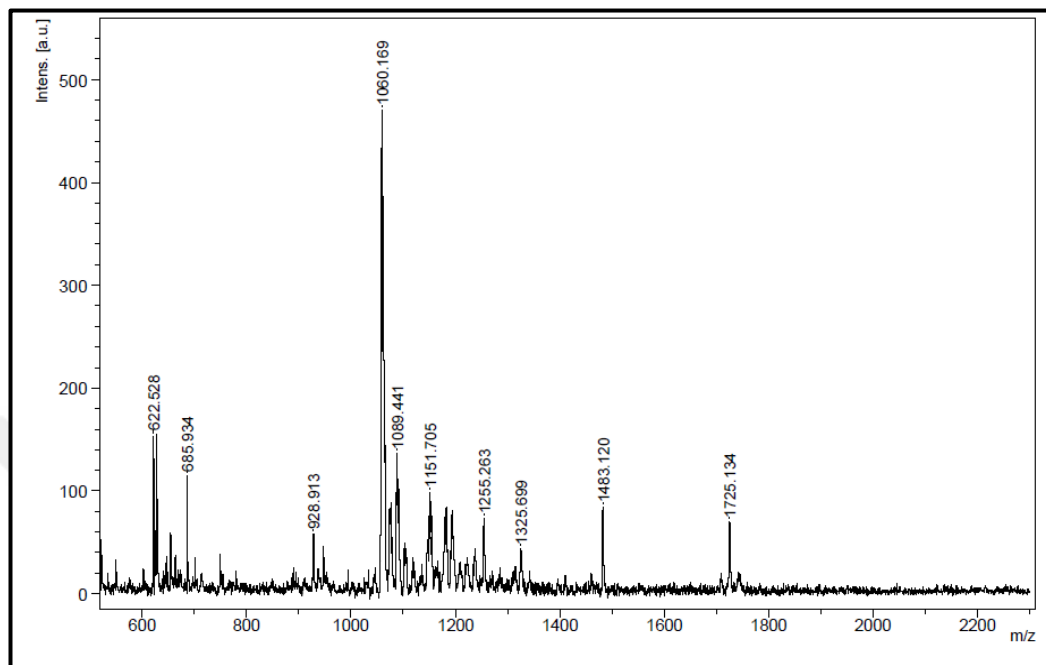
EK 49: Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]-ftalosiyaninato çinko(II) (**15**) Kütle Spektrumu



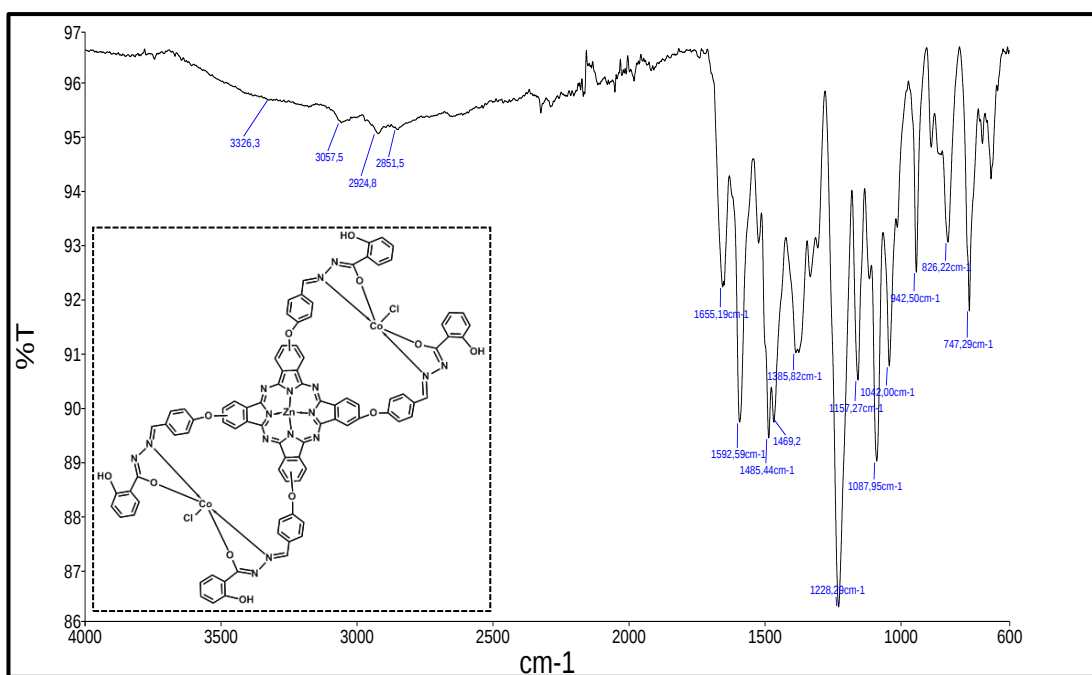
EK 50: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)] ftalosiyaninatoçinko(II) (**16**) FT-IR Spektrumu



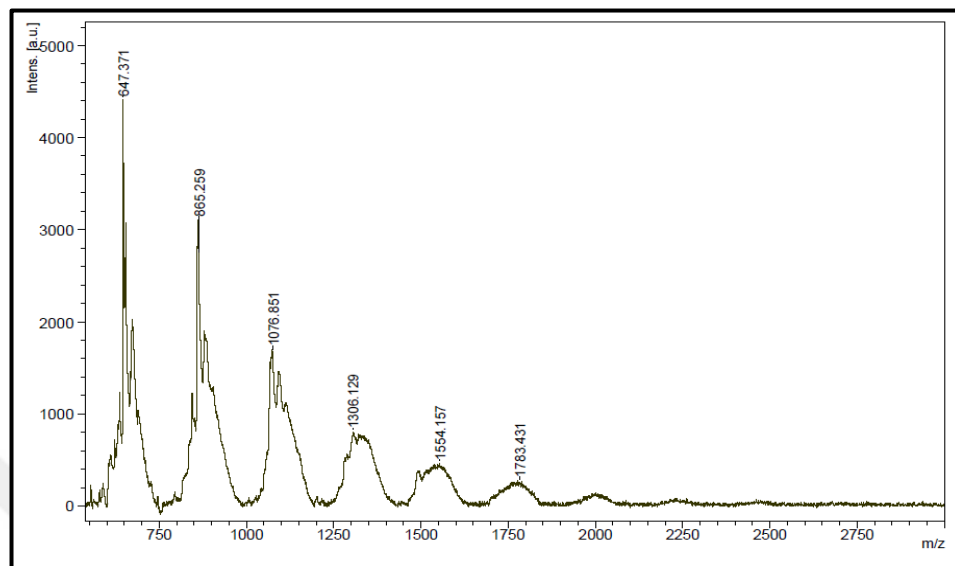
EK 51: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)] ftalosiyaninato çinko(II) (16)
Kütle spektrumu



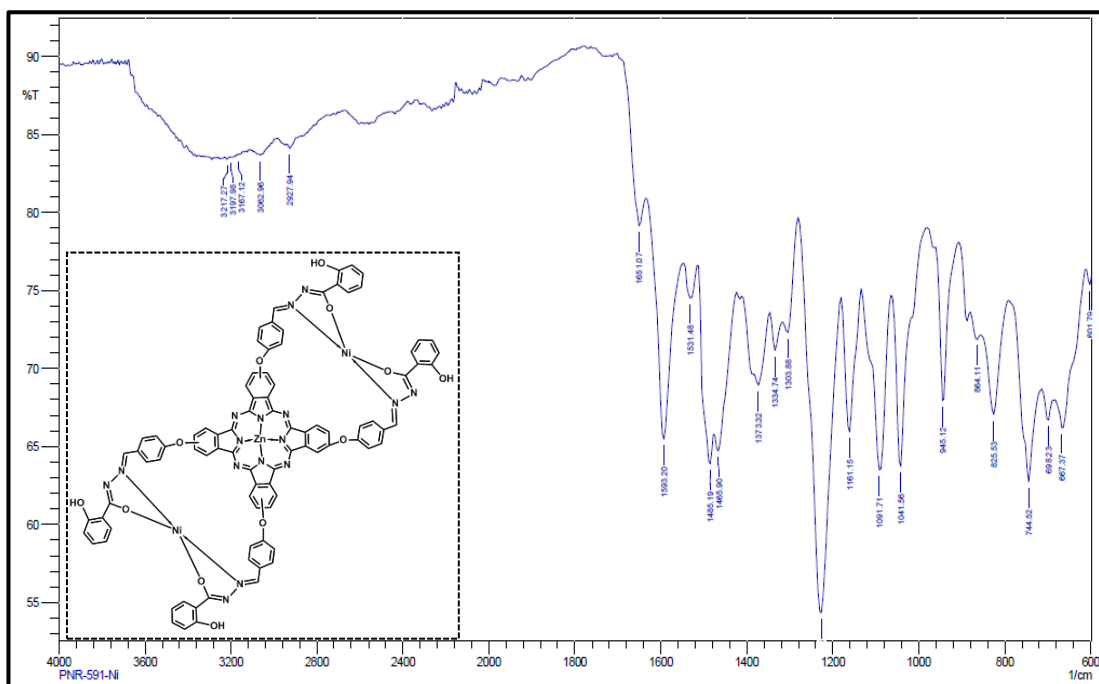
EK 52: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)] ftalosiyaninato çinko(II) (17) FT-IR
Spektrumu



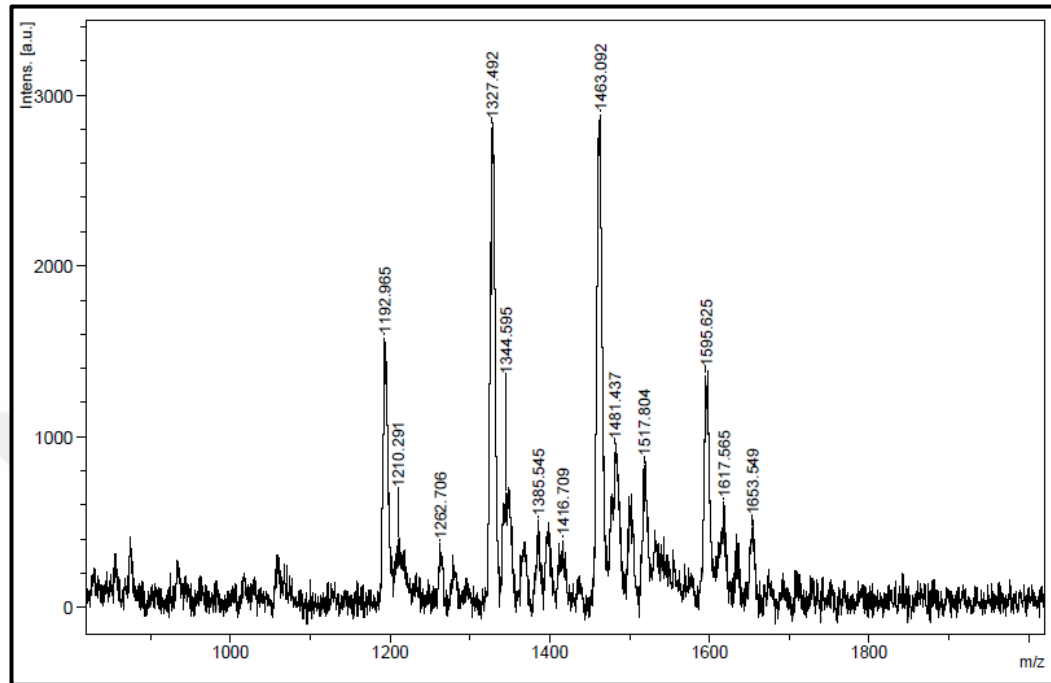
EK 53: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)] ftalosiyanimatoçinko(II) (**17**) Kütle Spektrumu



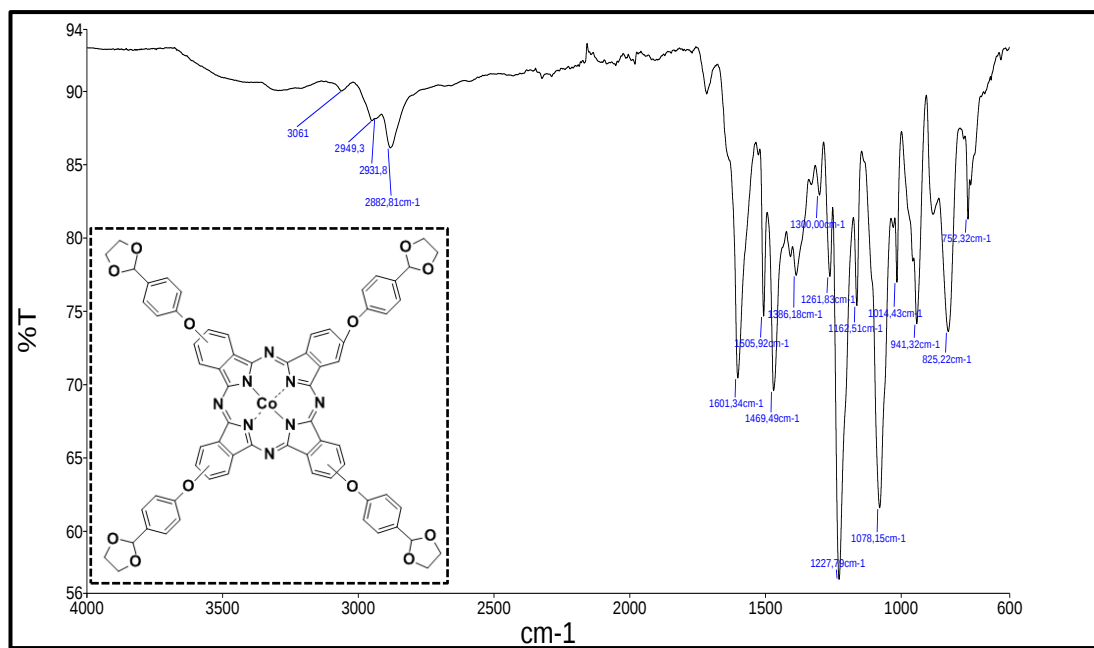
EK 54: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)-ftalosiyanimato] çinko(II) (**18**) FT-IR Spektrumu



EK 55: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)-ftalosiyanimato] çinko(II) (**18**) Kütüle Spektrumu

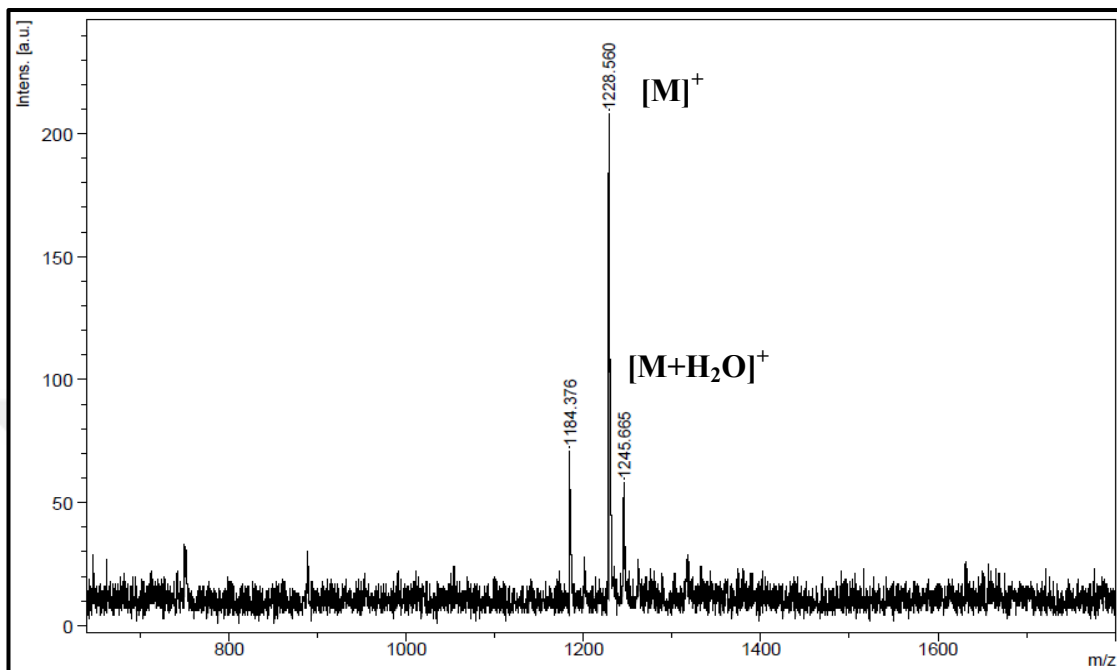
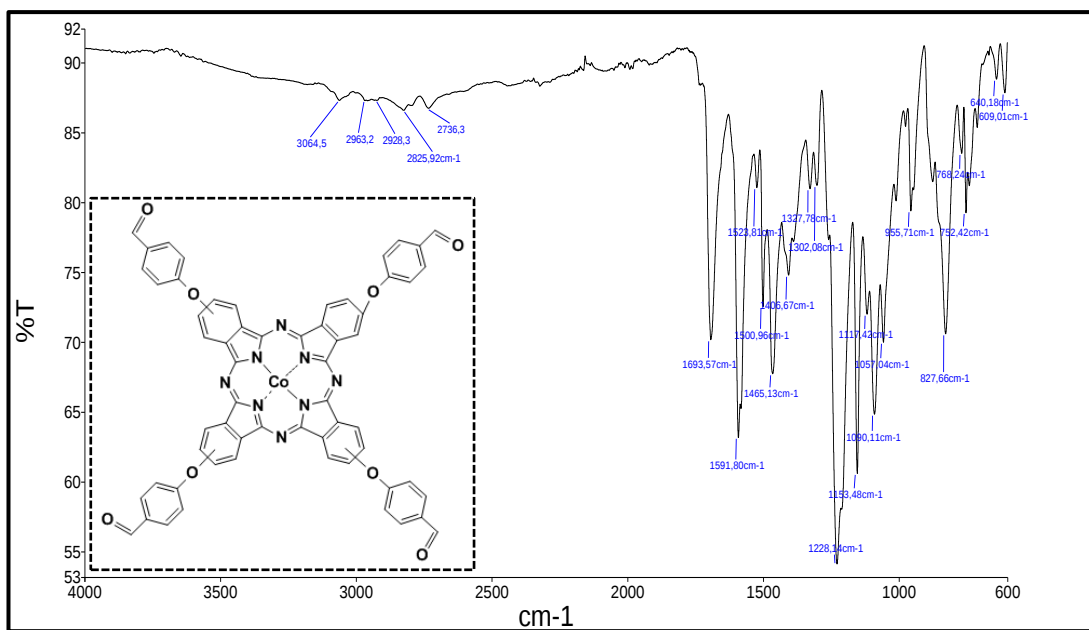


EK 56: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyanimato] kobalt(II) (**19**) FT-IR spektrumu

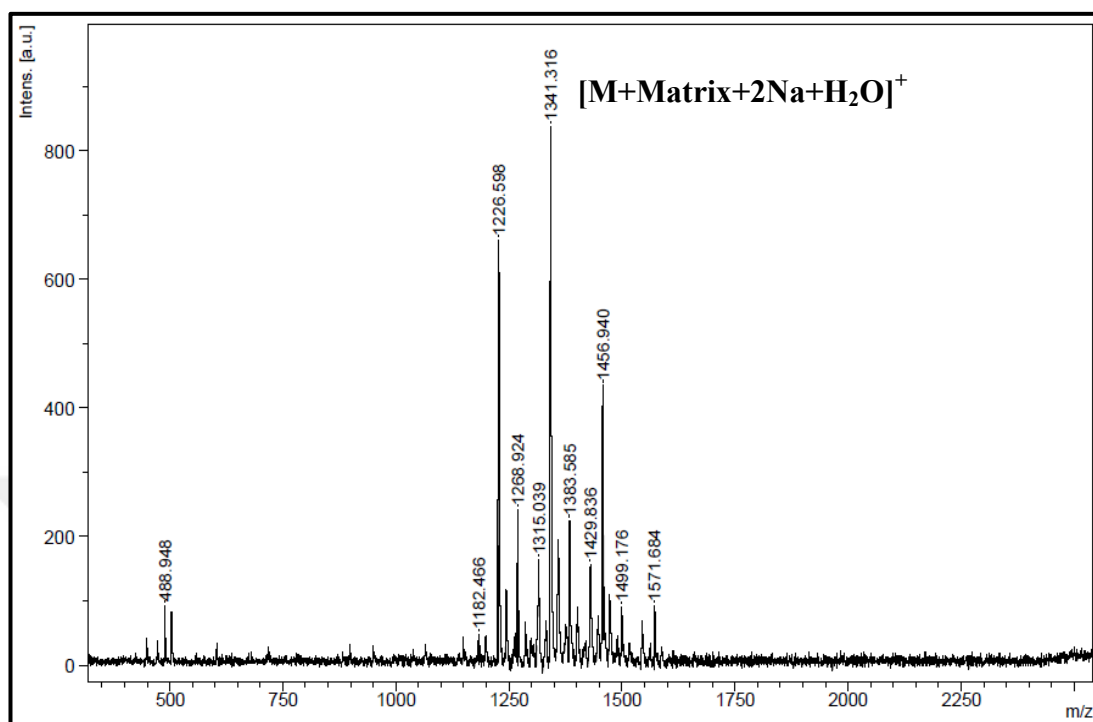


EK 57: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyanimato] kobalt(II) (**19**)

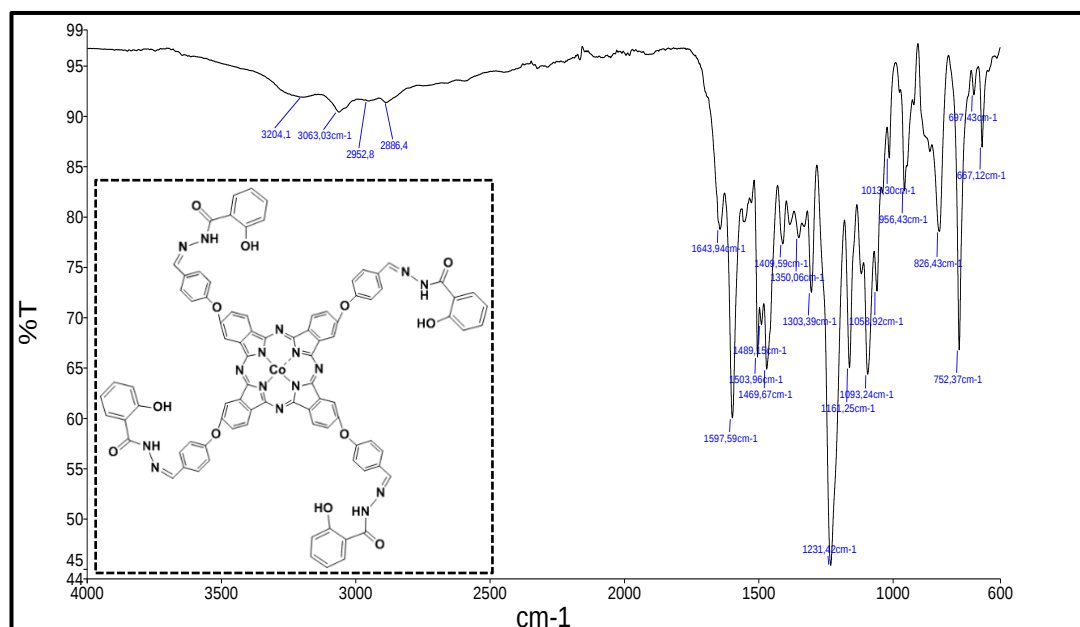
Kütle spektrumu

**EK 58:** Tetrakis [(4-formilfenoksi)-ftalosiyanimato] kobalt(II) (**20**) FT-IR spektrumu

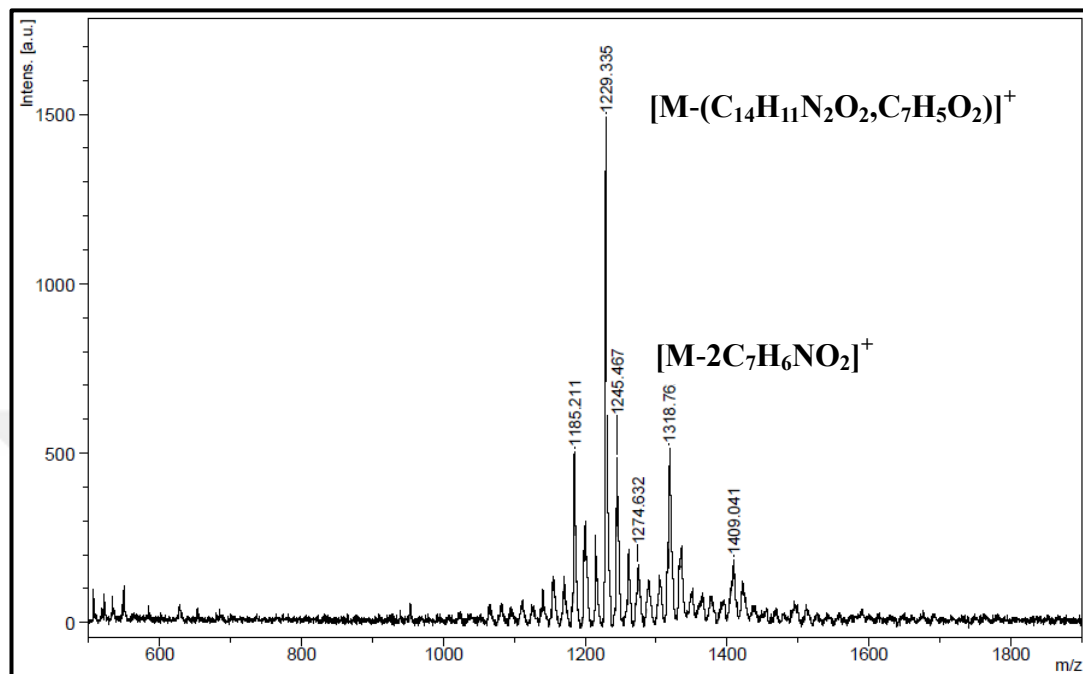
EK 59: Tetrakis [(4-formilfenoksi)-ftalosiyaninato] kobalt(II) (**20**) Kütle spektrumu



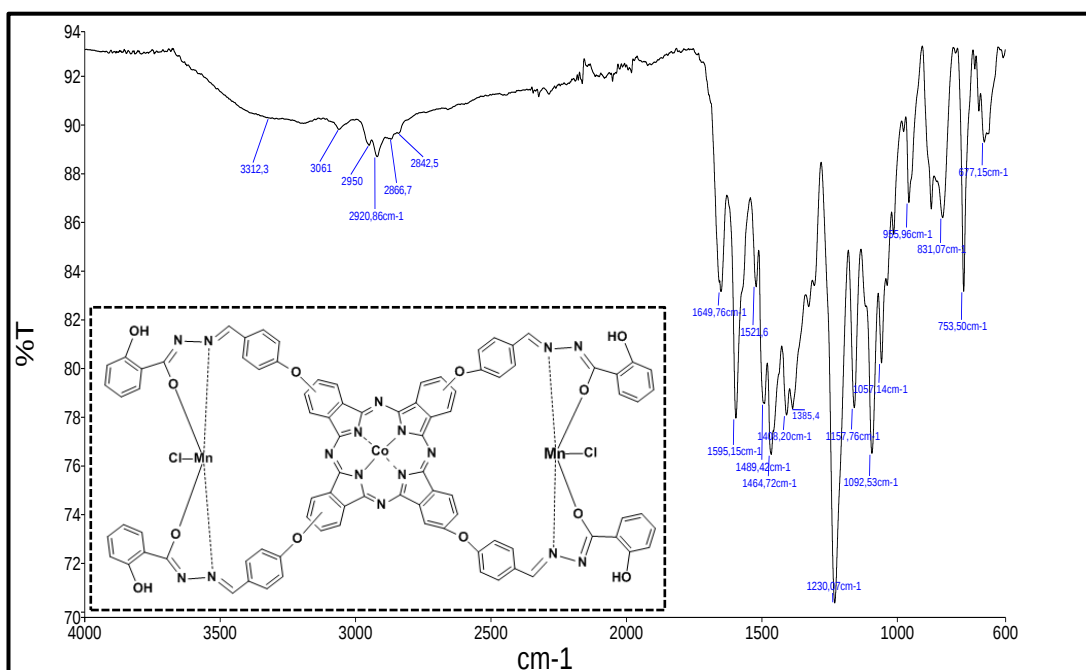
EK 60: Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]-ftalosiyaninato] kobalt(II) (**21**) FT-IR spektrumu



EK 61: Tetrakis [4-(salisilhidrazon)fenoksi]-ftalosiyaninato] kobalt(II) (**21**) Kütüle spektrumu



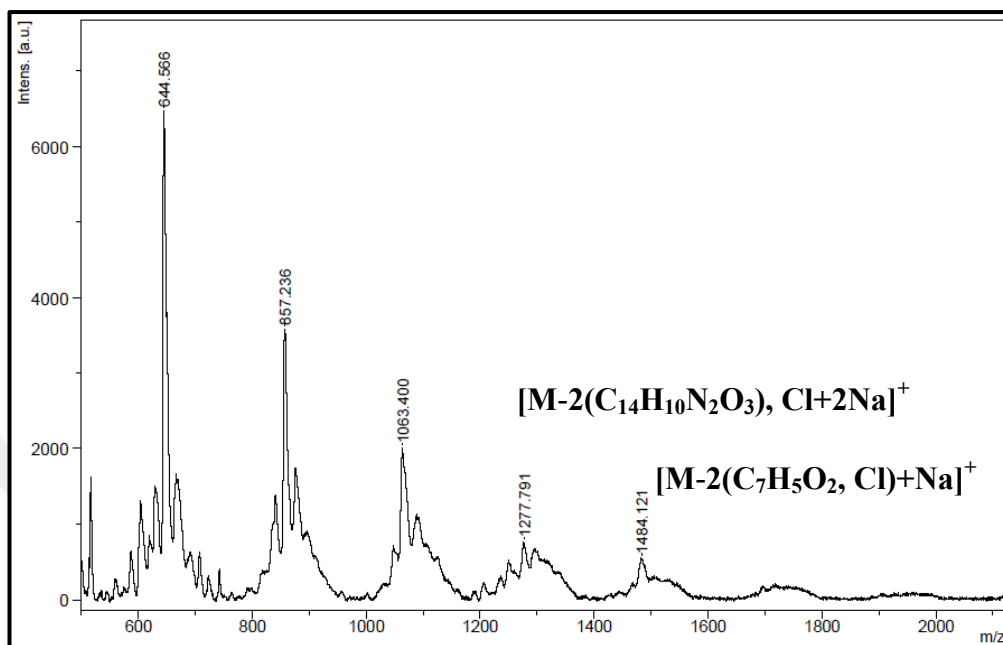
EK 62: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)mangan(III)]-ftalosiyaninato] kobalt(II) (**22**) FT-IR spektrumu



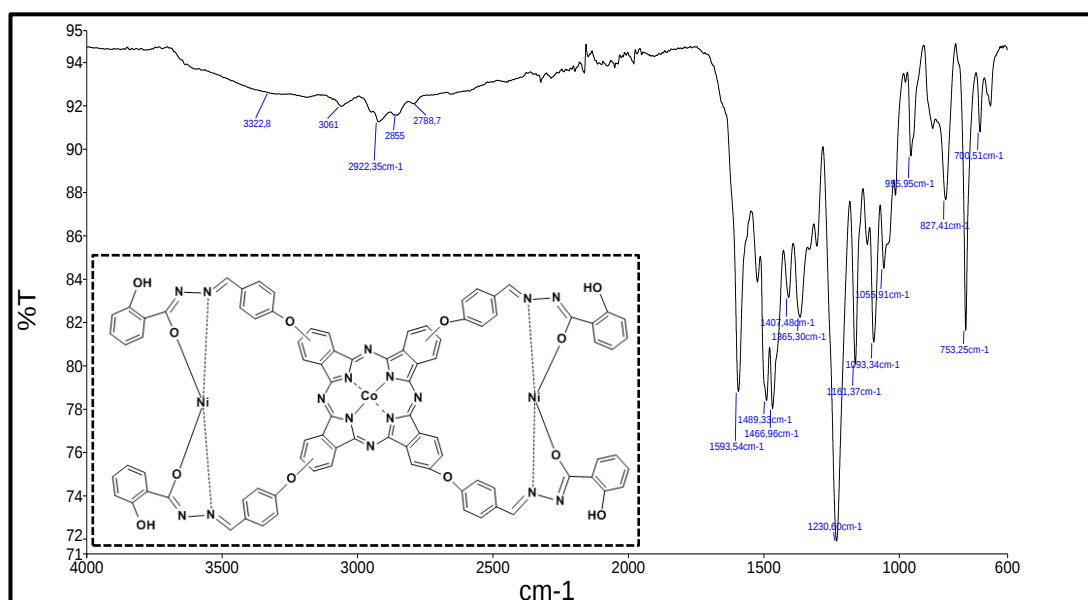


EK 65: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)kobalt(III)-ftalosiyaninato] kobalt(II) (**23**)

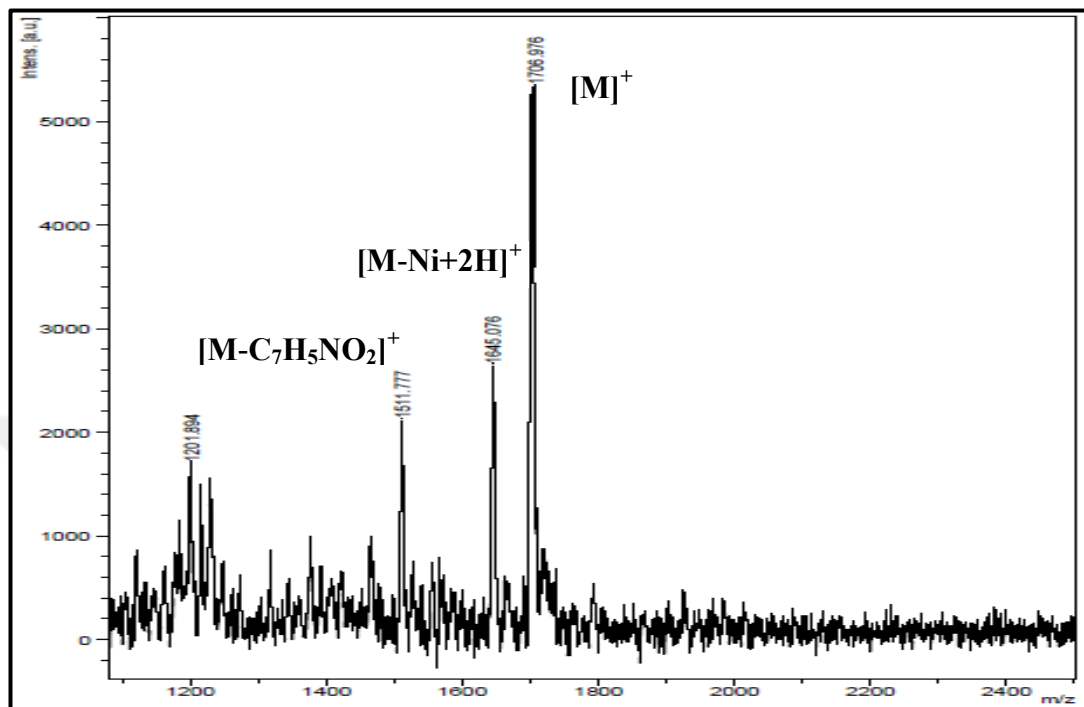
Kütle spektrumu

**EK 66:** Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)-ftalosiyaninato] kobalt(II) (**24**) FT-IR

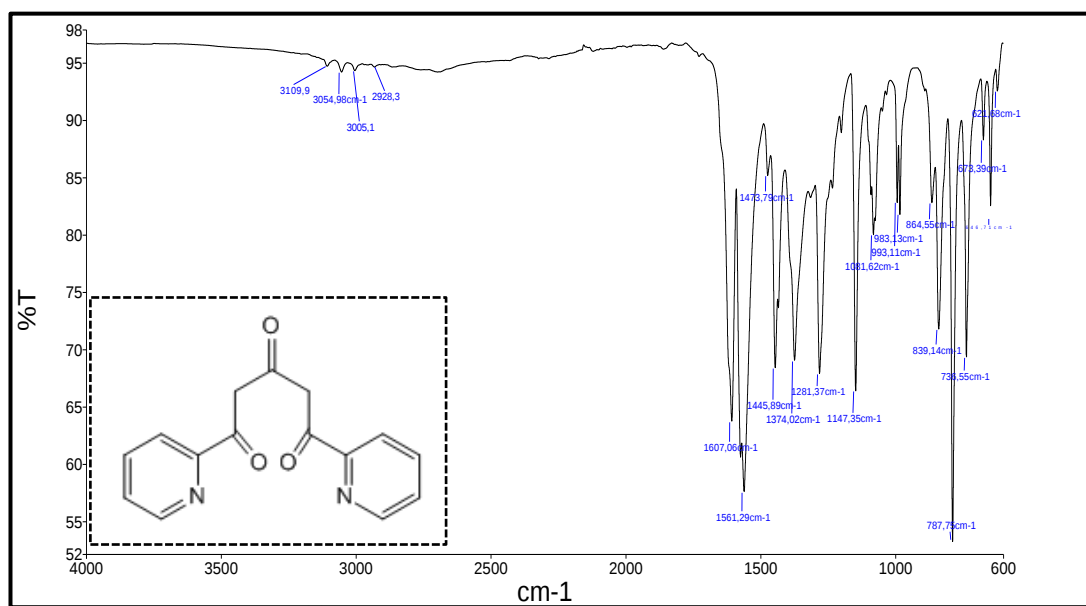
Spektrumu



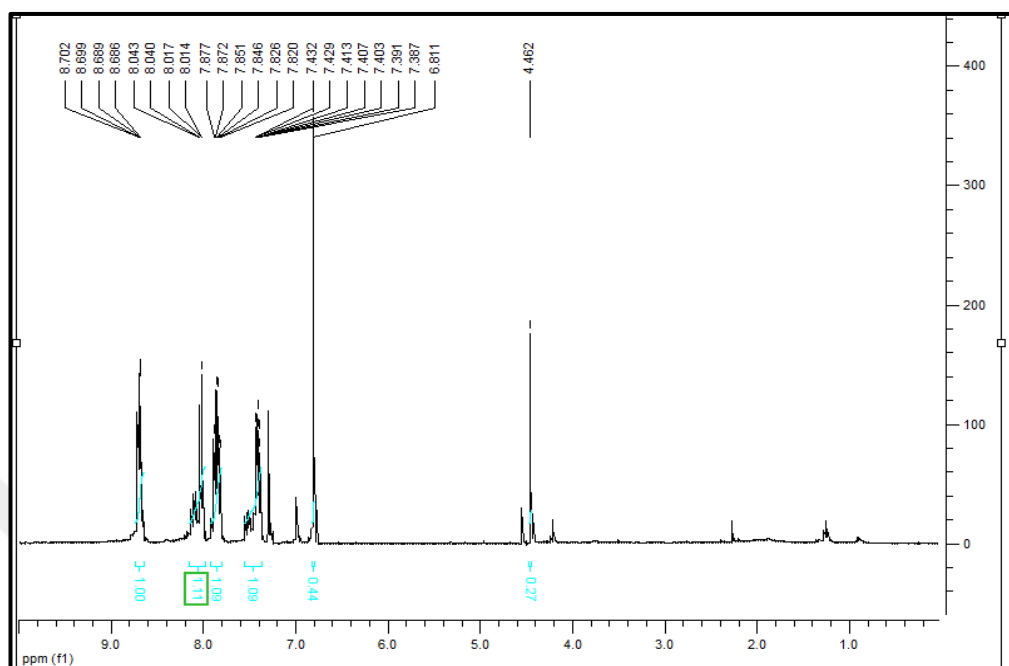
EK 67: Bis[bis(salisilhidrazonfenoksi)nikel(II)-ftalosiyaninato] kobalt(II) (**24**) Kütle Spektrumu



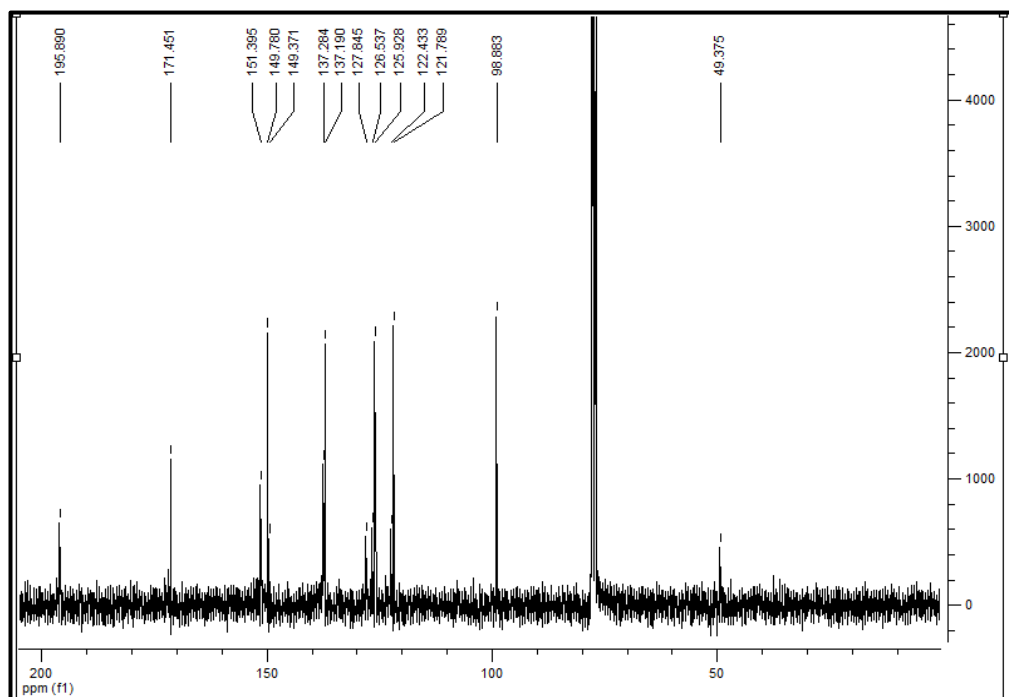
EK 68: 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (**25**) bileşğine ait FT-IR Spektrumu



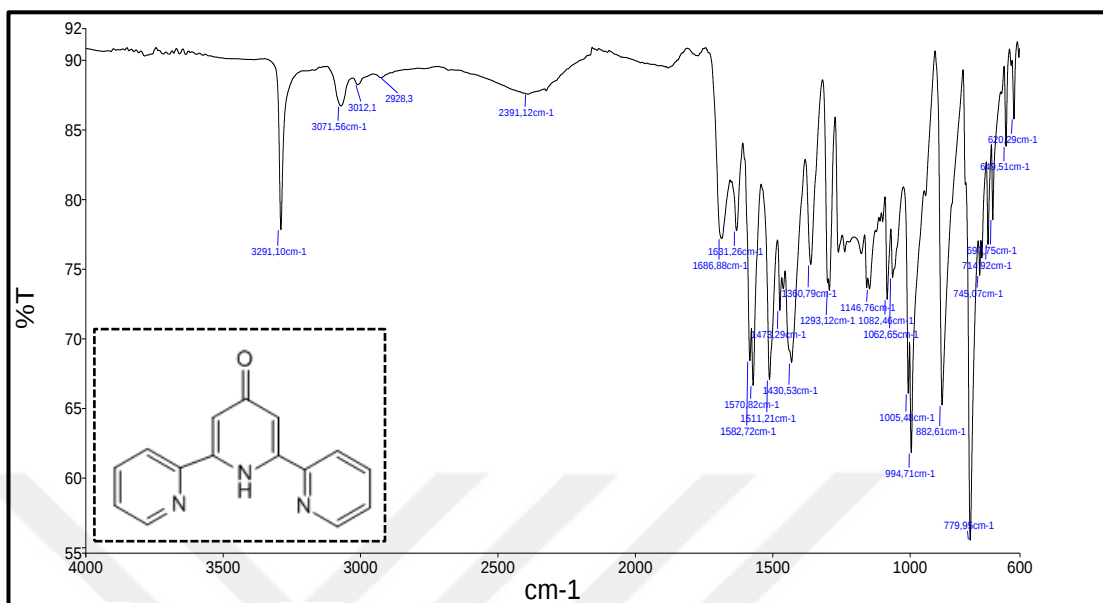
EK 69: 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (**25**) bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



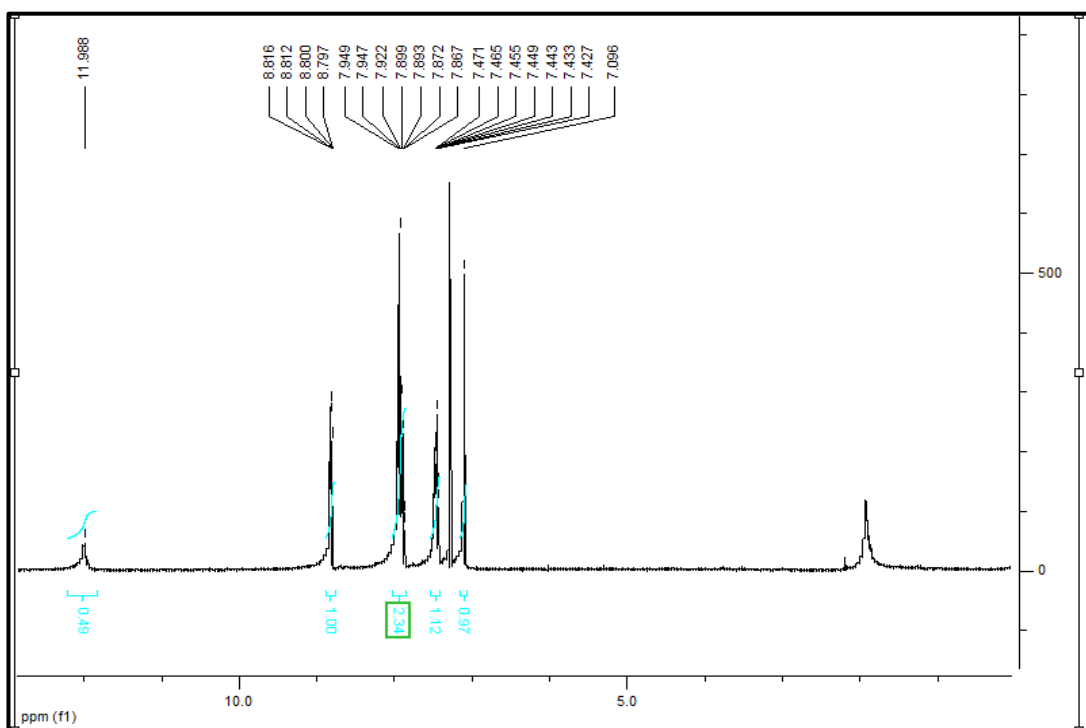
EK 70: 1,5-Bis(2-piridil)pentan-1,3,5-trion (**25**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



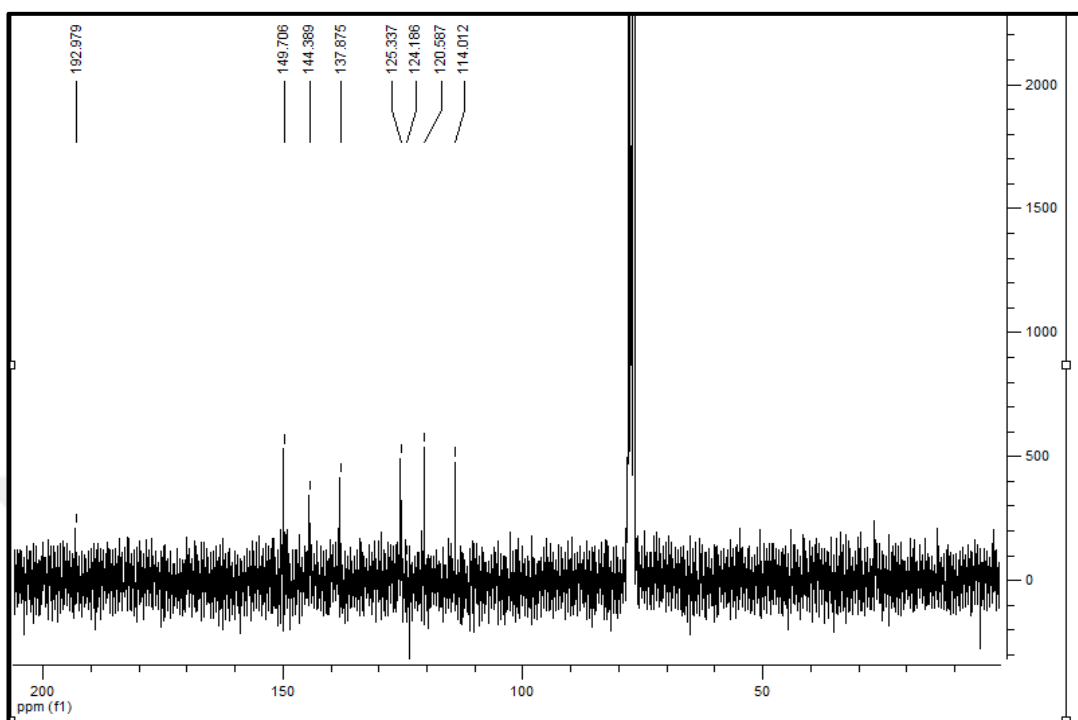
EK 71: 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (**26**) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



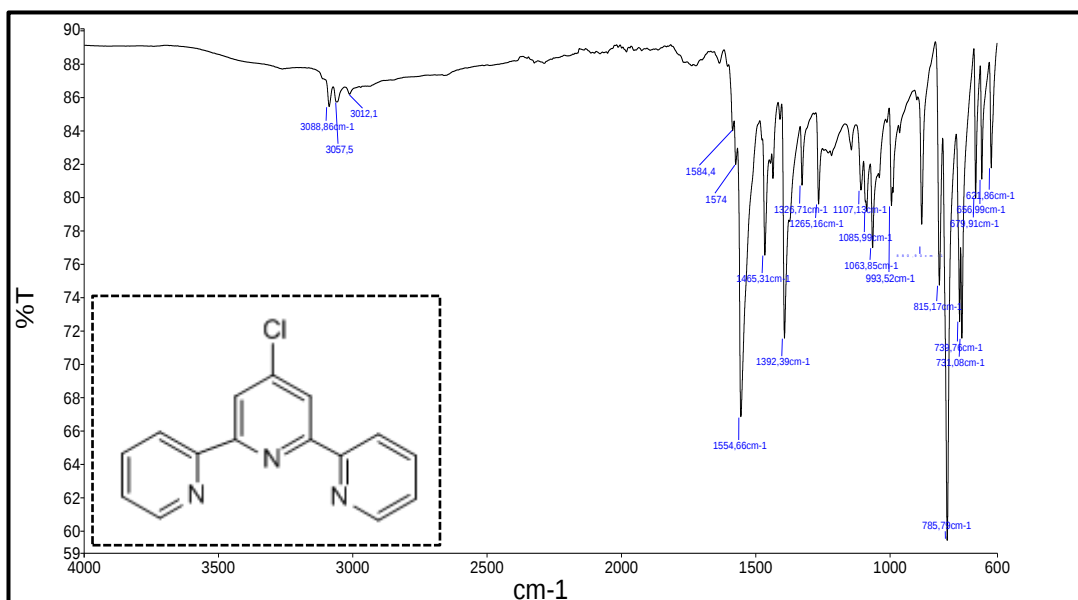
EK 72: 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (**26**) bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

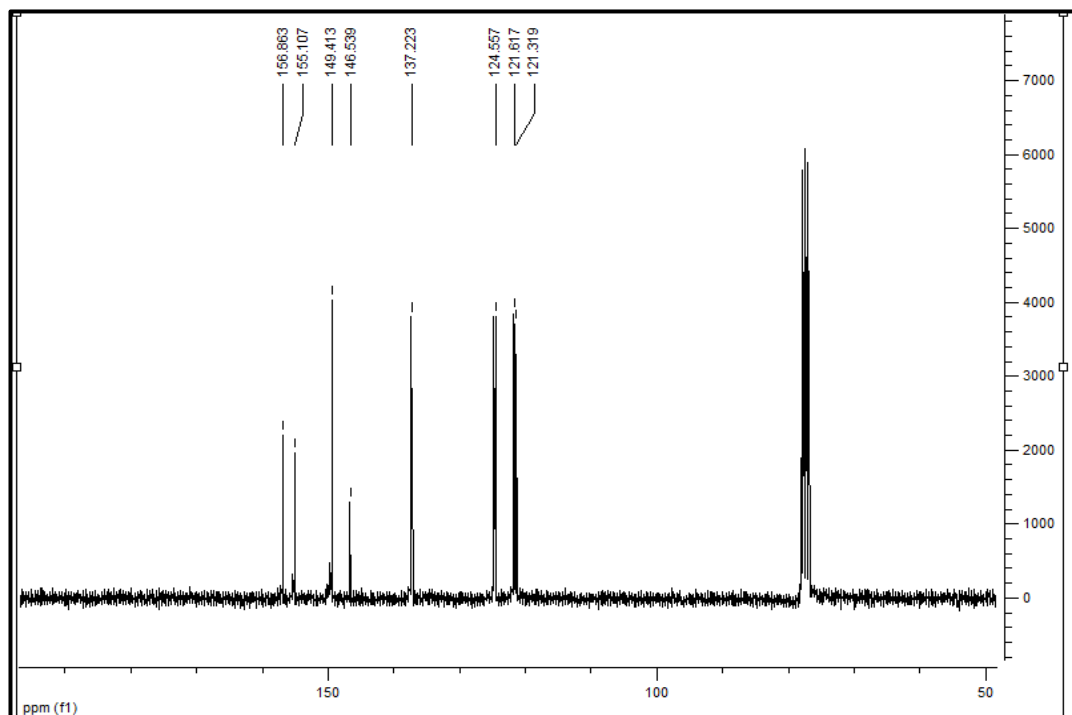
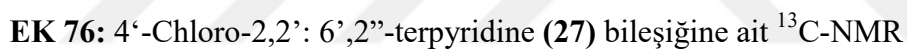


EK 73: 2,6-Bis(2'-piridil)-4-piridon (**26**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

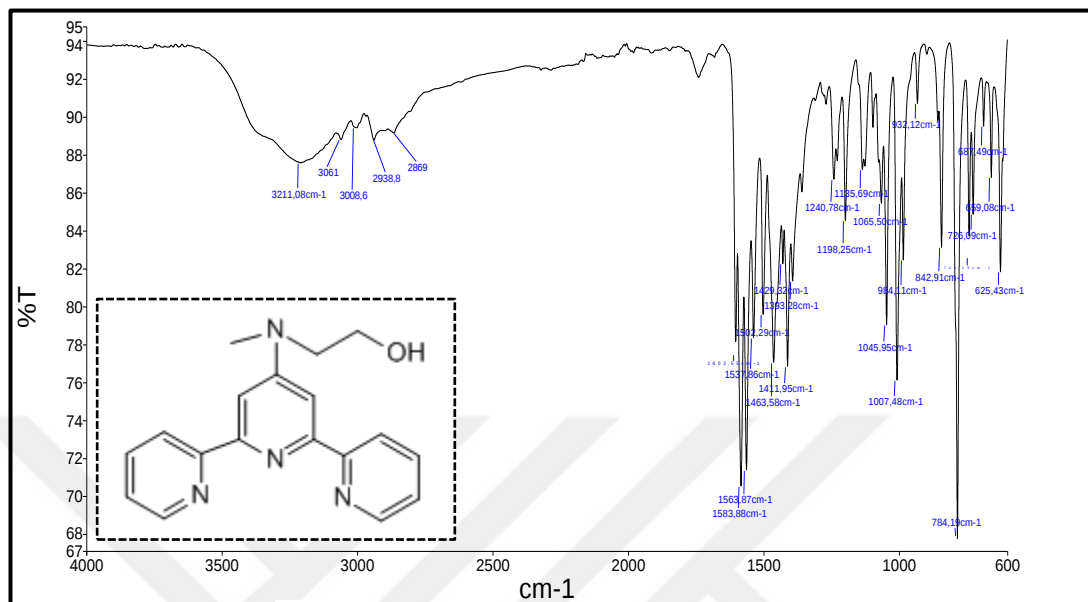


EK 74: 4'-Chloro-2,2': 6',2''-terpyridine (**27**) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

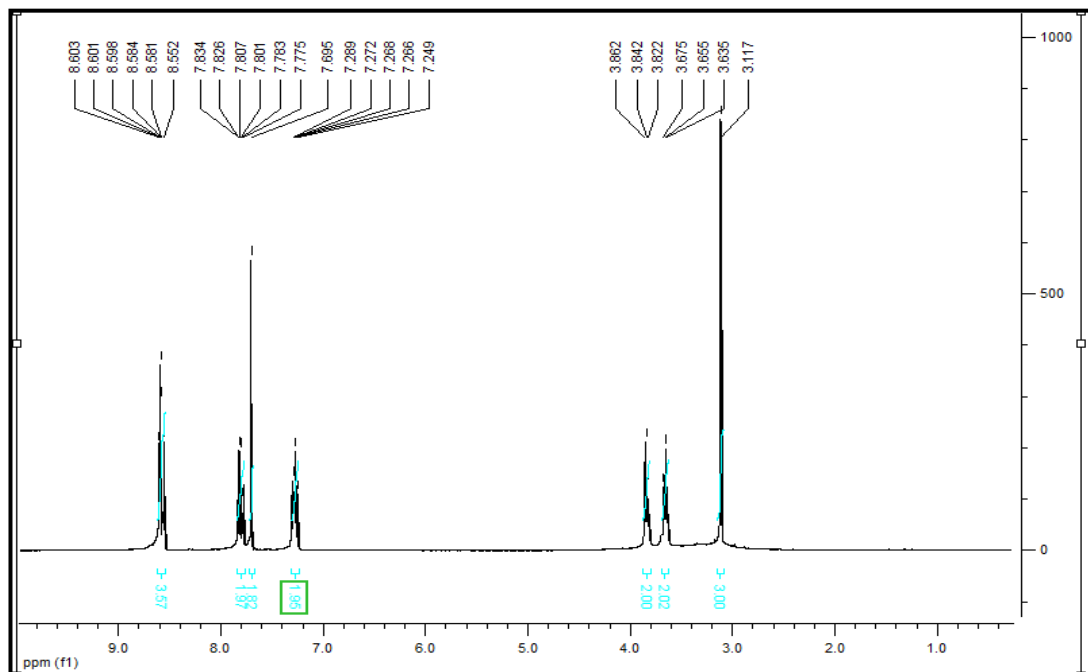




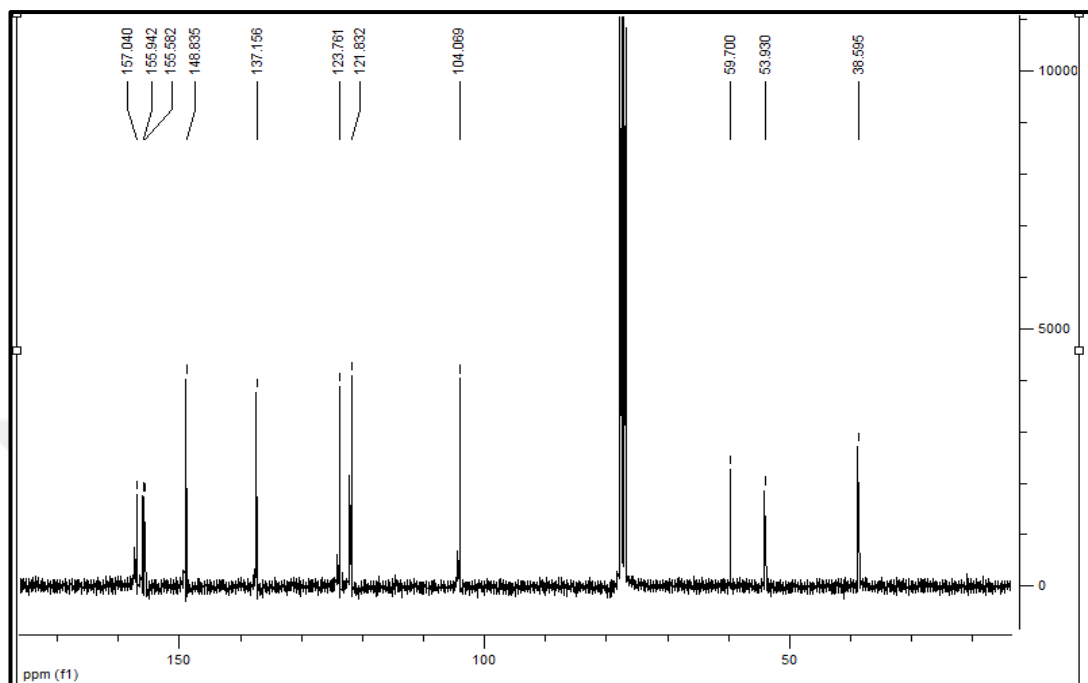
EK 77: 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpyridine (**28**) bileşiğine ait
FT-IR Spektrumu



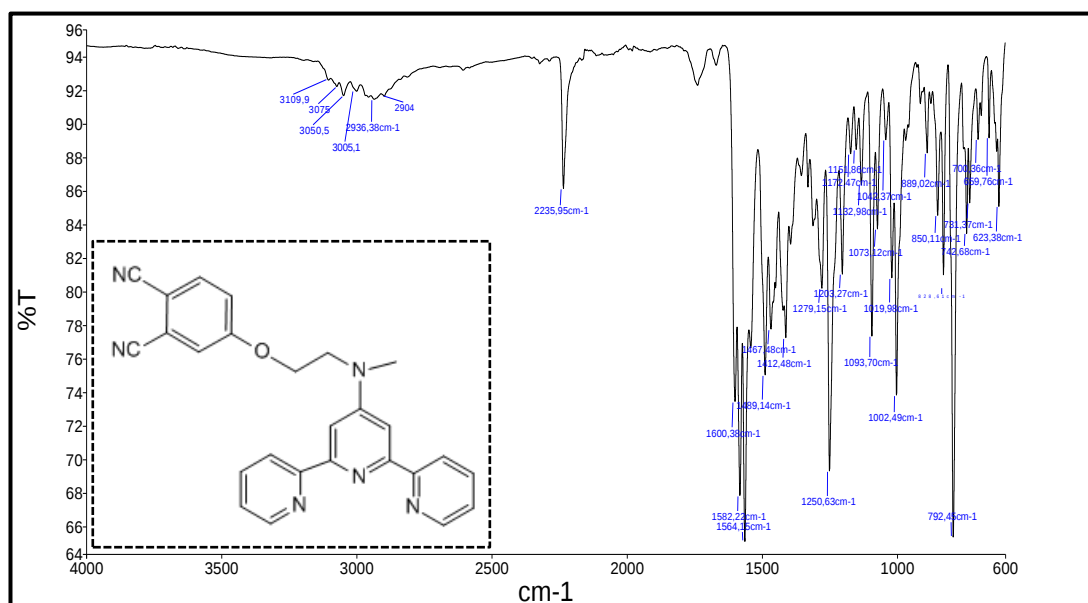
EK 78: 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpyridine (**28**) bileşiğine ait
¹H-NMR Spektrumu



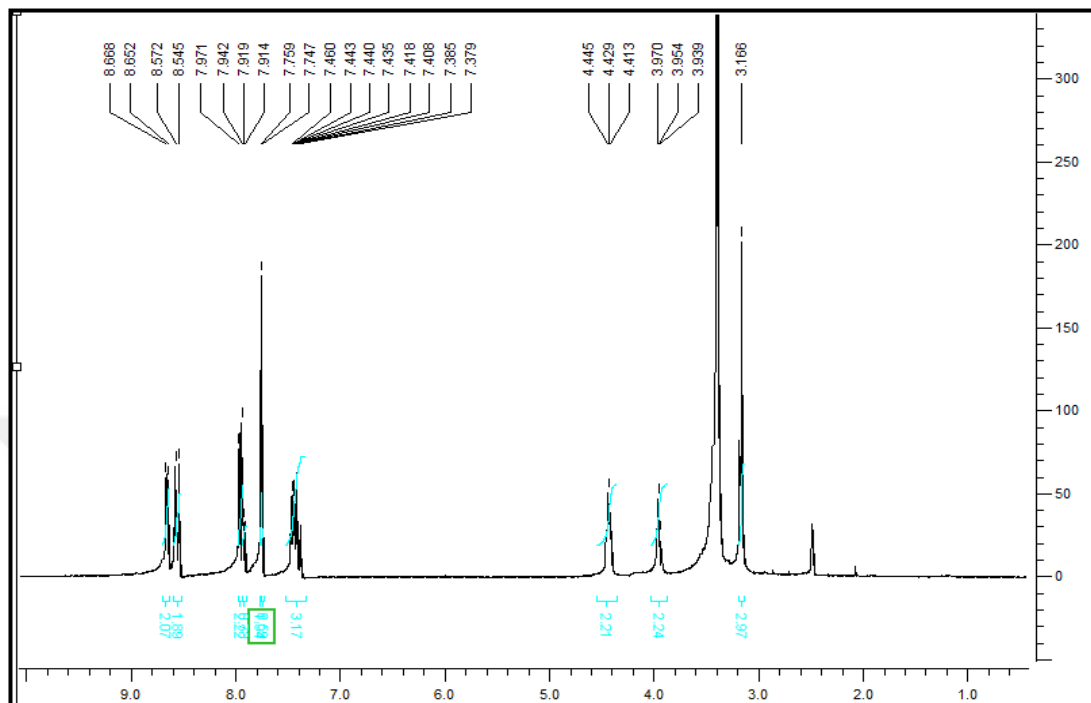
EK 79: 4'-(N-2-Hidroksietil-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpyridine (**28**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



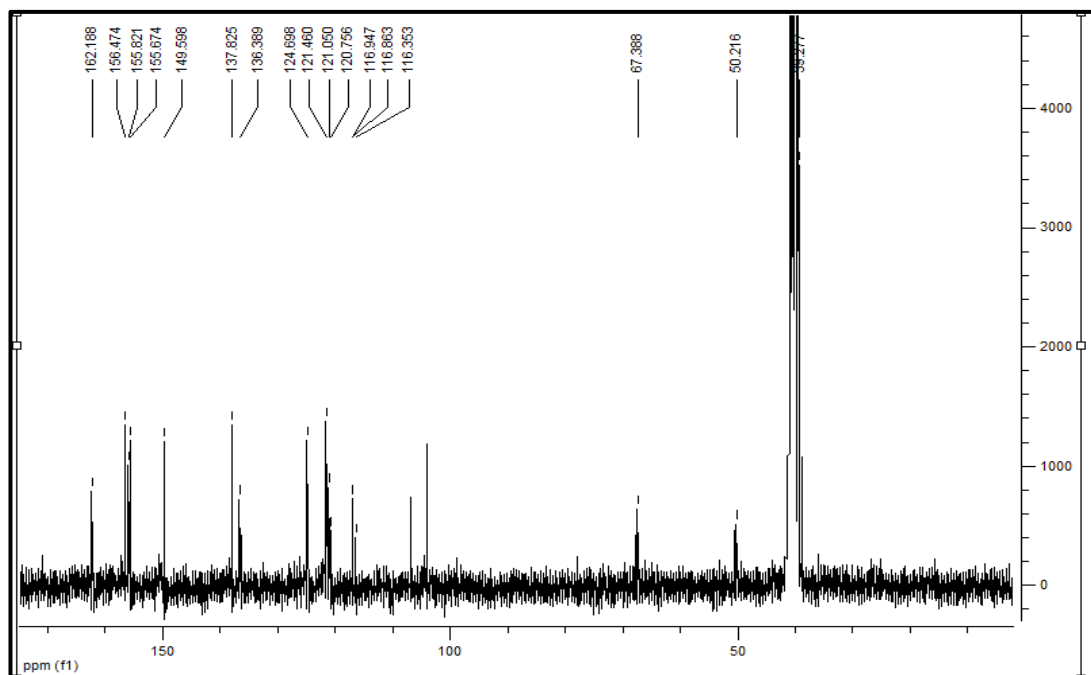
EK 80: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine (**29**) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



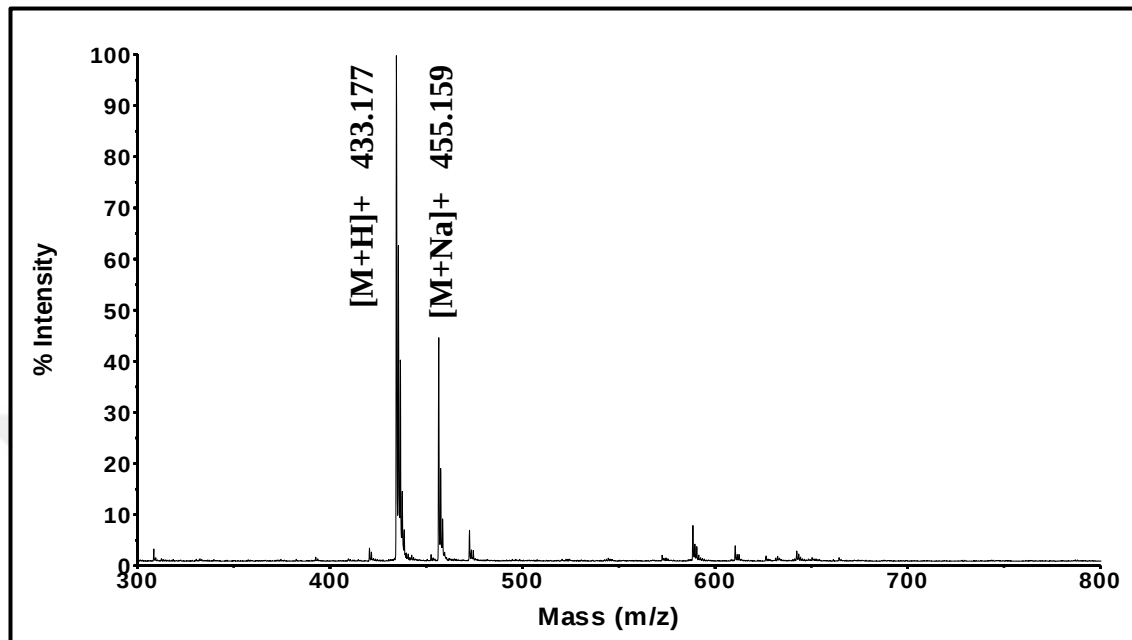
EK 81: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine (**29**) bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



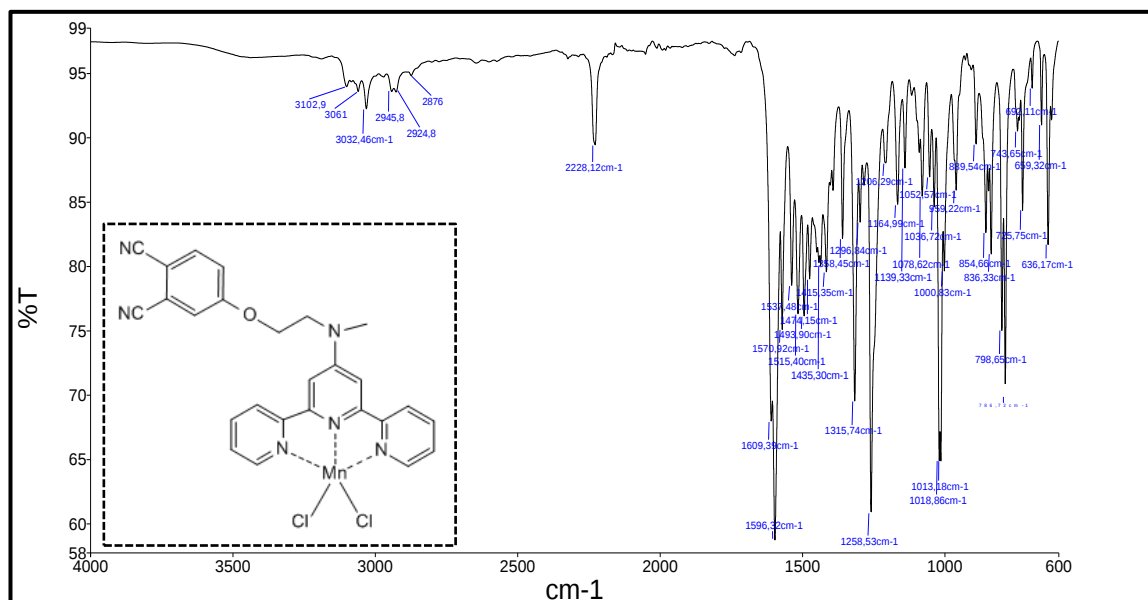
EK 82: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine (**29**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



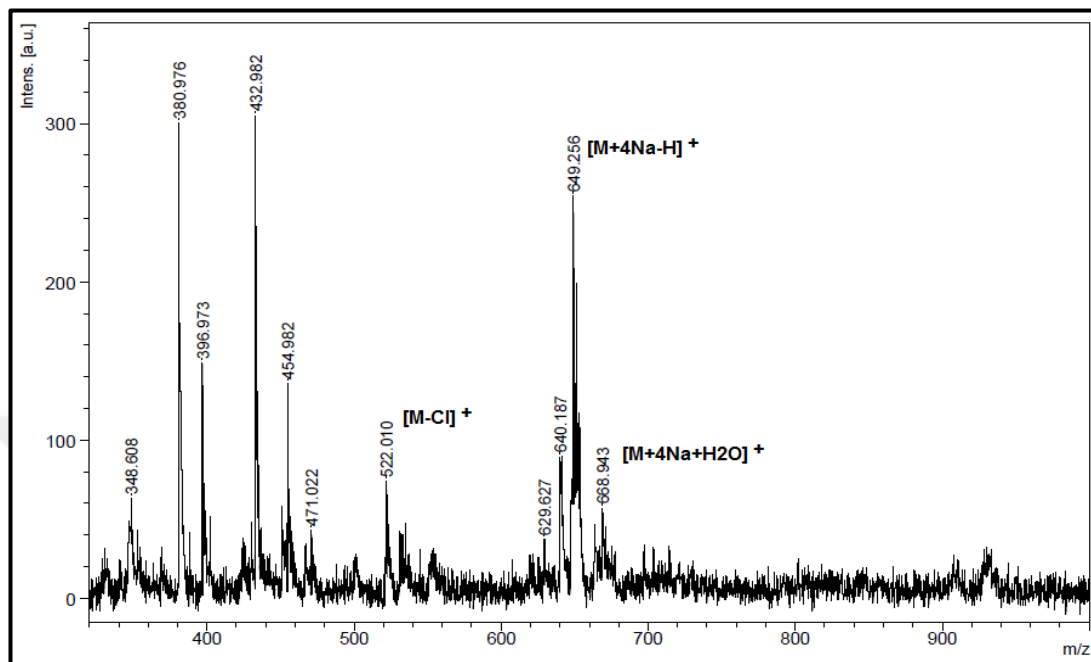
EK 83: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine (**29**) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



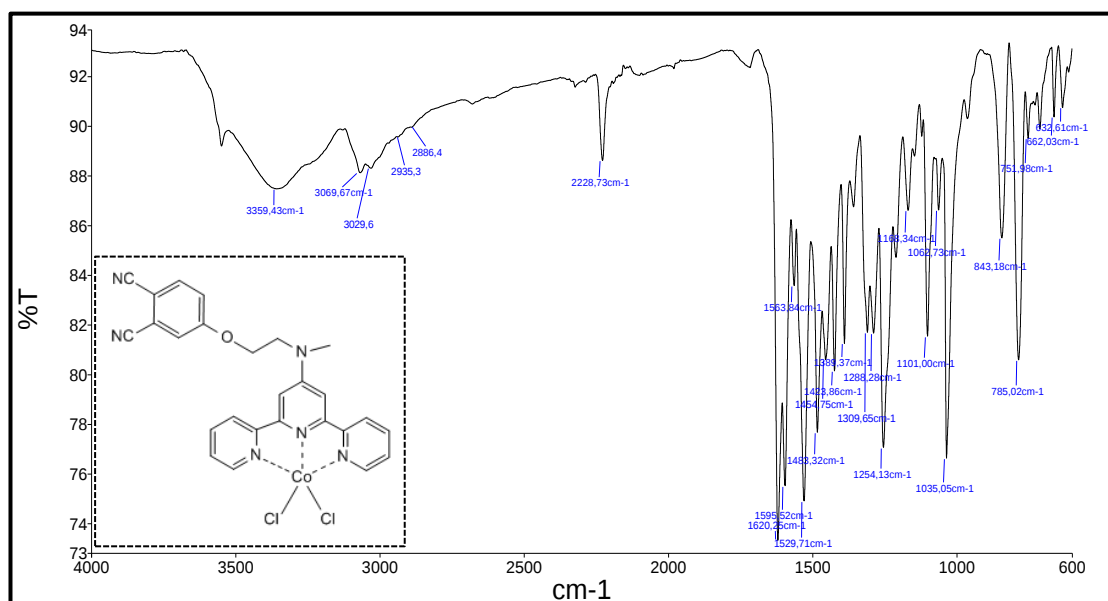
EK 84: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine-Mn (II) kompleks (**30**) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



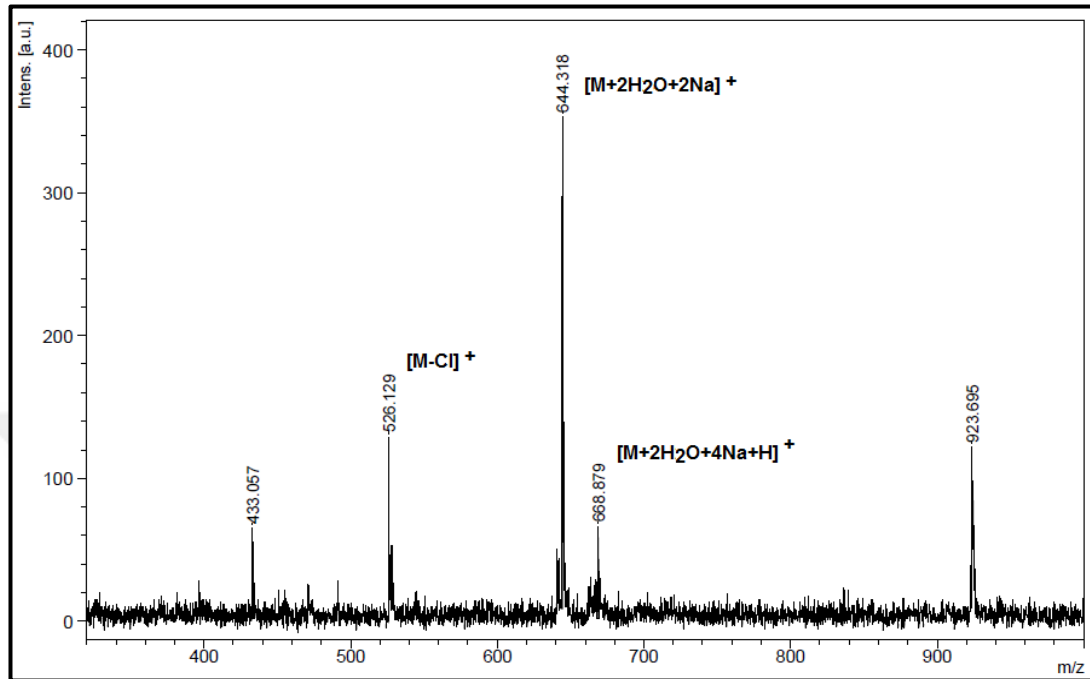
EK 85: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine-Mn (II) kompleks
(30) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



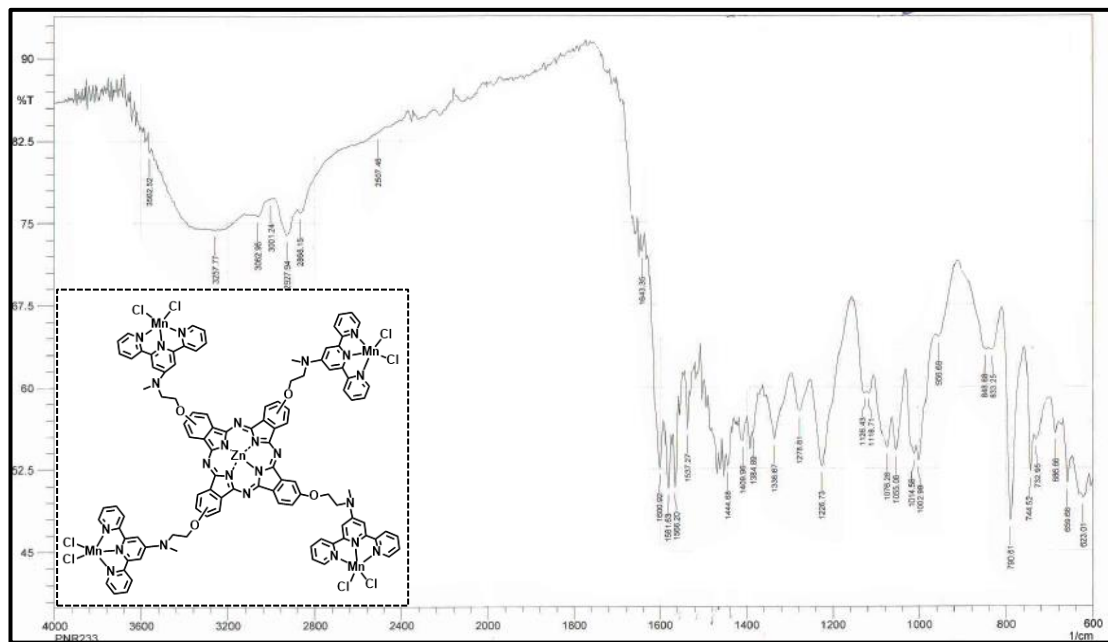
EK 86: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine-Co (II) kompleks
(31) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



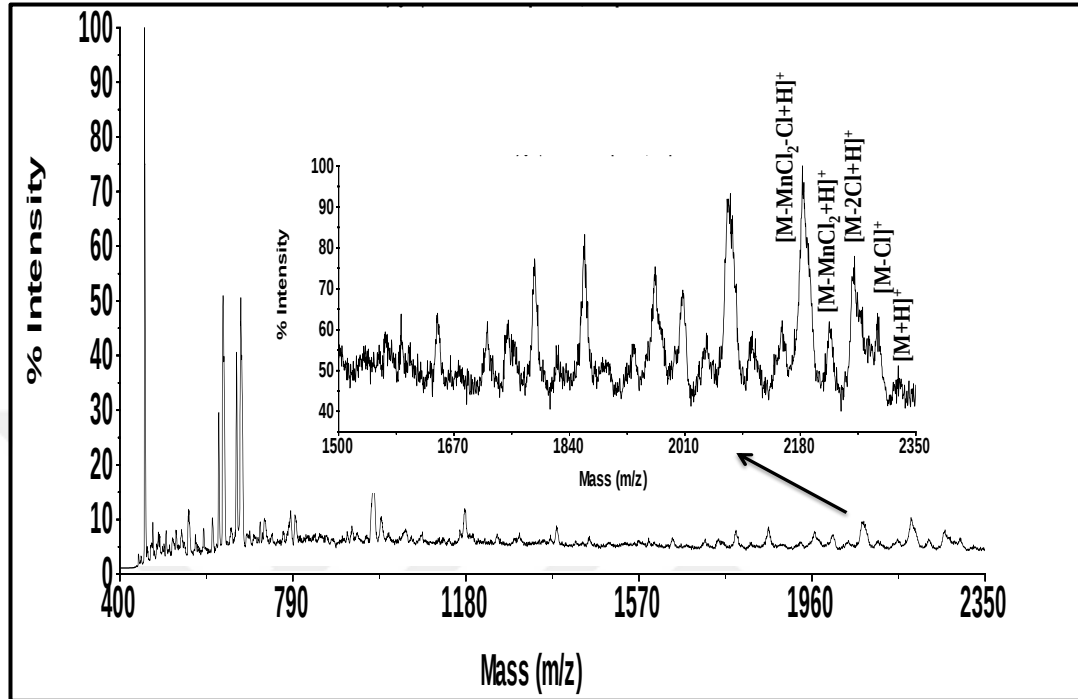
EK 87: 4'-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)- 2,2':6',2''-terpyridine-Co (II) kompleks
(31) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



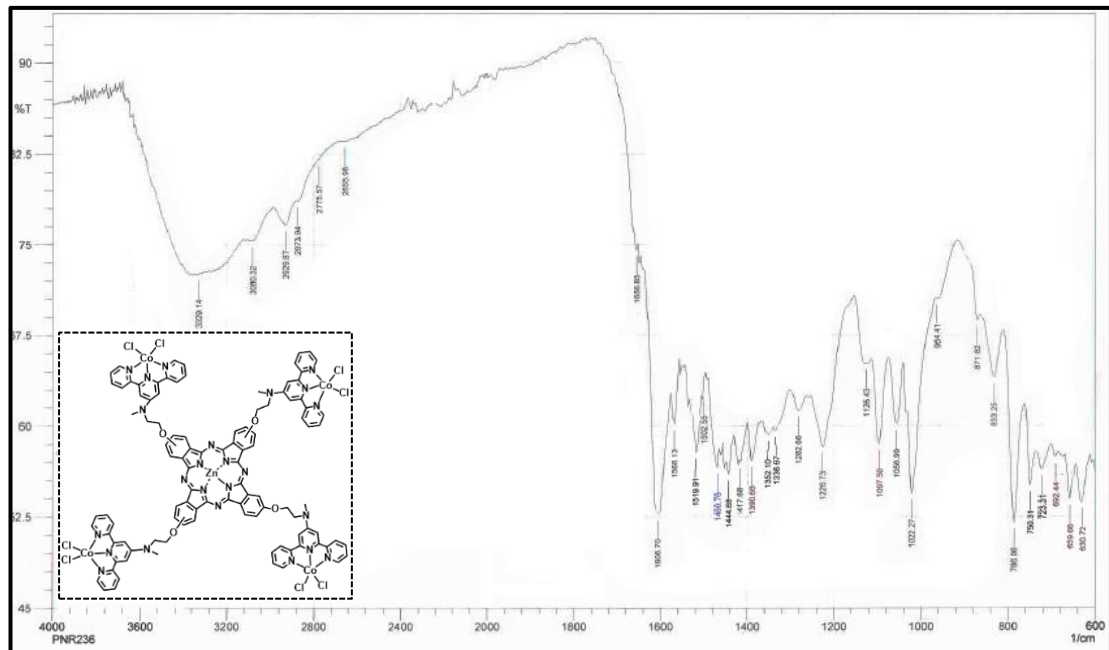
EK 88: Tetrakis [- (N-2-ftalonitril-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpyridine-Mn(II) kompleks] ftalosiyanimato çinko (32) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



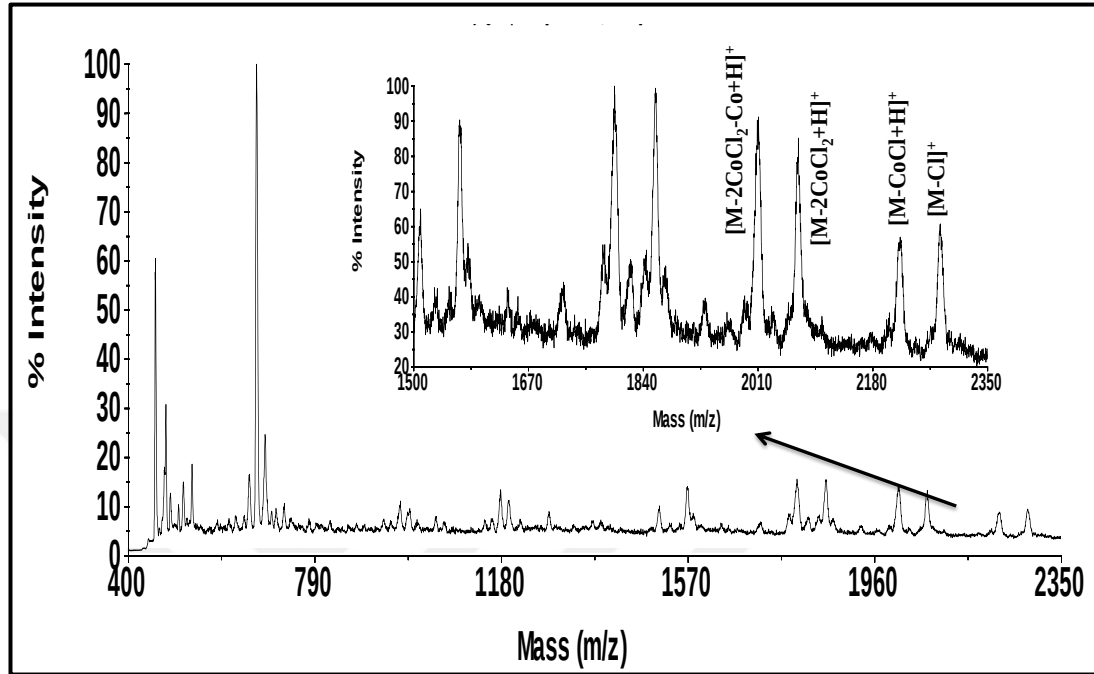
EK 89: Tetrakis [-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpyridine-Mn(II) kompleks] ftalosiyanimato çinko (**32**) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



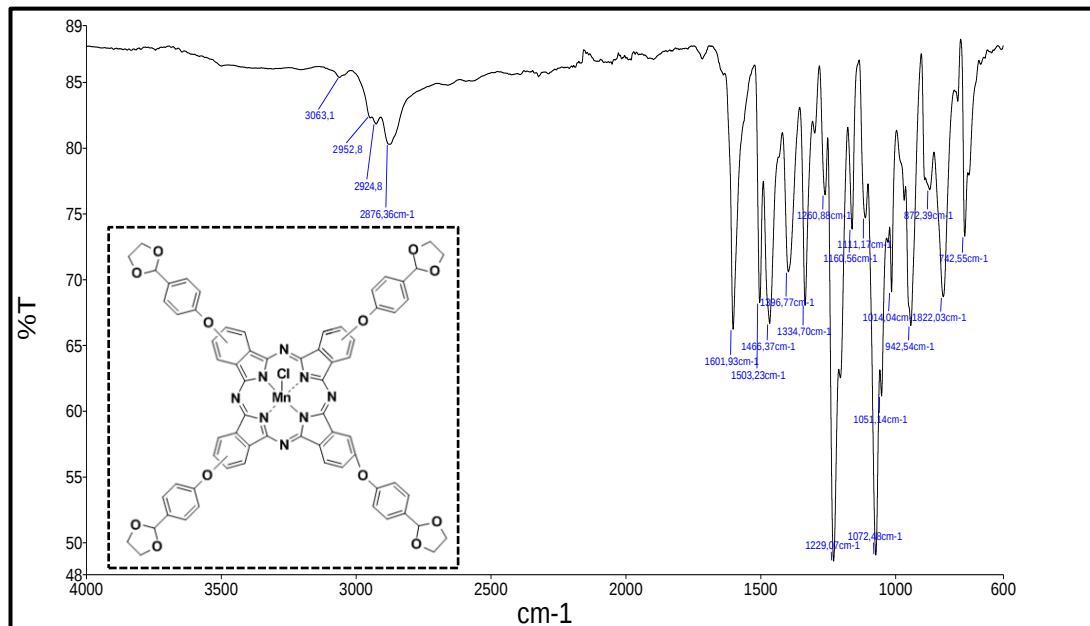
EK 90: Tetrakis [-(N-2-ftalonitril-N-metilamino)-2,2':6',2''-terpyridine-Co(II) kompleks] ftalosiyanimato çinko (**33**) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



EK 91: Tetrakis $[-(N-2\text{-ftalonitril-N-metilamino})-2,2':6',2'']\text{-terpyridine-Co(II)}$ kompleks] ftalosiyanimato çinko (**33**) bileşiğine ait Kütle Spektrumu

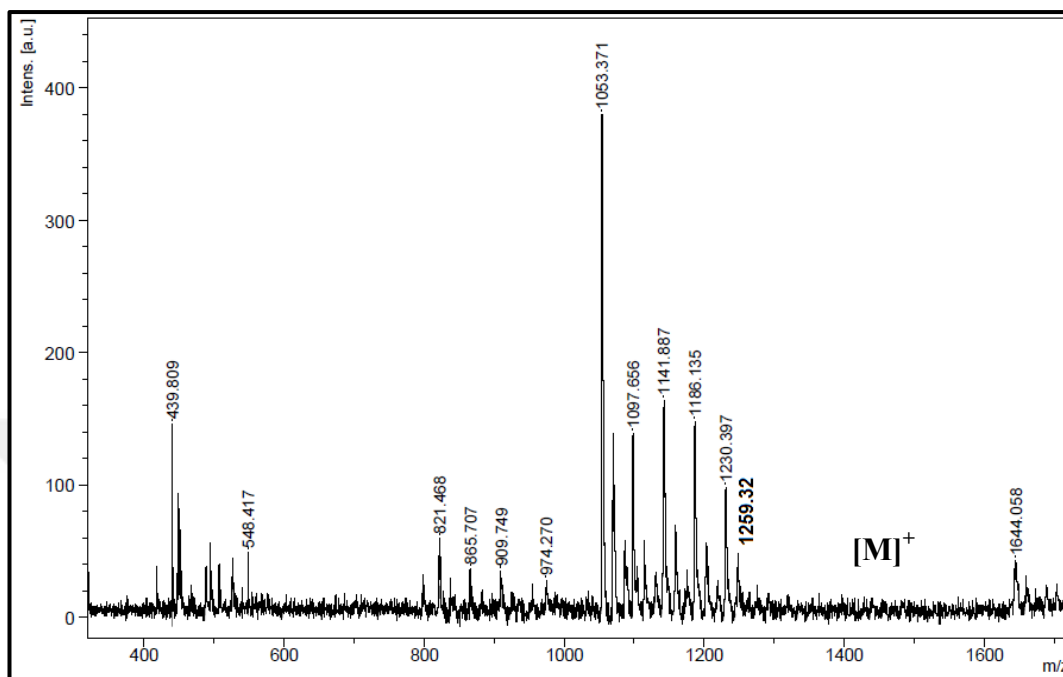


EK 92: Tetrakis $[(4-(1,3\text{-dioksolan-2-yl})\text{fenoksi})\text{-ftalosiyanimato}]$ mangan(III) (**34**) FT-IR spektrumu



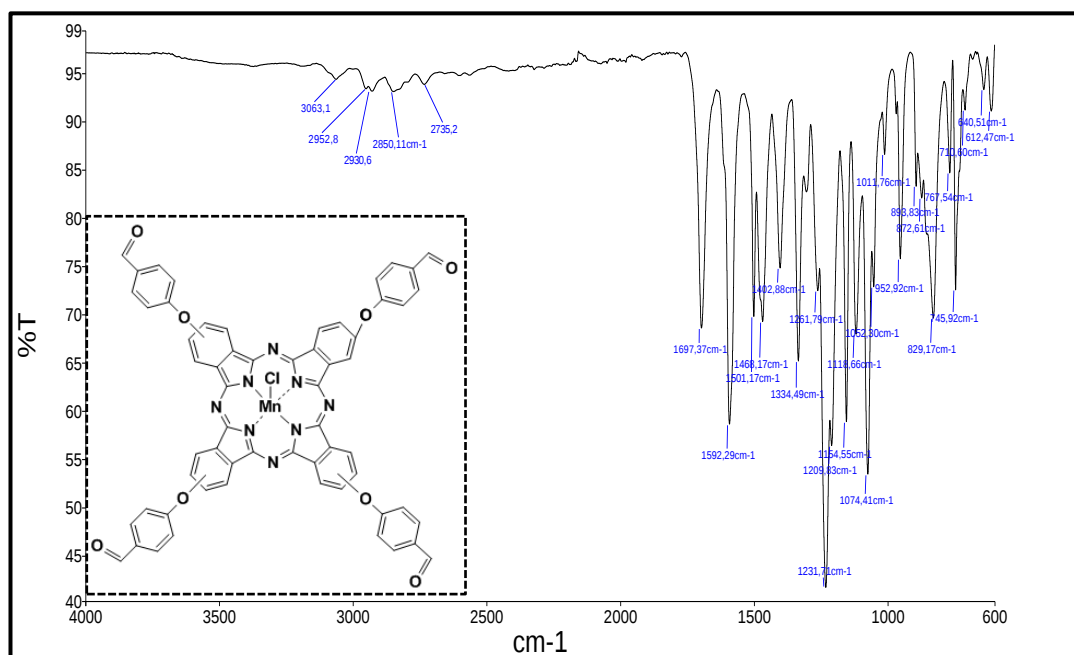
EK 93: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)-ftalosiyaninato] mangan(III) (**34**)

Kütle spektrumu

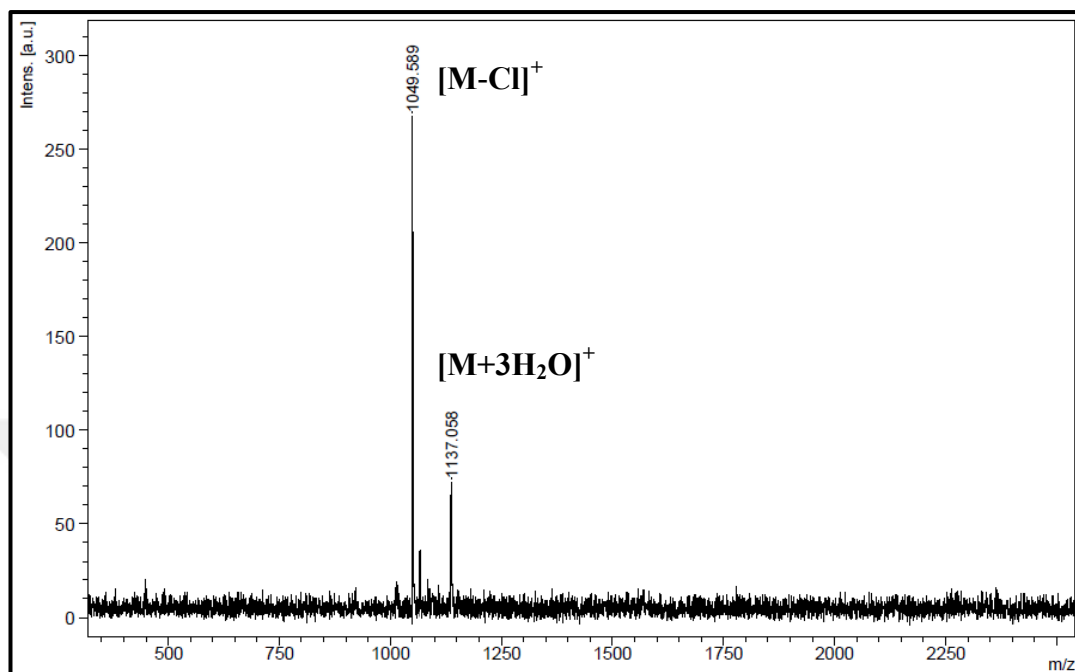


EK 94: Tetrakis [(4-formilfenoksi)-ftalosiyaninato] mangan(III) (**35**) FT-IR

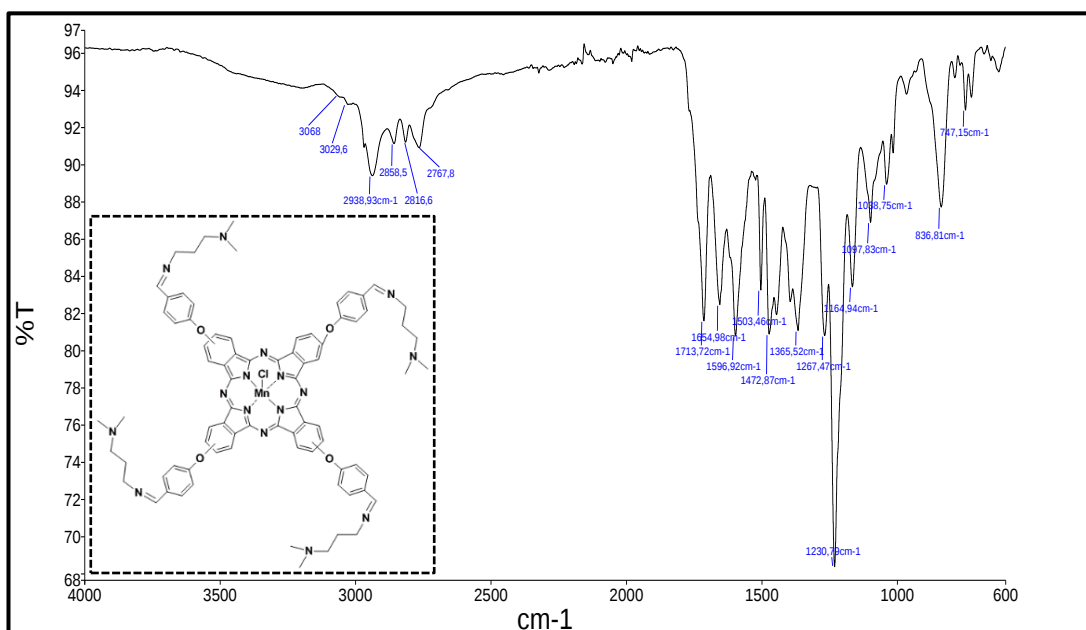
Spektrumu



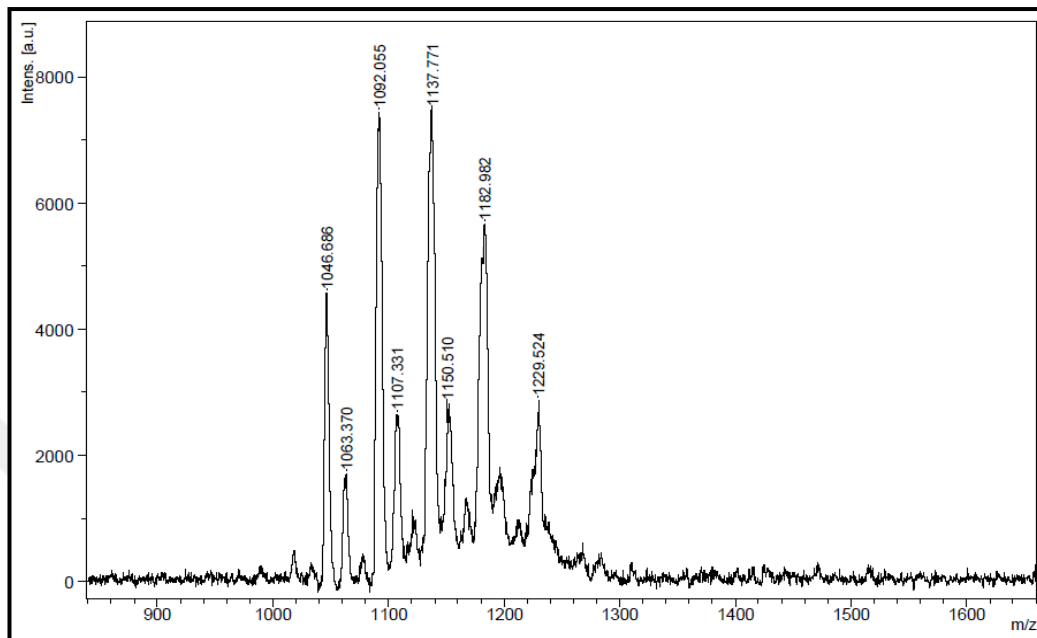
EK 95: Tetrakis [(4-formilfenoksi)-ftalosiyanimato] mangan(III) (**35**) Kütle Spektrumu



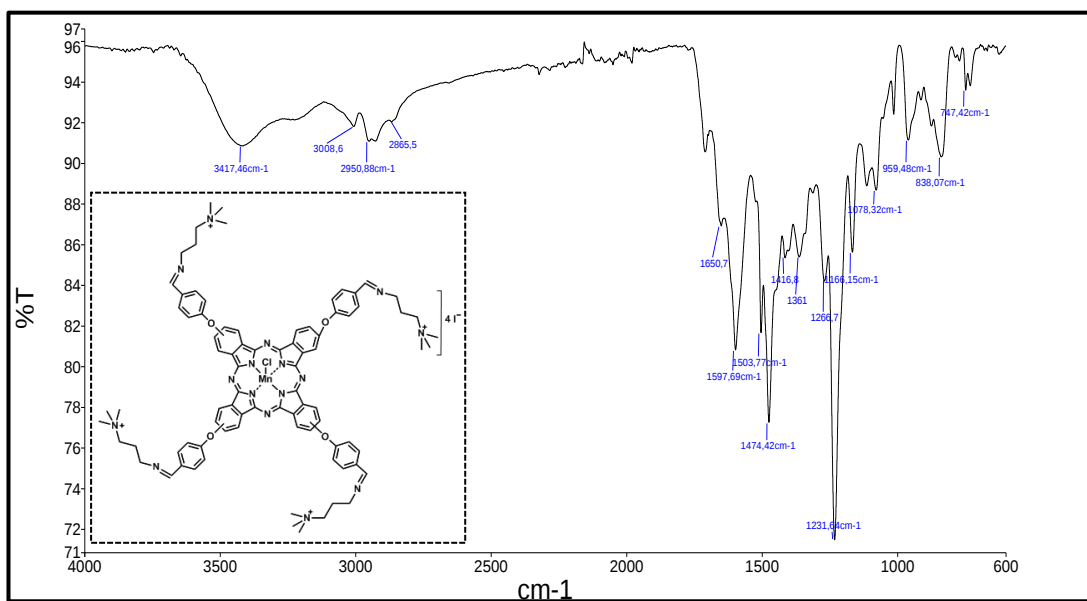
EK 96: Tetrakis [4-(N,N-dimetilpropilimin)fenoksi]-ftalosiyanimato mangan(III)Cl (**36**) FT-IR Spektrumu



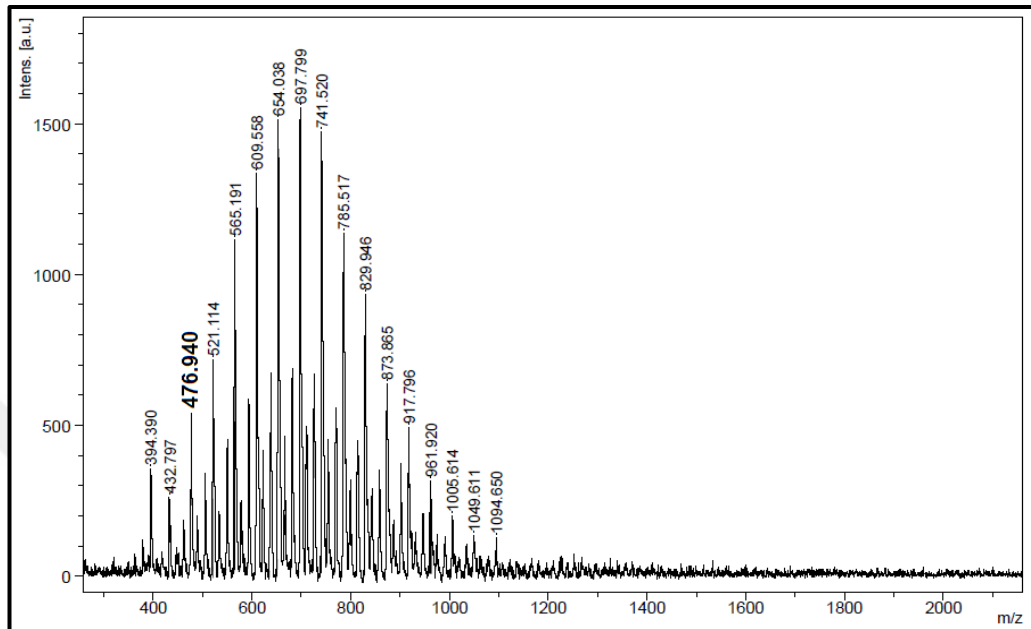
EK 97: Tetrakis [4-(N,N-dimetilpropilimin)fenoksi]]-ftalosiyaninato mangan(III)Cl
(36) Kütle Spektrumu



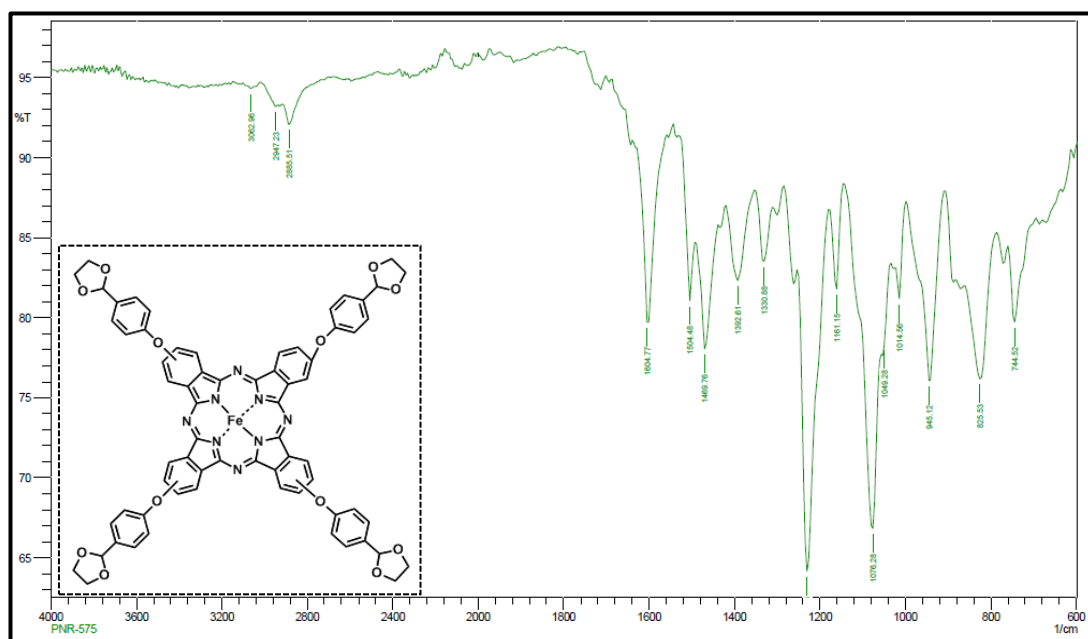
EK 98: Tetrakis [4-(N,N-dimetiletanolimin)fenoksi]]-ftalosiyaninato kloro mangan
(III) iyodür (37) FT-IR Spektrumu



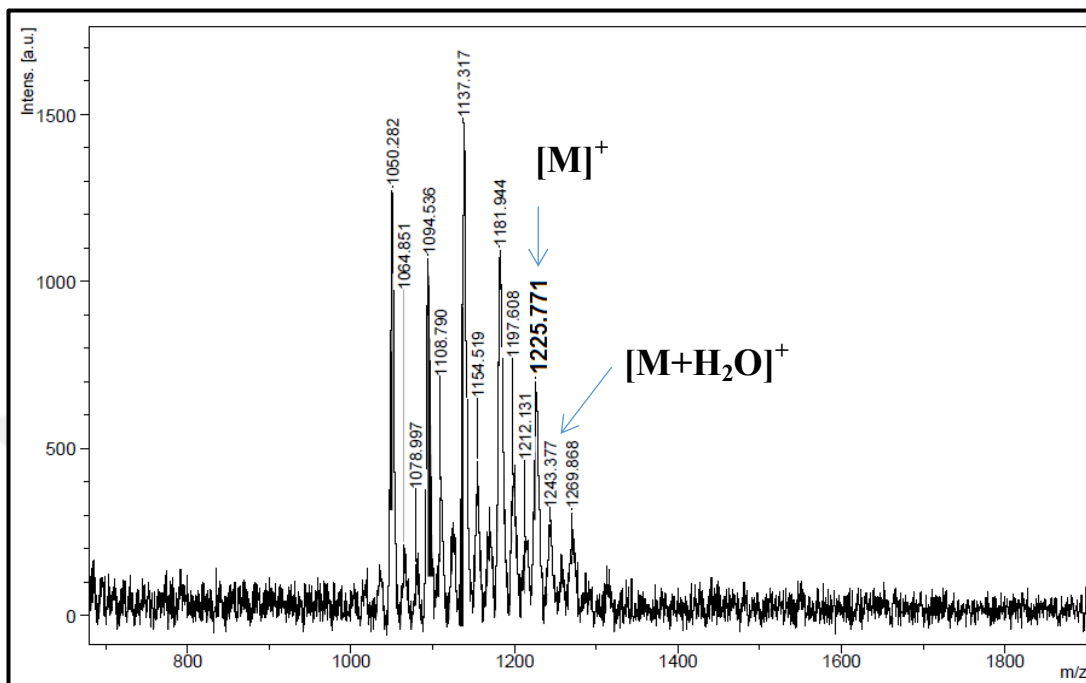
EK 99: Tetrakis [4-(N,N-dimetiletanolimin)fenoksi]-ftalosiyanimato kloro mangan (III) iyodür (37) Kütle Spektrumu



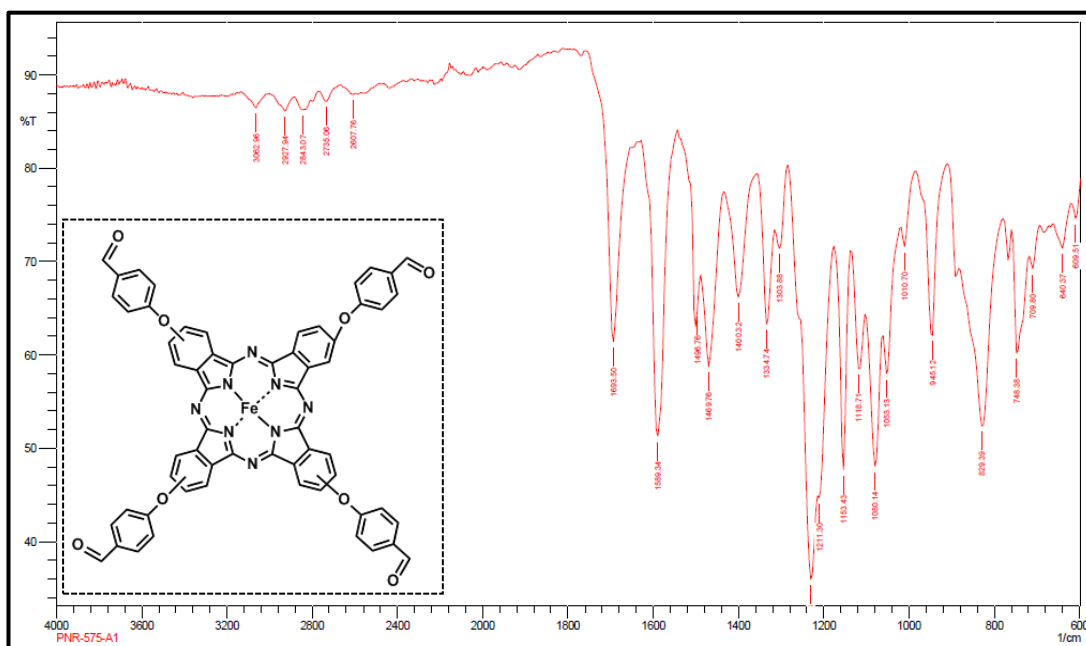
EK 100: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]-ftalosiyanimatodemir(II) (38) FT-IR Spektrumu

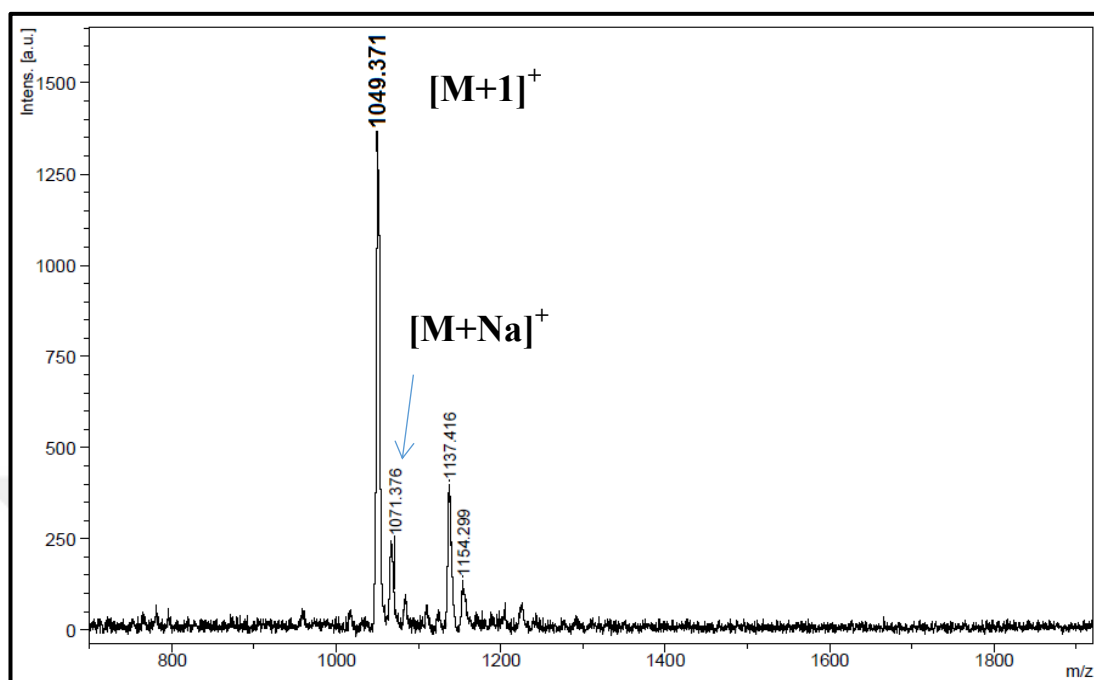
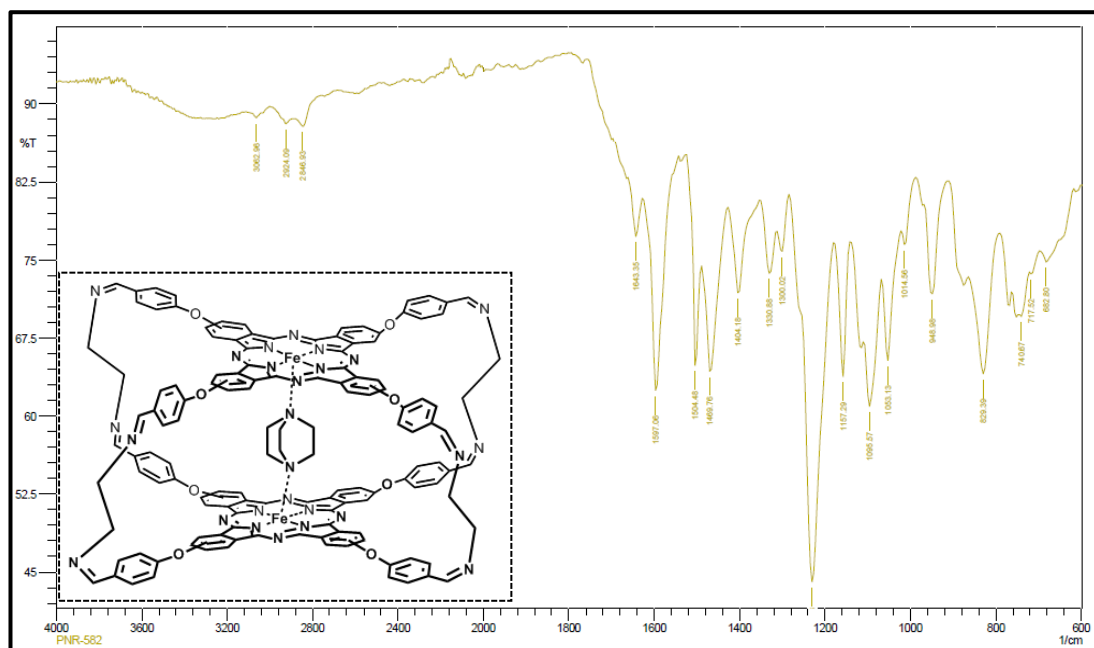


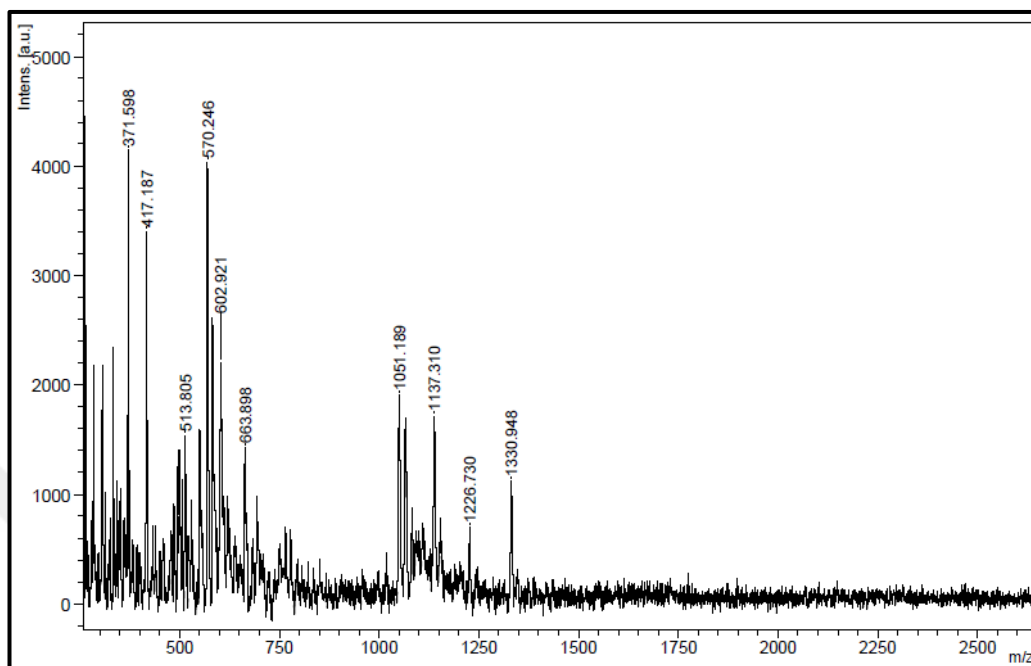
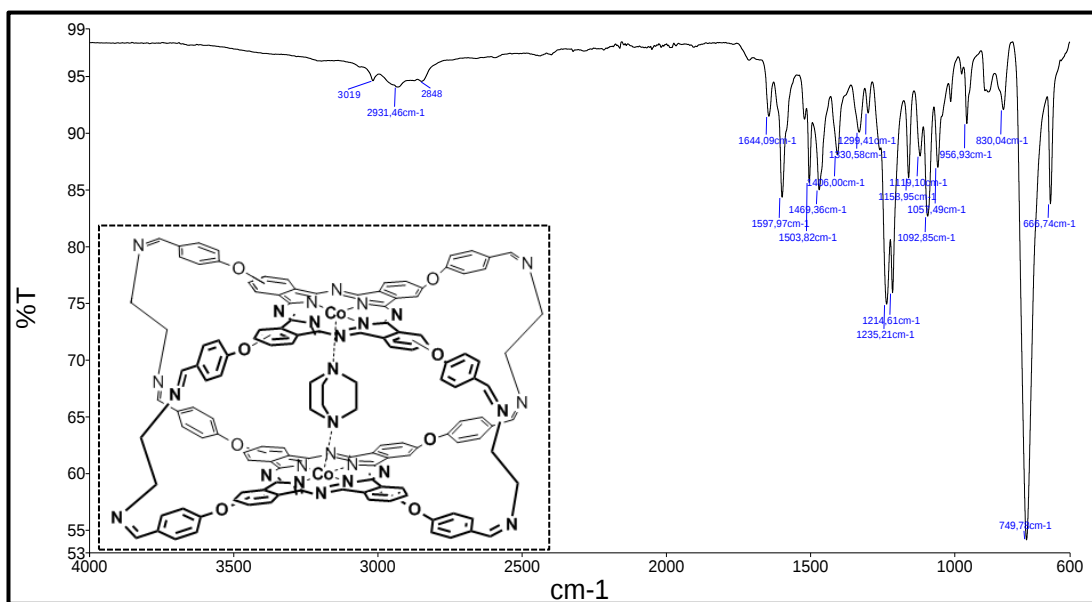
EK 101: Tetrakis [(4-(1,3-dioksolan-2-yl)fenoksi)]-ftalosiyanimatoiron(II) (**38**) Kütü
Spektrumu

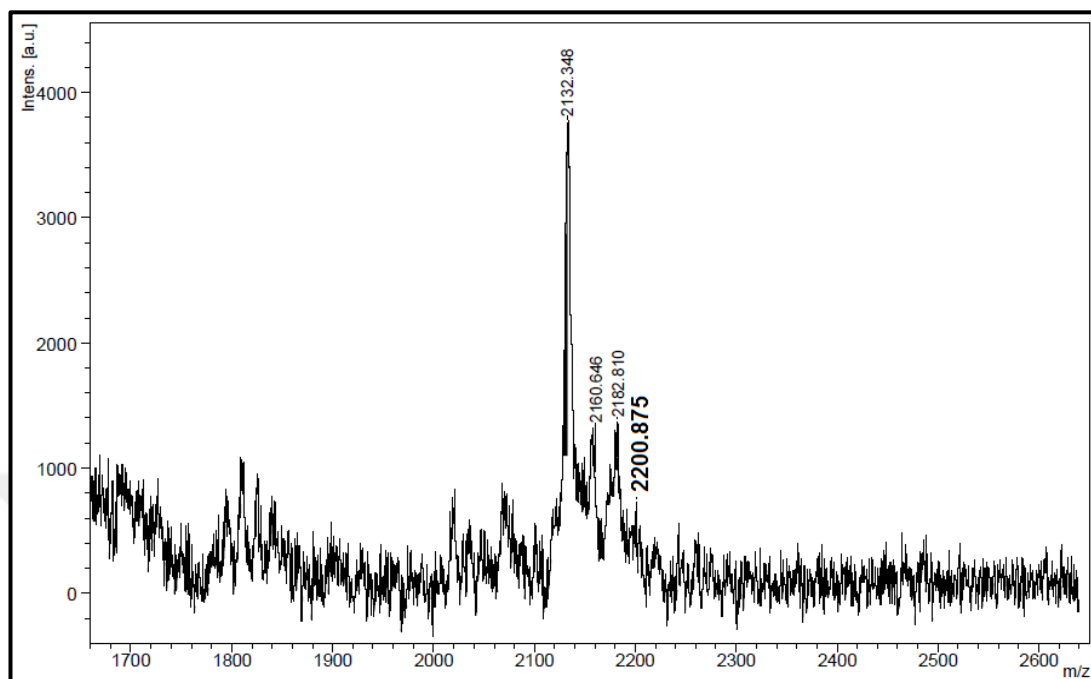
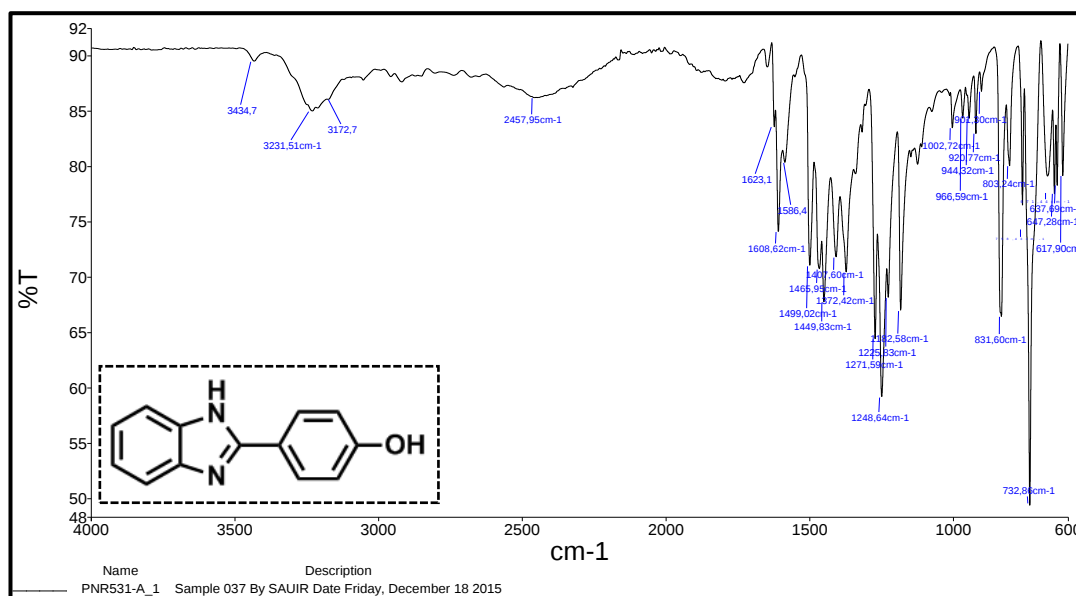


EK 102: Tetrakis [(4-formilfenoksi)]-ftalosiyanimatoiron(II) (**39**) FT-IR Spektrumu

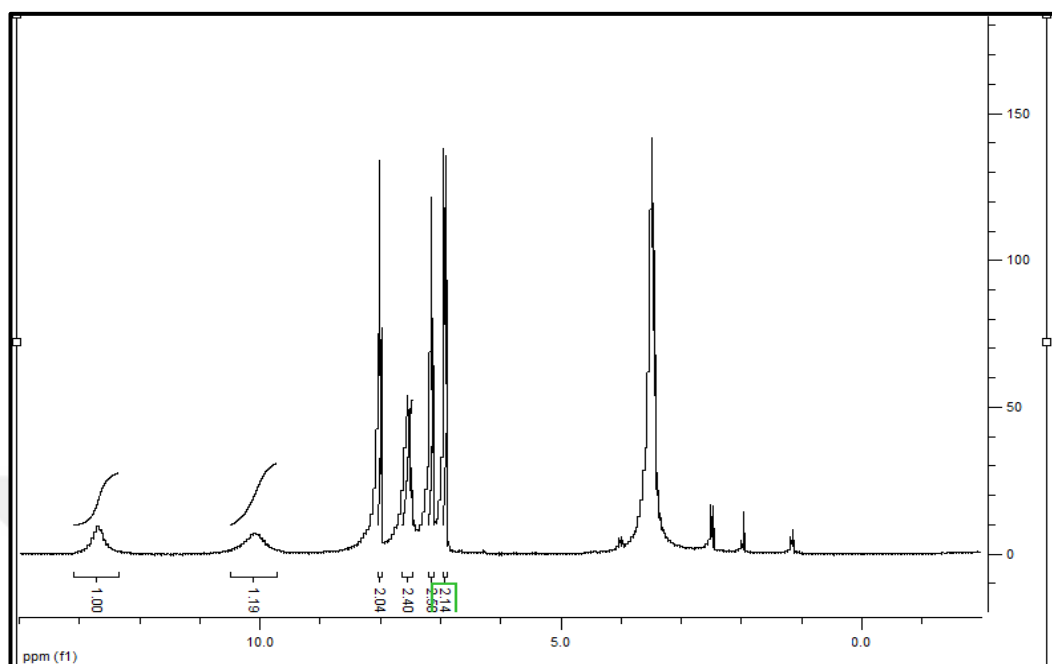


EK 103: Tetrakis [(4-formilfenoksi)]-ftalosiyaninatoiron(II) (**39**) Kütlespektromu

EK 104: Fe(II)-Kafes (**40**) FT-IR Spektromu


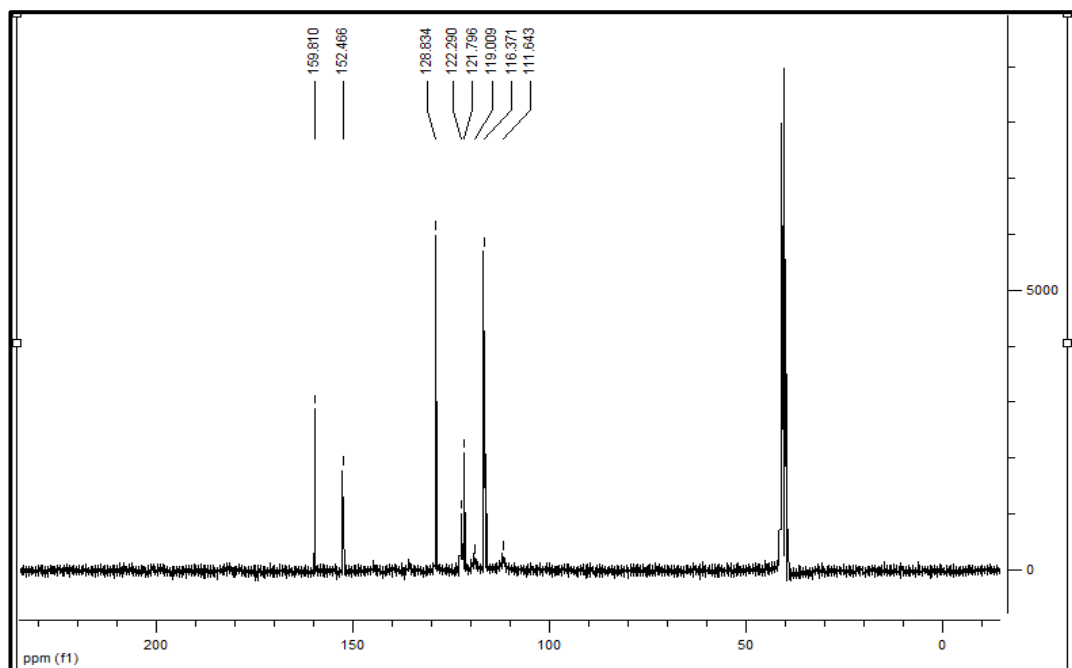
EK 105: Fe(II)-Kafes (40) Kütle Spektrumu

EK 106: Co(II)-Kafes (41) FT-IR Spektrumu


EK 107: Co(II)-Kafes (41) Kütle Spektrumu

EK 108: 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazole (42) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu


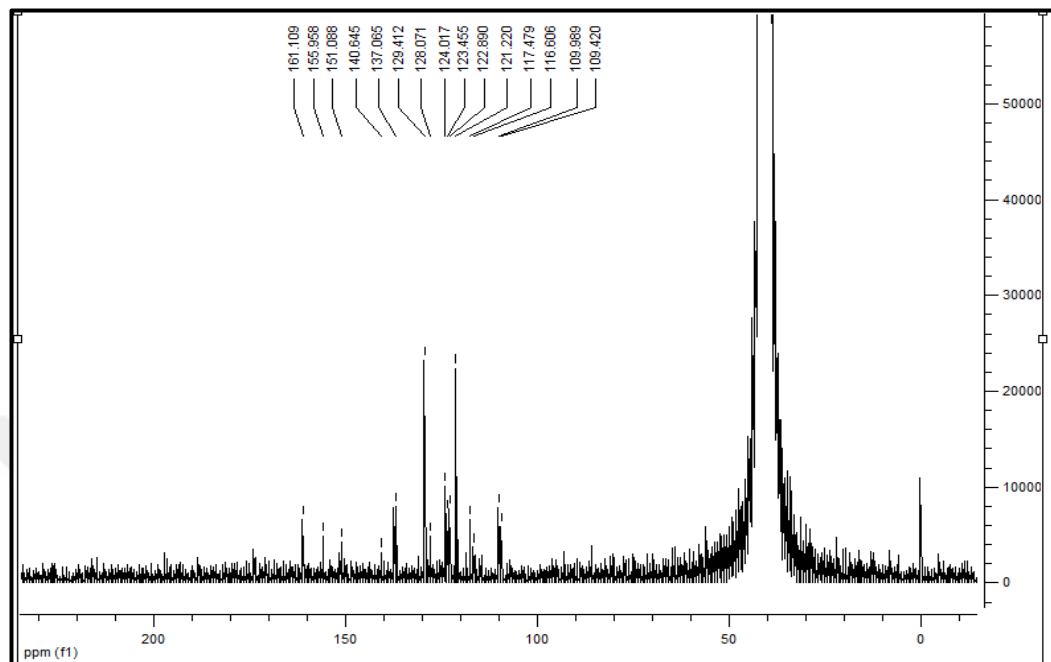
EK 109: 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazole (**42**) bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



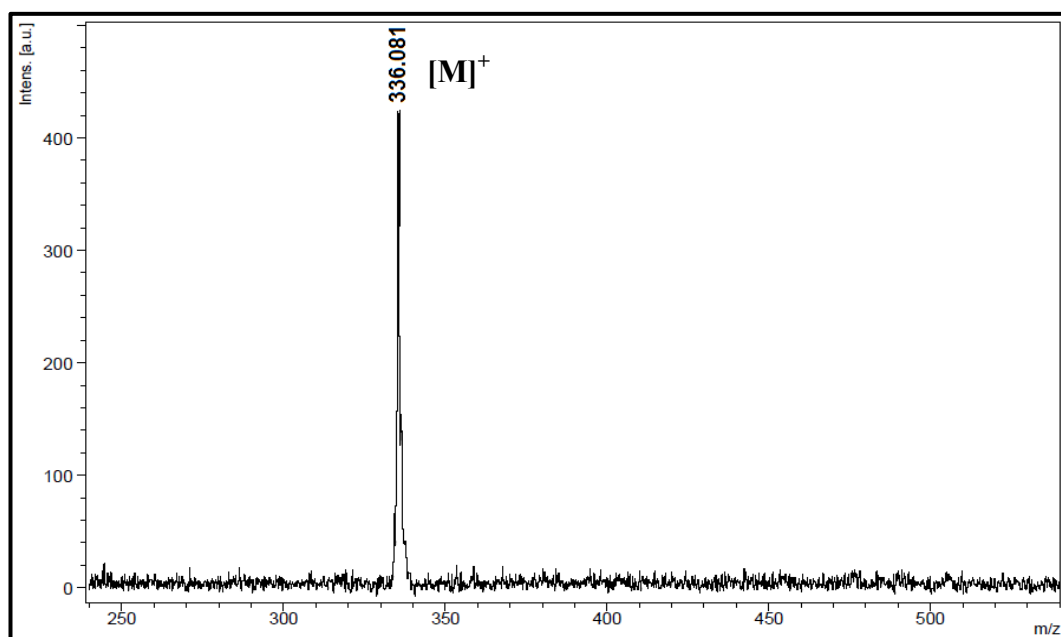
EK 110: 2-(4-Hidroksi-fenil)-benzimidazole (**42**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



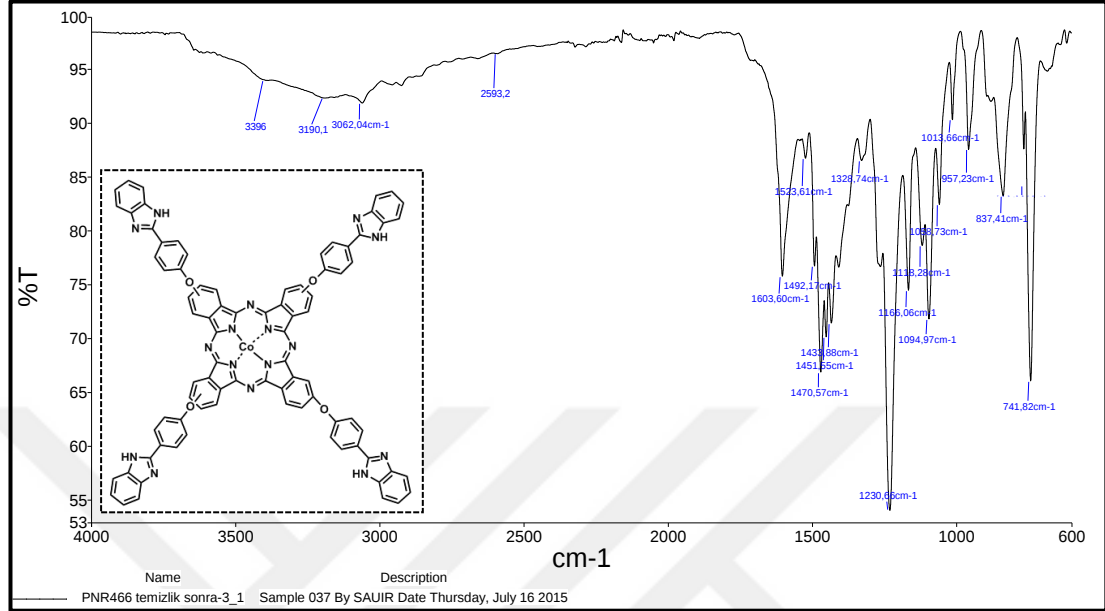
EK 113: 2-(4-fenoksiftalonitril-fenil)-benzimidazole (**43**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



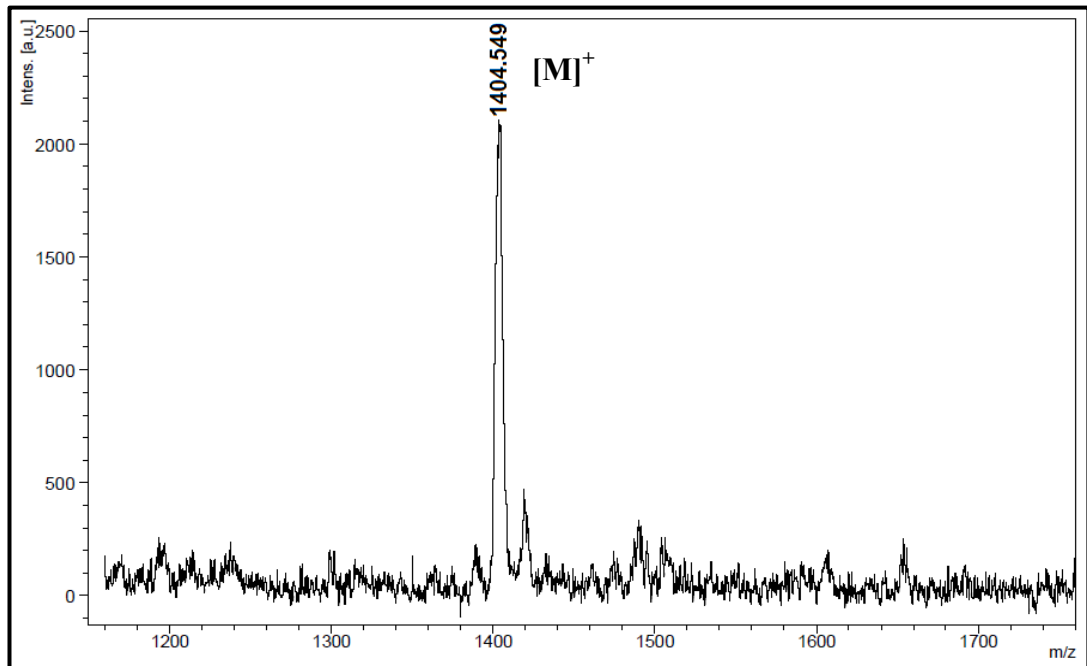
EK 114: 2-(4-fenoksiftalonitril-fenil)-benzimidazole (**43**) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



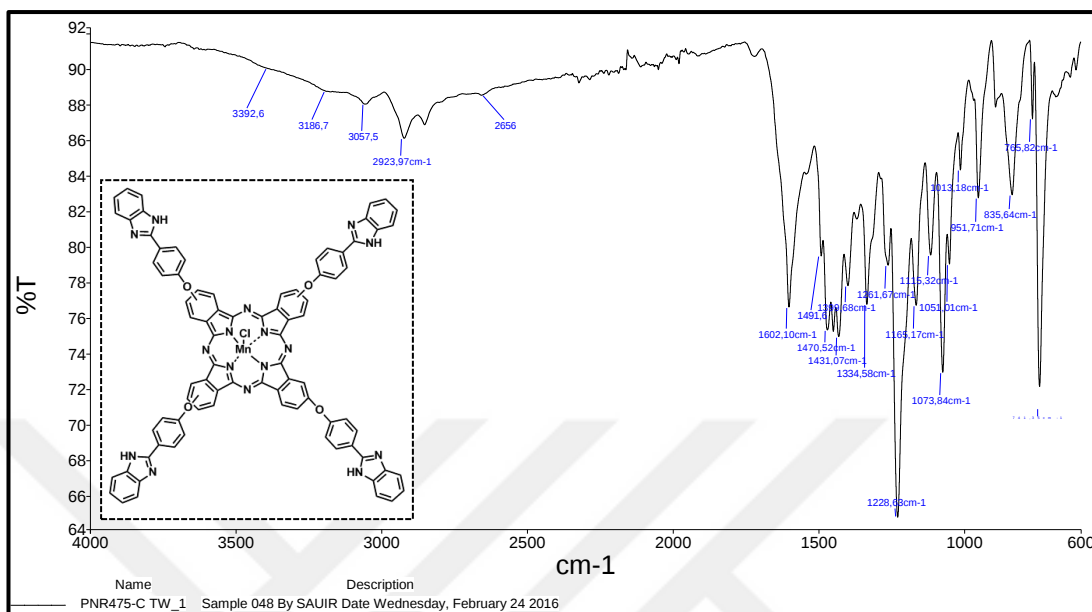
EK 115: Tetrakis [4-(fenoksiftalonitril-fenil)-enzimidazole]ftalosiyaniatokobalt(II)
(44) bileşigine ait FT-IR Spektrumu



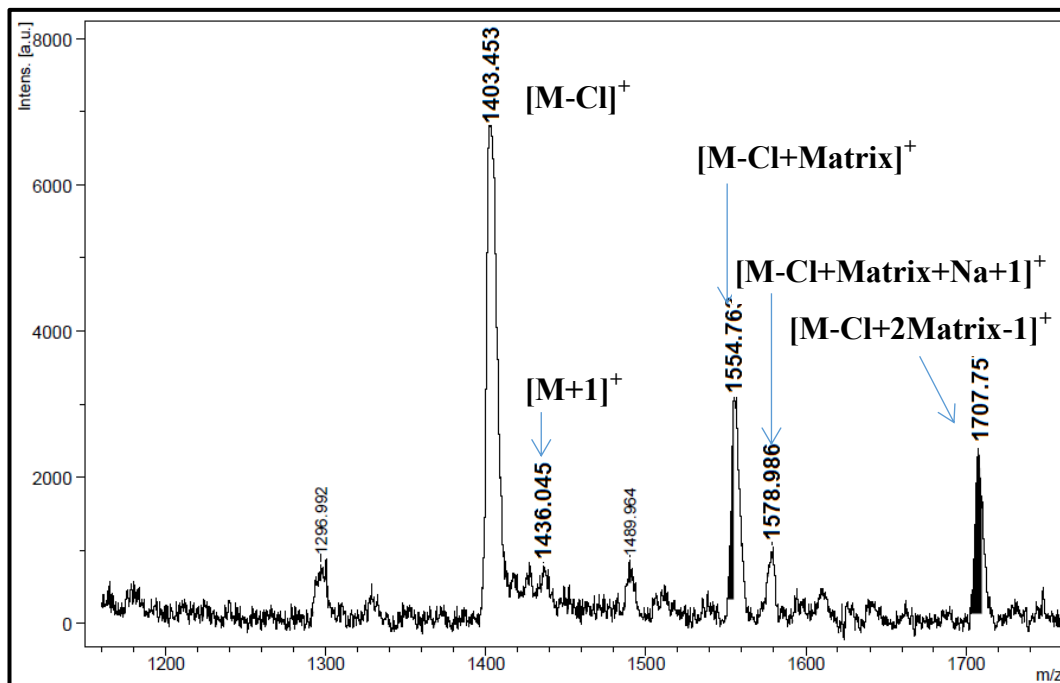
EK 116: Tetrakis [4-(fenoksiftalonitril-fenil)-enzimidazole]ftalosiyaniatokobalt(II)
(44) Bileşigine ait Kütle Spektrumu



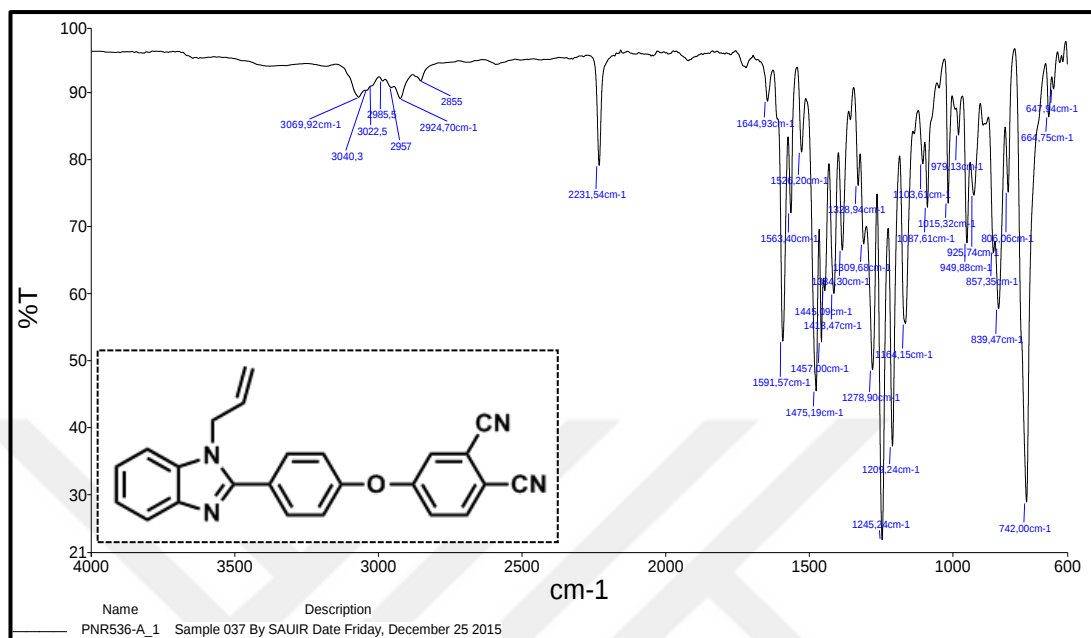
EK 117: Tetrakis [4-(fenoksiftalonitril-fenil)-benzimidazole]ftalosiyanimato mangan(III)Cl (**45**) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



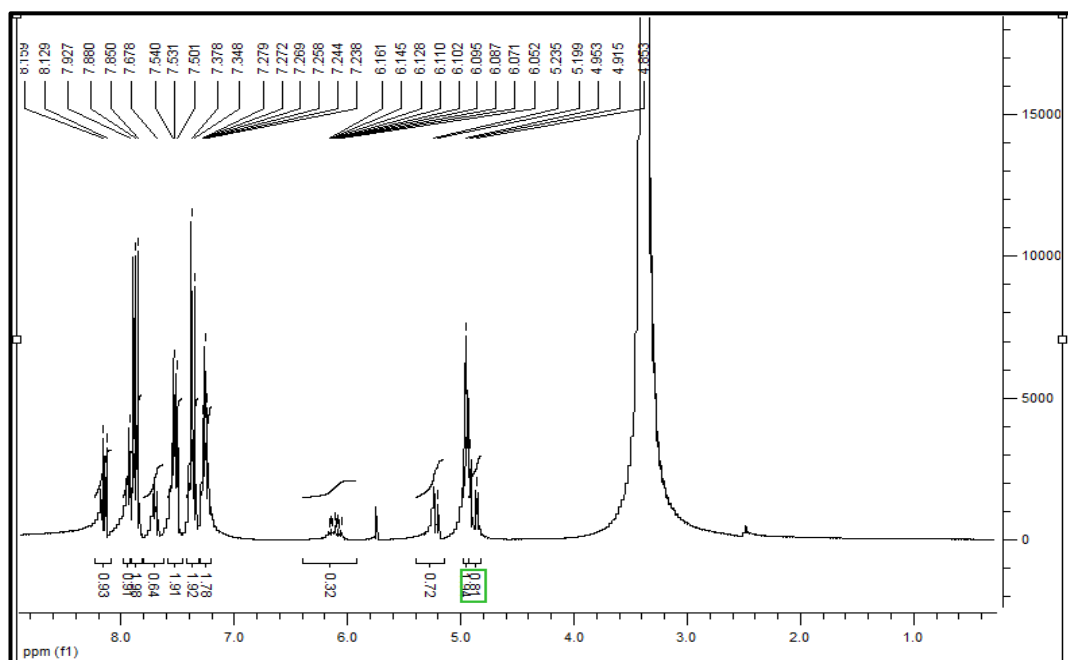
EK 118: Tetrakis [4-(fenoksiftalonitril-fenil)- benzimidazole]ftalosiyanimato mangan(III)Cl (**45**) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



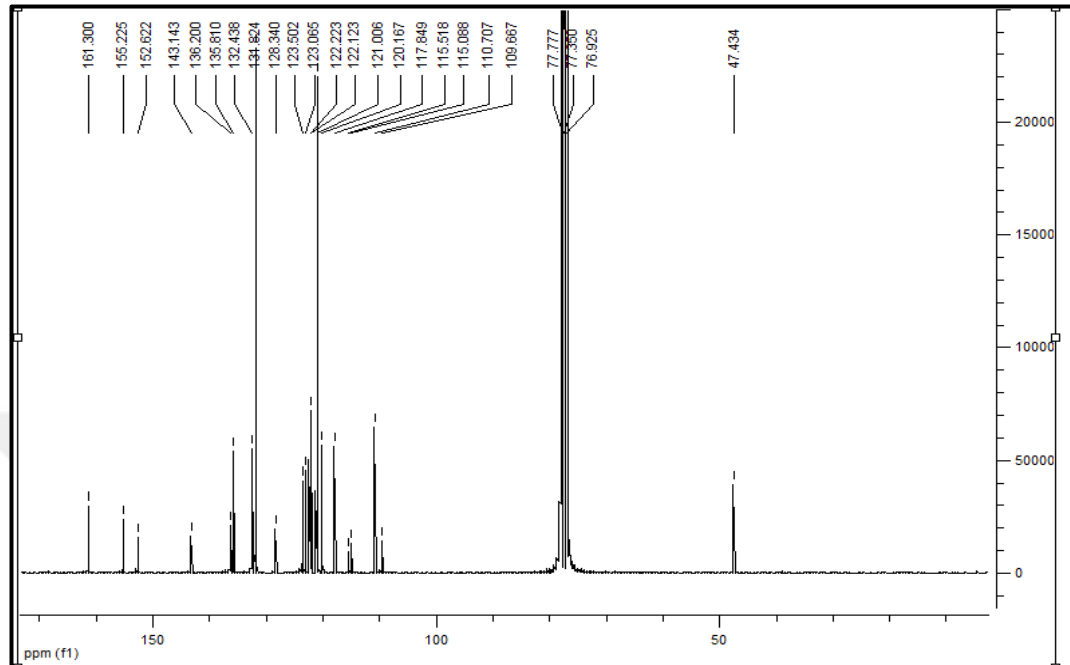
EK 119: 2-(4-fenoksiftalonitril-(1-allyl) fenil)-benzimidazole (46) bileşğine ait
FT-IR Spektrumu



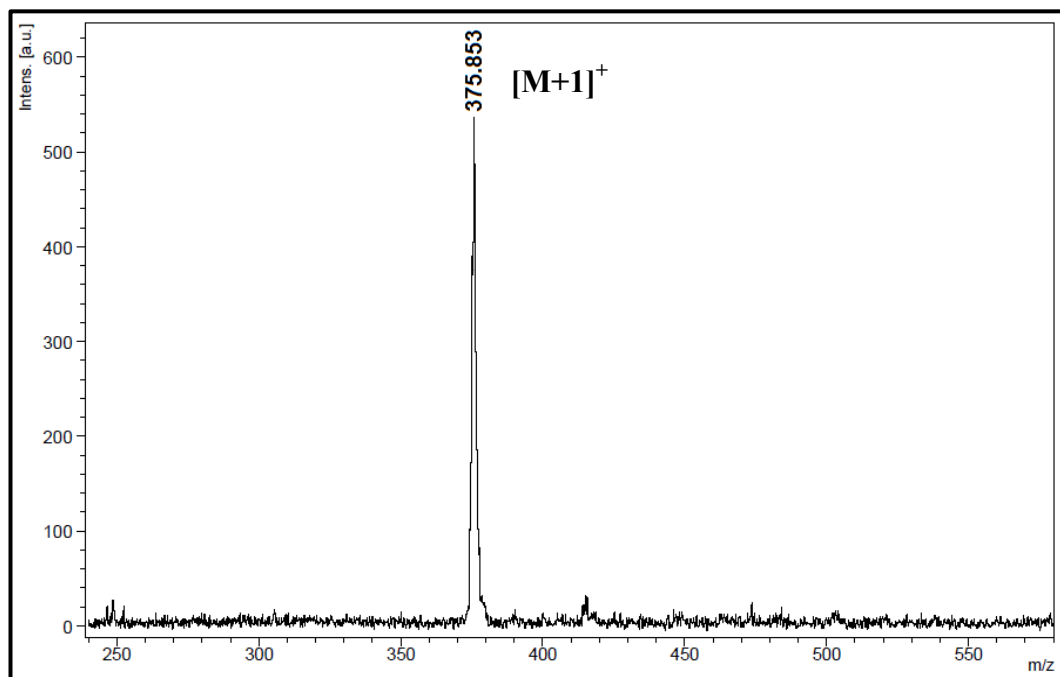
EK 120: 2-(4-fenoksiftalonitril-(1-allyl) fenil)-benzimidazole (46) bileşğine ait
¹H-NMR Spektrumu



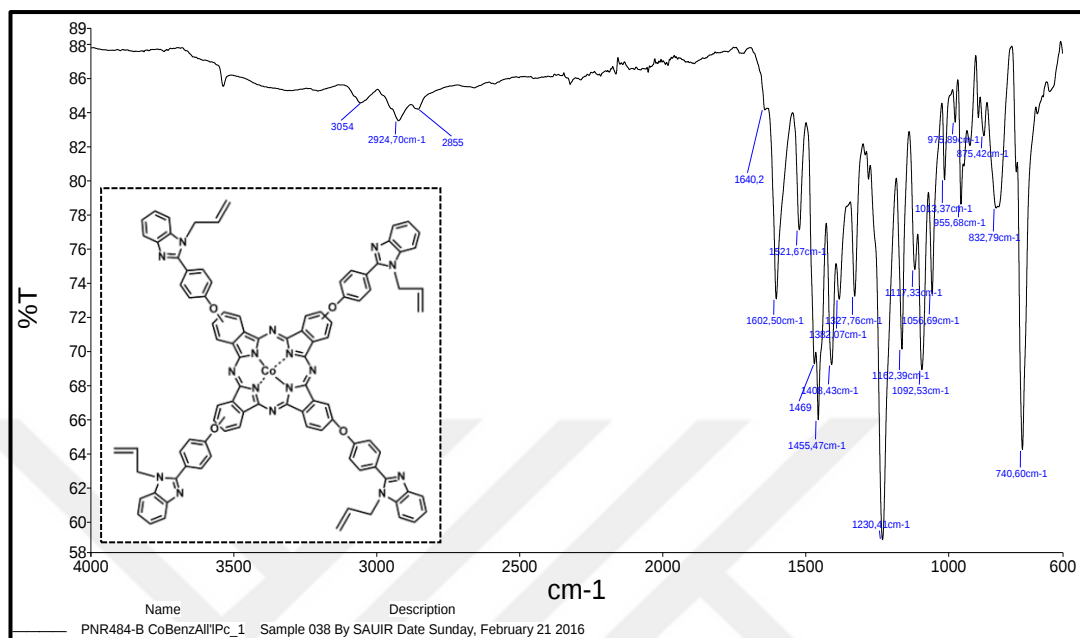
EK 121: 2-(4-fenoksiftalonitril-(1-allil) fenil)-benzimidazole (**46**) bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



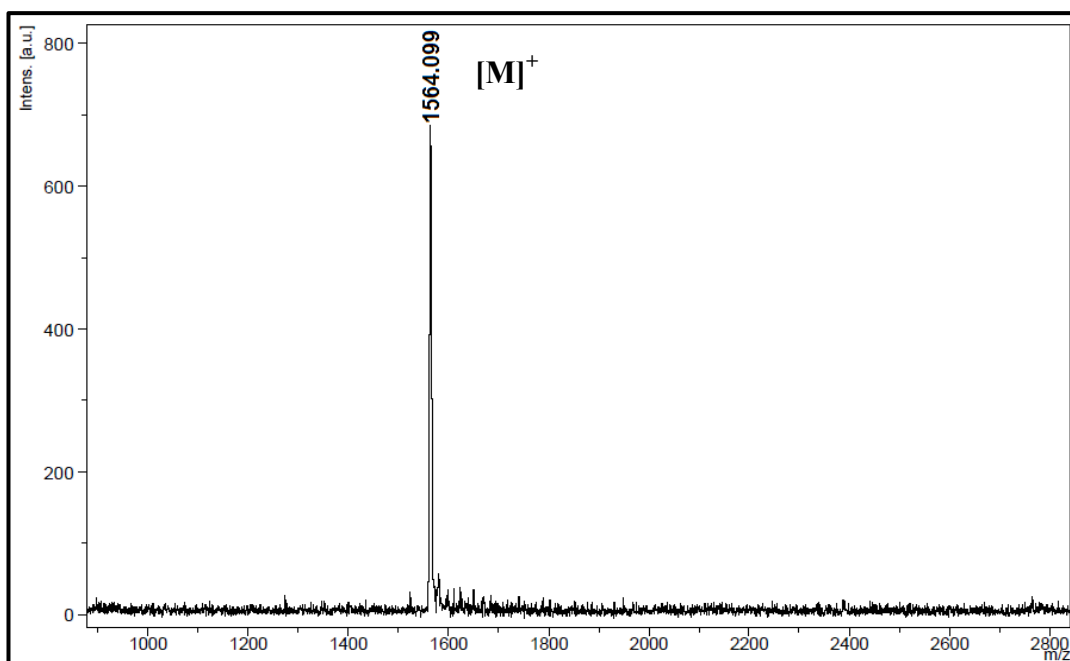
EK 122: 2-(4-fenoksiftalonitril-(1-allil) fenil)-benzimidazole (**46**) bileşiğine ait Kütle Spektrumu



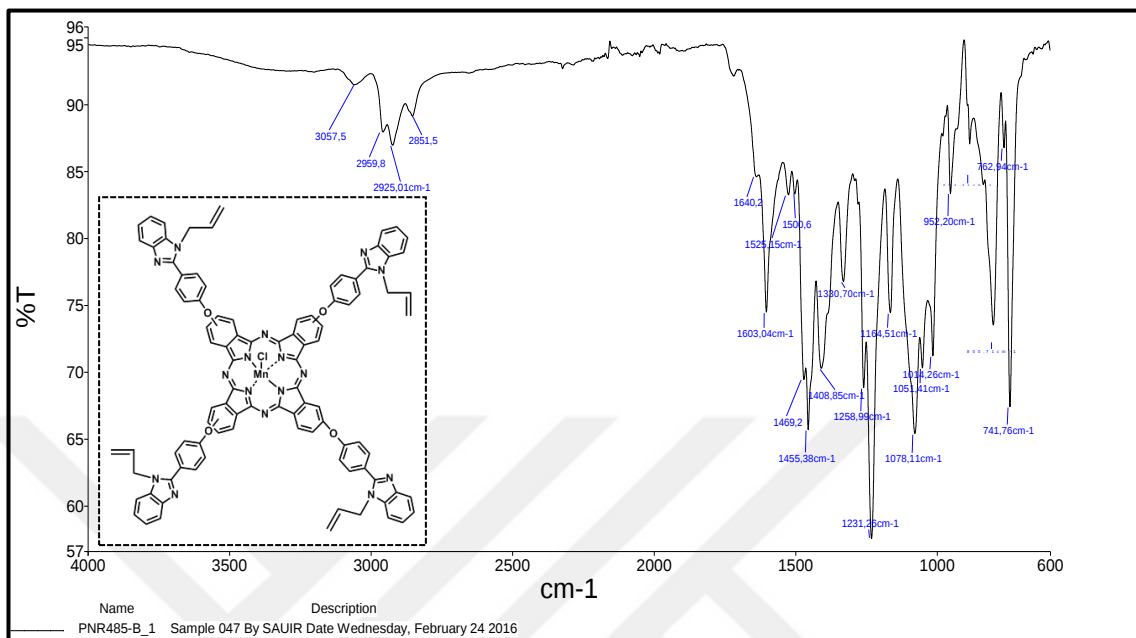
EK 123: Tetrakis [4-fenoksiftalonitril-(1-allil) fenil]-benzimidazole]ftalosiyanimato kobalt(II) (**47**) bileşğine ait FT-IR spektrumu



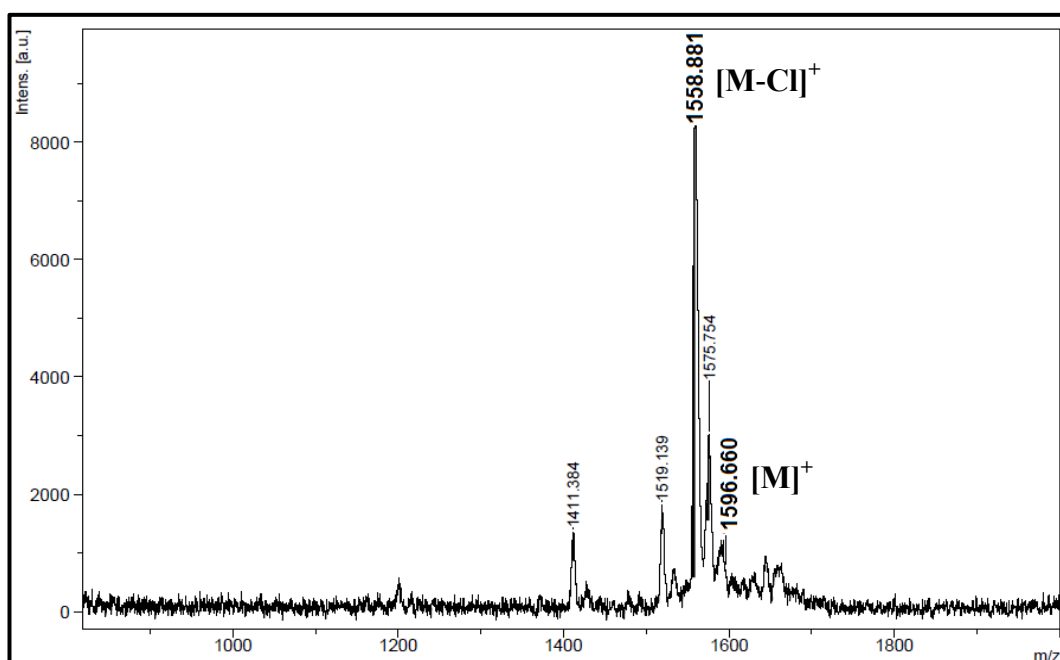
EK 124: Tetrakis [4-fenoksiftalonitril-(1-allil) fenil]-benzimidazole]ftalosiyanimato kobalt(II) (**47**) bileşğine ait kütle Spektrumu



EK 125: Tetrakis [4-fenoksiftalonitril-(1-allil) fenil]-benzimidazole]ftalosiyaniato mangan(III)Cl (**48**) bileşiğine ait FT-IR Spektrumu



EK 126: Tetrakis [4-fenoksiftalonitril-(1-allil) fenil]-benzimidazole]ftalosiyaniato mangan(III)Cl (**48**) bileşiğine Kütle Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 01.06.1977 olan Pınar ŞEN, ilk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamlamıştır. Lisans eğitimini 1999 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, Yüksek Lisans eğitimini ise 2005 yılında Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalında tamamlamıştır. Doktora eğitimi Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında 2011-2017 yılları arasındadır.